

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Оптимизација и карактеризација електролита на бази јонских течности погодних за литијум јонске батерије кандидата Небојше Зеца

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ:
<p>1. Датум и орган који је именовоа комисију: 01.09.2017.; Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду.</p> <p>2. Састав комисије са назнаком 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:</p> <p>1. Проф. др Ђенђи Ваштаг, редовни професор, ужа научна област: Аналитичка хемија, изабрана у звање 01. 10. 2014. Природно-математички факултет у Новом Саду, председник</p> <p>2. Проф. др Слободан Гацурић, ванредни професор ужа научна област: Аналитичка хемија, изабран у звање 09.11.2012. Природно-математички факултет у Новом Саду, ментор</p> <p>3. Доц. др Милан Вранеш, доцент ужа научна област: Аналитичка хемија, изабран у звање 20.12.2012. Природно-математички факултет у Новом Саду, члан</p> <p>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</p> <p>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</p>
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:
<p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Небојша, Мирослав, Зеца</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 29.01.1988., Нови Сад, Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив: Природно-математички факултет, Нови Сад, Мастер аналитичке хемије, 2013.</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2013, Докторске академске студије хемије</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: -----</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -----</p>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Оптимизација и карактеризација електролита на бази јонских течности погодних за литијум јонске батерије

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација **Оптимизација и карактеризација електролита на бази јонских течности погодних за литијум јонске батерије** кандидата **Небојше Зеца** је написана на српском језику, латиничним писмом, на 167 страна текста А4 формата. Подељена је у 7 поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Извод, Summary и Литература. Рад садржи укупно 96 слика, 38 табела и 179 литературних навода. На почетку дисертације налазе се захвалница и садржај, а на крају биографија и списак објављених научних радова кандидата.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод

У уводу на три стране су концизно и јасно дати образложење 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 високе термичке и електрохемијске стабилности. Због нежељене велике вискозности јонских течности, електролити могу бити припремљени мешањем са цикличним карбонатима и лактонима чиме се смањује вискозност и повећава електрична проводљивост. На основу образложења изнетих у уводу дефинисани су следећи циљеви докторске дисертације:

- Биће измерене густина, вискозности и електричне проводљивости бинарних смеша јонских течности које садрже дицијанамидни анјон и одабраних молекулских растварача;
- На основу физичко-хемијске карактеризације биће разматрани типови интеракција који се јављају између компонената смеша. Измерене вредности електричне проводљивости биће од пресудне важности за одабир адекватног састава бинарне смеше за припрему електролита;
- Из измерене електричне проводљивости разблажених раствора биће израчунате константе асоцијације, при чему ће бити испитан и утицај катјона и анјона јонске течности на својства електролита.
- Испитиване јонске течности, органски растварачи и бинарне смеше биће окарактерисани применом термогравиметријске анализе.
- Други део рада чиниће 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 и електрохемијске стабилности.
- У оквиру трећег дела рада оптимизовани електролит биће тестиран у комбинацији са одабраним електродним материјалима у циљу испитивања перформанси литијум јонске ћелије. Као електродни материјал биће употребљене TiO_2 нанопеве. 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.

Теоријски део

Теоријски део је написан на 40 страна и подељен у неколико тематских целина. У првој тематској целини дат је хронолошки преглед најважнијих достигнућа у области јонских течности а затим и систематичан преглед најновијих литературних навода о физичко-хемијској карактеризацији јонских течности и њиховој примени као електролита у литијум јонским батеријама. Друга тематска област детаљно описује појам јонских течности, начине њихове синтезе и пречишћавања као и преглед њихових физичко-хемијских својстава. С обзиром на то да се као циљ докторске дисертације наводи разматрање типова интеракција које се формирају између компонената смеша у оквиру наредне тематске целине описане су међумолекулске интеракције. Следеће три тематске целине представљају теоријску основу за тумачење резултата добијених мерењем густина, вискозности, као и електрохемијским мерењима. Затим се говори о литијум јонским батеријама и електролитима као неопходним чиниоцем сваке литијум јонске ћелије. 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. Последња тематска целина је посвећена општим својствима испитиваних супстанци где су поред тога приказане њихове структурне формула и табеларно представљени неки 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, 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 84 стране и подељено је у три 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 јонских течности и молекулских растварача. Израчунати су различити волуметријски параметри и на основу тога дискутоване интеракције између компонената смеша. Подаци вискозности и електричне проводљивости испитиваних бинарних смеша су искоришћени за проналажење оптималног састава смеше за примену у литијум јонским батеријама. Затим је дискутована термичка стабилност смеша и појединачних компоненти смеше.

