

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ  
ФАКУЛТЕТ  
35/336  
(Број захтева)

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ВЕЋЕ НАУЧНИХ ОБЛАСТИ ТЕХНИЧКИХ НАУКА  
(Назив већа научне области и коме се захтев упућује)

13.11.2019.  
(Датум)

## ЗАХТЕВ

за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду („Гласник Универзитета“, број 131/06), дате сагласност на предлог теме докторске дисертације:

**„Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“.**

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ: ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

ЛУКА (Радомир) МАТОВИЋ, мастер инжењер технологије

2. Назив и седиште факултета на коме је стекао основно образовање: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

3. Година дипломирања: 2013.

4. Назив и седиште факултета на коме је стекао мастер образовање: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

5. Година дипломирања: 2014.

Студент је уписан на докторске академске студије шк. 2014/2015. године.

Обавештавамо Вас да је Наставно-научно веће, на седници одржаној 31.10.2019. године размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

---

Проф. др Петар Ускоковић

Прилог:

1. Предлог теме докторске дисертације са образложењем
2. Акт надлежног тела факултета о подобности теме за израду докторске дисертације
3. Подаци о ментору.

## ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Луку Матовића

Име и презиме ментора: Душан Мијин

Звање: редовни професор (датум избора у звање 09.11.2011)

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Adel Alimmari, Bojan Božić, **Dušan Mijin**, Aleksandar Marinković, Nataša Valentić, Gordana Ušćumlić, *Synthesis, structure and solvatochromic properties of some novel 5-arylazo-6-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3-cyano-2-pyridone dyes: Hydrazone-azo tautomeric analysis*, Arabian Journal of Chemistry, 8 (2015) 269-278. (IF<sub>2015</sub>= 3,613, ISSN: 1878-5352)
2. Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Bojan Đ. Božić, Nataša V. Valentić, Sanda P. Dilber, **Dušan Ž. Mijin**, Gordana S. Ušćumlić, *Experimental and theoretical insight into the electronic properties of 4-aryl-5-arylazo-3-cyano-6-hydroxy-2-pyridone dyes*, Coloration Technology, 133 (2017) 223–233 (IF<sub>2017</sub>=1,168, ISSN: 1472-3581)
3. Jelena Mirković, Bojan Božić, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, Jelena Rogan, Dejan Poleti, Gordana Ušćumlić, **Dušan Mijin**, *Structural, spectroscopic and computational study of 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones*, Coloration Technology, 134 (2018) 33–43 (IF<sub>2018</sub>= 1,241, ISSN: 1472-3581)
4. **Dušan Mijin**, Bojan Božić, Jelena Lađarević, Luka Matović, Gordana Ušćumlić, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, *Solvatochromism and quantum mechanical investigation of disazo pyridone dye*, Coloration Technology, 134 (2018) 478-490. (IF<sub>2018</sub>= 1,241, ISSN: 1472-3581)
5. Jelena Lađarević, Bojan Božić, Luka Matović, Biljana Božić Nedeljković, **Dušan Mijin**, *Role of the bifurcated intramolecular hydrogen bond on the physico-chemical profile of the novel azo pyridone dyes*, Dyes and Pigments 162 (2019) 562–572 (IF<sub>2018</sub>=4,018, ISSN: 0143-7208)

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

**А)** У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

**Б)** У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

**В)** У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

**Г)** У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 28.10.2019. god.

М.П.

---

Проф. др Петар Ускоковић

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 31. и 32. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 31.10.2019. године, донета је

### О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата  
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације **Луки Матовићу**, број индекса 4027/2014, под називом: **„Синтеза и својства нових боја са азо и винил-групом за примену у соларним ћелијама активираним бојом“**.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

За ментора се одређује др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду, кандидату, ментору, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**

**Predmet:** Podobnost teme i kandidata Luke (Radomir) Matovića, master inženjera tehnologije, za izradu i odbranu doktorske disertacije.

Odlukom br. 35/300 od 19.09.2019. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Luke Matovića za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme: „**Sinteza i svojstva novih boja sa azo i vinil-grupom za primenu u solarnim ćelijama aktiviranim bojom**”.

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

**R E F E R A T**

**1. Podaci o kandidatu**

1.1. Biografski podaci

Luka (Radomir) Matović je rođen 14. decembra 1987. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i Petu beogradsku gimnaziju. Diplomirao je 2013. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu (TMF) Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo (OHTPI), odbranom završnog rada na temu: „Sinteza novih 3-cijano-6-hidroksi-1-karboksimetil-4-metil-5-(4-supstituisanihfenilazo)-2-piridona”. Diplomom master inženjera tehnologije stiče 2014. godine, takođe na TMF-u, na odseku Hemijsko inženjerstvo, odbranom završnog master rada na temu: „Sinteza disazo boja na bazi 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona”. Školske 2014/15. godine upisao je doktorske studije na pomenutom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo.

1.2. Stečeno naučno istraživačko iskustvo

Od 7. februara 2017. godine, kandidat je angažovan u Inovacionom centru TMF-a, na projektu pod nazivom „Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla” (OI 172013) pod pokroviteljstvom Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Položio je sve ispite predviđene nastavnim planom i programom doktorskih studija, uključujući i završni ispit pod

nazivom: „Sinteza, karakterizacija i primena azo boja u solarnim ćelijama aktiviranim bojom”.

#### Spisak položenih ispita na doktorskim studijama

| Redni broj | Naziv ispita                                              | ESPB      | Ocena |
|------------|-----------------------------------------------------------|-----------|-------|
| 1.         | Strukturna analiza organskih molekula                     | 6         | 10    |
| 2.         | Struktura i reaktivnost organskih molekula                | 5         | 10    |
| 3.         | Materijali za obnovljive izvore energije                  | 5         | 10    |
| 4.         | Kataliza u organskoj hemiji                               | 5         | 10    |
| 5.         | Organske boje i pigmenti                                  | 5         | 10    |
| 6.         | Elektrohemijski i alternativni izvori električne energije | 5         | 10    |
| 7.         | Analogije fenomena prenosa                                | 5         | 10    |
| 8.         | Hemijska termodinamika                                    | 5         | 10    |
| 9.         | Principi organske sinteze – savremene metode i reakcije   | 6         | 10    |
| 10.        | Odabrana poglavlja numeričke analize                      | 5         | 10    |
| 11.        | Engleski jezik                                            | -         | 10    |
| 12.        | Završni ispit                                             | 30        | 10    |
|            | <b>Ukupno bodova</b>                                      | <b>82</b> |       |
|            | <b>Prosečna ocena</b>                                     | <b>10</b> |       |

Luka Matović je, kao autor i koautor, do sada učestvovao u publikaciji tri rada u časopisima međunarodnog značaja (jedan rad kategorije M22, jedan rad kategorije M21 i jedan rad kategorije M21a), pet saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (kategorija M34) i prijavi patenta na nacionalnom nivou (kategorija M87).

#### Spisak objavljenih naučnih radova

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (**M21a**)

1. Lađarević J., Božić B., **Matović L.**, Božić Nedeljković B., Mijin D.: *Role of bifurcated intramolecular hydrogen bond on the physico-chemical profile of the novel azo pyridone dyes*, Dyes and Pigments, Vol. 62, 2019, pp. 562-572 IF (2018) = 4,018, ISSN: 0143-7208.

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (**M21**)

1. Mijin D., Božić B., Lađarević J., **Matović L.**, Ušćumlić G., Vitnik V., Vitnik Ž.: *Solvatochromism and quantum mechanical investigation of disazo pyridone dye*, Coloration Technology, Vol. 0, 2018, pp. 1-13. IF (2018) = 1,241, ISSN: 1472-3581

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (**M22**)

1. **Matović L.**, Tasić N., Trišović N., Lađarević J., Vitnik V., Vitnik Ž., Grgur B., Mijin D.: *On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as*

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (**M34**)

1. **Matović L.**, Mašulović A., Tadić J., Božić B., Grgur B., Radetić M., Mijin D.: *Primena azo boja u izradi fotonaponskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2017, str. 69-74.
2. Tadić J., Dajić A., **Matović L.**, Jovanović J., Mihajlović M., Mijin D., Jovanović M.: *Moderan pristup organskoj sintezi upotrebom mikroreaktorskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2017, str. 51-56.
3. Tadić J., Nešović M., Mašulović A., **Matović L.**, Lađarević J., Mijin D.: *Ispitivanje solvatohromnih i hemosenzornih svojstva nove azo-azometinske boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.
4. Mašulović A., Tadić J., **Matović L.**, Lađarević J., Valentić N., Mijin D.: *Sinteza i karakterizacija boja na bazi piridinijum piridona*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.
5. **Matović L.**, Tadić J., Mašulović A., Trišović N., Lađarević J., Mijin D.: *Uticaj strukture azo boja na fotonaponske karakteristike solarnih ćelija aktiviranih bojom*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.

Prijavljen patent na nacionalnom nivou (**M87**)

1. Mijin D., Tadić J., Karać S., Lađarević L., **Matović L.**: *Nove azo-azometinske boje iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona*, Patentna prijava broj: II-2018/1114

### 1.3. Ocena podobnosti rada kandidata na predloženoj temi

Svojim radom i ostvarenim rezultatima tokom dosadašnjeg toka doktorskih studija, kandidat je pokazao kvalitet, motivaciju i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Do sada, kandidat je bio koautor tri naučna rada u međunarodnim časopisima, od kojih jedan naučno-istraživački rad spada u domen istraživanja obuhvaćenim temom disertacije, pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini kao i prijavljen patent na nacionalnom nivou. Na osnovu njegovih naučnih i stručnih aktivnosti, Komisija smatra da kandidat Luka Matović ispunjava sve uslove za eksperimentalni i teorijski rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

## **2. Predmet i cilj istraživanja**

Tehnološki napredak prošlog veka povećao je potrebu za energijom na globalnom nivou, a samim tim i potrebu za ubrzanjem razvoja energetske tehnologije. Kako je zaliha fosilnih goriva sve manje, javila se preka potreba za pronalaskom alternativnih izvora energije. Takvi izvori energije moraju biti: efikasni, ekonomični i pre svega, ekološki prihvatljivi. Obnovljivi izvori energije, kao što je solarna, smatraju se realnom i

ostvarljivom alternativom. Sunce je primarni izvor energije za mnoge vrste na Zemlji: čist je, obilan, a što je i najbitnije, obnovljiv<sup>[1]</sup>.

Solarne ćelije aktivirane bojom, DSSC (*eng.* Dye-Sensitized Solar Cells), svrstane su u III generaciju fotonaponskih tehnologija, nakon solarnih ćelija na bazi mono- ili multikristalnog silicijuma (I generacija) i generacije solarnih ćelija koja podrazumeva tankofilnu tehnologiju baziranu na kadmijum-teluridu (CdTe), galijum-arsenidu (GaAs), bakar-indijum-galijum-selenidu (CIGS) i amorfnom silikonu (aSi:H) (II generacija)<sup>[2],[3]</sup>. Pored toga što su relativno jeftini i jednostavni za proizvodnju, ovi fotonaponski sistemi podržavaju generisanje i primenu čiste, obnovljive energije<sup>[4]</sup>. Operativni princip ovih sistema, tj. dinamika procesa, je dosta povoljniji od one u solarnim ćelijama na bazi silicijuma, zbog čega je ova tehnologija u konstantnom progresu poslednjih godina. U odnosu na konvencionalni p-n tip solarne ćelije, operativni mehanizam u DSSC ne podrazumeva proces rekombinacije šarže između elektrona i mesta koje isti elektron ostavi prazno u valentnoj traci nakon ekscitovanja – rupe. To je zato što su elektroni injektirani u poluprovodnik ( $\text{TiO}_2$ ) samo od strane fotosenzitizera, pri čemu ne dolazi do stvaranja rupe u valetnoj traci poluprovodnika. Dok u konvencionalnim solarnim ćelijama poluprovodnik ima ulogu apsorbera svetlosti, kao i separatora i transportera nosioca šarže, transport šarže u DSSC se odvija isključivo u  $\text{TiO}_2$  nanoporoznom filmu, koji je odvojen od mesta apsorbovanja fotona (fotosenzitizera), što rezultira u većoj efektivnosti transporta šarže<sup>[5]</sup>.

Arhitektura DSSC predstavlja multikomponentni sistem, u kome sve komponente rade sinergetski, kako bi transformisale upadnu svetlost u električnu struju. Mehanički sklop uređaja obuhvata nekoliko komponenti, serijski naslaganih<sup>[2],[3]</sup>:

- konduktivni transparentni stakleni supstrat (posebno kvarcno staklo, prevučeno slojem konduktivnog indijumom- (ITO) ili fluorom-dopiranim kalaj-oksidiom (FTO)), na koji je nanosena fotoanoda – nanoporozni sloj poluprovodnog oksida ( $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{SnO}_2$ );
- fotosenzitizer – molekul boje;
- elektrolit – najčešće  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redoks par i
- konduktivni transparentni stakleni supstrat, na koji je nanosen nekonduktivni sloj, najčešće platina (Pt) ili grafit (ugljenik) – fotokatoda.

Operativni princip ovog sistema je zasnovan na apsorpciji upadne svetlosti i transferu elektrona, usled razlike potencijala. Nakon apsorpcije upadne svetlosti, dolazi do generacije ekscitovanih elektrona molekula boje i njihovog transporta ka konduktivnoj traci poluprovodnog oksida ( $\text{TiO}_2$ ), što je omogućeno hemisorpcijom molekula boje na površinu  $\text{TiO}_2$  odgovarajućim vezujućim grupama. Odatle, elektroni putuju konduktivnim supstratom do spoljnog kola, odakle idu do suprotne elektrode (fotokatode). Molekul boje, koji je predao elektron  $\text{TiO}_2$ , se oksidovao, a u neutralno stanje se vraća primanjem elektrona redoks para,  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Oksidovani elektrolit se redukuje primajući elektron od, platinom ili ugljenikom presvučene elektrode. Na ovaj način način elektrolitički krug je zatvoren, tj. tokom rada solarne ćelije naelektrisanje celokupnog sistema je jednako nuli. Sistem je sve vreme u ravnoteži, a da bi se omogućio kontinualan protok elektrona (električna struja), reakcija oksido-redukcije mora konstantno da se odigrava<sup>[6-8]</sup>.

Molekul boje (fotosenzitizer), kao jedna od glavnih komponenti ovog sistema, ima krucijalnu ulogu u celokupnom procesu. Budući da je molekul boje generator ekscitovanih elektrona (nosilaca šarže), odgovarajući kriterijumi moraju biti ispunjeni,

kako bi bio validan. Jedan od njih je apsorpcija svetlosti u što širem području vidljive oblasti spektra, kako bi se generisala veća količina električne struje. Pored ovog, od velikog značaja je i dobra hemisorpcija na nanoporozni sloj  $\text{TiO}_2$  pomoću odgovarajućih funkcionalnih grupa, kako bi se ostvarila dobra elektronska komunikacija sa ostalim komponentama ovog fotonaponskog sistema. Organske boje poseduju brojna svojstva pogodna za ulogu fotosenzitizera: imaju visoke ekstinkcione koeficijente, laku strukturnu modifikaciju, jeftine su i minimalno štetne po okolinu prilikom odlaganja<sup>[9]</sup>.

Ovom disertacijom obuhvaćena je optimizacija postupka sinteze dve serije odabranih jedinjenja, kao i ispitivanje njihovih elektrohemijskih svojstava sa ciljem potencijalne primene kao fotosenzitizera za DSSC. Prva serija će obuhvatati sintezu monoazo jedinjenja dobijenih postupkom diazo-kuplovanja 4-aminobenzojeve i 4-aminocimetne kiseline sa: 2-hidroksinaftalenom, *N,N*-dimetilanimilnom i fenolom. Druga serija će obuhvatati sintezu jedinjenja na bazi piridina. Vinil-funkcionalna grupa biće uvedena u molekul reakcijom nukleofilne adicije, prethodno sintetizovane 4-metilpiridinijumove soli, na: 4-supstituisane benzaldehide, i ferocenaldehyd. Promenom supstituenata u položaju 4, ispitaće se uticaj supstituenata na svojstva boje i primenu u DSSC.

Molekuli obe serije sadržeće u svojoj strukturi donorski deo,  $\pi$ -most (azo tj. vinil-grupu) i akceptorski deo (D- $\pi$ -A struktura), pošto se ovakva struktura pokazala kao veoma podobna za generisanje većih količina električne energije u ranijim istraživanjima<sup>[10],[11]</sup>. Azo-hidrazon tautomerija, koja je karakteristična za ova jedinjenja, u čvrstom stanju i u rastvorima, interesantna je kako sa komercijalnog tako i sa naučnog stanovišta. Tautomeri ovih molekula imaju različita fizička i optička svojstva (postojanost na svetlost), kao i različitu obojenost. Na položaj ravnoteže utiču priroda supstituenta i priroda rastvarača (polarnost, tip rastvarača, interakcije rastvorene supstance i rastvarača)<sup>[12],[13]</sup>. Jedinjenja prve serije, koja u svojoj strukturi sadrže hidroksilnu grupu teoretski pokazuju svojstvo tautomerije, te će poseban osvrt biti na ispitivanju uticaja odabranog seta rastvarača, različite polarnosti, na azo-hidrazon ravnotežu.

Solarne ćelije će biti pripremane modifikovanim literaturnim postupcima<sup>[14],[15]</sup>. Kako bi se odredile fotonaponske karakteristike sintetizovanih jedinjenja, ista će, nakon sastavljanja solarne ćelije, biti osvetljavana u solarnom simulatoru, pri standardnim osvetljenjem ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM 1.5)<sup>[6]</sup>. Eksperimentalnim putem će biti određeni osnovni fotonaponski parametri solarne DSSC kao što su gustina struje kratkog spoja ( $J_{\text{SC}}$ ), napon otvorenog kola ( $V_{\text{OC}}$ ) i maksimalna snaga solarne ćelije ( $P_{\text{max}}$ ). Koristeći ove, eksperimentalno dobijene podatke, posebnim matematičkim formulama će biti izračunati: faktor popunjenosti (ff), efikasnost apsorpcije upadne svetlosti (LHE faktor) i, na kraju, efikasnost solarne ćelije ( $\eta$ )<sup>[2],[16]</sup>. Prilikom osvetljavanja solarne ćelije u solarnom simulatoru, pratiće se zavisnost količine generisane gustine električne struje kratkog spoja od napona otvorenog kola, tj. biće grafički određena  $J_{\text{SC}}-V_{\text{OC}}$  kriva<sup>[16]</sup>. Na ovaj način, poređenjem eksperimentalno dobijenih podataka jedinjenja određene grupe, steći će se uvid u zavisnost strukture sintetizovanih molekula i efikasnosti konverzije upadne svetlosti u električnu energiju. Eksperimentalno određeni podaci biće potkrepljeni određenim kvantno-hemijskim proračunima, kako bi se stekao detaljan uvid u elektrohemiju procesa solarne ćelije sa teoretske tačke gledišta. Posebno odabranim DFT metodama će biti računata razlika energetskih nivoa osnovnog (HOMO) i ekscitovanog (LUMO) stanja molekula. Takođe, različitim DFT metodama biće optimizovane

geometrije ispitivanih molekula, dok će pomoću TD-DFT metoda biti simulirani apsorpcioni spektri molekula i uticaj pojedinih rastvarača na iste.

Naučni ciljevi istraživanja u okviru ove disertacije su:

- sinteza i karakterizacija dve serije jedinjenja donor- $\pi$ -akceptor (D- $\pi$ -A) tipa, koja u svojoj strukturi sadrže azo i vinil-grupu kao  $\pi$ -sistemska jedinicu sa ciljem optimizacije svojstava molekula boja za njihovu primenu kao fotosenzitizera;
- proučavanje uticaja prirode i položaja supstituenata na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu u čvrstom stanju i u rastvorima;
- proučavanje uticaja rastvarača na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu jedinjenja koja sadrže azo funkcionalnu grupu;
- analiza i uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača primenom linearne korelacije slobodne energije solvatacije (LSER) pomoću Kamlet-Taftove i Katalanove jednačine (parametara);
- optimizacija geometrije ispitivanih jedinjenja, kao i proučavanje elektronskih efekata (prenos naelektrisanja) primenom kvantno-hemijskih proračuna (DFT);
- kvantno-hemijski proračuni apsorpcionih spektara (simulacija i uticaj rastvarača) odabranim modelima TD-DFT;
- poređenje i detaljna analiza kvantno-hemijskih proračuna sa eksperimentalno dobijenim vrednostima;
- izrada solarnih ćelija sa sintetizovanim molekulima boja kao fotosenzitizera, koristeći komercijalni TiO<sub>2</sub> kao fotoanodu i ostale komponente solarne ćelije (stakleni supstrat sa nanesenim TCO, platina i elektrolit);
- određivanje elektronskih svojstava sintetizovanih jedinjenja određivanjem osnovnih fotonaponskih parametara funkcionisanja solarne ćelije i njihova korelacija sa molekulskom strukturom istih;
- poređenje fotonaponskih parametara solarnih ćelija koje sadrže različite fotosenzitizere, kao i poređenje sa literaturnim vrednostima.

## Literatura

- [1] N. A. Al-Omar, S. M. Reda, F. M. Al-Hairi, *Effect of Organic Dye on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized ZnO Solar Cell*, Advances in Nanoparticles, Vol. 3, 2014, pp. 31-35.
- [2] M. Z. H. Khan, M. R. Al-Mamun, P. K. Halder and M. A. Aziz, *Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells*, Renewable and Sustainable Energy reviews, Vol. 71, 2017, pp. 602-617.
- [3] Ö. Birel, S. Nadeem and H. Duman, *Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review*, J Fluoresc, Vol. 27, 2017, pp. 1075-1085.
- [4] I. N. Obotowo, I. B. Obot and U. J. Ekpe, *Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives*, Journal of Molecular Structure, Vol. 1122, 2016, pp. 80-87.
- [5] A. J. Frank, N. Kopidakis and J. van de Lagemaat, *Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties*, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 248, 2004, pp. 1165-1179.

- [6] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao and Z. Zhou, *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 68, 2017, pp. 234-246.
- [7] H. Hug, M. Bader, P. Mair and T. Glatzel, *Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, Vol. 115, 2014, pp. 216-225.
- [8] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff and M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*, Solar Energy, Vol. 85, 2011, pp. 1172-1178.
- [9] P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun and J. Li, *Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on natural plants*, Chemical Physics Letters, Vol. 693, 2018, pp. 16-22.
- [10] A. Mahmood, M. H. Tahir, A. Irfan, A. G. Al-Sehemi and M. S. Al-Assiri, *Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A quantum chemical study*, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 1066, 2015, pp. 94-99.
- [11] L. Zhang, J. M. Cole, P. G. Waddell, K. S. Low and X. Liu, *Relating Electron Donor and Carboxylic Acid Anchoring Substitution Effects in Azo Dyes to Dye-Sensitized Solar Cell Performance*, ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 1, 2013, pp. 1440-1452.
- [12] A. S. Özen, P. Doruker and V. Aviyente, *Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes*, J. Phys. Chem. A, Vol. 111, 2007, pp. 13506-13514.
- [13] L. Antonov, V. Kurteva, A. Crochet, L. Mirolo, K. M. Fromm and S. Angelova, *Tautomerism in 1-phenylazo-4-naphthols: Experimental results vs quantum-chemical predictions*, Dyes and Pigments, Vol. 92, 2011, pp. 714-723.
- [14] L. Zhang, J. M. Cole, *TiO<sub>2</sub>-assisted photoisomerization of azo dyes using self-assembled monolayers: case study on para-methyl red towards solar-cell applications*, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6, 2014, pp. 3742-3749.
- [15] K. Nakajima, K. Ohta, H. Katanayagi and K. Mitsuke, *Photoexcitation and electron injection processes in azo dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films*, Chemical Physics Letters, Vol. 510, 2011, pp. 228-233.
- [16] P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun and J. Li, *Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on natural plants*, Chemical Physical Letters, Vol. 693, 2018, pp. 16-22.

### 3. Polazne hipoteze

Prethodna proučavanja molekula organskih boja, pogodnih za fotosenzitizaciju solarne ćelije, pokazala su da produženjem konjugacionog niza molekula dolazi do pomeranja apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama, što rezultira u generisanju većih količina gustine električne struje kratkog spoja ( $J_{SC}$ ), kao i napona otvorenog kola ( $V_{OC}$ ). Takođe je pokazano da strukturnom modifikacijom molekula, tj. uvođenjem odgovarajućih elektron-donorskih i elektron-akceptorskih funkcionalnih grupa, kao i odgovarajućih  $\pi$ -mostova između ova dva dela, fotonaponske karakteristike istih se mogu drastično poboljšati. Dobra hemisorpcija molekula boje na površini poluprovodnog oksida je neophodna kako bi se ostvario elektronski transfer na graničnoj površini ova dva dela, kao i u fotonaponskom sistemu u celini. Izborom odgovarajućih funkcionalnih grupa elektron-akceptorskog dela molekula mogu se poboljšati performanse solarne ćelije u smislu transfera elektrona, a pokazano je da su hidroksilna

(–OH), karboksilna (–COOH) i estarska (–COOR) funkcionalna grupa optimalne za ovu ulogu, zbog čega će biti uzete za razmatranje u ovom istraživanju.

Azo boje, koje u svojoj strukturi sadrže hidroksilnu (–OH) ili amino (–NH<sub>2</sub>/–NHR) grupu u *orto*- ili *para*- položaju, koja je u konjugaciji sa azo grupom, pokazuju svojstvo azo-hidrazon tautomerije. Tautomerija se može definisati kao sposobnost interkonverzije jednog izomera u drugi, u bilo kojim uslovima, a odlikuje se intermolekulskim transferom mobilnog atoma ili grupe, u čvrstom stanju kao i u rastvoru. Pregledom literature utvrđeno je da postoji veliki broj publikacija koja se bave određivanjem tautomernih struktura azo boja, različitim spektroskopskim metodama. Pojedini molekuli prve serije, koji će biti sintetizovani u okviru ovog istraživanja, u *orto*- i *para*- položaju poseduju hidroksilnu grupu, koja je konjugovana sa azo vezom, čime je omogućen intramolekulski transfer protona (prototropija) i samim tim postojanje azo-hidrazon tautomerije. Na tautomeriju, tj. položaj ravnoteže između tautomera, utiču priroda supstituenta, kao i priroda rastvarača (polarnost, tip rastvarača tj. interakcije rastvorene supstance i rastvarača). Poseban osvrt ovog istraživanja biće na proučavanju ovog fenomena, kao i određivanju uticaja (dominantnih) tautomernih oblika u rastvoru na fotonaponske karakteristike pojedinih sintetizovanih molekula prve serije.

#### 4. Naučne metode istraživanja

Sva jedinjenja će biti sintetizovana prema originalnim ili modifikovanim metodama iz literature i okarakterisana temperaturama topljenja, elementalnom analizom, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektrima. Na osnovu spektara biće utvrđena struktura pojedinih tautomernih oblika. Određivanje apsorpcionih maksimuma u različitim rastvaračima (spektroskopske čistoće) biće izvršeno korišćenjem UV-Vis spektrofotometra. Uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača biće ispitane linearnom korelacijom slobodne energije solvatacije (LSER), korišćenjem Kamlet-Taftove i Katalanove jednačine. Optimizovane geometrijske strukture molekula biće određene DFT proračunima. Rezultati dobijeni CTA analizom (Charge Transfer Analysis) će dati jasnu sliku o intramolekulskom transferu naelektrisanja ispitivanih jedinjenja, u zavisnosti od supstituenata, tj. donorskog i akceptorskog dela molekula. Priprema solarne ćelije će se obavljati po modifikovanim literaturnim postupcima. Sastavljene solarne ćelije će biti osvetljavane u solarnom simulatoru, pri čemu će biti određeni njeni osnovni fotonaponski parametri, kao što su gustina električne struje kratkog spoja, J<sub>SC</sub> [mA/cm<sup>2</sup>] i napon otvorenog kola, V<sub>OC</sub> [V], na osnovu kojih će ostali parametri solarne ćelije, kao što su faktor popunjenosti (ff), efikasnost apsorpcije upadne svetlosti (LHE faktor) i efikasnost solarne ćelije (η), biti izračunati matematičkim putem.

