

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 15. 12. 2011. godine izabrani smo u Komisiju za ocenu i odbranu doktorske disertacije pod naslovom:

**„KONTROLA STRUKTURNIH I MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA
BINARNIH I TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA PRIMENU
U OBNOVLJIVIM IZVORIMA ENERGIJE“,**

kandidata **Ivane Veljković** (rođene Živanović), dipl. inženjera tehnologije.

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju i Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta podnosi sledeći

**I Z V E Š T A J
o urađenoj doktorskoj disertaciji**

1. UVOD

Naslov i obim disertacije

Doktorska disertacija Ivane Veljković, pod naslovom: „Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika binarnih i ternarnih oksida titana za primenu u obnovljivim izvorima energije“ napisana je dvostrano na 129 strana, sadrži 56 slika, 27 tabela i 151 literaturnih navoda. Doktorska disertacija ima uobičajenu formu: Uvod (7 strana), Teorijski deo (26 strana), Eksperimentalni deo (7 strana), Rezultati i diskusija (67 strana), Zaključak (12 strana), Literatura (10 strana), kao i izvode na srpskom i engleskom jeziku.

Hronologija odobranja i izrade disertacije

- 28. 10. 2010. – Kandidat Ivana Veljković, dipl.inž. tehnologije prijavila je doktorsku disertaciju sa temom: „Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika oksida titana za primenu u obnovljivim izvorima energije“ i predložila komisiju za ocenu naučne zasnovanosti teme.
- 16. 12. 2010. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o odobranju predloga teme doktorske disertacije Ivane Veljković, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika binarnih i ternarnih oksida titana za primenu u obnovljivim izvorima energije“, a za mentora je imenovan dr Dejan Poleti, redovni profesor TMF-a.
- 08. 02. 2011. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije Ivane Veljković, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika binarnih i ternarnih oksida titana za primenu u obnovljivim izvorima energije“.
- 15. 12. 2011. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Ivane Veljković, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom „Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika binarnih i ternarnih oksida titana za primenu u obnovljivim izvorima energije“.

Mesto disertacije u odgovarajućoj naučnoj oblasti

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti hemija i hemijska tehnologija za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Biografski podaci o kandidatu

Ivana Veljković (devojačko prezime Živanović) rođena je 24. decembra 1980. godine u Gornjem Milanovcu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju opšteg smera „Takovski ustanak“. Na Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala se 1999, a diplomirala je 2005. godine (odsek za Neorgansku hemijsku tehnologiju, smer Tehnološka kontrola) sa prosečnom ocenom 8,79 i ocenom 10 na diplomskom radu.

Školske 2005/06. god. Ivana Veljković upisala je postdiplomske studije na TMF-u, Katedra za opštu i neorgansku hemiju, a sledeće godine prešla je na odgovarajuće doktorske studije. Od 1. januara 2006. god. Ivana

Veljković je u zvanju istraživač-pripravnik zaposlena na TMF-u kao učesnik na projektu osnovnih istraživanja iz hemije „Strukturna i funkcionalna hemija nekih prelaznih i postprelaznih metala“ (evidencioni broj 142030B), koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. U periodu od novembra 2007. do novembra 2008. godine nalazila se na porodiljskom odsutvu, posle čega je nastavila rad na projektu. U zvanje istraživač-saradnik izabrana je 19. marta 2011. Od 1. oktobra 2009. godine zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta kao istraživač-saradnik. Od 1. januara 2011. godine Ivana Veljković je angažovana na projektu III istraživanja „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije – sinteza, karakterizacija, procesiranje“ (evidencioni broj III45007).

Ivana Veljković govori engleski, a služi se francuskim jezikom.

Ivana Veljković je član Srpskog hemijskog i Srpskog kristalografskog društva.

2. OPIS DISERTACIJE

Struktura i sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Ivane Veljković sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultate i diskusiju, Zaključak i Literaturu. Na početku disertacije dat je predgovor i kratak izvod (na srpskom i engleskom jeziku).

Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

1. U **Uvodu** su navedeni razlozi i cilj sprovedenih istraživanja, a poglavlje se sastoji od pet delova:

- 1.1. Potreba za obnovljivim izvorima energije
- 1.2. Hemijski izvori energije – obnovljivi ili ne?
- 1.3. Kratak istorijat razvoja olovnog akumulatora
- 1.4. Kratak istorijat razvoja Li-jonskih akumulatora
- 1.5. Potreba za novim materijalima

U odeljku 1.1. dat je osvrt na probleme i uzročnike zagađenja životne sredine sa kojima se suočava čovečanstvo, a na osnovu analize strukture i porekla zagađujućih materija data je ocena mogućnosti za rešavanje problema zagađenja. U odeljku 1.2. predloženi su primarni uslovi za korišćenje obnovljive energije, iznet je problem skladištenja obnovljive energije i upoređena je efikasnost osnovnih tehnologija za skladištenje energije sa fosilnim gorivima. U odeljcima 1.3. i 1.4. dati su kratki istorijati razvoja dve tehnologije za skladištenje obnovljive energije, dok je u odeljku 1.5. pokazano da je dalji razvoj ovih tehnologija uslovljen novim materijalima, kao i da je razvoj novih tehnologija za skladištenje obnovljive energije presudan za njeno široko korišćenje u budućnosti.

2. **Teorijski deo** se sastoji od dva poglavlja, a drugo poglavlje se sastoji od četiri potpoglavlja:

- 2.1. Elektronska i jonska provodnost oksidnih materijala
- 2.2. Binarni i ternarni oksidi titana – sinteza, struktura, svojstva i primena
 - 2.2.1. Titan-monoksid (TiO_x)
 - 2.2.2. Manjelijeve faze ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)
 - 2.2.3. Titan-dioksid (TiO_2) – reaktivnost sa litijumom
 - 2.2.4. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

U poglavlju 2.1. opisane su teorijske osnove elektronske i jonske provodnosti oksidnih materijala, parametri od kojih zavise ove provodnosti, klasifikacija materijala u zavisnosti od vrste provodnosti, kao i veza između teorijskih veličina i veličina koje se eksperimentalno mogu izmeriti, a koje su određivane u disertaciji. Pregled serije poznatih oksida titana dat je u poglavlju 2.2, a posebna pažnja posvećena je širokom spektru njihovih karakteristika i primene u zavisnosti od stehiometrije i forme. Primena oksida titana konkretizovana je na primeru olovnog i Li-jonskih akumulatora analizom mogućnosti za njihovo unapređenje, predstavljenih kroz uslove koje bi trebalo da ispuni materijal za unapređenje akumulatora. U nastavku su kroz potpoglavlja dati pregledi literature i dosadašnjih rezultata za odabrane okside titana, kao i kratko objašnjenje kako rezultati istraživanja u okviru ove disertacije doprinose već postignutim rezultatima u svetu. U potpoglavlju 2.2.1. prikazan je titan-monoksid kao keramički materijal sa metalnom provodnošću i ukazano na strukturne parametre od kojih zavisi njegova provodnost. Dat je pregled kristalnih struktura ovog materijala, prikazane osnovne strukturne modifikacije i prikazana zavisnost provodnosti titan-monoksida od stehiometrije. Na kraju potpoglavlja

ukratko je predstavljen doprinos istraživanja u okviru disertacije razumevanju i korišćenju ovog materijala. U potpoglavlju 2.2.2. dat je pregled literature i karakteristika za Manjelijeve faze formule Ti_nO_{2n-1} . Usled nedostatka naučne literature, što je posledica komercijalne vrednosti ovih faza, koje se koriste kao elektrodni materijal poznat po nazivom EBONEX[®], korišćena je komercijalna literatura i izveštaji kompanija koje proizvode i razvijaju ovaj materijal. Prikazane su strukturne karakteristike Manjelijevih faza, objašnjena njihova elektronska provodnost, prikazani osnovni načini za dobijanje EBONEX[®]-a u kompaktnoj formi i u obliku praha. Takođe su predloženi problemi kompaktiranja materijala na koje su nailazili istraživački timovi tokom razvoja EBONEX[®], prikazana rešenja i upoređene karakteristike odgovarajućih kompozita sa samim EBONEX[®]-om. Takođe, dat je kratak uvod u istraživanje Manjelijevih faza koje je predmet disertacije. U potpoglavlju 2.2.3. dat je pregled literature o TiO_2 i njegovim osnovnim karakteristikama, a posebna pažnja posvećena je reaktivnosti TiO_2 sa Li, zbog potencijalne primene u Li-jonskim akumulatorima. Napravljen je pregled svih strukturnih modifikacija ovog materijala, dok su za reaktivnost sa Li izdvojeni anatas i rutil. Dat je pregled strukturnih transformacija kroz koje prolaze anatas i rutil prilikom interkalacije Li i doprinos disertacije ovoj veoma modernoj oblasti istraživanja. U potpoglavlju 2.2.4. opisan je još jedan komercijalni materijal, $Li_4Ti_5O_{12}$, koji se koristi kao anodni materijal u najnovijim Li-jonskim akumulatorima. Dat je pregled literature o sintezi i karakteristikama ovog materijala, kao i doprinos disertacije dosadašnjim istraživanjima.

3. Eksperimentalni deo se sastoji od tri poglavlja u kojima su opisane i šematski predstavljene eksperimentalne procedure kojima su ispitani materijali opisani u teorijskom delu:

- 3.1. Sinteza i karakterizacija TiO_x i Ti_nO_{2n-1}
- 3.2. Sinteza i karakterizacija $Li_4Ti_5O_{12}$
- 3.3. Hidrotermalna litijacija

U poglavlju 3.1. opisan je i šematski predstavljen postupak sinteze i karakterizacije prahova TiO_x i Ti_nO_{2n-1} , priprema kompaktnih strujnih kolektora i njihovo testiranje za primenu u olovnom akumulatoru. U poglavlju 3.2. opisano je i šematski predstavljeno dobijanje i karakterizacija $Li_4Ti_5O_{12}$. U poglavlju 3.3. prikazana je procedura hidrotermalne litijacije različitih oksida titana (TiO_x , anatasa i rutila) i postupak karakterizacije nastalih jedinjenja. Za sinteze su korišćeni mehanohemijski i hidrotermalni tretmani, kao i reakcije u čvrstom stanju. Za karakterizaciju prekursorskih smeša i proizvoda korišćene su: rendgenska difrakcija (XRD), skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija (SEM i TEM), termogravimetrijska analiza i diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (TG/DTA/DSC), emisija spektroskopija (ICP-OS), ciklična voltametrija i impedansna spektroskopija.

4. Rezultati i diskusija se sastoje od pet poglavlja. Prvo i treće poglavlje sadrže po tri potpoglavlja, dok drugo poglavlje ima dva potpoglavlja:

- 4.1. Binarni nestehiometrijski oksidi titana
 - 4.1.1. Titan-monoksid (TiO_x)
 - 4.1.2. Manjelijeve faze (Ti_nO_{2n-1})
 - 4.1.3. Električne karakteristike i korozijska stabilnost
- 4.2. Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$
 - 4.2.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike
 - 4.2.2. Termičke karakteristike, kinetika i mehanizam reakcije
- 4.3. Hidrotermalna litijacija (HL) anatasa
 - 4.3.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike anatasa nakon HL
 - 4.3.2. Mehanizam nastajanja $\alpha-Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x \cdot yH_2O$ faza
 - 4.3.3. Temperaturno zavisne strukturne transformacije $\alpha-Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x \cdot yH_2O$ faza
- 4.4. Hidrotermalna litijacija (HL) rutila
- 4.5. Hidrotermalna litijacija (HL) mehanohemijski sintetisanog TiO_x

U poglavlju 4.1. prikazani su rezultati sinteze prahova TiO_x i Ti_nO_{2n-1} , zatim su diskutovani faktori od kojih zavisi krajnji sastav proizvoda i dato je mišljenje o mogućnosti kontrole karakteristika ovih materijala. Takođe su izneti rezultati testiranja kompaktnih strujnih kolektora napravljenih od odabranih uzoraka. Uticaj mehanohemijskog tretmana na različite stehiometrijske smeše prahova Ti i TiO_2 , koji su korišćeni kao reaktanti diskutovan je u potpoglavlju 4.1.1. Prikazani su rezultati mehanohemijskih tretmana smeša Ti i TiO_2 sa različitim stehiometrijskim odnosima, mlevenim u različitim atmosferama i medijumima za mlevenje. Pokazano je da je moguće sintetisati elektroprovodni TiO_x mehanohemijskom sintezom na sobnoj temperaturi, a da je podešavanjem stehiometrije reaktanata moguće diktirati fazni sastav proizvoda nakon žarenja, a time i kontrolisati provodnost TiO_x . Pored ovoga, prikazani su rezultati ispitivanja stepena zaprljanja TiO_x kao

posledica načina sinteze, kao i faznih transformacija koje se dešavaju prilikom zagrevanja dobijenih TiO_x . U potpoglavlju 4.1.2. dati su rezultati sinteze $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, sa $n = 4 - 6$, gde je pokazano da temperatura potrebna za sintezu ovih faza može da se snizi čak za 30 %, ukoliko se smeše reaktanata mehanohemijski aktiviraju. Dobijeni materijali su upoređeni sa EBONEX[®] prahom i data je ocena mogućnosti kontrole faznog sastava proizvoda. U poglavlju 4.1.3. prikazani su rezultati merenja električne provodnosti izabranih uzoraka u obliku ispresovanih tableta ili kompozitnih i kompaktnih strujnih kolektora. Takođe, dati su rezultati testiranja korozione stabilnosti kolektora od TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ u realnim uslovima olovnog akumulatora, pri čemu je pokazano da su pripremljeni materijali koroziono stabilni i zadovoljavaju sve uslove za primenu kao strujni kolektor u agresivnim sredinama. Poređenjem provodnosti i korozione stabilnosti dobijenih materijala sa EBONEX[®]-om, pokazano je da sintetizovani materijali imaju bolje karakteristike od EBONEX[®]-a.

U poglavlju 4.2. prikazani su rezultati sinteze fazno čistog spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ polazeći od stehiometrijske smeše TiO_2 i Li_2CO_3 , kao i rezultati ispitivanja mehanizma reakcije u čvrstom stanju između ova dva jedinjenja. U potpoglavlju 4.2.1. dati su i upoređeni rezultati ispitivanja strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika spinela pripremljenih polazeći od nano- i mikroanatas, gde je potvrđeno da se fazno čist proizvod dobija kada se kao reaktant koristi nanoanatas. Pokazano je da su čestice spinela dobijenog reakcijom u čvrstom stanju manje od 500 nm i da se mehanohemijskom aktivacijom reaktanata može dobiti fazno čist proizvod nakon žarenja na 800 °C u trajanju od samo 4 h (uobičajeno vreme žarenja jeste 12 h), čime se ostvaruje bitna ušteda. Na osnovu strukturne i DSC analize predložen je i mehanizam nastajanja spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, što je prikazano u poglavlju 4.2.2.

Poglavlje 4.3. sadrži najveći deo rezultata doktorske disertacije gde je proces hidrotermalne litijacije anatasu u potpunosti razjašnjen analizom oko 100 različitih uzoraka. Rešena je strukturna dilema oko metastabilnih faza koje nastaju hidrotermalnom litijacijom anatasu, predložen je mehanizam formiranja ovih jedinjenja, i analizirane su temperaturno zavisne fazne transformacije metastabilnih faza. Upoređivanjem proizvoda nakon hidrotermalne litijacije nano- i mikroanatasu u rastvorima LiOH različitih koncentracija u potpoglavlju 4.3.1. definisan je ovaj proces. Pošto su sintetizovana originalna jedinjenja sa veoma specifičnim sastavom i strukturom, izvršena je modifikacija postojećih strukturnih modela kubnih litijum-titanata kako bi se strukturno definisali proizvodi hidrotermalne litijacije anatasu (u daljem tekstu α -faze). Na osnovu rezultata XRD i TG analize, u potpoglavlju 4.3.2. predložen je mehanizam nastajanja α -faza, dok su na osnovu hemijske analize izračunate formule dobijenih faza. Predloženi mehanizam nastajanja α -faza proveren i potvrđen upoređivanjem teorijskih i eksperimentalnih sadržaja vode i OH^- -jona u α -fazama. U potpoglavlju 4.3.3. detaljno su opisane temperaturno zavisne fazne transformacije α -faza. Na osnovu rezultata tri metode (XRD, DSC i TEM/HRTEM) dokazano je postojanje fazne transformacije α -faza u spinelsku strukturu na veoma niskoj temperaturi od 250 °C. Taj rezultat ima veliku potencijalnu komercijalnu vrednost. Pored toga, definisane su zavisnosti faznih transformacija α -faza od sadržaja Li i od krajnje temperature na koju se uzorci zagrevaju ali i od brzine zagrevanja. Ove zavisnosti diskutovane su na osnovu XRD i DSC analize pri čemu je zaključeno da se preciznim termičkim tretmanom može u potpunosti kontrolisati i diktirati fazni sastav uzoraka. Ovo je posledica dinamičke ravnoteže u kojima se nalaze uzorci na različitim temperaturama, a usled pokretljivosti Li u strukturi materijala. Dobijeni rezultati veoma su aktuelni.

Poglavlje 4.4. sadrži rezultate hidrotermalne litijacije rutila, koji su u skladu sa predloženim mehanizmima za slučaj anatasu. Primećena je slabija reaktivnost rutila prema litijumu u odnosu na anatas, ali su mehanizam procesa litijacije, kao i faze koje nastaju identični kao kod anatasu, jer u hidrotermalnim uslovima rutil svakako prelazi u anatas.

Poglavlje 4.5. je poseban slučaj hidrotermalne litijacije, gde je na primeru TiO_x objašnjen osnovni strukturni princip interkalacije Li u strukturu ovog jedinjenja bez naprezanja kristalne rešetke. Pored prikazanih rezultata koji potvrđuju model, isti je upotrebljen za objašnjenje suštine fazne transformacije α -faze u spinelsku strukturu.

3. OCENA DISERTACIJE

Savremenost, originalnost i značaj

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije spada u veoma aktuelne oblasti naučno-istraživačkog rada. Činjenica da će se jedna nanostruktura, bazirana na TiO_2 , proistekla iz istraživanja tokom izrade disertacije naći na naslovnoj strani u 2012. godini jednog od najaktuelnijih časopisa iz oblasti nanotehnologije (Nano Today, IF > 13) dovoljno govori o originalnosti, značaju i savremenosti sprovedenih istraživanja. Iz disertacije su proistekli:

- dva nova postupka za sintezu veoma bitnih elektrokeramičkih materijala sličnih EBONEX[®]-u, uz veliku uštedu energije,

- nova tehnologija dobijanja elastičnih i neporoznih strujnih kolektora za upotrebu u vrlo agresivnim sredinama,
- postupak sinteze komercijalnog praha $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ uz znatnu uštedu energije,
- nanostrukture izvedene od TiO_2 sa morfologijom cveta, koje su dobijene prvi put,
- mehanizmi faznih transformacija, od kojih su neke uočene po prvi put.

Ova doktorska disertacija nesumnjivo znatno doprinosi poznavanju binarnih i ternarnih oksida titana, kako u oblasti fundamentalnih nauka, to jest hemije čvrstog stanja, tako i sa aspekta njihove primene u obnovljivim izvorima energije i zaštite okoline, to jest u oblasti inženjerstva materijala.

Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U literaturnom pregledu doktorske disertacije navedeno je 147 referenci, koje uglavnom predstavljaju najsavremenije radove iz vrhunskih međunarodnih časopisa i veoma aktuelne i savremene naučne knjige. Pored toga, zbog prirode istraživanja u spisku referenci se nalaze brojni patent, kao i zvanične prezentacije nekoliko kompanija.

Do sada su u literaturi razmatrane stehiometrija i defekti u kristalnoj rešetki TiO_x , kao i njihov uticaj na električne karakteristike ovog jedinjenja, međutim nisu izvedeni jasni zaključci, pogotovu kada je u pitanju veza između stehiometrije i fazne transformacije TiO_x iz kubnog u monoklinični sistem. Rezultati doktorske disertacije nesumnjivo daju veliki doprinos razumevanju pojava vezanih za TiO_x , jer je ukazano na faktore od kojih zavisi mehanizam provodnosti ovog jedinjenja. Iz disertacije je proistekao rad o novom postupku sinteze TiO_x , objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu, što predstavlja značajan naučni doprinos.

Manjelijeve faze su u žiži interesovanja nakon Hajfildovog (Highfield) patentiranja 1983. god. i od tada su, zbog svoje provodnosti, ispitivane uglavnom sa elektrohemijskog aspekta. Engleska kompanija Atraverda poseduje intelektualna prava na EBONEX[®], materijal koji predstavlja smešu Manjelijevih faza, pa su mnogi podaci o ovom materijalu nedostupni, a korišćena su mnoga saopštenja ove kompanije (knjige, patent, i izveštaji). Nove metode dobijanja elastičnih i neporoznih strujnih kolektora, koje su deo ove disertacije, predstavljaju veliki doprinos kada je u pitanju unapređenje tehnologija za skladištenje energije.

Do sada je litijacija TiO_2 , uglavnom anatasa, ispitivana različitim metodama, međutim razmatranja su ograničena na veoma male sadržaje litijuma ($\text{Li/Ti} = 0,5$) i elektrohemijske ili teorijske metode. U ovoj disertaciji su razjašnjeni fenomeni interkalacije visokih sadržaja Li u strukturu TiO_2 , što predstavlja bitan doprinos razumevanju ove oblasti. Hidrotermalna litijacija TiO_2 je veoma mlada oblast istraživanja i, usled postojanja brojnih defekata, u literaturi još uvek postoje dileme o strukturi jedinjenja koja se dobijaju ovim postupkom. Saznanja do kojih se došlo tokom izrade disertacije nesumnjivo će dosta doprineti razjašnjenju postojećih dilema.

Analiza primenjenih naučnih metoda i njihova adekvatnost za sprovedeno istraživanje

Za karakterizaciju i ispitivanje materijala koji su bili predmet istraživanja korišćene su najsavremenije metode. Morfologija dobijenih nanoprahova ispitana je elektronskom mikroskopijom (SEM), i „field emission“ skenirajućom elektronskom mikroskopijom (FESEM), dok su dodatni podaci o morfologiji i strukturi uzoraka dobijeni transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM). Rendgenska strukturna analiza (XRD) korišćena je za ispitivanje faznog sastava uzoraka. Struktura materijala dodatno je ispitivana na transmisijom mikroskopima (TEM/HRTEM), a dobijeni rezultati su upoređivani sa rezultatima XRD analize. Hemijski sastav uzoraka određivan je EDS analizom i emisijom spektroskopijom sa plazmom (ICP-OS), dok su rezultati ove dve tehnike upoređivani međusobno. Termička stabilnost i fazne transformacije uzoraka ispitane su TG/DTA/DSC analizom, a rezultati su upoređivani sa XRD analizom žarenih uzoraka. Provodnost uzoraka ispitana je metodom tri tačke, dok je koroziona stabilnost određena cikličnom voltametrijom.

Oцена primenljivosti i verifikacije ostvarenih rezultata

Na osnovu pregleda do sada objavljenih eksperimentalnih podataka i rezultata prikazanih u okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u razumevanju binarnih i ternarnih oksida titana, kako sa fundamentalnog aspekta, tako i sa aspekta njihove primene u obnovljivim izvorima energije i zaštite okoline, to jest iz ugla inženjerstva materijala. Zaključci i rezultati izneti u disertaciji veoma su bitni za dalji razvoj i nove mogućnosti primene materijala na bazi oksida titana. Pored već objavljenih radova, iz disertacije može proistići još nekoliko vrhunskih naučnih radova, kao i neka patentna rešenja.

Oцена sposobnosti kandidata za samostalan naučni rad

Naučni rad Ivane Veljković odlikuje izražena samostalnost koja podrazumeva prepoznavanje problema, planiranje, preduzimljivost, koordiniranje, odlučnost, analizu i interpretaciju rezultata. Osobine dobrog istraživača i komunikativnost koju kandidat poseduje omogućile su joj da uspostavi veze i saradnju sa kolegama širom sveta, što će nesumnjivo biti veoma korisno za budući naučno-istraživački rad. Na osnovu dosadašnjeg zalaganja i postignutih rezultata Komisija je mišljenja da Ivana Veljković poseduje sve osobine potrebne za samostalan naučno-istraživački rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u razumevanju binarnih i ternarnih oksida titana, kako u oblasti fundamentalnih nauka, to jest hemije čvrstog stanja, tako i sa aspekta njihove primene u obnovljivim izvorima energije i zaštite okoline, to jest u oblasti inženjerstva materijala. Doktorska disertacija doprinosi razumevanju:

- oksida titana kao materijala sa veoma širokom primenom,
- funkcionalne zavisnosti između sinteze, svojstava, strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika oksida titana,
- fundamentalnih principa mehanohemijske i hidrotermalne sinteze,
- mehanizama reakcija u čvrstom stanju, kao i mehanizama heterogenih hidrotermalnih reakcija čvrsto-tečno,
- procesa hidrotermalne litijacije,
- mehanizama formiranja metastabilnih faza i faktora od kojih zavisi njihova stabilnost,
- faznih transformacija binarnih oksida titana.

Pored toga, tokom izrade disertacije razvijeni su novi postupci sinteze već postojećih materijala, kao i sinteze novih materijala:

- novi postupci sinteze prahova TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$,
- novi postupci dobijanja neporoznih i elastičnih strujnih kolektora od prahova TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$,
- sinteza novih nanostrukturnih materijala formule $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza (α -faza).

U disertaciji je po prvi put napravljen pregled širokog spektra materijala baziranih na oksidima titana zajedno sa njihovom realnom i potencijalnom primenom. Osim toga, po prvi put je analiziran i predložen mehanizam reakcije TiO_2 sa Li^+ -jonima iz vodenog rastvora LiOH , pri hidrotermalnim uslovima. Razvijeni su novi strukturni modeli. Uočene su i definisane nove fazne transformacije. U tom smislu, ova doktorska disertacija predstavlja originalno delo sa značajnim naučnim doprinosom.

Kritička analiza rezultata istraživanja

Definisanjem ciljeva istraživanja utvrđena je metodologija istraživanja primenjena tokom izrade doktorske disertacije. Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja koja razmatra sintezu, karakterizaciju i primenu oksida titana, kao i rezultata istraživanja dobijenih primenom odabrane metodologije u okviru ove disertacije, može se primetiti da dobijeni rezultati ne pokazuju bitnija odstupanja od očekivanih rezultata i da značajno dopunjuju postojeće rezultate. Takođe, primenom različitih metoda potvrđeno je da se dobijeni rezultati međusobno dopunjuju, što je i dokumentovano kroz diskusiju rezultata u okviru disertacije.

Očekivana primena rezultata u praksi

Rezultati istraživanja odnose se pre svega na razvoj novih i unapređenje postojećih metoda sinteze binarnih i ternarnih oksida titana sa ciljem sniženja cene i poboljšanja karakteristika bitnih za primenu, kao i na sintezu ili pripremu novih kompozitnih materijala. Niži troškovi postignuti su sniženjem temperature i vremena termičkog tretmana neophodnog za sintezu oksida titana definisanih svojstava, dok su novi kompoziti pripremani korišćenjem originalnih aditiva. Imajući u vidu da su proizvodi okarakterisani čitavim nizom savremenih tehnika, uspostavljene su takve relacije koje su omogućile da se načinom sinteze kontrolišu strukturna i morfološka svojstva navedenih materijala. Dobijeni rezultati svakako pospešuju primenljivost binarnih i ternarnih oksida titana u različitim oblastima, a posebno na polju obnovljivih izvora energije. Iz disertacije

proističe čitav niz novih materijala, kao i novi postupci sinteze, tako da se očekuje značajna primena u praksi, posebno za unapređenje postojećih tehnologija za skladištenje energije.

Spisak objavljenih radova i saopštenja na konferencijama

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M₂₁)

1. **Ivana Veljković**, Dejan Poleti, Miodrag Zdujić, Ljiljana Karanović, Čedomir Jovalekić, Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide, *Materials Letters*, 62, 2769–2771, 2008, ISSN 0167-577X, (IF = 1,930).
2. Miodrag Zdujić, Čedomir Jovalekić, Dejan Poleti, **Ivana Veljković**, Ljiljana Karanović, Mechanochemically induced amorphous/crystalline phase transition in the Bi₄Ti₃O₁₂ compound, *Materials Letters*, 63, 2542–2545, 2009, ISSN 0167-577X, (IF = 2,058).

Radovi u međunarodnim časopisima (M₂₃)

1. **Ivana Veljković**, Dejan Poleti, Miodrag Zdujić, Ljiljana Karanović, Mehanohemija oksida titana, *Hemijska Industrija*, 63, 247–251, 2009, ISSN 0367-598X, (IF = 0,117).
2. **I. Veljković**, D. Poleti, Lj. Karanović, M. Zdujić, G. Branković, Solid State Synthesis of Extra Phase Pure Li₄Ti₅O₁₂ Spinel“, *Science of Sintering*, 43, 2011, ISSN 0350-820X, (u štampi, videti prilog).

