

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**  
**НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ**

**Предмет:** Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Владимира Рајића, мастер физикохемичара

На IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 14. 06. 2021. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер физикохемичара Владимира Рајића под насловом:

**„Кристална структура, оптичка и магнетна својства наночестица  
 $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  ( $0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$ )“.**

Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са X редовне седнице одржане 09. 11. 2017. год. (број одлуке 1427/2). На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 30. 11. 2017. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације (број одлуке 61206-4775/2-17). На основу прегледа и анализе докторске дисертације, подносимо Наставно-научном већу следећи

## ИЗВЕШТАЈ

### А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Владимира Рајића написана је на 108 страна куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следећа поглавља: **Увод** (15 страна), **Циљ истраживања** (2 стране), **Експериментални део** (25 страна), **Резултати и дискусија** (53 стране), **Закључак** (3 стране), **Литература** (240 навода, 9 страна). Дисертација садржи и насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), странице са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), садржај (2 стране). Кандидат је уз текст дисертације приложио Биографију и изјаве прописане од стране Универзитета. Дисертација садржи укупно 68 слика и 13 табела, од којих су 53 слике и 13 табела оригинални резултат истраживања кандидата, 9 слика је урађено на основу доступне научне литературе и 6 слика је преузето из доступне научне литературе.

Поглавље **Увод** подељено је у 5 потпоглавља. У првом потпоглављу **Физичко-хемијске карактеристике ZnO** описане су основне особине различитих полиморфа ZnO (2 слике). Врсте тачкастих дефеката и начин њиховог настајања кристалној решетци ZnO описани су у другом потпоглављу **Дефекти у кристалној структури ZnO** (1 слика). Трећу целину уводног дела дисертације чини **Синтеза наночестица ZnO** где су описани постојећи начини за синтезу наночестичног ZnO, при чему је посебна пажња обрађена на синтезу у микроталасном пољу (2 слике). У четвртном потпоглављу **Допирање ZnO наночестица** објашњен је процес допирања, разлози допирања и његов утицај на физичка и хемијска својства наночестичног ZnO, Наведени су елементи и групе елемената који се користе за допирање ZnO. У петом потпоглављу **Каталитичка својства прахова ZnO** описано је на које се све начине може утицати на каталитичку активност овог материјала. Ово потпоглавље садржи и две додатне целине, а то су **Електрокаталитичка својства прахова ZnO** и **Фотокаталитичка својства прахова ZnO** (1 слика). Овде је истакнуто за које електрохемијске реакције ZnO може бити од интереса као катализатор, које особине материјала су важне да би био добар фотокатализатор и шта се дешава при побуђивању електрона из валентне у проводну траку ZnO у неутралној и базној средини.

У поглављу **Циљ истраживања** дефинисани су основни научни циљеви дисертације.

Поглавље **Експериментални део** састоји се из три дела (23 слике). Први део (**Карактеризација узорака**) описује експерименталне технике које су коришћене за карактеризацију кристалне структуре, оптичких и магнетних особина наночестица чистог цинк оксида и наночестица цинк оксида код кога је део атома цинка у структури замењен атомима гвожђа. У другом делу (**Електрохемијска мерења**) описане су електрохемијске методе које су коришћене за електрохемијска мерења и детаљно је објашњен поступак приликом испитивања реакције редукције кисеоника (РРК) и реакције издвајања кисеоника (РИК). Поступак испитивања фотокаталитичке активности који је примењен на узорак ZnO и  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  описан у трећем потпоглављу (**Фотокаталитичка активност**).

Поглавље **Резултати и дискусија** састоји се из четири потпоглавља (39 слика, 13 табела) у којима су приказани резултати проистекли из ове докторске дисертације; резултати су детаљно објашњени и упоређени са литературним подацима. У првом потпоглављу **Синтеза узорака** детаљно је описана синтеза чистог ZnO као и узорака допираних гвожђем, односно узорака  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ . Резултати карактеризације синтетисаних узорака приказани су у потпоглављу **Карактеризација прахова ZnO и прахова  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  синтетисаних методом микроталасног процесирања**. Ово потпоглавље састоји се из 13 целина. У првој целини је приказан хемијски састав наноструктурних прахова  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  синтетисаних микроталасним процесирањем одређен методом оптичке емисионе спектроскопије са индуктивно спрегнутом плазмом и методом енергетске дисперзивне спектрометрије. Резултати рендгенске дифракције на праху свих синтетисаних узорака приказани су и дискутовани у другој целини. У трећем делу су

приказани и дискутовани резултати раманске спектроскопије који се тичу промена у локалној структури и формирање дефеката у решетки ZnO изазваних уградњом јона  $Fe^{3+}$ . У четвртој целини анализирани су инфрацрвени спектри синтетисаних материјала. Одређивање хемијског састава и оксидационих стања елемента на површини синтетисаних узорак методом фотоелектронске спектроскопије X-зрацима приказано је у петој целини. У шестој целини приказани су и дискутовани резултати Месбауерове спектроскопије на основу којих је одређен положај атома гвожђа у структури и његово валентно стање. Седми део описује резултате добијене методом електронске парамагнетне резонантне (ЕПР) спектроскопије на собној температури и на 19 К. У осмој и деветој целини, на основу резултата скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ) и трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ) описана је морфологија синтетисаних материјала, а у оквиру ове друге методе урађено је мапирање по елементима и електронска дифракција. Специфична површина и порозност добијених прахова одређена методом по БЕТ-у и приказана у десетој целини. Утицај допирања гвожђем на оптичка својства добјених материјала анализиран је методом дифузне рефлексивне спектроскопије (једанаеста целина) и фотолуминисцентном спектроскопијом (дванаеста целина). Резултати електричне проводљивост микроталасно процесираних прахова ZnO и  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  приказани су и дискутовани у последњој, тринаестој, целини која се тиче карактеризације синтетисаних материјала. У **трећем** потпоглављу **Електрокаталитичка активност за РРК и РИК** приказани су и дискутовани резултати електрокаталитичке активности синтетисаних узорак а у четвртом потпоглављу **Фотокаталитичка активност** приказани су и дискутовани резултати фотокаталитичке активности добијених материјала при разградњи боје метилен плаво.

У поглављу **Закључак** су сумирани закључци до којих се дошло на основу резултата приказаних у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** су наведене цитиране референце по редоследу њиховог појављивања.

## **Б. Опис резултата дисертације**

Наночестични прахови ZnO и  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  успешно су синтетисани брзом и еколошки прихватљивом методом микроталасног процесирања преципитата. прахова ZnO и  $Zn_{1-y}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ . Хемијска анализа узорак код којих је извршена делимична супституција јона  $Zn^{2+}$  јонима  $Fe^{3+}$ , а чији је номиналн састав почетно означен са 5, 10, 15 и 20 ат. % Fe, показала је да су добијени прахови састава  $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ ,  $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ ,  $Zn_{0.83}Fe_{0.17}O_{1.08}$  и  $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ .

Кристална структура ZnO је хексагонална, вурцитног типа с просторном групом  $R\bar{3}m$  и очуваним уређењем дугог домета. Такође, ZnO има и веома висок степен

кристалиничности. Прахови  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  синтетисани истом методом задржали су кристалну структуру чистог ZnO и такође имају велики степен кристалиничности. Изузетак је узорак  $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$  који садржи извесну количину кристалне фазе спинела  $ZnFe_2O_4$ .

У раманским спектрима ZnO уочени су само вибрациони модови карактеристични за чист ZnO, без додатних модова који потичу од неке друге фазе или нечистоћа. Супституцијом јона  $Zn^{2+}$  јонима  $Fe^{3+}$  значајно је измењено локално уређење (кратког домета), док је кристална структура остала непромењена. Ова супституција јона доводи, између осталог, до црвеног помераја оптичких модова  $E_2H$  и  $E_2H-E_2L$  што указује на слабљење Zn-O везе и до пораста интензитета вибрационе траке која представља комбинацију акустичног и оптичког мода TA+LO, што указује на пораст броја тачкастих дефеката у структури.

Фотоелектронска спектроскопија X – зрацима је показала да се Zn 2p линије шире и постају асиметричне с порастом садржаја гвожђа у узорцима, што је последица смањења густине електрона због раскидања Zn-O веза. Карактер Fe 2p<sub>3/2</sub> линије указује на то да се гвожђе у структури супституисаних материјала налази у облику  $Fe^{3+}$ . Пораст односа O1s(1)/O1s(2) с порастом садржаја гвожђа указује на смањење броја ваканција кисеоника на површини.

Месбауерова спектроскопија је показала да су сви узорци  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  на собној температури парамагнетици. Месбауерови спектри указују на то да се  $Fe^{3+}$  уграђује на позиције цинка уз постојање једне ваканције цинка у другој координационој сфери. Анализа добијених дублета показује да са порастом садржаја гвожђа расте допринос гвожђа на позицији цинка уз истовремено постојање ваканције кисеоника у првој координационој сфери и најмање једне ваканције цинка у другој координационој сфери.

ЕПР спектроскопија је потврдила да гвожђе у облику  $Fe^{3+}$  замењује  $Zn^{2+}$  приликом синтезе  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ . Сигнал у ЕПР спектрима расте с порастом садржаја гвожђа, али онда пада код узорка са највећом количином гвожђа  $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$  због присуства спинела  $ZnFe_2O_4$  као секундарне фазе. ЕПР спектроскопијом на 19К је утврђено да осим тетраедарски координисаног  $Fe^{3+}$  на позицијама  $Zn^{2+}$  постоје и  $Fe^{3+}$  јони који интерагују преко суперизменског купловања и највероватније су распоређени у кластерима.

Скенирајућом електронском микроскопијом показано је да се синтетисани материјали углавном састоје од сферних наночестица чија се средња величина креће од 20 до 35 nm. Ове наночестице већином граде агломерате. Запажено је и постојање плочастих честица већих димензија. Код узорка с највише гвожђа,  $Zn_{0.79}Fe_{0.21}O_{1.10}$ , могу се запазити мрежасте структуре. Резултати мапирања на основу ТЕМ микрографија указују на равномерну расподелу елемената у наночестичном материјалу. Дифракција електрона потврдила је постојање добро изкристалисаног наночестичног материјала исте вурцитне структуре у случају ZnO и  $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ .

Методом по БЕТ-у је утврђено да специфична површина материјала расте с порастом садржаја гвожђа, али нешто опада за узорак с највише гвожђа. Специфична површина се креће од 36,3 m<sup>2</sup>/g за ZnO до 88,1 m<sup>2</sup>/g за Zn<sub>0.83</sub>Fe<sub>0.17</sub>O<sub>1.08</sub>. Што се тиче запремине пора сви синтетисани материјали су мезопорозни.

Утицај супституције јона Zn<sup>2+</sup> јонима Fe<sup>3+</sup> у кристалној решетки ZnO испитан је и оптичким методама и то прво дифузног рефлексионог спектроскопијом. Уочено је да делимичном супституцијом јона Zn<sup>2+</sup> јонима Fe<sup>3+</sup> у кристалној решетки ZnO долази до настајања нових енергетских нивоа у енергетском процепу, што може утицати на промену карактера полупроводника да из директног пређе у индиректни.

Добијени фотолуминисцентни емисиони спектри са додатном деконволуцијом потврђују значајан утицај садржаја јона Fe<sup>3+</sup> на релативан однос површинских и запреминских кисеоничних ваканција код наночестица Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub>. Дијаграми хроматичности ЦИЕ 1931 и израчунате вредности за координате и температуре указују да се ZnO и Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub> могу применити у производњи диода које емитују белу светлост.

Електрична проводљивост узорака расте с повећањем степена супституције Zn<sup>2+</sup> јонима Fe<sup>3+</sup>. Ово је последица смањења вредности енергетског процепа код Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub>.

Само узорак Zn<sub>0.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>1.03</sub> има појачану каталитичку активност у реакцији редукције кисеоника (РРК), у односу на чист ZnO, активност се смањује за узорке с већим садржајем гвожђа. На бољу РРК активност Zn<sub>0.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>1.03</sub> указује позитивнији почетни потенцијал за редукцију кисеоника (0.394 V у односу на референтну водоничну электроду, густина струје (0.231 mAcm<sup>2</sup> на 0.150 V) и бржа кинетика (Тафелов нагиб,  $b = 248 \text{ mVdec}^{-1}$ ). Заједнички утицај површинских кисеоничних ваканција, специфичне површине и морфологије честица резултује побољшаном каталитичком активношћу Zn<sub>0.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>1.03</sub> за РРК. Анализа реакције издвајања кисеоника (РИК) показује да сви Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub> узорци имају повећану активност у односу на чист ZnO. Најмања вредност разлике потенцијала РИК и РРК ( $\Delta E = 1.58 \text{ V}$ ) показује да би узорак Zn<sub>0.89</sub>Fe<sub>0.11</sub>O<sub>1.05</sub> могао бити перспективан бифункционални катализатор за РРК /РИК у умерено алкалном раствору.

Зависност фотокаталитичке активности узорака Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub> од садржаја гвожђа у кристалној структури испитана је деградацијом метилен плавог под утицајем директне сунчеве светлости. Сви Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>(1-x+1.5y)</sub> прахови показују већу ефикасност обезбојења раствора у односу на чист ZnO. Узорак Zn<sub>0.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>O<sub>1.03</sub> показао је најбољу ефикасност у разградњи полутанта МП и након 3 сата обезбојење је било 100 %.

## **В. Упоредна анализа резултата са налазима из литературе**

Током више деценија проучавања материјала на бази цинк оксида развијен је велики број метода за њихову синтезу. Међу најчешће коришћеним су таложне методе [1], сол-гел поступак [2] и хидротермални/солвотермални поступак [3]. Наведене методе омогућују

синтезу прахова који садрже наноструктурне честице. Ове методе такође омогућују да се варирањем експерименталних параметара варира и облик наночестица као и просторна уређеност тј. хијерархијска структура.

До сада коришћене методе синтезе узорака не омогућавају да садржај јона  $\text{Fe}^{3+}$ , уграђених у вурцитну структуру у положајима карактеристичним за  $\text{Zn}^{2+}$ , буде већи од 12 ат. %. Росари Салех са сарадницима успео је да копреципитационом методом синтетише  $\text{ZnO}$  допиран са више од 12 ат. %  $\text{Fe}$  у кристалној структури али се осим гвожђа у јонском облику  $\text{Fe}^{3+}$  с повећањем ат. %  $\text{Fe}$  у кристалној структури  $\text{ZnO}$  јављало и гвожђе у јонском облику  $\text{Fe}^{2+}$  [4]. Такође, на око 20 ат. %  $\text{Fe}$  дошло је до издвајања спинелне фазе  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и нарушавања кристалне структуре.

Анализом података из литературе може се закључити да, без обзира на методу која се користи за синтезу  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$  материјала, постоји општа законитост да са повећањем садржаја  $\text{Fe}^{3+}$  у кристалној структури долази до повећања величине наночестица као и до промене величине енергетског процепа [5]. У случају када се користе методе синтезе које захтевају додатан термички третман или уколико се у кристалну структуру уграђују веће количине гвожђа, уочено је формирање секундарних фаза као што су фаза спинела  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [4],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6], итд.

До сада су у литератури објављени различити трендови промене електричне проводљивости  $\text{ZnO}$  с променом садржаја јона  $\text{Fe}^{3+}$  у кристалној структури. М. Л. Динеша са сарадницима показао је да се електрична проводљивост узорака смањује с повећањем ат. %  $\text{Fe}$  у кристалној структури [7]. Супротно њему, Х. Седи са сарадницима показао је да електрична проводљивост расте са повећањем ат. %  $\text{Fe}$  у кристалној структури  $\text{ZnO}$  [8].

Мд. Р. Шакил и сарадници [9] су копреципитационом методом синтетисали материјале  $\text{ZnO}$  допирани гвожђем и другим прелазним металима, при чему је концентрација допаната мењана, и испитивали су њихову активност у реакцији редукције кисеоника (РПК). Добијени резултати показали су да се активност за РПК повећава са повећањем садржаја гвожђа у кристалној структури  $\text{ZnO}$ . Увођењем јона прелазних метала у кристалну решетку  $\text{ZnO}$  може се додатно побољшати и фотокаталитичка ефикасност материјала [10], при чему се постиже фотоактивност добијених материјала и при деловању светлости из видљивог дела спектра.

У овој докторској дисертацији наночестични прахови  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_{(1-x+1.5y)}$  успешно су синтетисани брзом и еколошки прихватљивом методом микроталасног процесирања преципитата, а њихова карактеризација урађена је различитим методама у структуру  $\text{ZnO}$  гвожђе улази на позиције  $\text{Zn}^{2+}$  као  $\text{Fe}^{3+}$  јон, при чему вурцитна структура остаје очувана. Код материјала с највећим садржајем гвожђа,  $\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{1.10}$ , при синтези долази до издвајања мање количине спинела  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Сви синтетисани прахови су електрохемијски тестирани као бифункционални катализатори за РПК/РИК. Као најбољи бифункционални

катализатор се показао  $Zn_{0.89}Fe_{0.11}O_{1.05}$ , што је последица комбинације концентрације површинских ваканција кисеоника, специфичне површине, морфологије и електричне проводљивости овог материјала. Као најбољи фотокатализатор за разградњу метилен плавог показао се  $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O_{1.03}$ , што је последица специфичне морфологије и повољног односа површинских и унутрашњих ваканција кисеоника. Синтетисани материјали су предложени и као потенцијални материјали за производњу диода које емитују белу светлост.

- [1] M.M. Demir, R. Munoz-Espi, I. Lieberwirth, G. Wagner, *Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate*, J. Mater. Chem. 16 (2006), 2940. <https://doi.org/10.1039/B601451H>
- [2] M.S. Tokumoto, V. Briois, C.V. Santilli, *Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor*, J. Sol–Gel Sci. Tech. 26 (2003), 547. <https://doi.org/10.1023/A:1020711702332>
- [3] A. Stanković, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S.D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, *ZnO micro and nanocrystals with enhanced visible light absorption*, Mater. Sci. Eng. B, 177 (2012), 1039. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.013>
- [4] R. Saleh, S. P. Prakoso, and A. Fishli, *The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles*, J. Magn. Mater. 324 (2012), 665. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.059>
- [5] P. Dhiman, J. Chand, A. Kumar, R.K. Kotnala, K.M. Batoor, M. Singh, *Synthesis and characterization of novel Fe@ZnO nanosystem*, J. All. Compd. 578 (2013), 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.015>
- [6] X.X. Wei, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, B. He, F. Pan, *Local Fe structure and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films*, J. Phys: Condens. Matter. 18 (31) (2006), 7471. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/31/037>
- [7] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Ashoka, G. T. Chandrappa, *Temperature dependent electrical conductivity of Fe doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method*, Journal of Alloys and Compounds, 485 (1-2) (2009), 0–541. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.022>
- [8] H. Saadi, F. I. H. Rhouma, Z. Benzarti, Z. Bougrioua, S. Guermazi, K. Khirouni, *Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders*, Research Bulletin, 129(2020), 110884. [10.1016/j.materresbull.2020.110884](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110884)
- [9] Md. R. Shakil, Abdelhamid M. El-Sawy, Habiba Tasnim, Andrew G. Meguerdichian, Jing Jin, Jacob P. Dubrosky, Steven L. Suib, *Single-Doped and Multidoped Transition-Metal (Mn, Fe, Co, and Ni) ZnO and Their Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction Reaction*, Inorganic Chemistry, 57 (16) (2018), 9977-9987. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01153>

[10] M. Bizarro, *High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis*, Appl.Catal. B Environ. 97 (2010), 198–203.  
[10.1016/j.apcatb.2010.03.040](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.040)

## Г. Научни радови и саопштења објављени из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидата Владимира Рајића до сада је објављен један рад у врхунском међународном часопису (M21), један рад у истакнутом међународном часопису (M22), једно саопштење са међународних скупова штампано у целини (M33) и четири саопштења на међународним скуповима штампана у изводу (M34).

Рад у врхунском часопису (M21):

1. **Rajić Vladimir**, Stojković Simatović Ivana, Veselinović Ljiljana, Belošević Čavor Jelena, Mirjana Novaković, Popović Maja, Škapin Srečo Davor, Mojović Miloš, Stojadinović Stevan, Rac Vladislav, Janković Častvang Ivona, Marković Smilja „*Bifunctional catalytic activity of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  toward OER/ORR: Seeking an optimal stoichiometry*”, Physical Chemistry Chemical Physics, 38 (2020),22078-22095.  
<https://doi.org/10.1039/D0CP03377D>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. Ivanovski N. Valentin, Belošević-Čavor Jelena, **Rajić Vladimir**, Umićević, Ana, Marković Smilja, Kusigerski Vladan, Mitrić Miodrag, Koteski Vasil „*A study of defect structures in Fe-alloyed ZnO: Morphology, magnetism, and hyperfine interactions*”, Journal of Applied Physics, 12 (2019), 125703. <https://doi.org/10.1063/1.5095837>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. S. Marković, A. Stanković, **V. Rajić** and D. Uskoković, Optical and Catalytical Properties of Microwave Processed ZnO Powders, 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2014., Proceedings, pp. 252-255.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. Smilja Marković, **Vladimir Rajić**, Ivana Stojković Simatović, Ljiljana Veselinović, Jelena Belošević Čavor, Valentin N. Ivanovski, Mirjana Novaković, Srečo D. Škapin, Stevan Stojadinović, Vladislav Rac, Dragan P. Uskoković, Point defect-enhanced optical and photoelectrochemical water splitting activity of nanostructured  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$ , Twenty-first Annual Conference YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019,



- Herceg Novi, Montenegro, September 2 – 6, 2019, Book of Abstracts, p. 54.
2. **V. Rajić**, S. Marković, M. Mitrić, V. Ivanovski, M. Mojović, D. S. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Synthesis and characterization of ZnO:Fe nanoparticles*, Fifteenth young researchers conference-materials science and engineering, 7-9 December 2016, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p 46.
  3. **V. Rajić**, S. Marković, Lj. Veselinović, M. Mitrić, J. Belošević-Čavor, V. Ivanovski, V. Kusigerski, M. Mojović, S. D. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Crystal structure, optical and magnetic properties of ZnO:Fe nanoparticles*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 66.
  4. S. Marković, **V. Rajić**, Lj. Veselinović, J. Belošević-Čavor, S. D. Škapin, S. Stojadinović, V. Rac, S. Lević, M. Mojović, D. Uskoković, *Influence of point defects concentration on optical and photocatalytic properties of ZnO ceramics*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 34.

## Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма *iThenticate* којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Кристална структура, оптичка и магнетна својства наночестица  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  ( $0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$ )**“, аутора **Владимира Рајића**, констатујемо да утврђено подударање текста износи **21 %**. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури и изјава прописаних од стране Универзитета, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилник.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, **изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.**

## Ђ. Закључак комисије

На основу резултата презентованих у докторској дисертацији Комисија је закључила да су резултати кандидата Владимира Рајића, мастер физикохемичара, оригинални и представљају значајан научни допринос у области физичке хемије материјала и електрохемије. Из резултата дисертације кандидата проистекла су два научна рада, један у врхунском часопису (**M21**) и један у истакнутом међународном часопису (**M22**), саопштење са међународног скупа штампано у целини (**M33**) и четири саопштења са међународних скупова штампана у изводу (**M34**). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације

прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Владимира Рајића под насловом: „Кристална структура, оптичка и магнетна својства наночестица  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  ( $0.06 \leq y/(1-x) \leq 0.27$ )“ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

У Београду 28.07.2021

---

**др Никола Цвјетићанин**, редовни професор

Универзитет у Београду - Факултета за физичку хемију

---

**др Смиља Марковић**, научни саветник

Института техничких наука САНУ

---

**др Ивана Стојковић-Симатовић**, ванредни професор

Универзитет у Београду - Факултета за физичку хемију

## Прилог 1. – Комплетна библиографија кандидата

Рад у врхунском часопису (M21):

1. S. Marković, **V. Rajić**, A. Stanković, Lj. Veselinović, J. Belošević-Čavor, K. Batalović, N. Abazović, S.D. Škapin D. Uskoković, *Effect of PEO molecular weight on sunlight induced photocatalytic activity of ZnO/PEO composites*, Solar Energy, 127 (2016), 124-135. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.01.026>
2. **Rajić Vladimir**, Stojković Simatović Ivana, Veselinović Ljiljana, Belošević Čavor Jelena, Mirjana Novaković, Popović Maja, Škapin Srečo Davor, Mojović Miloš, Stojadinović Stevan, Rac Vladislav, Janković Častvang Ivona, Marković Smilja „*Bifunctional catalytic activity of Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O toward OER/ORR: Seeking an optimal stoichiometry*”, Physical Chemistry Chemical Physics, 38 (2020), 22078-22095. <https://doi.org/10.1039/D0CP03377D>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. Ivanovski N. Valentin, Belošević-Čavor Jelena, **Rajić Vladimir**, Umićević, Ana, Marković Smilja, Kusigerski Vladan, Mitrić Miodrag, Koteski Vasil „*A study of defect structures in Fe-alloyed ZnO: Morphology, magnetism, and hyperfine interactions*”, Journal of Applied Physics, 12 (2019), 125703. <https://doi.org/10.1063/1.5095837>

Рад у часопису од националног значаја (M52):

1. **V. Rajić**, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, *Sinteza i optičke karakteristike nanostrukturnih prahova ZnO i ZnO/PEO*, Tehnika – Novi materijali Broj 1 (2016) 9-15. <https://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=0040-21761601009R>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. S. Marković, A. Stanković, **V. Rajić** and D. Uskoković, *Optical and Catalytical Properties of Microwave Processed ZnO Powders*, 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2014., Proceedings, pp. 252-255.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. Smilja Marković, **Vladimir Rajić**, Ivana Stojković Simatović, Ljiljana Veselinović, Jelena Belošević Čavor, Valentin N. Ivanovski, Mirjana Novaković, Srečo D. Škapin, Stevan Stojadinović, Vladislav Rac, Dragan P. Uskoković, *Point defect-enhanced optical and photoelectrochemical water splitting activity of nanostructured Zn<sub>1-x</sub>FeyO(1-x+1.5y)*, Twenty-first Annual Conference

- YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2 – 6, 2019, Book of Abstracts, p. 54.
2. **V. Rajić**, S. Marković, M. Mitrić, V. Ivanovski, M. Mojović, D. S. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Synthesis and characterization of ZnO:Fe nanoparticles*, Fifteenth young researchers conference-materials science and engineering, 7-9 December 2016, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p 46.
  3. **V. Rajić**, S. Marković, Lj. Veselinović, M. Mitrić, J. Belošević-Čavor, V. Ivanovski, V. Kusigerski, M. Mojović, S. D. Škapin, S. Stojadinović, S. Lević, V. Rac, D. Uskoković, *Crystal structure, optical and magnetic properties of ZnO:Fe nanoparticles*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 66.
  4. S. Marković, **V. Rajić**, Lj. Veselinović, J. Belošević-Čavor, S. D. Škapin, S. Stojadinović, V. Rac, S. Lević, M. Mojović, D. Uskoković, *Influence of point defects concentration on optical and photocatalytic properties of ZnO ceramics*, Eighteenth Annual Conference, YUCOMAT 2016, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 10, 2016, Book of Abstracts, p. 34.
  5. **V. Rajić**, S. Marković, *Influence of PEO molecular weight on properties of ZnO/PEO composites*, Fourteenth young researchers conference-materials science and engineering, 9-11 December 2015, Belgrade, Serbia, Programme and the Book of Abstracts, p 44.

## Прилог 2 – образложење

# ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду извршена је провера оригиналности докторске дисертације „**Кристална структура, оптичка и магнетна својства  $Zn_{1-x}Fe_yO_{(1-x+1.5y)}$  ( $0.06 \leq y/1-x \leq 0.27$ )**“, аутора **Владимира Рајића**, програмом *iThenticate* на Одељењу за научне информације и едукацију Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“. Провера оригиналности је извршена два пута. Након прве провере, 19.07.2021., утврђено подударане текста је износило 27%. Након што је докторанд извршио корекцију текста, која се односила на уводни део тезе, поново је извршена провера оригиналности 23.07.2021. при чему је утврђено да подударане текста износи **21 %**. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури и изјава прописаних од стране Универзитета, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника. Након ове провере оригиналности извршене су врло мале корекције текста које не утичу на степен подударности.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, **изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.**

У Београду, 28.07.2021.

Ментори:

---

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

---

др Смиља Марковић, научни саветник,  
Институт техничких наука САНУ