

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Физичко-хемијска карактеризација бинарних смеша јонских течности и лактона и њихова примена као електролита за литијум-јонске батерије кандидата **Снежане Паповић**

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ	
1.	Датум и орган који је именовao комисију 17.05.2018., Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду
2.	Састав комисије са знаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: 1. Проф. др Слободан Гацурић , редовни професор ужа научна област: Аналитичка хемија, изабран у звање 09.11.2017. Природно-математички факултет у Новом Саду, председник 2. Проф. др Милан Вранеш , ванредни професор ужа научна област: Аналитичка хемија, изабран у звање 01.01.2018. Природно-математички факултет у Новом Саду, ментор 3. Проф. др Ђенђи Ваштаг , редовни професор ужа научна област: Аналитичка хемија, изабрана у звање 01.10.2014. Природно-математички факултет у Новом Саду, члан 4. Проф. др Марија Бештер-Рогач , редовни професор ужа научна област: Физичка хемија, изабрана у звање 28.10.2008. Факултет за хемију и хемијску технологију у Љубљани, члан 5. Проф. др Никола Цвјетићанин , редовни професор ужа научна област: Физичка хемија, изабран у звање 29.05.2014. Факултет за физичку хемију у Београду, члан
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ	
1.	Име, име једног родитеља, презиме: Снежана, Марјан, Паповић
2.	Датум рођења, општина, држава: 24.12.1989., Нови Сад, Србија
3.	Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Природно-математички факултет, Нови Сад, Мастер аналитичке хемије, 2013.
4.	Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2013, Докторске академске студије хемије
5.	Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: -----
6.	Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -----
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Физичко-хемијска карактеризација бинарних смеша јонских течности и лактона и њихова примена као електролита за литијум-јонске батерије	

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација **Физичко-хемијска карактеризација бинарних смеша јонских течности и лактона и њихова примена као електролита за литијум-јонске батерије** кандидата **Снежане Паповић** је написана на српском језику, латиничним писмом, на 270 страна текста А4 формата. Подељена је у 8 поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Извод, Summary, Литература и Прилог. Рад садржи укупно 173 слике, 82 табеле и 561 литературних навода. На почетку дисертације налазе се захвалница и садржај, а на крају биографија, списак објављених научних радова кандидата и кључна документација на српском и енглеском језику.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод

У уводу на две стране су концизно и јасно дата образложења о потребама и циљевима истраживања. Потребне истраживања су образложене недостацима конвенционалних електролита у литијум-јонским батеријама који због своје запаљивости могу изазвати експлозију батерије и пожар. Из наведених разлога, проучавање јонских течности и њихова употреба као електролита може повећати безбедност литијум-јонских батерија због њихове високе термичке и електрохемијске стабилности. Због нежељене велике вискозности јонских течности, електролити могу бити припремљени мешањем са високополарним органским растварачима као што су лактони, чиме се смањује вискозност и истовремено повећава електрична проводљивост. На основу образложења изнетих у уводу дефинисани су следећи циљеви докторске дисертације:

– У првом делу рада биће измерене густине, вискозности и електричне проводљивости бинарних смеша јонске течности на бази имидазолијумовог катјона и различитих лактона (β -бутиролактона, γ -бутиролактона, γ -валеролактона, δ -валеролактона и ε -капролактона);

– На основу физичко-хемијске карактеризације биће размотрене врсте интеракција које се јављају између компонената смеша. Измерене вредности термичке и електрохемијске стабилности биће од пресудне важности за одабир адекватног лактона који ће даље бити примењиван у оптимизацији електролита за примену у литијум-јонским батеријама;

– У другом делу рада одабрани лактон ће бити мешан са 1,3-диалкил-имидазолијумовим јонским течностима које се разликују по дужини алкил низа катјона у циљу испитивања утицаја јонске течности на транспортна својства тако добијених бинарних смеша. Измерене густине смеша на различитим температурама биће кориштене за дискусију интеракција и начина организације њихових компонената;

– У циљу испитивања додатне метилације у положају С-2 имидазолијумовог катјона, одабрани лактон је мешан са 1,2,3-триалкил-имидазолијумовим јонским течностима при чему ће бити анализирано одсуство интеракција између компонената смеше;

– Из измерене електричне проводљивости разблажених раствора јонских течности у одабраном лактону биће израчунате константе асоцијације, при чему ће бити испитан и утицај дужине бочног низа катјона јонске течности на својства електролита. Вредности константи асоцијације различитих имидазолијумових јонских течности у одабраном лактону биће од изузетне важности приликом одабира оптималне бинарне смеше за припрему електролита;

– Вредности вискозности и електричне проводљивости биће од пресудне важности за одабир оптималних бинарних смеша и адекватног састава одабраних бинарних смеша за припрему електролита;

– Трећи део рада чини припрема и физичко-хемијска карактеризација електролита након додатка литијумових соли у оне бинарне смеше које су се показале као најперспективније са становишта електричне проводљивости, вискозности, електрохемијске стабилности и незапаљивости;

– Испитана ће бити структурна уређеност растварача око јона литијума и јона јонске течности симулацијама на нивоу молекулске динамике (МД). Резултати рачунарског моделовања су корелисани са експериментално добијеним подацима.

– У оквиру четвртог дела рада оптимизовани електролити биће тестирани у комбинацији са одабраним електродним материјалом у циљу испитивања перформанси литијум-јонске ћелије. Као

електродни материјал биће употребљене TiO_2 наноцеви. Испитивање ће обухватити цикловолтаметријска мерења и галваностатско циклирање у опсегу напона од (1 до 3) V у односу на Li/Li^+ . Цикловолтаметријска мерења биће урађена у температурном опсегу од (25 до 55) °C ради испитивања утицаја температуре на перформансе батерије;

– Галваностатско циклирање ће бити коришћено у циљу испитивања перформанси састављених електрохемијских ћелија. Приликом галваностатског пуњења/пражњења биће испитано да ли постоји разлика у стабилности електрохемијских ћелија које садрже различите електролите.

– Наведеним електрохемијским експериментима и радијалним дистрибутивним функцијама (РДФ) биће испитан стабилизациони ефекат који испољавају међусобно лактон и јонска течност.

Теоријски део

Теоријски део је написан на 77 страна и подељен је у неколико тематских целина. У првој тематској целини се детаљно описује појам јонских течности, њихов развој, досадашња примена као и преглед њихових физичко-хемијских својстава. Друга тематска област детаљно описује литијум-јонске батерије, њихова својства, принцип рада и материјале литијум-јонских ћелија. У оквиру ове целине дате су најважније теоријске основе процеса који се одигравају на електродама, а затим су наведене карактеристике које одликују електродне материјале, електролите као и литијум-јонске батерије у целини. Дат је хронолошки преглед најважнијих достигнућа у области литијумових соли и органских растварача као неопходним чиниоцима електролита литијум-јонске ћелије. Затим је дат и систематичан преглед најновијих литературних навода о физичко-хемијској карактеризацији јонских течности и њиховој примени као електролита у литијум-јонским батеријама. С обзиром на то да се као циљ докторске дисертације наводи разматрање типова интеракција које се формирају између компонената смеша у оквиру треће тематске целине описане су међумолекулске интеракције. Следеће две тематске целине представљају теоријску основу за тумачење резултата добијених мерењем густина и мерењем електричне проводљивости. Последња тематска целина је посвећена општим својствима испитиваних супстанци где су поред тога приказане њихове структурне формуле и табеларно представљени најважнији физички параметри.

У оквиру теоријског дела, кандидат веома вешто користи хетерогену и обимну литературну грађу, коју успешно уклапа у једну целину из које се јасно може сагледати проблематика докторске дисертације.

Експериментални део

У експерименталном делу који садржи 22 стране, поред основних података о испитиваним једињењима, детаљно су описане примењене експерименталне методе, услови експерименталног рада, као и начин израчунавања и обраде података. Дате су и основне информације о примењеним софтверским пакетима.

Резултати и дискусија

Поглавље Резултати и дискусија садржи укупно 99 страна и подељено је у четири целине у оквиру којих је уз бројне слике и табеле дат детаљан опис и јасна дискусија резултата истраживања. Цитирани литературни наводи у овом поглављу су критички одабрани, актуелни и поткрепљују дискусију резултата ове дисертације.

У првом делу дат је детаљан приказ и анализа добијених резултата физичко-хемијске карактеризације бинарних смеша јонске течности и различитих лактона. Израчунати су различити волуметријски параметри и на основу тога дискутоване интеракције између компонената смеша. Измерена су транспортна својства бинарних смеша, као што су вискозност и електрична проводљивост. Затим је на основу цикловолтаметријских мерења дискутована електрохемијска стабилност смеша и испитана њихова запаљивост. На основу испитаних својстава бинарних смеша, одабран је лактон чијим коришћењем се добијају бинарне смеше оптималне за примену у литијум-јонским батеријама.

