

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Емилија А. Ницовић

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА
ВИСОКОЕНТРОПИЈСКИХ ОКСИДА СА
СТРУКТУРОМ СПИНЕЛА**

докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Emilija A. Nidžović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
HIGH-ENTROPY OXIDES WITH SPINEL
STRUCTURE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Ментор

Др Александра Дапчевић, редовни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Др Марија Прекајски Ђорђевић, научни саветник

Универзитета у Београду,

Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије

Др Јелена Роган, редовни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Др Јелена Малеташкић, научни саветник

Универзитета у Београду,

Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

Др Татјана Волков-Хусовић, редовни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Датум одбране _____

Захвалница

Захваљујем се својим менторкама, **др Марији Прекајски Ђорђевић** и **др Александри Данчевић**, које су ме својим знањем, енергијом и вредним стручним и животним саветима усмеравале и подржавале током свих фаза израде ове докторске дисертације. Поверење и разумевање које су ми указале, заједно са простором за учење и напредовање који су ми обезбедиле, учинили су да успешно испуним све циљеве и завршим докторске студије не губећи мотивацију и жељу за истраживањем.

Бескрајну захвалност на драгоценим саветима, ресурсима, позитивној енергији, непресушној инспирацији и ентузијазму, као и прилици да од њега учим и формирам се као истраживач дугујем **др рер. нат. Бранку Матовићу**. Огромну захвалност дугујем и **др Јелени Малеташкић**, на указаном поверењу и топлој добродошлицы у групу којом руководи, као и на великом интересовању и пажњи са којима је пратила мој рад и безрезервно ми помагала делећи своје време, знање и искуства. Чланицама комисије, **др Јелени Роган** и **др Тамјани Волков-Хусовић** захваљујем се на драгоценим саветима који су ми помогли да обликујем текст ове дисертације.

Захваљујем се колеги **Алекси Луковићу** на томе што је са мном поделио своја интересовања и увео ме у свет истраживања материјала, као и на правовременој помоћи и дељењу свакодневнице и позитивне енергије.

Посебну захвалност изражавам **др Петеру Татарку**, од кога сам много научила током два истраживачка боравка на Институту за неорганску хемију Словачке академије наука и чија помоћ ми је била изузетно значајна током експерименталног рада. Током боравка у Словачкој, своје знање, време и ресурсе са мном су поделили и **др Насер Хосеини**, **др Ондреј Ханзел**, **др Ђанмарко Тавери** и **др Гидо де ла Торе**, којима се такође захваљујем.

Запосленима на Катедри за општу и неорганску хемију Технолошко-металуришког факултета, **др Бојани Симовић** и **Наталији Милојковић**, захваљујем се на свој колегијалној и логистичкој помоћи коју су ми пружиле, као и на увек доброј атмосфери на факултету.

У експерименталном раду и прикупљању података помогли су ми и **др Лидија Радовановић** (Иновациони центар Технолошко-металуришког факултета), **др Силвана Димитријевић** (Институт за рударство и металургију Бор), **др Александар Малешевић** (Институт за мултидисциплинарна истраживања), **др Емануел Ионеску** (TU Wien) и **др Дарма Тежа Тепала** (TU Darmstadt), на чему им се искрено захваљујем.

Желим да се захвалим и свим својим драгим колегама из **Лабораторије за материјале** и својим **пријатељима** на позитивној енергији и бодрењу који су ми значили током рада.

На крају, неизмерно се захваљујем својој **мами Лидији**, **баки Брани** и **веренику Слободану** на бескрајној љубави, стрпљењу, разумевању и охрабривању без којих ово не би било могуће.

Емилија Ницовић

Извод

У овој докторској дисертацији описани су различити узорци високоентропијских оксида са структуром спинела: еквимоларни узорци опште формуле $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3 O_{4-\delta}$, где δ означава кисеоничне ваканције, и алуминатни узорци опште формуле $(M_1, M_2, M_3 \dots) Al_2 O_4$, где су M различити метали (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Zn, Cu). Нанопрахови високоентропијских спинела добијени су методом самопропагирајуће синтезе на собној температури праћене калцинацијом, а синтеровани употребом спарк плазме. Испитана су структурна, морфолошка, механичка, топлотна и електрична својства добијених наноматеријала.

Синтетисано је 13 различитих узорака, од којих је 8 било једнофазно. Сви узорци су на собној температури били аморфни, док је термички третман (1000 °C) омогућио њихову кристализацију и формирање кубне спинелске структуре (просторна група $Fd\bar{3}m$) са кристалитима у нанометарском опсегу. Код свих једнофазних узорака, сви катјони присутни у синтези су успешно инкорпорирани у спинелску решетку, што потврђује да се примењена метода синтезе може користити за добијање високоентропијских оксида са структуром спинела.

Како би се постигле високе релативне густине ($> 94 \%$), била је потребна пажљива оптимизација параметара синтеровања. Испоставило се да је за синтеровање еквимоларних узорака потребна температура била 1000–1100 °C, док су алуминатни захтевали више температуре, у опсегу 1250–1500 °C. Узорци су денсификовани у вакууму, користећи притисак од 50–70 МПа и време задржавања од 10 минута. Анализа тока процеса синтеровања показала је да су сви узорци прошли кроз више фаза денсификације. Код неких узорака забележена је и додатна фаза де-денсификације, која је последица заробљавања CO унутар пора услед брзог затварања истих. Концентрација резидуалног елементарног угљеника била је значајно виша у узорцима који су прошли кроз де-денсификацију (0,7–0,9 мас. %) у поређењу са онима који нису (0,2–0,5 мас. %), што указује на то да су разлике у понашању током синтеровања последица различитих брзина затварања пора између појединих узорака.

Показано је да Mg^{2+} и Zn^{2+} стабилизују нормалну спинелску структуру, Al^{3+} стабилизује октаедарску подрешетку, док Cu^{2+} изазива неуређеност услед Јан-Телеровог ефекта. Присуство Cu^{2+} утиче и на оксидациона стања мангана и смањује концентрацију кисеоничних ваканција.

Механичка својства била су директно повезана са микроструктуром, релативном густином и присуством специфичних катјона. Алуминатни узорци имали су више вредности тврдоће у односу на еквимоларне услед присуства Al^{3+} . Највиша тврдоћа (12,5 GPa) забележена је за $(Co, Mn, Ni, Mg) Al_2 O_4$ који је имао високу релативну густину (97,31 %), док је најнижа (6,9 GPa) измерена за $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3 O_{4-\delta}$ који је имао нижу густину (94,69 %) и крупнозрнију микроструктуру. Због своје финозрне микроструктуре и високе релативне густине, $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3 O_{4-\delta}$ је имао највишу савојну чврстоћу (171 МПа). Упркос високој релативној густини, најнижа вредност измерена је за $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3 O_{4-\delta}$ који је имао крупнозрну структуру, што указује на то да је контрола величине зрна подједнако битна као и постизање високе густине. Јунгов модул је показао изузетну варијабилност. Изражено низак модул (3,8 GPa) узорка $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu) Al_2 O_4$ последица је присуства Cu^{2+} , који смањује кохезивну енергију решетке, повећава ентропију материјала и изазива Јан-Телерове дисторзије. Највишу жилавост лома имао је узорак $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3 O_{4-\delta}$ (1,5 МПа \sqrt{m}), док

су најниже вредности жилавости лома ($1,1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) измерене за $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$. Утврђена је позитивна корелација између вредности жилавости лома и просечне величине зрна.

Топлотна дифузивност је била ниска и опадала је са порастом температуре. Алуминатни узорци имали су нешто више вредности топлотне дифузивности у односу на еквимоларне због већих зрна, као и услед присуства Al^{3+} који води повећању топлотне дифузивности високоентропијских оксида са структуром спинела.

Испитивање електричних својстава показало је да електрична отпорност узорака експоненцијално опада са порастом температуре, што је карактеристично за NTC термисторске материјале. Алуминатни узорци су имали више енергије активације и вредности В-константе него еквимоларни.

Испитивани материјали показују потенцијал за примену као микроталасни апсорбери, гасни и температурни сензори. $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ има потенцијал за употребу као термобаријерна превлака због комбинације високе тврдоће, ниског Јунговог модула и ниске топлотне дифузивности.

Кључне речи: наноматеријали, високоентропијски оксиди, спинелска структура, самопропагирајућа синтеза, спарк плазма синтеровање

Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Неорганска хемија

Abstract

This doctoral dissertation focused on obtaining different compositions of high-entropy oxides with spinel structure: equimolar compositions with the general formula $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$, where δ denotes oxygen vacancies, and aluminate compositions with the general formula $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$, where M represents different metals (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Zn, Cu). Nanopowders of high-entropy oxides with spinel structure were attained using the self-propagating room temperature synthesis followed by calcination. They were sintered using spark plasma sintering. The structural, morphological, mechanical, thermal, and electrical properties of the obtained nanomaterials were investigated.

Thirteen different compositions were synthesized, 8 of which were single-phased. The samples were amorphous at room temperature, while thermal treatment (1000 °C) enabled their crystallization and the formation of cubic spinel structure (space group $Fd\bar{3}m$) with crystallites in the nanometer range. In all single-phased samples, all of the cations present during the synthesis were successfully incorporated into the spinel lattice, confirming that the used synthesis method can be used to obtain high-entropy oxides with spinel structure.

In order to achieve high relative densities ($> 94\%$), careful optimization of the sintering parameters was necessary. The required temperature was 1000–1100 °C for equimolar compositions, while aluminates required higher temperatures, in the range of 1250–1500 °C. All samples were densified in vacuum, using pressure of 50–70 MPa and holding time of 10 minutes. Analysis of the sintering process showed that all samples went through multiple stages of densification. In some of the compositions, an additional de-densification stage was observed, which is a consequence of CO entrapment within pores due to their rapid closure. The concentration of residual elemental carbon was significantly higher in the samples that underwent de-densification (0,7–0,9 wt. %) compared to those that did not (0,2–0,5 wt. %), indicating that differences in behavior during sintering are a consequence of different pore closure rates among individual compositions.

It was demonstrated that Mg^{2+} and Zn^{2+} stabilize normal spinel structure, Al^{3+} stabilizes the octahedral sublattice, while Cu^{2+} causes disorder due to the Jahn-Teller effect. The presence of Cu^{2+} also affects the oxidation states of manganese and reduces the concentration of oxygen vacancies.

Mechanical properties were directly related to microstructure, relative density, and the presence of specific cations. Aluminate compositions had higher hardness values compared to the equimolar ones due to the presence of Al^{3+} . The highest hardness (12,5 GPa) was recorded for $(Co, Mn, Ni, Mg)Al_2O_4$ which had high relative density (97,31 %), while the lowest (6,9 GPa) was measured for $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$ which had lower density (94,69 %) and coarser-grained microstructure. Due to its fine-grained microstructure and high relative density, $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3O_{4-\delta}$ had the highest flexural strength (171 MPa). Despite its high relative density, the lowest value of flexural strength was measured for $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3O_{4-\delta}$, which had a coarse-grained structure, indicating that grain size control is as important as high density. Young's modulus demonstrated exceptional variability. The markedly low modulus (3,8 GPa) of composition $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$ is a consequence of the presence of Cu^{2+} , which reduces lattice cohesive energy, increases configurational entropy, and causes Jahn-Teller distortions. The highest fracture toughness was recorded for sample $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$ (1,5 MPa \sqrt{m}), while the lowest values

of fracture toughness ($1,1 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$) were measured for $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ and $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$.

Thermal diffusivity was low and showed a continuous reduction with increasing temperature. Aluminate compositions had somewhat higher thermal diffusivity compared to equimolar ones due to larger grains, as well as due to the presence of Al^{3+} , which leads to increased thermal diffusivity of high-entropy oxides with spinel structure.

Assessment of electrical properties showed that electrical resistivity of the samples reduced exponentially with an increase in temperature, which is characteristic of NTC thermistors. Aluminate samples had higher activation energies and B-constant values, when compared to equimolar ones.

The obtained materials show potential for application as microwave absorbers, gas and temperature sensors. $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ has potential for use as a thermal barrier coating, due to the combination of high hardness, low Young's modulus, and low thermal diffusivity.

Keywords: nanomaterials, high-entropy oxides, spinel structure, self-propagating synthesis, spark plasma sintering

Scientific field: Chemical Sciences

Scientific subfield: Inorganic chemistry

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1. Високоентропијски материјали	3
2.2. Високоентропијски оксиди	6
2.3. Структура спинела	9
2.3.1. Високоентропијски оксиди са структуром спинела	12
2.4. Методе синтезе високоентропијских оксида са структуром спинела	16
2.4.1. Самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом ...	21
2.5. Синтеровање	22
2.5.1. Спарк плазма синтеровање	24
2.5.2. Синтеровање високоентропијских оксида са структуром спинела	25
2.6. Својства и примена високоентропијских оксида са структуром спинела	28
2.6.1. Складиштење електрохемијске енергије	30
2.6.2. Конверзија енергије.....	32
2.6.3. Сензори.....	34
2.6.4. Примене у екстремним топлотним условима	34
2.6.5. Магнетне примене	35
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	36
3.1. Самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом	36
3.2. Спарк плазма синтеровање	38
3.3. Методе карактеризације узорака	40
3.3.1. Рендгенска дифракција	40
3.3.2. Раманска спектроскопија.....	41
3.3.3. Одређивање садржаја заосталог елементарног угљеника	42

3.3.4. Скенирајућа електронска микроскопија	43
3.3.5. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија	44
3.3.6. Одређивање механичких својстава материјала	45
3.3.6.1. Тврдоћа и жилавост лома	45
3.3.6.2. Јунгов модул еластичности	47
3.3.6.3. Савојна чврстоћа	48
3.3.7. Топлотна дифузивност	49
3.3.8. Електрична мерења	50
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	52
4.1. Синтетисани нанопрахови	52
4.1.1. Рендгенска дифракција	52
4.1.1.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$	53
4.1.1.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$	56
4.1.1.3. Вишефазни узорци	59
4.1.1.4. Кључни налази	64
4.1.2. Раманска спектроскопија	64
4.1.2.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$	64
4.1.2.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$	67
4.1.2.3. Кључни налази	68
4.1.3. Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља	69
4.1.3.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$	69
4.1.3.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$	71
4.1.3.3. Кључни налази	72
4.2. Синтеровани високоентропијски оксиди са структуром спинела	72
4.2.1. Оптимизација услова синтеровања	72

4.2.1.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$	72
4.2.1.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$	74
4.2.1.3. Кључни налази	75
4.2.2. Рендгенска дифракција	75
4.2.2.1. Кључни налази	79
4.2.3. Анализа тока процеса синтеровања.....	79
4.2.3.1. Кључни налази	85
4.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља.....	85
4.2.4.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$	86
4.2.4.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$	88
4.2.4.3. Кључни налази	90
4.2.5. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетском дисперзивном спектроскопијом.....	90
4.2.5.1. Кључни налази	93
4.2.6. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија	93
4.2.6.1. $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$	93
4.2.6.2. $(Co, Mn, Ni, Zn)Al_2O_4$	96
4.2.6.3. Кључни налази	98
4.2.7. Анализа механичких својстава	98
4.2.7.1. Тврдоћа	99
4.2.7.2. Савојна чврстоћа.....	100
4.2.7.3. Јунгов модул еластичности.....	100
4.2.7.4. Жилавост лома	101
4.2.7.5. Кључни налази	102
4.2.8. Топлотна дифузивност.....	102

4.2.8.1. Кључни налази	104
4.2.9. Електрична својства	104
4.2.9.1. Кључни налази	106
4.3. Потенцијал за примену добијених материјала	107
5. ЗАКЉУЧАК	109
ЛИТЕРАТУРА	112

1. УВОД

Истраживање високоентропијских материјала препознато је као једно од најзначајнијих поља развоја науке о материјалима у 21. веку. Од њиховог открића 2004. године [1], ова област истраживања бележи изузетан раст броја објављених научних радова, а водеће научне институције и компаније широм света интензивно истражују њихову примену.

Високоентропијске материјале одликују јединствена структура и мултифункционална својства која проистичу из високе конфигурационе ентропије [2] и која не могу бити објашњена традиционалним парадигмама науке о материјалима. Високоентропијски оксиди са структуром спинела су откривени 2018. године [3] као нова класа високоентропијских материјала. То су оксиди у којима пет или више различитих катјона метала заузима *A* и/или *B* положаје унутар спинелске јединичне ћелије (AB_2O_4), при чему се једнофазна структура стабилизује високом конфигурационом ентропијом. Ови материјали су специфични по томе што се њихова структурна, електрична, магнетна и топлотна својства могу подешавати комбиновањем различитих катјона који улазе у њихов састав. Показано је да катјонске измене у високоентропијским оксидима са структуром спинела омогућавају контролу над: магнетним уређењем [4], топлотном [5] и електронском проводношћу [6], термичком стабилношћу и јонском покретљивошћу [7]. Ова подесивост, која произилази из сложене структуре и интеракција у систему са пет или више катјона, чини високоентропијске оксиде са структуром спинела функционалним материјалима са изузетним потенцијалом за разнолике примене које укључују енергетику, катализу, електронику, сензоре и еколошке технологије.

Нови начини синтезе и процесирања, заједно са испитивањем својстава високоентропијских оксида, могу дати нова решења за проблеме у индустрији и помоћи у развоју материјала и технологија наредне генерације. Развој бржих и јефтинијих метода синтезе и процесирања кључан је за транзицију високоентропијских оксида са структуром спинела из лабораторијских оквира у практичне примене. Ефикасније приступе потребно је развијати и због боље контроле фазне чистоће и микроструктуре, фактора који директно утичу на њихова својства.

Досадашња истраживања бавила су се могућношћу синтезе високоентропијских оксида са структуром спинела помоћу различитих метода, укључујући реакцију у чврстом стању [3,8,9], синтезу сагоревањем раствора [10,11], сол-гел [12], спреј пиролизу [13], реверзну копреципитацију [14] итд. Ипак, свака од наведених метода подразумева извесне компромисе у погледу контроле микроструктуре, економичности, времена потребног за синтезу једнофазног једињења и густине добијеног материјала након синтеровања. Због тога се потрага за новим начинима синтезе наставља са циљем проналаска брзе и енергетски ефикасне методе која обезбеђује поновљиво добијање једнофазних материјала контролисаних својстава. Самопропагирајућа синтеза на собној температури (SPRT, од енг. *self-propagating room temperature*) праћена калцинацијом представља перспективан приступ због своје једноставности и реакције која се одвија спонтано на собној температури у року од неколико минута. Ова метода, која се претходно показала као ефикасна за синтезу низа наночестичних материјала на собној температури [15–17], до сада није коришћена за добијање високоентропијских оксида са структуром спинела.

Показано је такође да традиционално синтеровање праха високоентропијских оксида захтева дуге термичке третмане (и до 96 h на високим температурама [18]) повећавајући потребно време, трошкове и ризикујући неповољне реакције које нарушавају једнофазну структуру или воде прекомерном расту зрна. Напредне технике синтеровања, у које спада и синтеровање спарк плазмом (SPS, од енг. *spark plasma sintering*), омогућавају значајно краће време задржавања и бољу контролу густине. Међутим, досадашњи покушаји примене SPS на високоентропијским оксидима са структуром спинела за резултат су имали нарушавање фазне стабилности или механичког интегритета узорака [19,20].

Предмет ове докторске дисертације је синтеза високоентропијских оксида са структуром спинела различитих састава, њихова денсификација спарк плазмом и свеобухватна карактеризација добијених материјала у погледу структурних, механичких, топлотних и електричних својстава како би се проценила могућност њихове примене.

Централна хипотеза је да комбинација самопропагирајуће синтезе на собној температури праћене калцинацијом и денсификације спарк плазмом омогућава ефикасно добијање материјала високе релативне густине са контролисаним својствима погодним за различите примене. Тестирање ове хипотезе подразумева следеће конкретне циљеве:

- Демонстрацију применљивости SPRT методе праћене калцинацијом за синтезу високоентропијских оксида са структуром спинела тестирањем различитих комбинација катјона у циљу добијања једнофазне кристалне структуре и одговарајућег степена хомогености;
- Денсификацију добијених прахова употребом SPS и оптимизацију параметара синтеровања ради постизања максималне релативне густине уз очување једнофазне структуре и механичке стабилности;
- Карактеризацију добијених материјала и успостављање корелације састав-микроструктура-својства како би се одредиле конкретне потенцијалне примене.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Високоентропијски материјали

Високоентропијски материјали су класа материјала откривена почетком 21. века. Дефинисани су открићем високоентропијских легура 2004. године [1] као материјали који садрже пет или више компонената чије су концентрације у распону од 5 до 35 at. %. Је (енг. *Yeh*) и сарадници су тада показали да вишекомпонентни системи метала могу да граде чврсте растворе са необичним механичким и термичким својствима. Стабилност оваквих система, са пет или више компонената у положају на коме се уобичајено налази једна компонента, последица је високе конфигурационе ентропије, која компензује неповољан енталпијски допринос. Другим речима, стабилност једињења се постиже захваљујући значајном повећању ентропије насупрот високој позитивној вредности промене енталпије, тј. израженом ендотермном ефекту ($\Delta H > 0$). Ентропија се може дефинисати као:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad (2.1.)$$

где је S ентропија, k_B Болцманова константа, а Ω број могућих конфигурација фаза. Моларна конфигурациона ентропија n -компонентног једињења је:

$$S_{config.} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.2.)$$

где је R гасна константа, а x_i молски удео компоненте i . За еквимоларну смешу ($x_i=1/n$) израз се своди на:

$$S_{config.} = R \ln n. \quad (2.3.)$$

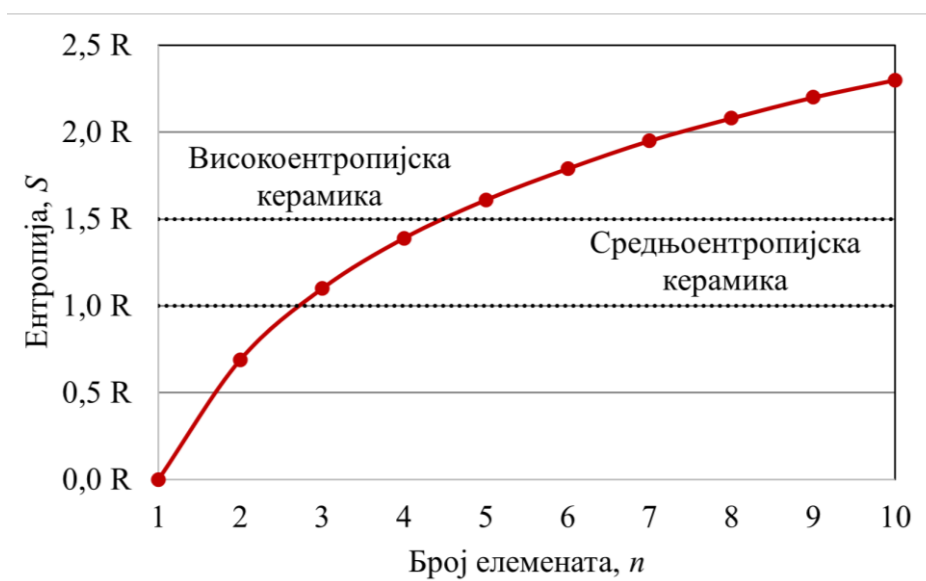
Вредност $S_{config.}$ која се узима као минимална да би се материјал сматрао високоентропијским је $1,5 R$ [21]. Како би се овај услов испунио, неопходно је да $\ln n \geq 1,5$, из чега даље следи да n мора премашити 4,48 ($n \geq e^{1,5} \approx 4,48$). Како број елемената мора бити цео број, нужно је да еквимоларно високоентропијско једињење садржи барем пет елемената (Слика 2.1.).

Постојање једнофазних високоентропијских материјала може се објаснити Гибсовом једначином:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.4.)$$

где је ΔG промена Гибсове слободне енергије, ΔH промена енталпије, T апсолутна температура, а ΔS промена ентропије.

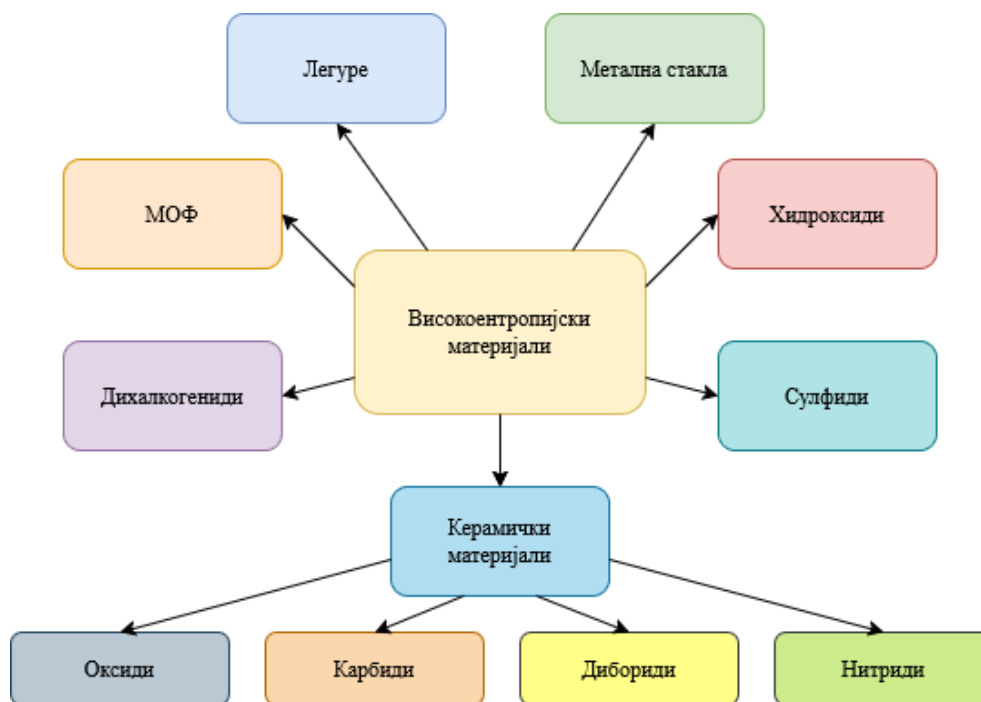
Усклађеност левог (енталпијског) и десног (ентропијског) дела једначине омогућава постојање једнофазних високоентропијских материјала. Будући да је вредност $T\Delta S$ виша на високим температурама, настанак високоентропијског једињења је вероватнији на високим температурама. Из претходно објашњених термодинамичких законитости следи да је за синтезу високоентропијских материјала потребна висока температура синтезе, као и да је потребно укључити најмање пет различитих катјона [21].



Слика 2.1. Зависност ентропије од броја елемената.

Након открића високоентропијских легура [1], уследила су открића других класа високоентропијских материјала које укључују високоентропијске оксиде [22], дибориде [23], карбиде [24], нитриде [25], сулфиде [26] итд. (Слика 2.2.).

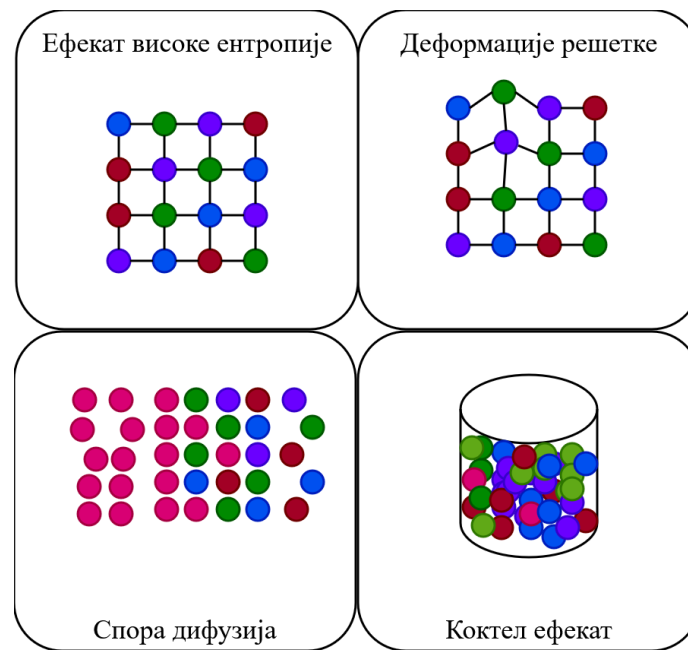
Високоентропијски материјали често показују неочекивана својства, као што су унапређена механичка својства, термичка стабилност, отпорност на оксидацију/корозију, ниска топлотна дифузивност и „подесива“ електрична, магнетна и каталитичка својства. Показано је, такође, да високоентропијски керамички материјали имају боље перформансе у односу на традиционалне керамичке материјале због веће тврдоће, отпорности на корозију, жилавости лома и стабилности на високим температурама [27].



Слика 2.2. Класификација високоентропијских материјала.

Мултифункционална својства високоентропијских материјала могу се објаснити помоћу четири кључна ефекта [28–30] (Слика 2.3.):

- Ефекат високе ентропије: Најважнији ефекат, јер омогућава настанак и стабилизацију високоентропијских једињења. Код вишеккомпонентних система, висока конфигурациона ентропија смањује Гибсову слободну енергију на високим температурама и резултује настанком стабилованих чврстих раствора са једноставним кристалним структурама [28].
- Деформације кристалне решетке: Настају као последица разлика у величинама јона, енергијама веза и преференцијама ка различитим кристалним структурама између присутних конститутивних елемената [28]. Ове деформације решетке се могу детектовати рендгенском дифракцијом (XRD, од енг. *X-ray Diffraction*) кроз смањење интензитета пикова и директно утичу на механичка, термичка, електрична и хемијска својства материјала.
- Спора дифузија (енг. *sluggish diffusion*): У сложеним локалним окружењима долази до смањене покретљивости атома. Будући да је сваки атом окружен различитим суседима, енергетско окружење је изузетно хетерогено, што отежава дифузију. Овај ефекат обезбеђује високотемпературну стабилност.
- Коктел ефекат (енг. *cocktail effect*): Резултујућа својства високоентропијског материјала не представљају просек, односно просту суму својстава његових појединачних конституената. Уместо тога, она проистичу из сложених интеракција између свих конституената, због чега високоентропијски материјали имају значајно другачија и често супериорна својства у односу на традиционалне материјале [28].



Слика 2.3. Шематски приказ четири кључна ефекта којима се објашњавају својства високоентропијских материјала.

Испитивање високоентропијских материјала је од суштинског значаја како са теоријског, тако и са практичног аспекта. Са теоријског становишта, њихово изучавање приближава нас разумевању термодинамике и кинетике вишекомпонентних система, што укључује улогу конфигурационе ентропије, допринос енталпије, ефекте дисторзија кристалне решетке и фононске осцилације, и води развоју нових модела за предвиђање стабилности и својстава [31]. Са практичног становишта, високоентропијски материјали су, захваљујући својој специфичној структури и својствима, показали да имају изузетан потенцијал као материјали наредне генерације за примене у различитим гранама индустрије.

2.2. Високоентропијски оксиди

Високоентропијски оксиди су сложени оксиди који садрже пет или више катјона. Већина (> 80 %) високоентропијских оксида има кубну јединичну ћелију [32]. Висока симетрија објашњава се петим Полинговим (енг. *Pauling*) правилем, односно принципом рационалности/економичности, које налаже да, без обзира на комплексност састава, постоји само неколико катјонских и анјонских положаја, тј. да више елемената заузима исти положај у структури. Јони кисеоника граде густо паковану подрешетку (кубно најгушће паковање), док мањи катјони попуњавају шупљине. Упркос постојању локалних дисторзија, структура у целости остаје очувана јер се њихови ефекти међусобно поништавају [33].

Прва успешна синтеза високоентропијског оксида догодила се 2015. године [22], када су Рост (енг. *Rost*) и сарадници као прекурсоре искористили CoO , CuO , MgO , NiO и ZnO у еквимоларном односу и реакцијом у чврстом стању добили високоентропијски оксид $(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})\text{O}$ са структуром камене соли. Његова једнофазност потврђена је рендгенском дифракцијом након термичког третмана на $900\text{ }^\circ\text{C}$, док је хомоген распоред катјона коришћених приликом синтезе утврђен скенирајућом трансмисионом електронском микроскопијом. Наредне године, Бераран (енг. *Bérardan*) и сарадници добили су реакцијом у чврстом стању оксиде опште формуле $(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ са структуром камене соли [34]. Њихова једнофазност утврђена је након наглог хлађења са $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Саркар (енг. *Sarkar*) и сарадници су 2017. године синтетисали нанопрах $(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})\text{O}$ применом спреј пиролизе и реверзне копреципитације, доказавши да ентропијска стабилизација не зависи од примењене методе синтезе [35].

Ови налази су заинтересовали друге истраживаче који су испитивали различите прекурсоре и методе синтезе како би направили високоентропијске оксиде различитих састава и кристалних структура, што је за резултат имало откриће високоентропијских оксида са флуоритском [36–38], перовскитском [39,40], пироклорском [41] и структуром спинела [3,8,42]. Табела 2.1. приказује пионирске научне радове који обухватају методе синтезе високоентропијских оксида различитих састава и кристалних структура. Високоентропијски оксиди са структуром спинела, који представљају главни предмет истраживања ове докторске дисертације, изостају из табеле јер ће бити детаљно приказани у поглављу 2.3.

Ђенадић и сарадници [38] су 2017. године спреј пиролизом на $1150\text{ }^\circ\text{C}$ синтетисали серију вишекомпонентних оксида ретких земаља опште формуле $\text{RE}_2\text{O}_{3+\gamma}$, укључујући $(\text{Ce,La,Pr,Sm,Y})\text{O}$, $(\text{Ce,La,Nd,Pr,Sm,Y})\text{O}$ и $(\text{Ce,Gd,La,Nd,Pr,Sm,Y})\text{O}$. Закључили су да присуство Ce^{4+} стабилизује флуоритску структуру. Наредне године, Чен (енг. *Chen*) и сарадници су реакцијом у чврстом стању на $1500\text{ }^\circ\text{C}$ добили $(\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_2$, при чему је реверзибилна трансформација из вишефазног у једнофазно стање потврдила ентропијску стабилизацију система [36]. Исте године, Гилд (енг. *Gild*) и сарадници су механохемијском синтезом праћеном спарк плазма синтеровањем на $1800\text{ }^\circ\text{C}$ и 50 MPa добили серију високоентропијских оксида са флуоритском структуром на бази Zr , Hf и Ce , као што су $(\text{Ce,Zr,Hf,Y,Yb})\text{O}_{2-x}$ и $(\text{La,Ce,Zr,Hf,Y})\text{O}_{2-x}$ [37].

Два истраживачка тима су 2018. године независно један од другог први пут успешно синтетисала високоентропијске оксиде са перовскитском структуром. Ђанг (енг. *Jiang*) и сарадници су реакцијом у чврстом стању на $1500\text{ }^\circ\text{C}$ синтетисали серију оксида типа ABO_3 са пет катјона на B положају, чији је хомоген распоред потврђен трансмисионом електронском микроскопијом [39]. Рендгенска дифракција је показала да су једнофазни оксиди из ове серије били $\text{Sr}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ce}_{0,2})\text{O}_3$. Истовремено, Саркар и сарадници су применом спреј пиролизе синтетисали вишекомпонентне оксиде са перовскитском структуром на $1050\text{ }^\circ\text{C}$ при чему је десетокатјонски систем $(\text{Gd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Y}_{0,2})(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ имао хомогену расподелу катјона и био једнофазан [35].

Прву успешну синтезу високоентропијског оксида са пироклорском структуром урадили су Тенг (енг. *Teng*) и сарадници 2020. године реакцијом у чврстом стању на $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [41]. Они су синтетисали серију једнофазних оксида типа $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ код којих се на A положају

налази до пет различитих катјона ретких земаља, нпр. $(\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{Y}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Исти истраживачки тим је 2021. године у наставку овог истраживања синтетисао преко 30 различитих високоентропијских оксида као што су $(\text{La,Nd,Sm,Eu,Gd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $(\text{Yb,Nd,Sm,Eu,Gd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [43]. Као кључни фактор настанка високоентропијског оксида са пироклорском структуром издвојили су однос јонских радијуса катјона на *A* и *B* положају. Питике (енг. *Pitike*) и сарадници су употребом теоријских прорачуна и Монте Карло (енг. *Monte Carlo*) симулација предвидели стабилност низа високоентропијских оксида са пироклорском структуром, а затим су синтезом у чврстом стању на 1500 °C добили једнофазне оксиде $\text{Nd}_2(\text{Ta,Sc,Sn,Hf,Zr})_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2(\text{Ti,Nb,Sn,Hf,Zr})_2\text{O}_7$ [44].

Табела 2.1. Преглед релевантних научних радова који су се бавили синтезом високоентропијских оксида различитих кристалних структура.

Хемијска формула	Кристална структура	Метода синтезе	Аутори
$(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})\text{O}$		Реакција у чврстом стању	[22]
$(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$	Камена со	Реакција у чврстом стању	[34]
$(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})\text{O}$		Спреј пиролиза, реверзна копреципитација	[35]
$(\text{Ce,La,Pr,Sm,Y})\text{O}$			
$(\text{Ce,La,Nd,Pr,Sm,Y})\text{O}$		Спреј пиролиза	[38]
$(\text{Ce,Gd,La,Nd,Pr,Sm,Y})\text{O}$			
$(\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_2$	Флуоритска	Реакција у чврстом стању	[36]
$(\text{Ce,Zr,Hf,Y,Yb})\text{O}_{2-x}$		Механохемијска синтеза + спарк плазма синтеровање	[37]
$(\text{La,Ce,Zr,Hf,Y})\text{O}_{2-x}$			
$\text{Sr}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_3$		Реакција у чврстом стању	[39]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ce}_{0,2})\text{O}_3$	Перовскитска		
$(\text{Gd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Y}_{0,2})$		Спреј пиролиза	[40]
$(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$			
$(\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{Y}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$		Реакција у чврстом стању	[41]
$(\text{La,Nd,Sm,Eu,Gd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пироклорска	Реакција у чврстом стању	[43]
$(\text{Yb,Nd,Sm,Eu,Gd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$			
$\text{Nd}_2(\text{Ta,Sc,Sn,Hf,Zr})_2\text{O}_7$		Реакција у чврстом стању	[44]
$\text{Nd}_2(\text{Ti,Nb,Sn,Hf,Zr})_2\text{O}_7$			

2.3. Структура спинела

Спинели представљају класу изоструктурних једињења са карактеристичном спинелском структуром (просторна група $Fd\bar{3}m$). Читава класа је именована према минералу спинелу ($MgAl_2O_4$) чија је структура решена 1915. године. Њихова општа формула је AB_2O_4 , где A представљају катјоне на тетраедарским местима (положај $8a$), B катјоне на октаедарским местима (положај $16d$), а O ањоне кисеоника који заузимају темена тетраедара, односно октаедара (положај $32e$). Кубна јединична ћелија је плъсно центрирана и садржи укупно осам формулских јединица [45]. Једна ћелија састоји се од 32 ањона који формирају 64 тетраедарске и 32 октаедарске шупљине. Попуњена је половина октаедарских и осмина тетраедарских положаја (Слика 2.4.). Табела 2.2. приказује координате атома за минерал спинел.

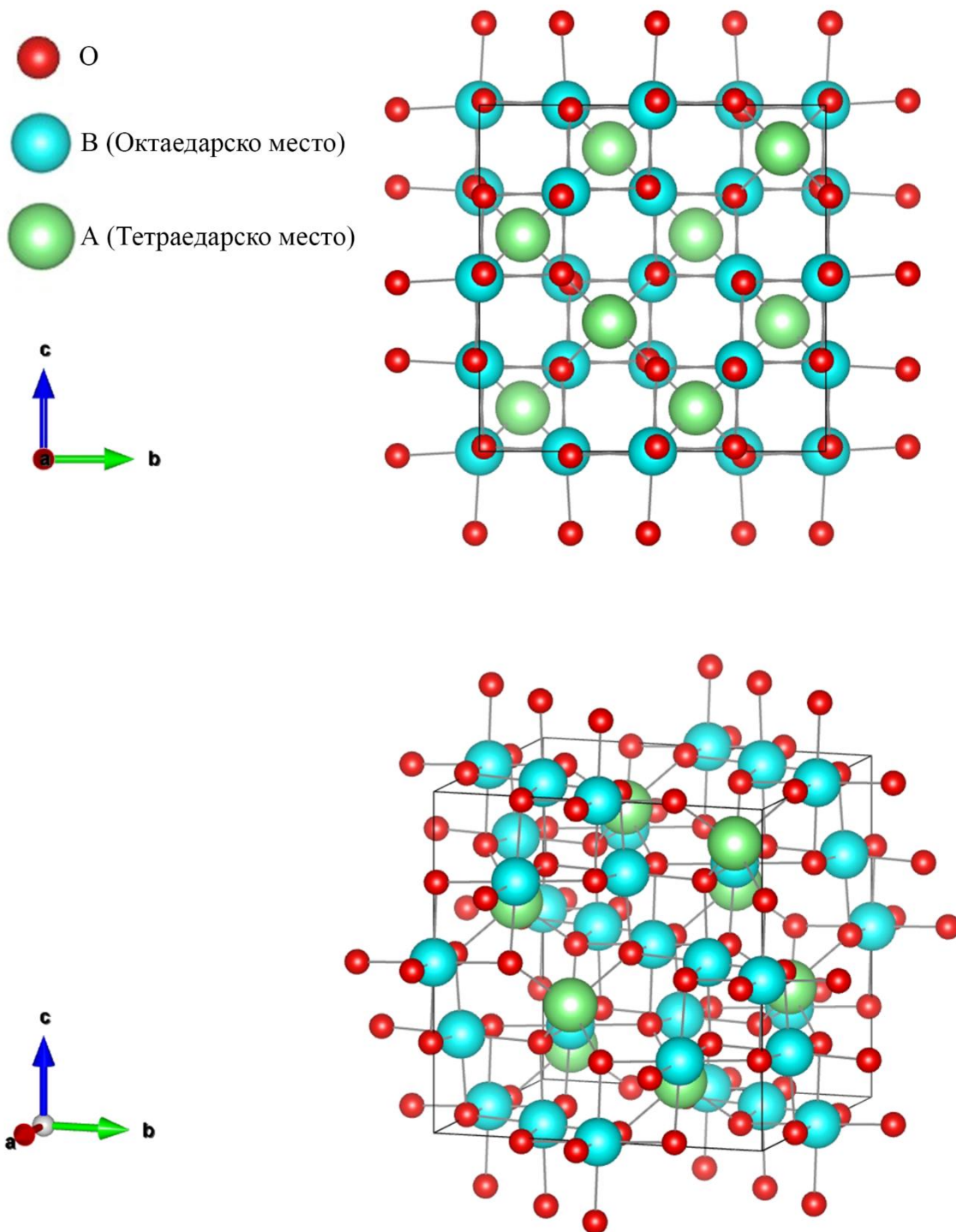
Табела 2.2. Викофови положаји, фракционе координате и фактори заузећа атома у структури $MgAl_2O_4$, просторна група $Fd\bar{3}m$ [46].

Атом	Викофов положај	x	y	z	Фактор заузећа (%)
Mg	$8a$	1/4	3/4	3/4	100
Al	$16d$	5/8	3/8	3/8	100
O	$32e$	0,861279	0,361279	0,361279	100

Расподела катјона између тетраедарских и октаедарских места је значајна код спинела због феномена инверзије који утиче на њихова својства. Када се расподела катјона на местима A и B узме у обзир, општа формула се може приказати као $A_{1-\gamma}B_\gamma[A_\gamma B_{2-\gamma}]O_4$, где је γ (чија вредност може бити од 0 до 1) степен инверзије односно удео катјона B на тетраедарским местима. На основу овог удела спинели се могу поделити на: нормалне ($\gamma = 0$), неуређене ($0 < \gamma < 1$) и инверзне ($\gamma = 1$).

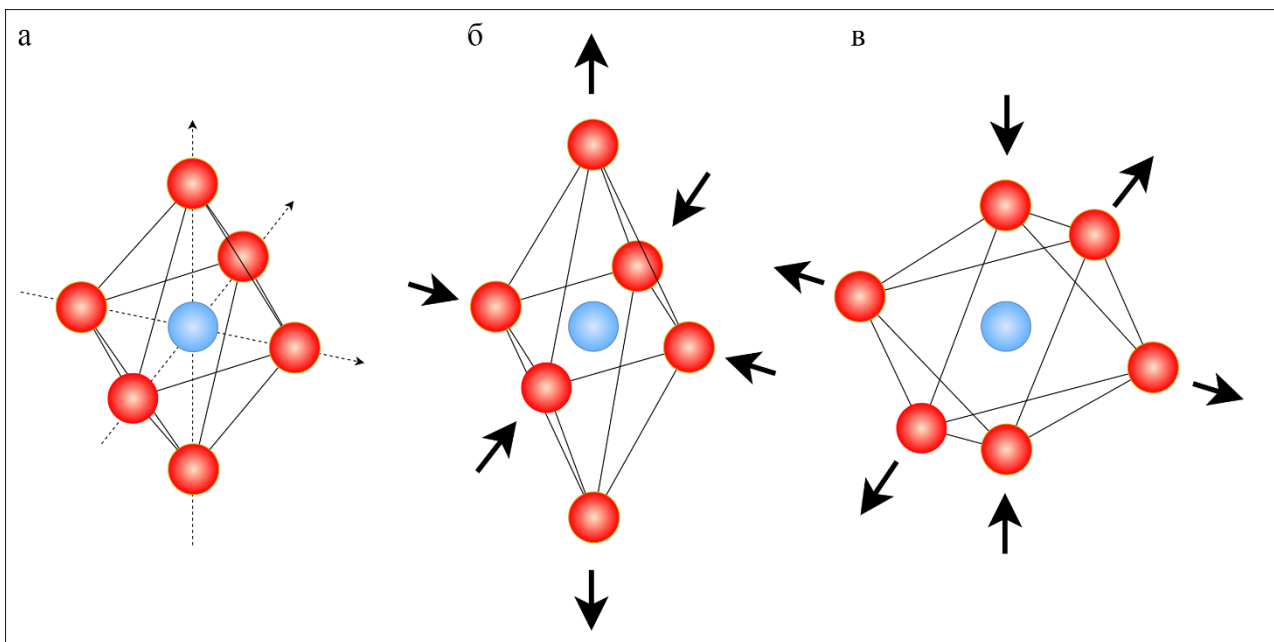
Код нормалних спинела ($\gamma = 0$) формула је AB_2O_4 , јер сви катјони A заузимају тетраедарска места, док сви катјони B заузимају октаедарска места. Код инверзних спинела ($\gamma = 1$) формула постаје $B(AB)O_4$ јер се половина B катјона налази на тетраедарским местима, док друга половина заузима октаедарске положаје заједно са A катјонима. Код неуређених спинела ($0 < \gamma < 1$) расподела катјона је између нормалне и инверзне.

Сви катјони чији је радијус између 0,4 и 1 Å могу формирати спинелску структуру, при чему већина може заузимати и тетраедарска и октаедарска места. Спинели који садрже катјоне великог јонског радијуса, као што су Ca^{2+} и Ba^{2+} , могу прећи у другу структуру (нпр. у хексагоналну) услед нестабилности [47]. Такође, спинелска структура код неких једињења може бити деформисана услед Јан-Телеровог ефекта или настанка суперструктура [47].



Слика 2.4. Распоред октаедарских (B) и тетраедарских (A) места код нормалних спинела.

Јан-Телеров ефекат је фундаменталан концепт у хемији чврстог стања којим се објашњава геометријска дисторзија кристалне решетке око неких јона и најчешћи је код једињења прелазних метала која имају специфичну електронску конфигурацију. Дисторзија се спонтано дешава како би се елиминисала орбитална дегенерација и постигла нижа, енергетски стабилнија конфигурација [48]. Када електронска конфигурација јона у окружењу са високом симетријом (нпр. октаедар) доведе до тога да више орбитала има исту енергију, систем постаје нестабилан. Да би се стабилизовао, долази до издужења или скраћења одређене хемијске везе, што нарушава симетрију [49,50] (Слика 2.5.). Осим што промена дужина веза и углова унутар кристалне решетке мења кристалну структуру, она значајно утиче и на магнетна, електрична, каталитичка и друга својства материјала. Прелазни метали код којих се најчешће јавља Јан-Телеров ефекат су Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} и Co^{2+} . Будући да високоентропијски оксиди са структуром спинела неизоставно садрже прелазне метале за које се везује Јан-Телеров ефекат (посебно Cu^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+}), он може утицати на њихову структуру и својства.



Слика 2.5. Шематски приказ Јан-Телеровог ефекта у октаедарском координационом окружењу: неизобличен октаедар (а) и два могућа изобличења изазвана Јан-Телеровим ефектом – издужење (б) или скраћење (в) хемијских веза.

Код високоентропијских оксида са структуром спинела, утврђено је да различити катјони показују преференције ка октаедарским и/или тетраедарским местима [8]. Преференција катјона ка одређеним кристалографским положајима зависи од више фактора, укључујући енергију стабилизације кристалног поља, Јан-Телеров ефекат, електростатичке интеракције и ентропијски допринос [51,52]. Премда не постоје емпиријски подаци о преферентним положајима свих прелазних метала, о истим се може закључити на основу енергије стабилизације кристалног поља [53]. Енергија стабилизације кристалног поља је

значајна за прелазне метале са делимично попуњеним d-орбиталама, где октаедарско окружење може да пружи различиту стабилизацију у поређењу са тетраедарским, у зависности од електронске конфигурације [54].

Иако би начелно у спинелској структури двовалентни катјони требало да заузимају тетраедарска места, а тровалентни катјони октаедарска, то није увек случај. Структура спинела је изузетно флексибилна у погледу разноврсности катјона које може да инкорпорира на овим местима, као и њихове расподеле у структури. Ова флексибилност произилази из чињенице да енергетске разлике између различитих расподела катјона често нису велике, што омогућава формирање инверзних и неуређених спинелских структура [55].

Истраживања на оксидима са структуром спинела показала су да Cr, Ni и Al доминантно заузимају октаедарска места [45]. Cr³⁺-јони (d³-конфигурација) остварују значајну енергију стабилизације кристалног поља у октаедарском окружењу, што их чини изразито склоним овим положајима [56]. Ni²⁺-јони (d⁸-конфигурација) такође показују јаку преференцију ка октаедарским местима због високе енергије стабилизације кристалног поља, што је потврђено и апсорпционом спектроскопијом са рендгенским зрацима на високоентропијским оксидима са структуром спинела [9]. Al³⁺, иако је d⁰-јон без ефекта енергије стабилизације кристалног поља, преферира октаедарске положаје [57].

