

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Факултет за физичку хемију
Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ђорђа Трпкова, дипломираног физикохемичара - мастера

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, донетој на седници одржаној 14. јуна 2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата дипломираног физикохемичара - мастера Ђорђа Трпкова, под насловом: **Хидротермална синтеза наночестичног хематита (α -Fe₂O₃), структурна, морфолошка и магнетна својства.**

Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију на X редовној седници одржаној 10. јула 2017. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој VIII седници од 21. септембра 2017. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе дисертације подносимо Већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација мастера физикохемичара Ђорђа Трпкова је написана на 106 страна, а у складу са *Упутством за обликовање докторске дисертације* Универзитета у Београду. Састоји се из следећих целина: *Увод* (33 стране), *Циљ рада* (1 страна), *Експерименталне методе* (15 страна), *Резултати и дискусија* (38 страна), *Закључак* (2 стране), *Литература* - 132 навода (12 страна), *Биографија аутора* (1 страна) и *Прилози* (4 стране). Дисертација садржи 59 слика (од чега 34 слике прикази резултата дисертације), 6 табела и Резиме на српском и енглеском језику (по 2 стране).

У поглављу *Увод*, који се састоји из пет целина, су прво представљене опште особине наночестичних материјала, са акцентом на промену магнетних особина при преласку материјала са нивоа балк узорка на ниво наночестице. Истакнуте су особине хематита и

мотиви његовог проучавања у овој докторској дисертацији. У другом делу наведен је утицај начина синтезе хематита на његову морфологију и магнетне особине, који је поткрепљен прегледом литературе. Трећи део *Увода* даје кратак преглед хидротермалне методе синтезе, уз посебан осврт на синтезу наночестичног хематита, са литературним подацима. Четврти део *Увода* даје теоријске основе механизма нуклеације и раста наночестица у раствору, са примерима из литературе за хематит, док је у петом делу дат кратак преглед основа магнетизма наночестица.

Поглавље *Циљ рада* садржи, у кратким цртама, намеру ове дисертације, која се састоји у томе да се модификацијом параметара синтезе (времена и температуре реакције, концентрације прекурсора и сурфактанта, врсте сурфактанта) оствари контрола облика и величине наночестица хематита. Контролом облика и величине се остварује и контрола магнетних особина хематита.

Поглавље *Експериментални део* се састоји из два дела. У првом делу су детаљно наведени услови хидротермалне синтезе свих седам узорака, а у другом делу су дате методе, које су коришћене за карактеризацију узорака. Карактеризација узорака хематита рађена је помоћу рендгеноструктурне анализе на праху (XRDP), раманске и FTIR спектроскопије, скенирајуће и трансмисионе електронске микроскопије (SEM и TEM). На основу математичке TEM слика одређена је дистрибуција облика честица, описана дескрипторима облика: циркуларношћу, елонгацијом и конвексношћу. Магнетне особине синтетисаних узорака хематита су испитиване магнетометријом са вибрирајућим узорком (VSM) на собној температури.

Поглавље *Резултати и дискусија* је подељено на седам целина. Свака целина представља резултате одређене методе карактеризације свих узорака: XRDP, вибрационе спектроскопије, SEM, TEM, математичке анализе TEM слика и VSM, уз компаративни приказ резултата из литературе. Последња целина овог поглавља даље сумарни приказ морфолошких и магнетних особина синтетисаних узорака, уз додатне наводе из литературе, као и детаљнију дискусију добијених резултата.

Поглавље *Закључак* сумира резултате и закључке истраживања обухваћених тезом. У поглављу *Литература* су наведене цитиране референце по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

Како магнетна својства хематита зависе од величине, облика честице, међучестичних интеракција у овој докторској дисертацији коришћена је хидротермална синтеза за добијање хематита ради могућности контролисања морфологије честица варирањем услова током саме синтезе као што су време, температура, концентрација прекурсора и врсте сурфактанта. На тај начин је синтетисано седам узорака и сваки од њих је XRD методом идентификован као чиста α -Fe₂O₃ нанокристална фаза.

Чистоћа свих узорака хематита је потврђена методама вибрационе спектроскопије (FTIR и Раманска спектроскопија). Узорци су означени скраћеницама на основу њихове морфологије која је утврђена SEM и TEM методама: наночестице неправилног облика (НЧ), елипсоидне суперструктуре (ЕС), суперструктуре облика печурке (ПС), неправилне кубне суперструктуре (НКС), обле кубне суперструктуре (ОКС), сферне суперструктуре (СС) и наноплочице (НП).

Узорци синтетисани при идентичној температури и времену реакције (НЧ и ЕС; ПС и СС; НКС и ОКС) имају веома блиске величине кристалита које су процењене Шереровом формулом примењеном на рендгенску рефлексију са (104) равни.

Хидротермална синтеза из воденог раствора, који је садржао само фери со, дала је наночестице хематита неправилног облика (НЧ узорак), дијаметра $D_{SEM} \sim 50$ nm. Морфолошка анализа узорака ЕС, ПС, СС, НКС и ОКС показује присуство микрочестичних суперструктура у свим наведеним узорцима. У питању је такав вид самоорганизације, у коме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестице величине од 20-80 nm граде суперструктуру - микрочестицу. Присуство сурфактанта-глицина током синтезе узорака ОКС и СС је довело до двоструког смањења величине микрочестице ($\sim 3\mu\text{m}$), као и добијања заобљенијих честица у односу на узорке синтетисане под истим условима, али без присуства глицина (ПС и НКС узорак). У случају истовременог коришћења глицина и урее током синтезе (узорак НП) добијене су наноплочице хематита просечне величине 60 nm.

Како у литератури нема довољно података о вези морфологије $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ честица и њихових магнетних особина, извршена је детаљна магнетна карактеризација синтетисаних узорака VSM методом. Све узорке карактерише слаб феромагнетизам, односно хистерезис, са широким опсегом коерцитивности, од $H_c = 73$ Oe за честице хематита неправилног облика (НЧ узорак) до $H_c = 3724$ Oe, за сферне суперструктуре (СС узорак). Измерена коерцитивност СС узорка ($H_c = 3724$ Oe), синтетисаног у присуству глицина, је око три пута већа од коерцитивности ПС узорка ($H_c = 1305$ Oe), синтетисаног из воденог раствора, који је садржао само фери со, при истом времену реакције и температури. Високе вредности коерцитивности СС узорка се могу приписати хијерархијској суперструктури, оријентисаним субчестицама хематита и изменским/диполним интеракцијама. Ефекат глицина на магнетне особине хематита је видљив и у случају ОКС узорка, чија је коерцитивност ($H_c = 2947$ Oe) већа од коерцитивности НКС узорка ($H_c = 1877$ Oe), синтетисаног без додатка глицина. За елипсоидне суперструктуре (ЕС) измерена је релативно велика коерцитивност ($H_c = 2688$ Oe), за разлику од наноплочица (НП) хематита ($H_c = 689$ Oe). Претпоставља се да је анизотропија облика даје главни допринос укупној анизотропији код ЕС и НП узорка, односно коерцитивности. Код ЕС узорка, поменуте магнетне интеракције које потичу од суперструктуре такође утичу на коерцитивност.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са резултатима из литературе

Хидротермална метода је чест, економичан и еколошки повољан начин синтезе хематита. Међутим, глицин као сурфактант је ретко коришћен у хидротермалној синтези

хематита. Може се навести само неколико примера из литературе, који најчешће нису допуњени магнетном карактеризацијом синтетисаног хематита. Истовремена примена глицина и урее у хидротермалној синтези хематита је по први пут коришћена у овој тези.

Кубне микрочестице - суперструктуре ОКС и НКС узорака хематита, дијаметра око 3 μm и 5 μm , су веће од кубних микрочестица (0.3-1.3 μm) које су хидротермално синтетисали Yin и сарадници [C.-Y. Yin, M. Minakshi, D. E. Ralph, Z.-T. Jiang, Z. Xie, H. Guo, J. Alloy. Compnd. 509 (2011) 9821-9825], користећи глицин као сурфактант и ферихлорид, као прекурсор. Сферне суперструктуре хематита (СС узорак) дијаметра $D_{\text{SEM}} \sim 2,8 \mu\text{m}$ и висока коерцитивности на собној температури су добијене и у случају када је кофеин коришћен као сурфактант а пропанол као растварач с тим што је такав начин синтезе мање економски повољан од начина синтезе који је коришћен у овој тези [N.K. Chaudhari, H.C. Kim, C.S. Kim, J. Park, J.-S. Yu, CrystEngComm, 14 (2012) 2024-2031].

Група Gan-a [Z. Gan, A. Zhao, Q. Gao, M. Zhang, D. Wang, H. Guo, W. Tao, D. Li, E. Liu, R. Mao, RSC Adv. 2 (2012) 8681-8688] је хидротермално синтетисала униформне сферне суперструктуре хематита, односно микрочестице величине око 2 μm , састављене од наночестица величине око 30 nm, са коерцитивношћу $H_c \sim 25 \text{ Oe}$. Сферне суперструктуре у овој тези имају веома сличну структуру наведеној у раду групе Gan-a, али са двоструко мањим дијаметром наночестица, док су микрочестице незнатно веће ($D_{\text{SEM}} \sim 2,8 \mu\text{m}$). За разлику од сферних микрочестица у овој дисертацији, примена глицина у хидротермалној синтези хематита, према наводима групе Wang-a [X. Wang, J. Wang, Z. Cui, S. Wang, M. Cao, RSC Adv. 4 (2014) 34387-34394] и Chen-a [H. Chen, Y. Zhao, M. Yang, J. Hea, P. K. Chu, J. Zhang, S. Wu, Anal. Chim. Acta 659 (2010) 266-273] резултовала је сферним наночестицама димензија $\sim 10 - 100 \text{ nm}$.

Микрочестице ОКС и СС узорка су приближно двоструко мањег дијаметра у односу на микрочестице НКС и ПС узорка. Увођење сурфактанта - глицина у хидротермални систем у случају синтезе ОКС и СС узорка, је једини различит параметар реакције у односу на НКС и ПС узорак. Тако су потврђене сличне тенденције у литератури о утицају сурфактанта на механизам раста нанокристала, односно величину честица [C.S. Biju, D. H. Raja, D. P. Padiyan, Chem. Phys. Lett. 610 (2014) 103-107 ; H. Cao, G. Wang, J. H. Warner, A.A.R. Watt, Appl. Phys. Lett. 92 (2008), 013110].

Коерцитивност елипсоидних микрочестица ЕС узорка $H_c = 2688 \text{ Oe}$ се може довести у корелацију са радом групе An-a [Z. An, J. Zhang, S. Pan, F. Yu, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8092-8096], у коме је саопштена коерцитивност $H_c = 3248 \text{ Oe}$, такође за елипсоидне микрочестице хематита добијене хидротермалном синтезом. У овој дисертацији се већина узорака може назвати микрочестичним суперструктурама (ПС, ЕС, НКС, ОКС и СС), где честице свих узорака, осим ПС, имају знатно већу коерцитивност у односу на балк форму хематита [A.H. Hill, F. Jiao, P.G. Bruce, A. Harrison, W. Kockelmann, C. Ritter, Chem. Mater. 20 (2008) 4891-4899.] Наноплочице хематита, синтетисане у експерименталном делу ове тезе, дијаметра $d \sim 60 \text{ nm}$ идебљине $t \sim 10 \text{ nm}$, су показале $H_c = 689 \text{ Oe}$. Група Sun-a [Q.-J. Sun, X.-G. Lu, G.-Y. Liang, Mater. Lett. 64 (2010) 2006-2008], је хидротермалном синтезом без темплата добила наноплочице хематита

нешто већих димензија, дијаметра $d \sim 100\text{--}140$ nm и дебљине $t \sim 40\text{--}70$ nm, док је измерена коерцитивност $H_c = 485$ Oe нижа у односу на сличне узорке у оквиру ове тезе.

На основу прегледа литературе се може закључити је ова теза дала значајан доприносу контроли морфологије честица хематита варијацијом хидротермалног приступа као што је увођењем сурфактанта, глицина и урее, у реакциони систем. Добијене микрочестичне суперструктуре, наночестичне архитектуре, представљају нову врсту морфологије, односно самоорганизације, са тек неколико сличних случајева из литературе, објављених у последњих неколико година. Треба истаћи да сферне суперструктуре имају високу коерцитивност, неочекивану са аспекта анизотропије облика.

Г. Научни радови и саопштења из области дисертације

Радови објављени у врхунским међународним часописима (M21a):

1. **D. Trpkov**, M. Panjan, L. Kopanja, M. Tadić, *Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures*, Applied Surface Science, 457 (2018) 427-438.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.224>

2. M. Tadic, **D. Trpkov**, L. Kopanja, S. Vojnovic, M. Panjan, *Hydrothermal synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties*, Journal of Alloys and Compounds, 792 (2019) 599-609.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.414>

Д. Закључак комисије

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата дипломираног физикохемичара – мастера **Ђорђа Трпкова** приказани у оквиру ове дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Из дисертације кандидат има објављена два рада у врхунским међународним часописима (2 рада категорије M21a). Коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторска дисертација Ђорђа Трпкова и увидом у Извештај провере потврђена је оригиналност резултата кандидата.

У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију дипломираног физикохемичара - мастера Ђорђа Трпкова под насловом: **Хидротермална синтеза наночестичног хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), структурна, морфолошка и магнетна својства** и предлаже Наставно-научном већу Факултета за

физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену комисије и одобри јавну одбрану дисертације, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктор физичкохемијских наука.

У Београду, 02.08.2019. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Ивана Стојковић Симатовић,
ванредни професор, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Марин Тадић,
научни саветник, Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду

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