

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ,
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Бојане Кузмановић, мастер физикохемичара

На IX редовној седници Наставно–научног већа Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, одржаној 11.09.2020. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Бојане Кузмановић, мастер физикохемичара, под насловом: „**Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ - експериментални и теоријски приступ**”.

Израда докторске дисертације кандидаткиње Бојане Кузмановић под наведеним насловом одобрена је на IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, одржаној 10.09.2019. године (број одлуке: 1096). На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду на 28. седници одржаној 19.09.2019. године, дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације.

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

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Бојане Кузмановић, мастер физикохемичара, написана је на 102 стране куцаног текста, у складу са Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), страница са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), садржај (2 стране). Текст рада по поглављима је подељен на **Увод** (3 стране), **Теоријски део**: (32 стране), **Експериментални део** (3 стране), **Резултати и дискусија** (41 страна), **Закључак** (3 стране), **Литература** (192 литературних навода, 9 страна), **Прилог** (9 страна) у коме су наведени објављени радови у оквиру тезе (1 страна), Биографија аутора (4 стране) и Прилози прописани правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање (4 стране).

Дисертација садржи укупно 45 слика и 4 табеле, од којих 24 слике и 4 табеле представљају резултате истраживања кандидата.

У делу општи **Увод** описана је актуелност и занимљивост проблематике докторске дисертације приказана у широј перспективи.

Поглавље **Теоријски део** подељен је на четири целине. У првој целини су приказани основни аспекти физике органских полупроводника, са нешто ширим освртом на својства (електронска структура и транспортна својства, поларони, оптичка својства)

која су од већег интереса за разумевање неких делова ове докторске дисертације. У трећој целини је детаљно приказана структура и својства различитих форми полианилина (PANI), најчешће коришћене методе синтезе и механизми полимеризације који их прате. У четвртој целини објашњене су методе које су коришћене за прорачуне, као и специфичности њихове имплементације у пакету HyperChem којим су прорачуни рађени. У петој целини објашњена је структура и најважнија својства CeO_2 , са посебним освртом на утицај кисеоничних ваканција (V_0) на његову електронску структуру.

У поглављу **Експериментални део** изложен је начин припреме и синтезе PANI, нанопрахова $\text{CeO}_{2-\delta}$ и композита PANI_@ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$, сачињених од PANI_ES (ES, емералдин со) и наночестица $\text{CeO}_{2-\delta}$ са различитим концентрацијама V_0 . Такође су представљене физичкохемијске методе примењене за карактеризацију синтетисаних материјала и услови под којим су експериментална мерења рађена, као и методе које су коришћене за молекулске прорачуне.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељен је на основу предмета проучавања у две целине. Да би се допунила и проширила постојећа истраживања, у првом делу ове докторске дисертације урађени су полу-емпиријски и аб-инитио квантномеханички прорачуни пернигранилин база (PNB) и емералдин база (EB) PANI тетрамера (PANI_PNB и PANI_EB) са фенил прстеном на једном крају и прорачуни последица њихове интеракције са O_2 , H_2O и -ОН групом, укључујући ту и ефекте везивања атома О и -ОН групе на различите положаје код обе врсте молекула. На тај начин су, на молекулском нивоу, установљени највероватнији положаји прилаза O_2 и H_2O молекулима PANI_PNB и PANI_EB, као и промене структуре, расподеле наелектрисања и електростатичког потенцијала, релевантних енергија и енталпија, инфрацрвених (IR) и електронских (UV/Vis) спектра равнотежних конформација PANI_PNB и PANI_EB тетрамера, које су настале као последица специфичних везивања -ОН групе и атома О за њих. Резултати су упоређени са постојећим експерименталним подацима и резултатима сличних прорачуна и дискутовани су утицаји појединих везивања на постојеће и потенцијалне примене PANI_PNB и PANI_EB материјала. Како би се испитале могућности композита PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$, као материјала за складиштење наелектрисања, у другом делу ове докторске дисертације испитана су структурна, електрична, термичка и електрохемијска својства композита PANI са $\text{CeO}_{2-\delta}$ различите вакантности. Коришћена су два типа честица $\text{CeO}_{2-\delta}$, који садрже различите концентрације V_0 , са циљем да се испита утицај V_0 и са њима повезаних -ОН група на физичко хемијска својства композита. Добијени резултати су показали да испитивани композити представљају нове материјале са високом капацитивношћу и добром стабилношћу у киселом електролитичком раствору, који су погодни за израду електрода за суперкондензаторе.

У поглављу **Закључак** изложени су и сумирани резултати и закључци који су проистекли из ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** дат је преглед коришћених референци по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

Предмет изучавања ове докторске дисертације су PANI_PNB и PANI_EB тетрамери и утицаји које на њихова својства имају интеракције са O_2 , H_2O и -ОН групом, као и могућности синтезе и проучавање својстава и могућности примене композита

сачињених од PANI_ES и нанопрахова CeO_{2-x} са различитом концентрацијом V_0 .

Најпогоднији положаји за прилаз -ОН групе, O_2 и H_2O молекула и промене које настају након везивања атома O и -ОН групе на различитим положајима оптимизованих, равнотежних конформација PANI_PNB и PANI_EB тетрамера су проучени помоћу „spin-unrestricted” прорачуна полу-емпиријском квантном (SQ) U-AM1 и ab-initio UHF_6-31G*/MP2 методом. На тај начин су добијени подаци о структури, наелектрисању и расподели електростатичког потенцијала, релевантним енергијама и енталпијама основних молекула и оних насталих након одговарајућих везивања -ОН групе и O атома (PNB_(O, OH), EB_(O, OH)), инфрацрвеним и електронским спектрима и њиховим променама проузрокованим специфичним везивањима. „Spin-unrestricted” прорачуни су се показали као неопходни за добијање реалистичне расподеле наелектрисања и дужине веза, посебно око незасићених N и O атома, што битно утиче на електростатички потенцијал, реактивност молекула и фреквенције IR и UV/Vis модова.