Показано је и да у оксидима са структуром спинела Zn и Mg доминантно заузимају тетраедарска места [8,9]. Координација Zn²⁺ (d¹⁰) није под утицајем енергије стабилизације кристалног поља, али због своје d¹⁰-конфигурације и релативно великог јонског радијуса показује преференцију ка тетраедарском окружењу. Таква тенденција уочена је и код високоентропијских оксида са структуром спинела [9]. Mg²⁺, као катјон s-блока, такође показује преференцију ка тетраедарским местима, што је потврђено у MgAl₂O₄ спинелу који има нормалну спинелску структуру [8,58].

Mn, Fe и Co заузимају обе врсте кристалографских положаја у оксидима са структуром спинела [8]. Ови катјони показују флексибилност због релативно малих разлика у енергији стабилизације кристалног поља између октаедарских и тетраедарских места. Тривалентни јони (Fe³⁺, Mn³⁺) доминантно заузимају октаедарска места, док двовалентни јони (Fe²⁺, Mn²⁺) не показују изражену преференцију ни према једном положају [8], што се приписује сличним електростатичким факторима у обе координације. У случају високоентропијских оксида са структуром спинела, показано је да оба елемента заузимају и октаедарска и тетраедарска места [9]. Co²⁺ може да буде различито координиран у различитим окружењима, што значи да нема преференције ка тетраедарским, односно октаедарским местима у структури [8].

2.3.1. Високоентропијски оксиди са структуром спинела

Високоентропијски оксиди са структуром спинела (HESO, од енг. *high-entropy spinel oxide*) имају општу формулу AB₂O₄, где A и B представљају различите катјоне на

тетраедарским (*A*) и октаедарским (*B*) местима. Ови оксиди кристалишу са спинелском структуром (просторна група $Fd\bar{3}m$) и садрже пет или више катјона.

Први високоентропијски оксид са структуром спинела, састава $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, где δ означава кисеоничне ваканције, синтетисали су Даброва (енг. *Dąbrowa*) и сарадници 2018. године реакцијом у чврстом стању на 1050 °C [3]. Скенирајућа трансмисиона електронска микроскопија са енергетском дисперзивном спектроскопијом (STEM-EDS) потврдила је униформну расподелу катјона у добијеном материјалу.

Истраживања која су уследила бавила су се могућношћу уграђивања различитих катјона у спинелску структуру [8,12,59] уз очување једнофазне кристалне структуре. Стигар (енг. *Stygar*) и сарадници су низом реакција у чврстом стању показали да добијање једнофазног узорка зависи од тога који су катјони укључени у синтезу [8]. Као што се може приметити (Табела 2.3.), неке комбинације катјона имале су за резултат једнофазне узорке, док су друге водиле настанку и додатне, секундарне фазе са структуром камене соли. Као катјони најсклонији грађењу секундарне фазе наведени су Mg^{2+} и Ni^{2+} , док су Fe^{3+} и Cr^{3+} катјони који најчешће остају у примарној, спинелској фази. Аутори, међутим, нису понудили објашњење за ове налазе.

Табела 2.3. Катјони коришћени у синтезама и број добијених фаза у истраживању Стигара и сарадника [8].

Co^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Број добијених фаза
+	+	+	+	+	+	2
+		+	+	+	+	2
+	+	+	+		+	2
+	+		+	+	+	2
+	+	+		+	+	1
	+	+	+	+	+	1
+	+	+	+	+		1

Слично истраживање од стране Петровићове (енг. *Petrovičová*) и сарадника [12] поредило је могућност добијања једнофазног високоентропијског оксида са структуром спинела употребом две различите методе синтезе – електропредења и сол-гел синтезе. Као катјони који најчешће граде другу фазу издвојени су Mg^{2+} и Cu^{2+} (Табела 2.4.).

Табела 2.4. Катјони коришћени у синтезама помоћу две различите методе и број добијених фаза у истраживању Петровичове и сарадника [12].

Mg ²⁺	Ti ⁴⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Број добијених фаза	
									Сол-гел метода	Електропоређење
+	+			+	+		+	+	2	/
			+	+	+	+		+	1	1 или 2
		+	+	+	+	+			1	1
		+	+	+	+			+	1	1
		+	+	+		+		+	1	1
	+		+	+			+	+	1	/
+		+	+	+		+			1	/
+			+	+	+				1	/
	+		+	+	+	+			2	2
			+	+		+	+	+	2	2

Ова истраживања су показала да није једноставно синтетисати једнофазни високоентропијски оксид са структуром спинела. Неки од разлога јесу висока енталпија мешања услед разлика у кристалној структури полазних супстанци и разлика у јонским радијусима катјона, које повећавају енергију изоморфне измене [9]. Стога, проналажење одговарајуће комбинације катјона па, самим тим, и полазних супстанци (прекурсора) чија употреба у одређеној методи синтезе води настанку једнофазних високоентропијских оксида са структуром спинела представља значајан задатак у истраживању ових материјала. У овом контексту, прелазни метали су се показали као погодни за синтезу HESO-а због добре растворљивости у бинарним и тернарним системима и сличних јонских радијуса. Сличност у јонским радијусима смањује енергетску баријеру потребну за настајак ентропијски-стабилисаних једнофазних структура [60]. Што се тиче избора прекурсора, нитрати метала су најчешће коришћени за синтезу HESO-а захваљујући постизању једнофазне кристалне структуре различитим методама синтезе [61,62], као и због њихове ниске цене и доступности.

Упркос препрекама, бројни аутори су наставили да раде на синтези HESO-а. Табела 2.5. приказује резултате истраживања у којима су успешно синтетисани једнофазни узорци са структуром спинела употребом различитих метода и услова синтезе, док ће у поглављу 2.4. бити дискутоване коришћене методе, укључујући њихове главне предности и мане.

Табела 2.5. Преглед релевантних научних радова који су се бавили синтезом високоентропијских оксида са структуром спинела.

Хемијска формула	Метода синтезе	Температура синтезе	Аутори
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	Реакција у чврстом стању	1050 °C	[3]
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ $(\text{Co,Cr,Fe,Mg,Mn})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr,Fe,Mg,Mn,Ni})_3\text{O}_4$	Реакција у чврстом стању	900–1100 °C	[8]
$(\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_3\text{O}_4$ $(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_3\text{O}_4$	Сол-гел и електропоређење	900 °C	[12]
$(\text{Co,Mg,Mn,Ni,Zn})(\text{Al,Co,Cr,Fe,Mn})_2\text{O}_4$	Реакција у чврстом стању	800 °C	[9]
$(\text{Fe,Co,Cr,Mn,Zn})_3\text{O}_4$	Реакција у чврстом стању	900 °C	[63]
$(\text{Al}_{0,2}\text{CoCrFeMnNi})_{0,58}4-\delta$	Синтеза сагоревањем раствора	750–800 °C	[11]
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$	Реверзна копреципитација	750 °C	[14]
$(\text{Fe,Cr,Co,Ni,Cu})_3\text{O}_4$	Синтеза нискотемпературном плазмом	1000 °C	[64]
$[(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$	Спреј пиролиза	Није наведена	[13]
$\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	Сол-гел	950 °C	[65]
$(\text{Co,Cu,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$	Нискотемпературна солвотермална синтеза	400 °C	[66]

Фракија (енг. *Fracchia*) и сарадници су реакцијом у чврстом стању на 800 °C синтетисали осмокатјонски високоентропијски оксид са структуром спинела чији је састав $(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$. Једнофазност је потврђена рендгенском дифракцијом, док је рендгенска апсорпциона спектроскопија показала да је узорак делимично инверзан, односно да Co^{2+} и Mn^{2+} заузимају оба кристалографска положаја (*A* и *B*) [9]. Реакцију у чврстом стању на 900 °C су исте године искористили и Лианг (енг. *Liang*) и сарадници за синтезу $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ [63].

Како би добили порозни HESO са високом концентрацијом кисеоничних ваканција и испитали могућност да се он користи као анодни материјал у литијум-јонским батеријама, Ксианг (енг. *Xiang*) и сарадници су применили синтезу сагоревањем раствора. Синтетисали су узорак састава $(\text{Al}_{0,2}\text{CoCrFeMnNi})_{0,58}\text{O}_{4-\delta}$ на температури 750–800 °C [11].

Талури (енг. *Talluri*) и сарадници [14] су користили реверзну копреципитацију праћену калцинацијом на 750 °C како би добили наночестице HESO за суперкондензаторске електроде. Успешно су синтетисали једнофазне наночестице сферичне морфологије састава $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$, што је утврђено рендгенском дифракцијом и скенирајућом електронском микроскопијом.

Једнофазни узорак велике специфичне површине, чији је састав $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ и који садржи бројне кисеоничне ваканције, добијен је синтезом нискотемпературном плазмом. Аутори, међутим, нису навели тачну температуру коју су користили приликом синтезе, већ су навели само да је она била нижа од 1000 °C [64].

Бјан (енг. *Bian*) и сарадници су спреј пиролизом припремили серију високоентропијских оксида са структуром спинела допираних натријумом, опште формуле $(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x\text{O}_4$. Показали су да се концентрација кисеоничних ваканција у добијеним материјалима може подешавати укључивањем различитих јона, што је значајно за њихову потенцијалну примену у натријум-јонским батеријама. Ентропијска стабилизација омогућила је добијање једнофазних узорака упркос присуству Na^+ -јона. Међутим, ни ова група аутора није навела температуру на којој је синтеза рађена [13].

Сол-гел метода праћена калцинацијом на 950 °C употребљена је за добијање једнофазног HESO-а састава $\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$ у раду Ксуа (енг. *Xu*) и сарадника [65].

Нискотемпературном солвотермалном синтезом праћеном калцинацијом на 400 °C добијен је и HESO састава $(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ [66].

2.4. Методе синтезе високоентропијских оксида са структуром спинела

Због изузетног теоријског и практичног значаја високоентропијских оксида са структуром спинела, бројна истраживања су се бавила могућношћу њихове синтезе употребом различитих метода као што су: реакција у чврстом стању [3,8,9,59,63,67], сол-гел [12,68],

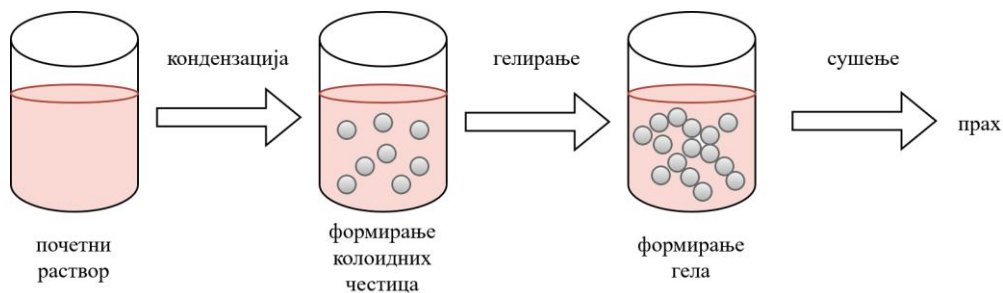
синтеза сагоревањем раствора [11], нискотемпературна солвотермална синтеза и пиролиза [66], спреј пиролиза [13], електропоређење [12], реверзна копреципитација [14] и синтеза нискотемпературном плазмом [64]. Табела 2.6. приказује главне предности и мане сваке од описаних метода синтезе.

Табела 2.6. Главне предности и мане метода коришћених за синтезу високоентропијских оксида са структуром спинела.

Метода синтезе	Предности	Мане
Реакција у чврстом стању	Једноставност, ниска цена, могућност добијања већих количина материјала	Дуготрајни третмани на високим температурама, ризик од фазних трансформација и испаравања компоненти
Сол-гел метода	Униформна сферична морфологија и велика специфична површина честица	Осетљивост на рН, температуру, агломерација, временски захтевна, скупљи прекурсори
Електропоређење	Једноставна и ефикасна за добијање нановлакна велике специфичне површине	Ограничена продуктивност, осетљивост, потреба за полимерним носачем
Синтеза сагоревањем раствора	Брза синтеза, висока концентрација кисеоничних ваканција, висок кристалинитет	Ограничена контрола над морфологијом, агломерација, органске нечистоће, осетљивост на услове (гориво, рН)
Реверзна копреципитација	Једноставна и економична синтеза на нижим температурама (< 800 °С)	Хемијска нехомогеност, широка расподела величине честица, агломерација
Синтеза нискотемпературном плазмом	Брза метода, добра контрола површинских стања	Захтева контролу стехиометрије, често тражи додатне термичке третмане
Спреј пиролиза	Синтеза у једном кораку, контрола над величином и распоредом честица	Захтева напредну опрему, ризик од агломерације због високе температуре пламена
Нискотемпературна солвотермална синтеза	Синтеза на знатно нижим температурама (< 500 °С)	Употреба скупих аутоклава, тешко добијање већих количина материјала

Реакција у чврстом стању је метода синтезе која подразумева хомогенизацију прахова оксида метала, након чега се смеша термички третира на високој температури. Током термичког третмана, долази до дифузије јона и формирања новог оксида. Понекад је потребно више циклуса калцинације и млевења, како би се обезбедила једнофазност и хомоген распоред јона. Предности ове методе огледају се у њеној једноставности, ниској цени и могућности добијања већих количина материјала без употребе сложене опреме. Иако се најчешће користи за синтезу HESO-а, реакција у чврстом стању има и значајне недостатке. Често укључује дуготрајне третмане на вишим температурама ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) у односу на друге методе синтезе [62]. Такође, иако омогућава синтезу једнофазних узорака, подразумева и већи ризик од фазних трансформација, конкретно од преласка спинелске у структуру камене соли, као и од испаравања компоненти са ниским температурама топљења [69,70].

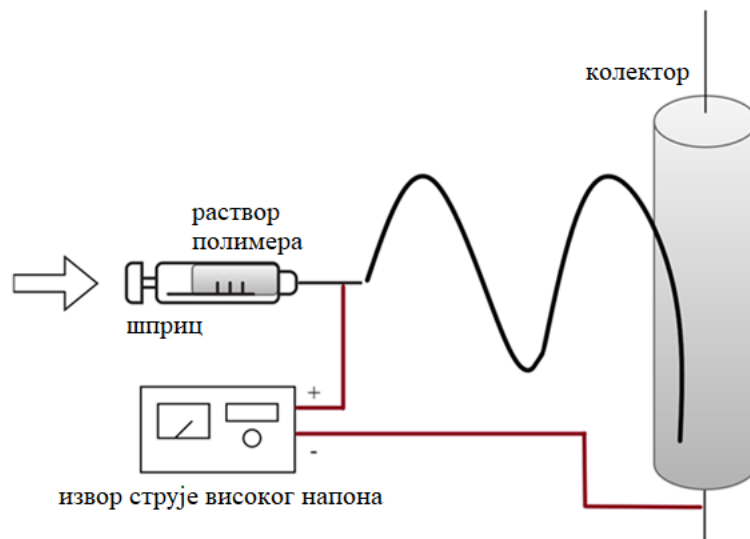
Сол-гел метода синтезе (Слика 2.6.) започиње припремом хомогеног раствора прекурсора (нпр. соли метала), у којем долази до реакција хидролизе и кондензације, које доводе до формирања колоидних честица. Даљом кондензацијом ове честице се умрежавају у тродимензионални гел. Добијени гел се суши и термички третира, при чему долази до разградње органских једињења и кристализације оксидне фазе у форми праха. Добијени прах се затим подвргава синтеровању на високим температурама, чиме се постиже жељена фазна чистоћа и микроструктура финалног керамичког материјала. Сол-гел метода се издвојила као алтернатива реакцији у чврстом стању због блажих услова синтезе који подразумевају температуре $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, те и уштеду енергије. Остале предности су: могућност постизања униформне сферичне морфологије и велике специфичне површине, као и хомогене атомске дисперзије катјона [62,71]. Метода, међутим, има и извесна ограничења која могу утицати на примену добијених материјала. Процес синтезе је веома осетљив на параметре као што су рН-вредност, температура, врста растварача и однос прекурсора, што може отежати контролу над реакцијама [72]. Током сушења гела често долази до агломерације честица, што нарушава хомогеност финалног производа. Осим тога, поступак је временски захтеван будући да подразумева више корака, а употреба специфичних прекурсора може повећати трошкове синтезе [73].



Слика 2.6. Шематски приказ сол-гел методе синтезе.

Електропоређење је једноставна и ефикасна метода за добијање нановлакна из полимерних раствора под утицајем електростатичке силе. Током процеса електропоређења, раствор полимера се истискује из шприца кроз металну иглу, где се под утицајем јаког електричног поља формира млаз када електростатичке силе савладају површински напон

раствора (Слика 2.7.). Избачени млаз путује ка колектору, где се скупља у форми чврстих влакана [74]. Електропоређење се сматра једном од најперспективнијих метода за производњу HESO-нановлакна која имају већу специфичну површину у односу на HESO-е добијене традиционалним методама [12]. Са друге стране, електропоређење има ограничену продуктивност и тешко је добити веће количине материјала. Осим тога, процес је осетљив на параметре као што су напон, брзина протока, вискозност и проводљивост раствора, због чега је поновљивост резултата често отежана. Приликом синтезе оксида, електропоређење захтева и употребу посебног полимерног носача, као и његово уклањање накнадном термичком обрадом, што може довести до скупљања, пуцања и промене морфологије влакана [75,76].



Слика 2.7. Шематски приказ електропоређења.

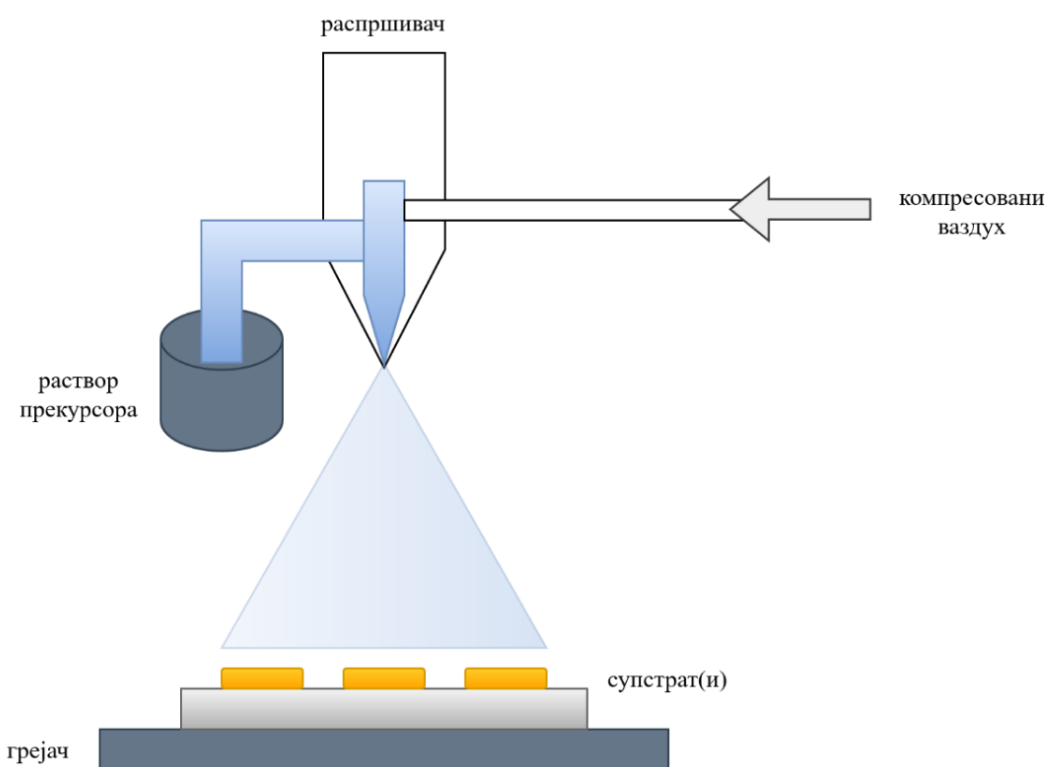
Синтеза сагоревањем раствора подразумева прављење воденог раствора нитрата различитих метала и горива (најчешће уреа или глицин). Након што се раствор направи, загрева се до температуре на којој се одиграва самоодржива егзотермна реакција. Ослобођена топлота омогућава кристализацију оксида за свега неколико минута. Синтеза сагоревањем раствора омогућава брзу синтезу наночестица HESO-а, са високом концентрацијом ваканција [77] високог кристалинитета, тако да нема потребе за додатном калцинацијом [78]. Мане синтезе сагоревањем раствора су пре свега ограничена контрола над морфологијом и величином честица, будући да се реакција одвија веома брзо и на високим температурама. Такође, често долази до агломерације честица и присуства органских нечистоћа, нарочито када сагоревање није потпуно. Осим тога, метода је веома осетљива на експерименталне параметре као што су врста горива, рН, количина воде итд. па поновљивост синтезе зависи од контроле услова [79].

Реверзна копреципитација изводи се додавањем раствора соли метала у раствор базе (нпр. NaOH или NH₃), при чему обрнути редослед додавања у односу на конвенционалну копреципитацију омогућава хомогеније таложење свих укључених катјона. Добијени талог се потом филтрира, суши и термички третира како би се добила финална оксидна фаза. Реверзна копреципитација је једноставна, економична метода која омогућава добијање једнофазних

НЕСО-а на нижим температурама ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [14] у односу на традиционалне, високотемпературне методе. Међутим, пошто се различити катјони таложе на различитим вредностима рН, добијени материјали могу бити хемијски нехомогени [80]. Такође, копреципитација често доводи до широке расподеле величине честица и изражене агломерације [81].

Синтеза нискотемпературном плазмом заснива се на генерисању нискотемпературне плазме у присуству раствора или суспензије металних прекурсора, при чему реактивне врсте из плазме индукују оксидацију и кристализацију честица. Синтеза је брза и омогућава добру контролу површинских стања, што може бити позитивно по каталитичка и електрохемијска својства НЕСО-а [82]. Са друге стране, метода захтева пажљиву контролу стехиометрије и често ју је нужно комбиновати са додатним термичким третманима или методама денсификације како би се добили једнофазни, густо материјали [83].

Спреј пиролиза је метода синтезе танких филмова и прахова у којој се раствор прекурсора (најчешће соли метала) распршује у облику ситних капљица директно на загрејани супстрат, где се распршене капљице термички разлажу и кристалишу у честице оксида (Слика 2.8.). Спреј пиролизом настају високоентропијски оксиди са структуром спинела у само једном кораку, уз контролу просечне величине честица и расподеле елемената [69]. Међутим, ова метода захтева напредну опрему, док висока температура пламена може довести до агломерације честица ако параметри процеса нису пажљиво контролисани [84].

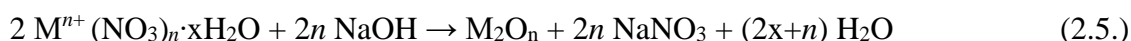


Слика 2.8. Шематски приказ спреј пиролизе.

Нискотемпературна солвотермална синтеза је метода у којој се хемијске реакције одвијају у затвореном систему (аутоклаву) у присуству неводеног растварача на повишеним температурама и притисцима. Контролисани услови средине омогућавају нуклеацију и раст кристала директно из раствора. Главна предност ове методе је могућност синтезе на знатно нижим температурама (до 500 °C укључујући калцинацију) у поређењу са конвенционалним методама [66], док ману представља употреба скувих аутоклава и отежано добијање већих количина материјала [85].

2.4.1. Самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом

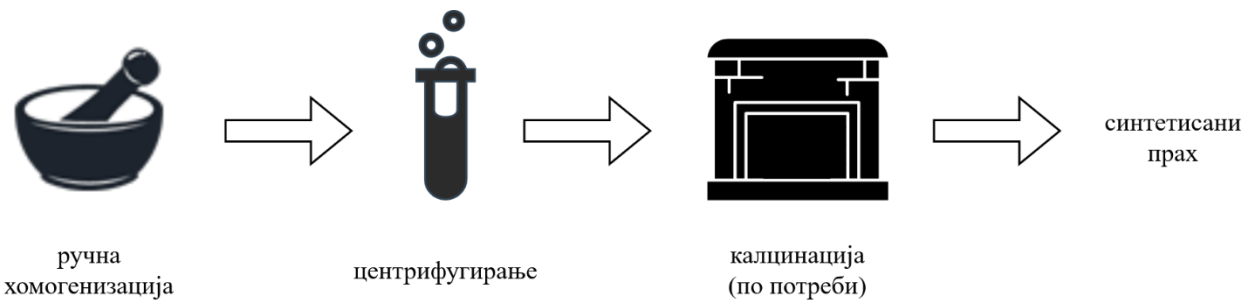
Метода синтезе која до сада није коришћена за синтезу високоентропијских оксида, а која би могла допринети њиховом бржем и економичнијем добијању јесте самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом [15]. SPRT је једноставна и ефикасна метода која је претходно успешно коришћена за синтезу различитих оксида метала [17,86,87]. Заснива се на реакцији у чврстом стању која се може представити као:



где M представља метал, а n његову валенцу.

Изводи се тако што се стехиометријске количине прекурсора ручно хомогенизују у авану 5 минута. Механичка активација, олакшана ослобађањем воде из кристалохидрата која повећава покретљивост јона, покреће егзотермну реакцију на собној температури. Иако је количина тако ослобођене воде мала, она има кључну улогу у развоју реакције, јер омогућава интензиван и директан контакт између честица. Дехидратисани нитрати и NaOH бивају суспендовани у ослобођеној води. Долази до јонске измене која подразумева везивање нитратне групе за много реактивнији Na^+ из NaOH и формирање хидроксида метала. Затим, хидроксид метала прелази у оксид уз издвајање H_2O [15,88].

Након ручног мешања, реактанти се остављају да одстоје на собној температури 3 h како би се реакција окончала. Добијена смеша се потом центрифугира у дестилованој води и алкохолу како би се уклонио споредни производ реакције, $NaNO_3$. У случају да је синтетисани прах недовољно искристалисао, приступа се накнадном термичком третману, односно калцинацији (Слика 2.9.).



Слика 2.9. Шематски приказ SPRT синтезе праћене калцинацијом.

2.5. Синтеровање

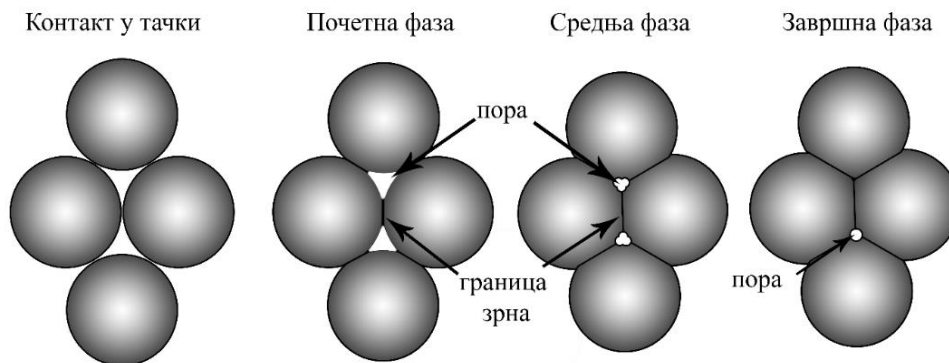
Синтеровање је неповратан термички процес током кога долази до трансформације праха у густ керамички материјал. Основна „покретачка сила“ процеса је смањење укупне површинске енергије система путем масеног транспорта који доводи до стварања густог поликристалног материјала [89]. Прашкasti материјал се пресује и загрева на температуру нешто нижу од своје тачке топљења. Захваљујући дифузији, током синтеровања долази до повезивања суседних зрна и пора, а затим и до раста зрна и затварања пора [90]. На ток синтеровања утичу својства прашкастог материјала и услови синтеровања. Што се тиче својстава материјала, значајни су његов хемијски састав, распоред и величина честица, као и степен агломерисаности. Услови синтеровања подразумевају температуру, притисак, време задржавања, брзину загревања, атмосферу у којој се синтеровање одвија итд. [91]. Циљ је оптимизовати услове синтеровања како би се постигла висока релативна густина уз избегавање прекомерног раста зрна.

Ток синтеровања се може посматрати кроз три основне фазе, које се разликују по степену достигнуте густине и морфологији пора (Слика 2.10.).

Почетну фазу одликује реорганизација честица праха услед примене спољашњег притиска. У овој фази долази до стварања првих контактних тачака, односно „вратова“ (енг. *necks*) између суседних честица [92], а главни механизми преноса масе су површинска дифузија и испаравање-кондензација. Испаравање-кондензација подразумева пренос материје испаравањем са дела честице на којем је парцијални притисак већи, те потоњу кондензацију на делу честице на којем је парцијални притисак мањи. Материја се може пренети и дифузијом низ површину честица [93]. Описани механизми почетне фазе доприносе контакту између честица, али не доводе до значајног згушњавања материјала [94].

Средњу фазу означава почетак преласка отворене порозности у затворену. Средња фаза подразумева најинтензивније згушњавање (денсификације) материјала, током којег се релативна густина повећава са почетних 60–70% на око 92% [89]. „Вратови“ између честица се шире, а њихови центри се међусобно приближавају путем запреминске дифузије, односно преноса масе дифузијом из центра честице ка „врату“ [94].

Завршна фаза почиње када је већина пора затворена и лоцирана на тројним спојевима зрна. Главни „циљ“ завршне фазе је елиминација преосталих затворених пора. Овај процес је знатно спорији и контролисан је запреминском дифузијом и дифузијом дуж граница зрна [94]. Дифузија дуж граница зрна подразумева пренос масе дуж границе зрна до зоне „врата“. Уколико се процес не контролише, у овој фази може доћи до убрзаног раста зрна који негативно утиче на механичка својства керамике [89].



Слика 2.10. Шематски приказ основних фаза тока синтеровања.

Приликом синтеровања може доћи до прелаза једнофазног прашкастог материјала у вишефазни, али и до промене структуре, због чега оптимизација услова синтеровања претходно добијених узорака у циљу очувања једнофазног система представља значајан задатак. Додатне задатке представљају и постизање оптималне густине (преко 90 % теоријске густине материјала, односно густине праха) уз очување механичке стабилности са што краћим временом задржавања. Постизање релативне густине преко 90% је значајно због физичких промена микроструктуре и нелинеарне зависности својстава материјала од порозности. На густинама > 90 %, односно током завршне фазе синтеровања, долази до наглог побољшања механичких, топлотних и електричних својстава материјала [95].

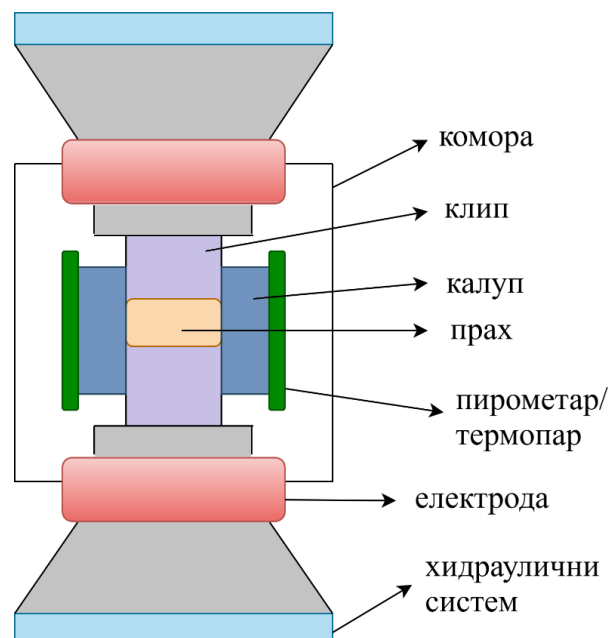
Постоје различите методе синтеровања. Једна од најзаступљенијих је конвенционална метода, која подразумева загревање испресованог материјала без употребе спољашњег притиска [96]. Временом су, међутим, развијене бројне методе које омогућавају брже синтеровање на нижим температурама, што их чини енергетски повољнијим у односу на конвенционално синтеровање [97,98]. Неке од њих су синтеровање топлом пресом, флеш (енг. *flash sintering*) синтеровање и спарк плазма синтеровање. Синтеровање топлом пресом се спроводи применом униаксијалног притиска на температури синтеровања [99]. Флеш синтеровање подразумева излагање материјала електричном пољу током загревања, омогућавајући денсификацију у року од неколико секунди [100].

2.5.1. Спарк плазма синтеровање

Спарк плазма синтеровање је техника денсификације која излаже узорак и графитни калуп у коме се он налази електричној струји уз истовремену примену униаксијалног притиска. Згрушњавање оксидне керамике током SPS синтеровања је резултат заједничког деловања механичких, топлотних и електричних ефеката.

Механички ефекти потичу од униаксијалног притиска (углавном 50–150 МПа) који подстиче пластичне деформације и убрзава елиминисање пора [101]. На високим температурама, униаксијални притисак активира механизме пластичне деформације и пузања (енг. *creep*), који су кључни за попуњавање простора између честица оксида [98].

Топлотни ефекти су специфични због Џулове топлоте, која настаје услед проласка струје кроз узорак. Код проводних узорака, пролазак струје кроз узорак доводи до унутрашњег загревања које омогућава добијање високих релативних густина на нижим температурама у поређењу са конвенционалним синтеровањем код кога је извор топлоте екстерни [98]. Код непроводних оксида, електрична струја тече кроз графитни калуп, који затим преноси топлоту узорку кондукцијом. Топлота је значајна јер локално загревање на контактима честица убрзава дифузију на границама зрна [92,102]. Унутрашње загревање омогућава велике брзине загревања (и до 1000 К по минути), што чини да процес синтеровања траје неколико минута. Електрични ефекти односе се на повећавање покретљивости материје дуж граница зрна услед дејства јаког електричног поља [89].



Слика 2.11. Шематски приказ уређаја за спарк плазма синтеровање.

Типичан SPS уређај састоји се од калуца, клипова, извора електричне струје и електрода, хидрауличног система за примену униаксијалног притиска и система за мерење и регулацију температуре (Слика 2.11.). Калуп и клипови су сачињени од електропроводних материјала, најчешће од графита, а ређе од волфрам(IV)-карбида. Графит је одличан проводник који је отпоран на високе температуре (и до 2400 °C), али може довести до контаминације угљеником, тако да се може ограничено користити у оксидној атмосфери. Волфрам(IV)-карбид обезбеђује мању контаминацију угљеником и може поднети већа механичка оптерећења, али је скупљи и захтева специфичан процес израде. Сви елементи уређаја смештени су у комору у којој је атмосфера строго контролисана. Могу се користити ваздух, вакуум, инертни гасови (аргон, азот) и редукционе атмосфере (водоник, меша водоник/азот). Одабир атмосфере зависи од хемијске стабилности праха, осетљивости на оксидацију/удување азота и материјала од кога су сачињени калуп и клипови. За оксидну керамику најчешће се користе вакуум или аргон [98,103]. Читав систем се хлади водом након синтеровања, како би се уређају приступило што брже и сигурније.

2.5.2. Синтеровање високоентропијских оксида са структуром спинела

Ранија истраживања која су се бавила синтеровањем еквимоларних HESO-а показала су да спинелска структура може остати очувана приликом конвенционалног [42,104] и комбинације конвенционалног и флеш синтеровања [105]. Аутори који су синтеровали високоентропијске оксиде са структуром спинела састава $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ и $(\text{Cu,Ni,Ti,Zn,Fe})_3\text{O}_4$ конвенционалном методом у својим студијама не наводе које су релативне густине постигнуте, док је време задржавања било 20 h, а температура 1000–1050 °C [42,104]. Комбиновање флеш и конвенционалног синтеровања резултовало је релативном густином од 79 % за састав $(\text{Mg,Ti,Zn,Cu,Fe})_3\text{O}_4$, а време задржавања било је ≈ 24 h на 1000 °C за конвенционално синтеровање и 5 минута на 950 °C за флеш синтеровање [105].

Током конвенционалног синтеровања еквимоларних HESO-а на вишим температурама (1025 °C) забележен је проблем пуцања узорака, односно механичке нестабилности [19]. Ванг (енг. Wang) и сарадници, који су документовали ову појаву, нису пружили објашњење за исту. Међутим, објашњење би могао пружити налаз о формирању угљеник(II)-оксида током синтеровања оксида са структуром спинела [106]. До формирања CO долази услед дифузије угљеника из графитног калуца. Када је процес синтеровања изузетно брз, затварање пора доводи до заробљавања гаса и пораста притиска у порама, што на крају доводи до пуцања узорака. Још једна забележена појава везана за нагомилање CO јесте де-денсификација узорка током процеса синтеровања. Наиме, када количина CO заробљеног у порама није довољно велика да доведе до пуцања, односно синтеровање је спорије, порни притисак може учинити да се дебљина узорка повећа након што се спољни притисак уклони [107].

Досадашњи покушаји денсификације алуминатних узорака високоентропијских оксида са структуром спинела заснивали су се на конвенционалном синтеровању [18,108–111] и топлом пресовању [112]. Употреба топле пресе показала се као успешна у очувању спинелске

структуре уз постизање високе релативне густине ($> 98\%$) на температурама између 1375 и 1550 °C, док је примена конвенционалног синтеровања имала мешовите резултате. Нека истраживања су била успешна у очувању спинелске структуре [109–111], док је у другим [18,108] синтеровање водило издвајању секундарних фаза услед реакције појединих катјона са кисеоником. На пример, забележено је да се током конвенционалног синтеровања $(\text{Mg,Co,La,Li,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ као секундарна фаза издвојио LaAlO_3 [108], док се Al_2O_3 формирао као секундарна фаза током синтеровања $(\text{Mg,Mn,Fe,Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ [18]. Такође је показано да конвенционално синтеровање захтева дуго време задржавања како би се постигле високе релативне густине ($> 90\%$). Оно је у досадашњим истраживањима варирало од 4 h [108,111] до чак четири дана [18].

Код алуминатних узорака HESO-а запажена је и нелинеарна веза температуре синтеровања и релативне густине синтерованих узорака. Наиме, приликом конвенционалног синтеровања два алуминатна узорка, $(\text{Mg,Co,La,Li,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Mg,Co,Ni,Li,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, запажен је пораст релативне густине узорака са 88,33 % на 94,04 % у температурном опсегу од 1500 до 1550 °C. Са даљим повећањем температуре (преко 1550 °C), међутим, забележен је пад релативне густине, за који аутори нису пружили објашњење [108].

Једини досадашњи покушај денсификације високоентропијских оксида са структуром спинела употребом спарк плазма синтеровања није био успешан у очувању спинелске структуре [20]. Аутори су тада покушали да синтерују узорак састава $(\text{Mn,Fe,Co,Ni,Cu})_3\text{O}_4$ на 1000/1050 °C, користећи притисак од 50 МПа, али је денсификација резултовала променом спинелске структуре у структуру камене соли. Табела 2.7. приказује резултате досадашњих истраживања која су се бавила синтеровањем високоентропијских оксида са структуром спинела, укључујући саставе који су синтеровани, услове синтеровања и постигнуте релативне густине.

Будући да високоентропијски оксиди са структуром спинела имају изузетан потенцијал за употребу у индустрији, проналажење нових и ефикаснијих начина синтезе и процесирања је важно како би се ови материјали успешније развијали, а њихова својства боље разумела.

Синтеровање омогућава елиминисање порозности и добијање густе микроструктуре унапређујући својства потребна за практичну примену материјала [113]. Прилагођавање параметара синтеровања обезбеђује контролу над величином зрна, порозношћу и фазним саставом материјала, па се својства могу прилагодити специфичним применама [114]. Успешна употреба спарк плазма синтеровања за денсификацију високоентропијских оксида са структуром спинела могла би значајно унапредити ефикасност и економичност процеса синтеровања, будући да конвенционална метода захтева и до 96 h [42,104,115].

Табела 2.7. Преглед релевантних научних радова који су се бавили синтеровањем високоентропијских оксида са структуром спинела.

Састав	Метода синтеровања	Услови синтеровања	Релативна густина (%)	Аутори
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$	Конвенционално	1000 °C; 20 h	/	[42]
$(\text{CuNiTiZnFe})_3\text{O}_4$	Конвенционално	1050 °C; 20 h	/	[104]
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,2})_3\text{O}_4$	Конвенционално	1000, 1200 °C; 24 h	79, 85 (*сек. фаза)	[105]
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,2})_3\text{O}_4$	Флеш	950 °C; 30 V/cm; 2–10 A/cm ² ; 1 min	64–89	
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,4}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	Конвенционално	1500, 1600 °C; 4 h	88, 94	[108]
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1450–1600 °C; 4 h	/*сек. фаза)	
$\text{Li}_x(\text{MgZnCoNi})_{(1-x)/4}\text{Al}_2\text{O}_{4-\delta}$	Конвенционално	1450–1600 °C; 4 h	90–95	[111]
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	Конвенционално	900 и 1200 °C; 96 h	/*сек. фаза)	[18]
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	Конвенционално	1100 °C; 36h	/	[110]
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$			/	
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Ga}_2\text{O}_4$			/	
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Ga}_2\text{O}_4$			/	
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Mn}_2\text{O}_4$			/	
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1475 °C; 4h	90	
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1475 °C; 4h	91	
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	Конвенционално	1500 °C; 4h	92	[109]
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1625 °C; 4h	91	
$(\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1500 °C; 4h	91	
$(\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$		1475 °C; 4h	91	
$(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	Топло пресовање	1375, 1450, 1550 °C; 32 MPa; 30 min	98, 98, 99	[112]

2.6. Својства и примена високоентропијских оксида са структуром спинела

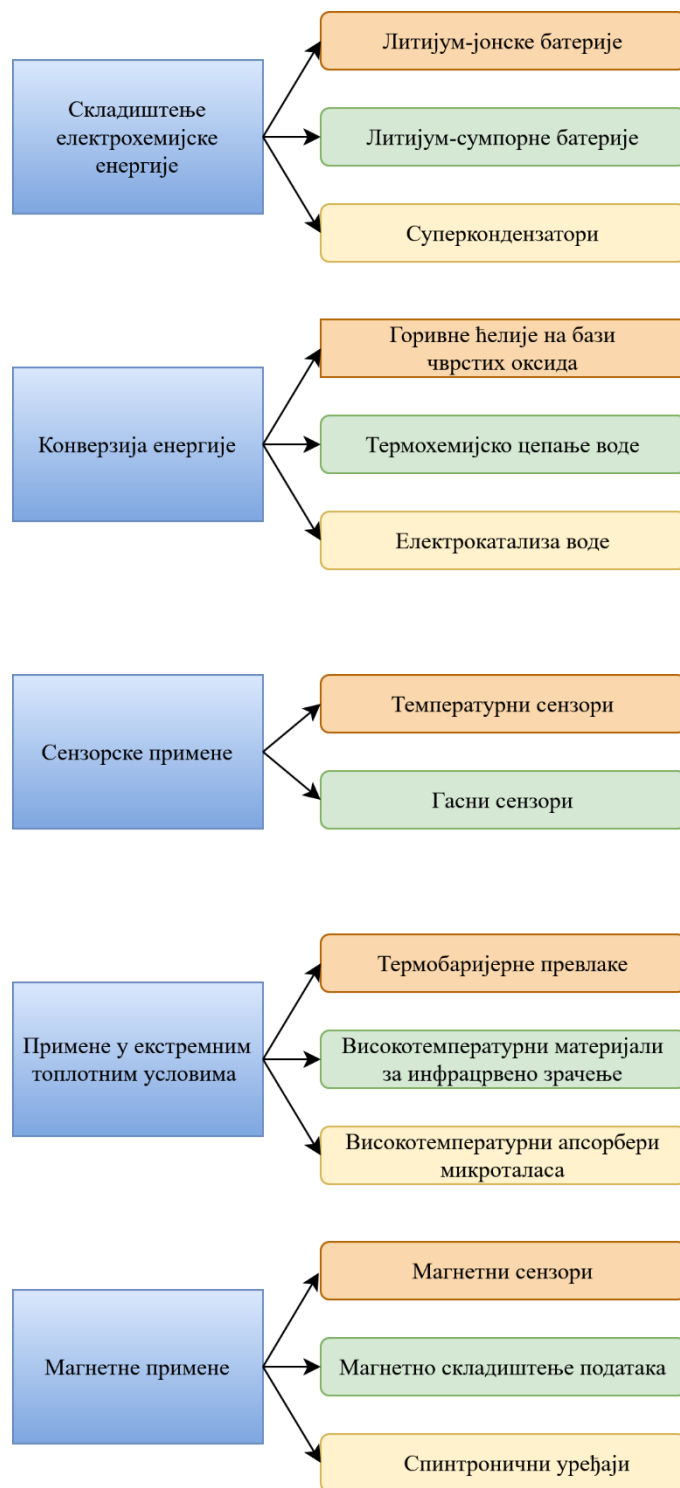
Специфична, подесива својства високоентропијских оксида са структуром спинела проистичу из чињенице да се у њиховој јединичној ћелији истовремено налази пет или више различитих катјона. Свако од ових места, било оно тетраедарско или октаедарско, попуњено је катјонима различите релативне атомске масе, јонског радијуса и електронегативности. Ова хемијска нехомогеност, присутна на атомском нивоу, непосредно се одражава на кристалну решетку у виду локалних дисторзија, варијација дужине веза и унутрашњих напрезања. Управо ова „нередовност“ се налази у основи функционалних својстава високоентропијских оксида са структуром спинела.

Прва последица дисторзија решетке јесте изузетно ниска топлотна проводност [18]. Топлота се у чврстим телима преноси претежно путем фонона. Како би фонони несметано путовали кроз материјал, нужно је да постоји периодичност решетке. Пошто у високоентропијским оксидима са структуром спинела ниједан атом у најближем окружењу другог није исти, фонони се расејавају, тако да је њихов слободни пут изузетно кратак. Због тога, HESO-и имају екстремно ниску топлотну проводност ($0,11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ на $800 \text{ }^\circ\text{C}$) и дифузивност, која је око 1000 пута нижа него код ваздуха [116]. Топлотна проводност HESO-а вишеструко је нижа и од вредности забележених код оксида са структуром спинела (као што је MgAl_2O_4), које се крећу у распону од $11,54 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ на $-173,15 \text{ }^\circ\text{C}$ до $4,95 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ на $1726,85 \text{ }^\circ\text{C}$ [117].

Присуство великог броја катјона у структури има и термодинамичку последицу – повећање конфигурационе ентропије система. У приближно еквимоларним вишекомпонентним системима, $T\Delta S$ у Гибсовој једначини достиже довољно високе вредности да стабилизује јединствену фазу, насупротив издвајању бинарних или терцијарних оксида, што представља феномен ентропијске стабилизације. Практична последица ентропијске стабилизације огледа се у томе да високоентропијски оксиди са структуром спинела задржавају своју структуру и током дугог рада на повишеним температурама, без раста честица или фазног раздвајања [118].

Са структурном сложености нераскидиво је повезана и хемијска сложеност валентних стања. Када се у истој решетки налазе катјони различитих наелектрисања, мора доћи до неутрализације локалних вишкова или мањкова наелектрисања. Један од главних механизма успостављања електронеутралности је уклањање јона кисеоника из решетке, односно формирање кисеоничних ваканција. Ове ваканције функционишу као активна места код катализе и јонског транспорта, те поспешују бројне електрохемијске реакције [119,120].

Разноликост валентних стања директно утиче и на електрична својства материјала. Комбинација више прелазних метала ствара повољне електронске структуре које поспешују електричну проводност у поређењу са традиционалним оксидима са структуром спинела. Побољшана електрична проводност и јонска покретљивост која је последица постојања мноштва кисеоничних ваканција за резултат имају супериорне могућности литијације и делитијације, што је кључно за примену код батерија где је неопходан брз транспорт електрона и јона [121].



Слика 2.12. Примене високоентропијских оксида са структуром спинела.

Хемијска разноликост HESO-а огледа се и у разноликости њихових магнетних својстава. Катјони прелазних метала садрже неспарене електроне, те стога имају магнетни моменат. У кристалној решетки HESO-а, јони смештени на тетраедарским и октаедарским положајима међусобно су магнетно спрегнути. У зависности од тога који јон заузима који положај, интеракције између различитих катјона могу бити феромагнетне или антиферомагнетне. Будући да HESO-и садрже читав низ прелазних метала са различитим магнетним карактеристикама, укупна магнетна својства материјала представљају резултат свих ових интеракција. Променом хемијског састава – нпр. уношењем немагнетних катјона попут Zn^{2+} на рачун магнетних Co^{2+} или Ni^{2+} – могуће је подешавати магнетна својства HESO-а, што их чини перспективним кандидатима за примене у области подесивих магнета и апсорпције микроталаса [122].

Описана својства заједно чине високоентропијске оксиде са структуром спинела функционално свестраним материјалима. Њихове особине су подесиве, због чега се могу користити за складиштење и конверзију енергије, хемијску детекцију, прецизне магнетне уређаје и за различите примене у условима високих температура (Слика 2.12.).

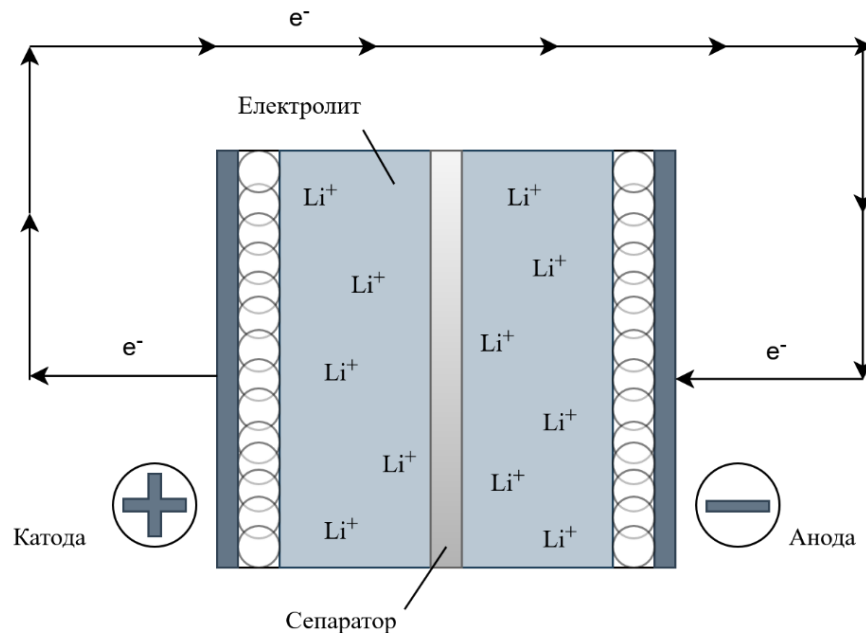
2.6.1. Складиштење електрохемијске енергије

Најистраживанија област примене HESO-а представља складиштење електрохемијске енергије. *Литијум-јонске батерије* (Слика 2.13.) тренутно доминирају тржиштем преносних уређаја и електричних возила, а за њихов даљи развој кључно је проналажење анодних материјала великог капацитета и дугог животног века. Анода је негативна електрода батерије на којој долази до оксидације. Како би добро радила, мора бити у стању да прими велики број литијумских јона и да их отпусти брзо, а да при томе не мења своју структуру у мери која би временом довела до деградације материјала.