#### 5. Očekivani naučni doprinos

Očekuje se da će se naučni doprinos istraživanja, obuhvaćenim ovom doktorskom disertacijom, ogledati u:

- proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti organske sinteze i strukture organskih boja, koje u svojoj strukturi sadrže azo tj. vinil-grupu;
- razvoju sinteze novih, kompleksnijih molekula sa azo tj. vinil-grupom, polazeći od strukturno istih ili modifikovanih supstrata, u cilju dobijanja molekula sa poboljšanim fizičko-hemijskim i fotonaponskim svojstvima;

- boljem razumevanju uticaja strukture molekula i rastvarača na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu kod molekula koja u svojoj strukturi sadrže azo vezu (azo boja);
- utvrđivanju uticaja različitih funkcionalnih grupa, u okviru donorskog i akceptorskog dela molekula, kao i celokupne strukture molekula na njihove fotonaponske karakteristike;
- utvrđivanju uticaja mezomernog efekta, tj. produženja konjugacionog niza molekula na fotonaponske karakteristike molekula;
- povezivanju kvantno-hemijskih metoda i eksperimentalnih podataka u cilju boljeg razumevanja odnosa strukturnih i solvatohromnih karakteristika ispitivanih molekula;
- daljem povezivanju rezultata dobijenih kvantno-hemijskom analizom sa strukturom dobijenih molekula u cilju optimizacije molekulске strukture, samim tim i poboljšanja fotonaponskih karakteristika molekula;
- postizanju adekvatnih fotonaponskih parametara solarnih ćelija, koji rezultuju operativnošću solarne ćelije (generisanje električne struje), upotrebom novih, sintetizovanih molekula boja kao fotosenzitizera, u cilju komercijalne primene istih.

## 6. Plan istraživanja i struktura rada

Plan istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je sinteza novih molekula boja, koji u svojoj strukturi sadrže azo i vinil-grupu, kao i njihova karakterizacija i određivanje fizičko-hemijskih tj. elektronskih svojstava kao potencijalnih fotosenzitizera za solarne ćelije aktiviranim bojom. Biće sintetizovane dve serije jedinjenja. Prva serija će sadržati azo boje na bazi benzoeve kiseline, kao i na bazi cimetne kiseline. Fotonaponske karakteristike tri jedinjenja ove serije su poznata u literaturi i uzete su kao referentne vrednosti pri određivanju fotonaponskih karakteristika svojih strukturnih analoga. Druga serija jedinjenja će obuhvatati molekule na bazi piridiniumove soli koje sadrže vinil-grupu u svojoj strukturi. Sva jedinjenja druge serije će biti nova i nisu ranije korišćena kao fotosenzitizeri za solarne ćelije. Struktura jedinjenja obe serije biće utvrđena na osnovu elementarne analize, UV-Vis, FT-IR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektara, a biće određene i temperature topljenja pomenutih jedinjenja. Uticaj solvatacije na apsorpcione spektre biće ispitana UV-Vis spektroskopijom, a dobijeni rezultati biće analizirani primenom Kamlet-Taftove (Kamlet-Taft) i Katalanove (Catalán) solvatohromne jednačine. Primenom kvantno-hemijskog proračuna (DFT) biće dobijeni optimizovani geometrijski parametri, kao i teorijski  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR i UV-Vis spektri. Prvi deo istraživanja će obuhvatati sintezu pomenutih molekula, koja će, nakon sastavljanja solarne ćelije, biti podvrgnuta osvetljavanju u solarnom simulatoru, dok će se drugi deo istraživanja odnositi na karakterizaciju sintetizovanih jedinjenja i detaljnu analizu dobijenih podataka, eksperimentalnim i matematičkim putem.

U skladu sa navedenim planom, ova doktorska disertacija će se sastojati iz 6 (šest) poglavlja: *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak* i *Literatura*.

1. U *Uvodu* će biti kratak osvrt na oblast i temu istraživanja, aktuelnost problematike u svetu, kao i definisanje osnovnih ciljeva ove disertacije i predmeta istraživanja;

2. *Teorijskim delom* će biti obuhvaćen pregled literature relevantnih istraživanja iz pomenute oblasti, vezanih za:
- opšte karakteristike i svojstva organskih boja, kao i osvrt na njihovu primenu kao fotosenzitizera u DSSC;
  - tehnologiju, tj. operativni princip DSSC, kao i komparaciju sa fotonaponskim uređajima drugih generacija;
  - azo-hidrazon tautomeriju azo boja;
  - ispitivanje tautomerizacije i položaja tautomerne ravnoteže UV-Vis spektroskopijom u setu rastvarača različitih polarnosti, kao i FT-IR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopskim metodama;
  - proučavanja uticaja solvatacije na apsorpcione spektre;
  - prikaz LSER modela (linearne korelacije solvatohromnih energija);
  - kvantno-hemijske proračune osnovnih i ekscitovanih (HOMO/LUMO) stanja molekula (DFT i TD-DFT analizu).
3. *Eksperimentalni deo* će sadržati:
- materijale i hemikalije upotrebljene u sintezi;
  - hemizam, mehanizam i detaljne sintetičke postupke sinteze polaznih supstrata, kao i finalnih jedinjenja;
  - metode strukturne karakterizacije dobijenih jedinjenja (temperatura topljenja, elementalna analiza, FT-IR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopija);
  - određivanje apsorpcionih svojstva molekula;
  - ispitivanje tautomerizacije i položaja tautomerne ravnoteže sintetizovanih molekula UV-Vis spektroskopijom u setu odabranih rastvarača različite polarnosti;
  - kvantno-hemijske metode za optimizaciju geometrije molekula i analizu njihovih elektronskih svojstava (određivanje osnovnih fotonaponskih parametara DSSC);
  - detaljnu pripremu solarne ćelije za određivanje osnovnih fotonaponskih parametara (gustine struje kratkog spoja i napona otvorenog kola), osvetljavanjem u solarnom simulatoru.
4. Poglavlje *Rezultati i diskusija* će obuhvatati prikaz i analizu rezultata karakterisanja sintetizovanih molekula, UV-Vis, FT-IR i  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom. Takođe, biće prikazani rezultati ispitivanja uticaja solvatacije na apsorpcione spektre, tj. hemijsku ravnotežu azo-hidrazon tautomera. Osnovni fotonaponski parametri ( $J_{\text{SC}}$  i  $V_{\text{OC}}$ ), određeni osvetljavanjem solarnih ćelija u solarnom simulatoru, biće prikazani tabelarno i grafički i detaljno analizirani. Ostali parametri solarne ćelije će, na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka  $J_{\text{SC}}$  i  $V_{\text{OC}}$ , biti izračunati posebnim matematičkim formulama i biće odrađena komparacija sa vrednostima istih, dobijenih DFT analizom. Pored toga, biće prikazane optimizovane strukture ispitivanih molekula boja, teorijska izračunavanja elemenata geometrije, UV-Vis apsorpcionih spektara, dobijenih simulacijom seta odabranih DFT i TD-DFT funkcija. Rezultati dobijeni kvantno-hemijskim proračunima biće adekvatno sumirani, detaljno analizirani i prodiskutovani sa ciljem da se odredi zavisnost aktivnosti sintetizovanih molekula od njihovih elektronskih svojstava tj. strukture.

5. U poglavlju *Zaključak* biće prikazani najvažniji zaključci do kojih je kandidat došao u toku izrade ove doktorske disertacije, uz osvrt na njihovu inovativnost, važnost i potencijalnu praktičnu primenu. Takođe, biće razmotren budući plan istraživanja uz osvrt na dobijene rezultate obuhvaćene ovim istraživanjem;
6. Poglavljem *Literatura* će biti data lista naučno-istraživačkih radova i knjiga citiranih u ovoj disertaciji, koji će biti relevantni za ovo istraživanje, kao i radovi proistekli tokom izrade ove disertacije.

## 7. Zaključak i predlog

Na osnovu iznetih podataka o dosadašnjem radu i postignutim rezultatima, Komisija smatra da kandidat Matović Luka, master inženjer tehnologije, ispunjava sve uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije. Takođe, Komisija smatra da je tema predložene doktorske disertacije pod nazivom „**Sinteza i svojstva novih boja sa azo i vinil-grupom za primenu u solarnim ćelijama aktiviranim bojom**” naučno zasnovana i predlaže Nastavno–naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da je prihvati. Predložena tema pripada naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, a užoj oblasti Hemijsko inženjerstvo, za koju je Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova. Za mentora se predlaže dr Dušan Mijin, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Beograd, 23. 10. 2019.

### ČLANOVI KOMISIJE

---

Dr Dušan Mijin, redovni profesor Univerziteta  
u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Branimir Grgur, redovni profesor Univerziteta  
u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Željko Vitnik, viši naučni saradnik Univerziteta  
u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i  
metalurgiju, Centar za hemiju

---

Dr Milan Žunić, naučni saradnik Univerziteta u  
Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

---

Dr Jelena Lađarević, naučni saradnik Univerziteta u  
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet