

Oznaka poročila: ARRS-RPROJ-ZP-2013/200



## ZAKLJUČNO POROČILO RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

## A. PODATKI O RAZISKOVALNEM PROJEKTU

## 1. Osnovni podatki o raziskovalnem projektu

<b>Šifra projekta</b>	J1-2240
<b>Naslov projekta</b>	Relacija med molekularno strukturo inhibitorjev, njihovo samoureditvijo na površini in korozijsko zaščito kovin
<b>Vodja projekta</b>	16188 Anton Kokalj
<b>Tip projekta</b>	J Temeljni projekt
<b>Obseg raziskovalnih ur</b>	4650
<b>Cenovni razred</b>	B
<b>Trajanje projekta</b>	05.2009 - 04.2012
<b>Nosilna raziskovalna organizacija</b>	106 Institut "Jožef Stefan"
<b>Raziskovalne organizacije - soizvajalke</b>	
<b>Raziskovalno področje po šifrantu ARRS</b>	1 NARAVOSLOVJE 1.04 Kemija 1.04.01 Fizikalna kemija
<b>Družbeno-ekonomski cilj</b>	13.01 Naravoslovne vede - RiR financiran iz drugih virov (ne iz SUF)

2. Raziskovalno področje po šifrantu FOS<sup>1</sup>

<b>Šifra</b>	1.04
<b>- Veda</b>	1 Naravoslovne vede
<b>- Področje</b>	1.04 Kemija

## B. REZULTATI IN DOSEŽKI RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

3. Povzetek raziskovalnega projekta<sup>2</sup>

SLO

Predmet raziskovalnega projekta je povezan s fenomenom korozije in njenega preprečevanja s pomočjo organskih inhibitorjev korozije. Znano je, da lahko dodatek nekaterih snovi raztopinam, ki predstavljajo korozivni medij za kovine, bistveno zmanjša hitrost korozijskih procesov. Take snovi imenujemo inhibitorji korozije. Izvedli smo obsežno kvantnokemijsko modeliranje na

osnovi prvih principov ter elektrokemijske in površinsko-analizne eksperimente.

V okviru naših raziskav smo pokazali, da imajo lahko molekule z zelo podobnimi elektronskimi lastnostmi, ki jih ponavadi povezujemo s sposobnostjo inhibicije korozije, zelo različno sposobnost preprečevanja korozije, kar je nemogoče razložiti na podlagi *tradicionalnega* koncepta neposrednega povezovanja elektronskih lastnosti z učinkovitostjo inhibicije korozije. Pokazali smo, da v splošnem ni mogoče neposredno povezati teh lastnosti s sposobnostjo inhibicije korozije, saj je le ta namreč kompleksen pojav. Gre za kombinacijo različnih učinkov, zato je učinkovitost inhibicije odvisna od različnih eksperimentalnih pogojev. Za uspešno razumevanje inhibicije korozije je zato potrebna rigorozna obravnava interakcije med gradniki korozijskega sistema, vključno z ustreznim opisom interakcije med molekulo inhibitorja in površino na fazni meji trdno/tekoče, kajti korozija običajno poteka na tej fazni meji. Zato smo podrobno proučili vlogo molekulske strukture inhibitorjev, njihovih adsorpcijskih lastnosti in medmolekulskega povezovanja na površini, ki lahko vodi to tvorbe gostega zaščitnega sloja inhibitorja na površini. Preučili smo vpliv solvatacijskih prispevkov; v ta namen smo razvili metodo, ki omogoča približen opis adsorpcije na fazni meji trdno/tekoče.

Osnovni namen raziskovalnega projekta je bil pridobiti globlje razumevanje o delovanju organskih inhibitorjev korozije na molekularni ravni. Nekatere naše ugotovitve so precej zanimive. Ugotovili smo, da se v nekaterih primerih nevtralne molekule azolnih inhibitorjev na površino bakra adsorbirajo zelo šibko. To je precej presenetljivo, kajti če je vez med inhibitorjem in površino šibka, potem bi jih agresivne zvrsti zlahka izpodrinile s površine. Kako lahko potem takšne molekule delujejo proti koroziji? Ugotovili smo, da se molekule inhibitorjev korozije lahko kemično nekoliko spremenijo, tj. nekatere molekulske kemijske vezi razpadejo in se tvorijo nove. Te transformirane oblike se nato na površino vežejo precej močneje. Pokazali smo, da so v nekaterih primerih te modificirane oblike dejanske zvrsti, ki so aktivne pri inhibiciji korozije. Na podlagi naših ugotovitev lahko zaključimo, da je površinska kemija azolnih inhibitorjev zelo pestra, saj se lahko te molekule na površino vežejo na veliko različnih načinov. Stabilnost različnih oblik je odvisna od podrobnosti, kar je prednost teh molekul: v različnih razmerah se bodo molekule vezale na različne načine in zavzele eno od številnih možnih oblik in tako vzdržale različne situacije.

ANG

The subject of the project is related to the phenomenon of corrosion and its prevention by means of organic corrosion inhibitors. It is well known that certain substances have the ability to significantly reduce the rate of corrosion processes. They are called corrosion inhibitors. We have performed detailed quantum-chemical modeling based on first principles as well as electrochemical and surface-analytical experiments.

We have shown that some molecules with very similar electronic properties that are usually associated with the ability to inhibit corrosion display remarkably different experimentally determined corrosion inhibition efficiency. Such behavior cannot be explained with *traditional* concept that correlates the electronic properties of inhibitor molecules with their corrosion inhibition performance. Namely, the inhibition of corrosion is a complex phenomenon, which is due to several different effects and moreover the effectiveness of inhibition depends on experimental conditions, while the *traditional* concept takes into account only electronic properties of inhibitor molecules. To successfully describe the corrosion inhibition it is therefore necessary to rigorously model the interactions between the components of the corrosion system, including the adequate description of the interaction between inhibitor molecules and surface at the solid/liquid interface, which is the relevant interface for corrosion. We have examined in detail the role of the molecular structure of inhibitors on their adsorption properties and intermolecular associations among adsorbed molecules, which can result in the formation of dense and protective molecular layer on the surface. To this end we have also characterized the solvation effects and developed a method that allows an approximate description of adsorption at the solid/liquid interface.

The main purpose of the project was to gain a deeper understanding of how organic corrosion inhibitors act against corrosion at the molecular level. We found that in some cases neutral azole type corrosion inhibitor molecules interact very weakly with copper surfaces. This is rather surprising, because if the bonding is weak then aggressive corrosive species would easily replace

them from the surface. How can such molecules act against corrosion? What happens is that upon adsorption the corrosion inhibitor molecules may undergo some chemical modifications, that is, some molecular bonds are broken and new ones are formed. The resulting forms then bond to the surface much stronger. We have shown that in some cases these modified forms are the active species for inhibiting the corrosion. Based on our findings, we can conclude that the surface chemistry of azole type corrosion inhibitors is very diverse, because they may adsorb in many different ways. It all depends on the details and this is a strength of these molecules: in different conditions, they will adopt one of many possible forms and sustain various situations.

#### 4. Poročilo o realizaciji predloženega programa dela na raziskovalnem projektu<sup>3</sup>

Predmet predlaganega projekta je povezan s proučevanjem fenomena korozije in njene inhibicije s pomočjo organskih inhibitorjev korozije. V okviru projekta smo izvedli kvantnokemijske simulacije oz. modeliranje na osnovi prvih principov in teorije gostotnega funkcionala (angl. DFT) ter elektrokemijske in površinsko-analizne eksperimente. Temeljni namen raziskav je prispevati k boljšemu razumevanju mehanizmov inhibicije korozije na atomskem nivoju. Zastavljene cilje smo uspeli v celoti doseči. Izvajanje raziskovalnega projekta je bilo zelo uspešno tako glede realizacije raziskav kot tudi objav rezultatov raziskav (dotični podatki so navedeni pod točko 5).

Glavni namen projekta je bil proučiti vlogo molekulske strukture organskih inhibitorjev pri njihovi učinkovitosti inhibicije korozije kovin. Molekulska struktura ima lahko pomembno vlogo pri nastanku zaščitnega sloja na površini. Pri "tradicionalnem" teoretičnem pristopu k inhibiciji korozije pa se le to ne obravnava eksplicitno, ampak se nekatere globalne elektronske lastnosti molekul (npr. lastne vrednosti molekularskih orbital HOMO in LUMO, elektronegativnost in kemijska trdota) neposredno povezuje z njihovo učinkovitostjo inhibicije korozije. Ta pristop smo kritično ovrednotili v študiji, ki je bila objavljena v ugledni reviji *Electrochim. Acta* (IF<sub>2010</sub>=3,642), kjer smo opozorili na nekatere pomanjkljivosti in nedoslednosti. Ovrednotili smo tudi koncept HSAB (*hard and soft acids and bases*) v primeru interakcije molekul s površinami, ki je široko uporabljen pri tradicionalni teoretični obravnavi inhibicije korozije. Teoretična formalizacija koncepta HSAB je bila izpeljana za molekulske sisteme, zato pogosto prihaja do napačne uporabe le tega v primeru periodnih sistemov, kot so površine. V članku, ki je bil objavljen v reviji *Chem. Phys.* (IF<sub>2011</sub>=1,896), smo pokazali na nepravilnosti in nekatere najpomembnejše enačbe HSAB generalizirali za primer interakcije molekul s površinami kovin.

Opravili smo kvantno-mehansko in elektrokemijsko karakterizacijo inhibitorjev korozije 3-amino-1,2,4-triazola (ATA), benzotriazola (BTAH) in 1-hidroksibenzotriazola (BTAOH) pri inhibiciji korozije bakra v 3 % raztopini NaCl. Rezultati teh raziskav so bili objavljeni v obliki dveh člankov v uglednih revijah z visokim faktorjem vpliva (*J. Am. Chem. Soc.* [IF<sub>2010</sub>=9,019] in *Langmuir* [IF<sub>2010</sub>=4,268]). Ugotovili smo, da je BTAH najučinkovitejši inhibitor korozije bakra v nevtralnih kloridnih raztopinah. ATA ima podobne inhibicijske lastnosti, vendar se je izkazal slabše pri zaščiti proti jamičasti koroziji. Po drugi strani pa je inhibicijska učinkovitost BTAOH tako proti splošni kot proti jamičasti koroziji bistveno slabša. Da bi določili faktorje, ki pomembno prispevajo k učinkovitosti inhibicije korozije posameznih inhibitorjev, smo vpeljali približno shemo za opis adsorpcije na fazni meji kovina/voda in izvedli obširne simulacije na osnovi teorije gostotnega funkcionala. Z natančno analizo tako pridobljenih rezultatov smo pokazali, da odlično inhibicijsko delovanje BTAH in ATA lahko pripišemo nastanku močnih kemijskih vezi N-Cu, ki jih tvorita ti dve molekuli v deprotonirani obliki. Te vezi sicer niso tako močne kot vezi Cl-Cu, vendar prisotnost topila (vode) favorizira adsorpcijo molekul inhibitorja na površino zaradi močnejše solvatacije kloridnih anionov. BTAH poleg tega izkazuje še veliko afiniteto do tvorbe medmolekulskih agregatov, kot je na primer [BTA-Cu]<sub>n</sub> polimerni kompleks. Nastanek polimernih kompleksov je dodatni faktor, ki poveča stabilnost zaščitne plasti na površini, zaradi česar je BTAH izjemen inhibitor korozije bakra.

Na eksperimentalnem področju smo ovrednotili tudi vpliv inhibitorja BTAH na debelino plasti Cu<sub>2</sub>O na površini Cu, ki se tvori v 3 % raztopini NaCl. Izvedli smo natančno rekonstrukcijo sestavljenega Augerjevega spektra Cu L3M4,5M4,5 za Cu vzorec potopljen v inhibirano (10 mM BTAH) in neinhibirano 3 % raztopino NaCl. Plastovita površinska struktura za inhibirano

raztopino se najbolje opiše s sestavo Cu/Cu<sub>2</sub>O/Cu(I)BTA, za neinhibirano raztopino pa s sestavo Cu/Cu<sub>2</sub>O. Ugotovili smo, da prisotnost inhibitorja zmanjša debelino oksidne plasti na bakru, saj je v inhibirani raztopini nastala približno 1,3 nm debela oksidna plast pod Cu(I)BTA-kompleksom, medtem ko je v neinhibirani raztopini plast oksida debela približno 2,2 nm. Rezultati te študije so bili objavljeni v ugledni reviji *J. Electrochem. Soc.* (IF<sub>2010</sub>=2,42).

Proučevali smo tudi imidazolne in benzimidazolne inhibitorje korozije, in sicer 11 različnih inhibitorjev omenjenega tipa. Ovrednotili smo vpliv metilne, fenilne in merkaptoskupine na elektronske lastnosti molekul. Ugotovili smo, da so večje molekule v splošnem kemijsko mehkejšje v kolikor primerjamo kemijsko sorodne molekule. Ugotovili smo tudi, da metilna in fenilna skupina zmanjšata prosto energijo solvatacije, kar posledično pomeni večjo relativno afiniteto molekul do adsorpcije, to pa lahko privede do povečane učinkovitosti inhibicije. Rezultati te študije so bili objavljeni v ugledni reviji *Corros. Sci.* (IF<sub>2011</sub>=3,734).

V okviru raziskav, povezanih s projektom, smo proučevali predvsem azolne organske inhibitorje korozije. Zato smo s pomočjo DFT molekulskega modeliranja proučili in pokazali, kako ti inhibitorji interagirajo s površinami različnih tipov kovin. Kot reprezentativne modelne sisteme smo obravnavali benzimidazol in benzotriazol ter površine železa, aluminija in bakra. Ugotovili smo, da je narava kemijske vezi med azolnim inhibitorjem in kovino odvisna od tipa kovine. Na kovinah prehoda, ki imajo nepopolno zasedena d-stanja, se molekule inhibitorjev močno vežejo bodisi vzporedno s površino ali pa pravokotno na površino. Pri vzporedni vezavi gre za izrazito hibridizacijo med molekulskega pi-sistemom in d-stanji kovine, medtem ko se pri pravokotni vezavi molekule vežejo na površino z nenasičenimi dušikovimi atomi preko sigma-molekularnih orbital. Po drugi strani, pa se molekule inhibitorjev vežejo precej šibkeje na površine sp-kovin in kovin prehoda, ki imajo polno zasedena d-stanja, in to samo v pravokotni obliki. Poleg nevtralnih molekul inhibitorjev smo obravnavali tudi njihove deprotonirane in protonirane oblike. Ugotovili smo, da se deprotonirane oblike vežejo daleč najmočneje na površine kovin, po drugi strani pa so adsorbirane protonirane oblike precej dovzetne za deprotonacijo. Izsledke te študije smo objavili v ugledni reviji *Mater. Chem. Phys.* (IF<sub>2011</sub>=2,234).

Nadaljna posebnost azolnih inhibitorjev je, da imajo zelo velik permanentni dipol. Ugotovili smo, da posledično to pripelje do zelo daljnosežnih lateralnih interakcij med adsorbiranimi molekulami, kar predstavlja problem pri izračunu jakosti vezi med molekulo in površino kovine. Namreč, za verodostojen opis površine kovine je treba uporabiti periodični model plošče, zato tako izračunana vrednost vsebuje tudi lateralne med-molekularne prispevke. V ta namen smo razvili posebno metodo, ki omogoča izločitev teh lateralnih prispevkov (to dosežemo z ekstrapolacijo na ničelno zasedenost površine). Metodo smo objavili v obliki izvirnega članka, ki je bil objavljen v prestižni reviji *Phys. Rev. B* (IF<sub>2011</sub> = 3,691). To metodo smo nato uporabili pri nadaljnjih raziskavah, katere rezultate smo opisali v obliki štirih izvirnih znanstvenih člankov, ki so bili objavljeni v uglednih revijah, tj. (1) *Phys. Chem. Chem. Phys.* (IF<sub>2011</sub> = 3,573), (2) *ChemPhysChem* (IF<sub>2011</sub> = 3,412), (3) *J. Phys. Chem. C* (IF<sub>2011</sub> = 4,805) in (4) *Corros. Sci.* (IF<sub>2011</sub> = 3,734).

V raziskavi (1) smo proučili vpliv geometrije monokristalnih površin bakra in površinskih nepravilnosti na adsorpcijo benzotriazola. Ugotovili smo, da se lahko benzotriazol šibko kemisorbira pravokotno na površino ali pa fizisorbira vzporedno s površino. Medtem, ko magnituda kemisorpcijske energije narašča v smeri od najgostejše Cu(111) proti bolj odprtim površinam in površinskim nepravilnostim, je fizisorpcijska energija skoraj neodvisna od geometrije površine. Pokazali smo tudi, da so gostejše površine bakra premalo kemijsko reaktivne, da bi interagirale z molekulskega pi-sistemom. Tovrstna interakcija je mogoča šele na bolj odprtih površinah bakra, kot npr. Cu(110), kjer smo identificirali zelo stabilno mešano kemisorpcijsko-fizisorpcijsko obliko, kjer je molekula adsorbirana vzporedno s površino. Pomembnost dehidrogenirane (deprotonirane) oblike benzotriazola je v tem, da ta oblika predstavlja aktivno vrsto, ki inhibira korozijo.

Raziskali smo tudi, kako so adsorpcijske in inhibicijske lastnosti odvisne od velikosti azolnih molekul. V ta namen smo izvedli kvantnokemijsko in eksperimentalno elektrokemijsko karakterizacijo triazola, benzotriazola in naftotriazola kot inhibitorjev korozije bakra. V objavi (2)

smo predstavili prvi del raziskave, kjer smo opisali rezultate kvantnokemijskih simulacij. Ugotovili smo, da jakost adsorpcijske vezi narašča z naraščajočo velikostjo molekule. Ta trend smo tudi razložili na svojevrsten način. Podoben trend se kaže tudi v primeru eksperimentalno ugotovljene učinkovitosti inhibicije korozije. Drugi del te raziskave, kjer bodo opisani tudi rezultati elektrokemijske karakterizacije, bo poslan v objavo v letu 2013.

Podobno povezavo med jakostjo adsorpcije in učinkovitostjo inhibicije smo pokazali tudi v primeru inhibitorjev imidazola, triazola in tetrazola. V okviru te raziskave smo proučili adsorpcijo teh molekul na površinah Cu(111) in Al(111). Namen je bil ugotoviti, kako večanje števila dušikovih atomov v molekuli vpliva na adsorpcijske lastnosti molekule. Ugotovili smo, da se te molekule v nevtralni obliki šibko vežejo na obe površini pravokotno preko dušikovega atoma. Vež molekula-površina je posledica hibridizacije med molekulskimi sigma-orbitalami in stanji kovine. Pomemben delež k vezavni energiji pa prispevajo tudi elektrostatske dipolne interakcije. Z večanjem števila dušikovih atomov v azolnem obroču se povečuje molekulska elektronegativnost in kemijska trdota, kar razloži, zakaj se jakost adsorpcijske vezi zmanjšuje v smeri imidazol > triazol > tetrazol. Ta del raziskave je bil objavljen v objavi (3). V drugem delu te raziskave, smo obravnavali tudi adsorpcijo molekul v deprotonirani in protonirani obliki in sicer na fazni meji voda/trdno. Pokazali smo, da so triazoli in tetrazoli aktivni proti koroziji v deprotonirani molekulske obliki, medtem so imidazoli aktivni v nevtralni obliki. Dotični članek je bil marca 2013 sprejet v objavo v ugledni reviji Corrosion Science. V zadnjem, tretjem delu, te raziskave pa smo povezavo med jakostjo adsorpcije in učinkovitostjo inhibicije še dodatno potrdili, in sicer na podlagi kvantnokemijske in eksperimentalno-elektrokemijske karakterizacije naslednjih korozijskih inhibitorjev: imidazol, 1-metil-imidazole, triazol in 1-metil-triazol. Izsledki te raziskave bodo poslani v objavo v letu 2013.

V okviru raziskave (4) smo na podlagi kvantnokemijskega modeliranja proučili adsorpcijo imidazola kot inhibitorja korozije na površini železa Fe(100). Obravnavali smo adsorpcijo molekul v protonirani, nevtralni in deprotonirani obliki. Proučili smo tudi možnost polimerizacije adsorbiranih molekul na površini in preučili veliko potencialnih medmolekulskih površinskih struktur. Pokazali smo, da se imidazol v protonirani obliki veže močneje na površino kot nevtralna oblika, vendar je protonirana oblika kljub temu nagnjena k deprotonaciji, ki vodi do nevtralne oblike. Slednja pa nadalje deprotonira (dehidrogenira) in sicer z razcepom vezi C2-H. Izmed številnih identificiranih struktur se kot najstabilnejše pokažejo strukture, ki so sestavljene iz močno adsorbiranih in gosto zloženih C2-dehidrogeniranih molekul imidazola. Tovrsten molekularni sloj lahko deluje kot izredno tanek in kompakten zaščitni film, ki ščiti površino pred korozijo. Pokazali smo tudi, da je polimerizacija molekul imidazola na površini malo verjetna.

## 5. Ocena stopnje realizacije programa dela na raziskovalnem projektu in zastavljenih raziskovalnih ciljev<sup>4</sup>

Ocenjujemo, da je bila realizacija projekta zelo uspešna. Rezultate raziskav, povezane z vsebino projekta, smo do zdaj objavili v 23 izvornih znanstvenih člankih v uglednih mednarodnih revijah z visokim faktorjem vpliva in v petih preglednih znanstvenih člankih. Rezultate smo predstavili tudi v obliki 23 konferenčnih prispevkov in več vabljenih predavanj na tujih univerzah.

Proučevali smo več naborov azolnih korozijskih inhibitorjev, in sicer (za pomen kratic glej točko-4): (1) ATA, BTAH in BTAOH; (2) triazol, benzotriazol, in naftotriazol; (3) imidazol, triazol, in tetrazol; in (4) imidazol, 1-metil-imidazol, triazol in 1-metil-triazol. Nekateri izmed teh naborov so bili izbrani tekom izvajanja projekta, na podlagi pridobljenega znanja, z namenom evaluacije raziskovalne hipoteze projekta. Izvedli smo zahtevne kvantnokemijske izračune in ustrezno eksperimentalno elektrokemijsko in površinsko-analizno karakterizacijo, kjer smo učinkovitost posameznih inhibitorjev korozije kvantitativno ovrednotili. Z uporabo kotno razločevalne XPS in Augerjeve spektroskopije smo proučili vpliv inhibitorja BTAH na debelino oksidne plasti na bakru. Izvedli smo tudi eksperimentalno karakterizacijo nekaterih merkaptosubstituiranih azolov.

Kritično smo ovrednotili pogosto uporabljeni koncept neposredne korelacije med elektronskimi parametri molekul in njihovo učinkovitostjo inhibicije in ugotovili, da v splošnem elektronskih lastnosti molekul ne moremo neposredno povezati z učinkovitostjo inhibicije, saj je dejanska povezava precej bolj zapletena. Zato je treba eksplicitno modelirati interakcije med gradniki

korozijskega sistema.

Za opis fizisorpcije inhibitorjev na površino smo uporabili DFT-D metodo, ki *van der Waalsov* prispevek opiše na semi-empiričnem nivoju. Metodo smo reparametrizirali tako, da se njena napoved sklada z eksperimentalno izmerjeno adsorpcijsko energijo benzena na Cu(111), ki je primerljiv sistem s preučevanimi sistemi inhibitor/Cu(111). Zato predpostavljamo, da so napovedi tako reparametrizirane metode zelo natančne.

Razvili smo metodo, ki omogoča približen opis adsorpcije na fazni meji trdno/tekoče, saj korozija običajno poteka na tej fazni meji. Izkazalo se je, da je opis te fazne meje ključnega pomena. Ugotovili smo, da je kemija azolnih inhibitorjev zelo pestra, saj se lahko ti inhibitorji na površino kovine adsorbirajo v različnih oblikah. Poleg tega pa se lahko povezujejo tudi v različne medmolekulske skupke, kar lahko vodi do samourejenih molekulskih struktur na površini. Simulacije pokažejo, da deprotonirane molekule interagirajo s površinami močnejše kot nevtralne molekule, in lahko s kooperativno pomočjo solvatacijskih učinkov s površine zrinejo reaktivne korozijske zvrsti, kot na primer kloridne anione, ter s tem upočasnijo hitrost korozije.

Trenutno so v fazi pisanja še štiri izvorni znanstveni članki, ki so v povezavi z vsebino projekta in jih bomo v letu 2013 poslali v objavo v ugledne mednarodne revije z visokim faktorjem vpliva.

## 6. Utemeljitev morebitnih sprememb programa raziskovalnega projekta oziroma sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine<sup>5</sup>

Do sprememb programa raziskovalnega projekta ni prišlo, vendar se je sestava projektne skupine tekom izvajanja projekta delno spremenila zaradi fluktuacije kadra, kar pa ni vplivalo na potek projekta.

## 7. Najpomembnejši znanstveni rezultati projektne skupine<sup>6</sup>

Znanstveni dosežek		
1.	COBISS ID	24105255
		Vir: COBISS.SI
Naslov	SLO	Študij molekul ATA, BTAH in BTAOH kot inhibitorjev korozije bakra s pomočjo kvantnokemijskega modeliranja in elektrokemijskih eksperimentov
	ANG	What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper?
Opis	SLO	Na podlagi korozijskih eksperimentov smo nedvoumno pokazali, da sta benzotriazol (BTAH) in 3-amino-1,2,4-triazol (ATA) bistveno boljša inhibitorja korozije bakra v kloridnem mediju kot 1-hidroksi-benzotriazol (BTAOH). Pri tem je zanimivo, da sta si BTAH in BTAOH med seboj zelo podobna po elektronskih lastnostih, ki jih običajno povezujejo s sposobnostjo inhibicije korozije. Natančna analiza rezultatov molekulskega modeliranja, ki temelji na teoriji gostotnega funkcionala, je pokazala, da te v splošnem niso zadostne za razlago inhibicije korozije, ampak je treba čim bolj rigorozno opisati interakcije med členi korozijskega sistema. Na podlagi takega opisa smo uspeli razložiti osnovne dejavnike, ki določajo inhibicijske karakteristike v konkretnem primeru. Superiorna učinkovitost inhibitorjev BTAH in ATA je posledica njihove sposobnosti tvorbe močne N-Cu kemijske vezi v deprotonirani molekulski obliki. Medtem, ko te vezi niso tako močne, kot vezi Cl-Cu, pa prisotnost topila favorizira adsorpcijo inhibitorjev korozije zaradi močnejše solvatacije kloridnih anionov. Poleg tega ima benzotriazol najbolj izrazito afiniteto izmed treh preučevanih inhibitorjev za oblikovanje intermolekularnih skupkov, kot so [BTA-Cu] <sub>n</sub> polimeri. To je še dodatni dejavnik, ki prispeva k stabilnosti zaščitnega sloja benzotriazola na površini, ki naredi benzotriazol izjemen inhibitor korozije za baker.
		Three corrosion inhibitors for coppers -- 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), benzotriazole (BTAH), and 1-hydroxy-benzotriazole (BTAOH) -- were

		investigated by corrosion experiments and atomistic computer simulations. The trend of corrosion inhibition effectiveness of the three inhibitors on copper in near-neutral chloride solution is determined experimentally as BTAH > ATA >> BTAOH. A careful analysis of the results of computer simulations based on density functional theory allowed to pinpoint the superior inhibiting action of BTAH and ATA as a result of their ability to form strong N-Cu chemical bonds in deprotonated form. While these bonds are not as strong as the Cl-Cu bonds, the presence of solvent favors the adsorption of inhibitor molecules onto the surface due to stronger solvation of the chloride anions. Moreover, benzotriazole displays the largest affinity among the three inhibitors to form intermolecular aggregates, such as [BTA-Cu] <sub>n</sub> polymeric complex. This is another factor contributing to the stability of the protective inhibitor film on the surface, thus making benzotriazole an outstanding corrosion inhibitor for copper. These findings cannot be anticipated on the basis of inhibitors' molecular electronic properties alone, thus emphasizing the importance of a rigorous modeling of the interactions between the components of the corrosion system in corrosion inhibition studies.
	Objavljeno v	American Chemical Society; Journal of the American Chemical Society; 2010; Vol. 132, no. 46; str. 16657-16668; Impact Factor: 9.019; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.761; A': 1; WoS: DY; Avtorji / Authors: Kokalj Anton, Peljhan Sebastijan, Finšgar Matjaž, Milošev Ingrid
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek
2.	COBISS ID	23765543 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO Inhibicija korozije bakra z 1,2,3-benzotriazolom: pregled dosedanjih raziskav
		ANG Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review
	Opis	SLO Že več kot 60 let je znano, da je benzotriazol (BTAH) zelo učinkovit inhibitor korozije za baker in njegove zlitine. Gre verjetno za enega najbolj proučevanih inhibitorjev, a kljub številnim študijam, namenjenih preiskavi delovanja BTAH, mehanizem njegovega delovanja še ni popolnoma pojasnjen. Cilj tega preglednega članka je povzeti pomembne raziskave na področju BTAH kot inhibitorja korozije bakra, od zgodnjih odkritij do današnjega časa. Posebna pozornost je namenjena predlaganim strukturam, ki jih tvori BTAH na površini. Podana je tudi diskusija o nesoglasjih med ugotovitvami in predlaganimi mehanizmi v literaturi.
		ANG Benzotriazole (BTAH) has been known for more than sixty years to be a very effective inhibitor of corrosion for copper and its alloys. In spite of numerous studies devoted to the investigation of BTAH action, the mechanism of its action is still not completely understood. The aim of this review is to summarize important work in the field of BTAH as a copper corrosion inhibitor, from the early discoveries to the present time. Special attention is given to the BTAH surface structure. The disagreement between findings and proposed mechanisms is discussed.
	Objavljeno v	Pergamon Press.; Corrosion science; 2010; Vol. 52, no. 9; str. 2737-2749; Impact Factor: 3.261; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 0.709; A": 1; A': 1; WoS: PM, PZ; Avtorji / Authors: Finšgar Matjaž, Milošev Ingrid
	Tipologija	1.02 Pregledni znanstveni članek
3.	COBISS ID	23873831 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO Določitev debeline plasti oksida Cu <sub>2</sub> O na BTAH inhibiranem bakru s pomočjo rekonstrukcije Augerjevih elektronski spektrov
		ANG Determination of the Cu <sub>2</sub> O thickness on BTAH-inhibited copper by reconstruction of Auger electron spectra

Opis	SLO	Izvedli smo natančno matematično rekonstrukcijo sestavljenega Augerjevega spektra Cu L3M4,5M4,5 za Cu-vzorec potopljen v inhibirano (10 mM BTAH) in neinhibirano 3 % raztopino NaCl. Plastovita površinska struktura za inhibirano raztopino se najbolj opiše s sestavo Cu/Cu2O/Cu(I) BTA, za neinhibirano raztopino pa s sestavo Cu/Cu2O. Ugotovili smo, da prisotnost inhibitorja BTAH zmanjša debelino oksidne plasti na bakru, saj je v inhibirani raztopini nastala približno 1,3 nm debela oksidna plast pod Cu (I)BTA-kompleksom, medtem ko je v neinhibirani raztopini plast oksida debela približno 2,2 nm.	
	ANG	By means of a detailed mathematical reconstruction of X-ray-induced Auger Cu L3M4,5M4,5 spectra of Cu sample immersed into BTAH inhibited and non-inhibited 3% NaCl solution we were able to estimate the thickness of the Cu2O oxide layer. The results show that the presence of BTAH inhibitor substantially reduces the thickness of the Cu2O oxide layer formed on Cu in chloride media. The average thickness of the Cu2O layer below the inhibitor layer is estimated to be 1.3 nm, whereas the Cu2O thickness of the noninhibited sample is 2.2 nm.	
	Objavljeno v	Electrochemical Society; Journal of the Electrochemical Society; 2010; Vol. 157, no. 10; str. C295-C301; Impact Factor: 2.420; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.159; A": 1; A': 1; WoS: HQ, QG; Avtorji / Authors: Finšgar Matjaž, Peljhan Sebastijan, Kokalj Anton, Kovač Janez, Milošev Ingrid	
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek	
4.	COBISS ID	25209639	Vir: COBISS.SI
Naslov	SLO	Študij interakcije azolnih korozijskih inhibitorjev s površinama Cu(111) in Al(111) na podlagi teorije gostotnega funkcionala	
	ANG	DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces	
Opis	SLO	Azoli in njihovi derivati se pogosto uporabljajo kot inhibitorji korozije za baker, zato smo proučili adsorpcijo štirih azolnih molekul – imidazol, triazol, tetrazol in pentazol – na površinah Cu(111) in Al(111). Namen je bil ugotoviti, kako večanje števila dušikovih atomov v molekuli vpliva na adsorpcijske lastnosti molekule. Ugotovili smo, da se te molekule šibko vežejo na obe površini pravokotno preko dušikovega atoma. Vež molekula-površina je posledica hibridizacije med molekulskimi sigma-orbitalami in stanji kovine, pomemben delež k vezavni energiji pa prispevajo tudi elektrostatske dipolne interakcije. Z večanjem števila dušikovih atomov v azolnem obroču se povečuje molekulska elektronegativnost in kemijska trdota, kar razloži, zakaj se jakost adsorpcijske vezi zmanjšuje v smeri imidazol > triazol > tetrazol > pentazol.	
	ANG	Azoles and their derivatives are among the often used organic corrosion inhibitors for copper. For this reason, the adsorption of four azole molecules – imidazole, triazole, tetrazole, and pentazole – on Cu(111) and Al(111) surfaces has been studied and characterized using density functional theory calculations. We find that the molecules weakly adsorb in an upright geometry through nitrogen atom(s). Molecular electronic structure is only weakly perturbed upon adsorption and the molecule-surface interaction involves the hybridization between molecular sigma-orbitals and metal states, yet the main contribution to bonding comes from the electrostatic dipole interactions due to a large dipole moment of azole molecules. With increasing the number of nitrogen atoms in azole ring the molecular electronegativity and chemical hardness linearly increase. The harder the molecule the more difficult the hybridization with metal states, which can explain why with the increasing number of nitrogen atoms in azole ring the molecule-surface bond strength decreases thus following the imidazole > triazole > tetrazole > pentazole trend.	



	Objavljeno v	American Chemical Society; The journal of physical chemistry C; 2011; Vol. 115, no. 49; str. 24189-24197; Impact Factor: 4.805; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.27; A': 1; WoS: EI, NS, PM; Avtorji / Authors: Kovačević Nataša, Kokalj Anton	
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek	
5.	COBISS ID	26434855	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Formacija in struktura zaščitnega molekulskega sloja imidazola na površini železa
		ANG	Formation and structure of inhibitive molecular film of imidazole on iron surface
	Opis	SLO	Na podlagi kvantno-kemijskega modeliranja v okviru teorije gostotnega funkcionala smo preučili adsorpcijo imidazola kot inhibitorja korozije na površini železa Fe(100). Obravnavali smo adsorpcijo molekul v protonirani, nevtralni in deprotonirani obliki. Proučili smo tudi možnost polimerizacije adsorbiranih molekul na površini in številne potencialne medmolekulske strukture. Pokazali smo, da se imidazol v protonirani obliki veže na površino močneje kot nevtralna oblika, a je kljub temu nagnjen k deprotonaciji, ki vodi do nevtralne oblike. Slednja pa nadalje deprotonira (dehidrogenira) in sicer z razcepom vezi C2-H. Izmed številnih identificiranih struktur se, kot najstabilnejše pokažejo strukture, ki so sestavljene iz močno adsorbiranih in gosto zloženih C2-dehidrogeniranih molekul imidazola. Tak molekularni sloj lahko deluje kot izredno tanek in kompakten zaščitni film, ki ščiti površino pred korozijo. Pokazali smo tudi, da je polimerizacija molekul imidazola na površini malo verjetna.
		ANG	In this paper the adsorption of imidazole corrosion inhibitor on clean Fe (100) was addressed by detailed density-functional-theory calculations. The adsorption of molecules in their protonated, neutral, and deprotonated forms was considered. The polymerization of adsorbed imidazole molecules on the surface was also considered and many potential intermolecular structures were evaluated. It is shown that even though the imidazole in protonated form binds stronger to the surface than the neutral form, it is prone to deprotonation (dehydrogenation) resulting in neutral form, which further dehydrogenates due to the breaking of the C2-H bond. Thermodynamically the stablest identified structures thus consist of strongly bound and densely packed C2 dehydrogenated imidazole molecules, which may act as a thin protective film. On the other hand, the polymerization of imidazole molecules upon adsorption has been found improbable.
	Objavljeno v	Pergamon Press.; Corrosion science; 2013; Vol. 68; str. 195-203; Impact Factor: 3.734; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 0.755; A'': 1; A': 1; WoS: PM, PZ; Avtorji / Authors: Kokalj Anton	
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek	

### 8. Najpomembnejši družbeno-ekonomski rezultati projektne skupine<sup>7</sup>

	Družbeno-ekonomski dosežek		
1.	COBISS ID	25020711	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Molekularno modeliranje azolnih inhibitorjev korozije
		ANG	Computational approach towards explaining the corrosion inhibition mechanism of benzotriazole and other azole type inhibitors
		Gre za tri predavanja na pomembni mednarodni konferenci EUROCORN-2011 v Stockholmu (Švedska) z naslovom: 1. "Computational approach towards explaining the corrosion inhibition mechanism of benzotriazole on	

	Opis	<p>copper" (COBISS.SI-ID 25020711), 2. "Chemistry of the interaction between azole corrosion inhibitors and metal surfaces" (COBISS.SI-ID 25020967) in 3. "Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance" (COBISS.SI-ID 25021223), kjer smo predstavili naš teoretični pristop pri razlagi inhibicije korozije kovin z organskimi inhibitorji korozije. Pravzaprav gre za kombiniran teoretično-eksperimentalen pristop, kjer smo uporabili elektrokemijske in površinsko analize eksperimentalne tehnike ter obsežne simulacije na podlagi teorije gostotnega funkcionala. Namen je bil pridobiti globlji vpogled v inhibicijski mehanizem na atomskem nivoju. V tem okviru smo proučili tri korozijske inhibitorje za baker, in sicer: benzotriazol (BTAH), 3-amino-1,2,4-triazol (ATA) in 1-hidroksi-benzotriazol (BTAOH); uspeli smo določiti tiste fizikalno-kemijske dejavnike, ki najbolj prispevajo k odlični inhibicijski učinkovitosti inhibitorja BTAH. To smo pripisali sposobnosti BTAH, da tvori zelo močne kemijske vezi N-Cu v deprotonirani obliki in da ima najbolj izraženo tendenco (izmed preučevanih inhibitorjev) po tvorbi med-molekulskih skupkov, npr. [BTA-Cu]<sub>n</sub> polimernih kompleksov. Slednje pa še dodatno pripomore k stabilnosti zaščitne plasti inhibitorja na površini. V drugem predavanju smo pokazali, kako inhibitorji korozije azolnega tipa interagirajo s površinami različnih tipov kovin (narava kemijske vezi med inhibitorjem in kovino je namreč zelo odvisna od tipa kovine), medtem ko smo v tretjem predavanju pokazali na nekatere pomanjkljivosti in nedoslednosti pri "tradicionalni" teoretični obravnavi inhibitorjev korozije na podlagi kvantno-kemijskih izračunov.</p>
	SLO	<p>Three lectures were given at the important international conference EUROCORR-2011 in Stockholm (Sweden), i.e.: (1) "Computational approaches towards explaining the corrosion inhibition mechanism of benzotriazole on copper" (COBISS.SI-ID 25020711), (2) "Chemistry of the interaction between azole corrosion inhibitors and metal surfaces" (COBISS.SI-ID 25020967), and (3) "Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance" (COBISS.SI-ID 25021223). The scope of these lectures was to present our theoretical approach aimed at understanding corrosion inhibition of metals with organic corrosion inhibitors. In fact, it is a combined theoretical and experimental approach, where we used electrochemical and surface analytical techniques and extensive quantum-mechanical simulations based on density functional theory. The purpose is to gain a deeper insight into the inhibitory mechanism at the atomic level. In this context, we investigated three corrosion inhibitors for copper, namely: benzotriazol (BTAH), 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) and 1-hydroxy-benzotriazol (BTAOH). We were able to determine the physico-chemical factors that contribute the most to the excellent inhibition efficiency of BTAH inhibitor. Its superior inhibition characteristics were attributed to the ability to form a strong N-Cu chemical bonds in its deprotonated form. BTAH also displays the most pronounced tendency to form intermolecular aggregates, such as, [BTA-Cu]<sub>n</sub> polymeric complex, which further contributes to the stability of the protective layer on the surface. In the second lecture we showed how azole-type corrosion inhibitors interact with different types of metal surfaces (the nature of inhibitor-metal chemical bonds is very sensitive to the type of metal), while in the third lecture we underlined some weaknesses and inconsistencies in the "traditional" theoretical treatment of corrosion inhibitors on the basis of quantum-chemical calculations.</p>
	Šifra	B.03 Referat na mednarodni znanstveni konferenci
	Objavljeno v	[S. l.: s. n.]; Developing solutions for the global challenge : book of abstracts : EUROCORR 2011, The European Corrosion Congress, 4-8 September 2011, Stockholm, Sweden, Str. 122,123,414; Avtorji / Authors: Peljhan Sebastijan, Kokalj Anton, Finšgar Matjaž, Milošev Ingrid, Kovačević

		Nataša
	Tipologija	1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci
2.	COBISS ID	5013786 Vir: COBISS.SI
	Naslov	<i>SLO</i> Glasovi svetov -- intervju ob prejemu Preglove nagrade 2012
		<i>ANG</i> Voices of worlds -- an interview upon receipt of Pregl Award 2012
	Opis	<i>SLO</i> Nosilec projekta dr. Anton Kokalj je leta 2012 prejel Preglovo nagrado za izjemne dosežke na področju kemije in sorodnih ved. Gre za izjemne dosežke na področju fizikalne kemije, ki so usmerjeni v teoretični študij fizikalno-kemijskih procesov na površinah kovin prehoda in v razvoj programske opreme za grafični prikaz kristalnih in molekularskih struktur ter analizo rezultatov molekularskih simulacij. Njegove osnovne raziskave se tesno navezujejo na tehnološko pomembne procese s področij inhibicije korozije in heterogene katalize, ter so kot take zelo pomembne za kasnejše industrijske aplikacije.
		<i>ANG</i> The project leader, dr. Anton Kokalj, was awarded the Pregl Award for important scientific achievements in the field of chemistry and related sciences in 2012. He received the award for important scientific achievements in the field of physical chemistry that are associated with theoretical studies of physico-chemical processes on the surfaces of transition metals and the development of software for graphical display of crystal- and molecular-structures and for the analysis of results of molecular simulations. His basic research is closely related to important technological processes in the fields corrosion inhibition and heterogeneous catalysis and are as such very important for future industrial applications.
	Šifra	E.01 Domače nagrade
	Objavljeno v	Radio Slovenija; 2012; Avtorji / Authors: Dominko Robert, Kokalj Anton
	Tipologija	3.11 Radijski ali TV dogodek
3.	COBISS ID	26105127 Vir: COBISS.SI
	Naslov	<i>SLO</i> Adsorpcija triazola, benzotriazola in naftotriazola kot inhibitorjev korozije na bakru
		<i>ANG</i> Adsorption of triazole, benzotriazole, and naphthotriazole on copper
	Opis	<i>SLO</i> Gre za dve predavanji na pomembni konferenci EUROCORR-2012 v Istanbulu (Turčija) z naslovoma: 1. "Adsorption of triazole, benzotriazole, and naphthotriazole on copper" (COBISS.SI-ID 26105127) in 2. "Does benzotriazole deprotonate on copper surfaces?" (COBISS.SI-ID 26105383), kjer smo predstavili svoje najnovejše raziskave. V prvem predavanju smo na podlagi rezultatov molekularskega modeliranja in elektrokemijskih eksperimentov analizirali—v konkretnem primeru azolnih inhibitorjev korozije za baker—povezavo med adsorpcijskimi lastnostmi azolnih molekul in njihovo učinkovitostjo inhibicije. Pokazali smo, da se v primeru triazola, benzotriazola in naftotriazola tako adsorpcijske lastnosti, kot tudi učinkovitost inhibicije korozije izboljšuje z večanjem velikosti molekul. Podobno povezava med jakostjo adsorpcije in učinkovitostjo inhibicije smo pokazali tudi v primeru inhibitorjev imidazola, triazola in tetrazola. V drugem predavanju smo pokazali, da so triazoli (benzotriazoli) in tetrazoli aktivni proti koroziji v deprotonirani molekularski obliki, medtem so imidazoli aktivni v nevtralni obliki.
		We presented two lectures at the important international conference EUROCORR-2012 in Istanbul (Turkey), i.e, (1) "Adsorption of triazole, benzotriazole, and naphthotriazole on copper" (COBISS.SI-ID 26105127) and (2) "Does benzotriazole deprotonate on copper surfaces?" (COBISS.SI-ID 26105383), where we presented our latest research. The first lecture was based on the results of molecular modeling and electrochemical experiments, where we analyzed the relation between the adsorption

		<p>properties of azole molecules and their corrosion inhibition efficiency for copper. In the case of triazole, benzotriazole and naphthotriazole, we showed that both adsorption properties and corrosion inhibition efficiencies improve with increasing size of the inhibitor molecules. Similarly, the relation between the strength of adsorption bonding and inhibition efficiency was established also in the case of imidazole, triazole, and tetrazole corrosion inhibitors. In the second lecture, we showed that triazoles (benzotriazoles) and tetrazoles are active against corrosion of copper in their deprotonated molecular forms, while imidazole is active in the neutral form.</p>	
Šifra	B.03	Referat na mednarodni znanstveni konferenci	
Objavljeno v	[S. l.: s. n.]; Safer world through better corrosion control : book of abstracts : EUROCORR 2012, The European Corrosion Congress, 9-13 September 2012, Istanbul, Turkey, Str. 97, 98; Avtorji / Authors: Kovačević Nataša, Kokalj Anton, Peljhan Sebastijan, Finšgar Matjaž, Lesar Antonija, Milošev Ingrid		
Tipologija	1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci		
4.	COBISS ID	26583847	Vir: COBISS.SI
Naslov	SLO	Molekularno modeliranje inhibitorjev korozije: razumevanje njihove interakcije s površinami kovin	
	ANG	Molecular modeling of corrosion inhibitors: understanding their interaction with metal surfaces	
Opis	SLO	<p>Na podlagi odmevnih znanstvenih publikacij in konferenčnih predavanj članov projektne skupine na konferencah EUROCORR-2011 in EUROCORR-2012 je bil nosilec projekta, dr. Anton Kokalj, povabljen s strani avstralskega inštituta CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), divizija »Materials Science and Engineering«, na dvotedenski strokovni obisk. Kontakt med člani projektne skupine in raziskovalci z inštituta CSIRO je bil prvič vzpostavljen na konferenci EUROCORR-2011. Dr. Kokalj je obiskal skupino pod vodstvom prof. dr. Ivan Cole-ja, ki se ukvarja z modeliranjem korozije in njene inhibicije, kjer opišejo in povežejo med seboj več velikostnih razredov (angl. multiscale-modeling). Njihova metodologija omogoča opis velikostnih razredov od kilometra do mikrometra, zdaj pa nameravajo model razširiti navzdol do nanometra. Zato so dr. Kokalja, kot eksperta za molekularno modeliranje, povabili na obisk, da se preučijo možnosti sodelovanja. Dogovorili so se, da v bližnji prihodnosti sodelovanje formalizirajo v obliki skupne prijave na mednarodni projekt. Med obiskom je dr. Kokalj podal dve predavanji, in sicer, v Melbourne-u z naslovom: »Molecular simulations of corrosion inhibitors: are they of any use?« (COBISS.SI-ID 26583591) in v Sydney-u predavanje z naslovom: »Molecular modeling of corrosion inhibitors: understanding their interaction with metal surfaces« (COBISS.SI-ID 26583847).</p>	
	ANG	<p>The project leader, dr. Anton Kokalj, was invited by the CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Materials Science and Engineering Division) to a two-week professional visit. The invitation was due to the high-profile scientific publications and conference lectures of the project team members at EUROCORR-2011 and EUROCORR-2012 conferences that resulted from the current research project. The project team members first met the CSIRO scientists on these two conferences. Dr. Kokalj visited a group led by prof. dr. Ivan Cole, which is active in the field of multiscale modeling of corrosion and its inhibition. Their models are able to bridge many orders of magnitude, from kilometers to micrometers, and now they intend to extend the model down to the nanometer scale. Dr. Kokalj was therefore invited, as an expert on molecular modeling, to visit CSIRO and explore opportunities for</p>	

		collaboration. The expressed intention is that in the near future the cooperation is formalized in the form of a joint application to the international project. During the visit, dr. Kokalj delivered two lectures entitled: (1) "Molecular simulations of corrosion inhibitors: are they of any use?" (COBISS.SI-ID 26583591) and (2) "Molecular modeling of corrosion inhibitors: understanding their interaction with metal surfaces" (COBISS.SI-ID 26583847).
Šifra	B.05	Gostujoči profesor na inštitutu/univerzi
Objavljeno v	CSIRO Materials Science and Engineering; 2013; Avtorji / Authors: Kokalj Anton	
Tipologija	3.14	Predavanje na tuji univerzi

## 9. Drugi pomembni rezultati projektne skupine<sup>8</sup>

<p>1. COBISS.SI-ID: 26456615 Naslov dosežka: Intervju objavljen v reviji "International Innovation" (<a href="http://www.research-europe.com/index.php/international-innovation/">http://www.research-europe.com/index.php/international-innovation/</a>)</p> <p>Opis dosežka: V letu 2012 je avgustovska številka revije "International Innovation" objavila intervjuje z nekaterimi slovenskimi raziskovalci, med katerimi je bil tudi nosilec projektne skupine dr. Anton Kokalj.</p> <p>V intervjuju je dr. Kokalj opisal dotični projekt (J1-2240) in poudaril, da je treba bolje razumeti, kako inhibitorji korozije delujejo na molekularnem nivoju ter tako izluščiti tista temeljna načela, ki v največji meri določajo njihovo inhibicijsko učinkovitost. Dolgoročni cilj je razvoj napovednih modelov za načrtovanje novih inhibitorjev korozije s potencialno superiornimi inhibicijskimi lastnostmi.</p> <p>Objavljeno v: Research Media; International innovation; 2012; str. 103-105; Avtorji / Authors: Kokalj Anton Tipologija: 1.22 Intervju</p> <p>2. Naslov dosežka: mentorstvo doktorandom</p> <p>Opis: Na problematiki projekta so sodelovali trije mladi raziskovalci in sicer dr. Matjaž Finšgar, ki je doktoriral decembra 2010 pod mentorstvom prof. dr. Ingrid Milošev ter dr. Sebastijan Peljhan (doktoriral marca 2012) in Nataša Kovačević pod mentorstvom dr. Antona Kokalja. Matjaž Finšgar je raziskoval mehanizme korozije in korozijske zaščite bakra v kloridnem mediju z različnimi organskimi inhibitorji. Sebastijan Peljhan in Nataša Kovačević sta z uporabo kvantnokemijskega modeliranja na podlagi teorije gostotnega funkcionala proučevala interakcijo organskih molekul inhibitorjev s površinami kovin. Nataša Kovačević bo svojo doktorsko disertacijo predvidoma zagovarjala v maju 2013.</p> <p>Šifra: D.09 Mentorstvo doktorandom</p>
---

## 10. Pomen raziskovalnih rezultatov projektne skupine<sup>9</sup>

### 10.1. Pomen za razvoj znanosti<sup>10</sup>

SLO

Nova znanja in koncepti, ki smo jih pridobili tekom izvajanja raziskovalnega projekta, nedvomno predstavljajo pomemben napredek pri razumevanju delovanja organskih inhibitorjev korozije na molekularni ravni. Pokazali smo na pomanjkljivosti in nedoslednosti tradicionalnega koncepta neposrednega povezovanja elektronskih molekulskih lastnosti organskih inhibitorjev z

njihovo učinkovitostjo inhibicije korozije, tj., da v splošnem ni mogoče vzpostaviti take neposredne povezave. Za uspešno razumevanje inhibicije korozije je zato potrebna rigorozna obravnava interakcije med gradniki korozijskega sistema, vključno z ustreznim opisom interakcije med molekulo inhibitorja in površino na fazni meji trdno/tekoče, kajti korozija običajno poteka na tej fazni meji. Razvili smo metodo, ki problem obravnava redukcionistično, tj. gre za opis z ustreznim termodinamskim Born-Haberjevim ciklom, kjer proces »razstavimo« na več elementarnih stopenj, ki so izbrane tako, da lahko posamezne prispevke čimbolj verodostojno izračunamo. Razklop na elementarne stopnje tudi omogoča boljše razumevanje celotnega problema.

V nasprotju z intuitivno domnevo smo pokazali, da se v nekaterih primerih nevtralne molekule azolnih inhibitorjev na površino bakra adsorbirajo zelo šibko. To je precej presenetljivo, kajti posledično je mogoče sklepati, da bodo agresivne korozivne zvrsti zlahka izpodrinile inhibitor iz površine. Kako lahko potem takšne molekule delujejo proti koroziji? Ugotovili smo, da se molekule inhibitorjev korozije lahko kemično nekoliko spremenijo, tj. nekatere molekulske kemijske vezi razpadejo in se tvorijo nove. Te transformirane oblike se nato na površino vežejo precej močnejše. Pokazali smo, da so v nekaterih primerih te modificirane oblike dejanske zvrsti, ki so aktivne pri inhibiciji korozije. Primer korozijskih inhibitorjev, za katere smo pokazali, da so aktivni proti koroziji v »spremenjeni« obliki, so triazoli in tetrazoli. Po drugi strani pa je obnašanje imidazolov drugačno. Naši izsledki pokažejo, da so proti koroziji bakra molekule aktivne v nevtralni, tj. »nespremenjeni« obliki, medtem ko je proti koroziji železa imidazol aktiven v dehidrogenirani obliki, saj adsorpciji molekule sledi dehidrogenacija, kjer pride do cepitve vezi C-H. To je nepričakovano, kajti na podlagi kemijske intuicije bi namreč pričakovali cepitev vezi N-H (tj. odcep »kislega« vodika). Naši izsledki zato pokažejo, da je »površinska« kemija preučevanih inhibitorjev zelo pestra, saj se lahko te molekule na površino vežejo na veliko različnih načinov. Stabilnost različnih oblik je odvisna od podrobnosti, kar je prednost teh molekul: v različnih razmerah se bodo molekule vezale na različne načine in zavzele eno od številnih možnih oblik in tako vzdržale različne situacije. Na ta način smo torej bistveno prispevali k razumevanju interakcij inhibitorjev korozije s površinami kovin. Študije, ki smo jih izvedli tekom izvajanja raziskovalnega projekta, predstavljajo nov in original pristop k obravnavi inhibicije korozije na molekularni ravni.

Pričakujemo, da bodo imele raziskave, ki smo jih izvedli v okviru projekta, bistven vpliv pri razvoju učinkovitega načrtovanja novih korozijskih inhibitorjev s superiornimi karakteristikami. Poudariti je treba, da ima vsaka, celo najmanjša, izboljšava zaščite kovin pred korozijo velik ekonomski vpliv, saj je problem korozije povezan z mnogimi tehnološkimi področji; gre torej za problem velike dimenzije. Učinkoviti inhibitorji korozije so bili tradicionalno izbrani na podlagi empiričnega eksperimentalnega testiranja večjega nabora spojin. V nasprotju z izkustvenim pristopom poizkusa in napake bi racionalnejše načrtovanje novih inhibitorjev z odličnimi inhibicijskimi lastnostmi pomenilo pomemben dosežek na področju zaščite pred korozijo. Pričakujemo, da bodo znanja in koncepti, ki smo jih pridobili tekom izvajanja projekta, pomembno vplivali na nadaljnji razvoj novih in izboljšanih inhibitorjev korozije.

ANG

New knowledge and concepts that emerged during the implementation of the research project, undoubtedly represent a significant advance in the understanding of how organic corrosion inhibitors act against corrosion at the molecular level. We have underlined some shortcomings and inconsistencies of the traditional concept of direct correlation between molecular electronic properties of organic inhibitors and their corrosion inhibition efficiency. This emphasizes the importance of a rigorous modeling of interactions between the components of the corrosion system in corrosion inhibition studies, including adequate description of the interaction between the inhibitor molecule and the surface at solid/liquid interface, because corrosion usually takes place at this phase boundary. We have developed a method that deals with this issue by means of an appropriate thermodynamic Born-Haber cycle, where the process is described by several elementary steps, which are selected so that each step can be adequately calculated/modeled. Such decomposition into elementary steps also allows a better understanding of the whole problem.

We have shown that in some cases the bonding of intact azole type corrosion inhibitor molecules to metal surfaces is rather weak, which is a very unexpected and surprising result, because if the bonding is weak then aggressive corrosive species would easily replace them

from the surface. How can such molecules act against corrosion? What happens is that upon adsorption the corrosion inhibitor molecules may undergo some chemical modification, that is, some molecular bonds are broken and new ones are formed. These derived forms then bond considerably stronger to the surface and in several cases they are the actual species effective for inhibiting the corrosion. Triazoles and tetrazoles are examples, for which we showed to be active against corrosion in such "modified" form. On the other hand, the behavior of imidazole is different. Our results show that it is active against corrosion of copper in its neutral molecular form, whereas on iron it is active in the dehydrogenated form, namely, molecular adsorption is followed by dehydrogenation, where the C-H bond is cleaved. This is rather surprising, because on the basis of chemical intuition we would expect the cleavage of the N-H bond (i.e., detachment of acid hydrogen). Our findings therefore show that the surface chemistry of azole type corrosion inhibitors is very versatile, because these molecules can bind to the surface in many different ways. It all depends on the details and this is a strength of these molecules: in different conditions, they will adopt one of many possible forms and sustain various situations. On this basis we may conclude that we have significantly contributed to the understanding of the interaction between corrosion inhibitors and surfaces of metals. The implementation of the research project therefore represents a new and original approach to the study of corrosion inhibition at the molecular level.

We reasonably believe that the research carried out within this project will prove very useful in the development of predictive models for screening and designing new corrosion inhibitors with superior characteristics. It should be noted that any, even the smallest improvement of corrosion protection of metals would have large economic impact, since corrosion is associated with many technological areas; the corrosion is therefore a problem of major proportions. Effective corrosion inhibitors have been traditionally selected on the basis of empirical experimental testing of a large set of compounds. In contrast to such "trial and error" approach, a rational design of new corrosion inhibitors with superior inhibition properties would represent a breakthrough in the field of corrosion protection. We therefore expect that our established approach will have a significant influence on the further development of new and improved corrosion inhibitors.

## 10.2. Pomen za razvoj Slovenije<sup>11</sup>

SLO

Naš originalni pristop, ki smo ga razvili tekom izvajanja raziskovalnega projekta, prispeva k ugledu Laboratorija za fizikalno kemijo na Odseku za fizikalno in organsko kemijo na Institutu „Jožef Stefan“ in k znanstveni prepoznavnosti Slovenije. Izvirnost pristopa in prepoznavnost našega laboratorija se še posebej odražata v velikem odzivu v mednarodni strokovni literaturi v tako kratkem času, saj imajo nekateri članki objavljeni v sklopu projekta po deset ali več citatov. Nekateri člani projektne skupine spadajo med najbolj citirane kemike v Sloveniji (dr. Kokalj ima preko 3000 citatov, prof. dr. Milošev pa preko 2000). Velik odziv je bil dosežen tudi na mednarodnih znanstvenih konferencah, kar lahko sodimo po dobro obiskanih predavanjih in številnih vprašanjih, ki so sledila.

V raziskave projekta so bili vključeni tudi trije mladi raziskovalci v okviru njihovih doktorskih disertacij (glej točko-9). Projekt je zato prispeval k njihovemu učnemu in profesionalnemu usposabljanju. V kolikor bi se koncepti, ki smo jih razvili v okviru tega projekta, izkazali za uporabne pri načrtovanju novih, izboljšanih inhibitorjev, bo to imelo tudi gospodarski pomen, saj ima vsaka še tako majhna izboljšava pri korozijski zaščiti kovin velik ekonomski učinek. Slednje je lahko v interesu tudi za nekatera kemijska industrijska podjetja v Sloveniji.

ANG

Our original approach, which has been developed during the implementation of the research project, contributes to the reputation of the Laboratory of Physical Chemistry at the Department of Physical and Organic Chemistry at the "Jozef Stefan" Institute and to the scientific recognition of Slovenia. Originality of our approach and recognition of our laboratory is particularly reflected by response in the international literature, because some pertinent published articles received more than ten citations in such a short time. Some members of the project team are among the most cited chemists in Slovenia (dr. Kokalj has over 3000 citations and prof. dr. Milošev over 2000). A large response was also achieved at international scientific

conferences, as judged on the basis of well attended lectures and a number of questions that followed.

Three young researchers were also involved in this project within their doctoral dissertations (see issue-9). The project has therefore contributed to their learning and professional training. If the concepts that were developed within the project realization, turn to be useful for the design of new high-performance corrosion inhibitors, this will have a large economic importance, because any improvement in corrosion protection of metals has large economic impact and significance. This can be also of interest for certain chemical industrial enterprises in Slovenia.

**11.Samo za aplikativne projekte in podoktorske projekte iz gospodarstva!  
Označite, katerega od navedenih ciljev ste si zastavili pri projektu, katere konkretne rezultate ste dosegli in v kakšni meri so doseženi rezultati uporabljeni**

Cilj		
<b>F.01</b>	<b>Pridobitev novih praktičnih znanj, informacij in veščin</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.02</b>	<b>Pridobitev novih znanstvenih spoznanj</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.03</b>	<b>Večja usposobljenost raziskovalno-razvojnega osebja</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.04</b>	<b>Dvig tehnološke ravni</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.05</b>	<b>Sposobnost za začetek novega tehnološkega razvoja</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.06</b>	<b>Razvoj novega izdelka</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.07</b>	<b>Izboljšanje obstoječega izdelka</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE



	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.08</b>	<b>Razvoj in izdelava prototipa</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.09</b>	<b>Razvoj novega tehnološkega procesa oz. tehnologije</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.10</b>	<b>Izboljšanje obstoječega tehnološkega procesa oz. tehnologije</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.11</b>	<b>Razvoj nove storitve</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.12</b>	<b>Izboljšanje obstoječe storitve</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.13</b>	<b>Razvoj novih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.14</b>	<b>Izboljšanje obstoječih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.15</b>	<b>Razvoj novega informacijskega sistema/podatkovnih baz</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>

<b>F.16</b>	<b>Izboljšanje obstoječega informacijskega sistema/podatkovnih baz</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.17</b>	<b>Prenos obstoječih tehnologij, znanj, metod in postopkov v prakso</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.18</b>	<b>Posredovanje novih znanj neposrednim uporabnikom (seminarji, forumi, konference)</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.19</b>	<b>Znanje, ki vodi k ustanovitvi novega podjetja ("spin off")</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.20</b>	<b>Ustanovitev novega podjetja ("spin off")</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.21</b>	<b>Razvoj novih zdravstvenih/diagnostičnih metod/postopkov</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.22</b>	<b>Izboljšanje obstoječih zdravstvenih/diagnostičnih metod/postopkov</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.23</b>	<b>Razvoj novih sistemskih, normativnih, programskih in metodoloških rešitev</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.24</b>	<b>Izboljšanje obstoječih sistemskih, normativnih, programskih in metodoloških rešitev</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE

	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.25 Razvoj novih organizacijskih in upravljavskih rešitev</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.26 Izboljšanje obstoječih organizacijskih in upravljavskih rešitev</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.27 Prispevek k ohranjanju/varovanje naravne in kulturne dediščine</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.28 Priprava/organizacija razstave</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.29 Prispevek k razvoju nacionalne kulturne identitete</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.30 Strokovna ocena stanja</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.31 Razvoj standardov</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.32 Mednarodni patent</b>		
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.33 Patent v Sloveniji</b>		

	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.34</b>	<b>Svetovalna dejavnost</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>
<b>F.35</b>	<b>Drugo</b>	
	Zastavljen cilj	<input type="radio"/> DA <input type="radio"/> NE
	Rezultat	<input type="text"/>
	Uporaba rezultatov	<input type="text"/>

**Komentar**


**12.Samo za aplikativne projekte in podoktorske projekte iz gospodarstva!**  
**Označite potencialne vplive oziroma učinke vaših rezultatov na navedena področja**

	Vpliv	Ni vpliva	Majhen vpliv	Srednji vpliv	Velik vpliv	
<b>G.01</b>	<b>Razvoj visokošolskega izobraževanja</b>					
G.01.01.	Razvoj dodiplomskega izobraževanja	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.01.02.	Razvoj podiplomskega izobraževanja	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.01.03.	Drugo: <input type="text"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.02</b>	<b>Gospodarski razvoj</b>					
G.02.01	Razširitev ponudbe novih izdelkov/storitev na trgu	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.02.	Širitev obstoječih trgov	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.03.	Znižanje stroškov proizvodnje	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.04.	Zmanjšanje porabe materialov in energije	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.05.	Razširitev področja dejavnosti	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.06.	Večja konkurenčna sposobnost	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.07.	Večji delež izvoza	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.08.	Povečanje dobička	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.09.	Nova delovna mesta	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.10.	Dvig izobrazbene strukture zaposlenih	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.11.	Nov investicijski zagon	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.02.12.	Drugo: <input type="text"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.03</b>	<b>Tehnološki razvoj</b>					
G.03.01.	Tehnološka razširitev/posodobitev					

	dejavnosti	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.03.02.	Tehnološko prestrukturiranje dejavnosti	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.03.03.	Uvajanje novih tehnologij	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.03.04.	Drugo:	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.04</b>	<b>Družbeni razvoj</b>					
G.04.01.	Dvig kvalitete življenja	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.04.02.	Izboljšanje vodenja in upravljanja	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.04.03.	Izboljšanje delovanja administracije in javne uprave	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.04.04.	Razvoj socialnih dejavnosti	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.04.05.	Razvoj civilne družbe	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.04.06.	Drugo:	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.05.</b>	<b>Ohranjanje in razvoj nacionalne naravne in kulturne dediščine in identitete</b>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.06.</b>	<b>Varovanje okolja in trajnostni razvoj</b>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.07</b>	<b>Razvoj družbene infrastrukture</b>					
G.07.01.	Informacijsko-komunikacijska infrastruktura	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.07.02.	Prometna infrastruktura	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.07.03.	Energetska infrastruktura	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
G.07.04.	Drugo:	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.08.</b>	<b>Varovanje zdravja in razvoj zdravstvenega varstva</b>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
<b>G.09.</b>	<b>Drugo:</b>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	

**Komentar**

--

**13.Pomen raziskovanja za sofinancerje<sup>12</sup>**

	Sofinancer		
1.	Naziv		
	Naslov		
	Vrednost sofinanciranja za celotno obdobje trajanja projekta je znašala:		EUR
	Odstotek od utemeljenih stroškov projekta:		%
	Najpomembnejši rezultati raziskovanja za sofinancerja	Šifra	
	1.		
	2.		
3.			
4.			
5.			

Komentar	
Ocena	

#### 14. Izjemni dosežek v letu 2012<sup>13</sup>

##### 14.1. Izjemni znanstveni dosežek

KOVAČEVIĆ, Nataša, KOKALJ, Anton. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces. Mater. Chem. Phys. 2012, vol. 137, str. 331-339. COBISS ID: 26199591

S pomočjo molekulskega modeliranja smo pokazali, kako inhibitorji korozije azolnega tipa interagirajo s površinami različnih tipov kovin. Ugotovili smo, da je narava kemijske vezi med azolnim inhibitorjem in kovino odvisna od tipa kovine. Na kovinah prehoda, ki imajo nepopolno zasedena d-stanja, se molekule inhibitorjev močno vežejo bodisi vzporedno s površino ali pa pravokotno na površino. Pri vzporedni vezavi gre za izrazito hibridizacijo med molekulskim pi-sistemom in d-stanji kovine, pri pravokotni vezavi pa se molekule vežejo na površino z nenasičenimi dušikovimi atomi preko sigma-molekulskih orbital. Po drugi strani, pa se molekule inhibitorjev vežejo šibkeje na površine sp-kovin in kovin prehoda, ki imajo polno zasedena d-stanja, in to samo v pravokotni obliki.

##### 14.2. Izjemni družbeno-ekonomski dosežek

Intervju objavljen v reviji "International Innovation"  
(<http://www.research-europe.com/index.php/international-innovation/>)

V letu 2012 je avgustovska številka revije "International Innovation" objavila intervjuje z nekaterimi slovenskimi raziskovalci, med katerimi je bil tudi nosilec projektne skupine dr. Anton Kokalj.

V intervjuju je dr. Kokalj opisal dotični projekt (J1-2240) in poudaril, da je treba bolje razumeti, kako inhibitorji korozije delujejo na molekularnem nivoju ter tako izluščiti tista temeljna načela, ki v največji meri določajo njihovo učinkovitost inhibicije korozije. Dolgoročni cilj je razvoj napovednih modelov za načrtovanje novih inhibitorjev korozije s potencialno superiornimi inhibicijskimi lastnostmi.

Objavljeno v: Research Media; International innovation; 2012; str. 103-105; Avtorji / Authors: Kokalj Anton, COBISS.SI-ID: 26456615  
Tipologija: 1.22 Intervju

## C. IZJAVE

Podpisani izjavljam/o, da:

- so vsi podatki, ki jih navajamo v poročilu, resnični in točni
- se strinjamo z obdelavo podatkov v skladu z zakonodajo o varstvu osebnih podatkov za potrebe ocenjevanja ter obdelavo teh podatkov za evidence ARRS
- so vsi podatki v obrazcu v elektronski obliki identični podatkom v obrazcu v pisni obliki
- so z vsebino zaključnega poročila seznanjeni in se strinjajo vsi soizvajalci projekta

#### Podpisi:

*zastopnik oz. pooblaščen oseba  
raziskovalne organizacije:*

in

*vodja raziskovalnega projekta:*

Institut "Jožef Stefan"

Anton Kokalj

## ŽIG

Kraj in datum: 

Ljubljana	14.3.2013
-----------	-----------

### Oznaka prijave: ARRS-RPROJ-ZP-2013/200

<sup>1</sup> Opredelite raziskovalno področje po klasifikaciji FOS 2007 (Fields of Science). Prevaljna tabela med raziskovalnimi področji po klasifikaciji ARRS ter po klasifikaciji FOS 2007 (Fields of Science) s kategorijami WOS (Web of Science) kot podpodročji je dostopna na spletni strani agencije (<http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/sifranti/preslik-vpp-fos-wos.asp>). [Nazaj](#)

<sup>2</sup> Napišite povzetek raziskovalnega projekta (največ 3.000 znakov v slovenskem in angleškem jeziku) [Nazaj](#)

<sup>3</sup> Napišite kratko vsebinsko poročilo, kjer boste predstavili raziskovalno hipotezo in opis raziskovanja. Navedite ključne ugotovitve, znanstvena spoznanja, rezultate in učinke raziskovalnega projekta in njihovo uporabo ter sodelovanje s tujimi partnerji. Največ 12.000 znakov vključno s presledki (približno dve strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>4</sup> Realizacija raziskovalne hipoteze. Največ 3.000 znakov vključno s presledki (približno pol strani, velikost pisave 11) [Nazaj](#)

<sup>5</sup> V primeru bistvenih odstopanj in sprememb od predvidenega programa raziskovalnega projekta, kot je bil zapisan v predlogu raziskovalnega projekta oziroma v primeru sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine v zadnjem letu izvajanja projekta, napišite obrazložitev. V primeru, da sprememb ni bilo, to navedite. Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>6</sup> Navedite znanstvene dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta. Raziskovalni dosežek iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A'' ali A'. [Nazaj](#)

<sup>7</sup> Navedite družbeno-ekonomske dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta. Družbeno-ekonomski rezultat iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A'' ali A'.

Družbeno-ekonomski dosežek je po svoji strukturi drugačen kot znanstveni dosežek. Povzetek znanstvenega dosežka je praviloma povzetek bibliografske enote (članka, knjige), v kateri je dosežek objavljen.

Povzetek družbeno-ekonomskega dosežka praviloma ni povzetek bibliografske enote, ki ta dosežek dokumentira, ker je dosežek sklop več rezultatov raziskovanja, ki je lahko dokumentiran v različnih bibliografskih enotah. COBISS ID zato ni enoznačen, izjemoma pa ga lahko tudi ni (npr. prehod mlajših sodelavcev v gospodarstvo na pomembnih raziskovalnih nalogah, ali ustanovitev podjetja kot rezultat projekta ... - v obeh primerih ni COBISS ID). [Nazaj](#)

<sup>8</sup> Navedite rezultate raziskovalnega projekta iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) v primeru, da katerega od rezultatov ni mogoče navesti v točkah 7 in 8 (npr. ker se ga v sistemu COBISS ne vodi). Največ 2.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

<sup>9</sup> Pomen raziskovalnih rezultatov za razvoj znanosti in za razvoj Slovenije bo objavljen na spletni strani: <http://sicris.izum.si/> za posamezen projekt, ki je predmet poročanja [Nazaj](#)

<sup>10</sup> Največ 4.000 znakov, vključno s presledki [Nazaj](#)

<sup>11</sup> Največ 4.000 znakov, vključno s presledki [Nazaj](#)

<sup>12</sup> Rubrike izpolnite / prepisite skladno z obrazcem "izjava sofinancerja" <http://www.arrs.gov.si/sl/progproj/rproj/gradivo/>, ki ga mora izpolniti sofinancer. Podpisan obrazec "Izjava sofinancerja" pridobi in hrani nosilna raziskovalna organizacija – izvajalka projekta. [Nazaj](#)

<sup>13</sup> Navedite en izjemni znanstveni dosežek in/ali en izjemni družbeno-ekonomski dosežek raziskovalnega projekta v letu 2012 (največ 1000 znakov, vključno s presledki). Za dosežek pripravite diapozitiv, ki vsebuje sliko ali drugo slikovno gradivo v zvezi z izjemnim dosežkom (velikost pisave najmanj 16, približno pol strani) in opis izjemnega dosežka (velikost pisave 12, približno pol strani). Diapozitiv/-a priložite kot prilonko/-i k temu poročilu. Vzorec diapozitiva je objavljen na spletni strani ARRS <http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/>, predstavitev dosežkov za pretekla leta pa so objavljena na spletni strani <http://www.arrs.gov.si/sl/analize/dosez/>. [Nazaj](#)

Obrazec: ARRS-RPROJ-ZP/2013 v1.00  
D7-C8-90-95-41-82-3E-9B-BA-F7-A4-82-C0-01-A6-99-44-07-76-71

# KEMIJA

Področje: 1.04 Kemija / Naravoslovno-matematične vede

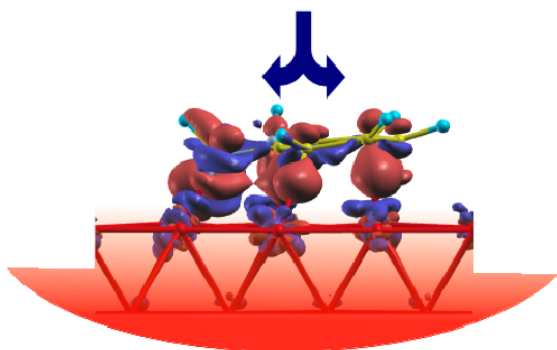
Dosežek 1: 1.01 Izvirni znanstveni članek,

Vir: KOVAČEVIĆ, Nataša, KOKALJ, Anton. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces. Mater. Chem. Phys. 2012, vol. 137, no. 1, str. 331-339.

## Interakcija med azolnim inhibitorjem korozije in površino kovine

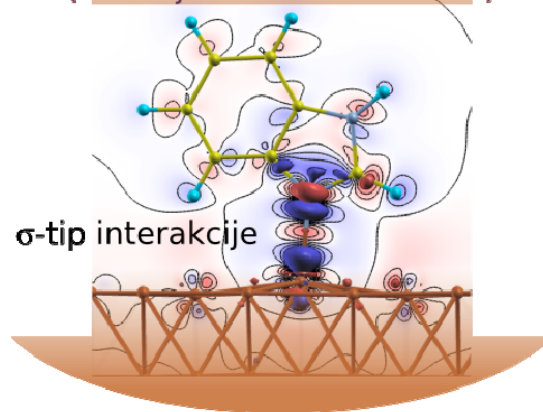
**bolj reaktivne kovine prehoda**  
(d-stanja niso v celoti zasedena)

interakcija preko  $\pi$ -sistema



**manj reaktivne kovine prehoda**  
(d-stanja v celoti zasedena)

$\sigma$ -tip interakcije



S pomočjo molekulskega modeliranja na podlagi teorije gostotnega funkcionala smo pokazali, kako inhibitorji korozije azolnega tipa interagirajo s površinami različnih tipov kovin. Kot reprezentativne modelne sisteme smo obravnavali benzimidazol in benzotriazol ter površine železa, aluminija in bakra. Ugotovili smo, da je narava kemijske vezi med azolnim inhibitorjem in kovino odvisna od tipa kovine. Na kovinah prehoda, ki imajo nepopolno zasedena d-stanja, se molekule inhibitorjev močno vežejo bodisi vzporedno s površino ali pa pravokotno na površino. Pri vzporedni vezavi gre za izrazito hibridizacijo med molekulskim  $\pi$ -sistemom in d-stanji kovine, pri pravokotni vezavi pa se molekule vežejo na površino z nenasičenimi dušikovimi atomi preko  $\sigma$ -molekulskih orbital. Po drugi strani, pa se molekule inhibitorjev vežejo šibkeje na površine sp-kovin in kovin prehoda, ki imajo polno zasedena d-stanja, in to samo v pravokotni obliki.



# KEMIJA

Področje: 1.04 Kemija / Naravoslovno-matematične vede

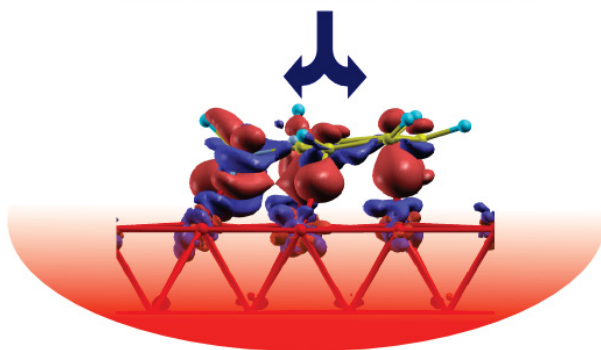
Dosežek 1: 1.01 Izvirni znanstveni članek,

Vir: KOVAČEVIĆ, Nataša, KOKALJ, Anton. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces. Mater. Chem. Phys. 2012, vol. 137, no. 1, str. 331-339.

## Interakcija med azolnim inhibitorjem korozije in površino kovine

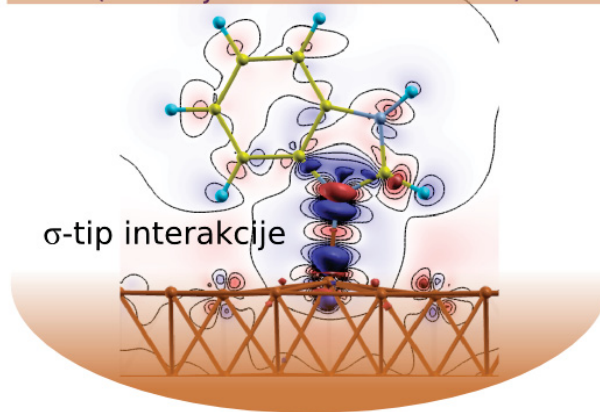
**bolj reaktivne kovine prehoda**  
(d-stanja niso v celoti zasedena)

interakcija preko  $\pi$ -sistema



**manj reaktivne kovine prehoda**  
(d-stanja v celoti zasedena)

$\sigma$ -tip interakcije



S pomočjo molekulskega modeliranja na podlagi teorije gostotnega funkcionala smo pokazali, kako inhibitorji korozije azolnega tipa interagirajo s površinami različnih tipov kovin. Kot reprezentativne modelne sisteme smo obravnavali benzimidazol in benzotriazol ter površine železa, aluminija in bakra. Ugotovili smo, da je narava kemijske vezi med azolnim inhibitorjem in kovino odvisna od tipa kovine. Na kovinah prehoda, ki imajo nepopolno zasedena d-stanja, se molekule inhibitorjev močno vežejo bodisi vzporedno s površino ali pa pravokotno na površino. Pri vzporedni vezavi gre za izrazito hibridizacijo med molekulskim  $\pi$ -sistemom in d-stanji kovine, pri pravokotni vezavi pa se molekule vežejo na površino z nenasičenimi dušikovimi atomi preko  $\sigma$ -molekulskih orbital. Po drugi strani, pa se molekule inhibitorjev vežejo šibkeje na površine sp-kovin in kovin prehoda, ki imajo polno zasedena d-stanja, in to samo v pravokotni obliki.

# KEMIJA

Področje: 1.04 Kemija / Naravoslovno-matematične vede

Dosežek 1.22 Intervju,

Vir: Research Media; International innovation; 2012; str. 103-105

(<http://www.research-europe.com/index.php/international-innovation/>)

## Metal protection

**Dr Anton Kokalj** describes a project merging electrochemistry and quantum chemistry in rigorously modelling the actions of corrosion inhibitors on metals at the molecular level, with the long-term aim of developing superior new inhibitors

**What initially attracted you to the study of corrosion inhibitors and protection of metals?**

The subject of corrosion inhibitors was introduced to me by colleagues, who are highly experienced. Several years ago, I was testing various corrosion inhibitors on an electrode in a very small area, and the rate of corrosion was traditionally low.

After some time, I found out that some new atoms were being used.

**Stopping the rot**

An investigation into the molecular structures of corrosion inhibitors at the **Jozef Stefan Institute** seeks to obtain deeper understanding of the mechanisms of inhibition of metal corrosion at the atomic level, and to break, through to rational design of new anti-corrosion compounds towards the protection of metals

that efficiently reduces the corrosion rate, but what happens at the atomic scale cannot be precisely stated. Many efficient corrosion inhibitors are heterocyclic organic compounds, and a deeper understanding of fundamental principles is needed. It now seems to be a better predictive model to screen for new inhibitors.

With the aim of understanding errors at an atomic scale, Kokalj and his colleagues have therefore undertaken detailed studies of the actions of a few widely used azole-type corrosion inhibitors that display outstanding inhibitor performance.

**ANALYSIS AND MODELLING**

Kokalj's team started by exploring quantum chemistry calculations in order to gain new understanding of how organic corrosion inhibitors work at the molecular level. His initial colleagues very soon realised that the models relying so they do on containing some specific properties of related inhibitor molecules with corrosion inhibition performance were incorrect. They had found that the bonding

They can model the reactions of aggressive corrosive species, such as chloride anions, and organic corrosion inhibitors in metal, dispersed and protected forms, with the surface of metals and their oxides, and they also modelled the intermolecular associations of the inhibitors themselves on surfaces. "It was the approach that enabled us to repeat our experimental observations and to pinpoint the principal factors that determined the success or failure of the inhibitors," says Kokalj.

To Kokalj, the benefits of using a computational modelling approach was invaluable, as it enabled extensive analysis of complex but sometimes tedious tasks for time-consuming experiments. "Corrosion inhibitors can exist in many forms including physisorption, chemisorption and intermolecular bonding. It is difficult to study all these forms in the laboratory, so we used computational modelling to study them all," says Kokalj.

**EXPERIMENTATION**

In one of their books, the team

displayed the largest affinity among the inhibitors to form intermolecular/organometallic aggregates, which provides an effective barrier against diffusion of aggressive species from solution to the support surface," notes Kokalj.

The team is now looking into whether a corrosion inhibitor that the computer simulations predict will adsorb more strongly to a surface of given metal is in actually more effective in practice in inhibiting corrosion. These experiments have so far indicated that this would be the case.

**THE WAY FORWARD**

The team is currently exploring some alternatives that use environmentally friendly components, including pig-die technologies in order to develop protective layers based on, for example, three organic molecules. "The new molecules are promising because they provide a range of protection for a whole variety of organic and hybrid coatings and offer the possibility of replacement of various inorganic and organic particles and inhibitors which stabilise surfaces of corrosion and protect them from further damage."

**INTELLIGENCE**

**THE RELATION BETWEEN THE MOLECULAR STRUCTURE OF INHIBITORS, THEIR SELF-ASSEMBLING ON THE SURFACE AND CORROSION PROTECTION OF METALS**

**OBJECTIVES**

To better understand how organic corrosion inhibitors – molecules that have the ability to inhibit the corrosion – adsorb to a surface at the molecular level and to describe the fundamental principles that govern their action on inhibition characteristics. A long-term goal is to develop more precise models for screening new inhibitors with potentially superior corrosion inhibition characteristics.

**KEY COLLABORATORS**

Professor Dr Ingrid Milošević, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia  
Dr Antonija Lauer, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia  
Professor Dr Vesna B. Milčević-Sanković, University of Belgrade, Serbia

**RAIN DING**

Slovenian Research Agency

**CONTACT**

Dr Anton Kokalj  
Project Lead  
Department of Physical and Organic Chemistry  
Jozef Stefan Institute  
Jovsteova 26, 1000 Ljubljana, Slovenia  
T: +386 1 477 3523  
E: anton.kokalj@ijs.si

V letu 2012 je avgustovska številka revije "International Innovation" objavila intervjuje z nekaterimi slovenskimi raziskovalci, med katerimi je bil tudi nosilec projektne skupine dr. Anton Kokalj.

V intervjuju je dr. Kokalj opisal dotični projekt (J1-2240) in poudaril, da je treba bolje razumeti, kako inhibitorji korozije delujejo na molekularnem nivoju ter tako izluščiti tista temeljna načela, ki v največji meri določajo njihovo učinkovitost inhibicije korozije. Dolgoročni cilj raziskav je razvoj napovednih modelov za načrtovanje novih inhibitorjev korozije s potencialno superiornimi inhibicijskimi lastnostmi.

# KEMIJA

Področje: 1.04 Kemija / Naravoslovno-matematične vede

Dosežek 1.22 Intervju,

Vir: Research Media; International innovation; 2012; str. 103-105

(<http://www.research-europe.com/index.php/international-innovation/>)



## Metal protection

**Dr Anton Kokalj** describes a project merging electrochemistry and quantum chemistry in rigorously modelling the actions of corrosion inhibitors on metals at the molecular level, with the long-term aim of developing superior new inhibitors

**What initially attracted you to the study of corrosion inhibitors and protection of metals?**

The subject of corrosion inhibitors was introduced to me by colleagues, who are highly experienced in testing various corrosion inhibitors on an electrode in a very small area of corrosion rate of corrosion traditionally

After some quantum-chemical calculations, some new interactions of with surfaces

The reason is the complexity. Large numbers of different atomic-scale processes obscure identification of a given specific interaction or process, which makes it hard to scrutinise experimentally what happens at the atomic level. Computer simulations

### Stopping the rot

An investigation into the molecular structures of corrosion inhibitors at the **Jozef Stefan Institute** seeks to obtain deeper understanding of the mechanisms of inhibition of metal corrosion at the atomic level, and to break through to rational design of new anti-corrosion compounds towards the protection of metals

that efficiently reduces the corrosion rate, but what happens at the atomic scale cannot be precisely stated. Many efficient corrosion inhibitors are heterocyclic organic compounds, and a deeper understanding of fundamental principles is needed if we want to establish better predictive models to screen for new inhibitors.

With the aim of understanding, experts at an atomic scale, Kokalj and his colleagues have therefore undertaken detailed studies of the actions of a few widely used state-of-the-art corrosion inhibitors that display outstanding inhibitor performance.

#### ANALYSIS AND MODELLING

Kokalj's team started by exploring quantum chemistry calculations in order to gain new understanding of how organic corrosion inhibitors work at the molecular level. His initial colleagues very soon realised that the models, relying as they do on containing some specific properties of isolated inhibitor molecules with corrosion inhibition performance, were insufficient. They had found that the bonding of inhibitors depends on the surface of metals

They can model the interactions of aggressive corrosive species such as chloride anions, and organic corrosion inhibitor molecules, in neutral, deprotonated and protonated forms, with the surface of metals and their oxides, and they also modelled the intermolecular associations of the inhibitors themselves on surfaces. "It was this approach that enabled us to explain our experimental observations and to pinpoint the principal factors that determined the parameters of the inhibitors," says Kokalj.

To Kokalj, the benefits of using a computational modelling approach was invaluable, as it enabled extensive analysis of complex test scenarios, without the need for time-consuming experimentation. "Corrosion inhibitors can adsorb in many forms including physisorption, chemisorption and intermolecular bonding. It depends on the details and this is a strength of these molecules: in different conditions, they will adopt one of many possible forms and sustain various situations."

They displayed the higher affinity among the inhibitors to form intermolecular/organometallic aggregates, which provides an effective barrier against diffusion of aggressive ions from solution to the copper surface," notes Kokalj.

The team is now looking into whether a corrosion inhibitor that they computer simulations predict will adsorb more strongly to a surface of given metal is in actually more effective in practice in inhibiting corrosion. These experiments have so far indicated that this would be the case.

#### THE WAY FORWARD

The team is currently exploring some alternatives that use environmentally friendly compounds, including self-gel technologies in order to develop protective layers based on, for example, silica compounds. They have found self-gel technologies promising, because they provide a route of preparation for a whole variety of inorganic and hybrid coatings, and offer the possibility of incorporation of silica, inorganic and organic particles and inhibitors which constitute the function of coatings, and also the temperatures required for coating preparation are comparatively low.

#### EXPERIMENTATION

In one of their notable studies, the team employed electrochemical and surface analytical

#### INTELLIGENCE

THE RELATION BETWEEN THE MOLECULAR STRUCTURE OF INHIBITORS, THEIR SELF-ASSEMBLING ON THE SURFACE AND CORROSION PROTECTION OF METALS

#### OBJECTIVES

To better understand how organic corrosion inhibitors – molecules that have the ability to inhibit the corrosion – act against corrosion at the molecular level and to scrutinise the fundamental principles that govern their corrosion inhibition characteristics. A long-term goal is to develop more predictive models for screening new inhibitors with potentially superior corrosion inhibition characteristics.

#### KEY COLLABORATORS

Professor Dr Ingrid Milošević, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia  
Dr Antonija Lutar, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia  
Professor Dr Vesna B. Milović-Stanković, University of Belgrade, Serbia

#### FINANCING

Slovenian Research Agency

#### CONTACT

Dr Anton Kokalj  
Project Leader  
Department of Physical and Organic Chemistry  
Jozef Stefan Institute  
Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia  
T: +386 1 477 3523  
E: anton.kokalj@ijs.si  
[www.ijs.si/aw/103-105](http://www.ijs.si/aw/103-105)

V letu 2012 je avgustovska številka revije "International Innovation" objavila intervjuje z nekaterimi slovenskimi raziskovalci, med katerimi je bil tudi nosilec projektne skupine dr. Anton Kokalj.

V intervjuju je dr. Kokalj opisal dotični projekt (J1-2240) in poudaril, da je treba bolje razumeti, kako inhibitorji korozije delujejo na molekularnem nivoju ter tako izluščiti tista temeljna načela, ki v največji meri določajo njihovo učinkovitost inhibicije korozije. Dolgoročni cilj raziskav je razvoj napovednih modelov za načrtovanje novih inhibitorjev korozije s potencialno superiornimi inhibicijskimi lastnostmi.