

## УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На X седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 11.7.2022. године, именовани смо у Комисију за преглед и оцену докторске дисертације магистра хемијских наука Далибора Карачића под насловом: **"Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида"**. Пошто смо прегледали докторску дисертацију подносимо Наставно-научном већу следећи

### ИЗВЕШТАЈ

#### А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Далибора Карачића написана је на 73 странице куцаног текста према Упутству 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), посвета (1 страна), странице са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), садржај (2 стране). и садржи следећа поглавља: **Увод** (5 страна), **Општи део** (15 стране), **Електрохемијска редукција у растворима алкалних и земноалкалних хлорида** (6 стране), **Обнављање проводљивости** (15 страна), **Електрохемијска редукција графен оксида кроз призму промене хидратационе сфере** (6 страна), **Веза између удела воде и електрохемијске редукције графен оксида у поларним апротичним растварачима** (13 страна), **Закључак** (2 страна) и **Референце** (158 литературних навода, 11 страна). Кандидат је уз текст дисертације приложио Биографију (1 страна) и изјаве прописане правилима Универзитета. Дисертација садржи укупно 35 слика (7 слика су из постојеће литературе и 28 слика представља оригиналне резултате кандидата) и 2 табеле од којих 1 садржи резултате кандидата.

У поглављу **Увод** је дефинисан предмет истраживања, који подразумева испитивање специфичних интеракција кисеоничних функционалних група присутних на графенским материјалима са катјонима алкалних ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ ) и земноалкалних ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ) метала у воденој и неводеној апротичној средини и њихов утицај на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида. У разматрање улазе концентрациони и температурни ефекти у процесу електрохемијске редукције, те њихови ефекти на кинетику и термодинамику процеса. Дефинисани су и циљеви истраживања, који укључују карактеризацију материјала, електрохемијско испитивање њихових капацитивних својстава у воденим растворима соли алкалних и земноалкалних метала, испитивање иреверзибилних редокс процеса, испитивање деловања апротичних поларних растварача на електрохемијску редукцију, електрохемијско испитивање утицаја различитих концентрација и температура на термодинамику и кинетику редукционог процеса, формирање структурних модела у складу са резултатима карактеризације, њихово теоријско испитивање методама заснованим на теорији функционала густине и

корелација резултата прорачуна са експериментално одређеним трендовима. Истакнуто је да предмет и резултати истраживања имају импликацију на електрохемијске системе засноване на воденом и поларно апротичном електролиту и наноструктурним угљеничном материјалу графен оксиду. У складу са овим, на крају је наведено да је један од циљева дисертације да се покуша дати општи модел понашања графен оксида у различитим воденим и неводеним електролитима при различитим концентрационим и температурним параметрима.

Поглавље **Општи део** је подељено на три целине. У првој од њих дат је кратки преглед електрохемијских система за складиштење енергије, са освртом на основне разлике између батерија и електрохемијских кондензатора са аспекта снаге, енергије и процеса на којима се заснива складиштење енергије. Друга целина детаљније описује појаве у двојном електричном слоју одговорне за појаву капацитивности и псеудокапацитивности и даје кратки преглед материјала коришћених у електрохемијским кондензаторима. У складу са предметом и материјалима истраживања, у овом делу дат је детаљан преглед литературе која описује двојни електрични слој и појаву капацитивности за мезопорозне и микропорозне материјале, с посебним освртом на могућност деломичне или потпуне десолватације катјона. У трећој целини је дат општи преглед угљеничних материјала, њихових физичко-хемијских и структурних особина од значаја за електрохемијске системе за складиштење и конверзију енергије.

Поглавље **Електрохемијска редукција** у растворима алкалних земноалкалних метала је подељна део који садржи кратки преглед литературе уско везане за електрохемију графена у воденим електролитима, експериментални део и резултате и дискусију. У овом поглављу је детаљно приказа карактеризација испитиваних материјала, испитивање њихових капацитивних особина у воденим растворима алкалних и земноалкалних метала и резултати прорачуна заснованих на теорији функционала густине за моделе постављене тако да што ближе одговарају испитиваним структурама. Испитане су зависности специфичне капацитивности од врсте електролита (водени раствори) при чему је утврђено је генерално померање потенцијала редукционих пикова ка позитивнијим потенцијалима повезано са порастом кристалографских радијуса катјона у серији алкалних и земноалкалних метала и да пораст капацитивности прати промену катјона електролита у низу. Након редукције специфичне капацитивности показују дисперзију између 65 и 130 F/g. Капацитивности мерене након редукције у растворима MCl су типично ниже у односу на оне мерене у MCl<sub>2</sub> растворима. Како у свим случајевима максимуми релативног повећања капацитивности одговарају потенцијалима пикова потенциодинамичке редукције, ГО није зачуђујуће зашто хлориди алкалних и земноалкалних метала показују сличне капацитивне вриједности. У свим случајевима максимална капацитивност се постиже када се проводљивост изједначи са концентрацијом кисеоничних функционалних група које доприносе псеудофарадејским процесима. Ово стање одговара уклањању од око (55 ± 5) % кисеоничних функционалних група са површине ГО без обзира на кориштени електролит (процењено преко интегрисаног наелектрисања испод цикличних волтамограма ГО редукције). Варијације су због специфичних интеракција M<sup>+</sup> и M<sup>2+</sup> са кисеоничним функционалним групама преосталих на површини редукованог ГО што је корелисано са резултатима прорачуна за

интерацкије атома метала са кисеоничним групама на графену. Све експериментално уочене појаве су повезане са резултатима прорачуна као и са савременим разумевањем ефеката у микропорама.

У поглављу **Обнављање проводљивости**, кандидат разматра процесе на субмикронском нивоу који се одвија на графен оксиду у току електрохемијске редукције. Поред кратког прегледа литературе везане за ову проблематику, у поглављу је дат је експериментални део као и резултати и дискусија. У овом поглављу је обрађена електрохемијска редукција танких ГО филмова у воденим растворима LiCl и KCl са експерименталним техникама као циклична волтаметрија, ин ситу симултано мерења отпора 2-тачке и 4-тачке и ex-situ проводљива скенирајући микроскопија сила. Резултати су показали да електрохемијска редукција ГО има привидно ниску активацијску енергију и процес редукције почиње локално. Проводна острвца се почињу ширити при дубоким негативним потенцијалима, чинећи филм потпуно проводним. Надаље, разлике у редукционом процесу ГО филма у LiCl и KCl растворима су објашњене семиемпиријским квантно хемијским и ДФТ прорачунима.

Поглавље **Електрохемијска редукција графен оксида кроз призму промене хидратациони сфере** такође даје кратак преглед литературе, експериментални део и дискусију добивених резултата. Кандидат повезује досадашња истраживања везана за промене хидратационе сфере (радијуса) услед промене концентрације и температуре раствора алкалних и земноалкалних катјона и корелира са електрохемијским мерењима.

Поглавље **Веза између удела воде и електрохемијске редукције графен оксида у поларним апротичним раствараима**. Кандидат у овом поглављу даје кратак преглед литературе, експериментални део и дискусију добивених резултата. У овом поглављу је показано да на електрохемијску редукцију ГО утиче промена садржаја воде у смесама растварача (DMCO/вода, DMF/вода, MeCN/вода) који садржавају инертни електролит (0.005 M LiClO<sub>4</sub>). Природа растварача који су помешани са водом утичу на рН вредности смеса, а пошто је познато да рН утиче на редукциони процес установљено је да је при нижим рН вредностима олакшана редукцију због значајније протонације кисеоничних функционалних група на базалној површини ГО где се потенцијали редукционих пикова померају ка позитивнијим вриједностима, а у случају базне средине пикови се померају ка негативнијим потенцијалима. Додавањем већег садржаја воде у смесу са DMCO и DMF који су базни, долази до снижавања рН вредност до рН вредности чисте воде, то омогућава олакшану редукцију. Када се говори о MeCN, онда је он у поређењу са DMCO, DMF и водом киселији. Редукциони потенцијали ГО у MeCN смесама са водом се налазе позитивније у односу на редукциони потенцијал ГО у чистој води.

У поглављу **Закључак** сумирани су резултати дисертације и указано је на могућност једноставне контроле услова за електрохемијску модификацију графен-оксида са циљем оптимизације капацитивних својстава, описана су фундаментална понашања графен оксида у процесу електрохемијске редукције услед промене концентрације и температуре. Утврђени су термодинамички и кинетички аспекти.

## **Б. Опис резултата дисертације**

Извршено је електрохемијско испитивање графен оксида са аспекта употребе у системима за складиштење енергије, где битна специфична површина и садржају кисеоничних група. Испитан је материјал са ниском специфичном површином и високим садржајем кисеоника. На основу детаљне карактеризације утврђене су тачне врсте и удели појединих кисеоничних функционалних група, као и присуство дефеката. Анализом методама TPD-а и XPS-а утврђено је да графен-оксид, као материјал са највећим уделом кисеоника (C:O = 1:1 уз S и N садржај укупно испод 5%), поседује различите кисеоничне групе – хидроксилне, фенолске, епоксидне, карбонилне и карбоксилне – распоређене како по базалној равни тако и по рубовима. Електрохемијски одзив материјала је испитан методом цикличне волтаметрије у воденим растворима различитих концентрација LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl, CaCl, BaCl и SrCl и испитани су 0.005 M раствори LiClO<sub>4</sub> ови раствори перхлората су смесе апротичних поларних растварача (диметилформамид, диметилсулфоксид и ацетонитрил) и воде у различитом проценту. Утврђено је да у позитивнијем подручју потенцијала капацитивност потиче само од реверзибилне адсорпције јона у двојном електричном слоју, док у негативном делу прозора потенцијала долази до изражаја псеудокапацитивно понашање. Утврђено је да катјон електролита има значајан утицај на вредност капацитивности само у подручју у којем до изражаја долази псеудокапацитивност и то на начин да се специфична капацитивност материјала повећава када се катјон електролита мења.

Редукција ГО у растворима хлорида алкалних метала се дешава на негативнијим потенцијалима у односу на растворе хлорида земноалкалних метала. Капацитивност се значајно повећава услед редукције и *Еред* максимума капацитивности зависи од састава електролита. Електрохемијском редукцијом добијене су максималне капацитивности у распону од 65-130 F/g, које такође зависе од присуства проводне компоненте у ГО филму. Показани ефекат се дешава због специфичне интеракције катјона са присутним кисеоником, та интеракција може да активира уклањање кисеоничних функционалних група на различитим потенцијалима.

Насупрот термално изазваном отпуштања кисеоника са ГО, електрохемијска редукција у LiCl и KCl је брз процес са релативно ниском енергијом активације (испод 30 kJ mol<sup>-1</sup>), а која зависи о инертном електролиту. Редукција ГО се дешава на нижим потенцијалима у KCl раствору него у LiCl раствору, што је потврђено не само цикличном волтаметријом већ и симултаним мерењем отпора 2-тачке и 4-тачке на танким ГО филмовима. Док ова мерења сугеришу да редуковани ГО филмови постају проводљиви када се постигне велики степен редукованости, C-AFM мерења показују да се редукција дешава локализовано и континуирано и да проводна острвца расту у току редукције ГО филмова. Онда када се острвца споје, латерална проводљивост редукованих ГО филмова достигне максимум, што се у мерењима огледа као оштар пад отпора филма. Резултати ових мерења такође сугеришу да издвајање гасова у току редукције ГО филма (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) утиче на контакт између редукованог ГО филма и супстрата (у овом случају Au електроде). Овај резултат је од велике важности јер велики контактни отпори могу узроковати значајне губитке енергије у примени редукованих ГО филмова у похрани и електрохемијској конверзији енергије. Теоретски прорачуни показују да се редукција много теже одвија када су кисеоничне функционалне групе кластероване по базалној

површини. Ова теза предлаже да ГО редукција почиње на изолованим или слабо координисаним кисеоничним групама које се могу лакше уклонити. Прогресивно уклањање истих узрокује раст проводних острва. Ови представљени резултати могу помоћи да се редуковани ГО прилагоди за одређену капацитивну и електрокаталитичку примену. Овако прецизно подешавање перформанси може се остварити прецизном контролом проводљивости редукованих ГО филмова и количине кисеоничних функционалних група. Овакав приступ може да буде пут ка максимизовању перформанси редукованог ГО за одређену електрохемијску примену. Такође је установљен значајан утицај промене температуре и концентрације на редукцију ГО у воденим растворима алкалних хлорида (LiCl, NaCl и KCl). Као што се може видети у раду, с повећањем температуре и концентрације долази до значајног померања пикова редукције ка позитивнијим потенцијалима, а један од узрока може бити промена хидратационе сфере (мењање величине хидратационог радијуса) услед комбинованог утицаја наведених параметара, што вероватно мења енергију активације процеса редукције кисеоничних функционалних група, отежавајући или олакшавајући редукцију.

Битан параметер који утиче на електрохемијску редукцију ГО је различит садржаја воде у смешама растварача (ДМСО/вода, ДМФ/вода, МеЦН/вода) који садржавају инертни електролит (0.005 M LiClO<sub>4</sub>). Киселост или базичност раствора значајно утиче на редукцију ГО. Ниже рН вредности олакшавају редукцију због значајније протонације кисеоничних функционалних група на базалној површини ГО и узрокују померање потенцијала редукционих пикова ГО ка позитивнијим вриједностима, обрнут је случај са базним срединама где се пикови померају ка негативнијим потенцијалима. У случају ДМСО и ДМФ који су базни, додавање већег садржаја воде у смесу снижава се рН вредност ка вредности чисте воде, то омогућава олакшану редукцију. Када се говори о МеЦН, онда је он у поређењу са ДМСО, ДМФ и водом киселији. Редукциони потенцијали ГО у МеЦН смешама са водом се налазе позитивније у односу на редукциони потенцијал ГО у чистој води. Додавање и најмање количине воде узрокује значајан пад рН вредности. Свако даље додавање воде узрокује подизање рН вредности до рН вредности чисте воде. У случају МеЦН смеша са водом редукција ГО постаје отежанија с повећањем удела воде у смеси. У свим случајевима смеша, повећање удела воде у овим апротичним поларним растварачима (ДМСО, ДМФ, МеЦН) делује на рН раствора и пад рН вредности узрокује олакшану редукцију графен оксида.

## **В. Упоредна анализа резултата тезе са резултатима из литературе**

Уз појаву једноставних метода за припрему значајнијих количина графена и интензивирање испитивања његових физичко-хемијских својстава, као и првих текстова у којима је графен препознат као предводник нове класе материјала интерес за његову примену у електрохемијским системима је порастао у врло кратком року. У актуелним истраживањима графенских материјала за примену у електрохемијским кондензаторима генерално могу да се распознају два правца. Један од њих је изналажење начина за спречавање агрегације и слагања графенских слојева, чиме би се обезбедила потпуна

доступност електролита графенској површини а тиме и повећала могућност за приближавање теоретској вредности капацитивности двоструког слоја, која за графен износи око  $550 \text{ F g}^{-1}$ . За већину електрохемијских уређаја карактеристике савршеног графена (са великом специфичном површином и високом електричном проводљивошћу) са значајним бројем структурних несавршености уз присуство хемијски активних мјеста (функционалних група) [1] су пожељне. Њихова порозност, велика активна површина, електрична и термална проводљивост, могућност складиштења наелектрисања, чврстоћа их чине пожељним индустријским материјалима. Због потешкоћа у процесу ексфолијације графита у графен, графен оксид (ГО) постаје добар кандидат као полазни материјал за различите сврхе. Графен оксид се врло лако може произвести у великој количини. Графенска структура ( $\text{sp}^2$  хибридизовани угљикови атоми који су ковалентно повезани чинећи континуирану површину која се састоји од шесточланих прстенове хексагонског облика) се донекле може обновити у процесу редукције ГО. Обнова графенске површине ( $\text{sp}^2$  хибридизованог система) условљава појаву неких физичких карактеристика као што су хидрофобност, проводљивост [2] и у одређеном смислу узрокује повећање капацитивности.

Са електрохемијског становишта графен „ниског квалитета“ је најзанимљиви јер се на графенској базалној равни одвијају процеси значајни за примену у електрохемијским системима, активна места код оваквих материјала су ваканције и функционалне групе. Што се тиче складиштења наелектрисања од стране графенских материјала, прихваћено је да кисеоничне и азотне функционалне групе [3] доприносе капацитивности кроз псеудокапацитивне процесе.

Теоретска разматрања међуделовања алкалних метала са кисеоничним функционалним групама су показала да се пренесено наелектрисање са металног атома локализује у близини кисеоничних функционалних група које реагују са металним атомом што значајно утиче на наведене процесе [3].

Током редукције ГО дешава се деоксигенација, а повећава се проводљивост. Капацитивност је максимализована када се успостави адекватна равнотежа између кисеоничних функционалних група и проводљивости. Ови трендови су уочени за бројне ГО материјале. Познато је да је редукција ГО зависна од рН вредности. Посебно је занимљив могући утицај инертног електролита у процесу електрохемијске редукције ГО. У литератури се могу наћи подаци који показују да инертни електролит има и значајан ефект на различите електрохемијске процесе [4].

Електрохемијска редукција ГО се може провести у суспензије или наношењем на површину електроде у виду танког филма Редукција се првотно обављала у воденим и неводеним растворима електролита [2] док се карактеризација радила *ex-situ* техникама (X-гау фотоелектронска спектроскопија, XPS, Инфрацрвена спектроскопија са Фуориеровом трансформацијом, ФТИР, Раманска спектроскопија). У редукционим процесима је показано [5] да се различите О-функционалне групе редукују при различитим потенцијалима као и ефекат растварача и рН на електрохемијско понашање добијеног рГО. Редукција ГО је прилично комплексан процес и зависи од подржавајућег инертног електролита. Ефекти редукције ГО се манифестују на електрохемијска својства рГО. Техникама као што су XPS, ФТИР и температурно програмирана десорпција (ТПД)

открива се постојање различитих функционалних група на рГО површини, а Раманском спектроскопијом се утврђују структурне неправилности. Као додатак процене макроскопских својстава за процену преноса наелектрисања у рГО, користи се електрохемијски тест гвожђе/гвожђецијанид систем. Значајни су резултати испитивања редукционог процеса танких ГО филмова у воденим растворима LiCl и KCl помоћу технике као циклична волтаметрија, ин ситу симултано мерења отпора 2-тачке и 4-тачке и ex-situ проводљива скенирајући микроскопија сила. Добијени резултати указују да са аспекта активацијске енергије електрохемијска редукција ГО има привидно ниску вредност, а процес редукције започиње локално на површини графен оксид површине. Острвца или редуковане домене на површини графен оксида стартају са ширењем на релативно дубоким негативним потенцијалима и како се процес одвија проводљивост филма се повећава. Семиемпиријским квантно хемијским и ДФТ прорачуни дају увид у разлику редукционих процеса у различитим растворима (LiCl и KCl).

Један од могућих аспеката који значајно утиче на редукцију и капацитивне процесе на површини ГО и редукованог графен оксида јесте величина слободних хидратисаних јона и оних који ступају у међуделовање са површином ГО и рГО. Анализа густине наелектрисања сугерише јаку зависност електронске поларизације и деполаризације од величине јона у хидратационом процесу. Различита температура и концентрација имају ефекат на хидратационе сфере и радијус хидратисаних катјона. Код алкалних метала јачина хидратације опада почевши од  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  до  $\text{K}^+$ . Од ових наведених јона  $\text{Li}^+$  има снагу да задржи прву хидратациону сферу. Хидратациона сфера у близини металног јона је независна од деловања контра јона осим у случају високих концентрације где се могу формирати јон-јон парови и молекуле воде се могу заменити контра јоном. С повећањем температуре и концентрације долази до значајног померања пикова редукције ка позитивнијим потенцијалима што се види у овој докторској дисертацији, а један од узрока може бити промена хидратационе сфере (мењање величине хидратационог радијуса) услед комбинованог утицаја наведених параметара, како је продискутовану.

Већ је познато да се електроредукциони процеси олакшани при нижим рН вредностима. Ови процеси су последица протонације кисеоника из кисеоничних функционалних група које су учесници механизма као што је наглашено у раду Бард и сарадници [6]. У раду Бутлер и сарадници [7] установљено је да су метил групе ДМСО-а благо киселе и могу да послуже као извор протона у реакцији са јаким базама приликом чега настаје резонансом стабилизован  $\text{dim}^-\text{sil}$  (метилсулфинил) анион. Ова сулфоксидна веза између молекула ДМСО може да реагује са окидујућим агенсима приликом чега се формира одговарајући сулфон ( $\text{DMCO}_2$ ). На такав начин се слабо кисели ДМСО трансформише у јаку базу закључак је рада Схарон и сарадника [8] По Бунцел и сарадницима [9] диметил формаид јако слабо формира водоничних везе према хидроксидном јону док му је значајно изражена особина јаког формирања водоничних веза са молекулама воде у смеси. Такође треба напоменути да су овакве особине благо наглашеније код ДМСО, што је битно за разматрање електрохемијских процеса редукције ГО у овим смешама. Киселост „водоничне везе“ се значајно повећа код додатка и најмање количине воде у чисти ацетонитрил, након чега рН вредност достигне плато, а са даљним додатком воде полако достиже киселост „водоничне везе“ коју има чиста вода што је

приказано у раду Парк и сарадници [10]. На електрохемијску редукцију ГО утиче промена садржаја воде у смешама растварача (ДМСО/вода, ДМФ/вода, МеЦН/вода) који садржавају инертни електролит (0.005 М LiClO<sub>4</sub>). Видљив је утицај природа растварача помешаних растварача са водом и њихов утицај на рН вредности смеса. У смешама воде са ДМСО или ДМФ који чисти показују базне особине, додавање већег садржаја воде у смесу долази до снижавања рН вредност и рН се снижава до се не достигне вредност приближна рН чисте воде, то омогућава олакшану редукцију. Ацетонитрил (МеЦН) је у поређењу са ДМСО, ДМФ и водом киселији и у овом случају пораст удела воде га чини смесу базнијом што у коначници отежа електроредукциони процес што се види из ове дисертације.

