

Наставно-научном већу

Универзитета у Београду – Хемијског факултета

ПРЕДМЕТ: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата **Марије Р. Шуљагић**, мастер хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета, одржаној 9. фебруара 2023. године, изабрани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације (одлука бр. 82/7) кандидата Марије Р. Шуљагић, мастер хемичара, студента докторских студија Универзитета у Београду – Хемијског факултета и истраживача сарадника Универзитета у Београду – Института за хемију, технологију и металургију, пријављене под насловом:

„Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној дана 25. марта 2021. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (евиденциони број 61206-1219/2-21). Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марије Р. Шуљагић написана је на 97 страна А4 формата (фонт Times New Roman; величина 12 pt; проред 1; маргине 2 cm) и садржи 48 слика и 10 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (3 стране), Општи део (19 страна), Експериментални део (7 страна), Резултати и дискусија (46 страна), Закључак (2 стране) и Литература (17 страна, 227 цитата). Поред наведеног, дисертација садржи Прилог (2 стране, 3 слике), Захвалницу, Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страна), Садржај (2 стране), Листу скраћеница (1 страна), Биографију кандидата (1 страна), Списак објављених и саопштених радова проистеклих из дисертације (1 страна), Изјаву

о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У **УВОДУ** је указано на значај и примену спинелних оксидних материјала. Уједно су дефинисани предмет и циљ истраживања докторске дисертације, базирани на испитивању утицаја избора методе синтезе и процеса облагања и синтеровања на магнетна и електрична својства монофазних или хетероструктурних спинелних оксидних материјала. Дат је и кратак опис осталих поглавља која чине ову дисертацију. **ОПШТИ ДЕО** се састоји од 5 поглавља. Дат је преглед литературе при чему су описани магнетни материјали и њихова својства, спинелна структура ферита и магнетна својства која из ње проистичу, као и примена оваквих система. Детаљно су описани принципи метода синтезе феритних материјала које су коришћене приликом истраживања обухваћених овом дисертацијом. Такође, дат је кратак осврт на структуру и функционална својства баријум-титаната. Приказани су и историјски развој, структура и физичка својства мултифероичних материјала.

У **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОМ ДЕЛУ** дат је преглед коришћених реагенаса, као и детаљане процедуре за синтезу кобалт-ферита функционализованих скробом и баријум-титанат/ферит композита. Приказане су и методе карактеризације добијених материјала: рендгенска дифракција на праху, инфрацрвена спектроскопија, скенирајућа и трансмисиона електронска микроскопија и термогравиметријска анализа. Дат је и приказ коришћених метода за испитивање магнетних и електричних својстава.

У **РЕЗУЛТАТИМА И ДИСКУСИЈИ** представљени су сви постигнути резултати током израде докторске дисертације. Детаљно су описани резултати добијени методама карактеризације кобалт-феритних система обложених скробом при чему је направљена разлика између различито синтетисаних материјала. Окарактерисани су и баријум-титанат/ферит композити при чему су детаљно одређена диелектрична и фeroелектрична својства оваквих система.

У **ЗАКЉУЧКУ** је приказан кратак осврт на најважније резултате и доприносе ове дисертације у области неорганских оксидних материјала који се базирају на спинелним системима. Показано је да одабир синтезе као и начин облагања значајно утичу на магнетна својства као и на понашање скробом обложених кобалт-ферита у присуству спољашњег магнетног поља. Утврђено је и да су фазни састав и морфологија титанат/ферит композита кључни фактор приликом дефинисања њихових функционалних својстава.

ЛИТЕРАТУРА садржи укупно 227 рефернци наведених по редоследу појављивања у тексту.

Поред наведеног, докторска дисертација садржи и **ПРИЛОГ** у коме је на основу метода карактеризације (рендгенска дифракција на праху и скенирајућа електронска микроскопија) објашњен разлог због ког баријум-титанат/кобалт-ферит композит синтетисан сол-гел методом није узет у разматрање за даља испитивања електричних својстава.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

Предмет истраживања ове докторске дисертације био је детаљна студија утицаја избора методе синтезе и процеса као што су облагање и синтеровање на магнетна и електрична својства спинелних оксидних материјала, како монофазних, тако и њихових хетероструктура. Истраживање се састојало из два дела. Први део обухватао је утицај метода синтезе и функционализације скробом на магнетна својства кобалт-феритних (CoFe_2O_4) наночестица. Други део био је доминантно посвећен електричним својствима мултифероичних композита на бази баријум-титанат/ферит структура.

У циљу праћења утицаја избора метода синтезе и процеса облагања скробом, наночестице CoFe_2O_4 синтетисане су методом копреципитације, механохемијски, методом копреципитације потпомогнуте ултразвуком, методом микроемулзије и микроталасно потпомогнутим хидротермалним методом. Добијене су чисте спинелне фазе без обзира на примењену препаративну методу, а опажен је и значајан ефекат агрегације. Утврђено је да у зависности од одабране синтезе количина скробне облоге варира. Истакнут је утицај ултразвука приликом облагања скробом јер је у случају обложених узорака припремљених методама копреципитације и копреципитације потпомогнуте ултразвуком довео до већих вредности магнетизације, што је био неочекиван резултат имајући у виду дијамагнетну природу скроба. Овај феномен објашњен је уз помоћ механизма Освалдовог (енг. *Ostwald*) зрења који је одговоран за пораст дијаметра већих честица на рачун мањих. Узимајући наведено у обзир, а уз тежњу да добијени скробом обложени ферити нађу потенцијалну примену као контрастна средства у магнетној резонантној томографији (МРТ), посебно је посвећена пажња већ уоченом ефекту агрегације који ову примену може спутати. Детаљно је праћен ефекат таложења и агрегације скробом обложених CoFe_2O_4 наночестица у форми ферофлуида променом трансмитанције приликом озрачивања узорка ласером под

утицајем спољашњег магнетног поља. Запажен је израженији ефекат агломерације код узорака синтетисаних методама копреципитације и копреципитације потпомогнуте ултразвуком. Изведен је закључак да је у циљу потенцијалне примене оваквих система као МРТ контрастних агенаса, боље приликом синтезе бирати микроталасно потпомогнуту хидротермалну методу, механохемијску методу и методу микроемулзије и да треба бити прилично обазрив приликом примене ултразвука у току процеса облагања.

Како би се допринело развоју функционалних магнетоелектрика, спинелни ферити су *in situ* синтетисани на површини баријум-титаната (BaTiO_3). Узорци су класирани у две групе. Прву групу узорака чинили су $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ композити при чему је CoFe_2O_4 синтетисан методама термалне декомпозиције, копреципитације и микроемулзије у циљу сагледавања утицаја препаративне методе на диелектрична и фeroелектрична својства. Друга група узорака обухватала је $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) композите преко којих је испитан утицај хемијског састава и спинелне структуре на електрична и магнетна својства. За обе групе узорака детаљно је испраћен и утицај синтеровања коришћењем две различите температуре ($1150\text{ }^\circ\text{C}$ и $1300\text{ }^\circ\text{C}$). Након процеса синтеровања, поред спинелне и перовскитне фазе, примећено је и присуство фазе сличне бариофериту. Утврђено је и да одабране температуре нису биле довољне за постизање финалног стадијума синтеровања. Синтетисани композити показали су добра диелектрична својства у опсегу ниских и средњих фреквенција. Установљено је да количина перовскитне и спинелне фазе игра кључну улогу за постизање оптималних диелектричних и фeroелектричних својстава. Композити са мањим уделом спинелне фазе показали су боље перформансе, односно већу стабилност у широкофреквентном опсегу и задовољавајући облик електричног хистерезиса уз мање струје цурења. На основу приказаних критеријума, у првој групи узорака издвојен је $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ композит припремљен методом термалне декомпозиције, а синтерован на $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Најбоља својства у другој групи узорака постигнута су код $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ синтерованог на $1150\text{ }^\circ\text{C}$ уз опсервацију да су у целој групи негативни фактори као што су количина проводних фаза и нехомогеност у структури значајно израженији у односу на $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ композите. Резултати проистекли из овог истраживања недвосмислено указују на то који материјали су погодни кандидати за даља и детаљнија магнетоелектрична истраживања у циљу њихове потенцијалне примене као неуротрансмитера. Закључено је и да фeroелектрична мерења могу послужити као добра

