

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На IV редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију одржаној 08.04.2026. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидаткиње Тамаре Г. Петровић, мастер физикохемичара, под насловом:

„Утицај услова синтезе на кулонски капацитет метаванадата CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 у воденим електролитичким растворима“

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду са IX редовне седнице Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију 10.06.2022. године одобрена је израда докторске дисертације. Веће природних наука Универзитета у Београду је дало сагласност на одлуку Факултета за физичку хемију о прихватању теме докторске дисертације 30.06.2022. године.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

A. Преглед садржаја докторске дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Тамаре Петровић написана је на српском језику, на 133 страна А4 формата куцаног текста, припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду (фонт Times New Roman, величина 12 типографских тачака, проред 1,0 са проредом између пасуса 6 типографских тачака). Дисертација се састоји из следећих поглавља: **Теоријски увод** (39 страна), **Циљ рада** (1 страна), **Експериментални део** (4 стране), **Резултати и дискусија** (57 страна), **Закључци** (2 стране), **Литература** (15 страна), **Биографија и библиографија** (3 стране), и **Прилози** прописани правилима универзитета о подношењу докторске дисертације (4 стране). Поред главног текста, дисертација садржи и **Наслове дисертације на српском и енглеском језику** (2 стране), **Списак ментора и чланова комисије за оцену и одбрану докторске дисертације** (1 страна), **Сажетке на српском и енглеском језику** (2 стране), **Захвалницу** (1 страна) и **Садржај** (2 стране).

У дисертацији је приказана 67 слика (од тога 10 у Уводу, 2 у Експерименталном делу, и 55 у Резултатима и дискусији) и 7 табела (у Резултатима и дискусији), од којих 63 слика и 1 табела представљају оригинални рад кандидата, 4 слике су преузете из доступне литературе, а 6 табела садрже и резултате из објављених радова других истраживача.

У поглављу **Увод** дат је преглед основних система за складиштење електричне енергије, као што су батерије, суперкондензатори и хибридни суперкондензатори. Такође описани су мултивалентни батеријски системи, при чему је посебан акценат стављен на катодне материјале на бази слојевитих ванадијумових оксида. Детаљно су описани оксиди ванадијума са уграђеним двовалентним катјоном, односно метаванадати типа CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , њихова кристална структура, начини синтезе и примена у различитим областима науке, а посебно је описана њихова примена као катодних материјала у електрохемијским системима за складиштење моно- и мултивалентних јона.

У поглављу **Циљ истраживања** образложени су главни циљеви докторске дисертације. Описана је метода синтезе које ће бити коришћена у овој докторској дисертацији, као и методе карактеризације и електрохемијска испитивања синтетисаних метаванадата. Поред тога, испитана је и њихова потенцијална примена као катодних материјала у хибридном електрохемијским системима за складиштење калцијумових јона.

У поглављу **Експериментални део** наведене су експерименталне процедуре које су коришћене у изради докторске дисертације. Описани су поступци синтезе материјала, као и методе физичкохемијске карактеризације, које укључују дифракцију рендгенских зрака на праховима, термогравиметријску и диференцијалну термијску анализу, електронску микроскопију, инфрацрвену и раманску спектроскопију. Описани су и поступци електрохемијске карактеризације узорака у троелектродној електрохемијској ћелији, који укључују методе цикличне волтаметрије, хронопотенциометрије, методу електрохемијске импедансе, а такође је и испитана двоелектродна електрохемијска ћелија помоћу методе галваностатског пуњења и пражњења.

У поглављу **Резултати и дискусија** представљени су резултати добијени у оквиру докторске дисертације. Први део обухвата опис синтезе, оптимизацију параметара синтезе и физичкохемијску карактеризацију одабраних калцијум-ванадатних узорака синтетисаних методом сагоревања гела из раствора уз примену малонске киселине као комплексирајућег средства. Други део садржи резултате испитивања електрохемијских својстава одговарајућих синтетисаних калцијум-ванадатних узорака у воденим електролитичким растворима који садрже калцијумове, магнезијумове и цинкове јоне, као и поређење електрохемијских активности свих калцијум-ванадатних узорака у три испитивана водена електролита. Трећи део обухвата физичкохемијску и електрохемијску карактеризацију одабраних магнезијум- и цинк-ванадатних узорака у истим воденим електролитима. Четврти део односи се на поређење електрохемијских активности најперспективнијих калцијум-, магнезијум- и цинк-ванадатних узорака, на основу ког је издвојен најпогоднији узорак за детаљнија електрохемијска испитивања. Пети део обухвата испитивање механизма складиштења калцијумових и цинкових јона у одабраном калцијум-ванадатном узорку, као и анализу његових електрохемијских перформанси у електролитичким растворима које садрже наведене јоне. Шести део приказује резултате тестирања двоелектродног хибридног система, који се састоји од калцијум-ванадатне катоде, активног угљеника као аноде и засићеног воденог раствора калцијум-нитрата као електролита.

У поглављу **Закључци** изведени су најважнији закључци на основу добијених резултата и дискусије резултата.

У поглављу **Литература** приказан је преглед научних радова, књига и других извора према редоследу њиховог навођења у тексту.

У поглављу **Биографија и библиографија кандидата** дата је кратка биографија са списком објављених радова који су део докторске тезе као и других радова где је кандидат коаутор, док су у поглављу **Прилози** дати прилози прописани од стране Универзитета у Београду.

Б. Кратак преглед остварених резултата

У овој докторској дисертацији синтетисани су узорци CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 методом сагоревања гела из раствора помоћу малонске киселине као комплексирајућег средства. Добијени MVO прекурсори термички су третиран на $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$ како би се испитао утицај температуре на фазни састав и структуру материјала. Поред тога, синтетисани су и композити нискотемпературних MVO узорака са угљеником, ради испитивања утицаја угљеника на хемијски састав, морфологију и електрохемијске особине. Синтетисани прахови су физичкохемијски окарактерисани применом дифракције рендгенског зрачења (XRD), термогравиметријске и диференцијално термијске анализе (TG/DTA), као и раманске и инфрацрвене спектроскопије. Морфолошке карактеристике испитане су скенирајућом електронском микроскопијом високе резолуције (FESEM). Утврђено је да нискотемпературни узорци (MVO400), поред MV_2O_6 фазе, садрже и секундарне ванадатне фазе. Насупрот томе, високотемпературни узорци CaVO_700 и MgVO_700 садрже 100 теж. % CaV_2O_6 и MgV_2O_6 фазе, редом, док ZnVO_700 поред ZnV_2O_6 фазе садржи и мању количину секундарних фаза. Композитни CaVO_400/C узорак, садржао је већи проценат CaV_2O_6 фазе, смањену садржај секундарних фаза и мању величину честица у односу на одговарајући нискотемпературни CaVO_400 узорак. Композитни MgVO_400/C и ZnVO_400/C узорци садржали су сличан проценат MV_2O_6 , мању количину секундарних фаза и мању величину честица у односу на одговарајуће нискотемпературне узорке.

Почетна електрохемијска карактеризација испитана је првобитно за CaVO узорке у засићеним воденим растворима калцијум, магнезијум и цинк нитрата, применом цикличне волтаметрије. Утврђено је да високотемпературни узорак показује слабију електрохемијску активност, што се приписује отежаној дифузији јона и електрона услед изражене агломерације честица. Насупрот томе, нискотемпературни CaVO_400 узорак показује већу електрохемијску активност, док композит CaVO_400/C показује значајно побољшање перформанси услед повећане електронске и јонске проводљивости због присуства угљеника и повољније морфологије. Због тога су даље испитивани само MgVO_400/C и ZnVO_400/C узорци. Највећи специфични капацитети свих MVO400/C материјала добијени су у електролиту који садржи Zn^{2+} јоне, затим у електролиту који садржи Ca^{2+} јоне, а најниже вредности капацитета добијене су електролиту који садржи у Mg^{2+} јоне. Добијени резултати указују да током складиштења мултивалентних јона из водених електролита долази и до ко-уградње молекула воде и протонских врста, при чему су ови процеси најизраженији у случају електролита који садрже Zn^{2+} јоне, а нешто мање

у електролитима који садрже Ca^{2+} и Mg^{2+} јоне. Такође, показано је да су електрохемијске перформансе MVO400/C материјала у великој мери одређене јонским карактеристикама мултивалентних јона, као и њиховим солватним својствима у воденој средини.

На основу добијених резултата, CaVO400/C издвојен је као најперспективнији узорак и даље је електрохемијски испитиван у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролитима услед добијених релативно високих капацитета: 70 mAh g^{-1} и 90 mAh g^{-1} при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , редом. Комбиновањем структурних (XRD, FTIR и раманска спекторскопија) и електрохемијских метода (циклична волтаметрија, хронопотенциометрија и метода електрохемијске импедансе) показано је да током почетног циклирања долази до формирања електрохемијски активне протонване калцијум-ванадатне фазе, која даље омогућава реверзибилно складиштење Ca^{2+} , односно Zn^{2+} јона уз ко-уграђу протонских врста. Материјал показује добру цикличну стабилност током 400 циклуса и задржава 75% стабилизоване вредности у $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту, односно 60% у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролиту и високе специфичне капацитете добијене хронопотенциометријским мерењима при густини струје од 500 mA g^{-1} : 89 mAh g^{-1} у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 167 mAh g^{-1} у 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

У циљу процене практичног потенцијала, CaVO400/C узорак испитан је у двоелектродном хибридном систему. У овом систему CaVO400/C узорак коришћен је као катодни материјал, активни угљеник добијен из изданака винове лозе као анодни материјал, док је као електролит коришћен водени електролитички раствор 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. У оваквој хибридној конфигурацији постигнут је специфични капацитет од око 90 mAh g^{-1} при напону до 1,5 V и густини струје од 100 mA g^{-1} .

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Услед растућих енергетских потреба и све веће употребе фосилних горива, који имају штетан утицај на животну средину и доприносе климатским променама, неопходно је развијати одрживе и еколошки „чисте“ изворе енергије. Ефикасно коришћене оваквих система захтева развој поузданих система за складиштење енергије, при чему су се батерије и суперкондензатори издвојили као најперспективнији [1]. Док суперкондензаторе одликује висока специфична снага и дуг животни век, батерије, посебно литијум-јонске, пружају високу специфичну енергију, али ниска безбедност, висока цена и негативан еколошки аспект захтева проналажење алтернативних решења [2]. Због тога је све веће интересовање усмерено ка развоју алтернативних система за складиштење енергије без употребе литијума, посебно оних заснованих на мултивалентним металима као што су Ca, Mg и Zn.

Проналажење катодних материјала који истовремено обезбеђује задовољавајуће енергетске перформансе, ниску цену добијања и еколошку прихватљивост представља сложен и актуелан научни изазов. Иако ванадијум не спада у потпуно нетоксичне и јефтине елементе, електродни материјали на бази ванадијума показују значајан потенцијал за складиштење мултивалентних јона захваљујући високим специфичним капацитетима и повољним редокс својствима, док је њихова синтеза може да буде релативно економична [3]. Предмет истраживања ове докторске дисертације обухвата синтезу и детаљно испитивање физичкохемијских и електрохемијских својстава одабраних метаванадата опште формуле MV_2O_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ и Zn), који су засновани на еколошки прихватљивим, нетоксичним и природно заступљеним металима. Истраживања су усмерена на процену

њиховог потенцијала као катодних материјала у воденим мултивалентним електрохемијским системима заснованим на Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јона.

CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 могу се синтетисати релативно брзим, једноставним и економичним методама синтезе [4–7]. Захваљујући повољним оптичким, електричним и каталитичким својствима, ови материјали нашли су примену у различитим областима, као што су микроелектроника, телекомуникације и оптоелектроника [4–6], а такође показали су се и као перспективни електродни материјали за електрохемијске системе за складиштење енергије, укључујући суперкондензаторе [6, 8] и различите типови батерија [6, 7, 9, 10].

Наведен метаванадати (CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6) још увек су недовољно истражени као катодни материјали у калцијум-, магнезијум- и цинк-јонским системима на бази нитратних соли, што додатно наглашава научни значај и иновативност ове докторске дисертације. Почетна електрохемијска испитивања CaV_2O_6 у 4,5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту, спроведена у троелектродној електрохемијској ћелији, започета су од стране Симона и сарадника [7] и показала су перспективне резултате: специфични капацитет од 153 mAh g^{-1} при 0,5С и 105 mAh g^{-1} при 5С, уз добру цикличну стабилност (86% задржавања почетног капацитета након 700 циклуса). У оквиру ове докторске дисертације, узорак CaVO_4/C достигао је специфични капацитет од 89 mAh g^{-1} у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при густини струје од 500 mA g^{-1} . Ови резултати указују на потенцијал за даља истраживања, посебно у правцу откривања механизма складиштења Ca^{2+} јона и других мултивалентних јона, као и примене у двоелектродним воденим системима.

У конфигурацији двоелектродне ћелије са цинк анодом, 3 М $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ електролитом и CaV_2O_6 или MgV_2O_6 као катодним материјалима, такође су постигнути значајни резултати, укључујући висок специфични капацитет (78 mAh g^{-1} при 5000 mA g^{-1} и 426 mAh g^{-1} при 60 mA g^{-1} , редом) и добру цикличну стабилност [9, 10]. У овој дисертацији, двоелектродни систем са анодом од активног угљеника, добијеног из изданака винове лозе, 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролитом и CaVO_4/C катодом остварује специфични капацитет од око 90 mAh g^{-1} при напону до 1,5 V и густини струје од 100 mA g^{-1} . До сада у литератури нису забележена истраживања двоелектродних водених система на бази Ca^{2+} јона, са анодом од активног угљеника и катодом на бази метаванадата.

Може се закључити да наведени метаванадати представљају перспективне материјале за даља испитивања у области складиштења енергије. Резултати ове докторске дисертације могу послужити као значајне смернице за будући развој и оптимизацију мултивалентних система за складиштење енергије.

Референце

[1] F. Wu, G. Yushin, Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 435–459. <https://doi.org/10.1039/c6ee02326f>.

[2] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.K. Han, D.P. Dubal, True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors, *Small* 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/sml.202002806>.

[3] H. Chen, S. Cheng, D. Chen, Y. Jiang, E.H. Ang, W. Liu, Y. Feng, X. Rui, Y. Yu, Vanadate-based electrodes for rechargeable batteries, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 1585–1609. <https://doi.org/10.1039/d0qm00656d>.

[4] R. Yu, N. Xue, S. Huo, J. Li, J. Wang, Structure characteristics and photoactivity of simultaneous luminescence and photocatalysis in CaV_2O_6 nanorods synthesized by the sol-gel Pechini method, *RSC Adv.* 5 (2015) 63502–63512. <https://doi.org/10.1039/c5ra10465c>.

[5] X. Jin, X. Ding, Z. Qin, Y. Li, M. Jiao, R. Wang, X. Yang, X. Lv, Comprehensive study of electronic, optical, and thermophysical properties of metavanadates CaV_2O_6 and MgV_2O_6 , *Inorg. Chem.* 61 (2022) 17623–17633. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02673>.

[6] A. Yang, J. Luo, Z. Xie, Synthesis and applications of ZnV_2O_6 nanomaterials, *ferroelectrics* 581 (2021) 125–143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1906125>.

[7] L. Liu, Y.-C. Wu, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Simon, Ultrafast synthesis of calcium vanadate for superior aqueous calcium-ion battery, *Research* 2019 (2019). <https://doi.org/10.34133/2019/6585686>.

[8] J. Bhagwan, J.I. Han, High-performance aqueous hybrid supercapacitor applications enabled by $\text{MgV}_2\text{O}_6/\text{MXene}$, *J. Power Sources* 663 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238854>.

[9] Y. Liu, Y. Liu, X. Wu, Rational design of bi-phase $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ cathode materials for long-life aqueous zinc batteries, *EcoMat* 5 (2023). <https://doi.org/10.1002/eom2.12409>.

[10] X. Wang, Z. Zhang, S. Xiong, F. Tian, Z. Feng, Y. Jia, J. Feng, B. Xi, A high-rate and ultrastable aqueous zinc-ion battery with a novel $\text{MgV}_2\text{O}_6 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ nanobelt cathode, *Small* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/sml.202100318>.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Радови у врхунским међународним часописима (M21A)

1. **T. Petrović**, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Mišurović, D. Bresser, M. J. Vujković, Ca-ion storage enhancement of Ca-pillared vanadium oxide using a malonic-assisted solution combustion process and a novel aqueous $\text{AC}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaVO}/\text{C}$ hybrid cell, *J. Power Sources* 655 (2025) 237927, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237927>.

2. **T. Petrović**, M. M. Vasić, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, M. J. Vujković, The role of aqueous electrolytes in the electrochemical performance of calcium vanadate cathode for Zn-ion storage, *Ceram. Int.* 51 (2025) 60285-60297, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.229>.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. **T. Petrović**, M. Vujković, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, Layered CaV_2O_6 as promising electrode material for multivalent storage, Nineteenth Young Researchers Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 53, ISBN 978-86-80321-36-3, December 01-03, Belgrade, Serbia, 2021

2. **T. Petrović**, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, Layered CaV_2O_6 as promising electrode material for aqueous calcium-ion batteries, *Coin2022-Contemporary Batteries and*

Supercapacitors – International Symposium, Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 29, ISBN 978-86-82139-86-7, Jun 01-02, Belgrade, Serbia, 2022.

3. **T. Petrović**, M. Milović, A. Gezović, J. Mišurović, V. Grudić, M. Vujković. Hybrid aqueous Ca-ion battery: Design and Performance, Twentieth Young Researchers Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 67, ISBN 978-86-80321-37-0, November 30 - December 02, Belgrade, Serbia, 2022.

3. **T. Petrović**, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Mišurović, D. Bresser, M. J. Vujković, Structural and electrochemical tuning of Ca-intercalated vanadium oxide for enhanced Ca-ion storage in aqueous half- and full-cells, Twenty-sixth Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2025: Program and the Book of Abstracts, p. 74, ISBN 978-86-919111-8-8, September 1-5, Herceg Novi, Montenegro, 2025.

4. **T. Petrović**, M. Vasić, M. Milović, D. Jugović, M. Vujković, CaV_2O_6 vs. ZnV_2O_6 : evaluating Zn^{2+} storage behavior in aqueous electrolytes, The electrolytes and interfaces in post-Li batteries - ELLIPSE conference, Book of abstracts, p. 77, September 15-16, Ulm, Germany, 2025.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Провера оригиналности докторске дисертације извршена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 204 од 22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата под називом „Утицај услова синтезе на кулонски капацитет метаванадата CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 у воденим електролитичким растворима“ и установљено је да количина подударња текста (similarity index) износи 4 %. Наведени степен подударности последица је употребе цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације што је у складу са чланом 9. поменутог Правилника. На основу свега изнетог, Комисија је утврдила да је докторска дисертација кандидаткиње Тамаре Г. Петровић оригинална као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Б. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Тамаре Г. Петровић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области физичке хемије материјала и физичке хемије – електрохемије. Део резултата докторске дисертације кандидата публикован је у научним часописима: два рада у међународном часопису изузетних вредности (категорија М21а). Додатно, из резултата докторске дисертације кандидата проистекло је и 5 саопштења са међународног научног скупа штампаних у изводу (категорија М34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава све 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 позитивно оцењује дисертацију мастер физикохемичара Тамаре Г. Петровић под називом „Утицај услова синтезе на кулонски капацитет метаванадата CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 у воденим електролитичким растворима“ и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицање звања кандидата доктор физичкохемијских наука.

У Београду, 14.04.2026. године,

чланови комисије:

др Славко Ментус, редовни члан САНУ и редовни професор у пензији Универзитета у Београду – Факултет за физичку хемију

др Ивана Стојковић Симатовић, редовни професор Универзитета у Београду – Факултет за физичку хемију

др Милош Миловић, виши научни сарадник Универзитета у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију