

**УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**

**ИЗВЕШТАЈ КОМИСИЈЕ ЗА ОЦЕНУ И ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ КАНДИДАТА НАТАШЕ
ВУКИЋЕВИЋ**

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<p>1. Датум и орган који је именовao комисију Наставно-научно веће Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду на 25. седници одржаној 23.02.2017. године именовало је Комисију за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Наташе Вукићевић.</p> <p>2. Састав комисије са знаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:</p> <ol style="list-style-type: none">1. др Ђенђи Ваштаг, редовни професор, уже научна област: Аналитичка хемија, изабрана у звање 08.11.2012. год., Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду - председник комисије2. др Љиљана Јовановић, редовни професор, уже научне области: Физичка хемија и Аналитичка хемија, изабрана у звање 16.10.1997. год., Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду - ментор3. др Весна Цветковић, научни сарадник, уже научна област: Електрохемија, изабрана у звање 26.02.2015. год., Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Центар за Електрохемију - ментор4. др Јасмина Стевановић, научни саветник, уже научна област: Електрохемија, изабрана у звање 11.07.2007. год., Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Центар за Електрохемију, Универзитет у Београду; редовни професор, уже научна област: Хемијска технологија и хемијско инжењерство, изабрана у звање 20.09.2012. год., Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду - члан
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none">1. Име, име једног родитеља, презиме: Наташа, Милован, Вукићевић2. Датум рођења, општина, држава: 30.08.1985. Косовска Митровица, Република Србија3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Природно-математички факултет Универзитета у Приштини, Хемија, дипломирани хемичар - смер хемијско инжењерство4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2011/2012 године, Докторске академске студије хемије5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране:---6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:---
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: „Електрохемијско таложeње ниобијума из флуоридних раствора и хлороалуминатних растопа на стакластом угљенику, платини и злату“
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Докторска дисертација је написана на српском језику, латиничним писмом, са кључном документацијском информацијом на српском и енглеском језику. Текст је написан на 138 страна А4 формата и садржи 94 слике, 28 табела и 274 литературна навода. Дисертација је организована у осам поглавља: Увод - 2 стране, Теоријски део - 41 страна, Експериментални део - 7 страна, Резултати и дискусија - 62 стране, Закључак - 1 страна, Извод - 4 стране, Summary - 4 стране и Литература - 10 страна. На почетку дисертације налази се захвалница и садржај, након литературних навода следи биографија кандидаткиње и без нумерације поменута кључна документацијска информација.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Наслов докторске дисертације је јасно дефинисан, одражава суштину испитиване проблематике и директно указује на циљ испитивања.

Увод

У Уводу докторске дисертације је концизно и јасно дато образложење о потребама и циљевима истраживања. Дат је осврт на значај ниобијума, његових легура и производа у савременој техници и технологији. Скренута је пажња на посебно интензиван развој легура ниобијума у последњих педесет година у сврху задовољења посебних захтева и специфичних намена. Истакнута је потреба тражења успешнијег, лакшег па и економичнијег начина добијања ниобијума и његових легура. На крају, дефинисани су и циљеви истраживања докторске дисертације:

- разматрање услова издвајања ниобијума из флуоридних раствора на стакластом угљенику,
- испитивање процеса електрохемијског таложења ниобијума на стакластом угљенику, платини и злату при потпотенцијалу као и при натпотенцијалу из хлороалуминатних растопа,
- испитивање услова под којима долази до формирања легура ниобијума са платином и златом,
- разматрање услова при којима долази до заједничког таложења ниобијума и алуминијума из растопа хлороалуминатних соли, формирања њихових легура и формирања легура ниобијума и алуминијума са подлогом (платином или златом).

У овом делу тезе је наглашено да испитивани процеси могу представљати алтернативу постојећим термичким и другим компликованим методама добијања ниобијума и његових специфичних легура.

Теоријски део

Теоријски део докторске дисертације подељен је у пет тематских целина. У *првој тематској целини* наведен је сажет опис процеса електрохемијског таложења метала. Изнесени су литературни приступи процесима формирања адатома (адјона) на површини радне електроде након редукције дифузијом донесеног јона, као и процесима формирања дводимезионе и тродимезионе фазе на радној површини – електрокристализацији. Посебна пажња посвећена је електроталожењу метала при потпотенцијалима (електроталожење метала при потенцијалима позитивнијим од њиховог равнотежног потенцијала у датој средини или *underpotential deposition* – UPD) и дат је преглед хипотеза о настајању тог феномена. С обзиром на то да се као основни циљ докторске дисертације наводи испитивање могућности формирања легура електроталоженог метала и подлоге, у *другој тематској области* представљени су најважнији подаци о условима формирања легура и њиховим поделама. Представљени су различити приступи о односу слободне енергије и стабилног стања фазе у легури, односно, фазним трансформацијама у легури. Приказана је и веза између слободне енергије система и хемијског потенцијала компоненте, као и веза између слободне енергије елемента система и његовог Нернстовог равнотежног потенцијала. *Трећа тематска целина* посвећена је основама електрохемије у растопима. Показано је зашто се метали са веома негативним равнотежним потенцијалима добијају из растопа њихових соли, а не из раствора у присуству воде. Наглашена је разлика у њиховом понашању у раствору и растопу. Дате су карактеристике растопа смеше алуминијум-хлорида и натријум-хлорида. Следи *четврта тематска област* у којој су дате информације о особинама ниобијума и његовој производњи. Изнесени су подаци о ниобијумским легурама и њиховој употреби. Дат је приказ електрохемијског понашања ниобијума у воденим растворима, органским течностима, јонским течностима и растопима. У *петој тематској целини* приказане су основе електрохемијских техника које су коришћене у експерименталном делу, као и методе за карактеризацију узорака.

У оквиру целог теоријског дела, кандидат веома успешно користи хетерогену и обимну литературну грађу, издвајајући при томе најактуелнију коју успешно уклапа у једну целину из које се јасно сагледава проблематика докторске дисертације.

Експериментални део

У експерименталном делу описана је опрема за електрохемијске експерименте: електрохемијске ћелије коришћене за рад у растворима и растопима као и детаљни опис припреме раствора, растопа и електрода коришћених у раду. Описане су примењене експерименталне методе, услови експерименталног рада као и начини обраде података. Дате су и основне информације о примењеним софтверским пакетима.

Резултати и дискусија

Резултати истраживања и дискусија су подељени у две целине у оквиру којих је, уз бројне слике и табеле дат детаљан опис и јасна дискусија резултата истраживања. Литературни наводи цитирани у оквиру овог поглавља су критички одабрани, актуелни и поткрепљују дискусију добијених резултата у оквиру ове дисертације. У *првом делу овог поглавља* дат је детаљан приказ резултата и њихових анализа добијених испитивањем електрохемијског понашања ниобијума у

флуоридним воденим електролитима. У оквиру овог дела у пет одвојених подобласти приказани су и дискутовани резултати испитивања за сваки флуоридни раствор понаособ и то: 0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO₃; 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃; 0,05M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃; 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO₃. У последњој подобласти кандидат даје детаљну дискусију добијених резултата у испитиваним медијима као и њихово поређење са литературним подацима. У другом делу кандидат је дао детаљан и систематичан приказ електрохемијског понашања ниобијума у хлороалуминатним растопима. Овај део је подељен на три дела од којих сваки приказује резултате експеримената, карактеризацију и дискусију добијених резултата за по један од три испитивана система: ниобијум електроталожен на стакластом угљенику, ниобијум електроталожен на платини и ниобијум електроталожен на злату. У оквиру сваког од ова три система постоје две подобласти у којима су приказани и дискутовани резултати добијени у хлороалуминатном растопу у коме је додат Nb₂O₅ као извор ниобијум-јона и у хлороалуминатном растопу у коме је анодно растворен ниобијум. Сви експерименти извођени су на температурама од 200⁰С. Сви испитивани системи су третирани методолошки на исти начин. Испитивање сваког појединачног система започињало је снимањем поларизационих кривих. Настављало се применом цикличке волтаметрије, па потенциостатског таложења различитог трајања при потенцијалима мало анодним или катодним од реверзибилног потенцијала ниобијума и/или алуминијума и растварањем исталоженог линеарном променом потенцијала. Затим, примењивано је потенциостатско таложење различитог трајања и завршавано је растварањем исталоженог при „отвореном колу“. Изглед узорака добијених потенциостатским електроталожењем ниобијума и алуминијума је регистрован скенирајућим електронским микроскопом (SEM), а затим је анализиран енергетском дисперзивном спектроскопијом (EDS/EDX) на присуство алуминијума на и у подлози-катоди. Узорак је потом излаган микроскопији атомских сила (AFM), како би се одредила микроморфологија површине. На крају, узорак је анализиран и дифракцијом X-зрака (XRD) да би се дефинитивно потврдило или одбацило присуство ниобијума и/или алуминијума на и у металима радне електроде и присуство, састав и кристалне карактеристике евентуално присутних легура.

Резултати истраживања су уверљиво, разумљиво и прегледно приказани и адекватно анализирани. У дискусији кандидат је систематично, јасно и стручно образложио резултате и упоредио их са актуелним и критички одабраним литературним подацима.

Закључак

У овом поглављу су систематизовани закључци свих резултата који произилазе из приказаних резултата и дискусије, а одговарајући закључци на енглеском језику приказани су у поглављу *Summary*. На основу наведеног комисија закључује да су остварени планирани циљеви истраживања у оквиру докторске дисертације.

Литература

У овом поглављу наведена је цитирана литература (274 референце). Изабране референце су значајне и актуелне, критички одабране и уверљиве, примерене тематици којом се докторска дисертација бави. Библиографија је навођена на одговарајући начин.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Радови категорије M23:

1. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, Sanja I. Stevanović, Jovan J. Jovićević, *Alloy Formation by Electrodeposition of Niobium and Aluminium on Gold from Chloroaluminate Melts*, International Journal of Electrochemical Science, 12 (2017) 1075-1093. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.02.34>

Радови категорије M24:

1. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, Olga S. Radulović, Jovan N. Jovićević, *Electrodeposition of Nb and Al from Chloroaluminate Melt on Vitreous Carbon*, Metallurgical & Materials Engineering, 22 (2) (2016) 91-100.

Радови категорије M33:

1. **Nataša Vukićević**, Vesna Cvetković, Jasmina Stevanović, Jovan Jovićević, *Alloy formation by Al and Nb electrodeposition from chloroaluminate low temperature melt*, Proceedings of The 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, 28. September to 01. October 2016, Bor, Serbia, 305-308.

Радови категорије M34:

1. Vesna S. Cvetković, Nevena T. Mitković, **Nataša M. Vukićević**, Goran P. Zebić, *Electrochemical behavior of niobium in some acid water solution*, First Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade, (2013) 449-450.
2. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, *Formation of Nb deposit on vitreous carbon from chloroaluminate melts*, Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection XVIII YuCorr, Proceedings and book of abstracts, Tara, Srbija, (2016) 207-208.
3. **Nataša Vukićević**, Vesna Cvetković, Jovan Jovićević, *Electrodeposition of Niobium and Aluminium from*

Chloroaluminate Melts onto Gold, 6th EuCheMS Chemistry congress, 11-15 September, Seville, Spain (2016) Abstract No. 238.

Радови категорије M64:

1. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, *The electrochemical deposition of niobium from chloroaluminate melts with Nb₂O₅*, Third Conference of Young Chemists of Serbia, October 24, Belgrade, (2015) 86.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Истраживања у овој докторској дисертацији су изведена у два различита медијума: флуоридним растворима и хлороалуминатним растопима ниобијумових јона који су, очекивано, дали веома различите резултате и због тога су приказани као две одвојене целине.

У четири различита флуоридна раствора примењена је јединствена методологија испитивања на основу које је кандидат извео следеће закључке:

- да при промени потенцијала од 500 mV у негативну страну у односу на 0,0 V vs. ZKE долази до одвијања процеса редукције ниобијумових, водоникових, односно хидроксилних јона, што у присуству нитратних и сулфатних јона, доводи до настанка ниобијумових оксида и оксихидроксида на површини радне електроде од стакластог угљеника;
- да иако се врши редукција ниобијумових јона, нема чврстих доказа да долази и до формирања накупина металног ниобијума на површини радне електроде;
- да при промени радног потенцијала у позитивном смеру у односу на 0,0 V vs. ZKE долази до заједничког одвијања оксидације ниобијумових јона нижег оксидационог степена и да долази до додатног формирања оксида ниобијума;
- резултати добијени техникама анализе површине радне електроде (СЕМ и ЕДС) потврђују наведене закључке.

Истраживања у два типа растопа изведена по сличној методологији на три различите електродне површине (стакластом угљенику, платини и злату), ради прегледности приказана су одвојено. Из добијених резултата изведени су појединачни и заједнички закључци о предностима и недостацима одређених поступака, а настали производи окарактерисани су допунским површинским методама (СЕМ, ЕДС, ХРД и АФМ).

Резултати истраживања у растопима указују на то да је:

- уочено електрохемијско таложење ниобијума и алуминијума из примењених растопа при потпотенцијалима на подлози од злата. Електрохемијско таложење алуминијума и ниобијума из примењених растопа при потпотенцијалу на злату претходи процесима електроталожења ниобијума и алуминијума при натпотенцијалу. Резултати ових процеса су Nb/Au, Nb/Al и Al/Au легуре настале заједничким таложењем и интердифузијом исталоженог ниобијума, односно алуминијума и подлоге – злата: AlAu, AlAu₂, AlAu₄, AlNb₂, AlNb₃, Au₂Nb, Au₂Nb₃, AuNb₃, AlNb₃.
- уочено електрохемијско таложење ниобијума из примењених растопа при потпотенцијалима на платини, као и да претходи процесима електроталожења ниобијума и алуминијума. Резултат су формиране Nb/Pt легуре настале интердифузијом исталоженог ниобијума и подлоге – платине Nb₃Pt. При натпотенцијалима алуминијума на платини долази до таложења металног ниобијума, металног алуминијума и заједничког таложења Nb и Al. Као последица ових процеса долази и до формирања следећих легура: AlNb₃, Al₃Pt₅, Nb₃Pt.
- електрохемијско таложење ниобијума из примењених растопа на изабраним подлогама одиграва се на потенцијалима који су позитивнији од потенцијала електроталожења алуминијума.
- све добијене легуре су формиране при температури од 200 °C што је неколико стотина степени ниже од одговарајућих температура потребних да се формирају термичким путем, а што представља потенцијалну предност електрохемијске методе.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

На основу прегледа докторске дисертације, Комисија сматра да је она јасно структурирана. Кандидат је студиозно приступио обради и анализи великог броја експерименталних података. Резултати истраживања су добро систематизовани, детаљно дискутовани и упоређивани са резултатима релевантне литературе. Изложени су јасно, илустровани табелама и сликама. Тумачења су аргументована, критичка и у складу са савременим знањем у области. На основу резултата и дискусије изведени су закључци који дају одговоре на задатке и циљеве постављене у пријави ове докторске дисертације. На основу наведеног, Комисија даје позитивну оцену приказа и тумачења резултата истраживања.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

Да, Комисија оцењује да је докторска дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе

Да, дисертација је написана у складу са принципима научно–истраживачког рада и садржи све битне елементне неопходне за овакву врсту рада: дефинисану тему истраживања, преглед постојећих истраживања у актуелној области,

детаљан приказ експерименталних резултата, јасан и систематизован приказ резултата и њихову дискусију, списак литературе и закључак – на основу којих би истраживање могло бити поновљено.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци

У овој докторској дисертацији су презентовани резултати од којих неки до сада нису били познати у научној литератури. На основу комплетног увида у докторску дисертацију, постављених циљева истраживања, прегледу научне литературе, добијених експерименталних резултата и њиховог тумачења, Комисија сматра да ова докторска дисертација даје оригиналан научни допринос у области електрохемијског таложења ниобијума и формирања његових легура у подручју потпотенцијала и натпотенцијала ниобијума и алуминијума на стакластом угљенику, платини и злату на температури од 200 °C из хлороалуминатних растопа. Добијени резултати указују да је добијене легуре, специфичних намена, могуће формирати при знатно нижим температурама (до неколико стотина степени) у односу на добијање тих легура металуршким и другим поступцима. Познавањем и контролом одређених параметара (температура, потенцијал таложења) може се у контролисаним условима електроталожити ниобијум, заједнички таложити са алуминијумом или пак форсирати просеци који воде формирању легура ниобијума са изабраним подлогама и/или алуминијумом. Део добијених резултата је публикован у два научна рада категорије M23 и M24 што указује на квалитет и оригиналност спроведених истраживања.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања

Комисија је мишљења да ова докторска дисертација не садржи формалне нити суштинске недостатке који би могли утицати на резултате истраживања и извођење закључака.

X ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:

На основу укупне оцене дисертације, Комисија предлаже Наставно – научном већу Природно математичког факултета у Новом Саду и Сенату Универзитета у Новом Саду да се докторска дисертација Наташе М. Вукићевић под називом „Електрохемијско таложење ниобијума из флуоридних раствора и хлороалуминатних растопа на стакластом угљенику, платини и злату“ **прихвати, а кандидату одобри и закаже одбрана.**

У Новом Саду
3. март 2017. год.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

др Ђенђи Ваштаг, редовни професор,
председник Комисије

др Љиљана Јовановић, редовни професор,
ментор

др Весна Цветковић, научни сарадник,
ментор

др Јасмина Стевановић, редовни професор,
научни саветник,
члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.