

020-3/106

30.10.2012

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

Број досијеа:

23/07D

ОБРАЗАЦ 6

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Иван Стијеповић

I. ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
1. Датум и орган који је именовао комисију 19.10.2012. Наставно-научно веће Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду
2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: 1. Др Љубица М. Николић , ванредни професор, председник научна област: неорганске технологије и материјали, 09.10.2008. Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Нови Сад 2. Др Владимир В. Срдић , редовни професор, ментор научна област: неорганске технологије и материјали, 19.10.2006. Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Нови Сад 3. Др Горан Стојановић , ванредни професор, члан научна област: електроника, 21.10.2010. године Факултет техничких наука Универзитета у Новом Саду, Нови Сад
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
1. Име, име једног родитеља, презиме: Иван, Љубо, Стијеповић
2. Датум рођења, општина, држава: 05.02.1983., Нови Сад, Србија
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив: Технолошки факултет, смер: неорганске технологије и материјали, стручни назив: дипломирани инжењер технологије
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија: Уписао докторске студије 2007. године на студијском програму: Хемијско-технолошке науке, област: Инжењерство материјала, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду
5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: 6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: „Добијање лантан-галата за примену у горивним ћелијама“
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Навести крагак садржај са назнаком броја страна поглавља, слика, шема, графикона и сл. Докторска дисертација садржи 80 страна, 58 слика, 7 табела, 86 литературних навода и 7 поглавља: 1. Увод дефинише и даје опис основних проблема којима се бави докторска дисертација. 2. Теоријски део се бави основним принципима на којима се заснива технологија горивних ћелија, њиховим особинама и могућностима примене. У већем обиму је акценат стављен на подгрупу горивних ћелија са чврстим керамичким електролитом. На крају је дат и преглед литературе у вези са перовскитним лантан-галатом у смислу његове примене у горивним ћелијама са чврстим електролитом које би радиле на

средњим температурама (500-600 °C), што је и била основна тема истраживања у оквиру докторске дисертације.

3. **Експериментални део** се бави објашњавањем две коришћене методе синтезе, као и метода коришћених за карактеризацију синтетисаних материјала на бази лантан-галата, те приказивањем услова под којима су рађена мерења.

4. **Резултати** су подељени у две веће целине. У првом делу су приказани резултати добијени карактеризацијом синтетисаних прахова и синтероване керамике на бази лантан-галата за обе методе синтезе. На крају овог првог дела, дата је и кратка дискусија у погледу применљивости цитратне сол-гел синтезе и синтезе у гасној фази за добијање керамике са својствима јонски проводног електролита. У другом делу поглавља, приказани су резултати процесирања чврстих раствора лантан-галата, као и резултати њихове функционалне карактеризације методом импедансне спектроскопије.

5. **Дискусија** се базира на подробнијем објашњењу електричних особина чврстих раствора лантан-галата, а бави се и утицајем врсте додатих јона на јонску проводљивост лантан-галатне керамике и могућношћу примене добијених материјала у горивним ћелијама са јонски проводним електролитом.

6. **Закључци** представљају укратко набројана најважнија научна сазнања проистекла из истраживања везаних за ову докторску дисертацију.

7. **Литература** даје списак коришћених литературних навода.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод сажето представља главне проблеме недостатка чисте енергије и одсуства одрживог развоја за чије решавање се предлаже технологија горивних ћелија. Укратко је приказано како се ова два актуелна проблема у свету могу симултано решити применом горивних ћелија, а дате су и неке најважније карактеристике које издвајају ове уређаје од осталих генератора енергије.

Теоријски део даје ближи увид у историјат и принцип рада горивних ћелија, а дата је и њихова подела у погледу врсте коришћеног електролита. Приказан је и кратак преглед тренутног стања у истраживању горивних ћелија у свету, као и будући планови развојених земаља за улагање у ову технологију. Детаљно је описан начин рада једне горивне ћелије и методе које се користе за њихово повезивање у мултићелијске модуле. Даље су подробније обрађене горивне ћелије са чврстим електролитом, њихове предности, мане и примена. Посебан део је посвећен лантан-галату и његовим особинама и примени у нискотемпературним горивним ћелијама. Укратко је дат и преглед система који користе керамику на бази лантан-галата, а чије перформансе омогућавају примену ових уређаја у домаћинствима. На крају је детаљно и концизно представљено стање у истраживању лантан-галата, као и проблеми и препреке који ограничавају даљи развој ових керамичких система. Последњи део се бави и релативно новом методом синтезе - хемијском синтезом из гасне фазе, која још није довољно добро истражена, а чијом би се употребом значајно могао побољшати квалитет добијене лантан-галатне керамике.

Експериментални део описује и објашњава применене цитратну сол-гел методу и хемијску синтезу у гасној фази. Детаљно су дати сви параметри коришћени током синтезе, као и услови калцинација, обликовања и крајњег синтеровања добијених прахова. Експериментални део даје и приказ основних метода коришћених за карактеризацију материјала на бази лантан-галата, као што су рентгенска дифракција (XRD), *Fourier*-трансформисана инфрацрвена спектроскопија (FT-IR), термичка анализа (DSC/TG и DTA/TG), скенинг електронска микроскопија (SEM), трансмисиона електронска микроскопија (TEM) са енергетски дисперзионом спектроскопијом (EDS), ниско температурна адсорпција азота (BET). Мерење електричних особина вршено је помоћу методе импедансне спектроскопије (IS).

Резултати обухватају две целине које произилазе из рада на овој докторској дисертацији. Први део се углавном бави структурном карактеризацијом синтетисаних прахова, као и калцинисаних и синтерованих узорака. Упоредјена су два начина синтезе лантан-галата и дискутоване су њихове сличности, као и предности и мане сваке од коришћених метода. Утврђено је да је за добијање керамике за употребу у горивним ћелијама неопходно користити цитратну сол-гел методу, иако су прахови добијени у гасној фази својим карактеристикама у предности у погледу синтерабилности. Друга целина обухвата резултате како структурне, тако и функционалне карактеризације синтетисаних и синтерованих чврстих раствора лантан-галата са stronцијумом и магнезијумом, односно кобалтом и никлом.

Дискусија наглашава функционална својства добијене керамике на бази лантан-галата, са акцентом на њихову примену у нискотемпературним горивним ћелијама. Такође, детаљно је описан утицај врсте додатих јона на механизам проводљивости синтероване керамике и упоређени су добијени резултати са литературом у овој области.

На основу увида у урађену докторску дисертацију, као и у приложени литературни преглед о владајућим

- Коришћене методе синтезе у течној и гасној фази омогућавају добијање прахова лантан-галата чија је величина честица након синтезе на нанометарској скали. Калцинацијом синтетисаних нанопрахова добијају се кристални прахови различитог фазног састава. Прахови лантан-галата добијени цитратном сол-гел методом након калцинације састоје се углавном од перовскитног LaGaO_3 , док они синтетисани у гасној фази ни након калцинације не показују присуство ове фазе.
- SEM испитивања и резултати нискотемпературне адсорпције азота су показали да су прахови добијени у течној фази након термичког третмана веома агломерисани уз присуство тврдих агломерата. С друге стране, калцинисани прахови настали синтезом у гасној фази и након термичког третмана су неагломерисани, са великим уделом микропора и средњом величином пора испод 10 нм. Својим супериорним карактеристикама, прахови синтетисани у гасној фази омогућавају краће трајање синтеровања и снижавањем максималне температуре синтеровања за ≈ 150 °C у односу на прахове добијене у течној фази, при чему се и даље добија густа керамика која је по фазном саставу чист перовскитни LaGaO_3 .
- Није могуће директно добити кристални, перовскитни лантан-галат хемијском синтезом у гасној фази услед термодинамичких ограничења. Утврђено је да је у реакционој систему фаворизирана реакција добијања моноклиничног $\text{La}_2\text{Ga}_2\text{O}_6$, при чему кинетика реакционог система додатно дозвољава формирање само енергетски повољније некрсталне фазе лантан-галата. Додавање галијума у вишку у реакциони систем не утиче значајније на промену кинетике настанка кристалних фаза, али повећава удео настале некрсталне фазе у коју се уграђује тако додатни вишак Ga_2O_3 .
- Повећање температуре у реактору повећава кристаличност праха, али смањује његов принос, док истовремено не мења врсту насталих фаза. Снижењем температуре синтезе на 800 °C добија се некрсталан прах са односом Ga:La приближно 1:1. Закључено је да додатно време и енергија у току калцинације и синтеровања омогућавају добру дифузију јона галијума и лантана, а тиме и настанак жељене орторомбичне фазе лантан-галата.
- Утврђено је да је оптимална температура калцинације *CTS* нанопрахова 700 °C, а након обликовања и синтеровања могуће је добити густу керамику чија се микроструктура одликује затвореном порозношћу већ на 1300 °C.
- Закључено је да хемијска синтеза у гасној фази не пружа могућност за добијање чврстих раствора лантан-галата који би имали примену у горивним ћелијама, како због ограничења реакционог система, тако и услед недостатка адекватних прекурсора који би се користили у синтези.

У складу са постављеним циљем докторске дисертације, који је налагао добијање лантан-галатне керамике са карактеристикама јонски проводног електролита, цитратном сол-гел методом је синтетисана серија чврстих раствора лантан-галата са стронцијумом и магнезијумом (LSGM) и кобалтом или никлом (LSGMC и LSGMN). На основу структурних анализа добијених прахова, као и функционалне карактеризације синтероване керамике, донети су следећи закључци:

- Додатак стронцијума и магнезијума и њихов улазак у структуру лантан-галата утицали су на појаву нових секундарних кристалних фаза у калцинисаним праховима и побољшање њихове синтерабилности. За добијање густе керамике било је неопходно синтеровање узорке на 1450 °C. При овим условима добијена је керамика чија је густина већа од 95 % теоријске вредности и то након само 2 сата синтеровања, при чему је стабилисана кубна перовскитна структура.
- На основу електричних мерења, закључено је да су чврсти раствори лантан-галата са стронцијумом и магнезијумом добијени цитратном сол-гел синтезом чисти јонски проводници и да се као такви могу користити као електролити за горивне ћелије. Такође, утврђено је да у целој серији добијених узорака највећу проводљивост има узорак хемијског састава $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, а који је имао проводљивост од $0,0105 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ на 600 °C. На основу израчунатих енергија активације може се закључити да је овај састав оптималан када је у питању коришћена метода синтезе, јер даљи додатак стронцијума не доприноси и повећању проводљивости на датој температури.
- Додатак малих количина кобалта и никла не утиче значајније на карактеристике калцинисаних прахова, али мења структуру и фазни састав синтероване керамике. Такође, примећено је да додатак прелазних метала неповољно утиче на микроструктуру синтероване керамике, јер већ и мале количине никла и кобалта значајно смањују њену густину.

ставовима и научним достигнућима vezanim za problematiku докторске дисертације, Комисија сматра да је кандидат стручно и свеобухватно одговорно захтевима које један овакав рад носи, те на врло темељан и јасан начин обрадио проблеме којима се бави предложена докторска дисертација. Комисија сматра да су циљеви истраживања у оквиру предложене докторске дисертације који произилазе из предложеног наслова рада и приказаног предмета истраживања, задовољени, те као такви указују на научну оправданост урађених испитивања.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Таксативно навести називе радова, где и када су објављени. Прво навести најмање један рад објављен или прихваћен за објављивање у часопису са ISI листе односно са листе министарства надлежног за науку када су у питању друштвено-хуманистичке науке или радове који могу заменити овај услов до 01. јануара 2012. године. У случају радова прихваћених за објављивање, таксативно навести називе радова, где и када ће бити објављени и приложити потврду о томе.

M21 – рад у врхунском међународном часопису:

1. **I. Stijepović**, A.J. Darbandi, V.V. Srdić, "Conductivity of Co and Ni doped lanthanum-gallate synthesized by citrate sol-gel method", *Ceramics International*, Article in Press (2012)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.096>

M23 – рад у међународном часопису:

1. **I. Stijepović**, A.J. Darbandi, V.V. Srdić, "Conductivity of doped LaGaO₃ prepared by citrate sol-gel method", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **12** [5] (2010) 1098-1104.

M34 – саопштење са међународног скупа штампано у изводу:

1. **I. Stijepovic**, C. Andronescu, N. Pavlovic, V. Fruit, M. Zaharescu, J. Banys, V. V. Srdic: „Structural and functional characterization of LaGaO₃”, The Seventh Students' Meeting, SM-2007, Processing and Application of Ceramics, Novi Sad, Serbia: 6-8 December, 2007, str. 25- ISBN 978-86-80995-62-5.
2. **I. Stijepovic**, N. Pavlovic, Vladimir V. Srdic, A. Darbandi, H. Hahn: „Conductivity of doped LaGaO₃ prepared by citrate sol-gel method”, Electroceramics XI, Manchester, UK: August 31 - September 4 2008.
3. **I. Stijepović**, N. Pavlović, C. Andronescu, V. Fruth, V.V. Srdić: "LaGaO₃ based material prepared via citrate sol-gel method as a promising electrolyte for IT-SOFC", 2nd Training School and 6th Workshop – Advanced Functional Characterization of Nanostructured Materials, Madrid, Spain: February 23-25, 2009.
4. **I. Stijepović**, R. Đenadić, V.V. Srdić, M. Winterer, "Lanthanum-gallate nanopowder prepared by chemical vapour synthesis", The First FP7 Workshop – Nanostructured ceramics and nanocomposites – Challenges and perspectives, Novi Sad, Serbia, December 03-06, 2009.
5. **I. Stijepović**, M. Kolar, A.J. Darbandi, V.V. Srdić, "Electrical characterization of Co and Ni doped LSGM ceramics", The Second Workshop – Structural and Functional Characterization of Complex Materials, Chalkidiki, Greece, June 3-5, 2010.
6. **I. Stijepovic**, M. Kolar, A.J. Darbandi, V.V. Srdic, "Cobalt doped LSGM ceramics prepared by citrate sol-gel process for IT-SOFC application", 1st International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Germany, July 4-8, 2010.

Квалитет објављених радова, познавање савремених достигнућа у области технологије нових материјала, самосталност у раду и искуство у примени савремених инструменталних метода током научно истраживачког рада, доказују научне и стручне квалитете кандидата Ивана Стијеповића, на основу којих Комисија сматра да је кандидат у потпуности задовољно критеријуме неопходне за одбрану предложене докторске дисертације.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

У овој докторској дисертацији су процесирани материјали на бази лантан-галата у циљу добијања керамике оптималне структуре и фазног састава за употребу у нискотемпературним горивним ћелијама. Прахови лантан-галата су синтетисани цитратном сол-гел методом и хемијском синтезом у гасној фази. На основу урађене структурне карактеризације овако добијених прахова, као и калцинисаних прахова и синтерованих узорака, донети су следећи закључци:

- На основу XRD резултата закључено је да никл мења стабилност појединих кристалних структура лантан-галатне керамике које због тога постају метастабилне и коезистирају након синтеровања. У складу са овим су и резултати импедансне спектроскопије који показују појаву додатног полукруга на спектру у области средњих фреквенција, односно границе зрна. У том правцу, дато је и одговарајуће еквивалентно коло које је неопходно користити приликом анализе импедансних спектра узорака са никлом.
- Заменом једног дела магнезијума никлом, енергија активације за провођење се смањује, а проводљивост добијене керамике се повећава. Закључено је да се утицај никла огледа пре свега у смањењу броја кластера ваканси са магнезијумом и њиховом слабљењу, што има за последицу позитивне ефекте на E_a и јонску проводљивост.
- Мерсењем проводљивости утврђено је да се додатком кобалта углавном повећава електронска проводљивост, односно концентрација слободних електрона и шупљина, што има веома негативне последице на јонску проводљивост керамике. Удео кобалта од 5 ат.% је максимална количина овог прелазног метала која се може додати LSGM керамици, а да она задржи сва потребна својства за употребу у *IT-SOFC*. Свако даље повећање удела би водило појави електронске проводљивости и на вишим температурама и практично би било онемогућено коришћење таквих материјала као јонски проводних електролита.
- Структурна и функционална карактеризација материјала на бази лантан-галата, који су испитивани у овој докторској дисертацији, показале су да је цитратна сол-гел синтеза јефтина и једноставна метода којом се могу добити јонски проводни електролити за употребу у нискотемпературним горивним ћелијама. Контрола стехиометрије коју омогућава ова метода дозвољава добијање супериорне лантан-галатне керамике чије се особине могу додатно побољшати додатком малих количина прелазних метала, пре свега никла.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Резултати су приказани јасно и прегледно у виду графичких зависности и табеларних података. Тумачење резултата је студиозно и детаљно уз поређење са објављеним сазнањима за материјале истог и сличног хемијског састава. Донесени су и нови закључци базирани на резултатима добијеним употребом различитих метода.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме?
Докторска дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
2. Да ли дисертација садржи све битне елементе?
Дисертација садржи све елементе које један овакав рад треба да садржи.
3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци?

Оригиналан допринос науци ове докторске дисертације огледа се у корелацији и тумачењу резултата истраживања из домена синтезе, карактеризације и примене материјала на бази лантан-галата. Посебно треба нагласити да је по први пут коришћена и испитивана метода хемијске синтезе у гасној фази за добијање нанопрахова лантан-галата. Прахови добијени у гасној фази својим супериорним својствима омогућавају олакшано процесирање и синтеровање керамичких материјала на бази лантан-галата, што је веома значајно у погледу њихове могуће примене у горивним ћелијама. У том смислу, врло студиозно су објашњени реакциони механизми и кинетика у проточном гасном реактору, а у складу са тим, дати су и оптимални параметри за добијање лантан-галатних нанопрахова и керамике. С друге стране, коришћењем цитратне сол-гел синтезе добијени су и чврсти раствори лантан-галата са стронцијумом и магнезијумом, као и материјали модификовани додавањем никла и кобалта. Указано је на утицај врсте додатних катјона на микроструктуру и фазни састав синтероване керамике, као и на проводљивост оваквих материјала. Детаљно су описани могући механизми провођења кроз зрно и границу зрна за узорке различитог састава, из чега су изведени закључци о утицају врсте катјона на јонску проводљивост, а установљена је и веза електричних особина и фазног састава синтерованих узорака. На основу резултата структурне карактеризације синтетисаних и калцинисаних прахова, као и функционалне карактеризације синтерованих узорака, показано је да се цитратна сол-гел метода може користити за добијање чврстих раствора лантан-галата који имају особине јонски проводног електролита, а што има веома

велики практични значај у технологији производње нискотемпературних горивних ћелија.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања?
Недостаци ове дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, Комисија са задовољством констатује да је докторска дисертација кандидата Ивана Стијеповића у потпуности остварила постављене циљеве истраживања у области добијања материјала на бази лантан-галата жељене структуре и унапређених особина за употребу у горивним ћелијама. Аналитички приступ проблему, изузетно познавање како теоријских поставки тако и експерименталних техника, примена инструменталних метода и детаљан увид у друга сазнања објављена у литератури само су неке карактеристике овог изузетног рада. Резултати истраживања дају значајан допринос научним сазнањима о вези између синтезе, састава, структуре и особина материјала на бази лантан-галата. Посебан допринос ове дисертације је свакако разматрање нових метода за синтезу нанопрахова лантан-галата, као што је хемијска синтеза у гасној фази, као и повезивање многих теоријских аспеката оваквог једног система које је за циљ имало дубље разумевање термодинамичких и кинетичких законитости које управљају реакцијама у гасној фази. Са практичног становишта, добијени резултати представљају изванредну платформу за даља усавршавања и унапређења техника синтезе лантан-галата у гасној, а нарочито у течnoj фази. Ово је посебно значајно у погледу примене нових сазнања, насталих као резултат ове докторске дисертације, у технологији израде горивних ћелија са керамичким електролитом које би радиле на ниским и средњим температурама. Треба нагласити да ова дисертација значајно побољшава разумевање јонске проводљивости лантан-галата и утицаја додатих катјона на механизам и врсту проводљивости, што доприноси даљем развоју и бољем дизајну нових материјала на бази лантан-галата за примену у горивним ћелијама.

Комисија за оцену докторске дисертације кандидата Ивана Стијеповића са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду да прихвати позитиван Извештај и омогући кандидату одбрану докторске дисертације под насловом:

ДОБИЈАЊЕ ЛАНТАН-ГАЛАТА ЗА ПРИМЕНУ У ГОРИВНИМ ЋЕЛИЈАМА

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

—
р
ид

—
ор
ад

—
ор
ад