Положаји највероватнијег прилаза O_2 , H_2O и -ОН групе, PANI_PNB и PANI_EB молекулима, одређени су на основу највеће разлике електростатичког потенцијала (ESP) на одређеном положају тетрамера и на O_2 , H_2O , или -ОН групи. Прорачуни овако насталих комплекса, указују на постојање јаких електростатичких интеракција између полазних тетрамера и малих молекула, које, под одговарајућим условима, могу да потпомогну и формирање хемијске везе. Јачина ових интеракција је различита за различите комплексе, чиме се може објаснити експериментално запажена конкуренција између везивања O_2 и H_2O , као и различите јачине везивања различитих фракција, како O_2 , тако и H_2O за PANI. Установљено је да пертурбација изазвана везивањем, и атома O , и -ОН групе, има двојаку природу. Једна њена компонента је условљена прерасподелом локалног наелектрисања и последичном прерасподелом дужине веза око самог места везивања, а друга настаје услед релаксације целог молекула, којом он тежи да се на оптималан начин прилагоди локалној пертурбацији. Овакав сложени одзив чини карактеристике пертурбације индуковане везивањем јако зависним од форме основног молекула, врсте атома или групе која се веже и положаја везивања и нуди разноврсне могућности модификације њихових својстава. Еквивалентна везивања на PANI_PNB и PANI_EB, у већини случајева производе ефекте који се битно разликују, а те разлике су најмање изражене за C_OH везивања. Утврђено је да је код PANI_PNB везивање O атома и -ОН групе, енергетски повољније на N , него на C атомима и да сва N_OH везивања имају негативну енталпију (између -24 и -40 kcal/mol), тј. стабилишу молекул. C_OH и N_O везивања имају благо позитивну и по вредностима блиску енталпију везивања (1.3-4.3, тј. 2-4 kcal/mol, редом), док C_O везивања имају јак дестабилишући ефекат, тј. релативно велику позитивну енталпију везивања (38-41 kcal/mol). Код PANI_EB, само N3_OH везивање има негативну енталпију (-4.2 kcal/mol, благ стабилишући ефекат), а C_OH (7-8.2 kcal/mol) и N3_O (9 kcal/mol) везивања, релативно малу позитивну енталпију. Сва остала везивања, укључујући ту и остала N_OH везивања, а посебно она на аминским N1 и N2 (53 kcal/mol за N1_OH, 50 kcal/mol за N2_OH, 29 kcal/mol за N4_OH и 79 kcal/mol, за N2_O), јако дестабилишу молекул. Све поменуто указује да је равнотежна оптимална структура основног PANI_EB молекула стриктно одређена (дубљи и ужи минимум на енергетској хипер-површини) и зато знатно мање флексибилна, него равнотежна конформација основног PANI_PNB молекула. Установљено је и да су код PANI_PNB, везивањем узроковане промене својстава израженије и асиметричније, када се везивања дешавају на положајима ближе крају молекула. Пошто су код PANI_EB ефекти свих везивања боље локализовани, па тиме и

симетричнији, то и поменуте промене више зависе од тога на којој врсти атома (при чему се амински и имински азоти такође битно разликују) долази до везивања и од тога шта се веже (О или -ОН група), него од геометријског положаја места везивања, мада ни тај ефекат није занемарљив.

За оба типа молекула и за сва испитивана везивања, утврђено је и који се IR и UV/Vis модови највише мењају након одређеног везивања, што олакшава експерименталну спектроскопску идентификацију везивања и указује на који начин се основни молекул мења да би се прилагодио одређеном везивању.

Код PANI_PNB, за N2_O везивање, чист истежући (v) N2=O(v) мод је израчунат на 1878 cm⁻¹, а та вибрација утиче и на модове основног молекула око 513, 495, и 254 cm⁻¹. На савијајуће (b) модове основног молекула, ово везивање утиче на модове око 823 и 754 cm⁻¹ (N2=O(b)), док око 592 cm⁻¹ и у областима 510-470 cm⁻¹ и 400-270 cm⁻¹, највећи утицај имају деформације у равни, (i-p)N2=O(b). У области 180-120 cm⁻¹ доминирају деформације ван равни (o-p)N2=O(b). За N2_OH везивање, O-H(v) мод је израчунат на 3422 cm⁻¹, а везивање јако утиче и на модове у областима 1570-1550 cm⁻¹ (O-H(b)), око 1515 и 1420-1370 cm⁻¹ (N2-(OH)(v)). У интервалу 570-340 cm⁻¹ и око 117 cm⁻¹ највећи утицај имају комбиноване N2-(OH)(b)+O-H(b) деформације, а на 208 cm⁻¹ је израчунат чист O-H(b) мод. За C18_O везивање, чист C18=O(v) мод је израчунат на 1843 cm⁻¹, а утицај ове вибрације је видљив и око 532 cm⁻¹. Ово везивање јако утиче и на модове у областима око 1267, 570-500, 366, 311, 261 и 164 cm⁻¹ ((i-p)C18=O(b)), док је око 1094, 470-450 и 161 cm⁻¹ највећи утицај (o-p)C18=O(b) вибрације. У области 860-800 cm⁻¹ је уочена C18=O(b) вибрација сложене структуре. За C18_OH везивање O-H(v) мод је израчунат на 3441 cm⁻¹. Допринос C18-OH(v) мода је најзначајнији око 1586 (уз слабији допринос O-H(b) вибрације) и 1328 cm⁻¹. Ово везивање јако утиче и на модове основног молекула у областима 1670-1570 cm⁻¹ и 1358-1320 cm⁻¹ (O-H(b)), 850-820 cm⁻¹ (C18-(OH)(v)+O-H(b)), 460-310 и 261 cm⁻¹ (C18-(OH)(b)+O-H(b)), око 620 и 500 cm⁻¹ (C18-(OH)(b)) и 270 cm⁻¹ (чист (o-p)O-H(b) мод).

Код PANI_EB, за N2_O везивање, чист N2=O(v) мод је израчунат на 1879 cm⁻¹, а ово везивање значајно утиче и на модове основног молекула око 763 cm⁻¹ (N2=O(v)) и 291 cm⁻¹ (чист N2=O(b) мод). За N2_OH везивање, O-H(v) мод је израчунат на 3425 cm⁻¹, а утицај N2-(OH)(v) мода је уочен око 769 и 695 cm⁻¹. O-H(b) мод утиче на модове око 1559, и 201 cm⁻¹ (чист (i-p)O-H(b) мод), а на модове у области око 1422 и 860-845 cm⁻¹, 470-420 и 292 cm⁻¹ (i-p), 260 и 233 cm⁻¹ (o-p), највећи утицај има N2-OH(b) деформација. За C18_O везивање, чист C18=O(v) мод је израчунат на 1827 cm⁻¹. У области око 498 и 378 cm⁻¹ највећи утицај на модове основног молекула имају (i-p)C18=O(b) вибрације. За C18_OH везивање, O-H(v) мод је израчунат на 3454 cm⁻¹, а највећи утицај на промене модова основног молекула имају O-H(b) вибрације око 1575 и 220 cm⁻¹ (чист (o-p)O-H(b) мод) и 384 cm⁻¹ (чист (o-p)C-(OH)(b) мод).

Код PANI_PNB сва испитивана везивања осим C_O везивања доводе до подизања HOMO(0) и спуштања LUMO(0) нивоа, што доводи до смањења ширине енергетског процепа (E_g). Код PANI_EB, E_g се шири након C_O, N_O и N_OH везивања, док само C_OH везивања доводе до сужавања E_g. Сва N_OH и у нешто мањој мери C_O везивања (код PANI_EB и C1_OH), индукују код оба типа молекула неколико нових електронских стања унутар E_g и значајно мењају њихова електронска својства и UV/Vis спектре, на начин који је сличан оном у допираним ES материјалима. То указује на могућност успостављања проводног режима и јаке апсорпције у видљивом опсегу спектра у овако модификованим PANI материјалима, посебно оним заснованим на PANI_PNB. Резултати

добијени овим прорачунима могу бити корисни и за „in-situ” контролу и подешавање својстава PANI материјала током њихове израде, као и за праћење промена тих својстава у реалним условима експлоатације, посебно у сензорима, при фотокатализи, у применама за заштиту од корозије и складиштењу наелектрисања.

Прахови $\text{CeO}_{2-\delta}$, који су коришћени у овој докторској дисертацији, синтетисани су реакцијом у чврстом стању, при чему је добијен оксид са већом концентрацијом V_0 ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS) и хидротермалном синтезом, при чему су добијене наночестице са мањом концентрацијом V_0 ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT). Композити PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$, синтетисани су стандардном хемијском полимеризацијом анилина, при веома киселим условима (1M HCl), адсорбованог на површини наночестица $\text{CeO}_{2-\delta}$, при чему је као оксидационо средство, коришћен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Под истим условима, синтетисан је и чист PANI_ES, а ради поређења, припремљени су и слични узорци PANI_ES@ TiO_2 . Измерене вредности електричне проводљивости PANI_ES, износиле су $\sim 0.6\text{-}0.7$ S/cm, а уградња прахова $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS и $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT у матрицу полимера довела је до смањења проводљивости узорка на ~ 0.5 S/cm и ~ 0.3 S/cm, редом. Анализом резултата TGA мерења, утврђено је да за разлику од чистог PANI_ES, композити не губе читаву масу до 700°C , већ $\sim 96.3\%$ (PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS) и $\sim 95.8\%$ (PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT) од почетне масе, што је последица чињенице да је $\text{CeO}_{2-\delta}$ на тим температурама стабилан. Анализа DTA кривих је показала да је интеракција PANI_ES са $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT јача него са $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS и да у области температура изнад $\sim 500^\circ\text{C}$, $\text{CeO}_{2-\delta}$ делује као катализатор у процесу сагоревања неких фрагмената формираних термичком разградњом PANI_ES.

Због мале количине $\text{CeO}_{2-\delta}$ присутне у композитима и веома интензивних вибрационих трака PANI_ES у деловима спектра од интереса, карактеристични вибрациони модови $\text{CeO}_{2-\delta}$ се не издвајају јасно у FTIR спектрима композита PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$. Интензитети трака које се приписују C-N истежућим модовима, се мењају у присуству оксида. Тренд тих промене је исти као измерени тренд електричне проводљивости, што указује да интеракција азота из PANI са оксидом, доводи до смањења електричне проводљивости композита. Карактеристичне истежуће вибрације -OH групе у околини 3500 cm^{-1} у FTIR спектрима указују на присуство хемисорбоване H_2O и OH група, на површини $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS и $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT оксида. Већи интензитет тих вибрација у $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, који има већу концентрацију V_0 , потврђује да адсорбовани молекули воде преферирају да дисосују у близини V_0 , за које се потом вежу OH групе.

И Рамански спектри композита су веома слични спектрима чистог PANI_ES, јер се карактеристични вибрациони модови $\text{CeO}_{2-\delta}$ (посебно F2g вибрациони мод флуоритне структуре $\text{CeO}_{2-\delta}$ на $\sim 463\text{ cm}^{-1}$) не могу јасно идентификовати, што потврђује да су CeO_2 као језгра нуклеације, остала инкапсулирана унутар PANI ланца. Слаба, широка трака на $\sim 606\text{ cm}^{-1}$, која потиче од V_0 , боље је изражена у спектру $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS праха. Релативно смањење интензитета траке на 1172 cm^{-1} , у односу на траку на 1585 cm^{-1} , у композитима, указује на PANI_ES- $\text{CeO}_{2-\delta}$ интеракције које промовишу хиноноидне (Q)- у односу на семи-хиноноидне (SQ)-прстенове, у складу са нижом проводљивошћу композита. И у Раманском спектру PANI_ES долази до цепања трака које потичу од различитих C-N истежућих вибрација делокализованих $\text{C}\approx\text{N}^{++}$ поларонских структура, што показује да структура свих сегмената PANI ланца није идентична и да постоје бар два типа различито организованих поларона. Ово цепање је посебно изражено у композиту PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT, који има нижу концентрацију V_0 и вишу концентрацију Ce^{4+} јона, што указује да су азоти из PANI укључени у интеракцију са јонима Се, која слаби поменуте вибрације и

спушта их на ниже таласне бројеве. Поред ове интеракције, која укључује азот из радикал-катјона, уочена је и друга, која се одвија преко водоничних веза водоника из амина, поларона и биполарона, и која је, за разлику од прве, интензивнија у присуству V_0 у решетки оксида.

Експериментално измерена рН вредност $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, на нултој тачки пуњења ($\text{pHZPC}=6.3$), показује да се површина оксида позитивно наелектрисала у реакционом HCl раствору, тако што су се површинске хидроксилне групе протонувале, а зависност зета-потенцијала од рН вредности показала је да је позитивно наелектрисање површине оксида максимално за рН вредности раствора између 4 и 5. Овако позитивно наелектрисане наночестице $\text{CeO}_{2-\delta}$, електростатички привлаче Cl^- јоне из киселог раствора, а они привлаче анилинјум катјон, који се, додавањем оксиданса, даље полимеризује у PANI_{ES} . $\text{CeO}_{2-\delta}$, као језгро нуклеације, остаје инкапсулиран унутар полимерних ланаца, чиме се формира структура језгро-омотач.

Стабилизирани циклични волтамограми PANI_{ES} , прахова $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS и $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT и композита $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_2$ снимљени су у ужем (од -0.2 до 0.6 V) и ширем (од -0.2 до 1 V), опсегу потенцијала у односу на ЗКЕ (засићена каломелска електрода), при брзини поларизације од 20 mV/s. Они указују да је тренутни струјни одговор композита благо повећан и да зависи од типа коришћеног оксида. Измерене високе вредности капацитета од 294 Fg^{-1} , за чист PANI_{ES} , 299 Fg^{-1} , за $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -HT и 314 Fg^{-1} , за $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, указују да присуство $\text{CeO}_{2-\delta}$ повећава кулонски капацитет и количину ускладиштеног наелектрисања у композиту, тим више што је концентрација V_0 у оксиду већа, упркос чињеници да је у композитима, проводљивост нешто нижа него у чистом PANI_{ES} .

Добијени резултати показују да испитивани композити $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ представљају нове материјале, са веома великим капацитетом за складиштење наелектрисања, који су стабилни у киселом раствору, што их чини веома перспективним за израду електрода за суперкондензаторе. Поменута стабилност је последица јаке адхезије PANI за површину $\text{CeO}_{2-\delta}$ и његове инкапсулације унутар полимерних ланаца, која спречава (успорава) растварање $\text{CeO}_{2-\delta}$ у 1M HCl .

Током мерења све три врсте узорка у проширеном опсегу напона, од -0.2 до 1 V у односу на ЗКЕ, током десет узастопних циклуса, сличан анодни струјни одговор уочен је у PANI_{ES} и $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, док је у $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -HT анодни пик LB/ES (LB-леукомеалдин) већи од анодног пика ES/PNS (PNS-пернигранилин со). То указује да се током оксидације PANI , PNS слабије формира у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT, него у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, јер интеракција позитивно наелектрисаног азота из PANI са $\text{CeO}_{2-\delta}$ омета ослобађање електрона током оксидације. Као резултат тога, уочено је нешто боље очување капацитета у $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -HT (83,4% након десет и 64,4% након 30 циклуса) него у чистом PANI_{ES} (80,8% након циклуса и 60,5% након 30 циклуса) и $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -SS (76,8% након циклуса и 55,6% након 30 циклуса).

Раман и FTIR мерења су показала да у испитиваним композитима $\text{CeO}_{2-\delta}$ и PANI интерагују на најмање два различита начина. Једна од интеракција, при којој се формирају водоничне везе између (непротонуваних) хидроксилних група на површини оксида и водоника на PANI ланцу је израженија у композиту $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, а друга, која укључује позитивно наелектрисани азот $-\text{N}^+\text{H}-$, је интензивнија у композиту $\text{PANI}_{\text{ES}}@ \text{CeO}_{2-\delta}$ -HT, који има мању концентрацију V_0 , тј. већу концентрацију Ce^{4+} јона. Имајући у виду лаку редукцију Ce^{4+} до Ce^{3+} јона, као и чињеницу да се електрони, осим на

Ce јонима, могу локализовати и на O-ваканцијама, ово указује да се у PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT неки од делокализованих π-електрона локализују на 4f стањима јона Ce⁴⁺. Интензитет ове интеракције може да објасни боље везивање PANI_ES за CeO_{2-δ}-HT и бољу термичку стабилност композита PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT.

Утврђено је да уградња мале количине CeO_{2-δ} (око 4%wt) у PANI_ES, смањује проводљивост, али, зависно од својстава уграђеног оксида, истовремено побољшава способност складиштења наелектрисања у композиту, јер PANI-CeO_{2-δ} интеракције слабе везе између ланаца полимера и олакшавају привлачење јона из електролита. Покушај да се, током синтезе, повећа количина CeO_{2-δ} у композитима, није успео, ни када је његова количина на почетку синтезе повећана са 50 на 100 mg. Са друге стране, повећање почетне количине TiO₂ праха, при идентичним условима полимеризације PANI_ES на наночестицама TiO₂, довела је до одговарајућег повећања удела оксида у композитима. Ово указује да се интеракције CeO_{2-δ} и TiO₂ са PANI_ES, битно разликују, било по врсти, било по интензитету (или обоје). То доводи до тога да облагање CeO_{2-δ} престаје чим почне међусобно умрежавање PANI_ES ланаца (доминира PANI_ES-PANI_ES интеракција), због чега се обложи само мали број честица праха, али дебљим слојем полимера, што објашњава стабилност ових композита у киселом раствору. Са друге стране, процесом облагања TiO₂ доминира TiO₂-PANI_ES интеракција, због чега је удео обложених честица у композитима PANI_ES@TiO₂ знатно већи. TG криве композита допираних малим процентом (3-4%) обе врсте оксида, указују на то да те концентрације не утичу значајно на концентрацију Cl⁻ јона у композиту. Међутим, у композитима са већим концентрацијама TiO₂ наночестица, њихове протоноване хидроксилне групе могу да уклоне неке Cl⁻ јоне из околине атома азота у PANI_ES, појачају његову интеракцију са оксидом, што омогућава облагање већег броја честица оксида. Овај механизам би могао да буде потпомогнут и тенденцијом титанијума да формира јаке хемијске везе са азотом.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Добра стабилност у различитим спољашњим окружењима, доступност и ниска цена полазног мономера, широк спектар прилагодљивих својстава, укључујући ту и лако подешавање оксидационог стања и нивоа допирања [1-3] учинила су полианилин и његове деривате веома перспективним полупроводним материјалима. Прегледом доступне научне литературе утврђено је да су све наведене карактеристике PANI, суштински корелисане, а разумевање ових међузависности неопходно за његову свеобухватну и практичну примену, због чега су оне детаљно истраживане. Осим тога, у реалним условима експлоатације, код заштите од корозије [4] и у сензорским уређајима [3,5], услед контаминације или деградације материјала, може доћи до нежељеног допирања или везивања атома и група за PANI. Због тога је неопходно детаљно познавање PANI интеракције са различитим елементима, групама и молекулима. Утицај кисеоника и влаге на својства PANI већ је испитиван експериментално [3,6,7], са фокусом на O₂ и H₂O интеракцију са емералдин базом (ЕВ) и емералдин соли (ЕС). Утврђено је да постоји преференцијалан приступ O₂ и H₂O различитим положајима на PANI молекулима, различите кинетике и јачине O₂ и H₂O интеракција са PANI, које додатно зависе и од положаја њиховог везивања на PANI. Установљено је да се мале количине молекула воде јако везују за PANI и да не могу да се уклоне из материјала осим пумпањем на повишеним температурама, у вакууму, као и да PANI има знатно већу пропустљивост O₂ него N₂ што омогућава израду високо селективних мембрана за сепарацију ових гасова [7]. Резултати

прорачуна урађених у оквиру ове Тезе су показали да су уочене појаве последица различитог интензитета електростатичких PANI-O₂ и PANI-H₂O интеракција, које осим од врсте молекула, зависе и од места везивања на PANI. Поред тога, резултати прорачуна велике тачности, који су показали да везивање -ОН групе за спољашње прстенове анилинских тримера јако утиче на структуру, електронску структуру, IR и UV/Vis спектре и остале особине ових молекула [8], потврђени су прорачунима урађеним у овој Тези, на тетрамерима PANI.

Да би се допунила и проширила поменути истраживања, у овој докторској дисертацији урађени су полу-емпиријски и аб-инитио квантномеханички прорачуни PANI_PNB и PANI_EB са фенил прстеном на једном крају и прорачуни последица њихове интеракције са O₂, H₂O и -ОН групом, укључујући ту и ефекте везивања атома O и -ОН групе на различите положаје код обе врсте молекула. Резултати су упоређени са постојећим експерименталним [2,3] подацима и резултатима сличних прорачуна [5,9,10] и дискутовани су утицаји појединих везивања на постојеће и потенцијалне примене PANI_PNB и PANI_EB материјала. Равнотежне структуре PANI_PNB и PANI_EB, пре и након везивања -ОН групе и атома O на различите положаје у молекулу (PNB_(O, OH), EB_(O, OH)), одређене су коришћењем полуемпиријске квантне методе AM1, којим су, у претходним радовима разних аутора [11,12], добијене поуздане вредности структурних параметара за различите PANI молекуле, што је омогућило директно поређење добијених резултата са резултатима претходних прорачуна. Резултати који су у овој Тези добијени U-AM1 методом за дужине веза, у одличној су сагласности са резултатима добијеним веома прецизним прорачунима [10], док је слагање торзионих углаова нешто слабије, мада знатно боље од оних добијених „spin-restricted” методом [9,11,12]. Осим тога, резултати овог рада су показали да је коришћење „spin-unrestricted” прорачуна неопходно да би се добиле исправне основне карактеристике просторне расподеле наелектрисања у PANI_PNB и тако проверила предвиђања да он може да поседује и елементарне ексцитације које се манифестују као фракциона наелектрисања [9,13]. Посебно је важно добро одредити расподеле наелектрисања и структуру око незасићених N и O атома, које директно одражавају пертурбације настале везивањем -ОН групе и O атома и манифестују се у одговарајућим IR и UV/Vis модовима. Дужине веза добијене „spin-unrestricted” прорачунима показују да је степен димеризације дужине C-N везе код PANI_PNB $\Delta r(N1) = 0.036$ (0.001) Å, $\Delta r(N2) = 0.079$ (0.011) Å, $\Delta r(N3) = 0.032$ (0.024) Å, различит на различитим N атомима и знатно мањи од оног добијеног „spin-unrestricted” прорачунима, за случај потпуне димеризације, $\Delta r = 0.115$ Å [11]. „Spin-unrestricted” прорачуни такође дају веће вредности торзионих углаова између прстенова, посебно на централном положају молекула и на тај начин указују на већи степен димеризације торзионих углаова. На овај начин добијен је бољи увид у конкуренцију два поменути механизма димеризације и њихову улогу и релативну важност у одређивању својстава ових и сродних молекула [11,13].

Резултати опсежних истраживања [2,8,14-16] су показали да је прецизно познавање структуре IR модова различитих PANI система много важније од прецизног познавања њихових фреквенција, јер те фреквенције у пракси зависе од услова које је тешко контролисати [16]. Сви IR модови који се обично наводе у литератури [2,15-17] идентификовани су прорачунима урађеним у оквиру ове Тезе, а њихова структура је детаљно проучена. Осим ових, уочени су и неки модови који се ретко помињу у литератури [10] и њихова структура и порекло су детаљно продискутовани. Поред тога је

за оба типа молекула и за сва испитивана везивања, утврђено који се IR и UV/Vis модови највише мењају након одређеног везивања атома O или -OH групе, што олакшава експерименталну спектроскопску идентификацију везивања и указује на који начин се основни молекул мења да би се прилагодио одређеном везивању. Прорачунима урађеним у Тези је утврђено да сва N-OH и у нешто мањој мери C-O везивања (код PANI_EB i C1-OH), индукују код оба типа молекула неколико нових електронских стања унутар енергетског процепа и значајно мењају њихова електронска својства и UV/Vis спектре, на начин који је сличан оном у допираним ES материјалима. Ови резултати су у складу са резултатима других аутора, добијеним за сличне молекуле [8,14]. Прорачуни урађени у оквиру ове Тезе су потврдили и чињеницу да везивања -OH групе на периферне прстенове у PANI_PNB дају сличне електронске ефекте као и допирање хлором и да их појачавају ако допирање већ постоји [8,14].

Поменуто изузетна својства, чине PANI веома погодном матрицом за даљу производњу сложенијих система. Како би се превазишла ограничења која потичу од његове лоше обрадивости и релативно слабих механичких перформанси, он се често комбинује са неорганским материјалима. Многи неоргански оксиди (TiO_2 , CeO_2 , ZnO , графен оксид, SiO_2 , Fe_xO_y , MnO_2 и др.), а посебно они ретких земаља и прелазних метала, лако интерагују са PANI, што омогућава добијање композита са побољшаним механичким, термичким, диелектричним, електричним и оптичким својствима [17-20]. Подешавање тих својстава се може остварити, било различитим третманима PANI или/и коришћењем различитих оксидних структура, добијених погодним поступцима синтезе. Међу оксидним материјалима, они са „core-shell” (језгро-љуска) структуром, привлаче све више пажње, због могућих примена у нано-катализаторима, енкапсулацији материјала, површинској функционализацији, соларним ћелијама, електролизи воде, итд. [17-19].

За разлику од разноврсних и бројних студија [21] композита PANI@ TiO_2 , досадашња проучавања нано-композита PANI@ CeO_2 углавном су била усмерена на развој сензора, укључујући биосензоре, сензоре влаге, H_2O_2 и других гасова [21,22]. Познато је да флексибилност структуре PANI омогућава повећану покретљивост Се јона и пренос наелектрисања преко полимнерних ланаца, па самим тим и добру проводљивост композита. Упркос томе и чињеници да су композити оксида ретких земаља и проводних полимера привукли велику пажњу и као материјали за израду суперкондензатора, студије о утицају Се-оксида на складиштење наелектрисања у PANI су још увек ретке. Како би се испитале могућности композита PANI@ $CeO_{2-\delta}$, као материјала за складиштење наелектрисања, у другом делу ове докторске дисертације испитивана су физичко-хемијска својства композита PANI са $CeO_{2-\delta}$ различите вакантности. Коришћена су два типа $CeO_{2-\delta}$, који садрже различите фракције кисеоника, са циљем да се испита утицај V_0 и са њима повезаних -OH група на физичко хемијска својства композита. Хидротермалном методом је синтетисан оксид са мањом концентрацијом V_0 ($CeO_{2-\delta}$ -HT) [24], а реакцијом у чврстом стању, оксид са већом концентрацијом V_0 ($CeO_{2-\delta}$ -SS) [25]. Побољшање термичке стабилности PANI услед интеракције са различитим оксидима метала [26], потврђено је и резултатима TGA и DTA мерења композита испитиваних у овој Тези.

Поређење са резултатима пажљиво спроведених мерења PANI_ES раманских спектра [27], омогућило је да се и у спектрима приказаним у овој докторској дисертацији, региструје више модова који потичу од $CeO_{2-\delta}$, што је показало да оба коришћена оксида садрже одређену концентрацију V_0 . Постојећи теоријски и експериментални резултати указују да молекули воде, адсорбовани на $CeO_{2-\delta}$ преферирају да дисосују у близини V_0 , за

које се након тога везу -ОН групе [28], што је и потврђено FTIR мерењима честица $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS и $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT. Утврђено је присуство хемисорбоване H_2O и -ОН група на површини оба испитивана оксида, које је веће на површини $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, који има вишу концентрацију V_0 . FTIR и Раманским мерењима установљено је и како обе врсте оксида, нано-дисперговане у PANI, утичу на структурна, вибрациона, електрична, морфолошка и електрохемијска својства композита, чиме је остварен увид и у PANI_ES интеракције са $\text{CeO}_{2-\delta}$, као и утицај који на те интеракције имају V_0 и са њима повезане -ОН групе.

Структура композита са језгром од $\text{CeO}_{2-\delta}$ и PANI омотачем је већ уочена у системима PANI- $\text{CeO}_{2-\delta}$ [22,23,28,29] као и чињеница да $\text{CeO}_{2-\delta}$ и протоноване форме PANI често интерагују формирањем водоничне везе између хидроксилних група адсорбованих на површини оксида и водоника на PANI ланцу [22,29]. Раман и FTIR мерења урађена у оквиру ове Тезе су показала да сличне интеракције постоје и у испитиваним композитима PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$. Недавно је показано [26] да везе PANI са површином CeO_2 преко -ОН и -NCO функционалних група побољшавају електрокаталитичка и капацитивна својства композита и да се мешањем CeO_2 са 10% PANI може добити композит са изузетним псеудокапацитивним својствима [30]. Пошто електрохемијска активност електрода заснованих на композиту PANI@ CeO_2 укључује и електронску проводљивост и дифузију јона, и иначе висока вредност капацитета чистог оксида од 927 Fg^{-1} увећавана је до екстремно високе вредности од 1452 Fg^{-1} у композиту. Утицај обе врсте $\text{CeO}_{2-\delta}$ прахова синтетисаних током рада на Тези на електрохемијске карактеристике и способност складиштења наелектрисања композита PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$, испитан је у 1M HCl, методом CV, у стабилном интервалу потенцијала, при брзини поларизације од 20 mV/s . Измерене високе вредности капацитета од 294 Fg^{-1} , за чист PANI_ES, 299 Fg^{-1} , за PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT и 314 Fg^{-1} , за PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS указују да присуство $\text{CeO}_{2-\delta}$ повећава кулонски капацитет и количину ускладиштеног наелектрисања у композиту, тим више што је концентрација V_0 у оксиду већа, упркос чињеници да је у композитима, проводљивост нешто нижа него у чистом PANI_ES. Поред тога, испитане су и могућности складиштења наелектрисања у композитима у широком опсегу потенцијала у коме долази до електрохемијске оксидације ES до PNS, што је ретко испитивано у литератури [31]. Резултати добијени у овој Тези показују да су испитивани композити нови материјали са високом капацитивношћу и добром стабилношћу у киселом електролитичком раствору, који су погодни за израду електрода суперкондензатора.

- [1] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.* 69 (1995) 85-92.
- [2] M. Irimia-Vladu, N. Marjanović, A. Vlad, A.M. Ramil, G. Hernandez-Sosa, R. Schwödiauer, S. Bauer, N.S. Sariciftci, Vacuum-processed polyaniline- C_{60} organic field effect transistors, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3887-3892.
- [3] V.I. Krinichnyi, Dynamics of spin charge carriers in polyaniline, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 021305-021340.
- [4] L.T. Sein Jr., Y. Wei, The role of adsorption of aniline trimers on the corrosion inhibition process: A ZINDO/1 study, *Comput. Theor. Polymer Sci.* 11 (2001) 83-88.
- [5] S.-S. Liu, L.-J. Bian, F. Luan, M.-T. Sun, X.-X. Liu, Theoretical study on polyaniline gas sensors: Examinations of response mechanism for alcohol, *Synth. Met.* 162 (2012) 862-867.
- [6] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick, An electron-spin-resonance study of polyaniline and its derivatives: polymer interactions with moisture, *Synth. Met.* 84 (1997) 691-694.

- [7] L. Rebattet, E. Geniès, J.-J. Allegraud, M. Pinèri, M. Escoubes, Polyaniline: evidence of oxygen-polarons interactions to explain the high selectivity values in oxygen/nitrogen gas permeation experiments, *Polym. Adv. Technol.* 4 (1993) 32–37.
- [8] L.T. Sein Jr., Effect of substituting Oxygen for Terminal Nitrogen in Aniline Oligomers: a DFT Comparison of Hydroxyl and Amino Terminated Aniline Trimers, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 2598-2603.
- [9] M.C. dos Santos, J.L. Brédas, Protonation process of pernigraniline: A theoretical investigation, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* 40 (1989) 11997-12000.
- [10] A.K. Mishra, P. Tandon, DFT study and heat capacity of polyaniline pernigraniline base, *J. Phys.Chem. B* 113 (2009) 9702-9707.
- [11] J.L. Brédas, C. Quattrocchi, J. Libert, A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder, A.J. Epstein Influence of ring-torsion dimerization on the band gap of aromatic conjugated polymers, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6002–6010.
- [12] P. Barta, Th. Kugler, W.R. Salaneck, A.P. Monkman, J. Libert, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, Electronic structure of emeraldine and pernigraniline base: A joint theoretical and experimental study, *Synth. Met.* 93 (1998) 83-87.
- [13] J.M. Ginder, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, Ring-rotational defects in polyaniline, *Solid State Commun.* 72 (1989) 987-990.
- [14] L.T. Sein Jr., A.F. Lashua, The effects of substituting oxygen for terminal nitrogen in aniline oligomers 2: a DFT comparison of diamino, dihydroxyl, and monoamino/monohydroxyl terminated aniline trimers, *Synth. Met.* 159 (2009) 1183–1190.
- [15] M.-I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, Vibrational Analyses of Polyaniline: A Model Compound Approach, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7382-7392.
- [16] M. Trchova, J. Steiskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803-1817.
- [17] A. Xie, J. Guo, W. Liu, Y. Yang, Template-free synthesis of core-shell CeO₂ nanospheres, *RCS Adv.* 4 (2014) 11357-11359.
- [18] W. Li, A. Elzatahry, D. Aldhayan, D. Zhao, Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization, *Shem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8203-8237.
- [19] H.C. Zeng, Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 649-662.
- [20] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125415-1.
- [21] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synth. Met.* 156 (2006) 721-723.
- [22] C. Liu, H. Tai, P. Zhang, Z. Yuan, X. Du, G. Xie, Y. Jiang, A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 261 (2018) 587.
- [23] L. Wang, H. Huang, S. Xiao, D. Cai, Y. Liu, B. Liu, D. Wang, C. Wang, H. Li, Y. Wang, Q. Li, T. Wang, Enhanced sensitivity and stability of roomtemperature NH₃ sensors using core-shell CeO₂ Nanoparticles@Cross-linked PANI with p_n heterojunctions, *Appl. M.*
- [24] N. Tomić, Z.D. Dohčević-Mitrović, N.M. Paunović, D.Ž. Mijin, N.D. Radić, B.V. Grbić, S.M. Aškračić, B.M. Babić, D.V. Bajuk-Bogdanović, Nanocrystalline CeO_{2-δ} as effective adsorbent of azo dyes, *Langumir* 30 (2014) 11582-11590

- [25] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, Synthesis of cerium(IV)-oxide ultrafine particles by solid-state reactions, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 964-966.
- [26] Y. Fei, H. Huang, S. Song, L. Jin, X. Zhang, Z. Guo, Preparation of thermostable and electroconductive PANI/TDI-CeO₂ composite by graft polymerization and its electrochemical properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 1308.
- [27] M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, A. Golubović, B. Matović, I. Veljković, Z. Dohčević-Mitrović, Investigation of surface defect states in CeO_{2-y} nanocrystals by Scanning-tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 23.
- [28] S. Popescu, M. Mîndroiu, D. Cabuzu, C. Pîrvu, The roll of NaPSS surfactant on the ceria nanoparticles embedding in polypyrrole films, 2016 (2016) 1-12.
- [29] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, The effect of environment on the reaction of water on the ceria(111) surface: A DFT+U Study, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14891.
- [30] N. Maheswari, G. Muralidharan, Fabrication of CeO₂/PANI composites for high energy density supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 357.
- [31] R. Pauliukaitea, C.M.A. Bretta, A.P. Monkmanb, Polyaniline fibres as electrodes. Electrochemical characterisation in acid solutions, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 159–167.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Кандидаткиња Бојана Кузмановић је из резултата дисертације објавила 2 рада у врхунским међународном часопису (M21) на коме је првопотписани аутор, као и 2 саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34). На оба саопштења кандидаткиња је првопотписани аутор.

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. B. Kuzmanović, S. Ostojić, I. Radisavljević, D.M. Minić, N. Ivanović, Calculations of oxygen and humidity influence on properties of pernigraniline base polyaniline oligomers, *Synthetic Metals*, 251 (2019) 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.014>
2. B. Kuzmanović, M. Vujković, N. Tomić, D. Bajuk-Bogdanović, V. Lazović, B. Šljukić, N. Ivanović, S. Mentus, The influence of oxygen vacancy concentration in nanodispersed non-stoichiometric CeO_{2-δ} oxides on the physico-chemical properties of conducting polyaniline/CeO₂ composites, *Electrochimica Acta*, 306 (2019) 506-515. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.135>

Саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34)

1. B. Kuzmanović, S. Ostojić, D.M. Tartalja, M. Medić, N. Ivanović, Calculations of changes of optical properties of pernigraniline base polyaniline upon exposure to oxygen and humidity, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Book of Abstracts, pp. 204. ISBN 978-86-7306-131-3.
2. B. Kuzmanović, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, N. Novaković, N. Ivanović, Investigation of interactions in the PANI-TiO₂ system, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 94. ISBN 978-86-7306-140-5.

Д. Закључак Комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Бојане Кузмановић, представљају оригинални и значајан научни допринос у области физичке хемије метеријала и области физичке хемије - квантне хемије. Из резултата дисертације кандидата проистекла су два научна рада објављена у врхунском међународном часопису (M21) и два саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34). Коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације Бојане Кузмановић и увидом у Извештај провере потврђена је оригиналност резултата кандидата. Наиме, утврђено је подударање од 18% као последица подударања са а) претходно публикованим резултатима докторандкињиних истраживања проистеклих из њене дисертације; б) са општим терминима попут звања и институција чланова комисије, и в) са именима аутора, радова и часописа наведених референци.

У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду да рад Бојане Кузмановић, под насловом:

„Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ - експериментални и теоријски приступ”

прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктор физичкохемијских наука.

Београд, 6.11.2020. године

Чланови комисије

1. **др Биљана Шљукић Паунковић, ванредовни професор**
Факултет за физичку хемију - Универзитет у Београду,

2. **др Ненад Ивановић, научни саветник**
Институт за нуклеарне науке „Винча” - Универзитет у Београду,

3. **др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор**
Факултет за физичку хемију - Универзитет у Београду,

4. **др Милица Вујковић, виши научни сарадник**
Факултет за физичку хемију - Универзитет у Београду,

Прилог 1- Оцена Извештаја о провери оригиналности докторских дисертација

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у Извештају *iThenticate* програма којим се извршава провера докторске дисертације „**Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ - експериментални и теоријски приступ**”, аутора Бојане Кузмановић, констатујемо да утврђено подудараре износи 18%. Овај степен подударности последица је: а) подудараре са претходно публикованим резултатима докторандкињиних истраживања, који су проистекли из њене дисертације; б) чињенице да програм као подударност означава и и опште термине попут звања и институција чланова комисије, и в) чињенице да програм као подударност означава и имена аутора, радова и часописа наведених референци.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да Извештај указује на оригиналну докторску дисертацију, те да се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Београд, 06.11.2020. године

Ментор

др Биљана Шљукић Паунковић, ванредовни професор
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

БИБЛИОГРАФИЈА:

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. I. Radisavljević, N. Novaković, N. Romčević, M. Mitrić, B. Kuzmanović, S. Bojanić, N. Ivanović, Electronic aspects of formation and properties of local structures around Mn in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, *Materials Chemistry and Physics*, 167 (2015) 236-245.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.10.038>
2. D. Mamula-Tartalja, Lj. Vulićević, I. Radisavljević, M. Mitrić, V. Andrić, B. Kuzmanović, M. Medić, N. Ivanović, Effects of manufacturing conditions and heating on properties of electrochemically produced magnetite nano-powders, *Ceramics International* 40 (2014) 3517–3525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.077>
3. V. Dodevski, M. Stojmenovic, M. Vujkovic, J. Krstic, S. Krstic, D. Bajuk-Bogdanovic, B. Kuzmanovic, B. Kaluđerovic, S. Mentus, Complex insight into the charge storage behavior of active carbons obtained by carbonization of the plane tree seed, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 156–171.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.182>
4. I. Radisavljević, B. Kuzmanović, N. Novaković, H.-E. Mahnke, L.J. Vulicević, S. Kurko, N. Ivanović, Structural stability and local electronic properties of some EC synthesized magnetite nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds* 697 (2017) 409-416.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.090>
5. B. Kuzmanović, S. Ostojić, I. Radisavljević, D.M. Minić, N. Ivanović, Calculations of oxygen and humidity influence on properties of pernigraniline base polyaniline oligomers, *Synthetic Metals*, 251 (2019) 85-94.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.014>
6. B. Kuzmanović, M. Vujković, N. Tomić, D. Bajuk-Bogdanović, V. Lazović, B. Šljukić, N. Ivanović, S. Mentus, The influence of oxygen vacancy concentration in nanodispersed non-stoichiometric $\text{CeO}_{2-\delta}$ oxides on the physico-chemical properties of conducting polyaniline/ CeO_2 composites, *Electrochimica Acta*, 306 (2019) 506-515.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.135>

Рад у међународном часопису (M23)

1. D.M. Tartalja, B. Kuzmanović, S. Bojanić, I. Radisavljević, N. Ivanović, Calculations of optical properties of some molecules suitable for coating of nanoparticles for biological application, *Optical and Quantum Electronics* 48 (2016) 241-8.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0513-2>
2. B.P. Mamula, B. Kuzmanović, M.M. Ilić, N. Ivanović, N. Novaković, Bonding mechanism of some simple ionic systems: Bader topological analysis of some alkali halides and hydrides revisited, *Physica B: Condensed Matter* 545 (2018) 146-151.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.06.008>

Рад у водећем часопису националног значаја (M51)

1. M. Medić, I. Radisavljević, N. Novković, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, N. Romčević, N. Ivanović, Lokalna i elektronska struktura oko mangana u višekomponentnim poluprovodnicima, TEHNIKA-Novi materijali 22 (2013) 595-598.
2. M. Medić, N. Bundaleski, O. Teodoro, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, B. Matović, I. Radisavljević, Analiza cink-oksida nanopraha dopiranog gvožđem, TEHNIKA-Novi materijali 24 (2015) 1.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

3. M. Momčilović, D. Ranković, B. Kuzmanović, M. Kuzmanović, M. Trtica, Optical emission measurement of plasma generated by infrared laser beam with Cu target, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia (September 21-24, 2010). Program and the Book of Abstracts, pp. 84-86. ISBN 978-86-82475-17-0.
4. Milanović, S. Milošević, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, B.P. Mamula, A. Đukić, B. Kuzmanović, S. Kurko, R. Checchetto, J.G. Novaković, Nanostructured reactive hydrides for hydrogen storage, Italian - Serbian cooperation on science, technology and humanities, November 16, 2015, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 81-83. ISBN 978-86- 7522-048-0.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

5. M. Medić, I. Radisavljević, N. Novaković, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, N. Ivanović, Local and electronic structure around manganese in multicomponent semiconductors, Joint event of 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia (December 3-5, 2012). Program and the Book of Abstracts, pp. 99.
6. B.P. Mamula, M. Medić, B. Kuzmanović, I. Radisavljević, N. Ivanović, N. Novaković, Electronic structure and charge topology study of alkali hydrides, Joint event of 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia (December 3-5, 2012). Program and the Book of Abstracts, pp. 152.
7. D. Mamula-Tartalja, B. Kuzmanović, S. Bojanić, I. Radisavljević, N. Ivanović, Calculations of optical properties of some molecules suitable for coating of nanoparticles for biological applications, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Program and the Book of Abstracts, pp. 151. ISBN 978-86-7306-131-3.
8. B. Kuzmanović, S. Ostojić, D.M. Tartalja, M. Medić, N. Ivanović, Calculations of changes of optical properties of pernigraniline base polyaniline upon exposure to oxygen and humidity, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Book of Abstracts, pp. 204. ISBN 978-86-7306-131-3.
9. B.P. Mamula, J.G. Novaković, B. Kuzmanović, N. Ivanović, N. Novaković, NATURE OF BONDING IN MgH₂:TM DOPED SYSTEMS, 9th Int. Symposium

- Hydrogen&Energy Emmetten, Switzerland (January 20-30, 2015). Program and the Book of Abstracts, pp. 68.
10. B.P. Mamula, B. Kuzmanović, M.M. Ilić, N. Ivanović, N. Novaković, Bonding in alkali halides and hydrides: a charge topology study, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2017, Zagreb, Croatia. Program and the Book of Abstracts, pp. 100. ISBN 978-953-7941-15-4.
 11. B. Kuzmanović, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, N. Novaković, N. Ivanović, Investigation of interactions in the PANI-TiO₂ system, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 94. ISBN 978-86-7306-140-5.
 12. B.P. Mamula, J.G. Novaković, I. Milanović, B. Kuzmanović, N. Biliškov, N. Novaković, Interaction of amidoborane molecular chains with alkali metals: a theoretical study 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, pp. 100. ISBN 978-86-7306-140-5.