Ова дисертација даје нову димензију приступу графен оксиду као једном пожељном материјалу у конверзији и складиштењу енергије. Показано је да се пожељне електрохемијске особине графен оксида могу оптимизовати променом параметара као што су састав инертног електролита, његова концентрације, температура, смеша растварача. Постоје многобројни радови који описују зависност експерименталних услова и електрохемијске редукције ГО у рГО, у којима се подржавајући електролит сматра инертним у редукцијском процесу, међутим ова теза по први пут показује да инертни електролит (раствори хлорида алкалних и земноалкалних метала) има значајан утицај на редукцијски процес танког слоја графен оксида где се у неким растворима редукција одвија олакшано, а у неким отежано у зависности од природа катиона која уједно диктира капацитивност насталог редукованог графен оксида. У овој дисертацији је по први пут показан и недвосмислен утицај различитих концентрација инертног електролита и различите температуре на лакоћу редукције графен оксида кроз призму утицаја наведених параметара на хидратационе сфере катиона инертног електролита. Научни допринос ове тезе се огледа и у томе што су описана морфолошка дешавања у току електроредукцијског процеса ГО која увелико обликују капацитивне карактеристике рГО и проводљивост. Морфологија редукованог графен оксида односно прави однос заосталих кисеоничних функционалних група и редукованих домена на графенској површини даје пожељна електрохемијска својства редукованом графен оксиду. До сада није било показано како и где редукција у инертним електролитима започиње на графен оксиду, ова теза објашњава почетак редукције у растворима хлорида алкалних метала. Ц-АФМ мерењим је утврђено да се редукција дешава локализовано и континуирано уз пораст проводљивих острва, а почиње на изолованим или слабо координисаним кисеоничним групама. Дисертација по први пут даје увид у електрохемијску редукцију у смешама растварача и корелира лакоћу редукционог процеса са различитим уделом воде у поларним апротичним растварачима. Повезујући рН вредност ових смеша растварача (уз присуство инертног електролита LiClO<sub>4</sub>) са лакоћом редукције.

- [1] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. v. Mentus, N. v. Skorodumova, A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 6580–6586. <https://doi.org/10.1039/c5cp07612a>.
- [2] J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.153>.



- [3] A.S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljzović, S. v. Mentus, N. v. Skorodumova, I.A. Pašti, Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications, *RSC Advances*. 6 (2016) 57910–57919. <https://doi.org/10.1039/C6RA13509A>.
- [4] P.P. Lopes, D. Strmcnik, J.S. Jirkovsky, J.G. Connell, V. Stamenkovic, N. Markovic, Double layer effects in electrocatalysis: The oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(1 1 1), Pt(1 1 1) and Ir(1 1 1) in alkaline media containing Na and Li cations, *Catalysis Today*. 262 (2016) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.010>.
- [5] J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.153>.
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [7] J.N. Butler, Electrochemistry in dimethyl sulfoxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 14 (1967) 89–116. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80136-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80136-0).
- [8] D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A.A. Frimer, D. Aurbach, Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen, *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 4 (2013) 3115–3119. <https://doi.org/10.1021/jz4017188>.
- [9] E. Buncel, E.A. Symons, D. Dolman, R. Stewart, The *H* – acidity function for dimethylformamide–water, *Canadian Journal of Chemistry*. 48 (1970) 3354–3357. <https://doi.org/10.1139/v70-563>.
- [10] J.H. Park, A.J. Dallas, P. Chau, P.W. Carr, Study of the hydrogen bond donor acidity of binary aqueous mixtures and their role in reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Physical Organic Chemistry*. 7 (1994) 757–769. <https://doi.org/10.1002/poc.610071215>.

## Г. Научни радови и саопштења из области тезе

Из области тезе Далибора Карачића публикована су два рада у истакнутим научним часописима међународног значаја (M21):

1. **D. Karačić**, S. Korać, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, N. v. Skorodumova, S.J. Gutić, When supporting electrolyte matters – Tuning capacitive response of graphene oxide via electrochemical reduction in alkali and alkaline earth metal chlorides, *Electrochimica Acta*. 297 (2019) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.173>.

2. **D. Karačić**, S.J. Gutić, B.Vasić, V.M. Mirsky, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, and I.A. Pašti, (2022), Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions – Restoration of conductivity. Elsevier, Electrochimica Acta (410), 140046. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140046>

#### Саопштења на међународним конференцијама штампана у изводу (М34)

1. **Karačić, D.**, Korać, S., Pašti, I. A. and Gutić, S. J. (2018). Electrochemical control of the capacitive properties of reduced graphene oxide in aqueous electrolytes. Book of abstracts: 5. Dan elektrokemije and 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, 5.
2. **Karačić, D.**, Korać, S., Pašti, I. A. Sačer, D. and Gutić, S. J. (2018), Alkali metal cations in electrochemical reduction of graphene oxide: effects on capacitive performance. Book of abstracts: 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 24-25.

#### Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **"Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида"**, аутора Далибора Карачића, констатујемо да утврђено подударане текста износи 8 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

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 оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.**

#### Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Далибора Карачића представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала. Из резултата дисертације кандидата, а у сарадњи и под водством ментора др Игора Паштија и др Сањина Гутића проистекла су два научна рада у истакнутим међународним часописима (М22) и два саопштења са међународних скупова штампана у изводу (М34). 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 Далибора Карачића под насловом **"Ефекат температуре и концентрације**

**раствора хлорида алкалних метала на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида"** прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

Комисија:

---

Др Немања Гаврилов, доцент  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

---

Др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор  
Универзитет у Београду, Институт Винча

---

Др Урош Лачњевац, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања

## Прилог 1. – Комплетна библиографија кандидата

### Радови у врхунском међународном часопису (M21)

1. **D. Karačić**, S. Korać, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, N. v. Skorodumova, S.J. Gutić, When supporting electrolyte matters – Tuning capacitive response of graphene oxide via electrochemical reduction in alkali and alkaline earth metal chlorides, *Electrochimica Acta*. 297 (2019) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.173>.
2. **D. Karačić**, S.J. Gutić, B.Vasić, V.M. Mirsky, N.V. Skorodumova, S.V. Mentus, and I.A. Pašti, (2022), Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions – Restoration of conductivity. Elsevier, *Electrochimica Acta* (410), 140046. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140046>

### Радови објављени у међународним часописима (M23)

1. Muradić, S., **Karačić, D.** et al. (2010). Total sulphur and organosulphur compounds in garlic and ramsons plant organs at the end of vegetative period. *Planta Medica* 76(12). DOI: 10.1055/s-0030-1264590

### Саопштења на међународним конференцијама штампана у целини (M33)

1. **Karacic, D.**, Muradic, S., Dragosevic, G., Tahirovic, I., Salihovic, M. & Sofic, E. (2010). Utilisation of HPLC with electrochemical, fluorescence and UV detectors for analysis of sulfur compounds in garlic and wild garlic, conference proceedings: 6th CMPASEEC, 266-276.
2. **Karacic, D.**, Muradic, S., Dragosevic, G., Tahirovic, I., Salihovic, M. & Sofic, E. (2010). Comparison of content of alliin, diallyl disulfide, reduced glutathione and L-cysteine in leaves and bulbs of garlic and ramsons, conference proceedings: 6th CMPASEEC, 278-289.

### Саопштења на међународним конференцијама штампана у изводу (M34)

1. **Karačić, D.**, Korać, S., Pašti, I. A. and Gutić, S. J. (2018). Electrochemical control of the capacitive properties of reduced graphene oxide in aqueous electrolytes. Book of abstracts: 5. Dan elektrokemije and 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, 5.
2. **Karačić, D.**, Korać, S., Pašti, I. A. Sačer, D. and Gutić, S. J. (2018), Alkali metal cations in electrochemical reduction of graphene oxide: effects on capacitive performance..Book of abstracts: 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 24-25
3. **Karačić, D.**, Pašti, I. A. and Gutić, S. J. (2021), Residual manganese and inert electrolyte-effects on their ORR activity of electrochemically reduced graphene oxides.

Book of abstracts: 4th International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 4.

## Прилог 2 – образложење

### ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају од 31.07.2022. године из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације под насловом: **"Ефекат температуре и концентрације раствора хлорида алкалних метала на електрохемијску редукцију и капацитивност графен оксида"** аутора Далибора Карачића констатујемо да утврђено подударане текста износи 8 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

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, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 31.07.2022. године.

Ментори

---

Др Игор Пашти, редовни професор  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

---

Др Сањин Гутић, ванредни професор  
Универзитет у Сарајеву, Природно-математички факултет