

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU**

Na I redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 11. oktobra 2017. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije mastera fizikohemičara Ane Dobrote, asistenta Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, pod naslovom: „**Teorijska analiza funkcionalizacije grafena za primene u konverziji i skladištenju energije**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Ane Dobrote napisana je na 118 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: *Uvod* (4 strane), *Opšti deo* (16 strana), *Detalji proračuna na bazi teorije funkcionala gustine* (6 strana), *Opšti trendovi reaktivnosti grafenske ravni* (23 strane), *Grafen sa strukturnim defektima kao elektrodni materijal za metal-jonske baterije – Teorijska razmatranja* (30 strana), *Materijali na bazi grafena u elektrokatalizi – Teorijska razmatranja* (16 strana), *Zaključak* (2 strane) i Reference (138 literaturnih navoda, 9 strana). Prilog (11 strana) sadrži primere inputnih fajlova za kvantno-hemijske kodove koje je kandidatkinja koristila u toku izrade disertacije. Kandidatkinja je uz tekst disertacije priložila Biografiju (1 strana) i izjave propisane pravilima Univerziteta. Disertacija sadrži ukupno 34 slike (2 slike su iz postojeće literature, 32 slike predstavljaju originalne rezultate kandidatkinje) i 11 tabela od kojih 10 sadrže vlastite rezultate kandidatkinje.

U poglavlju *Uvod* definisani su predmet i ciljevi istraživanja, materijal i metode istraživanja, a dat je i spisak objavljenih naučnih radova kandidatkinje, proisteklih iz doktorske disertacije. Kao specifični ciljevi teze definisani su: (i) formiranje strukturnih modela koji najbolje opisuju realne materijale na bazi grafena; (ii) sistematsko ispitivanje elektronske strukture čistog grafena i grafena sa strukturnim defektima, uz određivanje ključnih svojstava koja određuju njihovu reaktivnost; (iii) uspostavljanje veze između elektronske strukture odabranih model-površina i adsorpcionih trendova odabranih adsorbata na njima; (iv) teorijsko ispitivanje mogućnosti skladištenja metalnih jona u materijalima na bazi grafena; (v) teorijsko ispitivanje mogućnosti korišćenja materijala na bazi grafena za elektrokatalitičke primene - proizvodnju vodonika i reakciju redukcije kiseonika; (vi) korelisanje rezultata teorijskih proračuna sa eksperimentalnim zapažanjima dostupnim u literaturi; (vii) određivanje smernica za dizajn materijala željenih svojstava za ciljane primene; (viii) ispitivanje uticaja korekcije za disperzione interakcije na dobijene rezultate. Pobrojani su modeli koji su korišćeni u okviru istraživanja prezentovanih u tezi, koji uključuju: (i) čist (idealni) grafen, (ii) grafen sa kiseoničnim defektima u vidu epoksi i hidroksilne grupe, (iii) grafen supstituciono dopiran borom, azotom, fosforom, ili sumporom,

(iv) oksidovani grafen supstituciono dopiran borom, azotom, fosforom, ili sumporom i (v) grafenske nanotrake zasićene vodonikom, sa azotnim funkcionalnim grupama.

Poglavlje *Opšti deo* podeljeno je na šest celina. U prvoj od njih dat je kratki pregled opštih karakteristika grafena i materijala na bazi grafena. Nakon toga izloženi su dosadašnji rezultati koji se odnose na opšte trendove reaktivnosti površina, što je od posebnog značaja za elektrohemijske primene sa aspekta konverzije i skladištenja energije. Potom je dat opšti pregled karakteristika metal-jonskih baterija, kao i značaja elektrokatalize u procesima konverzije i skladištenja energije. Posebna pažnja poklonjena je reakciji redukcije kiseonika i reakciji izdvajanja vodonika. S obzirom da je teza teorijskog tipa u petom delu dat je kratak opis osnovnih postavki teorije funkcionala gustine, a nakon toga su diskutovane mogućnosti reprezentacije fizičkog sistema u teorijskim proračunima.

U delu *Detalji proračuna na bazi teorije funkcionala gustine* dati su detalji koji se odnose na postavljanje modela kao i same proračune koji su rađeni u okviru disertacije. Opisani su korišćeni modeli redukovanog grafen-oksida, modeli grafena sa vakancijom i dopiranog grafena, kao i pristup u izučavanju adsorpcionih procesa na postavljene modele površine grafena. Na kraju opisani su modeli grafenskih nanotraka koji su korišćeni u radu. Definisane su fizičke veličine koje su korišćene u radu, kao i metode analize elektronskih i strukturnih svojstava datih modela.

Rezultati do kojih je kandidatkinja došla u toku izrade teze i njihova diskusija podeljeni su u tri poglavlja: *Opšti trendovi reaktivnosti grafenske ravni*, *Grafen sa strukturnim defektima kao elektrodni materijal za metal-jonske baterije – Teorijska razmatranja* i *Materijali na bazi grafena u elektrokatalizi – Teorijska razmatranja*.

Poglavlje *Opšti trendovi reaktivnosti grafenske ravni* je podeljeno na deo koji sadrži pregled literature usko vezane za navedenu problematiku i deo koji predstavlja i diskutuje dobijene rezultate. Postavljena su tri modela redukovanog grafen oksida, sa različitim tipovima i rasporedom kiseoničnih funkcionalnih grupa (epoksidne i hidroksilne grupe). Opisani su strukturni parametri ovih modela i njihova elektronska struktura. Nakon toga, kao probe za reaktivnost funkcionalizovane grafenske ravni iskorišćeni su H, Cl, Pt i OH grupa i dobijeni rezultati su upoređeni sa adsorpcijom ovih vrsta na idealnom grafenu. Kandidatkinja je analizirala promene energije adsorpcije pomenutih vrsta na oksidovanoj ravni grafena, kao i korelacije između energije adsorpcije različitih atomskih i molekulskih vrsta. Nakon toga ispitane su promene elektronske strukture funkcionalizovane grafenske ravni prilikom adsorpcije pomenutih vrsta u cilju identifikovanja elektronskih parametara koji mogu da se povežu sa reaktivnošću grafenske ravni. Takođe, pogodnom postavkom modela pokušano je da se razdvoji uticaj funkcionalnih grupa i nabiranja ravni grafena na promenu reaktivnosti grafenske ravni. U drugom delu poglavlja kandidatkinja je razmatrala i reaktivnost grafena sa strukturnim defektima (monovakancija i dopiranje sa B, N, P i S), kao i oksidovanih grafena sa strukturnim defektima koristeći kao probe H i OH.

U poglavlju *Grafen sa strukturnim defektima kao elektrodni materijal za metal-jonske baterije – Teorijska razmatranja*, kandidatkinja je dala pregled relevantne naučne literature i najnovijih rezultata u ovoj oblasti, nakon čega je razmatrao adsorpciju alkalnih metala na idealni grafen. Proračuni visoke tačnosti su urađeni na različitim nivoima teorije. Nakon toga

analizirana je interakcija alkalnih metala (Li, Na i K) sa modelima redukovanog grafen oksida. Dobijeni rezultati diskutovani su u kontekstu dostupnih literaturnih podataka koji se odnose na primenu grafenskih materijala u metal-jonskim baterijama. Nakon toga, razmatran je supstituciono dopirani grafen kao elektrodni materijal za metal-jonske baterije, kao i uticaj oksidacije na mogućnost skladištenja jona natrijuma. Detaljno su analizirani uticaj koncentracije dopanata i uticaj koncentracije Na na mogućnost skladištenja jona natrijuma. Izračunati su potencijali natrijacije ispitivanih materijala i identifikovani materijali sa potencijalnom primenom u metal jonskim baterijama. Dodatno je analiziran uticaj uključivanja disperzionih interakcija na dobijene rezultate i predviđanja u vezi sa mogućom primenom ispitivanih materijala.

Poglavlje *Materijali na bazi grafena u elektrokatalizi – Teorijska razmatranja* takođe daje pregled relevantne literature, nakon čega su predstavljeni dobijeni rezultati. Analizirani su aspekti primene materijala na bazi grafena u proizvodnji i skladištenju vodonika, kao i katalizatora za reakciju redukcije kiseonika. U vezi sa reakcijom izdvajanja vodonika dati su teorijski rezultati koji objašnjavaju eksperimentalne rezultate u vezi sa povećanom katalitičkom aktivnošću niklene pene modifikovane redukovanim grafen oksidom. U vezi sa primenom materijala na bazi grafena kao katalizatora za reakciju redukcije kiseonika diskutovana je uloga različitih azotnih funkcionalnih grupa inkorporiranih u strukturu grafenskih nanotraka u smislu aktivnosti i selektivnosti katalizatora. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata diskutovani su pristupi modelovanju ugljeničnih materijala kao katalizatora za reakciju redukcije kiseonika, i to u smislu adekvatne postavke modela sa uzimanjem u obzir interakcija i aglomeracije različitih strukturnih defekata na grafenskoj ravni.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su rezultati disertacije u skladu sa postavljenim ciljevima.

B. Opis rezultata disertacije

U okviru disertacije izvršeno je detaljno teorijsko ispitivanje materijala na bazi grafena, uključujući oksidovani grafen, supstituciono dopirani grafen i grafen sa monovakancijama, pomoću proračuna na bazi teorije funkcionala gustine, fokusirajući se na mogućnosti primene ovih materijala u sistemima za konverziju i skladištenje energije. Takođe, deo teze odnosi se na problem adekvatnog modeliranja grafenskih materijala u smislu postavljanja modela koji realno prikazuju strukturu materijala koji se koriste u hemijskim izvorima struje.

Pokazano je kako prisustvo funkcionalnih grupa i strukturnih defekata utiče na elektronsku strukturu, a time i na reaktivnost grafenske bazalne ravni prema različitim adsorbatima. Analiziran je uticaj tipa i distribucije kiseoničnih funkcionalnih grupa na jačinu i prirodu interakcije atoma alkalnih metala sa funkcionalizovanim grafenom. Pored toga, detaljno je analizirana modifikacija reaktivnosti bazalne ravni grafena pomoću kiseoničnih funkcionalnih grupa, dopanata (B, N, P i S) kao i putem oksidacije dopiranih grafena. U slučaju oksidovanog grafena, koristeći H, OH, Cl i Pt kao probe reaktivnosti, pokazano je da

promena reaktivnosti najvećim delom potiče od promene geometrije grafena izazvane prisustvom kiseoničnih grupa. Kao posebno bitan rezultat ističu se uočene relacije skaliranja energija adsorpcije različitih hemijskih vrsta na funkcionalizovanoj bazalnoj ravni grafena. Ovaj rezultat ukazuje da sve ispitivane vrste imaju sličan mehanizam interakcije sa grafenskom ravni. Dodatno, promena reaktivnosti povezana je sa elektronskom strukturom korišćenih model-površina. Kao deskriptor reaktivnosti površine grafena predložen je broj elektronskih stanja u uskom prozoru energije u blizini Fermijevog nivoa (E_F), preciznije, elektronskih stanja u oblasti između ($E_F - 2$ eV) i E_F . Uočeno je da se dopanti u grafenu ponašaju kao atraktori kiseoničnih funkcionalnih grupa. Drugim rečima, domen grafenske ravni koji se nalazi u blizini dopanata se najlakše oksiduje (ili najteže redukuje). Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da adekvatan teorijski tretman dopiranih ugljeničnih materijala zahteva eksplicitno uključivanje kiseoničnih funkcionalnih grupa u strukturne modele. Promena reaktivnosti grafena izazvana prisustvom strukturnih defekata povezana je i sa mogućnošću primene ovakvih materijala u metal-jonskim baterijama, sa akcentom na natrijum-jonske baterije, za skladištenje vodonika kao i u elektrokatalizi reakcija izdvajanja vodonika i redukcije kiseonika.

U vezi sa mogućnošću primene ugljeničnih materijala baziranih na grafenu u metal-jonskim baterijama analizirana je interakcija alkalnih metala (Li, Na i K) sa modelima redukovanog grafen oksida. Uočeno je da interakcija alkalnih metala sa OH grupama izaziva ireverzibilno formiranje faze hidroksida (redukciju površine). S druge strane, prisustvo epoksidne grupe omogućava jaču interakciju alkalnih metala sa površinom, pri čemu su atomi koji interaguju sa funkcionalnim grupama formalno u M^{1+} stanju. Pokazano je da se naelektrisanje preneto na površinu grafena raspodelje u kiseoničnim funkcionalnim grupama i bazalnoj ravni. Jačanje interakcije alkalnih metala sa površinom je poželjno jer sprečava precipitaciju čiste metalne faze. Dodatno, teorijski je potvrđeno da interakcija oksidovanog grafena sa alkalnim metalima može da izazove reorganizaciju funkcionalnih grupa na površini grafena. Dalje, analizirana je moguća primena dopiranih grafena sa različitim stepenima oksidacije kao materijala za Na-jonske baterije. Uočeno je da u određenim slučajevima Na može da redukuje površinu grafena uz ireverzibilno izdvajanje H_2O , $NaOH$ i drugih proizvoda. Identifikovani su materijali koji mogu da služe za skladištenje Na, zavisno od tipa dopanata i koncentracije kiseoničnih grupa. Pored same interakcije sa atomima alkalnih metala, ispitana je elektronska struktura grafena koji interaguje sa Na. Naime, kako je prvo pokazano da prisustvo kiseoničnih grupa na površini grafena ne utiče na otvaranje energetskog procepa u ovim materijalima, takođe je pokazano da prilikom interakcije sa Na nema otvaranja energetskog procepa. U vezi sa ovim, neki od sistema pokazuju i metalni karakter prilikom formiranja kompleksa sa Na, što je od velikog značaja za elektrohemijske primene. Na kraju, razmatran je uticaj disperzionih interakcija na dobijene rezultate i pokazano da je uticaj na ravnotežne geometrije mali, a da se izračunate energije adsorpcije sa i bez uzimanja u obzir disperzionih interakcija odlično skaliraju. Predloženo je da se rezultati dobijeni bez uključivanja korekcije na disperzione interakcije mogu korigovati za približno 0,36 eV čime se dobija dobra procena energija interakcije Na i kiseoničnih grupa sa uključenim disperzionim interakcijama. Dodatno, pokazano je da za slučajeve interakcije

alkalnih metala i kiseonika sa materijalima na bazi grafena disperzione interakcije mogu biti značajan deo ukupne interakcije i uticati na zaključke izvedene iz proračuna.

Razmatrajući primenu ugljiničnih materijala u elektrokatalizi, kandidatkinja je diskutovala moguće primene u skladištenju i proizvodnji vodonika, kao i primenu dopiranih ugljiničnih materijala kao katalizatora za reakciju redukcije kiseonika. Pokazano je da dopirani i oksidovani grafenski materijali imaju jaču tendenciju ka adsorpciji atomskog vodonika, što je potencijalno od velikog značaja za skladištenje vodonika. Pojačana reaktivnost ka atomskom ugljeniku posledica je narušavanja sp^2 hibridizacije u bazalnoj ravni grafena, čime površina postaje reaktivnija u odnosu na idealni grafen. Sa aspekta primene funkcionalizovanog grafena u proizvodnji vodonika, predložen je mehanizam povećanja katalitičke aktivnosti niklene pene modifikovane sa redukovanim grafen oksidom prema reakciji izdvajanja vodonika. Objašnjenje mehanizma bazirano je na termodinamičkim argumentima i ukazuje na kompeticiju dva procesa – formiranja hidrida nikla i prelaska atoma vodonika na površinu grafena pri uslovima izdvajanja vodonika na niklu. Kako je pokazano, energetski je povoljnije da atomi vodonika formirani na površini Ni pređu na površinu grafena nego u dublje slojeve površine nikla. To za rezultat ima sprečeno formiranje Ni-hidrida koji umanjuje katalitičku aktivnost površine nikla, kao i konstantno čišćenje površine čime nastaju nova aktivna mesta na Ni za redukciju H_2O . Detaljnim proračunima kandidatkinja je pokazala da u slučaju grafena dopiranog azotom tri tipa azotnih funkcionalnih grupa mogu doprineti aktivnosti i selektivnosti katalizatora za reakciju redukcije kiseonika. To su piridinski azot, azot-oksidi i kvaternarni azot lociran na ivici grafenske ravni. Takođe, pokazano je da prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa menja lokalnu reaktivnost dopanata inkorporiranih u strukturu grafena što može da promeni zaključke o tome koji dopanti su od značaja pri razvoju ugljiničnih materijala kao katalizatora za reakciju redukcije kiseonika.

C. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Iz dostupne literature je poznato da se epoksi- i hidroksilne grupe preferencijalno vezuju na grafenskoj bazalnoj ravni, radije nego na ivicama grafenskih nanostrukture [W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci and P. M. Ajayan, **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**, *Nature Chem.*, 2009, 1(5), 403–408.]. Njihovo prisustvo na grafenu veoma je teško izbeći, kao i u slučaju većine drugih ugljiničnih materijala. Ove grupe formiraju sp^3 defekte u strukturi grafena, narušavaju mehanička svojstva i provodljivost materijala [O. C. Compton, S. T. Nguyen, **Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials**, *Small*, 2010, 6(6), 711–723.] izmenom njegove elektronske strukture i otvaranjem energetskog procepa [J. A. Yan, M. Y. Chou, **Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties**, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, 82(12), 125403.]. Predstavljeni rezultati koji se odnose na vezu elektronske strukture ugljiničnih/grafenskih materijala su od posebnog značaja s obzirom da predstavljaju prvi direktan pokušaj povezivanja elektronskih svojstava ugljiničnih materijala sa reaktivnošću njihovih površina. Naime, veza između elektronske strukture i reaktivnosti površina prelaznih metala, kao i relacije skaliranja između energija adsorpcije različitih atomskih i molekulskih

vrsta su poznate u nauci o površinama i heterogenoj katalizi [**J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, and C. H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, Nat. Chem., 2009, 1(1), 37–46**], ali do sada nisu razmatrane u slučaju ugljiničnih materijala.

Pored promene hemijske reaktivnosti bazalne ravni, dostupni literaturni podaci ukazuju da su kiseonične funkcionalne grupe odgovorne za poboljšano skladištenje naelektrisanja u grafenu [**B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, Y. Yang, What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, Energy Environ. Sci., 2011, 4(8), 2826–2830.**] kao i povećan kapacitet za skladištenje metalnih jona – pokazano je da kiseonične grupe na grafenu mogu jako interagovati sa Li^+ jonima [**S. H. Ha, Y. S. Jeong, Y. J. Lee, Free standing reduced graphene oxide film cathodes for lithium ion batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5(23), 12295–12303.**]. Osim interakcije sa litijumovim jonima, rezultati ispitivanja interakcija sa Na^+ , usled težnje da se Li-jonske baterije zamene natrijumskim, takođe ukazuju na povoljno prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa za skladištenje Na. Materijali na bazi grafena već su pronašli primene i u ovoj oblasti [**L. David, R. Bhandavat, G. Singh, MoS₂/graphene composite paper for sodium ion battery electrodes, ACS Nano 8 (2) (2014) 1759–1770.**]. Rezultati kandidatkinje su u skladu sa dostupnim literaturnim podacima koji ukazuju na povoljan uticaj kiseoničnih funkcionalnih grupa na skladištenje metalnih jona, sa aspekta primene u metal-jonskim baterijama. Pored toga, ukazano je i na sam mehanizam skladištenja naelektrisanja odnosno na redoks-aktivne domene grafenske ravni funkcionalizovane kiseonikom. Sa druge strane, kao i u klasičnim poluprovodnicima kod kojih se primesna provodljivost postiže supstitucionim dopiranjem, i u slučaju grafena postoji veliki broj radova koji se bave dopiranim sistemima. Teorijski proračuni predviđaju da bi grafen dopiran borom, kao i grafen sa monovakancijama bili dobri kandidati za elektrodne materijale u Na-jonskim baterijama, usled jačeg vezivanja Na za njih u odnosu na čist grafena. S druge strane, takođe se očekuje da bi usled veoma slabe interakcije sa Na grafen dopiran azotom bio izuzetno nepogodan za ovu primenu [**L.H. Yao, M.S. Cao, H.J. Yang, X.J. Liu, X.Y. Fang, J. Yuan, Adsorption of Na on intrinsic, B-doped, N-doped and vacancy graphenes: A first-principles study, Comput. Mater. Sci., 2014, 85, 179-185.**]. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima koji su predstavljeni u doktorskoj disertaciji kandidatkinje. Međutim, prema dostupnoj literaturi u obzir nije uzeto prisustvo kiseoničnih grupa koje su realno prisutne na bazalnoj ravni, a mogu značajno izmeniti reaktivnost materijala. Detaljna analiza koju je izvela kandidatkinja ukazuje da je pažljivom kontrolom stepena oksidacije oksidovanog grafena moguće modifikovati svojstva grafenskih materijala tako da se optimizuje primenljivost u metal-jonskim baterijama, što ukazuje na dalje strategije u eksperimentalnom razvoju novih ugljiničnih materijala.

Na polju proizvodnje i skladištenja vodonika teorijski proračuni takođe su od velikog značaja, kako kao prediktivna metoda, tako i za objašnjavanje eksperimentalno zapaženih efekata. Tozini i Pelegrini [**V. Tozzini, V. Pellegrini, Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers, J. Phys. Chem. C, 2011, 115(51), 25523-25528.**] predložili su da bi sistem od nekoliko slojeva grafena mogao da se koristi za kontrolisano vezivanje i otpuštanje vodonika putem promene lokalne zakrivljenosti grafenskih slojeva. Detaljan pregled istraživanja primene materijala na bazi grafena za skladištenje vodonika dat je u ref. [**K. Spyrou, D. Gournis, P. Rudolf, Hydrogen storage in graphene-based**

materials: efforts towards enhanced hydrogen absorption, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2013, 2(10), M3160-M3169.], a dobijeni rezultati za slučaju dopiranih i oksidovanih grafena su u saglasnostima sa opštim zaključcima iz literature koji ukazuju na značaj narušene sp^2 hibridizacije za skladištenje vodonika. Zaključci koji se odnose na interakciju Ni i redukovanog grafen oksida u smislu poboljšanja katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika su dobro prihvaćeni od strane naučne zajednice, a na osnovu definisanih principa poboljšanja katalitičke aktivnosti već su razvijeni i novi katalizatori za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini [S.J. Gutić, A.S. Dobrota, M. Leetmaa, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, I.A. Pašti, **Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19(20), 13281-13293].**

Dopirani grafeni su najčešće izučavani za primene u gorivnim ćelijama kao elektrodni materijali za ORR. Teorijske studije vezane za izučavanje ORR na materijalima na bazi grafena najčešće se bave: (i) supstituciono dopiranim grafenom [L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, **Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, J. Catal., 2011, 282(1), 183-190., J. Dai, J. Yuan, Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: Atomic, electronic, and magnetic properties, Phys. Rev. B, 2010, 81(16), 165414., J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: a theoretical study, Appl. Phys. Lett., 2009, 95(23), 232105.], (ii) grafenskim nanotrakama zasićenim vodonikom sa defektima u vidu azotnih grupa i supstitucionih dopanata [L. Zhang, Z. Xia, **Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, J. Phys. Chem. C, 2011, 115(22), 11170-11176., S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D.W. Chang, J.B. Baek, L. Dai, BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(17), 4209-4212., L. Zhang, J. Niu, M. Li, Z. Xia, Catalytic mechanisms of sulfur-doped graphene as efficient oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells, J. Phys. Chem. C, 2014, 118(7), 3545-3553., X. Chen, S. Chen, J. Wang, Screening of catalytic oxygen reduction reaction activity of metal-doped graphene by density functional theory, Appl. Surf. Sci., 2016, 379, 291- 295.] i (iii) defektnim (najčešće vakantnim) grafenom koji služi kao nosač za Pt nanočestice [D.H. Lim, J. Wilcox, **DFT-based study on oxygen adsorption on defective graphene-supported Pt nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 2011, 115(46), 22742- 22747., D.H. Lim, J. Wilcox, Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles, J. Phys. Chem. C, 2012, 116(5), 3653- 3660.]. Kao nabolji kandidat za sada, ističe se N-dopirani grafen. Prema dostupnoj literaturi, dopiranje grafena azotom vodi nastajanju asimetrične spinske gustine i gustine naelektrisanja u grafenu, uzrokujući dobru elektrokatalitičku aktivnost ovog materijala za ORR [L. Zhang, Z. Xia, **Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, J. Phys. Chem. C, 2011, 115(22), 11170-11176.]. Kandidatkinja je ispitala reaktivnost funkcionalizovanih grafenskih nanotraka i identifikovao azotne funkcionalne grupe koje doprinose boljim katalitičkim svojstvima ugljeničnih materijala. Identifikovane grupe su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima [T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, and T. Wågberg, **Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of**********

nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes, *ACS Nano*, 2012, 6(10), 8904–8912]. Takođe, nedvosmisleno je dokazano da je prilikom teorijskog razmatranja katalitičke aktivnosti dopiranih ugljiničnih materijala neophodno uzeti u obzir i prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa, odnosno što realnije predstaviti okruženje katalitički aktivnih centara. Ovo, po pravilu, nije slučaj u dostupnoj literaturi.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz teze Ane Dobrote proisteklo je 5 radova u međunarodnim naučnim časopisima i to:

1) vrhunski međunarodni časopis (M21):

1. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, *Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries – a DFT point of view*, *Electrochim. Acta* 176 (2015): 1092-1099.

2. D. Chanda, J. Hnát, **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, M.Paidar, K.Bouzek, *The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(40) (2015): 26864-26874.

3. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, *A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(9) (2016): 6580-6586.

4. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, *A DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane – implications in energy-related applications*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19(12) (2017): 8530-8540.

5. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, B. Johansson, N.V. Skorodumova, *Functionalized graphene for sodium battery applications: the DFT insights*, *Electrochim. Acta* 250 (2017): 185–195.

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidatkinje predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju primene materijala na bazi grafena u elektrokatalizi i skladištenju energije koristeći teoriju funkcionala gustine, unapređujući u tom smislu računarske resurse na Fakultetu za fizičku hemiju. Iz teze kandidatkinje proisteklo je pet radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21). U skladu sa tim Komisija smatra da kandidatkinja ispunjava uslove za prihvatanje završene doktorske disertacije propisane od strane Univerziteta u Beogradu i uslove definisane Pravilnikom o izradi i oceni doktorske

disertacije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (Pravilnikom o izradi i oceni doktorske disertacije, član 9).

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Ane Dobrote pod naslovom „**Teorijska analiza funkcionalizacije grafena za primene u konverziji i skladištenju energije**“, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

Dr Slavko Mentus, redovni profesor u penziji, redovni član SANU

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Milena Petković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu

Dr Biljana Šljukić Paunković, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu

Dr Vladimir Panić, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, IHTM

Prilog 1 - Kompletna bibliografija kandidatkinje

Objavljeni naučni radovi

1) Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1.1. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, B. Johansson, N.V. Skorodumova. "Functionalized graphene for sodium battery applications: the DFT insights" *Electrochim. Acta* 250 (2017): 185–195.

1.2. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova. "A DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane – implications in energy-related applications." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, no. 12 (2017): 8530-8540.

1.3. S.J. Gutić, **A.S. Dobrota**, M. Leetmaa, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, I.A. Pašti. "Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, no. 20 (2017): 13281-13293.

1.4. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova. "A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, no. 9 (2016): 6580-6586.

1.5. D. Chanda, J. Hnát, **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, M. Paidar, K. Bouzek. "The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, no. 40 (2015): 26864-26874.

1.6. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova. "Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries—a DFT point of view." *Electrochim. Acta* 176 (2015): 1092-1099.

2) Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

2.1. **A.S. Dobrota**, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljžović, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, I.A. Pašti. "Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications." *RSC Adv.* 6, no. 63 (2016): 57910-57919.

2.2. I.A. Pašti, N.M. Gavrilov, **A.S. Dobrota**, M. Momčilović, M. Stojmenović, A. Topalov, D.M. Stanković, B. Babić, G. Ćirić-Marjanović, S.V. Mentus. "The effects of a low-level boron, phosphorus, and nitrogen doping on the oxygen reduction activity of ordered mesoporous carbons." *Electrocatalysis* 6, no. 6 (2015): 498-511.

3) Radovi u međunarodnim časopisima (M23):

3.1. S. Gutić, **A.S. Dobrota**, N. Gavrilov, M. Baljžević, I.A. Pašti, S.V. Mentus. "Surface charge storage properties of selected graphene samples in pH-neutral aqueous solutions of alkali metal chlorides-particularities and universalities." *Int. J. Electrochem. Sci* 11 (2016): 8662-8682.

4) Radovi u naučnim časopisima (M53)

4.1. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti. "A Review of Theoretical Studies on Functionalized Graphene for Electrochemical Energy Conversion and Storage Applications". *Current Physical Chemistry* 6(4) (2016): 244 - 265.

Saopštenja na naučnim skupovima

5) Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u cellini (M33)

5.1. I.A. Pašti, **A.S. Dobrota**, N.M. Gavrilov, S. Gutić, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, "First principles insights in graphene functionalization for energy conversion applications", *Physical Chemistry 2016: Proceedings*, Vol. 1, 29, ISBN 978-86-82475-34-7.

6) Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

6.1. A.Z. Jovanović, **A.S. Dobrota**, L.D. Rafailović, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, I.A. Pašti, "Theoretical investigation of V₂O₅ doping by transitional metals for energy storage applications", *HYCELTEC 2017, 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries*, Porto, Portugal (2017).

6.2. A.Z. Jovanović, S.J. Gutić, **A.S. Dobrota**, L.D. Rafailović, S.V. Mentus, I.A. Pašti, "Nickel-Molybdenum electrocatalysts for hydrogen production – From alloy powders to complex Ni-Mo@rGO interfaces", *HYCELTEC 2017, 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries*, Porto, Portugal (2017).

6.3. **A.S. Dobrota**, S. Gutić, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, "Clustering of OH groups on graphene for enhanced charge storage", *Fifteenth Young Researchers' Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts*, Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia (2015) 25, ISBN: 978-86-80321-32-5.

6.4. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, “Graphene functionalization for Na-ion storage applications – Theoretical insights“, Fourteenth Young Researchers' Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia (2015) 25, ISBN: 978-86-80321-31-8.

6.5. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, “Corrugation and Doping Effects on the Reactivity of the Graphene Basal Plane - A Theoretical Study”, Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, Book of Abstracts, Belgrade, Serbia (2016) 84, ISBN: 978-86-7132-064-1.

6.6. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, “First principles insights into graphene electronic and chemical properties modification by substitutional doping“, 2nd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, Book of Abstracts, Belgrade, Serbia (2016) 81, ISBN: 978-86-82139-62-1.

6.7. S. Gutić, **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, “Simultaneous electrochemical reduction of graphene oxide and deposition of nickel: effect of reduction time on catalytic properties towards the hydrogen evolution reaction“, 2nd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, Book of Abstracts, Belgrade, Serbia (2016) 65, ISBN: 978-86-82139-62-1.

6.8. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, “Graphene-oxide as an electrode material for Na-ion batteries - theoretical study“, Third Conference of Young Chemists of Serbia, Book of Abstracts, Belgrade, Serbia (2015) 83, ISBN: 978-86-7132-059-7.

6.9. **A. Dobrota**, I. Pašti, “Modification of electronic and chemical properties of graphene by oxygen-containing functional groups – First principles study”, Thirteenth Young Researchers' Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia (2014) 22, ISBN: 978-86-80321-30-1.