HESO-и испуњавају све ове захтеве истовремено, и то из неколико разлога. Захваљујући присуству јона различитих прелазних метала у решетки, као што су манган, кобалт, никал, цинк и бакар, у материјалу постоји велики број редокс-активних места [123,124]. Редокс-активно место је место у кристалној решетки где јон метала може да промени оксидационо стање, тј. да прими или преда електрон. Свако такво место може да учествује у реакцији са литијумом, па већи број таквих места значи и већи капацитет батерије, односно способност да складишти више енергије по јединици масе. Присуство кисеоничних ваканција може да унапреди јонски, а у неким случајевима и мешовити јонско-електронски транспорт, што доприноси бржем пуњењу и пражњењу батерије без губитка капацитета [125].

Последња и можда најважнија предност HESO-а за примену у литијум-јонским батеријама јесте структурна флексибилност решетке. Када јони литијума улазе у материјал и излазе из њега, они локално мењају запремину решетке. Код конвенционалних анодних материјала, ово механичко напрезање временом доводи до губитка контакта унутар електроде, а самим тим и до опадања капацитета. Решетка HESO-а, захваљујући хемијској неуређености која је последица присуства великог броја различитих катјона, има способност да издржи

промене запремине без нарушавања интегритета материјала. То је разлог зашто HESО-и показују ретенцију капацитивности од чак 100 % након 5000 циклуса пуњења и пражњења [58] – резултат који је са конвенционалним материјалима изузетно тешко постићи.



Слика 2.13. Шематски приказ литијум-јонске батерије.

Поред литијум-јонских, HESО-и налазе примену и у *литијум-сумпорним батеријама*, батеријама следеће генерације са вишом густином енергије. Гуштину енергије можемо тумачити као количину енергије коју батерија одређене масе може да складишти: литијум-сумпорне батерије имају теоријски петоструко вишу гуштину енергије у поређењу са литијум-јонским [126]. Кључни проблем литијум-сумпорних батерија је, међутим, спора конверзија полисулфида, растворљивих међупроизвода реакције сумпора са литијумом, који током циклирања могу да мигрирају кроз електролит и на тај начин погоршају перформансе. Ослабљена ковалентност октаедарских веза у HESО-има убрзава ову конверзију и омогућава реверзибилно одвијање реакције, чиме се перформансе батерије значајно побољшавају [127].

Трећи вид примене у складиштењу енергије јесу *суперкондензатори*, високоефикасни уређаји за складиштење електричне енергије који имају значајно већу капацитивност од обичних кондензатора и батерија. Важно је разумети разлику између батерија и суперкондензатора: батерије складиште велику количину енергије, али је отпуштају релативно споро. Суперкондензатори, са друге стране, не могу да складиште толико енергије, али је могу отпустити изузетно брзо, у делу секунде, и могу издржати већи број циклуса пуњења и пражњења.

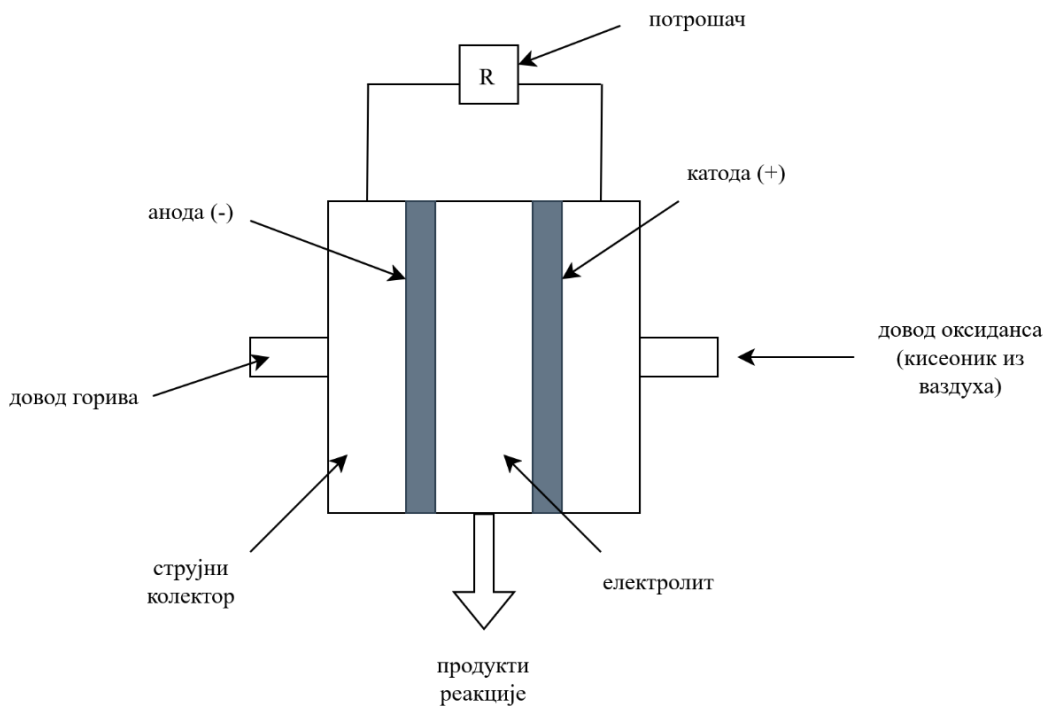
HESО-и показују потенцијал за употребу као суперкондензатори захваљујући великој специфичној површини и бројним активним местима [128]. Ове особине омогућују оба типа суперкондензаторског понашања: електрохемијски двослојни кондензатор (заснован на електростатичком нагомилавању наелектрисања на граници електрода-електролит) и псеудо кондензатор (заснован на брзим, реверзибилним редокс реакцијама на површини електроде). Материјал који показује оба механизма истовремено може да постигне боље укупне перформансе него материјал заснован само на једном од њих [122].

2.6.2. Конверзија енергије

Друга значајна област примене HESО-а која је блиско повезана са складиштењем енергије јесте конверзија енергије. *Горивне ћелије на бази чврстих оксида* (SOFC, од енг. *solid oxide fuel cell*) представљају електрохемијске системе код којих хемијска енергија горива прелази у електричну енергију, производећи једносмерну струју ниског напона [129]. Горивне ћелије на бази чврстих оксида сачињене су од керамичких материјала и раде на врло високим температурама (600–1000 °C). Сматрају се једним од најефикаснијих типова горивних ћелија [130]. Као и код других типова горивних ћелија, чврст електролит смештен је између две порозне електроде – аноде и катоде (Слика 2.14.). Гориво, најчешће H₂, се доводи до аноде, док кисеоник из ваздуха долази на катоду. У ћелији се одвијају две главне реакције – оксидација горива и редукција кисеоника: кисеоник при доласку на контакт катоде и електролита реагује са слободним електронима у катода и настају јони кисеоника O²⁻. Ови јони потом путују кроз електролит до аноде, где оксидују присутно гориво. Та реакција доводи до отпуштања електрона и настанка воде као отпадног производа. Електрична енергија се ствара протоком ових електрона кроз жицу на коју је прикључен потрошач. Вода, која је производ реакције, се отпушта из система [131–134]. Важно је да материјали ћелије буду механички и хемијски компатибилни, као и да могу да поднесу високе температуре на којима се одвијају реакције.

Једна од могућности за примену HESО је као катода у SOFC. Како би SOFC адекватно функционисала, потребно је да катода задовољава следеће услове, односно да има следећа својства [135–137]:

1. Висока електронска проводност – у оптималном случају преко 100 S/cm у оксидационој атмосфери.
2. Минимална разлика у коефицијенту топлотног ширења у односу на околне елементе, првенствено у односу на електролит.
3. Добра хемијска компатибилност са електролитом и другим околним материјалима.
4. Довољна порозност, како би се омогућила брза дифузија O₂ кроз катоду до границе са електролитом.
5. Висока проводност јона кисеоника.
6. Стабилност у оксидационој атмосфери током производње и рада.
7. Висока каталитичка активност за реакцију редукције кисеоника.



Слика 2.14. Шематски приказ горивне ћелије на бази чврстих оксида.

НЕСО-и у потпуности задовољавају већину ових критеријума. Разноликост катјона обезбеђује бројна редокс активна места, док кисеоничне ваканције омогућавају брз транспорт јона O^{2-} кроз решетку. Оптимизовани катодни материјали на бази НЕСО-а достигли су густину снаге преко 1052 mW cm^{-2} на $700 \text{ }^\circ\text{C}$, са поларизационом отпорношћу од свега $0,12 \Omega \text{ cm}^2$ [68,118–120]. Мала поларизациона отпорност значи да мање енергије напушта систем у виду топлоте, што директно повећава ефикасност ћелије.

НЕСО-и показују изузетне перформансе и када је реч о *термохемијском цепању воде*, процесу током којег се молекули воде разлаже на водоник и кисеоник путем низа реакција на високим температурама, без употребе електричне струје [138]. У првом кораку, материјал се на врло високој температури (обично $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) редукује и ослобађа кисеоник, при чему унутар његове решетке настају кисеоничне ваканције. У другом кораку, на нешто нижој температури, редуковани материјал реагује са водом: кисеоничне ваканције уграђују кисеоник из воде, док се водоник ослобађа као гас. Материјал се на тај начин враћа у почетно стање и читав циклус може да се понови. Овај процес је значајан за производњу „зеленог“ водоника.

Перформансе високоентропијских оксида са структуром спинела за термохемијско цепање воде су изузетне, са брзином производње од чак $182,9 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ и продуктивношћу од чак $68,5 \text{ mL g}^{-1}$ [139]. Наведене вредности су значајно више од оних забележених код церијум(IV)-оксида (брзина производње од $\approx 5\text{--}10 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ и продуктивност од $\approx 8\text{--}12 \text{ mL g}^{-1}$), која представља стандард за ову примену [140]. Ефекат високе ентропије доприноси одржавању једнофазне структуре чак и при конверзији великих количина кисеоника – скоро 70 mL g^{-1} [139].

Са електрохемијском конверзијом уско је повезана и примена HESO-а у *електролизи воде*. Када се вода електролизом разлаже ради производње водоника, на аноди долази до ослобађања кисеоника. Састави који садрже пет прелазних метала показују високу електролитичку активност и издржљивост у алкалним условима које превазилазе конвенционалне оксиде [84]. Неки састави показују изразито ниске нагибе поларизационе криве (29 mV dec^{-1}) и надпотенцијале (230 mV) [141]. Присуство катјона различитих метала обезбеђује оптималну енергију везивања за међупроизоде реакције, док обиље кисеоничних ваканција обезбеђује активна места и поспешује транспорт јона кисеоника током каталитичког циклуса.

2.6.3. Сензори

Следећу значајну категорију чине сензорске примене, које се ослањају на осетљивост HESO-а на промене у окружењу. Наиме, када дође до промене температуре или концентрације неког гаса, електрична својства HESO-а се мењају.

Температурни сензори засновани на HESO-има користе феномен негативног температурног коефицијента отпорности (NTC, од. енг. *Negative Temperature Coefficient*), који подразумева да електрична отпорност материјала опада са порастом температуре. NTC термистори се користе у индустрији за прецизно мерење и контролу температуре [142]. Предност HESO-а у односу на конвенционалне термисторе је у томе што се прилагођавањем катјонског састава, односно мењањем врсте и удела прелазних метала, може прецизно подесити температурни опсег и осетљивост сензора за конкретну примену [142,143].

HESO-и се могу користити и као **гасни сензори**. Кисеоничне ваканције на површини материјала служе као места адсорпције молекула гаса, коју прати промена отпорности. Промена отпорности се детектује и интерпретира као присуство одређеног гаса. Разноликост катјона у HESO-има омогућава да различити катјони селективно реагују са различитим молекулима, чиме материјал постаје селективно осетљив на одређени гас. Састав $(\text{CoMnCrMoZn})_3\text{O}_4$ показује могућност детекције H_2S са изузетно високом осетљивошћу (при концентрацијама од свега 10 ppb), добром селективношћу и изузетном дуготрајношћу и отпорношћу на влагу [127]. Показано је да су различити састави HESO-а бољи гасни сензори од двокомпонентних и трокомпонентних ферита, који су тренутно у употреби [144].

2.6.4. Примене у екстремним топлотним условима

Наредна група примена односи се на употребу HESO-а у условима екстремних температура. Примена материјала у овим условима изискује ниску топлотну проводност, изузетну топлотну стабилност, високу емисивност и механичку издржљивост.

Термобаријерне превлаке су заштитни слојеви дебљине неколико стотина микрометара, нанети на металне компоненте млазних мотора и гасних турбина. Пошто метали од кога се ове компоненте праве не могу да издрже потребне радне температуре, термобаријерне превлаке функционишу као топлотни штит који обезбеђује да метал испод њих остане на довољно ниској температури и не истопи се. Високоентропијски оксиди са структуром спинела представљају иновативан материјал са великим потенцијалом за употребу као термобаријерне превлаке због својих физичких и термичких особина [145]. Кључне предности HESO-а за ову примену обухватају изузетно ниску топлотну проводљивост, термичку стабилност и отпорност на оксидацију [116,145].

Високоентропијски оксиди са структуром спинела имају изванредан потенцијал и као **високотемпературни материјали за инфрацрвено зрачење**. Будући да показују инфрацрвену емисивност од 0,9 у распону таласних дужина 0,78–15,3 μm , HESO достижу перформансе блиске зрачењу црног тела [118,120]. Емисивност је мера тога колико добро неко тело зрачи топлоту у инфрацрвеном опсегу у поређењу са идеалним црним телом (чија је емисивност 1). Висока емисивност значи да ће тело, када је загрејано, ефикасно зрачити топлоту у окружење. Ово својство се код HESO-а приписује заједничком ефекту наноморфологије, дисторзија кристалне решетке и сужавања забрањене зоне [118]. Стога, високоентропијски оксиди са структуром спинела су идеални за примене у којима је потребно очување енергије на високим температурама, што је случај код хиперсоничних возила и индустријских топлотних измењивача.

Захваљујући великој моћи апсорпције микроталаса [146], HESO-и се могу користити и као **високотемпературни апсорбери микроталаса**. Апсорпција микроталаса представља способност материјала да претвори електромагнетну енергију у топлоту, што је кључно за смањење радарских потписа летелица и заштиту електронских система од електромагнетног зрачења. За разлику од конвенционалних апсорбера заснованих на металима или угљенику, високоентропијски оксиди са структуром спинела одржавају своје апсорпционе капацитете и на преко 800 °C, што их чини идеалним за примену у хиперсоничним летелицама и електромагнетним штитовима на високим температурама.

2.6.5. Магнетне примене

Подесива магнетна својства HESO-а отварају могућности за њихову примену у **магнетним уређајима**. Системским варирањем врсте и удела магнетних катјона могуће је прецизно прилагодити тип и јачину магнетног уређења, а бројни HESO-и показују ово уређење и на собној температури [122]. Ова подесивост, у комбинацији са термичком и хемијском стабилношћу, чини их пожељним кандидатима за магнетне сензоре, магнетно складиштење података и спинтроничне (квантне) уређаје.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом

Високоентропијски оксиди са структуром спинела синтетисани су коришћењем хидратисаних нитрата различитих метала као прекурсора: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, заједно са NaOH као иницијатором реакције. Све хемикалије биле су чистоће 99,9 %, што је наведено од стране произвођача (Sigma-Aldrich).

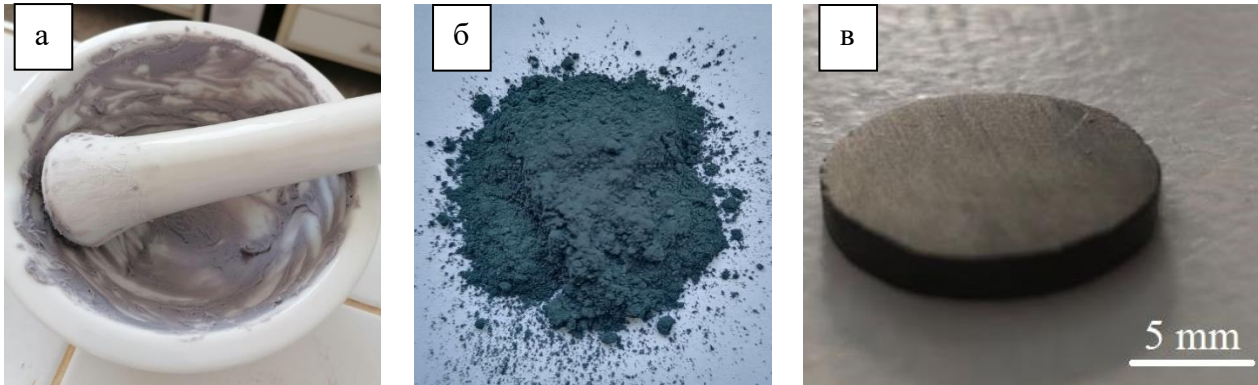
Синтетисано је укупно тринаест различитих састава коришћењем самопропагирајуће синтезе на собној температури праћене калцинацијом. Количине прекурсора потребне за синтезу финалних производа израчунате су према Реакцији 2.5.

Измерене стехиометријске количине прекурсора (Слика 3.1.) ручно су мешане у авану помоћу тучка 5 минута. Током мешања, уочена је промена боје. Добијена смеша (Слика 3.2. а) сушена је 24 h на собној температури, а затим центрифугирана 10 min на 4000 обртаја min^{-1} у центрифуги Hermle Z 206 A (Слика 3.3.) и то пет пута. Узорци су три пута центрифугирани са дестилованом водом и два пута са етанолом, како би се уклонио споредни производ реакције, NaNO_3 , који је у потпуности растворљив у води. Након пет циклуса центрифугирања, узорци су сушени на 70 °C током 24 h како би се елиминисала сва преостала влага. Осушени прекурсори су термички третирани на 1000 °C у ваздуху током 3 h при контролисаној брзини загревања и хлађења од 20°C min^{-1} у пећи Netzsch-Gerätebau GmbH. Слика 3.2. б приказује синтетисани прах након термичког третмана у пећи.



Слика 3.1. Измерене стехиометријске количине прекурсора коришћених за синтезу $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и аван коришћен у експерименталном раду.

На овај начин су добијени следећи узорци: $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg,Mn,Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Co,Cu,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Co,Mn,Fe,Al,Zn})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Co,Mn,Zn,Ni,Al})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Fe,Cr,Zn,Co,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mg,Ca,Sr,Ba,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$. Узорци опште формуле $(\text{M}_1,\text{M}_2,\text{M}_3\dots)_3\text{O}_{4-\delta}$ у наставку дисертације означени су као еквимоларни, док су узорци опште формуле $(\text{M}_1,\text{M}_2,\text{M}_3\dots)\text{Al}_2\text{O}_4$ означени као алуминатни.



Слика 3.2. Изглед смеше узорка $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ добијене ручним мешањем прекурсора у авану (а), синтетисани прах узорка $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ након калцинације (б) и изглед таблете састава $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ синтероване спарк плазмом током експерименталног рада (в).



Слика 3.3. Центрифуга Hermle Z 206 A коришћена у експерименталном раду.

3.2. Спарк плазма синтеровање

Синтетисани прахови високоентропијских оксида са структуром спинела денсификовани су спарк плазмом у таблете облика диска чији је пречник 15 mm и дебљина између 1 и 2 mm (Слика 3.2. в). Коришћен је уређај Dr. Fritsch DSP 507. Сви коришћени калупи, клипови, као и фолије у које је синтетисани прах сипан били су графитни (Слика 3.4.). Током процеса синтеровања, компјутерски су праћени и бележени време, температура, притисак и померање клипа. На основу истих су приказане криве синтеровања током SPS денсификације. Приказано кретање клипа одговара променама густине, док први извод кретања клипа представља брзину померања клипа током процеса денсификације.



Слика 3.4. Графитни калуп коришћен приликом спарк плазма синтеровања.

Синтеровање је рађено у вакууму са истим почетним оптерећењем, режимом загревања и хлађења и временом задржавања за све узорке: 8 MPa, 100 °C min⁻¹, 50 °C min⁻¹, 10 min, редом. Како би се постигла оптимална густина уз очување механичке стабилности тестирани су различити услови, који су подразумевали температурни опсег од 1000 до 1500 °C и притисак од 30 до 70 MPa. Површине добијених таблета су брушене и полиране коришћењем уређаја EcoMet 300/AutoMet 300 (Слика 3.5.) како би се уклонио вишак графита, а њихове густине су мерене методом урањања у живу.



Слика 3.5. EcoMet 300/AutoMet 300 уређај коришћен за брушење и полирање узорака.



Слика 3.6. Уређај коришћен за мерење густине узорака урањањем у живу.

Метода мерења густине урањањем у живу представља прецизну технику за одређивање густине чврстих материјала, нарочито синтерованих керамичких материјала [147]. Заснована је на Архимедовом закону који каже да на тело потопљено у флуид делује сила потиска једнака тежини флуида истиснутог тим телом. Узорак се прво мери на ваги у ваздуху да би се одредила

његова „сува“ маса ($m_{\text{ваздух}}$), а затим се урања у живу где се бележи његова „привидна“ маса (m_{Hg}) (Слика 3.6.). Жива се користи као медијум за потапање због високе густине ($\rho(\text{Hg}) \approx 13,534 \text{ g/cm}^3$ на $25 \text{ }^\circ\text{C}$), ниског површинског напона који јој омогућава да продре у отворене поре, као и због чињенице да не реагује са већином материјала [148,149]. Густина узорка ($\rho_{\text{узорка}}$) израчунава се према формули:

$$\rho_{\text{узорка}} = \frac{m_{\text{ваздух}}}{m_{\text{ваздух}} - m_{\text{Hg}}} \cdot \rho_{\text{Hg}} \quad (3.2.)$$

Теоријска густина материјала рачуната је према формули:

$$\rho_{\text{теор.}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A} \quad (3.3.)$$

где је $\rho_{\text{теор.}}$ теоријска густина, M моларна маса, Z број формулских јединица, V запремина јединичне ћелије, а N_A Авогадров број.

Релативна густина синтерованих узорака рачуната је као проценат теоријске густине:

$$\rho_{\text{рел.}} (\%) = \frac{\rho_{\text{узорка}}}{\rho_{\text{теор.}}} \cdot 100 \quad (3.4.)$$

Израчунавање релативне густине је значајно како би се проценила успешност синтеровања, будући да је циљ добијање релативне густине веће од 90 %.

Димензије узорака мерене су помоћу дигиталног кљунастог помичног мерила (Digital Caliper 150 mm) са прецизношћу $\pm 0,01 \text{ mm}$.

3.3. Методе карактеризације узорака

3.3.1. Рендгенска дифракција

Да би се испитали фазни састав и кристална структура, рендгенском дифракцијом су анализирани и прашкасти и синтеровани узорци.

Рендгенска дифракција представља једну од најважнијих неструктивних аналитичких метода која се заснива на дифракцији рендгенских зрака са кристалографских равни унутар кристалне решетке испитиваног узорка. Када рендгенски зраци интерагују са атомима унутар решетке, долази до конструктивне интерференције под одређеним угловима који задовољавају Брагов закон дифракције:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.5.)$$

где је d међураванско или међуплосно растојање, θ угао дифракције, n цео број, а λ таласна дужина рендгенског зрачења [150]. Свака кристална фаза поседује јединствену кристалну структуру која има карактеристичан рендгенски дифрактограм, који представља својерстан „отисак прста“ материјала и омогућава његову идентификацију [151].

Идентификација узорака се изводи поређењем експериментално добијеног рендгенског дифрактограма са референтним подацима из PDF базе података (PDF, од енг. *Powder Diffraction File*), која је развијена од стране Међународног центра за дифракционе податке (ICDD, од енг. *International Centre for Diffraction Data*) и која садржи више од милион уноса различитих кристалних фаза [152]. XRD омогућава одређивање параметара јединичне ћелије, величине кристалита, микронапрезања, степена кристаличности материјала итд. [153].

Синтетисани прахови анализирани су на дифрактометру RIGAKU Ultima IV са Ni-филтрираним Cu $K\alpha$ зрачењем ($\lambda = 0,1540$ nm) при 40 kV и 40 mA. Синтеровани узорци испитивани су на дифрактометру Panalytical Empyrean са Cu $K\alpha$ зрачењем. За све узорке, подаци су прикупљени у опсегу $10\text{--}90^\circ 2\theta$ са кораком од $0,02^\circ$ и брзином скенирања од 2°min^{-1} и анализирани помоћу компјутерског програма PDXL2 (верзија 2.0.3.0; PDXL, 2011) који користи PDF базу података [154]. Исти компјутерски програм коришћен је за израчунавање величине кристалита на основу Шерерове (енг. *Sherrer*) једначине:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6.)$$

где је D просечна величина кристалита у правцу нормалном на низ равни на којима се дифрактују рендгенски зраци, K фактор облика (Шерерова константа), λ таласна дужина рендгенског зрачења, β ширина дифракционе линије настала као последица утицаја искључиво структурних фактора, односно величине кристалита и микронапрезања, а θ Брагов угао дифракције.

Параметри јединичне ћелије, неопходни за израчунавање теоријских густина узорака према формули 3.3., добијени су помоћу компјутерског програма Unit Cell.

3.3.2. Раманска спектроскопија

У циљу испитивања расподеле катјона на тетраедарским и октаедарским положајима, степена инверзије спинела и структурних дефеката, синтетисани прахови су окарактерисани Раманском спектроскопијом.

Раманска спектроскопија је неструктивна аналитичка техника заснована на феномену нееластичног расејања монохроматске светлости, најчешће ласерског зрачења, на кристалним решеткама материјала. Када фотони интерагују са материјалом, већина се

еластично расеје без промене енергије (Рејлијево расејање), док се мали део фотона нееластично расејава уз промену енергије услед интеракције са вибрационим, ротационим или другим нискофреквентним модовима у систему. Ова промена енергије, позната као Раманско померање (енг. *Raman shift*), у директној је вези са енергијама вибрационих модова у материјалу и мери се у cm^{-1} [155,156].

Синтетисани прахови су анализирани коришћењем спектрометра Horiba Jobin Yvon HR800 опремљеног ласерским извором таласне дужине 514 nm. Ова таласна дужина изабрана је због способности да побуди карактеристичне Раманске модове оксидних материјала уз минималну флуоресценцију која би могла да поремети сигнал [157]. Мерења су рађена по три пута на различитим тачкама површине сваког узорка како би се обезбедила поузданост резултата. Овај приступ је омогућио прикупљање спектра са оптималним односом сигнал-шум, неопходним за прецизну идентификацију вибрационих модова присутних фаза. Добијени спектри су анализирани употребом компјутерског програма Fityk у опсегу од 150 до 900 cm^{-1} , који обухвата вибрационе модове карактеристичне за спинелску структуру.

3.3.3. Одређивање садржаја заосталог елементарног угљеника

Како би се детаљно испитао ток процеса синтеровања и утврдио степен контаминације из графитног калуца, измерен је садржај заосталог елементарног угљеника у смрвљеним денсификованим узорцима.

Коришћен је EMIA-320 V2 AC HORIBA Jobin Yvon анализатор угљеника/сумпора (C/S) (Слика 3.7.). Овај инструмент заснива се на методи инфрацрвене спектроскопије са недисперзивном инфрацрвеном детекцијом и омогућава прецизно мерење садржаја угљеника у опсегу од 0,6 ppm до 10 mas. % [158]. Принцип мерења почива на чињеници да CO и CO₂ апсорбују инфрацрвено зрачење на специфичним таласним дужинама, при чему инструмент бележи пад интензитета зрачења и на основу њега одређује садржај угљеника у испитиваном узорку.

Смрвљени узорак се загрева и сагорева у високофреквентној индукционој пећи у ваздуху, при чему долази до његове гасификације, а затим се масена концентрација угљеника одређује релативно брзо помоћу инфрацрвеног детектора [159].



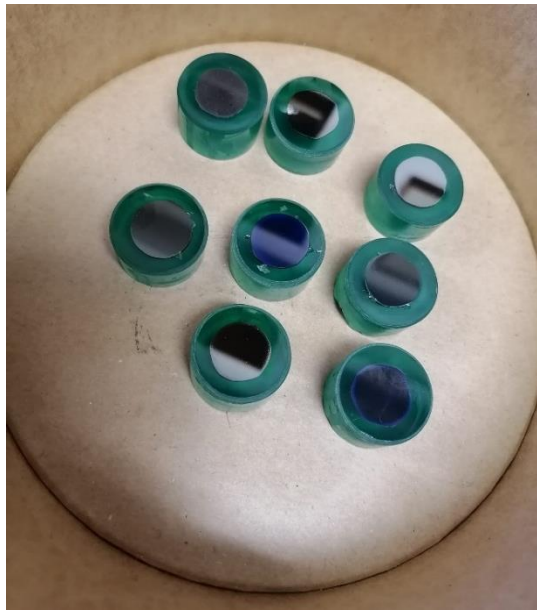
Слика 3.7. EMIA-320 V2 AC HORIBA Jobin Yvon анализатор угљеника/сумпора (C/S) коришћен за мерење заосталог угљеника у узорцима.

3.3.4. Скенирајућа електронска микроскопија

Синтетисани прахови и полирани, термички нагрижени, синтеровани узорци анализирани су скенирајућом електронском микроскопијом са емисијом поља (FE-SEM) помоћу скенирајућег електронског микроскопа Tescan Mira 3 XMU при напону од 20 kV и струји јачине 30 mA. Анализа прахова омогућила је процену морфологије честица, њихове величине и расподеле, као и степена агломерације, што су кључни параметри који утичу на даљи процес синтеровања. Испитивање полираних и термички нагрижених синтерованих узорака спроведено је како би се анализирала микроструктура добијених материјала, као и евентуално присуство пора или секундарних фаза на границама зрна.

Синтетисани прахови су пре анализе наносени на носаче помоћу двострано-лепљиве проводне траке, дегасирани у ниском вакууму, а затим обложени златом помоћу распршивача Polaron SC502 како би се повећала њихова проводност.

Синтеровани узорци су полирани дијамантским суспензијама гранулација 9, 6, 3 и 1 μm , како би се добиле површине огледалског сјаја (Слика 3.8.). Након полирања, узорци су термички нагризани 10 минута на температурама које су биле 100 °C ниже од температура синтеровања, како би се осигурало да границе зрна буду јасно видљиве, уз избегавање абнормалног раста зрна [160].



Слика 3.8. Синтероване таблете састава $(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3O_{4-\delta}$, $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3O_{4-\delta}$, $(Co, Mn, Zn, Fe, Cr)_3O_{4-\delta}$, $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$, $(Co, Mn, Ni, Zn)Al_2O_4$ и $(Mg, Mn, Co, Ni)Al_2O_4$ након полирања до огледалског сјаја.

Величина зрна је одређена мерењем просечног Феретовог пречника на 50 зрна. Феретов пречник представља растојање између две паралелне тангенте конструисане на супротним странама зрна, односно дужину зрна по некој оси. Како би се добио просечни Феретов пречник, мерени су максимални и минимални пречник који су затим упросечени. Расподела величине зрна одређена је коришћењем компјутерских програма ImageJ и Microsoft Excel.

Скенирајућом електронском микроскопијом са енергетском дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS) испитиван је елементарни састав синтерованих узорака како би се утврдило да ли су сви катјони који су били укључени у синтезу присутни и хомогено распоређени у добијеним материјалима. EDS мапирање омогућава визуализацију просторне расподеле појединачних елемената. Коришћен је скенирајући електронски микроскоп (JSM IT 300LV, JEOL) са EDS детектором (X-max модел, Oxford Instruments ; детекција елемената: $Z > 5$; 0,1 wt. %; резолуције 126 eV).

3.3.5. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS, од енгл. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) је површинско-аналитичка техника којом се анализира хемијски састав и оксидациона стања елемената присутних на површини материјала. XPS спектри се добијају озрачивањем површине материјала снопом монохроматског рендгенског зрачења, које изазива

емисију електрона из унутрашњих енергетских нивоа атома путем фотоелектричног ефекта. Током анализе, мере се кинетичка енергија и интензитет (број) емитованих фотоелектрона, који дају информације о расподели електронских стања на површини [3]. Сваки хемијски елемент производи карактеристичан спектар који одговара специфичним вредностима енергија веза његових електрона, што омогућава идентификацију свих присутних елемената (осим водоника и хелијума). Ови карактеристични пикови одговарају електронској конфигурацији и атомским орбиталама из којих су електрони емитовани [161].

Узорци су анализирани инструментом ESCA M-Probe који користи Al K α зрачење ($\lambda = 8,33 \text{ \AA}$) као извор фотона, у опсегу енергија везивања од 0 до 1000 eV. Спектри високе резолуције су снимљени са енергијом детектора од 22,9 eV, чиме је постигнута већа осетљивост и прецизност у анализи појединачних елемената. Калибрација енергије пикова је извршена на основу C(1s) пика угљеника на 284,8 eV. За уклањање позадине коришћена је Ширлијева (енг. Shirley) или линеарна позадина, у зависности од облика спектра и природе анализираних пикова. Ширлијева позадина је нелинеарна корекција позадине у XPS-у која претпоставља да је интензитет позадине на свакој тачки спектра пропорционалан укупном броју фотоелектрона са виших кинетичких енергија, чиме се узима у обзир губитак енергије услед нееластичног расејања. Линеарна позадина је једноставнија метода, која подразумева повлачење праве линије између две одабране тачке на ивицама анализираних пикова и њено одузимање од спектра, што је чини погодном за симетричне пикове са малом разликом у интензитету позадине са леве и десне стране. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија је од кључног значаја за разумевање расподеле оксидационих стања вишевалентних катјона (нпр. Mn²⁺/Mn³⁺, Co²⁺/Co³⁺), која директно утиче на електронску структуру.

3.3.6. Одређивање механичких својстава материјала

3.3.6.1. Тврдоћа и жилавост лома

Тврдоћа је механичко својство материјала које се дефинише као отпорност материјала према продирању тврђег тела у његову структуру под дејством спољашње силе [162]. Зато је утискивач обично израђен од изузетно тврдых материјала попут дијаманта, ојачаног челика или волфрам-карбида [163]. Вредност тврдоће зависи од више фактора укључујући природу испитиваног материјала, примењену методу мерења, примењено оптерећење, као и геометрију утискивача [164,165]. Експериментално одређивање тврдоће заснива се на мерењу величине или дубине отиска који настаје на површини материјала након утискивања [166]. У зависности од примењене силе, мерење тврдоће може обухватати макро, микро и наноскалу [167]. Макротврдоћа се испитује применом силе веће од 2 N, при чему дубина утискивања прелази неколико десетина микрометара [168]. Микротврдоћа се испитује применом силе мање од 2 N, при чему дубина утискивања прелази 0,2 μm [169]. Нанотврдоћа се испитује применом силе мање од 1 mN, при чему дубина утискивања не прелази 0,2 μm [163].

Викерсова (енг. *Vickers*) метода испитивања микротврдоће једна је од најчешће коришћених и најпоузданијих техника за одређивање тврдоће материјала [170]. Ова метода је универзална, јер се може користити за испитивање широког спектра материјала укључујући метале, керамику, композите и танке превлаке [162,171]. Користи се пирамидални дијамантски утискивач са квадратном базом и углом од 136° између наспрамних страна [172]. Утискивач се утискује у површину испитиваног материјала под контролисаним оптерећењем које може варирати од неколико грама до 120 kg, а типично трајање оптерећења износи 10–15 секунди. Након уклањања оптерећења, на површини материјала остаје отисак у облику квадратне пирамиде чије се дијагонала мере помоћу оптичког микроскопа. Викерсова тврдоћа (H_V) се израчунава на основу односа примењене силе и површине отиска према следећој формули [173]:

$$H_V = \frac{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot P}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (3.7.)$$

где је H_V тврдоћа по Викерсу (Pa), d средња вредност дијагонала (m), P примењено оптерећење (N), а θ угао између наспрамних страна утискивача (136°).

Викерсова метода има неколико значајних предности у односу на друге технике испитивања тврдоће. Отисак је геометријски сличан без обзира на примењено оптерећење, што омогућава поређење резултата добијених при различитим условима испитивања [174]. Такође, дијамантски утискивач не подлеже деформацији током испитивања, што обезбеђује високу поновљивост и тачност мерења [175].

Тврдоћа и жилавост лома (K_{IC}) мерене су на полираним површинама синтерованих узорака како би се испитала њихова механичка отпорност. Тврдоћа еквимоларних узорака измерена је инструментованом индентацијом са Викерсовим утискивачем (Zwick/Roell ZHU/Z2.5) на 15 насумичних, одвојених делова површине сваког узорка. Тврдоћа алуминатних узорака одређена је на минимум 5 делова површине сваког узорка помоћу уређаја MicroMet Vickers Microindentation Hardness Tester (Buehler, модел 5101), према стандарду ASTM E384-11e1 [176]. Примењено оптерећење било је 9,8 N и за еквимоларне и за алуминатне узорке. Вредности тврдоће дате су као просек ових мерења, док је жилавост лома израчуната коришћењем Анстисове (енг. *Anstis*) једначине [177]:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.8.)$$

где је K_{IC} жилавост лома (првобитно у Pa \sqrt{m} , а потом по конвенцији претворена у МПа \sqrt{m} дељењем са 10^6), E Јунгов модул (Pa), H_V Викерсова тврдоћа (Pa), P примењено оптерећење (N), а c половина дужине пукотине (m).

3.3.6.2. Јунгов модул еластичности

Како би се испитао капацитет еластичне деформације добијених материјала приликом напрезања, мерен је њихов Јунгов модул еластичности (E).

Јунгов модул еластичности, такође познат као модул еластичности или Јунгов модул, представља фундаментално механичко својство материјала које квантификује његову крутост и способност да се супротстави еластичној деформацији под дејством аксијалног оптерећења [178]. Дефинисан је односом између еластичног напрезања и одговарајуће линеарне деформације у еластичној области материјала, према Хуковом закону:

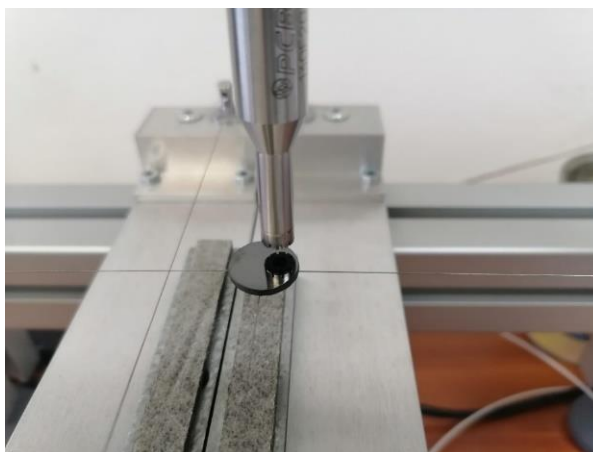
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.9).$$

где је σ еластично напрезање (Pa), а ε линеарна еластична деформација (бездимензиона величина).

Виши модул еластичности указује на већу крутост материјала, што значи да је за постизање исте деформације потребна већа сила [179]. Познавање Јунговог модула је од кључног значаја за инжењерске примене, јер омогућава предвиђање понашања материјала под оптерећењем [180].

Јунгов модул еластичности синтерованих и полираних узорка измерен је помоћу уређаја произвођача Buzz-o-sonic заједно са одговарајућим компјутерским програмом NDT (Buzz-o-sonic), који се заснива на недеструктивној техници побуде импулсом (IET, од енг. *Impulse Excitation Technique*) [181] (Слика 3.9.). Ова метода представља прецизну и поуздану технику за карактеризацију еластичних својстава различитих материјала укључујући керамику, метале, композите и стакла. Заснива се на механичкој побуди узорка лаганим ударцем малим чекићем, који изазива вибрације узорка на карактеристичним резонантним фреквенцијама [182,183]. Ове вибрације се детектују помоћу осетљивог микрофона, а добијени сигнал се анализира у фреквенцијском домену применом Фуријеове трансформације. На основу идентификованих резонантних фреквенција, димензија и масе узорка, израчунава се Јунгов модул еластичности. Метода побуде импулсом има бројне предности у односу на конвенционалне, деструктивне технике испитивања [184]. Будући да је техника у потпуности недеструктивна, могућа су вишеструка мерења на истом узорку. Метода обезбеђује и високу прецизност и поновљивост резултата, са тачношћу бољом од 0,5 % [185]. Такође, IET захтева минималну припрему узорка и омогућава брзо мерење.

Читава процедура мерења спроведена је у складу са међународним стандардом ASTM E1876 [184]. Извршено је по 10 мерења за сваки од испитиваних узорка. Мерења су вршена на собној температури (25 °C).



Слика 3.9. Уређај за одређивање Јунговог модула еластичности коришћен у експерименталном раду.

3.3.6.3. Савојна чврстоћа

Савојна чврстоћа (σ_f), такође позната и као модул лома или чврстоћа на савијање, представља механичко својство материјала које дефинише његов отпор деформацији и лому под дејством савојног оптерећења [186] и мерена је како би се одредила отпорност добијених материјала. Ова величина се дефинише као максимални напон који се јавља на површини узорка у тренутку његовог лома приликом савијања [179]. За крте материјале попут керамике, савојна чврстоћа је критични параметар који дефинише употребљивост за разнолике примене, будући да ови материјали типично показују мали или занемарљив степен пластичне деформације пре лома.

Метода савијања у три тачке (енг. *three-point bending test*) представља једну од најкоришћенијих техника за одређивање савојне чврстоће материјала. Тест подразумева постављање узорка у облику квадра на два ослонца, а затим се оптерећење примењује употребом утискивача на централном делу између два ослонца. Оптерећење се примењује константном брзином све док не дође до лома узорка.

Савојна чврстоћа при испитивању савијањем у три тачке рачуна се према формули:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.10.)$$

где је σ_f савојна чврстоћа (Pa), F максимална примењена сила у тренутку лома (N), L распон између тачака ослањања (m), b ширина узорка (m), а h висина/дебљина узорка (m).

Мерења су обављена коришћењем уређаја Instron 8862. Примењена брзина била је $0,5 \text{ mm min}^{-1}$, а распон између тачака ослањања био је 12 mm. Припрема узорка обухватала је сечење сваке од синтерованих таблета у минимум 3 мања узорка облика квадрa димензија $\approx 1,5 \times 2,5 \times 15 \text{ mm}^3$. Површине квадрa су затим полиране дијамантском суспензијом гранулације 1 μm , а ивице су засечене под углом од 45° како би се избегао лом услед концентрације напрезања. За сваки од синтерованих састава извршена су мерења на минимум три узорка облика квадрa. Резултујуће вредности представљају просеке ових мерења.

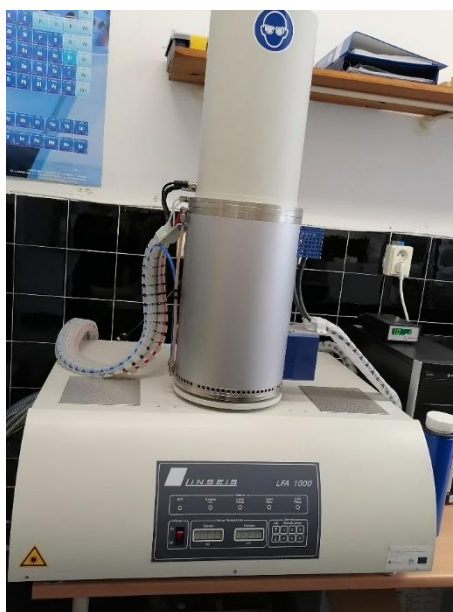
3.3.7. Топлотна дифузивност

Топлотна дифузивност (α) представља термофизичко својство материјала које описује брзину преноса топлоте кроз материјал услед температурног градијента [187]. Ова величина дефинише колико брзо материјал може да реагује на промену температуре и директно је повезана са топлотном проводношћу материјала [188]. Материјали са високом топлотном дифузивношћу брзо реагују на промене температуре и ефикасно распоређују топлоту кроз своју запремину, док материјали са ниском топлотном дифузивношћу споро мењају температуру и понашају се као топлотни изолатори [189]. Метали типично показују високе вредности топлотне дифузивности, док керамички материјали и полимери показују ниже вредности [189,190].

Да би се испитала брзина којом се топлота преноси кроз добијене материјале, топлотна дифузивност синтерованих таблета мерена је помоћу Linseis LFA 1000 laser flash анализатора (Слика 3.10.) у распону од собне температуре до 600°C са кораком од 100°C у вакууму. Пре почетка мерења, сви узорци су обложени графитом како би се постигла униформна апсорпција топлоте на предњој страни и побољшала емисивност на задњој страни. Затим су изложени ласерском импулсу високог интензитета. Енергија импулса се апсорбује на предњој површини, а повећање температуре задње површине се бележи као термограм. За израчунавање вредности топлотне дифузивности коришћене су дебљина узорка и време потребно да пораст температуре задње стране достигне одређене процентуалне вредности ($\approx 13,88\%$) њене максималне вредности, према формули:

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{l^2}{t_{0,5}} \quad (3.11.)$$

где α представља топлотну дифузивност у $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (односно $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$), l означава дебљину узорка (cm), а $t_{0,5}$ представља време за које температура на задњој страни узорка порасте за 50 % (s).



Слика 3.10. *Linseis LFA 1000 laser flash анализатор коришћен за мерење топлотне дифузивности.*

3.3.8. Електрична мерења

Импедансна спектроскопија примењена је на синтерованим узорцима како би се испитала њихова електрична отпорност и капацитивност. На испитиване узорке су четкицом нанете златне електроде. Злато је изабрано због хемијске стабилности на високим температурама и одличне електричне проводности [191]. Узорци са нанетим електродама су затим постављени у цевасту пећ, у атмосферу амбијенталног ваздуха.

Импедансни спектри су прикупљени коришћењем уређаја HIOKI 3532-50 LCR HITESTER у фреквентном опсегу од 42 Hz до 1 MHz. Температурни опсег мерења био је од 100 до 750 °C за алуминатне узорке, односно од 25 до 200 °C за еквимоларне узорке. Различити температурни опсеги коришћени су због, како се показало током испитивања, значајних разлика у специфичној отпорности узорака. Импедансни спектри су анализирани коришћењем компјутерског програма EIS Spectrum Analyzer. Резултати су моделовани применом еквивалентног електричног кола (Слика 3.11.). Коло се састоји од отпорника (R), који представља омску отпорност, везаног паралелно са елементом константне фазе (CPE, од енг. *constant phase element*), и који су серијски везани са Варбурговим (енг. *Warburg*) елементом (W), који представља процесе на електродама. CPE је уведен уместо идеалног капацитивног елемента како би се узела у обзир одступања од идеалног капацитивног понашања, а која су карактеристична за поликристалне материјале.



Слика 3.11. Шема еквивалентног кола коришћена за фитовање капацитивности.

Вредности капацитивности израчунате су из P и n параметара CPE елемента користећи једначину:

$$C = R^{((1-n)/n)} \cdot P^{(1/n)} \quad (3.12.)$$

где C представља ефективну капацитивност (F), P је CPE параметар ($F \cdot s^{n-1}$), n је бездимензиони експонент CPE елемента ($0 < n \leq 1$) који описује одступање од идеалног капацитивног понашања, док R представља отпорност (Ω) отпорника повезаног са CPE елементом у одговарајућем еквивалентном електричном колу.

Енергија активације електричне отпорности, E_a , одређена је из нагиба Аренијусовске зависности према једначини:

$$\rho(T) = \rho_0 e^{E_a/kT} \quad (3.13.)$$

где је ρ специфична отпорност ($\Omega \text{ cm}$) на температури T (K), ρ_0 специфична отпорност на бесконачној температури ($\Omega \text{ cm}$), k Болцманова константа (J/K), а T апсолутна температура (K) [142].

B -константа, односно активациона температура, израчуната је из релације:

$$B = E_a/k \quad (3.14.)$$

где E_a представља енергију активације електричне отпорности (eV) [142].

Метода најмањих квадрата је употребљена како би се утврдила прецизност предвиђања заснованих на Аренијусовој једначини у предвиђању података. Као параметри утачњавања коришћени су Пирсонов коефицијент корелације (r) и сума квадрата резидуала (RSS , од енг. *Residual Sum of Squares*) [142].

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Синтетисани нанопрахови

4.1.1. Рендгенска дифракција

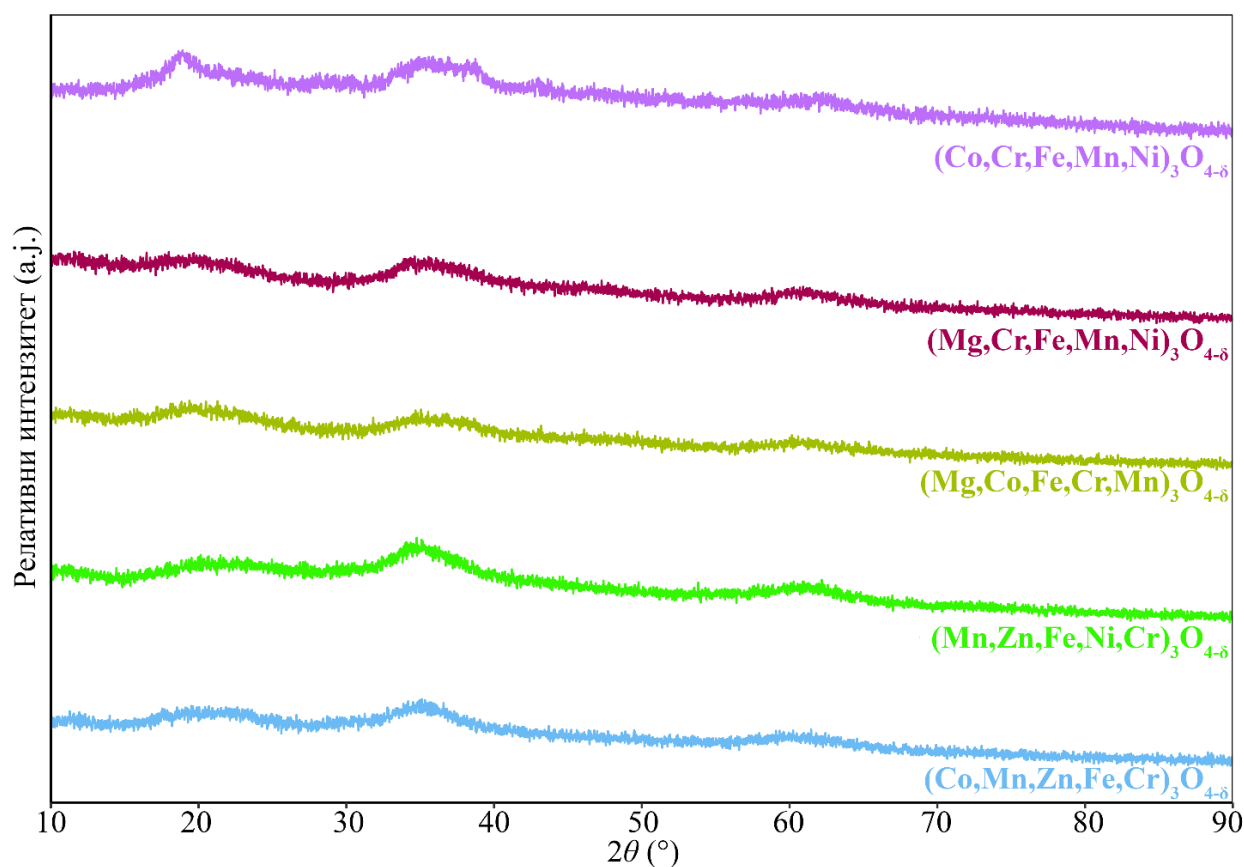
Као што је већ речено у поглављу 3.1., синтетисано је 13 различитих састава (Табела 4.1.). Осушени прахови добијени SPRT методом представљају прекурсоре за добијање високоентропијских оксида са структуром спинела. Синтетисани прахови испитани су рендгенском дифракцијом након сушења на собној температури, као и након калцинације на 1000 °С, како би се анализирали њихов фазни састав и кристална структура. Резултати су показали да је 5 узорака вишефазно, док је преосталих 8 једнофазно, што ће детаљно бити дискутовано у наставку овог поглавља. Једнофазни прахови су коришћени у даљем експерименталном раду, који је укључивао синтеровање спарк плазмом и карактеризацију.

Табела 4.1. Синтетисани састави и број добијених фаза.

Састав	Број фаза
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	1
$(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	1
$(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$	1
$(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	1
$(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	1
$(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$	1
$(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	1
$(\text{Mg,Mn,Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$	1
$(\text{Co,Cu,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	> 1
$(\text{Co,Mn,Fe,Al,Zn})_3\text{O}_{4-\delta}$	> 1
$(\text{Co,Mn,Zn,Ni,Al})_3\text{O}_{4-\delta}$	> 1
$(\text{Fe,Cr,Zn,Co,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	> 1
$(\text{Mg,Ca,Sr,Ba,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	> 1

4.1.1.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3 O_{4-\delta}$

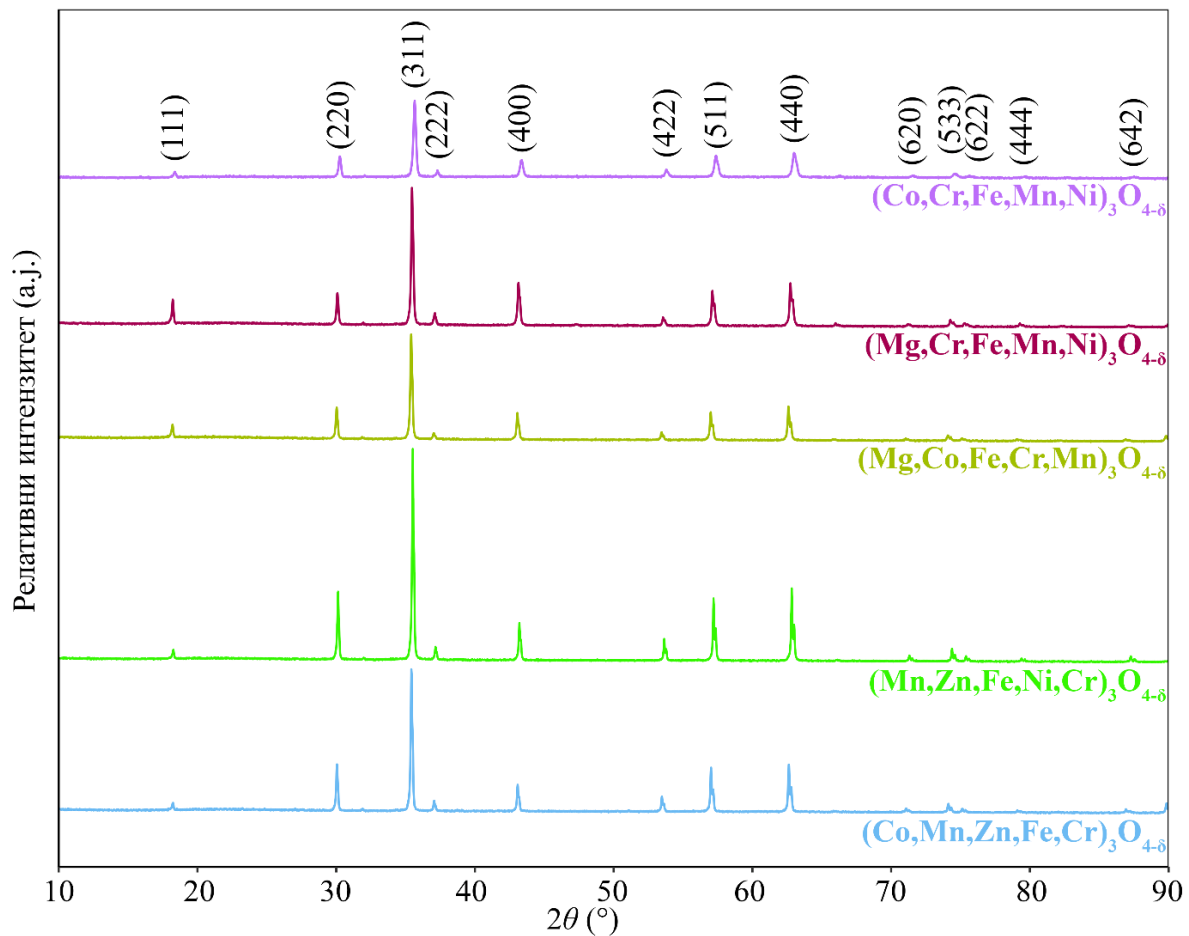
Рендгенска дифракција прекурсора еквимоларних узорака $(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3 O_{4-\delta}$, $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3 O_{4-\delta}$, $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3 O_{4-\delta}$, $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3 O_{4-\delta}$ и $(Co, Mn, Zn, Fe, Cr)_3 O_{4-\delta}$ показује да су узорци након сушења на собној температури аморфни, без присуства јасно дефинисаних пикова (Слика 4.1.). Широки брегови који се могу видети на ≈ 18 и ≈ 35 $^\circ 2\theta$ одговарају пиковима оксидне, спинелске фазе која ће искристалисати калцинацијом (Слика 4.2.). Одсуство јаснијих дифракционих пикова указује на недовољну енергију за формирање уређене кристалне решетке на собној температури. Како би се поспешила кристализација и обезбедило формирање термодинамички стабилних високоентропијских оксида са структуром спинела, прекурсорски узорци су термички третирани 3 h на 1000 $^\circ C$.



Слика 4.1. Рендгенски дифрактограм некалцинисаних еквимоларних узорака.

Након термичког третмана некалцинисаних узорака, уочено је да је дошло до уређивања кристалне структуре, с обзиром на то да се сви дифракциони пикови на

дифрактограмима еквимоларних узорака састава $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ могу приписати кубној спинелској структури и просторној групи $Fd\bar{3}m$ (Слика 4.2.). Одсуство додатних пикова значи да није настала ниједна секундарна фаза и да су добијени једнофазни узорци са структуром спинела. Рендгенска дифракција не доказује да су сви катјони ушли у структуру јер нема потврде да су сви унети катјони присутни и након процеса испирања. Међутим, како ће касније бити показано у поглављима 4.1.2. и 4.2.5., сви унети катјони су ушли у структуру, те се стога добијени спинели с правом могу називати високоентропијским.



Слика 4.2. Рендгенски дифрактограм синтетисаних еквимоларних узорака након калцинације.

Табела 4.2 приказује величине кристалита и параметре јединичних ћелија калцинисаних еквимоларних узорака. Просечна величина кристалита, израчуната користећи све рефлексије, варирала је између 17 и 53 nm, при чему је најмање кристалите имао састав $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, а највеће $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$.

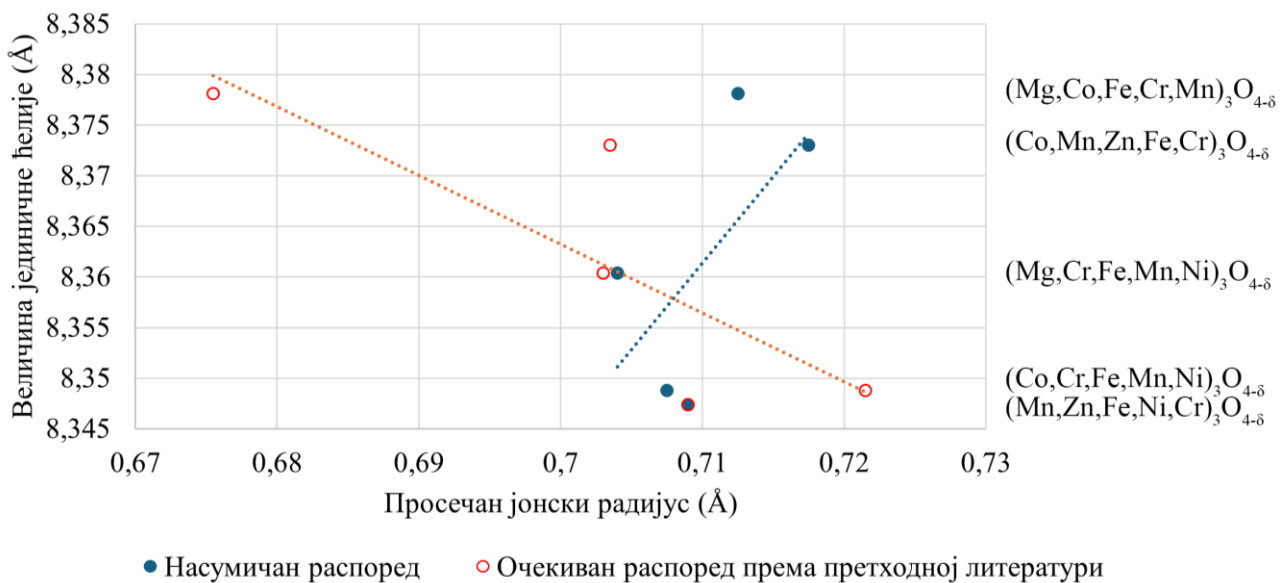
Табела 4.2. Просечне величине кристалита и параметри јединичних ћелија синтетисаних еквимоларних узорака.

Састав	Просечна величина кристалита (nm)	a (Å)
(Co,Cr,Fe,Mn,Ni) ₃ O _{4-δ}	45,8(4)	8,3488(9)
(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni) ₃ O _{4-δ}	16,9(4)	8,3604(3)
(Mg,Co,Fe,Cr,Mn) ₃ O _{4-δ}	45(2)	8,3781(3)
(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr) ₃ O _{4-δ}	53,1(9)	8,3474(1)
(Co,Mn,Zn,Fe,Cr) ₃ O _{4-δ}	45,3(2)	8,3730(2)

Параметар a варирао је између 8,3474 и 8,3781 Å, што је последица разлика у јонским радијусима укључених катјона. Детаљнија анализа показала је да је однос ова два параметра сложен. Табела 4.3. приказује величине јонских радијуса свих јона присутних у синтетисаним узорцима. Постоје два начина да се одреди просечни јонски радијус синтетисаних једињења. Први начин јесте да се претпостави случајна расподела јона на А и В положаје, односно њихово насумично заузимање тетраедарских и октаедарских шупљина. Други подразумева коришћење претходне литературе, приказане у поглављу 2.3., како би се претпоставило који катјони су превасходно тетраедарски, а који октаедарски координисани. Није установљена строга линеарна правилност односа између величине јединичне ћелије и просечног јонског радијуса, без обзира на који од наведена два начина је он израчунат. Наиме, када се просечни радијус израчуна са претпоставком о насумичној расподели, постоји позитиван тренд између ове две величине, али не и строга правилност. Са друге стране, када се просечни радијус израчуна са претпоставком о положају катјона, тренд постаје негативан, али поново без строге правилности (Слика 4.3.). Одсуство строгог позитивног односа између израчунатих просечних јонских радијуса и величина јединичне ћелије указује на то да се узорци вероватно разликују по степену инверзије. Разлике у степену инверзије узорака биће потврђене резултатима раманске спектроскопије (поглавље 4.1.2.).

Табела 4.3. Величине јонских радијуса јона укључених у синтетисане узорке [57].

Јон	Очекивана координација	Јонски радијус (Å)		
		Тетраедарско окружење	Октаедарско окружење	Средња вредност
Al ³⁺	Октаедарска	0,39	0,535	0,4625
Co ²⁺	Без преференције	0,58	0,745	0,6625
Cr ²⁺	Октаедарска	0,64	0,8	0,72
Cu ²⁺	Октаедарска	0,57	0,73	0,65
Fe ²⁺	Без преференције	0,64	0,78	0,71
Mg ²⁺	Тетраедарска	0,57	0,72	0,645
Mn ²⁺	Без преференције	0,66	0,83	0,745
Ni ²⁺	Октаедарска	0,55	0,69	0,62
Zn ²⁺	Тетраедарска	0,6	0,74	0,67

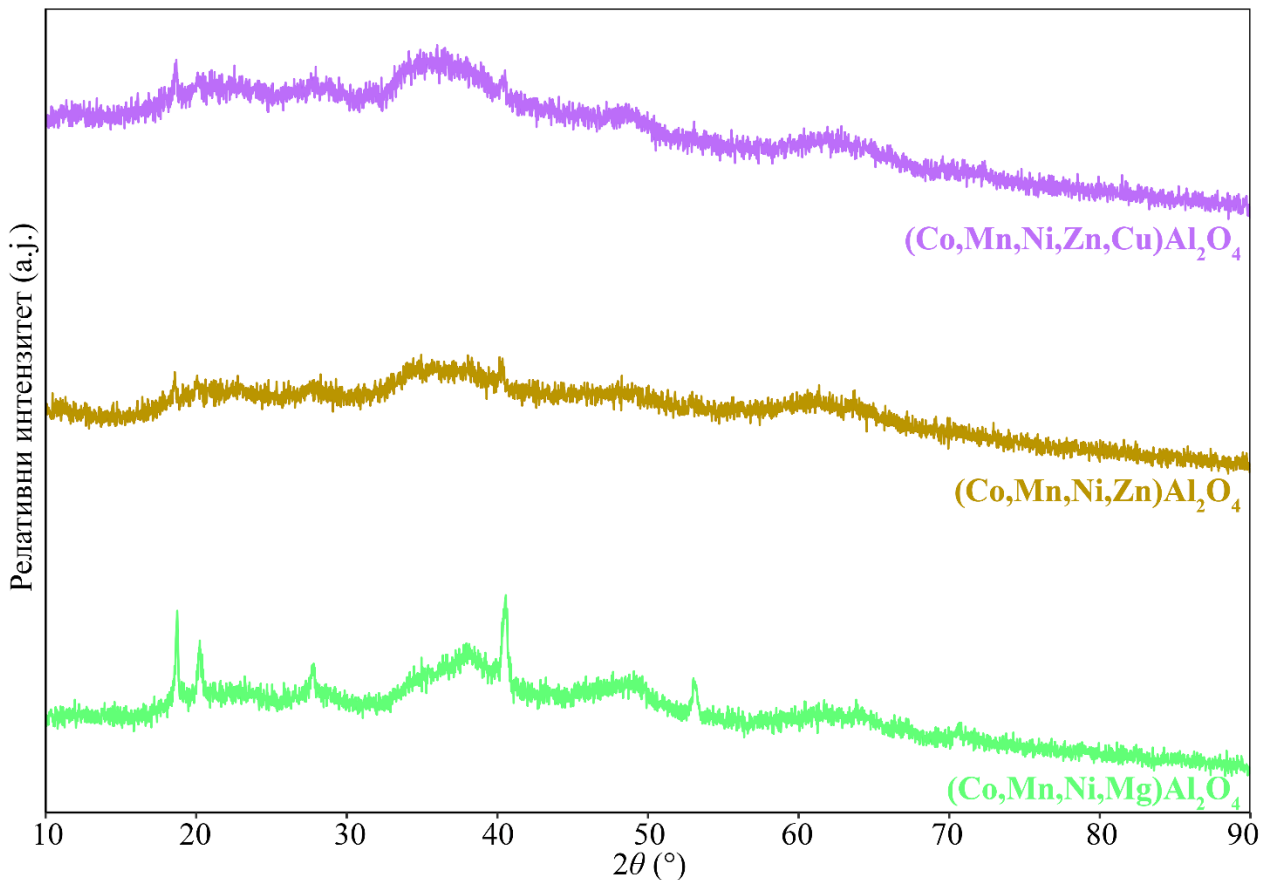


Слика 4.3. Однос просечног јонског радијуса и величине јединичне ћелије еквимоларних узорака.

4.1.1.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$

Рендгенска дифракција три алуминатна прекурсора показала је да су ови састави слабо искристалисали на собној температури. На $\approx 18^\circ 2\theta$ и $\approx 35^\circ 2\theta$ (Слика 4.4.) могу се уочити широки брегови који одговарају оксидној, спинелској фази која ће настати калцинацијом (Слика 4.5.). Осим тога, могу се приметити и оштрији пикови на $\approx 18-20^\circ 2\theta$, $\approx 40^\circ 2\theta$ и $\approx 53^\circ 2\theta$. Ови пикови одговарају $Al(OH)_3$ (ICDD картица број 00-033-0018) који настаје пре формирања високоентропијских оксида, односно представља међукорак у самопропагирајућој реакцији коју подразумева SPRT синтеза, као што је објашњено у поглављу 2.4.1.

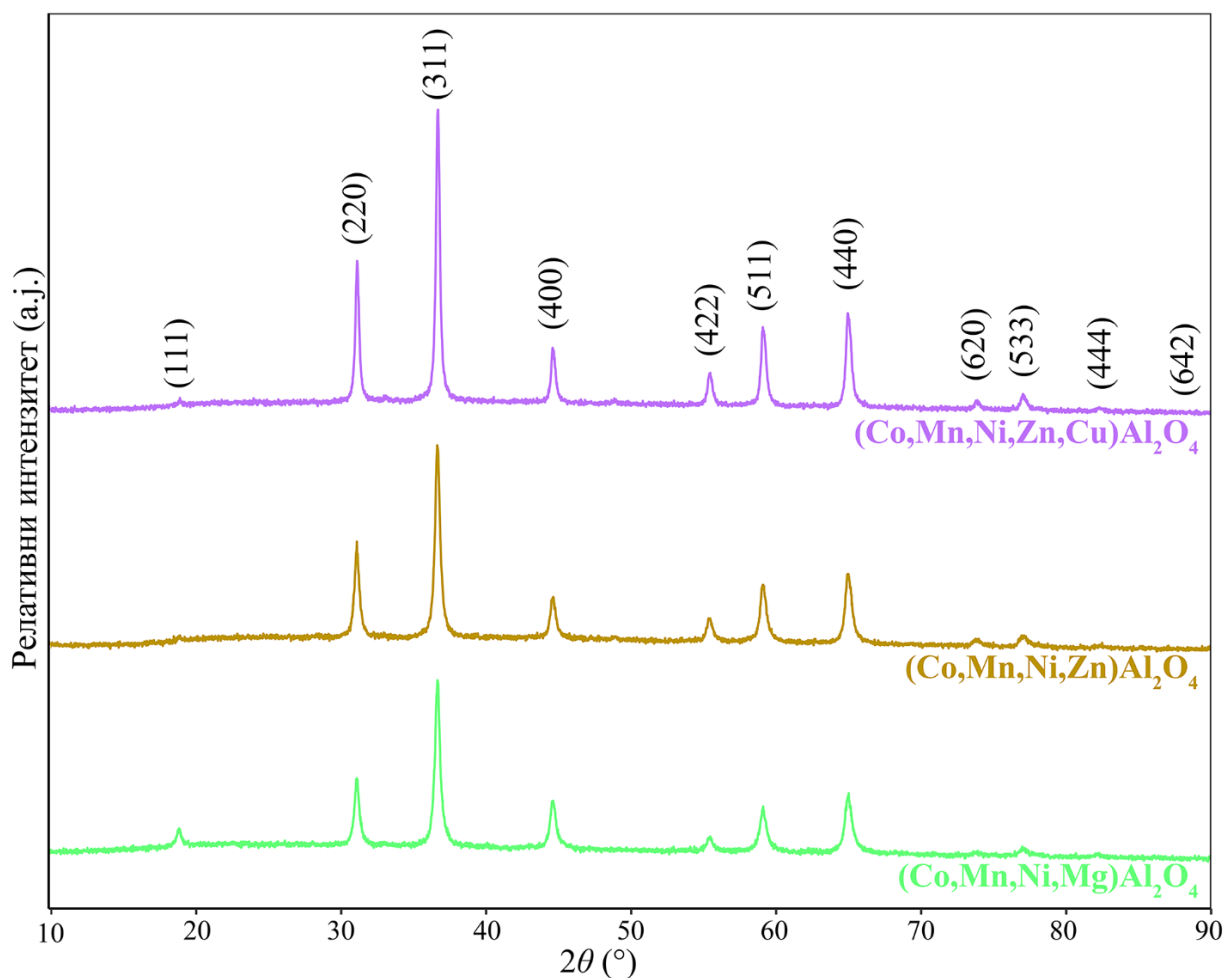
Након термичког третмана, сви дифракциони пикови алуминатних узорака припадају кубној спинелској структури и просторној групи $Fd\bar{3}m$ (Слика 4.5.). Као што је претходно објашњено за еквимоларне узорке, изостанак додатних пикова указује на то да није дошло до формирања секундарних фаза, односно да добијени узорци имају спинелску структуру. Ипак, сама рендгенска дифракција не пружа коначну потврду о томе да су се сви катјони коришћени у синтези уградили у структуру. Међутим, накнадне анализе које ће детаљније бити приказане у поглављима 4.1.2. и 4.2.5 потврђују да су сви катјони присутни у структури алуминатних узорака, због чега се и они могу сматрати високоентропијским.



Слика 4.4. Рендгенски дифрактограм некалцинисаних алуминатних узорака.

Просечне величине кристалита су израчунате коришћењем свих рефлексија и налазе се у опсегу од 10,4 nm за $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ до 31,4 nm за $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Табела 4.4.). Параметар a је у опсегу од 8,1075 до 8,1202 Å (Табела 4.4.). За разлику од еквимоларних узорака, код алуминатних се са већим степеном сигурности може претпоставити да Al^{3+} заузима октаедарска места, с обзиром на његову високу заступљеност и јаку преференцију ка B положају. Стога, детаљнија анализа представљена у наредном пасусу претпоставља двовалентност и тетраедарско окружење преосталих катјона.

Мања јединична ћелија $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ у односу на јединичну ћелију $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ може се приписати мањем јонском радијусу тетраедарски координираног Mg^{2+} у поређењу са Zn^{2+} (Табела 4.3.). Разлика у величинама јединичних ћелија $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ је последица присуства Cu^{2+} , чије додавање смањује просечан јонски радијус. Поређење величине јединичних ћелија $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ показује неочекиван налаз – упркос већем просечном јонском радијусу $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, његова јединична ћелија је мања. Стога, може се претпоставити да је дошло до извесног степена инверзије, односно да катјони нису распоређени онако како је наведено у претходном пасусу. Да је ситуација заиста таква, потврдиће налази раманске спектроскопије (поглавље 4.1.2.).



Слика 4.5. Рендгенски дифрактограм синтетисаних алуминатних узорака након калцинације.

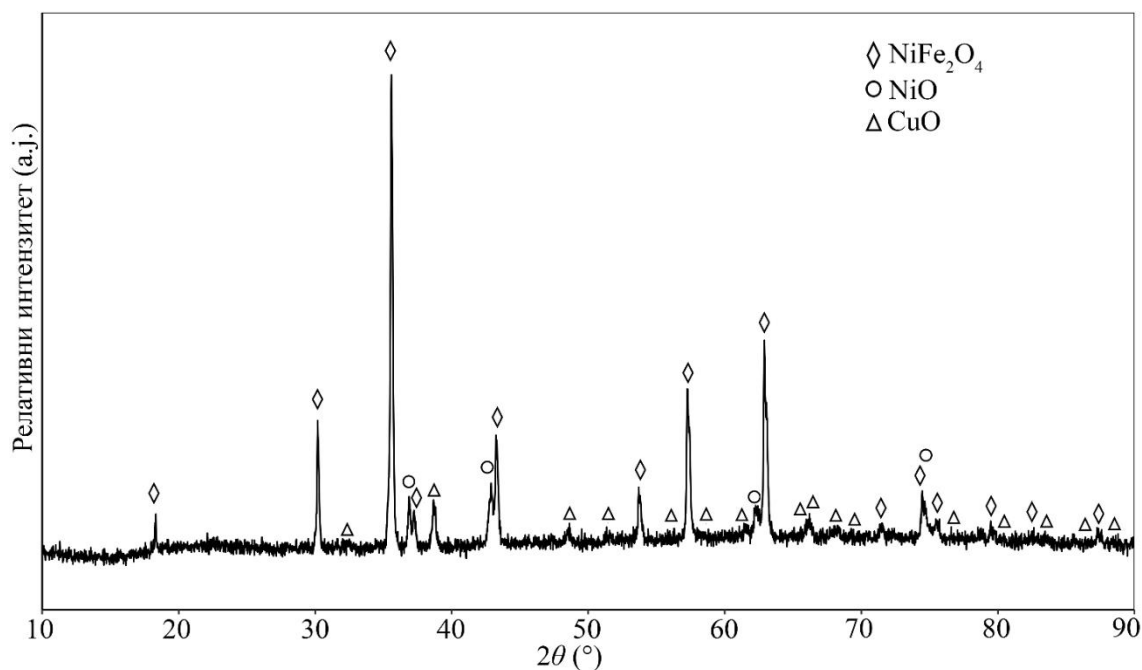
Табела 4.4. Величине кристалита и параметри јединичних ћелија синтетисаних алуминатних узорака.

Састав	Просечна величина кристалита (nm)	a (Å)
$(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$	31,4(3)	8,1075(2)
$(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	16,5(4)	8,1202(2)
$(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$	10,4(5)	8,1119(2)

4.1.1.3. Вишефазни узорци

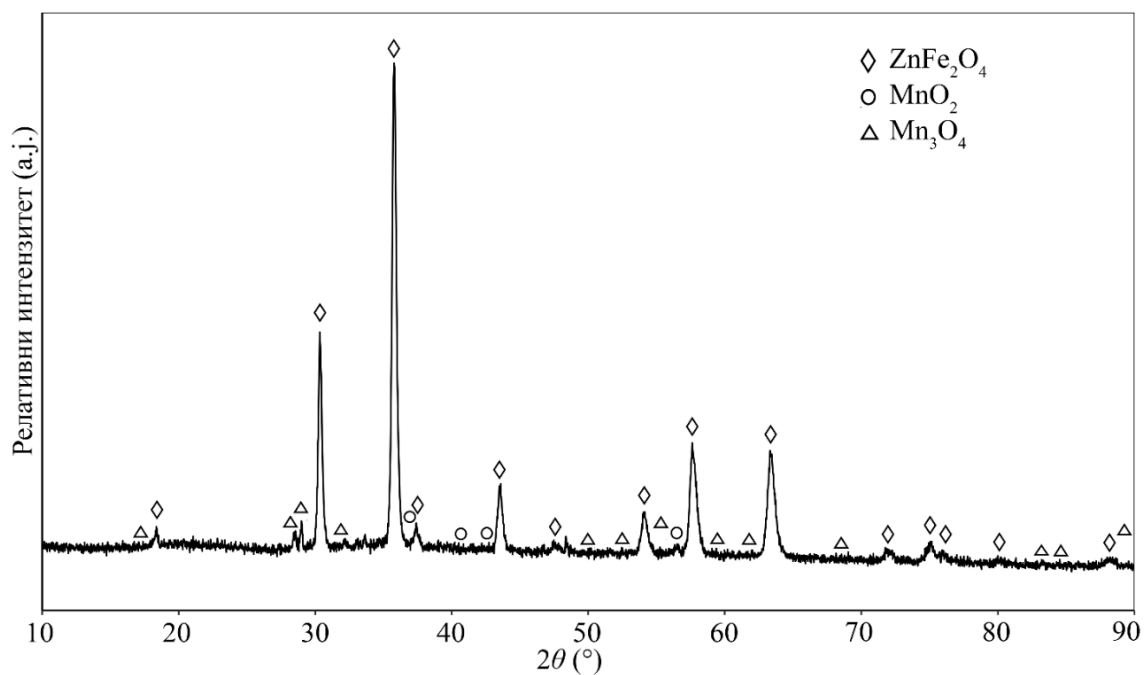
Рендгенска дифракција синтетисаних прахова након термичког третмана на 1000 °C показала је да неки од састава осим спинелске фазе која кристалише у просторној групи $Fd\bar{3}m$ садрже и секундарне фазе.

У случају састава $(Co,Cu,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$ осим главне, спинелске фазе, $NiFe_2O_4$ (ICDD картица број 01-070-8730), дошло је до издвајања још две фазе услед засебних реакција појединачних катјона. Дифракциони пикови ових фаза одговарају никал(II)-оксиду (ICDD картица број 01-078-4364) који кристалише у хексагоналном кристалном систему и просторној групи $R\bar{3}m$ и бакар(II)-оксиду (ICDD картица број 01-088-8871) који кристалише у моноклиничном кристалном систему и просторној групи $C12/c1$ (Слика 4.6.).

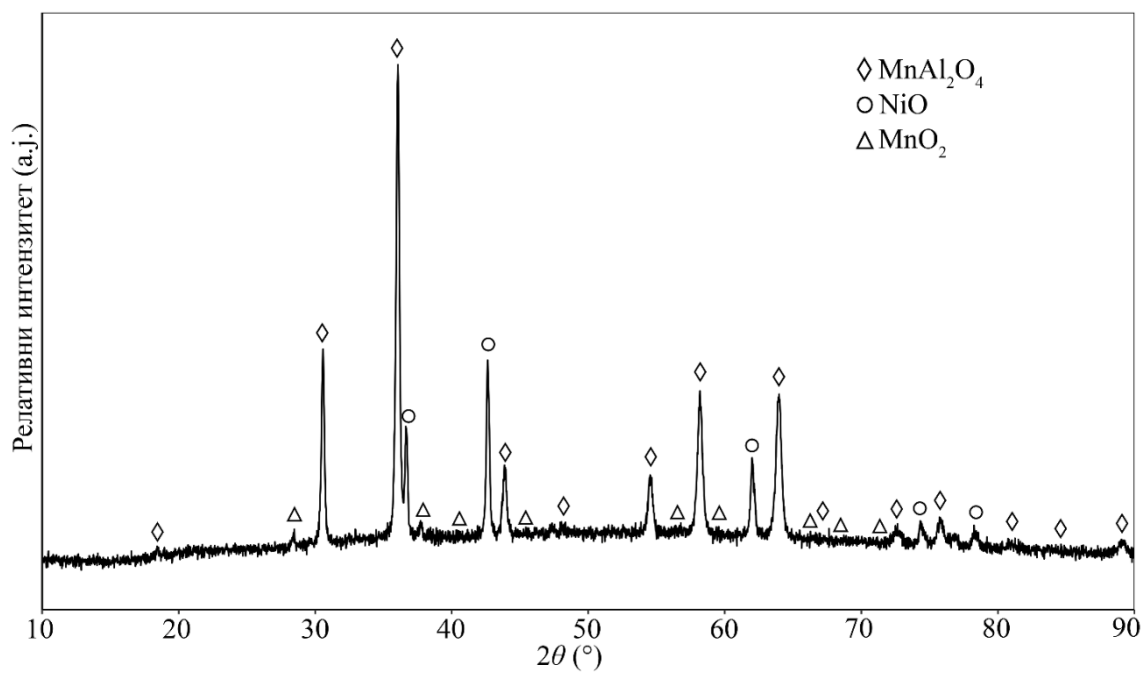


Слика 4.6. Рендгенски дифрактограм нанопраха узорка састава $(Co,Cu,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$.

Код узорка $(Co,Mn,Fe,Al,Zn)_3O_{4-\delta}$ доминантна је спинелска фаза $ZnFe_2O_4$ (ICDD картица број 01-070-6495). Осим ње, међутим, као резултат реакције мангана са кисеоником, издвојиле су се још две фазе, и то манган(IV)-оксид (ICDD картица број 01-089-5171), који кристалише у хексагоналном кристалном систему и просторној групи $R\bar{3}m$, и манган(II,III)-оксид (ICDD картица број 01-086-3858) који кристалише у тетрагоналном кристалном систему и просторној групи $I4_1/amd$ (Слика 4.7.).



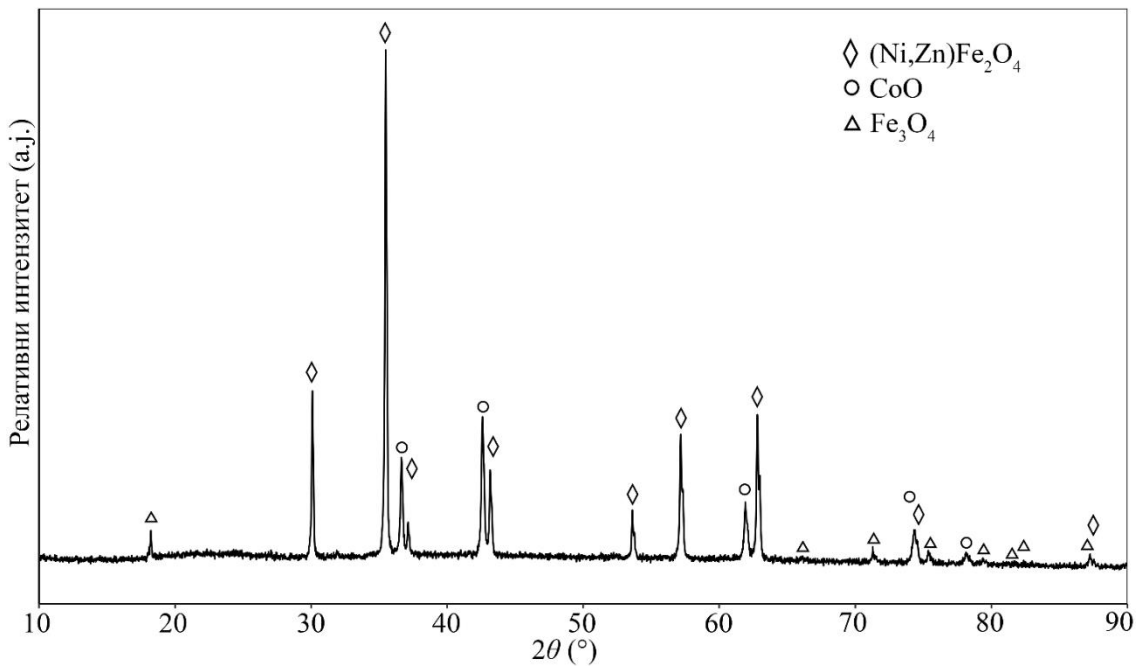
Слика 4.7. Рендгенски дифрактограм нанопраха узорка састава $(Co, Mn, Fe, Al, Zn)_3O_{4-\delta}$.



Слика 4.8. Рендгенски дифрактограм нанопраха узорка састава $(Co, Mn, Zn, Ni, Al)_3O_{4-\delta}$.

Дифракциони пикови главне фазе, MnAl_2O_4 (ICDD картица број 01-088-9530), састава $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Ni},\text{Al})_3\text{O}_{4-\delta}$, припадају спинелској структури, односно просторној групи $Fd\bar{3}m$. Остали пикови припадају никал(II)-оксиду (ICDD картица број 01-078-4370) који кристалише у хексагоналном кристалном систему и просторној групи $R\bar{3}m$ и манган(IV)-оксиду (ICDD картица број 01-087-9095) који кристалише у ромбичном кристалном систему и просторној групи $Pnmm$ (Слика 4.8.).

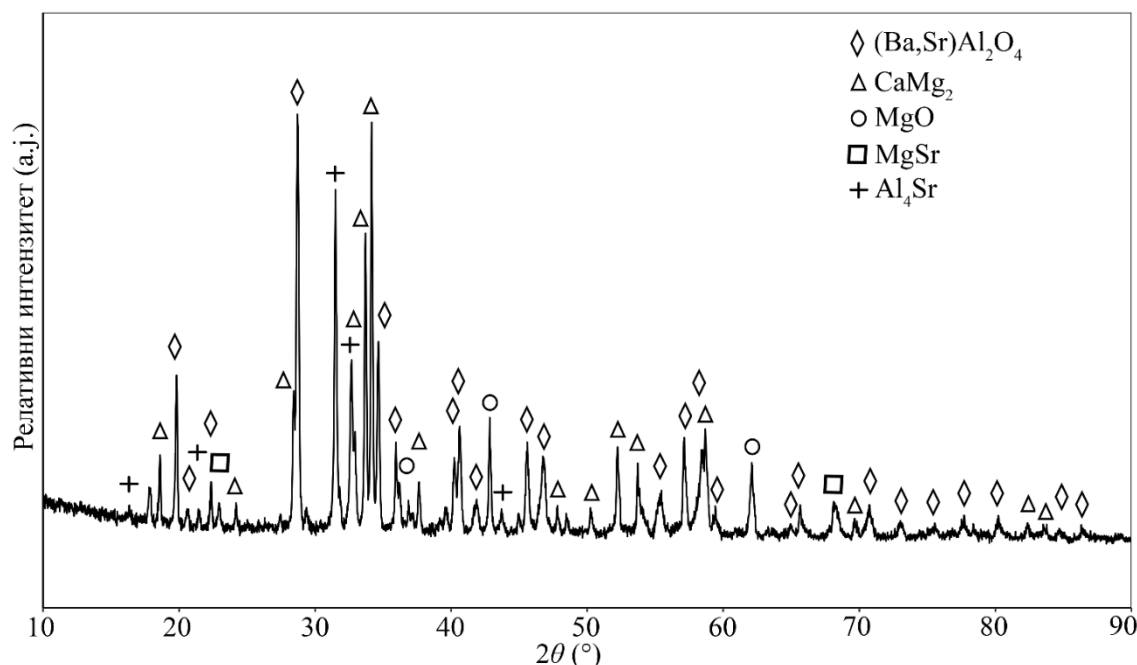
Главни дифракциони пикови узорка $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Zn},\text{Co},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.9.) поклапају се са оксидом $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ICDD картица број 00-062-0437) који кристалише кубно у просторној групи $Fd\bar{3}m$. Секундарне фазе се могу приписати кобалт(II)-оксиду који има структуру камене соли и припада просторној групи $Fm\bar{3}m$ (ICDD картица број 01-077-7548) и гвожђе(II,III)-оксиду који кристалише у кубном кристалном систему и просторној групи $Fd\bar{3}m$ (ICDD картица број 01-090-3645).



Слика 4.9. Рендгенски дифрактограм нанопраха узорка састава $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Zn},\text{Co},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$.

Узорак састава $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ има чак пет различитих фаза, од којих ниједна нема спинелску структуру. Доминантна оксидна фаза, $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Al}_2\text{O}_4$ (ICDD картица број 01-075-3585) кристалише у хексагоналном кристалном систему и просторној групи $P6_322$. Постоји четири секундарне фазе. То су CaMg_2 (ICDD картица број 01-073-4526) који кристалише у хексагоналном кристалном систему и просторној групи $P6_3/mmc$, MgO (ICDD картица број 01-076-5381) који кристалише у кубном кристалном систему и просторној групи $Fm\bar{3}m$, MgSr (ICDD картица број 01-071-9600) који кристалише у кубном кристалном

систему и просторној групи $Pm\bar{3}m$ и Al_4Sr (ICDD картица број 03-065-2680) који кристалише у тетрагоналном кристалном систему и просторној групи $I4/mmm$ (Слика 4.10.).



Слика 4.10. Рендгенски дифрактограм нанопраха узорка састава $(Mg,Ca,Sr,Ba,Zn)Al_2O_4$.

Табела 4.5. приказује величине кристалита и параметре јединичних ћелија сваке фазе сваког од синтетисаних вишефазних узорака. Просечна величина кристалита варира је у широком опсегу вредности, од 1,3 до 94,5 nm, што указује на различите услове формирања и стабилности појединачних фаза током синтезе. Главне фазе које кристалишу кубно у просторној групи $Fd\bar{3}m$ имале су најмање кристалите (1,3–5,6 nm), док су највеће вредности величине кристалита биле присутне код фаза које кристалишу хексагонално. Параметри јединичних ћелија варирали су у зависности од кристалог система и хемијског састава фаза. У случају кубних, спинелских фаза, a параметар кретао се у опсегу 8,2301–8,3724 Å.

Синтетисани вишефазни узорци нису били предмет даљег експерименталног рада, будући да је главни циљ био синтетисање једнофазних узорака високоентропијских оксида са структуром спинела, њихово синтеровање и карактеризација.

Табела 4.5. Величине кристалита и параметри јединичних ћелија свих присутних фаза сваког од вишефазних узорака.

Узорак (састав) и присутне фазе	Просторна група	Кристални систем	Просечна величина кристалита (nm)	Параметри јединичне ћелије
(Co,Cu,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ}				
NiFe ₂ O ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Кубни	1,3(9)	$a = 8,3457(5) \text{ \AA}$
NiO	<i>R$\bar{3}m$</i>	Хексагонални	94,5(4)	$a = 2,9783(9) \text{ \AA}$, $c = 7,3072(7) \text{ \AA}$
CuO	<i>C12/c1</i>	Моноклинични	17,6(2)	$a = 4,6767(3) \text{ \AA}$, $b = 3,4155(3) \text{ \AA}$, $c = 5,1204(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99,4349^\circ$
(Co,Mn,Fe,Al,Zn)₃O_{4-δ}				
ZnFe ₂ O ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Кубни	42,4(1)	$a = 8,3167(2) \text{ \AA}$
MnO ₂	<i>P6₃/mmc</i>	Хексагонални	26,3(2)	$a = 2,7744(3) \text{ \AA}$, $c = 4,4308(2) \text{ \AA}$
Mn ₃ O ₄	<i>I4₁/amd</i>	Тетрагонални	34,6(3)	$a = 5,8517(5) \text{ \AA}$, $c = 9,6331(2) \text{ \AA}$
(Co,Mn,Zn,Ni,Al)₃O_{4-δ}				
MnAl ₂ O ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Кубни	5,6(2)	$a = 8,2301(3) \text{ \AA}$
NiO	<i>R$\bar{3}m$</i>	Хексагонални	11,4(5)	$a = 2,9898(8) \text{ \AA}$, $c = 7,3183(5) \text{ \AA}$
MnO ₂	<i>Pnmm</i>	Ромбични	52,8(2)	$a = 4,4277(3) \text{ \AA}$, $b = 9,2713(2) \text{ \AA}$, $c = 2,8227(9) \text{ \AA}$
(Fe,Cr,Zn,Co,Ni)₃O_{4-δ}				
(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Кубни	70,7(8)	$a = 8,3724(8) \text{ \AA}$
CoO	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Кубни	31,6(4)	$a = 4,2386(2) \text{ \AA}$
Fe ₃ O ₄	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	Кубни	22,6(8)	$a = 8,4395(4) \text{ \AA}$
(Mg,Ca,Sr,Ba,Zn)Al₂O₄				
(Ba,Sr)Al ₂ O ₄	<i>P6₃22</i>	Хексагонални	45,7(3)	$a = 5,1838(7) \text{ \AA}$, $c = 8,6324(6) \text{ \AA}$
CaMg ₂	<i>P6₃/mmc</i>	Хексагонални	40,9(5)	$a = 6,2886(9) \text{ \AA}$, $c = 9,9995(5) \text{ \AA}$
MgO	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Кубни	13,3(6)	$a = 4,2238(4) \text{ \AA}$
MgSr	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	Кубни	82,6(3)	$a = 3,8801(8) \text{ \AA}$
Al ₄ Sr	<i>I4/mmm</i>	Тетрагонални	62,9(6)	$a = 4,4499(2) \text{ \AA}$, $c = 11,0772(7) \text{ \AA}$

4.1.1.4. Кључни налази

Рендгенском дифракцијом утврђено је следеће:

- Добијено је 8 једнофазних узорака, од којих је 5 еквимоларног, а 3 алуминатног састава.
- Сви некалцинирани узорци су аморфни.
- Након калцинације на 1000 °С, сви једнофазни узорци кристалишу у кубној спинелској структури (просторна група $Fd\bar{3}m$).
- Сви једнофазни узорци су добијени у нанокристалном облику.
- Параметри јединичних ћелија алуминатних узорака мањи су од параметара јединичних ћелија еквимоларних узорака због мањег јонског радијуса Al^{3+} .

4.1.2. Раманска спектроскопија

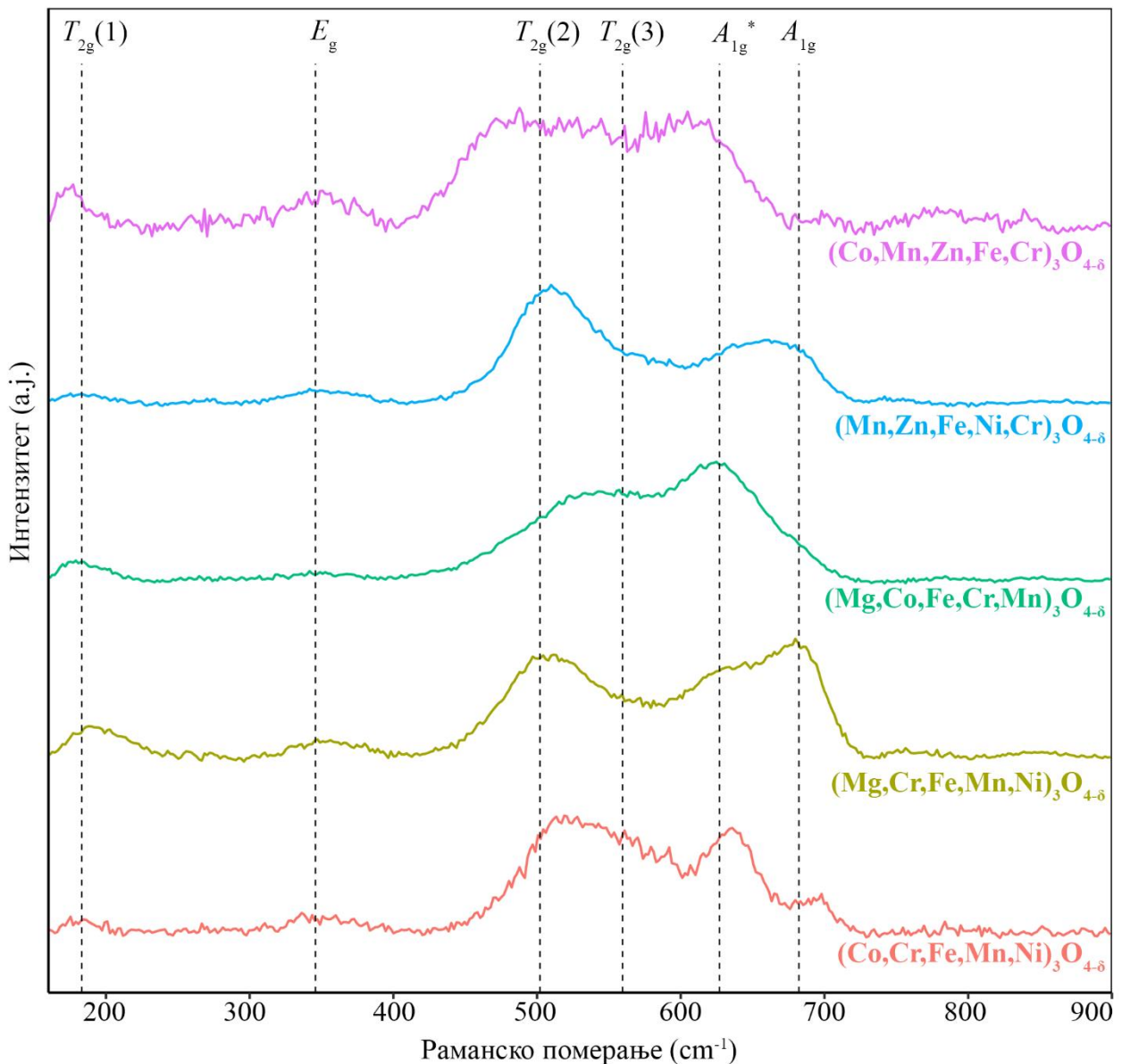
Раманском спектроскопијом испитани су сви једнофазни нанопрахови високоентропијских оксида са структуром спинела добијени током експерименталног рада како би се испитао њихов степен инверзије и постојање дисторзија кристалне решетке.

Утврђено је ширење пикова карактеристично за високоентропијске материјале код којих постоји висок степен неуређености структуре [3,110]. Ширење и померање Раманских модова служе као директан доказ о постојању дисторзија кристалне решетке високоентропијских спинела, које проистичу из хаотичне расподеле катјона различитих маса и јонских радијуса [192]. Вишеструка мерења, по три за сваки састав, урађена на различитим местима на површини сваког од узорака показала су минимална међусобна одступања, што указује на хомогеност материјала.

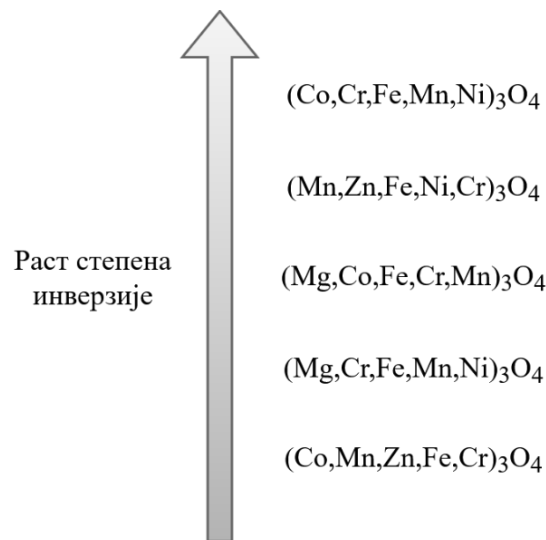
4.1.2.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$

Анализа раманских спектра еквимоларних узорака показује присуство пет главних вибрационих трака карактеристичних за спинелску структуру (Слика 4.11.). Раманска трака на $\approx 177 \text{ cm}^{-1}$ одговара T_{2g} вибрационом моду повезаном са тетраедарским местима, док трака на $\approx 326 \text{ cm}^{-1}$ одговара E_g вибрационом моду повезаном са асиметричним савијањем атома кисеоника у односу на јоне метала. Траке на $\approx 501 \text{ cm}^{-1}$ и $\approx 560 \text{ cm}^{-1}$ одговарају T_{2g} вибрационим модовима који припадају вибрацијама асиметричног савијања кисеоника и истезању веза између катјона на октаедарским местима и кисеоника. Изражена трака на $\approx 679 \text{ cm}^{-1}$ одговара A_{1g} моду који припада симетричном истезању атома кисеоника дуж веза са катјонима на тетраедарским местима [193,194].

Осим ових пет карактеристичних вибрационих модова, код састава $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ такође се запажа и врло изражена трака на $\approx 611\text{ cm}^{-1}$. Ова трака одговара додатном A_{1g}^* моду, а који је вероватно повезан са присуством додатних октаедарских места унутар решетке, што је случај у инверзним или неуређеним спинелима [3,18,193,195,196]. Релативни интензитети вибрационих модова се значајно разликују међу узорцима, што указује на различиту дистрибуцију катјона на тетраедарским, односно октаедарским положајима. На основу односа изражености модова A_{1g}^* и A_{1g} , може се утврдити редослед степена инверзије узорака (Слика 4.12.).



Слика 4.11. Рамански спектри високоентропијских оксида са структуром спинела еквимоларних узорака.



Слика 4.12. Еквимоларни узорци поређани по растућем степену инверзије.

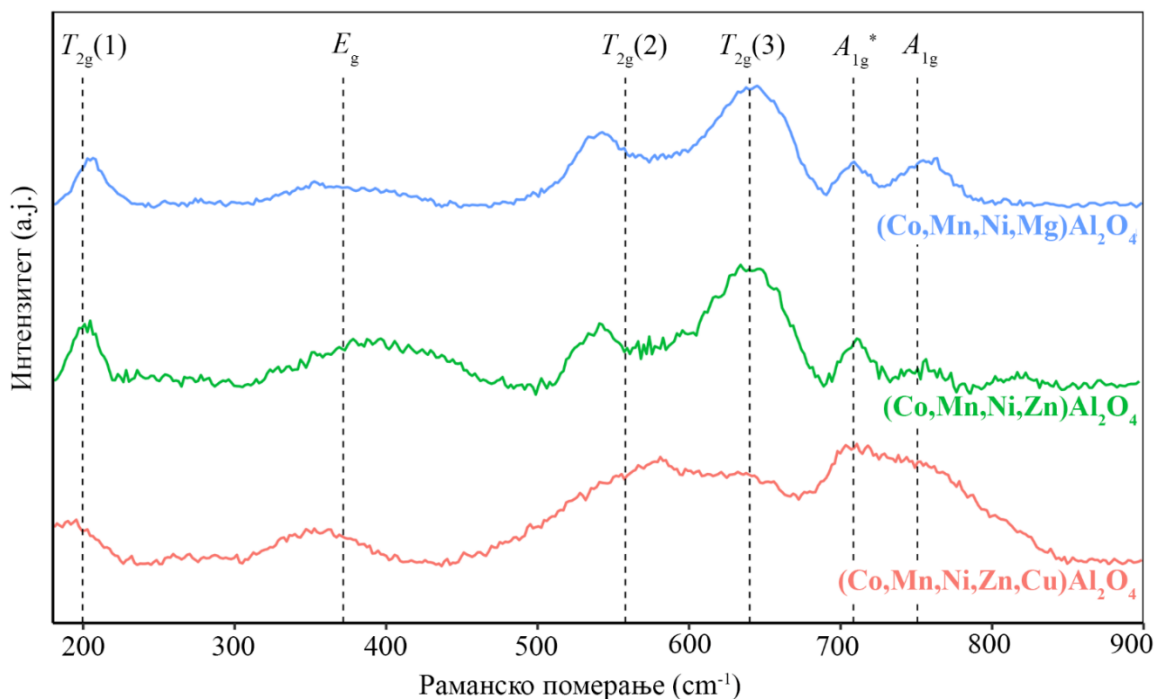
Најважније разлике међу узорцима уочавају се у распону 600-700 cm^{-1} , где се налазе A_{1g}^* и A_{1g} модови. $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ показују изузетно интензиван A_{1g} мод ($\approx 679 \text{ cm}^{-1}$) у односу на A_{1g}^* мод ($\approx 611 \text{ cm}^{-1}$), што указује на већу заступљеност катјона на тетраедарским положајима. Присуство Mg^{2+} , који показује јаку преференцију ка тетраедарским положајима [197,198] објашњава овај образац и указује на уређену, нормалну спинелску структуру. Са друге стране, $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ показује обрнут однос: A_{1g}^* мод је релативно јак, што указује на већи степен инверзије и већу попуњеност октаедарских места. Одсуство Mg^{2+} и Zn^{2+} који стабилизују нормалну спинелску структуру омогућава лакшу прерасподелу катјона између тетраедарских и октаедарских положаја. $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ је јединствен, јер не показује издвојен A_{1g}^* мод, а A_{1g} мод се налази на нижим, уобичајеним вредностима Раманског померања. То значи да, у поређењу са осталим саставима, овај састав има најуређенију нормалну спинелску структуру. Присуство Zn^{2+} , који показује изразиту преференцију ка тетраедарским местима због d^{10} конфигурације и нулте енергије стабилизације кристалног поља [55,198], доприноси уређеној дистрибуцији катјона и минимализује инверзију.

Разлике у средњем спектралном региону (500-600 cm^{-1}) додатно потврђују ове закључке. $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ има доминантан T_{2g} (2) мод ($\approx 501 \text{ cm}^{-1}$) који одражава интензивне вибрације асиметричног савијања кисеоника. Узорци са израженијим T_{2g} (3) модом ($\approx 560 \text{ cm}^{-1}$), који одговара истезању веза катјон–кисеоник на октаедарским положајима, указују на већу попуњеност и стабилност октаедарске подрешетке. Ово је посебно уочљиво код $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, где је однос T_{2g} (3)/ T_{2g} (2) највећи, што је у складу са већим степеном инверзије који однос A_{1g}/A_{1g}^* показује код овог састава. Ове разлике директно корелирају са природом катјона: Mg^{2+} и Zn^{2+} доприносе нормалној спинелској структури и јасној расподели катјона између тетраедарских и октаедарских места, док њихово одсуство фаворизује инверзију и неуређеност због флексибилније координације прелазних метала (Co, Fe, Cr, Mn, Ni) [52].

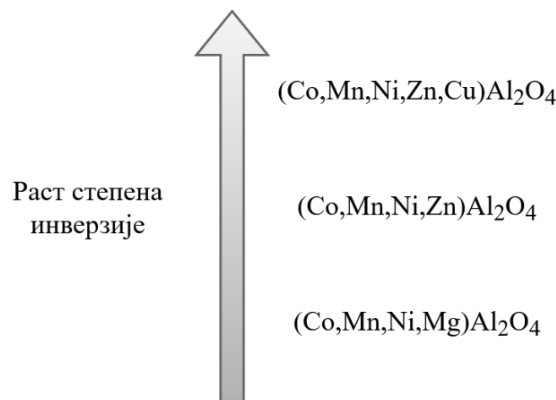
4.1.2.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$

Рамански спектри алуминатних узорака приказују истих шест трака које су идентификоване и код еквимоларних узорака (Слика 4.13.). Оне подразумевају траку на $\approx 199 \text{ cm}^{-1}$ која одговара моду T_{2g} , мод E_g на $\approx 373 \text{ cm}^{-1}$, две траке које одговарају T_{2g} модовима на $\approx 560 \text{ cm}^{-1}$ и $\approx 642 \text{ cm}^{-1}$, A_{1g} мод коме одговара трака на $\approx 750 \text{ cm}^{-1}$ и додатну траку на $\approx 707 \text{ cm}^{-1}$ која одговара моду A_{1g}^* . Више вредности раманског померања у поређењу са еквимоларним узорцима типичне су за алуминате са структуром спинела због снажне, кратке Al–O везе [199–201]. Као и код еквимоларних узорака, додатни A_{1g}^* мод може се повезати са додатним октаедарским положајима, односно вишим степеном инверзије (Слика 4.14.).

Релативни интензитети вибрационих модова, међутим, указују на значајне разлике међу узорцима, односно на различит степен уређености спинелске структуре у зависности од укључених катјона. Најупадљивија разлика уочава се у средњем спектралном региону ($550\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$), где $(Co, Mn, Ni, Mg)Al_2O_4$ показује изузетно доминантан T_{2g} (3) мод ($\approx 640 \text{ cm}^{-1}$) који указује на истезање веза катјон–кисеоник на октаедарским местима. Овај мод је најинтензивнији пик у целом спектру, што указује на веома стабилна, добро дефинисана октаедарска места. Присуство Mg^{2+} , који показује јаку преференцију ка тетраедарским местима, заједно са Al^{3+} , који има јаку преференцију ка октаедарским местима [197,198], ствара високо уређену нормалну спинелску структуру.



Слика 4.13. Рамански спектри високоентропијских оксида са структуром спинела алуминатних узорака.



Слика 4.14. Алуминатни узорци поређани по растућем степену инверзије.

(Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ има врло сличан однос T_{2g} (3) и T_{2g} (2) модова, што такође указује на уређену структуру. Код овог састава, уређеност се може приписати преференцији Zn^{2+} ка тетраедарским местима (d^{10} конфигурација). (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄ показује најизраженије одступање од нормалне спинелске структуре: T_{2g} (3) мод је значајно слабији, док T_{2g} (2) мод асиметричног савијања постаје доминантнији. Најважније, овај састав показује најизраженији A_{1g}^* мод од свих алумината, што је директан показатељ највећег степена инверзије и неуређености. Ова неуређеност је последица присуства Cu^{2+} , који изазива значајне дисторзије у октаедарској подрешетки [202–204], односно доводи до Јан-Телеровог ефекта. Јан-Телеров ефекат изазива истезање CuO_6 октаедра дуж одређене осе, што доводи до снижења симетрије и дисторзије целокупне спинелске структуре [204]. Упркос неуређености овог састава, A_{1g}^* мод остаје знатно мање изражен код алумината него код еквимоларних узорака, што потврђује да Al^{3+} успешно стабилизује октаедарску подрешетку захваљујући јакој преференцији ка октаедарској координацији и формирању кратких, стабилних Al–O веза.

4.1.2.3. Кључни налази

Релативни интензитети Раманских пикова директно корелирају са степеном инверзије високоентропијских оксида са структуром спинела и катјонима који су укључени у састав:

- Mg^{2+} и Zn^{2+} карактеристични су за нормалну спинелску структуру са минималном инверзијом, што се испољава јаким A_{1g} модовима и slabим или одсутним A_{1g}^* модовима. Њихова јака преференција ка тетраедарским местима доводи до јасног раздвајања катјона на тетраедарска и октаедарска места.
- Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} , када у структури нису присутни Mg^{2+} или Zn^{2+} , показују већу флексибилност, што води повећаној инверзији и израженијим A_{1g}^* модовима.
- Al^{3+} ефикасно стабилизује октаедарску подрешетку у високоентропијским алуминатима са спинелском структуром, што се огледа у слабијим A_{1g}^* модовима у

поређењу са еквимоларним узорцима. Комбинација Mg^{2+} на тетраедарским и Al^{3+} на октаедарским местима доводи до најуређеније структуре.

- Cu^{2+} води највећем степену неуређености и дисторзија које су последица Јан-Телеровог ефекта, што се уочава као најјачи A_{1g}^* мод, најслабији T_{2g} (3) мод и најшири E_g мод у поређењу са високоентропијским алуминатима који не садрже Cu^{2+} .
- По степену неуређености, узорци се могу поређати од најуређенијег до најнеуређенијег у низ: $(Co,Mn,Zn,Fe,Cr)_3O_4 > (Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4 \approx \approx (Co,Mn,Ni,Mg)Al_2O_4 > (Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_4 \approx (Co,Mn,Ni,Zn)Al_2O_4 > > (Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)_3O_4 \approx (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4 > (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$.

4.1.3. Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља

Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља примењена је на свим једнофазним наноправовима како би се испитали облик, величина и расподела зрна.

4.1.3.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3O_{4-\delta}$

Као што се може видети са FE-SEM микрографија еквимоларних узорака (Слика 4.15.), сви прахови синтетисани SPRT методом праћеном калцинацијом показују висок степен агломерације. Просечна величина зрна варира између ≈ 230 nm за $(Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_{4-\delta}$ и $(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)_3O_{4-\delta}$, и ≈ 320 nm за преостала три састава.

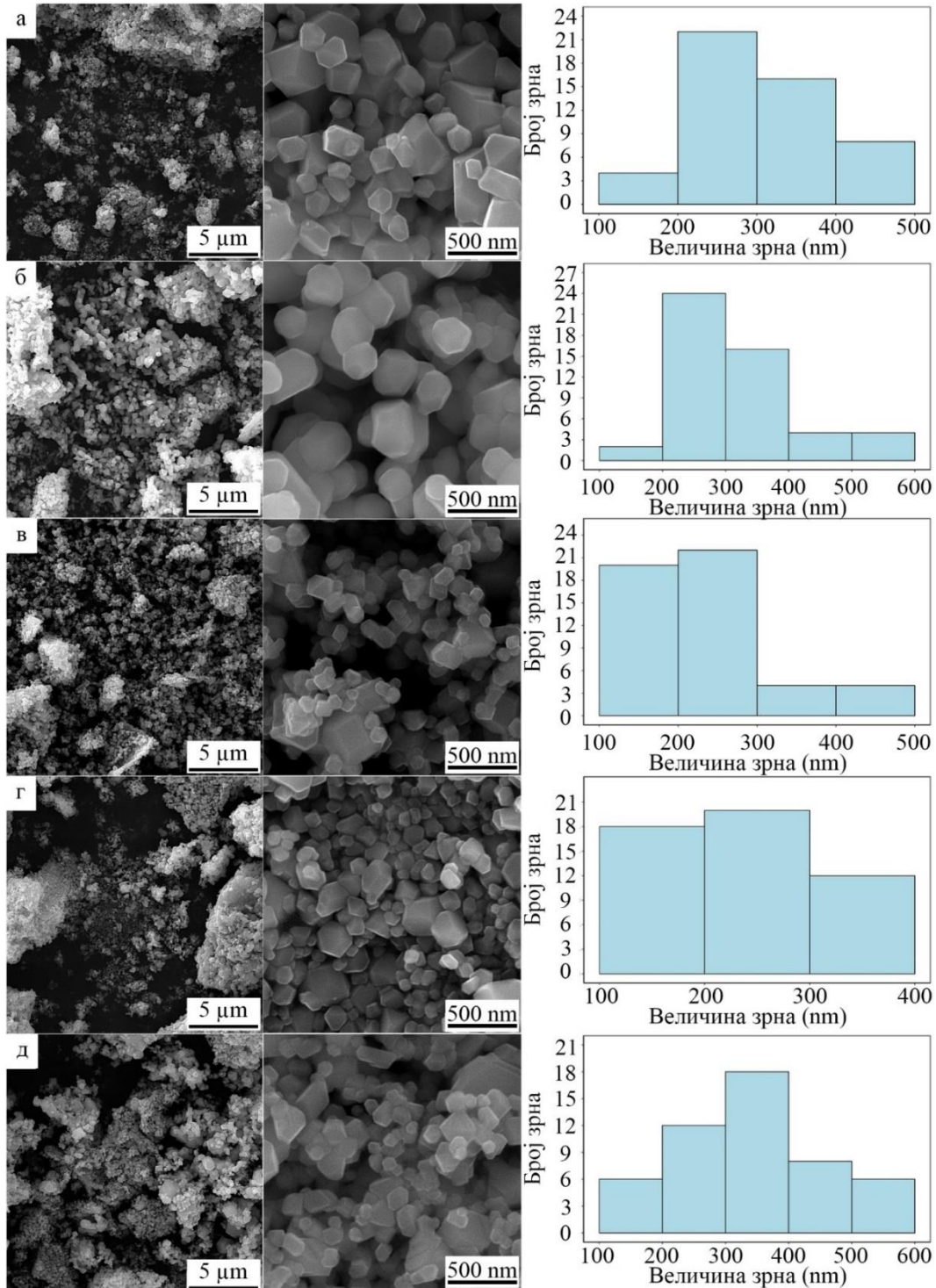
Синтетисани нанопрах $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$ (Слика 4.15. а) састоји се од сферичних, полигоналних и призматичних зрна са добро дефинисаним пљоснима. Просечна величина зрна је 315 ± 84 nm, а расподела величине зрна је релативно униформна.

Узорак $(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$ (Слика 4.15. б) се састоји углавном од сферичних зрна са израженим пљоснима. Просечна величина зрна је 323 ± 88 nm, а расподела величине зрна је мање хомогена у поређењу са првим саставом.

Нанопрах $(Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_{4-\delta}$ (Слика 4.15. в) углавном се састоји од агломерисаних, неправилних сферичних зрна, са мање заступљеним зрнима правоугаоног облика. Просечна величина зрна је 230 ± 72 nm, са релативно хомогеним распоредом.

Након синтезе, $(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)_3O_{4-\delta}$ (Слика 4.15. г) изграђен је од зрна неправилне, приближно сферичне морфологије, као и од полигоналних зрна. Пљосни су добро дефинисане, док је просечна величина зрна 235 ± 60 nm, са уједначеном дистрибуцијом.

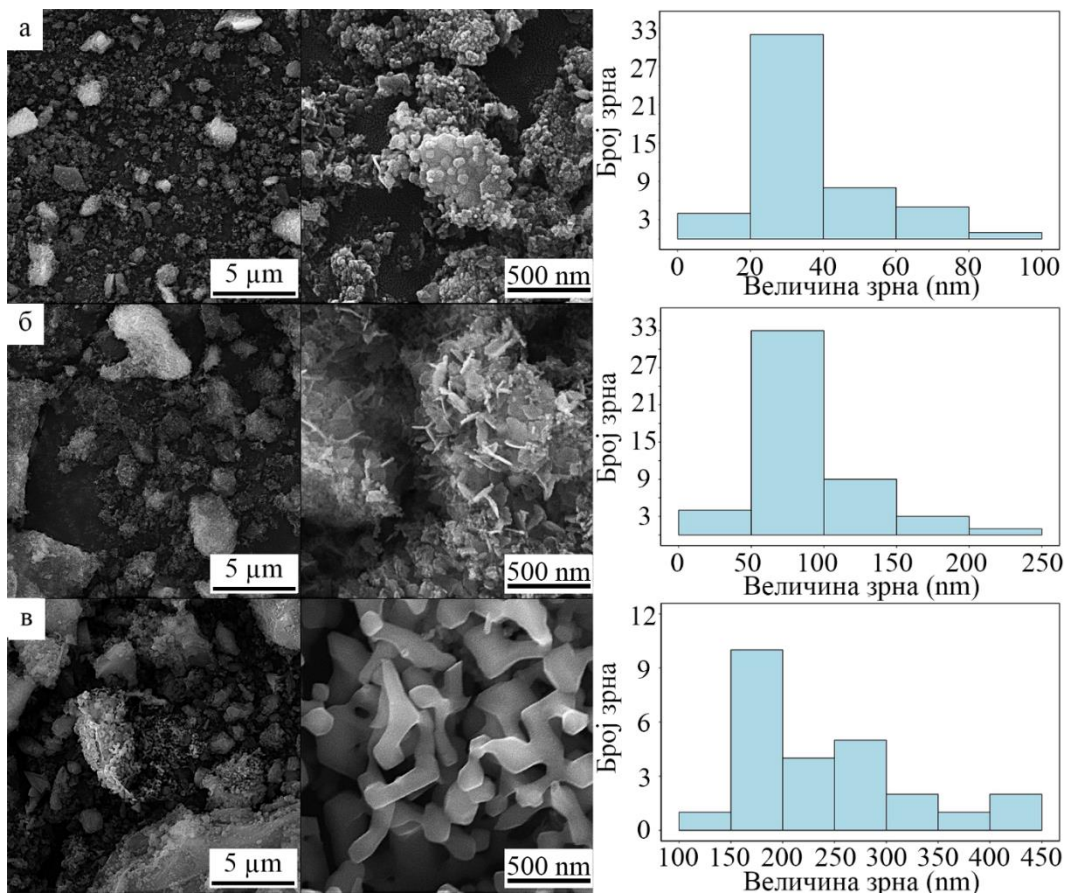
Последњи еквимоларни узорак, $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.15. д), одликује се неправилним зрнима приближно сферичне морфологије, као и бипирамидалним зрнима. Њихова просечна величина је $340 \pm 110 \text{ nm}$, док је расподела хетерогена.



Слика 4.15. FE-SEM микрографије синтетисаних еквимоларних узорака на различитим увећањима са одговарајућим хистограммима расподеле величине зрна.

4.1.3.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)Al_2O_4$

FE-SEM микрографије алуминатних узорака (Слика 4.16.) приказују нанопрахове добијене SPRT синтезом праћеном калцинацијом који су, као и еквимоларни узорци, изузетно агломерисани. Просечна величина њихових зрна варира од 35 nm за $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$ до 242 nm за $(Co, Mn, Ni, Mg)Al_2O_4$.



Слика 4.16. FE-SEM микрографије синтетисаних алуминатних узорака на различитим увећањима са одговарајућим хистограмима расподеле величине зрна.

Састав $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$ (Слика 4.16. а) је изграђен од сферних зрна просечне величине 35 ± 16 nm. Расподела величине зрна је релативно униформна.

Прах $(Co, Mn, Ni, Zn)Al_2O_4$ (Слика 4.16. б) састоји се од полиедарских зрна. Просечна величина зрна је 90 ± 30 nm, са релативно хомогеном расподелом.

$(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.16. в) сачињавају сферична и неправилна, полиедарска зрна високог степена агломерације. На већем увећању уочава се да је одређени степен топљења наступио већ приликом калцинације која је претходила денсификацији. Неправилан облик зрна резултат је стапања претходно одвојених зрна сферичног облика. Расподела величине зрна је релативно хомогена, са благим нагињањем ка мањим величинама и просечном величином од $240 \pm 90 \text{ nm}$.

4.1.3.3. Кључни налази

- Сви једнофазни нанопрахови синтетисани SPRT методом праћеном калцинацијом показују висок степен агломерације.
- Просечна величина зрна еквимоларних узорака варира између 230 и 320 nm, док просечна величина зрна алуминатних узорака варира између 35 и 242 nm.
- Морфологија зрна је разнолика и укључује сферична, бипирамидална, полигонална и зрна неправилног облика.

4.2. Синтеровани високоентропијски оксиди са структуром спинела

4.2.1. Оптимизација услова синтеровања

4.2.1.1. Еквимоларни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots)_3\text{O}_{4-\delta}$

Синтетисани прахови високоентропијских оксида са структуром спинела денсификовани су на различитим температурама и притисцима употребом спарк плазма синтеровања. Табела 4.6. приказује све тестиране услове. Може се уочити да код неких узорака недостаје вредност релативне густине. Наиме, са порастом температуре синтеровања, долазило је до пуцања, односно фрагментације узорака. Овај феномен је забележен у литератури [19] и може се објаснити настанком СО услед дифузије из графитног калуца који се користи током спарк плазма синтеровања. На високим температурама, процес синтеровања тече изузетно брзо, због чега долази до брзог затварања пора и заробљавања СО у њима. Пораст притиска у порама затим доводи до ослобађања гаса из пора и до пуцања узорака [106].

Захваљујући пажљивој оптимизацији параметара, проблем фрагментације је превазиђен и постигнуто је синтеровање механички стабилних узорака са високим релативним густинама ($> 94 \%$). Код њих доминира затворена порозност, а зрна су међусобно боље повезана.

Табела 4.6. Испитани услови денсификације и постигнуте релативне густине за еквимоларне саставе. Поља означена косом цртом (/) односе се на механички нестабилне узорке код којих одређивање густине није било могуће. Подебљане вредности односе се на највише релативне густине постигнуте за сваки од састава уз очување механичке стабилности. Ови узорци су коришћени у даљим анализама.

Састав	Услови синтеровања:		Теоријска густина (g cm^{-3})	Измерена густина (g cm^{-3})	Релативна густина (%)
	Температура($^{\circ}\text{C}$)/ Притисак (МПа)				
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	1050/50			5,09	96,11
	1100/70	5,3		5,18	97,7
	1200/70			/	/
$(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	1000/50			4,04	83,93
	1000/70			4,55	94,69
	1050/70	4,81		/	/
	1100/50			/	/
	1200/70			/	/
	1300/70			/	/
$(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$	1000/50			4,58	95,7
	1050/50	4,78		4,69	98,26
	1200/70			/	/
$(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	1000/50			5,02	93,14
	1000/70			5,26	97,57
	1100/50	5,39		/	/
	1300/30			/	/
	1300/70			/	/
$(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	1000/50			5,28	98,78
	1100/70	5,35		/	/
	1200/70			/	/

Постизање високих релативних густина је значајно како би се добијени материјали поуздано окарактерисали, односно како би се испитала њихова механичка, топлотна, електрична и друга својства. Дакле, висока релативна густина омогућава да измерена својства одражавају суштинске карактеристике самог материјала, а не својства материјала и пора истовремено. Уколико би се материјали прилагођавали специфичним применама које захтевају већу порозност, користили би се различити начини процесирања.

Као оптимални параметри установљени су температурни опсег 1000–1100 °С, притисак од 50–70 МПа и атмосфера вакуума. За сваки од састава, узорак за који је постигнута највиша релативна густина коришћен је у даљем експерименталном раду. Вредности релативних густина ових узорака означене су подебљаним вредностима у табели (Табела 4.6.).

4.2.1.2. Алуминатни узорци – $(M_1, M_2, M_3 \dots) Al_2O_4$

Табела 4.7. Тестирани услови синтеровања и постигнуте релативне густине за алуминатне узорке. Подебљане вредности означавају узорке за које је постигнута највиша релативна густина и који су коришћени у даљим анализама.

Састав	Услови	Теоријска густина (g cm ⁻³)	Измерена густина (g cm ⁻³)	Релативна густина (%)
	синтеровања: Температура(°С)/ Притисак (МПа)			
(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al ₂ O ₄	1300/30		4,1192	92,77
	1300/70	4,44	4,1729	93,98
	1400/70		4,1209	92,81
(Co,Mn,Ni,Zn)Al ₂ O ₄	1050/50		3,48	79,09
	1150/70	4,40	3,9951	90,8
	1250/70		4,1435	94,17
	1350/70		4,0844	92,83
(Co,Mn,Ni,Mg)Al ₂ O ₄	1350/70	4,16	3,9536	95,04
	1500/70		4,0481	97,31

Како би се денсификовали синтетисани прахови алумината, такође су тестиране различите температуре и притисци (Табела 4.7.). За постизање високих релативних густина било је потребно користити више температуре него код еквимоларних узорака. Релативне густине између 94 и 97 % постигнуте су у температурном опсегу од 1250–1500 °C и при притиску од 70 МПа, у вакууму. Највиша релативна густина постигнута је за састав (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄, на температури од 1500 °C и при притиску од 70 МПа у вакууму. За даље анализе коришћени су узорци са највишим релативним густинама које су постигнуте. Ове вредности су у табели истакнуте подебљаним вредностима (Табела 4.7.).

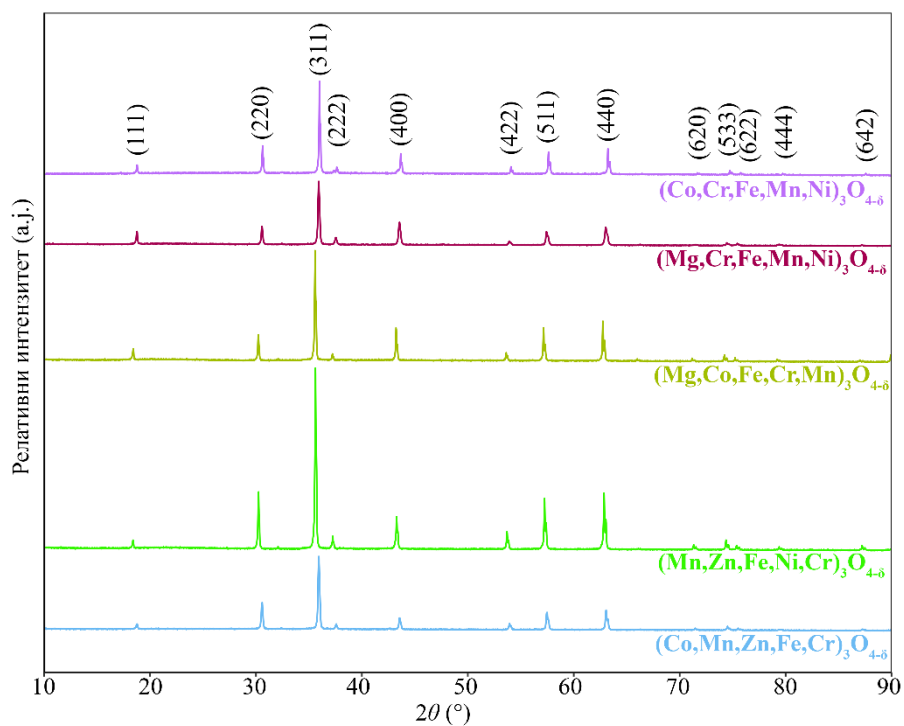
За разлику од еквимоларних узорака, са порастом температуре синтеровања није се јављао проблем механичке нестабилности, односно пуцања узорака. Уочена је, међутим, нелинеарна зависност између температуре и релативне густине, односно да повећање температуре није нужно водило постизању виших релативних густина. Овакав тренд није објашњен, али је примећен у ранијем истраживању које се бавило денсификацијом високоентропијских алумината са структуром спинела [108].

4.2.1.3. Кључни налази

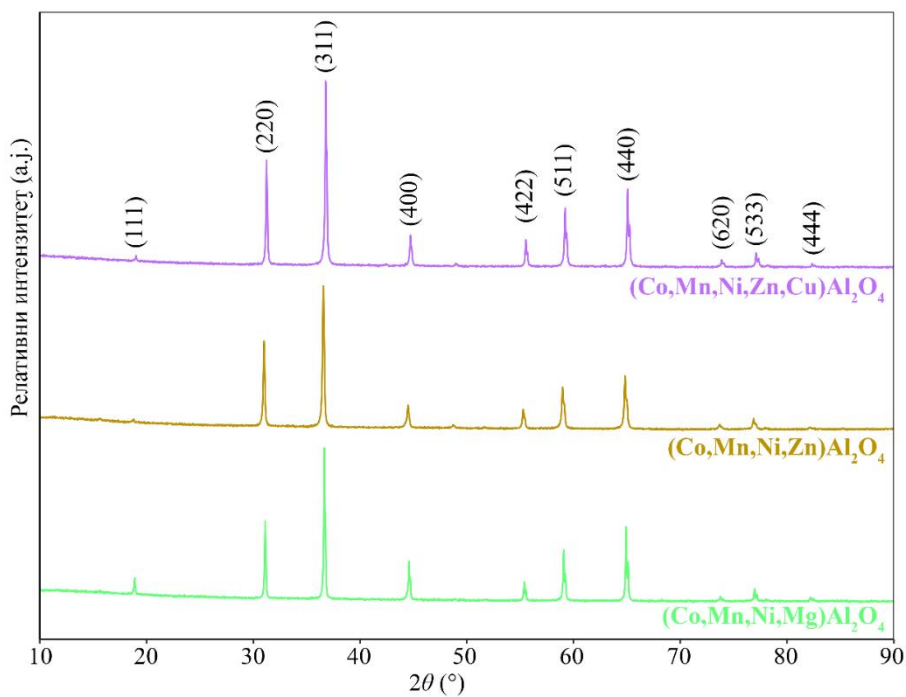
- Проблем фрагментације еквимоларних узорака током спарк плазма синтеровања је превазиђен.
- Постигнуте су високе релативне густине (> 94 %) за сваки од једнофазних састава високоентропијских оксида са структуром спинела.
- Еквимоларни узорци денсификовани су у температурном опсегу 1000–1100 °C, под притиском од 50 или 70 МПа у атмосфери вакуума.
- Постизање високих релативних густина код алуминатних узорака захтева више температуре него код еквимоларних узорака; 1250–1500 °C заједно са притиском од 70 МПа у атмосфери вакуума.
- Током синтеровања алуминатних узорака спарк плазмом уочена је нелинеарна зависност између температуре и релативне густине.

4.2.2. Рендгенска дифракција

Како би се испитали фазни састав и кристална структура узорака након спарк плазма синтеровања, XRD анализа је урађена на таблетама највиших релативних густина за сваки од испитиваних састава. Рендгенски дифрактограми (Слика 4.17. и Слика 4.18.) су показали да су узорци остали једнофазни, са пиковима карактеристичним за спинелску структуру и просторну групу $Fd\bar{3}m$.



Слика 4.17. Рендгенски дифрактограми еквимоларних узорака након спарк плазма синтеровања.



Слика 4.18. Рендгенски дифрактограми алуминатних узорака након спарк плазма синтеровања.

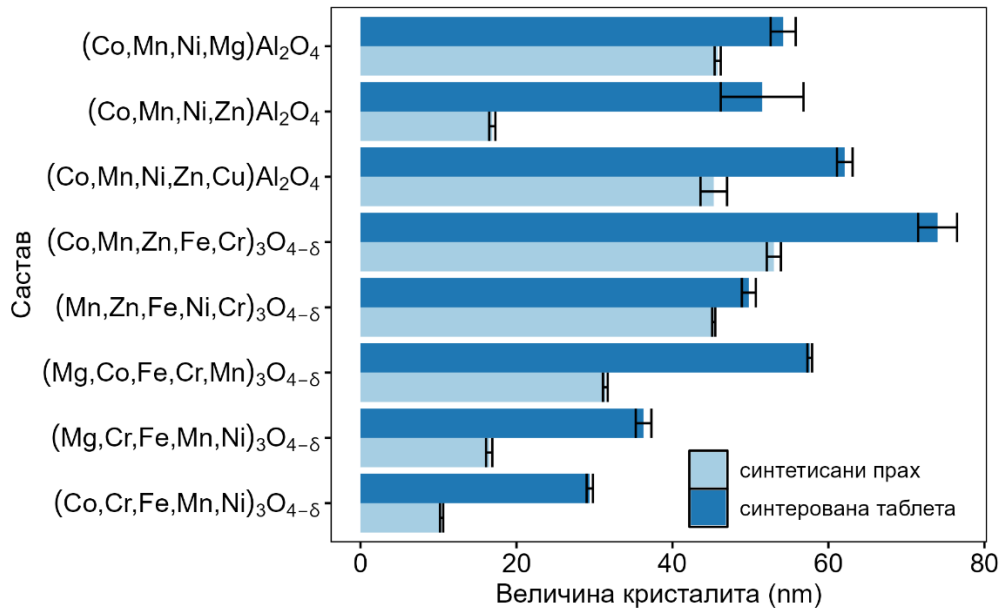
Током синтеровања је дошло до смањења величине јединичне ћелије свих еквимоларних и једног од алуминатних узорака (Слика 4.19.). Јединична ћелија преостала два алуминатна узорка је порасла. Како би се ова разлика објаснила, потребно је размотрити процесе који се одвијају у кристалној решетки током синтеровања. Као што је већ речено, узорак се током синтеровања спарк плазмом налази у изразито редуccionим условима, што доводи до настанка кисеоничних ваканција [205,206]. На почетку синтеровања, редуccionија доводи до раста јединичне ћелије јер прелазак катјона прелазних метала из виших у нижа валентна стања узрокује повећање њихових јонских радијуса [206]. На пример, Mn^{2+} у октаедарском окружењу има јонски радијус $0,83 \text{ \AA}$, Mn^{3+} јонски радијус $0,645 \text{ \AA}$, а Mn^{4+} $0,53 \text{ \AA}$ [57]. Стога, уколико дође до преласка $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, десиће се пораст јонског радијуса од $0,185 \text{ \AA}$, што за резултат има раст јединичне ћелије. Када настане превелики број ваканција, долази до њиховог спајања у уређене низове [206]. Уклањање читавих слојева кисеоника из структуре доводи до настанка кристалографских равни смицања [205,207]. Како би се структурна стабилност очувала, октаедри почињу да деле ивице или пљосни, уместо само рогљева, што доводи до смањења величине јединичне ћелије [206].

Стога, може се претпоставити да се овај процес у целости одвио приликом синтеровања еквимоларних узорака и алуминатног узорка $(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$. Са друге стране, током синтеровања алуминатних узорака $(Co,Mn,Ni,Zn)Al_2O_4$ и $(Co,Mn,Ni,Mg)Al_2O_4$ није дошло до формирања довољно великог броја кисеоничних ваканција и њиховог повезивања, тако да је процес синтеровања окончан након раста јединичне ћелије услед повећања дужине везе између кисеоника и катјона. Ово тумачење је додатно потврђено резултатима рендгенске фотоелектронске спектроскопије који ће бити приказани у поглављу 4.2.6.

Табела 4.8. Величине кристалита и параметри јединичних ћелија узорака након спарк плазма синтеровања.

Састав	Величина кристалита (nm)	a (Å)
$(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$	54,2(6)	8,2746(4)
$(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$	51,5(5)	8,3413(6)
$(Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_{4-\delta}$	62,1(1)	8,3703(5)
$(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)_3O_{4-\delta}$	74,0(3)	8,3357(2)
$(Co,Mn,Zn,Fe,Cr)_3O_{4-\delta}$	49,8(9)	8,3208(2)
$(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$	57,6(3)	8,1035(2)
$(Co,Mn,Ni,Zn)Al_2O_4$	36,3(1)	8,1261(2)
$(Co,Mn,Ni,Mg)Al_2O_4$	29,4(4)	8,1171(2)

SPS денсификација довела је до пораста просечне величине кристалита код свих састава (Слика 4.19.). Раст кристалита током синтеровања одвија се кроз неколико различитих процеса, који укључују раст зрна, топљење граница зрна, миграцију граница зрна, релаксацију кристалне решетке и рекристализацију [208–210].



Слика 4.19. Величина кристалита узорка пре и после спарк плазма синтеровања.

Претходна истраживања која су проучавала денсификацију еквимоларних узорка високоентропијских оксида са структуром спинела показале су да структура остаје непромењена након конвенционалног [42,104] и комбинације флеш и конвенционалног синтеровања [105]. У поређењу са комбинацијом конвенционалног и флеш синтеровања, примена спарк плазма синтеровања имала је за резултат достизање виших релативних густина (> 94 %, у односу на 89 %) за значајно краће време (10 минута, у односу на ≈ 24 h) на сличној температури (1000–1050 °C, у односу на 950–1000 °C) [105]. Време задржавања било је значајно краће и у односу на конвенционално синтеровање, које је трајало 20 h на 1000–1050 °C у ранијим истраживањима [42,104]. Покушај денсификације еквимоларног HESO-а употребом спарк плазма синтеровања је у постојећој литератури приказан само једном [20]. Међутим, очување спинелске структуре тада није постигнуто, већ је дошло до преласка у структуру камене соли.

Досадашњи покушаји денсификације алуминатних узорка високоентропијских оксида са структуром спинела заснивали су се на употреби конвенционалног синтеровања [18,108–111] и топлог пресовања [112] и за резултат су имали постизање високих релативних густина. Када се упореди са традиционалним синтеровањем, спарк плазма синтеровање је довело до достизања сличних релативних густина уз очување једнофазне структуре, што је

био случај код неких [109–111], али не и свих [18,108] претходних истраживања. Значајан напредак у односу на традиционално синтеровање јесте много краће време задржавања, јер се сличне густине достижу за свега 10 минута, у поређењу са распоном од 4 h [108,111] до чак четири дана [18]. Спарк плазма синтеровањем је такође постигнута нешто бржа денсификација у поређењу са топлим пресовањем које се већ показало као учинковита метода која захтева 15 минута и температуре између 1375 и 1550 °C [112].

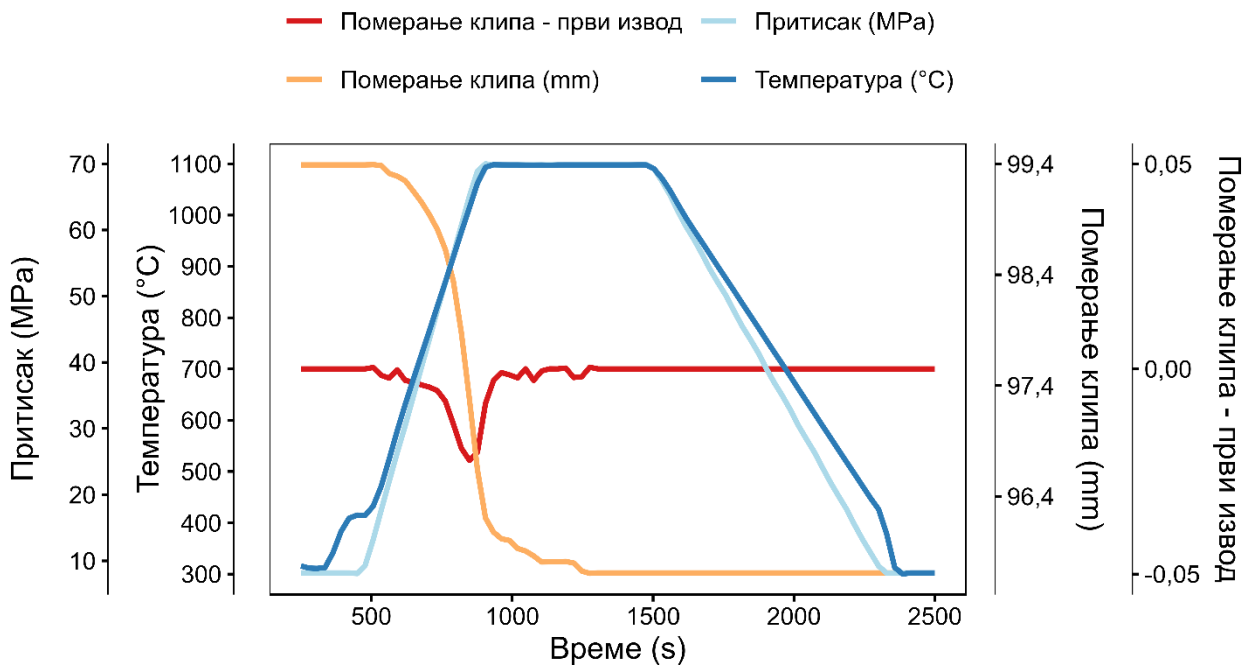
Стога, са временом задржавања од само 10 минута, ефикасност процеса денсификације је значајно унапређена коришћењем спарк плазма синтеровања. Уједно, ово истраживање је прво у којем је спарк плазма синтеровање успешно употребљено за денсификацију високоентропијских оксида са структуром спинела различитих састава. Добијени су материјали високих релативних густина (> 94 %) уз очување спинелске структуре и превазилажење проблема механичке нестабилности на вишим температурама.

4.2.2.1. Кључни налази

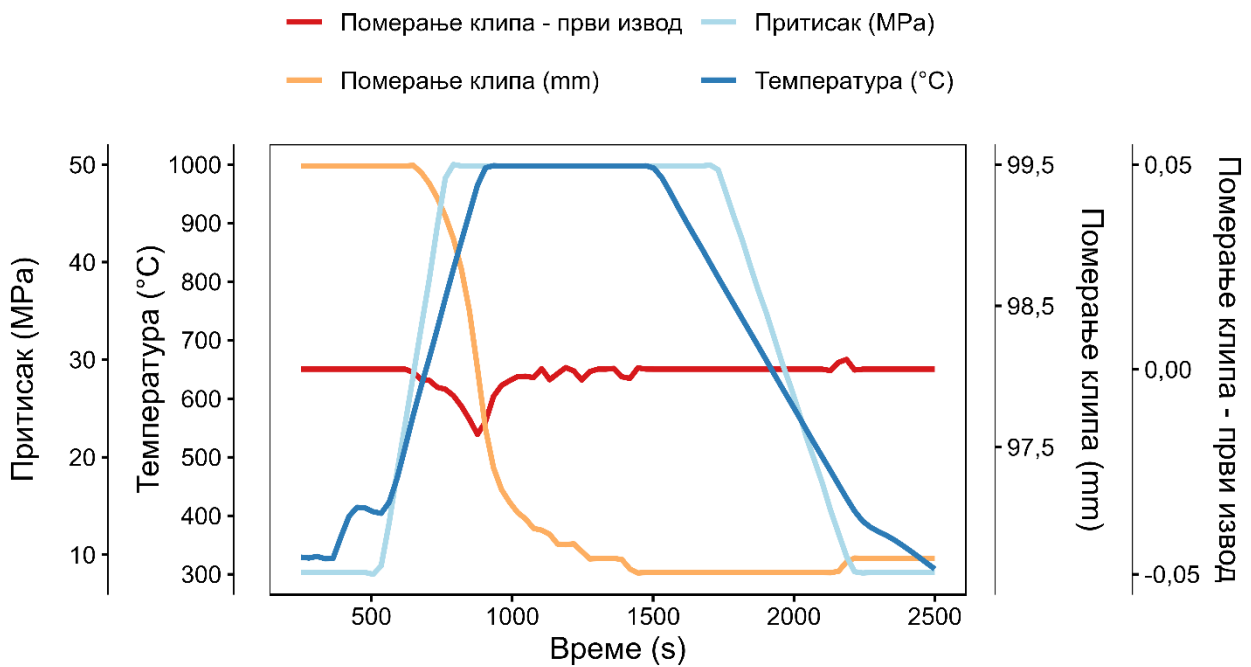
- Рендгенска дифракција показала је да су узорци остали једнофазни након спарк плазма синтеровања, са пиковима карактеристичним за спинелску структуру и просторну групу $Fd\bar{3}m$.
- Спарк плазма синтеровање успешно је употребљено по први пут за денсификацију високоентропијских оксида са структуром спинела различитих састава.
- SPS денсификација довела је до пораста просечне величине кристалита код свих узорака.
- Током синтеровања је дошло до смањења величине јединичне ћелије свих еквимоларних узорака и $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, док је јединична ћелија $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ порасла.
- Уз време задржавања од само 10 минута, ефикасност процеса денсификације је значајно унапређена коришћењем спарк плазма синтеровања.

4.2.3. Анализа тока процеса синтеровања

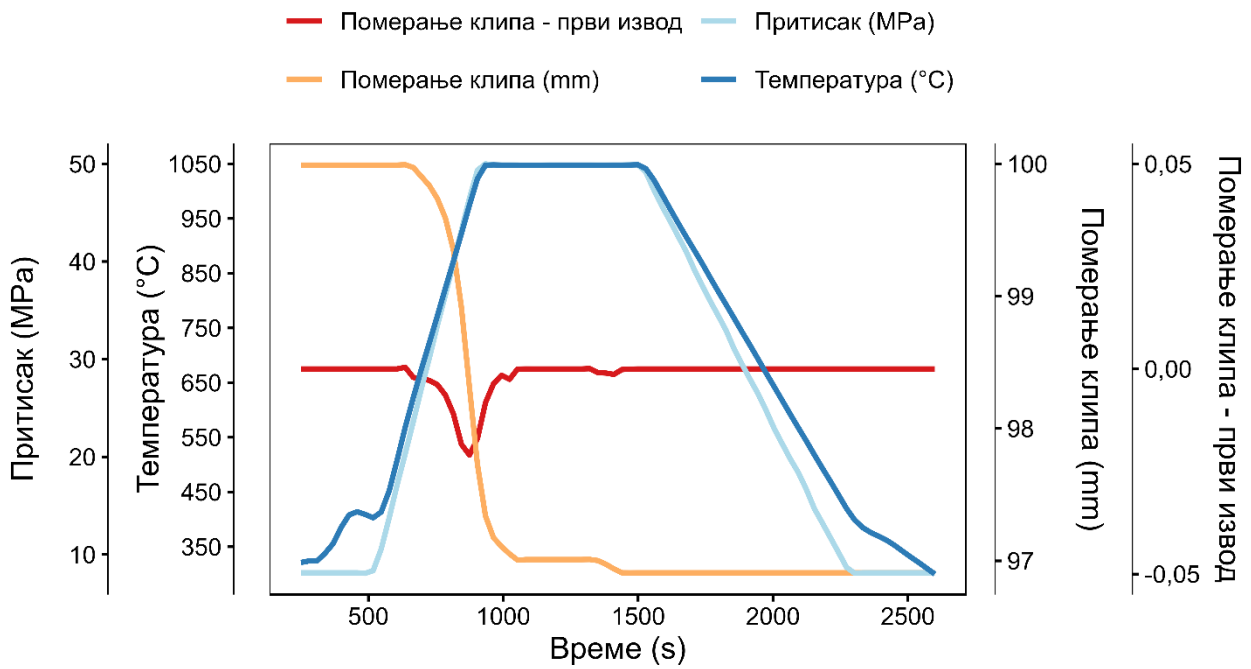
Криве синтеровања еквимоларних узорака показују да су сви узорци прошли кроз више фаза денсификације (Слика 4.20. – Слика 4.24.). Почетна фаза била је иста за све узорке и почела је након 600 s и на температури од око 500 °C. Као што је описано у поглављу 2.4.2., током ове фазе денсификација се одвијала кроз преуређивање честица, локализоване и запреминске деформације и настанак „вратова“, при чему је примењени притисак ограничавао раст зрна [94]. Раст зрна такође је био ограничен брзим загревањем, које је омогућило очување велике специфичне површине честица.



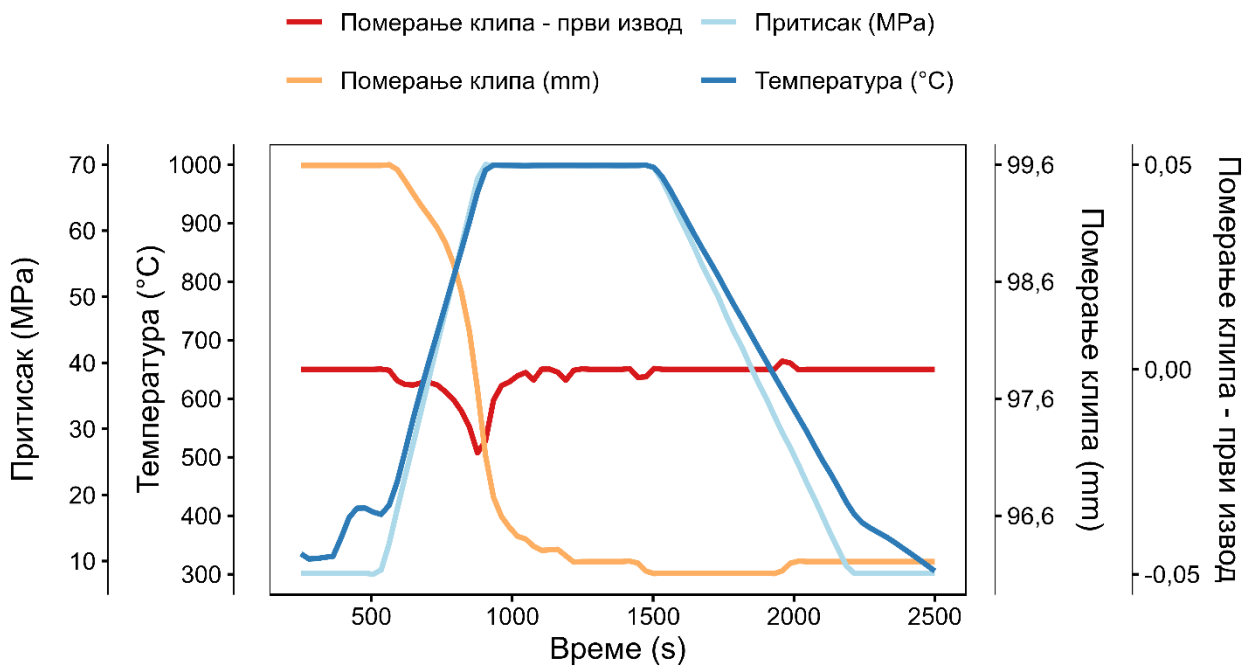
Слика 4.20. Ток процеса синтеровања $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



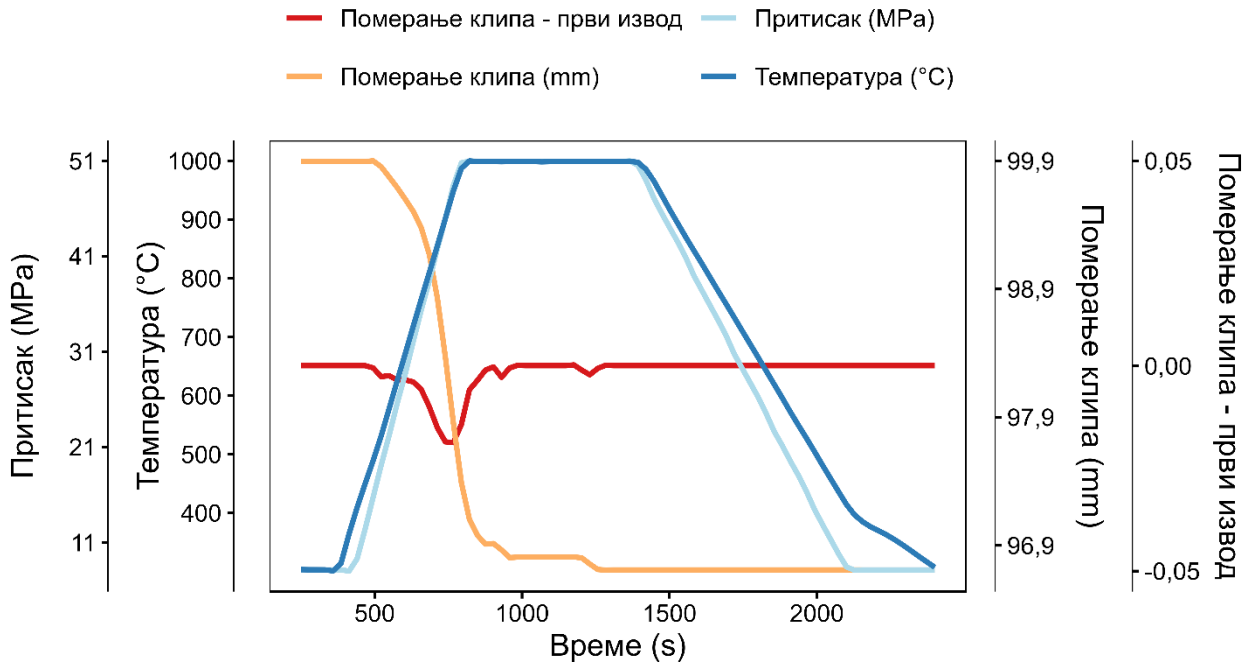
Слика 4.21. Ток процеса синтеровања $(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



Слика 4.22. Ток процеса синтеровања $(Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_{4-\delta}$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



Слика 4.23. Ток процеса синтеровања $(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)_3O_{4-\delta}$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



Слика 4.24. Ток процеса синтеровања $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.

Наредна, средња фаза денсификације одвијала се када су постигнути максимални примењени температура и притисак. У овој фази, која се може препознати као најизраженији локални минимум на кривама првог извода кретања клипа, долази до затварања пора и достизања густине од око 90 %. За ову фазу карактеристичан је раст „вратова“ кроз процес запреминске дифузије. Завршна фаза денсификације се одвијала током времена задржавања, што је допринело додатном згушњавању на густине преко 94 % уз контролу раста зрна. Денсификација током ове фазе се може приписати вискозном течењу, дифузији и елиминацији пора [211].

Код узорка $(\text{Co},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, $(\text{Mg},\text{Co},\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ није забележена даља денсификација (Слика 4.20., Слика 4.22. и Слика 4.24.) Са друге стране, узорци $(\text{Mg},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ су прошли кроз још једну, додатну фазу денсификације под истим условима, која се може видети као локални минимум на криви првог извода померања клипа између 1400 и 1500 s. Затим је уследила фаза де-денсификације док су се температура и притисак смањивали (Слика 4.21. и Слика 4.23.). Де-денсификација подразумева смањење густине материјала, које се на кривама синтеровања може уочити као померање клипа на горе, односно као локални максимум на кривама првог извода кретања клипа.

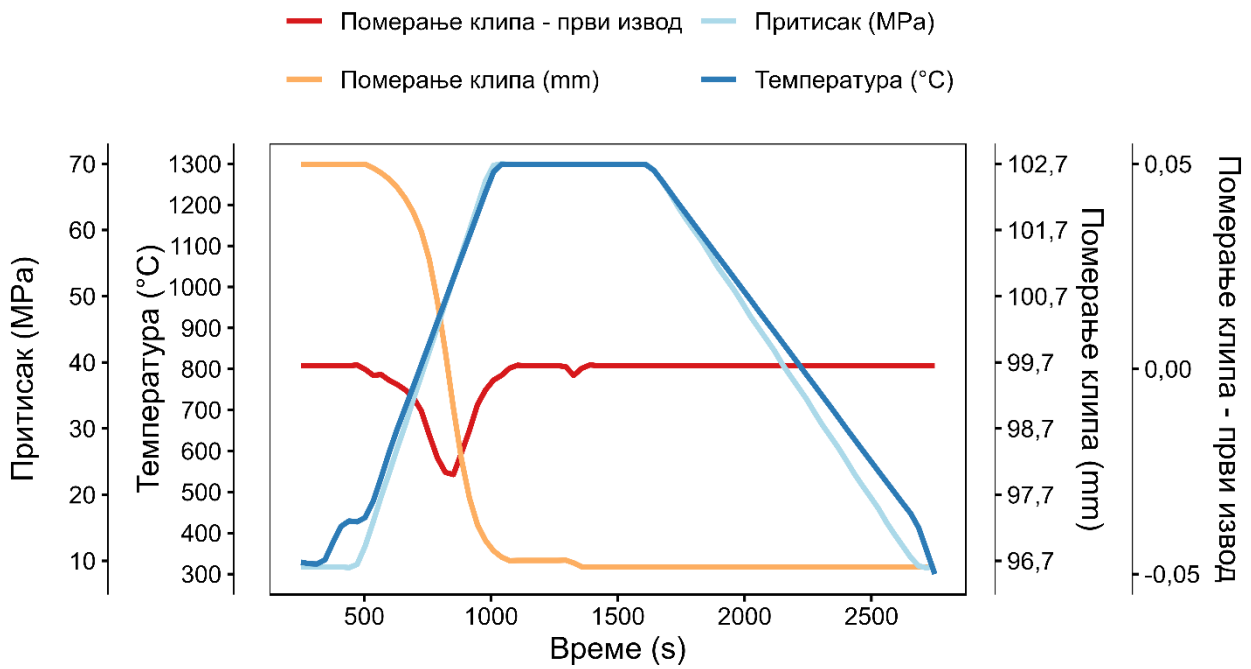
До де-денсификације оксида током синтеровања долази услед дифузије угљеника из калуца у узорак и формирања CO [107]. Брзо затварање пора заробљава CO унутар њих,

повећавајући унутрашњи притисак. Када престане дејство спољашњег притиска, долази до де-денсификације узорака. Стога, различито понашање две групе узорака током денсификације може бити повезано са разликама у брзинама затварања пора. Количина резидуалног елементарног угљеника (Табела 4.9.), измерена инфрацрвеном спектроскопијом, потврђује ову хипотезу, будући да је његова концентрација значајно виша у узорцима који су прошли кроз фазу де-денсификације (0,7–0,9 мас. %) у поређењу са онима који нису (0,2–0,5 мас. %). Већа количина угљеника последица је веће количине СО која је остала заробљена унутар пора пре њиховог затварања.

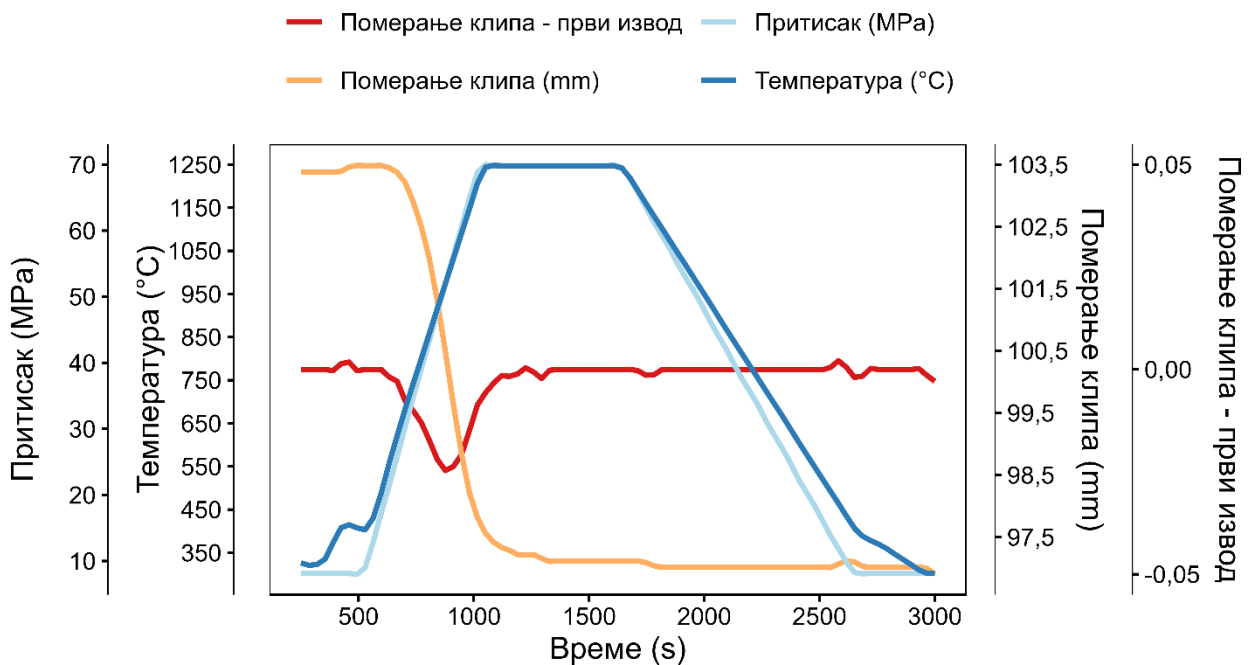
Табела 4.9. Садржај резидуалног угљеника у еквимоларним узорцима након SPS денсификације.

Састав	Садржај резидуалног угљеника (мас. %)
$(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	$0,4 \pm 0,1$
$(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$	$0,9 \pm 0,2$
$(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$	$0,5 \pm 0,1$
$(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	$0,7 \pm 0,2$
$(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$	$0,2 \pm 0,1$

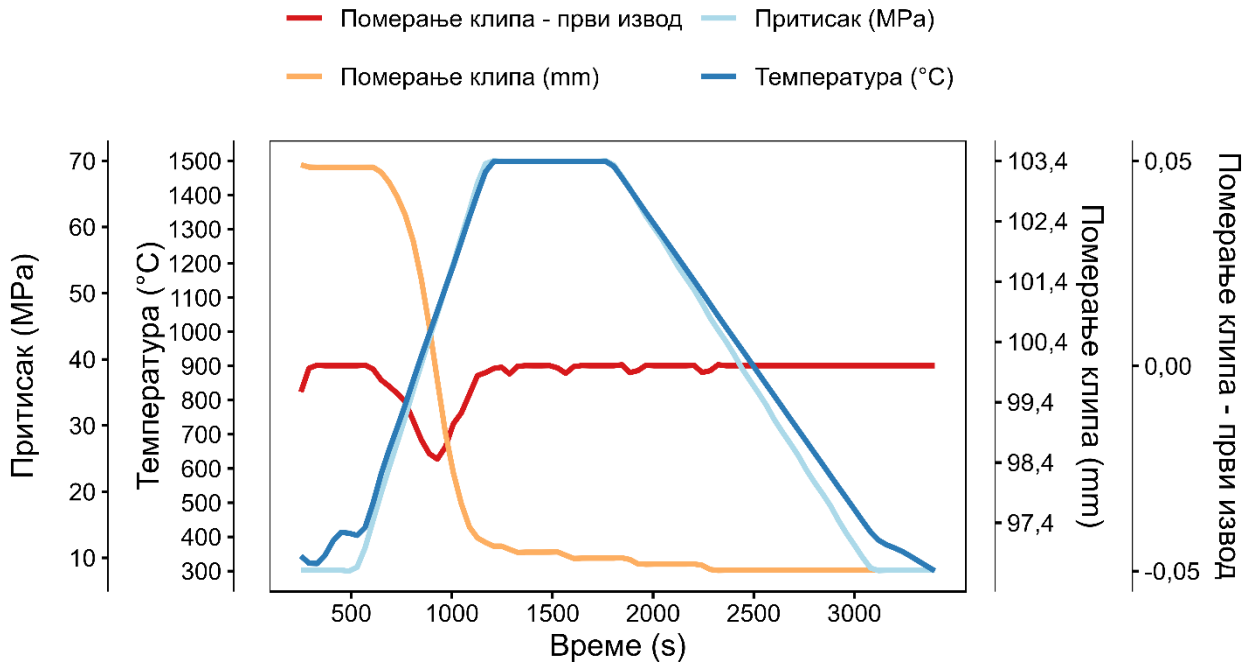
Као и еквимоларни узорци, и алуминатни узорци прошли су кроз више фаза денсификације, које се могу објаснити истим механизмима синтеровања. Код сва три узорка (Слика 4.25. – Слика 4.27.), денсификација је почела 500–600 s након почетка синтеровања, на температурама од око 600 °С. Сва три узорка су прошла кроз три фазе денсификације описана у поглављу 2.4.2., без приметних разлика у односу на еквимоларне узорке. За узорке $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ процес денсификације се тада и завршио, док је узорак $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ прошао и накнадну де-денсификацију током опадања температуре и притиска, аналогно еквимоларним узорцима $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$. Услед ограничених ресурса, концентрација резидуалног угљеника није измерена на алуминатним узорцима, али се може претпоставити да је до де-денсификације дошло услед истог процеса, односно услед заробљавања СО у порама.



Слика 4.25. Ток процеса синтеровања $(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



Слика 4.26. Ток процеса синтеровања $(Co,Mn,Ni,Zn)Al_2O_4$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.



Слика 4.27. Ток процеса синтеровања $(Mg,Mn,Co,Ni)Al_2O_4$ приказан кроз кретање клипа и његов први извод.

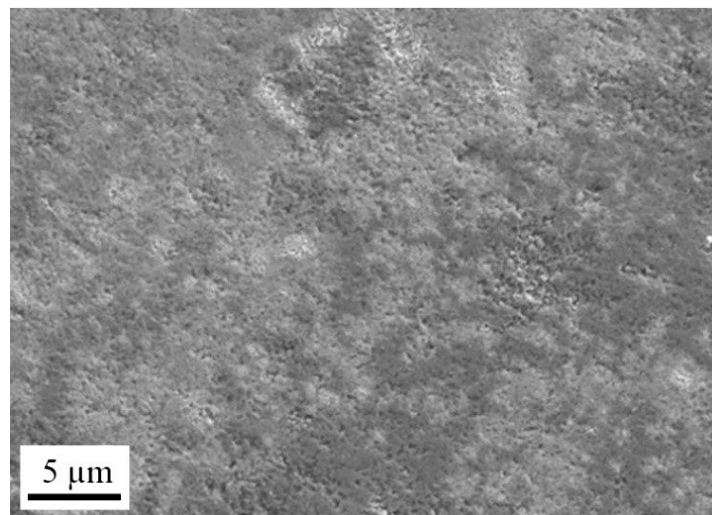
4.2.3.1. Кључни налази

- Анализа тока процеса синтеровања показала је да су сви узорци прошли кроз више фаза денсификације.
- Код неких од синтерованих састава дошло је до де-денсификације.
- До де-денсификације долази услед дифузије угљеника из калуца у узорак и формирања CO који остаје заробљен унутар пора.
- Узорци који су прошли кроз де-денсификацију садрже значајно више резидуалног угљеника у поређењу са онима који нису.

4.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља

Како би се испитала микроструктурна својства материјала након спарк плазма синтеровања, скенирајућа електронска микроскопија са емисијом поља урађена је на узорцима највиших релативних густина. Након SPS денсификације, дошло је до пораста величине зрна

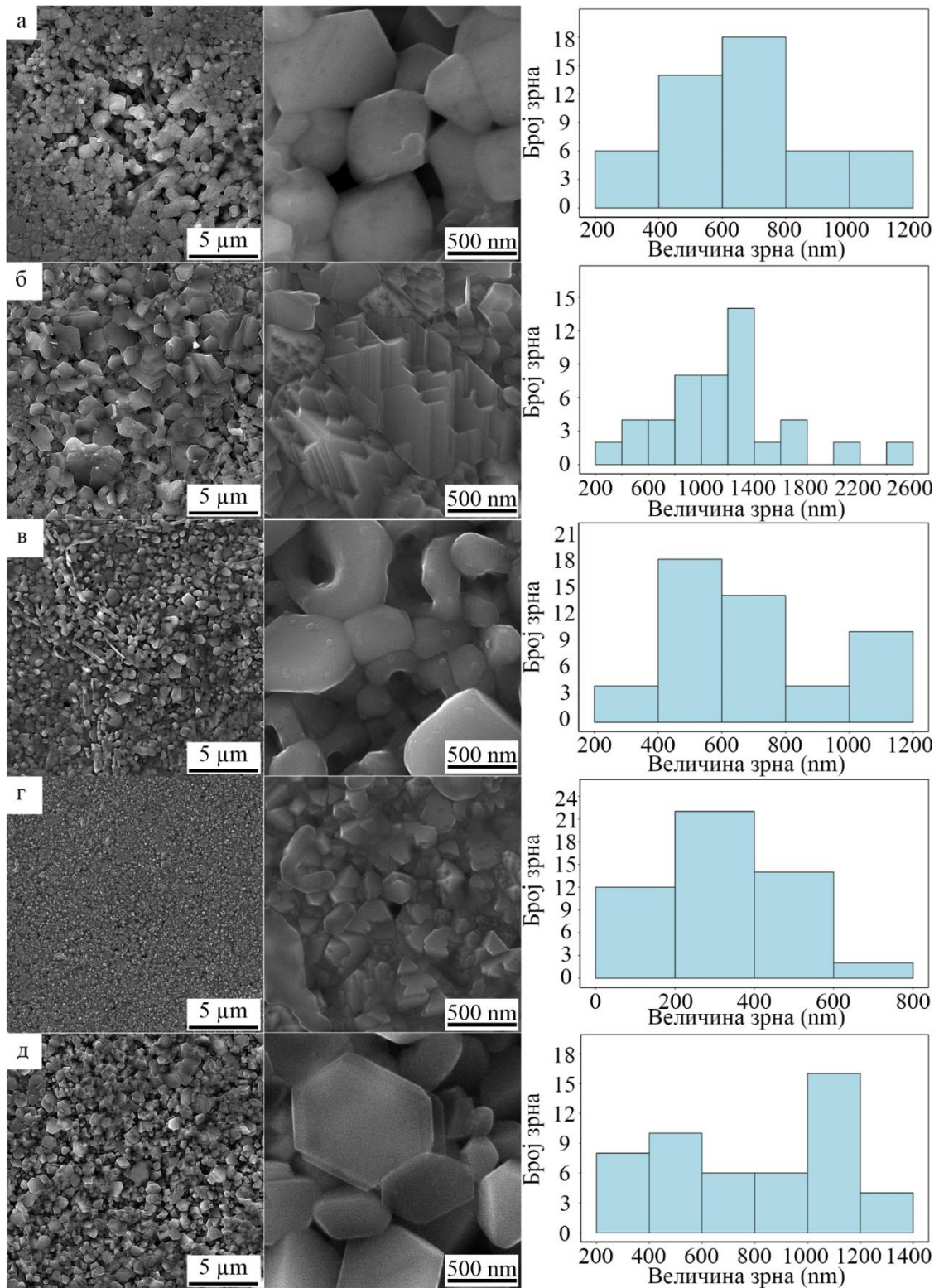
код свих састава, што је у складу са порастом величине кристалита који је установљен XRD анализом, чији су резултати приказани у поглављу 4.2.2. На границама зрна денсификованих узорака не уочавају се секундарне фазе, што додатно доказује да се они могу ефикасно денсификовати употребом спарк плазма синтеровања. Минимална затворена порозност уочава се код свих узорака, што је у складу са њиховим високим релативним густинама. Такође, термичко нагризање које је претходило FE-SEM анализи могло је додатно прикрити затворену порозност или узроковати да постане отворена [160]. Оно је, међутим, било нужно како би се посматрале границе зрна, будући да оне нису биле видљиве на полираним површинама. Слика 4.28. приказује изглед полиране површине узорка $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$. С обзиром на то да је микрографија полиране површине овог узорка потврдила да се границе зрна не могу разазнати, па самим тим и да је нагризање неопходно како би се испитала микроструктурна својства узорака, микрографије полираних површина преосталих узорака нису прављене.



Слика 4.28. SEM микрографија узорка $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ дата као репрезентативан пример изгледа полиране површине узорка пре термичког нагризања.

4.2.4.1. Еквимоларни узорци – $(M_1,M_2,M_3\dots)_3\text{O}_{4-\delta}$

Просечна величина зрна денсификованих узорака еквимоларног састава је између ≈ 320 nm и ≈ 1100 nm. Код неких састава, уочени раст зрна био је благ (нпр. $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, Слика 4.26. г), док је код других био израженији (нпр. $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, Слика 4.26. б).



Слика 4.29. FE-SEM микрографије синтерованих еквимоларних узорака на различитим увећањима са одговарајућим хистограмима величине зрна: а – $(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, б – $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, в – $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3O_{4-\delta}$, г – $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3O_{4-\delta}$, д – $(Co, Mn, Zn, Fe, Cr)_3O_{4-\delta}$.

Након денсификације, $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ састоји се од сферичних зрна (Слика 4.29. а). Њихова просечна величина повећала се на $650 \pm 215 \text{ nm}$ (са $315 \pm 84 \text{ nm}$), док се хомогеност величине зрна смањила. Уочава се тек неколико пора, у складу са постигнутом високом релативном густином (97,7 %).

Током SPS третмана, узорак $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.29. б) је развио густо пакована правоугаона и троугласта зрна оштрих ивица. Иако су поре малобројне, оне су веће од пора запажених код претходног узорка, што је у складу са нешто нижом постигнутом релативном густином (94,69 %). Величина зрна повећала се готово 4 пута током синтеровања, са $323 \pm 88 \text{ nm}$ на $1200 \pm 479 \text{ nm}$, при чему су варијације у величини постале израженије.

Код састава $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.29. в) уочена су зрна разноврсних облика након SPS денсификације, укључујући сферична, плочаста и штапићаста зрна. Уочен је мали број пора, што је у складу са измереном релативном густином (98,26 %). Просечна величина зрна се готово утростручила и износи је $670 \pm 227 \text{ nm}$, у поређењу са $230 \pm 72 \text{ nm}$ пре синтеровања. Пре денсификације зрна су била релативно хомогено распоређена у погледу величине, док је након исте расподела постала значајно варијабилнија.

Састав $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.29. г) састоји се од троугластих и зрна неправилних облика која су густо пакована, тако да су поре готово неуочљиве, што се може видети и из релативне густине (97,57 %). Просечна величина зрна повећала се благо, на $320 \pm 123 \text{ nm}$ (са $235 \pm 60 \text{ nm}$), док је расподела величине остала релативно униформна.

Денсификовани $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.29. д) има полигонална зрна и тек неколико пора које се могу уочити, у складу са релативном густином (98,78 %). Просечна величина зрна повећала се на $800 \pm 328 \text{ nm}$ (са $340 \pm 110 \text{ nm}$), при чему је њихова расподела постала још хетерогенија.

4.2.4.2. Алуминатни узорци – $(M_1,M_2,M_3\dots)\text{Al}_2\text{O}_4$

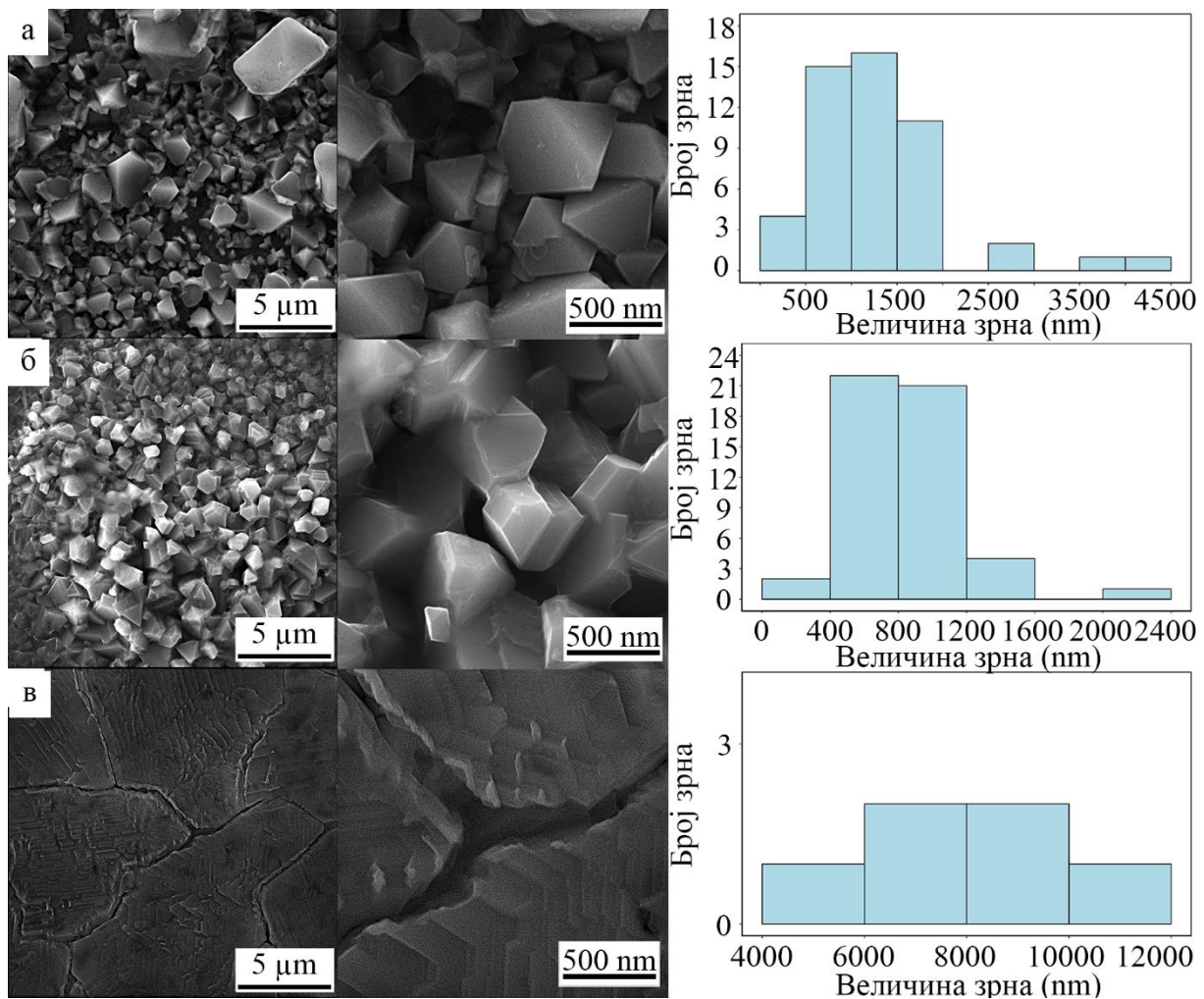
Након SPS денсификације, запажен је раст величине зрна код сва три алуминатна узорка, што се може видети на микрографијама таблета највиших релативних густина (Слика 4.27). Просечна величина зрна денсификованих узорака креће се од 875 nm за $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, који је синтерован на $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, до 8157 nm за $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$, који је синтерован на $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Уочава се позитивна корелација између раста величине зрна и температуре на којој су узорци денсификовани, што је у складу са претходним налазима који показују да виша температура денсификације води расту зрна [108]. На границама зрна се не уочавају секундарне фазе, што је додатна потврда једнофазности узорака која је утврђена XRD анализом.

Код састава $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.30. а) се након денсификације уочавају разнолика полиедарска зрна. Запажа се и значајан раст зрна ($1270 \pm 430 \text{ nm}$) у односу на прах истог састава ($35 \pm 16 \text{ nm}$). Расподела величине зрна постала је хетерогенија. Може се

приметити минимална порозност која је у складу са измереном релативном густином овог састава (94,6 %).

Други алуминатни узорак, $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.30. б), такође се састоји од различитих полиедарских зрна, а расподела величине зрна је релативно хомогена. Просечна величина зрна порасла је на $870 \pm 320 \text{ nm}$ (са $90 \pm 30 \text{ nm}$) и присутна је минимална порозност, у складу са високом релативном густином (94,8 %).

Након денсификације, величина зрна састава $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.30. в) значајно је порасла, са $240 \pm 90 \text{ nm}$ на $8160 \pm 2580 \text{ nm}$. Границе зрна су јасно видљиве и не уочавају се поре, што је у складу са високом измереном релативном густином (97,5 %).



Слика 4.30. FE-SEM микрографије синтерованих алуминатних узорака на различитим увећањима са одговарајућим хистограмима величине зрна: а – $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn},\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, б – $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, в – $(\text{Mg},\text{Mn},\text{Co},\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$.

4.2.4.3. Кључни налази

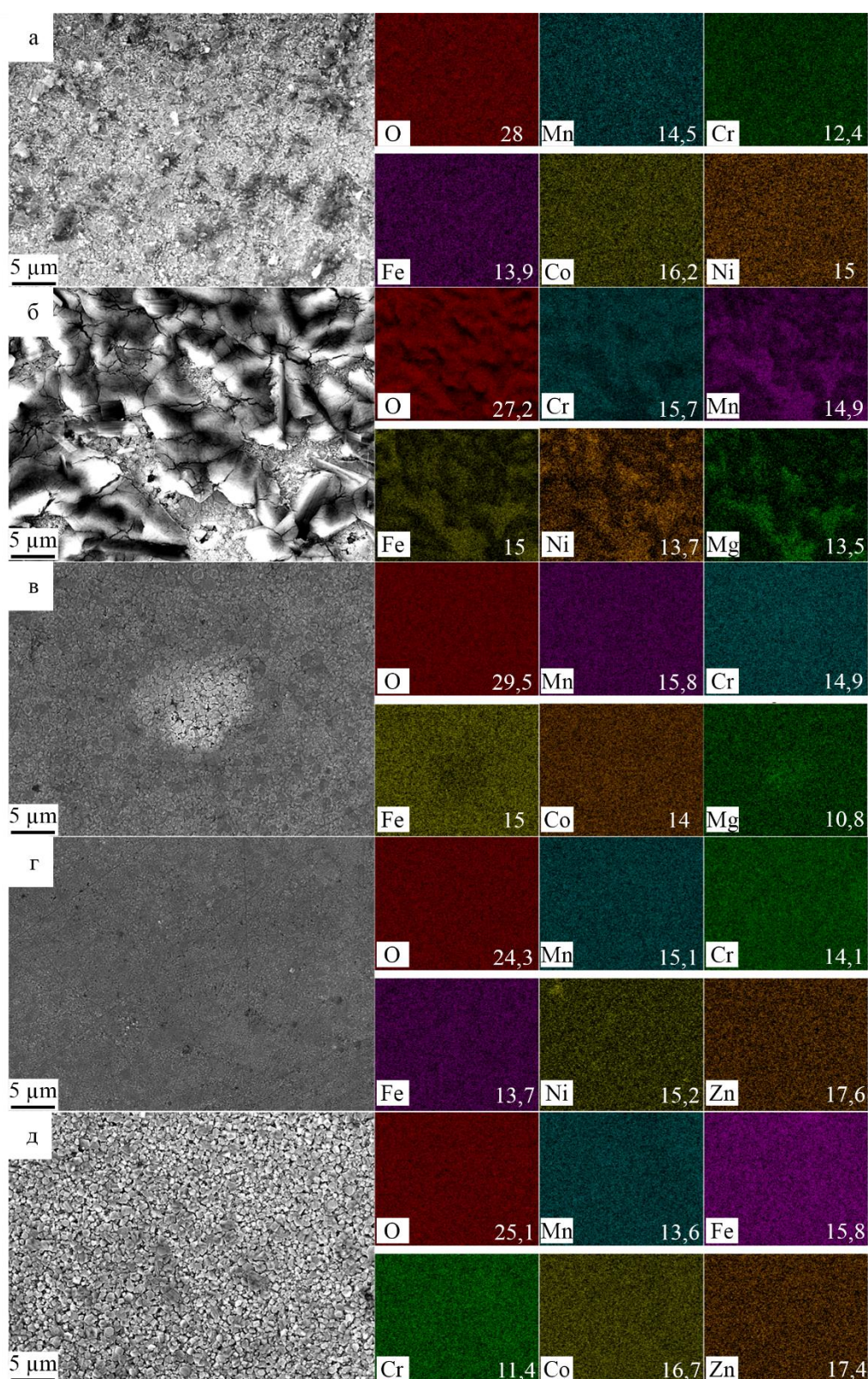
- Дошло је до пораста величине зрна код свих састава након спарк плазма синтеровања.
- Код алуминатних узорака уочена је позитивна корелација између температуре денсификације и раста зрна.
- Различити састави развили су различите облике зрна, укључујући сферична, правоугаона и троугаона зрна.
- Нису уочене секундарне фазе на границама зрна након SPS.
- У складу са постигнутим високим релативним густинама, код свих састава је уочена минимална затворена порозност.

4.2.5. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетском дисперзивном спектроскопијом

Мапирање елемената употребом скенирајуће електронске микроскопије са енергетском дисперзивном спектроскопијом урађено је на таблетама највиших релативних густина за сваки од састава (Слика 4.31. и Слика 4.32.) како би се испитала расподела јона укључених у синтезу. Резултати показују хомогену расподелу јона без сегрегације. Сваки узорак садржи све катјоне који су били присутни током синтезе, што представља доказ да су се сви катјони уградили у структуру. Резултати мапирања елемената представљају додатну потврду за то да се самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом може успешно користити за синтезу високоентропијских оксида са структуром спинела.

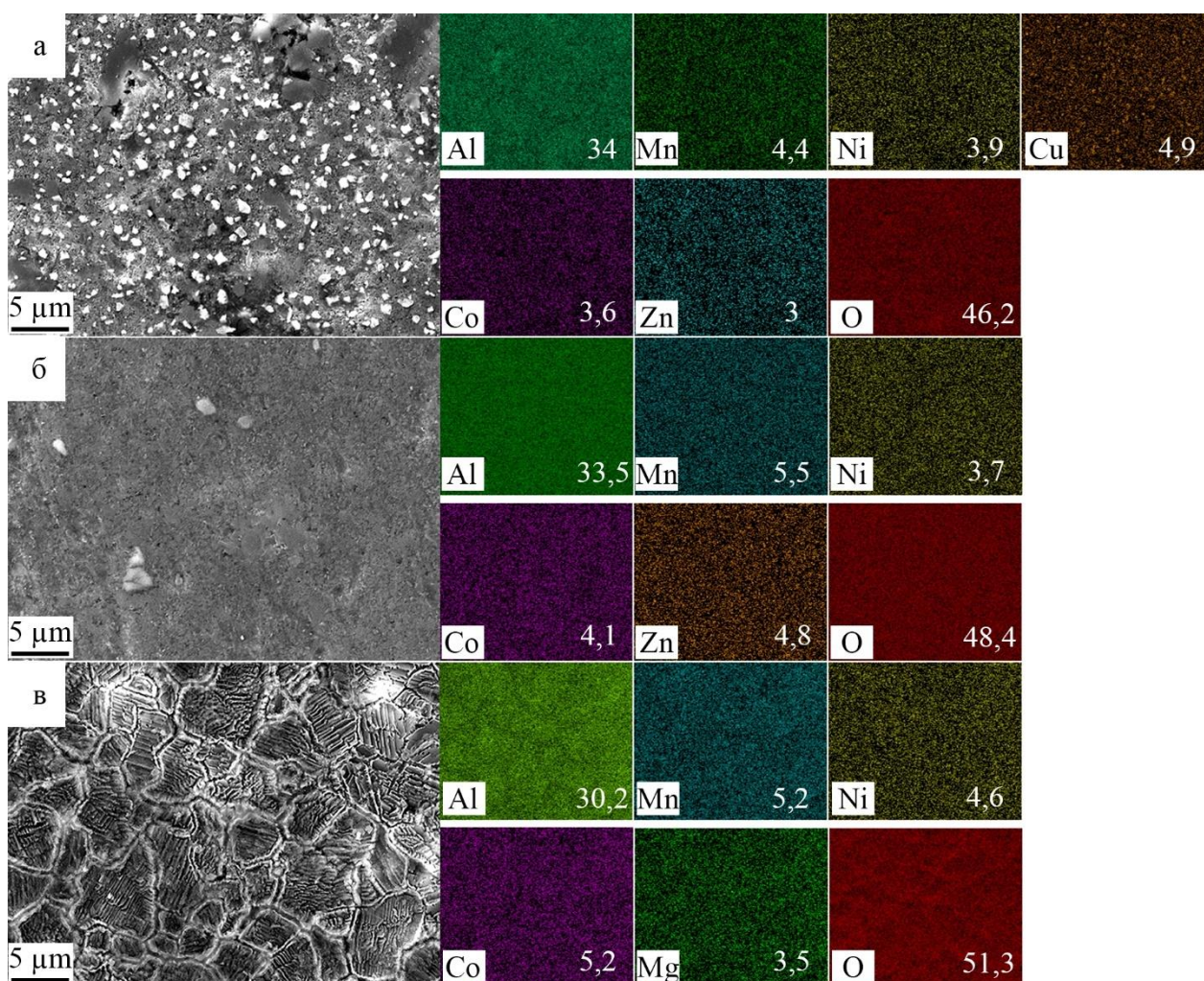
SEM-EDS микрографије термички нагрижених таблета еквимоларних узорака показују изражене разлике у морфологији. Узорак $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ одликује се храпавом, неуједначеном површином финозрнасте текстуре са малим агломератима. $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ има грубљу структуру са јасно израженим рељефом и зрнима, као и местимичним пукотинама које су последица термичког нагризања. Узорак $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ је компактнији и уједначенији, финозрнастог изгледа. Централни део микрографије показује светлији регион који је јаче термички нагрижен од окружења. $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ има најхомогенију, равну површину и компактно пакована зрна. $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ има финозрну, релативно хомогену микроструктуру са добро уочљивом термички нагриженом текстуром представљеном јасним границама зрна.

SEM-EDS микрографије термички нагрижених таблета алуминатних узорака такође имају различите микроструктурне особине. Узорак $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ одликује се хетерогеном површином са бројним светлијим честицама неправилног облика. Присутна су и локална удубљења настала као последица термичког нагризања. $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ показује знатно компактнију и уједначенију површину са слабо израженим рељефом и малим бројем изолованих честица. $(\text{Mg,Mn,Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ има јасно уочљива полигонална зрна са израженим границама, које су додатно наглашене термичким нагризањем.



Слика 4.31. SEM-EDS микрографије таблета еквимоларних узорака: а – $(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, б – $(Mg, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_{4-\delta}$, в – $(Mg, Co, Fe, Cr, Mn)_3O_{4-\delta}$, г – $(Mn, Zn, Fe, Ni, Cr)_3O_{4-\delta}$, д – $(Co, Mn, Zn, Fe, Cr)_3O_{4-\delta}$. На сликама је дат састав у ат. %.

Микроструктурне особине се на FE-SEM и SEM-EDS микрографијама разликују код неких узорака. Разлог је то што су за FE-SEM анализу одабрани региони синтерованих таблета који су изразито термички нагрижени, како би границе зрна биле јасно уочљиве и омогућиле процену облика, величине и расподеле зрна. Са друге стране, за мапирање елемената су одабрани равнији, морфолошки хомогенији региони који су умерено термички нагрижени, како би се добила поуздана слика просторне расподеле елемената. Изузетак представља еквимоларни узорак $(\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Слика 4.31. б), на чијој се SEM-EDS микрографији запажа изражен топографски контраст услед јаког термичког нагризања зрна.



Слика 4.32. SEM-EDS микрографије таблета алуминатних узорака: а – $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, б – $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, в – $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$. На сликама је дат састав у ат. %.

4.2.5.1. Кључни налази

- Скенирајућа електронска микроскопија са енергетском дисперзивном спектроскопијом показује да су јони хомогено распоређени у синтерованим узорцима.
- Сви катјони су присутни у сваком од синтерованих узорака, што потврђује да су се уградили у структуру.
- Заступљености јона су у складу са датим формулама.

4.2.6. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Рендгенском фотоелектронском спектроскопијом испитана су оксидациона стања елемената на површини два денсификована алуминатна узорка чији су састави $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.33.) и $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Слика 4.34.). Због ограничених ресурса нису могли бити испитани сви узорци. Наведена два алуминатна узорка су одабрана како би се испитао утицај присуства Cu^{2+} на оксидациона стања других елемената.

4.2.6.1. $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$

XPS анализа обухвата O(1s), Al(2p), Co(2p), Mn(2p), Ni(2p), Zn(2p) и Cu(2p) спектре, на основу којих су разматрана оксидациона стања и хемијска окружења елемената присутних у узорку састава $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Спектар O(1s) (Слика 4.33. а) садржи три компоненте: O1 на 530,04 eV која одговара подрешетки кисеоника у метал–кисеоник везама спинелске структуре, O2 на 531,65 eV која одговара кисеоничним ваканцијама и O3 на 532,93 eV која представља адсорбовану воду или карбонатне врсте [212]. Доминација O3 компоненте указује на значајну површинску адсорпцију влаге или реакцију са графитним калупом током процеса синтеровања.

Спектар Al(2p) (Слика 4.33. б) има три компоненте: прва је представљена највишим пиком на 75,75 eV који се иначе може приписати Al_2O_3 , али овде указује на исту дужину веза Al–O као у Al_2O_3 . Друга компонента, лоцирана на 73,77 eV, одговара алуминијуму у спинелској структури (Al_2O_4), а додатна компонента на 74,67 eV такође одговара Al у окружењу идентичном оном у Al_2O_3 . Присуство вишеструких Al–O компоненти може се приписати различитим координационим окружењима алуминијума, односно указује на то да се јавља и у тетраедарском и у октаедарском окружењу [213].

Спектар Co(2p) (Слика 4.33. в) указује на присуство Co²⁺ и Co³⁺ оксидационих стања. Пик Co³⁺(2p)_{3/2} на 782,75 eV и пик Co²⁺(2p)_{3/2} на 784,50 eV указују на мешовито валентно стање кобалта [214]. Раздвајање од ≈ 15 eV између(2p)_{3/2} и(2p)_{1/2} компоненти у складу је са литературним вредностима. Присуство сателитског пика на 788,43 eV је карактеристично за Co²⁺-јоне у октаедарским положајима. Однос Co³⁺:Co²⁺ указује на делимичну инверзију спинелске структуре [215].

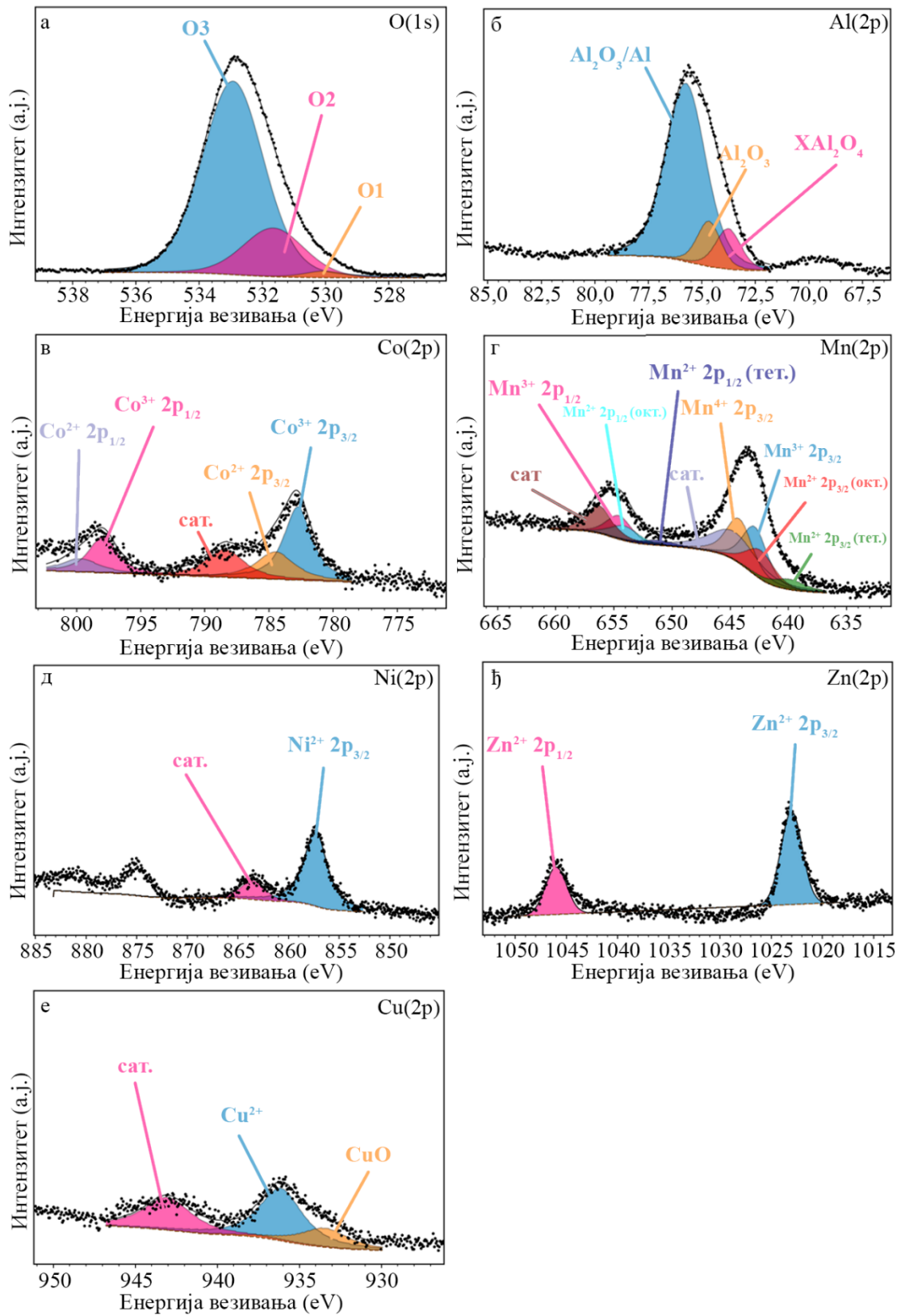
Спектар Mn(2p) (Слика 4.33. г) је најкомплекснији међу анализираним елементима и указује на присуство Mn²⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺ оксидационих стања. Mn³⁺(2p)_{3/2} компонента на 642,88 eV, Mn⁴⁺ компонента на 644,22 eV и Mn²⁺ компоненте на 642,41 eV (октаедарска координација) и 639,90 eV (тетраедарска координација) указују на сложену дистрибуцију оксидационих стања овог катјона [216]. Разлика у енергијама везивања између тетраедарски и октаедарски координираног Mn²⁺ (≈ 2,5 eV) потврђује да Mn заузима различита места у структури [217].

Спектар Ni(2p) (Слика 4.33. д) има пик Ni²⁺(2p)_{3/2} на 857,33 eV са карактеристичним сателитским пиком на 863,53 eV [218]. Положај главног пика и присуство сателитског пика одговарају Ni²⁺ у октаедарској координацији, типичној за никал у спинелским структурама типа NiFe₂O₄ [214].

Спектар Zn(2p) (Слика 4.33. њ) има пик Zn²⁺(2p)_{3/2} на 1023,02 eV са спин-орбиталним раздвајањем од 23,0 eV, што је карактеристично за Zn²⁺ везан за кисеоник [219]. Цинк ни не може да постоји у неком другом оксидационом стању, поред елементарног.

Спектар Cu(2p) (Слика 4.33. е) показује доминантно Cu²⁺ стање са главним пиком на 936,12 eV и додатним пиком CuO на 933,43 eV [220]. Додатни пик на 933,43 eV указује на исту дужину веза Cu–O као у CuO. Присуство интензивног сателитског пика на 943,04 eV је додатни доказ присуства Cu²⁺, с обзиром на то да Cu⁺ не показује овакве сателитске структуре [221]. Ово указује на то да бакар вероватно заузима октаедарска места у кристалној решетки.

Анализа је показала да узорак (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄ има типичну спинелску структуру. Алуминијум се налази и у тетраедарским и у октаедарским местима, на шта указују карактеристичне енергије везивања у Al(2p) региону [222]. Присуство различитих оксидационих стања прелазних метала (Co²⁺/Co³⁺, Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺) је карактеристично за високоентропијске оксиде [22]. Никал је присутан искључиво као Ni²⁺ и заузима октаедарске положаје, у складу са својом кристалохемијском преференцијом [223]. Цинк је присутан у једином могућем оксидационом стању II и заузима тетраедарска места [197]. Бакар је присутан искључиво као Cu²⁺, са карактеристичним сателитским структурама које указују на то да заузима октаедарске положаје [213]. Стога се формула овог узорка може, без покушаја утврђивања тачних удела, представити као (Co,Mn,Zn,Al)(Co,Mn,Ni,Cu,Al)₂O₄, што указује на изванредан степен инверзије. Овај резултат је у складу са налазима раманске спектроскопије приказаним у поглављу 4.1.2.2.



Слика 4.33. XPS спектри високе резолуције синтерованог узорка састава $(Co, Mn, Ni, Zn, Cu)Al_2O_4$.

4.2.6.2. (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄

XPS анализа обухвата O(1s), Al(2p), Co(2p), Mn(2p), Ni(2p) и Zn(2p) спектре, на основу којих су разматрана оксидациона стања и хемијска окружења елемената присутних у узорку састава (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄.

Спектар O(1s) (Слика 4.34. а) састоји се од три компоненте: O1 на 529,79 eV (кисеоник кристалне решетке), O2 на 531,10 eV (кисеоничне вакансиије), и O3 на 532,53 eV (адсорбоване врсте) [212]. За разлику од првог узорка, O2 компонента је доминантнија, што указује на већу концентрацију кисеоничних ваканција.

Спектар Al(2p) (Слика 4.34. б) има доминантну компоненту на 73,71 eV која одговара алуминијуму у спинелској структури (Al₂O₄) и мањи пик на 74,23 eV који одговара AlO_x [224]. Блага разлика у положајима пикова у поређењу са првим узорком може се приписати ефекту наелектрисања или разликама у површинској морфологији.

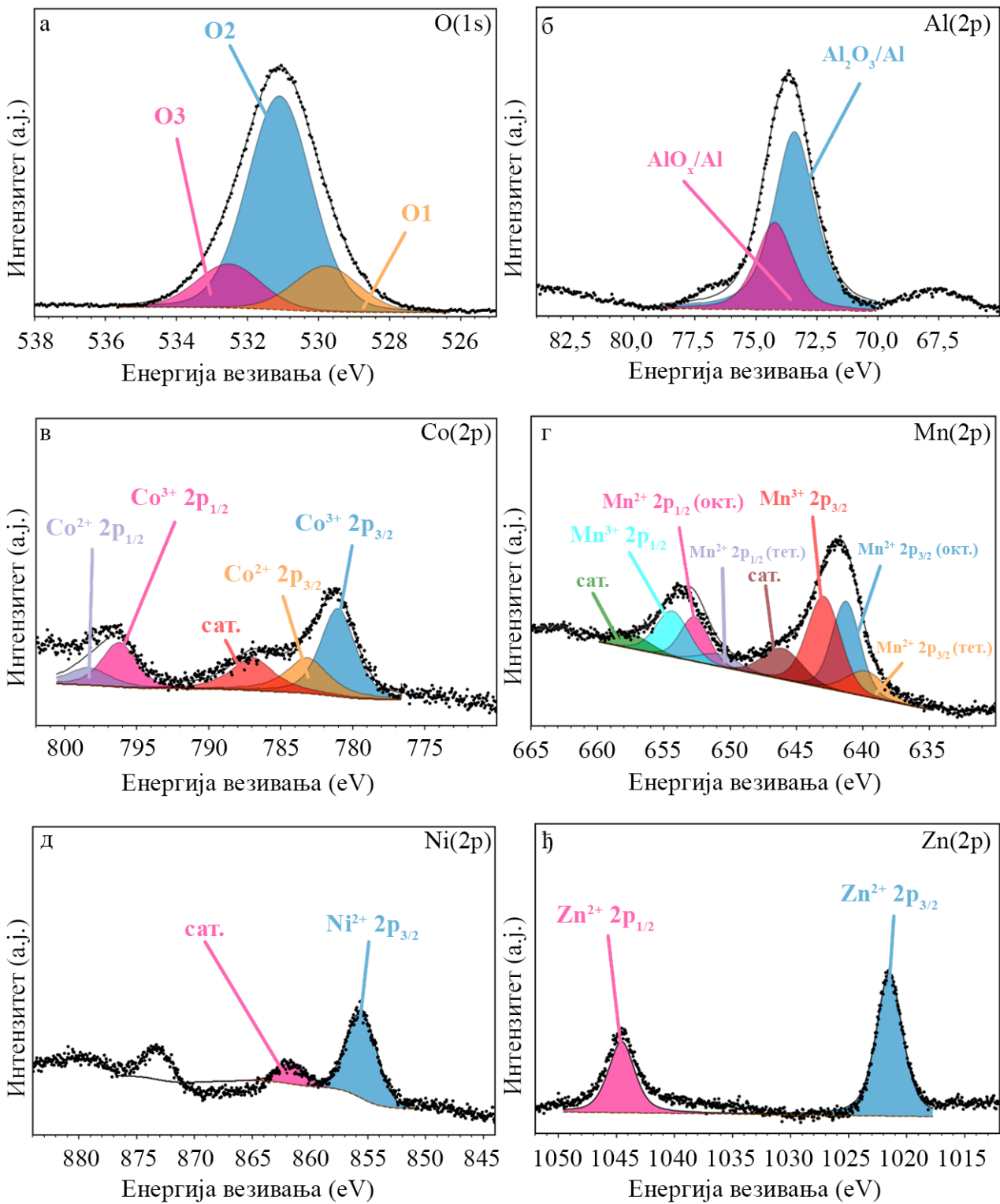
Спектар Co(2p) (Слика 4.34. в) сличан је оном код првог испитиваног узорка, са пиком Co³⁺(2p)_{3/2} на 781,02 eV и пиком Co²⁺(2p)_{3/2} на 783,15 eV [225]. Благо померање ка нижим енергијама везивања у поређењу са првим узорком може бити последица промене у окружењу услед одсуства бакра. Сателитски пик на 786,96 eV и овде потврђује присуство Co²⁺ у октаедарским местима.

Спектар Mn(2p) (Слика 4.34. г) указује на постојање Mn²⁺ (641,27 eV за октаедарску координацију, 639,76 eV за тетраедарску) и Mn³⁺ (642,95 eV) оксидационих стања [216]. За разлику од првог узорка, није утврђено значајно присуство Mn⁴⁺, што указује на различита оксидациона стања у одсуству бакра. Две Mn²⁺ компоненте одражавају заузимање тетраедарских и октаедарских положаја [217].

Спектар Ni(2p) (Слика 4.34. д) садржи пик Ni²⁺(2p)_{3/2} на 855,52 eV са сателитом на 861,61 eV, што је у складу са спектром забележеним код првог узорка [213]. Конзистентност положаја пикова указује на сличну координациону сферу никла у оба састава.

Спектар Zn(2p) (Слика 4.34. њ) има пик Zn²⁺(2p)_{3/2} на 1021,49 eV са спин-орбиталним раздвајањем од 23,0 eV [219]. Нешто ниже енергије везивања у односу на први узорак (≈ 1,5 eV) могу одражавати промене у електронској структури изазване присуством бакра у првом саставу.

Као и претходно дискутовани узорак, (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ показује типичну спинелску структуру. И код њега се алуминијум налази у тетраедарским и октаедарским окружењима [222] и присутна су различита оксидациона стања прелазних метала (Co²⁺/Co³⁺, Mn²⁺/Mn³⁺) типична за високоентропијске оксиде [22]. Одсуство бакра у овом узорку корелира са променама у оксидационим стањима других катјона, посебно мангана. У узорку са багром постоји и Mn⁴⁺, док у овом узорку доминирају Mn²⁺ и Mn³⁺. Ова разлика указује на то да присуство бакра мења равнотежу у спинелској структури, што је у складу је са претходним налазима корелације заступљености јона Cu²⁺ и Mn⁴⁺ на октаедарским местима [226].



Слика 4.34. XPS спектри високе резолуције синтерованог узорка састава (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄.

С обзиром на установљена оксидациона стања и координациона окружења јона, може се претпоставити следећа формула: $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Al})(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Одсуство бакра и присуство мање количине алуминатних врста које одговарају тетраедарској координацији указују на нешто нижи степен инверзије у поређењу са претходним узорком, што је такође у складу са налазима раманске спектроскопије (поглавље 4.1.2.2.).

Још једна приметна разлика између два анализирана узорка односи се на интензитет кисеоника кристалне решетке (O1) и кисеоничних ваканција (O2). Узорак $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ показује већи удео O2 компоненте, што указује на већу концентрацију кисеоничних ваканција [227]. Овај налаз је у складу с објашњењем датим у одељку 4.2.2. за промену величине јединичних ћелија након синтеровања ова два узорка. Наиме, код узорка $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ се величина јединичне ћелије смањила, док је код узорка $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ дошло до повећања исте. Како је повећање јединичне ћелије везано за настанак кисеоничних ваканција, а смањење везано за „колапс“ претходно постојећих ваканција и настанак кристалографских равни смицања, за очекивати је да узорак $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ има већи број кисеоничних ваканција.

4.2.6.3. Кључни налази

- Оба испитана алуминатна узорка показују спинелску структуру и изванредан степен инверзије, који се одликује присуством алуминијума, кобалта, мангана и бакра и у тетраедарским и у октаедарским координацијама.
- Структурне формуле узорака се могу написати као $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Al})(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Al})_2\text{O}_4$ и $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Al})(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Al})_2\text{O}_4$.
- Присуство бакра у првом узорку доводи до бројних ефеката, који укључују присуство јона Mn^{4+} , смањен број кисеоничних ваканција и виши степен инверзије.

4.2.7. Анализа механичких својстава

Како би се испитала могућност материјала да издрже оптерећења различите врсте и одредила њихова примењивост, урађена је анализа њихових механичких својстава. На синтерованим и полираним узорцима мерене су тврдоћа, савојна чврстоћа, Јунгов модул еластичности и жилавост лома.

Табела 4.10. приказује резултате испитивања механичких својстава добијених материјала. Тврдоћа и Јунгов модул еластичности мерени су на свим саставима, док су жилавост лома и савојна чврстоћа одређени код еквимоларних, али не и алуминатних узорака синтерованих високоентропијских оксида са структуром спинела.

Табела 4.10. Механичка својства узорака.

Састав	Тврдоћа (GPa)	Савојна чврстоћа (MPa)	Јунгов модул еластичности (GPa)	Жилавост лома (MPa \sqrt{m})
(Co,Cr,Fe,Mn,Ni) ₃ O _{4-δ}	8,3 ± 0,4	154,7 ± 12,4	129,8 ± 1,2	1,1 ± 0,1
(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni) ₃ O _{4-δ}	6,9 ± 0,4	147,1 ± 18,4	149,6 ± 3,1	1,5 ± 0,2
(Mg,Co,Fe,Cr,Mn) ₃ O _{4-δ}	8,8 ± 0,5	139 ± 15,2	154,1 ± 1,7	1,2 ± 0,1
(Mn,Zn,Fe,Ni,Cr) ₃ O _{4-δ}	8,3 ± 0,5	171,5 ± 14,1	188,2 ± 2,9	1,3 ± 0,1
(Co,Mn,Zn,Fe,Cr) ₃ O _{4-δ}	8,3 ± 0,4	154 ± 10,5	114,9 ± 0,8	1,1 ± 0,1
(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al ₂ O ₄	9,9 ± 0,6		3,8 ± 0,7	
(Co,Mn,Ni,Zn)Al ₂ O ₄	9 ± 0,3		250,8 ± 0,5	
(Co,Mn,Ni,Mg)Al ₂ O ₄	12,5 ± 0,8		162 ± 6,8	

4.2.7.1. Тврдоћа

Измерене вредности тврдоће еквимоларних узорака варирају између $6,9 \pm 0,4$ GPa код (Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ} и $8,8 \pm 0,5$ GPa код (Mg,Co,Fe,Cr,Mn)₃O_{4-δ} (Табела 4.10.). Најнижу тврдоћу има састав (Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ}, што је вероватно последица његове ниже релативне густине [228] и крупнозрне микроструктуре. Ранија истраживања наводила су разнолике вредности тврдоће за еквимоларне саставе високоентропијских оксида са структуром спинела, укључујући 3,4–6 GPa за (Mg_{0,2}Ti_{0,2}Zn_{0,2}Cu_{0,2}Fe_{0,2})₃O₄ [105] и 10,1 GPa за (Co_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Cr_{1/5}Ni_{1/5})₃O₄ до 11,3 GPa за (Co_{1/6}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Cr_{1/6}Ni_{1/6}Al_{1/6})₃O₄ [229]. Будући да су ове вредности добијене применом различитог [229] или непознатог [105] оптерећења, разлике у измереној тврдоћи могу бити последица другачијих експерименталних процедура, што поређење чини ирелевантним.

Вредности измерене за алуминатне узорке крећу се у опсегу од $9 \pm 0,3$ GPa за (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ до $12,5 \pm 0,8$ GPa за (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄. Највиша вредност тврдоће измерена за састав (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄ вероватно је последица његове релативне густине, која је виша од релативних густина преостала два алуминатна узорка. Вредности измерене за алуминатне узорке незнатно су ниже од вредности које су претходно измерене за састав (Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2})Al₂O₄ (13,2–14 GPa) [112]. Ова разлика се може приписати разликама у релативној густини и величини зрна [230]. (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄ и (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ имају релативне густине ≈ 94 %, што је ниже од релативне густине (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄ (≈ 97 %), као и од густина постигнутих у претходно поменутој студији (98–99 %) [112], због чега имају и нижу тврдоћу. Нешто нижа тврдоћа састава (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄ у односу на

$(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$ [112] може се приписати његовим незнатно већим зрнима ($8,1 \mu\text{m}$, у односу на $5,4\text{-}7,6 \mu\text{m}$) [112].

У поређењу са еквимоларним узорцима, алуминатни узорци имају више вредности тврдоће. Према неким ауторима, разлог је Al^{3+} -јон, чије присуство у структури високоентропијских оксида са структуром спинела води повећању тврдоће [229].

4.2.7.2. Савојна чврстоћа

Вредности савојне чврстоће варирају између 139 ± 15 МПа за $(\text{Mg},\text{Co},\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ и 171 ± 14 МПа за $(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Табела 4.10.). Савојна чврстоћа високоентропијских оксида са структуром спинела није претходно систематски истраживана. Измерене вредности су, међутим, упоредиве са литературним подацима о оксидима спинелске структуре, чија је савојна чврстоћа у распону од 112 до 183 МПа [231].

На савојну чврстоћу керамичких материјала значајно утичу микроструктурни фактори, првенствено релативна густина и величина зрна [232]. Састав $(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, који има највишу савојну чврстоћу од 171 ± 14 МПа, одликује финозрна микроструктура са просечном величином зрна од само 320 ± 123 nm после денсификације, као и висока релативна густина од 97,57 %. Оваква микроструктура подразумева већи број граница зрна које пружају отпор ширењу прлина. С друге стране, иако састав $(\text{Mg},\text{Co},\text{Fe},\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ има изузетно високу релативну густину (98,26 %), одликује га и најнижа савојна чврстоћа од 139 ± 15 МПа. Она се може приписати његовој умерено крупнозрној структури (670 ± 227 nm), што показује да је у контексту савојне чврстоће контрола величине зрна подједнако важна као и висока релативна густина.

Састав $(\text{Mg},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$, са умерено ниском савојном чврстоћом од 147 ± 18 МПа, има најнижу релативну густину (94,69 %) и највећа зрна (1200 ± 479 nm), што потврђује заједнички утицај ова два фактора на механичка својства.

4.2.7.3. Јунгов модул еластичности

Јунгов модул еластичности еквимоларних узорака креће се у распону од 114 GPa за $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ до 188 GPa за $(\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Табела 4.10.). Одсуство јасног тренда је вероватно последица коктел ефекта, односно разноликих утицаја различитих присутних јона метала на ово својство. Аналогне вредности претходно су измерене на оксидима са структуром спинела [233], као и на високоентропијским оксидима са структуром спинела [229]. Претходно утврђене вредности Јунговог модула еластичности еквимоларних

HESO-а биле су 132 GPa за $(\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5})_3\text{O}_4$ и 167 GPa за $(\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Cr}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Al}_{1/6})_3\text{O}_4$.

Вредности Јунговог модула еластичности алуминатних узорака су изузетно варијабилне. Узорак $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ има највиши модул еластичности ($250,8 \pm 0,5$ GPa) од свих алуминатних узорака. Високе вредности измерене за $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ у опсегу су вредности које су забележене за друге HESO-е (132–270 GPa) [229,233]. Јунгов модул измерен за $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ је у овом опсегу, али је уједно и виши од вредности измерених за еквимоларне HESO-е (114–188 GPa). Ово је у складу са ранијим налазима који показују да присуство Al^{3+} може побољшати механичка својства HESO-а [229].

С друге стране, састав $(\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Zn},\text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ има веома низак Јунгов модул еластичности ($3,8 \pm 0,7$ GPa). Главна разлика између овог и преостала два алуминатна узорка је присуство још једног, додатног катјона – Cu^{2+} . Присуство већег броја елемената смањује кохезивну енергију решетке, чиме се смањује Јунгов модул материјала, што је познато из резултата претходних истраживања која су испитивала високоентропијске легуре [234]. Осим смањења кохезивне енергије решетке, присуство додатног катјона повећава и ентропију материјала, која последично смањује Јунгов модул [235]. Укратко, што је ентропија нижа а кохезивна енергија решетке виша, то је Јунгов модул материјала виши. Осим тога, присуство Cu^{2+} може довести до Јан-Телерових дисторзија кристалне решетке, мењајући притом функционална [236] и механичка [237] својства материјала. Показано је да Јан-Телерове дисторзије смањују Јунгов модул еластичности високоентропијских карбида [238] и хибридних перовскита [237]. У случају високоентропијских карбида, присуство елемената који изазивају Јан-Телеров ефекат доводи до деформације координационог окружења. Оно за последицу има „механички мекши склоп“, односно настанак анизотропних веза које се лакше деформишу при напрезању, због чега Јунгов модул опада [238]. Што се тиче хибридних перовскита, аутори наводе да долази до продужења метал–кисеоник веза које узрокују мању отпорност материјала при напрезању, односно снижавају Јунгов модул [237]. Такође је показано да, иако мењају Јунгов модул, Јан-Телерове дисторзије немају значајан утицај на тврдоћу хибридних перовскита [237], што је у складу са експерименталним налазима приказаним у овом поглављу. Налаз о томе да укључивање Cu^{2+} у структуру значајно снижава Јунгов модул еластичности указује на високу подесивост својстава HESO-а кроз модификацију састава.

4.2.7.4. Жилавост лома

Жилавост лома креће се опсегу од 1,1 МПа $\sqrt{\text{m}}$ за $(\text{Co},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Co},\text{Mn},\text{Zn},\text{Fe},\text{Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ до 1,5 МПа $\sqrt{\text{m}}$ за $(\text{Mg},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ (Табела 4.10.). Иако жилавост лома HESO-а претходно није мерена, наведени опсег вредности сличан је оном који је забележен за MgAl_2O_4 [232].

Састав $(\text{Mg},\text{Cr},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ има највећу жилавост лома, што је директно повезано са његовим крупнијим зрнима (просечна величина зрна била је 1200 ± 479 nm након

денсификације). Овај резултат је у складу са познатом зависношћу између величине зрна и жилавости лома керамичких материјала [239]. Већа зрна омогућавају ефикасније скретање пукотина (енг. *crack deflection*) дуж граница зрна, захтевајући додатну енергију за њихово ширење и самим тим повећавајући жилавост лома [240,241]. Насупрот томе, узорци са мањим зрнима, $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ ($650 \pm 215 \text{ nm}$) и $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ ($800 \pm 328 \text{ nm}$), имају најниже вредности жилавости лома. Финија микроструктура подразумева већи број граница зрна по јединици дужине, што олакшава ширење пукотина кроз материјал [242].

4.2.7.5. Кључни налази

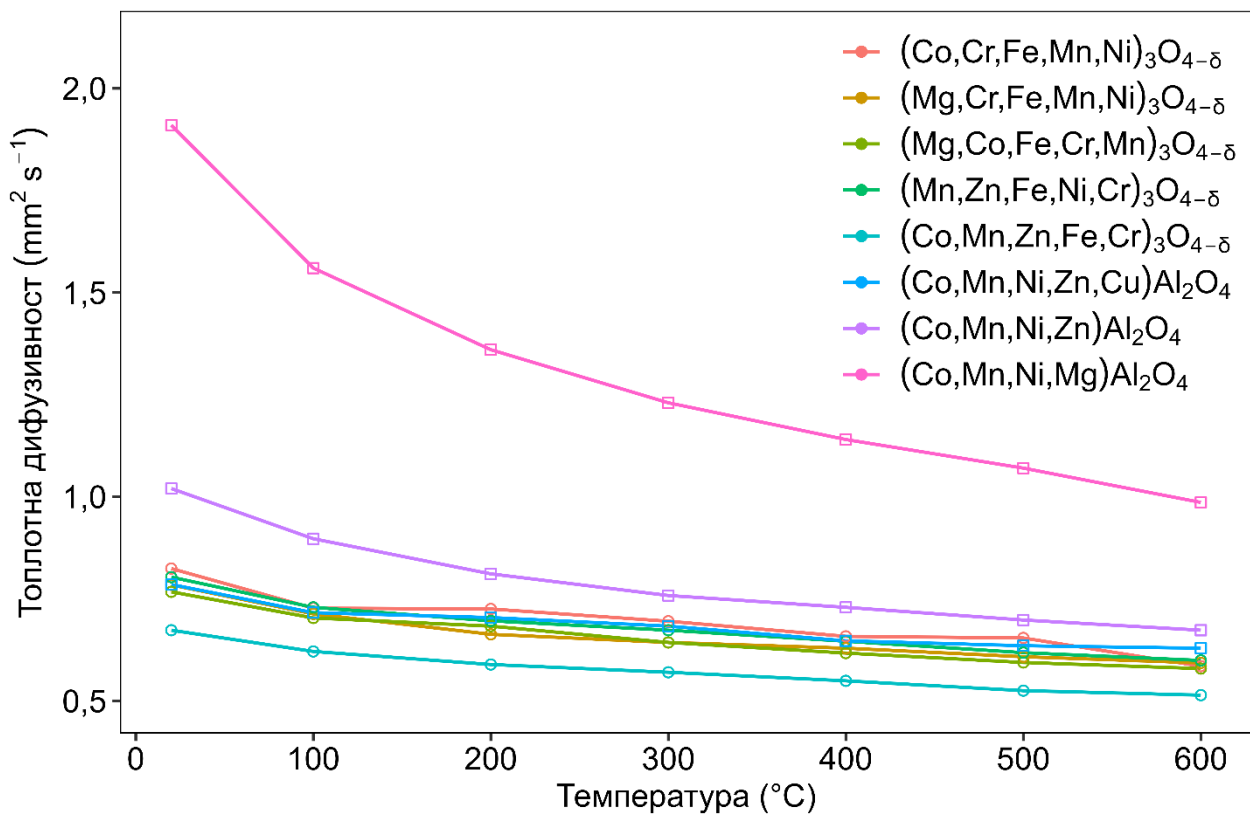
- Тврдоћа еквимоларних узорака је у распону од $6,9 \pm 0,4$ до $8,8 \pm 0,5 \text{ GPa}$, док је тврдоћа алуминатних узорака од $9 \pm 0,3$ до $12,5 \pm 0,8 \text{ GPa}$.
- Алуминатни узорци имају више вредности тврдоће него еквимоларни услед присуства Al^{3+} .
- Вредности савојне чврстоће варирају између 139 ± 15 и $171 \pm 14 \text{ MPa}$.
- Јунгов модул еластичности еквимоларних узорака је од 114 до 188 GPa, док је код алуминатних узорака изузетно варијабилан.
- Укључивање Cu^{2+} у структуру значајно снижава Јунгов модул еластичности.
- Жилавост лома је од 1,1 до $1,5 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$.
- Код еквимоларних састава, $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$ има највећу савојну чврстоћу (171,5 MPa) и Јунгов модул (188 GPa). $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$ има највећу тврдоћу (8,8 GPa), док $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ има највећу жилавост лома ($1,5 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$).
- Код алуминатних састава, $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ има највећу тврдоћу (12,5 GPa), $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ има најнижу тврдоћу (9 GPa) и највиши Јунгов модул (250 GPa), док $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ има најнижи Јунгов модул (3,8 GPa).

4.2.8. Топлотна дифузивност

Топлотна дифузивност измерена је за све једнофазне саставе на синтерованим таблетама највиших релативних густина како би се испитала брзина којом се топлота преноси кроз њих, што је значајно за различите потенцијалне примене добијених материјала. Сви узорци показују ниску топлотну дифузивност (Слика 4.35.). Њене вредности континуирано опадају са порастом температуре (од собне температуре до $600 \text{ }^\circ\text{C}$).

За еквимоларне саставе, измерене вредности крећу се од $0,67\text{--}0,82 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на собној температури до $0,51\text{--}0,60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Најниже вредности топлотне дифузивности еквимоларних узорака измерене су за $(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, што је последица његових мањих кристалита, који омогућавају интензивније расипање фонона [243]. Повећано расипање се

јавља јер границе кристалита представљају структурне дисконтинуитете на којима долази до еластичног и нееластичног расипања фонона, чиме се смањује њихова средња слободна путања [243]. Топлотна дифузивност еквимоларних узорака слична је вредностима које су претходно забележене за $(\text{Fe}_x\text{CoNiCrMn})_3\text{O}_4$ [146] и објашњава се дисторзијама кристалне решетке услед присуства различитих катјона (чији су јонски радијуси различити) у истој решетки [104,244,245]. Дисторзије и дефекти кристалне решетке смањују број могућих праваца, односно путања, слободног кретања фонона, што инхибира провођење топлоте. Будући да су дефекти и дисторзије нужно присутни код високоентропијских оксида са структуром спинела, њихово присуство објашњава ниске вредности топлотне дифузивности [19,42].



Слика 4.35. Топлотна дифузивност узорака мерена од собне температуре до 600 °C.

Алуминатни узорци имају нешто вишу топлотну дифузивност у поређењу са еквимоларним узорцима. Овакве вредности су последица већих зрна као и присуства јона Al^{3+} који формирају јаке Al-O везе и повећавају структурну уређеност материјала, која смањује расипање фонона и тиме повећава топлотну дифузивност НЕСО-а [229]. Смањење топлотне дифузивности са порастом температуре нарочито је изражено код $(\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$. Овај узорак има највишу дифузивност, у опсегу од $1,91 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на собној температури до $0,98 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на 600 °C. Разлог могу бити већа релативна густина и већа зрна овог узорка,

будући да поре и границе зрна олакшавају расипање фонона, повећавајући дифузивност [246]. Најнижа топлотна дифузивност забележена је за $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и креће се у опсегу од $0,78 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на собној температури до $0,63 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Она се може објаснити Јан-Телеровим дисторзијама [247], које су последица присуства Cu^{2+} у овом саставу, а које доводе до ниже топлотне дифузивности, као што је објашњено у претходном пасусу [19,42,248].

4.2.8.1. Кључни налази

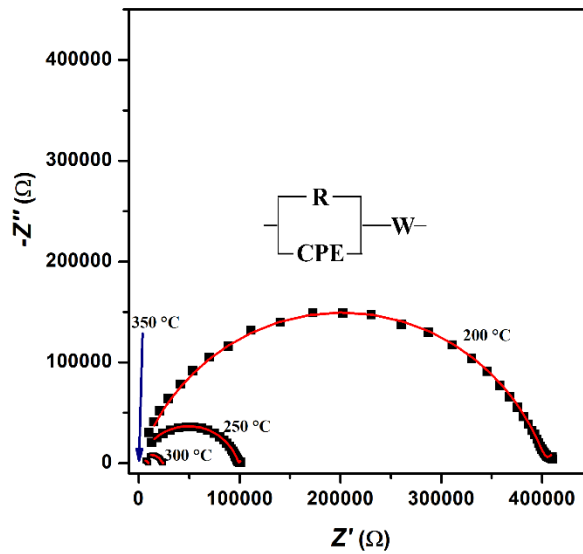
- Сви састави имају ниску топлотну дифузивност, у распону од $0,67\text{--}0,82 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на собној температури до $0,51\text{--}0,60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ на $600 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Топлотна дифузивност континуирано опада са порастом температуре.
- Алуминатни узорци имају нешто вишу топлотну дифузивност него еквимоларни због већих зрна и присуства Al^{3+} .

4.2.9. Електрична својства

Електрична мерења су урађена на четири синтерована узорка различитих састава, $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg,Mn,Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta}$ и $(\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta}$, у циљу испитивања њихових електричних својстава, поређења истих код еквимоларних и алуминатних узорака и дефинисања њихове потенцијалне примене.

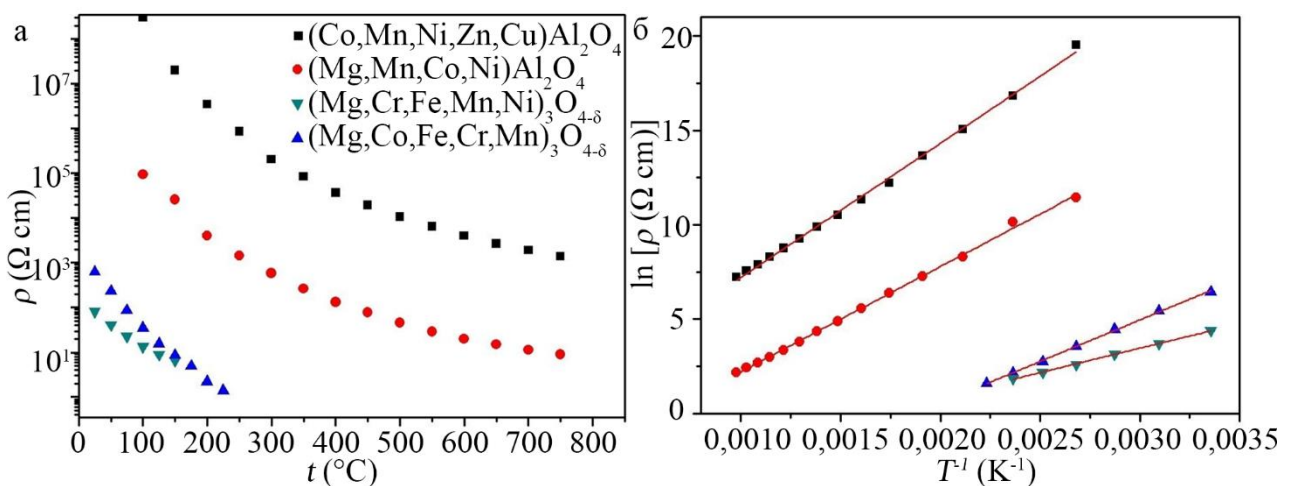
За узорак $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, импедансни спектри у температурном опсегу $100\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ састојали су се од једног полукруга (Слика 4.36.) и анализирани су коришћењем еквивалентног кола описаног у поглављу 3.3.7. Изнад $400 \text{ }^\circ\text{C}$, спектри су постајали компликовани за интерпретацију због утицаја паразитске индуктивности, па је могла бити добијена само вредност укупне отпорности [191].

Код свих узорака примећује се експоненцијални пад укупне отпорности са порастом температуре (Слика 4.37. а). Из Аренијусове зависности (Слика 4.37. б) може се видети да је однос температуре и природног логаритма отпорности линеаран, што потврђују и врло високи коефицијенти корелације између ових вредности (Табела 4.11.). Овакво понашање је карактеристично за NTC термисторске материјале, описане у поглављу 2.4.3.3., и указује на то да се механизам проводности заснива на трансферу скакањем малих поларона (енг. *small polaron hopping transport mechanism*) [142,143].



Слика 4.36. Импеданси спектар узорка $(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$ у распону од 200 до 350 °C.

Овај механизам подразумева да носиоци наелектрисања нису слободни електрони, него локализовани поларони. Поларони су квазичестице које настају спрезањем електрона са локалном деформацијом решетке коју тај електрон индукује. Термички активирани вибрације решетке подстичу пренос наелектрисања са донорског јона на суседни акцепторски јон [142]. У оксидима са структуром спинела до овог скакања долази првенствено између јона истог елемента, а различитих валентних стања (нпр. Mn^{3+}/Mn^{4+}), који се налазе на октаедарским местима, будући да су растојања између тетраедарски координираних јона далеко већа [142].



Слика 4.37. Зависност специфичне отпорности од температуре (а) и Аренијусова зависност (б) испитиваних узорка.

Анализирани узорци имају значајно различите енергије активације и B -константе. Енергије активације и B -константе измерене код алуминатних узорака у складу су са претходно измереним вредностима код алуминатних оксида са структуром спинела састава $Mg_xMn_{1-x}Al_2Fe_{2(1-x)}O_4$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$) ($E_a = 0,436-0,694$ eV; $B = 4791,85-7782,85$ °C) [143]. Линеарност промене логаритма њихове отпорности у широком опсегу температура ($100-750$ °C) указује на то да би могли да се користе за изузетно прецизно мерење температуре у овом опсегу [142,143]. Ранија истраживања на еквимоларним високоентропијским оксидима са структуром спинела такође су показала термисторско понашање [249,250], као и сличне B -константе ($3361,85$ до $3637,85$ °C за $(Co_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{0,2}Zn_{0,2}Ni_{0,2})_3O_4$ и $4321,85$ до $4541,85$ °C за $(Co,Mn,Fe,Zn,Ni,Mg,Al,Cr)_3O_4$).

Разлика у отпорности алуминатних и еквимоларних узорака може се разумети помоћу два фактора. Прво, присуство Al^{3+} са стабилним оксидационим стањем као најзаступљенијег јона код алуминатних узорака умањује број постојећих парова јона истог елемента различитог оксидационог стања (нпр. Mn^{3+}/Mn^{2+}) између којих би могло долазити до скакања малих поларона. Друго, за разлику од испитиваних алуминатних узорака, оба еквимоларна састава садрже и Fe, које је изузетно погодан елемент за проводност материјала путем скакања малих поларона (између јона Fe^{3+} и Fe^{2+}) [143].

Табела 4.11. Енергије активације, B -константе, Пирсонови коефицијенти корелације и суме резидуала квадрата испитиваних састава високоентропијских оксида са структуром спинела.

Састав	E_a (eV)	B -константа (°C)	Пирсонов коефицијент корелације – r	Сума резидуала квадрата – RSS
$(Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al_2O_4$	0,61	6839,85	0,99789	0,35689
$(Mg,Mn,Co,Ni)Al_2O_4$	0,48	5299,85	0,99839	0,16742
$(Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_{4-\delta}$	0,22	2309,85	0,99851	0,00545
$(Mg,Co,Fe,Cr,Mn)_3O_{4-\delta}$	0,39	4289,85	0,99716	0,08694

4.2.9.1. Кључни налази

- Електрична отпорност експоненцијално опада са порастом температуре.
- Понашање узорака је карактеристично за NTC термисторске материјале.
- Механизам проводности је трансфер скакањем малих поларона.
- Алуминатни узорци имају више енергије активације и вредности B -константе него еквимоларни.

4.3. Потенцијал за примену добијених материјала

Свеобухватна карактеризација својстава испитиваних високоентропијских оксида са структуром спинела показала је да су они погодни за широк спектар примена.

Микроталасни апсорбери. Добијени материјали имају побољшана механичка својства (тврдоћу, савојну чврстоћу и Јунгов модул еластичности) у односу на недавно развијене композитне микроталасне апсорбере на бази ZnO и графен-оксида [251]. Механичка својства су важна за ову примену јер микроталасни апсорбери раде у условима термичког и механичког оптерећења, па добра механичка својства значе већу отпорност на пуцање, деформацију и деградацију током рада. Такође, вредности њихове топлотне дифузивности сличне су онима које су измерене код других високоентропијских оксида са структуром спинела који су показани као одлични високотемпературни микроталасни апсорбери [146]. Ниска топлотна дифузивност је важна зато што омогућава да се топлота задржи у материјалу, смањујући њено одвођење ка подлози или околини, што је значајно када се тражи стабилан и ефикасан апсорбер.

Гасни сензори. Захваљујући одговарајућим механичким својствима [252], високоентропијски оксиди са структуром спинела потенцијално би се могли примењивати и као гасни сензори [144,253]. Узорци испитивани у овој докторској дисертацији показали су боља механичка својства и вишу топлотну дифузивност у односу на материјале који се обично користе за ову примену као што су угљеничне наноцеви, SiC, TiO₂ и SiO₂ [254–257]. Добра механичка својства су важна јер гасни сензори морају да задрже структурну и функционалну стабилност током дуготрајног рада, циклуса загревања/хлађења и могућих механичких напрезања. Одговарајућа топлотна дифузивност је важна зато што утиче на брзину загревања и хлађења сензора, као и на равномерност расподеле температуре, што директно утиче на осетљивост, време одзива и поузданост мерења. Ако материјал преноси топлоту превише брзо или превише споро, рад сензора може постати нестабилан или мање прецизан.

Температурни сензори. Мерења електричне отпорности испитиваних материјала показала су да имају термисторске особине, односно да су погодни за употребу као изузетно прецизни температурни сензори [142,143]. Посебно се издвајају алуминатни узорци, који се одликују линеарним порастом логаритма отпорности са падом реципрочне вредности температуре у врло широком распону температура (100–750 °C). Оваква зависност је значајна за температурне сензоре јер омогућава њихову поуздану и једноставну калибрацију, као и стабилност рада у реалним условима.

Термобаријерне превлаке. Због специфичне комбинације својстава као што су висока тврдоћа, низак Јунгов модул и ниска топлотна дифузивност, (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄ има потенцијал за примену као термобаријерна превлака. Овај састав имао је топлотну дифузивност која је тек незнатно виша од дифузивности ZrO₂ који садржи 8 мас. % Y₂O₃ (8YSZ), материјала који је већ у широкој употреби [258]. Осим тога, овај састав има значајно нижи Јунгов модул и сличне вредности тврдоће као 8YSZ и други материјали који се користе као термобаријерне превлаке, нпр. YTaO₄, BaZrO₃, La₂Zr₂O₇ и NiCrAlY [259–261]. Низак Јунгов модул указује на то да би термобаријерна превлака са завршним слојем сачињеним од

$(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ могла имати одличну отпорност на напрезање, што може повећати дуговечност материјала [260]. Однос тврдоће и Јунговог модула (H/E однос), који се често користи као показатељ отпорности на хабање, код овог састава износи 2,6, што представља побољшање у односу на типичан опсег карактеристичан за високоентропијске оксиде (0,04–0,08) [262].

Специфична комбинација механичких, топлотних и електричних својстава материјала испитаних у оквиру ове докторске дисертације чини их конкурентним, а у неким аспектима и супериорним у односу на конвенционалне материјале који се тренутно користе у областима термобаријерних превлака, микроталасних апсорбера, температурних и гасних сензора. Међутим, неопходно је спровести додатна испитивања, укључујући дугорочне тестове стабилности у реалним радним условима, студије интеракције са другим компонентама система, као и анализу економичности производње, како би се са сигурношћу утврдило да ли ови материјали могу наћи практичну примену у индустрији.

5. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације синтетисано је 13 различитих састава високоентропијских оксида са структуром спинела применом самопропагирајуће синтезе на собној температури праћене калцинацијом. Од тога је 8 нанопрахова било једнофазно, што укључује 5 еквимоларних узорака ((Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ}, (Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ}, (Mg,Co,Fe,Cr,Mn)₃O_{4-δ}, (Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)₃O_{4-δ} и (Co,Mn,Zn,Fe,Cr)₃O_{4-δ}) и 3 алуминатна узорка ((Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄, (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ и (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄). Рендгенском дифракцијом утврђено је да ових 8 састава има кубну спинелску структуру (просторна група *Fd3m*), са величинама кристалита између 10,4 и 53,1 nm, док су се параметри јединичних ћелија кретали у распону од 8,1075 до 8,3781 Å, у зависности од јонских радијуса укључених катјона. FE-SEM анализа нанопрахова показала је висок степен агломерације, са просечним величинама зрна између 35 и 340 nm. Према просечној величини зрна, узорци се могу поређати на следећи начин: (Co,Mn,Ni,Zn,Cu)Al₂O₄ < (Co,Mn,Ni,Zn)Al₂O₄ < (Mg,Co,Fe,Cr,Mn)₃O_{4-δ} ≈ (Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)₃O_{4-δ} ≈ (Co,Mn,Ni,Mg)Al₂O₄ < (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ} ≈ (Mg,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ} ≈ (Co,Mn,Zn,Fe,Cr)₃O_{4-δ}.

Раманском спектроскопијом утврђено је да релативни интензитети вибрационих модова директно корелирају са степеном инверзије спинелске структуре и природом катјона. Mg²⁺ и Zn²⁺ показали су јаку преференцију ка тетраедарским положајима, што је резултирало уређеном нормалном спинелском структуром са јаким A_{1g} модовима и слабим или одсутним A_{1g}* модовима. Састави који нису садржали Mg²⁺ или Zn²⁺ показали су већу флексибилност у дистрибуцији катјона и израженије A_{1g}* модове, указујући на већи степен инверзије. Al³⁺ је ефикасно стабилизовао октаедарску подрешетку у алуминатним узорцима, док је присуство Cu²⁺ изазвало највећи степен неуређености и дисторзија услед Јан-Телеровог ефекта.

Спарк плазма синтеровање је први пут успешно примењено за денсификацију високоентропијских оксида са структуром спинела. Денсификација синтетисаних нанопрахова урађена је применом спарк плазма синтеровања, при чему су успешно оптимизовани услови за сваки од састава. Еквимоларни узорци денсификовани су на релативно ниским температурама (1000–1100 °C) под притиском од 50 или 70 МПа, док је денсификација алуминатних узорака захтевала више температуре (1250–1500 °C) и притисак од 70 МПа. Постигнуте су високе релативне густине, између 94,69 % и 98,78 %, са временом задржавања од само 10 минута. У поређењу са конвенционалним методама синтеровања које захтевају и до 96 часова, употреба SPS значајно је унапредила ефикасност процеса денсификације. Рендгенском дифракцијом синтерованих таблета потврђено је да су сви узорци остали једнофазни након SPS третмана.

Анализа тока процеса синтеровања открила је да су узорци прошли кроз више фаза денсификације, укључујући преуређивање честица, раст вратова, вискозно течење и дифузију. Код неких састава уочена је и додатна фаза де-денсификације, која је објашњена дифузијом угљеника из графитног калупа и формирањем CO. FE-SEM анализа синтерованих узорака показала је да је дошло до раста величине зрна, која је варијала од 320 до 8160 nm. Према просечној величини зрна након синтеровања, узорци се могу поређати на следећи начин: (Mn,Zn,Fe,Ni,Cr)₃O_{4-δ} < (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O_{4-δ} ≈ (Mg,Co,Fe,Cr,Mn)₃O_{4-δ} <

$(\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta} \approx (\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4 < (\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta} \approx (\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4 < (\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$. На границама зрна нису уочене секундарне фазе, док је затворена порозност била минимална. SEM-EDS мапирање потврдило је хомогену расподелу свих катјона без сегрегације, што представља додатан доказ успешне инкорпорације свих елемената у спинелску структуру.

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија два алуминатна узорка $((\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$) открила је постојање различитих оксидационих стања прелазних метала ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), док су Ni^{2+} и Zn^{2+} присутни искључиво у оксидационом стању II. Најзначајнија разлика између два узорка је присуство Cu^{2+} у првом саставу, које је утицало на оксидациона стања других катјона, посебно Mn. Код узорка $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ присутан је и Mn^{4+} , док су у узорку $(\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ присутни искључиво Mn^{2+} и Mn^{3+} . Такође, узорак без Cu^{2+} имао је већу концентрацију кисеоничних ваканција.

Тврдоћа еквимоларних узорака кретала се између 6,9 и 8,8 GPa, док су алуминатни узорци показали више вредности (9–12,5 GPa) услед присуства Al^{3+} . Савојна чврстоћа варијала је између 139 и 171 MPa, при чему је највиша вредност измерена за $(\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta}$, што се може приписати његовој финозрној микроструктури и високој релативној густини. Јунгов модул еластичности показао је изузетну варијабилност, од 3,8 до 250,8 GPa. Према растућем Јунговом модулу, узорци се могу поређати у низ: $(\text{Co,Mn,Ni,Zn,Cu})\text{Al}_2\text{O}_4 < (\text{Co,Mn,Zn,Fe,Cr})_3\text{O}_{4-\delta} \approx (\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta} < (\text{Mg,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_{4-\delta} \approx (\text{Mg,Co,Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_{4-\delta} \approx (\text{Co,Mn,Ni,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4 < (\text{Mn,Zn,Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_{4-\delta} < (\text{Co,Mn,Ni,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$. Изузетно низак модул састава који садржи Cu^{2+} објашњен је смањењем кохезивне енергије решетке услед присуства додатног катјона, повећањем ентропије и Јан-Телеровим дисторзијама. Жилавост лома кретала се између 1,1 и 1,5 MPa $\sqrt{\text{m}}$, при чему су крупнозрнији узорци показали више вредности због ефикаснијег скретања пукотина дуж граница зрна.

Сви испитивани узорци показали су ниску топлотну дифузивност која континуирано опада са порастом температуре. Вредности еквимоларних узорака кретале су се од 0,67–0,82 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ на собној температури до 0,51–0,60 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ на 600 °C, што се објашњава дисторзијама кристалне решетке услед присуства катјона различитих јонских радијуса. Алуминатни узорци имали су нешто вишу дифузивност у односу на еквимоларне.

Мерења електричне отпорности показала су да сви испитивани узорци показују NTC термисторско понашање, означено експоненцијалним падом отпорности са порастом температуре. Линеарна зависност природног логаритма отпорности од реципрочне вредности температуре указује на механизам проводности путем трансфера скакањем малих поларона. Енергије активације кретале су се од 0,22 до 0,61 eV, док су се *B*-константе налазиле у опсегу 2309,85–6839,85 °C. Алуминатни узорци показали су више вредности енергија активације и *B*-константе него еквимоларни, што се објашњава присуством Al^{3+} , чије је оксидационо стање стабилно те умањује број парова јона различитих оксидационих стања.

Детаљна анализа својстава испитиваних високоентропијских оксида са структуром спинела указује на могућност њихове примене у различитим областима. Комбинација повољних механичких својстава и ниске топлотне дифузивности чини их погодним

кандидатима за високотемпературне микроталасне апсорбере, гасне и температурне сензоре. Посебно се издваја $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$, који због специфичне комбинације високе тврдоће, ниског Јунговог модула и ниске топлотне дифузивности има изузетан потенцијал за примену као термобаријерна превлака. Термисторске особине свих испитиваних материјала, посебно алуминатних узорака, са линеарним понашањем у широком температурном опсегу, указује на то да би се могли користити као прецизни температурни сензори.

Резултати ове докторске дисертације показали су да самопропагирајућа синтеза на собној температури праћена калцинацијом представља ефикасну и економичну методу за добијање високоентропијских оксида са структуром спинела, док спарк плазма синтеровање омогућава њихову брзу денсификацију уз очување спинелске структуре и постизање високих релативних густина.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. -W. Yeh, S. -K. Chen, S. -J. Lin, J. -Y. Gan, T. -S. Chin, T. -T. Shun, C. -H. Tsau, S. -Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv Eng Mater* 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [2] J. Ren, V.Y. Kumkale, H. Hou, V.S. Kadam, C.V. Jagtap, P.E. Lokhande, H.M. Pathan, A. Pereira, H. Lei, T.X. Liu, A review of high-entropy materials with their unique applications, *Adv Compos Hybrid Mater* 8 (2025) 195. <https://doi.org/10.1007/s42114-025-01275-4>.
- [3] J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mięka, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski, M. Martin, Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni) $3O_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure, *Materials Letters* 216 (2018) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.148>.
- [4] A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M.R. Chellali, S.S. Bhattacharya, D. Wang, T. Brezesinski, H. Hahn, L. Velasco, B. Breitung, High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties, *Advanced Materials* 31 (2019) 1806236. <https://doi.org/10.1002/adma.201806236>.
- [5] A.J. Wright, Q. Wang, S.-T. Ko, K.M. Chung, R. Chen, J. Luo, Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides, *Scripta Materialia* 181 (2020) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.011>.
- [6] C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo, High-entropy ceramics, *Nat Rev Mater* 5 (2020) 295–309. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>.
- [7] S. Chen, Z.H. Aitken, S. Pattamatta, Z. Wu, Z.G. Yu, R. Banerjee, D.J. Srolovitz, P.K. Liaw, Y.-W. Zhang, Chemical-Affinity Disparity and Exclusivity Drive Atomic Segregation, Short-Range Ordering, and Cluster Formation in High-Entropy Alloys, *Acta Materialia* 206 (2021) 116638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116638>.
- [8] M. Stygar, J. Dąbrowa, M. Moździerz, M. Zajusz, W. Skubida, K. Mroczka, K. Berent, K. Świerczek, M. Danielewski, Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: Novel (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni) $3O_4$ and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn) $3O_4$ high entropy spinels, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 1644–1650. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.030>.
- [9] M. Fracchia, M. Manzoli, U. Anselmi-Tamburini, P. Ghigna, A new eight-cation inverse high entropy spinel with large configurational entropy in both tetrahedral and octahedral sites: Synthesis and cation distribution by X-ray absorption spectroscopy, *Scripta Materialia* 188 (2020) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.002>.
- [10] L. He, H. Kang, G. Hou, X. Qiao, X. Jia, W. Qin, X. Wu, Low-temperature synthesis of nanoporous high entropy spinel oxides with high grain boundary density for oxygen evolution

- reaction, *Chemical Engineering Journal* 460 (2023) 141675. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141675>.
- [11] H.-Z. Xiang, H.-X. Xie, Y.-X. Chen, H. Zhang, A. Mao, C.-H. Zheng, Porous spinel-type $(\text{Al}_{0.2}\text{CoCrFeMnNi})_{0.58}\text{O}_{4-\delta}$ high-entropy oxide as a novel high-performance anode material for lithium-ion batteries, *J Mater Sci* 56 (2021) 8127–8142. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05805-5>.
- [12] B. Petrovičová, W. Xu, M.G. Musolino, F. Pantò, S. Patanè, N. Pinna, S. Santangelo, C. Triolo, High-Entropy Spinel Oxides Produced via Sol-Gel and Electrospinning and Their Evaluation as Anodes in Li-Ion Batteries, *Applied Sciences* 12 (2022) 5965. <https://doi.org/10.3390/app12125965>.
- [13] W. Bian, H. Li, Z. Zhao, H. Dou, X. Cheng, X. Wang, Entropy stabilization effect and oxygen vacancy in spinel high-entropy oxide promoting sodium ion storage, *Electrochimica Acta* 447 (2023) 142157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142157>.
- [14] B. Talluri, M.L. Aparna, N. Sreenivasulu, S.S. Bhattacharya, T. Thomas, High entropy spinel metal oxide $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material, *Journal of Energy Storage* 42 (2021) 103004. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103004>.
- [15] S. Boskovic, D. Djurovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. Popovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC), *Journal of Power Sources* 145 (2005) 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.085>.
- [16] B. Matovic, S. Butulija, Z. Dohcevic-Mitrovic, T.M. Arsic, J. Lukovic, S. Boskovic, J. Maletaskic, Synthesis, densification and characterization of Ag doped ceria nanopowders, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 1983–1988. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.013>.
- [17] M. Prekajski, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović, B. Matović, Nanocrystalline solid solution $\text{CeO}_2\text{–Bi}_2\text{O}_3$, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1983–1987. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.009>.
- [18] E. Krysko, L. Min, Y. Wang, N. Zhang, J.P. Barber, G.E. Niculescu, J.T. Wright, F. Li, K. Burrage, M. Matsuda, R.A. Robinson, Q. Zhang, R. Katzbaer, R. Schaak, M. Terrones, C.M. Rost, Z. Mao, Studies on the structure and the magnetic properties of high-entropy spinel oxide $(\text{MgMnFeCoNi})\text{Al}_2\text{O}_4$, *APL Materials* 11 (2023) 101123. <https://doi.org/10.1063/5.0161401>.
- [19] B. Wang, J. Yao, J. Wang, A. Chang, Spinel-type high-entropy $(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_3\text{O}_4$ oxides constructed from disordered cations and oxygen vacancies, *Journal of Alloys and Compounds* 897 (2022) 163188. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163188>.

- [20] S. Aydinyan, H. Kirakosyan, A. Sargsyan, O. Volobujeva, S. Kharatyan, Solution combustion synthesis of MnFeCoNiCu and (MnFeCoNiCu)₃O₄ high entropy materials and sintering thereof, *Ceramics International* 48 (2022) 20294–20305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.310>.
- [21] J. Brechtel, P.K. Liaw, eds., *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*, Springer International Publishing, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77641-1>.
- [22] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, Entropy-stabilized oxides, *Nat Commun* 6 (2015) 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
- [23] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, W.M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics, *Sci Rep* 6 (2016) 37946. <https://doi.org/10.1038/srep37946>.
- [24] J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, W. Wang, High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics, *Ceramics International* 44 (2018) 22014–22018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.100>.
- [25] T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, S. Dai, Mechanochemical-Assisted Synthesis of High-Entropy Metal Nitride via a Soft Urea Strategy, *Advanced Materials* 30 (2018) 1707512. <https://doi.org/10.1002/adma.201707512>.
- [26] R.-Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M.J. Reece, Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 13027–13033. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02379>.
- [27] D. Moskovskikh, S. Vorotilo, V. Buinevich, A. Sedegov, K. Kuskov, A. Khort, C. Shuck, M. Zhukovskiy, A. Mukasyan, Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics, *Sci Rep* 10 (2020) 19874. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76945-y>.
- [28] P.I. Odetola, B.J. Babalola, A.E. Afolabi, U.S. Anamu, E. Olorundaisi, M.C. Umba, T. Phahlane, O.O. Ayodele, P.A. Olubambi, Exploring high entropy alloys: A review on thermodynamic design and computational modeling strategies for advanced materials applications, *Heliyon* 10 (2024) e39660. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39660>.
- [29] W.-L. Hsu, C.-W. Tsai, A.-C. Yeh, J.-W. Yeh, Clarifying the four core effects of high-entropy materials, *Nat Rev Chem* 8 (2024) 471–485. <https://doi.org/10.1038/s41570-024-00602-5>.
- [30] X. Zhang, Y. Liu, X. Zhao, Z. Cheng, X. Mu, Recent Advances and Perspectives of High-Entropy Alloys as Electrocatalysts for Metal-Air Batteries, *Energy Fuels* 38 (2024) 19236–19252. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c03386>.
- [31] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.

- [32] B.L. Musicó, J.P. Smith, Q. Wright, K. Sickafus, D.G. Mandrus, V. Keppens, Synthesis, elastic properties, and high-temperature stability of multicomponent spinel oxide, *MRS Communications* 12 (2022) 723–728. <https://doi.org/10.1557/s43579-022-00210-8>.
- [33] S.S. Aamlid, M. Oudah, J. Rottler, A.M. Hallas, Understanding the Role of Entropy in High Entropy Oxides, *Journal of the American Chemical Society* 145 (2023) 5991–6006. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11608>.
- [34] D. Bérardan, S. Franger, A. Meena, N. Dragoë, Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 9536–9541. <https://doi.org/10.1039/C6TA03249D>.
- [35] A. Sarkar, R. Djenadic, N.J. Usharani, K.P. Sanghvi, V.S.K. Chakravadhanula, A.S. Gandhi, H. Hahn, S.S. Bhattacharya, Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017) 747–754. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018>.
- [36] K. Chen, X. Pei, L. Tang, H. Cheng, Z. Li, C. Li, X. Zhang, L. An, A five-component entropy-stabilized fluorite oxide, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 4161–4164. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.063>.
- [37] J. Gild, M. Samiee, J.L. Braun, T. Harrington, H. Vega, P.E. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo, High-entropy fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 3578–3584. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010>.
- [38] R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V.S.K. Chakravadhanula, C. Kübel, S.S. Bhattacharya, A.S. Gandhi, H. Hahn, Multicomponent equiatomic rare earth oxides, *Materials Research Letters* 5 (2017) 102–109. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1220433>.
- [39] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scripta Materialia* 142 (2018) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>.
- [40] A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn, Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 2318–2327. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>.
- [41] Z. Teng, L. Zhu, Y. Tan, S. Zeng, Y. Xia, Y. Wang, H. Zhang, Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 1639–1643. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.008>.
- [42] Z. Grzesik, G. Smoła, M. Miszczak, M. Stygar, J. Dąbrowa, M. Zajusz, K. Świerczek, M. Danielewski, Defect structure and transport properties of (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ spinel-structured high entropy oxide, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 835–839. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.026>.

- [43] Z. Teng, Y. Tan, H. Zhang, High-Entropy Pyrochlore $A_2B_2O_7$ with Both Heavy and Light Rare-Earth Elements at the A Site, *Materials* 15 (2021) 129. <https://doi.org/10.3390/ma15010129>.
- [44] K.C. Pitike, A. Macias, M. Eisenbach, C.A. Bridges, V.R. Cooper, Computationally Accelerated Discovery of High Entropy Pyrochlore Oxides, *Chem. Mater.* 34 (2022) 1459–1472. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02361>.
- [45] V. Tsurkan, H.-A. Krug Von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, A. Loidl, On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states, *Physics Reports* 926 (2021) 1–86. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.04.002>.
- [46] The Materials Project, Materials Data on $MgAl_2O_4$ by Materials Project, (2020). <https://doi.org/10.17188/1206986>.
- [47] G. Blasse, Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structure, Philips Research Laboratories Eindhoven, 1964.
- [48] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I—Orbital degeneracy, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 161 (1937) 220–235. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>.
- [49] I.B. Bersuker, The Jahn-teller effect, Cambridge Cambridge University Press, 2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9780511524769>.
- [50] W.J. Kim, M.A. Smeaton, C. Jia, B.H. Goodge, B.-G. Cho, K. Lee, M. Osada, D. Jost, A.V. Ievlev, B. Moritz, Geometric frustration of Jahn–Teller order in the infinite-layer lattice, *Nature* 615 (2023) 237–243. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41586-022-05681-2>.
- [51] D.S. McClure, The distribution of transition metal cations in spinels, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957) 311–317. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90034-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90034-3).
- [52] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3279–3292. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.
- [53] J.D. Dunitz, L.E. Orgel, Stereochemistry of Ionic Solids, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, 1960: pp. 1–60. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60186-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60186-7).
- [54] G.D. Price, S.L. Price, J.K. Burdett, The factors influencing cation site-preferences in spinels a new mendelyevian approach, *Phys Chem Minerals* 8 (1982) 69–76. <https://doi.org/10.1007/BF00309016>.
- [55] H.S.C. O’Neill, A. Navrotsky, Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *American Mineralogist* 68 (1983) 181–194.

- [56] R.G. Burns, Crystal field effects in chromium and its partitioning in the mantle, in: *Chromium: Its Physicochemical Behavior and Petrologic Significance*, Elsevier, 1976: pp. 857–864. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-019954-2.50010-X>.
- [57] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [58] L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and magnetite (Fe₃O₄): Comparisons with silicate spinels, *Phys Chem Minerals* 13 (1986) 215–220. <https://doi.org/10.1007/BF00308271>.
- [59] Y. Wang, H. Li, H. Liu, L. Yang, C. Zeng, Preparation and formation mechanism of Cr-free spinel-structured high entropy oxide (MnFeCoNiCu)₃O₄, *Ceramics International* 49 (2023) 1940–1946. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.159>.
- [60] T.X. Nguyen, C.-C. Tsai, J. Patra, O. Clemens, J.-K. Chang, J.-M. Ting, Co-free high entropy spinel oxide anode with controlled morphology and crystallinity for outstanding charge/discharge performance in Lithium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 430 (2022) 132658. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132658>.
- [61] A. Mao, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang, K. Kuramoto, H. Zhang, Y. Jia, A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 497 (2020) 165884. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165884>.
- [62] M.M. Kandage, M. Marszewski, On the synthesis and formability of high-entropy oxides, *J Mater Sci* 59 (2024) 16618–16628. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10159-9>.
- [63] B. Liang, Y. Ai, Y. Wang, C. Liu, S. Ouyang, M. Liu, Spinel-Type (FeCoCrMnZn)₃O₄ High-Entropy Oxide: Facile Preparation and Supercapacitor Performance, *Materials* 13 (2020) 5798. <https://doi.org/10.3390/ma13245798>.
- [64] K. Gu, D. Wang, C. Xie, T. Wang, G. Huang, Y. Liu, Y. Zou, L. Tao, S. Wang, Defect-Rich High-Entropy Oxide Nanosheets for Efficient 5-Hydroxymethylfurfural Electrooxidation, *Angewandte Chemie* 133 (2021) 20415–20420. <https://doi.org/10.1002/ange.202107390>.
- [65] Y. Xu, X. Xu, L. Bi, A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, *J Adv Ceram* 11 (2022) 794–804. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0573-7>.
- [66] D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, W. Chen, R. Chen, Y. Wang, Y. Zou, S. Wang, Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 24211–24216. <https://doi.org/10.1039/C9TA08740K>.
- [67] Z.-Y. Liu, Y. Liu, Y. Xu, H. Zhang, Z. Shao, Z. Wang, H. Chen, Novel high-entropy oxides for energy storage and conversion: From fundamentals to practical applications, *Green Energy & Environment* 8 (2023) 1341–1357. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.04.007>.

- [68] Y. Xu, X. Xu, L. Bi, A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, *J Adv Ceram* 11 (2022) 794–804. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0573-7>.
- [69] Z. Luo, X.-P. Zhou, Liquid metal–induced low-temperature synthesis of tunable high-entropy oxides, *Sci. Adv.* 11 (2025) eadw1461. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adw1461>.
- [70] S. Sen, M. Palabathuni, K.M. Ryan, S. Singh, High Entropy Oxides: Mapping the Landscape from Fundamentals to Future Vistas: Focus Review, *ACS Energy Lett.* 9 (2024) 3694–3718. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c01129>.
- [71] G. Wang, J. Qin, Y. Feng, B. Feng, S. Yang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Wei, Sol–Gel Synthesis of Spherical Mesoporous High-Entropy Oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 45155–45164. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11899>.
- [72] N. Mustapha, M. Hjiri, Advances in eco-efficient and accelerated sol–gel routes for hybrid nanostructures, *J Sol-Gel Sci Technol* 117 (2026) 59. <https://doi.org/10.1007/s10971-025-07088-7>.
- [73] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Elsevier, 1990. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>.
- [74] I. Radović, R. Dukali, O. Yerro, D. Stojanović, P. Uskoković, V. Radojević, R. Aleksić, Uticaj rastvarača na stabilnost procesa elektropredenja polimernih nanovlakana, *Tehnika-Novi Materijali* 23 (2014) 19. <https://doi.org/10.5937/tehnika1401019R>.
- [75] H. Esfahani, R. Jose, S. Ramakrishna, Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications, *Materials* 10 (2017) 1238. <https://doi.org/10.3390/ma10111238>.
- [76] A. Nadaf, A. Gupta, N. Hasan, Fauziya, S. Ahmad, P. Kesharwani, F.J. Ahmad, Recent update on electrospinning and electrospun nanofibers: current trends and their applications, *RSC Adv.* 12 (2022) 23808–23828. <https://doi.org/10.1039/D2RA02864F>.
- [77] D. Li, C. Liu, S. Tao, J. Cai, B. Zhong, J. Li, W. Deng, H. Hou, G. Zou, X. Ji, High-Entropy Electrode Materials: Synthesis, Properties and Outlook, *Nano-Micro Lett.* 17 (2025) 22. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01504-3>.
- [78] K.-H. Nam, Z. Wang, J. Luo, C. Huang, M.F. Millares, A. Pace, L. Wang, S.T. King, L. Ma, S. Ehrlich, J. Bai, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok, S. Yan, K.J. Takeuchi, M.M. Doeff, High-Entropy Spinel Oxide Ferrites for Battery Applications, *Chem. Mater.* 36 (2024) 4481–4494. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00085>.
- [79] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M.A. Rafiq, X. Zhang, Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts, *Nanoscale* 14 (2022) 11806–11868. <https://doi.org/10.1039/D2NR02714C>.

- [80] M.U. González-Rivas, S.S. Aamlid, M.R. Rutherford, J. Freese, R. Sutarto, N. Chen, E.E. Villalobos-Portillo, H. Castillo-Michel, M. Kim, H. Takagi, R.J. Green, A.M. Hallas, Impact of Synthesis Method on the Structure and Function of High Entropy Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024) 26048–26059. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c05951>.
- [81] J. Chen, S. Feng, J. Deng, Y. Zhou, Application of precursor with ultra-small particle size and uniform particle distribution for ultra-high nickel single-crystal cathode materials by coprecipitation method, *Journal of Colloid and Interface Science* 679 (2025) 798–810. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.10.025>.
- [82] H.Y. Sohn, A. Murali, Plasma Synthesis of Advanced Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications as Transparent Conducting Oxide Thin Films, *Molecules* 26 (2021) 1456. <https://doi.org/10.3390/molecules26051456>.
- [83] C. Qin, S. Tian, Z.-J. Jiang, M. Thandavarayan, Z. Jiang, Low temperature plasma-assisted synthesis and modification of water splitting electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 449 (2023) 142179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142179>.
- [84] J. Baek, M.D. Hossain, P. Mukherjee, J. Lee, K.T. Winther, J. Leem, Y. Jiang, W.C. Chueh, M. Bajdich, X. Zheng, Synergistic effects of mixing and strain in high entropy spinel oxides for oxygen evolution reaction, *Nat Commun* 14 (2023) 5936. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41359-7>.
- [85] E.M. Modan, A.G. Plăiașu, Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials, *MMS* 43 (2020) 53–60. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.08>.
- [86] B. Matovic, J. Maletaskic, D. Bucevac, J. Zagorac, M. Fajar, K. Yoshida, T. Yano, Synthesis, characterization and sintering of Gd₂Hf₂O₇ powders synthesized by solid state displacement reaction at low temperature, *Ceramics International* 44 (2018) 16972–16976. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.138>.
- [87] V. Kusigerski, M. Tadić, V. Spasojević, B. Antić, D. Marković, S. Bošković, B. Matović, High coercivity of γ -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a mechanochemically activated solid-state displacement reaction, *Scripta Materialia* 56 (2007) 883–886. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.033>.
- [88] M.D. Prekajski, *Sinteza i Karakterizacija Nanoprahova u CeO₂-Bi₂O₃Sistemu*, Doktorska disertacija, University of Belgrade (Serbia), 2013.
- [89] R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review, *J Mater Sci* 53 (2018) 3087–3105. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1761-7>.
- [90] A. Leriche, F. Cambier, S. Hampshire, Sintering of Ceramics, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017: p. B9780128035818102887. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10288-7>.

- [91] S.-J.L. Kang, Sintering: densification, grain growth and microstructure, Elsevier, 2004. <https://doi.org/10.1002/9783527631957>.
- [92] M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, in: B. Ertug (Ed.), Sintering Applications, InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/53706>.
- [93] M. Barsoum, Fundamentals of ceramics, CRC press, 2019. <https://doi.org/10.1201/9781498708166>.
- [94] P. Cavaliere, ed., Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications, Springer International Publishing, Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7>.
- [95] G. Okuma, D. Kadowaki, T. Hondo, S. Tanaka, F. Wakai, Interface topology for distinguishing stages of sintering, Sci Rep 7 (2017) 11106. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11667-2>.
- [96] R. Castro, K. Van Benthem, Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes, Springer Science & Business Media, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-31009-6>.
- [97] G.M. Jones, M. Biesuz, W. Ji, S.F. John, C. Grimley, C. Manière, C.E.J. Dancer, Promoting microstructural homogeneity during flash sintering of ceramics through thermal management, MRS Bulletin 46 (2021) 59–66. <https://doi.org/10.1557/s43577-020-00010-2>.
- [98] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, Adv Eng Mater 16 (2014) 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [99] K. Lu, Sintering of nanoceramics, International Materials Reviews 53 (2008) 21–38. <https://doi.org/10.1179/174328008X254358>.
- [100] C.E.J. Dancer, Flash sintering of ceramic materials, Mater. Res. Express 3 (2016) 102001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/102001>.
- [101] Y. Le Godec, S. Le Floch, Recent Developments of High-Pressure Spark Plasma Sintering: An Overview of Current Applications, Challenges and Future Directions, Materials 16 (2023) 997. <https://doi.org/10.3390/ma16030997>.
- [102] S. Diouf, A. Molinari, Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure, Powder Technology 221 (2012) 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.005>.
- [103] M. Tokita, Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization, Ceramics 4 (2021) 160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>.

- [104] A.K. Gupta, P. Kumari, A. Prakash, N.K. Giri, R.R. Shahi, Synthesis, characterizations, and magnetic behavior of novel (CuNiTiZnFe)₃O₄ high entropy spinel oxide, *Ceramics International* 48 (2022) 36258–36263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.183>.
- [105] P.K. Tyagi, S.K. Jha, Flash sintering improves the densification and mechanical properties of high entropy oxides used in anodic applications, *Materialia* 33 (2024) 101967. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101967>.
- [106] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka, Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II - Effect of SPS and loading temperatures, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 2596–2604. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.004>.
- [107] C. Chambon, S. Vaudez, J. Heintz, De-densification mechanisms of yttria-doped cerium oxide during sintering in a reducing atmosphere, *J Am Ceram Soc* 101 (2018) 4956–4967. <https://doi.org/10.1111/jace.15741>.
- [108] M. Xie, X. Li, Y. Lai, C. Qi, J. Yin, W. Gong, Y. Li, Q. Liu, C. Wu, Phase evolution and microwave dielectric properties of high-entropy spinel-type (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Li_{0.4}Zn_{0.2})Al₂O₄ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.017>.
- [109] Z. Shi, X. Zhang, Z. Zheng, X. Feng, Z. Fang, B. Tang, Phase compositions, microstructures, and microwave dielectric properties of novel high-entropy spinel-structured MAI₂O₄ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 1004 (2024) 175714. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175714>.
- [110] N. Sharma, S. Mandal, S. Marik, Structure, Raman spectroscopy, and magnetic properties of new Al, Ga, and Mn-based high entropy oxides, *Ceramics International* 50 (2024) 48200–48209. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.170>.
- [111] M. Xie, Y. Lai, P. Xiang, F. Liu, L. Zhang, X. Liao, H. Huang, Q. Liu, C. Wu, Y. Li, The entropy effect on the structure and microwave dielectric properties of high-entropy Li (MgZnCoNi)_{(1-)/4}Al₂O₄- ceramics, *Chemical Engineering Journal* 496 (2024) 154132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154132>.
- [112] C.A. Corlett, N. Obradovic, J.L. Watts, E.W. Bohannon, W.G. Fahrenholtz, Synthesis, densification, and cation inversion in high entropy (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)Al₂O₄ spinel, *Journal of Asian Ceramic Societies* 11 (2023) 330–337. <https://doi.org/10.1080/21870764.2023.2227535>.
- [113] R.M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley, New York, 1996.
- [114] K.G. Ewsuk, *Ceramics, Ceramic Processing*, in: Kirk-Othmer (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1st ed., Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0305180105231921.a01>.

- [115] M. Coduri, M. Fracchia, M. Guerrini, C. Dejoie, P. Ghigna, U.A. Tamburini, Novel In-based high entropy spinel oxides with tunable lattice parameter, *Journal of the European Ceramic Society* 43 (2023) 2728–2739. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.047>.
- [116] K.M. Chung, S.R. Adapa, Y. Pei, R.H. Yeerella, L. Chen, S. Shivakumar, W. Huang, Z. Liu, S. Cai, J. Luo, R. Chen, Low Thermal Conductivity and Diffusivity at High Temperatures Using Stable High-Entropy Spinel Oxide Nanoparticles, *Advanced Materials* 37 (2025) 2406732. <https://doi.org/10.1002/adma.202406732>.
- [117] C. Ni, H. Fan, X. Wang, M. Yao, Thermal conductivity prediction of MgAl₂O₄: a non-equilibrium molecular dynamics calculation, *J. Iron Steel Res. Int.* 27 (2020) 500–505. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00364-6>.
- [118] Z. Chen, B. Ma, C. Dang, J. Song, Y. Zhou, High-Entropy Spinel Oxide Nanostructures as Stable Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Nano Lett.* 25 (2025) 6421–6428. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c06461>.
- [119] Z. Lin, B. Ma, Z. Chen, Y. Zhou, Nanostructured spinel high-entropy oxide (Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})₃O₄ as a potential cathode for solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 49 (2023) 23057–23067. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.131>.
- [120] Z. Lin, B. Ma, Z. Chen, L. Cheng, Y. Zhou, Exploring B-site high-entropy configuration of spinel oxides for improved cathode performance in solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 2233–2241. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.004>.
- [121] I.B. Algan Simsek, H.O. Badr, N. Cardoza, E. Colin-Ulloa, G.R. Schwenk, K. Sudhakar, U. Wiedwald, M. Farle, V. Kalra, M.A. Ibrahim, L.V. Titova, M.W. Barsoum, Spinel-Structured High Entropy Oxides: Low Temperature Synthesis, Characterization, and Potential Applications, *ACS Omega* 10 (2025) 39530–39539. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c00902>.
- [122] R. Das, D. Ghosh, S. Bhattacharya, S. Chowdhury, V. M, A.P. Singh, S. Ghosh, A. Gayen, Md.M. Seikh, High-Entropy Spinel Oxide: A Prolific System of Panoramic Functional Properties, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 14168–14184. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03000>.
- [123] Q. He, J. Li, W. Liu, J. Zhang, K. Wang, J. Liu, J. Hui, H. Zhang, High entropy oxides for electrochemical energy storage and conversion: A critical review, *Journal of Power Sources* 619 (2024) 235207. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235207>.
- [124] W. Bao, H. Shen, Y. Zhang, C. Qian, G. Zeng, K. Jing, D. Cui, J. Xia, H. Liu, C. Guo, F. Yu, K. Sun, J. Li, High-entropy oxides for energy storage and conversion, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 23179–23201. <https://doi.org/10.1039/D4TA04156A>.

- [125] M. Moździerz, J. Dąbrowa, A. Stępień, M. Zajusz, M. Stygar, W. Zając, M. Danielewski, K. Świerczek, Mixed ionic-electronic transport in the high-entropy (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)₁-Li O oxides, *Acta Materialia* 208 (2021) 116735. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116735>.
- [126] S. Kaskel, J. Huang, H. Sakaebe, Lithium-Sulfur Batteries: Current Achievements and Further Development, *Batteries & Supercaps* 5 (2022) e202200467. <https://doi.org/10.1002/batt.202200467>.
- [127] Z. Liu, A. Chen, G. Zhang, P. Yu, D. Wang, L. Zhang, K. Tao, F. Han, W. He, Q. Jin, C. Zhang, X. Ma, X. Wang, T. Qi, Z. Li, J. Bai, L. Li, Z. Zhang, J. Dong, J. Li, X. Zhang, L. Wu, Unlocking Activity Origins of High-Entropy Spinel Oxides: Tailoring Octahedral Coordination Chemistry for Accelerated Polysulfide Conversion, *Adv Funct Materials* (2025) e11616. <https://doi.org/10.1002/adfm.202511616>.
- [128] G. Chandra Mohanty, S. Das, A. Verma, Synthesis of (FeCoNiCuMn)₃ O₄ spinel-high entropy oxide and green carbon from agricultural waste for supercapacitor application, *RSC Adv.* 14 (2024) 33830–33842. <https://doi.org/10.1039/D4RA05204H>.
- [129] B. Grgur, *Alternativni izvori energije: Principi konverzije i skladištenja*, Inženjesko Društvo Za Koroziju, Beograd (2015).
- [130] S. Campanari, L. Mastropasqua, M. Gazzani, P. Chiesa, M.C. Romano, Predicting the ultimate potential of natural gas SOFC power cycles with CO₂ capture – Part A: Methodology and reference cases, *Journal of Power Sources* 324 (2016) 598–614. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.104>.
- [131] T.A. Adams, J. Nease, D. Tucker, P.I. Barton, Energy Conversion with Solid Oxide Fuel Cell Systems: A Review of Concepts and Outlooks for the Short- and Long-Term, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3089–3111. <https://doi.org/10.1021/ie300996r>.
- [132] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science* 72 (2015) 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>.
- [133] M. Singh, D. Zappa, E. Comini, Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 27643–27674. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.020>.
- [134] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433–455. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00014-X).
- [135] N. Mahato, S. Sharma, A.K. Keshri, A. Simpson, A. Agarwal, K. Balani, Nanomechanical Properties and Thermal Conductivity Estimation of Plasma-Sprayed, Solid-Oxide Fuel Cell Components: Ceria-Doped, Ytria-Stabilized Zirconia Electrolyte, *JOM* 65 (2013) 749–762. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0601-8>.

- [136] W.-X. Kao, M.-C. Lee, Y.-C. Chang, T.-N. Lin, C.-H. Wang, J.-C. Chang, Fabrication and evaluation of the electrochemical performance of the anode-supported solid oxide fuel cell with the composite cathode of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Gadolinia-doped ceria oxide/ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6468–6472. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.057>.
- [137] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor, *Solid State Sciences* 7 (2005) 1216–1224. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.05.007>.
- [138] Y. Han, M. Tian, C. Wang, T. Zong, X. Wang, High-entropy spinel oxide ($\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}$) O_4 as a highly active and stable redox material for methane driven solar thermochemical water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 339 (2023) 123096. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123096>.
- [139] J. Wang, S. Sun, S. Xi, Y. Sun, S.J.H. Ong, Z.W. Seh, Z.J. Xu, High-Entropy Spinel Oxides for Water Oxidation: Surface Entropy Evolution and Activity Promotion, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 4978–4987. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00670>.
- [140] C. Liu, J. Park, H.A. De Santiago, B. Xu, W. Li, D. Zhang, L. Zhou, Y. Qi, J. Luo, X. Liu, Perovskite Oxide Materials for Solar Thermochemical Hydrogen Production from Water Splitting through Chemical Looping, *ACS Catal.* 14 (2024) 14974–15013. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03357>.
- [141] P. Dadvari, W.-H. Hung, K.-W. Wang, High Entropy Spinel Oxide (AlCrCoNiFe_2) O as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Catalysts, *ACS Omega* 9 (2024) 27692–27698. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03807>.
- [142] A. Feteira, Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 967–983. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x>.
- [143] Y. Xian, Y. Zhou, J. Chen, W. Li, R. Wu, S. Feng, A. Chang, B. Zhang, Modulation of solid solution in $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_2\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ spinel ceramics for multifunctional devices, *J Am Ceram Soc.* 108 (2025) e20145. <https://doi.org/10.1111/jace.20145>.
- [144] T. Hashishin, H. Taniguchi, F. Li, H. Abe, Useful High-Entropy Source on Spinel Oxides for Gas Detection, *Sensors* 22 (2022) 4233. <https://doi.org/10.3390/s22114233>.
- [145] H. Vakilifard, H. Shahbazi, A.C. Liberati, R.B.N. Saraswathy, R.S. Lima, M.D. Pugh, C. Moreau, High Entropy Oxides as Promising Materials for Thermal Barrier Topcoats: A Review, *J Therm Spray Tech* 33 (2024) 447–470. <https://doi.org/10.1007/s11666-024-01744-0>.
- [146] G. Dai, R. Deng, X. You, T. Zhang, Y. Yu, L. Song, Entropy-driven phase regulation of high-entropy transition metal oxide and its enhanced high-temperature microwave absorption by in-

- situ dual phases, *Journal of Materials Science & Technology* 116 (2022) 11–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.032>.
- [147] R.W. Rice, Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 31 (1996) 102–118. <https://doi.org/10.1007/BF00355133>.
- [148] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Science & Business Media, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- [149] P.A. Webb, *An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data*, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, Georgia (2001).
- [150] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, 2003. <https://doi.org/10.1007/b106242>.
- [151] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, Wiley Online Library, 1996. <https://doi.org/10.1002/9781118520994>.
- [152] S. Gates-Rector, T. Blanton, The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, *Powder Diffr.* 34 (2019) 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>.
- [153] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Applied Crystallography* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [154] International Centre for Diffraction Data (ICDD), *Powder Diffraction File, PDF-2 Database, Announcement of New Data Base Release*, (2012).
- [155] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [156] R.L. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471721646>.
- [157] P. Vandenberghe, *Practical Raman spectroscopy: an introduction*, John Wiley & Sons, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781119961284>.
- [158] ASTM International Inc. ASTM, ASTM E1019-11. *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion Fusion Techniques*, (2011). <https://doi.org/10.1520/E1019-11>.
- [159] M. Bayati, P.Y. Wei, Study on carbon and sulfur detection by using infrared absorption method, *Advanced Materials Research* 989 (2014) 146–150. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.989-994.146>.

- [160] E. Bennett, L. Lay, R. Morrell, B. Roebuck, *Microstructural Measurements on Ceramics and Hardmetals*, 2nd ed., National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, 2007.
- [161] C.S. Fadley, X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178 (2010) 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.01.006>.
- [162] D. Tabor, *The hardness of metals*, Oxford university press, 2000. <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/oso/9780198507765.001.0001>.
- [163] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [164] J. Cahoon, W. Broughton, A. Kutzak, The determination of yield strength from hardness measurements, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 1979–1983. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02913433>.
- [165] B.R. Lawn, V. Howes, Elastic recovery at hardness indentations, *Journal of Materials Science* 16 (1981) 2745–2752. <https://doi.org/10.1007/BF00552957>.
- [166] Brinell, Standard test method for microindentation hardness of materials, ASTM Committee: West Conshohocken, PA, USA 384 (1999) 399. <https://doi.org/10.1520/E0384-99>.
- [167] A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A.M. Minor, Y.-L. Shen, Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling, *Acta Materialia* 55 (2007) 4015–4039. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.08.044>.
- [168] K. Herrmann, *Hardness testing: principles and applications*, ASM international, 2011. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.htpa.9781627083461>.
- [169] J. Quinn, G. Quinn, Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4331–4346. <https://doi.org/10.1023/A:1018671823059>.
- [170] R.L. Smith, G. Sandly, An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 102 (1922) 623–641. https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1922_102_033_02.
- [171] G. Pharr, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Materials Science and Engineering: A* 253 (1998) 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00724-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00724-2).
- [172] K. Herrmann, N. Jennett, W. Wegener, J. Meneve, K. Hasche, R. Seemann, Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation, *Thin Solid Films* 377 (2000) 394–400. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01367-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01367-5).

- [173] ASTM, ASTM E92-17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic, West Conshohocken: ASTM International (2017). <https://doi.org/10.1520/E0092-17>.
- [174] A.C. Fischer-Cripps, Contact mechanics, in: Nanoindentation, Springer, 2011: pp. 1–19. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9_1.
- [175] D. Marshall, B.R. Lawn, Residual stress effects in sharp contact cracking: Part 1 Indentation fracture mechanics, *Journal of Materials Science* 14 (1979) 2001–2012. <https://doi.org/10.1007/BF00551043>.
- [176] E04 Committee, Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, (n.d.). <https://doi.org/10.1520/E0384-11E01>.
- [177] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>.
- [178] W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & sons, 2020.
- [179] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*, John Wiley & Sons, 2009.
- [180] T.H. Courtney, *Mechanical behavior of materials*, Waveland Press, 2005.
- [181] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck, O. Van der Biest, Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature, *Review of Scientific Instruments* 68 (1997) 4511–4515. <https://doi.org/10.1063/1.1148422>.
- [182] G. Pickett, Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders, 1945.
- [183] S. Spinner, T. Reichard, W. Tefft, A comparison of experimental and theoretical relations between Young's modulus and the flexural and longitudinal resonance frequencies of uniform bars, *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* 64 (1960) 147. <https://doi.org/10.6028/jres.064A.014>.
- [184] ASTM E 1876-01: standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration, *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM, West Conshohocken, PA (2015).
- [185] A. Wolfenden, J.M. Wolla, Mechanical damping and dynamic modulus measurements in alumina and tungsten fibre-reinforced aluminium composites, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 3205–3212. <https://doi.org/10.1007/BF01139042>.

- [186] D. Munz, T. Fett, *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer Science & Business Media, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-58407-7>.
- [187] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*, New York John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [188] T.M. Tritt, *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*, Springer Science & Business Media, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136496>.
- [189] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, 1976.
- [190] G.A. Slack, The thermal conductivity of nonmetallic crystals, *Solid State Physics* 34 (1979) 1–71. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60359-8).
- [191] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez, Effect of sintering aids on the conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9154–9163. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.086>.
- [192] J.L. Braun, C.M. Rost, M. Lim, A. Giri, D.H. Olson, G.N. Kotsonis, G. Stan, D.W. Brenner, J. Maria, P.E. Hopkins, Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabilized Oxides, *Advanced Materials* 30 (2018) 1805004. <https://doi.org/10.1002/adma.201805004>.
- [193] B.D. Hosterman, *Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides*, University of Nevada, Las Vegas, 2011. <https://doi.org/10.34917/2476131>.
- [194] M. Testa-Anta, M.A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2086–2103. <https://doi.org/10.1039/C9NA00064J>.
- [195] D.T. Teppala, J. Bernauer, E. Drouillard, Y. Kumar Geddam, G. Chen, M. Widenmeyer, M. Trapp, H. Kleebe, R. Kumar, S. Mathur, E. Ionescu, Facile Mechanochemical Synthesis of Compositionally Complex Spinel-type Oxides, $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$, $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$, and $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$, *Zeitschrift Anorg Allge Chemie* 650 (2024) e202400134. <https://doi.org/10.1002/zaac.202400134>.
- [196] Q. Wang, A. Sarkar, D. Wang, L. Velasco, R. Azmi, S.S. Bhattacharya, T. Bergfeldt, A. Düvel, P. Heitjans, T. Brezesinski, H. Hahn, B. Breitung, Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2433–2442. <https://doi.org/10.1039/C9EE00368A>.
- [197] A. Navrotsky, O.J. Kleppa, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29 (1967) 2701–2714. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80008-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80008-3).

- [198] J.K. Burdett, G.D. Price, S.L. Price, Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 92–95. <https://doi.org/10.1021/ja00365a019>.
- [199] W. White, B. DeAngelis, Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 23 (1967) 985–995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0).
- [200] A. Chopelas, A.M. Hofmeister, Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl₂O₄ to over 200 kbar, *Phys Chem Minerals* 18 (1991). <https://doi.org/10.1007/BF00200186>.
- [201] V. D’Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J Raman Spectroscopy* 46 (2015) 1255–1264. <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>.
- [202] A. Le Nestour, M. Gaudon, G. Villeneuve, R. Andriessen, A. Demourgues, Steric and Electronic Effects Relating to the Cu²⁺ Jahn–Teller Distortion in Zn_{1-x} Cu_x Al₂ O₄ Spinel, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2645–2658. <https://doi.org/10.1021/ic062329c>.
- [203] H. Bhargava, V. Jain, V. Sebastian, N. Lakshmi, V.R. Reddy, Effect of Jahn Teller Distortion on the Structural and Magnetic Properties of Cu Substituted Cozn Spinel Ferrite, *SSRN Journal* (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4081217>.
- [204] A. Kyono, S.A. Gramsch, Y. Nakamoto, M. Sakata, M. Kato, T. Tamura, T. Yamanaka, High-pressure behavior of cuprospinel CuFe₂ O₄: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure, *American Mineralogist* 100 (2015) 1752–1761. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5224>.
- [205] F. Kaiser, P. Simon, U. Burkhardt, B. Kieback, Y. Grin, I. Veremchuk, Spark Plasma Sintering of Tungsten Oxides WO_x (2.50 ≤ x ≤ 3): Phase Analysis and Thermoelectric Properties, *Crystals* 7 (2017) 271. <https://doi.org/10.3390/cryst7090271>.
- [206] B. Yang, N. Richter, H. Li, Z. Shang, Z. He, H. Dou, J. Shen, R. Edwin García, N. Bernstein, C. Stephen Hellberg, H. Wang, X. Zhang, Dislocation-enabled plasticity in rutile TiO_{2-x} at room temperature, *Nanoscale* 17 (2025) 20338–20350. <https://doi.org/10.1039/D5NR02684A>.
- [207] F. Wakai, G. Okuma, N. Nishiyama, Sintering mechanics of ceramics: a short review, *Materials Today: Proceedings* 16 (2019) 4–13. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.304>.
- [208] A.K. Kushwaha, R. Maccione, M. John, S. Lanka, M. Misra, P.L. Menezes, Influence of Cryomilling on Crystallite Size of Aluminum Powder and Spark Plasma Sintered Component, *Nanomaterials* 12 (2022) 551. <https://doi.org/10.3390/nano12030551>.
- [209] J. Lee, J. Jeong, H. Lee, J. Park, J. Jang, H. Jeong, Effects of Sintering Processes on Microstructure Evolution, Crystallite, and Grain Growth of MoO₂ Powder, *Crystals* 13 (2023) 1311. <https://doi.org/10.3390/cryst13091311>.

- [210] Z.Z. Fang, H. Wang, Densification and grain growth during sintering of nanosized particles, *International Materials Reviews* 53 (2008) 326–352. <https://doi.org/10.1179/174328008X353538>.
- [211] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournes, Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review, *Advances in Applied Ceramics* 107 (2008) 159–169. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
- [212] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 1319–1324. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/A908800H>.
- [213] N.S. McIntyre, M.G. Cook, X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2208–2213. <https://doi.org/10.1021/ac60363a034>.
- [214] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [215] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, Interpretation of the X-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surface Science* 59 (1976) 413–429. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90026-1).
- [216] V. Di Castro, G. Polzonetti, XPS study of MnO oxidation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 48 (1989) 117–123. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)80009-X).
- [217] E.S. Ilton, J.E. Post, P.J. Heaney, F.T. Ling, S.N. Kerisit, XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides, *Applied Surface Science* 366 (2016) 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>.
- [218] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surface Science* 600 (2006) 1771–1779. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>.
- [219] M.C. Biesinger, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn., *Applied Surface Science* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [220] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surface and Interface Analysis* 49 (2017) 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>.
- [221] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, Electronic structure of Cu₂O and CuO, *Physical Review B* 38 (1988) 11322–11330. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11322>.

- [222] G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, X-ray photoelectron spectroscopy of iron-oxygen systems, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 14 (1974) 1525–1530. <https://doi.org/10.1039/DT9740001525>.
- [223] K.S. Kim, N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment, *Surface Science* 43 (1974) 625–643. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90281-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90281-7).
- [224] B.R. Strohmeier, An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys, *Surface and Interface Analysis* 15 (1990) 51–56. <https://doi.org/10.1002/sia.740150109>.
- [225] B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M. Sherwood, XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica, *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) 855–861. <https://doi.org/10.1021/ja00003a019>.
- [226] B.E. Martin, A. Petric, Electrical properties of copper–manganese spinel solutions and their cation valence and cation distribution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 2262–2270. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.06.019>.
- [227] C.D. Easton, D.J. Morgan, Critical examination of the use of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) O 1s to characterize oxygen vacancies in catalytic materials and beyond, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 43 (2025) 053205. <https://doi.org/10.1116/6.0004686>.
- [228] Y. Kim, M.-H. Hong, S.H. Lee, E.-P. Kim, S. Lee, J.-W. Noh, The effect of yttrium oxide on the sintering behavior and hardness of tungsten, *Met. Mater. Int.* 12 (2006) 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF03027538>.
- [229] Q. Wan, F. Zhang, Y. Xiong, Facile synthesis, characterization, and mechanical properties of spinel-structured high-entropy oxides: Lattice distortion and sluggish diffusion effects induced by aluminum cation, *Journal of the European Ceramic Society* (2024) S0955221924003625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.040>.
- [230] B.M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez, Richard.I. Todd, Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 1829–1834. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.017>.
- [231] I. Ganesh, G. Jaganatha Reddy, G. Sundararajan, S.M. Olhero, P.M.C. Torres, J.M.F. Ferreira, Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of MgAl₂O₄ spinel, *Ceramics International* 36 (2010) 473–482. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.002>.
- [232] O. Tokariev, R.W. Steinbrech, L. Schnetter, J. Malzbender, Micro- and macro-mechanical testing of transparent MgAl₂O₄ spinel, *J Mater Sci* 47 (2012) 4821–4826. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6333-2>.

- [233] J. Zhao, Q. Hou, B. Fan, L. Zhang, F. Zhao, X. Luo, D. Qi, Z. Xie, Investigation on mechanical and thermal properties of MgAl₂O₄-Mg₂TiO₄ solid solutions with spinel-type structure, *Ceramics International* 49 (2023) 34490–34499. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.049>.
- [234] A. Roy, P. Sreeramagiri, T. Babuska, B. Krick, P.K. Ray, G. Balasubramanian, Lattice distortion as an estimator of solid solution strengthening in high-entropy alloys, *Materials Characterization* 172 (2021) 110877. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110877>.
- [235] Y. Zhang, G.L. Chen, C.L. Gan, Phase Change and Mechanical Behaviors of Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y High Entropy Alloys, *Journal of ASTM International* 7 (2010) 1–8. <https://doi.org/10.1520/JAI102527>.
- [236] Zs. Rák, J.-P. Maria, D.W. Brenner, Evidence for Jahn-Teller compression in the (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxide: A DFT study, *Materials Letters* 217 (2018) 300–303. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.111>.
- [237] D. Gui, L. Ji, A. Muhammad, W. Li, W. Cai, Y. Li, X. Li, X. Wu, P. Lu, Jahn–Teller Effect on Framework Flexibility of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 751–755. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b03229>.
- [238] S. Zhao, Lattice distortion in high-entropy carbide ceramics from first-principles calculations, *J Am Ceram Soc* 104 (2021) 1874–1886. <https://doi.org/10.1111/jace.17600>.
- [239] J. Cortez, A.D. Dupuy, H. Vahidi, O.K. Donaldson, W.J. Bowman, T.J. Rupert, J.M. Schoenung, Grain size dependent indentation response of single-phase (CoCuMgNiZn)O high entropy oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 116673. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116673>.
- [240] J. Cui, K. Guan, P. Rao, Z. Gong, S. Yu, Q. Zeng, J. Liu, Influence of grain-scale microstructural parameters on fracture toughness of polycrystalline ceramics: Dual scale finite element method, *J Am Ceram Soc.* 107 (2024) 2573–2592. <https://doi.org/10.1111/jace.19598>.
- [241] R.W. Rice, Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 31 (1996) 1969–1983. <https://doi.org/10.1007/BF00356616>.
- [242] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 461–487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
- [243] N. Satyala, D. Vashae, The effect of crystallite size on thermoelectric properties of bulk nanostructured magnesium silicide (Mg₂Si) compounds, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 073107. <https://doi.org/10.1063/1.3684615>.
- [244] Y. Guo, X. Zhang, H. Wei, H. Yu, Y. Xie, Construction of spinel (Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}M_{0.2})₃O₄ (M = Mg, Mn, Zn, and Cu) high-entropy oxides with

- tunable valance states for oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds* 989 (2024) 174304. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174304>.
- [245] A. Mao, F. Quan, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang, K. Kuramoto, A.-L. Xia, Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder, *Journal of Molecular Structure* 1194 (2019) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.073>.
- [246] D.S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, Grain boundary thermal resistance and finite grain size effects for heat conduction through porous polycrystalline alumina, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 1273–1280. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.082>.
- [247] K. Raveendranath, J. Ravi, R.M. Tomy, S. Jayalekshmi, R.V. Mangalaraja, S.T. Lee, Evidence of Jahn–Teller distortion in Li_xMn₂O₄ by thermal diffusivity measurements, *Appl. Phys. A* 90 (2008) 437–440. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4294-0>.
- [248] K. Raveendranath, J. Ravi, S. Jayalekshmi, T.M.A. Rasheed, K.P.R. Nair, Thermal diffusivity measurement on LiMn₂O₄ and its de-lithiated form (λ-MnO₂) using photoacoustic technique, *Materials Science and Engineering: B* 131 (2006) 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.012>.
- [249] F. Kong, Yi Liu, S. Cao, H. Chen, Y. Fan, J. Wang, J. Yao, A. Chang, Sintering and electrical properties of spinel-type high-entropy ceramics (Co,Mn,Fe,Zn,Ni,Mg,Al,Cr)₃O₄ for NTC thermistors, *Ceramics International* 51 (2025) 14461–14469. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.283>.
- [250] B. Wang, J. Yao, J. Wang, A. Chang, Enhanced Structural and Aging Stability in Cation-Disordered Spinel-Type Entropy-Stabilized Oxides for Thermistors, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4 (2022) 1089–1098. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c01222>.
- [251] J. Gao, Q. Ding, P. Yan, Y. Liu, J. Huang, T. Mustafa, R. Guo, X. Lu, K. Wang, S. Sun, X. Feng, W. Luo, Y. Fan, W. Jiang, Highly Improved Microwave Absorbing and Mechanical Properties in Cold Sintered ZnO by Incorporating Graphene Oxide, *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.053>.
- [252] M.V. Nikolic, V. Milovanovic, Z.Z. Vasiljevic, Z. Stamenkovic, Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application, *Sensors* 20 (2020) 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>.
- [253] V.R. Naganaboina, M. Anandkumar, A.S. Deshpande, S.G. Singh, Single-Phase High-Entropy Oxide Nanoparticles for Wide Dynamic Range Detection of CO₂, *ACS Applied Nano Materials* 5 (2022) 4524–4536. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00855>.
- [254] Md.M. Rana, D.Sh. Ibrahim, M.R. Mohd Asyraf, S. Jarin, A. Tomal, A review on recent advances of CNTs as gas sensors, *SR* 37 (2017) 127–136. <https://doi.org/10.1108/SR-10-2016-0230>.

- [255] G.R. Tang, J. Chen, Characterization of Nanostructured Titania Thin Film and its Application in Gas Sensor, *AMM* 289 (2013) 45–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.289.45>.
- [256] K. Sadek, W. Moussa, Studying the Effect of Deposition Conditions on the Performance and Reliability of MEMS Gas Sensors, *Sensors* 7 (2007) 319–340. <https://doi.org/10.3390/s7030319>.
- [257] P. Tardy, J.-R. Coulon, C. Lucat, F. Menil, Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection, *Sensors and Actuators B: Chemical* 98 (2004) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.09.019>.
- [258] G. Moskal, L. Swadźba, M. Hetmańczyk, B. Witala, B. Mendala, J. Mendala, P. Sosnowy, Characterization of microstructure and thermal properties of Gd₂Zr₂O₇-type thermal barrier coating, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 2025–2034. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.043>.
- [259] J. Wang, Y. Zhou, X. Chong, R. Zhou, J. Feng, Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: YTaO₄, *Ceramics International* 42 (2016) 13876–13881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.194>.
- [260] J.B. Huang, W.Z. Wang, Y.J. Li, H.J. Fang, D.D. Ye, X.C. Zhang, S.T. Tu, A novel strategy to control the microstructure of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 402 (2020) 126304. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126304>.
- [261] W.G. Mao, J. Wan, C.Y. Dai, J. Ding, Y. Zhang, Y.C. Zhou, C. Lu, Evaluation of microhardness, fracture toughness and residual stress in a thermal barrier coating system: A modified Vickers indentation technique, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4455–4461. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.060>.
- [262] J.Y. Lee, W. Cai, From fabrication to mechanical properties: exploring high-entropy oxide thin films and coatings for high-temperature applications, *Front. Coat. Dyes Interface Eng.* 2 (2024) 1417527. <https://doi.org/10.3389/frcdi.2024.1417527>.

Биографија

Емилија Ницовић рођена је 20.08.1996. године у Чачку, где је завршила основну школу и гимназију природно-математичког смера. Основне академске студије геологије на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду уписала је 2015. године, а завршила 2018. на катедри за петрологију и геохемију, са просечном оценом 9,60. Мастер академске студије уписује 2018. на истој катедри, а завршава 2021. године, са просечном оценом 9,86. Докторске академске студије хемије уписала је 2022. на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Положила је све испите са просечном оценом 10,00.

Током 2022. године, била је запослена као асистент на катедри за петрологију и геохемију Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду. Од 2023. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча” – Институту од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, у Лабораторији за материјале, где је у децембру 2022. стекла звање истраживач приправник, а у октобру 2025. звање истраживач сарадник. Добитница је две стипендије фонда часописа Европског керамичког друштва (JECS Trust) за стручно усавршавање на Институту за неорганску хемију Словачке академије наука и учесница два међународна пројекта, са Немачком и Русијом (JINR Дубна).

Научно-истраживачки рад Емилије Ницовић фокусиран је на синтезу, процесирање и карактеризацију наноматеријала, нарочито високоентропијских оксида. Аутор је и коаутор 7 научних радова, а саопштила је и 21 рад на научним скуповима.

Члан је центра изузетних вредности “CEXTREME LAB”, Друштва за керамичке материјале Србије и Српског друштва за иновативне материјале у екстремним условима и представница Србије у оквиру Мреже младих керамичара (YCN), иницијативе Европског керамичког друштва.

Списак публикованих радова коришћених у дисертацији

1. **Nidžović, E.**, Matović, B., Tatarko, P., Hosseini, N., Hanzel, O., Chlup, Z., Dimitrijević, S., Radovanović, L., Dapčević, A., Prekajski Đorđević, M. (2025). High-entropy spinel oxides: self-propagating synthesis and densification by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 45(10) 117353. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117353 (ISSN: 0955-2219, Materials Science, Ceramics, IF(2024) = 6.2, 2/33)
2. **Nidžović, E.**, Matović, B., Tatarko, P., Hosseini, N., Hanzel, O., Radovanović, L., Dapčević, A., & Prekajski Đorđević, M. (2025). High-entropy aluminate spinel oxides: A pathway to advanced functional materials. *Journal of the European Ceramic Society* 45(15) 117582. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117582 (ISSN: 0955-2219, Materials Science, Ceramics, IF(2024) = 6.2, 2/33)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Емилија Ницовић

Број индекса 4016/2022

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација високоентропијских оксида са структуром спинела

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Емилија Ницовић

Број индекса 4016/2022

Студијски програм Хемија

Наслов рада Синтеза и карактеризација високоентропијских оксида са структуром спинела

Ментор Др Александра Дапчевић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета

Универзитета у Београду и Др Марија Прекајски Ђорђевић, научни саветник Института

за нуклеарне науке „Винча“ – Института од националног значаја за Републику Србију

Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

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:

Синтеза и карактеризација високоентропијских оксида са структуром спинела

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољава се 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.** Дозвољава се 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 прерада.** Дозвољава се 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.** Дозвољава се 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 прерада.** Дозвољава се 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.** Дозвољава се 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.