У другом делу овог поглавља, одабрани лактон је мешан са 1,3-диалкил-имидазолијумовим јонским течностима које се разликују по дужини алкил низа катјона у циљу испитивања утицаја јонске течности на транспортна својства тако добијених бинарних смеша. Подаци вискозности, електричне проводљивости испитиваних бинарних смеша су искоришћени за проналажење оптималног састава смеше за примену у литијум-јонским батеријама. У циљу испитивања додатне метилације на

положају 2-имидазолијумовог катјона, одабрани лактон је мешан са 1,2,3-триалкил-имидазолијумовим јонским течностима при чему је показано одсуство интеракција између компонената смеша. Из измерене електричне проводљивости разблажених раствора јонских течности у одабраном лактону, израчунате су константе асоцијације и дискутован утицај дужине бочног низа катјона јонске течности на организацију лактона око јона јонске течности.

У трећем делу Резултата и дискусије приказани су добијени подаци вискозности, густине и електричне проводљивости тернарних система јонских течности, лактона и литијумове соли мерене на различитим температурама за различите концентрације литијумове соли. Резултати електричне проводљивости су упоређени с литературним подацима сличних електролита на бази јонских течности. Испитана је структурна уређеност растварача око јона литијума и јона јонске течности како експериментално тако и коришћењем молекуларне динамике.

Четврта целина овог поглавља обухвата приказ резултата електрохемијских испитивања електролита, припрему литијум-јонских ћелија и испитивање њихових перформанси. Електролити на бази бинарних смеша јонске течности и лактона су упоређени са електролитом који је на бази чисте јонске течности. Применом цикличне волтаметрије одређен је електрохемијски прозор коришћених електролита. Припремљена ћелија са TiO_2 електродама испитана је применом цикличне волтаметрије на различитим температурама, а на основу добијених података израчунат је коефицијент дифузије Li^+ јона као и енергија активације дифузије литијумових јона. Галваностатским циклрањем је показано да постоји разлика у стабилности различитих електролита приликом галваностатског пуњења/пражњења. Показане су боље перформансе у случају где је јонска течност на бази 1,3-диалкилимидазолијумовог катјона у комбинацији са лактоном него што је то случај када се електролит састоји од 1,2,3-триалкил-имидазолијумове јонске течности и лактона. Наведеним електрохемијским експериментима и радијалним дистрибутивним функцијама показан је стабилизациони ефекат који имају међусобно лактон и јонска течност на бази 1,3-диалкилимидазолијумовог катјона.

Извод

У овом поглављу које садржи укупно 3 стране су на јасан и прегледан начин сумирани и истакнути најзначајнији резултати докторске дисертације.

Summary

Овај део предстваља закључак докторске дисертације на енглеском језику и дат је такође на три стране.

Литература

Ово поглавље на 46 страна садржи 561 одабраних литературних навода, који у широком распону годишта обухватају све важније референце релевантне за разматрању проблематику, с тим да је највећи део наведених референци новијег годишта, укључујући и 2018. годину.

Комисија је детаљном анализом извештаја тестирања на плагијаризам који је добијен применом софтвера iThenticate (<https://www.ithenticate.com/>) и увидом у докторску дисертацију кандидата, закључила да докторска дисертација кандидата Снежане Паповић јесте оригинално научно дело без елемената плагијаризма.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Кандидат је до сада резултате своје докторске дисертације публиковао у следећим часописима категорије M21:

1. M. Vraneš, **S. Papović**, A. Tot, N. Zec, S. Gadžurić, Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 76 (2014) 161–171.

IF 2014: 2,679

2. M. Vraneš, N. Zec, A. Tot, **S. Papović**, S. Dožić, S. Gadžurić, Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 (2014) 98–108.

IF 2014: 2,679

3. M. Vraneš, A. Tot, **S. Papović**, N. Zec, S. Dožić, S. Gadžurić, Ideal and non-ideal behaviour of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 81 (2015) 66–76.

IF 2016: 2,679

4. M. Vraneš, A. Tot, **S. Papović**, K. Pavlović, P. Jovanov, S. Gadžurić, Volumetric and viscosimetric properties of *N*-methyl-2-pyrrolidone with γ -butyrolactone and propylene carbonate, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 91 (2015) 301–312.

IF: 2,679

5. **S. Papović**, M. Vraneš, S. Gadžurić, A comprehensive study of { γ -butyrolactone + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 91 (2015) 360–368.

IF 2015: 2,679

6. **S. Papović**, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, S. Gadžurić, The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of ionic liquids + γ -butyrolactone binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 99 (2016) 1–10.

IF 2016: 2,726

7. **S. Papović**, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 102 (2016) 367–377.

IF 2016: 2,726

8. **S. Papović**, M. Vraneš, B. Kordić, S. Filipović, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Interactions of 1,2,3-trialkylimidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 101 (2016) 260–269.

IF 2016: 2,726

9. **S. Papović**, S. Gadžurić, A. Tot, M. Bešter-Rogač, K. Pavlović, M. Vraneš, A comparative study on the interactions of [bmim][NTf₂] ionic liquid with selected four- to seven-membered-ring lactones, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 107 (2017) 170–181.

IF 2017: 2,726

10. M. Vraneš, N. Cvjetičanin, **S. Papović**, B. Šarac, I. Prisljan, P. Megušar, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Electrical, electrochemical and thermal properties of the ionic liquid + lactone binary mixtures as the potential electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Molecular Liquids*, 243 (2017) 52–60.

IF 2017: 3,648

11. **S. Papović**, N. Cvjetičanin, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Physicochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL + GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)* 19 (2017) 28139–28152.

IF 2017: 4,449 (из 2015)

12. **S. Papović**, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, B. Jović, M. Vraneš, A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 116 (2018) 330–340.

IF 2018: 2,726

Кандидат је до сада резултате своје докторске дисертације публиковао у часопису категорије M22:

1. **S. Papović**, M. Vraneš, S. Armaković, S.J. Armaković, K. Mészáros Szécsényi, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Investigation of 1,2,3-trialkylimidazolium ionic liquids: experiment and density functional theory calculations, *New Journal of Chemistry*, 41 (2016) 650–660.

IF 2016: 3,277 (из 2015)

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

У овој докторској дисертацији испитивани су електролити за литијум-јонске батерије на бази јонских течности и лактона. Први део рада посвећен је физичко-хемијској карактеризацији бинарних смеша јонске течности и различитих лактона ради проналажења оптималног лактона за примену у електролитима литијум-јонских батерија. Физичко-хемијска карактеризација извршена је мерењем густина, вискозности и електричне проводљивости бинарних смеша у целом опсегу молских удела и на различитим температурама. Поређењем вредности густина, вискозности и електричне проводљивости чистих компонената утврђено је одлично слагање са вредностима доступним у литератури.

Густине бинарних смеша јонских течности и β -бутиролактона, γ -бутиролактона, γ -валеролактона, δ -валеролактона и ε -капролактона (ББЛ, ГБЛ, ГВЛ, ДВЛ, ЕКЛ, респективно) опадају са порастом молског удела јонске течности. Коришћењем експерименталних вредности густина израчунати су различити волуметријски параметри. Закључено је да:

- Додатне моларне запремине (V^E) негативне су у целом опсегу молских удела за све испитиване системе, при чему се минимума у свим испитиваним системима налазе при молским уделима x_1 (x_1 = удео јонске течности) од 0,35 до 0,50. Ово указује на то да су интеракције између компонената у бинарној смеси јаче него у случају чистих компонената, односно да долази до нарушавања јон–јон интеракција између јона јонске течности и дипол–дипол интеракција у лактонима. Такође, долази до уградње релативно малих молекула лактона у међујонске шупљине јонске течности.
- Негативне вредности V^E постају мање негативне са порастом броја угљеникових атома у прстену лактона, што је последица лошијег паковања односно уклапања молекула лактона већих димензија у шупљине јонске течности.
- Вредности V^E најнегативније су у случају смеша са ББЛ и ГБЛ. Лактони који поседују мање *van der Waals*-ове запремине (ББЛ и ГБЛ) у смеси са ЈТ поседују ниже вредности V^E
- С порастом температуре вредности V^E опадају у случају свих испитиваних бинарних смеша.

На основу измерених вредности вискозности чистих компоненти и бинарних смеша уочено је да вискозности свих испитиваних течности опадају с температуром. У случају молекулских растварача вискозност опада у низу ЕКЛ > ДВЛ > ГВЛ > ГБЛ > ББЛ што је у складу с тврдњом да су међумолекулске интеракције најјаче у ЕКЛ.

Вредности девијације вискозности ($\Delta\eta$) негативне су за све испитиване системе у целом опсегу молских удела са минимумом на $x_1 \approx 0,5$. С друге стране, вредности $\Delta\eta$ расту са повећањем температуре за све испитиване системе, док се позиција минимума не мења значајно с температуром. Вредности девијација вискозности су веће на вишим температурама, а то се објашњава слабљењем јон–дипол интеракција при повећању температуре.

Електрична проводљивост бинарних система нагло расте додатком јонске течности због повећања броја носилаца наелектрисања у раствору и достиже максимум на око $x_1 \approx 0,2$ у целом опсегу температура. Даљи додатак јонске течности доводи да готово линеарног опадања вредности електричне проводљивости што је последица јон–јон интеракција и смањене покретљивости јона јонских течности. Израчуната моларна проводљивост опада са порастом величине прстена лактона.

Лактони са мањим бројем угљеникових атома у прстену имају веће вредности напона прстена, резултујући нижом термичком стабилношћу. Термогравиметријска анализа показује да је ГБЛ термички стабилнији лактон у односу на остале лактоне.

Лактони са негативнијим вредностима енталпије формирања (стабилнији лактони) поседују дуже време горења пламена. Време самогашења пламена сваке бинарне смеше расте са порастом броја угљеникових атома у прстену лактона.

Испитивања утицаја вискозности на електричну проводљивост и *Walden*-овог закона указују да присуство лактона нема значајан утицај на дисоцијацију јонске течности, као и да постоје јонски парови у раствору.

Цикловолтамограми бинарних смеша које садрже ДВЛ и ЕКЛ показују да постоји неповратан оксидациони процес. Цикловолтамограми бинарних смеша које садрже ББЛ и ГВЛ указују да се јавља реверзни процес, као што је отварање и затварање лактонског прстена.

На основу изнетих резултата закључено је да је ГБЛ у комбинацији са јонском течношћу најбољи избор лактона за даља испитивања. Стога су урађена паралелна испитивања физичко-хемијских својстава бинарних смеша које садрже ГБЛ и 1,3-диалкил-имидазолијумове, односно ГБЛ и 1,2,3-триалкил-имидазолијумове јонске течности. У случају бинарних смеша са 1,2,3-триалкил-имидазолијумовим катјоном вредности V^E су негативне, док су у случају бинарних смеша са 1,2,3-триалкил-имидазолијумовим течностима позитивне. На основу волуметријских испитивања бинарних смеша са 1,3-диалкил-имидазолијумовим јонским течностима показано је да се образују веће међујонске шупљине у случају јонских течности са дужим бочним низовима услед слабијег ефекта паковања између катјона и анјона и тиме омогућавају уградњу молекула ГБЛ у међујонске шупљине.

Вредности константе асоцијације су приближно исте за све системе осим у случају бинарне смеше [C₂C₁im][NTf₂]/ГБЛ у којој се константа асоцијације знатно спорије мења са температуром

указујући да је тај систем најадекватнији за примену у високо-температурним радним опсезима. Затим је оптимизовани електролит тестиран у комбинацији са одабраним електродним материјалом у циљу испитивања перформанси литијум-јонске ћелије. Као електродни материјал употребљене су анатас TiO_2 наноцеви. Цикловолтамограми анатас TiO_2 наноцеви са електролитима $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$, $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ и $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ су снимљени брзинама од (1 до 100) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ и у опсегу потенцијала од (3 до 1) V у односу на Li/Li^+ на собној температури. При свим брзинама скенирања, укључујући и највеће брзине $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ појављују се редокс пикови који описују изузетно брзе процесе интеркалације/деинтеркалације. Да би се испитао утицај температуре на интеркалацију литијума у TiO_2 , цикловолтаметријска испитивања урађена су у опсегу температуре од (25 до 55) $^\circ\text{C}$.

Хемијски дифузиони коефицијент деинтеркалације Li^+ из TiO_2 наноцеви је израчунат коришћењем једначине ирверзибилног електрохемијског процеса. На основу израчунатих вредности дифузионих коефицијената на четири различите температуре, израчуната је енергија активације деинтеркалације литијумових јона која износи $52,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,54 eV) за $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$, док за $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ износи $51,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,53 eV).

На крају галваностатског циклирања капацитет интеркалације/деинтеркалације је био 122,2/121,0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ у $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ електролиту, док је за $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ капацитет износио 120,8/118,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Може се рећи да су ови капацитети врло високи, узимајући у обзир брзину циклирања од 3 C и теоријски капацитет од 167,5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ за састав $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$. Добијени капацитети су за исти напон анодизације нешто виши у односу на капацитете за аморфни TiO_2 на 10 пута мањој брзини циклирања од 1/3 C. Са повишењем температуре до 55 $^\circ\text{C}$ капацитет интеркалације/деинтеркалације се значајно повећао. У случају $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ електролита капацитет је стабилизван након 30 циклуса и после педесетог циклуса је износио 230,8/221,2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, док је капацитет за $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ електролит износио 252,0/235,1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ на крају циклирања на 55 $^\circ\text{C}$. Након враћања на собну температуру (после 350. циклуса), капацитет је износио 116,9/115,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ у случају $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$, док је у случају електролита $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ капацитет нагло опадао док није достигао вредност $\sim 48 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Показано је да катјон $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ стабилизује молекул ГБЛ више него што га може стабилизвати катјон $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$. Показано је електрохемијским експериментима и симулацијама молекулске динамике да се у случају електролита $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ електронска густина на карбонилном кисеонику ГБЛ смањује, онемогућавајући формирање комплекса између ГБЛ и јона литијума (који би могао довести до распада електролита). Закључује се да ГБЛ утиче на смањење потенцијала за редукцију протона у случају $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{ГБЛ}$ електролита, док је $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ стабилизван молекулом ГБЛ.

<p>VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА</p> <p>Комисија сматра да је текст докторске дисертације написан у складу са опште прихваћеним принципима писања овакве врсте рада. Кандидат је квалитетно и детаљно приступио обради и анализи великог броја експерименталних и рачунских података. Резултати добијени у овој докторској дисертацији изложени су јасно и систематично, графички и табеларно добро интерпретирани, правилно дискутовани и упоређивани са резултатима доступним из релевантне научне литературе. Изведени закључци дају одговарајуће одговоре на све постављене циљеве и проблематику задату на почетку израде тезе. Стога је начин приказа и тумачења резултата истраживања од стране Комисије позитивно оцењен.</p>
<p>IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:</p> <p>1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме? Према оцени Комисије докторска дисертација кандидата Снежане Паповић је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.</p> <p>2. Да ли дисертација садржи све битне елементе? Докторска дисертација је написана у складу са принципима научно-истраживачког рада и садржи све релевантне елементе неопходне за овакву врсту рада: дефинисану тему истраживања, преглед постојећег стања у актуелној области, детаљан опис експеримената, јасан и систематизован приказ резултата и њихове дискусије, списак коришћене литературе, закључак и прилог.</p> <p>3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци? У овој докторској дисертацији су презентовани резултати који до сада нису били доступни у научној литератури. На основу комплетног увида у докторску дисертацију, постављених циљева истраживања, прегледа научне литературе, добијених експерименталних резултата и њиховог тумачења, Комисија сматра да ова докторска дисертација даје оригиналан научни допринос у веома актуелној области испитивања електролита погодних за литијум-јонске батерије нове генерације. Добијени резултати дају кључне физичко-хемијске параметре који су од значаја за избор јонских течности и органских растварача приликом оптимизације припремљених електролита. У овој дисертацији су први пут испитане перформансе TiO_2 нанотубуларних електрода у присуству електролита на бази имидазолијумових јонских течности. При томе је показано да овако припремљена литијум-јонска ћелија поседује висок специфични капацитет, упоредив са капацитетом комерцијалних литијум-јонских ћелија.</p> <p>4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања Комисија није уочила недостатке у докторској дисертацији кандидата Снежане Паповић који би имали утицај на изложене резултате истраживања и извођење закључака.</p>
<p>X ПРЕДЛОГ:</p> <p>На основу укупне оцене дисертације, увида у истраживачки рад кандидата, и сагласно свим претходно изнетим чињеницама, Комисија предлаже да се докторска дисертација кандидата Снежане Паповић под називом <i>Физичко-хемијска карактеризација бинарних смеша јонских течности и лактона и њихова примена као електролита за литијум-јонске батерије</i> прихвати, а кандидату одобри и закаже одбрана.</p>

У Новом Саду, Београду и Љубљани,
19.05.2018.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ:

Проф. др Слободан Гацурић,
редовни професор ПМФ у Новом Саду,
председник

Проф. др Никола Цвјетићанин,
редовни професор Факултета за физичку
хемију у Београду, члан

Проф. др Милан Вранеш,
ванредни професор ПМФ у Новом Саду, ментор

Проф. др Марија Бештер-Рогач,
редовни професор Факултета за хемију и
хем. технологију у Љубљани, члан

Проф. др Ђенђи Ваштаг,
редовни професор ПМФ у Новом Саду, члан