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M₃₄)

1. Miodrag Zdujić, Čedomir Jovalekić, Dejan Poleti, **Ivana Veljković**, Ljiljana Karanović, Influence of Milling Parameters on the Amorphous/Crystalline Phase Ratio in the Bi₄Ti₃O₁₂ Compound, VI International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, INCOME 2008, Jamshedpur, 1 – 4. December, 2008. (Abstracts, p. 92)
2. **Veljković I.**, Poleti D., Zdujić M., Karanović L., Titanium Oxides, 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, ECERS, Krakow, 21 – 25 June, 2009. (Programme and Book of Abstracts, S-O-13, p. 238)
3. **Ivana Z. Veljković**, Dejan D. Poleti, Ljiljana Č. Karanović, Jelena R. Rogan, Self-assembled Flower-like Lithium Titanium Oxide, International Workshop, Processing of Nanostructured Ceramics, Polymers and Composites, Belgrade, 29 – 30 November 2010. (Book of Abstracts, p. 46)

Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u izvodu (M₆₄)

1. **Ivana Živanović**, Dejan Poleti, Ljiljana Karanović, Miodrag Zdujić, Čedomir Jovalekić, Mechanochemical Synthesis of TiO_x, with x<2, XIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Novi Sad, 1 – 3. jun 2006. (Abstracts, p. 53)
2. **Ivana Živanović**, Dejan Poleti, Ljiljana Karanović, Miodrag Zdujić, Čedomir Jovalekić, Structural Characterization of Mechanochemically Prepared TiO, XIV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Vršac, 28 – 30. jun 2007. (Abstracts, p. 45)
3. **Ivana Veljković**, Dejan Poleti, Miodrag Zdujić, Mehanohemija oksida titana, Sedma konferencija mladih istraživača, 7KMI, Beograd, 22 – 24. decembar 2008. (Program i zbornik apstrakata, str. 28)
4. **Ivana Veljković**, Dejan Poleti, Miodrag Zdujić i Ljiljana Karanović, Nestehiometrijski oksidi titana, XLVII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 21. mart 2009. (Izvodi radova, str. 144)
5. **I. Veljković**, D. Poleti, Lj. Karanović, M. Simić, M. Zdujić, Č. Jovalekić, Titanium Oxide Materials for Greener Environment, XVII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Ivanjica, 1 – 3. jun 2010. (Abstracts, str. 32–33)
6. **Ivana Veljković**, Dejan Poleti, Miloš Simić, Miodrag Zdujić, Ebonex® Based Plastic-Bonded Material For Bipolar Plate In Pb-Acid Battery, First Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade; 2011. (Abstracts, p. 67)
7. **I. Veljković**, D. Poleti, Lj. Karanović, J. Rogan, Structural Transformations of Hydrothermally Synthesized α -Li_{2-x}TiO_{3-0.5x}·(H₂O)_y, XVIII Conference of The Serbian Crystallographic Society, Andrijevica, Fruška gora, 2 – 4 June 2011. (Abstracts, p. 34–35)

5. ZAKLJUČAK

Kratak osvrt na disertaciju u celini

Na osnovu svega iznetog, Komisija smatra da doktorska disertacija Ivane Veljković, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „KONTROLA STRUKTURNIH I MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA BINARNIH I TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA PRIMENU U OBNOVLJIVIM IZVORIMA ENERGIJE“, predstavlja originalno naučno delo u oblasti inženjerstva materijala, što je potvrđeno objavljivanjem radova u vrhunskim međunarodnim časopisima i časopisima međunarodnog značaja, kao i saopštenjima na međunarodnim i nacionalnim konferencijama.

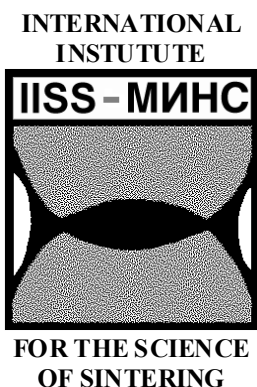
Predlog Komisije Nastavno-naučnom veću

Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću TMF-a da prihvati ovaj Izveštaj i da ga, zajedno sa podnetom disertacijom Ivane Veljković, da na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku, kao i da, nakon završetka procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 22. januar 2011.

ČLANOVI KOMISIJE

1. Dr Dejan Poleti, redovni profesor TMF-a
2. Dr Rada Petrović, vanredni profesor TMF-a
3. Dr Miodrag Zdujić, naučni savetnik ITN SANU
4. Dr Jelena Rogan, docent TMF-a



IISS
c/o ITN SANU
Knez-Mihailova 35/IV
11000 Belgrade
Yugoslavia
Tel: +38111637239
Fax: +38111637239

International Journal
**Science of
SINTERING**

Ivana Veljkovic

Dear author,

We are pleased to inform you that your article "Solid State Synthesis of Extra Phase-Pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel." will be published in Sci. of Sintering, Vol. 43, No. 3, in 2011 year.

Sincerely,

Editor in chief

Academician Prof M.M.Risić

