

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације кандидаткиње Милице М. Калуђеровић, мастер хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета, одржаној 13. новембра 2025. године, одређени смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације из области Хемије, кандидаткиње Милице М. Калуђеровић, мастер хемичара, пријављене под насловом:

„Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску деградацију пестицида и еволуцију кисеоника“

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Милице М. Калуђеровић написана је на српском језику, на укупно 78 страна, А4 формата (фонт Times New Roman величине 12 pt, са проредом 1,0 и маргинама 2 cm). Докторска дисертација је подељена на 5 поглавља: 1. Увод (33 стране), 2. Експериментални део (5 страна), 3. Резултати и дискусија (27 страна), 4. Закључци (3 стране), 5. Литература (10 страна). Такође, дисертација садржи 29 слика, 9 табела и 200 литературних података. Поред наведеног, обухвата и Насловну страну на српском и енглеском језику (2 стране), Страну која садржи имена ментора и чланова комисије (1 страна), Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страна), Листу скраћеница (1 страна), Садржај (3 стране), Биографију кандидата (1 страна), Библиографију кандидата (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У поглављу **Увод** који се састоји од 7 целина, дата је дефиниција и објашњење свих битних појмова који обухватају тему докторске дисертације као и циљ исте. Прво поглавље дисертације указало је на значај развоја и улогу електроодних материјала у хемији животне средине и у складиштењу и конверзији енергије. Детаљно су описани пут пестицида у животној средини након њихове примене као и негативне последице које примена ове широке групе једињења има по животну средину и живи свет у њој. Посебно су истакнута својства карбендазима и ацетамиприда као пестицида чија је деградација била једна од тема овог истраживања. Сагледавајући значај воде и отежан приступ води за пиће задовољавајућег квалитета, додатно је наглашена потреба за проналажењем и развојем нових метода санације отпадних вода, што је један од предмета истраживања дисертације. Као један од најбитнијих фактора који утичу на ефикасност електрохемијских напредних оксидационих процеса за пречишћавање, у уводу су темељно описане подела и улога електрода. Дат је осврт на предности и мане електрода са посебним нагласком на електроде на бази олово-диоксида као и на могућности за побољшање њихових карактеристика што је и био циљ овог истраживања. Поред електрода, наведени су и описани и други параметри који имају утицај на процес деградације, што је даље указало на потребу за њиховом оптимизацијом. Као један од предмета научног истраживања, увод указује на значај испитивања ефикасности електроодних материјала као електрокатализатора за реакцију еволуције

кисеоника. Ова реакција је једна од суштинских у пуњивим метал-ваздушним батеријама, регенеративним горивним ћелијама и ћелијама за електролизу воде. Међутим њена спора кинетика представља недостатак електрохемијских уређаја. Стога, у последњој целини увода, као један од циљева дисертација, истакнуто је проналажење довољно ефикасног електрокатализатора. Такође, једна од целина увода дала је преглед свих техника коришћених у току истраживања, а које су имале за циљ потврду структура као и испитивање морфологије површине материјала.

У првој целини **Експерименталног дела** наведене су све хемикалије коришћене у експериментима као и произвођачи. Затим је следећа целина детаљно описала поступак припреме електрода. У оквиру исте целине наведени су експериментални услови као и инструменти коришћени приликом детаљне физичко-хемијске карактеризације претходно синтетисаних електрода. Описан је и начин извођења DFT прорачуна у циљу испитивања својства материјала у чврстом стању. Такође, дат је детаљан опис експерименталних услова за електрохемијска испитивања електрода (испитивање активности за реакцију еволуције кисеоника и за деградацију водених раствора карбендазима и ацетамиприда процесима анодне оксидације) као и услова развијених HPLC метода за анализу третираних раствора.

У оквиру поглавља **Резултати и дискусија** приказани су сви резултати добијени у оквиру ове докторске дисертације. Такође, направљено је поређење са резултатима из новије литературе. Сви добијени резултати представљени су путем слика и табела које су саставни део овог поглавља, а у циљу лакшег тумачења резултата. С обзиром да је предмет научног истраживања био испитати својства електрода допованих елементима ретких земаља, самаријумом и холмијумом, ради лакше интерпретације резултата, прво су приказани резултати добијени за электроду доповану самаријумом као и дискусија проистекла из истих. Затим су приказани резултати и дискусија који су изведени из испитивања електроде доповане холмијумом. При представљању резултата добијених за электроду доповану холмијумом, направљено је поређење са претходно испитаном електродом из чега су произашли додатни закључци у вези са ефикасношћу електрода припремљених у оквиру ове дисертације. Први део испитивања односио се на детаљан приказ резултата добијених техникама за потврду структура електрода као и испитивање морфологије њихових површина. Резултати добијени SEM/EDS, XPS, XRD и RS техником су приказани графички и табеларно. Теоријски резултати добијени DFT прорачунима за электроду доповану самаријумом су такође део овог поглавља. У другом делу испитана је активност припремљених електрода током реакције еволуције кисеоника при чему су добијени резултати за кинетичке параметре који указују на ефикасност OER процеса (почетни потенцијал, наднапон, Тафелов нагиб, густина струје). Ови резултати су приказани табеларно. Како би се извели додатни закључци и јасније уочио научни допринос овог истраживања, испитана је и активност чистих олово-диоксидних анода, а затим су упоређени резултати. Као последњи корак у испитивању значаја електрода, дат је приказ резултата добијених при процесима електрохемијске деградације водених раствора пестицида. Приликом оптимизације услова анодне оксидације, испитан је утицај који параметри као што су рН почетног раствора, концентрација помоћног електролита, примењена струја и почетна концентрација анализата имају на ефикасност деградације. Дат је графички приказ добијених резултата као и поређење са литературним подацима, што је допринело јаснијем сагледавању значаја електрода у овој области испитивања. Испитани су стабилност и трајност електрода на бази олово-диоксида допованих самаријумом и холмијумом, а добијени резултати су накнадно интерпретирани. Како би се проценила стабилност електрода, извршена је квантификација олова у растворима након електрохемијске деградације коришћењем ICP-OES методе. Након 30 дана употребе електроде доповане холмијумом у процесима анодне оксидације, графички су приказани резултати добијени за њену ефикасност. Сви резултати који се односе на ефикасност електрода у процесима електрохемијске деградације су добијени HPLC анализом третираних водених раствора.

У поглављу **Закључак** обухваћени су најважнији резултати добијени у току овог истраживања као и закључци који су из њих изведени. Наведени закључци су указали на научни и практични допринос развијених електрода, што је и био циљ ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** (200 цитата) наведени су сви релевантни извори који су послужили као основа за теоријски део истраживања, анализу резултата и дискусију. На тај начин је обезбеђена научна утемељеност рада.

Б. Кратак приказ резултата дисертације

У овој докторској дисертацији испитивана су својства олово-диоксидних електрода допованих елементима ретких земаља, то јест њихова ефикасност као анода у процесима анодне оксидације и њихов потенцијал за електрохемијске катализаторе за реакцију еволуције кисеоника. Комбиновањем експерименталних метода и теоријских прорачуна, циљ је био испитати физичко-хемијска својства електрода, њихову структуру, морфологију површина као и масени и атомски састав електрода.

Мерења извршена при анализи електрода Рамановом спектроскопијом као резултат су дала Раманове спектре. При карактеризацији $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода, Раманови спектри су указали на присуство $\beta\text{-PbO}_2$ фазе, док је код $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде примећен пик који потиче од анатаз фазе TiO_2 . При испитивању електроде $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ Рамановом спектроскопијом, Раманов спектар је приказао пик који потиче од PbO_2 β -форме као и пик који указује на присуство α -форме PbO_2 . Утврђено је да је β -форма доминантнија, док пикови који указују на присуство међуслоја нису уочени. Ово је указало на равномерно и хомогено формиран активни слој преко међуслоја.

При XRD анализи за узорке $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ уочено је присуство титанијума, $\beta\text{-PbO}_2$ фазе, анатаз фазе TiO_2 , SnO_2 као и Sb_2O_3 . Пикови ниског интензитета указују на малу количину Sm_2O_3 у испитиваном узорку. XRD анализа $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде потврдила је присуство анатазне форме TiO_2 , доминантне β -форме PbO_2 и $\alpha\text{-PbO}_2$. Пикови слабог интензитета уочени у спектру који припадају различитим фазама присутни су у малим количинама укључујући и Ho_2O_3 . Овако добијени резултати упућују на доминантност $\beta\text{-PbO}_2$ фазе.

На основу EDS анализе потврђено је присуство елемената Pb, O, C, Sm, Ti и Si чије су атомске и масене концентрације утврђене. Атомске и масене концентрације добијене за Pb и O су највеће, а затим следе опадајућим редоследом C, Ti, Sm и Si. Мапе расподеле Pb, O, C и Ti откривају уједначену дистрибуцију по површини узорка. Мала количина Sm у узорку потврђена је његовим slabим сигналом који је на нивоу блиском позадинском шуму. Резултати добијени SEM-EDS анализом $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода су у складу са претходно добијеним резултатима RS и XRD анализа. Неуједначена расподела елемената у узорку $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ је потврђена путем EDS линијског скенирања. Анализом су потврђене концентрације Pb, Ho, Ti и Sn, редом наведене, у вредностима од 82,9%, 38,4%, 41,1% и 31,5%. Резултати су указали на то да су ове количине локализоване, то јест, да нису распоређене равномерно кроз структуру. Присуство елемената Pb, O, C, Sn, Ti, F и Ho је потврђено EDS анализом узорка. Додатно, кроз EDS мапирање расподела ових елемената је приказана. Садржај узорка је анализиран квантитативном EDS методом. Потврђено је присуство Pb (5,21%), O (22,93%), C (2,53%), Sn (3,62%), Ti (60,16%), F (3,37%) и Ho (2,05%). Ови подаци добијени EDS методом су у складу са претходним резултатима добијеним RS и XRD анализом, којима је такође потврђена сложена структура и састав $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде.

Пикови XPS спектра $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде указали су на присуство $\alpha\text{-PbO}_2$ фазе и $\beta\text{-PbO}_2$ фазе. Спектар кисеоника високе резолуције показао је пикове који одговарају кисеонику у кристалној решетки PbO_2 и који чини 36,1 % укупног сигнала, 29,8% укупног сигнала чини други пик на 529,9 eV и он се приписује адсорбованом кисеонику (O_2 , OH^- или молекулима воде) присутном на површини, док трећи пик на 531,9 eV са уделом од 34,1% припада кисеонику који учествује у формирању хемијске везе са органским нечистоћама на бази угљеника који највероватније потиче из околине. Кисеоничне вакансе присутне у структури PbO_2 имају способност да привлаче и стабилизују кисеоничне врсте, што за последицу има бољу проводљивост и олакшан пренос наелектрисања. На постојање ваканси указује присутност

адсорбованог кисеоника. Сходно томе, кисеоничне вакансе повећавају електрохемијски активну површину електроде и на тај начин доприносе њеној активности током OER-а. Није било могуће одредити хемијско стање самаријума у узорку с обзиром да је присутан са веома ниском атомском концентрацијом. XPS мерења $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде извршена су у циљу испитивања елементарног састава као и хемијских својстава површине материјала. Пикови који припадају Pb, Ti и O су идентификовани у спектру. Пикови који одговарају C и F су такође уочени, иако мањег интензитета. Сматра се да ови пикови не потичу из основне структуре узорка, већ да потичу од контаминација из ваздуха као и процеса синтезе. На прегледном спектру није било могуће јасно уочити сигнал који је карактеристичан за Ho, услед његове мале количине у узорку. У табели која је саставни део резултата су приказане израчунате атомске и масене концентрације елемената у узорку на основу података добијених XPS анализом која је пружила детаљнији увид у хемијски састав површинског слоја електроде и на тај начин употпунила претходне анализе (SEM/ EDS, XRD, RS).

Анализом $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде DFT методом добијени су теоријски резултат који су потврдили да доповање самаријумом доводи до уочљивих промена у електронској структури, при чему структура зона постаје гушћа и сложенија. Даље објашњење је указало на утицај који допована електрода има на ефикаснији пренос електрона што последично утиче на повећање каталитичке активности уз убрзано формирање реактивних кисеоничних врста као што су $\text{OH}\cdot$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$. Израчунат је енергетски процеп што је потврдило природу полупроводника n-типа као што је PbO_2 . pEDA-NOCV метода је објаснила прерасподелу густине електрона између молекула воде и површине материјала након формирања везе. Резултати указују на то да се густина електрона преноси са атома O из воде на атом Pb на површини материјала у процесу донирања електрона. Густина се акумулира формирајући хемијску везу. Ово затим олакшава повратну донацију електрона од атома Pb атомима O из околине. Додатно, повећана густина електрона се примећује у површинским атомима O који интерагују са атомима H из молекула воде, што указује на формирање слабе водоничне везе.

Испитана је активност синтетисаних електрода током реакције еволуције кисеоника. Резултати добијени за почетни потенцијал и наднапон $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода указују на побољшање перформанси $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде. Добијене су чак 2,5 пута веће струје доповане електроде у поређењу са основном PbO_2 електродом што је указало на бољу активност током процеса еволуције кисеоника. Резултати добијени за Тафелов нагиб указали су на смањену ефикасност $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде за реакцију еволуције кисеоника у поређењу са чистом PbO_2 електродом. У току експеримента примећена је појава гасних мехурића чије задржавање на површини електроде може допринети покривању активних места, а самим тим и успорити кинетику реакције. EIS мерења су указала на то да при већим потенцијалима се ефикасност преноса наелектрисања побољшава, а самим тим и кинетика OER-а. На стабилно понашање електроде током дужег временског периода указала је хроноамперометријска крива као и одређивање концентрације олова у раствору након 24 сата рада електроде. Испитивањем електрокаталитичке активности за реакцију еволуције кисеоника за электроду $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$, вредност добијена за почетни потенцијал указала је на побољшање ефикасности ове електроде у поређењу са $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електродом. Резултат за отпор преноса наелектрисања који је био нижи у односу на электроду доповану самаријумом као и чисту PbO_2 электроду је такође указао на бољу електронску проводљивост и побољшање укупне перформансе као електрокатализатора.

При испитивању електрода допованих самаријумом и холмијумом у процесима анодне оксидације оптимизовани су параметри који утичу на процес деградације. За электроду $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ која је коришћена као анода у електрохемијској деградацији карбендазима ефикасност деградације је износила 94,2% при pH 4, јачини струје 40 mA (или 10 mA cm⁻²), концентрацији Na_2SO_4 као помоћног електролита 0,05 M и концентрацији почетног анализата 190 mg L⁻¹. За электроду $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ која је коришћена као анода у електрохемијској деградацији ацетамиприда ефикасност деградације је износила 96,8% при pH 2, јачини струје 20

mA cm⁻², концентрацији Na₂SO₄ као помоћног електролита 0,035 M и концентрацији почетног анализата 10 mg L⁻¹. Резултати добијени при испитивању трајности и стабилности Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроде су указали на то да се електрода може користити у дужем временском периоду.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Од средине 20. века производња пестицида се нагло повећала, првенствено због комерцијалне пољопривреде. Чињеница да након испуштања у животну средину пестициди могу испољити токсично дејство забрињава Светску здравствену организацију чија је процена да на годишњем нивоу постоје око 3 милиона тровања пестицидима и до 200 000 смртних случајева, посебно у земљама у развоју. Својим механизмом деловања ове токсичне супстанце могу изазвати различите здравствене проблеме код људи као што су канцерогенеза, неуродегенерација, кардиоваскуларни, респираторни, бубрежни, ендокрини и репродуктивни проблеми. Узимајући ове информације у обзир, потреба за развијањем нових и применом већ постојећих метода санације животне средине загађене пестицидима је све израженија [1]. Ацетамиприд припада групи неоникотиноидних инсектицида. Особина овог пестицида да се лако раствара у води довела је до тога да се ово једињење често може наћи у води, било као производ растварања из третираног земљишта или као недовољно разграђени раствор који се користи за третман биљака. Стога, постоји велико интересовање за развој метода за третман овог једињења и раствора оптерећених високим садржајем овог једињења који могу представљати опасност по животну средину [2]. Карбендазим је системски фунгицид који се широко користи у пољопривреди за сузбијање гљивичних болести усева. Једним од најчешћих извора карбендазима сматрају се отпадне и површинске воде, узимајући у обзир његов потенцијал да мигрира далеко од свог извора, посебно током кишних периода [3].

У последњих неколико деценија електрохемијски уређаји за конверзију и складиштење енергије изазивају велику пажњу истраживача. Реакција издвајања кисеоника једна је од главних реакција у пуњивим метал-ваздушним батеријама, регенеративним горивним ћелијама и ћелијама за електролизу воде. Спора кинетика главне реакције представља недостатак уређаја. Стога, циљ је пронаћи довољно ефикасан катализатор са прихватљивим карактеристикама попут ниске цене, високе стабилности и лаке припреме. Катализатори на бази IrO₂ и RuO₂ се сматрају једним од најбољих избора код реакција еволуције кисеоника, али сагледавањем недостатака ових катализатора као што су висока цена, лоша стабилност и ограничена доступност, добија се потреба за проналаском њихових замена. Узимајући у обзир резултате добијене за електрокатализаторе прелазних метала и ретких земаља закључује се да би њихова употреба могла бити добра замена за електрокатализаторе на бази племенитих метала [4].

Резултати добијени у овој докторској дисертацији упоређени су са резултатима из литературе како би јасније био сагледан научни и практични допринос електроодних материјала развијених у овом истраживању. Електроде у којима је као међуслој коришћен МХене, материјал високе проводљивости (Ti₃C₂Tx) нанет електрофоретском депозицијом је такође испитиван као катализатор за реакцију еволуције кисеоника. Израђене су три електроде: EPD-1.0/PbO₂, EPD-2.0/PbO₂ и EPD-5.0/PbO₂. Почетни потенцијал (E_{onset}) за прве две електроде су износили 2,25 V, док је за электроду EPD-5.0/PbO₂ E_{onset} износио 2,38 V. Упоређивањем вредности за E_{onset} , закључено је да је OER активност ове три електроде лошија у поређењу са Sm-PbO₂ и Ho-PbO₂. Електроде са МХене међуслојем: EPD-1.0/PbO₂ и EPD-2.0/PbO₂ имале су наднапон (η_{onset}) од 1050 mV, док је електрода EPD-5.0/PbO₂ имала η_{onset} од 1180 mV. Поређење вредности за E_{onset} и η_{onset} са повишеним вредностима добијеним за МХене електроде, указује на лошију OER активност МХене електрода [5]. Сличности у понашању током OER-а показале су и три Ti-PbO₂ електроде: Ti-PbO₂-reference, Ti-PbO₂-2 и Ti-PbO₂-4 које су се разликовале по микро/наноструктури и хидрофобности површине. Уочене су веома високе вредности за потенцијале и наднапоне. Вредности E_{onset} за наведене електроде су се кретале од 2,44 до 3,12 V, а η_{onset} од 1240 до 1920 mV [6]. Поређењем резултата за Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ электроду са другим подацима из литературе закључује се да се предност

доповања самаријумом и холмијумом огледа у смањењу енергетских баријера за покретање реакције. Урађено је и поређење са материјалима на бази зеолита са церијумом који је измењен природним клиноптилолитом (Ce-Cl). E_{onset} вредност од 1,73 V је такође виша у поређењу са вредностима добијеним за електроде из овог истраживања. Овиме је утврђена боља ефикасност електрода допованих самаријумом и холмијумом током OER-а у поређењу са великим бројем других референтних материјала при истим експерименталним условима. Битно је истаћи и да је вредност за Тафелов нагиб од 220 за Ce-Cl електроде знатно већа од резултата за $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде [7]. За разлику од $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$, $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода је имала веће вредности за Тафелов нагиб што се сматра да је последица стварања великог броја мехурића гаса који су покрили активна места на површини електроде и на тај начин успорили реакцију. Овиме је додатно истакнута важност улоге холмијума у побољшању кинетике OER-а.

Прегледом литературе објављене у претходном периоду на тему ефикасности разградње карбендазима, ацетамиприда као и разградње других анализата при истим или сличним условима деградације, закључује се да су резултати добијени за $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде при датим условима упоредиви или бољи у односу на резултате из литературе. Поред ефикасности деградације током електрохемијског процеса, од кључне је важности размотрити и потрошњу електричне енергије. Густина струје примењена у овом истраживању, од 10 и 20 mA cm^{-2} , може се сматрати повољнијом у поређењу са вишим густинама струје коришћеним у другим истраживањима [8,9]. Трајање електролизе такође има значајан утицај, при чему је у већини поменутих радова трајање процеса износило 120 min [8,9]. Док је већина претходних студија користила PbO_2 -модификоване електроде као аноде, једно истраживање је представило употребу BDD електроде за деградацију карбендазима уз NaCl као електролит [10]. С обзиром на нижу ефикасност деградације карбендазима и високу цену BDD електроде, може се закључити да су услови као што су употреба PbO_2 електроде модификоване са самаријумом и примена Na_2SO_4 као електролита повољнији за деградацију карбендазима. Такође поређењем доступних резултата може се закључити да су резултати деградације под истим условима били различити, при чему су коришћене две електроде, са и без додатог метала, за разградњу истог анализата. Ово указује на већу ефикасност деградације када је PbO_2 електрода модификована одређеним металом [8,9]. Поређењем услова за електрохемијску деградацију ацетамиприда предложених у овом раду и услова при којима је вршена електрохемијска оксидација ацетамиприда $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/Yb-PbO}_2$ електродом [2], закључује се да су повољнији услови са аспекта примењене струје били у овом истраживању при чему је ефикасност деградације била само 1,1% нижа за $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде. Ови резултати указују да предложени процес нуди веома ефикасан приступ за разградњу ацетамиприда.

Литература:

- [1] Ahmad MF, Ahmad FA, Alsayegh AA, Zeyauallah M, AlShahrani AM, Muzammil K, Saati AA, Wahab S, Elbendary EY, Kambal N, Abdelrahman MH, Hussain S. Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. *Heliyon*. 2024;10(7). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128>
- [2] Yao Y, Teng G, Yang Y, Huang C, Liu B, Guo L. Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO_2 electrodes: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways. *Sep Purif Technol*. 2019;211:456-466. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.021>.
- [3] Merel S, Benzing S, Gleiser C, Di Napoli-Davis G, Zwiener C. Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environ Pollut*. 2018;239:512-521. DOI: [10.1016/j.envpol.2018.04.040](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040)
- [4] Milikić J, Nastasić A, Martins M, Sequeira CAC, Šljukić B. Air cathodes and bifunctional oxygen electrocatalysts for aqueous metal-air batteries. *Batteries*. 2023;9:394.

DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries9080394>.

[5] Man S, Luo D, Sun Q, Yang H, Bao H, Xu K, Zeng X, He M, Yin Z, Wang L, Zhang J. When MXene (Ti₃C₂T_x) meet Ti/PbO₂: an improved electrocatalytic activity and stability. J Hazard Mater. 2022;430:1–14.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128440>

[6] Lyu J, Han H, Wu Q, Ma H, Ma C, Dong X, Fu Y. Enhancement of the electrocatalytic oxidation of dyeing wastewater (Reactive Brilliant Blue KN-R) over the Ce-modified Ti-PbO₂ electrode with surface hydrophobicity. J Solid State Electrochem. 2019;23:847–859.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04170-9>

[7] Milikić, J.; Stojanović, S.; Damjanović-Vasilić, L.; Vasilić, R.; Šljukić, B. Efficient Bifunctional Cerium-Zeolite Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions in Alkaline Media. Synth. Met. 2023, 292, 117231.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117231>

[8] Duan X, Ma F, Yuan Z, Chang L, Jin X. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode. J Taiwan Inst Chem Eng. 2013;44:95–102.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.08.009>

[9] Yao Y, Li M, Yang Y, Cui L, Guo L. Electrochemical degradation of insecticide hexazinone with Bi-doped PbO₂ electrode: influencing factors, intermediates and degradation mechanism. Chemosphere. 2019;216:812–822.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.191>

[10] Bouya H, Errami M, Chakir A, Hammouti B. Comparison of BDD and SnO₂ electrodes for carbendazim electro-oxidation. Chem Sci Rev Lett. 2014;3:151–158

Г. Објављени радови који чине део докторске дисертације

Из резултата ове докторске дисертације проистекла су два научна рада која су публикована у истакнутим међународним часописима категорије M22

M22 – Рад у истакнутом међународном часопису

Kaludjerović M, Savić S, Bajuk-Bogdanović D, Jovanović AZ, Rakočević L, Vlahović F, Milikić J, Stanković D. Samarium-Doped PbO₂ Electrocatalysts for Environmental and Energy Applications: Theoretical Insight into the Mechanisms of Action Underlying Their Carbendazim Degradation and OER Properties. Processes. 2025;13(5):1459. <https://doi.org/10.3390/pr13051459>

Kaludjerović M, Savić S, Bajuk-Bogdanović D, Jovanović A, Rakočević L, Roglić G, Milikić J, Stanković D. Holmium Metal Nanoparticle PbO₂ Anode Formed by Electrodeposition for Efficient Removal of Insecticide Acetamiprid and Improved Oxygen Evolution Reaction. Micromachines. 2025;16(8):960. <https://doi.org/10.3390/mi16080960>

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације Милице М. Калуђеровић је проверена употребом програма iThenticate на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“, бр.204/18). Резултати аутентичности су показали да степен подударности износи 21% и то за два од 200 извора појединачно износи 2%, за један износи 1%, а за остале изворе значајно је мањи од 1%. Подударности од 2% утврђене су са радовима кандидаткиње проистеклим из тезе (Kaludjerović et al., (2025) Micromachines, Holmium Metal Nanoparticle PbO₂ Anode Formed by Electrodeposition for Efficient Removal of Insecticide Acetamiprid and Improved Oxygen Evolution

Reaction, <https://doi.org/10.3390/mi16080960>.) и (Kaluderović et al., (2025) Processes, Samarium-Doped PbO₂ Electrocatalysts for Environmental and Energy Applications: Theoretical Insight into the Mechanisms of Action Underlying Their Carbendazim Degradation and OER Properties, <https://doi.org/10.3390/pr13051459>.) Подударност од 1% утврђена је са докторском дисертацијом Милице Д. Зрнић Ћирић (Ефекат суплементације комбинацијом октакозанола и витамина K₂ на PCSK9, липидни профил, оксидативни стрес и инфламацију код пацијената на терапији аторвастатином, Универзитет у Београду – Фармацеутски факултет, 2023).

Утврђене подударности могу се описати као последица коришћења универзалних скраћеница, личних имена, назива коришћених материјала или метода, података у вези са темом ове дисертације као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је прихватљиво у складу са чланом 9. овог Правилника. Из свега наведеног, сматрамо да је докторска дисертација Милице М. Калуђеровић оригинална, као и да су у потпуности испоштована академска правила цитирања.

Б. Закључак

На основу приказаних података и резултата, може се закључити да је у поднетој дисертацији под насловом **„Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску деградацију пестицида и еволуцију кисеоника“** кандидаткиња, мастер хемичар Милица М. Калуђеровић, успешно реализовала циљеве који се тичу развоја електродних материјала и њихове примене у хемији животне средине (побољшана електрохемијска деградација пестицида процесима анодне оксидације) као и примене у конверзији и складиштењу енергије (еволуција кисеоника у алкалној средини). Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни допринос имајући у виду приступ који обухвата развој и примену олово-диоксидних електрода допованих елементима ретких земаља (самаријумом и холмијумом) у процесима електрохемијске деградације водених раствора карбендазима и ацетамиприда као и њихову примену као електрокатализатора за реакцију еволуције кисеоника. Постигнути резултати одликују се високим степеном иновативности и применљивости, јер су развијене електроде у овој докторској дисертацији први пут коришћене за деградацију ацетамиприда и карбендазима при чему су показале изузетно висок степен ефикасности. Такође, услови деградације који су оптимизовани у оквиру овог истраживања су били повољни са аспекта потрошње електричне енергије што је битан фактор за потенцијалну индустријску примену. Исто тако, резултати добијени за стабилност и трајност електроде су били задовољавајући што је један од суштинских фактора за одређивање потенцијала развијене методе и предложених материјала. Презентовање резултата добијених у овом истраживању као и поређење са подацима доступним у савременој литератури за област електрокаталитичке активности за реакцију еволуције кисеоника су показали врло задовољавајуће резултате са посебним акцентом на електроду доповану холмијумом чији су кинетички параметри добијени у овој дисертацији били значајно повољнији у поређењу са већином материјала испитиваних и презентованих у новијим радовима. Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру два истакнута међународна часописа (M22). Ови радови јасно потврђују да су резултати дисертације препознати и валоризовани у релевантној научној заједници.

На основу свега изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да прихвати поднету докторску дисертацију **Милице М. Калуђеровић**, мастер хемичара, под насловом **„Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску**

деградацију пестицида и еволуцију кисеоника“ за стицање звања доктора хемијских наука, као и да одобри њену јавну одбрану.

У Београду, _____

КОМИСИЈА:

1. др Горан Роглић, редовни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

2. др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

3. др Драган Манојловић, редовни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет