

NASTAVNO NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, održanoj 10.11. 2016. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije Maje Kuzmanović, master fizikohemičar, pod naslovom: „**Morfološke i elektrohemijske karakteristike prahova LiFePO_4 sintetisanih u prisustvu različitih karboksilnih kiselina**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Maje Kuzmanović napisana je na 149 strana i sadrži 6 glavnih delova: *Uvod* (51 strana), *Cilj rada* (2 strane), *Eksperimentalni deo* (11 strana), *Rezultati i diskusija* (51 strana), *Zaključak* (4 strane), *Literatura* 237 referenci (30 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i spisak radova proisteklih iz doktorske disertacije (2 strane), *Biografiju* (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje (4 strane).

Rad sadrži ukupno 59 slika (23 slike iz postojeće literature, 1 slika u eksperimentalnom delu, 35 slika predstavljaju vlastite rezultate) i 12 tabela (3 tabele iz postojeće naučne literature, 1 tabela u eksperimentalnom delu i 8 tabela u okviru rezultata i diskusije).

U poglavlju *Uvod* prikazane su osnove tematike ove doktorske disertacije. Objašnjen je princip rada litijum jonskih baterija, prikazan je istorijski razvoj kao i osnovne osobine materijala koji se koriste u litijum jonskim baterijama. Zatim su detaljno izložene strukturne, morfološke i elektrohemijske osobine katodnog materijala LiFePO_4 , kao i specifičnosti koje proizilaze iz strukturnog uređenja rešetke olivina LiFePO_4 . Opisan je uticaj postupka sinteze materijala kao i uticaj korišćenih izvora ugljenika na elektrohemijske i morfološke osobine katodnog materijala litijum gvožđe fosfata.

U poglavlju *Cilj rada* prikazani su glavni ciljevi istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, a to je ispitivanje različitih metoda sinteze kompozita LiFePO_4/C korišćenjem različitih karboksilnih kiselina kao izvora ugljenika i ispitivanje morfoloških i elektrohemijskih svojstava sintetisanih kompozita. Upotreba karboksilnih kiselina u toku sinteze ima dvostruku ulogu: sprečavanje oksidacije fero jona i formiranje sloja ugljenika. Sprečavanjem oksidacije fero jona omogućava se dobijanje čiste faze, bez prisustva nečistoća. Prevlačenje materijala ugljenikom doprinosi povećanju elektronske provodljivosti materijala i takođe može da utiče na morfologiju dobijenog materijala. Oba ova pristupa doprinose dobijanju materijala boljih elektrohemijskih karakteristika.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* su opisane tri metode sinteze LiFePO_4 prahova: metoda koprecipitacije uz dodatni termički tretman, solvotermalni tretman mikroemulzija i sinteza termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora. U toku ovih sinteza su korišćene različite kiseline: stearinska, limunska, oksalna, malonska i adipinska kiselina. Takođe su prikazane i metode karakterizacije sintetisanih prahova koje obuhvataju rendgensku difrakciju na prahu, skenirajuću elektronsku mikroskopiju, metodu rasejanja laserske svetlosti, termijske metode analize sa masenom spektrometrijom, Mesbauerovu spektrometriju, galvanostatsko punjenje i pražnjenje i cikličnu voltametriju.

U poglavlju *Rezultati i diskusija* su predstavljeni rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije koji se odnose na ispitivanje uticaja uslova sinteze kao i korišćenih karboksilnih kiselina na strukturne, morfološke i elektrohemijske karakteristike dobijenih prahova LiFePO_4 . Poglavlje je podeljeno na četiri celine. U prvom delu dati su rezultati i diskusija rezultata dobijenih sintezom prahova LiFePO_4 dobijenih metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline uz dodatni termički tretman. U drugom delu su prikazani rezultati i diskusija rezultata za prahove LiFePO_4 dobijene solvotermalnim tretmanom mikroemulzija. U trećem delu su prikazani rezultati i diskusija rezultata za prahove LiFePO_4 dobijene termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora. U četvrtom delu je dat uporedni prikaz najvažnijih rezultata upoređenih sa podacima iz literature.

U poglavlju *Zaključak* su sumirani najvažniji rezultati teze i izvedeni zaključci. Doktorska disertacija se završava poglavljem *Literatura*, gde su date reference prema redosledu pojavljivanja u tekstu.

B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su prahovi katodnog materijala litijum gvožđe fosfata LiFePO_4 i ispitana njihova morfološka i elektrohemijska svojstva. Za dobijanje materijala korišćena su tri različita načina sinteze: metoda precipitacije sa naknadnim termičkim tretmanom, solvotermalni tretman mikroemulzije i metoda liofilizacije praćena termičkim tretmanom. Kao izvor jona litijuma u sintezama korišćen je $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, osim u slučaju sinteze metodom precipitacije gde je korišćen LiNO_3 dok su kao izvori jona gvožđa i fosfora korišćeni $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. U toku sinteza korišćene su različite karboksilne kiseline koje u polaznom rastvoru obezbeđuju kiselu sredinu koja je stabilna za Fe^{2+} jone. Prilikom termičkog tretmana kiseline se raspadaju do ugljenika istovremeno obezbeđujući redukcionu atmosferu koja sprečava oksidaciju Fe^{2+} jona.

Metodom precipitacije u rastopu stearinske kiseline praćenom termičkim tretmanom na 600, 700 i 800 °C dobijeni su dvofazni uzorci sa LiFePO_4 kao glavnom fazom i manjom količinom heterozit FePO_4 faze. Dvofaznim utičnjavanjem strukture pokazano je da se količina FePO_4 faze povećava sa povećanjem temperature, počevši od 9 tž.% na najnižoj temperaturi i dostižući 15 tž.% na najvišoj temperaturi. Dekompozicijom stearinske kiseline formiran je ugljenik (procenjena količina ugljenika varira od 5 do 4 % sa porastom temperature odgrevanja) koji *in situ* oblaže čestice LiFePO_4 . Uzorci sintetisani na 600 i 700 °C pokazuju veoma dobro elektrohemijsko ponašanje sa kapacitetima pražnjenja od 160 mAhg^{-1} pri brzini pražnjenja od 0,1 C što je veoma blizu teorijskoj vrednosti, dok uzorak sintetisan na 800 °C ima niži kapacitet pražnjenja od 110 mAhg^{-1} . Veliki pad kapaciteta

pražnjenja za ovaj uzorak posledica je povećanja veličine kristalita i veličine čestica. Pokazano je da je optimalna temperatura odgrevanja za ovaj postupak sinteze 700 °C. Na ovoj temperaturi je dobijen prah sastavljen od malih čestica, malog *anti site* defekta i veličine kristalita od 75 nm. Tokom pražnjenja je ostvaren visoki kapacitet od 94 % teorijske vrednosti kapaciteta za LiFePO₄, a imajući u vidu da udeo FePO₄ faze u prahu iznosi 11,3 % zaključeno je da je i FePO₄ faza elektrohemijski aktivna.

Solvotermalnim tretmanom četvorodelne emulzije Triton X-100/cikloheksan/n-heksanol/voda na temperaturi od 180 °C dobijeni su jednofazni LiFePO₄ prahovi koji su iskristalisali u strukturnom tipu olivina. Ispitivana su dva režima solvotermalnog tretmana: statički (bez procesa mešanja) i dinamički (sa uključenim procesom mešanja). Primećuje se drastičan uticaj procesa mešanja tokom solvotermalnog tretmana na morfologiju sintetisanih prahova. Tokom dinamičkog režima surfaktant Triton X-100 se selektivno adsorbuje na određenim kristalnim ravnima LiFePO₄, smanjujući površinsku energiju i menjajući brzinu rasta ovih ravni, što uzrokuje anizotropan rast kristalita sa najizloženijom familijom ravni {100}. Nakon pola sata solvotermalnog tretmana u statičkom režimu mogu se uočiti male čestice hrapave površine koje su čvrsto aglomerisane, dok prahovi sintetisani u dinamičkom režimu imaju glatku površinu čestica. Uopšteno gledano, u statičkom režimu se dobijaju manje čestice čija veličina raste sa produženjem trajanja solvotermalnog tretmana, pri čemu produženje tretmana preko 15 sati ne utiče značajno na povećanje veličine čestica. Veće vrednosti srednje veličine kristalita za LiFePO₄ prahove dobijene u dinamičkom režimu potvrđuju da mešanje poboljšava kristalizaciju. Utvrđeno je da prahovi LiFePO₄ dobijeni solvotermalnim tretmanom mikroemulzija ne sadrže ugljenik. Parametri solvotermalnog tretmana nisu obezbedili uslove koji bi omogućili razlaganje limunske kiseline ili drugih organskih komponenti mikroemulzije do ugljenika i time omogućili efektivno oblaganje čestica ugljenikom. Prahovi sintetisani nakon samo pola sata solvotermalnog tretmana mikroemulzija, u statičkom i dinamičkom režimu, pri brzini struje od C/10 pokazuju kapacitet pražnjenja od 107 i 115 mAhg⁻¹, redom. Iako su ove vrednosti znatno manje od teorijskog specifičnog kapaciteta bitno je napomenuti da su prahovi ciklirani odmah nakon solvotermalne sinteze, bez dodatnog visokotemperaturnog tretmana koji se inače primenjuje.

Metodom liofilizacije praćenom dodatnim termičkim tretmanom sintetisani su monofazni uzorci LiFePO₄. U toku sinteze korišćene su tri različite dikarboksilne kiseline kao izvori ugljenika: oksalna, malonska i adipinska kiselina. Dekompozicijom oksalne i adipinske kiseline u toku termičkog tretmana formiran je ugljenik (procenjena količina ugljenika iznosi 2 i 3 tž.% za uzorke sintetisane sa oksalnom i malonskom kiselinom) koji *in situ* prevlači čestice LiFePO₄, dok prah sintetisan sa malonskom kiselinom ne sadrži ugljenik. Pokazano je da količina *in situ* formiranog ugljenika u sintetisanim prahovima zavisi od termalnog ponašanja kiseline u inertnoj atmosferi, a ne od procentualnog sadržaja ugljenika u kiselinama. Elektrohemijske osobine sintetisanih prahova zavise od količine ugljenika i mikrostukturnih parametara, jer količina *in situ* formiranog ugljenika utiče na veličinu i stepen aglomeracije čestica. Pri malim brzinama pražnjenja od 0,1 C uzorak sintetisan sa oksalnom kiselinom ima najviši kapacitet (153 mAhg⁻¹), dok prah sintetisan sa adipinskom kiselinom daje kapacitet od 112 mAhg⁻¹. Prah sintetisan u prisustvu malonske kiseline ima najniži kapacitet od 97 mAhg⁻¹ što se može objasniti činjenicom da su čestice ovog praha čvrsto aglomerisane i nisu obložene ugljenikom. Kada se primene veće brzine punjenja i

pražnjenja (2C i veće), prah sintetisan sa adipinskom kiselinom sa manjim mikrostrukturnim parametrima (veličina kristalita i mikronaprezanje) i većom količinom ugljenika (3 tž.%) pokazuje više kapacitete u odnosu na prah sintetisan sa oksalnom kiselinom. U slučaju ovog opsega veličine čestica, prevlačenje čestica ugljenikom je efikasan način da se prevaziđu ograničenja vezana za transportne osobine LiFePO₄.

C. Usporedna analiza rezultata teze sa podacima iz literature

U ovoj tezi su ispitani prahovi litijum gvožđe fosfata (LiFePO₄) dobijeni korišćenjem novih i modifikovanih načina sinteze. Prednost litijum gvožđe fosfata u odnosu na druge katodne materijale je visok teorijski kapacitet, dobra ciklična stabilnost i stabilan napon pražnjenja u odnosu na Li⁺/Li. Glavni nedostatak ovog materijala je njegova niska elektronska i jonska provodljivost [S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* **1** (2002) 123, A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 2939]. Da bi se prevazišli ovi nedostaci u literaturi su predloženi sledeći pristupi: smanjenje veličine čestica [A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A224-A229, D. Rangappa, K.D. Murukanahally, T. Tomai, A. Unemoto, I. Honma, *Nano Lett.* **12** (2012) 1146], oblaganje čestica ugljenikom [J. Wang, X. Sun, *Energy Env. Sci.* **5** (2012) 5163–5185, C.-T. Hsieh, C.-T. Pai, Y.-F. Chen, I.-L. Chen, W.-Y. Chen, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45** (2014) 1501–1508] i dopiranje materijala drugim jonima [I.D. Johnson, M. Lübke, O.Y. Wu, N.M. Makwana, G.J. Smales, H.U. Islam, R.Y. Dedigama, R.I. Gruar, C.J. Tighe, D.O. Scanlon, F. Corà, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, J.A. Darr, *J. Power Sources.* **302** (2016) 410–418, M. Vujković, D. Jugović, M. Mitrić, I. Stojkovic, N. Cvjetičanin, S. Mentus, *Electrochim. Acta.* **109** (2013) 835–842]. Svi ovi pristupi su imali uspeha u poboljšanju osobina materijala u nekoj meri. Mnogobrojna istraživanja su pokazala da se dobre elektrohemijske osobine LiFePO₄ teško mogu postići bez dodatka ugljenika, te da osobine dobijenog LiFePO₄ veoma zavise od vrste ugljeničnog prekursora kao i od načina sinteze materijala [D. Jugović, D. Uskoković, *J. Power Sources.* **190** (2009) 538, T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao, *Eng. Sci. Technol. Int. J.* **19** (2016) 178–188]. Imajući to u vidu u ovom radu su ispitane mogućnosti dobijanja LiFePO₄ u prisustvu različitih karboksilnih kiselina kao izvora ugljenika.

Metodom koprecipitacije u rastopu stearinske kiseline i naknadnim termičkim tretmanom je dobijen kompozit LiFePO₄/C čija je morfologija veoma slična morfologiji čestica dobijenih postupkom mehanohemijske aktivacije kada se stearinska kiselina koristi kao izvor ugljenika a PEG kao disperzant [J. Li, J. Wu, Y. Wang, G. Liu, C. Chen, H. Liu, *Mater. Lett.* **136** (2014) 282–285]. Prah LiFePO₄/C dobijen metodom koprecipitacije daje kapacitet pražnjenja od 160 mAhg⁻¹ pri brzini struje od 0,1C, dok u literaturi prahovi dobijeni u prisustvu stearinske kiseline kao izvora ugljenika daju kapacitete pražnjenja od 155 mAhg⁻¹ [J. Li, J. Wu, Y. Wang, G. Liu, C. Chen, H. Liu, *Mater. Lett.* **136** (2014) 282–285] i 138 mAhg⁻¹ [A. Örnek, E. Bulut, M. Özacar, *Ceram. Int.* **40** (2014) 15727–15736] pri brzini pražnjenja od 0,2 C.

U slučaju sinteze LiFePO₄ solvotermalnim tretmanom mikroemulzija korišćena je limunska kiselina kao izvor ugljenika, međutim u ovom slučaju nije došlo do stvaranja

kompozita LiFePO_4/C zbog nemogućnosti da se limunska kiselina razloži do ugljenika na ovako niskim temperaturama. Kapaciteti pražnjenja prahova LiFePO_4 dobijenih u statičkom i dinamičkom režimu solvotermalnog tretmana iznose 107 i 115 mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,1 C, što je veoma nizak kapacitet u poređenju sa prahovima dobijenim mikroemulzionom metodom koji daju kapacitete od 150mAhg^{-1} , pri brzini struje od 0,1 C [J.-H. Lin, J.-S. Chen, *Electrochim. Acta.* **62** (2012) 461–467]. Ovako visok kapacitet je posledica prevlačenja ugljenikom koji je dobijen prilikom termičkog tretmana na 600 °C što nije slučaj sa prahovima predstavljenim u ovom radu. Prema literaturi prah sintetisan hidrotermalnim postupkom bez dodatnog termičkog tretmana daje kapacitet od 110mAhg^{-1} [B. Jin, H. Gu, *Solid State Ion.* **178** (2008) 1907–1914] pri brzini struje od 0,1 C što je blisko vrednostima dobijenim za prahove sintetisane solvotermalnim tretmanom mikroemulzija. Takođe hidrotermalno sintetisani prahovi LiFePO_4 u obliku pločica imaju kapacitet pražnjenja od 110mAhg^{-1} [K. Saravanan, P. Balaya, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, J.J. Vittal, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 457–463].

Termičkim tretmanom liofilizovanog prekursora u prisustvu karboksilnih kiselina (malonska, oksalna i adipinska) dobijeni su prahovi LiFePO_4 sa različitim količinom ugljenika. Prah sintetisan sa malonskom kiselinom ne sadrži ugljenik, dok prahovi sintetisani sa oksalnom i adipinskom kiselinom sadrže 2 i 3 tž.% ugljenika. Kapaciteti pražnjenja za ovako sintetisane prahove iznose 97, 152 i 112 mAhg^{-1} , redom. Prema literaturnim podacima, prah LiFePO_4 sintetisan istim načinom sinteze u prisustvu mravlje kiseline sa količinom ugljenika od 2,3 tž.% daje kapacitet pražnjenja od 120mAhg^{-1} pri brzini struje od 0,1 C, dok se sa smanjenjem količine ugljenika na 1,1 tž.% smanjuje i kapacitet pražnjenja na 85mAhg^{-1} [E. Zhecheva, M. Mladenov, P. Zlatilova, V. Koleva, R. Stoyanova, *J. Phys. Chem. Solids.* **71** (2010) 848–853].

Literaturni podaci ukazuju da je teško naći identične optimalne vrednosti sadržaja ugljenika koje bi dale materijal sa odličnim elektrohemijskim karakteristikama [J. Wang, X. Sun, *Energy Env. Sci.* **5** (2012) 5163–5185, W.L. Liu, J.P. Tu, Y.Q. Qiao, J.P. Zhou, S.J. Shi, X.L. Wang, C.D. Gu, *J. Power Sources.* **196** (2011) 7725-7735]. Razlog tome je jak uticaj uslova sinteze uključujući prekursore, eksperimentalne uslove i metode sinteze na fizičke karakteristike formiranog ugljenika koje vode do različitog elektrohemijskog ponašanja materijala.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz oblasti teze Maje Kuzmanović su publikovana tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), četiri saopštenja od međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34) i jedan patent (M82).

Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti – M21a

1. D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Škapin, B. Cekić, V. Ivanovski, D. Uskoković, *Preparation of LiFePO_4/C composites by co-precipitation in molten stearic acid*, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 4613-4618.

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21

1. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *The use of various dicarboxylic acids as carbon source for the preparation of LiFePO₄/C composite*, *Ceramics International* 41 (2015) 6753-6758.

2. D. Jugović, M. Mitrić, M. Kuzmanović, N. Cvjetičanin, S. Marković, S. Škapin, D. Uskoković, *Rapid crystallization of LiFePO₄ particles by facile emulsion-mediated solvothermal synthesis*, *Powder Technology* 219 (2012) 128-134.

Saopštenja sa skupa međunarodnog značaja štampana u izvodu – M34

1. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Carbon coated LiFePO₄ cathode material obtained by freeze-drying method*, YUCOMAT 2013, September 2-6, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.76.

2. M. Kuzmanović, D. Jugović, M. Mitrić, B. Jokić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Freeze-drying method for LiFePO₄/C composite processing*, Twelfth Young Researchers Conference 2013, Belgrade, December 11-13, The Book of Abstracts, p. 33, ISBN 978-86-80321-28-8.

3. D. Jugović, M. Kuzmanović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Syntheses and characterizations of LiFePO₄ powders*, Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011, Herceg Novi, September 5.-9. 2011., The Book of Abstracts, p. 6.

4. Maja Kuzmanović, Dragana Jugović, Miodrag Mitrić, Nikola Cvjetičanin, Srečo Škapin, Dragan Uskoković, *Crystal growth of solvothermally obtained LiFePO₄ in dependence of synthesis conditions*, Ninth Young Researchers Conference 2010, Belgrade, December 20-22, The Book of Abstracts, p.8, ISBN 978-86-80321-26-4.

5. M. Jović, D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of LiFePO₄ cathode material*, YUCOMAT 2010, September 6-10, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, p.71, ISBN 978-86-80321-25-7.

6. D. Jugović, M. Jović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, D. Uskoković, *Preparation of LiFePO₄/C composites by co-precipitation in the presence of stearic acid*, The Twelfth Annual Conference YUCOMAT 2010, Herceg-Novi, September 6.-10. 2010, The Book of Abstracts, p. 10

Patent (M82)

D. Uskoković, D. Jugović, M. Kuzmanović, *Postupak dobijanja kompozita litijum gvožđe fosfata (LiFePO₄) i ugljenika metodom precipitacije u rastopu stearinske kiseline*, broj patenta 54805, Glasnik intelektualne svojine broj 5/2016.

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u istraživanju LiFePO_4 za primenu kao katodni materijal u litijum jonskim baterijama. Delovi teze kandidata su već publikovani u vidu tri rada objavljena u vrhunskim naučnim časopisima (M21), šest saopštenja sa međunarodnih skupova koja su štampana u izvodu (M34) i jednom patentu (M82).

Na osnovu izloženog Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Maje Kuzmanović pod naslovom „**Morfološke i elektrohemijske karakteristike prahova LiFePO_4 sintetisanih u prisustvu različitih karboksilnih kiselina**“, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

dr Ivana Stojković Simatović
docent, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dragana Jugović
viši naučni saradnik, ITN SANU

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju

dr Miodrag Mitrić
naučni savetnik, INN „Vinča“

dr Milica Vujković
naučni saradnik, Fakultet za fizičku hemiju