

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIKU I HEMIJU

Sanja Z. Pera

**Termoelektrična i magnetna svojstva
 $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sanja Z. Pera

**Thermoelectric and magnetic properties
of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)**

doctoral dissertation

Belgrade, 2017

MENTORI:

dr Slavica Savić, viši naučni saradnik

Institut Biosens, Univerzitet u Novom Sadu

dr Biljana Šljukić Paunković, docent

Fakultet za fizi ku hemiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor

Fakultet za fizi ku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraflivanja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Termoelektrična i magnetna svojstva $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)” urađena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnog projekta III45007 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod vođstvom dr Slavice Savić, višeg naučnog saradnika u Institutu Biosens i dr Biljane Šljukić Paunković, docenta na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, kojima se ovom prilikom zahvaljujem.

Dr Slavici Savić dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, kao i na velikoj i nesebičnoj podršci, veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem dr Goranu Brankoviću rukovodiocu projekta III45007, kao i dr Zorici Branković čijom je pomoći i zalaganjima omogućena izrada ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Biljani Šljukić Paunković i dr Radmili Hercigonja na korisnim savetima prilikom pisanja disertacije.

Jedan deo istraživanja nije bio moguć bez pomoći saradnika iz drugih naučno-istraživačkih institucija. Stoga želim da se zahvalim dr Slavku Berniku i Stanislavu Vrtniku iz Instituta Jožef Stefan u Ljubljani na urađenim termoelektričnim merenjima, kao i dr Zvonku Jagličiću iz Instituta za matematiku, fiziku i mehaniku u Ljubljani na urađenim magnetnim merenjima kao i na nesebičnoj pomoći pri tumačenju rezultata.

Hvala kolegama sa Odseka za nauku o materijalima na stručnoj i prijateljskoj pomoći i harmoničnoj radnoj atmosferi.

Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i suprugu Aleksandru na beskrajnoj podršci i razumevanju da ovaj deo posla dovedem do kraja.

Termoelektrična i magnetna svojstva $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)

Rezime

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja dveju različitih metoda sinteze keramičkih prahova i malih količina Cu^{2+} kao dopanta na fazni i hemijski sastav, mikrostrukturu, termoelektrična i magnetna svojstva i toplotni kapacitet keramičkog oksida natrijum-kobaltita (NaCo_2O_4).

Prahovi $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, gde je $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ sintetisani su na dva načina: reakcijom u vrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom i postupkom sa citratnom kiselinom. Na osnovu rezultata diferencijalne skenirajuće kalorimetrije i termogravimetrijske analize prekursorskih prahova utvrđeno je da se reakcija formiranja jedinjenja odvija na oko $880\text{ }^\circ\text{C}$ i ta temperatura je određena za temperaturu sinterovanja. Sinterovanje je vršeno u atmosferi argona, kako bi se sprečila kontaminacija uzoraka vlagom iz vazduha.

Na osnovu rendgenskih difraktograma utvrđeno je da nakon mehaničke aktivacije ne dolazi do formiranja natrijum kobaltita, već tek nakon sinterovanja. Sa druge strane, na difraktogramima kalciniranih uzoraka dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom primećuje se da već nakon kalcinacije dolazi do formiranja natrijum kobaltita. Na difraktogramima sinterovanih uzoraka detektovano je prisustvo sekundarne faze CuO samo kod uzoraka sa najvećom koncentracijom bakra ($x = 0,03$ i $0,05$).

Mikrostruktura uzoraka je ispitivana skenirajućom elektronskom mikroskopijom, i utvrđeno je da veličina zrna raste sa povećanjem količine dopanta. Osim toga, uzorci dobijeni metodom reakcije u vrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom imaju veću veličinu zrna u odnosu na uzorke istog sastava dobijene postupkom sa citratnom kiselinom. Kod obe vrste uzoraka sa najvećom koncentracijom dopanta dolazi do izdvajanja sekundarne faze bogate bakrom, što je potvrđeno energetski disperzivnom spektroskopijom X-zračenja.

Hemijski sastav uzoraka je određen pomoću optičke emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se sastav

bolje kontroliše kod uzoraka dobijenih pomoću postupka sa citratnom kiselinom, a količina dopanta je kod obe serije uzoraka ostala ista.

Merenja električne otpornosti, toplotne provodljivosti i Zebekovog koeficijenta (termosnage) na uzorcima su vršena u opsegu temperatura od 2 do 300 K i od 320 do 830 K. U niskotemperaturnom opsegu (26300 K), električna otpornost raste sa povećanjem temperature, ukazujući na metalni karakter uzoraka, a najnižu vrednost električne otpornosti ima uzorak sa najmanjom količinom bakra. U opsegu viših temperatura (3206830 K) kod svih uzoraka dobijenih reakcijom u istom stanju, kao i kod uzoraka sa 1 i 3 mol% Cu dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom utvrđen je prelaz metal-izolator.

Ukupnu toplotnu provodljivost natrijum-kobaltita, koju čine elektronski i fononski deo, u najvećoj meri određuju fononi, imajući u vidu činjenicu da je njen elektronski deo za red veličine manji od ukupne toplotne provodljivosti.

Zebekov koeficijent raste sa temperaturom, ima veći u vrednost kod svih dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirane i pozitivan je iznad 20 K kod svih uzoraka. Velika vrednost Zebekovog koeficijenta je posledica jake korelacije elektrona koja je prisutna u ovom tipu jedinjenja.

Na niskim temperaturama najviša vrednost parametra valjanosti je dobijena za uzorak sa najmanjom količinom Cu^{2+} i ona je skoro dva puta veća od vrednosti dobijene za nedopirani uzorak. U slučaju merenja na visokim temperaturama, najveća vrednost parametra valjanosti je dobijena za uzorak dopiran sa 5 mol% bakra, što ukazuje na činjenicu da se svojstva materijala menjaju u zavisnosti od temperature na kojoj se vrše ispitivanja.

Magnetna merenja uzoraka dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom su vršena u intervalu od 26300 K. Na temperaturi iznad 50 K magnetna susceptibilnost se ponaša prema Kiri-Vajsovom zakonu, a dobijena negativna vrednost za Vajsovu konstantu ukazuje na antiferomagnetno ponašanje svih uzoraka. Sekundarna faza Co_3O_4 detektovana je kod svih uzoraka dobijenih metodom reakcije u istom stanju i kod uzoraka sa 3 i 5 mol% bakra dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom. Vrednosti efektivnog magnetnog momenta uzoraka dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom su niže i od teorijske samo

spinske vrednosti magnetnog momenta za Co^{4+} -jon u nisko spinskom stanju, ukazuju i na prisustvo nisko spinskog jona Co^{3+} .

Toplotni kapacitet je meren samo za uzorke dobijene postupkom sa citratnom kiselinom u temperaturnom intervalu od 2 do 300 K. Vrednosti toplotnog kapaciteta opadaju sa pove anjem koncentracije dopanta, ukazuju i na smanjenje koeficijenta elektronske specifi ne toplote, a samim tim i smanjenje gustine stanja i/ili faktora pove anja mase.

Ključne reči: termoelektri ni materijali, mehani ka aktivacija, hemijska sinteza, NaCo_2O_4

Naučna oblast: Nauka o materijalima

Uža naučna oblast:

UDK broj

Thermoelectric and magnetic properties of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)

Abstract

The subject of this doctoral dissertation was to investigate the influence of small concentrations of Cu^{2+} as a dopant on phase composition, microstructure, thermoelectric and magnetic properties and heat capacity of the ceramic sodium cobaltite (NaCo_2O_4). Beside that, two different synthesis procedures were compared.

Polycrystalline samples of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$) were synthesised by mechanochemically assisted solid state reaction method (MASSR) and citric acid complex (CAC) method. According to the results of the differential thermal/thermogravimetric analysis it was determined that the solid state reaction occurred around $880\text{ }^\circ\text{C}$, and the pelletized samples were sintered at $880\text{ }^\circ\text{C}$. Sintering was performed in an inert argon atmosphere to avoid moisture contamination of the samples.

Based on the X-ray powder diffraction analysis of the precursor powders, it was concluded that only after sintering of the mechanically activated solid state samples sodium cobaltite was formed. On the other hand, X-ray diffractograms of the calcined precursor powders obtained by citric acid complex method showed that sodium cobaltite already formed. In the sintered samples the secondary phase was detected only for the samples obtained by citric acid complex method with higher Cu concentration ($x = 0,03$ i $0,05$).

Microstructural characterization was performed using scanning electron microscopy, and it was noticed that the grain size increased with increasing dopant concentration. Besides, the samples obtained by mechanochemically assisted solid state reaction method had larger grains compared with the grains with the same composition obtained by the citric acid complex method. In both types of the syntheses, in the samples with the highest amount of dopant, Cu-rich precipitates were detected, which was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy.

Chemical composition of the samples was determined using inductively coupled plasma with optical emission spectroscopy. According to the obtained results it was

confirmed that the composition of the samples was better controlled in the samples obtained by citric acid complex method and the dopant concentration was preserved in both cases.

The electrical resistivity, the thermal conductivity and the Seebeck coefficient (thermopower) were measured in the range between 26300 K and between 3206830 K. In the low temperature region (26300 K), the electrical resistivity increased with increasing temperature, pointing to the metallic character of the samples, and the lowest resistivity showed the sample with the smallest amount of Cu. On the other hand, in the higher temperature region (3206830 K) all the samples obtained by solid state reaction method and the samples with 1 and 3 mol% of Cu prepared by the citric acid complex method showed metal-insulator transition. The main contribution to the overall thermal conductivity, which is consisted of the electron and phonon part, came from the phonons.

The Seebeck coefficient increased with temperature, it was larger in all Cu doped samples compared with the undoped and it was positive above 20 K. High thermopower is the consequence of the strong electron correlation, present in this type of compounds.

Low electrical resistivity and thermal conductivity, also relatively high thermopower measured in the low temperature region, led to the highest figure of merit for the sample with the lowest dopant concentration, and it was almost twice higher than in the undoped one. In the case of high temperature measurements, the highest figure of merit was obtained for the sample with 5 mol% of copper, obtained by the CAC method indicating the fact that the properties of the material change depending on the temperature where the measurements were performed.

Magnetic measurements of the samples prepared by the CAC method were performed in the range between 26300 K. Above 50 K magnetic susceptibility followed Currie-Weiss law, and negative Weiss constant indicates an antiferromagnetic behavior of all samples. Secondary phase Co_3O_4 was detected in all samples obtained by mechanochemically assisted solid state reaction method and in the samples with higher dopant concentration obtained by the citric acid complex method. Effective magnetic moments of the samples obtained by the citric acid complex method were lower than the theoretical spin only value obtained for Co^{4+} ion in the low spin state, pointing to the presence of low spin nonmagnetic Co^{3+} .

The heat capacity was measured only for the samples obtained by the citric acid complex method in the temperature range between 26300 K. The values of the heat capacity and the electronic specific heat coefficient decreased with increasing dopant concentration, and were the result of the decrease of the density of states and/or mass enhancement factor.

Keywords: thermoelectric materials, mechanical activation, chemical synthesis, NaCo_2O_4

Scientific field:

UDC number:

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijske osnove termoelektričnog efekta	4
2.1	Otkriće termoelektričnog efekta	4
2.2	Termoelektrični materijali	12
2.2.1	Termoelektrični oksidi	18
2.2.2	Kristalna struktura NaCo_2O_4	21
2.3	Termoelektrični moduli	25
2.4	Metode sinteze NaCo_2O_4	27
2.4.1	Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom	28
2.4.2	Postupak sa citratnom kiselinom	31
2.5	Termoelektrična svojstva NaCo_2O_4	34
2.6	Magnetna svojstva NaCo_2O_4	37
3	Cilj rada	41
4	Eksperimentalni deo	43
4.1	Sinteza keramičkih prahova	43
4.1.1	Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom	43
4.1.2	Postupak sa citratnom kiselinom	44
4.1.3	Metode karakterizacije keramičkih prahova	44
4.2	Procesiranje keramičkih prahova	45
4.2.1	Metode karakterizacije NaCo_2O_4 keramike	47

5 Rezultati i diskusija	50
5.1 Karakterizacija NaCo₂O₄ prahova	50
5.1.1 Termogravimetrijska/diferencijalna termalna analiza	50
5.1.2 Rendgenska difrakcija X-zracima	52
5.1.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije	54
5.2 Karakterizacija NaCo₂O₄ keramike	55
5.2.1 Rendgenska difrakcija X-zracima	55
5.2.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija	57
5.2.3 Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom	62
5.2.4 Termoelektrična svojstva	63
5.2.5 Magnetna svojstva	73
5.2.6 Toplotni kapacitet	77
6 Zaključak	82
Literatura	86
Prilozi	

1 Uvod

Posljednjih godina zahtevi za potrošnjom električne energije su sve veći, a zalihe fosilnih goriva sve manje, pa se više pažnje posvećuje novim izvorima energije kao i različitim tehnologijama proizvodnje električne energije. Jedan od njih je na osnovu termoelektričnih efekata, što podrazumeva direktno prevođenje toplote u električnu energiju pomoću termoelektričnih materijala. Ovi materijali se mogu ponašati kao uređaji za hlađenje ili za zagrevanje, nisu osjetljivi po okolinu i rade na visokim temperaturama. Termoelektrični materijali imaju primenu u industriji i elektronici. Koriste se za proizvodnju električne energije, hlađenje malih sistema: kompjuterskih procesora, infracrvenih detektora, u elektronici, kod sistema za zagrevanje vazduha, kao samonapajaju i senzori. U novije vreme primena termoelektričnih materijala uključuje biotermalne baterije za pejsmejkere i optoelektroniku.

Dobar termoelektrični materijal karakterizuje: velika vrednost Zebekovog koeficijenta, niska električna otpornost i niska toplotnu provodljivost. Ove veličine su međusobno povezane (povećanje Zebekovog koeficijenta često ima za posledicu i visoku vrednost električne otpornosti, što samim tim povećava i toplotnu provodljivost preko njenog elektronskog transporta), pa se samim tim, mogu teško nezavisno kontrolisati. Međutim, zahvaljujući svojoj kristalnoj strukturi, to je moguće ostvariti kod slojevitih oksida.

Generalno, oksidi se smatraju potencijalnim kandidatima za proizvodnju električne energije na visokim temperaturama zahvaljujući svojoj hemijskoj stabilnosti. Među njima se izdvaja natrijum-kobaltit, koji pored dobre hemijske i toplotne stabilnosti na visokim temperaturama ima dobru električnu provodljivost, ne sadrži toksične elemente i ima relativno atraktivnim termoelektričnim materijalom. Zbog zanimljivih strukturnih i transportnih svojstava istraživanja vezana za sintezu, svojstva i primenu natrijum-kobaltita su veoma aktuelna. Sistem sa molaskom koncentracijom natrijuma od 1,0 do 1,4 mol (β-faza) ima najbolja termoelektrična svojstva i upravo sistem tog sastava je najprospektivniji.

Kakva fizička i hemijska svojstva nekog materijala imaju prvenstveno zavisi od njegovih strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika, a na njih utiču kako na in situ sinteze, tako i dopiranje. Morfologija i veličina čestica sintetisanih prahova utiču na njihovu sinterabilnost i svojstva sinterovane keramike. Imajući sve to u vidu, težište ovog istraživanja je bilo na razvijanju i unapređivanju tehnika sinteze natrijum-kobaltita zbog njihovog neposrednog uticaja na svojstva materijala, kao i na analiziranju prednosti i nedostataka različitih postupaka sinteze. Takođe, fokus ovog istraživanja bio je i ispitivanje uticaja malih količina dopanta na svojstva materijala. Za postizanje željenih svojstava, neophodno je sintetisati materijal visoke čistoće, definisane stehiometrije i homogene mikrostrukture. Najčešće korišćeni postupci sinteze materijala su metode reakcije u vrstom stanju, kao i metode iz rastvora, u koju spadaju različite modifikacije sol-gel metode. Metod reakcije u vrstom stanju podrazumeva reakciju između polaznih prahova oksida i/ili karbonata u toku određenog temperaturnog tretmana.

Reakcija u vrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom ima za cilj dobijanje materijala na temperaturama nižim od onih koje predlaže konvencionalni metod reakcije u vrstom stanju i u kraćem vremenskom intervalu.

Postupak sa citratnom kiselinom predstavlja modifikaciju sol-gel tehnike i zasniva se na kompleksiranju jona metala citratnom kiselinom, pri čemu se kao rastvarač koristi voda umesto etilen glikola. Prednosti ove metode u odnosu na metodu reakcije u vrstom stanju ogledaju se u homogenoj raspodeli jona metala na atomskom nivou i boljoj kontroli stehiometrije.

Ova doktorska disertacija je usmerena na sintezu natrijum-kobaltita metodama reakcije u vrstom stanju, potpomognute mehaničkom aktivacijom i postupkom sa citratnom kiselinom. Uvođenjem mehaničke aktivacije znatno se ubrzava odigravanje reakcije i skraćuje vreme sinteze, a sve u cilju dobijanja homogenog prekursorskog praha kao dobre baze za dobijanje guste keramike bez neželjenih sekundarnih faza. Sa druge strane postupak sa citratnom kiselinom omogućava dobijanje finih, homogenih prahova zahvaljujući i boljoj homogenizaciji konstituenata na atomskom nivou.

Imajući prethodno navedeno u vidu, cilj ove disertacije je bio da se ispita uticaj malih koncentracija Cu kao dopanta i različitih postupaka sinteze keramičkih prahova NaCo_2O_4

na fazni i hemijski sastav, mikrostrukturu, termoelektri na i magnetna svojstva dobijene keramike.

2 Teorijske osnove termoelektričnih materijala

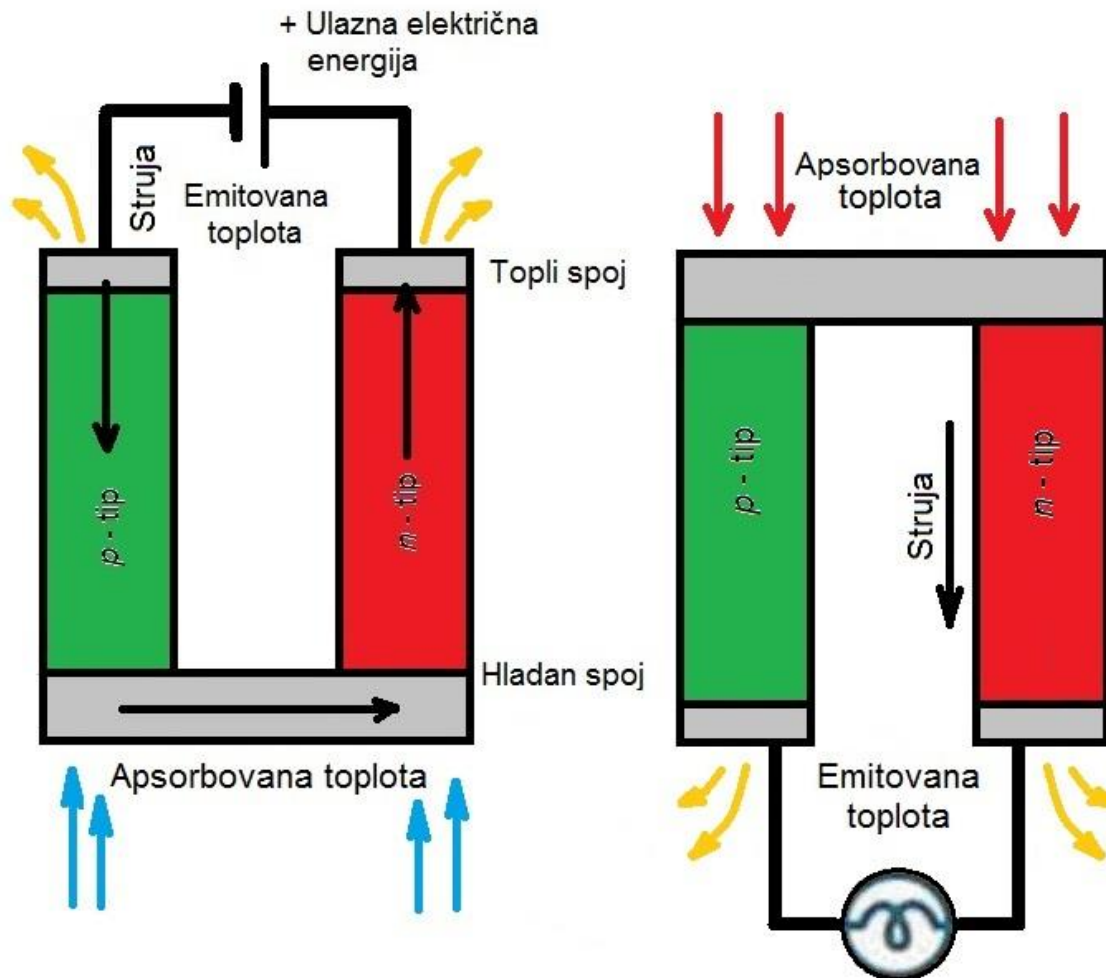
2.1 Otkriće termoelektričnog efekta

Zebekov efekat

Kada se govori o termoelektričnom (TE) efektu, jedna od osnovnih pojava je Zebekov efekat, koga je otkrio Tomas Johan Zebek (Thomas Johann Seebeck) 1821. godine [1]. On je primetio da ukoliko se dva različita materijala spoje i njihovi kontakti odražavaju na različitim temperaturama (T i $T + \Delta T$), stvara se razlika potencijala (ΔV) koja je proporcionalna razlici temperatura kontakata (ΔT). Razlika elektrohemijskih potencijala po jedinici temperaturnog gradijenta koji nastaje duž električno izolovanog uzorka koji je izložen temperaturnoj razlici naziva se Zebekov koeficijent ili termosnaga (S) [163]. SI jedinica za Zebekov koeficijent je V/K, ali se često koristi $\mu\text{V/K}$. Ova veličina ima nisku vrednost za metale (samo nekoliko $\mu\text{V/K}$) a mnogo veća za poluprovodnike (nekoliko stotina $\mu\text{V/K}$) [4].

Zebekov efekat se može opisati i kao direktna konverzija temperaturnog gradijenta u razliku potencijala unutar termoelektričnog materijala (slika 2.1). Razlika potencijala potiče od pojava anih termalnih kretanja nosilaca naelektrisanja na toplijem kraju materijala, što za posledicu ima koncentrisanje naelektrisanja na hladnijem kraju. Ovo uzrokuje suprotan tok nosilaca naelektrisanja zbog njihovog elektrostatikog odbijanja. Ta dva procesa su u ravnoteži i nastali potencijal se povećava linearno sa gradijentom temperature, a konstanta proporcionalnosti se naziva Zebekov koeficijent:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1).$$



Slika 2.1. Tematski prikaz Zebekovog efekta.

Prema termodinamici, Zebekov koeficijent se definiše kao:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{H}{T} - \frac{\mu_c}{T} \right) \quad (2.2),$$

gde su e naelektrisanje elektrona, k_B Bolcmanova konstanta, μ_c hemijski potencijal, T apsolutna temperatura i H transport toplote. Na visokoj temperaturi transport toplote je zanemarljiv, odnosno integral transporta toplote mnogo manji od $k_B T$, H se može zanemariti i termosnaga je tada proporcionalna hemijskom potencijalu:

$$S = \frac{\mu_c}{eT} \quad (2.3).$$

Sa termodinami ke strane, hemijski potencijal se izraflava kao:

$$\frac{\mu_c}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{E,V} \quad (2.4),$$

gde je S entropija, n broj nosilaca naelektrisanja, E i V su unutra-nja energija i zapremina, redom. Prethodna jedna ina pokazuje da se termosnaga mođe definisati kao entropija po nosiocu naelektrisanja u vrstom telu. S toga, formula za termosnagu glasi:

$$S = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{E,V} \quad (2.5).$$

Me utim, u jako korelisanim sistemima, kao -to su oksidi prelaznih metala, prilikom odre ivanja termosnage moraju se uzeti u obzir spinski i orbitalni stepeni slobode nosilaca naelektrisanja. Odnosno, kada $T \rightarrow \infty$, entropija se defini-e kao $S = k_B \ln g$, gde je g elektronska degeneracija, i gornja jedna ina se dobija kao:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\partial \ln g}{\partial n} \right)_{E,V} \quad (2.6),$$

odnosno diferenciranjem po n :

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right) \quad (2.7),$$

gde je ρ odnos nosilaca naelektrisanja i broja raspolovnih mesta ($\rho = n/N_v$; n je broj nosilaca naelektrisanja, N_v broj raspolovnih mesta). Ovo je uopštena Haiksova (Heikes) formula [5]. U sistemima u kojima je jedan jon prisutan sa meovitim valencom, odnosno sa dve ili više elektronskih konfiguracija (kao što su $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ u $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ i $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ u CaMnO_3) degeneracija elektrona se rauna uzimajući u obzir i donore i akceptore elektrona, tako da ukoliko su g_I i g_{II} degeneracije elektrona na mestima I i II, termosnaga se može izraziti kao funkcija koncentracije nosilaca naelektrisanja korišćenjem modifikovane Haiksove formule [6]:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_I}{g_{II}} \left[\frac{1-\rho}{\rho} \right] \right) \quad (2.8).$$

Ova formula pokazuje da veličina ($1/\rho$) i odnos degeneracija elektrona (g_I/g_{II}) imaju važnu ulogu u veličini i znaku termosnage. Može primeniti na više inu TE oksida, uključujući Na_xCoO_2 i njegove derivate ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$), perovskite i duple perovskite, šmisfitoidne slojevite okside ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) i njegove derivate ($\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca,Ba})_2\text{Co}_2\text{O}_9$) [7].

Peltjeov efekat

Analogno sa Zebekovim, postoji i inverzan efekat na osnovu kojeg struja koja protiče kroz električno kolo sačinjeno od dva različita materijala, dovodi do grejanja, odnosno hlađenja na spojevima ta dva materijala. Ovaj efekat je prvi uočio fizičar Atanas Peltje (Jean Charles Athanase Peltier) 1836. godine koji je po njemu i nazvan [8]. Kada električna struja protiče kroz spoj dva različita materijala, toplota se ili apsorbuje ili emituje, u zavisnosti od smera toka električne struje. Ova pojava se dešava uglavnom zbog razlike u Fermijevim energijama dva materijala [9]. Ta zapažanja je potvrdio Lenc (Lenz) 1838. godine koji je prvi put i eksperimentalno dokazao ovaj efekat. Lenc je pomoću Bi-Sb spoja uspeo da zaledi vodu tako što je sproveo struju kroz spoj i pokazao da se led topi promenom smera toka električne struje. Analogno sa Zebekovim efektom, i ja ina

Peltjeovog efekta linearno zavisi od električne struje koja prolazi kroz spoj a konstanta proporcionalnosti se naziva Peltjeov koeficijent, Π , koji je dat jednačinom [10]:

$$\Pi = \frac{q}{I} \quad (2.9),$$

q je brzina grejanja, odnosno hlađenja na jednom od spojeva kada se električna struja I pusti kroz električno kolo.

Zebekov i Peltjeov efekat su međusobno povezani preko Peltjeovog koeficijenta koji je predstavljen formulom:

$$\Pi = ST \quad (2.10).$$

Brzina kojom se Peltjeova energija oslobodi na spoju (Q_P) jednaka je:

$$Q_P = SIT \quad (2.11),$$

gde je I električna struja koja protiče kroz spoj, a T temperatura.

Tomsonov efekat

Vilijem Tomson (William Thomson) je 1851. godine otkrio vezu između Zebekovog i Peltjeovog efekta koji je po njemu i nazvan Tomsonov efekat. Ovaj efekat podrazumeva grejanje, odnosno hlađenje u homogenom provodniku kad električna struja prolazi kroz njega u prisustvu temperaturnog gradijenta, i može se predstaviti formulom:

$$q = \beta I \Delta T \quad (2.12),$$

gde je I električna struja a β Tomsonov koeficijent.

Veza između u tri pomenuta termoelektri na efekta data je Kelvinovom formulom [11]:

$$\frac{dS_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} \quad (2.13).$$

Parametar valjanosti

Altenkir (Altenkirch) je 1911. godine zaključio da dobar termoelektri ni materijal treba da ima veliku vrednost Zebekovog koeficijenta, nisku toplotnu provodljivost kako bi se toplota zadržala na spoju dva materijala i nisku elektri nu otpornost da bi se smanjilo Dflulovo zagrevanje. Veli ina koja objedinjuje navedene karakteristike jeste parametar valjanosti, Z . Ona određuje kvalitet materijala za praktičnu primenu i definisana je kao [12]:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa_l + \kappa_e} \quad (2.14),$$

gde je σ elektri na provodljivost, a κ_l i κ_e toplotne provodljivosti kristalne rešetke i elektrona, redom. Jedinica za Z je $1/K$, međutim često se koristi bezdimenzionalna veličina, ZT , koja se izražava kao:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (2.15).$$

Sledeća veličina koja karakteriše termoelektri ni materijal je faktor snage i on se definiše kao odnos kvadrata Zebekovog koeficijenta i elektri ne otpornosti:

$$PF = \frac{S^2}{\rho} = \sigma S^2 \quad (2.16).$$

U idealnom slučaju, termoelektri ni materijali treba istovremeno da poseduju nisku električnu otpornost i nisku toplotnu provodljivost (kao što je to slučaj kod jedinjenja tipa eng. *phonon glass electron crystal*) i visoku vrednost Zebekovog koeficijenta, kako bi se dobila što veća vrednost parametra valjanosti [13].

Efikasnost konverzije energije termoelektrinih uređaja određuju Karnoova efikasnost i parametar valjanosti termoelektrinih materijala.

Prema drugom zakonu termodinamike, da bi se izvršio rad potrebno je da toplotne mašine rade između izvora toplote na temperaturi T_{hot} i potrošača na nižoj temperaturi (T_{cold}). Karnoova efikasnost (η_{max}) (jednina 2.17) je gornja granica za efikasnost toplotne mašine (η), koja predstavlja odnos između količine rada koju ona napravi i količine toplote koju iskoristi [14]:

$$\eta_{max} = 1 - T_{cold}/T_{hot} \quad (2.17)$$

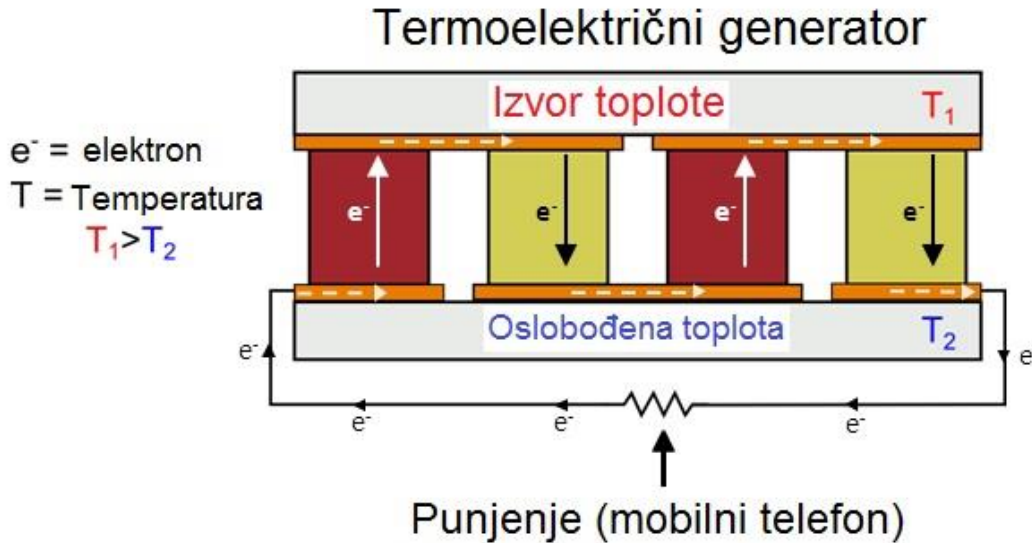
Pod pretpostavkom da je zanemarljivo mali kontaktni otpor i optimizirani po istim uslovi merenja, maksimalna efikasnost toplotne mašine, se izražava na sledeći način:

$$\eta = \left(\frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \right) \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \left(\frac{T_{cold}}{T_{hot}} \right)} \right] \quad (2.18),$$

gde je Karnoova efikasnost data kao odnos temperaturne razlike između toplog i hladnog kraja ($T_{hot} - T_{cold}$) u odnosu na T_{hot} , a T_m je srednja temperatura [15, 16].

Princip rada termoelektrinih generatora se sastoji u sledećem (slika 2.2): temperaturni gradijent, ΔT , duž dva TE materijala (jedan poluprovodnik i jedan izolator tipa) stvara električno polje, E , između toplog i hladnog kraja oba materijala. Zebekov koeficijent, koji predstavlja odnos $E/\Delta T$, je u stvari entropija elektrona kroz njegovo naelektrisanje [17]. Pod pretpostavkom da se S ne menja značajno duž materijala i ukoliko bi ovo bio reverzibilan proces, imao bi Karnoovu efikasnost. Ireverzibilni termodinamički

procesu smanjuju efikasnost ovog ciklusa pri čemu se dobijaju znatno niže vrednosti u odnosu na Karnoovu efikasnost. Frakcija Karnoove efikasnosti termoelektričnog ciklusa se kvantifikuje parametrom valjanosti, ZT .



Slika 2.2. Princip rada termoelektričnog generatora.

Materijali koji se koriste za komercijalne Peltjeove uređaje imaju $ZT = 0,9$ na sobnoj temperaturi, što odgovara Karnoovoj efikasnosti od 10%. Da bi se realizovala primena ovih uređaja za hlađenje u kućnim aparatima potrebna je Karnoova efikasnost od 30%, odnosno vrednost ZT najmanje 4 [18].

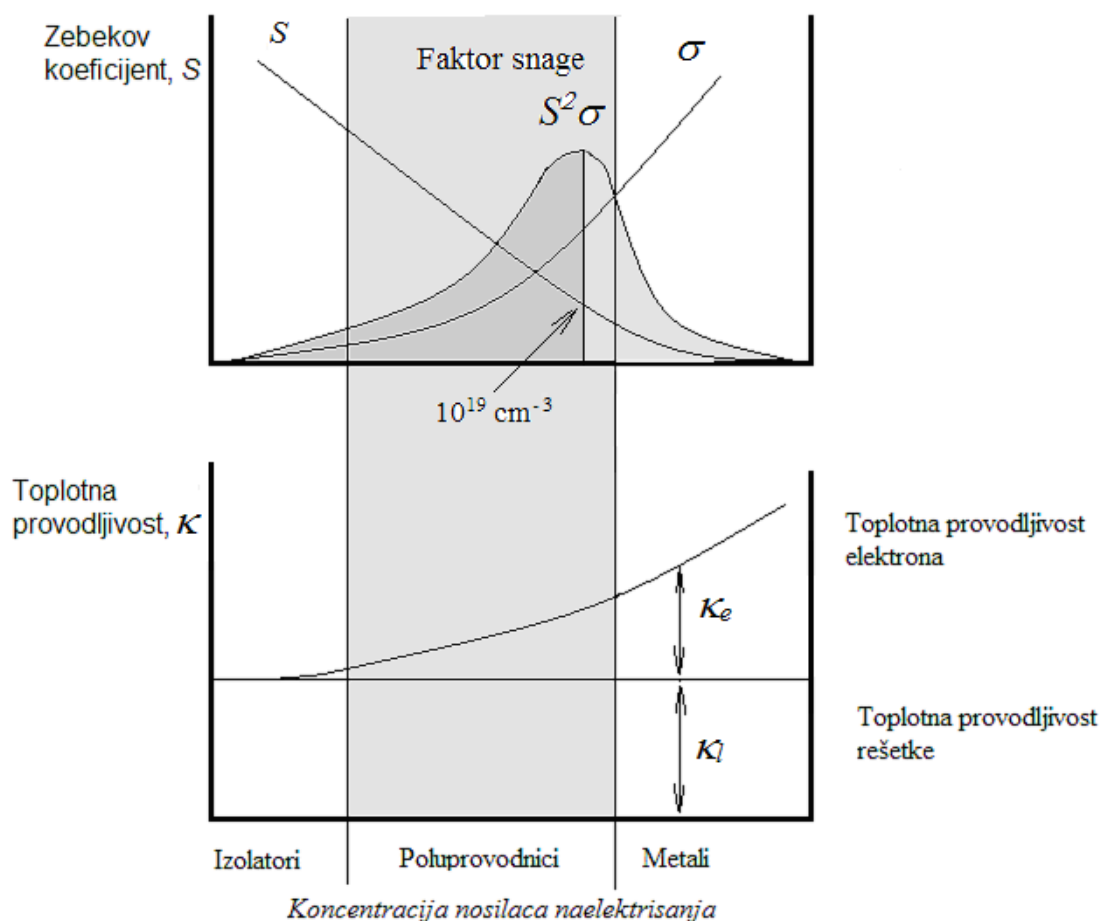
Za povećanje efikasnosti termoelektričnih generatora, odnosno hladnjaka, potrebno je maksimalno povećati ZT . Za masovniju proizvodnju i praktičnu primenu potrebno je najmanje $ZT = 3$ i temperaturna razlika od 200 K odnosno maksimalna efikasnost od 15%. Za efikasnost od 25% i istu temperaturnu razliku potrebno je $ZT = 10$. Granica vrednosti za ZT ne postoji, već njom određuje Karnoova efikasnost. Većina materijala novije generacije ima maksimalnu vrednost $ZT \sim 162$ u određenom opsegu temperatura u kojima je njihova efikasnost najbolja. Treba pomenuti da za praktičnu primenu, pored efikasnosti, važnu ulogu imaju i troškovi izrade. Ukoliko se čak i 10% oslobođene toplote može iskoristiti za

industrijsku primenu, po niskoj ceni, i pri tom se ostvari veliki toplotni gradijent, termoelektri ni generatori e ve biti isplativi s ekonomske strane.

Za dobijanje visoke vrednosti parametra valjanosti, potrebno je kontrolisati i transport elektrona i transport fonona kako bi se istovremeno dobila dobra elektri na provodljivost, velika termosnaga i niska toplotna provodljivost. Dobar primer materijala u kojima se ovi parametri mogu nezavisno kontrolisati jesu kompleksni kristali tj. slojeviti oksidi natrijum-kobaltita (NCO) i kalcijum-kobaltita (CCO).

2.2 Termoelektrični materijali

Poboljšanje svojstava termoelektrinih materijala direktno utiče na povećanje vrednosti ZT , a to se može postići povećanjem Zebekovog koeficijenta i električne provodljivosti i smanjenjem toplotne provodljivosti. Ova tri parametra su međusobno povezana, a tako i zavise i od koncentracije nosilaca naelektrisanja materijala (n). Dopiranjem različitim elementima može se promeniti koncentracija nosilaca naelektrisanja u cilju povećanja ZT .



Slika 2.3. Zebekov koeficijent, faktor snage i toplotna provodljivost u funkciji od koncentracije nosilaca naelektrisanja [19].

Dobar termoelektri ni materijal treba da ima koncentraciju nosilaca naelektrisanja koja se vrednost nalazi između vrednosti za metal i poluprovodnik, odnosno oko 10^{18} do 10^{20} cm^{-3} (slika 2.3), pa su zbog toga mnoga istraživanja usmerena ka poluprovodnicima koji su dopirani visokim koncentracijama dopanta (eng. heavily doped semiconductors). Visoku vrednost Zebekovog koeficijenta obično imaju poluprovodnici ili izolatori sa niskom koncentracijom nosilaca naelektrisanja. Nisku električnu otpornost imaju metali sa velikom koncentracijom nosilaca naelektrisanja. Pošto je n dobrih termoelektričnih materijala ograničeno na uzak interval, a električna provodljivost (σ) data izrazom:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (2.19),$$

gde je μ pokretljivost nosilaca, ρ se jedino može smanjiti povećanjem μ . Sa druge strane, toplotna provodljivost rešetke (κ_l) definiše brzinu transfera toplote fononima kada oni prolaze kroz kristal i data je jednačinom [20]:

$$\kappa_l = \frac{1}{3} c_v v_s l_{ph} \quad (2.20),$$

gde je c_v specifična toplota po jedinici zapremine, v_s brzina zvuka i l_{ph} srednji slobodni put fonona. Elektroni (odnosno –upljine) takođe transportuju toplotu i definišu elektronsku toplotnu provodljivost (κ_e) koja je preko VidemanóFrancovog (WiedemannóFranz) zakona povezana sa električnom provodljivošću:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2.21),$$

gde je L Lorencov faktor. Smanjenjem κ_e istovremeno dolazi do neželjenog smanjenja i σ . Takođe, u već navedenom uskom opsegu koncentracije nosilaca naelektrisanja dominira toplotna provodljivost rešetke i može se smanjiti bez uticaja na σ i to na neki od sledećih načina: korišćenjem materijala sa velikim brojem atoma u jedinici celij (malo c_v), materijala koji sadrže teške elemente (malo v_s) ili upotrebom vrstih rastvora (malo l_{ph}).

Prva istraživanja o termoelektrnim materijalima datiraju još od pedesetih godina prošlog veka, kada su poluprovodnici dopirani teškim elementima smatrani najboljim TE materijalima. Imaju u vidu svojstva poluprovodnika, utvrđeno je nekoliko pravila koja se tiču „*öbulk*” materijala koji se mogu koristiti za TE primenu. Pre svega, poluprovodnici sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja $n \sim 10^{18}$ ó 10^{20} cm⁻³ su dobri TE materijali, jer te vrednosti n povećavaju faktor snage. Takođe, poluprovodnici čija je veličina provodne zone $\sim 10 k_B T_0$ (k_B Bolcmanova konstanta, T_0 radna temperatura) su dobri TE materijali [21]. Ova veličina provodne zone obezbeđuje odgovarajuću pokretljivost nosilaca naelektrisanja i minimizira štetan uticaj manjinskih nosilaca naelektrisanja na vrednost termosnage (kao

–to je to bipolarni efekat). Gold–mit (Goldsmith) je istakao da Z odre uje $(m^*)^{1.5}\mu$, gde je m^* efektivna masa nosioca naelektrisanja [22]. Pove anje m^* uz konstantnu pokretljivost nosilaca naelektrisanja dovodi do jo–jednog zaklju ka: bolja svojstva e imati materijal ija je kristalna struktura visoke simetrije (ima degeneraciju vi–ih orbitala) i razlika u elektronegativnosti izme u elemenata koji ga ine mala (da smanji rasejanje nosilaca naelektrisanja pomo u opti kih fonona). etvrto pravilo se ti e elektronske toplotne provodljivosti, κ_l : nisko κ_l esto imaju materijali sa injeni od te–kih elemenata i/ili sa mnogo atoma po jedini noj eliji. Ve ina materijala je u skladu sa navedenim pravilima. To su poluprovodnici ili polumetali sa degenerisanom najvi–om orbitalom, sa kristalnom strukturom visokog stepena simetrije i sadrfe neki od te–kih elemenata Bi, Pb, Te, Sb [23].

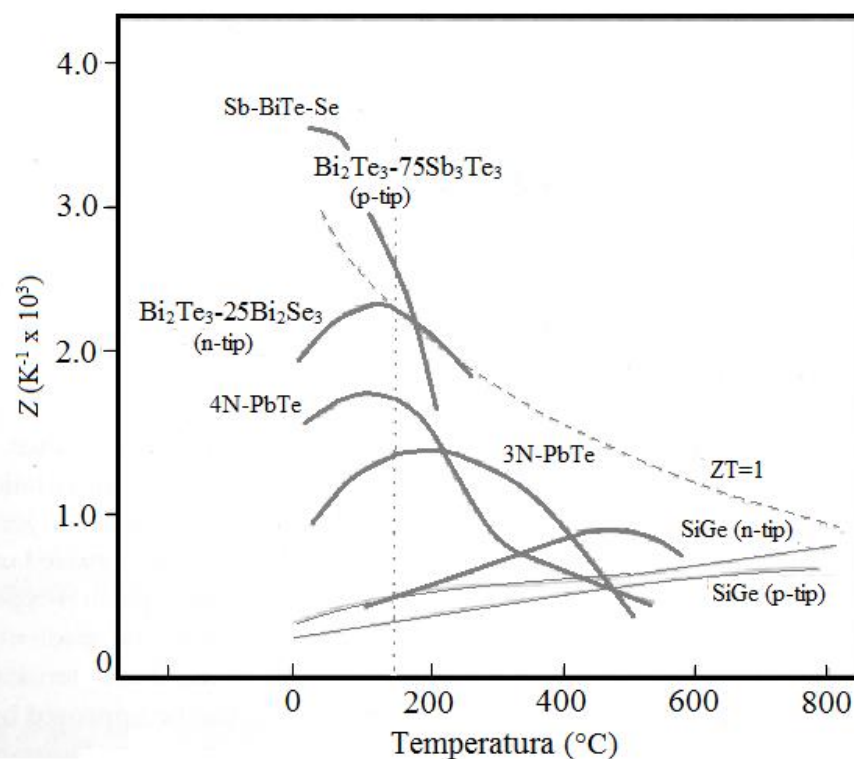
Prvi materijali kod kojih je odre ena ZT vrednost od ~ 1 su bazirani na Bi_2Te_3 . Me utim, zbog te–ko a u prakti noj primeni, interesovanje za termoelektri ne materijale je opalo sve do devedesetih godina pro–log veka kada su se pojavile nove ideja za pove anje ZT . Pored promene koncentracije nosilaca naelektrisanja, zamisao je bila da se smanji toplotna provodljivost i to preko njenog fononskog lana koji se moffe nezavisno kontrolisati. Tako e, prelaskom na nanoskalu mogu se dodatno pobolj–ati elektri na svojstva, –to je i potvr eno kod superre–etki baziranih na PbTe i Bi_2Te_3 . Me utim, iako istraflivanja pokazuju zna ajan napredak kod nano termoelektrih materijala, veliki nedostatak predstavlja komplikovana i skupa procedura proizvodnje i lo–a toplotna stabilnost ovih materijala.

Istovremeno, sa pojavom nano termoelektrih materijala Slak (Slack) je prona–ao novi tip jedinjenja: öphonon-glass electron-crystalö [24]. Ovi materijali sadrfe elektrone koji se pona–aju kao u kristalnom okruflenju i fonone koji se pona–aju kao u staklu. Imaju dobru elektri nu i nisku fononsku toplotnu provodljivost, –to je i poffeljno za dobar termoelektri ni materijal. Njihova svojstva se mogu uporediti sa svojstvima superre–etke, s tom razlikom da se nanoskala kod superre–etke zapafla ve na nivou jedini ne elije. Postoje i druge klase jedinjenja koje mogu biti dobri kandidati za termoelektri ne materijale: klatrati, skuteruditi, Zintl faze [25ö28]. Ovi materijali imaju nisku fononsku toplotnu provodljivost zbog neure enosti i slofenosti kristalne strukture, pa samim tim i ne postoji potreba da se pre e na nanoskalu, –to im omogu ava bolju prakti nu primenu. Iako

je dobijena relativno visoka vrednost ZT od 1,7 nisu postignuta dobra termoelektri na svojstva kao kod superre-etki [29].

Nedavno je otkriveno jo–jedno novo jedinjenje, SnSe, sa dobrim termoelektri nim svojstvima [30]. Ovo jedinjenje ima slojevitu strukturu unutar koje formira nanojedinice sa niskom toplotnom provodljivo– u. Za monokristal je dobijena vrednost $ZT = 2,6$ na 900 K [30].

Ve ina komercijalnih ure aja koristi materijale na bazi $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te, Se})_3$, za koje je poznato da imaju veliku vrednost ZT na sobnoj temperaturi [31]. PbTe se koristi na srednjim temperaturama do približno 650 K, a SiGe na visokim temperaturama do približno 1000 K. Me utim, njihov glavni nedostatak predstavlja ipak nedovoljno visoka ZT vrednost, a pored toga Te je redak i toksi an element koji isparava na visokoj temperaturi. Pregled razli itih materijala i njihove Z vrednosti su prikazani na slici 2.4.



Slika 2.4. Pregled materijala i njihove Z vrednosti u intervalu temperatura do 600 $^{\circ}\text{C}$ [19].

Jedinjenja kao što su klatrati ili skuteruditi, koja imaju kristalnu rešetku u obliku kaveza, imaju značajno nižu κ_l i dobra TE svojstva kada gostuju i atom popuni upljine u kristalnoj strukturi i na taj način ometa širenje fonona [46].

Ideja o eng. "phonon-liquid electron-crystal" materijalima može objasniti nisku toplotnu provodljivost mnogih jonskih poluprovodnika na bazi Cu i Ag [47]. Kod ovih materijala se zahvaljujući i "tešnim jonima" gube pojedini translatorni vibracioni modovi, a javlja se izrazito rasejanje fonona. Tu spadaju $\text{Cu}_{26\delta}\text{Se}$, $\text{Cu}_{26\delta}\text{S}$, $\text{Cu}_{26\delta}\text{Te}$ i Cu_5FeS_4 . [48].

Poznato je da se termoelektrična svojstva materijala mogu značajno poboljšati prilagodbom mikrostrukture uzoraka, pre svega smanjenjem veličine zrna, tj. prelaskom na nanoskalu kao i poboljšanjem transporta elektrona i fonona (sintezom i procesiranjem). Kombinovanjem tehnike brzog oštavljanja i spark plazma sinterovanja sintetisane su nanoestice $\text{Yb}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ veličine između 10 i 20 nm [49]. Poseban primer kontrolisane mikrostrukture je $\text{Cu}_2\text{S}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, koji ima mozaičnu mikrostrukturu sa veoma niskom toplotnom provodljivošću kao što je to slučaj kod stakla i pokretno u nosilaca naelektrisanja bliskoj kristalima [50].

Za razliku od neorganskih materijala, organske termoelektrične materijale karakteriše mnogo lakše procesiranje. Zbog lake modifikacije molekulske strukture mogu se poboljšati njihova fizička i hemijska svojstva. Takođe, ovi materijali obično imaju nisku κ_l ije se vrednosti kreću u opsegu između 0,1 i 1 W/mK [32, 33]. Uprkos niskoj toplotnoj, električna provodljivost organskih polimernih termoelektrika obuhvata širok raspon od 10^{-8} do 10^4 S/cm, a vrednosti Zebekovog koeficijenta do 10^3 $\mu\text{V/K}$ [34-36]. Slično kao i kod neorganskih materijala, σ i S su u jakoj korelaciji, tj. povećanjem σ obično dolazi do smanjenja S . Tada dolazi do povećanja koncentracije nosilaca naelektrisanja, broj elektronskih stanja iznad i ispod Fermijeve energije se izjednačava, dolazi do smanjenja transporta energije nosilaca naelektrisanja, odnosno S [37]. Organski TE materijali ne sadrže toksične elemente, već elemente zastupljene u prirodi: C, O, N, S. Kao krajnji rezultat mogu se dobiti laki, jeftini i netoksični TE moduli [38]. Bolja električna provodljivost polimera se dobija dopiranjem. Postoji veliki broj dopanata i oksidacionih agenasa koji se koriste za tu svrhu: jod [39], Fe(III)ohlorid [39], kamforsulfonska kiselina [40], metansulfonska kiselina [40], AsCl_5 [41], PF_6^- [42]. Sama procedura dopiranja

polimera se razlikuje u odnosu na klasi no dopiranje poluprovodnika. Proces se izvodi elektrohemijski ili hemijski izlaganjem filmova pari ili rastvoru dopanta [43].

Primeri razli itih poluprovodnih polimera za potencijalnu TE primenu koji su bili predmet istraflivanja poslednjih godina su: poliacetilen [43], polianilini [40], politiofeni [39], poli(2,76karbazol)i [44]. ZT vrednost je odre ena kod materijala p-tipa poli(3,4-etilendioksitiofen) i iznosila je 0,25 i tada je prvi put pokazano da i organski materijali mogu biti veoma dobri termoelektrici, uprkos lo-oj elektri noj provodljivosti [45].

2.2.1 Termoelektrični oksidi

Oksidi metala imaju –iroku primenu uklju uju i elektroniku, magnetne i opti ke ure aje, senzore, aktuatore, gorivne elije. Sve do otkri a natrijum kobaltita, Na_xCoO_2 , 1997. godine [51] oksidi kao termoelektri ni materijali dugo su bili zapostavljeni jer se smatralo da imaju ograni ene termoelektri ne performanse. Prema Iofe (Ioffe) teoriji, oksidi metala nisu dobri kandidati za TE primenu [4]. Oni su po prirodi jonskog tipa (zbog velike razlike u elektronegativnosti izme u elemenata koji ih ine) sa manjim preklapanjem orbitala nego –to je to slu aj kod kovalentnih legura intermetala [7, 23]. Kao posledica toga dolazi do velike polarizacije veza metal-oksid, –to samim tim dovodi do lokalizacije nosilaca naelektrisanja, ija je pokretljivost dva ili tri reda veli ine manja nego u slu aju kovalentnih jedinjenja. Sa druge strane, velike energije vezivanja (zahvaljuju i jonskoj vezi) i mala atomska masa kiseonika dovode do ve ih vibracionih frekvencija u kristalnoj re-etki, odnosno do visoke toplotne provodljivosti re-etke [7].

Velika razlika u elektronegativnosti izme u elemenata koji ine okside, jake tendencije ka lokalizaciji nosilaca naelektrisanja i rasejanje nosilaca naelektrisanja opti kim fononima, imaju za rezultat manje vrednosti μ ak i za nekoliko redova veli ine u odnosu na materijale koji sadrfe te-ke elemente. Tako e, velika energija vezivanja i mala masa kiseonika dovode do velike vrednosti κ_l . Teorijska prou avanja predvi aju da je velika vrednost termosnage povezana sa jakim korelacijom elektrona i velikom degeneracijom nosilaca naelektrisanja (spinskom i orbitalnom). Sing (Singh) i saradnici su pojavu velike vrednosti termosnage zasnovali na teoriji molekulskih orbitala, koja se zasniva na cepanju

t_{2g} orbitale [23]. Tokom poslednje decenije TE oksidi koji sadrže prelazne metale sa jako koreliranim sistemima elektrona, kao i fluktuacijama spina privlače veliku pažnju i istraživanja u toj oblasti su veoma aktuelna [7].

Za primenu na visokim temperaturama materijali treba da budu otporni na različite fizičke i hemijske uticaje okoline, kao što su to veoma važni slučaji oksida. Iako je ZT oksida još uvek niska u odnosu na druge vrste jedinjenja, u osnovi oksidi imaju značajne prednosti sa praktične tačke gledišta. Pre svega hemijska i toplotna stabilnost omogućavaju primenu velikog temperaturnog gradijenta kroz materijal, samim tim i veliku Karnoovu efikasnost. Veliki temperaturni gradijent može indukovati nove nelinearne i nelokalne TE efekte (kao što je Benediksov (Benedicks) efekat [52]) koji mogu povoljno uticati na TE proces [53]. Glavne prednosti oksida se ogledaju u hemijskim svojstvima i kristalnoj strukturi, koji omogućavaju lako modifikovanje strukture i sastava. Dobra toplotna i hemijska stabilnost čine ih pogodnim za primenu na visokim temperaturama. Takođe, oni sadrže elemente rasprostranjene u prirodi, koji nisu toksični, što olakšava njihovu proizvodnju. Međutim, u praksi, visoka cena sirovih materijala i slabije performanse predstavljaju najveće prepreke za praktično konstruisanje TE uređaja [53-55].

U prvim istraživanjima pokazano je da Na_xCoO_2 ima veliku vrednost Zebekovog koeficijenta, 100 $\mu\text{V/K}$ i istovremeno malu električnu otpornost 0,2 $\text{m}\Omega\text{cm}$ [51]. Ovi rezultati su uticali na to da se povećalo interesovanje za okside kao termoelektrične materijale.

Još jedno jedinjenje, srodno natrijum-kobaltitu koje se takođe pokazalo kao dobar termoelektrični materijal jeste $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Međutim u oksidima, ova dva jedinjenja imaju najbolja svojstva i izražavaju ZT vrednosti do 1,2. Tehnikom izmene jona, iz prekursora $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ sintetisan je još jedan slojeviti kobaltit $\delta\text{Sr}_x\text{CoO}_2$ koji ima električnu otpornost metalnog karaktera i vrednosti S podjednako dobre kao i prekursor iz kog je nastalo [56]. Ova grupa jedinjenja će biti detaljnije objašnjena u narednom odeljku, budući da je NCO predmet ove disertacije. Funahashi (Funahashi) i saradnici su sintetisali seriju oksida p-tipa sa slojevitom kristalnom strukturom: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ i $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,8}\text{Co}_2\text{O}_x$ za koji su i dobili najveću vrednost S (150 $\mu\text{V/K}$) i ZT (0,19) na 973 K [57].

Slojeviti kobaltiti imaju pótíp provodljivosti. Za prakti nu primenu, odnosno za konstrukciju termoelektri nog ure aja potrebno je kombinovati pótíp i nótíp materijala. Poluprovodnici sa širokom provodnom trakom, kao to su ZnO [58, 59], SnO₂ [60, 61], In₂O₃ [62] su me u najpoznatijim TE oksidima n-tipa. Oni imaju široku s-p traku u kojoj je mogu a velika pokretljivost elektrona (reda veli ine od 10 do 100 cm² V/s), to kao posledicu daje velike vrednosti faktora snage (10⁻³ do 10⁻⁴ W/mK²). Me utim, ovi materijali imaju veliku toplotnu provodljivost (é 5 do 10 W/mK), pa samim tim i nisku vrednost *ZT*. Kod oksida toplotnu provodljivost u najve o j meri odre uje lan koji poti e od kristalne re-etke i on se prelaskom na nano skalu u zna ajnoj meri smanjuje [13].

ZnO dopiran aluminijumom ima dobra elektri na svojstva i faktor snage od 20 W/K²cm, me utim velika toplotna provodljivost od 40 W/mK smanjuje vrednost *ZT*. Dvostrukim dopiranjem ZnO (aluminijumom i galijumom) Zn_{0,96}Al_{0,02}Ga_{0,02}O, dobija se maksimalna vrednost od 0,6 za *ZT* na 1273 K [63, 64].

Berardan (Berardan) je sa saradnicima pokazao da dopiranjem In₂O₃ germanijumom dolazi do talofljenja finih estica sekundarne faze In₂Ge₂O₇ koje efikasno smanjuju κ [62]. Na ovaj na in su dobili *ZT* = 0,45 na 1273 K za sastav In_{1,8}Ge_{0,2}O₃. Kumoto i saradnici su prou avali termoelektri na svojstva slojevitog (ZnO)_mIn₂O₃ i dobili da *ZT* raste sa brojem ZnO slojeva [65].

Perovskiti, ija je op-ta formula ABO₃, su poznati kao klasa jedinjenja sa mno-tvom razli itih fizi kih svojstava kao to su visoko temperaturna superprovodljivost, velika magnetootpornost, feroelektri nost, termoelektri nost, i sve to zahvaljuju i njihovoj kristalnoj strukturi. Jedinjenja sa perovskitnom strukturom kao to su kobaltati, titanati i manganiti imaju dobra TE svojstva na visokim temperaturama zahvaljuju i dopiranju, bilo na mestu katjona A ili B. Me u kobaltatima sa perovskitnom strukturom LaCoO₃ ima veliku pozitivnu vrednost termosnaga na sobnoj temperaturi (*S* = 640 V/K), to je karakteristi no za izolatore i zavisi od spinskog stanja jona kobalta. Iznad 500 K termosnaga ima konstantnu vrednost od é 37 V/K, bez obzira na prirodu i stepen dopiranja, tako da ovaj materijal ima veoma malu primenu na visokim temperaturama. Maksimalna vrednost *ZT* koja je objavljena za perovskitne kobaltate iznosila je 0,081 na 660 K i to za DyCo_{0,95}Ni_{0,05}O₃ [66].

Me u perovskitnim titanatima nótipa, najbolja termoelektri na svojstva imaju SrTiO₃ i slojevite titanatne faze u razli itim formama: monokristali, epitaksijalni filmovi, polikristalna keramika, zahvaljuju i pre svega odli nom transportu elektrona i stabilnosti na visokim temperaturama [67669]. Dopiranje SrTiO₃ lantanom dovodi do promene od izolatorskog do metalnog karaktera –to dalje omogu ava optimiziranje elektri nih svojstava [70]. Kod polikristalnih kerami kih uzoraka kori– enjem niobijuma kao dopanata dobijeno je ZT od 0,4 na 1100 K [71]. Jedan od na ina za pobolj–anje termoelektri na svojstva SrTiO₃ jeste uvo enje slojevite strukture, RuddlesdenóProper (RuddlesdenóPropper) faza (SrO[SrTiO₃]_m gde je m ceo broj). Ona se sastoji od slojeva SrTiO₃ i SrO koji formiraju superre–etku. Ti slojevi dovode do smanjenja toplotne provodljivosti ak dva puta, ali i do pove anja elektri ne otpornosti. Najve a objavljena ZT vrednost od 2,4 na sobnoj temperaturi je dobijena za epitaksijalne filmove u formi SrTiO₃/SrTiO₃:Nb [68].

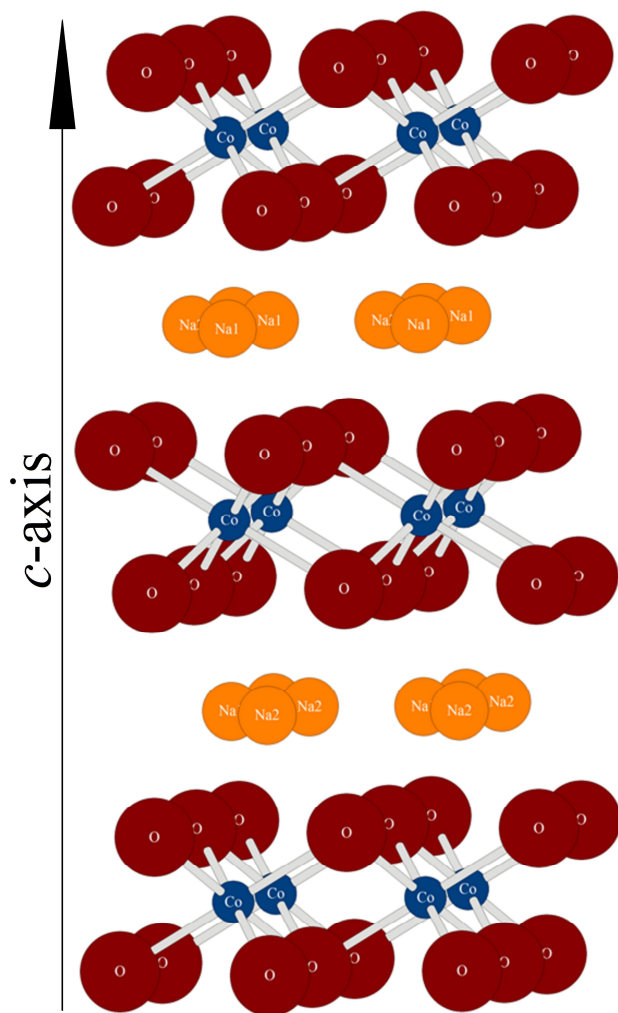
Analogno sa γ Na_xCoO₂, zbog sli nosti kristalne strukture, Sugiura (Sugiura) [72] i saradnici su prepostavili da i γ Sr_xCoO₂ mofole imati dobru elektri nu provodljivost i visoku vrednost Zebekovog koeficijenta. Zato su sintetisali epitaksijalne filmove γ -Sr_{0,32}Na_{0,21}CoO₂ koji generalno pokazuju transportna svojstva nosilaca naelektrisanja. Kao rezultat su dobili vrednost faktora snage od $1,2 \cdot 10^3$ W/m/K².

Grupa autora iz Danske [73] je sintetisala debeloslojne filmove Ca_{36x}Ag_xCo₄O_{9+d} (x = 0; 0,05; 0,1; 0,15) postupkom sito –tampe. Maksimalnu vrednost faktora snage od 0,3 mW/m K² su dobili za x = 0,05 koja je bila za 67% ve a od vrednosti dobijene za nedopiran uzorak [73].

2.2.2 Kristalna struktura natrijum-kobaltita

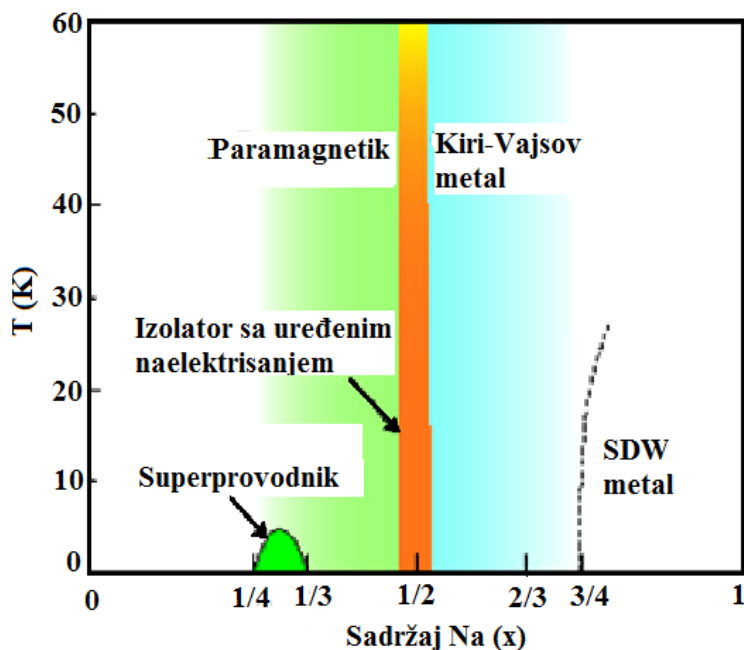
Visoka vrednost termosnage (100 V/K) i niska elektri na otpornost monokristala natrijum-kobaltita (0,2 m cm), uporedive sa vrednostima za Bi₂Te₃ (tipi nim TE materijalom) bili su dovoljni da NCO svrstaju u dobre kandidate za termoelektri ne materijale. Pored NCO, postoje i drugi kobaltiti (Ca₃Co₄O₉, Bi₂Sr₂Co₂O_y) koji imaju sli nu kristalnu strukturu i podjednako zanimljiva termoelektri na svojstva [74676].

Natrijum-kobaltit, $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, je član grupe alkalnih tercijarnih oksida A_xMO_2 ($\text{A} = \text{Na, K; M} = \text{Cr, Mn, Co}$) i prvi put ga pominje Fuazije (Fouassier) u svojim radovima 1973. godine kao oksid sa zanimljivim strukturnim i transportnim svojstvima [77]. Ovaj oksid ima heksagonalnu slojevitú strukturu koju čine trougaoni 2D slojevi CoO_2 sa ivicama CoO_6 oktaedrima i izolatorski slojevi Na (slika 2.5). CoO_2 i Na su naizmenično naslagani duž c ose. Dva susedna CoO_6 oktaedra u okviru istog CoO_2 sloja imaju zajedničke ivice. Oktaedri su nagnuti, joni kiseonika i kobalta nisu u istoj ravni i zbog toga se 3d orbitale kobalta ne preklapaju sa 2p orbitalama kiseonika, tako da dolazi do slabe hibridizacije. Još jedna zanimljivost koja se tiče strukture je ta što postoje dva različita mesta u kristalnoj rešetki na kojima se joni Na mogu naći: u pravcu atoma kobalta (Na1) ili u centru trougla koji formiraju atomi kobalta (Na2).

Slika 2.5. Kristalna struktura $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$.

Postoje četiri različite faze ovog oksida, u zavisnosti od količine natrijuma, i one se međusobno razlikuju po kristalnim strukturama: O3: $\delta\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,8 \leq x \leq 2,0$), O'3: $\delta'\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0,75$), P3: $\beta\delta\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,1 \leq x \leq 1,2$), P2: $\gamma\delta\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,0 \leq x \leq 1,4$) [19]. U kristalnoj strukturi ovog oksida postoje dve vrste jona kobalta: magnetni, Co^{4+} sa spinom $S = 1/2$ i nemagnetni Co^{3+} sa spinom $S = 0$, i njihov odnos zavisi od količine natrijuma, a to samim tim određuje i fizičko-hemijska svojstva NCO. Fu (Foo) je sa saradnicima napravio fazni dijagram za Na_xCoO_2 (slika 2.6) na kome se vidi da se NCO za sastav $x < 0,5$ ponaša kao paramagnetik, dok se za $x > 0,5$ ponaša kao Kiri-Vajsov metal. Pri sastavu $x = 0,5$ ovaj

materijal postaje izolator sa uređenim naelektrisanjem [78]. Na temperaturi od približno 5 K, hidratirani oblik natrijum-kobaltita, čija je formula $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$ ima svojstva superprovodnika [79, 80].

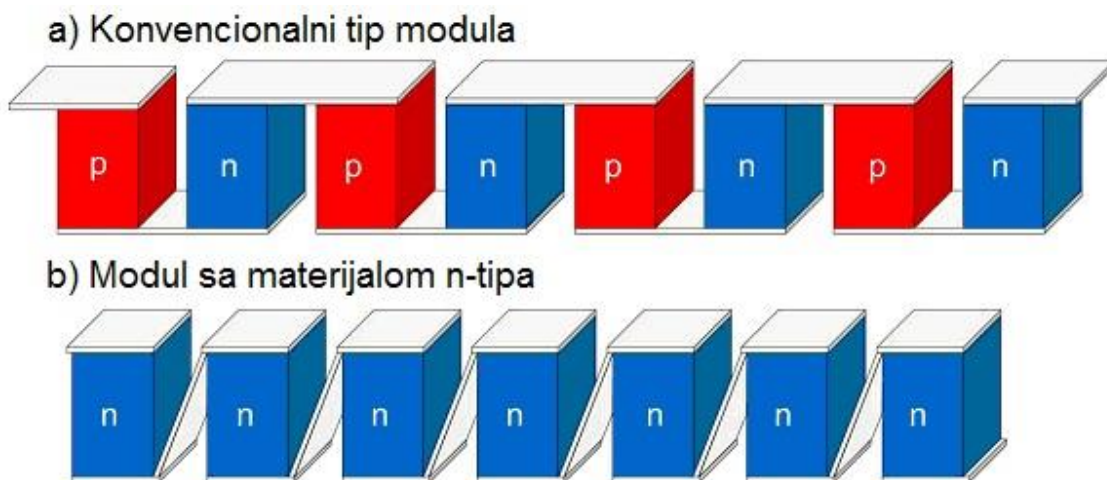


Slika 2.6. Fazni dijagram Na_xCoO_2 [78].

Dobra termoelektri na svojstva ovog oksida potiču iz upravo od njegove kristalne strukture u kojoj dve podrećetke imaju potpuno različite uloge. Sloj Na je izolatorski i predstavlja donor elektrona koji se kasnije distribuiraju među CoO_2 jonima i služi za rasejanje fonona i smanjenje toplotne provodljivosti rećetke. Nasuprot njemu, sloj CoO_2 služi za transport elektrona i smatra se da doprinosi povećanju faktora snage. Elektroni u ovom sloju su lokalizovani zahvaljujući i jakoj elektronskoj korelaciji, koja je odgovorna za nisku električnu otpornost i visoku vrednost termosnage. Metalni karakter provodljivosti $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ potiče od velike gustine nosilaca naelektrisanja ($n = 10^{21}$ do 10^{22} cm^{-3}) u slojevima CoO_2 [56]. Sa druge strane, niskoj toplotnoj provodljivosti doprinosi sama kristalna struktura, koju čine kristalni metalni sloj i neurećeni izolatorski sloj [81]. Među ispitivanim strukturama, najbolja termoelektri na svojstva pokazuje P2 faza, koja je i predmet ove disertacije.

2.3 Termoelektrični moduli

Standardni modeli termoelektričnih modula se sastoje od para termoelektričnih materijala: jednog p-tipa i jednog n-tipa. Ta dva materijala su električno povezana: jedan materijal koji se nalazi na pozitivnom polu napona je vezan za drugi materijal koji se nalazi na negativnom polu napona, i to tako da je razlika potencijala na početku i kraju modula suma dva termonapona (slika 2.7). p i n tipovi materijala se redno povezuju u modulu za merenje električne otpornosti, kako bi se ukupno dobio veći napon na izlazu i paralelno za merenje toplotne provodljivosti u cilju njenog smanjenja. Takođe, moduli se mogu sastojati samo od jednog tipa materijala, bilo p-tipa ili n-tipa (slika 7a) [82]. Iako je napon ovakvog modula manji, njihova prednost se ogleda u jednostavnijoj konstrukciji koja sa tehnološkog aspekta smanjuje probleme koji se tiču toplotnog širenja različitih materijala. Naunici se često susreću sa nizom problema prilikom konstrukcije TE modula. Veliki metalni provodnik mora biti mala količina toplote koja se transportuje između toplog i hladnog kraja modula bila što manja. Kontaktni otpor na spoju elektroda i oksida je često veoma visok i u velikoj mjeri ograničava veličinu izlazne snage. Takođe, problem predstavlja i pucaanje ili raslojavanje materijala zbog velikih razlika u koeficijentu toplotnog širenja oksida i metala.



Slika 2.7. Termoelektrični moduli [82].

Oksidi p-tipa koji se najčešće koriste u konstrukciji TE modula su bazirani na natrijum i kalcijumokobaltitu, dok su uobičajeni oksidi n-tipa CaMnO_3 , dopiran samarijumom [82], niobijumom [83], lantanom [84], itrijumom [85], ZnO dopiran aluminijumom [86], odnosno kalajem [87]. Pomoću u individualnih modula obično se dobija napon manji od jednog volta i snaga reda mW, međutim spajanjem više modula dolazi do povećanja napona i snage. Na primer, jedinica od 100 elemenata proizvede 12 W na 5 V pri temperaturnoj razlici od 400 K [88].

Iako je ZT oksida uglavnom niske, ovi materijali se ipak često koriste za konstrukciju TE modula [89, 90]. Njihove performanse su lošije uglavnom zbog velikog otpora na spoju oksida i metala, pucanja i odvajanja metalne paste zbog različitih toplotnih koeficijenata širenja između oksida i metala, kao i poteškoća pri pronalasku p-tip i n-tip oksida sa zajedničkim roditeljskim jedinjenjem. Funahashi [91] i saradnici su kreirali modul od 108 sastavnih jedinica, koristeći $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ kao p-tip materijala i $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_3$ kao n-tip materijala. Maksimalna snaga koja je ovim putem dobijena iznosila je ~ 12 W [92]. Takođe, ista grupa autora je formirala modul od ukupno 140 pari sastavnih jedinica (p-tipa $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ i n-tipa $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$) i na taj način dobili izlaznu snagu od 0,15 W. Oni su modul uspešno iskoristili za punjenje Li-ionske baterije mobilnog telefona [93]. Grupa autora iz Francuske [82] je dizajnirala TE modul od četiri jedinice materijala n-tipa: $\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{MnO}_3$. Kao rezultat su dobili izlaznu snagu od 16 mW pri temperaturnoj razlici od 360 K i maksimalnoj radnoj temperaturi modula od 760 K [82]. Choi i saradnici [94] su konstruisali modul koristeći p-tip $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ i n-tip $(\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$. Maksimalna izlazna snaga koju su dobili iznosila je 423 mW u modulu od 44 parova, pri temperaturnoj razlici između toplog i hladnog kraja od 673 K i maksimalnoj temperaturi toplog kraja od 1100 K.

Bernik i saradnici [95] su pokazali da se metodom sitotampiranja mogu uspešno sintetisati TE mikrogeneratori na bazi debeloslojnih filmova p-tipa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ i n-tipa $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$. Karakteristike uređaja su odredili vrednostima Zebekovog koeficijenta i električne provodljivosti u opsegu od sobne temperature do 500 °C. Pored relativno visokih vrednosti S , veliki nedostatak predstavlja niska električna provodljivost, a samim tim postoji i ograničenje za komercijalnu proizvodnju [95].

2.4 Metode sinteze natrijum kobaltita

Postoji veliki broj metoda koje se koriste za sintezu materijala u vrstom stanju. Pri tome treba voditi računa o stehiometrijskim količinama, isto i polaznih hemikalija, kao i o tome da se prilikom sinteze reakcija odvije do kraja. Natrijum-kobaltit se može dobiti pomoću metoda koje se baziraju na reakcijama u vrstom stanju i metoda koje se odnose na reakcije iz rastvora, odnosno hemijskih metoda.

Prvi podaci o sintezi natrijum-kobaltita potiču od Fuazijea [77] i odnose se na sintezu NCO termičkim tretmanom stehiometrijske količine Co_3O_4 i Na_2O_2 [77]. Takođe, u prvim istraživanjima, sinteza natrijum-kobaltita se odnosila na termički tretman stehiometrijske količine NaOH i metalnog Co , odnosno Na_2CO_3 i Co [96].

Metod reakcije u vrstom stanju se odnosi na temperaturni tretman dve neisparljive, vrste komponente koje stupaju u reakciju i formiraju produkt u vrstom stanju. Ovo je relativno jednostavan metod kojim se može dobiti veliki broj različitih materijala: oksida metala, sulfida, nitrida, aluminosilikata. Kako bi se poboljšala reaktivnost prahova, smanjila temperatura termičkog tretmana za reakciju u vrstoj fazi, prekursorski prahovi se izlažu mlevenju ili mehaničkoj aktivaciji u različitim vrstama mlinova. Za odigravanje reakcije sistemu je potrebno dovesti dovoljno energije da bi se prevazišla energija rešetke kako bi katjon i anjon mogli da difunduju na različite pozicije [97]. Brzina difundovanja jona se može povećati na dva načina: povećanjem temperature na kojoj se reakcija odigrava ili uvođenjem defekata (ukoliko se polazne komponente razlože pre ili za vreme reakcije) [98]. Jedan od nedostataka ovog postupka jeste visoka temperatura koja je često potrebna za sintezu materijala (često i do $2000\text{ }^\circ\text{C}$), a takođe i nehomogen sastav dobijenog proizvoda, nezavršena reakcija, nefleljena mikrostruktura [99].

Za razliku od sinteze reakcijom u vrstom stanju, sinteze iz rastvora, tzv. šmokrič hemijski postupci, omogućavaju dobijanje finih, homogenih prekursorskih prahova na nižim temperaturama. U metode sinteze reakcijom iz rastvora spadaju koprecipitacija, mikroemulziona metoda, sprej piroliza, hidro i solvotermalna metoda, različite modifikacije sol-gel metode i mnoge druge. U nastavku će biti dat detaljan prikaz sinteze reakcijom u

vrstom stanju, potpomognute mehani kom aktivacijom i sinteze postupkom sa citratnom kiselinom koje su korišćene u okviru ove doktorske disertacije.

2.4.1 Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom

Kako bi se poboljšala reaktivnost prahova, smanjila temperatura termičkog tretmana, prekursorski prahovi se izlažu mlevenju u različitim vrstama mlinova. Dugo vremena je mlevenje bilo metod sinteze mnogih materijala i nazvano je mehaničko legiranje. Ovo je u osnovi suva tehnika kojom se velika količina energije unosi u sistem i na taj način se mogu dobiti različite vrste materijala: vrste rastvori, legure, kvazikristali, amorfne faze. Mehaničko legiranje, odnosno mlevenje, su složeni procesi na koje utiču različiti fizički i hemijski parametri: dinamički uslovi, temperatura, atmosfera u kojoj se mlevenje odigrava, hemijski sastav polaznih prahova, hemijski sastav posude za mlevenje. Navedeni parametri mogu biti uzrok zašto se teorijski ne mogu predvideti neravnotežni fazni prelazi tokom mlevenja.

Mehanička aktivacija komponenti u čvrstom stanju podrazumeva nekoliko procesa: smanjenje veličine čestica i povećanje specifične površine, deformaciju kristalne strukture, fazne transformacije i hemijske reakcije usled povećanja temperature u sistemu [100]. Ovi procesi dovode do povećanja brzine i smanjenja temperature na kojoj se odigravaju reakcije između mlevenih prahova [101]. Pored direktne sinteze metastabilnih materijala, visokoenergetskim mlevenjem se mogu tretirati prahovi i modifikovati uslovi za sintezu u vrstoj fazi.

Osim sinteze, visokoenergetskim mlevenjem mogu se modifikovati uslovi u kojima se hemijska reakcija odigrava, bilo promenom reaktivnosti mlevenih prahova (mekanička aktivacija: povećanje brzine reakcije, snižavanje temperature na kojoj se reakcija odigrava) ili izazivanjem hemijske reakcije tokom mlevenja (mehanohemija).

Zbog isparljive prirode Na, teško je kontrolisati njegov sastav, tako da se na početku sinteze natrijum-kobaltita Na dodaje u višku, kako bi se kompenzovao taj gubitak. Motohashi (Motohashi) je sa saradnicima razvio tehniku brzog zagrevanja kako bi precizno

kontrolisao sastav Na i izbegao isparavanje za vreme termi kog tretmana. Pokazano je da uzorci sa ve im sadržajem Na imaju nifle ρ a ve e S, daju i faktor snage od $4,5 \cdot 10^{-6}$ W/mK² na 300 K [102].

Otaki (Ohtaki) je sa saradnicima metodom dvostepenog sinterovanja dobio $S \sim 190$ V/K i $ZT \sim 0,98$ na 800 °C [101]. Prou avanjem termoelektri nih i magnetnih svojstava polikristalnog Na_xCo₂O₄ do-li su do zaklju ka da sa pove anjem sadržaja Na termosnaga raste. Toplotna i elektri na provodljivost, kao i toplotni kapacitet se ne menjaju zna ajno [103].

Mehani kom aktivacijom vrstih materijala se dobija disperzni materijal, ali se mogu stvoriti i razli iti strukturni defekti kao i nove strukture. Na ovaj na in dolazi do razli itih promena u materijalu: nova fizi koóhemijaska svojstva dispergovanih estica (sa pove anom specifi nom povr-inom, pove anom reaktivno- u, strukturnim transformacijama, promenama iz kristalnog u amorfno stanje) ili hemijskih procesa usled promena koje nastaju mlevenjem.

Utro-ena energija za deformaciju prilikom mlevenja je povezana sa kinetikom dispergovanja estica koje tom prilikom nastaju i vaffi slede a zavisnost [104]:

$$\eta \cdot \Delta E = \frac{e \cdot C}{a} \ln \frac{S}{S_0} + \left[\frac{e \cdot C}{a} + (\beta \cdot L + \delta) \right] \cdot \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (2.21)$$

gde je η ó koeficijent korisnog dejstva, ΔE ó energija utro-ena za dispergovanje, e ó gustina grani nih elasti nih deformacija, C ó koeficijent oblika estice, S ó specifi na povr-ina praha, S_0 i S_∞ - po etna i maksimalno dostignuta povr-ina praha, β ó prose na gustina energije plasti nih deformacija i δ ó povr-inski napon.

Kao posledica mehani kog dejstva dolazi do aktivacije materijala. estice materijala udaraju velikom brzinom o zidove posude i tom prilikom dolazi do kvaziadijabatske akumulacije energije. U veoma kratkom vremenskom intervalu nastaju visokopobu ena stanja pri kojima dolazi do razaranja re-etke i izbacivanja atoma i elektrona, odnosno do pobu ivanja fotona.

Sudari estica materijala sa kuglama i zidovima posude mogu biti elasti ni i plasti ni. Prilikom elasti nih sudara struktura i unutra-nja energija materijala su isti pre i posle sudara. Kod plasti nih sudara energija sudara se delimi no transformi-e u energiju deformacije. Tokom plasti ne deformacije dolazi do stvaranja defekata kristalne re-etke koji migriraju na makroskopska rastojanja, susre u se jedan sa drugim i anihiliraju. Tada se osloba a vi-ak energije koncentrisane u defektima i lokalno se pobu uju elektronski nivoi. Vremena flivota pobu enih elektronskih stanja su relativno duga, ak i 10^{-2} s, -to je dovoljno za interakciju sa okolnim atomima.

Minimalna veli ina estica koja se mo fle dobiti tokom mehani ke aktivacije mo fle se izra unati na slede i na in [105]:

$$d = V \frac{\sum_{i=1}^6 \delta_i}{\int_T C_p dT} \quad (2.22)$$

gde je V ó molarna zapremina, δ_i ó specifi na povr-inska energija i-te strane kristala (estice), C_p ó toplotni kapacitet, T_i ó temperatura topljenja. Promena slobodne energije estice praha, nastale usled promene veli ine estica jednaka je radu spolja-njih sila i mo fle se izra unati pomo u Tomsonove (Thomson) formule [106]:

$$G = 2\delta \cdot V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.23)$$

gde je G ó promena slobodne energije, δ ó povr-inska energija, r_1 i r_2 radijusi manje i ve e estice, V ó molska zapremina. Ova jedna ina se mo fle iskoristiti za teorijski prora un, ako su poznate veli ine estica i povr-inska energija.

Mehanohemijaska aktivnost materijala se defini-e kao [106]:

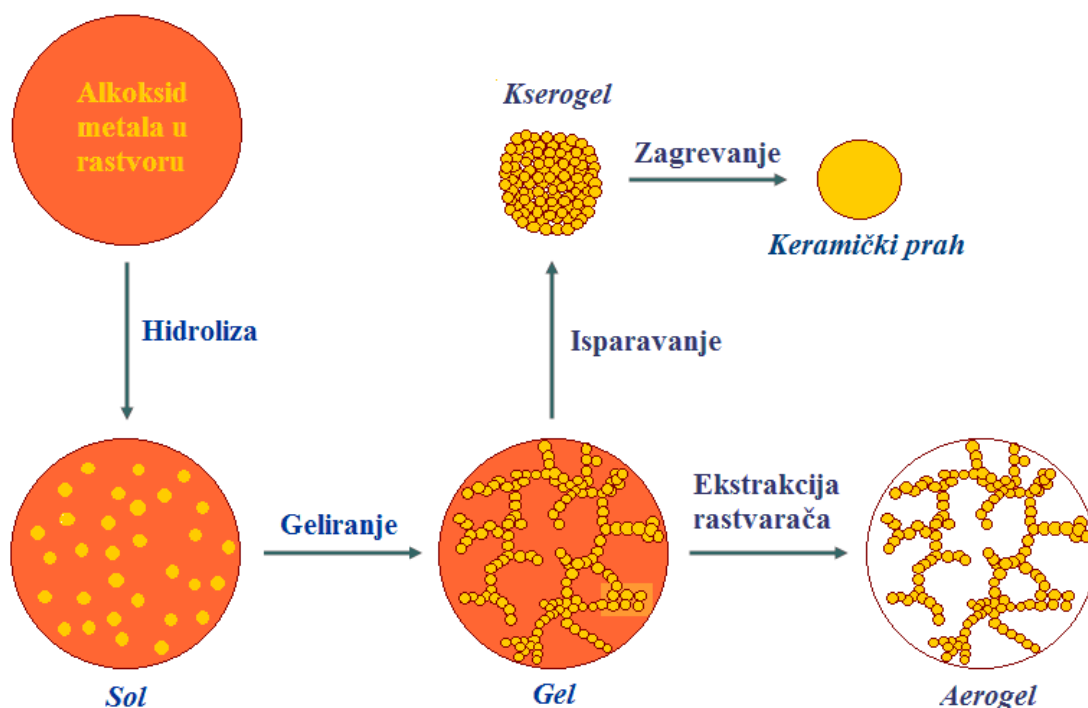
$$a = a \cdot e^{\left(\frac{E \frac{\Delta d}{d} V}{R \cdot T} \right)} \quad (2.24)$$

gde je $\Delta d/d$ ó promena parametara re-etke pri mlevenju, V ó zapremina, R ó gasna konstanta, T ó temperatura.

Kao krajnji rezultat mehani ke aktivacije dolazi do pove anja specifi ne površine praha i koncentracije razli itih tipova defekata, ime se smanjuje energija aktivacije procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja (zgu-njavanje, rast me u esti nih kontakata).

2.4.2 Postupak sa citratnom kiselinom

Procesi zasnovani na sológel metodama se koriste za sintezu razli itih vrsta materijala na osnovu reakcije hidrolize prekursora, obi no alkoksida metala u rastvorima alkohola, naj e-e 2ómetoksietanola. Zagrevanjem dolazi do uklanjanja vode ili lako isparljivih rastvara a i formiranja gela, ijim daljim su-enjem nastaje kserogel ili aerogel (slika 2.8). Daljim termi kim tretmanom ksero ili aerogela dolazi do pove anja kristalini nosti. Tokom sinteze alkoksidi u prisustvu vode podleflu reakcijama hidrolize i kondenzacije, -to dovodi do stvaranja veza metalókiseonikómetal. Slede i stupanj sológel procesa se odnosi na kondenzaciju formiranih monomera i stvaranje koloidnih oligomera (sol) i na kraju dolazi do dalje polimerizacije i popre nog povezivanja (eng. crossólinking) koje dovodi do formiranja trodimenzionalne mreffe (gel).



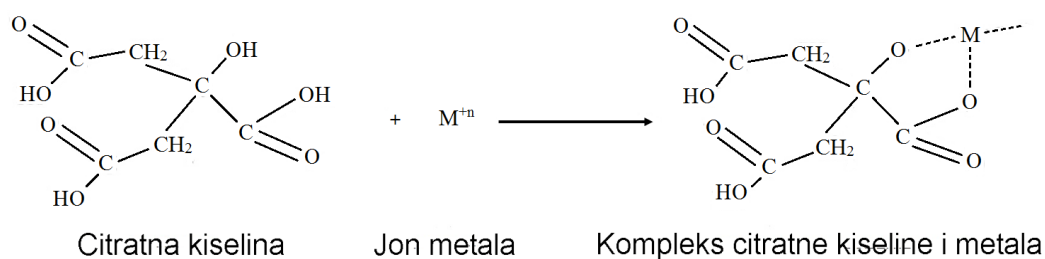
Slika 2.8. Tematski prikaz sol-gel reakcije.

Postoje različite modifikacije sol-gel metode, pre svega kako bi se izbeglo korišćenje higroskopskog alkoksida i toksičnog 2,6-dimetoksietanola. Modifikacija se ogleda u korišćenju soli metala umesto alkoksida i polihidroksilnog alkohola umesto 2,6-dimetoksietanola. U modifikovane metode spadaju: postupak kompleksne polimerizacije, Pečini (Pechini) postupak, postupak sa citratnom kiselinom. Glavna odlika modifikovanih sol-gel postupaka jeste stabilizacija jona metala u obliku kompleksa.

Pečini postupak se zasniva na reakciji jona metala i citratne kiseline u prisustvu etilen glikola, dok postupak kompleksne polimerizacije vodi poreklo od Pečini postupka. Suština Pečinijevog postupka je u formiranju stabilnih kompleksa između određene hidroksikarboksilne organske kiseline (npr. citratna) i katjona metala. Dodavanjem polihidroksilnog alkohola, kao što je etilenoglikol, dolazi do izgradnje trodimenzionalne polimerne mreže unutar koje su katjoni izmešani na atomskom nivou. Citratna kiselina ima ulogu kompleksirajućeg sredstva, dok etilenoglikol na početku ima ulogu rastvarača, a kasnije učestvuje u reakciji poliestifikacije.

Polimerizacioni metod je modifikovao Kakihana (Kakihana) za dobijanje superprovodnog oksida $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [107]. Zbog slojevite strukture materijala, njegovim zagrevanjem dolazi do rasta plo astih estica praha. Integriranjem tih estica dolazi do orijentacije zrna i na taj na in se obezbe uje keramika visoke kristalografske orijentacije. Na ovaj na in, Ito (Ito) je sa saradnicima dobio finiji prekursorski prah, ve u gustinu sinterovanih uzoraka i kona no ve u vrednost konstante od zna aja, $ZT = 0,8$ u odnosu na metod reakcije u vrstom stanju [108].

Osnovna razlika koja se primenjuje u postupku sa citratnom kiselinom jeste ta -to se umesto etilenoglikola koristi voda. Postupak sa citratnom kiselinom se zasniva na me-anju rastvora metalnog prekursora i organske kiseline sa vi-e funkcionalnih grupa (koja sadrffi bar jednu hidroksilnu i jednu karboksilnu grupu) kao -to su citratna, jabu na, vinska, glikolatna ili mle na, koje kompleksiraju jon metala. Kao izvori jona metala koriste se rastvorne soli metala kao -to su acetati, nitrati, hloridi. Kompleks citratne kiseline i jona metala je prikazan na slici 2.9.



Slika 2.9. Kompleks citratne kiseline i jona metala.

Sporim zagrevanjem ove sme-e rastvara isparava i viskoznost rastvora se pove ava. Nakon potpunog isparavanja rastvara a, osu-eni proizvod je u vrstoj polimernoj mreffi. Dobijeni prahovi su fini, homogeni, pa samim tim i dobri prekursori za dobijanje keramike sa dobrim svojstvima. Ovaj postupak sinteze se koristi kako bi se dobila keramika sa homogenim hemijskim sastavom, finom mikrostrukturom i visokim stepenom kristalografske orijentacije. Ovim putem se dobija vi-e estica praha plo astog oblika i nakon termi kog tretmana keramika kod koje je cóosa zrna orijentisana dufl pravca presovanja. Ito [109] je dobio zrna orijentisana dufl cóose i sinterovane uzorke sa velikom

kristalnom anizotropijom, što je za posledicu imalo veći u vrednost faktora snage, međutim, električna otpornost je ostala skoro nepromenjena.

Prednosti ove metode su pre svega mehanizmi konstituenata na atomskom nivou koje prethodi hidrolizi i koje ima glavnu ulogu u dobijanju homogenog materijala. Takođe, na ovaj način se dobija prekursorski prah većeg stepena, a termički tretmani se vrše na nižim temperaturi, pa se time smanjuje gubitak isparljivih komponenti. Ovo je brza i jednostavna metoda sinteze koja omogućava dobijanje finijih čestica sa uskom distribucijom veličine čestica.

2.5 Termoelektrična svojstva $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$

Terasaki i saradnici su prvi objavili rad na temu termoelektričnih svojstava prvo monokristala natrijum-kobaltita, a zatim i keramike [51]. Iako je vrednost S (100 $\mu\text{V/K}$) niže od vrednosti dobijene za Bi_2Te_3 , takođe je i ρ (0,2 $\text{m}\Omega\text{cm}$) manje, tako da je faktor snage uporediv sa vrednošću dobijenom za Bi_2Te_3 , koji je tipičan termoelektrični materijal [51]. Zbog izražene anizotropije kod električne otpornosti i granice zrna, polikristali NCO nemaju tako dobra svojstva kao monokristali. Električna otpornost polikristala dobijenih konvencionalnom metodom reakcije u vrstom stanju je oko deset puta veća nego kod monokristala, i kao posledica, faktor snage je mnogo manji. Iako je vrednost konstante određujuća polikristalnog NCO manja, ipak je najveća među polikristalnim oksidima p-tipa. Za monokristale NCO izražene su ZT vrednosti od 0,03 na 300 K i 1,2 na 800 K i pokazuju da je moguća primena ovog oksida na visokim temperaturama [110].

Za razliku od tipičnih termoelektričnih materijala, $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ima metalni karakter i relativno malu pokretljivost elektrona (13 cm^2/Vs na 4 K) [51]. Iako u prvim istraživanjima nije bilo objašnjenja za postojanje ovog kontrasta, primećena je jaka anizotropija električne otpornosti. U pravcu normalnom na c osu kristalne rešetke otpornost je znatno manja u poređenju sa pravcem paralelnim c osi, i njihov odnos je iznosio između 30 i 200 na temperaturama od 300 do 4 K [51]. Ovi rezultati su mogli da se uporede sa rezultatima dobijenim za slojevite visoko temperaturne superprovodnike, pa je predloženo da se elektronska stanja mogu smatrati kvazi 2D, naglašavajući važnost CoO_2 slojeva [51].

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ je jako korelisan materijal, odnosno ispoljava jaku elektron-elektron korelaciju. Takav sistem sa jakom korelacijom elektrona se obi no opisuje pomo u Hubbardovog modela [111], odnosno transport elektrona se opisuje pomo u parametra t koji se odnosi na energiju prelaska elektrona na najblifleg suseda i parametra U koji ozna ava energiju dvostruke okupiranosti odre enog mesta. Kori– enjem ovog modela izra unata su termoelektri na svojstva NCO u funkciji od koncentracije Na. Za sastav natrijuma izme u 0,5 i 1, na osnovu ovih izra unavanja prime en je porast S sa pove anjem Na, –to je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima [112ó114]. Maksimalne vrednosti faktora snage i ZT su dobijene za sastav $\text{Na}_{0,88}\text{CoO}_2$. Tako e, izra unate su ZT vrednosti ovog sastava za razli ite fononske toplotne provodljivosti i pokazano je da ukoliko se ona smanji na 1 W/mK, dobija se maksimalno $ZT = 1,2$ na sobnoj temperaturi. Iako apsolutne vrednosti pokazuju neke nepravilnosti, isti je trend i kod teorijskog i kod eksperimentalnog istraffivanja i on pokazuje da najbolja termoelektri na svojstva ima sastav $\text{Na}_{0,88}\text{CoO}_2$ [112, 113].

U cilju dobijanja –to boljih termoelektri nih performansi NaCo_2O_4 , Na ili Co se zamenjuju drugim elementima, ime se menja odnos $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ójona u sistemu, a samim tim i elektronska transportna svojstva. Terasaki je sa saradnicima ispitivao uticaj 3d i 4d elemenata na termoelektri na svojstva i otkrio da se dopiranjem bakrom, Zebekov koeficijent pove ava nekoliko puta na 100 K, dok otpornost i toplotna provodljivost ostaju nepromenjene [115]. Detaljnu analizu uticaja dopiranja bakrom na termoelektri na svojstva izvr–ili su Park i saradnici [116]. Oni su pokazali da parcijalna zamena kobalta bakrom dovodi do pove anja elektri ne provodljivosti, i to su pripisali porastu broja –upljina u strukturi, kao i pove anju veli ine zrna usled dopiranja [116]. Park je sa saradnicima pratio i uticaj kodopiranja natrijum-kobaltita jonima Cu i Ni na njegova termoelektri na svojstva [117]. Pove anje elektri ne provodljivosti usled pove anja broja nosilaca naelektrisanja i smanjenje iste usled smanjenja gustine i veli ine zrna ukupno pove avaju i Zebekov koeficijent i faktor snage u odnosu na nedopirani uzorak.

Za razliku od kobalta, promenom koncentracije Na, a samim tim i uticajem na koncentraciju nosilaca naelektrisanja, bilo je poku–aja da se pobolj–aju TE svojstva. Takahata (Takahata) i saradnici su ispitivali uticaj zamene natrijuma kalcijumom na

transportna svojstva i pokazali da dopiranje kalcijumom ne utiče značajno na toplotnu provodljivost [81]. Takođe, oni su predložili da se jako korelisani sistemi sa slojevitom strukturom mogu ponašati i kao staklo, zbog slabe toplotne provodljivosti, i kao kristali zbog dobre električne provodljivosti.

Grupa autora iz Kine je proučavala uticaj dopiranja K, Ca i Sr na termoelektrična svojstva NaCo_2O_4 sintetisanog pomoću sol-gel postupka. Njihovi rezultati su pokazali da dopiranje kalijumom ne povećava S , ali smanjuje faktor snage i da su najbolji rezultati dobijeni dopiranjem stroncijumom, koji povećava faktor snage za trećinu vrednosti u odnosu na nedopirani NaCo_2O_4 [118].

Eksperimentalno je pokazano da visoko teksturisana keramika ispoljava dobra termoelektrična svojstva [119]. Za dobijanje teksturisane keramike Tadflima (Tajima) je sa saradnicima metodom rasta zrna na reaktivnoj podlozi dobio orijentisan jednofazni polikristalni materijal čija je vrednost Zebekovog koeficijenta 120 V/K i faktor snage $5 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [119].

Ito i Nagira (Nagira) su primenili spark plazma sinterovanje na prahove dobijene mehaničkim mlevenjem, kao i na prahove dobijene polimerizacionim metodom [117, 118]. U oba slučaja dobijena je fina mikrostruktura, vrednosti termosnage od 180 V/K i $Z = 4 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$ na 1100 K [120, 121].

Grupa autora iz Kine [122] je dvostrukim dopiranjem Na_xCoO_2 jonima Bi i Mn ispitivala TE svojstva i dobila najveću vrednost faktora snage od $6,32 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ na temperaturi 781 K za sastav $\text{Na}_{0,66}\text{Bi}_{0,15}\text{Co}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_2$.

Vang (Wang) i saradnici [123] su sintetisali polikristalni NaCoO_4 dopiran niklom postupkom sa citratnom kiselinom. Zbog dodavanja Ni došlo je do povećanja ρ i S , a smanjenja κ , tako da je dobijena konačna vrednost $ZT = 0,176$ za $\text{NaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ na 673 K .

Postupkom sa citratnom kiselinom uspešno je sintetisan kompozit na bazi $\text{NaCo}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ i ispitana su njegova električna svojstva [124]. Dodavanjem Ag došlo je do narušavanja kristalne anizotropije u sinterovanim uzorcima. S druge strane, dodatkom 10 mas % Ag smanjena je ρ i povećana S što je ukupno dovelo do povećanja faktora snage za oko 80% na 1060 K u odnosu na uzorak bez Ag. Isti autori [125] su sintetisali i kompozite na bazi $\text{NaCo}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ i $\text{NaCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ mehaničkim mlevenjem i sinterovanjem. U oba slučaja

do-Lo je do pove anja S i smanjenja ρ u odnosu na uzorke bez Ag i Au. Me utim, kompozit $\text{NaCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ je pokazao ve u elektri nu otpornost, pa je samim tim i njegov faktor snage manji. Kod oba uzorka do-Lo je do pove anja κ , tako da su zaklju ili da ova dva metala ne mogu pove ati ZT [125].

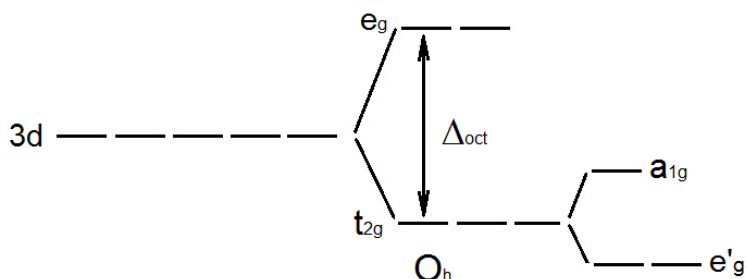
Dopiranjem NaCo_2O_4 paladijumom dobijeno je da samo 5610 mol % Pd smanjuje ρ i S na oko tre inu vrednosti nedopiranog uzorka, dok pove ava vrednost Holovog koeficijenta, odnosno Pd smanjuje koncentraciju nosilaca naelektrisanja [126].

Grupa autora iz Turske je prvi put sintetisala nanovlakna NaCo_2O_4 dopiranog borom pre nika izme u 20 i 200 nm [127]. U detaljnom istraffivanju Mandal (Mandal) [128] je ispitivao temperaturnu zavisnost elektri ne otpornosti, Zebekovog koeficijenta i magnetizacije $\text{Na}_{0,85}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, gde je $M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Mn}$ i Ni . Na osnovu otpornosti uzoraka dopiranih manganom i niklom prime en je prelaz metal-izolator, dok je kod ostalih zapafen metalni karakter. Uzorci dopirani bakrom imali su nepravilnost kod krivih $\rho = f(T)$, -to je obja-njeno formiranjem i ure enjem na daljinu klastera nastalih od -upljina Na [128].

2.6 Magnetna svojstva $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$

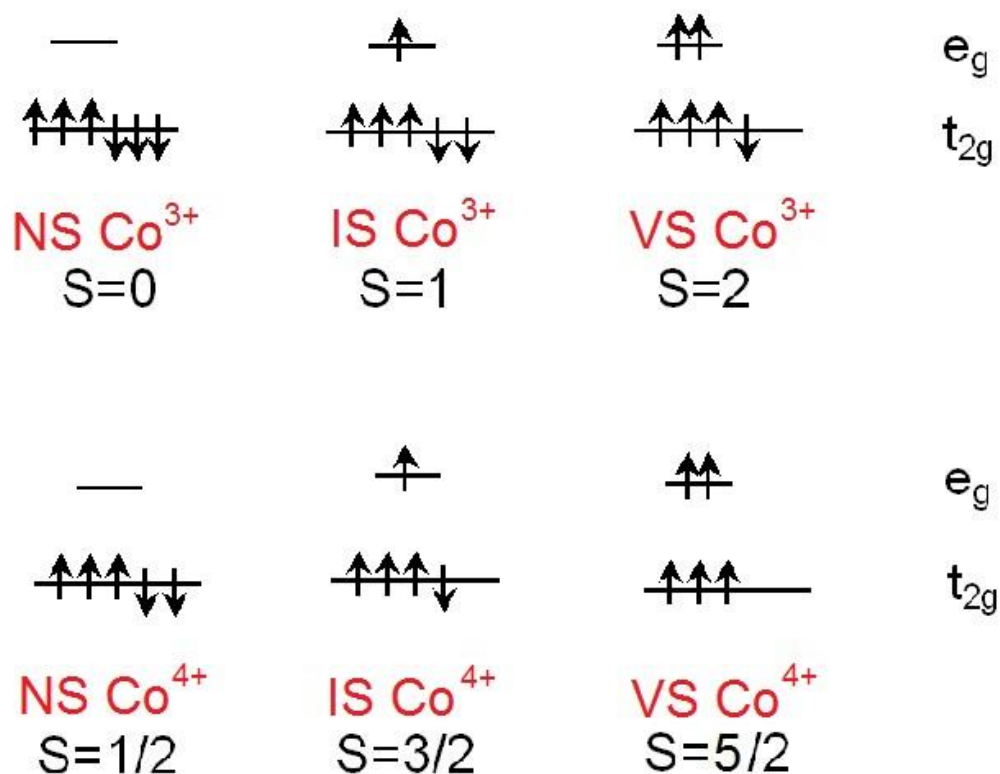
Oksidi kobalta su sistemi sa jakom korelacijom elektrona u kojima 3d orbitale imaju specifi nu degeneraciju, zahvaljuju i spinskim i orbitalnim stepenima slobode. Za degeneraciju elektronskih stanja jona Co^{3+} i Co^{4+} odgovorna su dva konkurentna procesa: kristalno polje i Hundovo pravilo kuplovanja [81]. Interakcija izme u 3d elektrona ima veliki uticaj na transportna svojstva svih kobaltita, pa se o ekuje da e imati uticaj i na magnetna svojstva ovih materijala [96]. U oktaedarskom kristalnom polju, kao -to je to slu aj u CoO_2 sloju, 3d orbitale se cepaju na dve e_g (d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$) i tri t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} i d_{yz}) orbitale (slika 2.10), koja se dalje u romboedarskom polju cepa na a_{1g} i e'_g i orbitale [82, 92]. Orbitala e'_g ima niflu energiju, prostire se dufl CoO_2 sloja i formira relativno -iroku traku, dok se orbitala a_{1g} prostire dufl c -ose i formira usku, lokalizovanu traku. Kod NaCo_2O_4 postoji zna ajna hibridizacija orbitala a_{1g} i e'_g , tako da se formira -iroka $e'_g + a_{1g}$. Obe orbitale, a_{1g} i $e'_g + a_{1g}$, presecaju Fermijev nivo i formiraju dve Fermijeve povr-ine koje

uti u na magnetnu susceptibilnost i koeficijent elektronske specifi ne toplote preko gustine stanja koju i odre uju [129].



Slika 2.10. Cepanje 3d orbitale u oktaedarskom kristalnom polju.

Pretpostavlja se da u stehiometrijskom NaCo_2O_4 postoji podjednaka koli ina Co^{4+} i Co^{3+} -jona [130]. Oni se mogu nalaziti u jednom od tri spinska stanja (slika 2.11): nisko spinskom (NS), sa elektronskim konfiguracijama t_{2g}^5 , odnosno t_{2g}^6 ; intermedijernom (IS), $t_{2g}^4 e_g^1$ ($t_{2g}^5 e_g^1$), ili visoko spinskom (VS) stanju, sa elektronskim konfiguracijama $t_{2g}^3 e_g^2$ ($t_{2g}^4 e_g^2$) [6, 131]. Koje e spinsko stanje biti zauzeto zavisi od energije sparivanja elektrona kao i od cepanja nivoa [132]. Joni Co^{4+} su magnetni, sa spinom $S = 1/2$, a joni Co^{3+} nemagnetni, sa spinom $S = 0$ [6, 130]. Pretpostavka je da se kod NaCo_2O_4 joni Co^{4+} i Co^{3+} nalaze u nisko spinskom stanju, koje ima veoma vafnu ulogu u postizanju visoke vrednosti termosnage [6, 131].



Slika 2.11. Spinska stanja jona kobalta u oktaedarskoj koordinaciji.

Magnetna svojstva Na_xCoO_2 su veoma osetljiva na sadržaj natrijuma, tako da se u zavisnosti od x , i svojstva natrijum-kobaltita razlikuju. Za $x = 0,3$ materijal je Paulijev paramagnetik, za $x = 0,5$ izolator sa ure enim naelektrisanjem (eng. charge ordered insulator), $x \sim 0,65$ ó $0,75$ Kiri-Vajsov metal i na kraju, za $x > 0,75$ ure en magnetik sa slabim magnetnim momentom, eng. spin density wave (SDW) [133]. Na temperaturi od približno 5 K, hidratirani oblik natrijum-kobaltita, ija je formula $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$ ima svojstva superprovodnika [108, 109]. Eksperimentima neutronskeg rasejanja na $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ i $\text{Na}_{0,82}\text{CoO}_2$ je pokazano da magnetno ure enje ovih struktura odgovara antiferomagnetnom ure enju tipa A koje podrazumeva dve vrste magnetnih interakcija: feromagnetne, u okviru jednog CoO_2 sloja i antiferomagnetne, izme u dva razli ita CoO_2 sloja [120, 134]. Antiferomagnetno ure enje na daljinu ispod 20 K je prime eno kod sastava $0,75 < x < 0,9$ [120].

Motoha-i (Motohashi) i saradnici su ispitivali magnetna svojstva $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ i uo ili magnetni prelaz drugog reda na $T = 22 \text{ K}$, pra en porastom toplotnog kapaciteta [135]. Na istoj temperaturi istovremeno su primetili da se javlja i slaba spontana magnetizacija, kao i nagli pad otpornosti. Uo ene promene su objasnili pojavom novog elektronskog stanja koje nastaje kao posledica jake korelacije elektrona [135].

Terasaki je sa saradnicima prou avao magnetna svojstva NaCo_2O_4 , dopiranog bakrom [121]. Oni su pokazali da se dodavanjem bakra javlja fazni prelaz na 22 K , sli no SDW prelazu, dok su Mandal (Mandal) i audri (Choudry) uo eni prelaz na $T = 21 \text{ K}$ okarakterisali kao prelaz iz paramagnetnog u antiferomagnetno stanje [129, 136].

Takeu i (Takeuchi) i saradnici su prou avaju i magnetna svojstva Na_xCoO_2 otkrili magnetno pona-anje ovog materijala ispod 13 K , -to ukazuje na feromagnetno kuplovanje kratkog dometa [137].

Uticaj jake korelacije elektrona na termosnagu, baziran na Hubbardovom modelu, teorijski je prou avalo vi-e grupa autora koji su pokazali da degeneracija spina, koji je posledica jake korelacije elektrona uti e na termosnagu [138ó140]. Grupa autora iz Japana je prou avala termosnagu na visokim temperaturama, koriste i upro-tenu Haiksovu formulu [5] i pokazala da je pored degeneracije jona Co^{3+} i Co^{4+} , za pove anu termosnagu vaflan i njihov me usobni odnos [6].

3 Cilj rada

Natrijum-kobaltit, kao termoelektri ni materijal, poslednjih decenija je predmet istraffivanja mnogih grupa istraffiva a zbog zanimljivih strukturnih, transportnih i magnetnih svojstava.

Razli iti postupci sinteze materijala i dodavanje razli itih dopanata u velikoj meri odre uju njihove strukturne i mikrostrukturne karakteristike. Za postizanje fljjenih svojstava kerami kog materijala, neophodno je sintetisati kerami ki prah visoke isto e, definisane stehiometrije i homogene mikrostrukture. Morfologija i veli ina estica sintetisanih prahova uti u na njihovu sinterabilnost i kona nu gustinu keramike, od koje zavise elektri na svojstva materijala. Klasi an metod reakcije u vrstom stanju podrazumeva reakciju polaznih prahova oksida i/ili karbonata u toku odre enog temperaturnog tretmana. Mehani kom aktivacijom polaznih supstanci dobijaju se prekursorski prahovi pove ane reaktivnosti, ubrzava se hemijska reakcija, sniflava temperatura na kojoj se reakcija odigrava. Najvafnije odlike sinteze reakcijom u vrstom stanju potpomognute mehani kom aktivacijom su brzina, ekonomi nost i jednostavnost.

Postupak sa citratnom kiselinom se zasniva na kompleksiranju jona metala citratnom kiselinom, pri emu se kao rastvara koristi voda. Za razliku od reakcije u vrstom stanju ovaj metod karakteri-u homogena raspodela jona metala na atomskom nivou i bolja kontrola uslova sinteze za dobijanje materijala fljjene stehiometrije.

Imaju i prethodno navedeno u vidu, ideja ovog istraffivanja se odnosi na unapre ivanje tehnika sinteze zbog njihovog neposrednog uticaja na svojstva materijala, kao i isticanje prednosti razli itih postupaka sinteze. U toku postupka sa citratnom kiselinom dolazi do homogene raspodele estica i ona omogu ava bolje kontrolisanje uslova za dobijanje fljjene stehiometrije kerami kih uzoraka, dok u toku reakcije u vrstom stanju potpomognute mehani kom aktivacijom se smanjuje vreme trajanja sinteze.

U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj bakra na fazni sastav, mikrostrukturu, termoelektri na i magnetna svojstva kerami kog NaCo_2O_4 . Tako e, cilj

ove disertacije je bio da utvrdi uticaj različitih postupaka sinteze keramičkih prahova na navedena svojstva dobijene keramike.

4 Eksperimentalni deo

4.1 Sinteza keramičkih prahova

U okviru eksperimentalnih istraživavanja izvršena je sinteza i karakterizacija kerami kog nedopiranog natrijum-kobaltita, NaCo_2O_4 , i dopiranog bakrom, $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$).

Eksperimentalni rad je obuhvatao sledeće korake:

- Sinteza keramičkih prahova reakcijom u čvrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom
- Sinteza keramičkih prahova postupkom sa citratnom kiselinom
- Karakterizacija prekursorskih prahova
- Procesiranje keramičkih prahova
- Karakterizacija dobijene keramike

4.1.1 Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom

Za sintezu prahova opšte formule $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$), kao početne hemikalije su korišćeni Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.95%-100.05%), Co_3O_4 (Sigma Aldrich, 99.8%) i CuO (CuO , Sigma Aldrich, 99%). Prahovi su mehanički aktivirani 3 h u planetarnom mlinu (Fritch Pulverizete 5) koristeći posudu i kuglice od volfram(IV)-karbida, pri čemu je odnos masa kuglica i praha bio 20:1, a brzina rotacije diska 360 rpm. Na početku je u reakcionu smešu dodato 10 mol% Na_2CO_3 u višku, da bi se kompenzovao gubitak Na tokom temperaturnog tretmana. Kako bi se obezbedio intimni kontakt između prekursorskih estica, aktivirani prahovi su presovani pritiskom od 590 MPa i sinterovani 24 h na 880 °C u cevnoj (šlenton) peći. U cilju zaštite uzoraka od štetnog uticaja vlage iz

atmosfera sinterovanje je vr-eno u atmosferi argona. Reflim grejanja i hla enja je bio isti, 5 °C/min.

Prahovi sintetisani ovom metodom ozna eni su na slede i na in: NCO-MASSR, NCO1-MASSR, NCO3-MASSR i NCO5-MASSR, gde brojevi 1, 3 i 5 ozna avaju molski procenat Cu, a MASSR je skra enica za izraz šmechanochemically assisted solid state reaction, -to u prevodu zna i reakcija u vrstom stanju potpomognuta mehani kom aktivacijom.

4.1.2 Postupak sa citratnom kiselinom

U slu aju postupka sa citratnom kiselinom, kao po etne hemikalije kori- eni su natrijum-acetat (NaCO_2CH_3 , Alfa Aesar, 99%), kobalt-acetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 98%), bakar-acetat monohidrat ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%) i monohidrat citratne kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Lachner, 100.05%). Vodeni rastvori soli metala i citratne kiseline su pome-ani i zagrejani do 140 °C u cilju postizanja odre enog stepena viskoznosti. Za svaki mol katjona metala dodata su 3 mola citratne kiseline. Na po etku sinteze dodat je vi-ak natrijum-acetata, kako bi se dobio kona ni sastav $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03, 0,05$). Viskozni prekursor je termi ki tretiran na 450 °C u komornoj (šElektron) pe i 2 h do formiranja tamnog proizvoda koji je kasnije kalcinisan na 800 °C u cevnoj (šLenton) pe i u trajanju od 20 h.

Prahovi sintetisani na opisani na in su ozna eni slede im oznakama: NCO-CAC, NCO1-CAC, NCO3-CAC i NCO5-CAC, gde je CAC skra enica za izraz šcitric acid complex.

4.1.3 Metode karakterizacije keramičkih prahova

Za karakterizaciju dobijenih prekursorskih prahova kori- ene su slede e metode:

Termogravimetrijska/diferencijalna termijska analiza (TG/DT). Termi ko pona-anje dobijenih prekursorskih prahova je pra eno termogravimetrijskom i

diferencijalnom termijskom analizom, korišćenjem SDT Q600 TA Instruments uređaja u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 1100 °C, odnosno do 1000 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota. TG/DT analiza je urađena na smešama Na₂CO₃ i Co₃O₄ (homogenizovanoj u avanu i mehanički aktiviranoj), kao i na prekursorskim prahovima NCO-CAC i NCO1-CAC.

Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD). Kvalitativna analiza faznog sastava prekursorskih prahova vršena je metodom difrakcije rendgenskog zračenja. Difraktogrami su snimljeni pomoću Rigaku RINT 2000 difraktometra korišćenjem parafokalne Bragg-Brentano geometrije i Fe K α linije ($\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$) kao izvora zračenja, u intervalu od 15° do 90° ugla 2θ sa korakom od 0,5°/min.

Skanirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (FESEM). Morfologija dobijenog NCO-CAC praha je analizirana metodom skanirajuće elektronske mikroskopije visoke rezolucije (FESEM), JEOL JSM-7600F mikroskopa.

4.2 Procesiranje keramičkih prahova

Za dobijanje guste keramike bilo je potrebno ispresovati i sinterovati dobijene pra-kaste prekursore. Prva faza u procesu dobijanja keramike, koja prethodi sinterovanju, jeste presovanje, odnosno kompaktiranje pra-kastih prekursora i sluffi za uspostavljanje tzv. intimnog kontakta između estica, što je od velike važnosti za dalji tok sinterovanja. Prahovi se najčešće presuju jednoosno i izostatiski. Uzorci natrijum-kobaltita su presovani jednoosno, pri vrednostima pritiska od 590 MPa (MASSR), odnosno 390 MPa (CAC), u kalupu za presovanje koji je prenik bio 8 mm. Za termoelektrična merenja u temperaturskom opsegu od 320 do 830 K prahovi su presovani u kalupu prenika 10 mm i njihova debljina je iznosila 10 mm. Početna gustina uzoraka (zelena gustina) u velikoj meri određuje mikrostrukturu i finalna svojstva uzoraka i iznosila je oko 72% kod MASSR, odnosno 80% kod CAC uzoraka od teorijske gustine. Kako se estice praha pakovati u

ispresku zavisi od vrste materijala, veličine i oblika estica, veziva, atmosfere... Uzorci su preneti u posudu od alumine na taj način – to su po tri uzorka sa istim sastavom pore i jedan na drugi, a između njih je posut prah sa istim sastavom.

Proces sinterovanja je sledeća faza u sintezi keramičkih materijala jer obezbeđuje dobijanje guste keramike, potrebne da bi se dobila dobra svojstva materijala. Sinterovanje je proces kompaktiranja i formiranja vrstih materijala na povišenoj temperaturi i/ili pritisku i podrazumeva difuziju atoma materijala preko granica estica, njihovo spajanje, stvaranje i rast zrna i zgušnjavanje materijala.

Za potpuno sinterovanje potrebno je materijalu dovesti energiju – toplotnu, mehaničku (sinterovanje pod visokim pritiscima) ili neki drugi vid energije (mikrotalasna energija). Sve promene koje se dešavaju tokom termičkog tretmana (promena oblika i veličine pora, rekristalizacija i rast zrna) imaju veliki uticaj na gustinu i mikrostrukturu uzorka, samim tim i na svojstva dobijenog materijala, koja takođe zavise i od veličine i oblika estica i istođe polaznih prahova, pritiska presovanja, polazne gustine ispresaka, temperature, vremena i režima sinterovanja, atmosfere u kojoj se sinteruje itd.

Proces sinterovanja ima tri faze koje se odnose na promene estica tokom procesa, one se dešavaju kontinualno i jasna granica između njih ne postoji [141]. U početnoj fazi stvara se kontakt između estica, ali ne dolazi do promena u njihovoj strukturi. U srednjoj fazi formiraju se zatvorene pore i estice gube svoju individualnost, dok u završnoj fazi dolazi do rasta zrna. Na kraju sinterovanja, dobijeni materijal se sastoji od zrna i pora, različitih dimenzija i oblika. Rast zrna je karakterističan za srednji i završni stadijum sinterovanja i podrazumeva povećanje srednje veličine zrna za vreme temperaturnog tretmana, pri čemu se raspodela veličina zrna ne menja.

Kontrola temperature je veoma važna kod sinterovanja jer utiče na pomeranje granice zrna i promenu zapremine. U zavisnosti od vrste materijala, male promene u temperaturi sinterovanja mogu dovesti do pojave sekundarnih faza, odnosno do topljenja materijala. Sinterovanje natrijum kobaltita je vršeno na 880 °C u trajanju od 24 h (MASSR), odnosno 20 h (CAC) u cevnoj (šlenton) peći, sa režimom grejanja i hlađenja od 5 °C/min.

Veličina i distribucija zrna i sastav uzoraka esto zavise od atmosfere u kojoj se vrši sinterovanje, tako da se mora voditi računa i o ovom parametru. Natrijum-kobaltit je sinterovan u atmosferi argona kako bi se izbegla kontaminacija uzoraka vlagom koja dovodi do razaranja kristalne strukture materijala. Za karakterizaciju, kao referentni od tri sinterovana uzorka, uvek je uzimana tableta koja se nalazila u sredini.

4.2.1 Metode karakterizacije NCO keramike

Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD). Za analizu faznog sastava keramika uzoraka i određivanje osnovnih kristalografskih parametara korišćena je metoda difrakcije rendgenskog zračenja. Difraktogrami su snimljeni pod istim uslovima kao i prekursorski prahovi. Izračunavanje parametara kristalne rešetke je vršeno pomoću kompjuterskog programa LSUCRI.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Mikrostruktura sinterovanih uzoraka je analizirana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u režimu rasejanih elektrona (BSE) korišćenjem TESCAN Vega TS 5130 MM mikroskopa, koji je opremljen sistemom za energetski disperzivnu spektroskopiju X-zračenja (EDS) Oxford Instruments INCA Penta FET-x3.

Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Hemijski sastav sinterovanih uzoraka određen je metodom optičke emisiona spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), pomoću ICP-OES SpectroGenesis EOP II spektrometra. Uzorci su spremljeni i rastvoreni u koncentrovanoj HCl. Tako dobijen rastvor je za potrebe analize razblažen 15 puta.

Termoelektrična merenja. Električna otpornost, toplotna provodljivost i Zebekov koeficijent NCO keramike su izmereni u temperaturnom intervalu od 2 do 300 K pomoću Quantum Design Physical Properties Measurement System uređaja, koji je opremljen magnetom jačine 9 T. Za potrebe merenja sinterovane tablete su isečene dijamantskim

nošem u obliku pravougaonih –tapi a dimenzija $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. Na njih su nanete etiri flice i pri vr– ene pomo u srebrne paste. Elektri na otpornost je merena standardnom metodom etiri ta ke, kori– enjem jednosmerne struje. Zebekov koeficijent i toplotna provodljivost su mereni istovremeno, pra enjem pada temperature i napona kroz uzorak kada se temperaturni puls primeni na jednom njegovom kraju. Krive toplotne provodljivosti, koje su dobijene na ovaj na in, ekstrapolisane su kori– enjem sofisticiranog algoritma za fitovanje krivih.

Termoelektri na merenja na visokim temperaturama su izvr– ena na šZ-metreõ ure aju (slika 4.1) [142]. Za ova merenja sinterovani su posebni uzorci dufline 10 mm i pre nika 10 mm, kako bi transport toplote bio efikasniji. Oni su pripremljeni tako –to je na njih sa obe strane naneta srebrna pasta koja je prvo su– ena na oko $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a zatim flarena na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi argona u trajanju od 30 min. Elektri na otpornost, toplotna provodljivost i Zebekov koeficijent su mereni istovremeno u temperaturnom intervalu od 320 do 830 K.



Slika 4.1. šZ-metreõ ure aj za merenje termoelektri nih svojstava u temperaturnom intervalu od 320 do 830 K.

Magnetna merenja. Magnetizacija uzoraka je merena hlađenjem u magnetnom polju i van njega (eng. Zero Field Cooled-ZFC i Field Cooled-FC) na SQUID magnetometru (Quantum Design Model MPMS-XL-5), u temperaturnom intervalu od 2 K do 300 K i primenom magnetnog polja od 100 Oe, a histerezisne krive su merene na temperaturi od 2 K. Za analizu su korišćene tablete pre nika 6 mm.

Toplotni kapacitet. Toplotni kapacitet CAC uzoraka je izmeren na Quantum Design Physical Property Measurement System uređaju (PPMS 9T), koji je opremljen magnetom od 9 T, u temperaturnom intervalu od 2 K do 300 K. Uzorci su dijamantskim nožem isećeni u pravougaone tablete dimenzija $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, na njima su naneti izvodi u obliku flice i priključeni pomoću srebrne paste.

5 Rezultati i diskusija

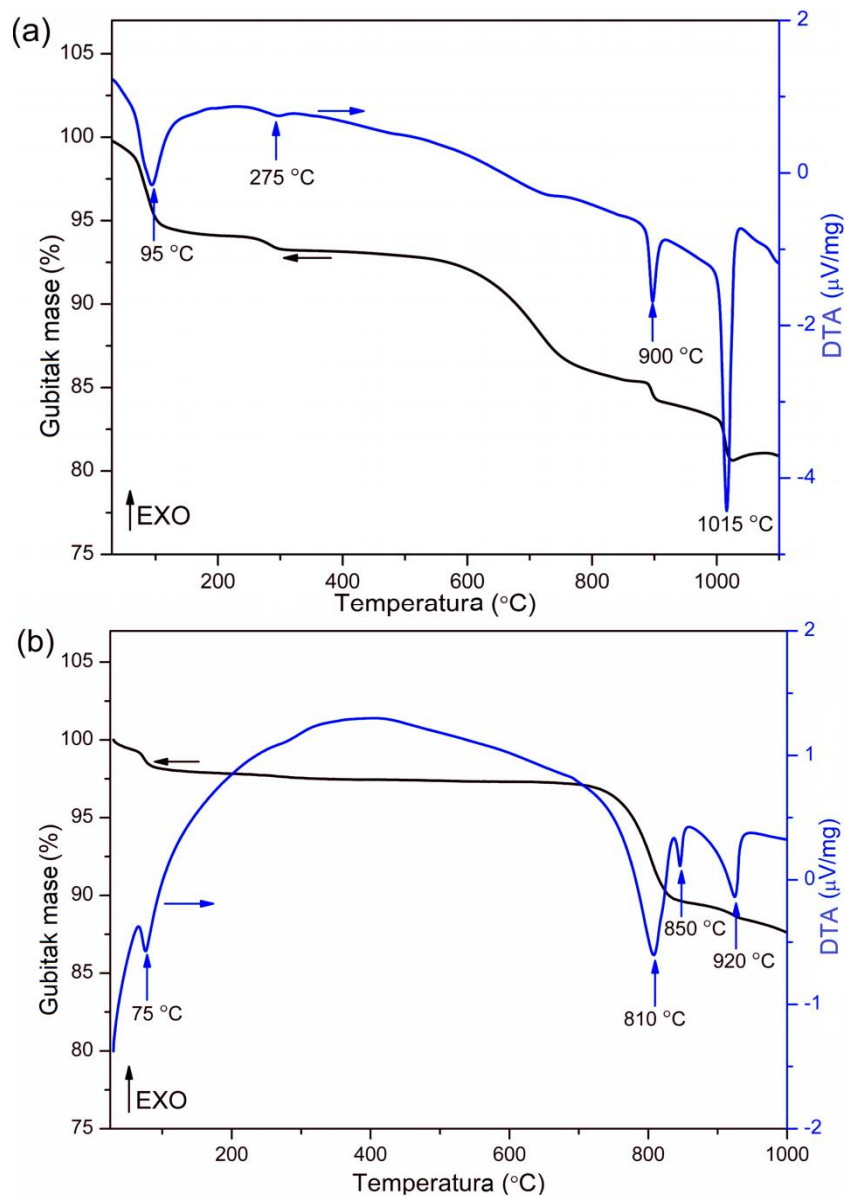
5.1 Karakterizacija NCO prahova

5.1.1 Termogravimetrijska/diferencijalna termijska analiza

Za određivanje optimalne temperature za dobijanje keramike natrijum-kobaltita, izvršena je TG analiza (slike 5.1 i 5.2). Na TG krivoj homogenizovanog praha (slika 5.1a), gubici mase na oko 100 °C i na oko 275 °C, od 5% i 1%, redom, su posledica isparavanja vode, odnosno kristalne vode iz smeše. Razlaganje polaznih komponenti koje počinje na 550 °C i završava se na oko 900 °C, gde se konačno formira kobaltit, prati gubitak mase od 9%, i posledica je gubitka CO₂ i istovremenog isparavanja Na [102, 143]. Konačno, gubitak mase na 1015 °C se odnosi na lokalno topljenje praha [117, 144]. Reakcija formiranja natrijumokobaltita se može predstaviti na sledeći način:



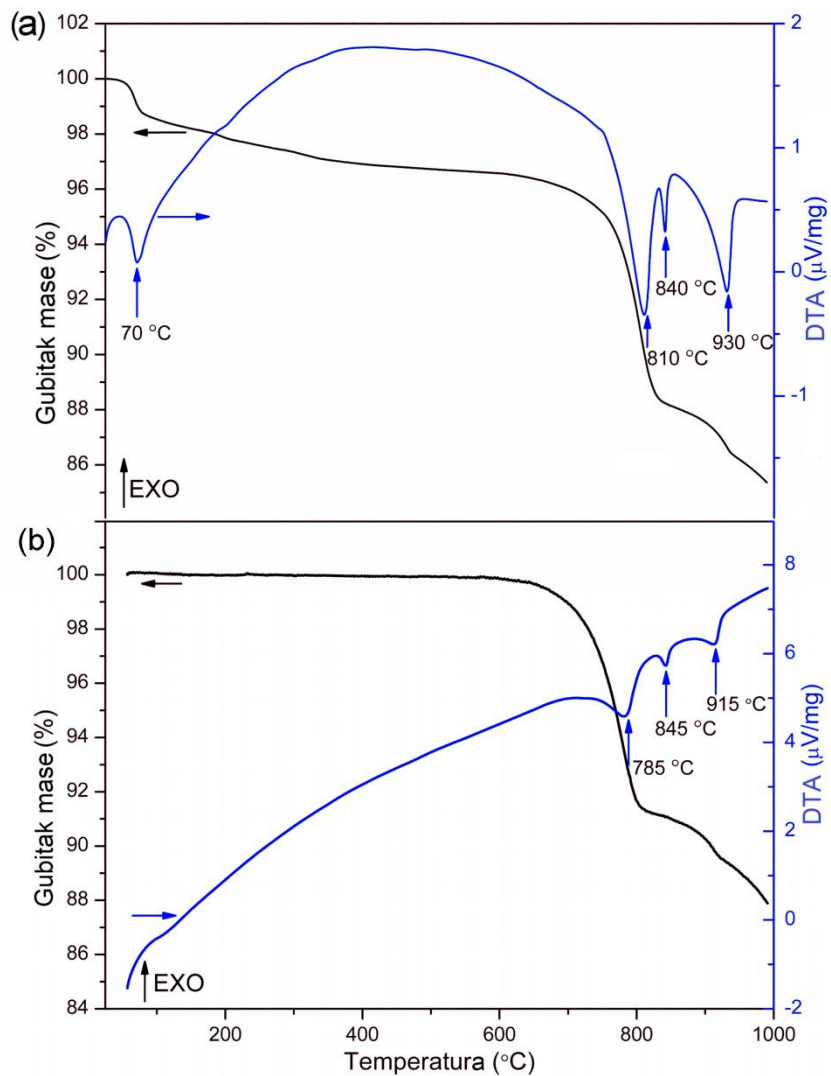
Na TG krivoj mehanički aktiviranog praha (slika 5.1b) gubitak mase na oko 815 °C se pripisuje razlaganju Na₂CO₃ a drugi na oko 850 °C, reakciji polaznih komponenti. Jedan gubitak mase, na 920 °C, potiče od topljenja praha. Ukupni gubitak mase je manji u odnosu na samo homogenizovani uzorak zbog činjenice da se tokom mlevenja deo karbonata gubi. Poređenjem TG/DT krivih homogenizovanog i aktiviranog praha, zaključuje se da mehanička aktivacija snižava temperaturu formiranja NCO za oko 50 °C.



Slika 5.1. Termogravimetrijska analiza formiranja natrijum-kobaltita: a) homogenizovan prah Na_2CO_3 i Co_3O_4 , b) mehani ki aktiviran prah Na_2CO_3 i Co_3O_4 .

Sa krivih termogravimetrijske analize NCO-CAC prekursorskog praha (slika 5.2a) vidi se da isparavanje vode po inje ispod 100 °C. Gubitak mase od 8% u opsegu izme u 720 i 850 °C je povezan sa dekompozicijom prekursora i isparavanjem Na i pra en endotermnim pikovima na 810 i 840 °C, koji se odnose na razlaganje prekursora i reakciju formiranja natrijum-kobaltita [145]. U slu aju NCO5-CAC uzorka (slika 5.2b) procesi koji

podrazumevaju razlaganje prekursora i reakciju formiranja NCO de-avaju se na 785 i 845 °C, i pronađeni su gubitkom mase od oko 10%.

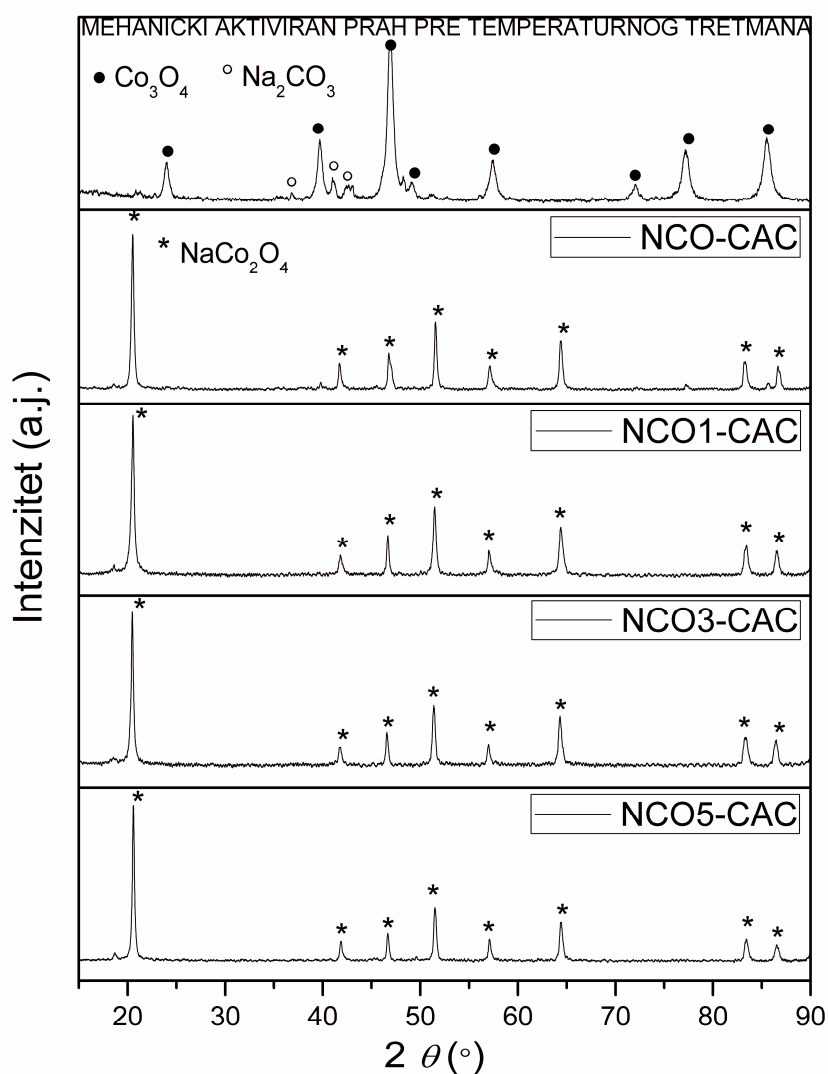


Slika 5.2. Termogravimetrijska analiza formiranja natrijum-kobaltita: a) prekursorski prah NCO-CAC, b) prekursorski prah NCO5-CAC.

5.1.2 Rendgenska difrakcija X-zracima

Prekursorski prahovi dobijeni mehaničkom aktivacijom, odnosno kalcinacijom CAC prahova su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja (slika 5.3). Na

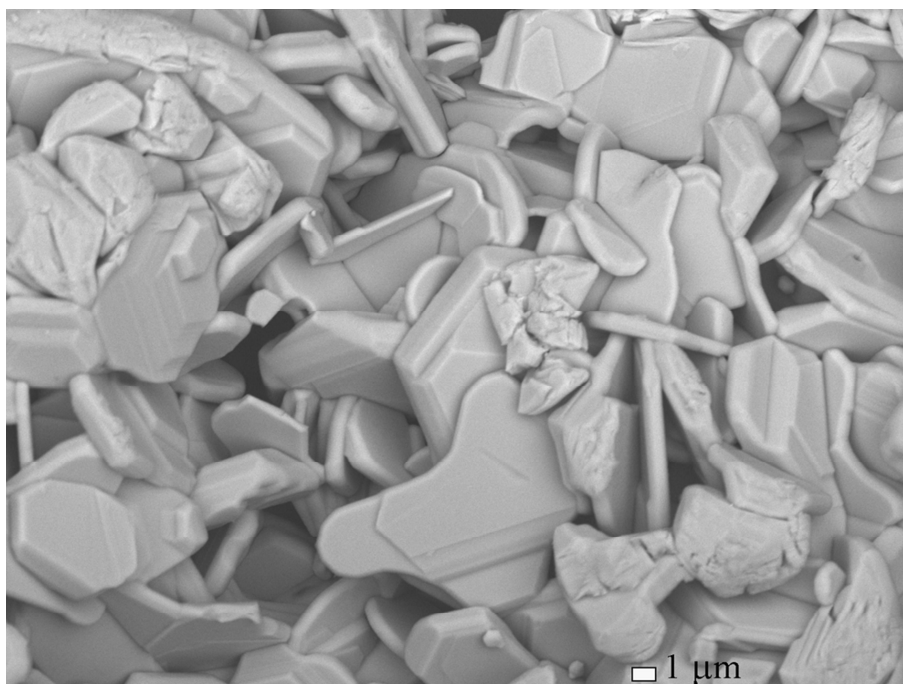
difraktogramu mehani ki aktiviranog praha su prisutni samo difrakcioni maksimumi koji poti u od polaznih komponenti Co_3O_4 i Na_2CO_3 , dok su na difraktogramima kalciniranih CAC prahova prisutni samo difrakcioni maksimumi koji poti u od $-\text{NaCo}_2\text{O}_4$. Na difraktogramu kalcinisanog NCO-CAC praha uo ena su i dve refleksije za vrednosti 2θ približno 39° i 77° koje se mogu pripisati prisustvu faze Co_3O_4 i jedna na $2\theta = 85^\circ$ koja se povezuje sa prisustvom faze $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$. Kod ostalih uzoraka detektovan je samo fleljeni, jednofazni sistem.



Slika 5.3. Rendgenski difraktogrami prekursorskih prahova.

5.1.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije

FESEM mikrografija kalcinisanog NCO-CAC praha je predstavljena na slici 5.4. Sa slike 5.4 se vidi da prahove fine, ploaste estice, o-trih, jasno definisanih ivica, koje potvrđuju svojstvo da estice praha koji je sintetisan CAC metodom rastu usmereno u pravcu paralelnom sloju zrna. FESEM analiza je potvrdila da se ovim postupkom sinteze mogu dobiti sitne, fine prekursorske estice sa slojevitom strukturom, koje se lak-e pakuju, pod značajno nižim pritiskom u pore enju sa prahovima dobijenim MASSR metodom (390 MPa u pore enju sa 590 MPa).

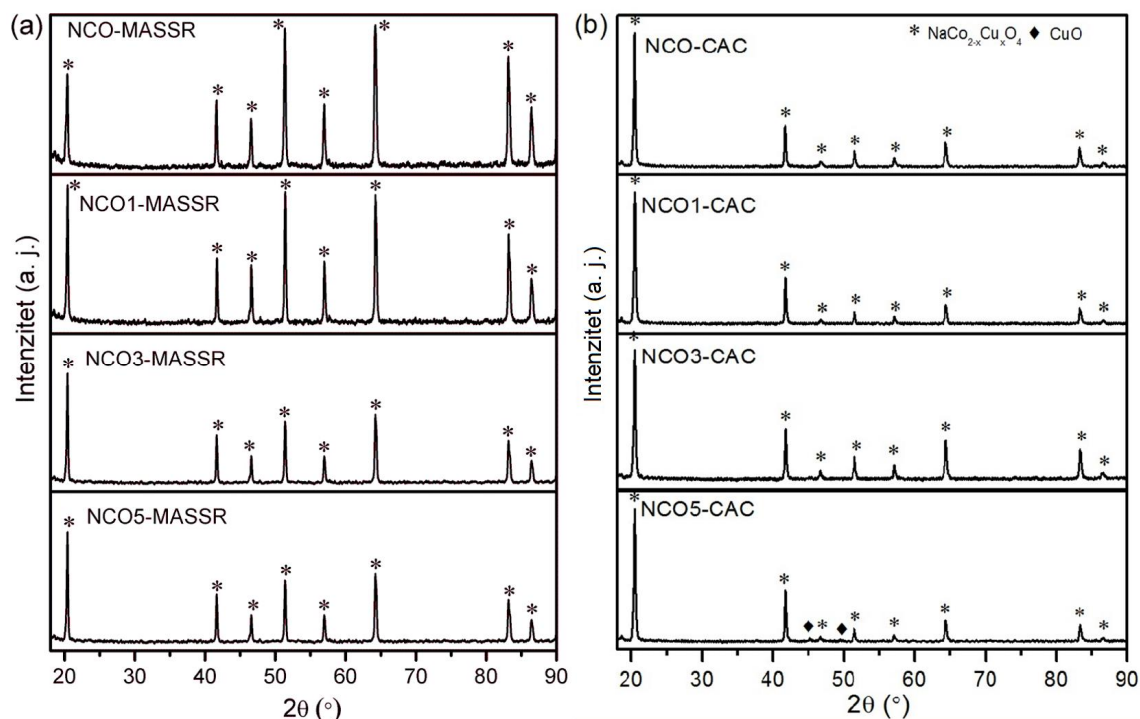


Slika 5.4. FESEM mikrografija NCO-CAC kalcinisanog prekursorskog praha.

5.2 Karakterizacija NCO keramike

5.2.1 Rendgenska difrakcija X-zracima

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja ispitivano je prisustvo sekundarnih faza nastalih kao posledica ugradnje različitih količina bakra u kristalnu rešetku NaCo_2O_4 . Na slici 5.5a su prikazani difraktogrami reakciono sinterovanih MASSR uzoraka, na kojima su detektovane refleksije koje potiču od prisustva faze $\gamma\text{-NaCo}_2\text{O}_4$ (JCPDF kartica broj 73-0133, prostorna grupa $P6_3/mmc$). Sa slike 5.5a se takođe vidi da je navedena faza prisutna i kod uzorka sa najvećim sadržajem bakra NCO5-MASSR [77]. Sa druge strane, na difraktogramu uzorka NCO5-CAC se javljaju dve refleksije koje potiču od sekundarne faze CuO (slika 5.5b). Analizom rendgenograma utvrđena je usmerena orijentacija duž 002 pravca kod CAC uzoraka i kao posledica toga, refleksije duž 00l pravca su jače, dok one duž 10l pravca slabije. Usmerena orijentacija nije zapažena kod MASSR uzoraka.



Slika 5.5. Rendgenski difraktogrami NCO keramike dobijene a) MASSR metodom i b) CAC metodom.

Na osnovu rendgenskih difraktograma, pomo u programa LSUCRI su izra unate vrednosti parametara re-etke MASSR i CAC uzoraka natrijum-kobaltita i prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri re-etke MASSR i CAC NaCo_2O_4 .

Uzorak	Parametar re-etke $a = b$ (nm)		Parametar re-etke c (nm)	
	CAC	MASSR	CAC	MASSR
$\text{NaCo}_2\text{O}_4^*$	0,2843	0,2843	1,0811	1,0811
NCO	0,2822(2)	0,2826(1)	1,0900(5)	1,0925(3)
NCO1	0,2822(2)	0,2826(1)	1,0886(5)	1,0928(4)
NCO3	0,2823(1)	0,2828(2)	1,0885(1)	1,0948(9)
NCO5	0,2825(2)	0,2827(2)	1,0880(5)	1,0933(7)

*Podaci iz literature [77].

Izraunate vrednosti parametara kristalne rešetke su približne standardnim vrednostima ($a = b = 0,2843$ nm i $c = 1,0811$ nm), koje su objavljene u JCPDF kartici broj 73-0133 [77]. Porećenjem MASSR i CAC metoda, primećuje se da su vrednosti svih parametara rešetke veće kod MASSR uzoraka za isti sadržaj Cu. Ovo može ukazati na veće u koncentraciju defekata u kristalnoj rešetki MASSR uzoraka, pošto je poznato da mehanička aktivacija unosi deformaciju kristalne rešetke formiranjem dislokacija i takvih defekata [111]. Takođe, kod MASSR uzoraka, svi parametri rešetke rastu sa povećanjem količine Cu i dostižu najvišu vrednost za 3 mol% Cu. Kod CAC uzoraka sa povećanjem koncentracije bakra parametar c se postepeno smanjuje, dok se parametri a i b povećavaju. Razlog ovakve promene leži u distorziji kristalne rešetke. Naime, nakon ugradivanja Cu^{2+} jona sa većim radijusom (0,073 nm) umesto jona Co^{3+} čiji je radijus 0,0545 nm i Co^{4+} sa radijusom 0,053 nm sloj CoO_2 postaje deblji i rastojanje između jona Na^+ i O^{2-} je manje [146]. Na osnovu Jan-Tellerovog efekta, Kulonovo privlačenje između Na^+ i O^{2-} postaje jače, a posledica tog privlačenja je smanjenje parametra c kod CAC uzoraka [147, 148].

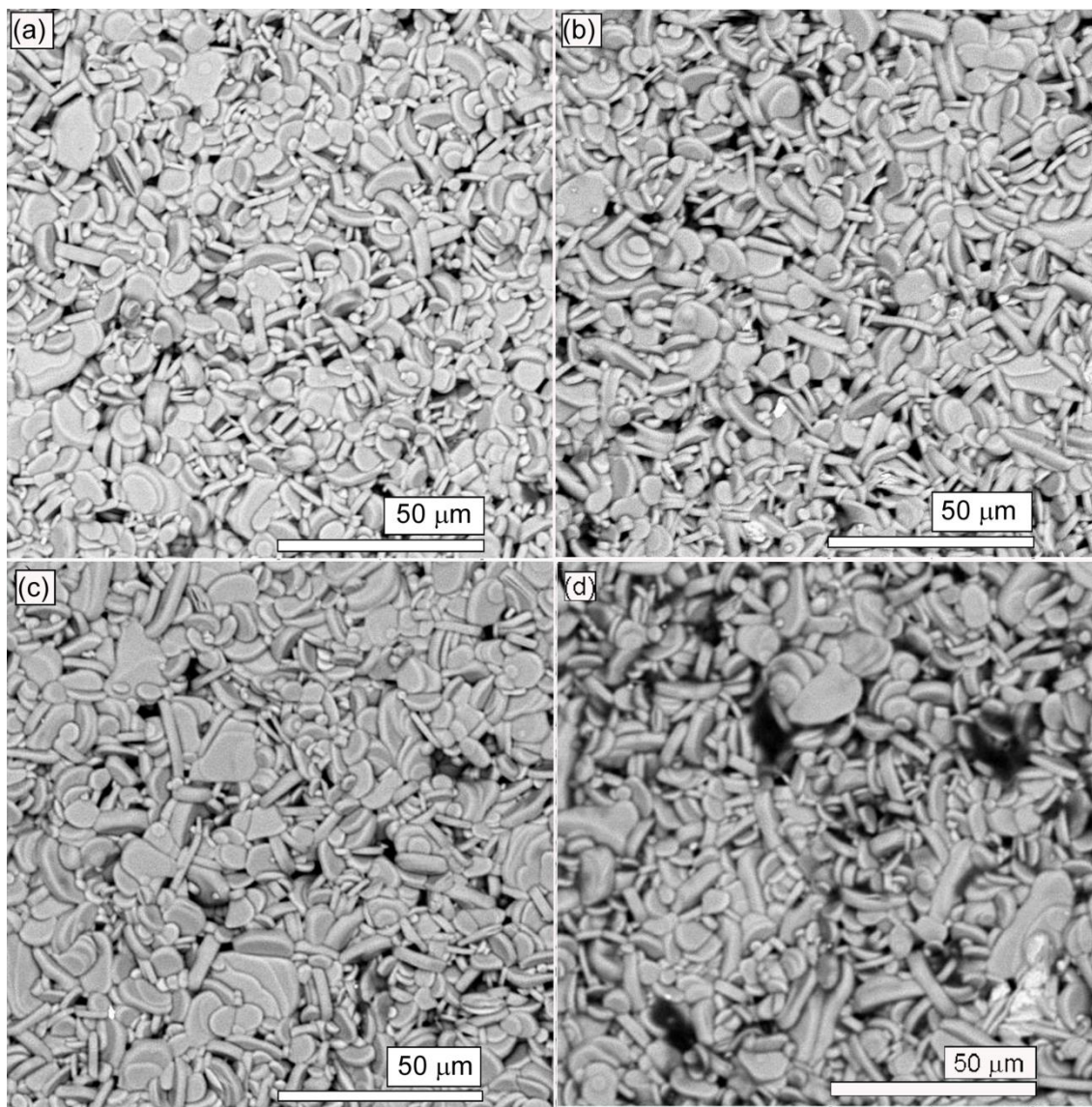
5.2.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija

Mikrostruktura sinterovanih uzoraka je ispitivana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u režimu rasejanih elektrona (BSE) i prikazana je na slikama 5.6. i 5.8. Kod obe vrste uzoraka uočena su jasno definisana pločasta zrna i uniformna mikrostruktura. Gustina MASSR uzoraka iznosila je oko 90%, a CAC uzoraka oko 93% od teorijske vrednosti gustine. Prosečna dužina zrna MASSR uzoraka iznosi 8613 nm. Na SEM mikrografijama CAC uzoraka uočena su manja zrna u porećenju sa MASSR uzorcima i to dužine 4611 nm (tabela 2). U oba slučaja veličina zrna raste sa povećanjem sadržaja bakra, a slojevita struktura ostaje očuvana.

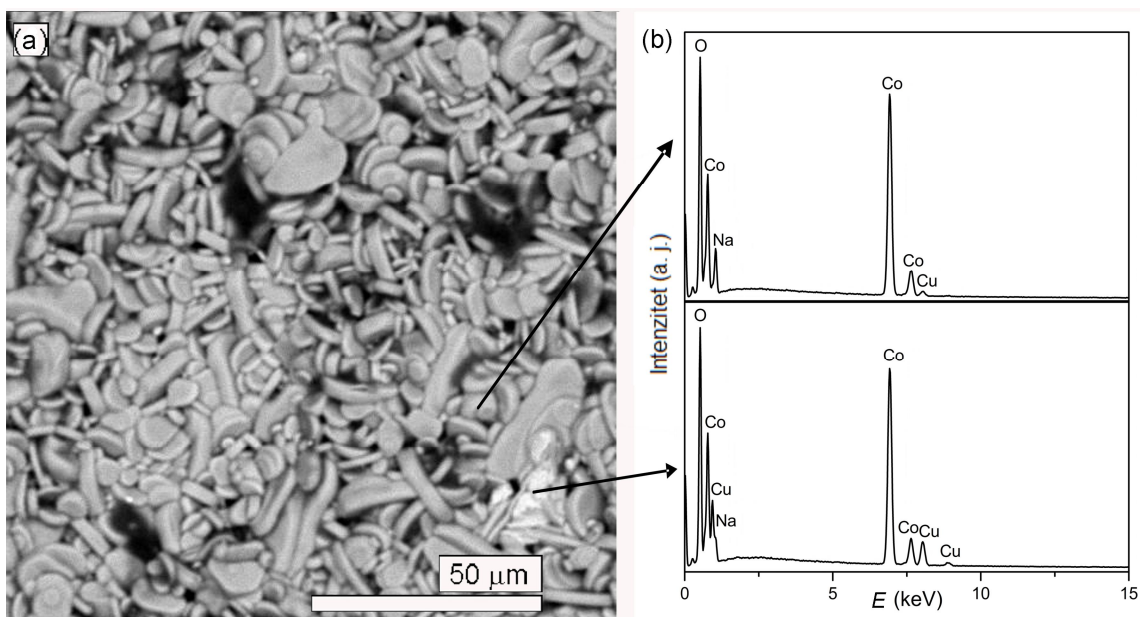
Tabela 2. Prose na veli ina zrna MASSR i CAC uzoraka.

Uzorci	Duflina zrna, d_{\parallel} (m)	Debljina zrna, d_{\perp} (m)
NCO-CAC	3,8	2,1
NCO-MASSR	8,4	2,5
NCO1-CAC	5,1	2,6
NCO1-MASSR	9,8	2,5
NCO3-CAC	8,2	2,7
NCO3-MASSR	11,4	2,5
NCO5-CAC	10,3	2,9
NCO5-MASSR	12,3	2,8

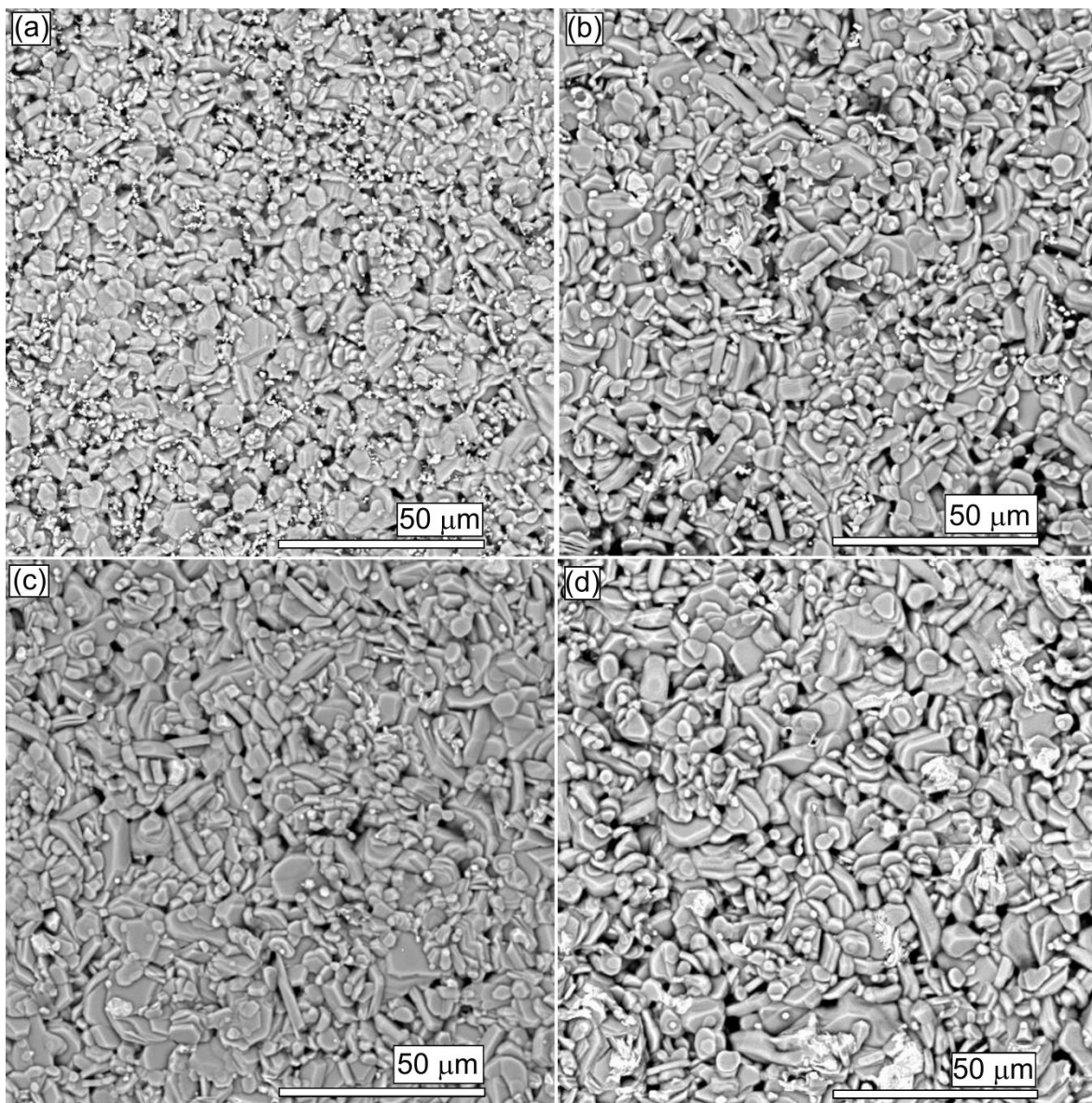
Kod uzoraka sa najvećom količinom bakra, 5 mol%, (slike 5.7 i 5.9) primećeni su beli precipitati. Izvršena je naknadna EDS analiza ovih uzoraka (slike 5.7b i 5.9b) i to na površinama uzetim sa samog zrna, kao i na površinama koje pripadaju belim precipitatima. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je značajno veće i sadržaj bakra na površinama koje pripadaju belim precipitatima. Zaključak je da se kod uzoraka NCO5-MASSR i NCO5-CAC na mestima definisanim kao beli precipitati izdvaja sekundarna faza bogata bakrom.



Slika 5.6. SEM mikrografije površine MASSR uzoraka dobijene u reffimu rasejanih elektrona a) NCO-MASSR, b) NCO1-MASSR, c) NCO3-MASSR i d) NCO5-MASSR.

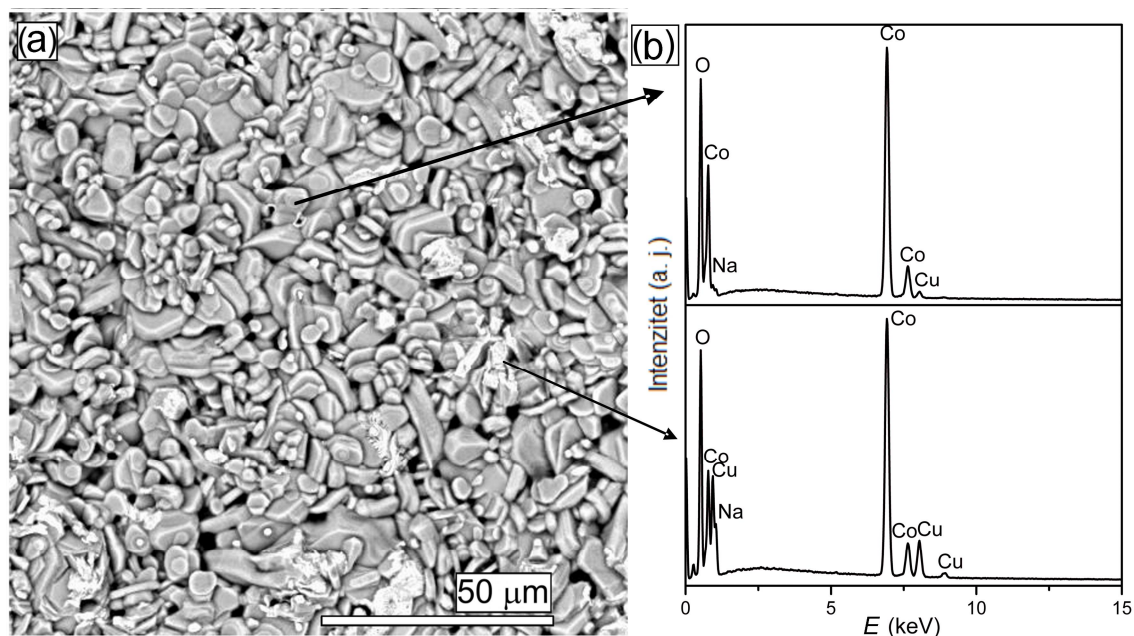


Slika 5.7. a) SEM mikrografija površine i b) EDS spektar uzorka NCO5-MASSR.



Slika 5.8. SEM mikrografije površine CAC uzoraka dobijene u režimu rasejanih elektrona

a) NCO-CAC, b) NCO1-CAC, c) NCO3-CAC i d) NCO5-CAC.



Slika 5.9. a) SEM mikrografija površine i b) EDS spektar uzorka NCO5-MASSR.

5.2.3 Optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom

Zbog isparljive prirode natrijuma na visokim temperaturama teško je o uvati stehiometriju kerami kog natrijum-kobaltita nakon vi-estrukih temperaturnih tretmana. ICP analiza je izvedena kako bi se izra unao kona an sastav svih kerami kih uzoraka $\text{NaCo}_2\text{-xCu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$). Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da se kod CAC uzoraka sa može bolje kontrolisati sastav, pre svega sadržaj Na, zahvaljujući činjenici da za vreme sinteze dolazi do homogene distribucije katjona u kristalnoj rešetki natrijum-kobaltita [148]. I kod MASSR i kod CAC uzoraka stehiometrija dopanta je ostala o uvana i formule uzoraka na osnovu rezultata ICP analize su predstavljene u tabeli 3.

Tabela 3. Formule MASSR i CAC uzoraka na osnovu rezultata ICP analize.

Nominalni sastav	Uzorci MASSR	Uzorci CAC
NaCo_2O_4	$\text{Na}_{1,22}\text{Co}_2\text{O}_{468}$	$\text{Na}_{1,07}\text{Co}_2\text{O}_{468}$
$\text{NaCo}_{1,990}\text{Cu}_{0,010}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,13}\text{Co}_{1,991}\text{Cu}_{0,009}\text{O}_{468}$	$\text{Na}_{1,04}\text{Co}_{1,991}\text{Cu}_{0,009}\text{O}_{468}$
$\text{NaCo}_{1,970}\text{Cu}_{0,030}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,10}\text{Co}_{1,975}\text{Cu}_{0,025}\text{O}_{468}$	$\text{Na}_{1,03}\text{Co}_{1,974}\text{Cu}_{0,026}\text{O}_{468}$
$\text{NaCo}_{1,950}\text{Cu}_{0,050}\text{O}_4$	$\text{Na}_{0,97}\text{Co}_{1,955}\text{Cu}_{0,045}\text{O}_{468}$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,956}\text{Cu}_{0,044}\text{O}_{468}$
$\text{NaCo}_{1,900}\text{Cu}_{0,100}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,908}\text{Cu}_{0,092}\text{O}_{468}$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,905}\text{Cu}_{0,095}\text{O}_{468}$

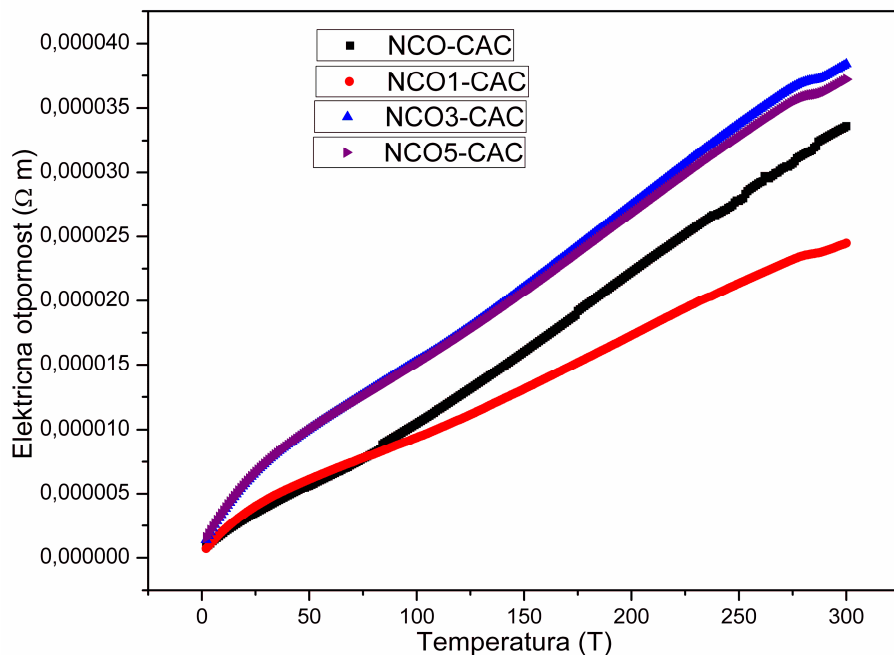
5.2.4 Termoelektrična svojstva

Imaju i u vidu rezultate dobijene analizom rendgenskih difraktograma, mikrostrukture i hemijskog sastava zaključeno je da CAC uzorci poseduju ve u gustinu, pogodniju mikrostrukturu u pore enju sa MASSR uzorcima. S toga, termoelektri na svojstva u niskotemperaturnom intervalu (26300 K) su merena samo kod CAC uzoraka, dok su merenja u opsegu visokih temperatura (3206830 K) izvr–ena kod obe vrste uzoraka.

Elektri na provodljivost sistema baziranih na $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ se sastoji od jonske i elektronske komponente. Jonska komponenta poti e od jona Na^+ i ona je za nekoliko redova veli ine nifla od elektronske, pa stoga sledi da je elektri na provodljivost $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ elektronskog karaktera [117].

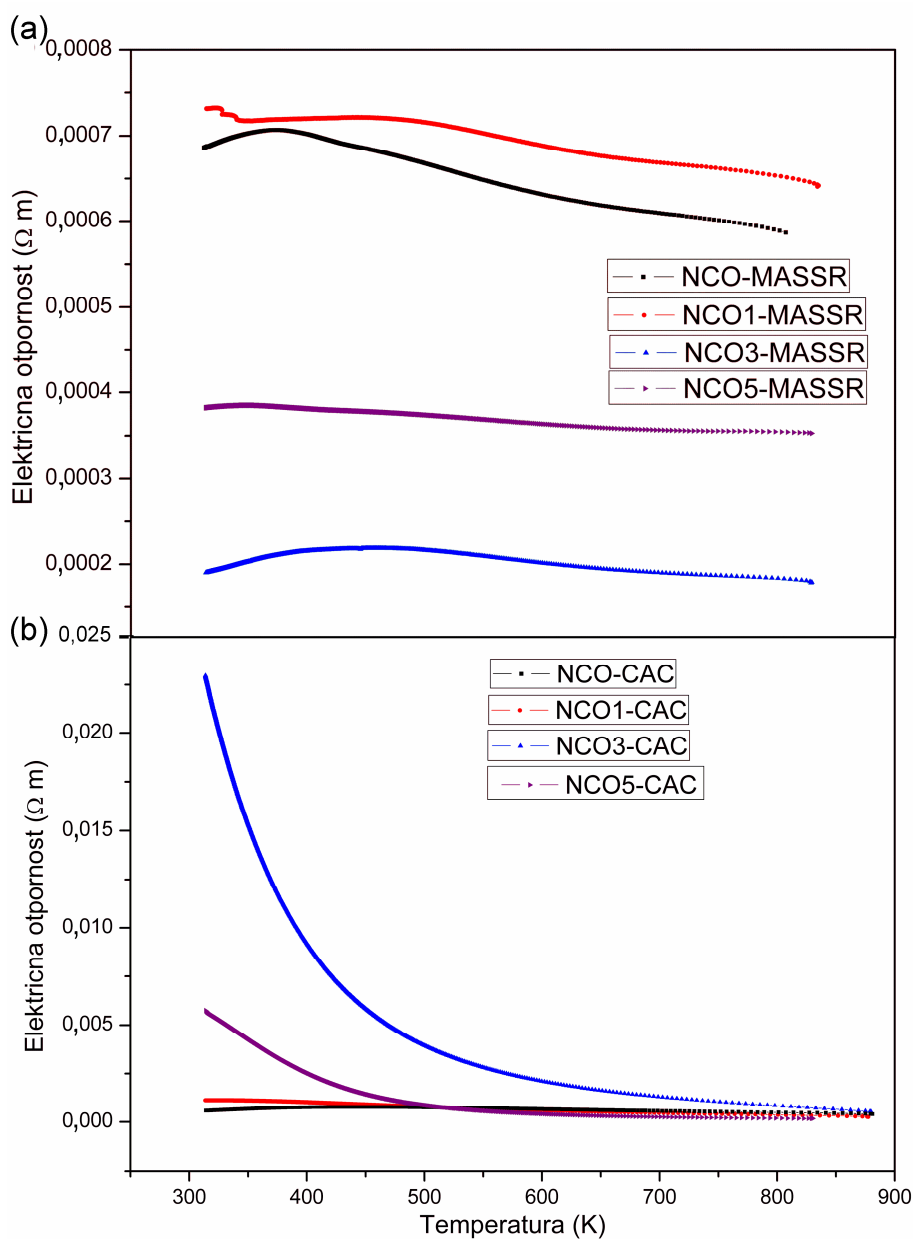
Elektri na otpornost CAC uzoraka u intervalu niskih temperatura raste s pove anjem temperature, ukazuju i na njihov metalni karakter, a najmanju otpornost ima uzorak NCO1-CAC (slika 5.10). Generalno, smanjenje otpornosti sa dodatkom Cu se mofle objasniti na slede i na in: zamena jona C^{3+} i Co^{4+} jonom Cu^{2+} dovodi do pove anja koncentracije –upljina koje su nosioci naelektrisanja, i samim tim do bolje elektri ne provodnosti, odnosno manje elektri ne otpornosti. Pove ana elektri na otpornost kod uzorka NCO5-CAC je najverovatnije posledica prisustva sekundarne faze CuO, koja je detektovana na rendgenogramu, ali i drugih ne isto a prisutnih u amorfnom obliku.

Elektri na otpornost dobijena u ovom istraflivanju se mofle uporediti sa otporno– u koja je ranije objavljena u literaturi ($3,65 \times 10^{-5} \text{ m}$) [115].



Slika 5.10. Elektri na otpornost CAC uzoraka izme u 2 i 300 K.

U opsegu izme u 320 i 830 K elektri na otpornost MASSR uzoraka (slika 5.11a) prvo raste, a zatim opada sa pove anjem temperature, na osnovu ega se mofle zaklju iti da dolazi do prelaza metal-izolator. U slu aju CAC uzoraka (slika 5.11b) isti trend se javlja kod NCO-CAC i NCO1-CAC, dok kod NCO3-CAC i NCO5-CAC elektri na otpornost opada u celom temperaturnom intervalu. Ovakvo pona–anje se mofle objasniti prisustvom sekundarnih faza: Co_3O_4 , detektovane pomo u magnetnih merenja i CuO , koja je identifikovana na XRD difraktogramima [148, 149].



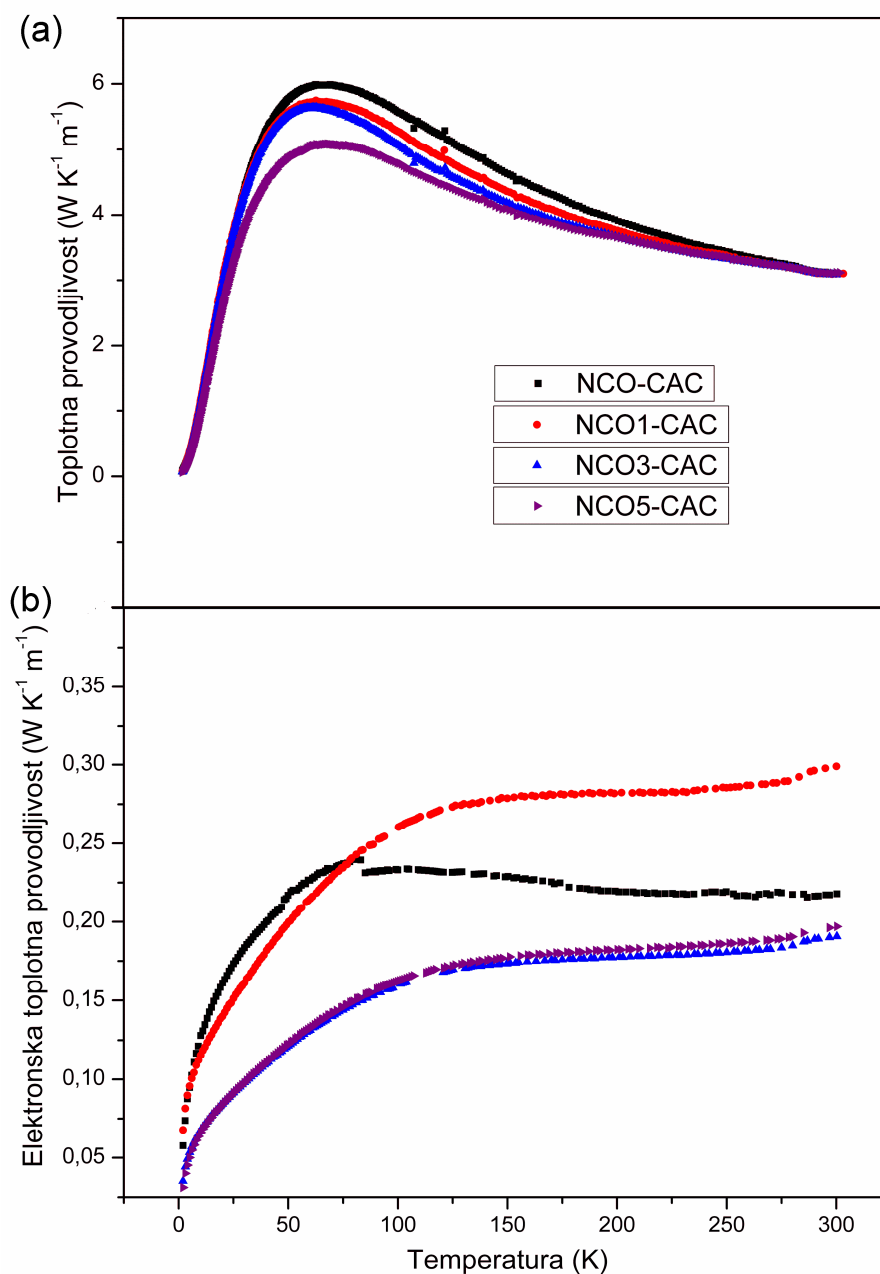
Slika 5.11. Elektri na otpornost (a) MASSR i (b) CAC uzoraka u opsegu 320-830 K.

Merenja toplotne provodljivosti su predstavljena na slici 5.12. U oblasti niskih temperatura toplotna provodljivost uzoraka raste do oko 65 K, kada dostigne svoj maksimum, i daljim pove anjem temperature opada (slika 5.12a). Ukupna toplotna provodljivost se smanjuje dodavanjem bakra do temperature od 150 K. Iznad ove temperature razlika izme u krivih se smanjuje, i na 300 K toplotna provodljivost skoro da i

ne zavisi od količine Cu [81, 115]. Elektronska toplotna provodljivost se računa na osnovu VidemanóFrancovog (WiedemannóFranz) zakona:

$$\kappa_e = \frac{L_0 T}{\rho} \quad (5.2)$$

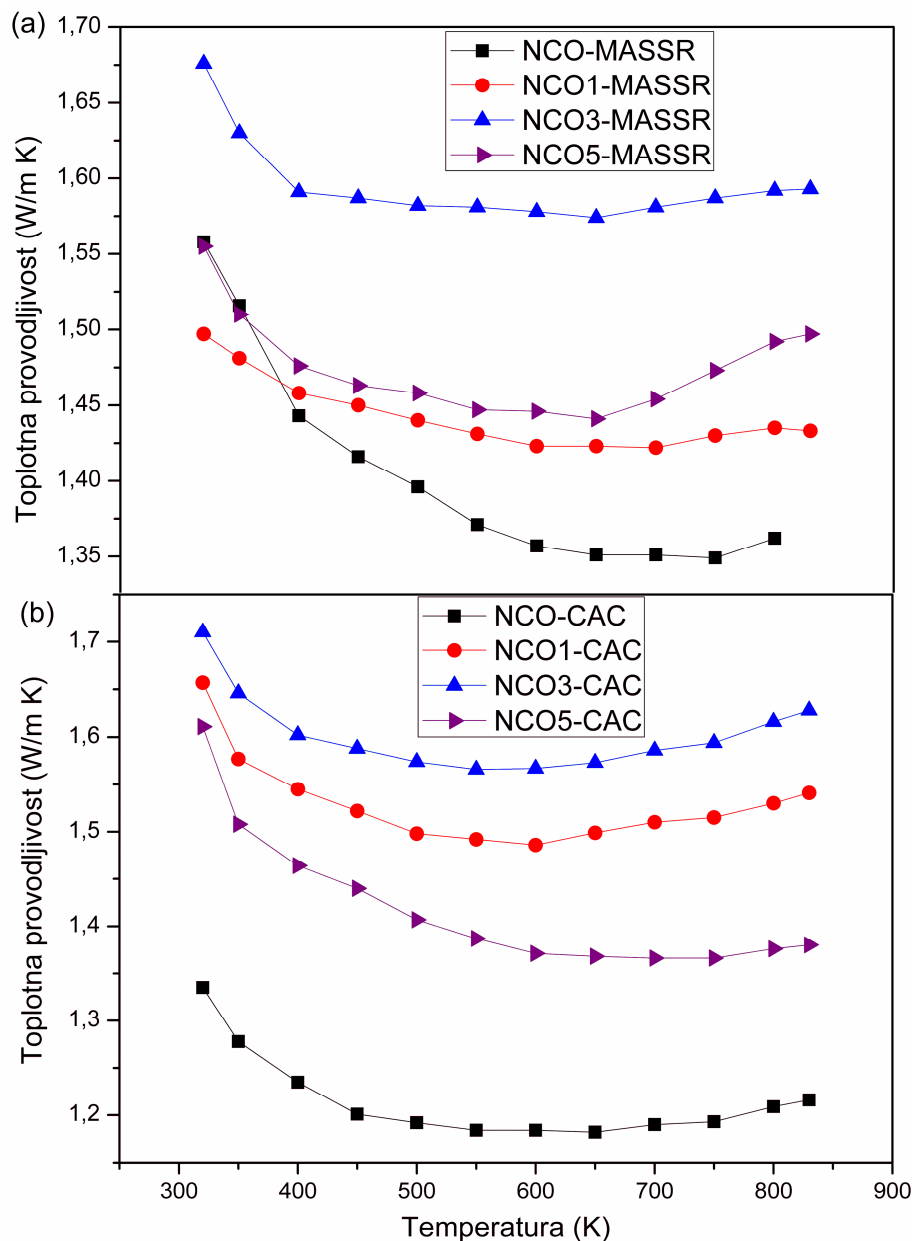
gde je L_0 Lorencova konstanta ($L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$). κ_e je za red veličine manje od ukupnog κ (slika 5.12b), tako da veći deo kod ukupne toplotne provodljivosti potiče od kristalne rešetke [81].



Slika 5.12. Toplotna provodljivost (a) i njen elektronski deo (b) CAC uzoraka u niskotemperaturnom intervalu (2-300 K).

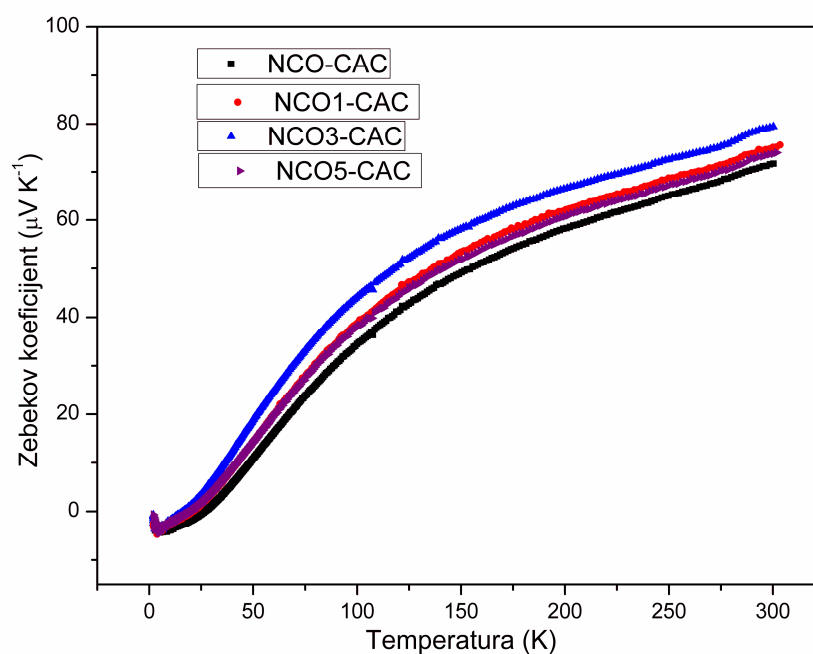
Toplotna provodljivost uzoraka merena na visokim temperaturama (slika 5.13) ima oblik parabole: na početku naglo opada, zatim dostiže minimalnu vrednost i na kraju ponovo blago raste. Minimalne vrednosti κ se kreću između 1,35 i 1,57 $W/m K$ za MASSR

uzorke, i izme u 1,18 i 1,57 W/m K za CAC uzorke. U oba slu aja maksimalna toplotna provodljivost je izmerena kod uzoraka sa 3 mol% bakra, odnosno, najnifla toplotna provodljivost je dobijena za nedopirane uzorke. Me utim, razlika izme u minimalnih i maksimalnih vrednosti κ je iznosila oko 20 % i nije zna ajno uticala na kona an rezultat prilikom izra unavanja parametra valjanosti.



Slika 5.13. Zavisnost toplotne provodljivosti od temperature izme u 320 i 830 K.

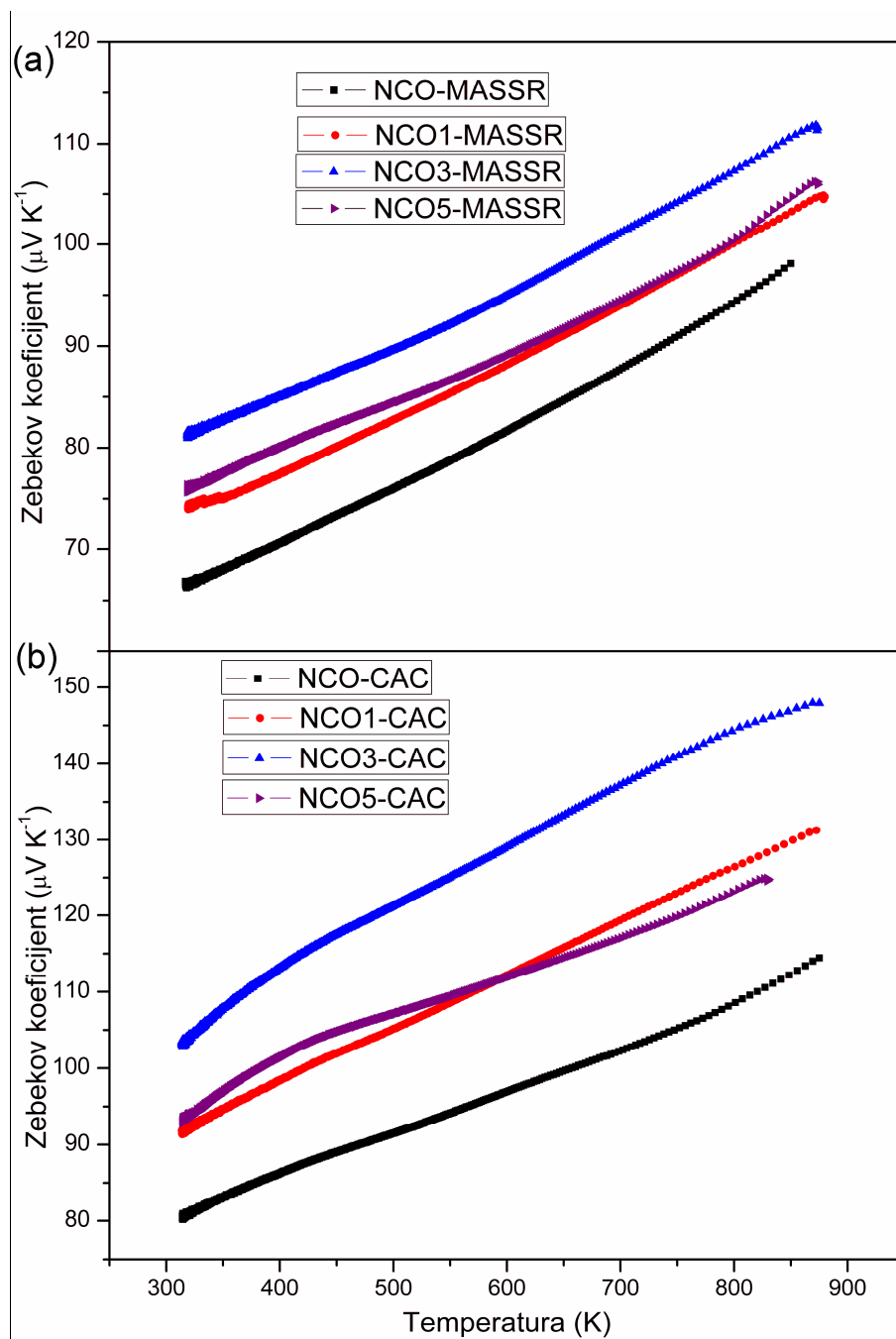
Zebekov koeficijent je izmeren u intervalu između 2 i 300 K i prikazan na slici 5.14. U niskotemperaturnom opsegu S raste kako sa temperaturom, tako i sa povećanjem količine Cu i pozitivan je iznad 20 K kod svih uzoraka, ukazujući na to da su glavni nosioci naelektrisanja –upljine [116]. Najveću vrednost S ima uzorak NCO3-CAC, koja iznosi 80 V/K i posledica je jake korelacije elektrona koja je prisutna u ovom tipu jedinjenja [81, 115]. Kod svih dopiranih uzoraka dobijene su veće vrednosti za S u odnosu na nedopirane, što samim tim ukazuje na jačanje elektronske korelacije. Takođe, vrednost Zebekovog koeficijenta za nedopirani uzorak, 72 V/K, je uporediva sa vrednostima koje su već objavljene u literaturi (75 V/K) [115, 150].



Slika 5.14. Zebekov koeficijent CAC uzoraka u niskotemperaturnom intervalu (26300 K).

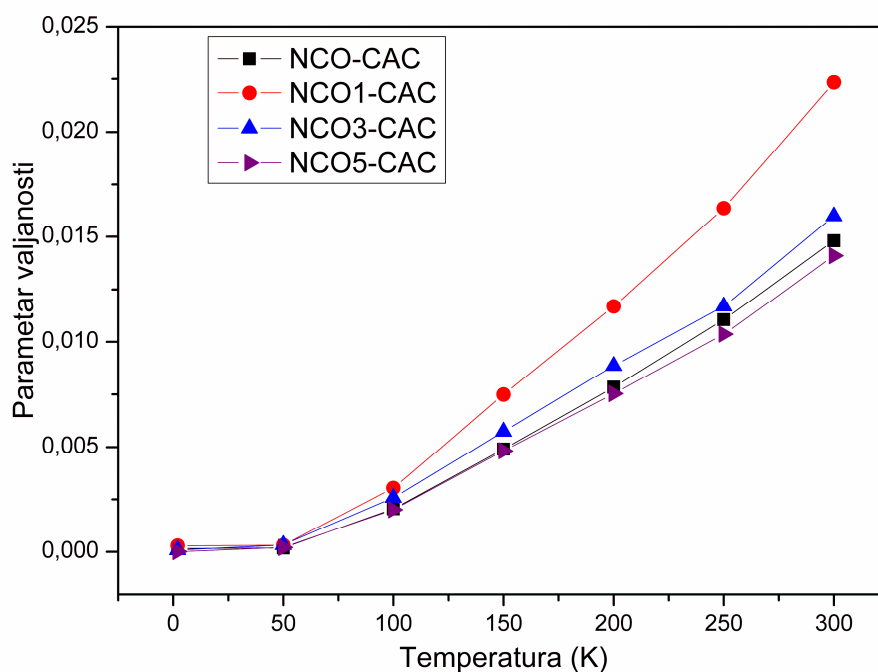
Između 320 i 830 K vrednosti S rastu sa porastom temperature i pozitivne su u celom temperaturnom intervalu, ukazujući na to da su većinski nosioci naelektrisanja –upljine (slika 5.15). Svi dopirani uzorci imaju veće S od nedopiranih, a najveću vrednost Zebekovog koeficijenta u oba slučaja ima uzorak sa 3 mol% Cu, i to 145 V/K za NCO3-CAC i 110 V/K NCO3-MASSR. Kao što je već i naglašeno CAC postupak sinteze omogućava bolju homogenizaciju konstituenata tokom sinteze, dobijanje finijeg

prekursorskog praha, sitnija zrna sinterovane keramike, pa su samim tim o ekivano bolji rezultati termoelektri nih merenja i potvr eni. Velike vrednosti dobijene za S ukazuju na injenicu da je jaka korelacija elektrona prisutna u ovim sistemima.



Slika 5.15. Zavisnost Zebekovog koeficijenta od temperature u intervalu izme u 320 i 830 K.

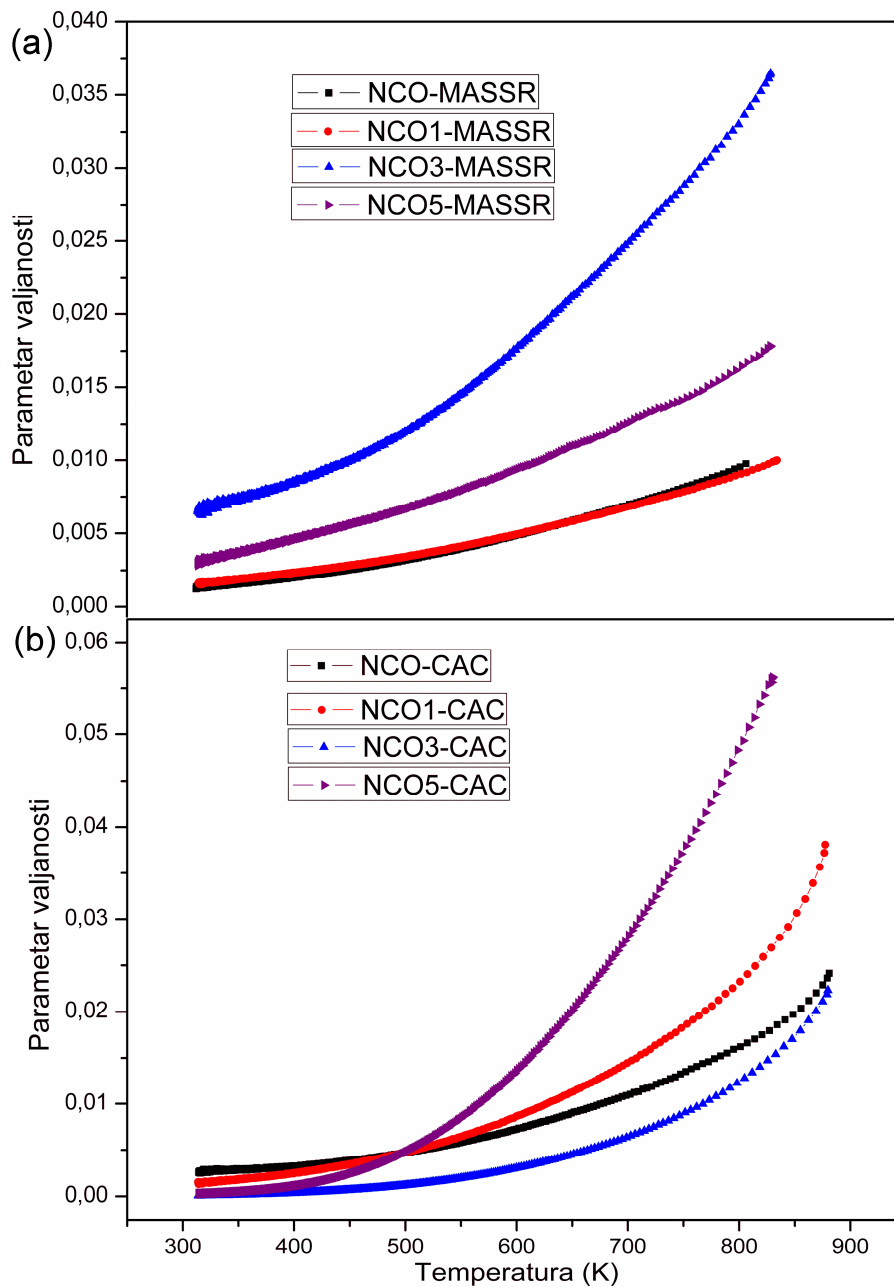
Parametar valjanosti je izra unat na osnovu izmerenih vrednosti elektri ne otpornosti, Zebekovog koeficijenta i toplotne provodljivosti i zavisnost ZT od temperature je prikazana na slikama 5.16 i 5.17. U niskotemperaturnom intervalu, niske vrednosti za κ i ρ , kao i relativno visoka vrednost S dovode do najvi-e vrednosti ZT kod uzorka NCO1-CAC, koja je skoro dva puta ve a od vrednosti za nedopirani uzorak i ukazuje na injenicu da ak i veoma mala koli ina bakra dovodi do zna ajnog pobolj-anja termoelektri nih svojstava natrijumókobaltita.



Slika 5.16. Parametar valjanosti CAC uzorka u niskotemperaturnom intervalu (26300 K).

U opsegu vi-ih temperatura, pore enjem rezultata CAC i MASSR uzorka, prime uje se da, generalno CAC uzorci imaju zna ajno ve e ZT vrednosti (slika 5.17). Uzimaju i u obzir obe metode sinteze, najve a ZT vrednost je dobijena za uzorak NCO5-CAC ($ZT = 0,056$) i to zbog relativno visoke vrednosti Zebekovog koeficijenta, niske elektri ne otpornosti i niske toplotne provodljivosti. Ova vrednost je vi-e od tri puta ve a nego kod NCO-CAC i 1,5 puta ve a od najvi-e vrednosti dobijene kod MASSR uzorka.

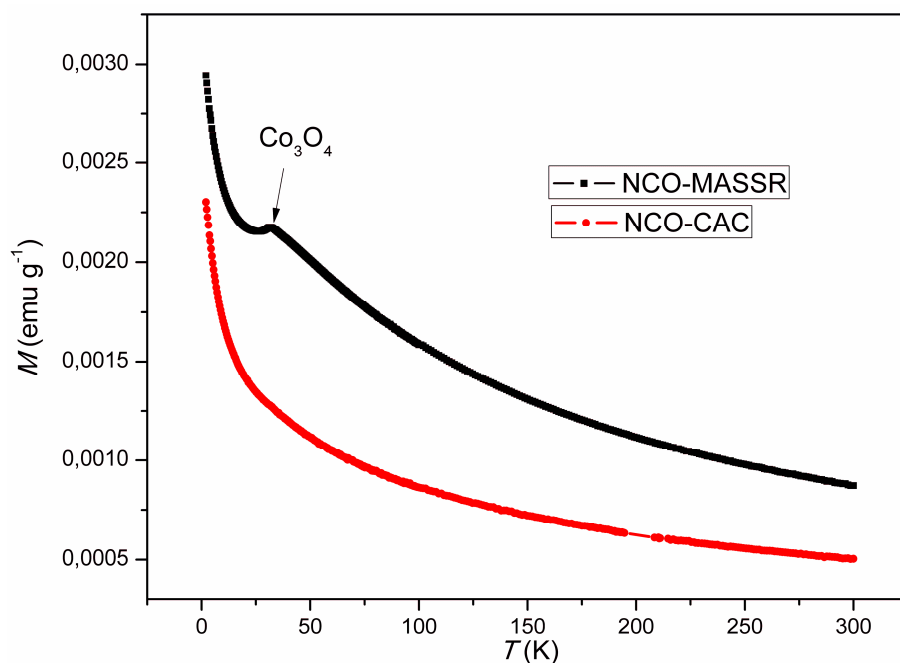
Dobijeni rezultati pokazuju da pored koncentracije dopanta, postupci sinteze tako e zna ajno uti u na termoelektri na svojstva NaCo_2O_4 .



Slika 5.17. Zavisnost parametra valjanosti od temperature (a) MASSR i (b) CAC uzoraka u intervalu izme u 320 i 830 K.

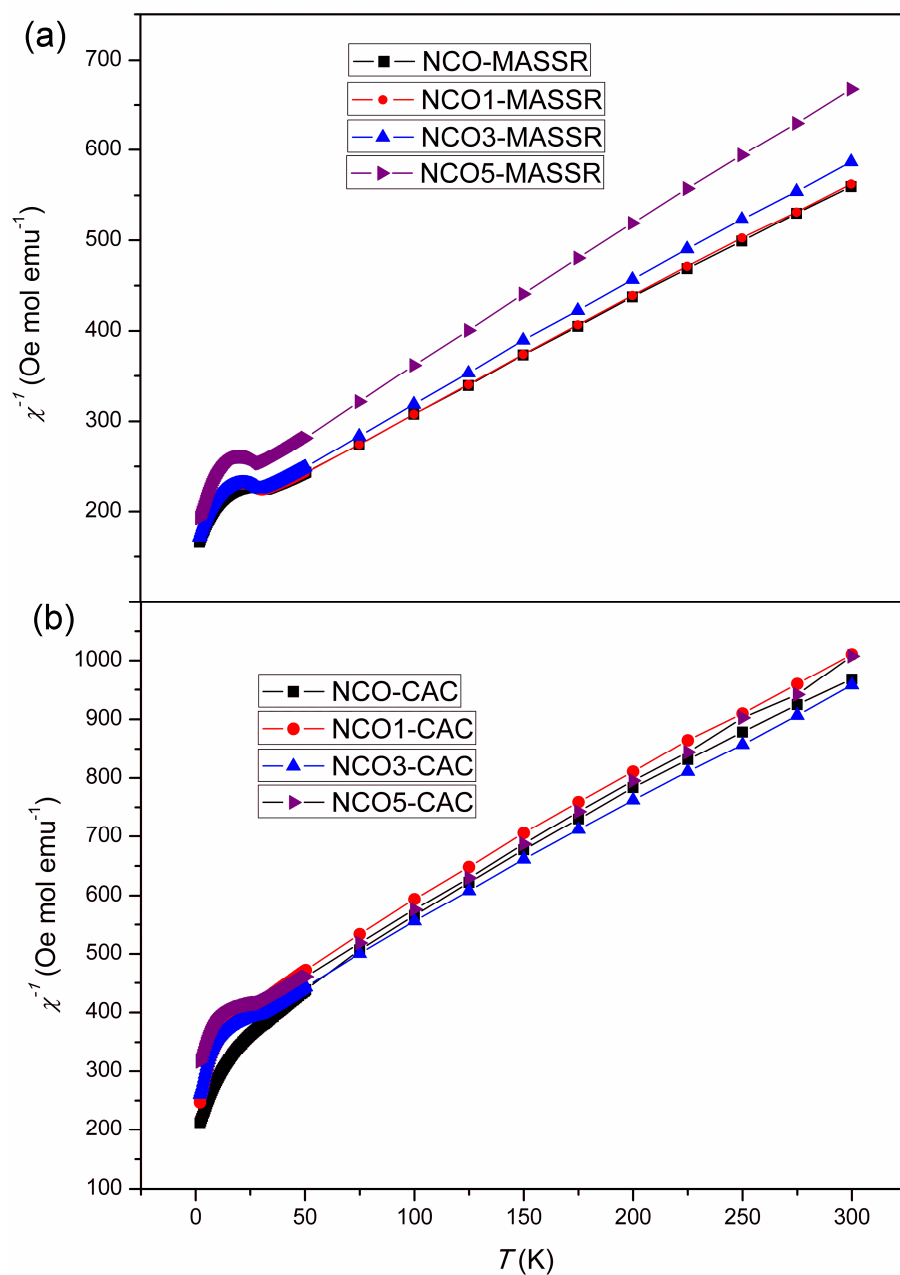
5.2.5 Magnetna svojstva

S obzirom na to da su magnetna merenja veoma osetljiva na prisustvo sekundarnih faza, u cilju ispitivanja magnetnih svojstava i provere iste faze, izmerena je magnetizacija uzoraka hlađenjem u magnetnom polju i van njega (eng. FC i ZFC). Na slici 5.18 je prikazana temperaturna zavisnost magnetizacije nedopiranih uzoraka u intervalu od 2 do 300 K, gde se kod uzorka NCO-MASSR primećuje pik koji potiče od Co_3O_4 (koji nije detektovan na rendgenogramu) i kojim se potvrđuje osetljivost ove metode.



Slika 5.18. Temperaturna zavisnost magnetizacije nedopiranih uzoraka.

Na slici 5.19 je prikazana temperaturna zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti MASSR i CAC uzoraka, u opsegu temperatura od 2 do 300 K, merenih u polju od 100 Oe.



Slika 5.19. Temperaturna zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti u polju od 100 Oe
(a) MASSR i (b) CAC uzoraka.

U temperaturnom intervalu izme u 50 i 300 K magnetna susceptibilnost se pona-a prema KirióVajsovom (CurieóWeiss) zakonu:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.3)$$

gde je C Kirijeve i θ Vajsova konstanta. Magnetna susceptibilnost uzoraka se smanjuje sa pove anjem koli ine Cu, -to se mođe objasniti smanjenjem gustine stanja i/ili faktora pove anja mase, -to je u skladu sa prethodno objavljenim rezultatima [94]. Kod svih MASSR uzoraka uo en je antiferomagnetni prelaz na oko 30 K koji odgovara Co_3O_4 i ukazuje na prisustvo male koli ine ove faze [151], dok se kod CAC uzoraka ovaj prelaz javlja pri sastavima $x \times 0,03$.

U tabeli 4 su prikazane vrednosti efektivnog magnetnog momenta, Kirijeve i Vajsove konstante MASSR i CAC uzoraka. Svi uzorci imaju negativnu vrednost Vajsove konstante, -to ukazuje na antiferomagnetno ure enje. Vrednosti efektivnog magnetnog momenta, μ_{eff} , su izra unate na osnovu Kirijeve konstante, koja je dobijena linearnim fitovanjem dela krive $\chi^{-1} = f(T)$ u intervalu izme u 50 i 150 K (slika 5.19). Vrednosti μ_{eff} kod CAC uzoraka su manje u odnosu na MASSR uzorke, ukazuju i na prisustvo nisko spinskog Co^{3+} ($S = 0$) u CAC uzorcima.

Tabela 4. Vrednosti Kirijeve konstante, Vajsove konstante i efektivnog magnetnog momenta MASSR i CAC uzoraka.

mol% Cu	MASSR			CAC		
	C (emu K / mol Oe)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B / atom Co)	C (emu K / mol Oe)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B / atom Co)
0	0,442	-140,3	1,88	0,293	-193,3	1,53
1	0,396	-141,8	1,78	0,239	-167,2	1,41
3	0,370	-134,3	1,72	0,285	-171,0	1,51
5	0,341	-132,2	1,65	0,278	-154,9	1,49

Ukoliko bi postojao samo jedan tip magnetnih jona, aproksimacijom usrednjenog polja (eng. mean field approximation) [152], formula za μ_{eff} bi glasila:

$$\mu_{eff} = xg^2S(S+1)\mu_B^2 \quad (5.4)$$

gde je x udeo magnetnih jona po formuli, S njihov spin i g firomagnetni faktor. Natrijum-kobaltit sadrži Co^{3+} i Co^{4+} jone, i možemo ih analizirati odvojeno, kao dva različita magnetna sistema sa istom temperaturom ureenja. Tada je ukupni μ_{eff} biti:

$$\mu_{eff}^2 = \mu_{eff1}^2 + \mu_{eff2}^2 \quad (5.5)$$

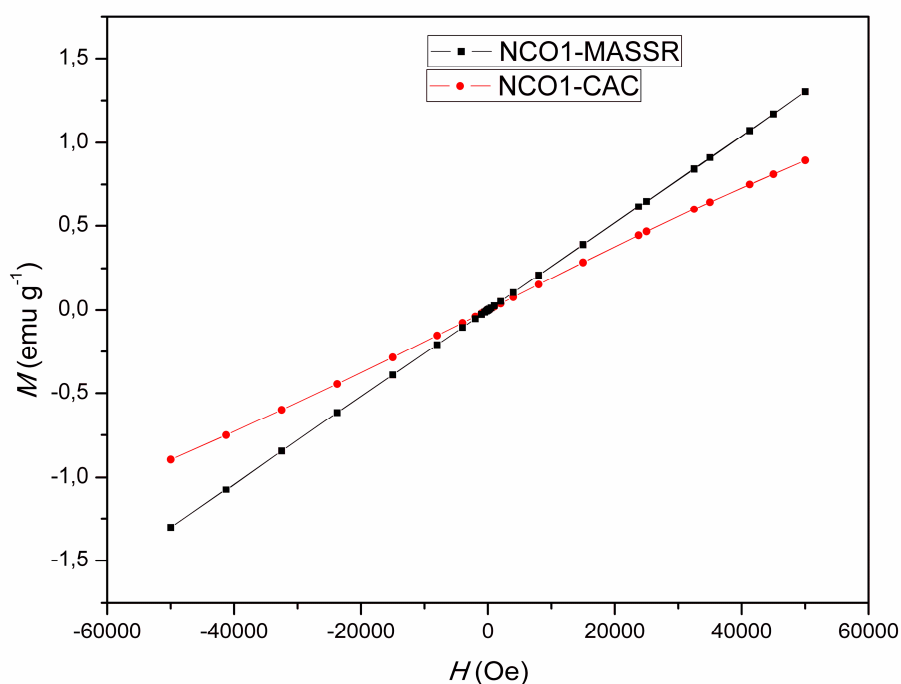
Imaju li u vidu stehiometriju uzoraka izraunatu na osnovu ICP analize, određeno je sadržaj Co^{4+} jona u uzorcima bez sekundarnih faza (NCO-CAC i NCO1-CAC). Dobijeno je da NCO-CAC uzorak sadrži 46,5%, a NCO1-CAC uzorak sadrži 48,4% jona Co^{4+} . Za NCO-CAC uzorak količina Co^{3+} jona iznosi $x_1 = 0,535$, a količina Co^{4+} jona iznosi $x_2 = 0,465$. Pretpostavlja se da se oba jona nalaze u nisko spinskom stanju ($S_1 = 0$ i $S_2 = 1/2$). Korišćenjem formule 5.5 dobija se $\mu_{eff} = 1,18\mu_B$ za uzorak NCO-CAC i $\mu_{eff} = 1,20\mu_B$ za uzorak NCO1-CAC. U oba slučaja dobijene vrednosti za μ_{eff} su niže od onih koje su dobijene linearnim fitovanjem (tabela 4), ukazuju li na to da prilikom razmatranja μ_{eff} treba uzeti u obzir doprinos orbitalnog kvantnog broja. U kom stepenu orbitalni kvantni broj uticati na ukupni μ_{eff} , određuje spin-orbitalna konstanta kuplovanja, λ . Ukoliko uzmemo u obzir i ovaj član, formula za μ_{eff} se glasi [153]:

$$\mu_{eff} = \mu(\text{spin-only}) \left(1 - \frac{\alpha\lambda}{\Delta_{oct}} \right) \quad (5.6)$$

gde je α konstanta koja zavisi od osnovnih veličina (za A stanje, $\alpha = 4$, za E stanje $\alpha = 2$), Δ_{oct} je energija cepanja kristalnog polja. Konstanta spin-orbitalnog kuplovanja je zanemarljivo mala za lake atome i raste sa povećanjem atomske mase, tako da je za teže elemente doprinos orbitalnog momenta značajan (za drugi i treći red d-elemenata λ je za red veličine veća od vrednosti za prvi red). Ova konstanta je negativna za atome sa popunjenošću u poslednje orbitale $> 50\%$, odnosno negativna za Co jone [154], pa je samim

tim i vrednost u zagradi u prethodnoj formuli > 1 , -to ukupno daje pove anu vrednost efektivnog magnetnog momenta.

Na slici 5.20 je prikazana zavisnost magnetizacije u funkciji od primenjenog magnetnog polja na temperaturi od 2 K za uzorke, NCO1-MASSR i NCO1-CAC. Dobijene histerezisne krive su skoro linearne, -to ukazuje na odsustvo ure enja na daljinu na ovoj temperaturi. Ovakva zavisnost je i o ekivana za antiferomagnetno ure en sistem kao -to je NCO [155].

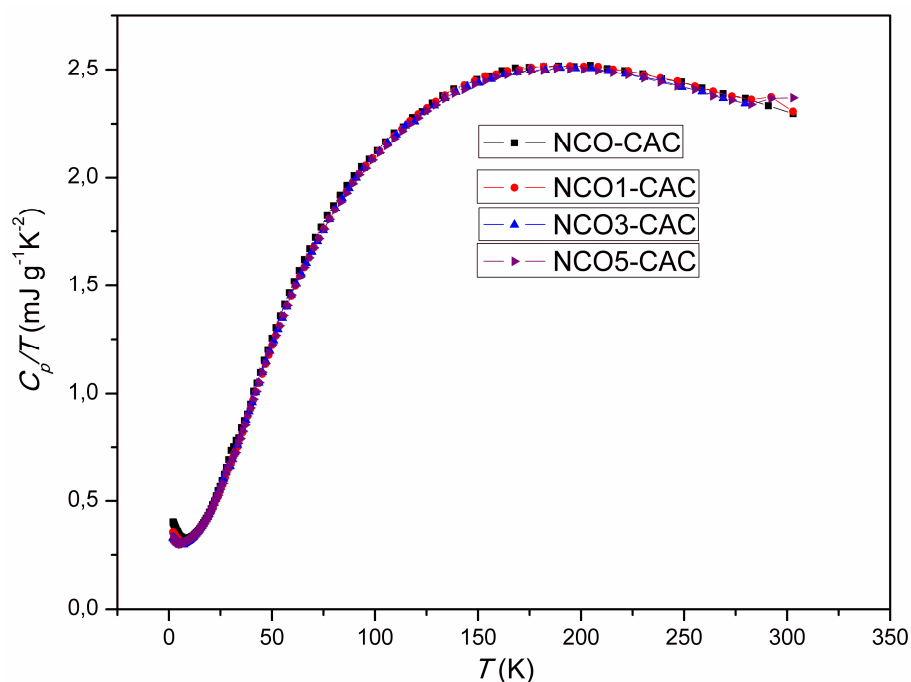


Slika 5.20. M-H krive uzoraka NCO1-MASSR i NCO1-CAC na 2 K.

5.2.6 Toplotni kapacitet

U sistemima sa jakom korelacijom elektrona, kao -to je NCO, interakcije izme u spina, naelektrisanja i orbitala u velikoj meri odre uju svojstva materijala. Kao posledica, mofle do i do velikih promena odre enih fizi kih svojstava ispitivanog materijala za malu promenu npr. koncentracije nosilaca naelektrisanja ili kristalne re-etke [135, 156]. S obzirom na to da u ovom istraflivanju jon Cu^{2+} dolazi na mesto jona Co^{3+} i Co^{4+} , ispitano je

kako ova promena uti e na toplotni kapacitet, C_p . Imaju i u vidu rezultate magnetnih merenja, na osnovu kojih je potvr en jednofazni sistem kod NCO-CAC i NCO1-CAC, izmeren je toplotni kapacitet svih CAC uzoraka u temperaturnom intervalu od 2 do 300 K (slika 5.21) i odre en koeficijent specifi ne elektronske toplote, γ . Kako bi se naglasila linearna zavisnost elektronskog dela toplotnog kapaciteta od temperature, na grafiku je prikazan C_p/T u funkciji temperature.



Slika 5.21. Temperaturna zavisnost toplotnog kapaciteta uzoraka NCO-CAC, NCO1-CAC, NCO3-CAC i NCO5-CAC.

Ukupni toplotni kapacitet, koji uklju uje doprinos i elektronskog i fononskog lana, glasi:

$$C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \beta_5 T^4 + \beta_7 T^6 \quad (5.7)$$

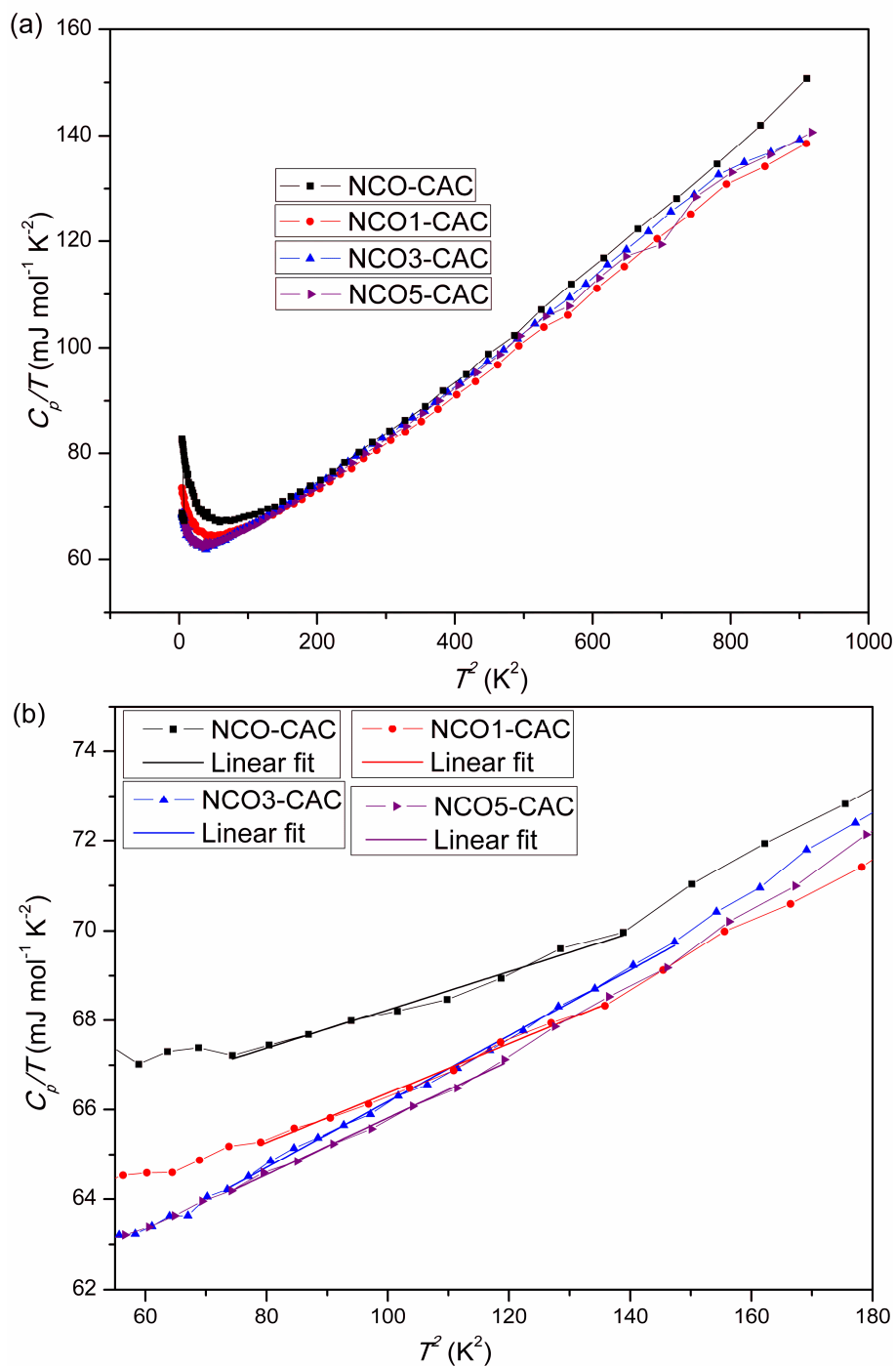
gde je γ koeficijent elektronske specifi ne toplote, a β , β_5 i β_7 parametri fitovanja [157]. Na veoma niskim temperaturama kod toplotnog kapaciteta dominira elektronski lan i on je

linearno proporcionalan temperaturi [158]. Kako bismo pokazali da pojednostavljena Debajeva (Debye) formula dobro opisuje dobijene rezultate, višlanovi u prethodnoj jednojini, β_5 i β_7 se zanemaruju. S toga, fitovanjem grafika zavisnosti $C_p/T = f(T^2)$ (slika 5.22a) u niskotemperaturnom intervalu (8-12 K) dobija se prava linija, a odsejak na y-osi predstavlja γ (slika 5.22b). Dobijene vrednosti za γ i β su prikazane u tabeli 5.

Tabela 5. Parametri γ i β dobijeni fitovanjem jedna ine.

mol% Cu	γ (mJ/mol K ²)	β (mJ/mol K ⁴)
0	63,9 ± 0,2	0,043 ± 0,002
1	6,8 ± 0,2	0,055 ± 0,002
3	58,8 ± 0,1	0,074 ± 0,001
5	59,5 ± 0,2	0,063 ± 0,002

Vrednosti C_p/T na 2 K se smanjuju sa pove anjem koncentracije dopanta, -to ukazuje na smanjenje koeficijenta elektronske specifi ne toplote sa pove anjem x , odnosno sa pove anjem koncentracije nosilaca naelektrisanja [129]. Po-to je γ proporcionalno gustini stanja i faktoru pove anja mase, dobijeni rezultati ukazuju na smanjenje jedne ili obe veli ine sa dodatkom Cu. Veli ina C_p/T na 10 K iznosi priblifno 70 mJ/molK², dok su fitovanjem krive $C_p/T = f(T^2)$ dobijene vrednosti oko 60 mJ/molK² (tabela 5), -to je uporedivo sa 54 mJ/molK² dobijenim u prethodnom istraflivanju [157]. Natrijum-kobaltit ima metalni karakter koji poti e od velike gustine nosilaca naelektrisanja u sloju CoO₂ koja iznosi $n = 10^{21} \text{ } 10^{22} \text{ cm}^3$. Pore enjem γ na-ih uzoraka i γ metala, prime uje se da su fitovanjem dobijene zna ajno ve e vrednosti u odnosu na iste metale, kod kojih C_p/T iznosi nekoliko mJ/molK², (na primer kod bakra C_p/T na 10 K iznosi 6 mJ/molK²) [157]. Visoke vrednosti elektronskog koeficijenta specifi ne toplote su jo- jedan pokazatelj da postoji jaka korelacija elektrona kod ove vrste jedinjenja [159].



Slika 5.22. (a) Zavisnost C_p/T u funkciji od T^2 uzoraka NCO-CAC, NCO1-CAC, NCO3-CAC i NCO5-CAC u temperaturnom intervalu 2630 K i (b) rezultati linearnog fitovanja datih grafika u intervalu 8612 K.

Najviša popunjena orbitala kod NCO je a_{1g} i najveći deo Fermijeve površine pripada a_{1g} orbitala. Međutim, usled hibridizacije između a_{1g} i e'_g nastaje jedna orbitala, $a_{1g} + e'_g$, koja dodiruje Fermijev nivo i formira drugu Fermijevu površinu, tako da su obe Fermijeve površine odgovorne za to što χ i γ zavise od količine dodatog Cu. Pretpostavlja se da dopiranje bakrom utiče samo na a_{1g} orbitalu i da povećava Peltjeovu provodljivost u intervalu od 4 do 100 K, ukazujući na povećanje mobilnosti sa dodatkom Cu [129]. Sa povećanjem količine Cu povećava se i koncentracija nosilaca naelektrisanja. Kao posledica tog povećanja, dolazi do smanjenja efektivne mase (odnosno do povećanja pokretljivosti nosilaca naelektrisanja), pojačava se interakcija između a_{1g} i $e'_g + a_{1g}$ orbitala, odnosno, kao krajnji rezultat dolazi do opadanja χ i γ [129].

6 Zaključak

Natrijum-kobaltit je termoelektrični materijal koji je još od otkrića 1973. godine predmet naučnog istraživanja zbog zanimljivih strukturnih i transportnih svojstava. Iako je široko proučavan, još uvek postoje problemi sa kojima se istraživači susreću, a koji se tiču njegove sinteze, stehiometrije, transportnih, električnih, termoelektričnih i magnetnih svojstava.

U okviru ove doktorske disertacije proučavana je sinteza natrijum-kobaltita pomoću dve različite metode: reakcijom u vrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom i postupkom sa citratnom kiselinom. Takođe, proučavan je i uticaj dopiranja malim količinama bakra na fizička i hemijska svojstva keramičkog materijala. Tehničko istraživanje je na primeru ova dva načina sinteze, kao i na primeru uticaja dopanta na ispitivana svojstva: fazni sastav, strukturne i mikrostrukturne karakteristike, termoelektrična i magnetna svojstva dobijene keramike.

Dosadašnji rezultati su pokazali da sinteza reakcijom u vrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom predstavlja brži način sinteze u poređenju sa klasičnom metodom reakcije u vrstom stanju: natrijum-kobaltit se dobija na nižoj temperaturi i u kraćem vremenskom intervalu. Međutim, teško je kontrolisati sastav uzoraka, posebno sadržaj Na, koji je podložan promeni na visokim temperaturama. Takođe, aktivirani prah je veoma reaktivan na sobnoj temperaturi, tako da treba voditi računa o vremenu koje protekne između mehaničke aktivacije i temperaturnog tretmana. Sa druge strane, hemijski metod omogućava postizanje većih gustina, bolju kontrolu uslova sinteze za dobijanje željene stehiometrije, posebno sadržaj Na, kao i dobijanje finih, homogenih prekursorskih prahova koji služe kao dobra osnova za dobijanje materijala sa dobrim termoelektričnim karakteristikama.

Termogravimetrijskom analizom, odnosno diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom prekursorskih prahova utvrđena je temperatura od 880 °C na kojoj se odvija reakcija formiranja natrijum-kobaltita. Rendgenskom difrakcionom analizom sinterovanih uzoraka proučeno je fazni sastav i uočeno je prisustvo sekundarne faze CuO samo kod uzorka

sa najvećom količinom Cu dobijenog CAC postupkom. Na osnovu rendgenskih difraktograma određeni su parametri jedinične ćelije. Primećeno je da su vrednosti svih parametara (a , b i c) veće kod MASSR uzoraka za istu količinu Cu, ukazujući na veću koncentraciju defekata u kristalnoj rešetki MASSR uzoraka. Takođe, kod MASSR uzoraka, svi parametri rastu i dostižu najveću vrednost za 3 mol% Cu. Zbog distorzije kristalne rešetke kod CAC uzoraka sa povećanjem koncentracije bakra, parametar c se postepeno smanjuje, dok se parametri a i b povećavaju. To se objašnjava činjenicom da nakon inkorporacije jona sa većim radijusom, Cu^{2+} umesto jona sa manjim radijusom, Co^{3+} i Co^{4+} , sloj CoO_2 postaje deblji i na osnovu Jančičevog efekta, Kulonovo privlačenje između Na^+ i O^{2-} postaje jače.

Na mikrografijama uzoraka dobijenih CAC postupkom uočena su manja zrna u porećenju sa zrnima dobijenim MASSR postupkom i u oba slučaja njihova veličina je rasla sa povećanjem količine bakra. Prisustvo sekundarne faze bogate bakrom je uočeno kod obe vrste uzoraka sa najvećom količinom Cu.

Hemijskom analizom uzoraka metodom atomske emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom određeno je njihov stehiometrijski sastav. Bolja kontrola sastava keramičkih uzoraka, pre svega sadržaja Na, je postignuta kod uzoraka dobijenih CAC metodom zahvaljujući činjenici da za vreme sinteze dolazi do homogene distribucije katjona u kristalnoj rešetki. Kod obe metode koncentracija bakra se nije značajnije promenila.

U zavisnosti od intervala temperatura u kojima su vršena termoelektrična merenja, zapaženo je različitonošenje materijala. U niskotemperaturnom intervalu električna otpornost raste sa temperaturom, potvrđujući metalni karakter uzoraka. Do smanjenja otpornosti dolazi zbog zamene jona Co^{3+} i Co^{4+} jonom Cu^{2+} pri čemu dolazi do povećanja koncentracije vakuoljina koje su nosioci naelektrisanja i samim tim do bolje električne provodljivosti, odnosno manje električne otpornosti. Povećana električna otpornost kod uzorka sa najvećim procentom bakra je najverovatnije posledica prisustva sekundarne faze CuO, koja je detektovana na XRD difraktogramu, ali i drugih neistototopno prisutnih u amorfnom obliku. U opsegu visokih temperatura, na osnovu rezultata za električnu

otpornost kod svih MASSR, NCO-CAC i NCO1-CAC uzoraka, može se zaključiti da dolazi do prelaza metal-izlator.

Toplotna provodljivost se sastoji od elektronskog dela i dela koji potiče od kristalne rešetke. Elektronska toplotna provodljivost je za red veličine niža u poređenju sa ukupnom toplotnom provodljivošću, tako da veći deo ukupne toplotne provodljivosti potiče od kristalne rešetke. U oblasti niskih temperatura toplotna provodljivost skoro da i ne zavisi od količine dodatog dopanta, dok u oblasti visokih temperatura najnižu toplotnu provodljivost imaju nedopirani uzorci.

Zebekov koeficijent raste sa povećanjem temperature, a pozitivne vrednosti dobijene kod svih uzoraka potvrđuju da su glavni nosioci naelektrisanja –upljine. Svi dopirani uzorci imaju veći u vrednost Zebekovog koeficijenta u odnosu na nedopirane, i te visoke vrednosti Zebekovog koeficijenta su dokaz da kod ove vrste materijala postoji jaka korelacija elektrona.

Na osnovu izmerenih vrednosti za električnu otpornost, toplotnu provodljivost i Zebekov koeficijent izračunate su vrednosti parametra valjanosti. U oblasti niskih temperatura najveća vrednost parametra valjanosti od 0,022 je dobijena za uzorak sa najmanjom količinom bakra (1 mol%), i ta vrednost je skoro dvostruko veća od vrednosti dobijene za nedopiran uzorak. Na ovaj način je pokazano da čak i mala količina bakra kao dopanta u velikoj meri poboljšava termoelektrična svojstva ovog materijala. U oblasti viših temperatura, veće vrednosti parametra valjanosti imaju uzorci dobijeni postupkom sa citratnom kiselinom, a najveća u vrednost od 0,056 ima uzorak sa 5 mol% bakra.

Magnetnim merenjima je utvrđeno da su dobijeni jednofazni sistemi samo kod uzoraka dobijenih postupkom sa citratnom kiselinom (nedopiran i dopiran sa 1 mol% Cu). Kod ovih uzoraka je izračunata molska frakcija jona Co^{3+} i Co^{4+} iz stehiometrijskog odnosa dobijenog metodom atomske emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom. Na osnovu tih rezultata izračunati su efektivni magnetni momenti i su vrednosti veće u poređenju sa eksperimentalnim vrednostima dobijenim linearnim fitovanjem krive zavisnosti inverzne susceptibilnosti od temperature. To znači da prilikom razmatranja efektivnog magnetnog momenta treba uzeti u obzir i spinski i orbitalni doprinos ukupnom magnetnom momentu. Vrednosti efektivnog magnetnog momenta dobijene fitovanjem za

uzorke dobijene postupkom sa citratnom kiselinom su nifle u pore enju sa vrednostima za uzorke dobijene postupkom reakcije u vrstom stanju potpomognute mehani kom aktivacijom. Tako e, fitovanjem su dobijene negativne vrednosti Vajsove konstante koje ukazuju na antiferomagnetno pona-anje materijala.

Izmerene vrednosti toplotnog kapaciteta su zna ajno ve e u pore enju sa vrednostima za iste metale i to predstavlja jo-jedan indikator jake korelacije elektrona u ovim sistemima. Na temperaturi od 2 K toplotni kapacitet se smanjuje sa pove anjem koncentracije Cu, -to ukazuje na smanjenje koeficijenta elektronske specifi ne toplote, koji je proporcionalan gustini stanja i faktoru pove anja mase. Na osnovu tih rezultata izveden je zaklju ak da sa dodatkom Cu dolazi do smanjenja jedne ili obe veli ine.

Imaju i u vidu rezultate dobijene u okviru ovog istraflivanja, vafno je naglasiti da glavne razlike u svojstvima materijala poti u od na ina sinteze. Metod reakcije u vrstoj fazi potpomognut mehani kom aktivacijom ima prednosti u odnosu na klasi an metod reakcije u vrstom stanju koje se ogledaju u nifloj temperaturi i kra em vremenskom intervalu potrebnim za sintezu. Sa druge strane, postupak sa citratnom kiselinom omogu ava dobijanje finih, homogenih prekursorskih prahova sa finom mikrostrukturom i malim zrnima.

Op-ti zaklju ak koji se mofle izvesti iz ovih istraflivanja je da postupak sinteze u velikoj meri odre uje svojstva materijala i da ak i mala koncentracija Cu kao dopanta zna ajno pobolj-ava termoelektri na svojstva natrijum-kobaltita, odnosno u velikoj meri menja magnetna svojstva na-eg materijala.

Literatura

- [1] T. J. Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 265 (1823) 1822-1823.
- [2] D. T. Morelli, *Thermoelectric devices*, in *Encyclopedia of Applied Physics*, VCH, New York, 1997.
- [3] P. M. Chaiken, *An introduction to thermopower for those who might want to use it to study organic conductors and superconductors*, in *Organic Superconductivity*, Plenum Press, New York, 1990.
- [4] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*, Infosearch, London, 1957.
- [5] P. M. Chaikin, G. Beni, *Thermopower in the correlated hopping regime*, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 647-651.
- [6] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Thermopower in cobalt oxides*, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 62 (2000) 6869-6872.
- [7] A. Nag, V. Shubha, *Oxide thermoelectric materials: a structure-property relationship*, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) DOI: 10.1007/s11664-014-3024-6 962-977.
- [8] J. C. Peltier, *Ann. Chem.* LVI (1834) 371-387.
- [9] S. Haidar, I. Isaac, T. Singleton, *Thermoelectric cooling using Peltier cells in cascade*, <http://www.geocities.ws/haidarsajjad/AAPTHandout2.pdf>
- [10] R. J. Goldstein, *Peltier effect*, doi: [10.1615/AtoZ.p.peltier_effect](https://doi.org/10.1615/AtoZ.p.peltier_effect)
- [11] H. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1966.
- [15] C. B. D. M. Rowe, *Modern thermoelectrics* (Reston Publishing Company, Inc., Virginia, 1983), 1st ed.
- [13] M. G. Kanatzidis, *Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?* *Chem. Mater.* 22 (2010) 6486659.
- [14] J. P. Heremans, *The ugly duckling*, *Nature* 508 (2014) 327-328.

- [15] G. J. Snyder, Small thermoelectric generators, *Electrochem. Soc. Interface* 54 (2008). http://static12.insales.ru/files/1/5627/390651/original/Small_Thermoelectric_Generator.pdf, 54-56.
- [16] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics basic principles and new materials developments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.
- [17] Callen, H. B. *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*, Wiley, 1960.
- [18] J. Androulakis, P. Migiakis, J. Giapintzakis, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: An efficient room-temperature thermoelectric oxide *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1099.
- [19] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook, Macro to Nano*, CRC Press Taylor and Francis Group, 2006.
- [20] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2002.
- [21] G. D. Mahan, Figure-of-merit for thermoelectrics, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1578-1583.
- [22] H. J. Goldsmid: *Electronic refrigeration*, Pion Limited, London, 1986.
- [23] J. He, Y. Liu, R. Funahashi, Oxide thermoelectrics: the challenges, progress, and outlook, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 1762-1772.
- [24] G. A. Slack, *Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1 ed. 1995.
- [25] H. Kleinke, New bulk materials for thermoelectric power generation: clathrates and complex antimonides, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6046611.
- [26] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, F. Kaneshita, Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: experiments and theory, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 6696716.
- [27] B. C. Sales, D. Mandrus, K. Williams, Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 (1996) 132561328.
- [28] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, J. G. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton T.* 21 (2007) 209962107.
- [29] X. Hi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Amer. Chem. Soc.* 133 (2011) 783767846.

- [30] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature* 508 (2014) 3736377.
- [31] C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, A. L. Seiler, Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thermoelectric modules by a screen-printing process, *J. Electron. Mat.* 39 (2010) 1755-1759.
- [32] M. Beekman, D. T. Morelli, G. S. Nolas, Better thermoelectrics through glass-like crystals, *Nat. Mater.* 14 (2015) 118261185.
- [33] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. Jeffrey Snyder, *Nature Mater.* 11 (2012) 4226425.
- [34] X. Shi, L. Chen, Thermoelectric materials step up, *Nat. Mater* 15 (2016) 691-692.
- [35] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, Rapid preparation method of bulk nanostructured Yb_{0.3}Co₄Sb_{12+y} compounds and their improved thermoelectric performance, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 252109-1-3.
- [36] Y. He, P. Lu, X. Shi, F. Xu, T. Zhang, G. Jeffrey Snyder, C. Uher, L. Chen, Ultrahigh thermoelectric performance in mosaic crystals, *Adv. Mater.* 27 (2015) 363963644.
- [37] E. Kamseu, B. Nait-Ali, M. C. Bignozzi, C. Leonelli, S. Rossignol, D. S. Smith, Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1593-1603.
- [38] X. Y. Huang, T. Iizuka, P. K. Jiang, Y. Ohki, T. Tanaka, Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 13629-13639.
- [39] A. B. Kaiser, Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 1-49.
- [40] Y. Xuan, X. Liu, S. Desbief, P. Leclere, M. Fahlman, R. Lazzaroni, M. Berggren, J. Cornil, D. Emin, X. Crispin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* 82 (2010) 115454-1-9.
- [41] Y. Du, S. Z. Shen, K. F. Cai, P. S. Casey, Research progress on polymer/inorganic thermoelectric nanocomposite materials, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 820-841.

- [42] A. Shakouri, S. Li, Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers, Proceedings of international conference on thermoelectrics, Baltimore, MD, August-September (1999) 402-406.
- [43] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.* 24 (2012) 9326937.
- [44] J.-E. Österholm, P. Passiniemi, H. Isotalo, H. Stubb, Synthesis and properties of FeCl₄-doped polythiophene, *Synth. Met.* 18 (1987) 2136218.
- [45] N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff, L. R. Testardi, Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 311163117.
- [46] N. Dubey, M. Leclerc, Conducting polymers: efficient thermoelectric materials, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 49 (2011) 4676475.
- [47] N. T. Kemp, A. B. Kaiser, C.-J. Liu, B. Chapman, O. Mercier, A. M. Carr, H. J. Trodahl, R. G. Buckley, A. C. Partridge, J. Y. Lee, C. Y. Kim, A. Bartl, L. Dunsch, W. T. Smith, J. S. Shapiro, Thermoelectric power and conductivity of different types of polypyrrole, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 37 (1999) 9536960.
- [48] R. Zuzok, A. B. Kaiser, W. Pukacki, S. J. Roth, Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped ñewö polyacetylene, *Chem. Phys.* 95 (1991) 127061275.
- [49] I. Lévesque, P. O. Bertrand, N. Blouin, M. Leclerc, S. Zecchin, G. Zotti, C. I. Ratcliffe, D. D. Klug, X. Gao, F. Gao, J. S. Tse, Synthesis and thermoelectric properties of polycarbazole, polyindolocarbazole, and polydiindolocarbazole derivatives, *Chem. Mater.* 19 (2007) 212862138.
- [50] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.* 10 (2011) 429-433.
- [51] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R126856R12687.
- [52] G. Mahan, Benedicks effect: nonlocal electron transport in metals. *Phys. Rev. B* 43, 3945 (1991).

- [53] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Marjumdar, M. G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features. *Adv. Mater.* 22 (2010) 3970-3980.
- [54] M. G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectric: the new paradigm? *Chem. Mater.* 22 (2010) 648-659.
- [55] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energ. Environ. Sci.* 2 (2009) 466-479.
- [56] R. Ishikawa, Y. Ono, Y. Miyazaki, T. Kajitani, Low-temperature synthesis and electric properties of new layered cobaltite, Sr_xCoO_2 , *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L3376L339.
- [57] R. Funahashi, I. Matsubara, S. Sodeoka, Thermoelectric properties of $Bi_2Sr_2Co_2O_x$ polycrystalline materials, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2385-2387.
- [58] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of $(Zn_{1-x}Al_x)O$, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1816.
- [59] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 85-90.
- [60] D. F. Morgan, D. A. Wright, Electrical properties of single crystals of antimony-doped stannic oxide, *J. Appl. Phys.* 17 (1966) 337-340.
- [61] T. Tsubota, T. Ohno, N. Shiraishi, Y. Miyazaki, Thermoelectric properties of $Sn_{1-x-y}Ti_ySb_xO_2$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 288-293.
- [62] D. Berardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, $In_2O_3:Ge$, a promising n-type thermoelectric oxide composite, *Solid State Commun.* 146 (2008) 97-101.
- [63] M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, Thermoelectric properties of sintered ZnO incorporating nanovoid structure: Influence of the size and number density of nanovoids, *Proceedings of the 26th international conference on thermoelectrics (ICT2007)* (Piscataway: IEEE, 2008), 112-116.
- [64] P. Jood, R. J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S. X. Dou, G. Ramanath, *Nano Lett.* 11 (2011) 4337-4342.

- [65] H. Ohta, W.-S. Seo, K. Koumoto, Thermoelectric properties of homologous compounds in the ZnO δ In₂O₃ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2193-2196.
- [66] R. Robert, M. H. Aguirre, P. Hug, A. Reller, A. Weidenkaff, High-temperature thermoelectric properties of Ln(Co, Ni)O₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) compounds, *Acta Mater.* 55 (2007) 4965-4972.
- [67] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura, Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr_{1-x}La_xTiO₃ (0 \leq x \leq 0.1), *Phys. Rev. B* 63, 113104-1-4 (2001).
- [68] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃, *Nat. Mater.* 6 (2007) 129-134.
- [69] R. Moos, A. Gnudi, K. H. Härdtl, Thermopower of Sr_{1-x}La_xTiO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5042.
- [70] H. Suzuki, H. Bando, Y. Ootuka, I. H. Inoue, T. Yamamoto, K. Takahashi, Y. Nishihara, Quantum electron transport through SrTiO₃: effects of dopants on conductance channel, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1529.
- [71] B. Zhang, J. Wang, T. Zou, S. Zhang, X. Yaer, N. Ding, C. Liu, L. Miao, Y. Lia, Y. Wu, High thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO₃ bulk materials with different doping levels, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 11406-11411.
- [72] K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, Fabrication and thermoelectric properties of layered cobaltite, - Sr_{0.32}Na_{0.21}CoO₂ epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 082109-1-3
- [73] N. Van Nong, A. Junio Samson, N. Pryds, S. Linderoth, Microstructure and thermoelectric properties of screen-printed thick films of misfit-layered cobalt oxides with Ag addition, *J. Electron. Mater.* 41 (2012) 1280-1285.
- [74] M. A. Madre, F. M. Costa, N. M. Ferreira, A. Sotelo, M. A. Torres, G. Constantinescu, S. Rasekh, J. C. Diez, Preparation of high-performance Ca₃Co₄O₉ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 174761754.

- [75] R. Funahashi, I. Matsubara, S. Sodeoka, Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ polycrystalline materials, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2385.
- [76] J. J. Shen, X. X. Liu, T. J. Zhu, X. B. Zhao, Improved thermoelectric properties of La-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ -layered misfit oxides, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1889-1893.
- [77] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagemuller, Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO_2 ($x \approx 1$). Le système cobalt-oxygène-sodium, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 532-537.
- [78] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, N. P. Ong, Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered Na_xCoO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 247001-1-4.
- [79] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, Superconductivity in twodimensional CoO_2 layers, *Nature* 422 (2003) 53-55.
- [80] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, R. J. Cava, Superconductivity phase diagram of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$, *Nature* 424 (2003) 527-529.
- [81] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki, Low thermal conductivity of the layered oxide $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$: another example of a phonon glass and an electron crystal, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 12551-12555.
- [82] S. Lemonnier, C. Goupil, J. Noudem, E. Guilmeau, Four-leg $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ unileg thermoelectric device, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 14505-164.
- [83] P. Tome, M. Trottman, C. Suter, M. H. Aguirre, A. Steinfeld, P. Haueter, A. Weidenkaff, Thermoelectric oxide modules (TOMs) for the direct conversion of simulated solar radiation into electrical energy, *Materials* 3 (2010) 280162814.
- [84] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 262963627.
- [85] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 3636394.
- [86] P. Mele, K. Matsumoto, T. Azuma, K. Kamesawa, S. Tanaka, J.-I. Kurosaki, K. Miyazaki, Development of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ module for thermoelectric power generation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1166 (2009) N03623.

- [87] K. Park, J. W. Choi, C-W Lee, Characteristics of thermoelectric power modules based on p-type $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2\text{O}_4$ and n-type $\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}$, *J. Alloy. Compd.* 486 (2009) 7856-789.
- [88] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40 (2010) 3636394.
- [89] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3627-3629.
- [90] W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago, Thermoelectric power generation using Li-doped NiO and (Ba, Sr)PbO₃ module, *J. Power Sources* 103 (2001) 80-85.
- [91] R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi, M. Mikami, $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ / $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1036.
- [92] S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka, T. Tanaka, Power generation of a p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 module, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 535-540.
- [93] R. Funahashi, M. Mikami, T. Mihara, S. Urata, N. Ando, A portable thermoelectric-power-generating module composed of oxide devices, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 066117-163.
- [94] S.-M. Choi, K.-H. Lee, C.-H. Lim, W.-S. Seo, Oxide-based thermoelectric power generation module using p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type $(\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$ legs, *Energ. Convers. Manage.* 52 (2011) 3356339.
- [95] R. Rudefl, P. Markowski, M. Prese nik, M. Ko-ir, A. Dziedzic, S. Bernik, Development of thick-film thermoelectric microgenerators based on p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ legs, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13201613209.
- [96] C. Shivakumara, M. S. Hegde, Low temperature synthesis of layered Na_xCoO_2 and K_xCoO_2 from NaOH/KOH fluxes and their ion exchange properties, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 115 (2003) 4476457.
- [97] https://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/ch3_solid_state.pdf
- [98] http://www.ch.ntu.edu.tw/~sfcheng/HTML/material95/Solid_synthesis.pdf

- [99] <http://ww2.chemistry.gatech.edu/class/6182/wilkinson/solid-state.pdf>
- [100] J. F. Fernández-Bertran, Mechanochemistry: An overview, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 581-586.
- [101] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3056314.
- [102] T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, H. Yamauchi, Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1480-1482.
- [103] M. Ohtaki, E. Maeda, Microstructures and thermoelectric properties of NaCo_2O_4 prepared by double-step sintering, *J. Jpn. Soc. Powders and Powder Metallurgy*, 47 (2000) 1159-1164.
- [104] . . . , TXXXII (1963).
- [105] G. Heinicke, *Tribochemistry Akademie-Verlag, Berlin* (1984).
- [106] . . . , Me . . . , (1986).
- [107] M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L. Börjesson, Polymerized complex synthesis and intergranular coupling of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors characterized by complex magnetic susceptibility, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 390463910.
- [108] M. Ito, T. Nagira, D. Furumoto, Y. Oda, S. Hara, Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxide with crystallographic anisotropy by chemical solution process, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 5 (2004) 125-131.
- [109] M. Ito, Y. Oda, S. Hara, Synthesis of c-axis oriented $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxide by the citric acid complex method, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 50 (2003) 9526 957.
- [110] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, High-temperature thermoelectric properties of Na_xCoO_2 single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 4644-4647.
- [111] S. Mukerjee, [arXiv:cond-mat/0409490](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0409490) [cond-mat.str-el].
- [112] S. Mukerjee, J. E. Moore, Doping dependence of thermopower and thermoelectricity in strongly correlated materials, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 112107.

- [113] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. L. Foo, S. Watauchi, R. A. Pascal Jr., R. J. Cava, N. P. Ong, Large enhancement of the thermopower in Na_xCoO_2 at high Na doping, *Nature Materials*, 5 (2006) 5376540.
- [114] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. L. Foo, S. Watauchi, R. A. Pascal Jr., R. J. Cava, N. P. Ong, Enhancement of the thermopower in Na_xCoO_2 in the large x regime ($x \times 0.75$), *Physica B* 403 (2008) 156461568.
- [115] I. Terasaki, Anomalous Co-site substitution effects on the physical properties of the thermoelectric oxide NaCo_2O_4 , *Proceedings of the 19th International conference on thermoelectrics (ICT 2000)*, Cardiff, UK (2000) 20-24.
- [116] K. Park, K. U. Jang, H.-C. Kwon, J.-G. Kim, W.-S. Cho, Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 , *J. Alloy. Compd.* 419 (2006) 2136219.
- [117] Park, K.Y. Ko, J.-G. Kim, W.-S. Cho, Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuO and NiO co-substituted NaCo_2O_4 , *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 129 (2006) 2006206.
- [118] Y. Li, G. Xu, M. Jiang, Thermoelectric characterization of $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ (M = K, Ca, Sr), *J. Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 526-528.
- [119] S. Tajima, T. Tani, S. Isobe, K. Koumoto, Thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramics processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method, *Mater. Sci. Eng. B-Adv* 86 (2001) 20625.
- [120] M. Ito, T. Nagira, Y. Tsuchiya, S. Katsuyama, K. Majima, H. Nagai, Microstructure and thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ synthesized by spark plasma sintering, *J. Jpn. Powder Powder Metallurgy* 49 (2002) 406-411.
- [121] T. Nagira, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, Thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ prepared by the polymerized complex method and spark plasma sintering, *Mater. Trans.* 44 (2003) 186661871.
- [122] Z. Tian, X. Wang, J. Liu, Z. Lin, Y. Hu, Y. Wu, C. Han, Z. Hu, Power factor enhancement induced by Bi and Mn co-substitution in Na_xCoO_2 thermoelectric materials, *J. Alloy. Compd.* 661 (2016) 161-167.

- [123] L. Wang, M. Wang, D. Zhao, Thermoelectric properties of *c*-axis oriented Ni-substituted NaCoO₂ thermoelectric oxide by the citric acid complex method, *J. Alloy. Compd.* 471 (2009) 5196523.
- [124] M. Ito, D. Furumoto, Effects of Ag addition on microstructure and thermoelectric properties of Na_xCo₂O₄ synthesized by citric acid complex process, *Materials Transactions*, 48 (2007) 3160-3163.
- [125] M. Ito, D. Furumoto, Effects of noble metal addition on microstructure and thermoelectric properties of Na_xCo₂O₄, *J. Alloy. Compd.* 450 (2008) 4946498.
- [126] R. Kitawaki, I. Terasaki, Anomalous Pd substitution effects in the thermoelectric oxide NaCo_{2-x}Pd_xO₄, arxiv:cond-mat/0210043v1.
- [127] I. Uslu, S. Sebnem Cetin, A. Aytimur, S. Yuceyurt, M. O. Erdal, Synthesis and properties of boron doped Na_xCo₂O₄, nanocrystalline ceramics, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (2012) 7666771.
- [128] P. Mandal, Anomalous transport properties of Co-site impurity doped Na_xCoO₂, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 063902-1-8.
- [129] I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi, Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide NaCo_{2-x}Cu_xO₄, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 195106-1-7.
- [130] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, S. Nakamura, ⁵⁹Co NMR studies of metallic NaCo₂O₄, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 9454-9461.
- [131] S. Hébert, S. Lambert, D. Pelloquin, A. Maignan, Large thermopower in a metallic cobaltite: the layered Tl-Sr-Co-O misfit, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 172101-1-4.
- [132] S. Wenger, Synthesis and properties of thermoelectric cobalt oxides, May ó August 2006, Diploma Thesis in Experimental Physics
- [133] M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L. Borjesson, Polymerized complex synthesis and intergranular coupling of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors characterized by complex magnetic susceptibility, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 390463910.
- [134] A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. A. Tennant, D. Prabhakaran, L. M. Helme, C. D. Frost, Ferromagnetic in-plane spin fluctuations in Na_xCoO₂ observed by neutron inelastic scattering, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 1972016164.

- [135] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, H. Yamauchi, Unconventional magnetic transition and transport behavior in $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 064406-1-5.
- [136] P. Mandal, P. Choudhury, Hall effect in the metallic antiferromagnet Na_xCoO_2 ($0.72 \leq x \leq 0.90$), *Phys. Rev. B* 86 (2012) 094423-1-5.
- [137] T. Takeuchi, M. Matoba, T. Aharen, M. Itoh, Magnetic anomalies in Na_xCoO_2 ($x = 0.75$), *Physica B* 3126313 (2002) 7196720.
- [138] J. Merino, R. H. McKenzie, Transport properties of strongly correlated metals: a dynamical mean-field approach, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7996-8008.
- [139] G. Pálsson, G. Kotliar, Thermoelectric response near the density driven Mott transition, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4775-4778.
- [140] K. Jiang, S. Zhou, Z. Wang, Textured electronic states of the triangular-lattice Hubbard model and Na_xCoO_2 , *Phys. Rev. B* 90 (2014) 165135-1-6.
- [141] M. M. Risti, Principi nauke o materijalima, Monografija SANU, Beograd, (1993).
- [142] S. Bernik, M. Pribo-ek, Construction and characteristics of a Z-meter setup for thermoelectric measurements of materials, Proceedings of the 49th international conference on microelectronics, devices and materials, MIDEM Kranjska Gora, Slovenia, 2013, 1216-126.
- [143] A. S. Semenova, R. F. Samigullina, E. V. Shalaeva, N. I. Kourov, D. G. Kellerman, Studies on formation and decomposition of the layered cobaltite $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, *Int. J. Inorg. Chem.* (2011) 1611 (2011 Article ID 649183).
- [144] K. Park, K. K. Kim, S. J. Kim, N. Lee, High-temperature thermoelectric properties of Cu-doped $\text{Ca}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.6 \leq x \leq 0.4$), *J. Korean Phys. Soc.* 49 (2006) 155361557.
- [145] T. Seetawan, V. Amornkitbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Thermoelectric power and electrical resistivity of Ag-doped $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_2\text{O}_4$, *J. Alloys Comp.* 407 (2006) 3146317.
- [146] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751-767.
- [147] P. H. Tsai, T. S. Zhang, R. Donelson, T. T. Tan, S. Li, Power factor enhancement in Zn-doped $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 518365186.

- [148] S. Pr-i , S. M. Savi , Z. Brankovi , S. Vrtnik, A. Dap evi , G. Brankovi , Mechanochemically assisted solid-state and citric acid complex syntheses of Cu doped sodium cobaltite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015) 480-487.
- [149] S. Pr-i , S. M. Savi , Z. Brankovi , Z. Jagli i , S. Vrtnik, G. Brankovi , Antiferromagnetism and heat capacity of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ceramics, *Ceramics International* 43 (2016) 2022-2026.
- [150] T. Seetawan, V. Amornkitbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, P. Tongbai, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, *J. Alloys Comp.* 416 (2006) 2916295.
- [151] I. M. Khriplovich, E. V. Kholopov, I. E. Paukov, Heat capacity and thermodynamic properties of Co_3O_4 , from 5 to 307 K Low-temperature transition, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 2076217.
- [152] S. De Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, C. Chailout, Magnetic and electric properties of La_1-MnO_3 , *Phys. Rev. B* 59 (1999) 130461310.
- [153] Lecture 19: Magnetic properties and the nephelauxetic effect. <http://www.uniroma2.it/didattica/ChimInorg/deposito/lezione30.pdf>.
- [154] G. Mattney Cole, B. B. Garrett, Atomic and molecular spin-orbit coupling constants for 3d transition metal ions, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 189861902.
- [155] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, B. Hitti, M. Mikami, Y. Mori, T. Sasaki, Electron correlation in the two-dimensional triangle lattice of Na_xCoO_2 , *Phys. Rev. B* 69 (2004) 2144236167.
- [156] Y. Tokura, Y. Tomioka, Colossal magnetoresistive manganites, *J. Magn. Magn. Mat.* 200 (1999) 1623.
- [157] Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, I. Terasaki, Specific-heat evidence for strong electron correlations in the thermoelectric material $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 10580610583.
- [158] Heat capacities of solids. <http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/EinsteinDebye.pdf>.
- [159] M. Blangero, D. Carlier-Larregaray, M. Pollet, J. Darriet, C. Delmas, Hightemperature phase transition in the three-layered sodium cobaltite $\text{P}^3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.62$), *Phys. Rev. B* 77 (2008) 1841166168.

Prilozi

Naučni radovi i saopštenja iz oblasti disertacije

Радови у врхунским међународним часописима (M21=8)

1. S. Pršić, S. M. Savi, Z. Brankovi, Z. Jaglić, S. Vrtnik, G. Brankovi, *Antiferromagnetism and heat capacity of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ceramics*, *Ceramics International* 43 (2016) 2022-2026.
2. S. Pršić, S. M. Savi, Z. Brankovi, S. Vrtnik, A. Dapčević, G. Brankovi, *Mechanochemically assisted solid-state and citric acid complex syntheses of Cu doped sodium cobaltite ceramics*, *Journal of Alloys and Compounds* 640 (2015) 480-487.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

1. S. Pršić, S. Savi, Z. Brankovi, G. Brankovi, *Mechanochemically assisted solid-state synthesis of Cu substituted thermoelectric sodium cobaltite*, 2nd Conference of the Serbian Ceramic Society, 5-7 June 2013, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p96.
2. S. Pršić, S. Savi, Z. Brankovi, G. Brankovi, *Mechanochemically assisted solid-state synthesis of Cu substituted thermoelectric sodium cobaltite oxide*, The Tenth Students' Meeting, SM-2013 and The Third ESR Workshop, COSTM P0904, 6-9 November 2013, Novi Sad, Serbia, The Book of Abstracts, p63.
3. S. Pršić, S. M. Savi, Z. Brankovi, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Brankovi, *Thermoelectric properties of Cu-doped sodium cobaltite ceramics*, 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 15-17 June 2015, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p57.
4. S. Pršić, S. M. Savi, Z. Brankovi, Z. Jaglić, G. Brankovi, *Effect of Cu substitution on magnetic properties of layered NaCo_2O_4* , 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 15-17 June 2015, Belgrade, Serbia, Available online: <http://ceramic-society.rs/Files/Other/Additional%abstract.pdf>
5. S. Pršić, S. Savi, Z. Brankovi, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Brankovi, *Thermoelectric properties of Cu-doped NaCo_2O_4 synthesized by the citric acid complex method*, 9th Japanese-Mediterranean workshop on applied electromagnetic engineering for magnetic, superconducting and nano materials, JAPMED'9, 5 -8 July, Sofia, Bulgaria, The Book of Abstracts, p117.
6. S. Pršić, S. M. Savi, Z. Brankovi, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Brankovi, *Thermoelectric properties of $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)*, 2nd International Meeting on Material Science for Energy Related Applications, 29-30 September 2016, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p11.

7. S. Pršić, S. M. Savi , Z. Brankovi , S. Bernik, G. Brankovi , *Enhancement of thermoelectric properties induced by Cu substitution in NaCo₂O₄*, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 14-16 June 2017, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p98.

BIOGRAFIJA AUTORA

Kandidatkinja Sanja Pera je rođena 17. 08. 1984. godine u Kruševcu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Kruševcu. Fakultet za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine i diplomirala je 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,23. Master studije je završila 2010. godine. Doktorske studije na fakultetu za fiziku hemiju upisala je školske 2010/2011. godine pod mentorstvom dr Biljane Tadjuki Paunković, docenta.

Od januara 2011. godine zaposlena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, na Odseku za nauku o materijalima, a septembra 2013. godine je izabrana u zvanje istraživača-saradnik. Trenutno je angažovana na projektu III45007 š0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje. Glavna oblast istraživanja kandidatkinje je ispitivanje keramike na bazi natrijum-kobaltita kao termoelektričnog materijala: sinteza, dopiranje i karakterizacija. Jedan deo istraživanja je usmeren na ispitivanje gorivnih ćelija na bazi oksida u vrstom stanju.

Ilan je Srpskog društva za keramičke materijale od 2011. godine. Do sada je u svojstvu autora ili koautora objavila pet radova u vrhunskim časopisima od međunarodnog značaja (M21), devet radova je saopšteno na međunarodnim konferencijama i objavljeno u izvodu (M34), a jedan na konferenciji od nacionalnog značaja objavljeno u izvodu (M64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

-а _____

_____ 306/2010 _____

Изјављујем

:

s

$\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)‰

•

•

•

•

Потпис докторанда

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

306/2010

s _____ $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (x = 0; 0,01; 0,03;
0,05)%

/ _____

/
Универзитета у Београду.

Дигиталног репозиторијума

Потпис докторанда

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

s

‰

:

s NaCo_{2-x}Cu_xO₄ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05)‰

/

(Creative Commons)

/ .

1.

2. -

③ . .

4. . .

5. .

6. .

(

).

Потпис докторанда

1. - ,

 ,

 ,

2. . ,

 ,

 .

3. - .

 ,

 ,

 .

4. - .

 ,

 .

5. . ,

 ,

 ,

 .

6. - ,

 ,

 ,

 .