скрининг (енг. *screening*) метода при одабиру композитних материјала који би били идеални кандидати за примену у различитим мултифероичним системима.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Оксидни магнетни наноматеријали спинелне структуре могу наћи широку примену у биомедицинске сврхе [1]. На пример, магнетит и хематит су комерцијално доступна контрастна средства за дијагностиковање малигнух болести. Оно што CoFe_2O_4 чини једним од широко проучаваних феритних система су велика вредност магнетокристалне анизотропије, коерцитивности, као и трансверзалног релаксационог фактора што је од изузетног значаја за његову примену као контрастног средства у магнетној резонантној томографији (МРТ) [2]. Ипак, да би наноматеријал нашао примену као контрастно средство мора испунити опсежне захтеве које оваква употреба намеће. Имајући у виду наведено, фокус приликом дизајна феритних наноматеријала за примену у МРТ мора бити усмерен на постизање биокомпатибилности и колоидне стабилности наночестица њиховом функционализацијом одговарајућом облогом [3]. Приступачна решења за проблем функционализације представљају природне полимерне структуре попут скроба, хитозана и декстрана [4]. Пошто метода синтезе као и реакциони услови директно утичу на структурна, а преко структурних и на функционална својства материјала [5], у овој дисертацији је детаљно испитан утицај методе синтезе на магнетна својства скробом обложених CoFe_2O_4 као први корак који води ка њиховој успешној примени у медицинске сврхе. Главну препреку примени CoFe_2O_4 у дијагностичке сврхе може представљати и формирање агломерата након примене спољашњег магнетног поља. Знајући да формирање агломерата може бити у значајној мери или у потпуности сузбијено избором одговарајуће синтезе, облоге, као и начина облагања, у овој тези је испитано понашање ферофлуида на бази различито синтетисаних скробом обложених CoFe_2O_4 наночестица под утицајем спољашњег магнетног поља.

Мултифероични системи код којих долази до спреге магнетних и фeroелектричних својстава се интензивно проучавају и константно унапређују јер су од изузетне технолошке важности [6]. Магнетоелектрични (МЕ) феномен прво је опажен код монофазних система, па су многобројне студије биле посвећене унапређењу мултифероичних својстава у овим материјалима с крајњим циљем успешне имплементације у технологији. У циљу превазилажења недостатака монофазних

материјала, долази до експанзије развоја вишефазних мултифероика [7]. Вишефазне мултифероичне материјале чине хетероструктуре композитног типа које се састоје од магнетостриктивне и фероелектричне фазе и имају значајан потенцијал за примену у технолошке и медицинске сврхе [8, 9]. Најчешће проучаване фазе за магнетостриктивну компоненту мултифероика су феримагнетичне спинелне структуре, хексагонални ферити, или пак итријум гвожђе гарнет (YIG). Фероелектричну компоненту најчешће чине баријум-титанат, или олово цирконат-титанат, јер поседују изражен фероелектрични сигнал на собној температури и одликује их велика хемијска, термална и механичка стабилност. Одсуство олова као и лантаноида у баријум-титанат/ферит МЕ композитима даје им предност за медицинску примену која почива на ниској токсичности и великој стабилности ових материјала. Савремени трендови у овој области теже ка постизању што бољег магнетоелектричног купловања у баријум-титанат/ферит композитима [10]. Фазни састав, однос фаза и услови синтеровања су кључни фактори који утичу на интензитет МЕ сигнала, па је у овој дисертацији детаљно испитан утицај метода синтезе, фазног састава, као и температуре синтеровања на функционална својства баријум-титанат/ферит композита.

Литература:

1. Vallabani N. V. S., Sanjay S., Karakoti A. S. Magnetic Nanoparticles: Current Trends and Future Aspects in Diagnostics and Nanomedicine. *Current Drug Metabolism*, 2019, 20, 457-472. DOI:[10.2174/1389200220666181122124458](https://doi.org/10.2174/1389200220666181122124458)
2. Marimuthu N., Shaiju N. S., Ramapurath J. S., Manikantan K. S., Balachandran N. U., Kalarical S. J. Flower shaped assembly of cobalt ferrite nanoparticles: application as T₂ contrast agent in MRI. *RSC Advances*, 2013, 3, 6906-6912. DOI:[10.1039/C3RA23232H](https://doi.org/10.1039/C3RA23232H)
3. Schladt D. T., Schneider K., Schild H., Tremel W. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment. *Dalton Transactions*, 2011, 40, 6315-6343. DOI:[10.1039/C0DT00689K](https://doi.org/10.1039/C0DT00689K)
4. Bohara R. A., Thorat N. D., Pawar S. H. Role of functionalization: strategies to explore potential nano-bio applications of magnetic nanoparticles. *RSC Advances*, 2016, 6, 43989-44012. DOI:[10.1039/C6RA02129H](https://doi.org/10.1039/C6RA02129H)
5. Kudr J., Haddad Y., Richtera L., Heger Z., Cernak M., Adam V., Zitka O. Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications. *Nanomaterials*, 2017, 7, 243. DOI:[10.3390/nano7090243](https://doi.org/10.3390/nano7090243)
6. Kumar M., Shankar S., Kumar, A., Anshul A., Jayasimhadri M., Thakur O. P. Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31, 19487–19510. DOI:[10.1007/s10854-020-04574-2](https://doi.org/10.1007/s10854-020-04574-2)

7. Hu J. M., Chen L. Q., Nan C. W. Multiferroic Heterostructures Integrating Ferroelectric and Magnetic Materials. *Advanced Materials*, 2016, 28, 15-39. DOI:[10.1002/adma.201502824](https://doi.org/10.1002/adma.201502824)
8. Sreenivasulu G., Qu H., Srinivasan G. Multiferroic oxide composites: synthesis, characterisation and applications, *Mater. Sci. Technol.*, 2014, 30, 1625–1632. DOI:[10.1179/1743284714Y.00000000537](https://doi.org/10.1179/1743284714Y.00000000537)
9. Fiocchi S., Chiaramello E., Marrella A., Suarato G., Bonato M., Parazzini M., Ravazzani P. Modeling of core-shell magneto-electric nanoparticles for biomedical applications: Effect of composition, dimension, and magnetic field features on magnetoelectric response, *PLoS One*, 2022, 17, e0274676. DOI:[10.1371/journal.pone.0274676](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0274676).
10. Martínez-Pérez J. P., Bolarín-Miró A. M., Cortés-Escobedo C. A., Sánchez-De Jesús F. Magnetodielectric coupling in barium titanate–cobalt ferrite composites obtained *via* thermally-assisted high-energy ball milling. *Ceramics International*, 2022, 48, 9527-9533. DOI:[10.1016/j.ceramint.2021.12.150](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.150)

Г. Објављени радови и саопштења који чине део дисертације

Из резултата ове докторске дисертације проистекла су четири научна рада у међународним часописима са SCI листе, један рад објављен у врхунском међународном часопису (M21), два рада објављена у истакнутим међународним часописима (M22) и један рад објављен у међународном часопису (M23).

Рад објављен у врхунском међународном часопису (M21):

1. Šuljagić M., Vulić P., Jeremić D., Pavlović V., Filipović S., Kilanski L., Lewinska S., Slawska-Waniewska A., Milenković M., Nikolic A. S., Andjelković Lj., The influence of the starch coating on the magnetic properties of nanosized cobalt ferrites obtained by different synthetic methods. *Materials Research Bulletin*, 2021, 134, 111117. DOI:[10.1016/j.materresbull.2020.111117](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111117)

Радови објављени у истакнутим међународним часописима (M22):

1. Šuljagić M., Kremenović A., Petronijević I., Džunuzović A., Mirković M., Pavlović V., Andjelković Lj., Understanding the effect of synthesis and sintering temperature on the functional properties of barium titanate/cobalt ferrite composites. *Science of Sintering*, 2023, 3, *accepted*.
2. Šuljagić M., Petronijević I., Mirković M., Kremenović A., Džunuzović A., Pavlović V., Kalezić-Glišović A., Andjelković Lj., BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x =0, 0.5, 1) composites synthesized by thermal decomposition: Magnetic, Dielectric and Ferroelectric Properties. *Inorganics*, 2023, 11, 51. DOI:[10.3390/inorganics11020051](https://doi.org/10.3390/inorganics11020051)

Рад објављен у међународном часопису (M23):

1. **Šuljagić M.**, Andjelković Lj., Iskrenović P., Nikolić A. S., Milenković M. R., Light transmitting measurements through starch-coated cobalt ferrite ferrofluids exposed to an external magnetic field. JETP Letters, 2021, 113, 238–241. DOI:[10.1134/S0021364021040056](https://doi.org/10.1134/S0021364021040056)

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена дана 26. јануара 2023. на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма iThenticate, утврђено је да количина подударача текста износи 8%. Овај степен подударности последица је библиографских података о коришћеној литератури, 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.

На основу свега изложеног Комисија сматра да је докторска дисертација Марије Р. Шуљагић оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

На основу приказаних резултата, Комисија је закључила да је у поднетој докторској дисертацији под називом „**Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида**”, кандидаткиња Марија Р. Шуљагић, мастер хемичар, успешно одговорила на задате циљеве у оквиру којих су испитивани утицај различитих синтетских путева и реакционих услова на структурна, магнетна и електрична својства наноструктурних и композитних материјала на бази спинелних оксида. Показано је да су избор методе синтезе као и начин облагања кључни фактори који дефинишу магнетна својства скробом обложених наноматеријала на бази кобалт-ферита. С друге стране, фазни састав и морфологија који су директно условљени изабраном методом синтезе и спинелном структуром, имали су доминантан утицај на диелектрична и фeroелектрична својства баријум-титанат/ферит композита. Добијени резултати у значајној мери су допринели бољем разумевању структурних и функционалних својстава спинелних оксидних материјала на фундаменталном нивоу

што отвара путеве за даља истраживања оваквих система у циљу њихове успешне примене у медицинске и технолошке сврхе.

Резултати постигнути у току израде докторске дисертације, објављени су у четири научна рада, на којима је кандидаткиња први аутор (један рад у врхунском међународном часопису (M21), два рада у истакнутим међународним часописима (M22) и један рад у међународном часопису (M23)).

Комисија сматра да су резултати приказани у приложеној докторској дисертацији дали значајан допринос у области хемије неорганских оксидних материјала. На основу свега наведеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Универзитета у Београду – Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и са задовољством предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета да поднету докторску дисертацију Марије Р. Шуљагић, под насловом „**Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида**”, прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду, 06.03.2023.

Комисија:

др Маја Груден-Павловић, редовни професор
Универзитет у Београду–Хемијски факултет

др Божидар Чобелић, ванредни професор
Универзитет у Београду–Хемијски факултет

др Далибор Станковић, доцент
Универзитет у Београду–Хемијски факултет

др Владимир Павловић, редовни професор
Универзитет у Београду–Пољопривредни факултет

др Иван Петронијевић, научни сарадник
Универзитет у Београду–Физички факултет