



УНИВЕРЗИТЕТ ЦРНЕ ГОРЕ
МЕТАЛУРШКО-ТЕХНОЛОШКИ
ФАКУЛТЕТ

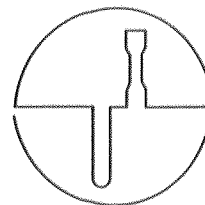
Цетињски пут б.б.
81000 Подгорица,
ЦРНА ГОРА

www.mtf.ac.me

UNIVERSITY OF MONTENEGRO
FACULTY OF METALLURGY AND
TECHNOLOGY

Cetinjski put b.b.
81000 Podgorica,
MONTENEGRO

e-mail: mtf@ac.me



Жиро рачун: 510-2435-10

Тел/Факс: +382 (0)20 245-406

ПИБ: 02016702

ПДВ: 30/31-03951-6

Број 1787/11

Подгорица, 14. 10. 2019.


UNIVERZITET CRNE GORE
-CENTAR ZA DOKTORSKE STUDIJE UCG-

Podgorica

PREDMET: Dostava izvještaja o podobnosti
doktorske teze i kandidata za Aleksandru Gezović

U prilogu akta dostavljamo odluku Vijeća Metalurško-tehnološkog fakulteta od 11.10.2019. godine i izvještaj Komisije za ocjenu podobnosti doktorske teze i kandidata, sa javne odbrane prijavljene teme i prezentacije polaznih istraživanja za doktorsku disertaciju mr Aleksandre Gezović.

S poštovanjem,


DEKAN,
Prof. dr. Mira Vukčević

Na osnovu člana 64 Statuta Univerziteta Crne Gore („Bilten UCG“ br. 337/2015 i br. 447/2018), a u vezi sa izvještajem Komisije za ocjenu podobnosti doktorske teze i kandidata, Vijeće Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici, na sjednici održanoj 11.10.2019. godine, donijelo je sljedeću -

ODLUKU

- I USVAJA SE izvještaj Komisije za ocjenu podobnosti doktorske teze: „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije“, kandidata mr Aleksandre Gezović, koja je 02.10.2019. godine javno przentirala polazna istraživanja i odbranila prijavljenu temu doktorske disertacije.
- II Usvojeni izvještaj Komisije za ocjenu podobnosti doktorske teze i kandidata (obrazac D1) čini sastavni dio ove odluke.
- III Izvještaj se dostavlja Odboru na saglasnost.

UNIVERZITET CRNE GORE
DEKAN,
Prof. dr. Mira Vukčević



OCJENA PODOBNOSTI DOKTORSKE TEZE I KANDIDATA

OPŠTI PODACI O DOKTORANDU	
Titula, ime i prezime	MSc Aleksandra Gezović
Fakultet	Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore
Studijski program	Hemijska tehnologija
Broj indeksa	1/18
Podaci o magistarskom radu	Naziv: „Na _{0.44} MnO ₂ kao katodni materijal za vodene natrijum-jonske baterije“ Oblast: Fizička hemija - Elektrohemija Institucija: Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu Godina završetka: 2018 Srednja ocjena na master studijama 9,75 a master rad ocjenjen ocjenom 10.
NASLOV PREDLOŽENE TEME	
Na službenom jeziku	„Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije“
Na engleskom jeziku	„Ecologically polyanionic cathode materials based on the phosphates for lithium/sodium-ion batteries“
Datum prihvatanja teme i kandidata na sjednici Vijeća organizacione jedinice	07.06.2019. godine
Naučna oblast doktorske disertacije	Fizička hemija - Elektrohemija
Za navedenu oblast matični su sljedeći fakulteti	
Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica, Crna Gora	
A. IZVJEŠTAJ SA JAVNE ODBRANE POLAZNIH ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE	
<p>Javna odbrana polaznih istraživanja „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije“, kandidata MSc Aleksandre Gezović, organizovana je na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici 02.10.2019. godine, u Sali 505 sa početkom u 11,00 h, pred Komisijom u sastavu:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Prof. dr Željko Jaćimović - predsjednik 2. Prof. dr Veselinka Grudić – mentor 3. Dr Milica Vujković – komentor <p>Osim članova Komisije, odbrani polaznih istraživanja su prisustvovali i kolege sa fakulteta, kao i dva doktoranda sa UCG-a. Kandidat je obrazložio temu, dao detaljan literaturni pregled dosadašnjih istraživanja u ovoj oblasti, predstavio rezultate polaznih istraživanja, izložio detaljan istraživački program, ciljeve, hipotezu, metodologiju i očekivani naučni doprinos. Svi članovi Komisije su, po završetku izlaganja, dali komentare, postavili pitanja i dali sugestije za dalji nastavak rada na disertaciji. Javna odbrana polaznih istraživanja je završena u 12,05 h.</p>	

B. OCJENA PODOBNOSTI TEME DOKTORSKE DISERTACIJE
B1. Obrazloženje teme

Veliko trošenje fosilnih goriva čijim sagorijevanjem se dobija električna energija predstavlja ozbiljan ekološki i ekonomski problem društva, pa samim tim raste obim istraživanja u oblasti alternativnih izvora energije. Alternativni izvori energije, koji istovremeno imaju mogućnost i skladištenja iste jesu elektrohemijски izvori energije koji se trenutno plasiraju kao ekološki i ekonomski prihvatljivi. U elektrohemijске izvore energije ubrajaju se baterije, gorivne ćelije i elektrohemijски kondenzatori, od kojih su najširu primjenu našle baterije. Osnovu svake baterije čine jedna ili više električno povezanih elektrohemijских ćelija u zatvoren elektrohemijски sistem. U zavisnosti od načina rada one se dijele na primarne (koje se ne mogu puniti) i sekundarne (punjive) baterije. Veliki je broj do sada komercijalizovanih kako primarnih tako i sekundarnih baterija. Poseban značaj u istraživanju od početka 1950-ih zauzimaju primarne litijum-jonske baterije, dok već 1970-ih sekundarne litijum-jonske baterije uzimaju primat, pa i dan danas, dok su u novije vrijeme veoma aktuelne natrijum-jonske baterije. Ono što opravdava opsežna istraživanja u oblasti litijum-jonskih baterija jesu jako dobre osobine litijuma, koje se prije svega odnose na veliki sadržaj energije i visok negativni potencijal, kao i sama činjenica da je on najlakši metal pa samim tim daje najveći specifični kapacitet. Osnovne karakteristike litijum-jonskih baterija su: radni napon, kapacitet, specifična energija, specifična snaga, gustina energije, jačina struje punjenja/praznjenja, ciklus i životni vijek. Visoka specifična energija, specifična snaga, efikasnost konverzije i skladištenje energije kao i mala težina su doprinjeli da litijum-jonske baterije zauzmu veliki primat industrije čime su zamijenile do tada korišćene niki-kadmijumske i niki-metal-hidridne baterije. Litijum-jonske baterije su preuzele važnu ulogu u kvalitetu života modernog društva, jer se svakodnevno sve više i više primjenjuju. Poznata je njihova upotreba u prenosnim elektronskim uređajima, gdje ubrajamo „pametni“ telefon, tablet i laptop. Ovo je ujedno i njihovo početno tržište. U 2014. godini litijum-jonska baterija je postala daleko najrasprostranjenija korišćena baterija u „pametnim“ telefonima. Prema poslednjim podacima utvrđeno je da 31 % svjetske populacije koristi „pametne“ telefone. Ovo ukazuje na postojanje potencijala za širu upotrebu, ali uz zahtjev za konstruisanjem manjih baterija, sa kraćim vremenima punjenja i većim životnim vijekom. Pored toga, ovaj tip baterija ima veliku ulogu u drumskom saobraćaju, posebno u električnim automobilima. Osnovna prednost litijum-jonskih baterija za upotrebu u drumskom saobraćaju jeste velika specifična energija. U manjoj mjeri, ali su takođe našle primjenu u vazduhoplovstvu, uključujući satelite i avijaciju. U određenoj mjeri su primjenjivane i u medicinske svrhe. Dakle, kao tehnološka komponenta, litijum-jonske baterije predstavljaju ogroman globalni potencijal u pogledu energetske održivosti.

Uzimajući u obzir činjenicu da se natrijum u periodnom sistemu nalazi u istoj grupi, odmah ispod litijuma, jasno je da su ovi elementi u hemijskom smislu dosta slični, pa samim tim se natrijum može primijeniti u sličnim sistemima za konverziju i skladištenje energije. Razvoj natrijum-jonskih baterija počinje uporedo sa razvojem litijum-jonskih baterija već 70-ih i 80-ih godina prošlog vijeka. Međutim, veća energetska gustina litijum-jonskih baterija učinila je da one tada imaju primat u istraživanju i razvoju, a da istraživanje u polju natrijum-jonskih baterija ode u drugi plan. Nedavno, natrijum-jonske baterije postaju prva alternativa litijum-jonskim, i to najvećim dijelom za skladištenje energije. Glavna prednost natrijum-jonskih baterija potiče isključivo zbog prednosti natrijuma kao sto su količina ovog elementa u prirodi, jeftinija eksploatacija a samim tim i manji zahtjevi, kako ekološki, tako i ekonomski u procesu proizvodnje ovog tipa baterija. Ono što takođe

proces proizvodnje ovog tipa baterija čini jeftinijim jeste da ovi sistemi mogu da koriste elektrolite koji posjeduju niži potencijal razlaganja. Odnosno, nizak radni napon omogućava primjenu vodenih elektrolita koji imaju veliku prednost u ekonomskom i ekološkom smislu u odnosu na organske elektrolite, koji su veoma toksični i zapaljivi.

Osnovne komponente koje čine litijum/natrijum-jonsku ćeliju su katoda, anoda, elektrolit i separator. Ključni element koji ograničava performanse baterije je aktivni materijal pozitivne elektrode, koji je ujedno i najskuplji dio baterije. Od ukupnih sredstava za formiranje jedne baterije, čak 25 % obuhvata katoda, dok samo 8 % se odnosi na anodu, elektrolit i separator, 16 % na ostale ćelijske komponente, a 35 % za montažu ćelija. Stoga je razumljivo zašto je u poslednjih nekoliko decenija pokrenut dugogodišnji napor koji kombinuje teorijska i eksperimentalna istraživanja za pronalazak katodnih materijala pogodnih performansi, što podrazumijeva visok specifični kapacitet, visoku gustinu energije, dobru strukturnu stabilnost i manju energetska barijeru za jonsku difuziju sa bržim prenosom elektrona. Budući da katodni materijali dominantno određuju gustinu energije litijum/natrijum-jonskih baterija, jasno je zašto su postali glavni izazov za istraživače. Dakle, bilo je potrebno pronaći katodni materijal koji ima mogućnost dobre interkalacije jona litijuma/natrijuma unutar svoje strukture, a da uz to pokaže dobar kapacitet i dobru cikličnost. Tako nastaje veliki broj katodnih materijala koji se na osnovu svoje strukture mogu podijeliti u više grupa: oksidi prelaznih metala, zatim organska jedinjenja kao i grupa polianjonskih jedinjenja. Posebno, polianjonski ili miješani polianjonski katodni materijali su se poslednjih godina intenzivno ispitivali, gdje su se pokazali kao obećavajući katodni materijali za primjenu u litijum/natrijum-jonskim baterijama, zahvaljujući svojoj 3D strukturi koja im omogućava snažnu i dugotrajnu strukturu za umetanje/ekstrakciju jona litijuma/natrijuma na relativno visokom radnom potencijalu. Pored toga karakteriše ih visoka bezbjednost i mala promjena zapremine tokom cikliranja. Takođe, ovu grupu katodnih jedinjenja možemo podijeliti na polianjonska jedinjenja na bazi: silikata, borata, fosfata, fluoridnih jedinjenja i sulfata, dok njihovom kombinacijom dobijamo miješana polianjonska jedinjenja. Posebna grupa su takođe i NASICON-type (super jonski provodnici, posebno ispitivani za natrijum-jonske baterije). Od svih polianjonskih jedinjenja najbolje karakteristike su pokazali polianjonski katodni materijali na bazi fosfata (što podrazumijeva metafosfate, ortofosfate i pirofosfate, zasebno ili u kombinaciji) s jedne strane, a sa druge strane njihova kombinacija sa fluoridnim anjonom, tačnije fluorofosfati. Velike prednosti polianjonskih jedinjenja na bazi fosfata u odnosu na sve ostale grupe katodnih materijala su uticale na to da akcenat istraživanja planiranih doktorskom disertacijom budu materijali iz ove grupe jedinjenja. Poboljšanje performansi postojećih, kao i sinteza novih jedinjenja na bazi fosfata (variranjem uslova sinteze, smanjivanjem veličine čestica, dopiranjem različitim jonima, dodavanje ugljenika u cilju povećanja provodljivosti), svakako predstavlja veliki izazov. Značajno je napomenuti da bi planirana istraživanja doprinijela i razvoju potpuno nove naučno-istraživačke oblasti u Crnoj Gori.

B2. Cilj i hipoteze

Na osnovu obrazloženja teme i pregleda literature primjećeno je da su postignute, sa stanovišta primjene dosta prihvatljive elektrohemijske performanse polianjonskih materijala, posebno na bazi fosfata, čija struktura i morfologija, pa samim tim i elektrohemijsko ponašanje veoma zavise od načina sinteze, zatim uslova pod kojima se odigrava sinteza, što ujedno i dalje čini veliki izazov, sa dosta prostora za istraživanje kako bi se postigao bolji kapacitet na visokim strujama punjenja i pražnjenja. Ono što je takođe karakteristično jeste na koji način poboljšati provodljivost ovih materijala, koja se odnosi na ispitivanje uticaja ugljenika (tačnije, koji prekursor izabrati kao izvor

ugljenika, koliku količinu prekursora dodati u odnosu na teorijsku masu željenog katodnog materijala, uticaj dodatka prekursora u različitim masenim procentima u odnosu na željeni materijal, itd.). Poseban akcenat će biti na tome da se dostignu dobre performanse sintetisanih materijala u vodenim elektrolitima litijumovih/natrijumovih soli u cilju dobijanja ekonomski i ekološki isplativije baterije. Međutim, svakakako će dobijeni materijal biti ispitan i u organskom elektrolitu, ako se osvrnemo na činjenicu da još uvijek komercijalne baterije koriste isključivo organski elektolit. I u ovom slučaju najbitnije je dobiti visok kapacitet, njegovo dobro zadržavanje sa cikliranjem i visoku gustinu energije. U literaturi svakako jeste prikazan veliki broj sinteza za grupu polianjonskih katodnih materijala na bazi fosfata, pri čemu postoji veliki interes i značaj da se odgovarajućom metodom sinteze kao i njenom modifikacijom pokuša uspostaviti balans između kvaliteta dobijenog materijala sa jedne strane i efikasnosti i cijene sa druge strane, sto će takodje biti jedan od ciljeva istraživanja.

Sumarno, osnovi cilj ovog istraživanja biće usmjerem prvobitno odabiru sinteze i variranjem uslova sinteze/a kako bi se dobio željeni materijal iz grupe polianjonskih katodnih materijala na bazi fosfata. Pošto veliki broj katodnih materijala spada u ovu grupu jedinjenja, cilj je odabrati onaj materijal koji će pokazati dobre kako strukturne tako i elektrohemijske performanse, odnosno pokazće se kao potencijalni katodni materijal za primjenu u litijum/natrijum-jonskim baterijama. Za postizanje visokih elektrohemijskih performansi cilj je da se pronađe najbolji način za poboljšanje provodljivosti ovih materijala. Sa strukturnog stanovištva vodiće se računa o tome da se dobiju materijali sa jasno definisanom strukturom, čija će morfologija odgovorati što sitnijim česticama. Na ovaj način bi se dobio materijal sa što boljom kinetikom interkalacije i denterkalacije litijum/natrijum-ovih jona sa dobrim očuvanjem stabilne vrijednosti kulonskog kapaciteta tokom cikliranja u organskom/vodenom elektrolitu, sa posebnim osvrtom na vodene elektrolite. Nadalje, ovi materijali bi bili ekološki mnogo prihvatljiviji i znatno jeftiniji u odnosu na, do sada, proizvedene i komercijalizovane katodne materijale.

B3. Metode i plan istraživanja

Kako je već navedeno, cilj ovog istraživanja je da se sintetiše/u polianjonski katodni materijal/i na bazi fosfata, koji bi po svojim karakteristikama (kulonski kapacitet, ciklični život i energetska gustina) mogao/li da se primijeni/e u litijum/natrijum-jonskim baterijama organskog i/ili vodenog tipa. Dio planiranih istraživanja je realizovan kroz polazna istraživanja, a tok daljeg rada će svakako diktirati za sada dobijeni rezultati. Sumarno se plan istraživanja može prikazati na sljedeći način:

Početak istraživanja je bio, a i dalje će biti usmjeren ka sintezi polianjonskih fosfatnih katodnih materijala nanočestičnih dimenzija korišćenjem brzih i ekonomičnih metoda koje je lako kontrolisati, a koje dovode do sitnije i homogenije veličine čestica, homogenog faznog sastava pa stoga i boljih elektrohemijskih performansi. Poznat je veliki broj metoda sinteze koje se mogu koristiti, kao što su: reakcija u čvrstom stanju, mehanohemijska metoda, metoda u mikrotalasnom polju, koprecipitacija, postprecipitacija, sol-gel metoda, gel-combustion metoda, glicin-nitratna metoda, hidrotermalna metoda, itd. Cilj je da se variranjem uslova sinteze, (u pogledu polaznog prekursora, prirode i količine metalnog oksida, tipa dopanta) optimizuju parametri sinteze kako bi se dobili materijali poželjne morfologije koja će poboljšati kinetiku interkalacije litijumovih/natrijumovih jona i obezbijediti stabilnu vrijednost kulonskog kapaciteta tokom cikličnog punjenja i pražnjenja. Takođe, obuhvatiće se poboljšanje provodljivosti materijala bilo dodavanjem prekursora koji služi kao izvor ugljenika tokom sinteze ili in-situ dodavanjem. Planirano je da se kao izvor ugljenika koriste limunska, malonska kiselina i saharoza, a zatim

poređenjem karakteristika materijala dobijenih sa različitim izvorom ugljenika predloži najbolji od njih.

Dalje istraživanje će obuhvatiti detaljnu fizičko-hemijsku karakterizaciju sintetisanih katodnih materijala, ispitivanjem sledećim metodama: difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (XRPD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM+EDS), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), termogravimetrijsko/diferencijalno termijskom analizom (TGA/DSC), FTIR-infracrvenom (FTIR) i/ili ramanskom spektroskopijom (RAMAN). Identifikacija dobijenog uzorka vršiće se XRPD metodom. SEM metoda će dati podatke o morfologiji dobijenog materijala, EDS metodom će se ukazati na prisustvo elemenata u dobijenom materijalu, odnosno sastav materijala. TEM metodom će se pokazati unutrašnjost čestica sintetisanog materijala. TGA i DSC metode će se koristiti kako bi se utvrdila termička stabilnost materijala kao i sadržaj ugljenika u dobijenom materijalu. FTIR i RAMAN metodama identifikovaće se način povezivanja atoma, koje će ukazati na prisustvo određenih grupa unutar materijala, a sve u cilju dobijanja detaljnijih informacija o strukturi sintetisanog materijala. Dakle, cilj ove faze istraživanja je dobijanje informacija o faznim, morfološkim i strukturnim karakteristikama sintetisanih materijala, kao i količini prisutnog ugljenika. Pored toga, određene metode karakterizacije će biti korišćene kako prije, tako i nakon elektrohemijjskih mjerenja, kako bi se ukazalo na očuvanje strukture ili moguće promjene tokom cikliranja materijala. Napomena: pristup navedenim metodama karakterizacije materijala je omogućen na osnovu saradnje Metalurško-tehnološkog fakulteta sa Fakultetom za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu gdje će student boraviti tokom usavršavanja, kao i na osnovu saradnje Metalurško-tehnološkog fakulteta sa institutima i ostalim fakultetima u inostranstvu.

Naredna faza istraživanja će obuhvatiti elektrohemijjsko ispitivanje sintetisanih materijala. Cilj elektrohemijjskog ispitivanja jeste da se prevashodno utvrdi mogućnost primjene sintetisanog materijala u litijum/natrijum jonskim baterijama. U tom smislu, koristiće se sledeće elektrohemijjske metode: ciklična voltometrija (CV), hronopotencimetrija (CP) i galvanostatsko punjenje/praznjenje. Za snimanja metodama CV i CP koristiće se troelektrodna elektrohemijjska ćelija sastavljena od radne, pomoćne i referentne elektrode. Sintetisani materijali će se prevashodno ispitivati u vodenim elektrolitičkim rastvorima litijumove/natrijumove soli sa aspekta elektrohemijjske aktivnosti, kulonskog kapaciteta i njegove stabilnosti tokom višestrukog punjenja i praznjenja. Materijali, najbolji po performansama, će se selektovati i sklapati u litijum/natrijum dvoelektrodnu ćeliju kako vodenog tako i organskog tipa i dalje testirati sa stanovišta kapaciteta, energije i broja ciklusa punjenja i praznjenja koristeći metodu galvanostatskog punjenja i praznjenja.

Poslednja faza istraživanja će obuhvatiti proučavanje mehanizma samog procesa interkalacije litijumovih/natrijumovih jona kao i njihovog skladištenja na faznoj granici elektroda/elektrolit. Biće ispitan uticaj strukture, uticaj sadržaja ugljenika, specifične površine, poroznosti i električne provodljivosti na mehanizam skladištenja litijumovih/natrijumovih jona odnosno na efikasnost konverzije hemijske u električnu energiju. Proučavanjem datih korelacija, zajedno sa kinetičkom analizom dobijenom iz elektrohemijjskih mjerenja, pokušaće da se da što bolji uvid u kompleksni mehanizam skladištenja naelektrisanja na faznoj granici elektroda/elektrolit čije razumijevanje je neophodno za dizajniranje anodnih i katodnih materijala odnosno baterija visokih performansi.

Iz grupe polianjonskih katodnih materijala na bazi fosfata, a na osnovu detaljnog literaturnog pregleda istraživanja odlučili smo da pažnju posvetimo materijalu iz grupe jedinjenja opšte formule $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ gdje M predstavlja metal (M = Co, Ni, Mn ili Fe). Svi ovi materijali (koji u svojoj

strukturi sadrže bilo koji od navedenih metala) su se pokazali kao potencijalni katodni materijali za primjenu u litijum/natrijum jonskim baterijama. Na osnovu uvida u literaturni pregled ovih jedinjenja zaključili smo da se radi o materijalima koji su nekoliko poslednjih godina obuhvaćeni kroz istraživanje i da su veoma perspektivna jedinjenja zahvaljujući prije svega njihovoj strukturi, odnosno postojanju 3D mreže koja utiče na efikasniju ekstrakciju i umetanje jona kako natrijuma, tako i litijuma. Dakle, govorimo o strukturi koju imaju sva jedinjenja iz ove grupe, odnosno drugim riječima govorimo o njihovoj izostruktornosti. Pored toga što fosfatne grupe zajedno sa oktaedrima formiraju veoma stabilne blokove, koji zatim sa pirofosfatnim grupama formiraju 3D mrežu sa šupljinama za brži prolazak jona, fosfatne grupe čine strukturu termički stabilnom i zbog zadržavanja kiseonika unutar formiranih blokova. Dodatak pirofosfatne grupe takođe direktno utiče na povećanje radnog napona. S druge strane, kada govorimo o elektrohemijским performansama ovih jedinjenja nekako se prvenstveno osvrnemo na vrijednosti specifičnog kapaciteta, koje su itekako dostigle visoke procenete teorijskog kapaciteta. Ono što ovoj grupi materijala daje prednost jeste veoma mala promjena zapremine tokom cikliranja, čak najmanja od svih do sada sintetisanih katodnih materijala, kako za litijum, tako i natrijum jonske baterije. Mala promjena zapremine je opet postignuta zahvaljujući jedinstvenoj strukturi i odličnoj stabilnosti iste. Međutim, ako se osvrnemo na literaturni pregled, ono što se može izvesti kao zaključak za sve ove tipove jedinjenja jeste ta njihova potencijalna primjena, ali da bi se neki materijal mogao upotrijebiti potrebno je da ispuni još niz drugih zahtjeva, tako da dosadašnja istraživanja predstavljaju samo jedan dio uz ukazivanje na ogroman prostor za nadogradnju i modifikacije da se ispuni što više zahtjeva. Odlučili smo da za preliminarna istraživanja ove doktorske disertacije izaberemo materijal iz grupe polianjonskih katodnih materijala na bazi gvožđa, opšte formule $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP). Napomenućemo da smo se za to odlučili posebno zbog osobina samog gvožđa u odnosu na ostale gore spomenute metale. Poznato je da na Zemlji postoji veliki sadržaj ovog elementa, što direktno utiče na pojednostavljenu i ekološki podobniju eksploataciju, a posebno ima prednost u ekološkom smislu, u odnosu na toksične metale kao što su Co i Ni. U cilju dobijanja nanočestica ovog materijala krenulo se od sol-gel metode iz razloga što svi gel proizvodi mogu da sadrže nanočestice ili da budu nanokompoziti. S druge strane prednost ove metode jesu dobra stehiometrijska kontrola polaznih prekursora, što kako je već zapaženo ima jako bitan uticaj za dobijanje ovog materijala, zatim kratko vrijeme zagrijavanja, niske temperature sinteze, omogućeno homogeno miješanje i dobra kristalichnost sa ravnomjernim veličinama i prečnikom čestica. So gvožđa je izabrana kao polazni prekursor koji predstavlja izvor gvožđa, dok je limunska kiselina korišćena kao kompleksirajuće sredstvo i kao izvor ugljenika. Kombinacija ovih prekursora, uz amonijum dihidrogenfosfat i natrijum pirofosfat, predstavlja novinu u odnosu na već korišćene, dok sa druge strane značajno smanjuje cijenu sinteze, a takođe je opravdana i njihova upotreba sa ekološkog aspekta. Pored toga, limunska kiselina, kao izvor ugljenika dodatno utiče na povećanje provodljivosti materijala, a samim tim i na povećane vrijednosti kapaciteta. Natrijumove soli hidrogen fosfata i pirofosfata su predstavljale izvor ovih jona. Žarenjem dobijenog prekursora na 500°C dobijen je prah, čijom XRPD analizom je identifikovana faza $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, ali uz prisustvo i $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ u sintetisanom uzorku. Prisustvo ove faze je takođe potvrđeno karakterizacijom praha FTIR-infracrvenom spektroskopijom. U cilju dobijanja čiste faze, prvenstveno je planirano da se varira odnos polaznih prekursora soli gvožđa i limunske kiseline. Elektrohemijским ispitivanjima, tačnije pri snimanju u vodenim elektrolitima natrijumovih/litijumovih soli, metodom ciklične voltometrije, uočena je značajna aktivnost sintetisanog materijala, uz dobijanje dosta visokih vrijednosti kapaciteta za vodene elektrolite. U cilju poboljšanja elektrohemijških performansi, a poznavajući lošiju električnu provodljivost ovog materijala, uz iste uslove a u toku same sinteze dodata je saharoza kao dodatni izvor ugljenika. Očekivano povećanje kapaciteta je primjećeno nakon snimanja materijala cikličnom voltametrijom. Na osnovu snimljenih TGA/DSC dijagrama, moguće je bilo odrediti sadržaj

ugljenika u sintetisanom uzorku koji iznosi ~20%, a koji je nastao kalcinisanjem polaznih prekursora, a sve u cilju da se odrediti kapacitet, a samim tim i procentualni porast kapaciteta nakon dodavanja saharoze. Osim variranja odnosa Fe i limunske, planirano je varirati i količinu saharoze. Planirano je da se kao izvor ugljenika koriste i drugi organski prekursori. Realizacija navedenih planiranih istraživanja će dalje zavisiti od eksperimentalno dobijenih rezultata.

Napomena: Dio polaznih istraživanja je prezentovan na konferenciji „YUCOMAT 2019 & WRTCS 2019“.

B4. Naučni doprinos

Tokom istraživanja u okviru doktorske disertacije planirano je da se modifikacijom postojećih i uvođenjem novih jeftinih i relativno brzih sinteza poboljšaju elektrohemijske karakteristike elektrodnih materijala kako u organskim, tako i u vodenim elektrolitičkim rastvorima. Variraće se uslovi sinteze u pogledu polaznog prekursora, prirode i količine metalnih soli, tipa dopanta, kako bi se optimizovali parametri sinteze i utvrdilo kojim tipom sinteze se dobijaju materijali željenih visokostrujnih performansi.

Detaljan uvid u mehanizam skladištenja naelektrisanja u baterijama, a koji je vrlo kompleksan, predstavlja ključni parameter za dobijanje naprednih i perspektivnih materijala litijum/natrijum jonskih baterija. U tom smislu, proučavanje mehanizma samog procesa interkalacije litijumovih/natrijumovih jona elektrohemijskim metodama, kao i njihovog skladištenja na faznoj granici elektroda/elektrolit predstavlja značajan naučni doprinos. Vrlo važan doprinos planiranog istraživanja je i razumijevanje i detaljno objasnjenje faznih, morfoloških i strukturnih karakteristika sintetisanih materijala, koji takođe utiču na mehanizam skladištenja litijumovih/natrijumovih jona odnosno na efikasnost konverzije hemijske u električnu energiju.

Rezultati istraživanja biće publikovani u časopisima koje pokrivaju Web of Science i Scopus liste, sa visokim impakt faktorom.

B5. Finansijska i organizaciona izvodljivost istraživanja

Doktorand Aleksandra Gezović je dobitnik stipendije za doktorske studije od strane Ministarstva nauke Crne Gore, zahvaljujući čemu je kako do sada, a tako i dalje planirana izvodljivost cjelokupne doktorske disertacije.

Mišljenje i prijedlog komisije

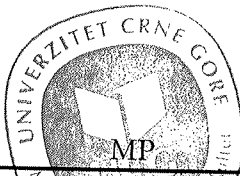
Nakon uvida u materijal Polaznih istraživanja, prezentovanja na javnoj odbrani i odgovora kandidata na postavljena pitanja, Komisija je jednoglasno odlučila da je tema originalna i naučno opravdana, te preporučuje Vijeću Metalurško- tehnološkog fakulteta i Senatu UCG da je usvoji. Dosadašnja istraživanja služiće kao dobra osnova za definisanje konačnog pravca ispitivanja i sinteze katodnog materijala zadovoljavajućih elektrohemijskih performansi.

Prijedlog izmjene naslova

/

Prijedlog promjene mentora i/ili imenovanje drugog mentora

/

Planirana odbrana doktorske disertacije		
Najkasnije u ljetnjem semestru 2022. godine		
Izdvojeno mišljenje		
/		
Ime i prezime _____		
Napomena		
/		
ZAKLJUČAK		
Predložena tema po svom sadržaju odgovara nivou doktorskih studija.	DA	NE
Tema je originalan naučno-istraživački rad koji odgovara međunarodnim kriterijumima kvaliteta disertacije.	DA	NE
Kandidat može na osnovu sopstvenog akademskog kvaliteta i stečenog znanja da uz adekvatno mentorsko vođenje realizuje postavljeni cilj i dokaže hipoteze.	DA	NE
Komisija za ocjenu podobnosti teme i kandidata		
Prof. dr Željko Jaćimović, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Crna Gora	Z. Jaćimović	
Prof. dr Veselinka Grudić, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Crna Gora	V. Grudić	
Dr Milica Vujković, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Srbija	Milica Vujković	
U Podgorici, 07.10.2019. godine	 DEKAN _____	

PRILOG

PITANJA KOMISIJE ZA OCJENU PODOBNOSTI DOKTORSKE TEZE I KANDIDATA	
Prof. dr Željko Jaćimović	<p>Da li je moguće dobiti ispitivani materijal u monokristalnoj formi?</p> <p>Kako bi smanjenje molekulske mase uticalo na kapacitet sintetisanog i ispitivanog materijala?</p>
Prof. dr Veselinka Grudić	<p>Šta biste mogli promijeniti u uslovima sinteze u cilju dobijanja čiste faze materijala?</p> <p>Zašto ste izabrali sol-gel metodu sinteze?</p>
Prof. dr Milica Vujković	<p>Materijal ima veliku molekulsku masu što utiče na manju vrijednost specifične energije baterije. Imajući ovo u vidu, zašto ste baš njega izabrali?</p> <p>Pomoću koje metode bi ste utvrdili koja je od dobijenih faza redoks aktivna?</p>
PITANJA PUBLIKE DATA U PISANOJ FORMI	
(Ime i prezime)	
(Ime i prezime)	
(Ime i prezime)	
ZNAČAJNI KOMENTARI	

1596
23.09.2018 god.

Komisiji za doktorske studije

Predmet: Informisanje o javnoj prezentaciji polaznih istraživanja

Obavještavamo Vas da će kandidat Aleksandra Gezović, MSc fizičke hemije, prezentovati polazna istraživanja doktorske disertacije pod radnim naslovom:

„Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije”,

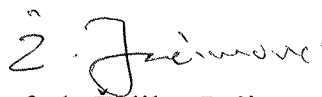
dana **02.10.2019.** godine, sa početkom u **11,00 časova**, u Sali **505**, pred Komisijom u sastavu:

1. Dr Željko Jaćimović, redovni profesor Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerziteta Crne Gore, predsjednik
2. Dr Veselinka Grudić, vanredni profesor Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerziteta Crne Gore, mentor
3. Dr Milica Vujković, viši naučni saradnik na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, komentor

Podgorica, 23.09.2019. godine

Predsjednik komisije za ocjenu teme

doktorske disertacije



Prof. dr Željko Jaćimović