

НАСТАВНО НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/251 од 06.07.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, под називом

„Примена електродних материјала на бази полипирила у конверзији и акумулацији електричне енергије“

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, одржаној дана 14.04.2016., донета је Одлука (број 35/162) о именовању чланова Комисије за оцену научне заснованости теме и подобности кандидата Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, под називом **„Примена електродних материјала на бази полипирила у конверзији и акумулацији електричне енергије“**.
- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, одржаној дана 15.09.2016., донета је Одлука (број 35/432) о прихватању Извештаја Комисије и кандидата Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, за израду докторске дисертације под називом **„Примена електродних материјала на бази полипирила у конверзији и акумулацији електричне енергије“**, а за ментора је одређена др Милица Гвозденовић ван. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.
- На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду, одржаној дана 31.10.2016., донета је Одлука (број 61206-5440/2-16) којом се даје сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Марије Јаначковић, мастер инж. технологије за израду докторске дисертације под називом **„Примена електродних материјала на бази полипирила у конверзији и акумулацији електричне енергије“**.
- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, одржаној дана 06.07.2017. донета је Одлука (број 35/251) о именовању чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, за израду докторске дисертације под називом **„Примена електродних материјала на бази полипирила у конверзији и акумулацији електричне енергије“**.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, у којој научној области Хемијско инжењерство за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор др Милица Гвозденовић ван. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду је до сада публиковала 51 рад на SCI листи што је чини компетентном за руковођење изработом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Марија Јаначковић је рођена 1987. године у Косовској Митровици. Школске 2005/2006 године уписала је Факултет техничких наука у Косовској Митровици, дипломирала је 2011. године. Звање дипломираног инжењера технологије мастер стакла је 2011. године са просечном оценом 8,17, године. Школске 2011/2012 године уписала докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Хемијско инжењерство. Положила све испите предвиђене Наставним планом и програмом, као и Завршни испит.

Марија Јаначковић је од 15.03.2012. год. запослена у звању асистента на Факултету техничких наука у Косовској Митровици на Катедри за технологију. Као коаутор објавила је један рад у водећем часопису међународног значаја, један рад у врхунском часопису врхунског међународног значаја, један рад у часопису међународног значаја, два рада у часописима водећег националног значаја, као и два рада у часопису националног значаја. Изложила је два рада на међународном скупу и седам радова штампаних у целини на домаћим скуповима.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Текст докторске дисертације Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, написан је на 128 страна, садржи 62 слике, две табеле и 112 литературних навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључци и Литература*. На почетку дисертације дат је *Резиме* на српском и енглеском језику, а на крају дисертације налазе се три обавезна Прилога: Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије рада и Изјава о коришћењу.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У „Уводу“ дат је кратак осврт на значај фотоелектрохемијских реакција у конверзији соларне енергије и указано на могућности практичне примене електропроводних полимера, у првом реду полипирила, у изради електрода материјала на бази композита полипирила и сулфида метала. Такође, у овом поглављу, истакнут је значај полипирила за израду анода и катода секундарних извора електричне енергије на бази водених раствора електролита.

Поглавље „Теоријски део“ посвећено је разматрању најважнијих својстава полипирила, са посебним акцентом на проводљивост и реверзибилност оксидације и редукције, односно доповања и дедоповања. Укратко су описани поступци хемијске и електрохемијске полимеризације пирила. Посебна пажња посвећена је значају и теоријским аспектима фотоелектрохемијских реакција, а укратко је размотрена и практична примена фотоелектрохемије. Имајући у виду значај сулфида метала, поготово бакар-сулфида, у фотоконверзији енергије, дат је осврт на фотокорозију ових материјала и могућности заштите од корозије применом полипирила. Такође, укратко је описана синтеза сулфида метала наизменичном јонском адсорпцијом и реакцијом која у овом раду коришћена за добијање композита полипирила и бакар-сулфида.

У „Експерименталном делу“ приказани су поступци добијања електродних материјала на бази полипирила, коришћени за испитивање у конверзији и акумулацији енергије. У том смислу дати су услови за електрохемијску синтезу полипирила која се одвијала у условима константне струје (галваностатски) из различитих електролита, описано је формирања бакар-сулфида поступком наизменичне јонске адсорпције и реакција, као и начин формирања

композита бакар-сулфида и полипирила. Такође, ускратко су дати модификовани Плантеови поступци за формирање електрода од олово-оксида и олово-сулфата. Дати су састави електролита и раствора коришћених за синтезу и карактеризацију и укратко описане ћелије и инструментација коришћена у експерименталном раду.

Поглавље „Резултати и дискусија“ састоји се од две основне целине. Прва је посвећена тумачењу резултата који су проистекли из разматрања потенцијалне практичне примене полипирила као материјала у конверзији енергије, док је друга целина посвећена разматрању полипирила као катодног и анодног материјала у секундарним електрохемијским изворима електричне енергије са воденим растворима електролита. У оквиру прве целине, приказани су и детаљно дискутовани резултати електрохемијске синтезе, електрохемијске карактеризације и фотоелектрохемијске карактеризације полипирила. Електрохемијска карактеризација је подразумевала експерименте цикличне волтаметрије, док је фотоелектрохемијска карактеризација подразумевала снимање потенциостатских кривих на различитим анодним и катодним потенцијалима у мраку и при осветљењу. На основу фотоелектрохемијских експеримената постављена је шема електронских трака допованог полипирила у раствору електролита узимајући у обзир и Фермијев ниво редокс врста присутних у електролиту. Дискутовани су и резултати неелектрохемијске карактеризације бакар-сулфида и композита полипирила и бакар-сулфида. Такође су приказани и дискутовани резултати електрохемијске и фотоелектрохемијске карактеризације бакар-сулфида и композита полипирила и бакар-сулфида. На основу дискусије резултата предпостављене су могуће реакције преноса наелектрисања при фотореаговању бакар-сулфида и полипирила модификованог бакар-сулфидом. Такође су и дати енергетски дијаграми посматраних материјала у хипотетичкој фотоелектрохемијској ћелији водећи рачуна о положају валентних и проводних трака бакар-сулда у зависности од фаза (за различите вредности x у $Cu_{2-x}S$) и узимајући у обзир положај Фермијевих нивоа редокс врста у електролиту, као и положаја највиших заузетих молекулских орбитала (HOMO) и најнижих незаузетих молекулских орбитала (LUMO) допованог и недопованог полипирила. Друга целина „Резултати и дискусије“ односи се на аспекте примене полипирила као катодног и анодног материјала секундарних електрохемијских извора електричне енергије на бази водених раствора електролита. У циљу бољег разумевања ове проблематике детаљно је дискутована синтеза полипирила из хлоридних и сулфатних водених електролита. Такође је извршена анализа експерименталних података електрохемијске карактеризације која је подразумевала технику цикличне волтаметрије, на основу које је било могуће стећи увид у област потенцијала на коме долази до доповања полипирила и појаве деградационих производа. Поред цикличне волтаметрије у карактеризацији је примењивана и галваностатска техника пуњења и пражњења, тј. доповања и дедоповања електрода на бази полипирила различитим струјама у хлоридним и сулфатним електролитима. Ради разматрања могућности практичне примене полипирила као катодног и анодног материјала, формиране су следеће електрохемијске ћелије: цинк|полипирол, у којој је електрода на бази полипирила била катодни материјал, а цинк коришћен као анода; полипирол|олово-диоксид, са полипиролом као анодним материјалом и олово-диоксидом као катодом и олово-сулфат|полипирол са катодом од полипирила и анодом од олово-сулфата. На основу карактеризације ових система, снимањем временске зависности напона пуњења и пражњења, процењени су и дискутовани релевантни електрични параметри: напон отвореног кола, просечан напон пражњења, специфични капацитет, специфична енергија, специфична снага, као и енергетска ефикасност.

У поглављу „Закључци“ укратко су приказани најзначајнији резултати испитивања полипирила као материјала погодног за практичну примену у конверзији и акумулацији електричне енергије.

Поглавље „Литература“ наводи све литературне податке који су коришћени за писање ове докторске дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Област конверзије соларне у електричну енергију је једна од најсавременијих изазова електрохемије. Функционисање фотоелектрохемијских система подразумева одигравање електрохемијских реакција на полупроводничким електродама у контакту са раствором електролита приликом излагања осветљењу. Електрони или шупљине који настају излагањем полупроводничког материјала осветљењу, реагују са различитим врстама које се налазе у електролиту изазивајући редукцију или оксидацију. Као фотоактивни материјали у фотоелектрохемијским системима се у највећој користе се метални оксиди, првенствено TiO_2 мада ширина његове забрањене зоне од $\sim 3 \text{ eV}$ дозвољава апсорпцију светлости само у UV опсегу таласних дужина, што је свега 5 % од укупне енергије сунчевог зрачења. За ову намену могу да се користе и сулфиди метала који су, иако апсорбују сунчево зрачење у широј области, подложни интензивној фотокорозији чиме им се активност смањује.

Познато је да електропроводни полимери пружају активну заштиту материјала од корозије. Иако је механизам заштите од корозије у присуству електропроводних полимера неразјашњен, опште је прихваћено становиште да долази до снажних електронских интеракција између електропроводног полимера и материјала која се штити. Од великог броја електропроводних полимера, полипирол је због једноставне синтезе, електрохемијске активности у широком опсегу рН, као и због полупроводничких својстава разматран и у заштити од корозије полупроводничких материјала на бази сулфида метала. Овакви системи су углавном добијени поступком коталожења честица полупроводника суспендованих у раствору за електрохемијску полимеризацију пирила. Пошто је прегледом литературе установљено да не постоје подаци о модификацији полипирила сулфидима метала који би били добијени једноставним поступком наизменичне јонске адсорпције и реакције (од енг. Silar – successive ion layer adsorption and reaction), један од оригиналних аспеката ове дисертације било је испитивање фотоелектрохемијског понашања полипирила модификованог бакар-сулфидом добијеног поступком наизменичне јонске адсорпције и реакције које је дало задовољавајуће резултате.

Да би се омогућило да се електрична енергије добијена у фотоелектрохемијским системима искористи у неповољним климатским условима, потребно ју је акумулирати. Акумулација енергије се најчешће остварује у секундарним електрохемијским изворима електричне енергије тзв. акумулаторима. Одлучујући фактори приликом развоја акумулаторских система се базирају на тзв. три Е критеријумима, елаборираних од стране Реучија (Rüetschi) и Бека (Beck). Три Е критеријуми подразумевају: енергију (висок садржај енергије по јединици масе и запремине), економичност (мала производна цена, лако одржавање, дуготрајност) и еколошку прихватљивост (употреба нетоскичних материјала, безбедност при раду, мала потрошња енергије за производњу и коришћење, могућност рециклирања). Системи засновани на електропроводним полимерима, металима или оксидима метала (Pb , PbO_2 , NiOOH , Zn , Mg , Al) и воденим растворима електролита могу да задовоље скоро у потпуности поменуте критеријуме. Пошто је једно од основних својстава електропроводних полимера могућност реверзибилне оксидације (доповања) и редукције (дедоповања), ови материјали се могу разматрати и као катодни и као анодни материјали за израду електрода примарних и секундарних електрохемијских извора електричне енергије на бази водених раствора електролита. Најинтензивније проучаван систем, заснива се на примени полианилина као катодног материјала спрегнутог са анодама од електронегативних материјала (најчешће цинк). Иако поседују задовољавајуће електрохемијске карактеристике, ови системи нису комерцијализовани због деградације катоде на бази полианилина на потенцијалима већим од $0,5 \text{ V}$, као и због губитка електрохемијске активности полианилина на $\text{pH} > 3$. Мада је полипирол електрохемијски активан и проводљив у широком опсегу рН, електрохемијски извори електричне енергије који би били базираним на његовој примени, није посвећен значајан број радова. Стога, разматрање потенцијалне практичне примене полипирила за израду катодних и анодних материјала у секундарним изворима електричне енергије на бази водених раствора електролита, које је остварено у овој докторској дисертацији, несумњиво представља оригиналан и савремен допринос.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У току израде „Теоријског дела“ велика пажња је посвећена детаљном прегледу литературе уз помоћ које су на сажет и разумљив начин објашњени сви теоријски аспекти конверзије и акумулације електричне енергије. Пажња је посвећена истраживањима из релевантне области на основу којих су и планиране активности спроведене у овом раду. Такође је, прегледом литературем указано на чињеницу да поступак за добијање композита полипирила и бакар-сулфида применом наизменичне јонске адсорпције и реакције у ту сврху до сада није коришћен. На основу досадашњих искустава са полипиролом као електроодним материјалом у електрохемијским изворима електричне енергије са цитратним воденим електролитом, као и на бази литературних података који предвиђају да системи на бази полипирила и водених раствора електролита могу да задовоље скоро у потпуности тзв. три Е-критеријуме батеријских система, конципиран је и остварен циљ истраживања који је показао да је полипирол са правом разматран као катодни и анодни материјал у електрохемијским системима за акумулацију електричне енергије. У делу „Резултати и дискусија“ такође су коришћени савремени литературни подаци за поређење и дискусију добијених резултата.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

За формирање електроодних материјала на бази полипирила коришћена је електрохемијска синтеза која омогућава директно формирање полимера на аноди без употребе оксидационог средства, чиме је олакшана даља електрохемијска карактеризација. С обзиром да је електрохемијска синтеза обављена у условима константне густине струје, омогућена је процена масе добијеног полипирила. Примена потенциостатске технике у фотоелектрохемијским експериментима, омогућила је анализу фотоодзива електроодних материја у анодној и катодној области, на основу чега су могли да се донесу закључци везани за побољшање фотоодзива композита полипирила и бакар-сулфида и поставе претпоставке о могућим реакцијама преноса наелектрисања фотоелектрохемијске ћелије. Електрохемијском карактеризацијом електроодних материјала на бази полипирила у хлоридном и сулфатном електролиту, било је могуће стећи увид о области потенцијала у којој је материјал примењљив, али и проценити релевантне параметре на основу којих је потврђено да је избор полипирила као електроодног материјала оправдан. Формирањем електрохемијских ћелија, односно електрохемијских извора електричне енергије на бази водених раствора електролита и полипирила у комбинацији са цинком, олово-диоксидом и олово-сулфатом и испитивањем напона пражњења и пуњења ових система извршена је процена електричних карактеристика, што је резултовало класификацији ових система као суперкапобатерија.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу резултата постигнутих у фотоелектрохемијским експериментима показано је да је формирањем композита на бази полипирила и бакар-сулфида који је означен као најперспективнији материјал за примену у фотоконверзији електричне енергије, смањена његова фотокорозија због побољшаног фотоодзива у анодној области, па је отворена могућност за практичну примену овог композитног материјала у фотоелектрохемијским ћелијама. Такође је показано да је применом полипирила као катодног и анодног материјала у класичним батеријским системима спрезањем са цинком, олово-оксидом и олово-сулфатом, могуће постићи одличне резултате, предложени системи су по износу специфичне енергије блиски класичним батеријским системима, али су вредности специфичне снаге далеко веће, на основу чега су посматране ћелије означене као суперкапобатерије које су актуелан и нов вид електрохемијских извора електричне енергије који су у литератури први пут представљени 2016. године.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самосталан рад

У досадашњем истраживачком раду Марија Јаначковић, дипломирани инжењер технологије мастер, показала исказала је систематичност и стручност у претраживању литературе као и у

планирању експерименталног рада и анализи и дискусији добијених резултата. Комисија је мишљења да кандидат поседује неопходне квалитете за самосталан рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Остварени научни допринос ове тезе се првенствено огледа у:

- успешној примени поступка наизменичне јонске адсорпције и реакције за добијање фотоактивног бакар-сулфида и композита полипирола и бакар-сулфида, који до сада није коришћен у ту сврху
- побољшаном фотоодзиву композита полипирола и бакар-сулфида који је указао на могућност примене полипирола у сузбијању фотокорозије бакар-сулфида која је главна препрека у практичној примени овог материјала у фотоелектрохемијским ћелијама
- детаљном објашњењу могућих реакција преноса наелектрисања фотоелектрохемијске ћелије
- могућност примене електрохемијски формираних електрода на бази полипирола као катодних и анодних материјала у електрохемијским ћелијама на бази водених раствора електролита: цинк|полипирол, у којој је електрода на бази полипирола била катодни материјал, а цинк коришћен као анода; полипирол|олово-диоксид, са полипиролом као анодним материјалом и олово-диоксидом као катодом и олово-сулфат|полипирол са катодом од полипирола и анодом од олово-сулфата
- детаљном приказу електрохемијских и електричних карактеристика посматраних ћелија

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Крајњи циљ ове дисертације установљен је након детаљног и систематичног прегледа литературе. Установљено је да поступак наизменичне јонске адсорпције и реакције није до сада коришћен за формирање композита полипирола и бакар-сулфида, као и да је полипирол применљив материјал за заштиту од корозије, те да због својих својстава може да буде атрактиван и у сузбијању фотокорозије бакар-сулфида, што је и експериментално утврђено и дискутовано у дисертацији. Такође је прегледом литературе утврђено да електрохемијски извори електричне енергије на бази електропроводних полимера спрегнутих са металима или оксидима метала (Pb, PbO₂, NiOOH, Zn, Mg, Al) и воденим растворима електролита могу да задовоље критеријуме за избор материјала батеријских система. Како је познато да полипирол има својство реверзибилне оксидације (доповање) и редукције (дедоповање), претостављено је да се може се применити и као катодни и као анодни материјали, у том сислу су оформљени системи: цинк|полипирол, у којој је електрода на бази полипирола била катодни материјал, а цинк коришћен као анода; полипирол|олово-диоксид, са полипиролом као анодним материјалом и олово-диоксидом као катодом и олово-сулфат|полипирол са катодом од полипирола и анодом од олово-сулфата. Претпоставке о применљивости полипирола су експериментално потврђене и дискутоване на основу утврђених електрохемијских и електричних карактеристика.

4.3. Верификација научних доприноса

Из докторске дисертације Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, произашла су два рада у часописима међународног значаја, један рад у врхунском часопису међународног значаја и један рад у часопису међународног значаја, као и једно саопштење у скупу међународног значаја штампаног у изводу.

Рад у врхунском часопису међународног значаја (M21)

M. Janačković, M. Gvozdrenović, B. Jugović, B. Grgur, The improved photooxidation stability of the SILAR deposited copper sulfide on polypyrrole, Synthetic Met. 203 (2015) 37-43.

ISSN 0379-6779, IF:2,299 (2015)

Рад у часопису међународног значаја (M23)

Marija Janačković, Milica M Gvozdenović, Branimir N Grgur, Superkapabaterija na bazi polipirola cinka i vodenog rastvora elektrolita, Hem. Ind. u štampi

DOI: <http://dx.doi.org/10.2298/HEMIND170322010J>

Рад саопштен на скупу међународног значаја штампан у изводу (М34)

1. M. Janačković, Milica Gvozdenović, Branimir Jugović, Jasmina Stevanović, Branimir Grgur, The influence of electrochemically synthesized polypyrrole on fotooxidation stability of copper sulfide (Uticaj elektrohemijски formiranog polipirola na fotooksidativnu stabilnost bakar sulfida), Proceedings, XVIII YuCorr, April 12-15, 2016, Tara Mountain, Serbia.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Кратак осврт на дисертацију у целини

Комисија је, на основу свега изнетог, констатовала да докторска дисертација Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, под називом „**Примена електродних материјала на бази полипиrola у конверзији и акумулацији електричне енергије**“ представља оригиналан научни допринос у научној области Хемијско инжењерство.

Предлог Комисије Наставно научном већу

Комисија је мишљења да докторска дисертација испуњава све законске, формалне и суштинске услове и критеријуме примењиване за вредновање докторских дисертација на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Сагледавајући квалитет обим и научни допринос приказаних резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати поднети Реферат и да га заједно са поднетом дисертацијом Марије Јаначковић, дипломираног инжењера технологије мастер, под називом „**Примена електродних материјала на бази полипиrola у конверзији и акумулацији електричне енергије**“ да на увид јавности у законски предвиђеном року и упуту на коначно усвајање Већу научних облсти Техничко-технолшких наука Универзитета у Београду.

Београд, 08.09.2017.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Милица Гвозденовић, ванредни професор
Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

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

др Бранимир Југовић, научни саветник
Института техничких наука
Српске академије наука и уметности