

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

На X редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, одржаној 10.07.2017. године, именовани смо у Комисију за преглед и оцену докторске дисертације Сање Пераћ, мастера физикохемичара, под насловом: „Термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)“. Пошто смо прегледали докторску дисертацију подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Сање Пераћ написана је на 98 страна и садржи 7 главних делова: Увод (3 стране), Теоријски део (37 страна), Циљ рада (2 стране), Експериментални део (7 страна), Резултати и дискусија (32 страна), Закључак (4 стране), Литература (159 референци, 13 страна). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила и списак радова проистеклих из докторске дисертације (2 стране), Биографију (1 страна) и додатке прописане правилима Универзитета о подношењу докторских дисертација на одобравање (4 стране). Поред тога, дисертација садржи и кратак Извод на српском и енглеском језику.

Рад садржи укупно 34 слике (4 слике из постојеће литературе и 7 илустрација, 1 слику у експерименталном делу, 22 слике представљају властите резултате) и 5 табела у оквиру резултата и дискусије.

У поглављу Увод приказане су основе тематике ове докторске дисертације. Наведено је која својства термоелектрични материјали треба да поседују, и зашто је изабран материјал NaCo_2O_4 . Затим је описан утицај синтезе материјала и додавање бакра као допаната на његова физичка и хемијска својства.

У поглављу Теоријски део наведени су основни појмови који се односе на термоелектрични ефекат, принцип конверзије енергије помоћу термоелектричних модула, основне карактеристике термоелектричних материјала. Затим су изложене кристална структура и термоелектрична својства NaCo_2O_4 . Описани су различити поступци синтезе материјала као и њихов утицај на фазни и хемијски састав, микроструктуру, термоелектрична и магнетна својства термоелектричних материјала. На крају је дат акценат на утицају различитих поступака синтезе и различитих допаната на термоелектрична и магнетна својства NaCo_2O_4 .

У поглављу Циљ рада приказани су главни циљеви истраживања у оквиру ове докторске дисертације који се односе на развијање и унапређивање различитих поступака синтезе (реакција у чврстом стању потпомогнута механичком активацијом и поступак са цитратном киселином). Такође, испитан је утицај малих концентрација Cu на фазни и хемијски састав, микроструктуру, термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, где је $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$.

У поглављу *Експериментални део* описани су поступци синтезе NaCo_2O_4 : реакцијом у чврстом стању потпомогнутом механичком активацијом и поступком са цитратном киселином. У овом поглављу су дати уређаји и методе примењене за карактеризацију синтетисаних материјала, а то су: термогравиметријска/диференцијална термијска анализа, дифракција рендгенског зрачења, сканирајућа електронска микроскопија високе резолуције, сканирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзионом спектроскопијом, оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно спрегнутом плазмом. За анализу термоелектричних својстава извршена су мерења електричне отпорности, Зебековог коефицијента и топлотне проводљивости. У оквиру мерења на SQUID магнетометру измерена је магнетизација узорака и хистерезисне криве. Такође, измерен је и топлотни капацитет.

У поглављу *Резултати и дискусија*, резултати добијени у оквиру ове докторске дисертације су представљени у два дела. У првом делу приказана је карактеризација керамичких прахова и оптимизација услова за добијање керамичког материјала, док су у другом делу детаљно описана својства добијене керамике.

У поглављу *Закључак* су сумирани најважнији резултати дисертације и изведени закључци. Докторска дисертација се завршава поглављем *Литература*, где су дате референце према редоследу појављивања у тексту.

Б. Опис резултата дисертације

У оквиру ове докторске дисертације проучавана је синтеза NaCo_2O_4 помоћу две методе: реакцијом у чврстом стању потпомогнутом механичком активацијом (МАССР) и поступком са цитратном киселином (ЦАЦ). Такође, проучаван је и утицај допирања малим количинама бабра на физичка и хемијска својства керамичког материјала. Тежиште истраживања је на поређењу ова два начина синтезе, као и на праћењу утицаја допанта на испитивана својства: фазни и хемијски састав, структурне и микроструктурне карактеристике, термоелектрична и магнетна својства добијене керамике.

Досадашњи резултати су показали да синтеза реакцијом у чврстом стању потпомогнутом механичком активацијом представља бржи начин синтезе у поређењу са класичном методом реакције у чврстом стању: NaCo_2O_4 се добија на нижој температури и у краћем временском интервалу. Међутим, тешко је контролисати састав узорака, посебно садржај Na. Такође, активирани прах је веома реактиван на собној температури. Са друге стране, хемијски поступак омогућава бољу контролу стехиометрије, добијање финих, хомогених прекурсорских прахова који служе као добра основа за добијање керамике веће густине са добрим термоелектричним карактеристикама.

Први део резултата се односи на карактеризацију прекурсорских прахова и оптимизацију услова за добијање керамичког материјала. Други део резултата се односи на карактеризацију добијене керамике са циљем да се процени који узорак има највише потенцијала за практичну примену.

Термогравиметријском анализом, односно диференцијалном сканирајућом калориметријом прекурсорских прахова одређена је температура од $880\text{ }^\circ\text{C}$ на којој

се одвија реакција формирања NaCo_2O_4 . Рендгенском дифракционом анализом синтерованих узорак утврђено је присуство секундарне фазе код узорка са 5 mol% добијеног ЦАЦ поступком. На основу рендгенских дифрактограма одређени су параметри јединичне ћелије. Вредности параметара a и c су веће код МАССР узорак за исту количину Cu , указујући на већу концентрацију дефеката у кристалној решетци МАССР узорак. Код ЦАЦ узорак са повећањем концентрације Cu параметар c се постепено смањује, док се параметар a повећава. То се објашњава чињеницом да након инкорпорације јона са већим радијусом, Cu^{2+} , слој CoO_2 постаје дебљи и на основу Јан-Телеровог ефекта, Куловоно привлачење између Na^+ - O^{2-} постаје јаче.

На микрографијама узорак добијених ЦАЦ поступком уочена су мања зрна у поређењу са зрнима добијеним МАССР поступком и у оба случаја њихова величина је већа са повећањем количине Cu . Присуство секундарне фазе богате багром је уочено код обе врсте узорак са највећом количином Cu .

Боља контрола стехиометријског састава је постигнута код ЦАЦ узорак захваљујући чињеници да за време синтезе долази до хомогене расподеле јона у кристалној решетци.

Термоелектрична мерења која обухватају мерења електричне отпорности, топлотне проводљивости и Зебековог коефицијента су вршена у температурном интервалу између 2 К и 300 К и између 320 К и 830 К. У зависности од температурног интервала у коме су вршена мерења, запажено је различито понашање материјала. На основу измерених вредности за електричну отпорност, топлотну проводљивост и Зебеков коефицијент израчунате су вредности параметра ваљаности (ZT). У области ниских температура највећа вредност параметра ваљаности од 0,022 је добијена за узорак са 1 mol% Cu и та вредност је скоро двоструко већа од вредности добијене за недопиран узорак. На овај начин је показано да чак и мала количина бакра као допант у великој мери побољшава термоелектрична својства овог материјала. У области виших температура, веће вредности параметра ваљаности имају узорци добијени ЦАЦ поступком, а највећу вредност од 0,056 има узорак са 5 mol% Cu .

Резултати магнетних мерења су показали да су једнофазни системи добијени само код узорак добијених поступком са цитратном киселином, и то недопиран и допиран са 1 mol% Cu . Код ових узорак је израчуната молска фракција јона Co^{3+} и Co^{4+} из стехиометријског односа добијеног методом атомске емисионе спектроскопије са индуктивно спрегнутом плазмом. На основу тих резултата израчунат је ефективни магнетни момент чије су вредности веће у поређењу са експерименталним вредностима добијеним линеарним фитовањем криве зависности инверзне сусцептибилности од температуре. То значи да приликом разматрања ефективног магнетног момента треба узети у обзир и спински и орбитални допринос укупном магнетном моменту. Вредности ефективног магнетног момента добијене фитовањем за узорке добијене ЦАЦ поступком су ниже у поређењу са вредностима за узорке добијене МАССР поступком. Такође, фитовањем су добијене негативне вредности Вајсове константе које указују на антиферомагнетно понашање материјала.

Измерене вредности топлотног капацитета су значајно веће у поређењу са вредностима за чисте метале и то представља још један индикатор јаке корелације

електрона у овим системима. На температури од 2 К топлотни капацитет се смањује са повећањем концентрације Cu , што указује на смањење коефицијента електронске специфичне топлоте, који је пропорционалан густини стања и фактору повећања масе.

В. Упоредна анализа резултата тезе са подацима из литературе

Натријум-кобалтит је термоелектрични материјал који је још од открића 1973. године предмет научних истраживања због занимљивих структурних и транспортних својстава [**C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagemuller, 6 (1973) 532**]. Иако је широко проучаван, још увек постоје проблеми са којима се истраживачи сусрећу, а који се тичу његове синтезе, стехиометрије, термоелектричних и магнетних својстава.

Терасаки и сарадници су први пут објавили рад на тему термоелектричних својстава монокристала NaCo_2O_4 , а затим и керамике [**I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56 (1997) R12685**]. Иако је Зебеков коефицијент мањи од вредности добијене за Bi_2Te_3 , који је типичан термоелектрични материјал, и имајући у виду да је и електрична отпорност мања, фактор снаге је упоредив са вредношћу добијеном за Bi_2Te_3 .

Због испарљиве природе Na тешко је контролисати његов састав, па је развијена техника брзог загревања како би се прецизно контролисао састав Na избегавајући испаравање током температурног третмана. Показано је да узорци са већим садржајем Na имају нижу електричну отпорност и већи Зебеков коефицијент [**T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, H. Yamauchi, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1480**]. У овој дисертацији је показано да се увођењем механичке активације значајно убрзава одигравање реакције и скраћује време синтезе, а све у циљу добијања хомогеног прекурсорског праха као добре базе за добијање густе керамике без нежељених секундарних фаза. Са друге стране поступак са цитратном киселином омогућава добијање финих, хомогених прахова захваљујући бољој хомогенизацији конституената на атомском нивоу.

Иако је вредност параметра ваљаности поликристалног NaCo_2O_4 мања него код уобичајених полупроводника, ипак је највећа међу термоелектричним поликристалним оксидима р-типа. У циљу добијања бољих термоелектричних својстава NaCo_2O_4 , Na или Co се замењују другим елементима, чиме се мења однос $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ -јона у систему, а самим тим и његова електронска транспортна својства. Терасаки је са сарадницима испитивао утицај 3d и 4d елемената на термоелектрична својства и открио да се допирањем бакром Зебеков коефицијент повећава неколико пута на 100 К, док отпорност и топлотна проводљивост остају непромењене [**I. Terasaki, Proceedings of the 19th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2000), Cardiff, UK (2000) 20**]. Детаљну анализу утицаја допирања бакром на термоелектрична својства извршили су Парк и сарадници [**K. Park, K. U. Jang, H.-C. Kwon, J.-G. Kim, W.-S. Cho J. Alloy. Compd. 419 (2006) 213**]. Они су показали да парцијална замена кобалта бакром доводи до повећања електричне проводљивости, и то су приписали порасту броја шупљина у структури, као и повећању величине зрна услед допирања. Парк је са сарадницима пратио и утицај кодопирања јонима Cu^{2+} и Ni^{2+} на термоелектрична својства [**K. Park, K. Y.**

Ko, J.-G. Kim, W.-S. Cho, Mater. Sci. Eng. B-Adv. 129 (2006) 200]. Повећање електричне проводљивости услед повећања носилаца наелектрисања и смањење исте услед смањења густине и величине зрна укупно дају повећан и Зебеков коефицијент и фактор снаге у односу на недопиран узорак. Међутим, у оба случаја допирањем није добијен монофазни систем, већ су на рендгенограмима детектоване секундарне фазе. У овој дисертацији је показано да су ЦАЦ поступком добијени једнофазни NaCo_2O_4 и $\text{NaCo}_{1,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_4$ и да је вредност параметра ваљаности узорка $\text{NaCo}_{1,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_4$ од 0,022 на 300 К скоро двоструко већа од вредности за недопиран узорак.

За разлику од њих, Такахата и сарадници су показали да замена натријума калцијумом не утиче значајно на топлотну проводљивост [**К. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki, Phys. Rev. B 61 (2000) 12551].** Такође, они су предложили да се јако корелисани системи са слојевитом структуром могу понашати и као стакло због слабе топлотне проводљивости и као кристали због добре електричне проводљивости.

Група аутора из Кине је проучавала утицај допаната К, Са и Sr на термоелектрична својства NaCo_2O_4 синтетисаног помоћу сол-гел методе [**Y. Li, G. Xu, M. Jiang, J. Mater. Sci. Technol. 22 (2006) 528].** Њихови резултати су показали да К не повећава Зебеков коефицијент и да чак смањује фактор снаге, а најбоље резултате су добили после допирања стронцијумом, који је повећао фактор снаге за трећину вредности у односу на недопирани NaCo_2O_4 .

Претпоставља се да у стехиометријском NaCo_2O_4 постоји подједнака количина Co^{4+} и Co^{3+} -јона [**R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, S. Nakamura, Phys. Rev. B 59 (1999) 9454].** Они се могу налазити у једном од три спинска стања: ниско спинском, са електронским конфигурацијама t_{2g}^5 , односно t_{2g}^6 ; интермедијерном $t_{2g}^4 e_g^1$ ($t_{2g}^5 e_g^1$), или високо спинском стању $t_{2g}^3 e_g^2$ ($t_{2g}^4 e_g^2$). Које ће спинско стање бити заузето зависи од енергије спаривања електрона као и од цепања нивоа. Јони Co^{4+} су магнетни са спином $S = 1/2$, а јони Co^{3+} немагнетни са спином $S = 0$. Претпоставка је да се код NaCo_2O_4 јони Co^{4+} и Co^{3+} налазе у ниско спинском стању које има веома важну улогу у постизању високе вредности термоснаге [**W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Phys. Rev. B 62 (2000) 6869-6872, S. Hébert, S. Lambert, D. Pelloquin, A. Maignan, Phys. Rev. B 64 (2001) 172101].** Ниже вредности μ_{eff} код ЦАЦ узорака у поређењу са вредностима за МАССР узорке, добијене у овој дисертацији, указују на присуство ниско спинског Co^{3+} ($S = 0$) у ЦАЦ узорцима.

Испитивањем магнетних својстава $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ уочен је магнетни прелаз другог реда на 22 К и нагли пораст топлотног капацитета [**T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, H. Yamauchi, Phys. Rev. B 67 (2003) 064406].** Такође, примећено је да се на истој температури истовремено јавља слаба спонтана магнетизација као и нагли пад отпорности. Те промене су објашњене појавом новог електронског стања које је последица јаке корелације електрона.

Проучавајући топлотни капацитет, термоснагу и електричну отпорност NaCo_2O_4 допираног бакром примећен је фазни прелаз на 22 К, слично прелазу уређеног магнетика са slabим магнетним моментом [**I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi, Phys. Rev. B 65 (2002) 195106].** Друга група научника је прелаз на 21 К окарактерисала као прелаз из парамагнетног у антиферромагнетно стање [**I.**

Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 195106-1-7; P. Mandal, P. Choudhury, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 094423].

Г. Научни радови и саопштења из области дисертације

Из области дисертације Сање Пераћ су публикована два рада у научним часописима од међународног значаја и седам саопштења са међународних научних скупова:

Радови у врхунским међународним часописима (M21=8)

1. **S. Pršić**, S. M. Savić, Z. Branković, Z. Jagličić, S. Vrtnik, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, S. Vrtnik, A. Dapčević, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, Z. Jagličić, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, S. Vrtnik, S. Bernik, G. Branković, *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. Savić, Z. Branković, S. Bernik, G. Branković, *Enhancement of thermoelectric properties induced by Cu substitution in NaCo_2O_4* , 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 14-16 June 2017, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p98.

Д. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње Сање Пераћ представљају оригиналан и значајан научни допринос проучавању термоелектричних својстава $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0; 0,01; 0,03; 0,05$). У том циљу пређен је пут од синтезе материјала до примене истраживачких метода испитивања његових карактеристика. Ова проблематика је данас веома актуелна имајући у виду све већу потрошњу електричне енергије. Делови тезе су публиковани у виду два рада објављена у научним часописима од међународног значаја (оба из категорије М21) и седам саопштења са међународних научних скупова.

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију Сање Пераћ, мастера физикохемичара, под насловом „**Термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)**“ и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање *доктор физикохемичких наука*.

У Београду, 27.7.2017.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Славица Савић, виши научни сарадник
Институт Биосенс, Нови Сад

др Биљана Шљукић Паунковић, доцент
Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

др Радмила Херцигоња, ванредни професор
Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

др Горан Бранковић, научни саветник
Институт за мултидисциплинарна истраживања
Универзитета у Београду