

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На VIII редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију одржаној 20.05.2024. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидаткиње Милене П. Дојчиновић, мастер физикохемичара, под насловом:

„Синтеза, карактеризација и примена NiMn_2O_4 у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге“

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду са XI редовне седнице Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију 10.09.2021. године одобрена је израда докторске дисертације. Веће природних наука Универзитета у Београду је дало сагласност на одлуку Факултета за физичку хемију о прихватању теме докторске дисертације 23.09.2021. године.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

A. Преглед садржаја докторске дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Милене Дојчиновић написана је на српском језику, на 136 страна А4 формата куцаног текста, припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду (фонт Times New Roman, величина 12 типографских тачака, проред 1,0 са проредом између пасуса 6 типографских тачака). Дисертација се састоји из следећих поглавља: **Увод** (29 страна), **Циљ рада** (1 страна), **Експериментални део** (7 страна), **Резултати и дискусија** (60 страна), **Закључци** (2 стране), **Литература** (16 страна), **Биографија и библиографија** (5 страна), и **Прилози** прописани правилима универзитета о подношењу докторске дисертације (4 стране). Поред главног текста, дисертација садржи и **Наслове дисертације на српском и енглеском језику** (2 стране), **Списак ментора и чланова комисије за оцену и одбрану докторске дисертације** (1 страна), **Сажетке на српском и енглеском језику** (2 стране), **Захвалницу** (1 страна), **Садржај** (2 стране), и **Листу скраћеница и симбола** (2 стране).

У дисертацији је приказана 61 слика (од тога 11 у Уводу, 5 у Експерименталном делу, и 45 у Резултатима и дискусији) и 18 табела (у Резултатима и дискусији), од којих 50 слика и 16 табела представљају оригинални рад кандидата, док 2 табеле садрже и резултате из објављених радова других истраживача.

У поглављу **Увод** приказана је кристална структура спинела, различити начини синтезе спинела као и њихов утицај на морфологију синтетисаних материјала. Разматрани су принципи рада сензора температуре и релативне влажности ваздуха. Дат је преглед основних система за складиштење електричне енергије као што су батерије, суперкондензатори и хибридни суперкондензатори.

У поглављу **Циљ истраживања** описане су методе синтезе које ће бити коришћене у овој докторској дисертацији, методе карактеризације као и примена никл-манганита у сензорима температуре и релативне влажности ваздуха и у хибридном суперкондензаторима.

У поглављу **Експериментални део** наведене су експерименталне процедуре које су коришћене у изради докторске дисертације. Описани су поступци синтезе материјала, као и методе физикохемијске карактеризације, које укључују дифракцију рендгенских зрака на праховима, електронску микроскопију, инфрацрвену и раманску спектроскопију, фотоелектронску спектроскопију X-зрака. Описани су и поступци електрохемијске карактеризације, испитивања сензорских својстава и перформанси хибридних суперкондензатора.

У поглављу **Резултати и дискусија** представљени су резултати из докторске тезе. Први део садржи опис синтезе и физикохемијску карактеризацију узорака синтетисаних глицин-нитратним поступком синтезе. Други део садржи опис синтезе и карактеризацију узорака синтетисаних поступком електропоређења, а трећи део садржи опис синтезе и карактеризацију синтетисаних угљеничних материјала. Затим следи четврти део у којем је представљено испитивање синтетисаних материјала као сензорских материјала у мерењу промене температуре и релативне влажности ваздуха. Пети део садржи резултате испитивања електрохемијских својстава синтетисаних материјала и перформанси и стабилности склопљених хибридних суперкондензатора.

У поглављу **Закључци** изведени су закључци на основу резултата и дискусије резултата, као и упоређивањем добијених резултата са већ објављеним резултатима других истраживања.

У поглављу **Литература** наведени су сви извори на основу којих су осмишљени теоријски и експериментални приступ изради тезе и чији су резултати анализирани и упоређивани са добијеним резултатима.

У поглављу **7** дата је **Биографија и библиографија кандидата**, са списком објављених радова који су део докторске тезе као и других радова где је кандидат коаутор, док су у поглављу **8** дати **Прилози** прописани од стране Универзитета.

Б. Кратак преглед остварених резултата

У овој докторској дисертацији извршена је синтеза никл-манган-оксида глицин-нитратном методом. Овом методом синтезе добијају се наночестични материјали изражене хомогености и униформности. Мењан је молски однос глицина и нитратних јона

(1,0, 1,2, 1,5 и 2,0) у циљу да се нађе најпогоднији однос којим ће се синтетисати материјал са најбољим карактеристикама за наведене примене. Потом је испитан утицај температуре калцинације (300, 400, 500, 600 700 и 800 °С) на хемијски састав добијених узорака. Синтетисани прахови су физичкохемијски окарактерисани методама дифракције рендгенског зрачења на праховима, (XRD), раманском спектроскопијом и инфрацрвеном спектроскопијом, као и фотоелектронском спектроскопијом X-зрака. Морфолошке карактеристике синтетисаних прахова испитане су помоћу скенирајуће електронске микроскопије са великом резолуцијом (FESEM). Утврђено је да је глицин-нитратним сол-гел поступком синтезе добијен чист никл-манганит калцинисањем на две температуре, 400 и 800 °С, док су материјали калцинисани на другим температурама смеше никл-манганита, никл-манганата и манган(III)-оксида. Добијени узорци никл-манганита су кубичне инверзне спинелне структуре, што је карактеристично за никл-манганит [1]. Синтетисани материјали су по структури наночестице сфероидног облика, са извесним степеном агломерације.

Извршена је и синтеза никл-манганита поступком електропредења којим су добијена влакна, насумично распоређена у простору. Одговарајућа температура калцинације одређена је помоћу термалне анализе електропредених влакана. Методом електропредења добијена су нановлакна никл-манганита високе кристалинжности калцинисањем на 400 °С. И овај синтетисани материјал испитан је физичкохемијским методама као и узорци синтетисани глицин-нитратним поступком. Добијена су нановлакна дијаметра од око 207 nm.

Да би био склопљен хибридни суперкондензатор, синтетисан је угљенични аерогел карбонизацијом лиофилизованог хидрогела натријум-алгината на температури од 800 °С у атмосфери аргона, са накнадним испирањем да би били уклоњени оксиди. Структура добијеног материјала испитана је дифракцијом рендгенских зрака и раманском спектроскопијом. Утврђено је да се синтетисани угљенични аерогел састоји махом од аморфног угљеника са значајним присуством дефеката.

Никл-манганит је добро познати и широко употребљавани материјал у сензорима температуре због своје негативне температурске карактеристике, што значи да при повећању температуре електрични отпор материјала опада, што може да се искористи за мерење промене температуре [2]. Испитана је негативна температурска карактеристика синтетисаних узорака никл-манганита. NiMn_2O_4 синтетисан глицин-нитратним поступком и NiMn_2O_4 синтетисан поступком електропредења показали су одговарајуће вредности параметра В који квантификује одговор материјала на промену температуре. Израчунати параметри В износе 4397 и 4812 К за NiMn_2O_4 синтетисан поступком електропредења и калциниганим на 400 °С и NiMn_2O_4 синтетисаног глицин-нитратним поступком и калцинисањем на 800 °С, редом. Ове вредности су у складу са очекиваним вредностима за материјале осетљиве на промену температуре да би били коришћени у комерцијалне сврхе [2].

Сензори релативне влажности ваздуха раде на принципу адсорпције воде из амбијенталног ваздуха, што мења њихове електричне карактеристике као што су електрични отпор или капацитивност. Испитана је способност синтетисаног никл-

манганита да региструје промену релативне влажности ваздуха. Утврђено је да никл-манганит синтетисан поступком електропредења реагује на повећање релативне влажности ваздуха смањењем електричног отпора и показао је задовољавајуће вредности осетљивости на промену влаге. При фреквенцији од 100 Hz и на температури од 25 °C показао је осетљивост тј. промену отпора при промени релативне влажности ваздуха од 419 kΩ %RH⁻¹.

Актуелна су истраживања која се баве формирањем и испитивањем флексибилних сензора који се могу носити или који би били инкорпорирани у вештачку кожу [3]. Синтетисан је филм од никл-манганита и биополимера натријум-алгината и испитана су његова својства за мерење промене температуре и релативне влажности ваздуха. Филм је показао адекватне вредности осетљивости на промену температуре и релативне влажности ваздуха. Параметар В од 4523 К добијен је за биофилм ГН 800-натријум-алгинат.

Синтетисани материјали: никл-манганит синтетисан глицин-нитратним поступком и калцинисан на 800 °C ГН-800, никл-манганит синтетисан поступком електропредења и калцинисан на 400 °C ЕП-400 као и угљенични аерогел (УА) електрохемијски су окарактерисани у базним (калијум-хидроксид, литијум-хидроксид), киселим (сумпорна киселина) и неутралним (натријум-сулфат) растворима методама цикличне волтаметрије и галваностатске хронопотенциометрије. ГН-800 и ЕП-400 у цикловолтамограму показали су изражене и јасно раздвојене оксидо/редукционе пикове као и нелинеарне криве галваностатског циклирања. Капацитивност пуњења ГН-800 у 6 М КОН израчуната преко кривих пуњења и пражњења износила је 58 F g⁻¹ при брзини пуњења од 0,5 A g⁻¹, док је за ЕП-400 ова вредност износила 62 F g⁻¹ при истој брзини пуњења. Синтетисани угљенични аерогел је показао класично капацитивно понашање, са цикловолтамограмом без пикова и троугластим обликом криве пуњења и пражњења [4]. Максимална капацитивност коју је овај материјал показао износила је 70 F g⁻¹ при густини струје пуњења од 0,5 F g⁻¹.

Батерије и суперкондензатори су електрохемијски уређаји који служе за складиштење електричне енергије. Док батерије одликује велика густина енергије, суперкондензаторе одликује велика густина снаге. Компромисно решење између ове две врсте уређаја је формирање хибридног суперкондензатора, са катодом од материјала који се користе у батеријама и анодом од материјала који складиште енергију на основу електростатичких капацитивних процеса. Склопљена су два хибридна суперкондензатора: ГН-800 и ЕП-400 у комбинацији са угљеничним аерогелом са раствором калијум-хидроксида као електролитом. Хибридни суперкондензатор ГН-800/УА показао је капацитивност од 27, 15, и 12 F g⁻¹ при густини пуњења и пражњења од 0,1, 0,5 и 1,0 A g⁻¹, док је ЕП-400/УА показао капацитивности од 27 до 12 F g⁻¹ при густини струје од 0,1 до 1 A g⁻¹. Израчуната капацитивност по појединачној електроди никл-манганита износила је 21,8 F g⁻¹ и 37,9 F g⁻¹ при густини струје од 0,1 A g⁻¹ за узорке ГН-800 и ГН-400, респективно. Испитана је стабилност склопљених суперкондензатора током 150 циклуса пуњења и пражњења. Након 150 циклуса капацитивност ГН-800 порасла је са 27,6 на 29 F g⁻¹ при 0,1 A g⁻¹, док је капацитивност ЕП-400 опала са 32 на 20 F g⁻¹ при 0,1 A g⁻¹.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Наночестични материјали показују различите физичкохемијске особине у односу на "балк" форму [5]. Повећан однос површина/запремина честице узрокује другачије електричне, магнетне и оптичке особине што може проузроковати примену и боље перформансе материјала у разним технолошким решењима.

Познато је да су глобални проблеми прекомерна потрошња фосилних горива, загађење животне средине и глобално загревање. Са друге стране, технологија и индустрија се прилагођавају индивидуалним потребама потрошача. Потребно је да се носиви уређаји као што су мобилни телефони, лаптопови, преносива лабораторијска и медицинска опрема као и алат, снабдевају електричном енергијом. Зато је потребно унапређивати уређаје за складиштење електричне енергије. Литијум-јонске батерије које се масовно користе јер имају највећу густину енергије [6], садрже скупе и ретке метале као што су литијум и кобалт [7], чија експлоатација је скупа и има потенцијал да загади животну средину. Стога је синтетисан и испитан никл-манганит као робусни материјал са потенцијалом за примену у овим уређајима. Никл-манганит је испитан као катодни материјал у хибридном суперкондензаторима. Хибридни суперкондензатори ГН-800/УА и ЕС-400/УА показали су максималну капацитивност од $37,9 \text{ F g}^{-1}$ и $21,8 \text{ F g}^{-1}$ при густини струје од $0,1 \text{ A g}^{-1}$. Резултати су у складу са резултатима које су објавили други истраживачи. Багван и сарадници су добили капацитивност никл-манганита од 410 F g^{-1} у троелектродном систему док је симетрични суперкондензатор показао 170 F g^{-1} при густини струје од $0,5 \text{ A g}^{-1}$ са сумпорном киселином и поливинил-алкохолом као електролитом [8]. Динеш и сарадници синтетисали су никл-манганит и добили високу капацитивност од 230 F g^{-1} (при густини струје од 1 A g^{-1}) док је склопљени асиметрични кондензатор са синтетисаним никл-манганитом као катодом и редукованим графен-оксидом као анодом показао само 33 F g^{-1} (1 A g^{-1}) у 1 M KOH [9]. Овај материјал показује перспективну примену у уређајима за складиштење енергије али је неопходно унапредити материјал модификацијама процеса синтезе да би дошло до значајног побољшања капацитивности. Резултат ове докторске дисертације може послужити као смерница будућим истраживањима.

Сензорски материјали су врло важни у индустрији као и у свакодневном животу. Контролисање температуре и релативне влажности ваздуха важно је због општег здравља појединаца као и у јавном здрављу, у науци, метеорологији и контроли индустријских процеса. Сензорским материјалима је потребно константно унапређивање у погледу осетљивости, тачности, цени, робусности, величини и другим параметрима који карактеришу сензоре и сензорске материјале [2]. У односу на друге објављене резултате, синтетисани узорци никл-манганита показали су адекватне вредности параметра осетљивости на промену температуре [2]. Што се тиче осетљивости на промену релативне влажности ваздуха, добијени су резултати слични већ објављеним у литератури [10], што потврђује карактеристику материјала да детектује промену амбијенталне влажности ваздуха.

Референце

- [1] Xiao-Xia, T., Manthiram, A., Goodenough, J.B. NiMn₂O₄ revisited, . *Less Common Met*, 156, 1–2, 1989, 357-368, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90431-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90431-1).
- [2] Feteira, A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 967-983. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x>
- [3] Shin, J., Jeong, B., Kim, J., Nam, V. B., Yoon, Y., Jung, J., Hong, S., Lee, H. Eom, H., Yeo, J., Choi, J., Lee, D., Ko, S. H. Sensitive Wearable Temperature Sensor with Seamless Monolithic Integration. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905527. <https://doi.org/10.1002/adma.201905527>
- [4] Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., Gogotsi, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv Energy Mater* 2019, 9, 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [5] Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem Soc Rev*, 2006, 35, 7, 583-592, <https://doi.org/10.1039/B502142C>.
- [6] Li, Q., Yang, Y., Yu, X., Li, H. A 700 W·h·kg⁻¹ Rechargeable Pouch Type Lithium Battery, *Chin. Phys. Let.*, 2023, 40, 4, 048201, <https://doi.org/10.1088/0256-307X/40/4/048201>
- [7] Backhaus, R. Battery Raw Materials - Where from and Where to? *ATZ Worldw* 2021; 123(9): 8–13, <https://doi.org/10.1007/s38311-021-0715-5>.
- [8] Dinesh, M., Haldorai, Y., Kumar, R. T. R. Mn–Ni binary metal oxide for high-performance supercapacitor and electro-catalyst for oxygen evolution reaction, *Ceram Int*, 2020, 46, 18, A, 28006-28012, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.295>.
- [9] Bhagwan, J., Rani, S., Sivasankaran, V., Yadav, K.L., Sharma, Y. Improved energy storage, magnetic and electrical properties of aligned, mesoporous and high aspect ratio nanofibers of spinel-NiMn₂O₄, *Appl Surf Sci*, 2017, 426, 913-923, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.253>.
- [10] Gawli, Y., Badadhe, S., Basu, A., Guin, D., Shelke, M. V., Ogale, S. Evaluation of n-type ternary metal oxide NiMn₂O₄ nanomaterial for humidity sensing, *Sens Actuators B: Chem*, 191, 837–843, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.071>.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **Dojcinovic, M.**, Vasiljevic, Z., Krstic, J. B., Vujancevic, J. D., Markovic, S., Tadic, N. B., Nikolic, M. V. Electrospun Nickel Manganite (NiMn₂O₄) Nanocrystalline Fibers for Humidity and Temperature Sensing. *Sensors*, 2021, 21(13), 4357–4357. <https://doi.org/10.3390/s21134357>
2. **Dojcinovic, M.**, Vasiljevic, Z., Kovac, J., Tadic, N. B., Nikolic, M. V. (2021). Nickel Manganite-Sodium Alginate Nano-Biocomposite for Temperature Sensing. *Chemosensors*, 2021, 9(9), 241–241. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090241>.

3. Dojcinovic, M., Stojkovic Simatovic, I., Nikolic, M.V. Supercapacitor Electrodes: Is Nickel Foam the Right Substrate for Active Materials?, *Materials*, 2024, 17, 1292. <https://doi.org/10.3390/ma17061292>

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у целини (M33)

1. Nikolic, M. V., Vasiljevic, Z. Z., **Dojcinovic, M. P.**, Tadic, N. B., Radovanovic, M., Stojanovic, G. M. Nanocrystalline Nickel Manganite Synthesis by Sol-Gel Combustion for Flexible Temperature Sensors, *2020 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS)*, Manchester, UK, 2020, pp. 1-4, <https://doi.org/10.1109/FLEPS49123.2020.9239569>.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. Dojcinovic, M., Vasiljevic, Z. Z., Tadic, N. B., Krstic, J. B., Markovic, S., Spreitzer, M., Kovac, J., Nikolic, M. V. *Synthesis, structure and electrochemical performance of NiMn₂O₄*. Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia. Conference: 14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2021), in Novi Sad, October 20-23, 2021.

2. Dojcinovic, M., Vasiljevic, Z. Z., Tadic, N., Krstic, J., and Nikolic, M. V. *Alginate-derived activated carbon hybridized with NiMn₂O₄ for use in supercapacitors*. Publication: Abstract Book, Publisher: Agencja Reklamowa EURO GRAPHIC, Conference: Ceramics in Europe, Krakow, Poland, 10-14 July, 2022.

3. Dojcinovic, M., Vasiljević, Z. Z., Tadic, N., Spreitzer, M., Rakočević, L., and Nikolic, M. V. *Nickel manganite-carbonized alginate composite for use as energy storage electrodes*. Publication: Program and Book of Abstracts, Publisher: Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia. Conference: Second International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures (Elmina2022), Belgrade, Serbia, 22-26 August, 2022.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Провера оригиналности докторске дисертације извршена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 204 од 22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата под називом „Синтеза, карактеризација и примена NiMn₂O₄ у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге“ и установљено је да количина подударња текста (similarity index) износи 5 %. Наведени степен подударности последица је употребе цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације што је у складу са чланом 9. поменутог Правилника. На основу свега изнетог, Комисија је утврдила да је докторска дисертација кандидаткиње Милене Дојчиновић оригинална као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Б. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Милене П. Дојчиновић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области физичке хемије материјала и физичке хемије – електрохемије. Део резултата докторске дисертације кандидата публикован је у научним часописима: три рада у међународном часопису изузетних вредности (категорија М21) и један саопштен на скупу међународног значаја штампани у целини (категорија М33). Додатно, из резултата докторске дисертације кандидата проистекло је и 3 саопштења са међународног научног скупа штампаних у изводу (категорија М34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава све 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 позитивно оцењује дисертацију мастер физикохемичара Милене П. Дојчиновић под називом „Синтеза, карактеризација и примена NiMn_2O_4 у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге“ и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицање звања кандидата доктор физикохемијских наука.

У Београду, 01.07. 2024. године,

чланови комисије:

проф. др Никола Цвјетићанин, редовни професор Факултета за
Физичку хемију Универзитета у Београду

проф. др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор
Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду

др Зорка Ж. Васиљевић, виши научни сарадник Института за
мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду

