

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA UNIVERZITETA U BEOGRADU

Predmet: Podobnost teme i kandidata Vuka Radmilovića, dipl. inž. tehnologije za izradu doktorske disertacije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta br. 35/78 od 26.02.2015. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata VUKA RADMILOVIĆA za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme pod nazivom:

„Transparentni nanokompozitni filmovi za primenu u plastičnoj elektronici”

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

REFERAT

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

Vuk Radmilović je rođen 19.11.1984. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Na Tehnološko-metalurški fakultet upisao se školske 2003/2004. godine, na odseku za Inženjerstvo materijala. Diplomirao je jula 2010. na Katedri za konstrukcije materijale sa prosečnom ocenom 8,33 i ocenom 10 na diplomskom radu sa temom „*Termo-metahnička svojstva nanokompozitnih materijala polimetil metakrilat – grafīn*” kod mentora prof. dr Petra Uskokovića. Školske 2010/11. upisao se na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Inženjerstvo materijala, pod rukovodstvom mentora prof. dr Petra Uskokovića. Od februara 2011. godine zaposlen je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta.

1.2. Stečeno naučnoistraživačko iskustvo

U okviru doktorskih studija položio je 11/11 ispita predviđenih studijskim programom sa prosečnom ocenom 9.92 i juna 2012. godine odbranio je završni ispit pod nazivom „*Organski fotovoltaići na bazi heterospoja polimer: fuleren*“ sa ocenom 10, pred komisijom u sastavu: prof. dr Petar Uskoković, prof. dr Radoslav Aleksić i prof. dr Vesna Radojević.

Spisak položenih ispita na doktorskim studijama:

Predmet	ESPB	Ocena
1. Hemijska kinetika	5	9
2. Odabrana poglavlja matematičke analize	5	10
3. Termodinamika čvrstog stanja	5	10
4. Struktura i svojstva polimernih materijala	5	10
5. Nauka o materijalima i inženjerstvo materijala	6	10
6. Fizičko-mehanička ispitivanja materijala (viši kurs)	4	10
7. Fizika čvrstog stanja	4	10
8. Biokompozitni materijali	4	10
9. Procesiranje i rast monokristala za elektroniku	4	10
10. Sinteza, svojstva i primena biokeramičkih materijala	4	10
11. Struktura i svojstva kompozitnih materijala	5	10
12. Završni ispit	30	10
UKUPNO/PROSEK	81	9.92

Od februara 2011. godine uključen je kao istraživač-pripravnik, a zatim i istraživač-saradnik u realizaciji projekta interdisciplinarnih istraživanja koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke III 45019 „*Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava*“, kojim rukovodi prof. dr Djordje Janačković.

U periodu maj-jun 2012.god je boravio na stručnom usavršavanju u Civil and Environmental Engineering Department, University of Perugia, Terni, Italija, gde se bavio procesiranjem i

optičkom, morfološkom i električnom karakterizacijom nanomodifikovanih polimernih filmova za primenu u fleksibilnim fotonaponskim ćelijama. U novembru 2012. god., junu 2014. god. i periodu oktobar-decembar 2014. god boravio je u Friedrich Alexander University, Erlangen-Nirnberg, Nemačka, gde se bavio optičkom, električnom i mikroskopskom karakterizacijom nanomodifikovanih polimernih filmova i metalnih kompozitnih filmova za optoelektronsku primenu.

U periodu oktobar-decembar 2014. god. držao je predavanja sa temom “Silver nanowires as electrodes in organic solar cells” u Center for Nanoanalysis and Electron Microscopy (CENEM), Friedrich Alexander University, Erlangen-Nirnberg, Nemačka i u Laboratoire de Physique de la Matière Complexe, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne(EPFL), Lozana, Švajcarska kao i predavanje sa temom “Silver nanowires as transparent electrodes for organic solar cells/Structural characterization of tandem organic solar cells” u GRK 1896 research training group, Friedrich Alexander University, Erlangen-Nirnberg, Nemačka.

Pohađao je kurs “*Fundamental and Applications of Controlled Release and Drug Delevery*” u maju 2013. god. sa prof. N. A. Peppas kao rukovodiocem programa.

Na konferenciji YUCOMAT2013 osvojio je nagradu za najbolju poster prezentaciju sa temom “*Structure and Properties of Polyvinyl Butyral Based Nanocomposites*”.

Na Fakultetu Primenjenih Umetnosti 25.03.2015. održao predavanje po pozivu sa temom *Transparentni nanokompozitni filmovi za primenu u plastičnoj elektronici*.

1.3 Spisak objavljenih naučnih radova i saopštenja

Rad u časopisu vrhunskog međunarodnog značaja (M 21):

1. Fei Guo, Ning Li, **Vuk V. Radmilović**, Velimir R. Radmilović, Mathieu Turbiez, Erdmann Spiecker, Karen Forberich and Christoph J. Brabec, “Fully printed organic tandem solar cells using solution-processed silver nanowires and opaque silver as charge collecting electrodes”, *Energy & Environmental Science*, Volume X, 2015, Pages X. Prihvaćeno za štampu. Impakt faktor : 15.49. ISSN : 1754-5692, 1754-5706.

2. Irena Nikolić, Ljiljana Karanović, Ivona Častvan-Janković, **Vuk Radmilović**, Slavko Mentus, Velimir Radmilović, “Improved compressive strength of alkali activated slag upon heating”, *Materials Letters*, Volume 133, 2014, Pages 251-254. Impakt faktor : 2.269. ISSN: 0167-577X.

Rad u časopisu međunarodnog značaja (M 23):

1. Radomir Zejak, Irena Nikolić, Dragoljub Blečić, **Vuk Radmilović**, Velimir Radmilović, “Mechanical and microstructural properties of fly ash based geopolymer paste and mortar”, *Materiali in Tehnologije*, Volume 47, Issue 4, July 2013, Pages 535-540. Impakt faktor : 0.555. ISSN : 1580-2949.
2. I. Nikolić, I. Častvan-Jankovic, J. Krivokapić, D. Đurović, **V.V. Radmilović**, V.R. Radmilović, “Geopolymerization of low grade bauxite”, *Materiali in tehnologije*, Volume 48, 2014, Pages 39-44. Impakt faktor : 0.555. ISSN : 1580-2949.
3. Irena Nikolić, Radomir Zejak, Ivona Častvan-Janković, Ljiljana Karanović, **Vuk Radmilović**, Velimir Radmilović, “Influence of alkali cation on the mechanical properties and durability of fly ash based geopolymers”, *Acta Chimica Slovenica*, Volume 60, Issue 3, 2013, Pages 636-643. Impakt faktor : 0.81. ISSN : 1318-0207.

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu (M 34):

1. **V.V. Radmilović**, A. Marinković, J. Djokic, D. Stojanović, A. Kojović, V.R. Radmilović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, “Carbon nanotubes embedded in chitosan/PEO nanofibers by electrospinning”, 2nd International Workshop, University of Belgrade Faculty of Technology and Metallurgy, October 24 - 25, 2011, The Book of Abstracts, p. 58.

2. **V.V. Radmilović**, V.R. Radmilović, G. Vuković, D. Stojanović, A. Kojović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, “*The fabrication of electrospun chitosan nanofiber’s mat with embedded single and multi-walled carbon nanotubes*”, Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011, Herceg Novi, Montenegro, September 5-9, 2011, The Book of Abstracts, p. 167.
3. **V.V. Radmilović**, D. Stojanović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, V.R. Radmilović, “*Structure and properties of polyvinyl butyral based nanocomposites*”, Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013, The Book of Abstracts, p.114.
4. I. Nikolić, I. Janković-Častvan, **V. V. Radmilović**, Lj. Karanović, S. Marković, S. Mentus, V.R. Radmilović, “*Geopolymer materials based on the electric arc furnace slag*”, Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013, p. 47.
5. J. Krivokapić, I. Janković-Častvan, **V.V. Radmilović**, I. Nikolić, “*Strength and durability of bauxite based geopolymers*”, The 12th Young Researchers’ Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, December 11-13th, 2013, Program and the Book of Abstracts, No. VII/1, p. 22.
6. **V.V. Radmilović**, C. Carraro, P.S. Uskoković, R. Aleksić, V.R. Radmilović, Sixteenth Annual Conference Yucomat 2014, “*Raman Spectroscopy and electron microscopy of polymer based nanocomposites with carbon nanotubes and graphene*”, Herceg Novi, Montenegro, September 1-5, 2014, The Book of Abstracts, p. 92.

1.4 Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Dosadašnja stručna i istraživačka aktivnost i pokazani rezultati tokom doktorskih studija u okviru naučno-istraživačkog rada na projektu Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, III45019 (2011-2015), kandidata Vuka V. Radmilovića, ukazuje na zainteresovanost, sposobnost i sklonost ka naučno-istraživačkom radu.

Kompletna lista dosada publikovanih radova u naučnim časopisima ili prezentovanih na međunarodnim konferencijama uverljivo pokazuje osposobljenost i smisao kandidata za

teorijski i eksperimentalni istraživački rad. Svi objavljeni radovi sa liste priložene uz prijavu za izradu doktorske disertacije Vuka V. Radmilovića odnose se na oblast Tehnološkog inženjerstva, od kojih značajan deo pripada oblasti transparentnih inženjerskih kompozitnih materijala iz koje se predlaže izrada ove doktorske disertacije, što kvalifikuje kandidata za uspešan teoriski i eksperimentalni rad na ovoj temi.

Uzimajući u obzir biografske podatke kandidata, položene ispite na doktorskim studijama, dosadašnje stručne i istraživačke aktivnosti, kao i spisak objavljenih naučne radova, Komisija je mišljenja da je Vuk V. Radmilović osposobljen za rad na doktorskoj disertaciji čiju izradu predlaže Veću Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

2. Predmet i cilj istraživanja

Kao rezultat sve oštrijih zahteva za razvoj novih transparentnih materijala, ova decenija je obeležena značajnim proširivanjem istraživačkih aktivnosti u oblasti kompozitnih transparentnih materijala za široku lepezu primena ^[1]. Tipični primeri su materijali za izradu dodirnih ekrana za primenu u informacionim tehnologijama ^[2], polimerni i metalni kompoziti na bazi nanostruktura povećane čvrstoće za zaštitu fotonaponskih uređaja^[3], fleksibilni optički transparentni kompozitni materijali za izradu solarnih ćelija ^[4], fleksibilni transparentni provodnici poznati pod opštim imenom *plastična elektronika* ^[5], itd.

Prvi deo: Transparentni nanokompoziti čija se primena bazira na dobrim električnim svojstvima uz visoku transparentnost u izradi polimernih solarnih ćelija

Jedan od najozbiljnijih izazova koji stoji pred našom civilizacijom u 21. veku jeste problem obezbeđivanja energije za sve stanovnike naše planete. Odgovor na takav izazov je vrlo kompleksan i postoje brojni putevi za njegovo rešavanje. Jedan tih od načina jeste konverzija sunčeve svetlosti u električnu energiju koristeći organske solarne ćelije, na šta ukazuje brzi razvoj organskih fotonaponskih uređaja u poslednjih desetak godina ^[6, 7, 8, 9]. Efikasnost konverzije sunčeve svetlosti (PCE, što je skraćenica od engleskog izraza *Power Conversion Efficiency*) u električnu energiju je jedan od najvažnijih parametara koji ukazuju na konkurentnost solarnih ćelija konvencionalnim izvorima energije, kao recimo onih koji počivaju na sagorevanju fosilnih goriva, čija je efikasnost iznad 30%. Kod organskih solarnih

ćelija PCE je trenutno oko 10% za organske solarne (OSCs – **O**rganic **S**olar **C**ells) ćelije sa jednim aktivnim slojem ^[10, 11, 12], što se postiže novim donorskim materijalima visokih performansi, kao i optimizacijom fabrikovanja solarnih ćelija ^[10, 11, 12, 13]. Međutim, da bi došlo do praktične primene organskih fotovoltaika, moraju biti zadovoljena tri važna uslova ^[14]: a) visoka efikasnost; b) dugoročna stabilnost u datoj eksploatacionojoj sredini; c) niska cena proizvodnje.

Efikasnost organskih fotonaponskih ćelija sa jednim aktivnim slojem limitirana je apsorpcionom sposobnošću koja je ograničena na usku oblast spektra vidljive svetlosti i malu mobilnost nosioca naelektrisanja organskih poluprovodnika. Jedan od načina da se prevaziđe takvo ograničenje jeste konstrukcija uređaja u kojima će se naći više aktivnih slojeva od kojih svaki apsorbuje fotone različite talasne dužine u vidljivom delu spektra, odnosno aktivnim slojevima sa različitim energijskim procepom ^[15, 16, 17]. Na bazi skorašnjeg napretka istraživanja u ovoj oblasti, koja se pre svega tiču razvoja organskih kompozitnih materijala sa dobrim elektronskim svojstvima, efikasnost konverzije fotona u električnu struju u uređajima sa tandem aktivnim slojevima sada je veća od 10%, što se smatra minimumom za praktičnu primenu ^[18, 19].

Dosadašnji način proizvodnje efikasnih organskih fotovoltaika bazirao se na korišćenju vakuumske sredine za depoziciju metalnih provodnih slojeva, ili inertne atmosfere za formiranje elektrodnog provodnog sloja indijum-kalaj-oksida (ITO, skraćenica od engleskih reči *Indium Tin Oxide*), što ovu tehnologiju čini nedovoljno konkurentnom. Da bi organske solarne ćelije bile konkurentne ostalim tehnologijama proizvodnje fotovoltaika, njihovo procesiranje mora da se bazira na jeftinim tehnikama štampanja, koje mogu da se lako prilagode za masovnu i jeftinu proizvodnju.

Jedan od načina za unapređenje tehnologije proizvodnje organskih solarnih ćelija, a samim tim i njihove konkurentnosti ostalim fotovoltaičnim tehnologijama, jeste korišćenje transparentnih kompozita na bazi metalnih nanostrukture kao elektrodnih slojeva. Tipičan primer su štampani elektrodni slojevi na bazi srebrnih nanožica i dendrita deponovanih iz rastvora, za transparentnu elektrodu.

Osnovni predmet istraživanja u okviru ove doktorske teze je formiranje nanokompozitnih provodnih elektroda na bazi nanočestica srebra (nanožice i dendriti), koje obezbeđuju dobra optoelektronska svojstva, veliku propustljivost svetlosti i samim tim apsorpciju u aktivnim slojevima i efikasno sakupljanje i odvođenje naelektrisanja.

Drugi deo: Transparentni nanokompoziti čija primena se bazira na dobrim mehaničkim svojstvima i visokoj transparentnošću.

Za razliku od neorganskih fotonaponskih sistema, čiji je vek trajanja preko dvadesetak godina, ^[20] organski fotonaponski (OPV, od engleskih reči, *Organic Photo Voltaics*) uređaji imaju znatno kraći životni vek, zbog njihove podložnosti utacaju eksploatacione sredine, pre svega kiseonika i vodene pare, što u krajnjem slučaju vodi ka degradaciji solarnih ćelija. ^[21] Iz tih razloga, veliku istraživačku aktivnost u pravcu brzog razvoja i komercijalizacije OPV uređaja, pratila su istraživanja koja su imala za cilj poboljšanje stabilnosti individualnih slojeva i zaštitu OPV uređaja u celini. ^[22] U fotonaponskim uređajima u kojima se kao elektrode koriste nanostrukture srebra, važan aspekt predstavlja njihova zaštita, s obzirom na sklonost srebra ka oksidaciji u prisustvu kiseonika i/ili vlage. Postoje brojni načini zaštite elektrodnih slojeva na bazi srebra, među kojima značajno mesto imaju polimerni nanokompoziti. ^[21]

Dobro je poznato da se svojstva polimera mogu modifikovati formiranjem kompozitne strukture u kojoj jedna ili više nanostrukturnih faza, prisutna u polimernoj matrici, deluje kao ojačivač. Opšte posmatrano, u grupu polimernih nanokompozita svrstavaju se svi materijali kod kojih ojačavajuće čestice imaju makar jednu dimenziju manju od 100 nm. Ojačavajuće čestice ovih dimenzija se nazivaju *nanopunioci* i uglavnom poseduju veliki odnos dužine i poprečnog preseka ^[23]. Jedni od najinteresantnijih nanopunioca su ugljenične nanostrukture u koje spadaju nanocevi i grafīn (u literaturi se obično označavaju skraćenicom CNT, prema engleskom nazivu *Carbon Nano Tubes*), bilo da se radi o višezidnim (MWCNT, skraćenica od *Multi Wall Carbon Nano Tubes*) ili jednozidnim (SWCNT, skraćenica od *Single Wall Carbon Nano Tubes*) ^[24, 25]. CNT i grafīn imaju izuzetno dobru kombinaciju mehaničkih, električnih i termičkih svojstava, uz izuzetno malu težinu, što ih čini veoma atraktivnim kandidatom za nanopunioce u višefunkcionalnim polimernim nanokompozitima, umesto konvencionalnih, najčešće oksidnih nanopunioca. ^[26, 27] U mnogim slučajevima, CNT i grafīn se u polimernim nanokompozitima koriste posle funkcionalizacije, zbog njihove slabe rastvorljivosti u uobičajenim organskim rastvaračima. Tako npr., neki nanokompozitni tanki filmovi na bazi polivinil butirala (PVB+CNT), mogu se procesirati potapanjem CNT u etanolu ^[28]. Svojstva polimernog kompozita zavise od više faktora, koji se odnose na pomenute nanopunioce. To su: zapreminski udeo, disperznost, usmerenost, dimenzije (prečnik i dužina za nanocevi), tip nanocevi (SWCNT ili MWCNT), njihova čistoća, adhezija između punioca i polimerne matrice, gustine grešaka u strukturi, kao i hiralnost ^[24]. Neki skorašnji literaturni izvori

ukazuju da čak i veoma mali udeli grafina (monosloja ugljenikovih atoma raspoređenih u obliku heksagonalne rešetke) između 0,1 i 0,6 mas. % u PVB matrici mogu značajno da poboljšaju mehanička svojstva nanokompozita, dobijenog iz rastvora ^[29]. Udeo nanopunilaca u polimernim filmovima kreće se u veoma širokom opsegu, od 0,1 ^[30] do 80 mas. % ^[31]. Dosadašnja istraživanja nanokompozita na bazi PVB su uglavnom vršena na sistemima sa velikim zapreminskim udelom CNT nanopunilaca, tako da u literaturi ne postoje podaci o uporednom istraživanju efekata dodatka malih udela SWCNT, MWCNT i grafina na svojstva polivinil butirala.

Dodatni predmet istraživanja u okviru ove doktorske teze biće procesiranje i uporedno ispitivanje efekata koje imaju mali udeli karbonskih nanopunilaca, SWCNT, MWCNT i grafina, na strukturu, mehaničko ponašanje i transparentnost polimernih nanokompozita na bazi polivinil butirala, koji bi mogli da se koriste kao zaštita za elektrode na bazi nanožica i/ili dendrita srebra u organskim solarnim ćelijama.

Literatura:

- [1] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. E. Gorga, *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*, Journal of Composite Materials, 2006, **40**, 1511-1575.
- [2] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology, 2010, **5**, 574-578.
- [3] J. Ahmad, K. Bazaka, L. J. Anderson, R. D. White, M. V. Jacob, *Materials and methods for encapsulation of OPV: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, **27**, 104–117.
- [4] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, *Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures*, Advanced Materials 2011, **23**, 1482–1513.
- [5] S. Narayanan, J. Choi, L. Porter, M.R. Bockstaller, *Flexible transparent metal/polymer composite materials based on optical resonant laminate structures*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, **5**, 4093-4099.
- [6] A. J. Heeger, *25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation*, Advanced Materials, 2014, **26**, 10-28.

- [7] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street and Y. Yang, *25th anniversary article: a decade of organic/polymeric photovoltaic research*, Advanced Materials, 2013, **25**, 6642-6671.
- [8] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard and M. Jørgensen, *25th Anniversary Article: Rise to power - OPV based solar parks*, Advanced Materials, 2014, **26**, 29-39.
- [9] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia and S. P. Williams, *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, Advanced Materials, 2010, **22**, 3839-3856.
- [10] J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li and J.-X. Tang, *Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency*, Advanced Materials, 2015, **27**, 1035-1041.
- [11] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade and H. Yan, *Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells*, Nature Communication, 2014, **5**, 5293.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 43)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2014, **22**, 1-9.
- [13] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma and S.-A. Chen, *Single junction inverted polymer solar cell reaching power conversion efficiency 10.31% by employing dual-doped zinc oxide nano-film as cathode interlayer*, Sci. Rep., 2014, **4**, 6813.
- [14] C. J. Brabec, *Organic photovoltaics: technology and market*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, **83**, 273-292.
- [15] T. Ameri, N. Li and C. J. Brabec, *Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review*, Energ Environ Sci, 2013, **6**, 2390-2413.
- [16] N. Li, D. Baran, K. Forberich, F. Machui, T. Ameri, M. Turbiez, M. Carrasco-Orozco, M. Drees, A. Facchetti, F. C. Krebs and C. J. Brabec, *Towards 15% energy conversion efficiency: a systematic study of the solution-processed organic tandem solar cells based on commercially available materials*, Energ Environ Sci, 2013, **6**, 3407-3413.
- [17] F. Guo, P. Kubis, N. Li, T. Przybilla, G. Matt, T. Stubhan, T. Ameri, B. Butz, E. Spiecker, K. Forberich and C. J. Brabec, *Solution-Processed Parallel Tandem Polymer Solar Cells Using Silver Nanowires as Intermediate Electrode*, ACS Nano, 2014, **8**, 12632-12640.
- [18] A.R.B. Mohd Yusoff, D. Kim, H. P. Kim, F. K. Shneider, W. J. da Silva and J. Jang, *A high efficiency solution processed polymer inverted triple-junction solar cell exhibiting a power conversion efficiency of 11.83%*, Energ Environ Sci, 2015, **8**, 303-316.
- [19] C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong and Y. Yang, *An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%*, Advanced Materials, 2014, **26**, 5670-5677.
- [20] F.C. Krebs, *Alternative PV: Large scale organic photovoltaics*. Refocus, 2005, **6**, 38-9.

- [21] J. Ahmad, K. Bazaka, L.J. Anderson, R.D. White, M.V. Jacob, *Materials and methods for encapsulation of OPV: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, **27**, 104–117.
- [22] N. Grossiord, J.M. Kroon, R. Andriessen, P.W.M. Blom, *Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices*, Organic Electronics, 2012, **13**, 432–56.
- [23] W.E. Gacitua, A.A. Ballerini, J. Zhang, *Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review*, Ciencia y tecnologia, 2005, **7**, 159-178.
- [24] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, Macromolecules, 2006, **39**, 5194-5205.
- [25] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications*, Science, 2002, **297**, 787-792.
- [26] J.M. Wernik, S.A. Meguid, *Recent Developments in Multifunctional Nanocomposites Using Carbon Nanotubes*, Applied Mechanics Reviews, 2010, **63**, 050801.
- [27] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*, Progress in Polymer Science, 2010, **35**, 357-401.
- [28] Y. Li, T. Yu, T. Pui, P. Chen, L. Zheng, K. Liao, *Fabrication of transparent and conductive carbon nanotube/polyvinyl butyral films by a facile solution surface dip coating method*, Nanoscale, 2011, **3**, 2469–2471.
- [29] M. Hajian, M.R. Reisi, G.A. Koohmareh, A.R.Z. Jam, *Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite*, Journal of Polymer Research, 2012, **19**, 9966-6.
- [30] C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, M. Giorcelli, S. Musso, P. Jagadale, A. Tagliaferro, *Nanomechanical and Tribological Properties of Carbon Nanotube / Polyvinyl Butyral Composites*, Polymer Composites, 2013, **34**, 1950-1960.
- [31] Y. Li, T. Yu, T. Pui, P. Chen, L. Zheng, K. Liao, *Fabrication and characterization of recyclable carbon nanotube/polyvinyl butyral composite fiber*, Composites Science and Technology, 2011, **71**, 1665–1670.
- [32] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee & M. L. Brongersma, *Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions*, Nat. Mater., 2012, **11**, 241-249.

3. Polazne hipoteze

Sadašnja tehnologija proizvodnje organskih solarnih ćelija najčešće koristi ITO (indium-kalaj-oksidi) kao transparentan provodni sloj, odnosno elektrodu. Međutim, skup način proizvodnje,

koji se bazira na spaterovanju (eng. sputtering) u vakuumu, uz krtoš ITO sloja, ograničava njegovu primenu za masovnu proizvodnju namotavanjem. Iz tih razloga je nužno naći alternativu za ITO transparentni visoko provodni sloj u solarnoj ćeliji. U poslednje vreme, metalne nanožice, pre svega od srebra i bakra, privlače pažnju kao moguća zamena za ITO. Depozicijom slojeva na bazi metalnih nanostrukture mora se obezbediti perkolacija (neprekidnost) nanožica ili dendrita i njihov dobar međusobni kontakt, što bi trebalo da obezbedi zadovoljavajuću električnu provodljivost, uz očuvanje visoke transparentnosti, koja bi trebalo da obezbedi prodiranje fotona do aktivnih slojeva solarne ćelije. Dobar kontakt može da se obezbedi na više načina: a) termičkim i b) elektrootpornim i c) plazmanskim zavarivanjem^[32]. Pretpostavlja se da, zagrevanjem na temperaturama do 250°C, dolazi do površinske difuzije atoma srebra, što uslovljava transport materijala na nanostrukturama koje su u kontaktu, odnosno međusobno kvašenje i zavarivanje u čvrstom stanju. Da bi se nanostrukture srebra u provodnom sloju na površini solarne ćelije zaštitile od oksidacije i mehaničkih oštećenja, one mogu da se mešaju sa provodnim polimerima ili da se na njih nanosi tanak sloj visoko dopiranog oksidnog materijala, kao što je slučaj sa cink oksidom (ZnO) viskodopiranim aluminijumom. Očekivati je da se na taj način može zadržati visoka transparentnost i zadovoljavajuća električna provodljivost.

Detaljnim uvidom u obimnu literaturu ustanovljeno je da se za procesiranje polimernih kompozita na bazi polivinil butirala koriste funkcionalizovani karbonski nanopunioi, što proces fabrikacije čini komplikovanim i skupljim. Usled toga, pošlo se od pretpostavke da je moguće postići značajne efekte u poboljšanju mehaničkih i električnih svojstava, uz zadržavanje zadovoljavajuće transparentnosti, ako se za procesiranje tri model sistema: PVB+SWCNT, PVB+MWCNT i PVB+grafin koristi jednostavniji postupak, koji se bazira na visokoenergetskom ultrasoničnom mešanju.

4. Naucne metode istraživanja

Merenje provodljivosti nanokompozitnih filmova vršiće se metodom četiri tačke. Da bi se osigurao dobar kontakt, na nanokompozitnim filmovima biće naparene kontaktne površine veličine 200×200 μm, debljine 50 nm, od zlata na međusobno rastojanju od 50 μm.

Mehanička svojstva nanokompozitnih filmova biće evaluirane metodom nanoindentacije sa Berkovich-evim vrhom, u dovoljno velikom opsegu opterećenja, kako bi se izbegli efekti

supstrata od silicijuma/stakla, na kojima će filmovi iz rastvora biti nanešeni metodom rotirajućeg diska (eng. spin coating).

Debljina kompozitnih filmova biće merena profilometrom.

Ispitivanje optičkih svojstava, odnosno transparentnosti nanokompozitnih filmova, biće vršena na UV-VIS spektrofotometru, u ultravioletnom (UV) i vidljivom delu (VIS) delu spektra, u opsegu između 300 i 700 nm, sa rezolucijom od 2 nm.

Raspodela nanostruktura srebra u provodnim slojevima ispitiće se skenirajućom elektronskom mikroskopijom, a raspodela elementa u kompozitima nanožice srebra/AZO (skarčenica za *Aluminium doped-Zink-Oxide*) analiziraće se energo-disperzionom spektroskopijom X-zračenja (eng. EDS-Energy Dispersive Spectroscopy). Visoko rezoluciona transmisiona mikroskopija će se koristiti za ispitivanje graničnih površina nastalih u toku zavarivanja u čvstom stanju i merenje ugla kvašenja na atomskom nivou.

Karakterizacija polaznih komponenti, polivinil butirala (PVB) i karbonskih nanopunilaca, SWCNT, MWCNT i grafina, kao i polimernih nanokompozita, vršiće se korišćenjem Raman spektroskopije. Raman spektroskopija veoma je pogodna metoda za ispitivanje karbonskih nanostruktura, kao sto su CNT i grafīn, jer položaj i intenzitet linija u spektrima direktno zavisi od vrste karbonske nanostrukture i broja defekata koji su u njoj prisutni.

Za karakterizaciju polaznih karbonskih nanomaterijala biće takođe korišćena konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija (eng. CTEM-Conventional Transmission Electron Microscopy), kao i visoko rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (eng. HRTEM-High Resolution Transmission Electron Microscopy) i transmisiona elektronska mikroskopija koja se bazira na kontrastu atomskom broja (Z kontrast mikroskopija ili engl: HAADF, High Angle Annular Dark Field), sa korigovanim aberacijama optičkog sistema, koja omogućava preciznu karakterizaciju prečnika i broja zidova u nanocevima, identifikaciju defekata, kao i identifikaciju hiralnosti nanocevi. Sva ispitivanja visoko rezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom obaviće se pri radnim naponima od 80 kV, da bi se izbegla radiaciona oštećenja karbonskih struktura, za koje je prag oštećenja oko 90 kV. Eksperimentalni HRTEM rezultati biće upoređeni sa simulacijama međudejstva upadnog snopa elektrona velikih energija sa SWCNT i MWCNT.

5. Očekivani naučni doprinos

- S obzirom da do zavarivanja istih metalnih nanostrukture u provodnom sloju solarne ćelije dolazi u čvrstom stanju, u osnovi čega je proces kvašenja, očekuje se da ugao kvašenja, koji će biti određen visoko rezolucionom transmisijom elektronskom mikroskopijom, bude veoma mali. Teorijski posmatrano, ugao kvašenja bi trebalo da bude jednak nuli, ali zbog reakcije metalnih nanostrukture sa kiseonikom i stvaranja tankog sloja oksida, za očekivati je da njegova vrednost bude veća od nule.
- Ukoliko se obezbedi optimalna gustina raspodele nanokompozita na bazi metalnih nanostrukture, njihova perkolacija i dobar kontakt kroz kvačenje i zavarivanje u čvrstom stanju, za očekivati je da slojevi na bazi metalnih nanostrukture imaju nisku otpornost, reda $\sim 10\Omega/\square$, što bi bilo uporedivo, pa čak i superiorno u odnosu na komercijalne ITO elektrodne slojeve.
- Za očekivati je da korišćenjem tehnologije proizvodnje organskih solarnih ćelija iz rastvora, može se postići efikasnost konverzije, PCE, od oko 5% za depoziciju solarnih ćelija na staklu i polietilenskom (eng. PET- Polyethylene Terephthalate) supstratu.
- Uporednim ispitivanjem model sistema kompozitnih transparentnih filmova biće ustanovljeni efekti dodataka karbonskih nanopunilaca na strukturu, mehanička svojstva i transparentnost matrice polivinil butirala (PVB).

6. Plan istraživanja i struktura rada □

Predmet rada ove doktorske teze su transparentni kompozitni materijali za inženjersku primenu.

Glavni deo ove doktorske teze odnosiće se na transparentne kompozitne materijale na bazi metalnih struktura koji služe kao visoko provodni i transparentni elektrodni slojevi za izradu organskih solarnih ćelija. Metalne nanostrukture koje će biti ispitivane su nanožice i dendriti srebra, u kombinaciji sa cink oksidom dopiranim aluminijumom (AZO), kao zaštitnim slojem koji bitno ne degradira dva najvažnija svojstva: električnu provodljivost i transparentnost.

U drugom delu ove doktorske teze biće uporedno ispitivani transparentni polimerni filmovi na bazi polivinil butirala (PVB), sa dodacima karbonskih punilaca: jednozidne ugljenične nanocevi (SWCNT), višezidne ugljenične nanocevi (MWCNT) i grafen. Biće ustanovljeni

efekti karboskih nanopunilaca na strukturu, mehaničko ponašanje i transparentnost polimerne PVB matrice.

Ova doktorska teza imaće sledeća poglavlja: *Uvodna razmatranja, Teorijska razmatranja, Eksperimentalni deo, Rezultate, Diskusiju, Zaključke i Literaturu.*

Uvodna razmatranja daće kontekst iz koga će se videti značaj transparentnih kompozitnih materijala za inženjersku primenu, bilo da je reč o materijalima kod kojih se očekuju dobra kombinacija električne provodljivosti i visoke transparentnosti ili materijalima kod kojih su važna dobra mehanička svojstva u kombinaciji sa visokom transparentnošću.

U Teorijskim razmatranjima fokus će biti na objašnjavanju pojmova i fenomenologije:

- Tankih filmova- zavisnost strukture i svojstava od metoda sinteze i procesiranja
- Nanokompozita-odnos matrice i punioca, koncept međupovršine
- Organskih fotonaponskih ćelija-komponente i princip rada

U Eksperimentalnom delu biće reči o korišćenim hemikalijama, sintezi, procesiranju i karakterizaciji nanokompozitnih filmova.

U Rezultatima i Diskusiji će detaljno biti reči o rezultatima karakterizacije kako filmova od srebrnih nanožica i dendrita tako i kompletnih organskih fotonaponskih ćelija, kao i polimernih nanokompozita sa ugljeničnim puniocima. Biće razmatran uticaj procesnih parametara na strukturu i svojstva nanokompozita i organskih fotonaponskih ćelija.

U Zaključcima će biti sumirani rezultati dobijeni u toku izrade teze, njihov značaj i primena u oblasti optoelektronike, kao i predlog plana budućih istraživanja.

Literatura će sadržati najznačajnije bibliografske izvore iz oblasti istraživanja kojoj pripada predložena teza, kao i radove proistekle u toku istraživanja.

7. Zaključak i predlog

Detaljnim uvidom u prijavu kandidata Vuka V. Radmilovića, dipl. ing. tehnologije, studenta doktorskih studija na TMFu, i analizom podnešenog materijala, Komisija je došla do zaključka

da je predložena tema odgovarajuća za izradu doktorske disertacije, kao i da je kandidat sposoban i da ispunjava sve zakonom predviđene uslove za rad na doktorskoj disertaciji.

Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da kandidatu Vuku V. Radmiloviću, dipl. ing. tehnologije, odobri izradu doktorske teze pod naslovom:

„Transparentni nanokompozitni filmovi za primenu u plastičnoj elektronici”

u naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matičana ustanova. Kandidatu se predlaže da mentor za izradu ove doktorske disertacije bude dr Petar Uskoković, redovni profesor TMFa.

U Beogradu, 31. 3. 2015. godine

ČLANOVI KOMISIJE

.....
Prof. dr Petar Uskoković
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Prof. dr Đorđe Janačković
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Prof. dr Vesna Radojević
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Akademik dr Zoran Popović
Naučni savetnik, Institut za fiziku Beograd