Други 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 проводљивости, вискозности и електрохемијске стабилности. Вискозност, густине и електрична проводљивост тернарних система јонских течности, растварача и литијумове соли мерене су на различитим температурама за различите концентрације литијумове соли. Резултати електричне проводљивости су упоређени с литературним подацима сличних електролита на бази јонских течности.

Трећа целина овог поглавља обухвата електрохемијска испитивања електролита, припрему литијум јонске ћелије и испитивање њених перформанси. Применом цикличне волтаметрије одређен је електрохемијски прозор електролита на различитим радним електродама. 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.

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 предствља закључак докторске дисертације на енглеском језику.

Литература

Ово поглавље на 13 страна садржи 179 одабраних литературних навода, који у широком распону годишта обухватају све важније референце релевантне за разматрану проблематику, с тим да је највећи део наведених референци новијег годишта, укључујући и 2017. годину.

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. **Nebojša Zec**, Nikola Cvjetičanin, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Electrochemical performance of anatase TiO₂ nanotube arrays electrode in ionic liquid based electrolyte for lithium ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 164, 2017, H5100-H5107. **IF 2016: 3,259**
2. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Volumetric and viscosimetric properties of [bmim][DCA] + γ -butyrolactone binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 97, 2016, 307-314. **IF 2016: 2,726**
3. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Gregor Marolt, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Electrochemical behavior of [bmim][DCA] + γ -butyrolactone electrolyte*, Journal of Chemical Thermodynamics, 101, 2016, 293-299. **IF 2016: 2,726**
4. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Physicochemical properties of (1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide + γ -butyrolactone) binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 91, 2015, 327-335. **IF 2014: 2,679**

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА:

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

Густине бинарних смеша јонских течности и γ -бутиролактона, односно пропилен карбоната опадају са порастом молског удела јонске течности. У случају бинарних смеша с γ -валеролактоном густине чистих компоненти се врло мало разликују па се у случају бинарног система [C₁C₄Im][DCA] + γ VL уочава максимум густина на $x_{JT} \approx 0,4$.

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_{JT} од 0,35 до 0,40. Ово указује на то да су интеракције између компонената у бинарној смеси јаче него у случају чистих компонената, односно да долази до солватације катјона и ањона јонских течности молекулима растварача при чему доминирају јон-дипол интеракције.
- С порастом температуре вредности V^E опадају у случају свих испитиваних бинарних смеша.
- Вредности V^E најнегативније су у случају смеша са γ -валеролактоном.
- У случају свих испитиваних смеша јонске течности са пиролидинијумовим катјоном имају за нијансу негативније вредности V^E у односу на имидазолијум катјон.
- Парцијалне моларне запремине при бесконачном разблажењу негативне су за све компоненте смеша и на свим температурама.

На основу измерених вредности вискозности чистих компоненти и бинарних смеша може се уочити да вискозност свих испитиваних течности опада с температуром. У случају молекулских растварача вискозност опада у низу PC > γ VL > γ BL што је у складу с тврдњом да су међумолекулске интеракције најјаче у пропилен карбонату.

Вредности девијације вискозности негативне за све испитиване системе у целом опсегу молских

удела са минимумом на $x_{JT} \approx 0,5$. 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. Вредности додатне Гибсове енергије за вискозни ток показује максималну вредност при молском уделу око $x_{JT} = 0,5$ за све испитиване бинарне системе. То је у складу са изнетим тврдњама да су при том саставу привлачне интеракције између молекула растварача и јона најизраженије.

Електрична проводљивост бинарних система нагло расте додатком јонске течности због повећања броја носилаца наелектрисања у раствору и достиже максимум на око $x_{JT} \approx 0,2$ у целом опсегу температура. Даљи додаток јонске течности доводи да готово линеарног опадања вредности електричне проводљивости што је последица јон-јон интеракција и смањене покретљивости јона јонских течности.

Вредности константе асоцијације су приближно исте за све системе осим у случају смеше $[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma BL$.

Термогравиметријска анализа показује да је пиролидинијумова со са дицијанамидним анионом нешто термички мање стабилна ($250\text{ }^\circ\text{C}$) у односу на со са имидазолијум катјоном ($275\text{ }^\circ\text{C}$). За разлику од ових јонских течности пиролидинијумова јонска течности са TFSI анионом је стабилна до око $400\text{ }^\circ\text{C}$. За разлику од испитиваних јонских течности, молекулски растварачи имају знатно нижу температуру разлагања, а губитак масе опажа се и на температурама испод $100\text{ }^\circ\text{C}$.

На $100\text{ }^\circ\text{C}$ губитак масе γ -бутиролактона је већ око 70% , док је у случају γVL и PC при истој температури губитак око 15% .

Електрохемијска стабилност електролита испитана је применом цикличне волтаметрије. Испитан је утицај радне и референтне електроде на одређивање електрохемијског прозора електролита.

Електрохемијски прозор јонске течности $[C_1C_4Pyrr][DCA]$ износи $4,61\text{ V}$ што је у одличној сагласности са литературном вредности која износи $4,62\text{ V}$. У случају $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$ електрохемијски прозор је $5,50\text{ V}$ што је нешто више од литературне вредности $5,20\text{ V}$.

У оквиру трећег дела рада оптимизовани електролит је тестиран у комбинацији са одабраним електродним материјалима у циљу испитивања перформанси литијум-јонске ћелије. Као електродни материјал употребљене су анатас TiO_2 наноцеве. Цикловолтамограми анатас TiO_2 наноцеве са електролитом $[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma BL + LiTFSI$ су снимљени брзинама од (1 до 100) $mV \cdot s^{-1}$ 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 Ti^{4+}/Ti^{3+} појављују се редокс пикови који описују изузетно брзе процесе интеркалације/деинтеркалације. На крају циклирања капацитет интеркалације/деинтеркалације је био $144,8/140,67\text{ mAh} \cdot g^{-1}$. Може се рећи да су ови капацитети врло високи, узимајући у обзир брзину циклирања од 3 С и теоријски капацитет од $167,5\text{ mAh} \cdot g^{-1}$ за састав $Li_0,5TiO_2$. 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 С. Да би се испитао утицај температуре на интеркалацију литијума у TiO_2 , цикловолтаметријска испитивања урађена су у опсегу температура од $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $55\text{ }^\circ\text{C}$.

Хемијски дифузиони коефицијент деинтеркалације Li^+ из TiO_2 наноцеве је израчунат коришћењем једначине иреверзибилног електрохемијског процеса. На основу израчунатих вредности дифузионих коефицијената на четири различите температуре, може се израчунати енергија активације деинтеркалације литијумових јона а израчуната енергија активације износи $54,7\text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ ($0,57\text{ eV}$).

<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 ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:</p> <p>1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме? Према оцени Комисије докторска дисертација кандидата Небојше Зеца 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 оптимизацију припремљених електролита. У овој дисертацији су први пут испитане перформансе TiO_2 нанотубуларних електрода у присуству електролита на бази 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 Небојше Зеца 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 Небојше Зеца под називом <i>Оптимизација и карактеризација електролита на бази јонских течности погодних за литијум јонске батерије</i> прихвати, а кандидату одобри и закаже одбрана.</p>

У Новом Саду, Београду и Љубљани,
04.09.2017.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ:

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

Проф. др Слободан Гацурић,
ванредни професор ПМФ у Новом Саду,
ментор

Доц. др Милан Вранеш,
доцент ПМФ у Новом Саду, члан

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

Проф. др Никола Цвјетићанин,
Факултет за физичку хемију у Београду,
члан