

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

На Х редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 15.10.2020. године именовани смо за чланове **Комисије за оцену и одбрану** урађене докторске дисертације **мастер физикохемичара Марјетке Савић Бисерчић** под насловом „Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-органичних мрежних структура на бази Zn(II) оксидикарбоксилата“. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са III редовне седнице од 07.12.2016. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 22.12.2016. године донело одлуку о давању сагласности на предложену тему докторске дисертације. На основу прегледа и анализе докторске дисертације, подносимо Наставном-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марјетке Савић Бисерчић написана је на 131 стране куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), странице са резимеом и подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), списак скраћеница (2 стране), садржај (3 стране) и текст докторске дисертације који је подељен на поглавља **Увод** (34 стране), **Циљ рада** (2 стране), **Експериментални део** (14 страна), **Резултати и дискусија** (51 стране), **Закључак** (3 стране) и **Литература** (161 навод, 11 страна). Кандидат је уз текст дисертације приложио Биографију (1 страна) и изјаве прописане од стране Универзитета (4 стране). Дисертација садржи укупно 55 слика и 17 табела, од којих 32 слике и 17 табела приказују резултате истраживања кандидата.

У делу **Увод**, у првом делу описани су синтеза, структура, својства и примене метало-органичних мрежних структура (MOF), а посебно MOF који садрже јоне цинка, односно MOF-5 који је један од материјала којим се бави теза. У другом делу Увода описани су синтеза (посебно синтеза оксидативном полимеризацијом), структура, својства и примене проводног полимера полианилина (PANI). У трећем делу дат је преглед литературе о синтези, својствима и применама композита MOF са PANI и другим проводним полимерима.

У делу **Циљ рада** дефинисан је главни циљ ове докторске дисертације, а то је да се по први пут синтетишу композити MOF-5 и проводног полимера PANI. Поцебан циљ је био синтетисати PANI/MOF-5 композит(е) који ће задржати предности обе компоненте - велику специфичну површину (која потиче од MOF-5) и добру електричну проводљивост (која потиче од PANI), што треба да води побољшању перформанси материјала у разним применама у односу на чисте компоненте (MOF-5 не поседује електричну проводљивост, а PANI има малу специфичну површину). Такође циљ је био да се синтезе композита PANI/MOF-5 дизајнирају тако да се избегне присуство воде која негативно утиче на структуру MOF-5. Синтезама композита претходи синтеза потпуно чистог кристалног MOF-5 као и синтезе PANI у његовим различитим формама. С обзиром да у литератури

није било такве студије, као и да је познат негативан утицај вишка воде на структуру MOF-5, посебан циљ тезе је био да се проучи утицај воде на синтезу MOF-5 и пронађе оптимална количина воде потребна за синтезу потпуно чистог кристалног MOF-5. Такође, циљ је био да се уради детаљна карактеризација свих синтетисаних материјала физичкохемијским техникама.

У поглављу **Експериментални део** детаљно су описане коришћене хемикалије, све експерименталне процедуре синтеза (чистог MOF-5, чистих PANI синтетисаних из воде без додатка киселине као и из раствора HCl, и три серије PANI/MOF-5 композита), као и коришћени уређаји и методе физичкохемијске карактеризације синтетисаних материјала.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је у пет делова у којима су детаљно приказани и дискутовани резултати добијени у овој дисертацији. У првом делу приказани су резултати одређивања приноса и детаљне физичкохемијске карактеризације узорака MOF-5 синтетисаних у присуству различитих количина воде, која је урађена методама XRD, SEM, FTIR и Раманске спектроскопије, TGA и сорпције азота. У другом делу приказани су резултати FTIR спектроскопске анализе узорака PANI синтетисаних различитим процедурама. У трећем, четвртном и петом делу приказани су резултати свеобухватне физичкохемијске карактеризације техникама AAS, XRD, SEM, FTIR и Раман спектроскопије, сорпцијом азота и мерењем електричне проводљивости, за узорке из три серије композита PANI/MOF-5 синтетисаних различитим процедурама.

У делу **Закључак** сумирани су сви закључци изведени на основу резултата приказаних у докторској дисертацији.

У поглављу **Литература** наведене су цитиране референце по редоследу њиховог појављивања у тексту.

Б. Опис резултата дисертације

Резултати дисертације могу се поделити у две групе. Прву групу чине резултати који се односе на развој ефикасне синтезе метало-органске мрежне структуре на бази цинк (II)-оксидикарбоксилата, MOF-5, кроз проучавање утицаја воде и проналажење оптималне количине воде за синтезу потпуно чисте, кристалне фазе, MOF-5, полазећи од анхидроаог цинк ацетата и 1,4-бензендикарбонске киселине (терефталне киселине) као прекурсора, за молске односе $H_2O/Zn^{2+} \leq 2$, уз детаљну физичкохемијску карактеризацију синтетисаних материјала. Друга група резултата односи се на синтезу различитим процедурама нових композита чистог MOF-5 и електропроводног полимера PANI у његовим различитим формама, и детаљну физичкохемијску карактеризацију већим бројем техника.

Најважнији резултати из прве групе су следећи. Ради проналажења оптималне количине воде за добијање чисте фазе MOF-5 вршене су синтезе у којима су различите количине воде додаване у раствор анхидрованог цинк ацетата у DMF тако да је молски однос H_2O/Zn^{2+} у реакционој смеси износио 0,25, 0,5 и 1,0, док је коришћењем комерцијалног цинк ацетата дихидрата молски однос у реакционом систему био $H_2O/Zn^{2+} = 2$. Ради поређења, вршена је и реакција 1,4-бензендикарбонске киселине са анхидрованим цинк ацетатом без присуства воде. Најважнији закључак добијен из XRPD резултата је да је за синтезу MOF-5 неопходна одређена количина воде у реакционом систему и да је оптимална количина воде 0.25 – 0.50 мола воде по молу соли цинка за добијање чисте кристалне фазе MOF-5. Уочено је да постоји правилност померања Bragg-овог угла са смањивањем количине воде у реакционом систему. С обзиром на познату чињеницу да за кубичне кристале параметар јединичне ћелије опада са порастом Bragg-овог угла, закључено је да је пораст количине воде током синтезе праћен порастом параметра решетке MOF-5. Узорци синтетисани са већом количином воде, $H_2O/Zn^{2+} = 1$ и 2, садрже кубичну структуру MOF-5 као доминантну фазу, али су нове рефлексије у дифрактограмима указале на извесну нестабилност овог материјала у воденој средини која је довела до појаве друге, мањинске фазе (сачињене од дисторзијом измењене, делимично хидролизоване мрежне структуре MOF-5 и цинк терефталат дихидрата, према претходним

результатима других аутора). Дифрактограм материјала синтетисаног по истој процедури али без присуства воде је био знатно другачији од осталих, са доминантним присуством друге фазе која није MOF-5 (највероватније цинк 1,4-бензендикарбоксилат и/или цинк хидроген 1,4-бензендикарбоксилат), поред минорног присуства MOF-5. Резултати SEM мерења су потврдили постојање преобладајуће кубичне морфологије са регуларно обликованим кубичним субмикро- и микро-честицама оштрих ивица, типичне за MOF-5, код узорка синтетисаних са $H_2O/Zn^{2+} = 0,25$ и $0,5$, док су код осталих узорка, синтетисаних са већом количином воде, осим кубичне морфологије заступљене и честице различитих неправилних облика. Код узорка синтетисаног без присуства воде кубична морфологија је потпуно изостала, указујући да материјал није MOF-5. FTIR и рамански спектри свих узорка синтетисаних у присуству воде потврдили су резултате добијене SEM и XRPD мерењима, да узорци синтетисани са $H_2O/Zn^{2+} = 0.25$ и 0.5 представљају чист MOF-5, док узорци синтетисани са већом количином воде садрже додатну фазу осим MOF-5 која и даље доминира. Овим спектрима је потврђено да узорак синтетисан без воде није MOF-5, већ цинк 1,4-бензендикарбоксилат и/или цинк хидроген 1,4-бензендикарбоксилат. Сорпцијом азота показано је да су највеће вредности BET специфичне површине ($S_{BET} \approx 1940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), запремине микропора ($V_{mic}=0.83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) и површине микропора ($S_{mic}=1590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) добијене у случају синтезе MOF-5 при молском односу $H_2O/Zn^{2+} = 0,5$. Овај резултат је у добром слагању са резултатима добијеним другим методама XRPD, SEM, FTIR и раманском спектроскопијом који су указивали на високу чистоћу/регуларност структуре овог MOF-5. Са даљим порастом количине воде у синтези MOF-5, вредности за текстуралне карактеристике S_{BET} , V_{mic} и S_{mic} опадају, док код узорка синтетисаног без додавања воде реакционом систему, ове вредности су веома ниске, што потврђује индикације других метода да овај узорак није MOF-5. TGA мерења су показала да су узорци овог типа термички стабилни до $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, при чему до разградње органског линкера долази у једном кораку у интервалу температура око $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Овај процес се у случају атмосфере ваздуха завршава на $500 \text{ }^\circ\text{C}$, а у азоту на $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано је да је узорак са молским односом $H_2O/Zn^{2+} = 1$ адсорбовао најмању количину воде у односу на остале узорке, тј. да је најмање хигроскопан. Са друге стране, узорак код кога је овај однос 0.25 , који је чиста фаза MOF-5, је адсорбовао највећу количину воде, што је у складу са литературним подацима који говоре о осетљивости на влагу овог и њему сличних MOF који садрже карбоксилне киселине као лиганде. На основу резултата овог дела истраживања закључено је да би многе до сада коришћене процедуре синтезе MOF-5 могле бити на сличан начин значајно побољшане у смислу чистоће и приноса, коришћењем анхидрованог цинк ацетата као прекурсора у присуству $0,25 - 0,50$ мола воде по молу соли цинка, уместо коришћења комерцијално доступних хидрата соли цинка (нпр. цинк ацетат-2-хидрата) као прекурсора којима се уноси већа количина воде од оптималне у реакциони систем. Такође, ови резултати су отворили нове перспективе не само у синтези MOF-5, већ и у синтези бројних других MOF осетљивих на влагу.

Друга група резултата ове тезе односи се на синтезу нових композита MOF-5 и PANI. Коришћени су чист кубични MOF-5, синтетисан при молском односу $H_2O/Zn^{2+} = 0,5$ (који је показивао највећу специфичну површину и највећу запремину микропора), и PANI који је синтетисан у присуству HCl као и у води без додатка киселине, у његовој протонованој и депротонваној форми. Синтезе су успешно реализоване и очуванa је структура MOF-5 коришћењем процедура којима је избегнут негативан утицај влаге на структуру MOF-5. Коришћени су полазни масени проценти MOF-5 од $25, 50$ и 75% . Примењена су два различита приступа при добијању композита. Први начин синтезе којим су добијени композити MOF-5/EB(H_2O) је подразумевао растварање депротонваног PANI-EB (синтетисаног у води, PANI-EB(H_2O)) у DMF и мешање са MOF-5, при чему су добијени реакциони раствори са различитим полазним масеним односима ове две компоненте. Други начин је био механичко-хемијско добијање композита, при чему је коришћен протонвани, проводни облик PANI-ES, који је мешан и спрашиван у авану са

одређеним масеним уделом MOF-5 у присуству мале количине хлороформа, ради повезивања компонената. Овим другим поступком добијена су два типа композита, MOF-5/ES(H₂O) и MOF-5/ES(HCl), чије су PANI-ES компоненте синтетисане на два начина: полимеризацијом анилина у води без додавања киселине, PANI-ES(H₂O), и полимеризацијом анилина у форми анилин хидрохлорида, PANI-ES(HCl), респективно. Помоћу пламене технике AAS измерен је садржај Zn у свим синтетисаним композитима (претходно разореним), на основу кога је израчунат садржај MOF-5 у композитима и упоређен са теоријски очекиваним вредностима. Код композита из серија MOF-5/ES(H₂O) и MOF-5/ES(HCl) садржај MOF-5 одређен на основу измерене концентрације цинка био је у добром слагању са полазним вредностима масених процената MOF-5 од 15, 50 и 75 %. и износио је 24,3, 50,1 и 77,7% за композите MOF-5/ES(H₂O) односно 25,2, 50,7 и 77,2 % за композите MOF-5/ES(HCl), респективно. Композити из серије MOF-5/EB(H₂O) добијени су у мањем приносу у односу на поменуте две серије и садржавали су MOF-5 као доминантну компоненту (71, 77 и 89 мас.%) за све коришћене полазне масене проценте MOF-5 (15, 50 и 75 мас.%) тј. није добијено слагање са полазно коришћеним масеним процентом MOF-5. Могући разлози за то су у самој процедури припреме композита (растварање дела PANI-EB у хлороформу и затим његов губитак током филтрирања, и/или непотпуно повезивање PANI-EB са MOF-5 током мешања њихове дисперзије у DMF). FTIR и Раман спектроскопијом је потврђено присуство обе компоненте, MOF-5 и PANI, у свим узорцима композита, као и карактеристичне траке депротонване (EB) односно протонване/проводне (ES) форме PANI. Код спектара свих композита серија MOF-5/ES(H₂O) и MOF-5/ES(HCl), интензитет карактеристичних трака рефлектује садржај PANI-ES у узорцима. Са друге стране, FTIR и рамански спектри узорака серије са EB(H₂O) међусобно су веома слични и указују да присуство MOF-5 преовладава у односу на PANI-EB(H₂O) у композитима, јер су карактеристичне траке PANI у овом случају, веома слабе, што је у складу са израчунатим садржајем MOF-5 на основу измерене концентрације Zn у узорцима ове серије. Резултати XRPD су показали присуство високог степена кристаличности код узорака серије MOF-5/ES(HCl), и највећег степена регуларности кубичне кристалне структуре MOF-5 у њима. Присутне су све рефлексије карактеристичне за MOF-5 (на $2\theta \sim 6.8^\circ, 9.7^\circ, 13.7^\circ$ и 15.3°) и њихови релативни интензитети одговарају дифрактограмима чистог кубичног MOF-5, на основу чега је закључено да је мрежна структура MOF-5 у овим композитима остала очувана. Присуство слабог пика на око $2\theta \sim 8.8^\circ$ указује на хидролизу и/или дисторзију мреже MOF-5 у малој мери, услед присуства PANI. Дифрактограми узорака серије MOF-5/ES(H₂O) указују да PANI-ES(H₂O) има код ових композита нешто већи утицај на стабилност мрежне структуре MOF-5. Иако су све главне рефлексије кубичног MOF-5 присутне, додатни пик на око $2\theta \sim 8.8^\circ$ је релативно јачи него код узорака MOF-5/ES(HCl), указујући на израженију хидролизу и/или дисторзију мреже MOF-5. Присуство PANI је детектовано у дифрактограмима композита серија MOF-5/ES(HCl) и MOF-5/ES(H₂O) код оних узорака који имају највећи садржај PANI (око 77 %), 25%MOF-5/ES(HCl) и 25%MOF-5/ES(H₂O), и то присуством искривљења базне линије (халоа) због аморфне фазе PANI код оба композита, а поред тога, на дифрактограму композита 25%MOF-5/ES(H₂O) присуством рефлексија на $2\theta \sim 20.3^\circ$ и 26.5° које се приписују кристалној фази PANI. Дифрактограми свих композита синтетисаних са PANI-EB(H₂O) се састоје од оштрих пикова, садрже све карактеристичне пикове MOF-, али без аморфног халоа и пикова који би се могли приписати PANI. Ово је објашњено равномерном диспергованошћу PANI-EB(H₂O) у матриксу MOF-5 у виду танког филма, при чему издвајање PANI као фазе није могло бити детектовано методом XRPD. Однос интензитета пикова MOF-5 на $2\theta = 9.7^\circ$ и 6.9° код композита синтетисаних са 25% и 75% MOF-5 указује да се кубична структура MOF-5 код њих задржала, док је код узорка 50%MOF-5/EB(H₂O) однос интензитета ових пикова обрнут указујући да код њега преовладава тетрагонална структура MOF-5. Пик на $2\theta = 8.8^\circ$ је код ове серије веома изражен (код узорка 50%MOF-5/EB(H₂O)) је најјачи у односу на све друге испитване

комполите), указујући на изражену хидролизу и/или дисторзију мреже MOF-5. Утицај присуства различитих врста PANI, као и утицај процедуре припреме композита на морфологију финалног производа истраживан је методом SEM. Код композита серије MOF-5/EB(H₂O) честице су субмикронских димензија. Карактеристична кубична форма честица MOF-5 присутна је код свих композита ове серије али је најрегуларнија и доминирајућа код узорка 25%MOF-5/EB(H₂O). Код осталих узорака већи је удео честица других, неправилних облика, поред кубичних. Код композита синтетисаних са PANI-ES, кубична морфологија MOF-5 је такође задржана у великој мери али углавном без оштрих ивица кубичних честица, због интеракције са PANI-ES. Зрнасте ситније честице PANI налазе се на површинама страна кубних честица MOF-5 и у мањој или већој мери их покривају. Композити синтетисани са PANI-EB(H₂O) су практично непроводни ($4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$), али имају највећу специфичну површину $S_{\text{ВЕТ}}$ (у опсегу $1400\text{--}2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), измерену сорпцијом азота, која је упоредива или чак већа од $S_{\text{ВЕТ}}$ $\check{\text{c}}\text{istog}$ MOF-5. Композит MOF-5/EB(H₂O) који садржи масени проценат од 89% MOF-5 има највећу $S_{\text{ВЕТ}}$ (око $2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), као и највеће вредности запремине микропора (око $1,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) и површине микропора ($2194 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) међу свим синтетисаним композитима, и ове вредности су значајно веће од вредности измерених за чист полазни MOF-5. У серији композита MOF-5/ES(H₂O), највећу специфичну површину имао је узорак са масеним уделом од 50 % MOF-5, $S_{\text{ВЕТ}} = 490 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Синтетисани узорци серије MOF-5/ES(HCl) показали су високе вредности $S_{\text{ВЕТ}}$, у опсегу од 225 до $860 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Обе жељене карактеристике – велика специфична површина и добра електрична проводљивост постигнуте су код два композита, 25% MOF-5/ES(HCl) и 50% MOF-5/ES(HCl), који показују највеће електричне проводљивости међу свим синтетисаним композитима: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ и $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, респективно, и специфичне површине $S_{\text{ВЕТ}}$ од 225 и $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, респективно.

На основу резултата истраживања у овој тези закључено је да се мала вредност специфичне површине PANI може превазићи присуством MOF-5, као и да се недостатак проводљивости MOF-5 може превазићи присуством PANI у композитима MOF-5/PANI, синтетисаним под одговарајућим условима. Релативно једноставне синтезе и повољна својства (добра електрична проводљивост, висока специфична површина, микропорозност) ових нових композита чине их обећавајућим кандидатима за примене на различитим пољима, нпр. за складиштење енергије, конверзију енергије, у катализи/електрокатализи, складиштењу и раздвајању гасова, за сензоре, за адсорпцију/уклањање полутаната итд., за које је велика специфична површина једна од кључних неопходних карактеристика материјала.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Метало-органске мрежне структуре (MOF) су високо порозни кристални материјали за којима постоји велики интерес због њихове велике примењивости у складиштењу и раздвајању гасова, у сензорима, конверзији енергије, катализи. Велики напори се улажу у развој синтетичких путева и проучавање физичких и хемијских својстава MOF, везано за унапређења области њихових примена. Типичан представник групе MOF са линкерима на бази карбоксилата је микропорозни MOF-5, велике специфичне површине и запремине пора, који се састоји од Zn₄O јединица повезаних 1,4-бензендикарбоксилатним (BDC) структурним јединицама (органски линкер) тако да формирају кубичну метало-органску мрежу (Zn₄O(BDC)₃) [1]. Док се већина синтеза MOF најпре радила солвотермалним методом, загревањем смеше линкера и соли метала, Yaghi и сарадници развили су једноставнији метод синтезе кристалног MOF-5 мешањем прекурсора на собној температури [2]. Цинкове соли које су коришћене у синтези MOF-5 су биле искључиво кристални хидрати (нпр. цинк ацетат 2-хидрат [2]), упркос чињеници да се MOF-5 делимично разлаже у влажном ваздуху или води [3,4]. Негативан ефекат воде на стабилност MOF-5 у току синтезе био је смањиван коришћењем разблажених реакционих раствора. Коришћење хидрата цинкових соли је било повољно са аспекта чињенице да је

1/4 mol воде по молу цинкове соли потребно за формирање Zn_4O јединице ($4Zn^{2+} + H_2O \rightarrow Zn_4O_6^+ + 2H^+$). Међутим, очигледно је вода у свим претходним синтезама MOF-5, кроз употребу комерцијалних цинкових соли-хидрата била увек у значајном вишку у односу на теоријски потребну количину. Све до проучавања вршених у оквиру ове докторске тезе та чињеница је била занемарена од стране истраживача и они су се искључиво бавили синтезама при молским односима $H_2O/Zn^{2+} \geq 2$, који су одговарали коришћењу цинкових соли у облику дихидрата и виших хидрата до хексахидрата. На пример, Jiang и сарадници су проучавали утицај воде на синтезу MOF-5 користећи цинк нитрат-6-хидрат као прекурсор у присуству различитих количина додате воде, тј. под условима $H_2O/Zn^{2+} \geq 6$ [5]. У овој тези извршено је проучавање утицаја воде на синтезу MOF-5 користећи по први пут молске односе $H_2O/Zn^{2+} \leq 2$, са циљем да се пронађе оптимална количина воде за најефикаснију синтезу чисте кубичне фазе MOF-5. Коришћена је у основи процедура коју су објавили Yaghi и сарадници [2], али модификована тако да је коришћен анхидровани цинк ацетат уместо раније коришћеног комерцијалног цинк ацетат-2-хидрата, и додавале су различите количине воде за *in situ* формирање различитих цинк ацетата хидрата. Анализом резултата карактеризације продуката (техникама XRD, FTIR, SEM, сорпције азота..) и поређењем са литературним подацима, нађено је да оптимална количина воде за синтезу чистог кубичног MOF-5 износи 0,25–0,5 мола воде по молу Zn^{2+} . Израчунати параметар јединичне ћелије износио је 25.906(2) Å и 25.901(4) Å за најрегуларније MOF-5 синтетисане са 0,5 и 0,25 мола воде по молу Zn^{2+} , респективно, што је у добром слагању са вредностима из литературе за MOF-5 [1].

Недостатак MOF-5, као и већине MOF материјала, са аспекта одређених примена, је што није електропроводан. Једна од стратегија за превазилажење овог недостатка је синтеза композита MOF са проводним полимерима. Полианилин (PANI) је један од најпознатијих електропроводних полимера, са разноврсним могућностима примена, који осим електропроводљивости показује и друга интересантна својства: редокс активност, електрохромизам, парамагнетизам. Међутим, једна од његових слабости за одређене примене (као нпр. за суперкондензаторе) је ниска специфична површина. Један од начина за превазилажење овог недостатка је путем његовог комбиновања у композите са материјалима високе специфичне површине, какав је MOF-5. Тиме се уједно може превазићи и недостатак електричне проводљивости MOF-5, што је била једна од основних идеја ове докторске дисертације. У литератури, пре ове докторске тезе односно рада са резултатима ове тезе у *Synthetic Metals* 262 (2020) 116348, нема радова о композитима MOF-5 и PANI, те стога није могуће урадити поређење резултата из другог дела тезе који се односе на синтезу и карактеризацију MOF-5/PANI композита са литературним резултатима за такав тип композита. Могуће је дати приказ/поређење са резултатима малобројних радова који се односе на најсличније композите, PANI са другим MOF, које следи у наставку.

Y. Wang и сарадници синтетисали су композит PANI и MOF(Fe) [6]. Синтеза је подразумевала два корака: први- хидротермално добијање MOF(Fe) из прекурсора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и терефталне киселине, други- синтеза PANI хемијском полимеризацијом у присуству MOF(Fe). SEM техником утврђена је очувана морфологија полиедарских честица MOF(Fe) са слојем PANI који их прекрива. Сорпцијом азота одређена је специфична површина S_{BET} композита MOF(Fe)/PANI од $90,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, што је за ред величине ниже од вредности S_{BET} већине композита MOF-5/PANI из ове тезе. У овом раду није дат податак о електричној проводљивости MOF(Fe)/PANI композита. Ови композити су били испитани као апсорбери електромагнетног зрачења, која је била побољшана у односу на чист MOF(Fe). F. Wang и сарадници синтетисали су композит PANI са MOF-1 (јон метала Cd^{2+} , лиганд бис(3,5-дикарбоксифенил)терефталамид). MOF-1 је претходно синтетисан солвотермалном методом. Композит PANI/MOF-1 је синтетисан хемијском оксидативном полимеризацијом анилина у присуству MOF-1 и HCl и примењен успешно за фотокаталитичку деградацију боје родамина Б. У раду нема података о електричној

проводљивости ни специфичној површини синтетисаних композита [7]. Bhardwaj и сарадници су нанели филм SiO₂-модификованог MOF на бази Cu (Cu₃(BTC)₂@SiO₂, BTC=бензен-1,3,5-трикарбоксилна киселина, као линкер) на проводни супстрат 2-аминобензен-1,4-дикарбонском киселином (NH₂-BDC) допиран PANI [8]. Добијени су танки електропроводни композитни филмови, Cu₃(BTC)₂@SiO₂/BDC-PANI, који су коришћени као имуносензорске платформе. Langmuir-ова специфична површина за Cu₃(BTC)₂@SiO₂ је износила 238 m²/g, али у раду нема податка за специфичну површину композита са PANI. Композитни филмови синтетисани од стране С.С.Лин и сарадника, MOF(Zr)/PANI/PSS (PSS=полистиренсулфонат), показивали су одлична термоелектрична својства [9]. Синтетисани су полимеризацијом анилина у присуству MOF на бази Zr и полистирен сулфонске киселине као допанта. Електрична проводљивост ових композита била је у опсегу $\sim 5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, а података о специфичној површини у раду нема. Нанокompозит MOF-2/PANI (MOF-2 = Cd(ndc)(DMF), ndc = 2,6-нафтаден дикарбоксилат), електродепонован из суспензије анилина и MOF-2 на жичану электроду од нерђајућег челика, био је коришћен као влакнаста превлака код микроекстракције у чврстој фази за одређивање трагова ароматичних једињења у воденим узорцима [10]. Нанокompозит је показао супериорније екстракционе перформансе од чистог PANI јер је веома стабилан при температурним, хемијским и механичким варијацијама. У раду нема података о специфичној површини или електричној проводљивости овог композита.

Композити PANI и MOF су нови материјали који су почели да се синтетишу и испитују тек последњих шест година, у циљу добијања нових материјала унапређених својстава за примене на различитим пољима, те је дисертација кандидата М. Савић-Бисерчић дала значајан допринос развоју ове области и отворила широке могућности за наставак истраживања.

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature* **402** (1999) 276–279, <https://doi.org/10.1038/46248>.
- [2] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron* **64** (2008) 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
- [3] J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10678–10679. <https://doi.org/10.1021/ja063506b>.
- [4] N.C. Burtch, H. Jasuja, K.S. Walton, Water stability and adsorption in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* **114** (2014) 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>.
- [5] N. Jiang, Z. Deng, S. Liu, C. Tang, G. Wang, Synthesis of metal organic framework (MOF-5) with high selectivity for CO₂/N₂ separation in flue gas by maximum water concentration approach *Kor. J. Chem. Eng.* **33** (2016) 2747–2755. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0092-8>.
- [6] Y. Wang, W. Zhang, X. Wu, C. Luo, Q. Wang, J. Li, L. Hu, Conducting polymer coated metal-organic framework nanoparticles: Facile synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties, *Synth. Met.* **228** (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.04.009>.
- [7] F. Wang, C. Dong, Z. Wang, Y. Cui, C. Wang, Y. Zhao, G. Li, Fluorescence detection of anilines and photocatalytic degradation of rhodamine B by a multifunctional metal-organic framework, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 6239–6245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402770>.
- [8] S.K. Bhardwaj, N. Bhardwaj, G.C. Mohanta, P. Kumar, A.L. Sharma, K.H. Kim, A. Deep, Immunosensing of Atrazine with Antibody-Functionalized Cu-MOF Conducting Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interf.* **7** (2015) 26124–26130. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07692>.

- [9] C.C. Lin, Y.C. Huang, M. Usman, W.H. Chao, W.K. Lin, T.T. Luo, W.T. Whang, C.H. Chen, K.L. Lu, Zr-MOF/Polyaniline Composite Films with Exceptional Seebeck Coefficient for Thermoelectric Material Applications, *ACS Appl. Mater. Interf.* 11 (2019) 3400–3406. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17308>.
- [10] H. Bagheri, H. Javanmardi, A. Abbasi, S. Banihashemi, A metal organic framework-polyaniline nanocomposite as a fiber coating for solid phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 1431 (2016) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.077>.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидата Марјетке Савић Бисерчић објављена су два рада у врхунским међународним часописима (категорије **M21**), на којима је кандидат први аутор:

1. Marjetka Savić Biserčić, Budimir Marjanović, Bojana Nedić Vasiljević, Slavko Mentus, Beata A. Zasońska, Gordana Ćirić-Marjanović, The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5, *Microporous & Mesoporous Materials*, **278** (2019) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>
(IF2019 = 4,551; Chemistry, Applied 13/71; Materials Science, Multidisciplinary 84/314).
2. Marjetka Savić Biserčić, Budimir Marjanović, Beata A. Zasońska, Stevan Stojadinović, Gordana Ćirić-Marjanović, Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area, *Synthetic Metals* **262** (2020) 116348, 10 pp. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116348>
(IF2019 = 3,286; Polymer Science 19/89).

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма „iThenticate— којим је дана 07. децембра 2020. извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-органских мрежних структура на бази Zn(II) оксидикарбоксилата**“ кандидата Марјетке Савић Бисерчић, констатовано је да подударње текста са другим изворима (similarity index) износи **9%**. Овај степен подударности последица је библиографских података о коришћеној литератури, личних имена, назива институција, општих места и података (ознаке јединица, формуле и скраћенице једињења, називи инструменталних техника и сл.), уобичајених фраза, као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из ове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду. Комисија сматра да је докторска дисертација Марјетке Савић Бисерчић **у потпуности оригинална**, као и да су **у потпуности поштована академска правила цитирања**.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Марјетке Савић Бисерчић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала. Из резултата дисертације кандидата проистекла су два научна рада у врхунским међународним часописима категорије M21 на којима је кандидат први аутор. У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже

Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Марјетке Савић Бисерчић под насловом „Синтеза и карактеризација композита полианилина и метало-органичних мрежних структура на бази Zn(II) оксидикарбоксилата“ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

Комисија:

др Гордана Ћирић-Марјановић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Маја Милојевић Ракић, доцент
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Александра Јаношевић Лежаић, доцент
Универзитет у Београду – Фармацеутски факултет

У Београду, 09. 12. 2020.

Прилог 1. – Комплетна библиографија кандидата

1. Радови у врхунским међународним часописима (M21)

- 1.1 M. Omerasević, M. Lukić, **M. Savić Biserčić**, A. Savić, Lj. Matović, Z. Bascarević, D. Bučevac, Permanent disposal of Cs ions in the form of dense pollucite ceramics having low thermal expansion coefficient, *Nuclear Engineering and Technology* **52** (2019) 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.001>
- 1.2 A.B. Savić, Dj. Čokeša, **M. Savić Biserčić**, I. Častvan-Janković, R. Petrović, Lj.S. Živković, Multifunctional use of magnetite-coated tuff grains in water treatment: Removal of arsenates and phosphates. *Advanced Powder Technology* **30** (2019) 1687-1695. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.05.020>
- 1.3 **M. Savić Biserčić**, B. Marjanović, B. Nedić Vasiljević, S. Mentus, B. A. Zasońska, G. Ćirić-Marjanović, The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF5, *Microporous & Mesoporous Materials* **278** (2019) 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>
- 1.4 **M. Savić Biserčić**, B. Marjanović, B. A. Zasońska, S. Stojadinović, G. Ćirić-Marjanović, Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area, *Synthetic Metals* **262** (2020) 116348. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116348>

2. Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

- 2.1 M. Simonović, S. Ostojic, D. Micic, **M. Savić Biserčić**, T. Mix, M. Glumac, B. Pejin, A novel and effective natural product-based immunodetection tool for TNT-like compounds, *Natural product research* (2020) in press. <https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1806269>

3. Радови у међународним часописима (M23)

- 3.1 S. Stanišić, Lj. Ignjatović, I. Anđelković, M. Stević, A. Tasić, **M. Savić Biserčić**, Ultrasound-assisted extraction of matrix elements and heavy metal fractions associated with Fe, Al and Mn oxyhydroxides from soil, *Journal of Serbian Chemical Society* **77** (2012) 1287-1300. <https://doi.org/10.2298/JSC110929209S>
- 3.2 **M. Savić Biserčić**, L. Pezo, I. Sredović Ignjatović, Lj. Ignjatović, A. Savić, U. Jovanović, V. Andrić, Ultrasound and shacking assisted water-leaching of anions and cations from fly ash, *Journal of Serbian Chemical Society* **81** (2016) 1-15. <https://doi.org/10.2298/JSC151222027B>

4. Саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34)

- 4.1 **M. Savić**, A. Radulović, G. Ćirić-Marjanović, *Conducting nanostructures of polyaniline doped with sulfuric acid*, Ninth Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society, YUCOMAT 2007, 10-14 September 2007, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.130.
- 4.2 M. Omerašević, M. Lukić, Z. Bašćarević, J. Orlić, M. Mirković, **M. Savić Biserčić**, Ljiljana Matović, *Safe trapping of Cs radionuclides in sintered matrix of zeolites*, Fourteenth researchers conference, Materials science and engineering, 9-11 December 2015. Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.45.

- 4.3 M. Omerašević, J. Ružić, J. Orlić, Z. Bašcarević, **M. Savić Biserčić**, Lj. Matović, *Transformation of Cs-LTA type of zeolite to pollucite phase using hot pressing method*, Fourth Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 14-16 June 2017. Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.69.

5. Саопштење са скупа националног значаја штампаног у целини (M63)

- 5.1 N. Sarap, J. Krneta Nikolić, S. Meseldžija, **M. Savić Biserčić**, Marija Janković, *Radionuklidi i teški metali u zemljištu okoline termoelektrane "Kostolac A"*, Međunarodno savetovanje - Održivi razvoj Braničevskog okruga i energetskog kompleksa Kostolac, maj 2018. Kostolac, Srbija, 7-10.