

## УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На VI редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 15.03.2024. године, одлуком број 315 именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Душана Д. Младеновића, мастер физикохемичара, под насловом:

### **„Електрокатализатори на бази $Mn_2O_3$ , $TiO_2$ и $NiO$ са депонованим $Ni$ и $Pt$ за редуkcију и издвајање кисеоника“.**

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду број 693, са VIII редовне седнице од 16.07.2020. године одобрена је израда докторске дисертације под горе наведеним насловом. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној 24.09.2020. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације (акт 02-07 бр. 61206-2835/2-20 МЦ).

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

## ИЗВЕШТАЈ

### **А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација кандидата Душана Д. Младеновића је написана на српском језику, на 123 страна А4 формата куцаног текста (фонт Times New Roman величине 12 pt и прореда 1). Дисертација је припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду. Дисертација садржи следећа поглавља: **Увод** (3 стране), **Кратка историја електрохемије** (2 стране), **Теоријске основе** (16 страна), **Преглед литературе** (8 страна), **Циљ докторске дисертације** (1 страна), **Експериментални део** (3 стране), **Резултати** (57 страна), **Закључак** (2 стране) и **Литература** (10 страна). Поред главног текста, дисертација садржи и **Насловну страну на српском језику** (1 страна), **Насловну страну на енглеском језику** (1 страна), **Страну са наведеним ментором и члановима комисије** (1 страна), **Захвалницу** (1 страна), **Сажетак на српском језику** (2 стране), **Сажетак на енглеском језику** (2 стране), **Листу симбола и скраћеница** (2 стране), **Садржај** (2 стране), **Биографију са библиографијом кандидата** (5 стране) и **Прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације** (4 стране).

У дисертацији је приказано 62 слике (1 у Уводу, 1 у Кратка историја електрохемије, 9 у Теоријским основама, 1 у Прегледу литературе и 50 у Резултатима) и 9 табела (1 у Прегледу литературе и 8 у Резултатима) од којих 50 слика и 8 табела приказују истраживања кандидата.

У поглављу **Увод** описани су тренутни енергетски проблеми у свету са освртом на батерије, суперкондензаторе и горивне ћелије и њихове предности и мане приликом коришћења за конверзију и складиштење енергије. Објашњен је концепт „водоничне енергије“ и укратко је представљен принцип рада регенеративних и обједињених регенеративних горивних ћелија.

Поглавље **Кратка историја електрохемије** подељено је у две целине где је у првом делу хронолошки представљен развој електрохемије као гране физичке хемије, док је у другом делу дат кратак извод из историје развоја горивних ћелија.

Поглавље **Теоријске основе** подељено је на четири целине. У првој целини објашњене су теоријске основе реакције редукције кисеоника и детаљно су приказани механизми редукције кисеоника у алкалној средини, као и проблеми који се јављају приликом дизајнирања катализатора ове реакције. Друга целина објашњава механизам реакције издвајања кисеоника у алкалној средини и такође излаже део проблема који се јављају код синтезе катализатора ове реакције. У трећој целини приказани су теоријски аспекти алкалних горивних ћелија са освртом на типове електролита у њима, дизајнирање мембранско електродног склопа, са посебаним освртом на регенеративне алкалне горивне ћелије, њихове типове, предности, мане и изазове приликом конструкције. Последња целина овог поглавља представља теоријске основе метода које су кориштене за физичко-хемијску и електрохемијску карактеризацију синтетисаних катализатора у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу **Преглед литературе**, које је подељено у 3 целине, приказана су релевантна истраживања и тренутни научни трендови у синтези бифункционалних катализатора за катализу кисеоничних реакција у обједињеним регенеративним алкалним горивним ћелијама. У првом делу представљене су релевантне научне публикације које се тичу катализатора базираних на оксидима мангана, у другом делу катализатора базираних на оксидима никла, и у трећем делу катализатора базираних на оксидима титанијума. Након тога укратко је представљен процес сегрегације легуре Pt и Ni и потенцијални утицај овог феномена на каталитичке перформансе катализатора. На крају је табеларно дато поређење релевантних каталитичких параметара катализатора из свих прегледаних публикација.

Поглавље **Циљ докторске дисертације** садржи опис циљева дисертације а то су синтеза и тестирање катализатора на бази оксида прелазних метала декорисаних наночестицама никла и платине за примену у обједињеним регенеративним алкалним горивним ћелија. Даље се наводи да ће бити синтетисане две серије материјал и да ће њихове каталитичке перформансе бити тестиране у 0,1 М КОН.

У поглављу **Експериментални део** је дат опис експерименталних процедура подељен у три целине. У првој целини наводи се процедура синтезе кориштена за синтезу првог сета катализатора док се у другом делу наводи процес синтезе и допирања азотом коришћена за добијање другог сета материјала. У трећем делу описана је процедура електрохемијског тестирања кориштена приликом испитивања синтетисаних катализатора.

Поглавље **Резултати** подељено је у седам целина. У првој целини су детаљно приказани резултати физичко-хемијске карактеризације синтетисаних материјала. Карактеризација је вршена методама индуктивно спрегнуте плазме са масеном спектрометријом (ИСП-МС), дифракције X-зрака (XRD), скенирајуће (СЕМ) и трансмисионе (ТЕМ) електронске микроскопије, методом сорпције азота (Brunauer-Emmett-Teller, BET), методом фотоелектронске спектроскопије X зрака (XPS) и анализе дисперзивног рендгенског зрачења. У другој целини приказани су резултати анализе капацитета двојног електричног слоја сваког синтетисаног катализатора. Из добијених вредности капацитета одређена је електрохемијска активна површина сваке електроде. Трећа целина овог поглавља бави се испитивањем и анализом каталитичких перформанси синтетисаних материјала у погледу катализе реакције редукције кисеоника у алкалној средини. У ту сврху сниман је низ поларизационих кривих при различитим експерименталним условима за сваки катализатор што је омогућило одређивање битних реакционих параметара као што је Тафелов нагиб, број размењених електрона,

полуталасни потенцијал и вредност граничне дифузионе струје. У четвртој целини приказани су резултати тестирања катализатора у погледу катализе реакције издвајања кисеоника. Као и у претходној целини приказане су поларизационе криве свих материјала у области потенцијала која одговара оксидацији кисеоника и одређени су битни каталитички параметри као што је потенцијал почетка реакције, наднапон на коме се достиже густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\eta_{10}$ , густина струје на наднапону од 0,4 V, густина струје измене и Тафелов нагиб. Пета целина бави се испитивањем отпора у тестираним системима анализом отпора преноса наелектрисања електрохемијском импедансном спектроскопијом, док се у шестој целини говори о стабилности синтетисаних катализаторима при дуготрајном раду у условима редукације и издвајања кисеоника. Приказани су резултати хроноамперометријског тестирања при потенцијалу редукације кисеоника, али и резултати тестирања материјала „свич тестом“ где је потенцијал наизменично мењан између потенцијала редукације и оксидације кисеоника. Последња целина овог поглавља бави се анализом бифункционалних перформанси катализатора кроз анализу параметра  $\Delta E$  који представља разлику потенцијала на коме се достиже густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  у режиму издвајања кисеоника и полуталансог потенцијала у режиму редукације кисеоника. У овом делу добијене вредности за различите катализаторе су поређене међусобно, али и са литературно доступним подацима за сличне катализаторе.

У поглављу **Закључак** изнети су најважнији резултати истраживања ове докторске дисертације и проистекли закључци.

Поглавље **Литература** садржи преглед научних радова, књига и других извора према редоследу њиховог навођења у тексту.

## **В. Кратак преглед остварених резултата**

У оквиру ове докторске дисертације испитивана је електрокаталитичка активност катализатора на бази  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NiO}$  са депонованим наночестицама  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$  или  $\text{PtNi}$  у погледу катализе реакција редукације и издвајања кисеоника и потенцијална примена ових катализатора у обједињеним регенеративним алкалним горивним ћелијама. Циљ синтезе и тестирања новог типа катализатора био је добијања јефтенијих материјала који би имали сличне перформансе као комерцијални катализатори који се тренутно користе у поменуте сврхе, а који су доста скупи, што би уједно допринело побољшању перформанси овог типа система за конверзију и складиштење енергије и олакшало комерцијализацију обједињених регенеративних алкалних горивних ћелија.

Синтетисане су две серије материјала и њихова електрокаталитичка активност тестирана у стандардној тро-електродној електрохемијској ћелији. Прва серија синтетисаних материјала састојала се од три оксида,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  који су затим декорисани наночестицама  $\text{Pt}$  и легуром  $\text{PtNi}$  (укупно 9 катализатора). У оквиру друге серије одабран је оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , који је при иницијалном електрохемијском тестирању показао најбоље перформансе, и допиран је азотом у три различита односа  $\text{N}:\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  (1:1, 1:2, 2:1). Тако допирани оксиди су затим декорисани наночестицама  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ni}$  и легуром  $\text{PtNi}$  (укупно 13 катализатора).

Након синтезе сваке групе материјала, први корак је подразумевао њихову физичко-хемијску карактеризацију методама ИСП-МС, дифракције X-зрака, електронске микроскопије, методом сорпције азота, као и XPS методом како би потврдили да је у процесу синтезе добијен жељени састав катализатора.

ИСП-МС анализом првог сета синтетисаних катализатора ( $\text{PtNi/Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtNi/Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{PtNi/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ) потврђен је циљани масени удео наночестица  $\text{Pt}$  и

Ni од по 10 масених % на оксидним основама. Изузетак је PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO код кога је нађена вредност од 38,7 масених % за наночестице Ni. Ово одступање приписано је уделу никла из оксидне основе. Анализа је затим поновљена и са другим сетом материјала (Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1), Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2), Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1), PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1)). У случају материјала који су декорисани само наночестицама Pt одређене вредности варирају између 18,26 и 19,87 масених %, док је у случају катализатора декорисаних наночестицама Ni вредност масеног удела Ni у катализатору између 13,48 и 14,89 масених %. Код катализатора декорисаних легуром Pt и Ni одређен је удео Pt од 7,95 до 8,71 масених % и Ni од 6,12 до 6,52 масених %. Добијени резултати потврдили су успешност синтезе катализатора са жељеним уделом наночестица одређених метала на њиховој површини.

XRD анализом првог сета синтетисаних катализатора уочени су дифракциони максимуми који потичу од спинелног Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на позицијама 2θ од 23,1°, 32,9°, 38,2°, 49,3°, 55,1°, и 65,7° а који су приписани дифракцијама са равни (211), (222), (400), (431), (440) и (622), респективно. У катализаторима који садрже TiO<sub>2</sub> примећени су дифракциони максимуми на позицијама 2θ од 25°, 53° и 62° које одговарају рефлексима са равни анатаза (101), (105) и (204), респективно. У случају NiO уочене су рефлексije са равни (111), (200) и (222). Поред тога, код катализатора декорисаних платином уочен је карактеристичан максимум на 2θ од 40° који одговара рефлексiji са равни (111) платине, док у случају катализатора декорисаних наночестицама никла нису уочени карактеристични максимуми овог метала. Анализом другог сета материјала уочени су исти максимуми који потичу од Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO. Поред тога уочени су и максимуми који одговарају NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, максимуми Pt, али и максимуми Ni кориштеног за декорацију који потичу од рефлексija са равни (111), (200) и (220).

XPS анализом је такође потврђен жељени састав материјала. У случају првог сета уочени су максимуми који одговарају Mn, Pt и Ni, док је формирање легуре PtNi потврђено позитивним хемијским померајима Pt4d<sub>5/2</sub> и Pt4d<sub>3/2</sub> у поређењу са немодификованим Pt катализаторима. Анализом другог сета материјала поред ових уочени су и максимуми азота који потврђују успешност допирања овим елементом. Уочен је и максимум угљеника који је приписан угљенику из меламина кориштеног за допирање. Уочено је постојање два типа веза између N и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO са максимумима на позицијама 398,1 eV и 403,0 eV који одговарају везама пиридин- N и N-оксид, респективно.

Трансмисијоном електронском микроскопијом анализирана је величина честица катализатора добијених у оквиру прве синтезе. Нађена је величина честица мања од 4 nm за катализаторе декорисане Pt и PtNi наночестицама са изузетком Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> катализатора код кога је величина честица износила 4 до 13 nm. Дуги сет материјала анализиран је скенирајућом електронском микроскопијом и на сликама су јасно видљиве морфолошке структуре са различитим специфичним површинама пре и након допирања материјала азотом као и мале порозне структуре које се формирају на површини приликом допирања оксида азотом. Енергетски дисперзивна спектроскопија X зрака је још једном потврдила састав синтетисаних оксида са видљивим максимумом азота као додатном потврдом успешног допирања материјала овим елементом.

Након физичко-хемијске карактеризације синтетисаних материјала урађена је опсежна електрохемијска карактеризација која је подразумевала одређивање капацитета двојног електричног слоја, снимање цикловолтамограма и поларизационих кривих у опсегу потенцијала који одговарају редукацији односно издвајању кисеоника, анализа вредности Тафелових нагиба и броја електрона размењених у оквиру елементарног ступња редукације као главних показатеља каталитичких перформанси материјала, као и

испитивање стабилности најбољих катализатора у симулираним условима рада у реалној регенеративној алкалној горивној ћелији. Сви експерименти су урађени у 0,1 М КОН.

Почетак електрохемијске карактеризације састојао се од снимања цикловолтамограма у околини потенцијала отвореног кола за сваки од синтетисаних катализатора при различитим брзинама поларизације радне електроде. Обзиром да се у овој области наелектрисање преноси нефаредјским процесима, могуће је одредити капацитет двојног електричног слоја који се понаша као кондензатор, и из тога одредити електрохемијску активну површину катализатора. Највећа вредности електрохемијске активне површине добијена је приликом тестирања комерцијалног Pt/C катализатора са 40 масених % платине и износила је  $77,50 \text{ cm}^2$ . Нешто мања вредност добијена је у случају PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO катализатора добијеног у оквиру прве синтезе,  $66,75 \text{ cm}^2$ , док су још ниже вредности добијене са Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO ( $56,25 \text{ cm}^2$ ), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1) ( $49,30 \text{ cm}^2$ ), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1) ( $46,80 \text{ cm}^2$ ) и Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) ( $29,50 \text{ cm}^2$ ). Остали синтетисани катализатори показали су знатно ниже вредности овог параметра у опсегу од 6,80 до  $14,50 \text{ cm}^2$ .

Приликом тестирања каталитичких перформанси у погледу катализе реакције редукције кисеоника, иницијално је и у овом случају тестиран комерцијални Pt/C катализатор како би се оптимизовали услови рада и добиле референтне вредности за поређење синтетисаних катализатора са добро познатим катализатором при истим условима. Снимањем поларизационих кривих при различитим брзинама ротације радне електроде утврђено је да Pt/C достиже граничну дифузиону струју од  $-6,44 \text{ mA cm}^{-2}$  при брзини ротације од 1800 rpm и да у реакцији учествује 3,97 електрона, што је у сагласности са литературно доступним подацима за платинске катализаторе. Након тестирања свих катализатора синтетисаних у оквиру ове докторске дисертације као један од најбољих катализатора за катализу реакције редукције кисеоника издвојио се PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO катализатор. Са овим катализатором достигнута је вредност граничне дифузионе струје од  $-4,32 \text{ mA cm}^{-2}$  при брзини ротације од 1800 rpm док је број размењених електрона износио 3,99, што сугерише да се на овом материјалу редукција одвија кинетички повољнијим четворо-електронским механизмом. Предност овог материјала у односу на комерцијални Pt/C тестиран у овој докторској дисертацији огледа се у томе што садржи четири пута мање Pt која је изразито скупа што у великој мери отежава комерцијализацију горивних и регенеративних горивних ћелија. Добре каталитичке перформансе су показали и материјали који садрже 20 масених % Pt, Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) и Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO који су достигли граничне дифузионе струје у опсегу од  $-4,43 \text{ mA cm}^{-2}$  до  $-4,81 \text{ mA cm}^{-2}$ . Број размењених електрона у случају ових катализатора је такође износио  $\approx 4$  што сугерише да се и на њима редукција одиграва претежно четворо-електронским механизмом. У случају осталих тестираних катализатора гранична дифузиона струја при брзини ротације од 1800 rpm варирала је између  $-0,83$  и  $-4,00 \text{ mA cm}^{-2}$ , док је број размењених електрона указао да се на одређеним катализаторима редукција кисеоника одиграва и дво-електронским механизмом редукције. Поред ова два параметра упоређиване су и вредности кинетичке густине струје, полуталасног потенцијала и Тафелових нагиба и резултати су у сагласности са горе изложеним запажањима.

Тестирање катализатора у погледу катализе реакције издвајања кисеоника састојало се у снимању поларизационих крива у области потенцијала која одговара оксидацији кисеоника и упоређивању каталитичких параметара као што су наднапон на коме се достиже густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\eta_{10}$ , густина струје на наднапону од 0,4 V, густина струје измене, Тафелов нагиб и потенцијал почетка реакције. Како би се добиле референтне вредности за поређење, на почетку су снимљене поларизационе криве комерцијалних IrO<sub>2</sub> и Pt/C. IrO<sub>2</sub> је показао најмању вредност потенцијала почетка

реакције као и наднапона потребног да се достигне густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  у вредности од  $1,50 \text{ V vs. RHE}$  и  $0,42 \text{ V}$ , респективно, док су код комерцијалног Pt/C ове вредности очекивано више и износе  $1,65 \text{ V vs. RHE}$  и  $0,58 \text{ V}$ , респективно. Овакве вредности су очекиване јер је  $\text{IrO}_2$  познат као један од најбољих катализатора реакције издвајања кисеоника. Са друге стране, на платинским катализаторима при високим потенцијалима долази до формирања слоја платина оксида те је површина заправо смеша метала и његовог оксида што ефективно умањује каталитичке перформансе материјала. Тестирањем синтетисаних катализатора показало се да најбоље перформансе у погледу катализе ове реакције показују материјали који су декорисани наночестицама Ni, Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) и Ni/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1), на којима реакција издвајања кисеоника почиње на потенцијалима од  $1,60$ ,  $1,59$  и  $1,66 \text{ V vs. RHE}$  док густину струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  достижу при наднапонима од  $0,46$ ,  $0,48$  и  $0,54 \text{ V}$ , респективно. Код катализатора декорисаних наночестицама Pt ове вредности су знатно веће док су катализатори декорисани PtNi легуром показали упоредиве вредности са катализаторима декорисаним само наночестицама Ni. PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1), PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2), PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1) и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO достижу густину струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  при наднапонима од  $0,53$ ,  $0,50$ ,  $0,50$  и  $0,53 \text{ V}$ , док реакција издвајања кисеоника на овима катализаторима почиње на потенцијалима од  $1,62$ ,  $1,61$ ,  $1,60$  и  $1,61 \text{ V vs. RHE}$ , респективно. PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> су показали знатно више вредности ових параметара од катализатора који у свом саставу имају NiO.

У области потенцијала која одговара оксидацији кисеоника урађена је електрохемијска импедансна спектроскопија како би се стекао бољи увид у величине отпора преноса наелектрисања у испитиваним системима. Најмање вредности отпора добијене су са материјалима који су допирани азотом и декорисани наночестицама никла или легуром PtNi, док су остали материјали показали веће вредности овог параметра, у неким случајевима и за ред величина веће.

Пре испитивања стабилности синтетисаних катализатора испитиван је њихов бифункционални потенцијал као катализатора кисеоничних реакција у обједињеним алкалним регенеративним горивним ћелијама. У ту сврху одређиван је параметар  $\Delta E$  као разлика потенцијала на коме се достиже густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  и полуталасног потенцијала. Најмање вредности добијене су са катализаторима PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO, Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO, PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2), Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (2:1) и Pt/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:1) у опсегу од  $0,88$  до  $0,99 \text{ V}$ , док су други катализатори показали вредност овог параметра већу од  $1 \text{ V}$ . Имајући у обзир количину Pt у катализаторима, али и вредности испитиваних параметара у погледу обе испитиване реакције, јасно се издвајају PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) као катализатори са највећим бифункционалним потенцијалом тестирани у оквиру ове докторске дисертације. Вреди напоменути да су ова два материјала показала и најбољу стабилност приликом хроноампрометријског тестирања са минималним падом густине струје након  $4 \text{ h}$  рада у режиму редукције кисеоника, али и приликом симулације реалне регенеративне горивне ћелије „свич тестом“ када је потенцијал наизменично мењан између потенцијала редукције и оксидације кисеоника.

Разматрајући резултате добијене у оквиру ове докторске дисертације може се закључити да катализатори PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) представљају задовољавајућу алтернативу тренутним комерцијалним катализаторима који се користе за катализу редукције и издвајања кисеоника, али и да поседују реалан бифункционални потенцијал за примену у обједињеним регенеративним алкалним горивним ћелијама. Будућа истраживања требало би фокусирати на даље побољшање стабилности материјала, нарочито када електрода ради у режиму издвајања кисеоника.

### С. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Реакције редукције и издвајања кисеоника су две реакције које се одигравају на кисеоничној електроди обједињених регенеративних алкалних горивних ћелија, а катализа ове две реакције је од изузетног значаја за унапређење перформанси ових система. У кинетичком смислу оне представљају ограничавајући ступањ, а сама катализа укључује формирање низа интермедијарних врста [1,2]. Циљ синтезе катализатора у оквиру ове докторске дисертације био је добијање адекватног бифункционалног катализатора који би имао задовољавајуће перформансе при наизменичној катализи обе поменуте реакције, а који би био синтетисан од јефтиних и доступних почетних материјала са евентуалним малим додатком племенитих метала.

Два најбоља катализатора која су проистекла из ове докторске дисертације су PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2). Када је у питању реакција редукције кисеоника ова два катализатора показала су вредности граничне дифузионе струје на 1800 rpm од -4,32 и -2,94 mA cm<sup>-2</sup>, респективно. При томе се на првом у току елементарног ступња реакције размени 3,99, а на другом 3,38 електрона. Одређени потенцијали полуталаса у случају ових катализатора износили су 0,79 и 0,77 V, респективно. При катализи реакције издвајања кисеоника, установљено је да на оба поменута катализатора реакција почиње на потенцијалу од 1,61 V vs. RHE. Даље, PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO и PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) достижу густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> при наднапонима од 0,53 и 0,50 V, респективно. На крају, како би се одредио бифункционални потенцијал ових катализатора одређен је параметар ΔE који у случају PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO износи 0,97 V, а у случају PtNi/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-N (1:2) 0,96 V.

Cs-MnO<sub>x</sub>-450 синтетисан је од стране Mosa и сарадника и испитиване су његове каталитичке перформансе у погледу катализе редукције и издвајања кисеоника [3]. Катализатор је достигао граничну дифузиону струју од -5,0 mA cm<sup>-2</sup> при брзини ротације од 1600 rpm, а у току елементарног ступња реакције размени се 4 електрона. Приликом катализе издвајања кисеоника густина струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> достигнута је при наднапону од 0,42 V, док је ΔE износило 0,78 V што овај катализатор сврстава у групу изузетно перспективних бифункционалних катализатора. Мање ΔE у односу на катализаторе синтетисане у оквиру ове докторске дисертације је првенствено последица боље каталитичке активности ка катализи оксидације кисеоника, док су перформансе у режиму редукције јако сличне.

Добре каталитичке перформансе забележене су и у случају катализатора који је синтетисао Shao са сарадницима [4]. Синтетисан је NiO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CDs код кога су Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO ковалентно спојени са угљеничним тачкама приликом синтезе, а добијени материјал је достигао граничну дифузиону струју од -6 mA cm<sup>-2</sup> са изменом 3,85 електрона у режиму редукције. Одличне перформансе запажене су и у режиму издвајања кисеоника када је струја од 10 mA cm<sup>-2</sup> достигнута при наднапону од 0,3 V те је ΔE вредност код овог материјала веома ниска и износи 0,72 V.

Chen и сарадници синтетисали су NiCoO<sub>x-2</sub> који је у режиму издвајања кисеоника достигао густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> при наднапону од 0,239 V [5]. Добре перформансе показао је и у режиму редукције кисеоника са параметром ΔE од само 0,58 V.

Сличне перформансе материјалима синтетисаним у оквиру ове докторске дисертације показао је и La<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>Ni<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub> кога је синтетисао Lu са сарадницима [6]. Њихов катализатор достигао је граничну дифузиону струју од 3,8 mA cm<sup>-2</sup> са изменом 3,53 електрона у режиму редукције кисеоника, док је у режиму издвајања густина струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> достигнута при наднапону од 0,51 V. Ипак, овај материјал је показао доста

већу вредност параметра  $\Delta E$  (1,15 V) у односу на материјале синтетисане и тестиране у оквиру ове дисертације.

NiCoO<sub>2</sub> синтетисан од стране Ashok-а и сарадника је достигао густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> у режиму оксидације кисеоника при наднапону од 0,39 V, док је у режиму редукције измењено 3,86 електрона и достигнута гранична дифузиона струја од 3,5 mA cm<sup>-2</sup> [7]. Постојање кисеоничних ваканција на површини катализатора, али и постојање више оксидационих стања аутори наводе као разлог добре бифункционалне активности овог материјала код кога је  $\Delta E$  0,92 V, што је веома слично материјалима тестираним у оквиру ове дисертације.

### Референце:

- [1] S. Liu, M.G. White, P. Liu, Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Pt(111) in Alkaline Solution: Importance of Chemisorbed Water on Surface, *J Phys Chem C* 120 (2016) 15288-15298. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05126>.
- [2] Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation, *J Am Chem Soc* 132 (2010) 13612–13614. <https://doi.org/10.1021/ja104587v>.
- [3] I.M. Mosa, S. Biswas, A.M. El-Sawy, V. Botu, C. Guild, W. Song, R. Ramprasad, J.F. Rusling, S.L. Suib, Tunable mesoporous manganese oxide for high performance oxygen reduction and evolution reactions, *J Mater Chem A Mater* 4 (2015) 620–631. <https://doi.org/10.1039/c5ta07878d>.
- [4] C. Shao, F. Liao, W. Zhu, Y. Zhang, M. Ma, J. Yang, K. Yin, M. Shao, B. Jiang, Carbon dots bridge NiO and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as highly efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries, *Appl Surf Sci* 596 (2022) 153642. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153642>.
- [5] W. Chen, W. Xiang, W. Li, H. Zhang, F. Du, T. Zhao, Q. Xiao, X. Li, W. Luo, An ultrathin defect-rich nickel–cobalt oxide nanosheet array for enhanced bifunctional oxygen electrocatalysis, *Inorg Chem Front* 10 (2023) 1127–1135. <https://doi.org/10.1039/D2QI02487J>.
- [6] Z. Lu, H. Zhou, B. Qian, S. Wang, Y. Zheng, L. Ge, H. Chen, Y and Fe co-doped LaNiO<sub>3</sub> perovskite as a novel bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries, *Int J Hydrog Energy* 48 (2023) 8082-8092. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.11.228>.
- [7] A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S.A. Mansour, F. Tarlochan, Highly active and stable bifunctional NiCoO<sub>2</sub> catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline medium, *Int J Hydrog Energy* 44 (2019) 16603–16614. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.165>.

Из резултата докторске дисертације Душана Д. Младеновића проистекле су следеће публикације: два рада у истакнутом међународном часопису M22, једно саопштење са међународног скупа штампано у изводу M34 и један ревијални рад у врхунском међународном часопису M21 на којима је кандидат први аутор.

### Рад у врхунском међународном часопису M21:

1. **D. Mladenović**, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić, *Transition metal oxides for bifunctional ORR/OER electrocatalysis in unitized regenerative fuel cells*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 946 (2023) 117709. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117709>



### Рад у истакнутом међународном часопису М22:

1. **D. Mladenović**, Y. Aykut, A. Bayrakçeken Yurtcan, G.S.P. Soylu, D.M.F. Santos, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Optimizing oxygen electrode bifunctionality with platinum and nickel nanoparticle-decorated nitrogen-doped binary metal oxides*, Processes 12 (3) (2024) 453; <https://doi.org/10.3390/pr12030453>
2. **D. Mladenović**, D.M.F. Santos, G. Bozkurt, G.S.P. Soylu, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Tailoring metal-oxide-supported PtNi as bifunctional catalysts of superior activity and stability for unitised regenerative fuel cell applications*, Electrochem. Commun. 124 (2021) 106963. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106963>.

### Саопштење са међународног научног скупа штампан у изводу М34:

1. **D. Mladenović**, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A. B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić, *Bifunkcionalni elektrokatalizatori na bazi prelaznih metala za reakcije redukcije i evolucije kiseonika*, Savremena stremljenja u elektrohemiji u procesu prelaska na obnovljive izvore energije: Naučni skup posvećen 100-godišnjici rođenja inostranog člana SANU Dž. O'M. Bokrisa, Srpska Akademija Nauka i Umetnosti, 05 Jun 2023, Knjiga izvoda, pp. 15.
2. **D. Mladenović**, D.M.F. Santos, G. Bozkurt, G.S.P. Soylu, A. B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for regenerative fuel cell applications*, 71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Online meeting, 31 August - 04 September 2020, Book of abstracts, pp. 434

### D. Провера оригиналности докторске дисертације

Провера оригиналности докторске дисертације извршена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 204 од 22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата под називом „Електрокатализатори на бази Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и NiO са депонованим Ni и Pt за редукцију и издвајање кисеоника“ и установљено је да количина подударана текста (similarity index) износи 10 %. Наведени степен подударности последица је употребе цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације што је у складу са чланом 9. поменутог Правилника. На основу свега изнетог, Комисија је утврдила да је докторска дисертација кандидата Душана Д. Младеновића оригинална као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

### E. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Душана Д. Младеновића представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области физичке хемије материјала и физичке хемије – електрохемије. Део резултата докторске дисертације кандидата публикован је у оквиру

два рада у истакнутом међународном часопису (категорије M22), једног саопштење са међународног скупа штампаног у изводу (категорије M34), док су преглед литературе и теоријска анализа доступних резултата публиковани у виду ревијалног рада у врхунском међународном часопису (категорије M21). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Универзитету у Београду - Факултету за физичку хемију.

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастер физикохемичара Душана Д. Младеновића под називом „**Електрокатализатори на бази  $Mn_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $NiO$  са депонованим  $Ni$  и  $Pt$  за редукцију и издвајање кисеоника**“, те предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Факултета за физичку хемију да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицање звања кандидата доктор физикохемијских наука.

У Београду, 05.04.2024. године

Чланови комисије:

др Игор Пашти, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---

др Славко Ментус, редовни професор у пензији Факултета за физичку хемију  
и редовни члан САНУ

---

др Светлана Штрбац, научни саветник  
Универзитет у Београду – Институт за хемију, технологију и металургију

---

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

---

др Јадранка Миликић, виши научни сарадник  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

---