

**НАСТАВНО–НАУЧНОМ ВЕЋУ
ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата
Тање Баруџије, дипломираног физичара

Одлуком Наставно–научног већа Факултета за физичку хемију са II редовне седнице одржане 09.11.2017. године именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Тање Баруџије, дипломираног физичара и студента докторских студија Факултета за физичку хемију, под насловом:

“Испитивање структурних и магнетних својстава различитих полиморфа манган-диоксида”.

Ова тема одобрена је одлуком Наставно–научног већа Факултета за физичку хемију на седници одржаној 12.10.2016. године, а сагласност на предлог докторске дисертације Тање Баруџије добијена је на седници Већа научних области природних наука Универзитета у Београду која је одржана 27.10.2016. године. Кандидат Тања Баруџија је урађену докторску дисертацију предала Факултету за физичку хемију 02.11.2017. године.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидата подносимо Наставно–научном већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

1. Општи подаци о докторској дисертацији

Докторска дисертација **Тање С. Баруџије** написана је на сто двадесет три (123) стране и у складу са *Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду*. Састоји се из седам главних делова: Увод (4 стране), Теоријски део (45 страна), Циљ рада (2 стране), Експериментални део (4 стране), Резултати и дискусија (54 стране), Закључак (3 стране) и Литература – 166 навода (11 страна). Кандидат је уз текст докторске дисертације приложио следеће: списак објављених научних радова из докторске дисертације (1 страна), Биографију (1 страна), као и додатне прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање (4 стране). Дисертација садржи укупно 51 слику (од тога су 8 слика из литературе, а 43

слике представљају властите резултате) и 13 табела (од тога су 3 табеле са подацима из литературе, а 10 табела са властитим резултатима).

У поглављу *Увод* укратко су описане тематика и актуелност проблематике која је била предмет истраживања ове докторске дисертације.

У поглављу *Теоријски део* дат је опис рутилне и холандитне кристалне структуре манган-диоксида. Представљена су досад истражена електронска и магнетна својства манган-диоксида. Описано је магнетно понашање система спинских стакала и система сличних спинским стаклима. Описана је хидротермална метода синтезе, са освртом на синтезе које се користе за добијање различитих полиморфа манган-диоксида. Описани су основни принципи експерименталних метода карактеризације коришћених у овој докторској дисертацији.

У поглављу *Циљ рада* приказани су основни циљеви истраживања у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу *Експериментални део* детаљно су описане методе синтезе које су коришћене за добијање испитиваних узорака и дат је приказ експерименталних уређаја и метода који су коришћени при карактеризацији узорака.

У поглављу *Резултати и дискусија*, приказани су и дискутовани добијени резултати. Ово поглавље се састоји из две целине. У првој целини су представљени резултати добијени за хидротермално синтетисани β -MnO₂ узорак. Приказана су његова морфолошка и структурна својства, анализа раманских и инфрацрвених спектра, анализа резултата магнетних мерења и мерења електронске парамагнетне резонанције.

У другој целини представљени су резултати добијени за два хидротермално синтетисана материјала α -K_xMnO₂ различите концентрације калијума. Приказана су њихова морфолошка и структурна својства, анализа раманских и инфрацрвених спектра, анализа резултата магнетних мерења и мерења електронске парамагнетне резонанције. Приказани су и резултати испитивања неравнотежне спинске динамике код α -K_xMnO₂ система помоћу меморијских експеримената и експеримената са феноменом подмлађивања система.

У *Закључку* су сумирани сви резултати и закључци истраживања које је обухваћено овом докторском дисертацијом.

2. Приказ постигнутих резултата

У оквиру овог рада, испитивана су два полиморфа манган-диоксида, β -MnO₂ рутилне структуре и α -K_xMnO₂ холандитне структуре. Коришћени су различитим поступци хидротермалне синтезе за добијање материјала. Хидротермалном редокс реакцијом

манган(II) сулфата са амонијум персулфатом синтетисан је β -MnO₂. Директном хидротермалном декомпозицијом калијум перманганата у киселој средини синтетисан је α -K_{0,15}MnO₂, а хидротермалном реакцијом калијум перманганата са манган(II) сулфатом добијен је α -K_{0,18}MnO₂. Скенирајућом електронском микроскопијом утврђено је да сви испитивани материјали расту у облику наноштапића. Анизотропан раст кристалита потврђен је микроструктурном анализом на основу мерења рендгенске дифракције. Применом рендгенске дифракције потврђено је да β -MnO₂ кристалише у јединственој фази рутилног типа тетрагоналне структуре (просторна група $P4_2/mnm$) и потврђено је да материјали α -K_xMnO₂ кристалишу само у фази холандитне тетрагоналне структуре (просторна група $I4/m$). Урађена је детаљна анализа кристалне структуре испитиваних материјала применом Ритвелдове методе профилног утачњавања. Тачне концентрације калијумових катјона у α -K_xMnO₂ материјалима утврђене су на основу резултата мерења методом енергетски дисперзивне спектрометрије и Ритвелдовом методом профилног утачњавања.

Структурне карактеристике испитиваних материјала истраживане су и на основу мерења вибрационе спектрометрије. Код β -MnO₂ рамански спектар се састоји од четири траке које потичу од основних модова рутилне структуре и две додатне траке које потичу од присуства структурне неуређености и нестехиометрије материјала на површини наноштапића. Инфрацрвени спектар β -MnO₂ поред четири траке које потичу од основних модова садржи и још једну додатну траку која се јавља због осетљивости инфрацрвеног спектра на облик и величину честица узорка. Рамански спектри α -K_xMnO₂ узорака садрже осам трака које су приписане основним модовима холандитне структуре и по први пут је извршена асигнација ових трака. Инфрацрвени спектри α -K_xMnO₂ узорака садрже седам трака које потичу од Mn–O вибрационих модова холандитне структуре и једне траке у далекој инфрацрвеној области која потиче од вибрација катјона калијума.

Магнетна мерења у високотемпературској области показала су да је магнетна суцептибилност свих испитиваних материјала у складу са Кири-Вајсовим законом, што је омогућило одређивање ефективног магнетног момента и Кири-Вајсове температуре. Код свих материјала вредности ефективног магнетног момента су веће од очекиваних вредности на основу њихове стехиометрије, а велике негативне вредности Кири-Вајсове температуре указују на предоминантне антиферромагнетне суперизменске интеракције. Нискотемпературска магнетна мерења потврдила су антиферромагнетни прелаз на 93 К код β -MnO₂. Оба α -K_xMnO₂ узорка имају велике вредности степена магнетне фрустрације, што указује на присуство јаке фрустрације услед конкуренције или мешовитости изменских интеракција, због чега ови материјали показују сложеније

нискотемпературско понашање него β -MnO₂. Код оба α -K_xMnO₂ узорка приликом снижавања температуре прво се јавља прелаз из парамагнетне фазе у фазу укошеног антиферромагнетика на температури T_N око 50 К, а затим са даљим снижавањем температуре системи поново улазе (енг. *reenter*) у разуређено магнетно стање које изгледа као стање спинског стакла на температури T_f око 20 К. Овакво тзв. *reentrant* понашање спинског стакла потврђују и мерења динамичке сусцептибилности и мерења изотермалне магнетизације у функцији спољашњег магнетног поља. Постојање колективног стања суперспинског стакла на ниским температурама код оба α -K_xMnO₂ узорка поуздано је потврђено кроз мерења ZFC и FC меморијских ефеката. На примеру узорка α -K_{0,15}MnO₂ показано је да је могуће извршити меморијски упис дигиталне информације у овом материјалу једноставним термалним поступком на температурама испод 20 К. Такође је показано и да је могуће брисање претходног меморијског уписа, јер систем испољава ефекат подмлађивања приликом загревања материјала у температурском опсегу који остаје испод температуре T_f .

Мерења електронске парамагнетне резонанције (ЕПР) код β -MnO₂ и α -K_{0,15}MnO₂ показала су присуство два типа Mn⁴⁺ јона који се налазе у различитом локалном катјонском окружењу. Деконволуцијом ЕПР спектра β -MnO₂, измерених на различитим температурама, показано је да се ови ЕПР спектри састоје од два сигнала. Један сигнал потиче од Mn⁴⁺ јона који су окружени углавном само Mn⁴⁺ јонима, при чему су у таквим регионима предоминантне Mn⁴⁺-O-Mn⁴⁺ антиферромагнетне суперизменске интеракције. Други сигнал потиче од Mn⁴⁺ јона око којих је мешовито Mn⁴⁺/Mn³⁺ окружење, а које се јавља највероватније у нестехиометријском слоју MnO_{2- δ} на површини наноштапића. Деконволуцијом ЕПР спектра α -K_{0,15}MnO₂, измерених на различитим температурама, показано је да се и ови ЕПР спектри састоје од два сигнала. Један сигнал потиче од Mn⁴⁺ јона чији су први катјонски суседи углавном само Mn⁴⁺ јони, а други сигнал потиче од локалног катјонског мешовитог Mn⁴⁺/Mn³⁺ окружења које се јавља у непосредној близини K⁺ јона.

3. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Манган-диоксиди имају релативно дугу примену у батеријама, али су и даље актуелни материјали који привлаче пажњу и чија је примена могућа у различитим областима, као што су катализа, литијумске батерије, батерије на бази магнезијума, електрохемијски суперкондензатори, јонска сита и молекулска сита.

Синтеза једнодимензионалних наноструктурних материјала манган-диоксида, попут наноштапића, наножица, нанотрака и нанотуба, привлачи велику пажњу последњих

деценија и хидротермалан метод се показао као један од врло погодних метода синтезе за добијање управо оваквих наноструктура. β -MnO₂ рутилне структуре се може синтетисати хидротермално оксидоредукционом реакцијом између манган(II) сулфата и амонијум персулфата. Овом реакцијом се поред β -MnO₂ nanoштапића [1] могу добити и неки други полиморфи манган-диоксида, попут α -MnO₂ у облику наножица, али и наноструктурни полиморфни облици манган-диоксида: епсилон, гама и рамзделит. У овој дисертацији се оваква хидротермална реакција на 135 °C током 12 h показала као успешна у добијању монофазног β -MnO₂ који расте у облику nanoштапића агломерисаних у мање снопове. α -K_xMnO₂ се може добити хидротермално директном декомпозицијом калијум перманганата у киселој средини у облику nanoштапића када се користи концентрована сумпорна киселина [2] или у облику нанотуба када се користи концентрована хлороводонична киселина. У овој дисертацији коришћена је концентрована хлороводонична киселина, а хидротермална реакција се одвијала на 150 °C током 8 h, и добијен је монофазни α -K_{0,15}MnO₂ који расте у облику nanoштапића агломерисаних у микроструктуре налик морским јежевима. Један другачији начин хидротермалне синтезе α -K_xMnO₂ је реакција калијум перманганата са манган(II) сулфатом [3] којом се зависно од услова синтезе могу добити узорци у облику nanoштапића или наножица. У овој дисертацији оваквом реакцијом на 180 °C током 16 h успешно је добијен монофазни α -K_{0,18}MnO₂ који расте у облику nanoштапића који исто агломеришу у микроструктуре налик морским јежевима.

У овој дисертацији урађена је структурна и микроструктурна анализа β -MnO₂ на основу методе Ритвелдовог утачњавања и добијено је добро слагање утачњених параметара јединичне ћелије и атомских фракционих координата са резултатима које су објавили Болцан и сарадници [4]. На основу анализе дифрактограма испитиваног β -MnO₂ утврђено је да кристалисти имају изражен анизотропни раст дуж правца [001], а потврђено је и постојање преферентне оријентације кристалита у узорку. Урађене су структурне и микроструктурне анализе α -K_{0,15}MnO₂ и α -K_{0,18}MnO₂, такође на основу методе Ритвелдовог утачњавања и добијено је добро слагање утачњених параметара јединичне ћелије и атомских фракционих координата са резултатима које су објавили Викат и сарадници [5]. Код оба материјала присутан је анизотропни раст кристалита дуж правца [001].

Вибрациони спектри (рамански и инфрацрвени) β -MnO₂ слични су онима из литературе [1]. Такође, вибрациони спектри (рамански и инфрацрвени) α -K_{0,15}MnO₂ и α -K_{0,18}MnO₂ слични су онима из литературе [6]. Код раманских спектра ових материјала

извршена је асигнација регистрованих трака на основу детаљних испитивања раманских спектра монокристала придерита.

Врло комплексна електрична и магнетна својства манган-диоксида су интересантна и привлаче пажњу, јер још увек нису довољно истражена и схваћена. β - MnO_2 има нетривијално магнетно уређење завртањског типа испод Нелове температуре око 92 К [7]. У овој дисертацији код β - MnO_2 потврђен је антиферомагнетни прелаз на температури око 93 К. Последње деценије проучавана су магнетна својства β - MnO_2 у облику штапићастих микрокрстала, микроструктура налик маслацима и наноштапића и микроструктура налик цветовима код којих је исто запажена нешто виша Нелова температура него код масивних (енг. *bulk*) материјала. Код различитих α - A_xMnO_2 материјала јављају се различите врсте магнетног уређења попут антиферомагнетног, слабог феромагнетног, тј. укошеног антиферомагнетног, а у неким случајевима се јавља и стање спинског стакла. Експериментално је показано да се код α - K_xMnO_2 материјала са мањим уделом калијума као тунелних катјона јавља стање слично спинском стаклу, а при већем уделу калијумових катјона стање слично спинском стаклу ишчезава, а уместо њега се јавља антиферомагнетно уређење [8]. У овој дисертацији показано је да се код α - $\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2$ и α - $\text{K}_{0,18}\text{MnO}_2$ приликом снижавања температуре прво јавља прелаз из парамагнетне фазе у фазу укошеног антиферомагнетика на температури T_N око 50 К, а затим са даљим снижавањем температуре системи улазе у стање спинског стакла на температури T_f око 20 К. У овој дисертацији је детаљно испитивано стање спинског стакла код α - $\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2$ и α - $\text{K}_{0,18}\text{MnO}_2$. Анализирана су мерења температурске зависности ZFC суцептибилности у различитим магнетним пољима, магнетних хистерезиса на различитим температурама, динамичке суцептибилности, ZFC и FC меморијског ефекта и ефекта подмлађивања система.

Електронска парамегнетна резонанција је ретко примењивана при испитивању манган-диоксида, јер су ови материјали магнетно концентровани системи и често поседују мешовиту валенцу мангана што додатно доводи до појаве сложеног ЕПР спектра. У овој дисертацији анализирани су ЕПР спектри β - MnO_2 и α - $\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2$, измерени на неколико различитих температура, у циљу добијања више информација о локалном катјонском окружењу око Mn^{4+} јона. На основу ових мерења потврђено је да се код оба испитивана материјала јављају два типа Mn^{4+} јона. Један тип су Mn^{4+} јони у чијем су локалном катјонском окружењу углавном само Mn^{4+} јони, а други тип су Mn^{4+} јони око којих је мешовито $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ окружење. Сличан резултат је детектован код α - $\text{K}_{0,02}\text{Fe}_{0,18}\text{Mn}_{1,16}\text{O}_2$ материјала са морфологијом нанотуба [9], али и код неких других

материјала код којих се исто јавља мешовита валенца мангана као што је спинелни $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [10].

- [1] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, *Nanotechnology*. 20 (2009) 055610.
- [2] H. Wang, Z. Lu, D. Qian, Y. Li, W. Zhang, *Nanotechnology*. 18 (2007) 115616.
- [3] V.B.R. Boppana, F. Jiao, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8973–8975.
- [4] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, *Aust. J. Chem.* 46 (1993) 939–944.
- [5] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. Tran Qui, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 42 (1986) 162–167.
- [6] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13134–13140.
- [7] M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, J.-U. Hoffmann, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 172401.
- [8] J. Luo, H.T. Zhu, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8782–8786.
- [9] P. Umek, A. Gloter, M. Pregelj, R. Dominko, M. Jagodič, Z. Jagličić, A. Zimina, M. Brzhezinskaya, A. Potočnik, C. Filipič, A. Levstik, D. Arčon, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14798–14803.
- [10] R. Stoyanova, M. Gorova, E. Zhecheva, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 609–614.

4. Објављени радови који чине део докторске дисертације

Делови докторске дисертације кандидата публиковани су у виду два рада у међународним научним часописима категорије M21a.

1. Tanja Barudžija, Vladan Kusigerski, Nikola Cvjetičanin, Saša Šorgić, Marija Perović, Miodrag Mitrić, Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ nanorods, *Journal of Alloys and Compounds* 665 (2016) 261-270, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.024>
2. Tanja Barudžija, Nikola Cvjetičanin, Danica Bajuk-Bogdanović, Miloš Mojović, Miodrag Mitrić, Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ nanorods, *Journal of Alloys and Compounds* 728 (2017) 259-270, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.015>

5. Закључак комисије

На основу изложеног, сматрамо да резултати кандидата Тање Баруције представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала. Сходно томе, предлажемо Наставно–научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, да докторску дисертацију кандидата Тање Баруције под насловом: **“Испитивање структурних и магнетних својстава различитих полиморфа манган-диоксида”**, прихвати и одобри њену одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктора физичкохемијских наука.

Чланови Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

Проф. др Никола Цвјетићанин, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Миодраг Митрић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке “Винча”, Универзитет у Београду

Проф. др Љиљана Дамјановић-Василић, редовни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Марија Перовић, научни сарадник
Институт за нуклеарне науке “Винча”, Универзитет у Београду

Проф. др Милош Мојовић, ванредни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

У Београду, 28.12.2017. год.