

VIJEĆU METALURŠKO-TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

PREDMET: Ocjena doktorske disertacije kandidatkinje MSc Aleksandre Gezović Milja nić

Na redovnoj sjednici Senata Univerziteta Crne Gore, održanoj 23.04.2024. godine, imenovani smo u komisiju za ocjenu doktorske disertacije pod nazivom „**Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije**”.

Detaljnim uvidom u doktorsku disertaciju Komisija podnosi sljedeći

IZVJEŠTAJ

I Podaci o doktorskoj disertaciji

Doktorska disertacija kandidatkinje Aleksandre Gezović Miljanić obima je 268 strana A4 formata kucanog teksta, pripremljena prema uputstvu za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta Crne Gore (font Arial za korice i naslovne strane i font Cambria veličine 12 pt i prored 1,5 red za tekst disertacije). Disertacija se sastoji iz sljedećih 7 poglavlja: Uvod (2 strane), Pregled literature (84 strane), Cilj rada (2 strane), Eksperimentalni dio (9 strana), Rezultati i diskusija (122 strane), Zaključak (4 strane) i Literatura (20 strana). Pored glavnog teksta, disertacija sadrži i Naslovne strane na crnogorskom i engleskom jeziku (2 strane), Spisak mentora i članova komisije (1 strana), Zahvalnicu (2 strane), Sažetke na crnogorskom i engleskom jeziku (4 strane), Sadržaj (4 strane), Prilog sa spiskom objavljenih naučnih radova i saopštenja iz doktorske disertacije (2 strane), Biografiju (1 strana), Izjavu o autorstvu (1 strana), Izjavu o korišćenju (1 strana) i Izjavu o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada (1 strana).

U disertaciji je prikazano 108 slika (21 u Pregledu literature, 2 u Eksperimentalnom dijelu i 85 u Rezultatima i diskusiji) i 10 tabela (4 u Pregledu literature, 2 u Eksperimentalnom dijelu i 4 u Rezultatima i diskusiji).

U poglavlju **Uvod** dat je osvrt na značaj razvoja i unapređenja elektrohemijskih sistema za konverziju i skladištenje energije. Objašnjene su razlike u mehanizmu skladištenja i konverzije energije za svaki tip elektrohemijskog izvora struje. Naglašen je značaj poboljšanja postojećih i dizajniranja novih elektrodnih materijala, ekološki i ekonomski prihvatljivih. Posebno je ukazano na značaj baterija ka postizanju klimatske neutralnosti do 2050. godine.

Poglavlje **Pregled literature** podjeljeno je na pet cjelina. Na početku su navedene osnovne komponente koje čine svaku elektrohemijsku ćeliju uz objašnjenje njihove uloge pojedinačno. Zatim su opisane osnovne karakteristike baterija i definisani kriterijumi koji baterija mora ispunjavati da bi se mogla primijeniti u komercijalne svrhe. Slijedi kratak

pregled razvoja baterija, počev od prvih primarnih do najsavremenijih sekundarnih litijum-jonskih baterija koje se mogu naći na tržištu. Osnovne karakteristike odabranih tipova primarnih i sekundarnih baterija su sumirane tabelarno. U drugoj cjelini ukazano je na značaj, sastav i princip rada litijum-jonskih baterija, gdje je takođe dat kratak pregled materijala sa primjenom u sekundarnim litijum-jonskim baterijama. Kroz posebno poglavlje su opisani polianjonski katodni materijali u litijum-jonskim baterijama, prvo individualni a zatim i miješani. Posebna grupa polianjonskih materijala opšte formule $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ je takođe našla primjenu u litijum-jonskim baterijama, što je i opisano u ovoj cjelini. Kao neizostavan dio i veoma bitan segment svake baterije, kako organski tako i voden i elektroliti korišćeni u litijum-jonskim baterijama takođe čine dio ove cjeline. Na isti način uz detaljniji opis treća cjelina sadrži značaj natrijum-jonskih baterija, pregled osnovnih karakteristika najvažnijih materijala (anoda i katoda) i elektrolita sa primjenom u ovom tipu baterija. Četvrta cjelina obuhvata detaljan pregled literature o katodnim materijalima, opšte formule $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ i Fe). Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata uključena je sveobuhvatna retrospektiva njihovih postupaka dobijanja, kinetike i mehanizma reakcija sodijacije/desodijacije. Preciznije, napravljen je pregled svojstava različitih jedinjenja u pogledu njihovih električnih, vibracionih i površinskih osobina, praćeno metodama sinteze i performansama skladištenja jona Na/Li . U petoj cjelini je hronološki obuhvaćen način dobijanja, tj. različite metode sinteze $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ katodnog materijala uz opisivanje postignutih elektrohemijskih performansi. Naveden je uticaj metoda sinteze na strukturne, morfološke i elektrohemijske osobine ovog materijala.

U poglavlju **Cilj rada** sumirani su ciljevi i šta oni podrazumijevaju. Kao osnovni cilj doktorske disertacije ističe se modifikovanje uslova sinteze sagorijevanja gela u cilju dobijanja čiste $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP) faze. Kao krajnji cilj rada je navedeno ispitivanje dobijenih materijala sa stanovišta primjene u vodenim Na - i Li - jonskim baterijama.

U poglavlju **Eksperimentalni dio** dati su uslovi dobijanja polianjonskih katodnih materijala. U istom poglavlju detaljno su objašnjene metode korišćene za strukturnu, morfološku i elektrohemijsku karakterizaciju katodnih materijala. Sve je praćeno šemom i tabelarnim prikazom u cilju što lakšeg i jasnijeg razumijevanja načina dobijanja i ispitivanja pripremljenih materijala.

Poglavlje **Rezultati i diskusija** podijeljeno je na šest cjelina. U prvoj cjelini je detaljno opisano dobijanje svih devet materijala, sa jasnim slikovitim prikazom toka sinteze. Na kraju cjeline je diskutovano na koji način je promjena pH vrijednosti uticala na dobijanje miješanog polianjonskog jedinjenja. U drugoj cjelini su prikazani difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom difrakcijom praškastih materijala, gdje je i identifikovan fazni sastav svakog pojedinačno. Nastavljena je diskusija iz prve cjeline ovog poglavlja koja se odnosi na uticaj promjene pH vrijednosti tokom sinteze na dobijanje miješanog polianjonskog jedinjenja. Takođe je objašnjeno zbog čega je od izuzetno velikog značaja da se difraktogram miješanih fosfata-pirofosfata prikazuje već

od $2\theta = 5^\circ$ a ne 15° kako je obično prikazano u literaturi. U trećoj cjelini je simultan om termogravimetrijskom i diferencijalno termalnom analizom prikazan i izračunat sadržaj ugljenika u svakom pripremljenom materijalu. Takođe je uz pomoć DT dijagrama objašnjeno kako različita kinetika reakcija, koje vode formiranju pirofosfata i miješa njih fosfata pirofosfata, utiče na sadržaj ugljenika koji potiče od saharoze. U četvrtoj cjelini su prikazane morfologije pripremljenih materijala na različitim uvećanjima gdje je diskutovano o sličnostima i razlikama u obliku i veličini čestica sa promjenom pH vrijednosti sa i bez saharoze. U petoj cjelini su prikazani infracrveni spektri pripremljenih materijala. Povezujući sa gore navedenim rezultatima još jasnije je objašnjen uticaj pH na tok reakcije formiranja individualnih ili miješanih polianjonskih faza. Posebno je diskutovano o neslaganjima u literaturi kada je u pitanju IC spektar $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ katodnog materijala. Preciznije, pokazano je da IC spektroskopija može biti dodatna metoda za identifikaciju prisustva individualnih pirofosfata pored miješanih fosfata-pirofosfata. U šestoj cjelini su prikazani rezultati dobijeni elektrohemijским metodama. Detaljno su diskutovane redoks aktivnostima sintetisanih materijala, prvo u vodenom rastvoru NaNO_3 sa ciljem primjene u Na-jonskim baterijama, a zatim i u vodenom rastvoru LiNO_3 sa ciljem primjene u Li-jonskim baterijama. Naglašen je uticaj saharoze na elektrohemijske osobine materijala pripremljenih u prisustvu i odsustvu iste. Pored toga, napravljen je uvid na uticaj faznog sastava na elektrohemijsko ponašanje materijala sintetisanih pri različitim pH od 2 do 7.

U poglavlju **Zaključak** iznijeti su najvažniji rezultati doktorske disertacije i istaknuti zaključci koji iz njih proizilaze.

Poglavljje **Literatura** sadrži pregled naučnih radova, knjiga i drugih izvora (199 navoda).

II Ciljevi doktorske disertacije

I cilj doktorske disertacije se odnosio na sintezu miješanog polianjonskog jedinjenja opšte formule $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ na način da se u postupku metode sagorijevanja gela koriste i fosfatne i pirofosfatne soli zasebno kao reaktanti.

II cilj doktorske disertacije, proistekao iz prvog cilja, jeste uvid na promjenu faznog sastava konačnog materijala kroz uticaj različitih pH vrijednosti (od 2 do 7) pri sintezi gore navedenog materijala (prateći stehiometriju za dobijanje $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ faze). Preciznije, polazeći od stehiometrije za pripremu navedenog materijala metodom sagorijevanja gela (izmjereno $\text{pH} = 3$) u većem udjelu se dobijaju individualni pirofosfati u odnosu na miješane fosfate-pirofosfate, dok tek pri $\text{pH} = 7$ može da se dobije miješana faza u odsustvu individualnih pirofosfata, zadržavajući sve ostale uslove sinteze identičnima.

III cilj doktorske disertacije je obuhvatio dalje ispitivanje svih pripremljenih materijala (pri svim pH vrijednostima, sa i bez saharoze) sa stanovišta primjene u vodenim Na- i Li-jonskim baterijama.

III Najvažniji rezultati doktorske disertacije

U disertaciji je pokazano da se $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ faza može uspješno dobiti metodom sagorijevanja gela uz pomoć limunske kiseline kao goriva, uz fosfat i pirofosfat kao reaktante (zaseban izvor fosfata i pirofosfata), samo kada je pH suspenzije podešen na neutralnu vrijednost. Naime, kod ove spontane reakcije (bez podešavanja pH) nastaje druga dominantna faza i to individualni pirofosfati, usled dalje razgradnje fosfata u pirofosfate. Udio ove faze je moguće smanjiti uz povećanje miješanih fosfata-pirofosfata (23 % $\rightarrow$ 42 %), kako pH suspenzije raste (2-3 $\rightarrow$ 6-7), što je kontrolisano količinom limunske kiseline (0.02 $\rightarrow$ 0 mol). Dalje je uočeno da su sitnije čestice karakteristične za individualne pirofosfate, a kako raste sadržaj miješanih fosfata-pirofosfata, javljaju se veći aglomerati. Infracrvena spektroskopija i ciklična voltametrija su predložene kao pomoćne metode uz rendgenostrukturnu difrakciju praha za identifikaciju frakcije $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ u $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ smješi, budući da su te metode prepoznate kao vrlo osjetljive na male količine individualnih pirofosfata. Dodatno, nekoliko uzoraka s različitim težinskim udjelima ovih faza, omogućilo je nedvosmisleno dodjeljivanje vibracionih modova ovih faza i uspješnu korelaciju cikličnih voltamograma s faznim sastavom. Uočeno je karakteristično ponašanje za heterostrukturu, s visokom i niskom količinom miješane faze u elektrolitu koji sadrži jone Na. Pri ispitivanju kompozita, sintetisanih pri pH $\approx$ 3 u vodenom rastvoru LiNO_3 , uočeno je da dolazi do zamjene jona Na sa jonima Li, u određenoj mjeri, kod obje faze prisutne u kompozitu, što je potvrđeno njihovim redoks ponašanjem. Dobijene vrijednosti specifičnih kapaciteta su mnogo veće u rastvoru NaNO_3 (69 mAh g^{-1} u LiNO_3 u odnosu na 111 mAh g^{-1} u NaNO_3 pri gustini struje od 0.25 A g^{-1}). Takođe, pri ispitivanju kompozita sintetisanog pri pH $\approx$ 7 u vodenom rastvoru LiNO_3 , uočeno je da dolazi do uspješne zamjene ovih jona i da slično kao i u literaturi, pri ovakvoj elektrohemijskoj zamjeni se dobija miješani Na/Li katodni materijal za litijum-jonske baterije. Zaključeno je da prisustvo jona Na^+ u procesima interkalacije/deinterkalacije svakako stabilizuje strukturu NFPP materijala, dok prisustvo Li^+ jona čini strukturu manje stabilnom pri većim gustinama struje i brzinama polarizacije.

IV Mišljenje i zaključci komisije

Komisija smatra da je doktorska disertacija MSc Aleksandre Gezović Miljanić, pod nazivom „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije“ napisana po svim pravilima doktorskih studija na UCG, uz jasno predstavljanje originalnog i obimnog naučno-istraživačkog rada. Kroz disertaciju su jasno postavljeni i riješeni ciljevi istraživanja, uz opsežnu diskusiju svih dobijenih rezultata. O vrijednosti i obimu istraživanja najbolje govore publikovani radovi u prestižnim međunarodnim časopisima:

a) Aleksandra Gezović, Miloš Milović, Danica Bajuk-Bogdanović, Veselinka Grudić, Robert Dominko, Slavko Mentus, Milica J. Vujković, An effective approach to reaching the theoretical capacity of a low-cost and environmentally friendly $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

cathode for Na-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 476 (2024) 143718
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143718> (IF = 6.6) i

b) A. Gezović[#], M.J. Vujković^{#,*}, M. Milović, V. Grudić, R. Dominko, S. Mentus, Recent developments of $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook, *Energy Storage Materials*, 37 (2021) 243-273 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011> (IF = 20.4).

Stoga, Komisija jednoglasno predlaže Vijeću Metalurško-tehnološkog fakulteta da prihvati pozitivnu ocjenu urađene doktorske disertacije kandidata MSc Aleksandre Gezović, pod nazivom „**Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije**” i uputi je u dalju proceduru za odobravanje javne odbrane.

Podgorica, 03. 06. 2024. godine

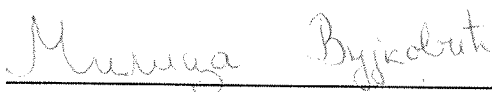
Komisija



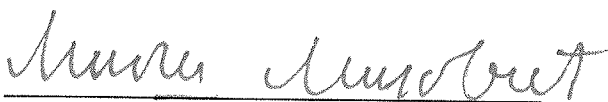
Dr Ivana Bošković, redovni profesor, Univerzitet Crne Gore (predsjednik komisije)



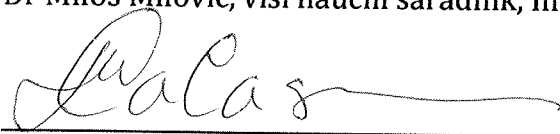
Dr Veselinka Grudić, redovni profesor, Univerzitet Crne Gore (mentor)



Dr Milica Vujković, naučni savjetnik, Univerzitet u Beogradu i gostujući predavač, Univerzitet Crne Gore (komentor)



Dr Miloš Milović, viši naučni saradnik, Institut tehničkih nauka SANU (član komisije)



Dr Martin Čalasan, vanredni profesor, Univerzitet Crne Gore (član komisije)

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

- Prof. dr Veselinka Grudić, dekanka -

- Komisija za doktorske studije -

PREDMET: Evaluacija doktorske disertacije doktorantkinje mr Aleksandre Gezović „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za primjenu u litijum/natrijum-jonskim baterijama”, korišćenjem softvera Ithenticate

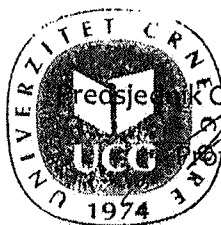
Poštovani,

Saglasno članu 9 Odluke o korišćenju softvera za utvrđivanje plagijata na Univerzitetu Crne Gore, Odbor za doktorske studije izvršio je provjeru elektronske verzije doktorske disertacije doktorantkinje mr Aleksandre Gezović „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za primjenu u litijum/natrijum-jonskim baterijama”, koju je dostavio Metalurško-tehnološki fakultet Univerziteta Crne Gore. Nakon izvršene provjere, ustanovljeno je da u elektronskoj verziji doktorske disertacije nema elemenata koji bi se mogli tumačiti kao plagijat, saglasno kriterijumima propisanim članom 8 Odluke o korišćenju softvera za utvrđivanje plagijata na Univerzitetu Crne Gore. U skladu sa navedenim, postupak ocjenjivanja doktorske disertacije doktorantkinje mr Aleksandre Gezović može da se nastavi prema Pravilima doktorskih studija.

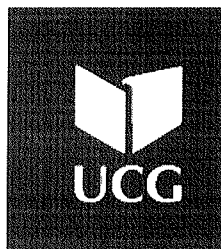
Srdačan pozdrav,

Broj: 01/2-1936/2

Podgorica, 17. 04. 2024. godine



Prof. dr Boris Vukićević



Univerzitet Crne Gore
Centralna univerzitetska biblioteka
adresa / address_ Cetinjska br. 2
81000 Podgorica, Crna Gora
telefon / phone _00382 20 414 245
fax_ 00382 20 414 259
mail_ cub@ucg.ac.me
web_ www.ucg.ac.me
Central University Library
University of Montenegro

Broj / Ref 01/6-16-1936/6
Datum / Date 24. 06. 2024.

Crna Gora
UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
1275
Podgorica: 24. 06. 2024. god.

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Dekan

Prof. dr Veselinka Grudić

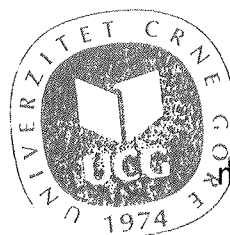
Poštovana profesorice Grudić,

U prilogu ovog akta dostavljamo Vam doktorsku disertaciju pod nazivom: „**Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/natrijum-jonske baterije**“ i Izvještaj Komisije o ocjeni doktorske disertacije, kandidatkinje mr Aleksandre Gezović, koja je u skladu sa članom 42 stav 3 Pravila doktorskih studija dostavljena **Centralnoj univerzitetskoj biblioteci** 06. 06. 2024. godine, na uvid i ocjenu javnosti.

Na navedeni rad nije bilo primjedbi javnosti u predviđenom roku od 15 dana.

Molimo Vas da nam nakon odbrane, a u skladu sa Pravilima doktorskih studija, dostavite konačnu verziju doktorske disertacije.

S poštovanjem,



DIREKTOR

mr Bosiljka Cicmil

Pripremila:

Milica Barac 
Administrativna asistentkinja
Tel: 020 414 245
e-mail: cub@ucg.ac.me

JELENA MARTINOVIĆ
DRUŠTVO

MARIJA JOVIČEVIĆ
NEDJELJNO IZDANJE

Urednici

JOVAN NIKITOVIĆ
KULTURA

MARIJA ŽIŽIĆ
CRNA HRONIKA

DRAGICA ŠAKOVIĆ
CRNOM GOROM

NIKOLA SEKULIĆ
HRONIKA PODGORICE

JOVAN TERZIĆ
ARENA

SLOBODAN ČUKIĆ
FELJTON I ARHIV

MARKO MILOŠEVIĆ
DIZAJN

DRAGAN MIJATOVIĆ
FOTOGRAFIJA

LOGOTIP POBJEDE

Miloš Milošević i Nikola
Latković (2019), inspiracija
Anton Lukateli (1944)

PORTAL POBJEDE

Urednica

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Obavještenje

DAJE SE NA UVID JAVNOSTI

Doktorska disertacija: „Ekološki polianjonski katodni materijali na bazi fosfata za litijum/ natrijum-jonske baterije“, doktoranta MSc Aleksandre Gezović, saradnika u nastavi na MTF, kao i Izvještaj Komisije za ocjenu doktorske disertacije, u sastavu:

- 1.Prof. dr. Veselinka Grudić, redovni profesor, UCG - MTF, Podgorica, mentor.
- 2.Dr Milica Vujković, naučni savjetnik, UB - Fakultet za fizičku hemiju i gostujući predavač Centra za interdisciplinarnu i multidisciplinarnu studije UCG,
- 3.Prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor, UCG - MTF, Podgorica, član,
- 4.Dr Miloš Milović, viši naučni saradnik, Institut tehničkih nauka, SANU, Beograd.
- 5.Prof. dr Martin Čalasan, vanredni profesor, UCG - ETF, Podgorica.

Primjerak doktorske disertacije, Izvještaj Komisije i Izvještaj Odbora za doktorske studije o provjeri doktorske disertacije putem softvera za utvrđivanje plagijata, nalaze se i mogu se pogledati u Centralnoj univerzitetskoj biblioteci i Biblioteci Tehničkih fakulteta i PMF.

Eventualne primjedbe se dostavljaju Vijeću Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici, u roku od 15 dana od dana objavljivanja obavještenja.

Poslovni broj : I.br.213/24

Javni izvršitelj Ivan Petrović iz Podgorice, Njegoševa br. 45 (PC Petrović) u pravnoj stvari izvršnog povjerioca, Royal Invest doo, Bar, PIB:02643863, koga zastupa punomoćnik Saša Vujačić advokat iz Podgorice, Bulevar Ivana Crnojevića br.56/2, protiv izvršnog dužnika Košuta Nusreta iz Ulcinja, adresa prebivališta Donji Stoj ulica br.19,

prostorijama Atlas banke AD „Budućnosti“) u Podgorici, u odnosno, dana 27. 06. 2024.

3. Uslovi javnog nadmetanja

Pravo da učestvuju na javnom depozit za učešće na javnom najkasnije do dana 26. 06. 2024.

Depozit se uplaćuje na transakciju u stečaju (instrukcija ME25510000000010257590)

Svi troškovi uplate depozita

Učesnici postupka javnog nadmetanja i dokumentaciju: fizička lica – naziv i sjedište, registarska fotokopiju ne stariju od 15 dana pečatom ovlašćenog lica, koje Predstavnicima pravnih lica na osnovu vrstu lične isprave na osnovu vrstu lične isprave na osnovu

Registracija učesnika će se vršiti prije početka javnog nadmetanja

Licitacioni korak za:
- LN broj 2707 KO Budva iz
- LN broj 1916 KO Sutomore

„Pobjeda“, 07.06.2024.