

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Луке Матовића, мастер инж. технологије

Одлуком 35/198 бр. од 25.08.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Луке Матовића, мастер инж. технологије под насловом:

Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Школске **2014/2015.** године кандидат Лука Матовић, мастер инж. технологије, уписао је докторске студије, на студијском програму Хемијско инжењерство, на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду.

19.09.2019. - На седници Наставно-научног већа донета је одлука бр. 35/300 о именовању Комисије за оцену подобности теме под називом „**Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом**“, и подобности кандидата Луке Матовића, мастер инж. технологије, за израду докторске дисертације.

31.10.2019. - На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је одлука бр. 35/336 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме под називом: „**Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом**“ и кандидата за израду докторске дисертације Луке Матовића, мастер инж. технологије, а за ментора ове докторске дисертације именован је др Душан Мијин, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду.

28. 11. 2019. - На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду донета је одлука (одлука бр. 61206-4687/2-19) о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације Луке Матовића, мастер инж. технологије, под називом: „**Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом**“.

25. 08. 2022. - На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је одлука бр. 35/198 о именовању Комисије за оцену и одбрану

докторске дисертације Луке Матовића, мастер инж. технологије под називом: „Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство и ужој научној области Хемијско инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментор кандидата, др Душан Мијин, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, је на основу научног искуства и објављених научних радова компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Лука (Радомир) Матовић рођен је 14.12.1987. године у Београду, где је завршио основну школу и гимназију. Основне академске студије завршио је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Хемијско инжењерство, одсек Органска хемијска технологија и полимерно инжењерство (ОХТПИ). Мастер академске студије такође је завршио на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Хемијско инжењерство. Докторске студије је уписао 2014/2015 на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Хемијско инжењерство. Од фебруара 2017. године запослен је у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду на пројекту под називом „Проучавање синтезе, структуре и реактивности органских једињења природног и синтетског порекла“ (ОИ 172013) под покриветљством Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Тренутно учествује у међународном пројекту научно-технолошке сарадње између Републике Србије и Републике Словеније, под називом „Novel liquid crystalline materials for application in diffractive optical elements“. Члан је Српског хемијског друштва. Течно говори и пише енглески језик.

Лука Р. Матовић је аутор два рада у истакнутим међународним часописима (M22), једанаест саопштења са међународних скупова штампаних у целини (M33), два саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34), четири саопштења са скупова националног значаја штампаних у целини (M64) и један регистрован патент на националном нивоу (M92).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Луке Матовића, мастер инж. технологије, под називом: „Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“ написана је на 130 нумерисаних страна, у оквиру којих се налази 54 слика (од којих је 1 слика у Прилогу), 20 схема (од којих је 1 схема у Прилогу), 16 табела (од којих су 3 табеле у Прилогу) и 193 литературних навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и дискусију, Закључак, Литературу и Прилог. Поред тога, дисертација садржи Резиме на српском и енглеском језику, Списак скраћеница и симбола, Захвалницу и Садржај. На крају дисертације дате су Биографија кандидата, као и Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада, Изјава о коришћењу и Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације. По својој форми и садржају, рад задовољава стандарде Универзитета у Београду за докторску дисертацију.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу **Увод** дат је преглед теоријских основа, на којима се базира дисертација, приказани су предмет и циљ докторске дисертације и истакнут је значај спроведених истраживања. Истакнут је значај обновљивих извора енергије данашњице, пре свега фотонапонске технологије. Стављен је акценат на соларне ћелије активирание бојом (DSSC), као и на карактеристике и улогу молекула боје (фотосензитизеру) као активне компоненте у целокупном процесу конверзије упадног зрачења у електричну енергију. Истраживање приказано у дисертацији обухвата синтезу и карактеризацију две серије једињења са могућом применом у DSSC, и то шест азо једињења (**2a-c** и **5a-c**) и пет једињења на бази пиридинијум-јодида (**A1-A5**). Даље, дате су методе одређивања солватохромних својстава, као и квантно-хемијске методе у циљу корелације физичко-хемијских, фотофизичких и електронских карактеристика синтетизованих једињења.

Поглавље **Теоријски део** је подељен на три тематске целине: Фотонапонски ефекат и фотонапонски материјали, Соларне ћелије и категоризација фотонапонских технологија и Соларне ћелије активирание бојом. У првој тематској целини дат је кратак и концизан опис фотонапонског ефекта и својстава фотонапонских материјала који су релевантни за DSSC. У другој тематској целини дата је категоризација, као и концизан опис и упоредна анализа карактеристика фотонапонских технологија по генерацијама, са акценатом на DSSC. У трећој тематској целини дат је кратак опис карактеристика и функције појединачних компонента, као и оперативног механизма DSSC приликом озрачивања. Посебан акценат је на молекулима боја (фотосензитизерима), њиховом добијању, структури и карактеристикама као активној компоненти, интеракцији са полупроводником (оксидом метала), као и на структурним модификацијама које имају за циљ постизање оптималних физичко-хемијских, фотофизичких и електронских својстава ових молекула. Посебан фокус је стављен на азо бојама и бојама које у својој структури садрже винил-групу. Дат је преглед литературе о значају и употреби ових боја као фотосензитизера у соларним ћелијама. Такође, акценат је на бојама које улазе у састав електролита, функцији и типовима електролитних компоненти. На крају, концизно је описан електрохемијски процес и пренос наелектрисања са динамичког тј. кинетичког аспекта приликом побуђивања фотосензитизера, као и карактеристике и методологија побољшања ефикасности DSSC са аспекта молекула фотосензитизера и механичког склопа соларне ћелије.

У поглављу **Експериментални део** дат је списак коришћених хемикалија и описани су поступци синтезе и метод карактеризације синтетизованих једињења. Описано је добијање једињења прве серије (азо једињења) реакцијом диазотовања 4-аминобензојеве и 4-аминоциметне киселине и накнадним купловањем добијених диазонијум-соли са одговарајућом куплујућом компонентом. Потом је приказан поступак добијања једињења друге серије (једињења на бази пиридинијум-јодида) који је обухватао двостепену синтезу, где је у првом кораку добијен прекурсор 1-(2-етокси-2-оксоетил)-4-метилпиридинијум-јодид, док је у другом кораку у овај молекул уведена винил-група Кновенагеловом (Knöevenagel) кондензацијом са одређеним алдехидом. Сва једињења су окарактерисана температуром топљења, елементалном анализом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (енгл. *Fourier transform-infrared spectroscopy*, FT-IR), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом техником пригушене тоталне рефлексије (енгл. *Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy*), нуклеарном-магнетном резонантном спектроскопијом (енгл. *Protonic nuclear magnetic resonance*, ^1H NMR и *C-13 Nuclear magnetic resonance*, ^{13}C NMR) и ултраљубичастом-видљивом спектрофотометријом (енгл. *Ultraviolet-visible spectroscopy*, UV-Vis). Поред наведених, описане су методе коришћене за квантно-хемијске (енгл. *Density Functional Theory*, DFT) прорачуне. Такође, детаљно су описане методе припреме појединачних компоненти и састављања соларних ћелија, у циљу одређивања фотонапонских својстава истих.

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су резултати груписани у девет тематских целина:

1. Спектроскопска и структурна анализа азо молекула

У овом делу је приказана детаљна карактеризација азо једињења FT-IR, као и ^1H и ^{13}C NMR спектроскопијом. Молекулска структура фотосензитизера игра кључну улогу у процесу претварања упадног зрачења у електричну енергију. Идентификација таутомерног облика молекула у растварачима различите поларности је од суштинског значаја, јер се таутомери, осим према физичко-хемијским својствима, разликују и према преношењу фотогенерисаног наелектрисања. Са теоријског аспекта, четири од шест азо молекула обухваћена овом дисертацијом, показују својство азо-хидразон таутомерије, услед присуства хидроксилне групе у положају 2 и у положају 4 у односу на азо-групу. Како би се остварио детаљнији увид у азо-хидразон равнотежу ових молекула и утврдило присуство доминантнијег таутомерног облика, у истраживање је укључена и анализа прекурсора у синтези азо боја изведених из циметне киселине код којих је карбоксилна група естерификована. Најпре је анализом података добијених FT-IR, као и ^1H и ^{13}C NMR спектроскопијом потврђена структура проучаваних једињења. Даље је показано да се азо боје, код којих је хидроксилна група у положају 2 у односу на азо везу налазе претежно у хидразонском таутомерном облику, тј. да се једињења азо боје, код којих је хидроксилна група у положају 4 у односу на азо везу налазе искључиво у азо облику у чврстом стању и у растворима. Такође, показано је да код једињења, која у својој молекулској структури садрже хидроксилну групу у *орто*-положају у односу на азо групу, формира псеудо-шесточлани прстен услед стварања јаке интрамолекулске водоничне везе. Због поларнијег карактера, ова водонична веза је јача код хидразон таутомера што резултује његовом већом стабилизацијом у односу на азо таутомер, па је и заступљеност хидразон таутомера већа. Са друге стране, успостављање интрамолекулске водоничне везе код једињења **b**-серије (**2b** и **5b**) је онемогућено. Стога је претпостављено да се ови молекули налазе искључиво као азо таутомери у чврстом стању и у растворима.

2. DFT анализа

Овај део је подељен на две целине. Прва целина обухвата анализу удела појединачних таутомерних облика азо једињења у раствору, као и оптимизацијом геометрије синтетизованих молекула применом квантно-хемијских прорачуна у етанолу. Анализом експерименталних података добијених FT-IR, као и ^1H и ^{13}C NMR спектроскопијом показано је да је код једињења **a**-серије (**2a** и **5a**) доминантан хидразон таутомер, док се једињења **b**-серије (**2b** и **5b**) искључиво налазе у азо облику. У циљу потврде и даље обраде ових података, примењена је DFT анализа. Применом две методе, B3LYP и M06-2X, процењени су односи појединачних таутомера у етанолу као растварачу. Показано је да азо боје изведене из циметне киселине могу заузети четири конформациона облика у зависности од узајамних ротационих положаја $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{O}-$ двоструких веза. Као последица ротације око ових једноструких веза долази до разлике у енергијама насталих конформера, а самим тим и уделом ових конформера у раствору. Друга целина се бави анализом таутомерне равнотеже у етанолу. Овде је показано да је се на положај равнотеже азо-хидразон може утицати и променом рН вредности средине. Приликом третирања раствора азо једињења у етанолу базом настају одређени анјонски и дианјонски облици ових молекула, које поседују различита физичко-хемијска, а самим тим и електронска својства. У циљу одређивања степена депротоновања, као и удела појединачних депротонваних облика у раствору, извршена је DFT анализа. Приказане су вредности елемената оптимизованих геометрија неутралних и депротонваних облика, израчунатих применом B3LYP и M06-2X метода у вакууму, етанолу и DMSO. Такође, извршена је упоредна анализа експериментално

одређених UV-Vis спектра и UV-Vis спектра који су симулирани TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) методом при чему су у обзир узети и неутрални и депротонирани облици азо једињења, са графичким приказом молекулских орбитала које највећим делом учествују у процесу побуђивања. Такође, аналогно је извршена и упоредна анализа експерименталних и симулираних UV-Vis спектра једињења изведених из циметне киселине, као и њихових синтетских прекурсора у етанолу.

3. Интеракција фотосензитизера са растварачем

Овај део је подељен на три целине. Будући да се хемисорпција фотосензитизера на површину полупроводног оксида врши из раствора, императив је да се одабере погодан растварач, јер фотофизичка, физичко-хемијска и електронска својства молекула фотосензитизера зависе од растварача. Стога је, у првој целини, испитиван солватохромизам синтетизованих азо једињења у 34 растварача различите поларности. Друга целина се бави испитивањем доприноса специфичних и неспецифичних интеракција између молекула растварача и испитиваних једињења методом линеарне корелације енергије солватације, (LSER, енгл. *Linear solvation energy relationships*) помоћу Каталанове (Catalán) солватохромне једначине. Показано је да највећи утицај на солватохромне карактеристике свих синтетисаних једињења имају неспецифичне интеракције, претежно условљене поларизабилношћу растварача, док је утицај специфичних интеракција занемарљив. Трећа целина се бави упоредном анализом утицаја промене вредности рН средине на таутомерну равнотежу поменутих азо једињења додавањем неорганских и органски киселина и база у растворе различите поларности.

4. Феномени побуђивања и интрамолекулског трансфера наелектрисања 2а-с и 5а-с једињења

Овај део обухвата анализу молекуларних орбиталних енергија (највише попуњене молекулске орбитале (НОМО) и најниже непопуњене молекулске орбитале (LUMO)) након побуђивања азо једињења, коришћењем квантно-хемијских прорачуна. Показано је да се у азо молекулима преношење наелектрисања врши од електрон-донорског до електрон-акцепторског дела приликом побуђивања, као и да добијене вредности разлике енергија између НОМО и LUMO орбитала синтетизованих азо једињења задовољавају неопходни енергетски критеријум ефикасног фотосензитизера. Такође, испитивање интрамолекулског трансфера је потпомогнуто квантно-хемијским прорачунима и анализом додатних параметара преноса наелектрисања, као што су: вредности таласне дужине која одговара максимуму апсорпције (λ_{max}), енергија побуђивања (E_x), снаге осцилатора (f), допринос молекулских орбитала побуђивању (МО), способност скупљања упадног зрачења (LHE), пренос наелектрисања (q^{CT}), пређени пут наелектрисања (d^{CT}), H и t индекси, као и интегрални преклапања.

5. Фотонапонска својства састављених DSSC са азо бојама као фотосензитизерима

У овом делу дате су експериментално одређене вредности фотонапонских параметара добијених озрачивањем шест састављених DSSC у соларном симулатору. Резултати су приказани у виду J_{sc} - V_{oc} дијаграма, на основу који су израчунати други фотонапонски параметри као што су фактор попуњености (FF) и ефикасност конверзије упадног зрачења у електричну енергију (η). Добијене вредности фотонапонских параметара су упоређене са вредностима фотонапонских параметара DSSC која је садржала дитетрабутиламонијум-цис-бис(изотиоцијанат)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилат)рутенијум комплекс (комерцијално познат као N719 боја) као фотосензитизер. Све соларне ћелије су садржале TiO_2 као полупроводник и комерцијални течни електролит на бази јод-тријодид (I/I_3^-)

редокс пара. Даље, овај део је подељен на две целине: упоредна анализа вредности разлике енергија НОМО-LUMO (ΔE_{HL}), λ_{max} и густине струје кратког споја (J_{SC}) вредности, као и упоредна анализа вредности LUMO енергије фотосензитизера (E_{LUMO}) и J_{SC} вредности. Извршена је корелациона анализа параметара релевантних за карактеризацију фотонапонских својстава DSSC, а самим тим и за оптимизацију ефикасности DSSC.

6. ATR-FTIR, ^1H и ^{13}C NMR анализа једињења на бази пиридинијум-јодида (A1-A5)

У овом делу дисертације, приказана је детаљна карактеризација једињења на бази пиридинијум-јодида FT-IR, као и ^1H и ^{13}C NMR спектроскопијом. Анализом добијених података потврђена је структура синтетисаних једињења.

7. UV-Vis анализа A1-A5 молекула

Како би се остварио детаљнији увид о утицају рН вредности средине на једињења на бази пиридинијум-јодида, извршена је UV-Vis спектроскопска анализа у етанолу. Показано је да сва једињења показују једну интензивну апсорпциону траку, која одговара $\pi \rightarrow \pi^*$ НОМО-LUMO електронском прелазу. Експериментално добијени подаци су потврђени квантно-хемијским прорачунима, при чему је добијено добро слагање UV-Vis апсорпционих трака експериментално одређених и симулираних апсорпционих спектра.

8. Анализа граничних молекулских орбитала (FMO)

У овом делу извршена је корелациона анализа вредности разлике енергија између НОМО и LUMO орбитала једињења на бази пиридинијум-јодида, израчунатих применом M06-2X и B3LYP метода. Показано је да, иако постоје разлике у добијеним вредностима енергија НОМО и LUMO орбитала, обе методе су у сагласности да најмању вредност енергије побуђивања поседује једињење које у својој структури поседује *N,N*-диметиламино-групу. Такође, испитивање интрамолекулског трансфера наелектрисања је потпомогнуто квантно-хемијским прорачунима и анализом додатних СТ параметара, као што су вредност таласне дужине која одговара максимуму апсорпције, енергија побуђивања, снага осцилатора, допринос молекулских орбитала побуђивању, способност скупљања упадног зрачења, пренос наелектрисања, пређени пут наелектрисања, *H* и *t* индекси, као и интегрални преклапања. Поред наведеног, приказана је и дистрибуција граничних молекулских орбитала (НОМО и LUMO) једињења на бази пиридинијум-јодида, као и израчунатих разлика густине наелектрисања између основног и првог побуђеног стања ових молекула и центара наелектрисања $\text{C}^+(\text{p})/\text{C}^-(\text{p})$ помоћу TD CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) методе.

9. Фотонапонска својства састављених DSSC са A1-A5 као електролитном компонентом

У овом делу извршена је анализа експериментално добијених вредности ефикасности претварања фотона (упадног зрачења) у електричну струју (*IPCE*) DSSC са једињењима на бази пиридинијум-јодида као додатном електролитном компонентом, TiO_2 као полупроводником и N719 бојом као фотосензитизером. Такође, експериментално су одређене вредности генерисане густине струје кратког споја, као и одговарајућих вредности напона отвореног кола (V_{oc}) соларних ћелија са једињењима на бази пиридинијум-јодида као додатном електролитном компонентом. На основу ових вредности су израчунати други фотонапонски параметри соларне ћелије, као што су *FF* и ефикасност конверзије упадног зрачења у електричну енергију. Добијени подаци су упоређени са оствареним вредностима фотонапонских параметара референтне соларне ћелије, која је садржала TiO_2 као полупроводником и N719 бојом као фотосензитизером и комерцијални електролит на бази јод-тријодид редокс пара. Показано је да је су сви електролитни системи, који су садржали

поменута једињења као додатну редокс компоненту, резултирали побољшаним фотонапонским својствима DSSC у поређењу са DSSC која је садржала комерцијални електролитни системом на бази јода, пристандардним условима мерења (AM1,5 и интензитету озрачивања 100 mW/cm^2).

Закључак садржи сумиране коментаре на основу свих добијених резултата у овој дисертацији уз наглашавање постигнутог научног доприноса.

Литература садржи све референце цитиране у докторској дисертацији, релевантне за истраживање као и радове кандидата проистекле из ове дисертације. Након литературе дат је **Прилог** који садржи Табеле 1П и 2П које садрже вредности релативне енергије (ΔE , у kcal/mol) потпуно оптимизованих геометрија на B3LYP и M06-2X/6-311++G(d,p) нивоу и статистичке Болцманове дистрибуције (ω , у %) свих могућих таутомерних форми азо молекула у вакууму, етанолу и DMSO, табелу 3П која садржи литературне податке о вредностима енергија НОМО ($E_{\text{НОМО}}$) и E_{LUMO} орбитала, проводне траке титан(IV)-оксида (TiO_2) и редокс пара електролита ($E(T/I_3^-)$) једињења која су структурно сродна азо једињењима проучаваним у оквиру ове дисертације израчунатих применом различитих програмски пакета и метода у одабраним срединама, шему 3.3П која је приказ неутралних и могућих анијонских облика насталих депротоновањем молекула једног од једињења на бази циметне киселине и слику 3.9П на којој су приказани експериментално одређених UV-Vis апсорпциони спектри синтетизованих једињења у хексану, толуену, циклохексанону, циклохексанолу, 2-бутанону и 1-метил-2-пиролидинону.

Дисертација садржи и Биографију кандидата, Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије, Изјаву о коришћењу и Оцену извештаја о провери оригиналности докторске дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Технолошки напредак прошлог века повећао је потребу за енергијом на глобалном нивоу, а самим тим и убрзао развој енергетских технологија. Како је залиха фосилних горива све мање, јавила се прека потреба за проналаском алтернативних извора енергије. Такви извори морају бити ефикасни, економични и, пре свега, еколошки прихватљиви. Обновљиви извори енергије, као што је соларна, сматрају се реалном и остварљивом алтернативом. Сунце је примарни извор енергије за многе врсте на Земљи: чист је, обилан, а што је и најбитније, обновљив. Соларне ћелије активираним бојом сврстане су у III генерацију фотонапонских технологија, након соларних ћелија на бази моно- или поликристалног силицијума (I генерација) и генерације соларних ћелија која подразумева технологију базирану на танким филмовима кадмијум-телурида (CdTe), бакар-индијум-галијум-селенида (CIGS) и аморфног силицијуму (aSi:H) (II генерација). Поред тога што су релативно јефтине и једноставне за производњу, DSSC фотонапонски системи подржавају генерисање и примену чисте, обновљиве енергије. Оперативни принцип ових уређаја, тј. динамика процеса, доста је повољнија од оне у соларним ћелијама претходних генерација, због чега је ова технологија у константној фази напредовања последње две деценије. Друге предности DSSC у односу на конвенционалне соларне ћелије на бази неорганских материјала обухватају економичност производње и еколошку подобност материјала за израду компонената. Такође, могућност структурне модификације молекула боје, у циљу постизања оптималних физичко-хемијских, фотофизичких и електронских својстава, потенцијално може побољшати и ефикасност претварања упадног зрачења у електричну енергију.

Молекул боје (фотосензитизер) је фотоактивна и једна од главних компонената DSSC система, будући да се процес претварања упадног зрачења у електричну енергију иницира његовим озрачивањем. Да би био ефикасан, морају бити испуњени неки критеријуми. Један од њих је панхроматаско својство, тј. апсорпција светлости у што широј области видљивог и

блиског инфрацрвеног дела спектра, како би се генерисао што већи број фотопобуђених електрона. Поред овог, од велике важности је и ефикасна хемисорпција на нанопорозни слој титан(IV)-оксида (TiO_2) преко одговарајућих функционалних група, како би се остварила добра електронска комуникација између ове две компоненте, као и интрамолекулски трансфер наелектрисања (ICT) приликом побуђивања. Органске боје поседују бројна својства која их чине погодним за улогу фотосензитизера: имају високе екстинкционе коефицијенте, релативно једноставно се могу структурно модификовати, јефтине су за производњу и минимално штетне по околину приликом одлагања.

Азо боје поседују неколико предности у односу на друге органске боје. Првенствено, природа ових једињења пружа могућност структурне модификације увођењем различитих група на главну хромофору $\text{R-N=N-R}'$, при чему се могу побољшавати фотофизичка, електронска и физичко-хемијска својства ових молекула. Даље, поседују велике вредности екстинкционог моларног коефицијента услед интрамолекулских $\pi \rightarrow \pi^*$ прелаза, јефтиније су за производњу од других синтетских боја (нпр. комплекса метала) и мање штетне по околину. Захваљујући својеврсним фотофизичким, физичко-хемијским и електрохемијским својствима, многобројне ароматичне и хетероцикличне азо боје, су до сада испитане у потенцијалну сврху сензитизације у DSSC са теоријског и експерименталног аспекта. Са друге стране, винил-група се често користи за изградњу коњугационог низа D- π -A молекула фотосензитизера и њихових структурних аналога. До сада је синтетизован велики број молекула који у својој структури садрже винил-групу као фрагмент електрон-донорске групе, π -моста, електрон-акцепторске групе. Поред релативно лаког поступка увођења у молекул, разлог заступљености ове функционалне групе је ефикасно продужење коњугације у циљу побољшања фотофизичких својстава фотосензитизера. Продужена коњугација резултује смањењем вредности разлике енергија HOMO и LUMO орбитала, самим тим и батохромном померању апсорпционих трака тј. побољшању апсорпционог својства фотосензитизера. Ови фактори су услов за генерисање већег броја фотопобуђених електрона, што води већој стабилности и ефикасности DSSC.

Савременост и оригиналност истраживања спроведеног у овој дисертацији одражава се у дизајну и развоју стратегије синтезе две серије нових једињења са азо и винил-групом, њиховој карактеризацији и испитивању физичко-хемијских, фотофизичких и електронских својстава. Квантно-хемијски прорачуни омогућили су идентификацију структурних елемената, чијом комбинацијом се добијају једињења задовољавајућих својстава за примену у DSSC, било као фотосензитизера или као додатне редокс-компоненте. Прва серија боја обухвата шест азо молекула D- π -A структуре, изведених из бензоеве и циметне киселине, добијених конвенционалном реакцијом диазо-купловања. Другу серију чини пет нових молекула на бази пиридинијум-јодида D- π -A структуре, добијених реакцијом Кновенагелове кондензације одабраних алдехида са 1-(2-етокси-2-оксоетил)-4-метилпиридинијум-јодидом као прекурсором. Азо бојама које у својој структури садрже протичну функционалну групу коњуговану са азо хромофором својствена је азо-хидразон таутомерија, која се огледа у реверзибилном интрамолекулском премештању мобилног протона. У овом процесу долази до прерасподеле електронске густине у молекулу, што резултује настајањем два структурна изомера – таутомера, који су међусобно у равнотежи. Ово својство азо боја је од велике важности, јер се таутомери међусобно разликују у физичко-хемијским карактеристикама. Због тога је неопходно одредити однос таутомера у раствору, првенствено код азо боја које имају функцију фотосензитизера у DSSC, јер таутомери испољавају различите апсорпционе карактеристике, а самим тим и електронска својства. Стога је спроведена детаљна спектроскопска и квантно-хемијска анализа са циљем идентификације доминантног таутомерног облика у чврстом стању и у раствору. Постављене су и смернице за синтезу једињења сродне структуре у оквиру будућих истраживања. DSSC са азо бојама као фотосензитизером су показале задовољавајуће вредности ефикасности у односу на DSSC са N719 бојом, док је применом једињења на бази пиридинијум-јодида дошло до побољшања фотонапонских својстава DSSC у поређењу са чистим комерцијалним електролитом.

Разматрањем добијених резултата, 2-хидроксинафталенска јединица ће бити разматрана као електрон-донорска јединица D- π -A структурираних молекула у будућем истраживању, у циљу добијања фотосензитизера са побољшаним физичко-хемијским, електронским и фотофизичким својствима. Такође, резултати остварени применом једињења на бази пиридинијум-јодида отворила су пут молекулском инжењерингу једињењима сличне молекулске структуре за потенцијално коришћење као додатних, или самосталних, електролитних компонената.

На основу приказаних метода и резултата у овој докторској дисертацији, као и на основу детаљно прегледане литературе може се закључити да истраживања спроведена у оквиру ове докторске дисертације задовољавају критеријум актуелности и оригиналности.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Аутор ове дисертације је за писање користио 199 литературних навода, који у потпуности одговарају теми и указују на актуелност истраживања. Већина наведених референци представљају научне књиге и научне радове новијег датума који су публиковани у међународним часописима. У оквиру литературних навода коришћене су и научне публикације ранијег датума у којима се налазе основна сазнања за истраживања спроведена у дисертацији. Истраживања која су приказана у наведеним референцама помогла су у планирању експерименталног рада, анализи и дискусији добијених резултата као и за извођење закључака. Прегледана обимна литература и приложени објављени радови указују на кандидатово адекватно познавање предметне области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Овом дисертацијом обухваћена је синтеза и карактеризација две серије једињења, као и испитивање њихових физичко-хемијских, фотофизичких и електронских карактеристика у циљу потенцијалне примене у соларним ћелијама активираним бојом. Прва серија је обухватала шест азо боја добијених конвенционалном реакцијом диазотовања 4-аминобензоате и 4-аминоциметне киселине и накнадним купловањем добијених диазонијум-соли са (β -нафтолом), фенолом и *N,N*-диметиланилином. Једињења ове серије коришћена су као активна компонента (фотосензитизер) у састављеним DSSC са TiO_2 као полупроводником и комерцијалним течним електролитом. Као референтни фотосензитизер коришћена је N719 боја. Друга серија је обухватала једињења на бази пиридинијум-јодида, добијених реакцијом Кновенагелове кондензације фуроценкарбоксалдехида, 4-метоксибензалдехида, 4-(*N,N*-диметиламино)бензалдехида, 2-тиофенилбензалдехида и 3-индол-3-бензалдехида са претходно синтетизованим 1-(2-етокси-2-оксоетил)-4-метилпиридинијум-јодидом. Добијена једињења су коришћена као допунске компоненте комерцијалном течном електролитном систему ($\text{LiI} + \text{I}_2$), у циљу побољшања фотонапонских карактеристика DSSC. Фотонапонски параметри добијени озрачивањем склопљених DSSC са синтетизованим једињењима као компонентама, упоређени су са фотонапонским параметрима референтне соларне ћелије која је садржала N719 као фотосензитизер, TiO_2 као полупроводник и комерцијални течни електролит. Комплетна структурна карактеризација свих једињења је извршена елементалном анализом, UV-Vis, FT-IR, ATR-FTIR, и ^1H и ^{13}C NMR спектроскопијом.

Солватохромна својства једињења обе серије су испитана снимањем UV-Vis апсорпционих спектра у растварачима различитих својстава. За азо једињења испитан је утицај рН вредности средине на таутомерну равнотежу, додавањем различитих органских и неорганских база и киселина у одабране растворе једињења. Утицај неспецифичних и специфичних интеракција растварача са молекулима азо боја на положај апсорпционих максимума анализиран је коришћењем методе линеарне корелације енергије солватације применом Каталанове једначине.

Како би се објаснила зависност електронске структуре синтетизованих једињења од њихових физичко-хемијских карактеристика, истраживање је потпомогнуто DFT анализом. Квантно-хемијски прорачуни за једињења обе серије су спроведени помоћу Gaussian 09 програмског пакета, користећи B3LYP и M06-2X методе са 6-311++G(d,p) основним сетом орбитала. M06-2X метода је коришћена за симулирање UV-Vis апсорпционих спектра азо боја и СТ индекса. За M06-2X метод коришћен је UltraFineGrid, (99,590)p grid за Euler-Maclaurin интеграцију. Стабилност оптимизованих геометрија је потврђена прорачуном фреквенција, при чему су добијене реалне вредности фреквенција, што потврђује да су сва испитивана једињења оптимизована на минималним енергијама основних стања. Прорачуни фреквенција су такође коришћени за корекцију енергија нулте тачке (ZPE), при 298,15 K и стандардном притиску. TD-DFT метода коришћена је за израчунавање UV-Vis апсорпционих енергија и спектра обе серије једињења, при чему је ефекат растварача (етанола) симулиран помоћу CPCM модела. Графичка презентација UV-Vis апсорпционих спектра остварена је помоћу GaussView 5.0 програма. Сви теоријски UV-Vis апсорпциони спектри израчунати су CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) методом и скалирани фактором 1,15 (за азо једињења) и фактором 1,125 (за једињења на бази пиридинијум-јодида) ради бољег поређења са експериментално одређеним спектрима. Додатни СТ дескриптори су одређени квантно-хемијским прорачунима помоћу Gaussian 09 програма на TD-CPCM-M06-2X/6-311++G(d,p) нивоу орбитала и програма MultiWfn.

Фотонапонске перформансе састављених DSSCса азо једињењима као активном компонентом су одређене соларним симулатором, озрачивањем халогеном лампом (*Osrham*, 120V/300W), при AM1,5 и интензитету зрачења лампе од 100 mW/cm². Добијени подаци су интерпретирани у виду J_{SC} - V_{OC} дијаграма. Фотонапонске перформансе састављених DSSC са једињењима на бази пиридинијум-јодида као електролитним компонентама су одређиване соларним симулатором, при AM1,5 и интензитету зрачења лампе од 100 mW/cm². Као извор светлости коришћена је ксенонска лампа (*Oriel*) снаге 450 W. Добијени подаци су интерпретирани у виду J_{SC} - V_{OC} дијаграма помоћу апарата *Keithley 2400* и *LabView* софтвера, док су *IPCE* спектри добијени коришћењем *Enlitech* соларног симулатора. На основу одређених J_{SC} - V_{OC} параметара су израчунати други релевантни фотонапонски параметри, као што су фактор попуњености и ефикасност соларних ћелија са синтетизованим једињењима као компонентама.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу спроведених истраживања и добијених резултата у оквиру ове докторске дисертације може се закључити да је остварен значајан научни допринос у области органске синтезе, који се огледа у синтези и детаљној карактеризацији две серије нових једињења са азо (6 једињења) и винил-групом (5 једињења). Будући да сва једињења имају D- π -A структуру, истраживање је показало да се варирањем структурних елемената молекула могу оптимизовати физичко-хемијска, фотофизичка и електронска својства молекула, и тиме побољшати фотонапонска својства DSSC. Поред наведеног, повезивање квантно-хемијских прорачуна са експериментално добијеним подацима је допринело бољем разумевању структуре и реактивности испитиваних једињења, што олакшава процес идентификовања, и развоја нових молекула сличних структура за потенцијалну примену у DSSC, било као фотосензитизера или додатних тј. самосталних електролитних компоненти. Детаљном солватохромном анализом у комбинацији са DFT прорачунима утврђен је доминантан таутомерни облик испитиваних азо једињења у чврстом стању и у раствору, што је од великог значаја, будући да азо боје имају примену у разним гранама индустрије, науке и медицине.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Лука Матовић је током израде докторске дисертације показао стручност и способност у коришћењу, припреми и реализацији експеримената, као и коришћењу различитих техника карактеризације и анализи добијених резултата. Комисија сматра да кандидат Лука Матовић квалитетом остварених научних резултата, као и својим ангажовањем у научно-истраживачком раду током израде ове докторске дисертације, поседује све квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Остварени научни допринос огледа се у:

- проширењу фундаменталних знања из области органске синтезе и структуре органских боја, посебно оних које у својој структури садрже азо и винил-групу;
- дефинисању структуре нових једињења са азо и винил-групом;
- развоју синтезе нових, комплекснијих молекула са азо и винил-групом, у циљу добијања молекула са побољшаним физичко-хемијским, фотофизичким и електронским својствима;
- бољем разумевању утицаја структуре молекула и растварача на азо-хидразон таутомерну равнотежу код молекула која у својој структури садрже азо везу (азо боја);
- разумевању утицаја промене рН вредности средине на таутомерну равнотежу азо једињења сличне структуре;
- разумевању доприноса специфичних и неспецифичних интеракција између молекула растварача и азо једињења сличне структуре;
- разумевању утицаја различитих електрон-донорских и електрон-акцепторских група, као и целокупне D-π-A структуре молекула на њихове физичко-хемијске, фотофизичке и електронске карактеристике, самим тим и на фотонапонска својства DSSC;
- разумевању утицаја коњугације на физичко-хемијске, фотофизичке и електронске карактеристике молекула, самим тим и на фотонапонска својства DSSC;
- повезивању квантно-хемијских метода и експериментално добијених података у циљу бољег разумевања односа структуре и електронских тј. солватохромних карактеристика испитиваних молекула;
- даљем повезивању резултата добијених квантно-хемијском анализом са структуром добијених молекула у циљу оптимизације молекулске структуре, самим тим и побољшања физичко-хемијских, фотофизичких и електронских карактеристика молекула;
- постизању задовољавајућих вредности фотонапонских параметара DSSC са синтетизованим азо једињењима као фотосензитизером, у поређењу са N719 бојом као фотосензитизером;
- побољшању фотонапонских својстава DSSC са једињењима на бази пиридинијум-јодида као додатном електролитном компонентом, у поређењу са комерцијалним електролитом на бази јода;
- бољем разумевању интеракција компонената DSSC на границама фаза, у циљу оптимизације функционисања и минимизирања губитака при озрачивању тј. раду DSSC;
- могућности примене остварених резултата за наставак истраживања у области соларних ћелија активираним бојом.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Дефинисањем циљева истраживања утврђена је методологија истраживања примењена током израде докторске дисертације. Увидом у доступну литературу из области докторске дисертације, као и добијених резултата применом адекватне методологије може се констатовати да приказана истраживања представљају унапређење научних знања. Значајан научни допринос је остварен у синтези и карактеризацији две серије нових боја, са азо и винил-групом у својој структури. Сви синтетизовани молекули су D-π-A структурирани, будући да се, оваква структура показала оптималном за модификацију интрамолекулског преноса наелектрисања, самим тим и могућности побољшања ефикасности DSSC. Одређена је зависност утицаја електрон-донорских група на фотофизичка и електронска својства синтетизованих једињења, као и на фотонапонске карактеристике DSSC. Детаљно је проучен солватохромизам синтетизованих једињења UV-Vis спектроскопијом, при чему је извршена корелација молекулске структуре и солватохромних својстава, као и утицај рН вредности средине на таутомерну равнотежу. Квантно-хемијским прорачунима омогућена је идентификација доминантних таутомерних облика у растворима, при чему је постигнуто одлично слагање између експериментално добијених и израчунатих података. Испитан је допринос специфичних и неспецифичних интеракција између молекула растварача и испитиваних једињења методом линеарне корелације енергије солватације (LSER), помоћу Каталанове (Catalán) солватохромске једначине. Експериментални резултати поткрепљени су теоријским истраживањем, применом DFT B3LYP и M06-2X метода. Поред наведеног, научни допринос огледа се и у томе што ова дисертација отвара могућност за наставак истраживања у наведеној области.

4.3. Верификација научних доприноса

Категорија M22:

1. **Luka Matović**, Nikola Tasić, Nemanja Trišović, Jelena Lađarević, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, Branimir Grgur, Dušan Mijin, *On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells*, Turk J Chem, 43 (2019) 1183–1203, IF=1,151, ISSN 1300-0527,doi: 10.3906/kim-1903-76
2. **Luka Matović**, Jelena Lađarević, Željko Vitnik, Vesna Vitnik, Dušan Mijin, *A detailed UV-Vis spectral investigation of six azo dyes derived from benzoic- and cinnamic acids: experimental and theoretical insight*, C R Chim, 24 (2021) 267–280, IF=2,550, ISSN 1631-0748,doi:10.5802/crchim.85

Категорија M33:

1. **Luka Matović**, Julijana Tadić, Aleksandra Mašulović, Nemanja Trišović, Jelena Lađarević, Dušan Mijin, *Uticaј strukture azo boја na fotonaponske karakteristike solarnih ćelijaaktiviranih boјom*, 32. Kongres o procesnoj industriji Procesing '19, Zbornik radova, str. 219-224, ISBN 978-86-81505-94-6, Beograd 30-31. maj 2019.
2. **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Julijana Tadić, Jelena Lađarević, Bojan Božić, Branimir Grgur, Maja Radetić, Dušan Mijin, *Primena azo boја u izradi fotonaponskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji Procesing '17, 2017, str. 69-74, ISBN 978-86-81505-83-0, Beograd 1-2. jun 2017.

Kategorija M64:

1. **Luka Matović**, Julijana Tadić, Aleksandra Mašulović, Dušan Mijin, Influence of azo dye structure on photovoltaic characteristics of dye sensitized solar cells, 6. Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, oktobar 2018, Knjiga izvoda str. 57, ISSN 978-86-7132-072-6.
2. **Luka Matović**, Aleksandra Mašulović, Jelena Lađarević, Kristina Gak, Julijana Tadić, Nemanja Trišović, **Dušan Mijin**, PTZ based sensitizers with azo functionality, XIV Simpozijum "Novel Technologies and Economic Development/Savremene tehnologije i privredni razvoj", Zbornik izvoda radova, str.96, 22-23.10.2021., Leskovac ISBN 978-86-89429-44-2

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошке науке за коју је Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду, матична установа. Ментор ове докторске дисертације је др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет. На основу изнетих података Комисија сматра да су предмет, циљеви, методе, актуелност и значај докторске дисертације кандидата Луке Матовића, мастер инж. технологије, јасно дефинисани и научно засновани. Ова дисертација даје значајан научни допринос научној области Хемијске технологије. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду да се докторска дисертација под насловом: „Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“, кандидата Луке Матовића прихвати, изложи на увид јавности и упуту на коначно усвајање на Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду, као и да се након завршетка процедуре, кандидат позове на усмену одбрану докторске дисертације пред Комисијом у истом саставу.

Београд, 12.9.2022.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Душан Мијин, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Бранимир Гргур, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Жељко Витник, научни саветник
Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију
Институт од националног значаја за Републику Србију

Др Немања Тришовић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Милан Жунић, виши научни сарадник
Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања