

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Sanja Z. Perać

**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. Perać

**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 fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: 29.09.2017.

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 čvrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom i postupkom sa citratnom kiselinom. Na osnovu rezultata diferencijalne skanirajuće 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 skanirajućom elektronskom mikroskopijom, i uočeno je da veličina zrna raste sa povećanjem količine dopanta. Osim toga, uzorci dobijeni metodom reakcije u čvrstom stanju potpomognutom mehaničkom aktivacijom imaju veća 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 očuvana.

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 (2–300 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 (320–830 K) kod svih uzoraka dobijenih reakcijom u čvrstom 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 čini 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 veću 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 2–300 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 čvrstom 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, ukazujući 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 povećanjem koncentracije dopanta, ukazujući na smanjenje koeficijenta elektronske specifične toplote, a samim tim i smanjenje gustine stanja i/ili faktora povećanja mase.

Ključne reči: termoelektrični materijali, mehanička aktivacija, hemijska sinteza, NaCo_2O_4

Naučna oblast: Nauka o materijalima

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 2–300 K and between 320–830 K. In the low temperature region (2–300 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 (320–830 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 2–300 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 2–300 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: Material Science

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijske osnove termoelektričnih materijala	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 keramike NaCo_2O_4	47

5 Rezultati i diskusija	50
5.1 Karakterizacija prahova NaCo_2O_4	50
5.1.1 Termogravimetrijska/diferencijalna termijska analiza	50
5.1.2 Rendgenska difrakcija X-zracima	52
5.1.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije	54
5.2 Karakterizacija keramike NaCo_2O_4	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

Poslednjih 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 načina 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 štetni 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 samonapajajući senzori. U novije vreme primena termoelektričnih materijala uključuje biotermalne baterije za pejsmejkere i optoelektroniku.

Dobar termoelektrični materijal karakterišu: 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 člana), 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 termičkoj i 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 što ga čini atraktivnim termoelektričnim materijalom. Zbog zanimljivih strukturnih i transportnih svojstava istraživanja vezana za sintezu, svojstva i primenu natrijum-kobaltita su veoma aktuelna. Sistem sa molskom koncentracijom natrijuma od 1,0 do 1,4 mol (γ -faza) ima najbolja termoelektrična svojstva i upravo sistem tog sastava je najčešće proučavan.

Kakva fizička i hemijska svojstva će neki materijal imati prvenstveno zavisi od njegovih strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika, a na njih utiču kako način 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 čvrstom stanju, kao i metode iz rastvora, u koju spadaju različite modifikacije sol-gel metode. Metod reakcije u čvrstom stanju podrazumeva reakciju između polaznih prahova oksida i/ili karbonata u toku određenog temperaturnog tretmana.

Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom ima za cilj dobijanje materijala na temperaturama nižim od onih koje predlaže konvencionalni metod reakcije u čvrstom 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 čvrstom 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 čvrstom 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 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, termoelektrična i magnetna svojstva dobijene keramike.

2 Teorijske osnove termoelektričnih materijala

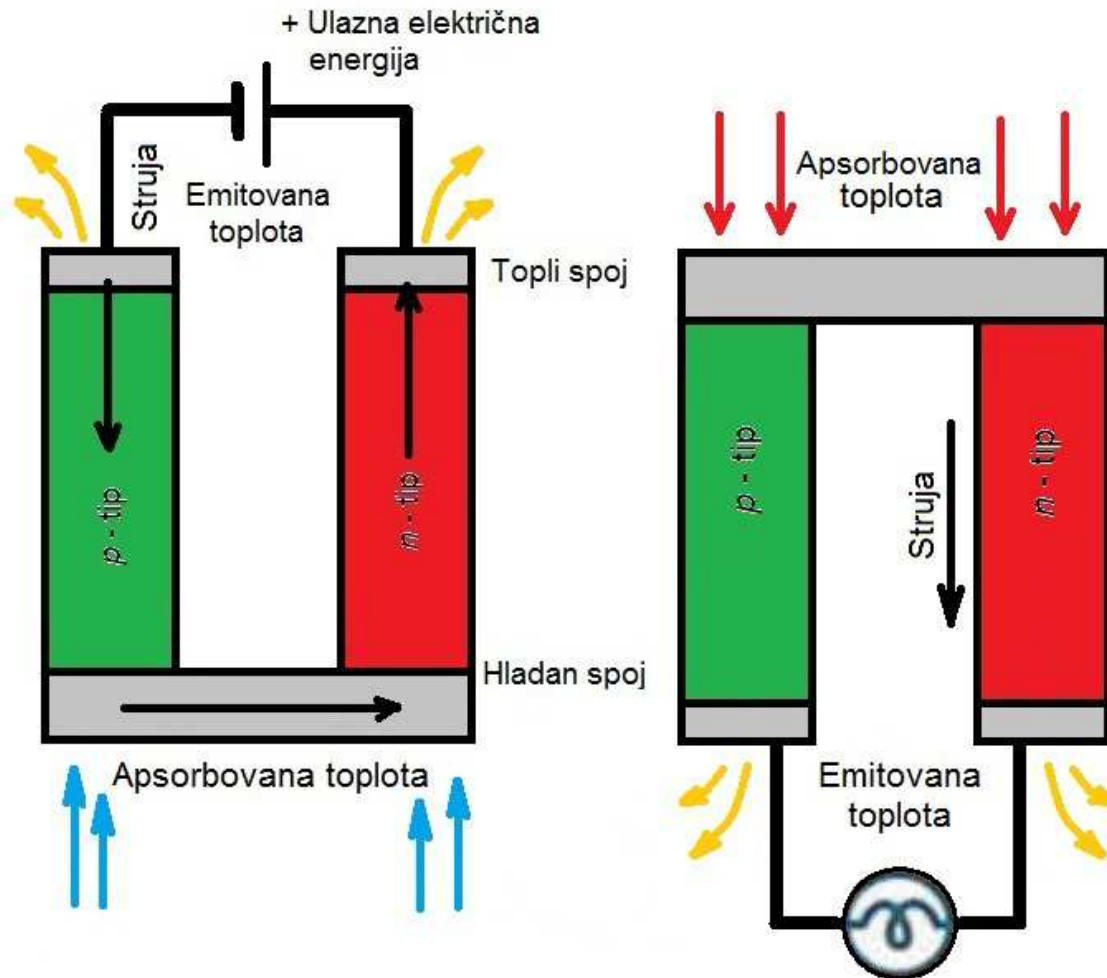
2.1 Otkriće termoelektričnog efekta

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 održavaju 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) [1–3]. SI jedinica za Zebekov koeficijent je V/K, ali se češće koristi $\mu\text{V/K}$. Ova veličina ima nisku vrednost za metale (samo nekoliko $\mu\text{V/K}$) a mnogo veću 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 pojačanih 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 elektrostatičkog 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. Šematski 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 termodinamičke strane, hemijski potencijal se izražava 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 unutrašnja energija i zapremina, redom. Prethodna jednačina pokazuje da se termosnaga može definisati kao entropija po nosiocu naelektrisanja u čvrstom telu. S toga, formula za termosnagu glasi:

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

Međutim, u jako korelisanim sistemima, kao što su oksidi prelaznih metala, prilikom određivanja termosnage moraju se uzeti u obzir spinski i orbitalni stepeni slobode nosilaca naelektrisanja. Odnosno, kada $T \rightarrow \infty$, entropija se definiše kao $S = k_B \ln g$, gde je g elektronska degeneracija, i gornja jednačina 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 raspoloživih mesta ($\rho = n/N_v$; n je broj nosilaca naelektrisanja, N_v broj raspoloživih mesta). Ovo je uopštena Haiksova (Heikes) formula [5]. U sistemima u kojima je jedan jon prisutan sa mešovitom 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 računa 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 $(1 - \rho/\rho)$ i odnos degeneracija elektrona (g_I/g_{II}) imaju važnu ulogu u veličini i znaku termosnage. Može primeniti na većinu TE oksida, uključujući Na_xCoO_2 i njegove derivate ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$), perovskite i duple perovskite, „misfit“ 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 Žan Šarl 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 jačina

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 jačina električne struje a β Tomsonov koeficijent.

Veza između tri pomenuta termoelektrična efekta data je Kelvinovom formulom [11]:

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

Parametar valjanosti

Altenkirč (Altenkirch) je 1911. godine zaključio da dobar termoelektrični materijal treba da ima veliku vrednost Zebekovog koeficijenta, nisku toplotnu provodljivost kako bi se toplota zadržala na spoju dva materijala i nisku električnu otpornost da bi se smanjilo Džulovo zagrevanje. Veličina 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 električna 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 termoelektrični materijal je faktor snage i on se definiše kao odnos kvadrata Zebekovog koeficijenta i električne otpornosti:

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

U idealnom slučaju, termoelektrični 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 termoelektričnog uređaja određuju Karnoova efikasnost i parametar valjanosti termoelektričnog 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}) (jednačina 2.17) je gornja granica za efikasnost toplotne mašine (η), koja predstavlja odnos između količine rada koji ona napravi i količine toplote koju iskoristi [14]:

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

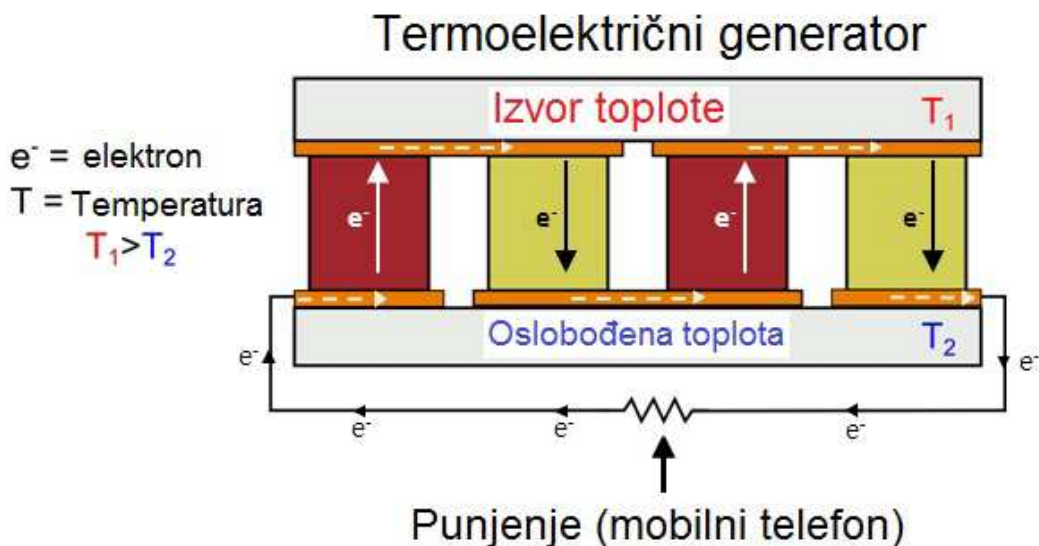
Pod pretpostavkom da je zanemarljivo mali kontakti otpor i optimizirani početni uslovi merenja, maksimalna efikasnost toplotne mašine, se izražava na sledeći način:

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

gde je Karnoova efikasnost data kao odnos temperaturene 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 termoelektričnih generatora se sastoji u sledećem (slika 2.2): temperaturni gradijent, ΔT , duž dva TE materijala (jedan poluprovodnik p-tipa i jedan n-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 umanjuju efikasnost ovakvog 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].

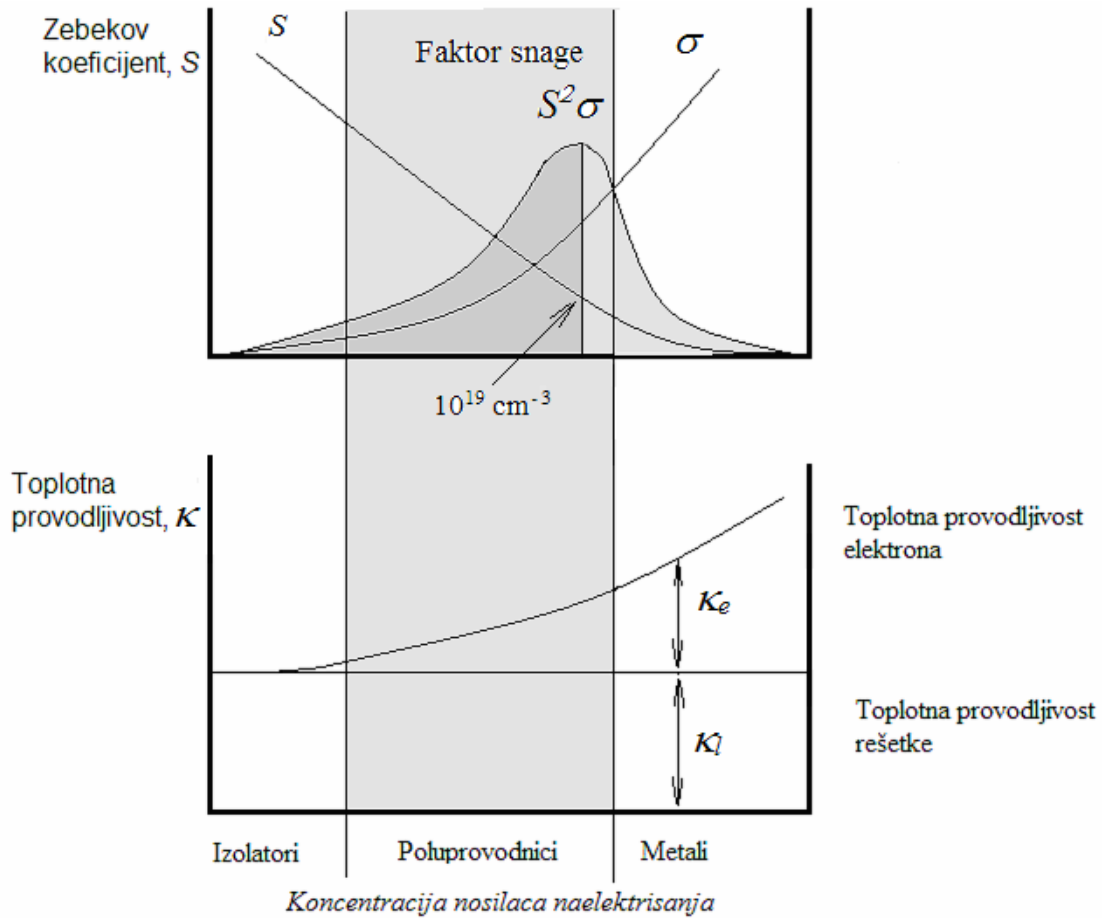
Za povećanje efikasnosti termoelektričnih generatora, odnosno hladnjaka, potrebno je maksimalno povećati ZT . Za masovniju proizvodnju i praktičnu primenu potrebno je najmanje $ZT = 3$ i temperaturna razlika od 200 K odnosno maksimalna efikasnost od 15%. Za efikasnost od 25% i istu temperaturnu razliku potrebno je $ZT = 10$. Granična vrednost za ZT ne postoji, već nju određuje Karnoova efikasnost. Većina materijala novije generacije ima maksimalnu vrednost $ZT \sim 1-2$ 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, termoelektrični generatori će već 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 električna 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 termoelektričnih 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 takođe 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 termoelektrični materijal treba da ima koncentraciju nosilaca naelektrisanja čija se vrednost nalazi između vrednosti za metal i poluprovodnik, odnosno oko $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (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 šupljine) takođe transportuju toplotu i definišu elektronsku toplotnu provodljivost (κ_e) koja je preko Videman–Francovog (Wiedemann–Franz) zakona povezana sa električnom provodljivošću:

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

gde je L –Lorensov 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 jediničnoj ćeliji (malo c_v), materijala koji sadrži teške elemente (malo v_s) ili upotrebom čvrstih rastvora (malo l_{ph}).

Prva istraživanja o termoelektričnim materijalima datiraju još od pedesetih godina prošlog veka, kada su poluprovodnici dopirani teškim elementima smatrani najboljim TE materijalima. Imajući u vidu svojstva poluprovodnika, utvrđeno je nekoliko pravila koja se tiču ”*bulk*” materijala koji se mogu koristiti za TE primenu. Pre svega, poluprovodnici sa koncentracijom nosilaca naelektrisanja $n \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ su dobri TE materijali, jer te vrednosti n povećavaju faktor snage. Takođe, poluprovodnici čija je veličina provodne zone $\Delta \sim 10 k_B T_0$ (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

što je to bipolarni efekat). Goldšmit (Goldsmith) je istakao da Z određuje $(m^*)^{1.5}\mu$, gde je m^* efektivna masa nosioca naelektrisanja [22]. Povećanje m^* uz konstantnu pokretljivost nosilaca naelektrisanja dovodi do još jednog zaključka: bolja svojstva će imati materijal čija je kristalna struktura visoke simetrije (ima degeneraciju viših orbitala) i razlika u elektronegativnosti između elemenata koji ga čine mala (da smanji rasejanje nosilaca naelektrisanja pomoću optičkih fonona). Četvrto pravilo se tiče elektronske toplotne provodljivosti, κ_l : nisko κ_l često imaju materijali sačinjeni od teških elemenata i/ili sa mnogo atoma po jediničnoj ćeliji. Većina materijala je u skladu sa navedenim pravilima. To su poluprovodnici ili polumetali sa degenerisanom najvišom orbitalom, sa kristalnom strukturom visokog stepena simetrije i sadrže neki od teških elemenata Bi, Pb, Te, Sb [23].

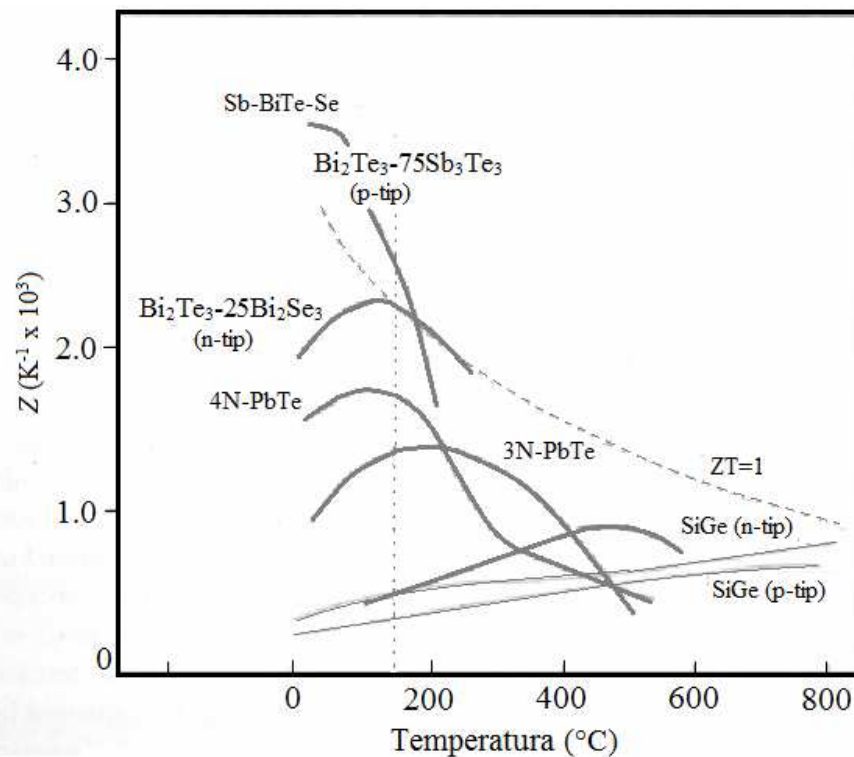
Prvi materijali kod kojih je određena ZT vrednost od ~ 1 su bazirani na Bi_2Te_3 . Međutim, zbog teškoća u praktičnoj primeni, interesovanje za termoelektrične materijale je opalo sve do devedesetih godina prošlog veka kada su se pojavile nove ideje za povećanje ZT . Pored promene koncentracije nosilaca naelektrisanja, zamisao je bila da se smanji toplotna provodljivost i to preko njenog fononskog člana koji se može nezavisno kontrolisati. Takođe, prelaskom na nanoskalu mogu se dodatno poboljšati električna svojstva, što je i potvrđeno kod superrešetki baziranih na PbTe i Bi_2Te_3 . Međutim, iako istraživanja pokazuju značajan napredak kod nano termoelektričnih materijala, veliki nedostatak predstavlja komplikovana i skupa procedura proizvodnje i loša toplotna stabilnost ovih materijala.

Istovremeno, sa pojavom nano termoelektričnih materijala Slack (Slack) je pronašao novi tip jedinjenja: "phonon-glass electron-crystal" [24]. Ovi materijali sadrže elektrone koji se ponašaju kao u kristalnom okruženju i fonone koji se ponašaju kao u staklu. Imaju dobru električnu i nisku fononsku toplotnu provodljivost, što je i poželjno za dobar termoelektrični materijal. Njihova svojstva se mogu uporediti sa svojstvima superrešetke, s tom razlikom da se nanoskala kod superrešetke zapaža već na nivou jedinične ćelije. Postoje i druge klase jedinjenja koje mogu biti dobri kandidati za termoelektrične materijale: klatrati, skuteruditi, Zintl faze [25–28]. Ovi materijali imaju nisku fononsku toplotnu provodljivost zbog neuređenosti i složenosti kristalne strukture, pa samim tim i ne postoji potreba da se pređe na nanoskalu, što im omogućava bolju praktičnu primenu. Iako

je dobijena relativno visoka vrednost ZT od 1,7 nisu postignuta dobra termoelektrična svojstva kao kod superrešetki [29].

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

Većina komercijalnih uređaja 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. Međutim, njihov glavni nedostatak predstavlja ipak nedovoljno visoka ZT vrednost, a pored toga Te je redak i toksičan element koji isparava na visokoj temperaturi. Pregled različitih 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 °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 gostujući atom popuni šupljine 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 "tečnim jonima" gube pojedini translatorni vibracioni modovi, a javlja se izrazito rasejanje fonona. Tu spadaju $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ i Cu_5FeS_4 . [48].

Poznato je da se termoelektrična svojstva materijala mogu značajno poboljšati prilagođavanjem mikrostrukture uzoraka, pre svega smanjenjem veličine zrna, tj. prelaskom na nanoskalu kao i podešavanjem transporta elektrona i fonona (sintezom i procesiranjem). Kombinovanjem tehnike brzog očvršćavanja i spark plazma sinterovanja sintetisane su nanočestice $\text{Yb}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ veličine između 10–20 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 pokretljivošću nosilaca naelektrisanja bliskoj kristalima [50].

Za razliku od neorganskih materijala, organske termoelektrične materijale karakteriše mnogo lakše procesiranje. Zbog lake modifikacije molekulske strukture moguće je podešavati njihova fizička i hemijska svojstva. Takođe, ovi materijali obično imaju nisko κ , čije 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)–hlorid [39], kamforsulfonska kiselina [40], metansulfonska kiselina [40], AsCl_5 [41], PF_6^- [42]. Sama procedura dopiranja

polimera se razlikuje u odnosu na klasično dopiranje poluprovodnika. Proces se izvodi elektrohemijski ili hemijski izlaganjem filmova pari ili rastvoru dopanta [43].

Primeri različitih poluprovodnih polimera za potencijalnu TE primenu koji su bili predmet istraživanja poslednjih godina su: poliacetilen [43], polianilini [40], politiofeni [39], poli(2,7-karbazol)i [44]. ZT vrednost je određena 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 lošoj električnoj provodljivosti [45].

2.2.1 Termoelektrični oksidi

Oksidi metala imaju široku primenu uključujući elektroniku, magnetne i optičke uređaje, senzore, aktuatorne, gorivne ćelije. Sve do otkrića natrijum kobaltita, Na_xCoO_2 , 1997. godine [51] oksidi kao termoelektrični materijali dugo su bili zapostavljeni jer se smatralo da imaju ograničene termoelektrične 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 između elemenata koji ih čine) sa manjim preklapanjem orbitala nego što je to slučaj kod kovalentnih legura intermetala [7, 23]. Kao posledica toga dolazi do velike polarizacije veza metal-oksid, što samim tim dovodi do lokalizacije nosilaca naelektrisanja, čija je pokretljivost dva ili tri reda veličine manja nego u slučaju kovalentnih jedinjenja. Sa druge strane, velike energije vezivanja (zahvaljujući jonskoj vezi) i mala atomska masa kiseonika dovode do većih vibracionih frekvencija u kristalnoj rešetki, odnosno do visoke toplotne provodljivosti rešetke [7].

Velika razlika u elektronegativnosti između elemenata koji čine okside, jake tendencije ka lokalizaciji nosilaca naelektrisanja i rasejanje nosilaca naelektrisanja optičkim fononima, imaju za rezultat manje vrednosti μ čak i za nekoliko redova veličine u odnosu na materijale koji sadrže teške elemente. Takođe, velika energija vezivanja i mala masa kiseonika dovode do velike vrednosti κ_l . Teorijska proučavanja predviđaju 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 većini slučajeva oksidi. Iako je ZT oksida još uvek niže 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 poveća interesovanje za okside kao termoelektrične materijale.

Još jedno jedinjenje, srodno natrijum-kobaltitu koje se takođe pokazalo kao dobar termoelektrični materijal jeste $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Među oksidima, ova dva jedinjenja imaju najbolja svojstva i izračunate ZT vrednosti do 1,2. Tehnikom izmene jona, iz prekursora $\gamma\text{-Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ sintetisan je još jedan slojeviti kobaltit $\gamma\text{-Sr}_x\text{CoO}_2$ 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. Funahaši (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 p-tip provodljivosti. Za praktičnu primenu, odnosno za konstrukciju termoelektričnog uređaja potrebno je kombinovati p-tip i n-tip materijala. Poluprovodnici sa širokom provodnom trakom, kao što su ZnO [58, 59], SnO₂ [60, 61], In₂O₃ [62] su među najpoznatijim TE oksidima n-tipa. Oni imaju široku s-p traku u kojoj je moguća velika pokretljivost elektrona (reda veličine od 10 do 100 cm² V/s), što kao posledicu daje velike vrednosti faktora snage (10⁻³ do 10⁻⁴ W/mK²). Međutim, ovi materijali imaju veliku toplotnu provodljivost ($\kappa \approx 5$ do 10 W/mK), pa samim tim i nisku vrednost ZT . Kod oksida toplotnu provodljivost u najvećoj meri određuje član koji potiče od kristalne rešetke i on se prelaskom na nano skalu u značajnoj meri smanjuje [13].

ZnO dopiran aluminijumom ima dobra električna svojstva i faktor snage od 20 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$, međutim 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 taloženja finih čestica sekundarne faze In₂Ge₂O₇ koje efikasno smanjuju κ [62]. Na ovaj način su dobili $ZT = 0,45$ na 1273 K za sastav In_{1,8}Ge_{0,2}O₃. Kumoto i saradnici su proučavali termoelektrična svojstva slojevitog (ZnO)_mIn₂O₃ i dobili da ZT raste sa brojem ZnO slojeva [65].

Perovskiti, čija je opšta formula ABO₃, su poznati kao klasa jedinjenja sa mnoštvom različitih fizičkih svojstava kao što su visoko temperaturna superprovodljivost, velika magnetootpornost, feroelektričnost, termoelektričnost, i sve to zahvaljujući njihovoj kristalnoj strukturi. Jedinjenja sa perovskitnom strukturom kao što su kobaltati, titanati i manganiti imaju dobra TE svojstva na visokim temperaturama zahvaljujući dopiranju, bilo na mestu katjona A ili B. Među kobaltatima sa perovskitnom strukturom LaCoO₃ ima veliku pozitivnu vrednost termosnaga na sobnoj temperaturi ($S = 640 \mu\text{V}/\text{K}$), što je karakteristično za izolatore i zavisi od spinskog stanja jona kobalta. Iznad 500 K termosnaga ima konstantnu vrednost od $\approx 37 \mu\text{V}/\text{K}$, 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].

Među perovskitnim titanatima n-tipa, najbolja termoelektrična svojstva imaju SrTiO₃ i slojevite titanatne faze u različitim formama: monokristali, epitaksijalni filmovi, polikristalna keramika, zahvaljujući pre svega odličnom transportu elektrona i stabilnosti na visokim temperaturama [67–69]. Dopiranje SrTiO₃ lantanom dovodi do promene od izolatorskog do metalnog karaktera što dalje omogućava optimiziranje električnih svojstava [70]. Kod polikristalnih keramičkih uzoraka korišćenjem niobijuma kao dopanata dobijeno je ZT od 0,4 na 1100 K [71]. Jedan od načina za poboljšanje termoelektrična svojstva SrTiO₃ jeste uvođenje slojevite strukture, Ruddlesden–Proper (Ruddlesden–Propper) faza (SrO[SrTiO₃]_m gde je m ceo broj). Ona se sastoji od slojeva SrTiO₃ i SrO koji formiraju superrešetku. Ti slojevi dovode do smanjenja toplotne provodljivosti čak dva puta, ali i do povećanja električne otpornosti. Najveća objavljena ZT vrednost od 2,4 na sobnoj temperaturi je dobijena za epitaksijalne filmove u formi SrTiO₃/SrTiO₃:Nb [68].

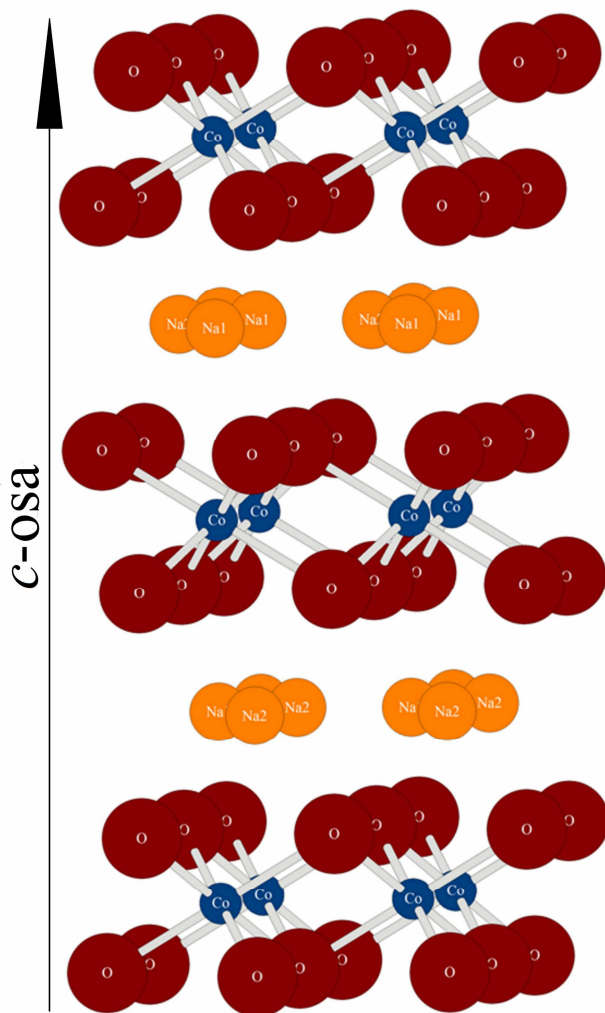
Analogno sa γ -Na_xCoO₂, zbog sličnosti kristalne strukture, Sugiura (Sugiura) [72] i saradnici su pretpostavili da i γ -Sr_xCoO₂ može imati dobru električnu provodljivost i visoku vrednost Zebekovog koeficijenta. Zato su sintetisali epitaksijalne filmove γ -Sr_{0,32}Na_{0,21}CoO₂ koji generalno pokazuju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

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

2.2.2 Kristalna struktura NaCo₂O₄

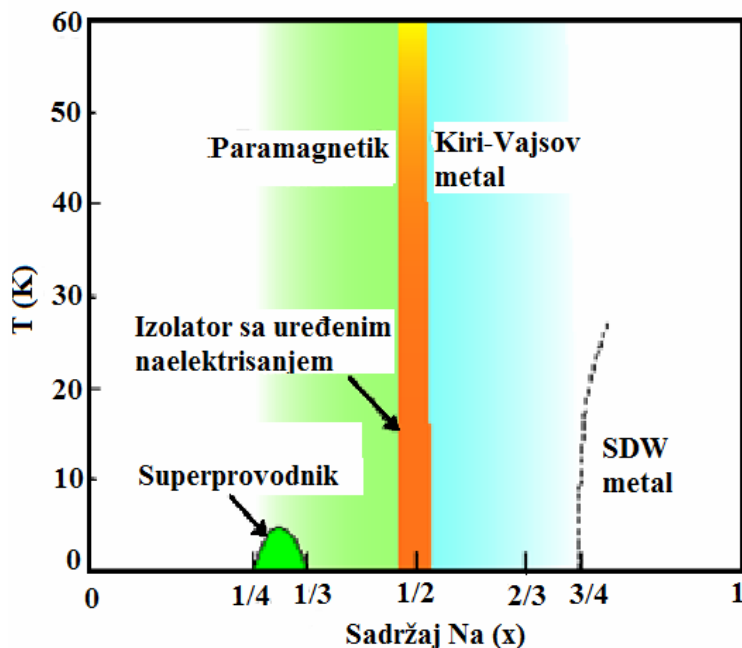
Visoka vrednost termosnage (100 $\mu\text{V/K}$) i niska električna otpornost monokristala natrijum-kobaltita (0,2 m Ω cm), uporedive sa vrednostima za Bi₂Te₃ (tipičnim TE materijalom) bili su dovoljni da NCO svrstaju u dobre kandidate za termoelektrične materijale. Pored NCO, postoje i drugi kobaltiti (Ca₃Co₄O₉, Bi₂Sr₂Co₂O_y) koji imaju sličnu kristalnu strukturu i podjednako zanimljiva termoelektrična svojstva [74–76].

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 ivičnim 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 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: $\alpha\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,8 \leq x \leq 2,0$), O'3: $\alpha'\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0,75$), P3: $\beta\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,1 \leq x \leq 1,2$), P2: $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($1,0 \leq x \leq 1,4$) [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].

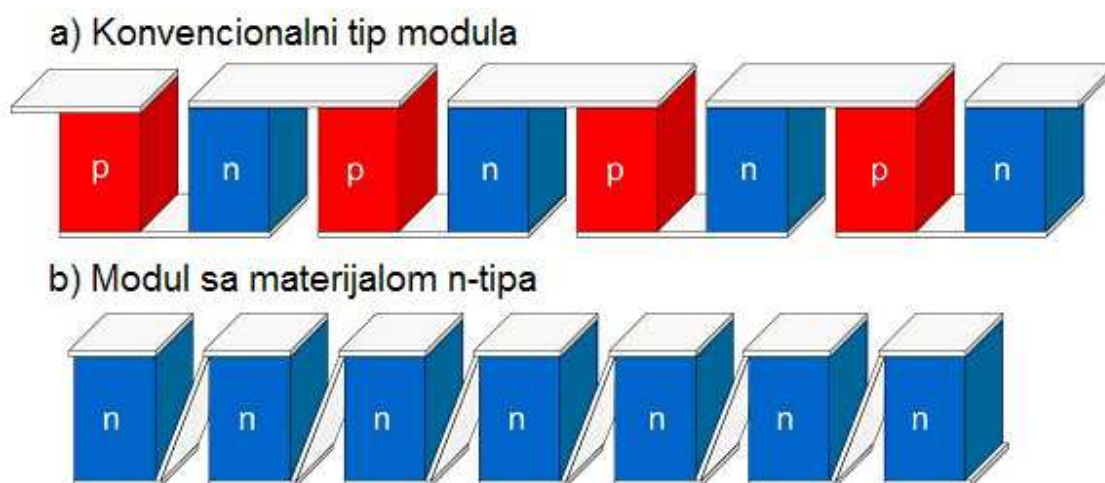


Slika 2.6. Fazni dijagram Na_xCoO_2 [78].

Dobra termoelektrična svojstva ovog oksida potiču upravo od njegove kristalne strukture u kojoj dve podrešetke imaju potpuno različite uloge. Sloj Na je izolatorski i predstavlja donor elektrona koji se kasnije distribuiraju među Co-jonima i služi za rasejanje fonona i smanjenje toplotne provodljivosti rešetke. Nasuprot njemu, sloj CoO_2 služi za transport elektrona i smatra se da doprinosi povećanju faktora snage. Elektroni u ovom sloju su lokalizovani zahvaljujući jakoj elektronskoj korelaciji, koja je odgovorna za nisku električnu otpornost i visoku vrednost termosnage. Metalni karakter provodljivosti γ - $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ potiče od velike gustine nosilaca naelektrisanja ($n = 10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) u slojevima CoO_2 [56]. Sa druge strane, niskoj toplotnoj provodljivosti doprinosi sama kristalna struktura, koju čine kristalni metalni sloj i neuređen izolatorski sloj [81]. Među ispitivanim strukturama, najbolja termoelektrična 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. Naučnici se često susreću sa nizom problema prilikom konstrukcije TE modula. Veličina metalnog provodnika mora biti mala kako bi 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 meri ograničava veličinu izlazne snage. Takođe, problem predstavlja i pucanje 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 kalcijum–kobaltitu, 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 individualnih modula obično se dobija napon manji od jednog volta i snaga reda mW, međutim spajanjem više modula dolazi do povećanja i 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 niže, 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. Funahaši [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–jonske 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]. Čoi (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 p–n para, 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 sito štampe 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 NaCo_2O_4

Postoji veliki broj metoda koje se koriste za sintezu materijala u čvrstom stanju. Pri tome treba voditi računa o stehiometrijskim količinama, čistoći 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 čvrstom 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 čvrstom stanju se odnosi na temperaturni tretman dve neisparljive, čvrste komponente koje stupaju u reakciju i formiraju produkt u čvrstom 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 čvrstoj 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, neželjena mikrostruktura [99].

Za razliku od sinteze reakcijom u čvrstom stanju, sinteze iz rastvora, tzv. „mokri“ 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

čvrstom stanju, potpomognute mehaničkom 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: čvrsti 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 čvrstoj fazi.

Osim sinteze, visokoenergetskim mlevenjem mogu se modifikovati uslovi u kojima se hemijska reakcija odigrava, bilo promenom reaktivnosti mlevenih prahova (mehanička 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. Motohaši (Motohashi) je sa saradnicima razvio tehniku brzog zagrevanja kako bi precizno

kontrolisao sastav Na i izbegao isparavanje za vreme termičkog tretmana. Pokazano je da uzorci sa većim sadržajem Na imaju niže ρ a veće S , dajući faktor snage od $4,5 \cdot 10^{-6}$ W/mK² na 300 K [102].

Otaki (Ohtaki) je sa saradnicima metodom dvostepenog sinterovanja dobio $S \sim 190$ μ V/K i $ZT \sim 0,98$ na 800 °C [101]. Proučavanjem termoelektričnih i magnetnih svojstava polikristalnog Na_xCo₂O₄ došli su do zaključka da sa povećanjem sadržaja Na termosnaga raste. Toplotna i električna provodljivost, kao i toplotni kapacitet se ne menjaju značajno [103].

Mehaničkom aktivacijom čvrstih materijala se dobija disperzni materijal, ali se mogu stvoriti i različiti strukturni defekti kao i nove strukture. Na ovaj način dolazi do različitih promena u materijalu: nova fizičko–hemijska svojstva dispergovanih čestica (sa povećanom specifičnom površinom, povećanom reaktivnošću, strukturnim transformacijama, promenama iz kristalnog u amorfno stanje) ili hemijskih procesa usled promena koje nastaju mlevenjem.

Utrošena energija za deformaciju prilikom mlevenja je povezana sa kinetikom dispergovanja čestica koje tom prilikom nastaju i važi sledeća zavisnost [104]:

$$\eta \cdot \Delta E = \frac{e \cdot C}{a} \ln \frac{S}{S_0} + \left[\frac{e \cdot C}{a} + (\beta \cdot L + \delta) \right] \cdot \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S} \quad (2.22)$$

gde je η – koeficijent korisnog dejstva, ΔE – energija utrošena za dispergovanje, e – gustina graničnih elastičnih deformacija, C – koeficijent oblika čestice, S – specifična površina praha, S_0 i S_∞ - početna i maksimalno dostignuta površina praha, β – prosečna gustina energije plastičnih deformacija i δ – površinski napon.

Kao posledica mehaničkog dejstva dolazi do aktivacije materijala. Čestice materijala udaraju velikom brzinom o zidove posude i tom prilikom dolazi do kvaziadijabatske akumulacije energije. U veoma kratkom vremenskom intervalu nastaju visokopobuđena stanja pri kojima dolazi do razaranja rešetke i izbacivanja atoma i elektrona, odnosno do pobuđivanja fotona.

Sudari čestica materijala sa kuglama i zidovima posude mogu biti elastični i plastični. Prilikom elastičnih sudara struktura i unutrašnja energija materijala su isti pre i posle sudara. Kod plastičnih sudara energija sudara se delimično transformiše u energiju deformacije. Tokom plastične deformacije dolazi do stvaranja defekata kristalne rešetke koji migriraju na makroskopska rastojanja, susreću se jedan sa drugim i anihiliraju. Tada se oslobađa višak energije koncentrisane u defektima i lokalno se pobuđuju elektronski nivoi. Vremena života pobuđenih elektronskih stanja su relativno duga, čak i 10^{-2} s, što je dovoljno za interakciju sa okolnim atomima.

Minimalna veličina čestica koja se može dobiti tokom mehaničke aktivacije može se izračunati na sledeći način [105]:

$$d = V \frac{\sum_{i=1}^6 \delta_i}{\int_T C_p dT} \quad (2.23)$$

gde je V – molarna zapremina, δ_i – specifična površinska energija i -te strane kristala (čestice), C_p – toplotni kapacitet, T – temperatura topljenja. Promena slobodne energije čestice praha, nastale usled promene veličine čestica jednaka je radu spoljašnjih sila i može se izračunati pomoću Tomsonove (Thomson) formule [106]:

$$G = 2\delta \cdot V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.24)$$

gde je G – promena slobodne energije, δ – površinska energija, r_1 i r_2 radijusi manje i veće čestice, V – molska zapremina. Ova jednačina se može iskoristiti za teorijski proračun, ako su poznate veličine čestica i površinska energija.

Mehanohemijaska aktivnost materijala se definiše kao [106]:

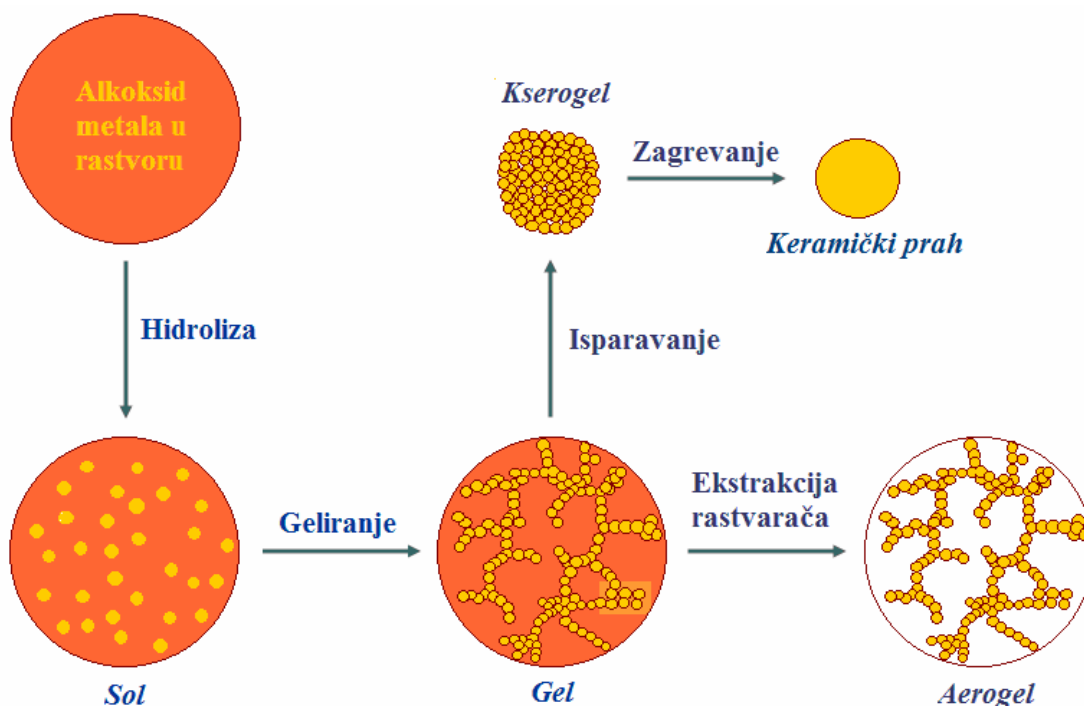
$$a = a \cdot e^{\left(\frac{E \frac{\Delta d}{d} V}{R \cdot T} \right)} \quad (2.25)$$

gde je $\Delta d/d$ – promena parametara rešetke pri mlevenju, V – zapremina, R – gasna konstanta, T – temperatura.

Kao krajnji rezultat mehaničke aktivacije dolazi do povećanja specifične površine praha i koncentracije različitih tipova defekata, čime se smanjuje energija aktivacije procesa koji se odigravaju tokom sinterovanja (zgušnjavanje, rast međučestičnih kontakata).

2.4.2 Postupak sa citratnom kiselinom

Procesi zasnovani na sol–gel metodama se koriste za sintezu različitih vrsta materijala na osnovu reakcije hidrolize prekursora, obično alkoksida metala u rastvorima alkohola, najčešće 2–metoksietanola. Zagrevanjem dolazi do uklanjanja vode ili lako isparljivih rastvarača i formiranja gela, čijim daljim sušenjem nastaje kserogel ili aerogel (slika 2.8). Daljim termičkim tretmanom ksero ili aerogela dolazi do povećanja kristaliničnosti. Tokom sinteze alkoksidi u prisustvu vode podležu reakcijama hidrolize i kondenzacije, što dovodi do stvaranja veza metal–kiseonik–metal. Sledeći stupanj sol–gel procesa se odnosi na kondenzaciju formiranih monomera i stvaranje koloidnih oligomera (sol) i na kraju dolazi do dalje polimerizacije i poprečnog povezivanja (eng. cross–linking) koje dovodi do formiranja trodimenzionalne mreže (gel).



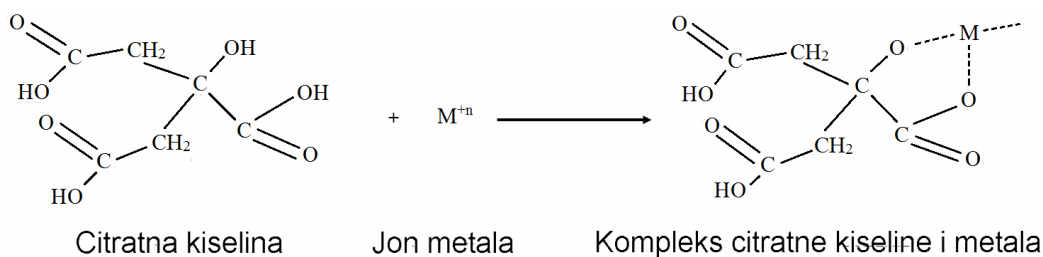
Slika 2.8. Šematski prikaz sol-gel reakcije.

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

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

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 pločastih čestica praha. Integriranjem tih čestica dolazi do orijentacije zrna i na taj način se obezbeđuje keramika visoke kristalografske orijentacije. Na ovaj način, Ito (Ito) je sa saradnicima dobio finiji prekursorski prah, veću gustinu sinterovanih uzoraka i konačno veću vrednost konstante od značaja, $ZT = 0,8$ u odnosu na metod reakcije u čvrstom stanju [108].

Osnovna razlika koja se primenjuje u postupku sa citratnom kiselinom jeste ta što se umesto etilen–glikola koristi voda. Postupak sa citratnom kiselinom se zasniva na mešanju rastvora metalnog prekursora i organske kiseline sa više funkcionalnih grupa (koja sadrži bar jednu hidroksilnu i jednu karboksilnu grupu) kao što su citratna, jabučna, vinska, glikolatna ili mlečna, koje kompleksiraju jon metala. Kao izvori jona metala koriste se rastvorne soli metala kao što 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 smeše rastvarač isparava i viskoznost rastvora se povećava. Nakon potpunog isparavanja rastvarača, osušeni proizvod je u čvrstoj polimernoj mreži. 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 više čestica praha pločastog oblika i nakon termičkog tretmana keramika kod koje je c -osa zrna orijentisana duž pravca presovanja. Ito [109] je dobio zrna orijentisana duž c -ose i sinterovane uzorke sa velikom

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

Prednosti ove metode su pre svega mešanje konstituenata na atomskom nivou koje prethodi hidrolizi i koje ima glavnu ulogu u dobijanju homogenog materijala. Takođe, na ovaj način se dobija prekursorski prah veće čistoće, a termički tretmani se vrše na nižoj 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 NaCo_2O_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 čvrstom stanju je oko deset puta veća nego kod monokristala, i kao posledica, faktor snage je mnogo manji. Iako je vrednost konstante od značaja polikristalnog NCO manja, ipak je najveća među polikristalnim oksidima p-tipa. Za monokristale NCO izračunate 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 ($13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 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 značajno 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 obično opisuje pomoću Hubbardovog modela [111], odnosno transport elektrona se opisuje pomoću parametra t koji se odnosi na energiju prelaska elektrona na najbližeg suseda i parametra U koji označava energiju dvostruke okupiranosti određenog mesta. Korišćenjem ovog modela izračunata su termoelektrična svojstva NCO u funkciji od koncentracije Na. Za sastav natrijuma između 0,5 i 1, na osnovu ovih izračunavanja primećen je porast S sa povećanjem Na, što je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima [112–114]. Maksimalne vrednosti faktora snage i ZT su dobijene za sastav $\text{Na}_{0,88}\text{CoO}_2$. Takođe, izračunate su ZT vrednosti ovog sastava za različite 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 istraživanja i on pokazuje da najbolja termoelektrična svojstva ima sastav $\text{Na}_{0,88}\text{CoO}_2$ [112, 113].

U cilju dobijanja što boljih termoelektričnih performansi NaCo_2O_4 , Na ili Co se zamenjuju drugim elementima, čime se menja odnos $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ -jona u sistemu, a samim tim i elektronska transportna svojstva. Terasaki je sa saradnicima ispitivao uticaj 3d i 4d elemenata na termoelektrična svojstva i otkrio da se dopiranjem bakrom, Zebekov koeficijent povećava nekoliko puta na 100 K, dok otpornost i toplotna provodljivost ostaju nepromenjene [115]. Detaljnu analizu uticaja dopiranja bakrom na termoelektrična svojstva izvršili su Park i saradnici [116]. Oni su pokazali da parcijalna zamena kobalta bakrom dovodi do povećanja električne provodljivosti, i to su pripisali porastu broja šupljina u strukturi, kao i povećanju veličine zrna usled dopiranja [116]. Park je sa saradnicima pratio i uticaj kodopiranja natrijum-kobaltita jonima Cu i Ni na njegova termoelektrična svojstva [117]. Povećanje električne provodljivosti usled povećanja broja nosilaca naelektrisanja i smanjenje iste usled smanjenja gustine i veličine zrna ukupno povećavaju 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 pokušaja da se poboljšaju 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 dopanata 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 Tadžima (Tajima) je sa saradnicima metodom rasta zrna na reaktivnoj podlozi dobio orijentisan jednofazni polikristalni materijal čija je vrednost Zebekovog koeficijenta $120 \mu\text{V/K}$ 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 $180 \mu\text{V/K}$ 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 povećan 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

došlo je do povećanja S i smanjenja ρ u odnosu na uzorke bez Ag i Au. Međutim, kompozit $\text{NaCo}_2\text{O}_4/\text{Au}$ je pokazao veću električnu otpornost, pa je samim tim i njegov faktor snage manji. Kod oba uzorka došlo je do povećanja κ , tako da su zaključili da ova dva metala ne mogu povećati ZT [125].

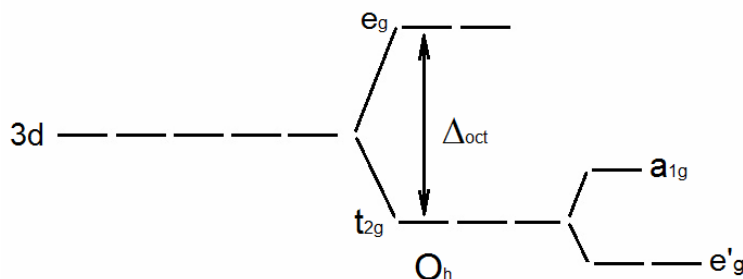
Dopiranjem NaCo_2O_4 paladijumom dobijeno je da samo 5–10 mol % Pd smanjuje ρ i S na oko trećinu vrednosti nedopiranog uzorka, dok povećava vrednost Holovog koeficijenta, odnosno Pd smanjuje koncentraciju nosilaca naelektrisanja [126].

Grupa autora iz Turske je prvi put sintetisala nanovlakna NaCo_2O_4 dopiranog borom prečnika između 20 i 200 nm [127]. U detaljnom istraživanju Mandal (Mandal) [128] je ispitivao temperaturnu zavisnost električne 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 primećen je prelaz metal-izolator, dok je kod ostalih zapažen metalni karakter. Uzorci dopirani bakrom imali su nepravilnost kod krivih $\rho = f(T)$, što je objašnjeno formiranjem i uređenjem na daljinu klastera nastalih od šupljina Na [128].

2.6 Magnetna svojstva NaCo_2O_4

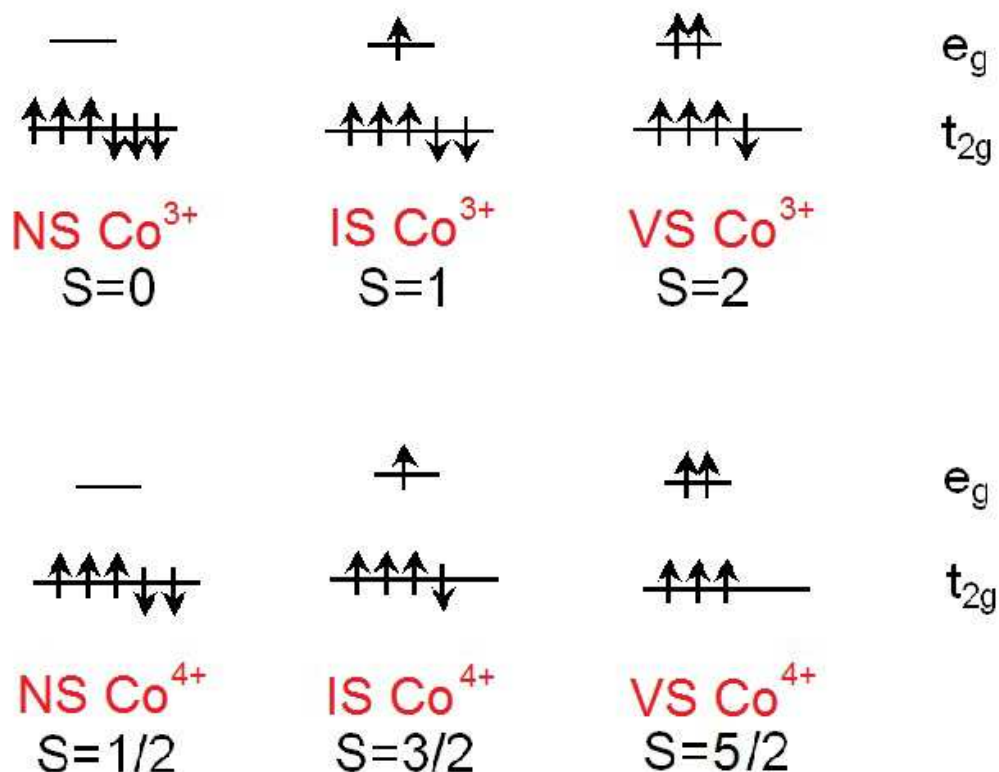
Oksidi kobalta su sistemi sa jakom korelacijom elektrona u kojima 3d orbitale imaju specifičnu degeneraciju, zahvaljujući spinskim i orbitalnim stepenima slobode. Za degeneraciju elektronskih stanja jona Co^{3+} i Co^{4+} odgovorna su dva konkurentna procesa: kristalno polje i Hundovo pravilo kuplovanja [81]. Interakcija između 3d elektrona ima veliki uticaj na transportna svojstva svih kobaltita, pa se očekuje da će imati uticaj i na magnetna svojstva ovih materijala [96]. U oktaedarskom kristalnom polju, kao što je to slučaj 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 nižu energiju, prostire se duž CoO_2 sloja i formira relativno široku traku, dok se orbitala a_{1g} prostire duž c -ose i formira usku, lokalizovanu traku. Kod NaCo_2O_4 postoji značajna hibridizacija orbitala a_{1g} i e'_g , tako da se formira široka $e'_g + a_{1g}$. Obe orbitale, a_{1g} i $e'_g + a_{1g}$, presecaju Fermijev nivo i formiraju dve Fermijeve površine koje

utiču na magnetnu susceptibilnost i koeficijent elektronske specifične toplote preko gustine stanja koju i određuju [129].



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

Pretpostavlja se da u stehiometrijskom NaCo_2O_4 postoji podjednaka količina 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 će 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 važnu 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 uređenim naelektrisanjem (eng. charge ordered insulator), $x \sim 0,65 - 0,75$ Kiri-Vajsov metal i na kraju, za $x > 0,75$ uređen magnetik sa slabim magnetnim momentom, eng. spin density wave (SDW) [133]. Na temperaturi od približno 5 K, hidratizani oblik natrijum-kobaltita, čija 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 uređenje ovih struktura odgovara antiferomagnetnom uređenju tipa A koje podrazumeva dve vrste magnetnih interakcija: feromagnetne, u okviru jednog CoO_2 sloja i antiferomagnetne, između dva različita CoO_2 sloja [120, 134]. Antiferomagnetno uređenje na daljinu ispod 20 K je primećeno kod sastava $0,75 < x < 0,9$ [120].

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

Terasaki je sa saradnicima proučavao magnetna svojstva NaCo_2O_4 , dopiranog bakrom [121]. Oni su pokazali da se dodavanjem bakra javlja fazni prelaz na 22 K, slično SDW prelazu, dok su Mandal (Mandal) i Čaudri (Choudry) uočeni prelaz na $T = 21$ K okarakterisali kao prelaz iz paramagnetnog u antiferomagnetno stanje [129, 136].

Takeuči (Takeuchi) i saradnici su proučavajući magnetna svojstva Na_xCoO_2 otkrili magnetno ponašanje ovog materijala ispod 13 K, što ukazuje na feromagnetno kuplovanje kratkog dometa [137].

Uticao jake korelacije elektrona na termosnagu, baziran na Hubbardovom modelu, teorijski je proučavalo više grupa autora koji su pokazali da degeneracija spina, koji je posledica jake korelacije elektrona utiče na termosnagu [138–140]. Grupa autora iz Japana je proučavala termosnagu na visokim temperaturama, koristeći uproštenu Haiksovu formulu [5] i pokazala da je pored degeneracije jona Co^{3+} i Co^{4+} , za povećanu termosnagu važan i njihov međusobni odnos [6].

3 Cilj rada

Natrijum-kobaltit, kao termoelektrični materijal, poslednjih decenija je predmet istraživanja mnogih grupa istraživača zbog zanimljivih strukturnih, transportnih i magnetnih svojstava.

Različiti postupci sinteze materijala i dodavanje različitih dopanata u velikoj meri određuju njihove strukturne i mikrostrukturne karakteristike. Za postizanje željenih svojstava keramičkog materijala, neophodno je sintetisati keramički prah visoke čistoće, definisane stehiometrije i homogene mikrostrukture. Morfologija i veličina čestica sintetisanih prahova utiču na njihovu sinterabilnost i konačnu gustinu keramike, od koje zavise električna svojstva materijala. Klasičan metod reakcije u čvrstom stanju podrazumeva reakciju polaznih prahova oksida i/ili karbonata u toku određenog temperaturnog tretmana. Mehaničkom aktivacijom polaznih supstanci dobijaju se prekursorski prahovi povećane reaktivnosti, ubrzava se hemijska reakcija, snižava temperatura na kojoj se reakcija odigrava. Najvažnije odlike sinteze reakcijom u čvrstom stanju potpomognute mehaničkom aktivacijom su brzina, ekonomičnost i jednostavnost.

Postupak sa citratnom kiselinom se zasniva na kompleksiranju jona metala citratnom kiselinom, pri čemu se kao rastvarač koristi voda. Za razliku od reakcije u čvrstom stanju ovaj metod karakterišu homogena raspodela jona metala na atomskom nivou i bolja kontrola uslova sinteze za dobijanje materijala željene stehiometrije.

Imajući prethodno navedeno u vidu, ideja ovog istraživanja se odnosi na unapređivanje tehnika sinteze zbog njihovog neposrednog uticaja na svojstva materijala, kao i isticanje prednosti različitih postupaka sinteze. U toku postupka sa citratnom kiselinom dolazi do homogene raspodele čestica i ona omogućava bolje kontrolisanje uslova za dobijanje željene stehiometrije keramičkih uzoraka, dok u toku reakcije u čvrstom stanju potpomognute mehaničkom aktivacijom se smanjuje vreme trajanja sinteze.

U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj bakra na fazni sastav, mikrostrukturu, termoelektrična i magnetna svojstva keramičkog NaCo_2O_4 . Takođe, 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 istraživanja izvršena je sinteza i karakterizacija keramičkog 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 čestica, aktivirani prahovi su presovani pritiskom od 590 MPa i sinterovani 24 h na 880 °C u cevnoj („Lenton“) peći. U cilju zaštite uzoraka od štetnog uticaja vlage iz

atmosfera sinterovanje je vršeno u atmosferi argona. Režim grejanja i hlađenja je bio isti, 5 °C/min.

Prahovi sintetisani ovom metodom označeni su na sledeći način: NCO-MASSR, NCO1-MASSR, NCO3-MASSR i NCO5-MASSR, gde brojevi 1, 3 i 5 označavaju molni procenat Cu, a MASSR je skraćenica za izraz „mechanochemically assisted solid state reaction“, što u prevodu znači reakcija u čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom.

4.1.2 Postupak sa citratnom kiselinom

U slučaju postupka sa citratnom kiselinom, kao početne hemikalije korišćeni 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 pomešani i zagrejani do 140 °C u cilju postizanja određenog stepena viskoznosti. Za svaki mol katjona metala dodata su 3 mola citratne kiseline. Na početku sinteze dodat je višak natrijum-acetata, kako bi se dobio konačni sastav $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03, 0,05$). Viskozni prekursor je termički tretiran na 450 °C u komornoj („Elektron“) peći 2 h do formiranja tamnog proizvoda koji je kasnije kalcinisan na 800 °C u cevnoj („Lenton“) peći u trajanju od 20 h.

Prahovi sintetisani na opisani način su označeni sledećim oznakama: NCO-CAC, NCO1-CAC, NCO3-CAC i NCO5-CAC, gde je CAC skraćenica za izraz „citric acid complex“.

4.1.3 Metode karakterizacije keramičkih prahova

Za karakterizaciju dobijenih prekursorskih prahova korišćene su sledeće metode:

Termogravimetrijska/diferencijalna termijska analiza (TG/DT). Termičko ponašanje dobijenih prekursorskih prahova je praćeno 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 praškaste prekursore. Prva faza u procesu dobijanja keramike, koja prethodi sinterovanju, jeste presovanje, odnosno kompaktiranje praškastih prekursora i služi za uspostavljanje tzv. intimnog kontakta između čestica, što je od velike važnosti za dalji tok sinterovanja. Prahovi se najčešće presuju jednoosno i izostatski. Uzorci natrijum-kobaltita su presovani jednoosno, pri vrednostima pritiska od 590 MPa (MASSR), odnosno 390 MPa (CAC), u kalupu za presovanje čiji je prečnik bio 8 mm. Za termoelektrična merenja u temperaturskom opsegu od 320 do 830 K prahovi su presovani u kalupu prečnika 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 će se čestice praha pakovati u

ispresku zavisi od vrste materijala, veličine i oblika čestica, veziva, atmosfere... Uzorci su preneti u posudu od alumine na taj način što su po tri uzorka sa istim sastavom poređani 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 čvrstih materijala na povišenoj temperaturi i/ili pritisku i podrazumeva difuziju atoma materijala preko granica čestica, njihovo spajanje, stvaranje i rast zrna i zgušnjavanje materijala.

Za početak sinterovanja 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 čestica i čistoće polaznih prahova, pritiska presovanja, polazne gustine ispresaka, temperature, vremena i režima sinterovanja, atmosfere u kojoj se sinteruje itd.

Proces sinterovanja čine tri faze koje se odnose na promene čestica tokom procesa, one se dešavaju kontinualno i jasna granica između njih ne postoji [141]. U početnoj fazi stvara se kontakt između čestica, ali ne dolazi do promena u njihovoj strukturi. U srednjoj fazi formiraju se zatvorene pore i čestice 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 („Lenton“) peći, sa režimom grejanja i hlađenja od 5 °C/min.

Veličina i distribucija zrna i sastav uzoraka često 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 sinteovana uzorka, uvek je uzimana tableta koja se nalazila u sredini.

4.2.1 Metode karakterizacije keramike NaCo_2O_4

Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD). Za analizu faznog sastava keramičkih 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 sinteovanih uzoraka je analizirana metodom skanirajuće 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 sinteovanih uzoraka određen je metodom optičke emisiona spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), pomoću ICP-OES SpectroGenesis EOP II spektrometra. Uzorci su sprašeni i rastvoreni u koncentrovanj 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 sinteovane tablete su isečene dijamantskim

nožem u obliku pravougaonih štapića dimenzija $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. Na njih su nanete četiri žice i pričvršćene pomoću srebrne paste. Električna otpornost je merena standardnom metodom četiri tačke, korišćenjem jednosmerne struje. Zebekov koeficijent i toplotna provodljivost su mereni istovremeno, praćenjem pada temperature i napona kroz uzorak kada se temperaturni puls primeni na jednom njegovom kraju. Krive toplotne provodljivosti, koje su dobijene na ovaj način, ekstrapolisane su korišćenjem sofisticiranog algoritma za fitovanje krivih.

Termoelektrična merenja na visokim temperaturama su izvršena na „Z-metre“ uređaju (slika 4.1) [142]. Za ova merenja sinterovani su posebni uzorci dužine 10 mm i prečnika 10 mm, kako bi transport toplote bio efikasniji. Oni su pripremljeni tako što je na njih sa obe strane naneta srebrna pasta koja je prvo sušena na oko $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a zatim žarena na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi argona u trajanju od 30 min. Električna otpornost, toplotna provodljivost i Zebekov koeficijent su mereni istovremeno u temperaturnom intervalu od 320 do 830 K.



Slika 4.1. „Z-metre“ uređaj za merenje termoelektričnih 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 prečnika 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 isečeni u pravougaone štapiće dimenzija $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, na njih su nanati izvodi u obliku žice i pričvršćeni pomoću srebrne paste.

5 Rezultati i diskusija

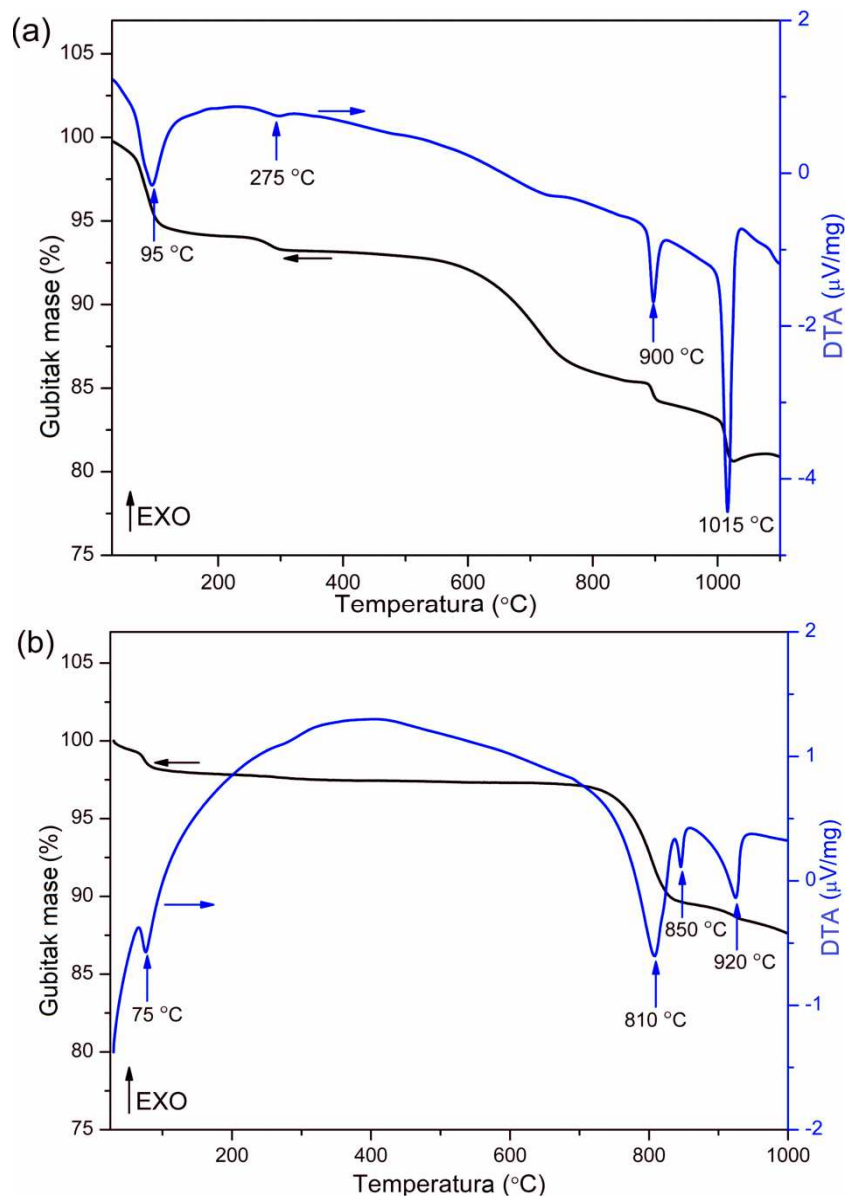
5.1 Karakterizacija prahova NaCo_2O_4

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 CO_2 i istovremenog isparavanja Na [102, 143]. Konačno, gubitak mase na 1015 °C se odnosi na lokalno topljenje praha [117, 144]. Reakcija formiranja natrijum–kobaltita se može predstaviti na sledeći način:



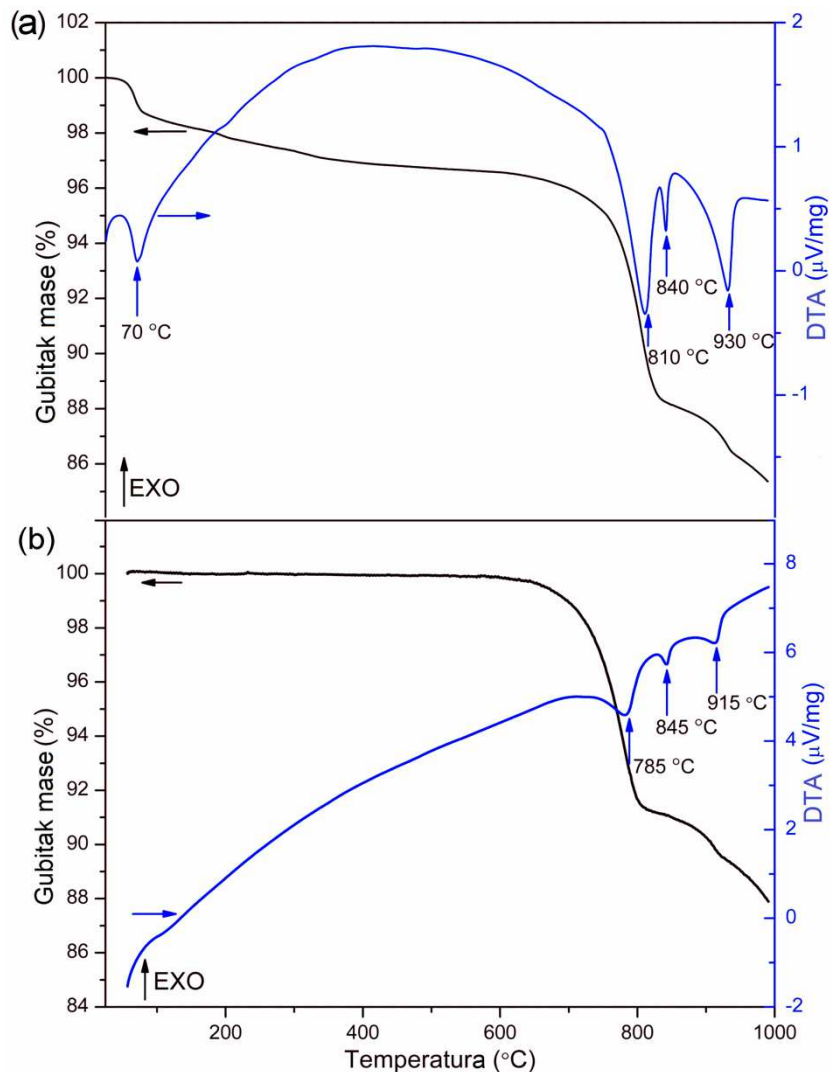
Na TG krivoj mehanički aktiviranog praha (slika 5.1b) gubitak mase na oko 815 °C se pripisuje razlaganju Na_2CO_3 a drugi na oko 850 °C, reakciji polaznih komponenti. Još jedan gubitak mase, na 920 °C, potiče od topljenja praha. Ukupni gubitak mase je manji u odnosu na samo homogenizovani uzorak zbog 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) mehanički 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 počinje ispod 100 °C . Gubitak mase od 8% u opsegu između 720 i 850 °C je povezan sa dekompozicijom prekursora i isparavanjem Na i praćen endotermnim pikovima na 810 i 840 °C , koji se odnose na razlaganje prekursora i reakciju formiranja natrijum-kobaltita [145]. U slučaju NCO5-CAC uzorka (slika 5.2b) procesi koji

podrazumevaju razlaganje prekursora i reakciju formiranja NCO dešavaju se na 785 i 845 °C, i praćeni su gubitkom mase od oko 10%.

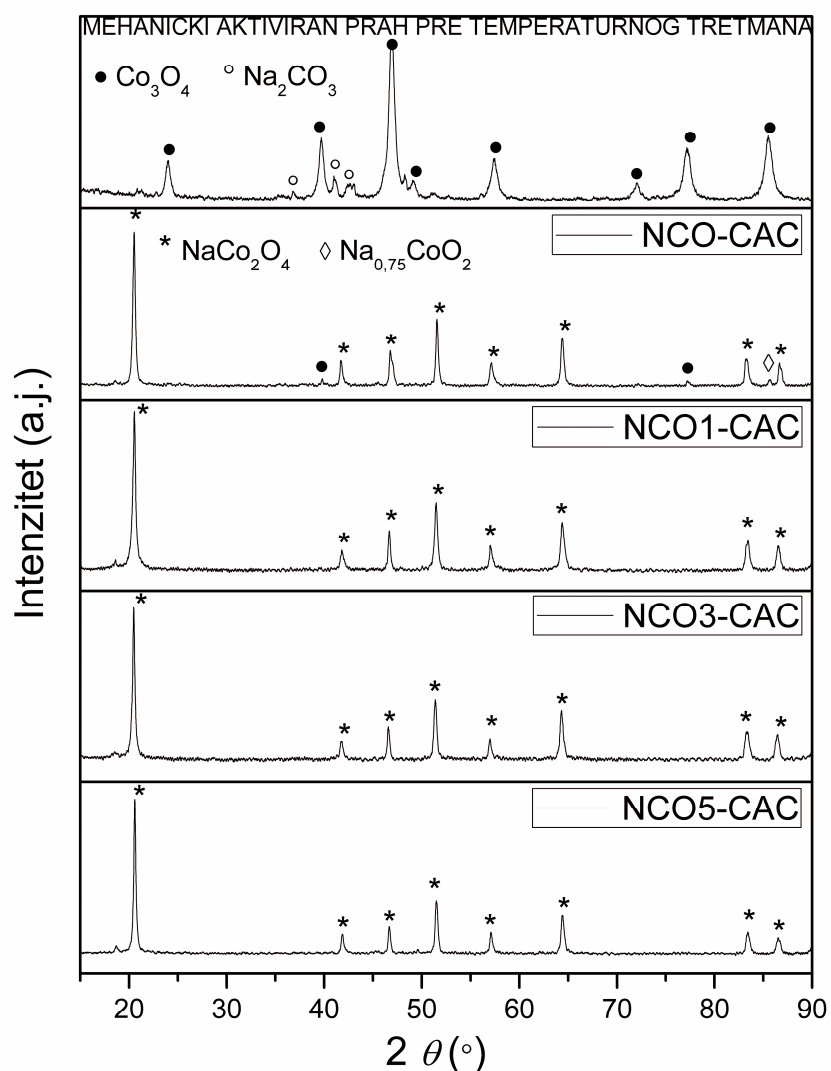


Slika 5.2. Termogravimetrijska analiza formiranja natrijum-kobaltita: a) prekursorski prah NCO-CAC, b) prekursorski prah NCO5-CAC.

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

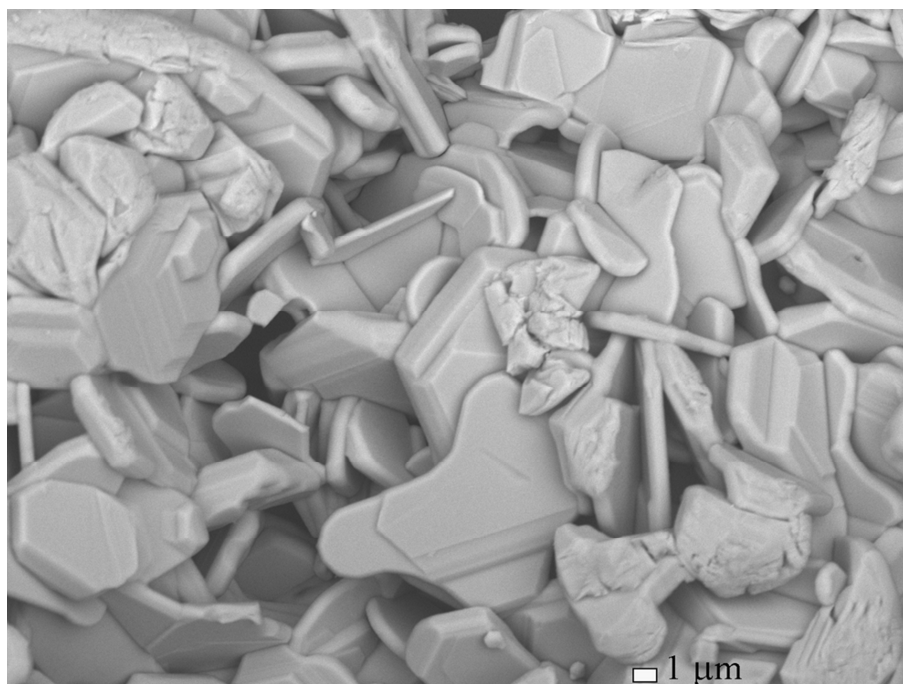
difraktogramu mehanički aktiviranog praha su prisutni samo difrakcioni maksimumi koji potiču od polaznih komponenti Co_3O_4 i Na_2CO_3 , dok su na difraktogramima kalciniranih CAC prahova prisutni samo difrakcioni maksimumi koji potiču od $\gamma\text{-NaCo}_2\text{O}_4$. Na difraktogramu kalcinisanog NCO-CAC praha uočena 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 željeni, 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 čine fine, pločaste čestice, oštih, jasno definisanih ivica, koje potvrđuju svojstvo da čestice 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 čestice sa slojevitom strukturom, koje se lakše pakuju, pod značajno nižim pritiskom u poređenju sa prahovima dobijenim MASSR metodom (390 MPa u poređenju sa 590 MPa).

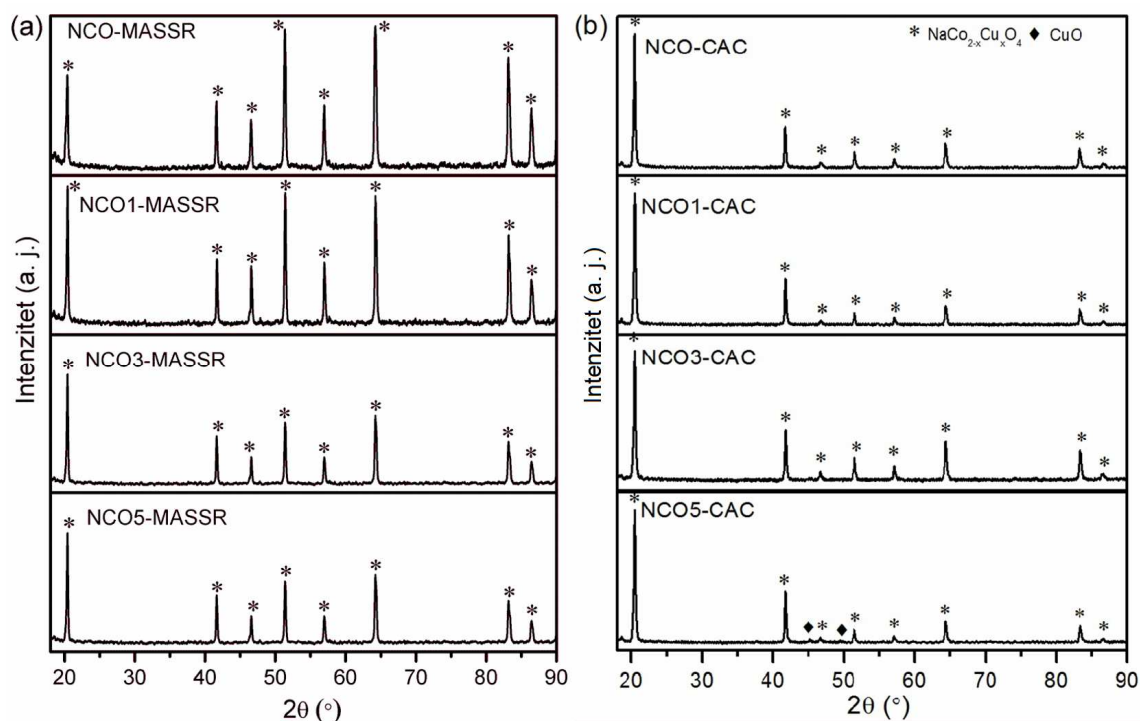


Slika 5.4. FESEM mikrografija NCO-CAC kalcinisanog prekursorskog praha.

5.2 Karakterizacija keramike NaCo_2O_4

5.2.1 Rendgenska difrakcija X-zracima

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja ispitivano je prisustvo sekundarnih faza nastalih kao posledica ugradnje različite količine 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 00 l pravca su jače, dok one duž 10 l 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, pomoću programa LSUCRI su izračunate vrednosti parametara rešetke MASSR i CAC uzoraka natrijum-kobaltita i prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri rešetke MASSR i CAC uzoraka.

Uzorak	Parametar rešetke $a = b$ (nm)		Parametar rešetke 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].

Izračunate 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]. Poređenjem MASSR i CAC metoda, primećuje se da su vrednosti svih parametara rešetke veće kod MASSR uzoraka za isti sadržaj Cu. Ovo može ukazati na veću koncentraciju defekata u kristalnoj rešetki MASSR uzoraka, pošto je poznato da mehanička aktivacija unosi deformaciju kristalne rešetke formiranjem dislokacija i tačkastih 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 ugrađivanja 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-Telerovog efekta, Kulonovo privlačenje između Na^+ - O^{2-} postaje jače, a posledica tog privlačenja je smanjenje parametra c kod CAC uzoraka [147, 148].

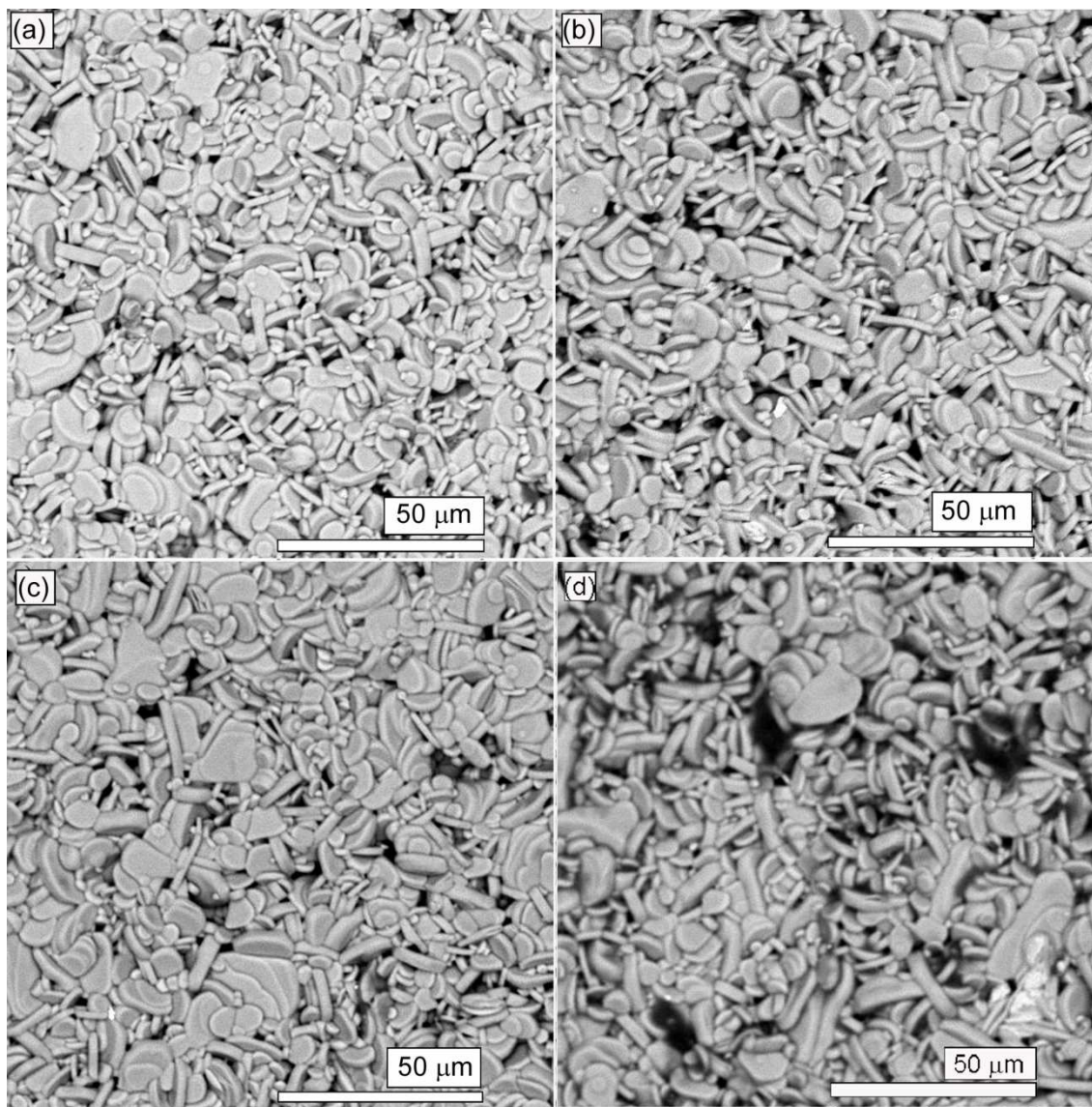
5.2.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija

Mikrostruktura sinterovanih uzoraka je ispitivana metodom skanirajuće 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 8–13 μm . Na SEM mikrografijama CAC uzoraka uočena su manja zrna u poređenju sa MASSR uzorcima i to dužine 4–11 μm (tabela 2). U oba slučaja veličina zrna raste sa povećanjem sadržaja bakra, a slojevita struktura ostaje očuvana.

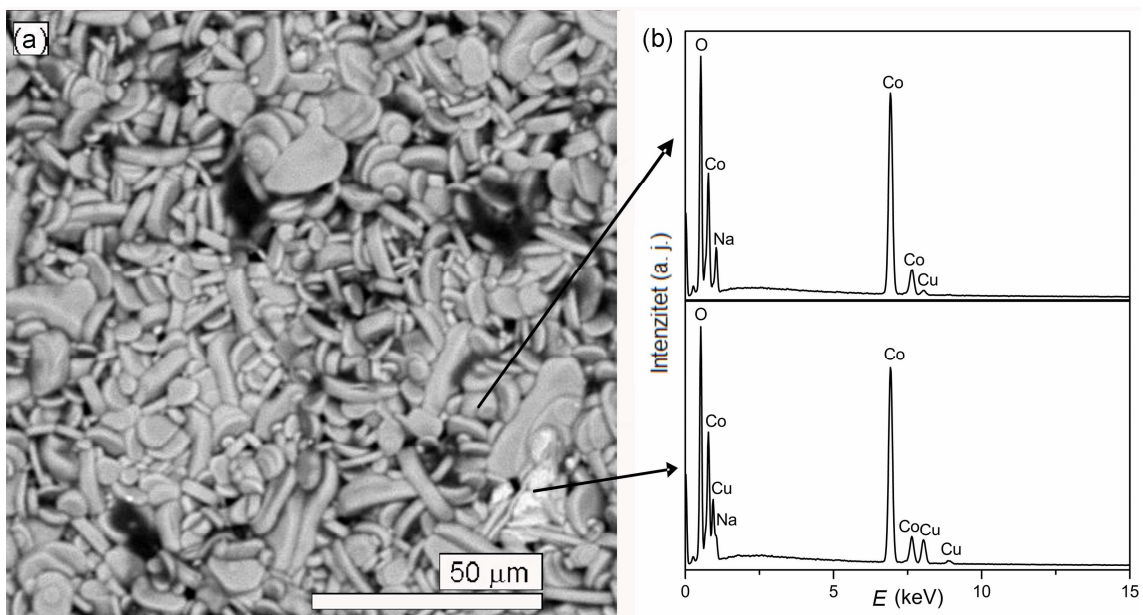
Tabela 2. Prosečna veličina zrna MASSR i CAC uzoraka.

Uzorci	Dužina zrna, $d_{ }$ (μm)	Debljina zrna, d_{\perp} (μm)
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

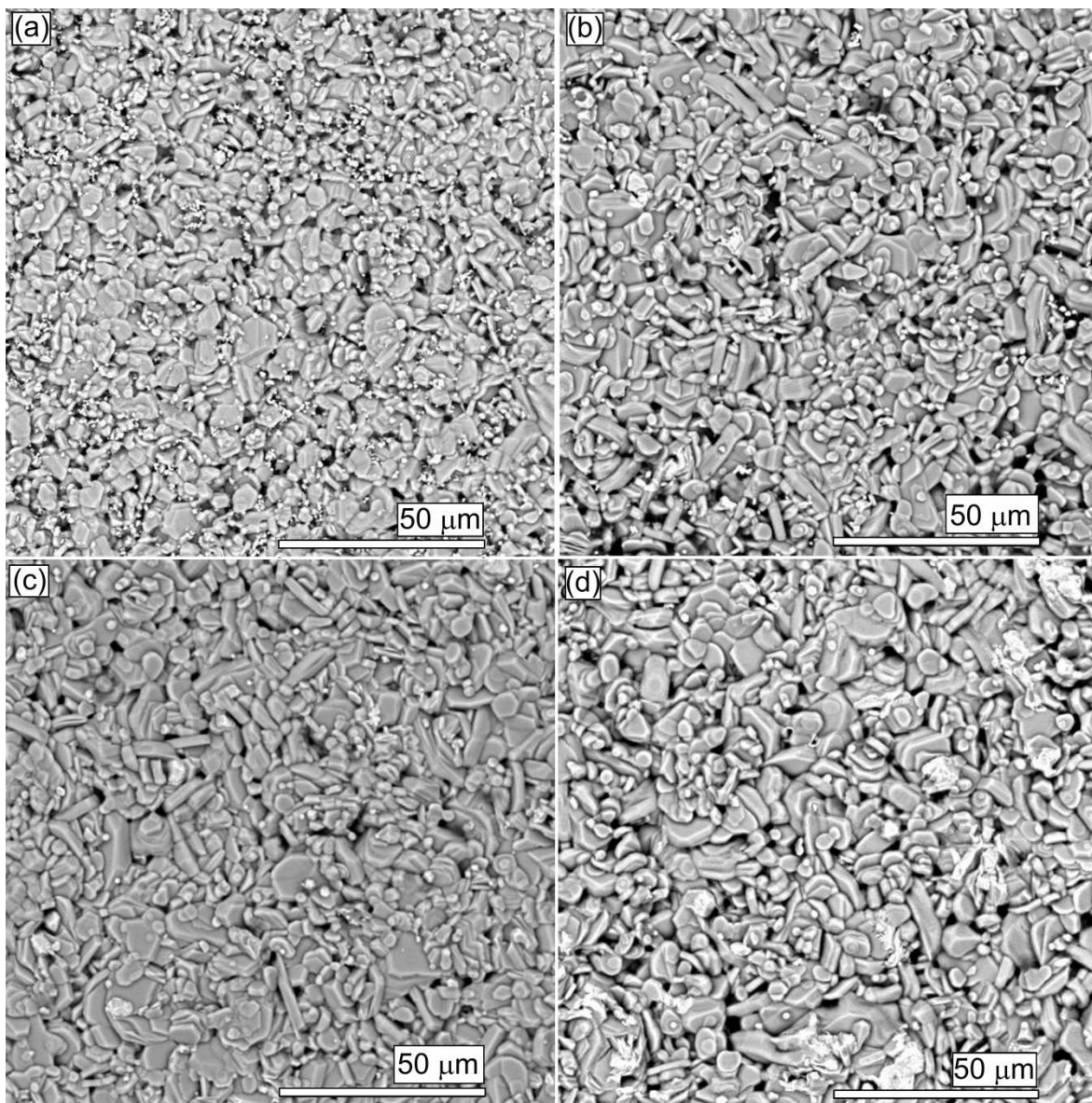
Kod uzoraka sa najvećom količinom bakra, 5 mol%, (slike 5.7 i 5.9) primećeni su beli precipitati. Izvršena je naknadna EDS analiza ovih uzoraka (slike 5.7b i 5.9b) i to na površinama uzetim sa samog zrna, kao i na površinama koje pripadaju belim precipitatima. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđen je značajno veći 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.



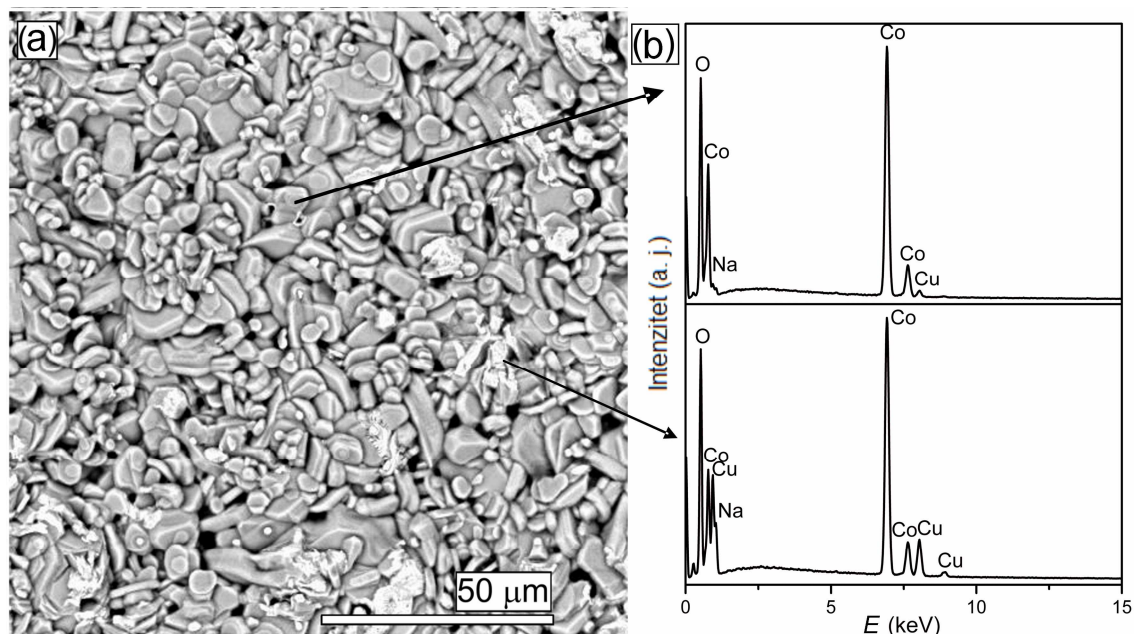
Slika 5.6. SEM mikrografije površine MASSR uzoraka dobijene u režimu rasejanih elektrona a) NCO-MASSR, b) NCO1-MASSR, c) NCO3-MASSR i d) NCO5-MASSR.



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 očuvati stehiometriju keramičkog natrijum-kobaltita nakon višestrukih temperaturnih tretmana. ICP analiza je izvedena kako bi se izračunao konačan sastav svih keramičkih uzoraka $\text{NaCo}_2\text{-}_x\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$). 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 očuvana 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	$\text{Na}_{1,22}\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Na}_{1,07}\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$
$\text{NaCo}_{1,990}\text{Cu}_{0,010}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,13}\text{Co}_{1,991}\text{Cu}_{0,009}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Na}_{1,04}\text{Co}_{1,991}\text{Cu}_{0,009}\text{O}_{4-\delta}$
$\text{NaCo}_{1,970}\text{Cu}_{0,030}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,10}\text{Co}_{1,975}\text{Cu}_{0,025}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Na}_{1,03}\text{Co}_{1,974}\text{Cu}_{0,026}\text{O}_{4-\delta}$
$\text{NaCo}_{1,950}\text{Cu}_{0,050}\text{O}_4$	$\text{Na}_{0,97}\text{Co}_{1,955}\text{Cu}_{0,045}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,956}\text{Cu}_{0,044}\text{O}_{4-\delta}$
$\text{NaCo}_{1,900}\text{Cu}_{0,100}\text{O}_4$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,908}\text{Cu}_{0,092}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Na}_{1,01}\text{Co}_{1,905}\text{Cu}_{0,095}\text{O}_{4-\delta}$

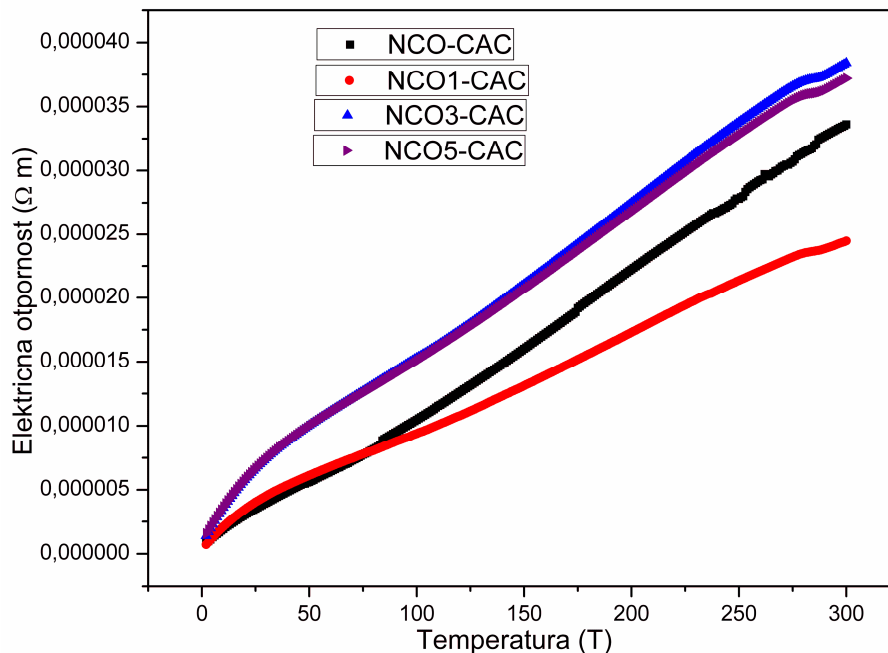
5.2.4 Termoelektrična svojstva

Imajući u vidu rezultate dobijene analizom rendgenskih difraktograma, mikrostrukture i hemijskog sastava zaključeno je da CAC uzorci poseduju veću gustinu, pogodniju mikrostrukturu u poređenju sa MASSR uzorcima. S toga, termoelektrična svojstva u niskotemperaturnom intervalu (2–300 K) su merena samo kod CAC uzoraka, dok su merenja u opsegu visokih temperatura (320–830 K) izvršena kod obe vrste uzoraka.

Električna provodljivost sistema baziranih na $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ se sastoji od jonske i elektronske komponente. Jonska komponenta potiče od jona Na^+ i ona je za nekoliko redova veličine niža od elektronske, pa stoga sledi da je električna provodljivost $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ elektronskog karaktera [117].

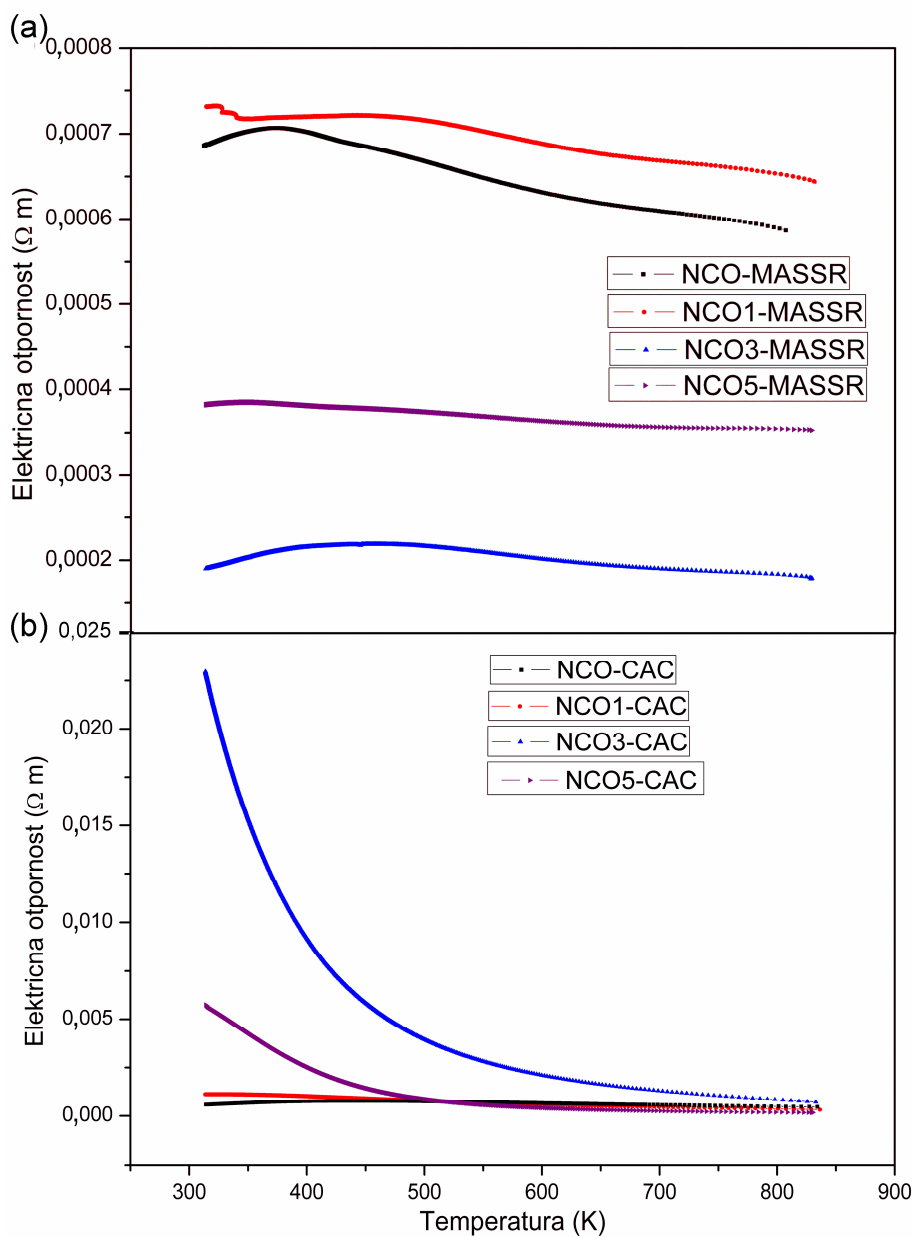
Električna otpornost CAC uzoraka u intervalu niskih temperatura raste s povećanjem temperature, ukazujući na njihov metalni karakter, a najmanju otpornost ima uzorak NCO1-CAC (slika 5.10). Generalno, smanjenje otpornosti sa dodatkom Cu se može objasniti na sledeći način: zamena jona C^{3+} i Co^{4+} jonom Cu^{2+} dovodi do povećanja koncentracije šupljina koje su nosioci naelektrisanja, i samim tim do bolje električne provodnosti, odnosno manje električne otpornosti. Povećana električna otpornost kod uzorka NCO5-CAC je najverovatnije posledica prisustva sekundarne faze CuO, koja je detektovana na rendgenogramu, ali i drugih nečistoća prisutnih u amorfnom obliku.

Električna otpornost dobijena u ovom istraživanju se može uporediti sa otpornošću koja je ranije objavljena u literaturi ($3,65 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ m}$) [115].



Slika 5.10. Električna otpornost CAC uzoraka između 2 i 300 K.

U opsegu između 320 i 830 K električna otpornost MASSR uzoraka (slika 5.11a) prvo raste, a zatim opada sa povećanjem temperature, na osnovu čega se može zaključiti da dolazi do prelaza metal-izolator. U slučaju CAC uzoraka (slika 5.11b) isti trend se javlja kod NCO-CAC i NCO1-CAC, dok kod NCO3-CAC i NCO5-CAC električna otpornost opada u celom temperaturnom intervalu. Ovakvo ponašanje se može objasniti prisustvom sekundarnih faza: Co_3O_4 , detektovane pomoću magnetnih merenja i CuO , koja je identifikovana na XRD difraktogramima [148, 149].



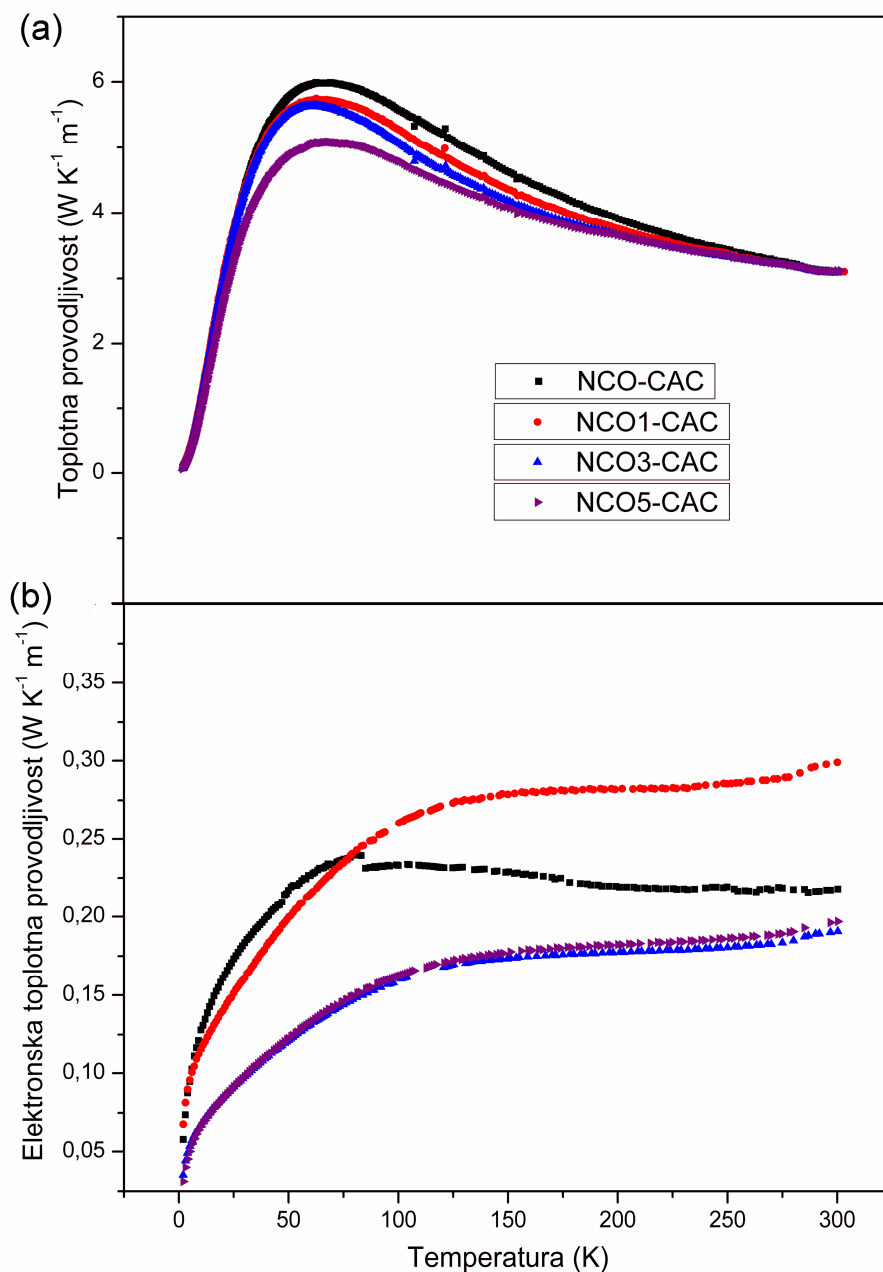
Slika 5.11. Električna otpornost (a) MASSR i (b) CAC uzoraka u opsegu 320–830 K.

Merenja toplotne provodljivosti su predstavljena na slici 5.12. U oblasti niskih temperatura toplotna provodljivost uzoraka raste do oko 65 K, kada dostiže svoj maksimum, i daljim povećanjem temperature opada (slika 5.12a). Ukupna toplotna provodljivost se smanjuje dodavanjem bakra do temperature od 150 K. Iznad ove temperature razlika između 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 Videman–Francovog (Wiedemann–Franz) zakona:

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

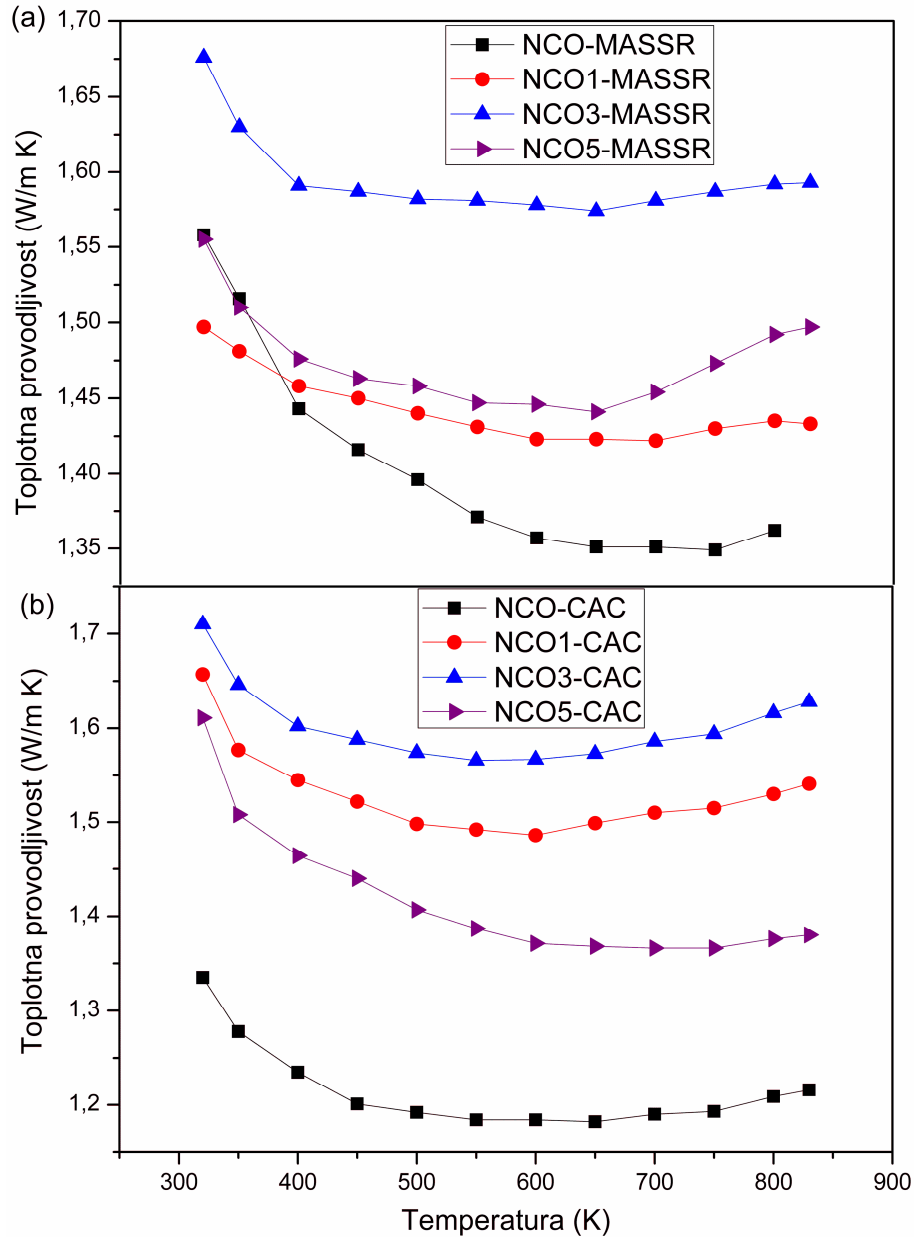
gde je L_0 Lorencova konstanta ($L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$). κ_e je za red veličine manje od ukupnog κ (slika 5.12b), tako da većinski deo kod ukupne toplotne provodljivosti potiče od kristalne rešetke [81].



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

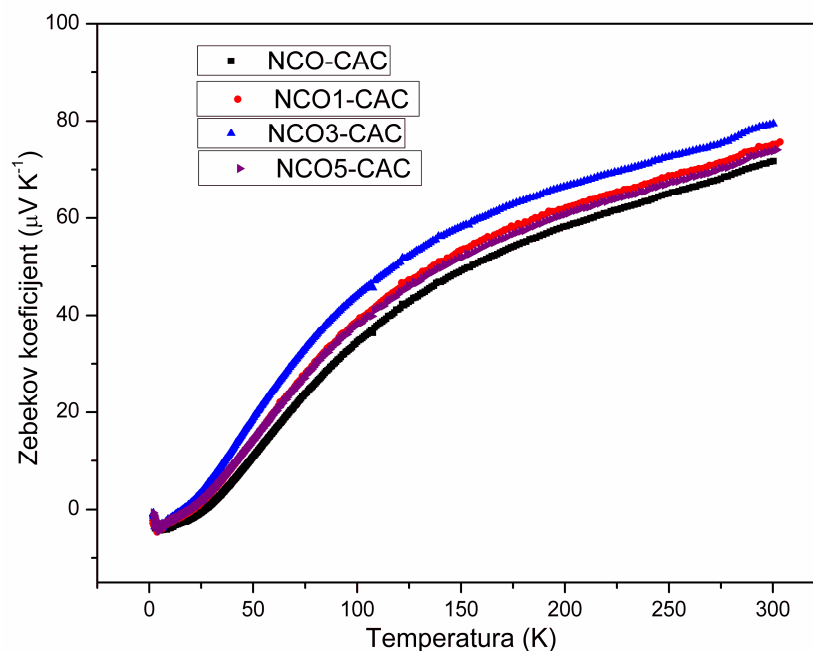
Toplotna provodljivost uzoraka merena na visokim temperaturama (slika 5.13) ima oblik parabole: na početku naglo opada, zatim dostiže minimalnu vrednost i na kraju ponovo blago raste. Minimalne vrednosti κ se kreću između 1,35 i 1,57 W/m K za MASSR

uzorke, i između 1,18 i 1,57 W/m K za CAC uzorke. U oba slučaja maksimalna toplotna provodljivost je izmerna kod uzoraka sa 3 mol% bakra, odnosno, najniža toplotna provodljivost je dobijena za nedopirane uzorke. Međutim, razlika između minimalnih i maksimalnih vrednosti κ je iznosila oko 20 % i nije značajno uticala na konačan rezultat prilikom izračunavanja parametra valjanosti.



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

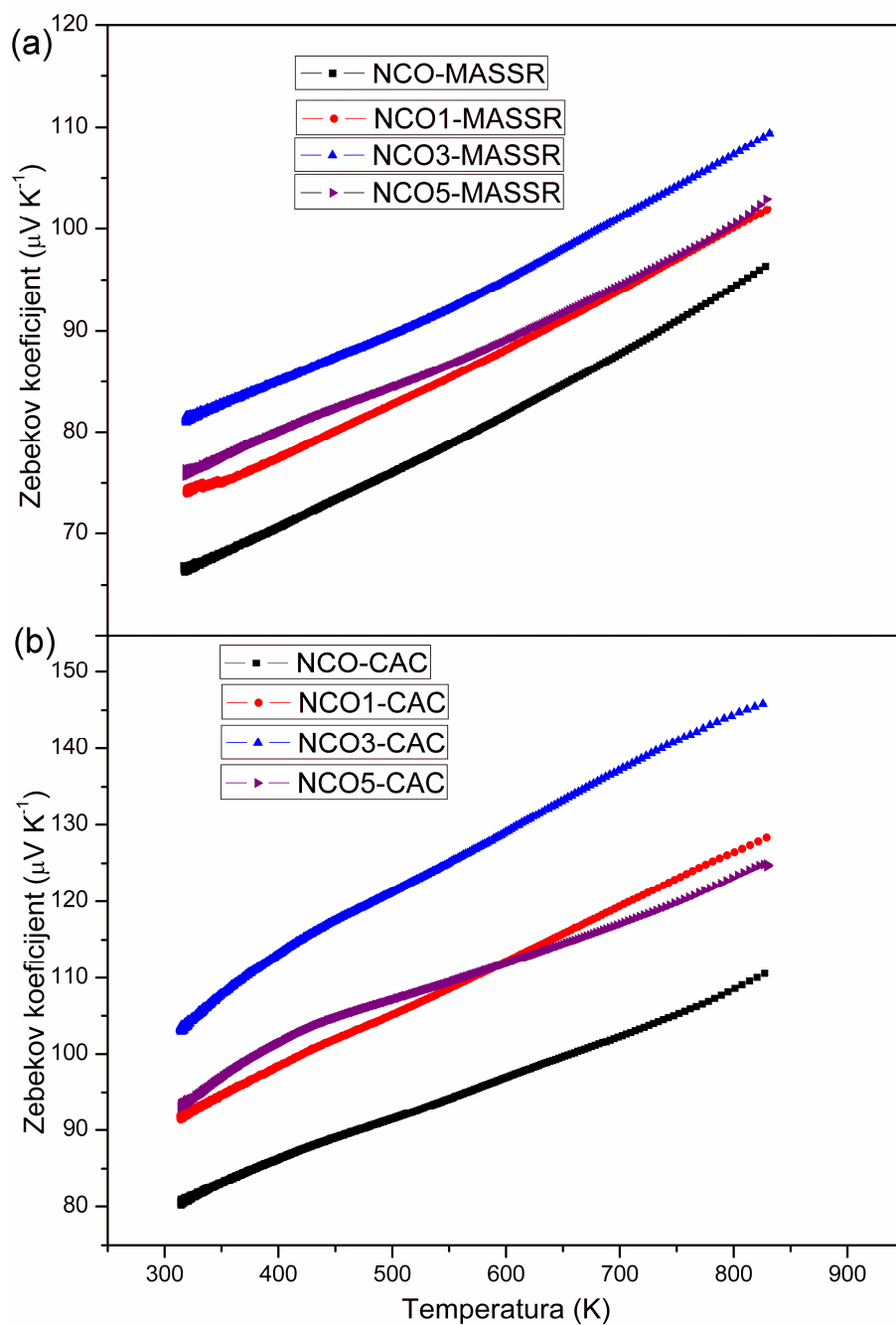
Zebekov koeficijent je izmeren u intervalu između 2 i 300 K i prikazan na slici 5.14. U niskotemperaturnom opsegu S raste kako sa temperaturom, tako i sa povećanjem količine Cu i pozitivan je iznad 20 K kod svih uzoraka, ukazujući na to da su glavni nosioci naelektrisanja šupljine [116]. Najveću vrednost S ima uzorak NCO3-CAC, koja iznosi 80 $\mu\text{V/K}$ 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 $\mu\text{V/K}$, je uporediva sa vrednostima koje su već objavljene u literaturi (75 $\mu\text{V/K}$) [115, 150].



Slika 5.14. Zebekov koeficijent CAC uzoraka u niskotemperaturnom intervalu (2–300 K).

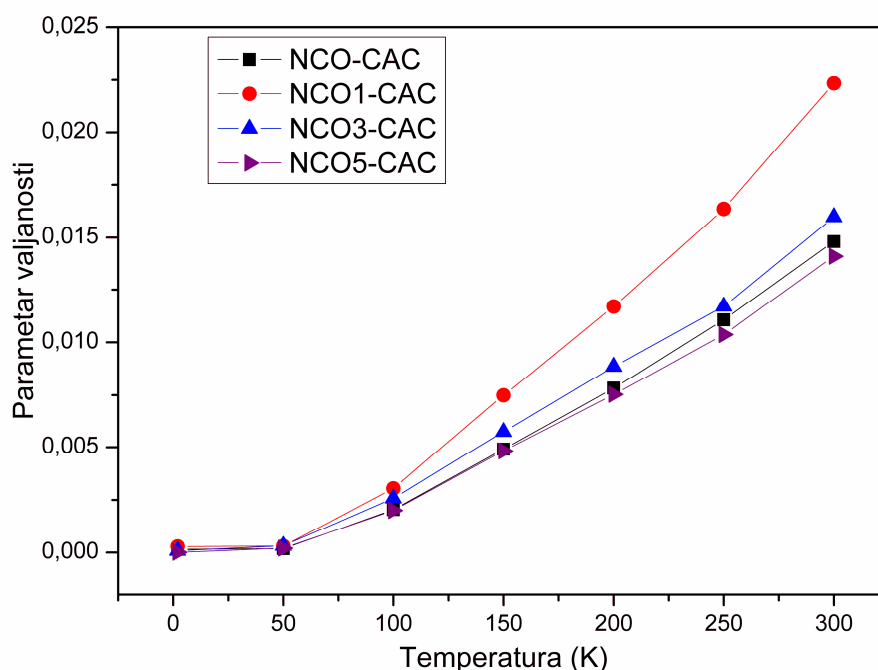
Između 320 i 830 K vrednosti S rastu sa porastom temperature i pozitivne su u celom temperaturnom intervalu, ukazujući na to da su većinski nosioci naelektrisanja šupljine (slika 5.15). Svi dopirani uzorci imaju veće S od nedopiranih, a najveću vrednost Zebekovog koeficijenta u oba slučaja ima uzorak sa 3 mol% Cu, i to 145 $\mu\text{V/K}$ za NCO3-CAC i 110 $\mu\text{V/K}$ 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 očekivano bolji rezultati termoelektričnih merenja i potvrđeni. Velike vrednosti dobijene za S ukazuju na činjenicu da je jaka korelacija elektrona prisutna u ovim sistemima.



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

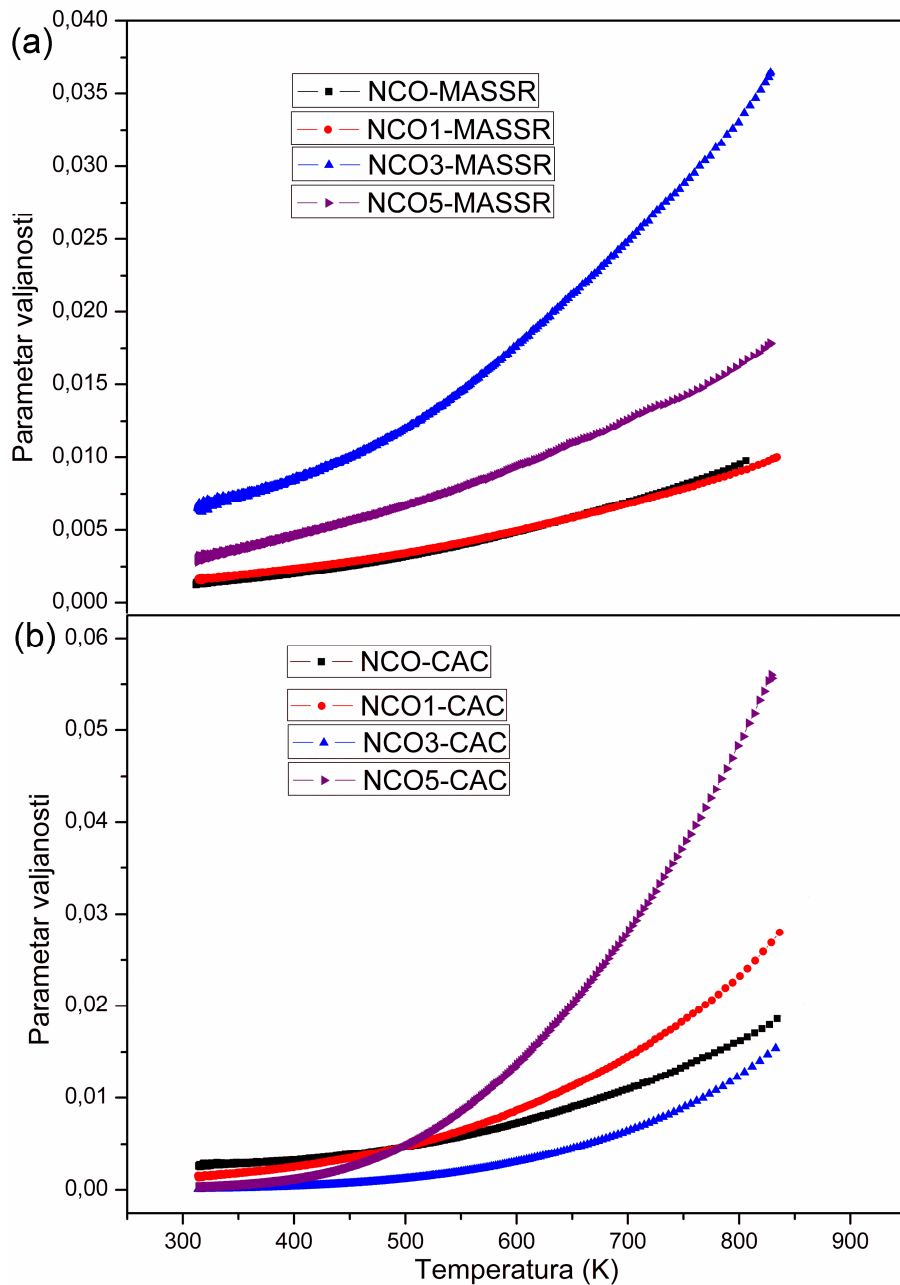
Parametar valjanosti je izračunat na osnovu izmerenih vrednosti električne otpornosti, Zebekovog koeficijenta i toplotne provodljivosti i zavisnost ZT od temperature je prikazana na slikama 5.16 i 5.17. U niskotemperaturnom intervalu, niske vrednosti za κ i ρ , kao i relativno visoka vrednost S dovode do najviše vrednosti ZT kod uzorka NCO1-CAC, koja je skoro dva puta veća od vrednosti za nedopirani uzorak i ukazuje na činjenicu da čak i veoma mala količina bakra dovodi do značajnog poboljšanja termoelektričnih svojstava natrijum–kobaltita.



Slika 5.16. Parametar valjanosti CAC uzorka u niskotemperaturnom intervalu (2–300 K).

U opsegu viših temperatura, poređenjem rezultata CAC i MASSR uzoraka, primećuje se da, generalno CAC uzorci imaju značajno veće ZT vrednosti (slika 5.17). Uzimajući u obzir obe metode sinteze, najveća ZT vrednost je dobijena za uzorak NCO5-CAC ($ZT = 0,056$) i to zbog relativno visoke vrednosti Zebekovog koeficijenta, niske električne otpornosti i niske toplotne provodljivosti. Ova vrednost je više od tri puta veća nego kod NCO-CAC i 1,5 puta veća od najviše vrednosti dobijene kod MASSR uzoraka.

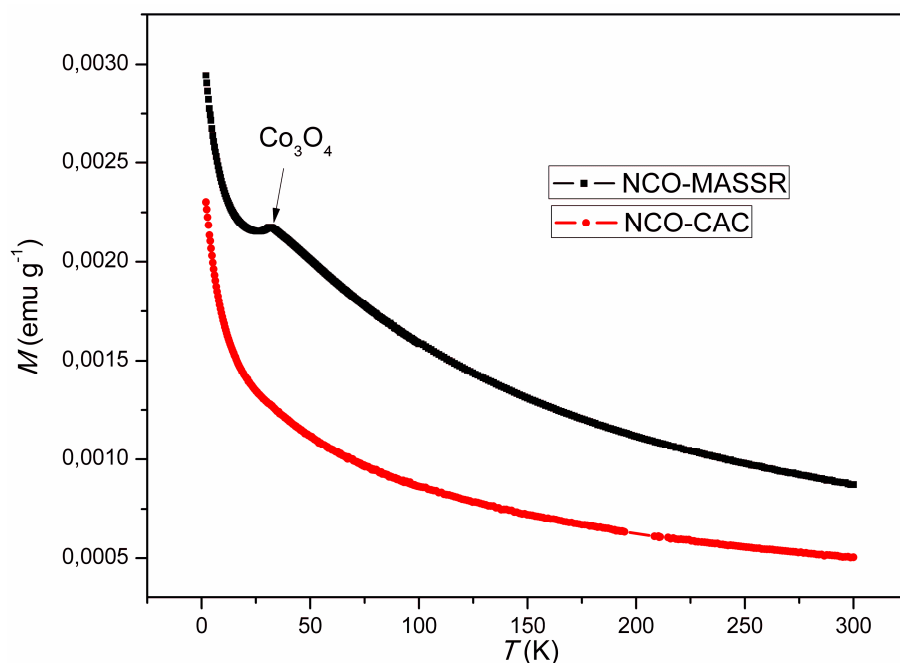
Dobijeni rezultati pokazuju da pored koncentracije dopanta, postupci sinteze takođe značajno utiču na termoelektrična svojstva NaCo_2O_4 .



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

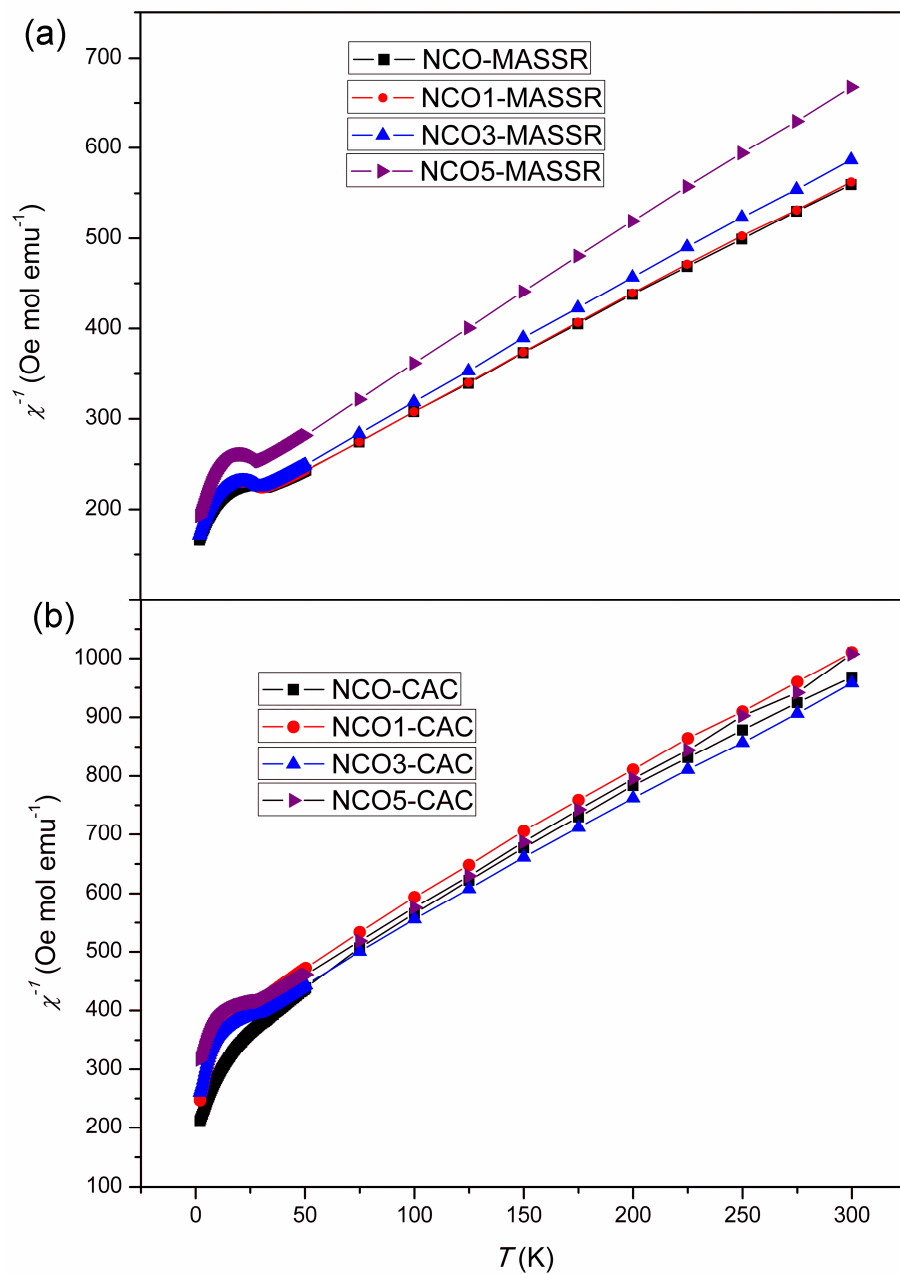
5.2.5 Magnetna svojstva

S obzirom na to da su magnetna merenja veoma osetljiva na prisustvo sekundarnih faza, u cilju ispitivanja magnetnih svojstava i provere čistoće 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 između 50 i 300 K magnetna susceptibilnost se ponaša prema Kiri–Vajsovom (Curie–Weiss) zakonu:

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

gde je C Kirijeve i θ Vajsova konstanta. Magnetna susceptibilnost uzoraka se smanjuje sa povećanjem količine Cu, što se može objasniti smanjenjem gustine stanja i/ili faktora povećanja mase, što je u skladu sa prethodno objavljenim rezultatima [94]. Kod svih MASSR uzoraka uočen je antiferomagnetni prelaz na oko 30 K koji odgovara Co_3O_4 i ukazuje na prisustvo male količine ove faze [151], dok se kod CAC uzoraka ovaj prelaz javlja pri sastavima $x \geq 0,03$.

U tabeli 4 su prikazane vrednosti efektivnog magnetnog momenta, Kirijeve i Vajsove konstante MASSR i CAC uzoraka. Svi uzorci imaju negativnu vrednost Vajsove konstante, što ukazuje na antiferomagnetno uređenje. Vrednosti efektivnog magnetnog momenta, μ_{eff} , su izračunate na osnovu Kirijeve konstante, koja je dobijena linearnim fitovanjem dela krive $\chi^{-1} = f(T)$ u intervalu između 50 i 150 K (slika 5.19). Vrednosti μ_{eff} kod CAC uzoraka su manje u odnosu na MASSR uzorke, ukazujući 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 žiromagnetni faktor. Natrijum-kobaltit sadrži Co^{3+} i Co^{4+} jone, i možemo ih analizirati odvojeno, kao dva različita magnetna sistema sa istom temperaturom uređenja. Tada će ukupni μ_{eff} biti:

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

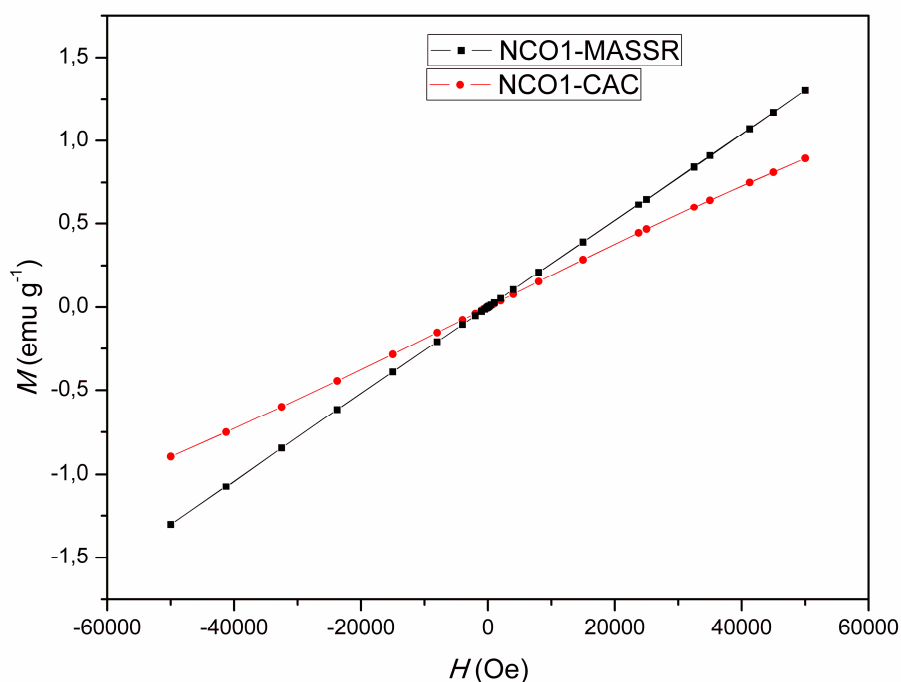
Imajući u vidu stehiometriju uzoraka izračunatu na osnovu ICP analize, određen je sadržaj Co^{4+} jona u uzorcima bez sekundarnih faza (NCO-CAC i NCO1-CAC). Dobijeno je da NCO-CAC uzorak sadrži 46,5%, a NCO1-CAC uzorak sadrži 48,4% jona Co^{4+} . Za NCO-CAC uzorak količina Co^{3+} jona iznosi $x_1 = 0,535$, 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), ukazujući na to da prilikom razmatranja μ_{eff} treba uzeti u obzir doprinos orbitalnog kvantnog broja. U kom će 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} će glasiti [153]:

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

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 teške elemente doprinos orbitalnog člana 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 poslednje orbitale $> 50\%$, odnosno negativna za Co jone [154], pa je samim

tim i vrednost u zagradi u prethodnoj formuli > 1 , što ukupno daje povećanu 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 histerezijske krive su skoro linearne, što ukazuje na odsustvo uređenja na daljinu na ovoj temperaturi. Ovakva zavisnost je i očekivana za antiferomagnetno uređen sistem kao što je NCO [155].

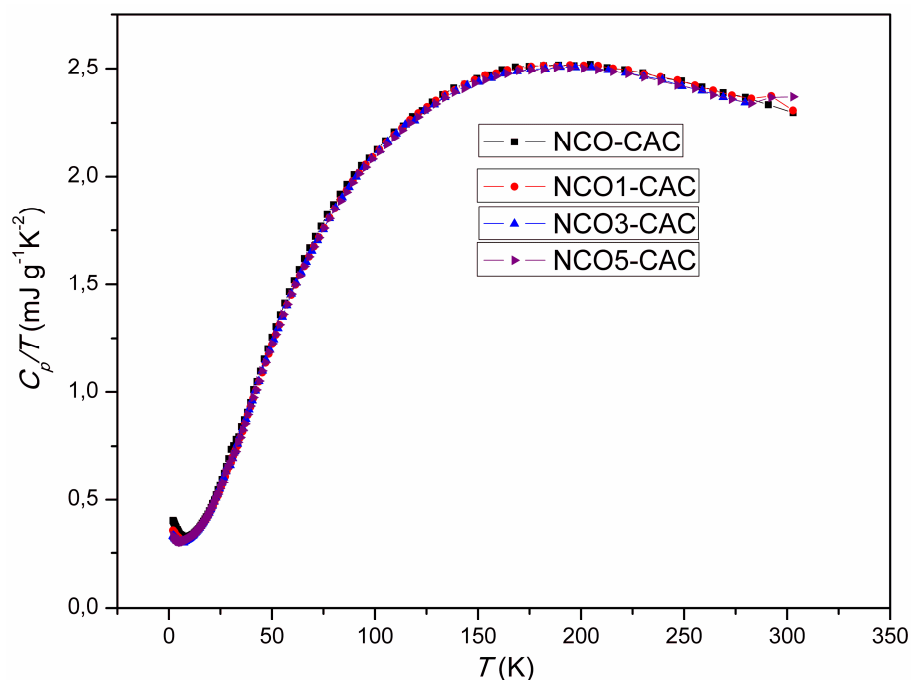


Slika 5.20. M-H krive uzoraka NCO1-MASSR i NCO1-CAC na 2 K.

5.2.6 Toplotni kapacitet

U sistemima sa jakom korelacijom elektrona, kao što je NCO, interakcije između spina, naelektrisanja i orbitala u velikoj meri određuju svojstva materijala. Kao posledica, može doći do velikih promena određenih fizičkih svojstava ispitivanog materijala za malu promenu npr. koncentracije nosilaca naelektrisanja ili kristalne rešetke [135, 156]. S obzirom na to da u ovom istraživanju jon Cu^{2+} dolazi na mesto jona Co^{3+} i Co^{4+} , ispitano je

kako ova promena utiče na toplotni kapacitet, C_p . Imajući u vidu rezultate magnetnih merenja, na osnovu kojih je potvrđen 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 određen koeficijent specifične 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 uključuje doprinos i elektronskog i fononskog člana, glasi:

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

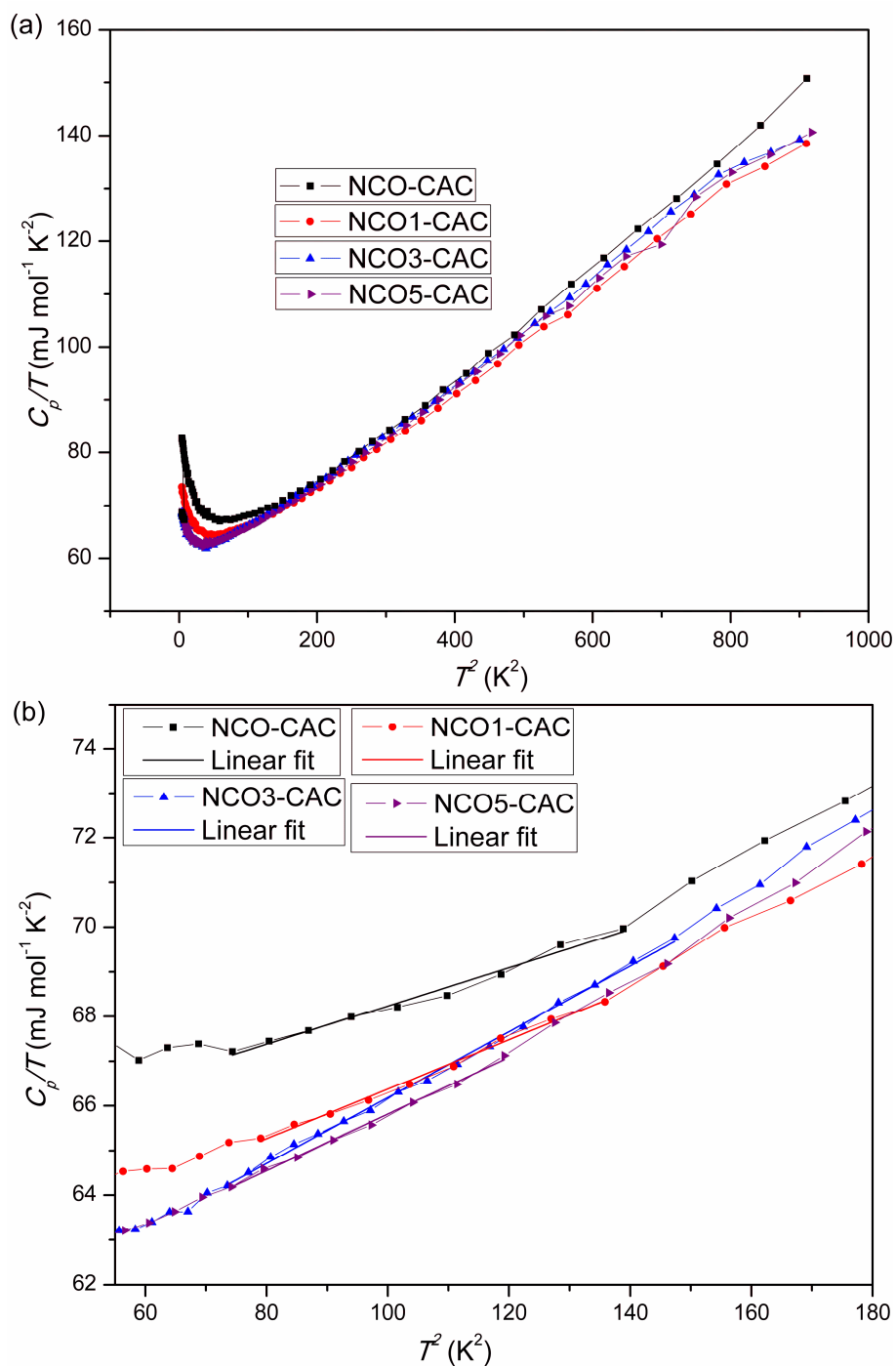
gde je γ koeficijent elektronske specifične toplote, a β , β_5 i β_7 parametri fitovanja [157]. Na veoma niskim temperaturama kod toplotnog kapaciteta dominira elektronski član i on je

linearno proporcionalan temperaturi [158]. Kako bismo pokazali da pojednostavljena Debajeva (Debye) formula dobro opisuje dobijene rezultate, viši članovi u prethodnoj jednačini, 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 odsečak 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 grafika $C_p/T = f(T^2)$.

mol% Cu	γ (mJ/mol K ²)	β (mJ/mol K ⁴)
0	63,9 ± 0,2	0,043 ± 0,002
1	60,8 ± 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 (slika 5.21) se smanjuju sa povećanjem koncentracije dopanta, što ukazuje na smanjenje koeficijenta elektronske specifične toplote sa povećanjem x , odnosno sa povećanjem koncentracije nosilaca naelektrisanja [129]. Pošto je γ proporcionalno gustini stanja i faktoru povećanja mase, dobijeni rezultati ukazuju na smanjenje jedne ili obe veličine sa dodatkom Cu. Veličina C_p/T na 10 K iznosi približno 70 mJ/molK², dok su fitovanjem krive $C_p/T = f(T^2)$ dobijene vrednosti oko 60 mJ/molK² (tabela 5), što je uporedivo sa 54 mJ/molK² dobijenim u prethodnom istraživanju [157]. Natrijum-kobaltit ima metalni karakter koji potiče od velike gustine nosilaca naelektrisanja u sloju CoO₂ koja iznosi $n = 10^{21}$ – 10^{22} cm⁻³. Poređenjem γ naših uzoraka i γ metala, primećuje se da su fitovanjem dobijene značajno veće vrednosti u odnosu na čiste 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 specifične toplote su još 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 2–300 K i (b) rezultati linearnog fitovanja datih grafika u intervalu 8–12 K.

Najviša popunjena orbitala kod NCO je a_{1g} i najveći deo Fermijeve površine čini uska a_{1g} orbitala. Međutim, usled hibridizacije između a_{1g} i e'_g nastaje šira 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 naučnih 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 čvrstom 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. Težište istraživanja je na poređenju ova dva načina sinteze, kao i na praćenju 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 čvrstom stanju potpomognuta mehaničkom aktivacijom predstavlja brži način sinteze u poređenju sa klasičnom metodom reakcije u čvrstom 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 skanirajućom kalorimetrijom prekursorskih prahova utvrđena je temperatura od 880 °C na kojoj se odvija reakcija formiranja natrijum-kobaltita. Rendgenskom difrakcionom analizom sinterovanih uzoraka praćen 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 najvišu 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 Jan–Telerovog efekta, Kulonovo privlačenje između $\text{Na}^+ - \text{O}^{2-}$ postaje jače.

Na mikrografijama uzoraka dobijenih CAC postupkom uočena su manja zrna u poređenju 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 određen 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 različito ponašanje 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 šupljina 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 nečistoća 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 većinski 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 šupljine. Svi dopirani uzorci imaju veću 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 najveću 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 izračunat je efektivni magnetni moment čije 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 niže u poređenju sa vrednostima za uzorke dobijene postupkom reakcije u čvrstom stanju potpomognute mehaničkom aktivacijom. Takođe, fitovanjem su dobijene negativne vrednosti Vajsove konstante koje ukazuju na antiferomagnetno ponašanje materijala.

Izmerene vrednosti toplotnog kapaciteta su značajno veće u poređenju sa vrednostima za čiste metale i to predstavlja još jedan indikator jake korelacije elektrona u ovim sistemima. Na temperaturi od 2 K toplotni kapacitet se smanjuje sa povećanjem koncentracije Cu, što ukazuje na smanjenje koeficijenta elektronske specifične toplote, koji je proporcionalan gustini stanja i faktoru povećanja mase. Na osnovu tih rezultata izveden je zaključak da sa dodatkom Cu dolazi do smanjenja jedne ili obe veličine.

Imajući u vidu rezultate dobijene u okviru ovog istraživanja, važno je naglasiti da glavne razlike u svojstvima materijala potiču od načina sinteze. Metod reakcije u čvrstoj fazi potpomognut mehaničkom aktivacijom ima prednosti u odnosu na klasičan metod reakcije u čvrstom stanju koje se ogledaju u nižoj temperaturi i kraćem vremenskom intervalu potrebnim za sintezu. Sa druge strane, postupak sa citratnom kiselinom omogućava dobijanje finih, homogenih prekursorskih prahova sa finom mikrostrukturom i malim zrnima.

Opšti zaključak koji se može izvesti iz ovih istraživanja je da postupak sinteze u velikoj meri određuje svojstva materijala i da čak i mala koncentracija Cu kao dopanta značajno poboljšava termoelektrična svojstva natrijum-kobaltita, odnosno u velikoj meri menja magnetna svojstva našeg 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
- [11] H. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1966.
- [12] 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) 648–659.
- [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) 604–611.
- [26] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, F. Kaneshita, Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: experiments and theory, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 669–716.
- [27] B. C. Sales, D. Mandrus, K. Williams, Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 (1996) 1325–1328.
- [28] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, J. G. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton T.* 21 (2007) 2099–2107.
- [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) 7837–7846.

- [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) 373–377.
- [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) 1182–1185.
- [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) 422–425.
- [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) 3639–3644.
- [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) 932–937.
- [44] J.-E. Österholm, P. Passiniemi, H. Isotalo, H. Stubb, Synthesis and properties of FeCl₄-doped polythiophene, *Synth. Met.* 18 (1987) 213–218.
- [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) 3111–3117.
- [46] N. Dubey, M. Leclerc, Conducting polymers: efficient thermoelectric materials, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 49 (2011) 467–475.
- [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) 953–960.
- [48] R. Zuzok, A. B. Kaiser, W. Pukacki, S. J. Roth, Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped “new” polyacetylene, *Chem. Phys.* 95 (1991) 1270–1275.
- [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) 2128–2138.
- [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) R12685–R12687.
- [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) L337-L339.
- [57] 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) 2385-2387.
- [58] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$, *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 $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Sb}_x\text{O}_2$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 288-293.
- [62] D. Berardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ge}$, 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–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 ≤ x ≤ 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, γ -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) 1747–1754.

- [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 ($x \leq 1$). 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) 14505-1-4.
- [83] P. Tomeš, 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) 2801-2814.
- [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) 2629-3627.
- [85] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 363-394.
- [86] P. Mele, K. Matsumoto, T. Azuma, K. Kamesawa, S. Tanaka, J.-I. Kurosaki, K. Miyazaki, Development of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO/Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ module for thermoelectric power generation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1166 (2009) N03-23.

- [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) 785–789.
- [88] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40 (2010) 363–394.
- [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) 066117-1–3.
- [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) 335–339.
- [95] R. Rudež, P. Markowski, M. Presečnik, M. Košir, 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) 13201–13209.
- [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) 447–457.
- [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 mechanochemistry, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 305–314.
- [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] Г. С. Ходаков, *Успехи химии*, ТХХХІІ (1963).
- [105] G. Heinicke, *Tribochemistry Akademie-Verlag, Berlin* (1984).
- [106] Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов*, Наука, Новосибирск (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) 3904–3910.
- [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) 952–957.
- [110] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ 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) 537–540.
- [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 ($x \geq 0.75$), *Physica B* 403 (2008) 1564–1568.
- [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) 213–219.
- [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) 200–206.
- [118] Y. Li, G. Xu, M. Jiang, Thermoelectric characterization of $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$), *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) 20–25.
- [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) 1866–1871.
- [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 NaCoO_2 thermoelectric oxide by the citric acid complex method, *J. Alloy. Compd.* 471 (2009) 519–523.
- [124] M. Ito, D. Furumoto, Effects of Ag addition on microstructure and thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, *J. Alloy. Compd.* 450 (2008) 494–498.
- [126] R. Kitawaki, I. Terasaki, Anomalous Pd substitution effects in the thermoelectric oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$, arxiv:cond-mat/0210043v1.
- [127] I. Uslu, S. Sebnem Cetin, A. Aytimur, S. Yuceyurt, M. O. Erdal, Synthesis and properties of boron doped $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, nanocrystalline ceramics, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (2012) 766–771.
- [128] P. Mandal, Anomalous transport properties of Co-site impurity doped Na_xCoO_2 , *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 $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 195106-1-7.
- [130] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, S. Nakamura, ^{59}Co NMR studies of metallic NaCo_2O_4 , *Phys. Rev. B* 59 (1999) 9454-9461.
- [131] S. Hébert, S. Lambert, D. Pelloquin, A. Maignan, Large thermopower in a metallic cobaltite: the layered TI-Sr-Co-O misfit, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 172101-1-4.
- [132] S. Wenger, Synthesis and properties of thermoelectric cobalt oxides, May – 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) 3904–3910.
- [134] A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. A. Tennant, D. Prabhakaran, L. M. Helme, C. D. Frost, Ferromagnetic in-plane spin fluctuations in Na_xCoO_2 observed by neutron inelastic scattering, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 197201–1–4.

- [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* 312–313 (2002) 719–720.
- [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. Ristić, Principi nauke o materijalima, Monografija SANU, Beograd, (1993).
- [142] S. Bernik, M. Pribošek, 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, 121–126.
- [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) 1–11 (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) 1553–1557.
- [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) 314–317.
- [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) 5183–5186.

- [148] 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.
- [149] 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.
- [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) 291-295.
- [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) 207-217.
- [152] S. De Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, C. Chaillout, Magnetic and electric properties of $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1304-1310.
- [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) 1898-1902.
- [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) 214423-1-7.
- [156] Y. Tokura, Y. Tomioka, Colossal magnetoresistive manganites, *J. Magn. Magn. Mat.* 200 (1999) 1-23.
- [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) 10580-10583.
- [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) 184116-1-8.

Prilozi

Naučni radovi i saopštenja iz oblasti disertacije

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%abstracst.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 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 Perać je rođena 17. 08. 1984. godine u Kruševcu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Kruševcu. Fakultet za fizičku 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 fizičku hemiju upisala je školske 2010/2011. godine pod mentorstvom dr Biljane Šljukić 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 istraživač-saradnik. Trenutno je angažovana na projektu III45007 „0-3D 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 čvrstom stanju.

Član 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 štampano u izvodu (M34), a jedan na konferenciji od nacionalnog značaja štampan u izvodu (M64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Сања З. Пераћ

број индекса 306/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Сања З. Пераћ _____

Број индекса _____ 306/2010 _____

Студијски програм _____

Наслов рада „Термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)“

Ментор _____ др Биљана Шљукић Паунковић, доцент, Факултет за физичку хемију, _____
Универзитет у Београду _____

Потписани/а _____ Сања З. Пераћ _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Термоелектрична и магнетна својства $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$)“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.