

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Zoran P. Nedić

Dobijanje i karakterizacija fosforvolframovih
bronzi dopiranih jonima litijuma, magnezijuma
i europijuma

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Zoran P. Nedić

The preparation and characterization of
phosphor tungsten bronzes doped with
lithium, magnesium and europium ions

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

Dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

Dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor u penziji
SANU, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Ivana Stojković-Simatović, docent
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Stevan Stojadinović
Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

Mentor – nije član komisije za odbranu

Dr Vukoman Jokanović, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu
Institut za nuklearne nauke „Vinča”,
Bio je mentor do 2.5.2016. godine kada je otišao u penziju

Datum odbrane: _____

Ovaj rad rađen je na Fakultetu za fizičku hemiju, PMF-a Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Ubavke Mioč, u okviru dva projekta:

1. Litijum-jonske baterije i gorivne ćelije, istraživanje i razvoj (III 45014), i
2. Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim isorpcionim procesima (III 45001), koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Srbije.

Posebno se zahvaljujem na svesrdnoj i stručnoj pomoći pri izradi ovog rada dr Ubavki Mioč, zbog pomoći u eksperimentalnom radu i zbog stalnog interesovanja u svim fazama izrade ove doktorske disertacije, čiji su mi stručni saveti i sugestije u toku izrade rada bili veoma dragoceni.

Zahvaljujem se naučnom savetniku dr Vukomanu Jokanoviću, čiji je model dizajniranja materijala korišćen za dobijanje materijala sa predvidljivom strukturom. I koji je nesebično pomagao u toku svih faza eksperimentalnog rada, i kod tumačenja i obrade dobijenih rezultata.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Nikoli Cvetićaninu, redovnom profesoru koji je prihvatio mentorstvo i čija je stručnost, znanje i bezrezervna podrška umnogome doprinela kvalitetu ove teze.

Veliku zahvalnost dugujem dr Slavku Mentusu, redovnom članu SANU, na korisnim sugestijama i odličnoj saradnji.

Zahvaljujem se dr Ivana Stojković-Simatović, docentu, na stalnom interesovanju i velikoj podršci.

Dobijanje i karakterizacija fosforvolframovih bronzi dopiranih jonima litijuma, magnezijuma i europijuma

Rezime

Heteropoli kiseline čija je opšta formula $H_{3+x}AM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($x=0-1$; $A=P, Si, B, As, Ge$; $M=Mo, W$; $n=30-6$) imaju poseban značaj kao novi materijali sa velikim provodljivostima. Među njima posebnu pažnju zaslužuje 12-volframfosforna (29-WPA) kiselina.

U ovom radu prikazana je studija o kalcinaciji/dehidrataciji i strukturnim modifikacijama WPA hidrata od sobne temperature do $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mi smo takođe ispitivali prateće modifikacije protonskih vrsta tokom procesa dehidratacije kao i sintezu fosforvolframove bronze i njihove polimorfne transformacije.

Dizajniranje materijala saglasno teorijski dobro definisanim očekivanjima, ima izuzetan značaj za preciznije definisanje strukture materijala i uslove njihove sinteze, koji omogućuju organizovanje takve strukture na predvidiv način. Samo dizajniranje strukture na svim nivoima od osnovnog, saglasno našim eksperimentalnim i teorijskim modelnim istraživanjima daje rezultate koji pokazuju izuzetnu međusobnu saglasnost teorijskih očekivanja i eksperimentalnih rezultata.

U ovom radu je pokazano kako sprej piroliza sa ultrazvučnom pobudom može biti iskorišćena za dobijanje sfernih prahova fosforvolframovih bronzi dopiranih jonima litijuma, magnezijuma i europijuma, polazeći od $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (WPA) kao prekursora. Ovi prahovi imaju nanostrukturni dizajn, sa srednjom veličinom čestice od $1\text{ }\mu\text{m}$, koja se sastoji iz subčestica veličine od 30 do 80 nm.

Ključne reči: heteropoli kiseline, fazne transformacije, fosforvolframove bronze, sprej piroliza, modeliranje, strukturno dizajniranje i sub-dizajniranje.

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: fizička hemija čvrstog stanja

UDK broj: 544.344:661

The preparation and characterization of phosphorotungsten bronzes doped with lithium, magnesium and europium ions

Summary

Heteropolyacids, with a general formula of $H_{3+x}AM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($x=0-1$; $A=P, Si, B, As, Ge$; $M=Mo, W$; $n=30-6$) are of special interest as new materials because of their high conductivities. Among them special attention deserves the 12-tungstophosphoric (29-WPA) acid.

In this paper we report a study of the calcination/dehydration and structural modification of WPA hydrates from room temperature to $1150^{\circ}C$. We also investigated the accompanying modifications of the protonic species during the dehydration process as well as the synthesis of phosphorus-tungsten bronzes and their polymorphous transformations.

Designing of materials according to theoretically well determined predictions is of exceptional importance for more precise definition of materials structures, and synthesis conditions which provide organization of such structures in a clear and predictable way. Only designing of structures at all levels from the basic ones according to our research and theoretical models, gives results that show excellent agreement between theoretical expectations and experimental observations.

In this paper it is shown how the ultrasonic spray pyrolysis can be used to obtain fine spherical powder particles of phosphorotungsten bronzes doped with lithium, magnesium and europium ions, from the feeding solution WPA-29 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$). This powder has nanostructured design with average particle size $1 \mu m$, and subparticles 30-80 nm.

Keywords: heteropoly acids, phase transformations, phosphorotungsten bronzes, spray pyrolysis, modeling, structure design and sub-design.

General subject area: physical chemistry

Subject area: physical chemistry of solid state

UDK number: 544.344:661

SADRŽAJ

1.Uvod.....	1
2.Heteropoli kiseline.....	3
2.1.Istorija Keggin-ovih heteropoliokso-metalata.....	4
2.2.Nomenklatura heteropoliokso-metalata.....	5
2.3.Klasifikacija heteropoli jedinjenja.....	6
2.4.Struktura heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa.....	7
2.4.1.Primarna struktura.....	7
2.4.2.Sekundarna struktura.....	8
2.4.3.Tercijarna struktura.....	8
2.5.Opšte osobine heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa.....	9
2.6.Sinteza heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa.....	12
2.6.1.Sinteza slobodnih kiselina.....	12
2.6.2.Opšte metode za dobijanje poliokso-metalata sa supstituisanim prelaznim metalima.....	13
2.6.2.1.Prva metoda sinteze PSPM.....	14
2.6.2.2.Druga metoda sinteze PSPM.....	14
2.6.3.Sinteza heteropoli jedinjenja sa različitim adendima.....	15
2.7.Katalitička aktivnost heteropoli jedinjenja.....	15
2.7.1.Kisela kataliza sa heteropoli kiselinama.....	16
2.7.2.Kiselost u solima.....	17
2.7.3.Određivanje jačine kiselosti heteropoli kiselina.....	17
2.7.4.Primena heteropoli jedinjenja kao kiselih katalizatora.....	18
2.7.5.Heteropoli jedinjenja u oksidacionoj katalizi.....	18
3.Volframove bronz.....	21
3.1.Metode dobijanja volframovih bronzi.....	23
3.2.Osobine volframovih bronzi.....	25
3.3.Primena volframovih bronzi.....	27
3.4.Fosforvolframove bronz.....	27
3.4.1.Sinteza fosforvolframovih bronzi.....	29
3.4.1.1.Sinteza polikristalnog praha fosfor volframovih bronzi.....	29
3.4.1.2.Rast monokristala fosfor volframovih bronzi.....	30
3.4.1.3.Sinteza jedinjenja $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ i $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$	31
3.4.1.4.Formiranje fosfor volframovih bronzi koje sadrže polivalentne metalne katjone.....	32
4.Ultrazvučna sprej piroliza.....	34
4.1.Sprej piroliza u periodičnom fizičkom polju.....	34
4.2.Precipitacioni proces.....	36
4.3.Redukcija veličine kapi.....	37
4.4.Teorijski model dizajniranja strukture i substrukture sistema.....	38
4.5.Teorijsko modeliranje substrukture čestica praha.....	40
4.6.Nivo sporege i faktor pakovanja.....	41
5.Eksperimentalni deo.....	42

5.1. Sinteza $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ i njenih soli.....	42
5.2. Termijska analiza.....	42
5.3. Kristalografska i morfološka merenja.....	42
5.4. Snimanje infracrvenih i ramanskih spektara.....	43
5.5. Merenje specifične površine.....	44
5.6. Provodljivost i dielektrična merenja.....	44
6. Rezultati i diskusija.....	45
6.1. Gubitak vode i uticaj na strukturu Keggin-ovog jona.....	45
6.2. Strukturna uređenost i protonske vrste.....	52
6.3. Formiranje bronzi i njihove polimorfne transformacije.....	59
6.4. Rezime.....	62
6.5. Dizajniranje nanostrukturnih fosforvolframovih bronzi metodom reakcionog raspršivanja.....	63
6.5.1. Analiza eksperimentalnih i teorijskih podataka.....	65
6.5.2. Tanki filmovi fosfat volframovih bronzi.....	68
6.5.3. Kratak rezime.....	69
6.6. Fizičko-hemijska karakterizacija litijumom dopirane fosforvolframove bronz.....	69
6.6.1. Električna provodljivost.....	75
6.7. Rezime.....	79
6.8. Fizičko-hemijska karakterizacija magnezijumom i europijumom dopirane fosforvolframove bronz.....	80
6.9. Dizajniranje nanostrukturnih Li^+ , Mg^{2+} i Eu^{3+} dopiranim fosfat volframovim bronzama dobijenim ultrazvučnom sprej pirolizom.....	86
6.9.1. Model predviđanja i eksperimentalni podaci.....	88
6.9.2. Kratak rezime.....	92
7. Zaključak.....	94
8. Literatura.....	97
9. Dodaci.....	105
10. Prilozi.....	108

1.UVOD

Heteropoli kiseline su poznate više od sto godina. Kao novi materijali, superjonski provodnici, interesantni su radi njihove praktične primene kao čvrstih elektrolita u gorivnim ćelijama, senzorima i displejima. One imaju važnu ulogu u industriji boja, komercijalnih katalizatora za mnoge reakcije, koriste se za dobijanje antikorozivnog pigmenta, zatim kao fotooksidacioni agensi u procesu razvijanja fotografija. Značajna je njihova primena u biologiji, farmaciji i medicine. Ova jedinjenja našla su primenu u medicine kao antikoagulantna sredstva, antireumatici, antineoplastici, antivirolici a postoje i pokušaji da se iskoriste u lečenju HIV infekcija. Utvrđeno je da su ove kiseline potentni inhibitori ćelijske, bakterijske i virusne DNK I RNK polimeraze. Njegovo antikoagulantno dejstvo ispitivano kroz uticaj različitih vrsta anjona i stepena hidratacije na efikasnost koagulacije.

Ispitivanje ovakvih materijala interesantno je sa stanovišta structure, vrste veza kroz koje se ta struktura ostvaruje, i njenih specifičnosti reakcije u čvrstim sistemima. Ukoliko se radi o heteropolikiselinama kao protonskim provodnicima, tada je problem identifikacije provodnih vrsta i proučavanje njihove dinamike u čvrstoj fazi od posebne važnosti.

Od pojave prvih radova Keggin-a o strukturi i Nakamura-e o provodljivosti, ni do sada nisu u potpunosti rešeni problemi strukture, faznih transformacija, identifikacije u njoj prisutnih jonskih vrsta (protona i drugih provodnih jona) kao i mehanizama provodljivosti ovih struktura u čvrstim provodnicima usklađeni sa vrednostima njihove provodljivosti.

Heteropoli kiseline i soli heteropoli kiselina se mogu koristiti i kao polazni materijali za dobijanje volframovih bronzi. Ove bronzе imaju specifičnu strukturu koja nastaje rušenjem Keggin-ovog anjona na temperaturi od 602 °C. Ta struktura je slojevita i sastoji se od međusobno povezanih PO₄ tetraedara i WO₆ oktaedara. U takvoj strukturi formiraju se pentagonalni i heksagonalni otvori (šupljine, kanali) koji omogućuju lakši transport alkalnih i zemno alkalnih metala, kojima su procesom jonske izmene upotpunosti ili delimično zamenjeni H⁺ joni u WPA. Pored jonske provodljivosti koja je karakteristična za ove materijale oni pokazuju i elektronsku provodljivost zbog

velikelektronske gustine uslovljene prisustvom kiseonika i elektronske konfiguracije volframa, koji ima veliku statističku težinu slobodnih d-elektrona.

Ovaj rad predstavlja novi prilog rasvetljavanju problema vezanih za strukturu, identifikaciju provodnih vrsta i ispitivanje faznih transformacija WPA do formiranja bronzi različitim metodama i dizajniranja dobijenih čestica.

2. HETEROPOLI KISELINE

Zbog svojih osobina heteropoli kiseline i njima srodna jedinjenja predstavljaju veoma značajnu grupu jedinjenja, čija se primena zasniva na njihovim redoks osobinama i velikom jonskom naelektrisanju. Heteropoli kiseline pripadaju familiji polioksometalata sa ugrađenim heteropoli anjonima, tipametal-kiseonik, koji predstavljaju osnovnu strukturnu jedinicu Keggin-ovog anjona. Oktaedri su međusobno povezani preko atoma kiseonika i formiraju veoma stabilan i kompaktni skelet heteropolianjona. Katjoni mogu biti: vodonik, alkalni metali i drugi metalni joni. Više od dvadeset tipova struktura, uključuje četiri do četrdeset atoma metala i od jednog do devet heteroatoma pa su poznati molibdenovi, volframovi, vanadijumovi i niobijumovi heteropolianjoni [1,2]. Neke opšte poznate serije heteropolianjona prikazane su u tablici 1.

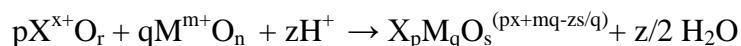
Tablica 1. Poznate heteropoli kiseline

X/M	Struktura	Formula	Negativno naelektrisanje	X ⁿ⁺
1/12	Keggin (tip A) Silverton (tip B)	XM ₁₂ O ₄₀ XM ₁₂ O ₄₂	8-n 8	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , C ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺
1/11	Keggin – kao lakunarni	XM ₁₁ O ₃₉	12-8	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Ge ⁴⁺
2/18	Dawson	X ₂ M ₁₈ O ₆₂	6	P ⁵⁺ , As ⁵⁺
1/9	Waugh	XM ₉ O ₃₂	6	Mn ⁴⁺ , Ni ⁴⁺
1/6	Anderson (tip A) Anderson (tip B)	XM ₆ O ₂₄ XM ₆ O ₂₄	12-n 6-n	Te ⁶⁺ , J ⁷⁺ , Co ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺

M=W⁶⁺, Mo⁶⁺, itd.

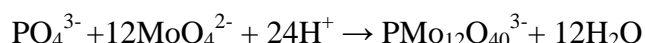
Najrasprostranjenija jedinjenja pripadaju Keggin-ovoj i Silverton-ovoj strukturi, [zasićenom 12-očlanom nizu (M : X=12)], koja ima najveći značaj za katalizi. Ovaj Keggin-ov tip heteropoli kiselina je najstabilniji i najdetaljnije proučavan. One sadrže heterododekametalate formule XM₁₂O₄₀^{x-8} i imaju Keggin-ovu strukturu, gde je X centralni ili heteroatom (Si⁴⁺, Ge⁴⁺, P⁵⁺, As⁵⁺ itd.), x je stepen njegovog oksidacionog stanja i M je atom metala (Mo⁶⁺, W⁶⁺) koji može biti delimično zamenjen drugim metalima. Dobro definisana Keggin-ova struktura je sastavljena od centralnog XO₄ tetraedra okruženog sa dvanaest ivica i uglom koji formiraju metal-kiseonikovi oktaedarski (MO₆) ligandi, koji su kao anjoni uvek negativno naelektrisani, pri čemu njihova konkretna gustina naelektrisanja zavisi prvenstveno od elementarnog sastava i

molekulske strukture. Heteropolianjoni su polimerni oksoanjoni i formirani su kondenzacijom više od dva različita mononuklearna oksianjona u kiseljoj sredini kako je pokazano sledećom jednačinom



sa M označen metal, X je hetero-atom, x je oksidaciono stanje hetero-atoma, m je oksidaciono stanje dodatog (adendnog) atoma i $s + z/2 = nq + rp$ (kiseonikova ravnoteža).

Na primer:



Iako elementi mogu funkcionisati kao dodati (adendni) atomi metala M u heteropoli- ili izopolianionima imaju odgovarajući jonski radijus i naelektrisanje, što im omogućava da formiraju $d\pi-p\pi$ M-O vezu, određenu sa heteroatomom X. Takvateza je utemeljena na radovima na Keggin-ovom tipu heteropoliokso-metalata, koji su najviše proučavani od svih strukturnih tipova heteropoli jedinjenja, zbog njihove stabilnosti i lake (jednostavne) sinteze.

2.1. Istorija Keggin-ovih heteropoliokso-metalata

Berzelius je 1826. godine prvi [3] opisao žuti precipitat, koji je dobijen kada je amonijum molibdat dodat u fosfornu kiselinu i koji je sada poznat kao amonijum 12-molibdofosfat čija je hemijska formula $(NH_3)(PMo_{12}O_{40})$. Ovo je način na koji je sintetisana i volframsilicijumova kiselina i njene soli, pa je Marginac 1862. godine precizno odredio analitički sastav ovih heteropoli kiselina [4]. Međutim, Marginac nije odmah predložio strukturu ovog jedinjenja, već je kasnije uradio detaljnu analizu i označio ga kao $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O$. Prvi pokušaji rešavanja strukture heteropolianjona zasnovani su na Werner-ovoj koordinacionoj teoriji. Određivanje strukture heteropoli jedinjenja nije bilo moguće sve do pojave metode difrakcije rendgenskih zraka. Rosenheim je usvojio 1908. godine pretpostavke koje su prethodno dali Miolati i Pizzighelli. U toku sledećih 20-30 godina Rosenheim je verovatno bio najproduktivniji i najuticajniji istraživač na polju hemije polianjona. Prema Miolati-Rosenheim-ovoj teoriji heteropoli kiseline su zasnovane na šest koordiniranih hetero atoma sa MO_4^{2-} ili $M_2O_7^{2-}$ anjonima kao ligandima ili priključenim grupama. Sledeće izolovane soli kao

što su $\text{Cs}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ i $(\text{CN}_3\text{H}_6)_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ poslužile su kao podrška ranije iznetoj Miolati-Rosenheim-ovoj teoriji. Prvu ozbiljniju kritiku ove teorije uputio je Pauling 1929. godine [5]. Za prihvaćenu Rosenheim-ovu strukturu za 6:1 kompleksa, Pauling je primetio da molibden (VI) i volfram (VI) imaju kristalni radijus podesan za oktaedarsku koordinaciju sa kiseonikom i predložio je strukturu za 12:1 kompleks, zasnovanu na uređenju dvanaest molibdenovih (VI) ili volframovih (VI) oktaedara koji okružuju centralni XO_4 tetraedar. Rezultujuća formula je napisana kao $\text{H}_4[\text{SiO}_4(\text{OH})_{36}]$, i prikazuje korektno iznete i prihvaćene primedbe. Struktura je bila konačno definisana, ali je bila pogrešna u jednom detalju, iz razloga što je Pauling posmatrao samo ugao koji se deli između MO_6 oktaedara. Posle četiri godine Keggin je rešio strukturu $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rentgenskom difrakcijom [6,7] i pokazao da je anjon zaista baziran na WO_6 oktaedarskim jedinicama kao što je bilo predloženo, ali ovi oktaedri su povezani zajedničkim ivicama i rogljevima. Malo kasnije, Bradley i Illingworth su ispitivali $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ i potvrdili postojanje ovih anjona. Struktura je određena tehnikom rendgeno strukturne analize polikristalnog praha [8].

2.2. Nomenklatura heteropolioksometalata

Literaturni podaci o nomenklaturi heteropoli jedinjenja bili su nedosledni. Starija oznaka sastojala se od prefiksa imena centralnih atoma sa rečima, na primer "molibdat (volframat)" ili "molibdo (volframo)" kiselina, "fosformolibdat" ili "silikomolibdat". Grčki prefiksi su korišćeni za označavanje broja atoma molibdena ili volframa oko centralnog elementa to jest, dodekavolframfosforna kiselina. Međutim Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) koristi drugačiji sistem nomenklature. Imena heteropolianjona počinju sa arapskim brojem označavajući jednostavniji odnos molibdenovih ili volframovih atoma sa centralnim atomom. Ovo je praćeno prefiksom "molibdo" ili "volframo" i zatim sa imenom jednostavnog anjona (ili kiseline) koji sadrži centralni atom u odgovarajućem oksidacionom stanju. U slučaju dvosmislenosti, mogu se koristiti i rimski brojevi za označavanje oksidacionog stanja centralnog atoma. Sadašnje znanje o strukturi i osobinama heteropoli jedinjenja učiniće potrebnim adekvatniju nomenklaturu ovih jedinjenja, uzimajući u obzir njihove strukture, stepen polimerizacije i oksidaciono stanje centralnog atoma. Predloženi sistem nomenklature je

koncipiran proširenjem sadašnjih IUPAC-ovih imena. Zahvaljujući modernim tehnikama strukturne analize u slučajevima gde je informacija o strukturi ovih jedinjenja sada pristupačnija, pa je opisivanje heteropoli jedinjenja na osnovu IUPAC-ove nomenklature adekvatnije. U ovom sistemu, oksidaciona stanja centralnih atoma prikazuju se rimskim brojevima u zagradi. Prefiks molibdo-, volframo- ili vanado- određuje periferne atome, dok prefiksi *oct-*, *tet-* i tako dalje, štampani kurzivom pokazuju stehiometriju (oktaedra i tetraedra) oko perifernih i centralnih atoma. Arapski brojevi određuju odnos između broja perifernih i centralnih atoma. Kada je poznat heteropolianjon tada dvostruki član prethodi imenu i pokazuje stepen polimerizacije. Kada se arapski broj nalazi na kraju imena, tada on označava naelektrisanje anjona. Grčko slovo u imenu označava premošćenje između centralnih atoma [1,9]. Primeri za nomenklaturu ovih jedinjenja po IUPAC-u i predloženi sistem dati su u tabela 2.

Tabela 2. IUPAC-ova nomenklatura heteropolijedinjenja

Formula	Prethodna IUPAC-ova Imena	Predložena imena
$\text{Na}_3[\text{P}^{5+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	Trinatrijum dodekamolibdofosfat(V)	Natrijum 12- <i>oct</i> -molibdo- <i>tet</i> -fosfat(V)
$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	12-volframsilicijumova kiselina	12- <i>oct</i> -volframo- <i>tet</i> -silicijumova(IV) kiselina
$\text{K}_3[\text{P}^{5+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	Trikalijum dodekavolframofosfat(V)	Kalijum 12- <i>oct</i> -volframo- <i>tet</i> -fosfat(V)

2.3. Klasifikacija heteropoli jedinjenja

Heteropoli jedinjenja mogu biti klasifikovana prema odnosu centralnih atoma i perifernih molibdenovih ili drugih sličnih atoma. Jedinjenja koja imaju isti broj atoma u anjonu, obično su izomorfna i imaju slične hemijske osobine. Obično heteropolimolibdati i heteropolivolframati sadrže neprelazne elemente kao centralne atome i imaju više strukturnih sličnosti od prelaznih elemenata koji mogu biti centralni atomi[1]. U tabeli 3. su navedeni hemijski elementi, koji mogu da se ponašaju kao centralni atomi u heteropoli jedinjenjima.

Tabela 3. Centralni atomi u heteropoli jedinjenjima

Periodne grupe	Element
I	H, Cu ²⁺
II	Be ²⁺ , Zn ²⁺
III	B ³⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺
IV	Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ (?), Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ i druge retke zemlje
V	N ⁵⁺ (?), P ³⁺ , P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , V ⁴⁺ (?), V ⁵⁺ , Sb ³⁺ (?), Sb ⁵⁺ (?), Bi ³⁺
VI	Cr ³⁺ , S ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , Te ⁶⁺
VII	Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , J ⁷⁺
VIII	Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Co ³⁺ , Ni ²⁺ , Ni ⁴⁺ , Rh ³⁺ , Pt ⁴⁺ (?)

(?)=Njihovo postojanje u heteropolianjonima je neizvesno

2.4. Struktura heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa

Keggin-ov tip heteropoli jedinjenja sastoji se od tri vrste struktura. Veoma je važno praviti razliku između primarne, sekundarne i tercijarne strukture koje su izgrađivački delovi kompleksa [10].

2.4.1. Primarna struktura

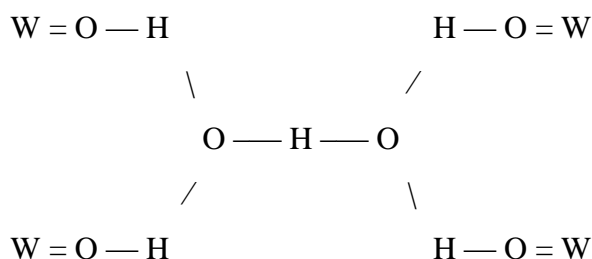
Heteropoli kiseline su u čvrstom stanju jonski kristali, koji se sastoje od međusobno povezanih polianjona. Ponekad mogu biti i amorfne. Ove polianjonske Keggin-ove strukture, specijalno α tip imaju T_d simetriju i sastoje se od centralno smeštenog XO_4 tetraedra (X=hetero atom ili centralni atom) okruženog sa dvanaest MO_6 oktaedara (M=dodati atom), koji imaju zajedničke ivice i uglove. Oktaedri su grupisani u četiri M_3O_{13} grupe. Rotiranjem jedne, dve, tri ili četiri trijade za 60° nastaju α , β , γ , δ ili ϵ oblici Keggin-ovog anjona. Svaka grupa je formirana od tri oktaedra koji imaju zajedničke ivice i imaju zajednički kiseonikov atom koji se nalazi na rogljevima centralnog tetraedra XO_4 . Kiseonikovi atomi u Keggin-ovoj strukturi klasifikovani su u četiri klase simetrija sa ekvivalentnim kiseonicima: $X-O_a-M$, $M-O_b-M$ ("inter" mostovi između oktaedara sa zajedničkim uglovima), $M-O_c-M$ ("intra" mostovi između zajedničkih ivica, to jest unutar M_3O_{13} grupe) i $M-O_d$ (terminalni kiseonici) gde je M dodati atom i X je heteroatom. Keggin-ov anjon sadrži dvanaest kvazilinearnih M-O-M veza između oktaedara formiranog dela različitih M_3O_{13} trijada, dvanaest uglovnih

(angularnih) M-O-M veza između oktaedara unutar jedne trijade, postoje i četiri X-O-M veze gde su trijade spojene sa centralnim atomom i dvanaest terminalnih M=O veza.

2.4.2. Sekundarna struktura

Trodimenzionalno uređenje sastoji se od velikih polianjona, katjona, kristalizacione vode i drugih molekula koji čine sekundarnu strukturu heteropoli jedinjenja. Kiseli oblici heteropoli jedinjenja u čvrstom stanju, sadrže katjone ili protone koji imaju važnu ulogu u strukturi kristala, povezujući susedne heteropolianjone.

Na primer, protoni u kristalu $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prikazani su u hidratisanom obliku kao H_5O_2^+ , od kojih je svaki hidratisani oblik povezan sa četiri susedna polianjona vodoničnim vezama sa terminalnim W-O_d kiseonikovim atomima, i polianjoni se pakuju u bcc strukturu. Ovo je prikazano na slici 1.



Slika 1. Položaj hidratisanog oblika H_5O_2^+ povezanog sa terminalnim kiseonikovim atomima

Sekundarne strukture mogu takođe sadržati i organske molekule, kao na primer $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9\text{DMSO}$, (DMSO – dimetilsulfoksid), koji sadrži devet molekula DMSO u jediničnoj ćeliji, gde postoje slabe vodonične veze između metil grupa i kiseonikovog atoma u heteropolianjonima. Drugi interesantan primer je $\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot [(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}]_3$ koji se dobija u reakciji anhidrovane $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ kiseline sa piridinom.

2.4.3. Tercijarna struktura

Oformljena struktura čvrste heteropolikiseline sadrži tercijarnu komponentu kompleksa. Veličina čestica, struktura pora i raspodela protona u česticama predstavljaju elemente tercijarne strukture.

2.5. Opšte osobine heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa

Fizičke i hemijske osobine heteropoli jedinjenja date su u donjem tekstu.

1. U opštem slučaju heteropoli jedinjenja imaju veoma veliku molekulsku masu preko 2000.

2. Slobodne kiseline i većina soli heteropolianjona su izuzetno rastvorne u vodi i često su veoma rastvorne u širokom opsegu organskih rastvarača.

U vodi: Većina slobodnih kiselina su u opštem slučaju izuzetno rastvorne (do 85% mase rastvora). U opštem slučaju, heteropoli soli malih katjona, uključujući i katjone mnogih teških metala, takođe su veoma rastvorne. Heteropoli jedinjenja koja sadrže velike "kontra" katjone su manje rastvorna. Tako su soli katjona Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} i većih katjona zemno alkalnih metala manje rastvorne. Soli NH_4^+ , K^+ i Rb^+ i nekih serija važnijih heteropolianjona su nerastvorne. Soli heteropolimolibdata i heteropolivolfamatnih anjona sa katjonskim koordinisanim kompleksima, alkaloidima ili organskim aminima su često nerastvorne. Rastvorljivost heteropoli jedinjenja u vodi može se pripisati maloj energiji kristalne rešetke i solvataciji katjona. Rastvorljivost je određenapравilima pakovanja u kristalu. Katjoni se pakuju između velikih negativnih anjona. Veliki katjoni kao što su Rb^+ i Cs^+ omogućavaju stabilno pakovanje u velikim kanalima, dovodeći do značajnog smanjenja energije kristalne rešetke što uzrokuje nerastvorljivost.

U organskim rastvaračima: Mnoge slobodne kiseline i neke soli su veoma rastvorne u organskim rastvaračima, posebno ako organski rastvarač sadrži kiseonik. Etri, alkoholi i ketoni (ovim redom) su uopšteno najbolji rastvarači. Slobodne kiseline su nerastvorne u rastvaračima koji ne sadrže kiseonik, kao što su na primer benzen, hloroform i ugljen disulfid. Dehidratisane soli se u nekim slučajevima dobro rastvaraju u organskim rastvaračima, dok su hidratisane soli nerastvorne.

3. Slobodne kiseline u kristalnom stanju, i soli heteropolimolibdenove i heteropolivolframove kiseline su gotovo uvek visoko hidratisane. Određena kiselina ili so će često formirati nekoliko čvrstih kristalohidrata. Većina heteropolimolibdata formira izomorfne kristalohidrate sa 30 molekula vode. One se rastapaju u sopstvenoj hidratisanoj vodi na temperaturi između 40°C i 100°C . U suvoj atmosferi oni počinju da gube vodu i svih trideset molekula vode gube u vakuumu iznad sumporne kiseline.

4. Mnoga heteropoli jedinjenja su veoma obojena, i boje im variraju kroz ceo spektar i javljaju se u više nijansi. Heteropolimolibdati su uglavnom žuti i u rastvoru i u kristalnom obliku. Parcijalna supstitucija jednog ili više atoma molibdena sa atomima vanadijuma menja boju od žute do narandžaste. Odgovarajući volframati su blede žuti ili bezbojni.

5. Neka heteropoli jedinjenja, posebno heteropolimolibdati su jaka oksidaciona sredstva, i često se mogu lako prevesti u (delimično) stabilne redukovane heteropolimolibdate. Ove redukovane vrste nazivamo "heteropoli plavo".

6. Heteropolivolframati i heteropolimolibdati su jake kiseline [11-14]. Kiselost je uopšteno određena konstantama disocijacije i Hammet-ovom funkcijom kiselosti. U opštem slučaju slobodne kiseline imaju nekoliko zamenjivih vodonikovih jona. Protoni u vodenim rastvorima potpuno disosuju. S obzirom da je u heteropolikiselinama negativno naelektrisanje raspoređeno preko mnogo većih anjona nego što je to kod anjona mineralnih kiselina, pa je samim tim i elektrostatička interakcija između protona i anjona mnogo manja kod heteropolikiselina nego kod mineralnih kiselina. Dodatan važan faktor je verovatno i dinamička delokalizacija naelektrisanja ili elektrona. Promena elektronskog naelektrisanja uzrokovana je deprotonacijom i može se raširiti preko cele polianjonske ćelije.

Jačina i broj kiselih centara kao i sa tim u vezi osobine heteropolikiselina mogu se kontrolisati strukturom i kompozicijom heteropolianjona, stepenom hidratacije, vrstom (tipom) nosača, termalnim tretmanom i tako dalje. Čvrste heteropolikiseline kao $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ i $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ su čiste Brønsted-ove kiseline i jače su od uobičajenih čvrstih kiselina kao što su $SiO_2-Al_2O_3$. Termalnom desorpcijom osnovnih molekula takođe se otkrivaju kisele osobine ovih jedinjenja. Piridin adsorbovan na $SiO_2-Al_2O_3$ je kompletno desorbovan na 573 K. Sa druge strane piridin sorbovan na $H_3PW_{12}O_{40}$ uglavnom ostaje vezan na 573 K, ukazujući da je $H_3PW_{12}O_{40}$ veoma jaka kiselina. Jačina kiseline može se takođe pokazati temperaturnim programiranim desorpcijom (TPD) NH_3 . U opštem slučaju redosled jačine kiselina za uobičajene heteropolikiseline je $H_3PW_{12}O_{40} > H_3SiW_{12}O_{40} \geq H_3PMo_{12}O_{40} > H_3SiMo_{12}O_{40}$.

7. Svi heteropolimolibdati i heteropolivolframati se raspadaju u jako baznim rastvorima. Produkti finalne razgradnje ovih jedinjenja su prosti molibdatni ili volframadni anjoni. Heteropolivolframati su stabilniji u kiselim rastvorima od odgovarajućih

heteropolimolibdata. Ako se baza postepeno dodaje u rastvor heteropolianjona pH rastvora postepeno raste. Anjon zadržava svoj identitet u delimičnom opsegu pH vrednosti, sve dok pH ne dostigne vrednost karakterističnu za degradaciju (razgradnju) određenog anjona. Nakon ovog stepena pH vrednost se malo menja dodavanjem baze, dok se heteropolianjon ne konvertuje u stabilnu vrstu na višim pH vrednostima ili se u potpunosti raspadne do prostih jona. U okviru određenih raspona pH vrednosti i drugih uslova kod većine rastvora heteropolimolibdata i heteropolivolfamata izgleda da preovlađuje jedna određena anjonska vrsta. Uopšteno se može pretpostaviti da je ova preovlađujuća vrsta identična anjonu koji postoji u čvrstom stanju, u ravnoteži sa rastvorom, ili mu je jako sličan; neki heteropolianjoni su izuzetno stabilni.

Heteropolikiseline i njihove soli nisu stabilne u vodenoj sredini i podležu delimičnoj hidrolitičkoj razgradnji, stvarajući H^+ jone, ali se oni mogu stabilizovati u mešanim rastvorima kao što su voda-dioksan, voda-aceton, voda-alkohol itako dalje. Heteropolivolfamati su stabilniji u vodenoj sredini od odgovarajućih molibdata. 12-heteropolimolibdati sa različitim heteroatomima znatno se razlikuju po svojoj stabilnosti u odnosu na razgradnju u vodenim rastvorima i to po sledećem opadajućem redosledu $Si > (Zr, Ti) > Ge > P > As$. Opseg pH vrednosti u kome je vrsta stabilna, najveći je za ona heteropoli jedinjenja koja sadrže Si kao heteroatom, dok je u veoma kiselim rastvorima potrebno da kod 12-heteropolimolibdata fosfor bude centralni atom.

8. Toplotna (termalna) stabilnost slobodnih kiselina heteropolimolibdata [15-17] i heteropolivolfamata je prilično visoka. Stabilnost zavisi od prirode heteroatoma i adendnog atoma. Kompleksi koji sadrže fosfor kao centralni atom u opštem slučaju su stabilniji od jedinjenja koja sadrže silicijum kao heteroatom. Heteropoli jedinjenja koja sadrže volfram kao adendni atom stabilnija su od onih jedinjenja sa atomima molibdena. Razgradnja na visokim temperaturama uzrokuje gubitak kiselosti. Fosformolibdenova kiselina razgrađuje se do odgovarajućih MoO_3 i P_2O_5 oksida. Keggin-ova struktura se može obnoviti ako se kompleks izloži atmosferi koja sadrži vodenu paru, dok je u slučaju manje labilnih polioksovolframata obnavljanje strukture manje verovatno. Heteropolikiseline se koriste kao čvrsti kiselinski katalizatori za reakcije u parnoj fazi na visokim temperaturama. Supstitucija prelaznih metala u anjonskoj rešetki u opštem slučaju smanjuje termalnu stabilnost ovih kompleksa. Substitucija molibdena u fosformolibdenovoj kiselini adendni atom (ili atomi) kao što je vanadijum smanjuje

termalnu stabilnost rezultujućih fosformolibdovanadata. Termalna stabilnost se smanjuje sa vanadijumovim atomima u anjonskoj rešetki. Na višim temperaturama dolazi do odlaska vanadijuma iz primarne strukturne rešetke što dovodi do razgradnje u proste okside, to jest u MoO_3 i V_2O_5 . Formiranje ovih oksida određujemo rendgensko-strukturnom analizom koja pravi jasnu razliku između heteropoli faze i metalno oksidne faze. Struktura ovih kompleksa može se rekonstruisati izlaganjem atmosferi vodene pare.

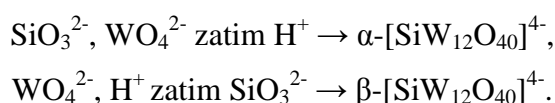
2.6. Sinteza heteropoli jedinjenja Keggin-ovog tipa

2.6.1. Sinteza slobodnih kiselina

Heteropolijedinjenja kao slobodne kiseline komercijalno su dostupna u veoma čistom stanju kao kristalohidrati. Heteropolikiseline se u opštem slučaju sintetišu iz kiselih vodenih rastvora koji sadrže so heteroelementa i alkalno metalnog molibdata i volframata. Proizvod se zatim izoluje kao slobodna kiselina ekstrakcijom etrom ili jonoizmenjivačkom tehnikom. Po pravilu ostvareni prinosi nisu visoki, a u procesu sinteze nastaje velika količina otpadnih proizvoda [2]. Volframfosforna kiselina dobija se na sledeći način:



Ravnotežne konstante i brzine formiranja dovoljno su velike da omogućе kristalizaciju polianiona u soli iz kisele stehiometrijske smeše komponenata na sobnoj temperaturi. Pažljiva kontrola pH i temperature može biti neophodna tokom sinteze. Redosled dodavanja reagenasa može takođe igrati veoma važnu ulogu, kao na primer:



Kiselost sredine postiže se dodavanjem običnih mineralnih kiselina. Članovi slobodnog kiselinskog niza dovoljno su stabilni da mogu kristalisati iz vodenih rastvora. U ovim slučajevima anjoni se mogu izolovati iz smese metodom ekstrakcije sa etrom. Kada se jako kiseli rastvor heteropolianjona mućka u višku dietiletra razdvajaju se tri faze: gornji etarski sloj, srednji vodeni sloj i donji težak uljani ekstrahovani sloj. Donji sloj se ispusti i odvoji pa se u višku etra mućka, kako bi se razdvojio od vodenog rastvora koji je bio zarobljen i ponovo izdvaja. Ekstrahovani deo se razgrađuje dodavanjem vode, etar se uklanja, a vodeni rastvor heteropolikiseline se uparava dok se ne ostvari

kristalizacija. Tačna priroda ekstrakcije nije poznata iako je Et_2OH^+ grupa identifikovana infracrvenom spektroskopijom. U toku sinteze $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ovom tehnikom primećeno je da ekstrat kiseline sadrži oko 20 molova etra i 50 molova vode po 1 molu heteropolikiseline. Izolovanje polianjona iz rastvora može se postići dodavanjem odgovarajućeg kontra katjona kao što su soli alkalnih metala, amonijum ili tetra alkil amonijumovog niza. Soli većeg alkil amonijuma i manji katjoni, kao što je tetrabutil amonijumsu nerastvorni u vodi ali se mogu rekristalisati iz rastvora kao što su acetonitril, nitrometan i aceton. Drugi metod za sintezu heteropolikiselina je elektrodijaliza (potpomognuta električnim naponom). Jedna efikasna elektromembranska tehnika korišćena je za sintezu fosforvolframove kiseline, membrana se nalazi između veoma važnog kiselog katalizatora u seriji heteropolikiselina. Heteropolikiselina je formirana u anodnom odvajanju kroz dializator iz Na_2WO_4 i H_3PO_4 vodenog rastvora. Pretvaranje u kiselinu je ostvareno elektrolizom vode. Natrijumovi joni su transportovani razlikom električnog potencijala između anode i katode kroz jednu katjonsku izmenjivačku membranu. Ovako čista volframfosforna kiselina je formirana na anodi i natrijum hidroksid na katodi. Baza dobijena ovim postupkom može biti korišćena za dobijanje natrijum volframata iz polaznog WO_3 . Ovom metodom dobijena heteropolikiselina je u čistom obliku. Mnogi heteropolianjoni koji sadrže prelazne metale mogu se takođe dobiti ovom tehnikom [18].

2.6.2. Opšte metode za dobijanje poliokso metalata sasupstituisanim prelaznim metalima

Opšti naziv za poliokso metalate sa supstituisanim prelaznim metalima je PSPM koji sadrže prelazne metale kao adendne jone. Uopšte prelazni metali ugrađeni u mrežu predstavljaju prvi niz metala koji su supstituisani u poliokso metalate. Prelazni metal je podesan za stvorenu lakunarnu prazninu u inače kompletnoj Keggin-ovj strukturoj jedinici. Lakunarna ili "defektna struktura" je stvorena gubitkom jednog MO_6 oktaedra (koji je ekvivalentan sa stehiometrijskim gubitkom jedne MO^{n+} jedinice, i rezultat toga je formiranje $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$). Ovo obuhvata delimičnu degradaciju Keggin-ove jedinice sa snižavanjem pH vrednosti rastvora dodavanjem odgovarajućeg pufera. Vrednost pH zavisi od prirode centralnog i adendnog atoma. Rastvorljivost PSPM kompleksa može

biti kontrolisana izabranim pogodnim kontra katjonom. Obično su alkalni metali i tetra-alkil-amonijum grupe odabrani kao kontra katjoni. Postoje dve metode za dobijanje PSPM-a. Prva metoda obuhvata dodavanje soli prelaznih metala u već dobijenu izolovanu lakunarnu so pod pogodnim uslovima sinteze, dok je drugu metodu razvio Simons sa saradnicima i ona obuhvata stvaranje in situ lakunarne praznine usled dodavanja soli prelaznog metala[19-21].

2.6.2.1.Prva metoda sinteze PSPM

Lakunarni heteropolianjoni $PW_{11}O_{39}^{7-}$ ili $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ se najčešće dobijaju iz natrijumovih ili kalijumovih soli. Vodeni rastvor soli prelaznog metala dodaje se bilo kojoj natrijumovoj ili kalijumovoj soli $PW_{11}O_{39}^{7-}$ ili $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ sa odgovarajućim molskim odnosom, zatim se dodaje natrijum karbonat da bi se postigla odgovarajuća pH vrednost koja zavisi od prirode elemenata koji se nalaze u anjonskoj rešetki.

Vodeni rastvor sa malim viškom soli (kao što su hloridi, nitrati ili acetati) prelaznog metala (Co, Mn, Fe, Ni i drugi) dodaje se vodenom rastvoru lakunarnih vrsta. Dobijeni rastvor se zatim puferuje zavisno od prirode inkorporiranog metala. Kalijumova so se zatim izoluje dodavanjem KCl. Kompleks koji sadrži natrijumove jone kao kontra katjone, priprema se dodavanjem natrijumove soli lakunarnog jedinjenja soli prelaznog metala i naknadnim podešavanjem pH vrednosti dodavanjem odgovarajućeg pufera [22].

2.6.2.2.Druga metoda sinteze PSPM

Kod ove metode lakunarna šupljina nastaje in situ unutar Keggin-ove jedinice, dodavanjem soli prelaznog metala pod odgovarajućim pH uslovima [23]. Ovaj $XM_{12}O_{40}$ anjon se delimično razgrađuje in situ do lakunarnih $XM_{11}O_{39}$ vrsta dodavanjem pufera kalijum-acetata ili kalijum-bikarbonata za podešavanje pH vrednosti zavisno od prirode centralnog i okolnih pridruženih atoma kao što je prikazano u tabeli 4.

Tabela 4.

Heteroatom	Adendni atom	Potrebna pH vrednost
P,Si,Ge	Mo	4,3-4,5
P	W	5,0-5,5
Si,Ge	W	6,0-6,7

Hidratisana 12-volframsilicijumova kiselina je rastvorena u vodi koja sadrži sirćetnu kiselinu. Da bi vrednost pH bila 6,0-6,7 dodaje se kalijum acetatni pufer. Rastvor se zatim kuva i dodaje mu se vodeni rastvor kobalt acetata. Nakon ovog postupka dodaje se rastvor kalijum acetata koji sadrži glacijalnu sirćetnu kiselinu. Ovaj vrući rastvor se filtrira i filtrat se ostavi da stoji preko noći i čuva na temperaturi od 5⁰C, da bi odvojio oddobijenog proizvoda $K_6[SiW_{11}Co(H_2O)O_{39}] \cdot nH_2O$.

2.6.3. Sinteza heteropoli jedinjenja sa različitim adendima

Kompleksi sa različitim adendima dobijaju se supstitucijom jednog ili više W(VI) ili Mo(VI) jona u Keggin-ovoj strukturi drugim adendnim atomom kao što su volfram (VI), molibden(VI) ili vanadijum (V). Promenom broja i vrste supstituisanih adendnih atoma i heteroatoma, mogu se dobiti brojni heteropolianjoni sa raznim adendima i upotrebljeni kao katalizatori kod oksidacionih reakcija. Kompleksi različitih adenada koji sadrže fosfor, molibden i volfram su među najviše primenjivanim, zbog svoje velike oksidacione moći kojoj se pripisuje visoka vrednost oksidacionog potencijala.

2.7. Katalitička aktivnost heteropolijedinjenja

Heteropolikiseline kao katalizatori imaju više prednosti, kako u ekonomskom smislu tako i u smislu neškodljivosti za životnu okolinu. S jedne strane heteropolikiseline imaju veoma jaku Brønsted-ovu kiselost koja se približava super kiselost oblasti, a sa druge strane efikasni su oksidansi koji ispoljavaju brze reverzibilne više elektronske redoks transformacije pod blagim reakcionim uslovima. Čvrste heteropolikiseline imaju diskretnu jonsku strukturu koja se sastoji od prilično pokretnih osnovnih strukturalnih jedinica anjona i kontra katjona. Ova jedinstvena struktura manifestuje se tako što ispoljava ekstremno visoku protonsku pokretljivost i „pseudotečnu fazu” dok se heteropolianjoni koriste u stabilizaciji organskih katjonskih intermedijera. Ostale dobre osobine kao što su visoka rastvorljivost u polarnim rastvaračima i prilično visoka temperaturna stabilnost u čvrstom stanju čine ih potencijalno atraktivnim kiselim katalizatorima [13]. Supstitucija jednog ili više adendnih atoma u Keggin-ovoj anjonskoj mrežisa drugim prelaznim metalom povećava oksidaciona svojstva heteropolijedinjenja. Jedinjenja sa supstituisanim prelaznim metalima služe kao

oksidacioni katalizatori sa širokim rasponom organsko/neorganskih supstrata mogu funkcionisati sa mnoštvom kiseonikovih donora u različitim rastvaračima [24].

2.7.1. Kisela kataliza sa heteropolikiselinama

Osobina kisele katalize kod heteropolikiselina pripisuje se jakoj Brønsted-ovoj kiselosti za koju je pokazano da je jača od kiselih katalizatora, kao što su mineralne kiseline. Za razliku od mineralnih kiselina heteropolikiseline nisu toksične, nisu isparljive, nemaju miris i stabilne su za dugotrajno skladištenje. Iako su heteropolikiseline skuplje od mineralnih kiselina njihova upotreba je opravdana zbog visoke efikasnosti i selektivnosti koju ispoljavaju u katalitičkim reakcijama. Kisela kataliza sa heteropolikiselinama odvija se pri blagim reakcionim uslovima. Zahvaljujući izuzetnoj prirodi anjona, nema odvijanja sporednih reakcija kao što su: hlorisanje, sulfonovanje i nitrovanje kao što se dešava u slučaju posmatranih mineralnih kiselina. Kiselost heteropolikiselina veća je od kiselosti mineralnih kiselina. U slučaju heteropolikiselina negativno naelektrisanje slične vrednosti raspoređeno je na veće anjone nego kod mineralnih kiselina, pa je tako elektrostatička interakcija između protona i anjona znatno manja kod heteropolikiselina (što omogućava laku disocijaciju protona) nego kod mineralnih kiselina. Postoji slaba zavisnost jačine kiselosti heteropolikiselina u odnosu na njihov sastav. Ova zavisnost postoji zahvaljujući heteropolianjonu i protonima u strukturi heteropolikiseline. U vodenim i nevodenim rastvorima heteropolikiselina se sastoji od solvata odvojenih jonskim parovima $H^+(H_2O)_m // HPK^{n-}$ u kojima su protoni hidratizirani i vezani za anjon kao celinu, a ne za specifični centar u heteropolianjonu. Struktura heteropolikiseline sastoji se od naelektrisane sfere velikog radijusa na čijoj su površini raspoređeni kisel protoni u obliku tačkastih naelektrisanja. U opštem slučaju, jačina kiselosti raste sa smanjenjem negativnog naelektrisanja anjona ili sa povećanjem valence heteroatoma [25] $Co < B < Si, Ge < P$. Opšti trend jačine kiselosti je sledeći [13]:



Kiselost heteropolivolfamata je veća od kiselosti heteropolimolibdata što je u skladu sa većim negativnim naelektrisanjem na kiseonikovom atomu u heteropolimolibdatima u odnosu na heteropolivolfamate. Tako je volframfosforna kiselina u znatno široj

upotrebi u odnosu na ostale kiseline, zbog svoje velike kiselosti, hidrolitičke i termičke stabilnosti i nižeg oksidacionog potencijala u poređenju sa molibdenovim i vanadijumovim heteropolikiselinama. Jačina kiseline, broj kiselih centara kao i odgovarajuće osobine heteropolijedinjenja mogu se kontrolisati variranjem strukture, rasporeda heteropolianjona, stepena hidratacije, prirode nosioca i termičkog tretmana primenjenog na heteropolikiselinu.

2.7.2. Kiselost u solima

Nekada se protoni u heteropolikiselinama zamenjuju alkalnim, zemnoalkalnim i prelaznim metalima. Ovo povećava površinu kao na primer, ako protone u $H_3PW_{12}O_{40}$ zamenimo velikim atomom kao što je Cs, površina se povećava od $<10m^2/g$ za kiselinu do $\approx 130m^2/g$ za cezijumovu so. Postoji više mogućih tipova za poreklo kiselosti u solima heteropolikiselina [25]:

- (a) disocijacija koordinisane vode $Ni(H_2O)_m^{2+} \rightarrow Ni(H_2O)_{m-1}(OH)^+ + H^+$,
- (b) Luisova kiselost metalnih jona,
- (c) protoni nastali redukcijom metalnih jona na primer, $Ag^+ + 1/2H_2 \rightarrow Ag^0 + H^+$,
- (d) protoni prisutni u kiselim solima na primer kao u $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$,
- (e) parcijalna hidroliza u toku sinteze na primer,



Unošenjem kiseline kao što je fosforvolframova kiselina u matricu neorganskog nosača na primer SiO_2 smanjuje se jačina kiselosti. Jačina kiselosti fosforvolframove kiseline smanjuje se prema sledećem redosledu nosača $SiO_2 > Al_2O_3 >$ aktivni ugalj. Kiselost heteropolikiselina na SiO_2 merena je sa amonijakom metodom TPD (termalno programiranom desorpcijom), pri čemu se kiselost smanjivala po sledećem redosledu $H_3PW_{12}O_{40}$ (865 K) $>$ $H_4SiW_{12}O_{40}$ (805 K) $>$ $H_3PMo_{12}O_{40}$ (736 K) $>$ $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (696 K)[26,27]. Vrednosti date u zagradama predstavljaju temperature desorpcija.

2.7.3. Određivanje jačine kiselosti heteropolikiselina

Termalna desorpcija baznih molekula kao što su piridin i amonijak otkrivaju kisela svojstva ovih jedinjenja. Piridin adsorbovan na $SiO_2-Al_2O_3$ u potpunosti se desorbuje na 573 K. Sa druge strane piridin sorbovan u $H_3PW_{12}O_{40}$ uglavnom ostaje na 573 K, što ukazuje da je heteropolijedinjenje vrlo jaka kiselina. Amonijak adsorbovan na SiO_2-

Al_2O_3 većim delom desorbuje na temperaturi manjoj od 800 K, dok $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ daje relativno oštar pik na oko 800 K. Kiselost se takođe određuje i Hammett-ovom funkcijom koja se zatim poredi sa vrednostima za mineralne kiseline [25].

2.7.4. Primena heteropolijedinjenja kao kiselih katalizatora

Visoka kiselost heteropolikiselina čini ih odličnim katalizatorima za širok spektar kiselo katalitičkih reakcija. U literaturi postoji dosta primera gde se heteropolijedinjenja koriste kao kiseli katalizatori [13]. U kiseloj katalizi veoma je važna uloga Brønsted-ove kiselosti. Heteropolikiseline su aktivni katalizatori u rastvorima u poređenju sa konvencionalnim katalizatorima kao što su mineralne i organske kiseline. One se koriste kao industrijski katalizatori za više reakcija u tečnoj fazi. Važne osobine zahvaljujući kojima ova jedinjenja imaju veliku katalitičku aktivnost su: pH, mekoća heteropolianjona, koncentracija katalizatora i priroda rastvarača. Molarna katalitička aktivnost heteropolikiselina je često 100-1000 puta veća od katalitičke aktivnosti mineralnih kiselina. Prema tome moguće je sprovesti katalitičke procese pri nižim koncentracijama katalizatora i na nižim temperaturama. Nisu primećene sporedne reakcije sa heteropolikiselinama. Heteropolikiseline se uspešno koriste u industriji kao heterogeni katalizatori za reakcije u tečnoj fazi. Prednosti heterogene katalize uključuju lako odvajanje i ponovnu upotrebu. Upotreba heteropolikiselina na neorganskim nosačima predmet je velikog interesovanja. Nosači kao što su silicijum-dioksid, aluminijum-oksidi i titan-dioksid se uveliko koriste kod heterogenih reakcija. Skoriji radovi uključuju upotrebu mezopornih molekulskih sita kao što je MCM-41 kao nosača za heteropolikiseline za kiselo katalitičke reakcije.

Reakcije u tečno-čvrstim sistemima katalisane su heteropolikiselinama i njihovim solima, bilo da su u nekom nosaču ili bez njega [24]. Prednost ove vrste kiselih katalizatora je u lakom odvajanju iz reakcione smeše.

2.7.5. Heteropolijedinjenja u oksidacionoj katalizi

Oksidaciona kataliza polioksometalata pogotovu Keggin-ovog tipa je oblast koja se brzo razvija zahvaljujući neobično velikoj prilagodljivosti i kompatibilnosti sa zahtevima očuvanja životne sredine (sa oksidansima kao što su O_2 i H_2O_2). Istraživanja u oblasti

oksidacije ovom vrstom kompleksa intenzivno se vrše, a posebno u poslednje vreme iz više razloga:

- (a) oksidacione reakcije su prirodni izazovi, da se postigne zadovoljavajući prinos i visoknivo selektivnosti,
- (b) postojeći katalitički procesi ostavljaju dosta prostora za dalja usavršavanja i razvojnovih katalitičkih sistema koji se mogu koristiti u strogim reakcionim uslovima,
- (c) reakcioni mehanizmi kod oksido-redukcija su prilično složeni, tako da se više mehanizama može simultano odvijati (višestruke reakcije),
- (d) široka primenljivost u oblastima koje variraju od hemijskih sinteza do degradacijemnogih toksičnih materijala.

Supstitucijom adendnih atoma prelaznih metala koji imaju d elektrone sa nekim drugim adendnim atomima povećava se oksidaciona sposobnost heteropoliokso-metalata. Sinteza PSPM kompleksa pokušana je nakon detaljnih istraživanja metaloporfirinskog sistema od strane Hill-a i njegove grupe [24]. Ovaj PSPM sistem trebao je da vrši oksidacionu katalizu prenosom kiseonika od tipičnog donora do organskog supstrata.

PSPM kompleksi pokazali su i neke od osobina metaloporfirina, kao na primer mogućnost di-okso vezivanja, formiranje visoko valentnih vrsta sa stehiometrijskim transferom kiseonika, reakcije sa oksidantima kao što su jodobenzen, natrijum-perjodat i tercijarni-butil-vodonikperoksid, ovi multidendatni ligandni sistemi mogu vezati d-elektron prelaznog metalnog jona u višestruka oksidaciona stanja sa dovoljnom jačinom tako da se ne izgube iz strukture. Ovo je od ključnog značaja jer oksidacioni proces donosi promene oksidacionog stanja u metalu. Promena u oksidacionom stanju rezultuje znatnu promenu stabilnosti i drugih elektro zavisnih osobina i iz tog razloga često je za ligande sistema teško da zadrže metal u rešetki u toku katalitičkog ciklusa. Ako se tokom oksidacionog procesa katalizator strukturno raspadne atom metala se gubi i taloži se kao oksid. Ovi metalni oksidi pogodni su kao katalizatori samo u heterogenim uslovima i neaktivni su u uslovima homogenih reakcija na nižim temperaturama. Oba kompleksa mogu aktivirati supstrate u okolini aktivnog centra, metalopiridini i PSPM sistemi mogu biti redukovani što potpomaže aktivaciju nekih oksidansa i gašenje raznih intermedijera primećenih u procesu oksidacije. Elektronska struktura se može promeniti i kontrolisati pravilnom sintezom i oba katalitička sistema rastvorljiva u polarnim i nepolarnim sredinama. PSPM kompleksi imaju prednost nad metaloporfirinskim

sistemom kao katalizator za oksidacije[28]. Metaloporfirini su organski molekuli i termodinamički su nestabilni u prisustvu jakih oksidacionih agenasa, pa podležu oksidacionoj degradaciji u toku reakcije. Kompleksi PSPM nisu podložni oksidacionoj degradaciji, pa nastavljaju oksidacionu katalizu duži vremenski period u odnosu na metaloporfirin i druge neorganske komplekse sa organskim ligandima. Termički su otporniji od porfirina i drugih makrocikličnih liganada. Akceptorske osobine oksometalnatnih liganada zavise od njihove reducibilnosti i mogu se modifikovati zamenom sa metalom ili delimičnom redukcijom. Populacija elektrona na metalu i ligandu više varira u odnosu na metaloporfirine. PSPM kompleksi za razliku od metaloporfirina se lako sintetišu u većoj količini (prinosu), u procesu koji se odvija u dva-tri stupnja. Rastvorljivost kao važan faktor zahomogenu katalizu može se lako kontrolisati pažljivim izborom kontra katjona tokom sinteze PSPM kompleksa. U ovim kompleksima prelazni metal se vezuje sa neorganskim ligandom, lakunarni polioksometalat ima funkciju više elektronskog akceptora[29].

Mešani adendni kompleksi su oni kompleksi kod kojih je jedan ili više adendnih atomu rešetki supstituisano drugim atomima kao što su volfram, molibden ili vanadijum. Pogodnost ovih jedinjenja za oksidacionu katalizu je u njegovom velikom oksidacionom potencijalu, niskoj ceni, termičkoj stabilnosti i oksidacionoj postojanosti, lakoći pripreme i rastvorljivosti u sredinama (medijima) koji variraju od vode do ugljovodonika. Redoks potencijal zavisi od gustine negativnog naelektrisanja i elementarnog sastava. Oba faktora se mogu u bitnoj meri kontrolisati tokom sinteze. Zavisnost redoks potencijala elementarnog sastava je uslovljen prisustvom ili odsustvom najjačih oksidacionih adendnih metalnih atoma.

Opadajući niz redoks potencijala je $V(V) > Mo(VI) > W(VI)$.

Otud je molibden-vanadijumfosfatni sistem najviše proučavan kod oksidacionih reakcija. Ustanovljeno je da su svi tipovi Keggin-ovih jedinjenja kompatibilni u radu sa neškodljivim oksidansima kao što su kiseonik i vodonik peroksid[30,31]. Takođe je ustanovljeno da reaguju sa oksidansima kao što su: tercijarni butil vodonikperoksid, jodobenzen, natrijum perjodat, kalijum persulfat i tako dalje.

3. VOLFRAMOVE BRONZE

Prvu volframovu bronzu sintetisao je Wöhler 1823. godine [32], zbog relativno velike stabilnosti katjona volframa. Volframove bronzе obuhvataju veoma veliku grupu stehiometrijskih i nestehiometrijskih jedinjenja sa empirijskom formulom M_xWO_3 , u kojoj je M obično jedan od elemenata alkalnih metala, zemnoalkalnih metala, amonijum jon, metalni joni retkih zemalja gde x ima vrednost između 1 i 0. Bronze karakteriše metalni sjaj, boja (od zlatno-žute do crveno-crne), dobra električna provodljivost, ili su poluprovodnici zavisno od M i vrednosti za x. Volframove bronzе najčešće imaju kubnu strukturu, međutim, ako su promenjene x vrednosti može doći do faznih transformacija bronzе, pa su tako nađene i tetragonalna i heksagonalna struktura.

Da bi metalni oksidi kao što su WO_3 i MoO_3 u prisustvu alkalnog metala prešli u bronzе, alkalni metal daje svoj valentni elektron oksidu koji se nalazi u delokalizovanom stanju. Takođe bronzе mogu nastati i delimičnim preklapanjem sa prelaznim metalom d_{2g} orbitalama ili indirektnim preklapanjem sa d-orbitalama putem mešanja sa orbitalama kiseonika $p\pi$ interakcija [32].

Kubnu strukturu M_xWO_3 bronzе čine pravilno raspoređeni oktaedri WO_6 spojeni na svim uglovima i produženi u pravcu sve tri ose, pri ovakvom rasporedu oktaedara WO_6 formiraju se četvorougaooni kanali paralelni z osi, pri čemu se formiraju i četvorougaooni kanali duž x i y ose.

U strukturi tetragonalnih bronzi nizovi oktaedara su tako raspoređeni da se između njih formiraju trougaoni, četvorougaooni i petougaooni kanali duž z-ose. Prostori kod četvorougaoonih i petougaoonih kanala ispunjeni (zauzeti) su velikim katjonima. Takođe se mogu povezivati nizovi oktaedara tako da obrazuju šestougaoone i trougaone kanale paralelne z-osi, ovakvo formiranje kanala karakteristično je za heksagonalne volframove bronzе čija je opšta formula $A(B_xW_{3-x})O_9$.

Heksagonalne volframove bronzе su karakteristične u vezi sa neobičnom koordinacijom A katjona. Okruženi su sa 18 jonova kiseonika i sa ista takva dva katjona. Na taj način, u toj strukturi A katjoni se nalaze u neposrednom kontaktu jedan sa drugim, što dovodi do preklapanja njihovih elektronskih orbitala. Takve geometrijske osobenosti strukture zahtevaju sledeća ograničenja: 1) katjoni A moraju biti dovoljno veliki, i 2) katjoni A ne

moraju imati velika naelektrisanja, zato što pri tome jako raste elektrostatička energija njihovog uzajamnog odbijanja.

U opsežnoj literaturi o alkalnim volframovim bronzama nalazi se veliki broj različitih jedinjenja [33,34], međutim Hägg [35,36] je pokazao da su sve natrijum-volframove bronzne kubne strukture, i da ne pripadaju različitim jedinjenjima. Ali različite vrednosti za x daju jednu neprekidnu seriju čvrstih rastvora kojoj odgovara Na_xWO_3 sa promenljivim sastavom. Teorijski gornja granica za x je 1, i u tom slučaju su svi atomi volframa petovalentni, a bronza kristališe u perovskitnu rešetku. Sa smanjenjem vrednosti x dolazi do statističke raspodele praznih položaja u prvobitnoj natrijumovoj rešetki i odgovarajući broj volframovih atoma prelazi u šestovalentno stanje.

Za sve alkalne metale vrednosti x su približno slične. Njihove male promene značajno utiču na WO_6 oktaedarsku mrežu, što ima za posledicu promenu njihovih osnovnih svojstava (naročito na provodljivost [37]). Goodenough [38] smatra da je koordinacija kiseonika manja od četiri, pa se π^* -veza može formirati sa d-orbitalama metala i vezujućim orbitalama kiseonika. Pošto su atomi kiseonika koordinisani sa dva atoma volframa kod svih volframovih bronzi, to je ova veza moguća. Međutim kod WO_3 veza je prazna, ali ima elektrone koje može da da nekom alkalnom metalu, i pri tome nastaju različite volframove bronzne sa alkalnim metalima.

Na osnovu XRPD analize volframovih bronzi sa alkalnim metalima, ustanovljeno je da one mogu pripadati različitim strukturnim sistemima:

- perovskitnu strukturu imaju litijumove i natrijumove bronzne,
- degenerisana perovskitna struktura sa tetragonalnom simetrijom pojavljuje se kod litijumove i natrijumove volframove bronzne sa nižim sadržajima alkalnog metala,
- tetragonalne kalijum volframove bronzne, i
- heksagonalne volframove bronzne koje u svom sastavu imaju kalijum, rubidijum ili cezijum [39].

3.1. Metode dobijanja volframovih bronzi

Opšta metoda za dobijanje volframovih bronzi je redukcija polivolframata u struji vodonika. Redukujući polivolframate Wright [39] ih je sjedinjavao sa kalajem, cinkom ili drugim elementima, dok je Scheibler [39] koristio elektrolitičku redukciju rastopljenog materijala. Da bi se dobila volframova bronza Brunner [39] je zagrevao smeše politungstata i volfram dioksida u vakuumu. Magnéli i Blomberg [39] su sintetisali alkalne-volframove bronzе redukcijom sa vodonikom i volfram dioksidom. Polivolframate su dobijali zagrevanjem alkalnih karbonata sa volfram trioksidom. Volfram dioksid je dobijen zagrevanjem volfram trioksida u smeši sa odgovarajućom količinom volframa u vakuumu. Pri elektrolitičkoj redukciji koristili su platinske ili ugljenične elektrode.

Litijum-volframove bronzе heksagonalnog tipa, dobijene su u reakciji WO_3 , W i LiOH smeše u molskom odnosu 1:3:2 sa 1,5 ml vode. Pripremljena smeša odgrevana je na temperaturi od 973 K devet časova. Pri čemu su dobijeni tamno ljubičasti kristali. Kristali imaju oblik štapića sa heksagonalnim poprečnim presekom, i dugački su oko 1 mm.

Amonijev katjon (NH_4^+) posmatran je kao član grupe alkalnih metala, i po veličini sličan je Rb^+ katjonu. Amonijum-volframove bronzе dobijaju se iz smeše WO_3 , W u molskom odnosu 1:1 sa odgovarajućom količinom NH_4OH . Smeša je odgrevana na temperature od 973 K devet časova. Dobijeni su tamno ljubičasti heksagonalni mikrokristali.

Kada se smeša $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ greje određeno vreme na temperature od 973 K devet časova, formiraju se kubni štapićasti kristali boje zlata. Na ovaj način dobijaju se natrijum-volframove bronzе.

Heksagonalne kalaj-volframove bronzе dobijene su hidrotermalnom reakcijom, iz smeše SnO , WO_3 i W u molskom odnosu 3:9:1 sa određenom količinom vode na temperature od 673 K u toku osam časova. Pri čemu se dobijaju plavo crni mikrokristali.

Tehnika elektrolitičkog dobijanja mešovite natrijum-gvožđe-volframove bronzе je slična sa upotrebljenim drugim tehnikama [40], osim što su “dopanti” aditivi dodati u rastop kao volframati umesto oksida.

Bronza se dobija u ćeliji koja se sastoji od dugačke kvarcne cevi koja je na dnu zaobljena, a na vrhu je zatvorena staklenim zatvaračem. S bočne strane cevi blizu prirubnice nalazi se otvor za izlazeći gas. Za rastope je korišćen aluminijumski lončić visoke čistoće koji se nalazi na dnu cevi. Vrh ćelije je napravljen od pireks stakla na kome se nalaze četiri standardna otvora. Vrh je zapečaćen voskom do donje kvarcne prirubnice na ćeliji. Mali izbočeni deo je napravljen prema voštanoj zaptivci da bi se sprečilo njegovo topljenje tokom procesa zagrevanja u peći. Sve elektrode, termopar i cev za gas ubačeni su u ćeliju i učvršćene su sa teflonom. Ćelija se zagreva u vertikalnoj peći sa kontrolisanom temperaturom do ± 30 K. Za merenje temperature rastopa korišćen je termopar hrom-aluminijum. Za dobijanje rastopa u peći korišćeni su natrijum-volframat, volfram-oksidi i gvožđe-volframat. Pre korišćenja sva jedinjenja su sušena 24 časa na temperature od 383 K.

U aluminijumskom lončiću dobijena je natrijum-gvožđe-volframova bronza mešanjem 88,25 g Na_2WO_4 , 46,5 g WO_3 i 3,03 g FeWO_4 . Aluminijumski lončić je smešten u kvarcnu cev koja je potom zapečaćena. Ovako sklopljena aparatura je zatim stavljena u vertikalnu peć i polako zagrevana, oko tri sata na temperature od 1008-1023 K i to na 423 K većoj temperature od fuzione tačke rastopa. Kada se supstance sjedine, ćelija se kontinuirano ispira argonom brzinom od 10-15 cm^3 u minuti. Termopar je obložen glinicom i uronjen u lončić od početka, pošto se ove supstance posle topljenja kontrahuju (skupljaju). Dve zlatne žice, koje su zaštićene kvarcnim cevima, uronjene su u rastop, i kroz njih je proticala konstantna struja od 6 mA u toku 28 časova. Bronze su formirane na katodi u obliku višestrukih kristala. Nekoliko malih kubnih kristala iskorišćeno je kao klica za rast većih kristala. Dobijena originalna katodna bronza kasnije je korišćena kao referentna elektroda. Odvojeni kubni kristali (koji su korišćeni kao klice za rast kristala) su zakačeni na zaravnjenu platinsku žicu i obmotani drugom žicom. Veći kristali su prvo brušeni a potom su nizani na zlatnu žicu. Kod klica koje nisu imale savršen oblik kocke, vršen je rast kristala pri jačini struje od 2 mA. U suprotnom, ovako pripremljena katoda uronjena je u rastop (kontakt je proveren sa provodnim mostom, koji je povezan sa uronjenom anodom), i rast kristala bronze ostvaruje se održavanjem potencijala katode na -78 mA u odnosu na referentnu elektrodu. Anoda je napravljena od zlatne folije i povezana je sa zlatnim olovom. Pri tome su mereni potencijal i jačina struje. Katoda u odnosu na anodu ima potencijal od -

1,153 V, a anoda u odnosu na referentnu elektrodu ima potencijal od +1,075 V. Posle 24 časa izrasle su savršene kocke dobijene bronzne. Dobijeni kristali su crvenkasto-bron boje i njihova ivica ima dužinu od 5 mm.

Volframove bronzne mogu se dobiti i mikrotalasnom sintezom [41], korišćenjem volframovog praha kao redukcionog sredstva.

Pored volframovih bronzi postoje i molibdenove bronzne, ali su one manje stabilne u odnosu na odgovarajuće volframove bronzne [42].

3.2. Osobine volframovih bronzi

Heksagonalne volframove bronzne (koje sadrže alkalne metale i elemente II i III grupe periodnog sistema elemenata, kao što su Ca, Sr, Ba, In i Tl), prelaze u superprovodno stanje [43] na temperaturama od 1-6 K.

Volframove bronzne u čijem sastavu se nalaze alkalni metali su poluprovodnici kada je $x < 0,25$, međutim kada je vrednost $x \approx 0,25$ stiču metalna svojstva (postaju provodnici).

Treba naglasiti da je postojanje heksagonalnih litijum-volframovih bronzi veoma retko. Litijum kao mali katjon može se nalaziti u velikim heksagonalnim kanalima. Po svojim dimenzijama heksagonalni kanali odgovaraju katjonima čiji je radijus $\sim 1 \text{ \AA}$, dok je radijus litijumovog katjona $\sim 0,68 \text{ \AA}$. Pored ovog položaja mogući su i drugi položaji, u kojima se može nalaziti litijumov katjon. Primer za to je trigonalna prizma. Kada bi se litijumov katjon nalazio na jednom kraju prizme, njegova koordinacija sa atomima kiseonika može biti šest ili tri. Jamieson [44] sa saradnicima smatra da litijumov katjon ima ove položaje u jedinjenju $K_{1-x}Li_xNbO_3$ (gde je vrednost $x \sim 0,4$), pa tako ova bronza ima tetragonalnu strukturu.

Kako je Li_xWO_3 bronza dobijena hidrotermalnim postupkom, postoji velika verovatnoća da se hidratisani litijum nalazi u heksagonalnim kanalima [37].

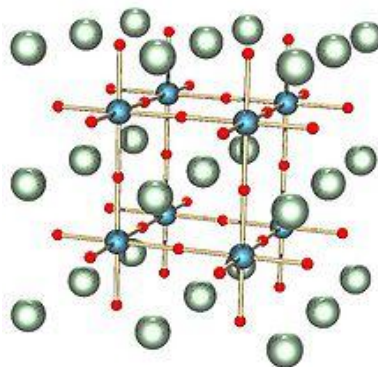
Na sl.2. prikazana su tri kristala natrijum-volframove bronze, koji se odlikuju metalnim sjajem i obojenošću. Ova bronza je nastala ugrađivanjem atoma natrijuma u WO_3 jedinjenje, pa je formula bronze Na_xWO_3 , gde x ima vrednosti manju od jedan ili jednaku jedan. Električna svojstva su u rasponu od poluprovodnika do metala u zavisnosti od koncentracije atoma natrijuma u datoj bronzi. U nekim slučajevima bronzne mogu postati i superprovodne [43].



Slika 2. Kristali natrijum-volframove bronzе

Natrijum-volframove bronzе, kao i druge volframove bronzе ne reaguju sa bazama i kiselinama. Njihova boja zavisi od zastupljenosti natrijuma u bronzi, i varira od zlatne ($x \approx 0,9$), preko crvene, narandžaste i jako purpurne do plavo-crne kada je $x \approx 0,3$. Električna otpornost bronzе zavisi od obilnosti natrijuma u bronzi. Kod nekih uzoraka izmeren je suspecifični otpori od $1,66 \text{ m}\Omega$ [45]. U procesu jonizacije atoma natrijuma oslobađaju se elektroni, koji se veoma lako vezuju za t_{2g} -orbitale volframa i π -orbitale kiseonika. Kada je vrednost x manja od 0,3 natrijumova bronzа je poluprovodna, ali na kritičnoj temperaturi ($T_c = 2,2 \text{ K}$, temperatura na kojoj otpor superprovodnika pada na nulu, naziva se i temperatura faznog prelaza) postaje superprovodna [46]. Prve superprovodne volframove bronzе dobijene su na temperaturi od $0,57 \text{ K}$ 1964. godine [47].

Na sl. 3. perovskitna kristalna struktura, koja odgovara formuli ABX_3 . Kada je $x=1$ natrijum-volframova bronzа ima kubnu rešetku [35]. U ovakvom obliku, struktura se sastoji od WO_6 oktaedara na rogljevima kubne rešetke i sa jonima natrijuma koji se nalaze u intersticijalnim prazninama. Kada su vrednosti x između 0,9 i 0,3 struktura ostaje slična, ali sa smanjenjem broja natrijumovih jona menja se struktura pa samim tim i parametri rešetke [35].



Slika 3. Perovskitna kristalna struktura

Mogu se dobiti i bronzе koje imaju druge kristale rešetke, sve one pokazuju različita električna svojstva: kubna, tetragonalna I i heksagonalna faza imaju metalna provodna svojstva, dok ortorombična i tetragonalna II faza imaju poluprovodna svojstva [48].

3.3. Primena volframovih bronzi

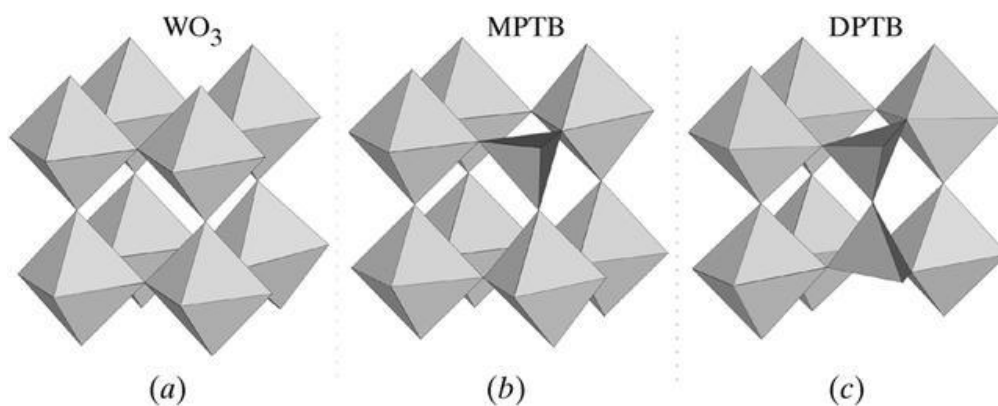
Potencijalna primena bronzi je u njihovoj ugradnji u baterije i gorivne ćelije, koje imaju veliku primenu u komunikaciji. Potrebne su jeftinije katode za ove sisteme, jer sadašnje katode koriste platinu ili legure platine koje su veoma skupe i povećavaju cenu proizvoda. Poteškoće pronalaženja odgovarajućih katalizatora za odgovarajuće elektrode odnose se na činjenicu da elektronski provodnici korodiraju na potencijalima na kojima se kiseonik redukuje (1,23 V u kiselj sredini). Njihova hemijska i elektrohemijska stabilnost je veoma značajna, za njihov izbor i za zamenu postojećih katalizatora koji se koriste u navedenim sistemima. Volframova bronza zadovoljava neke od uslova koji su karakteristični za kiseoničnu elektrodu (dobra elektronska provodljivost i velika stabilnost na najnižoj pH vrednosti). Ćelija je kubna i zapreminski centrirana sa atomom volframa u centru, koji je ortogonalno okružen sa šest atoma kiseonika koji se nalaze na bočnim stranama. Uglovi kocke predstavljaju osam intersticijalnih mesta (položaja), koja su dostupna (ali nisu kompletno zauzeta) sa atomima natrijuma. Volframove bronzе su dobri katalizatori za elektoredukciju kiseonika u kiselim elektrolitima. Njihovo dobro funkcionisanje može biti poboljšano dopiranjem u tragovima sa tantal oksidom i cirkonijum oksidom [40,49-54]. Volframova bronza dobijena elektrolitičkim putem korišćena je za elektoredukciju kiseonika i koroziona ispitivanja. Brzina korozije volframovih bronzi određivana je gravimetrijski u zasićenim rastvorima kiselina ili baza.

3.4. Fosforvolframove bronzе

Ovde su prikupljeni i sistematizovani teorijski i eksperimentalni podaci o sintezi, strukturi, osobinama i primeni fosforvolframovih bronzi. Posebno se obratila pažnja na odnos između strukturnih karakteristika i elektrofizičkih osobina ovih jedinjenja. Razmatrane su i mogućnosti praktične primene fosforvolframovih bronzi.

Naglo je poraslo interesovanje za makroskopski kvantni fenomen kao što je superprovodljivost i laserski efekat. Istraživači kod primene ovih efekata uvode koncepte kvantne mehanike [55,56]. Intenzivno ispitivanje oksida bronzi (nisko-dimenzionalni metalni provodnici) vrši se u poslednjih nekoliko godina. To je delimično zbog toga što ova jedinjenja pokazuju makroskopske kvantne osobine, na primer, elektronsku nestabilnost koja je odgovorna za pokretanje spinske gustine talasa (SGT) i gustine naelektrisanja talasa (GNT) [57-62].

Raspoloživi (dostupni) modeli za mehanizme nastanka GNT su neadekvatni. Zbog toga su sprovedena sistematska istraživanja GNT u jedinjenjima koja pokazuju niske dimenzionalne elektrofizičke osobine, ali imaju različite sastave i strukture. Među široko korišćenim modelom objekata nalaze se fosforvolframove bronzne koje sadrže perovskitni tip slojeva, građeni od ReO_3 tipa, slojevi WO_6 oktaedara odvojeni su slojevima koji se sastoje od monofosfatnih grupa ili difosfatnih jedinica sl. 4. Preraspodela elektronske gustine između fosfatnih grupa i slojeva od WO_6 oktaedara u fosforvolframovim bronzama dovodi do delimično popunjene provodne trake sastavljene od hibridizovane p- i d- atomske orbitale. Ove strukturne karakteristike su takođe odgovorne za metalnu provodljivost bronzi i za dve vrste elektronske nestabilnosti, Peierls-ovi prelazi dovode do GNT stanja [63-69] i superprovodljivog stanja nestabilnosti (nestabilnog stanja superprovodljivosti?) [69,70].



Slika 4. Zamena WO_6 oktaedra u strukturi ReO_3 tipa: a) klasičan perovskitni tip; b) jedan WO_6 oktaedar zamenjen je sa PO_4 tetraedrom i dobijaju se MPTB; c) dva susedna WO_6 oktaedra zamenjena su sa P_2O_7 difosfatnom grupom i dobijaju se DPTB

Manje varijacije termodinamičkih parametara (temperature, pritiska, hemijskog potencijala, itd.) mogu izazvati značajne promene kod fizičkih osobina ovih jedinjenja. Zbog ove termodinamičke osetljivosti ovi neorganski materijali mogu poslužiti kao model objekata za ispitivanje različitih nestabilnosti.

3.4.1. Sinteze fosforvolframovih bronzi

Za sada su poznate samo tri glavne grupe fosforvolframovih bronzi. I to su, monofosfatne volframove bronzes (MPTB_s) opšte formule $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ sa petouganim (MPTB_p) [71-74] ili heksagonalnim (MPTB_h) [75,76] strukturnim kanalima i difosfatne volframove bronzes (DPTB_s) opšte formule $A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ (A je prazno mesto ili jednovalentni ili dvovalentni katjon) sa heksagonalnim kanalima (DPTB_h) [77,78]. Ispitivanja formiranja faze u sistemima $\text{P}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{W}$ i $\text{A}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{W}$ počela su 1980. godine, u vezi sa traganjem za novim funkcionalnim materijalima koji bi bili dobri za poluprovodnu elektroniku [79-85].

Zbog: 1) preraspodele elektronske gustine u mešovitoj mreži formiranoj od WO_6 oktaedara i PO_4 tetraedara i 2) umetanjem dodatnih katjona, oksidaciono stanje volframovih atoma u fosforvolframovim bronzama obično varira između 5 i 6. Deleći 4d-elektrone atoma volframa i njihova delokalizacija preko sistema W-O-W-O veza dovodi do kvazi metalnih elektrofizičkih svojstava oksida i fosforvolframovih bronzi [80,81].

Treba napomenuti da su fosforvolframove bronzes sklone da formiraju međusobno izrasle faze. Ovaj trend postaje više naglašen kako se parametar m povećava. Stoga, MPTB_p jedinjenja sa $m > 14$, MPTB_h jedinjenja sa $m > 7$ i DPTB_s sa $m > 10$ nisu sintetizovane kao pravilni monokristali.

3.4.1.1. Sinteza polikristalnog praha fosforvolframovih bronzi

Polikristalni prahovi i mali monokristali brojnih fosforvolframovih bronzi su prvo dobijani reakcijom u čvrstom stanju iz volfram trioksida, kiselog amonijum ortofosfata u različitom stepenu supstitucije i metalnog volframa koji se uzimaju u stehiometrijskom odnosu. Ovde, su izabrani optimalni uslovi za sintezu jedinjenja sa određenim sastavom. Obično, interakcija reaktanata uključuje dve faze: 1) topljenje volfram trioksida sa amonijum ortofosfatom monohidratom u temperaturnoj oblasti od

573-890 K u toku od 24 časa [71,73,75,78] do formiranja nekog prelaznog jedinjenja koje sadrži amonijum i malo topljenog stakla [86], i 2) interakcije dobijenog produkta sa fino isitnjenim prahom volframa na temperaturi od 1000-1473 K u inertnoj atmosferi (evakuisana ampula) tokom perioda od nekoliko nedelja. U većini slučajeva polazne komponente se uzimaju u takvom odnosu da obezbeđuju stehiometriju reakcionog produkta. Ova tehnika omogućava sinteze prahova i malih kristala dobrog kvaliteta, koji su često korišćeni za rast monokristala [87,88].

Redukcija prelaznih metala (posebno, volframa) u multikomponentnim oksidnim sistemima je neravnotežni proces. Ovo dovodi do postojanja pogodnih oblasti za kristalizaciju pojedinih jedinjenja i heterogeno-heterofazne oblasti u kojima se odvija kristalizacija u nekoliko faza u uskom temperaturskom intervalu i koncentracionom rasponu (opsegu) [76,89,90]. Sastavi dobijenih jedinjenja u multikomponentnim oksidnim sistemima mnogo zavise od uslova sinteze, tj. od odnosa polaznih reaktanata, njihove disperzije, temperature, prisustva temperaturskog gradijenta, trajanja reakcije i prisustva modifikatora.

Nažalost, nema optimizovanih opštih metoda za dobijanje polikristalnih fosforvolframovih bronzi. Treba primetiti da se uobičajena kristalizacija ovih jedinjenja razlikuje po sastavu i strukturi, iako se ona odvija pod indetičnim eksperimentalnim uslovima.

3.4.1.2. Rast monokristala fosforvolframovih bronzi

Jedna od najčešće korišćenih metoda rasta monokristala fosforvolframovih bronzi podrazumeva korišćenje raznih prevodećih reakcija (u prisustvu temperaturskih gradijenata) u temperaturskom opsegu od 850-1473 K. Korišćenjem ove tehnike, moguć je rast monokristala visokog kvaliteta sa tipičnim dimenzijama $(1-3) \times (0,6-3) \times (0,1-0,75)$ mm u toku vremenskog perioda od jedne do tri nedelje [91,92]. Ovde ulogu transportnih prenosilaca mogu imati jod, fosfor pentoksid i sa amonijumom i neki alkalni metalni jodidi, bromidi ili hloridi. Metoda je optimizovana za dobijanje sledećih članova MPTB_p familije bronzi: $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_4$, $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ i $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{12}$ [93-95].

Za kontrolisanje hemijskih reakcija transporta koriste se metode hemijske termodinamike [96] (posebno koristeći programski paket CVTRANS [97]) pa ovu

tehniku za rast monokristala čini atraktivnom kako za laboratorije tako i za veliki opseg primena.

Za rast kristala fosforvolframovih bronzi koriste se nisko topljivi sistemi fosfat-volframat i fosfat-volframat-molibdat [89] i komponente koje su sadržane u kvarcnoj ampuli tj. SiO_2 i GeO_2 [72,89,98,99]. Prisustvo ovih komponenti tj. nečistoća pogoršava elektrofizičke osobine materijala. Sada postoje mnoge metode sinteze polikristala i monokristala za dobijanje MPTB_h jedinjenja koja kristališu u obliku planparalelnih ploča sa velikom refleksijom.

3.4.1.3. Sinteza jedinjenja $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ i $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$

Jedna od najčešće korišćenih metoda sinteze jedinjenja $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ i $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ je topljenje stehiometrijske smeše amonijum-ortofosfata i volfram trioksida (ako je A vakancija-prazno mesto) i metalnih karbonata (A predstavlja jednovalentni ili dvovalentni metal) zatim interakcijom dobijenog produkta sa metalnim volframom u internoj atmosferi.

Korišćenje tehnike fluksa za dobijanje ovih jedinjenja ima neke neobične karakteristike jer je oblast formiranja stakla ograničena i reakcija se odigrava na površini tečnog metala. Treba napomenuti da velika reaktivnost oko topljenja materijala lončića na $1153 \leq T \leq 1270\text{K}$ uzrokuje obogaćivanje sistema sa silikatima ili aluminatima. Dakle, sinteza čiste faze i ispitivanje formiranja faze u ovim sistemima postalo je mnogo komplikovano. Fazni dijagrami pseudokvaternarnih sistema su izrađeni samo za nekoliko izotermalnih delova u uskim koncentracionim opsezima, drugim rečima za sisteme kao što su: $\text{KWO}_3, \text{WO}_3, \text{PWO}_5$ [45], $\text{Li}_x\text{WO}_3, \text{WO}_3, \text{PWO}_5$ [89], $\text{Na}_x\text{WO}_3, \text{WO}_3, \text{PWO}_5$ [89], $\text{K}_4\text{P}_8\text{W}_4\text{O}_{32}, \text{P}_8\text{W}_4\text{O}_{32}, \text{Na}_4\text{P}_8\text{W}_4\text{O}_{32}$ i $\text{K}_4\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}, \text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}, \text{Na}_4\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ [91,100]. Fazni dijagrami za dva navedena sistema pokazuju široke višefazne oblasti, koji dovode u sumnju njihovu korektnost.

Pored klasične metode sinteze postoji i niz različitih metoda zasnovanih na hemijskim ili elektrohemijskim interakcijama katjona koji se ugrađuju u MPTB_p ili MPTB mrežu (sastav) i nalaze se u strukturnim kanalima navedenih bronzi. Određeni broj sadržanih derivata natrijuma i litijuma su dobijeni primenom redoks reakcija sa organometalnim redukcionim sredstvima kao što su LiC_4H_9 i $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ [79]. U ovom slučaju punjenje perovskitnog tipa šupljina u strukturi bronzne katjonima dolazi do razlike kod sinteze na

visokim temperaturama (visoko temperaturna metoda sinteze). Koristeći najjednostavnije elektrohemijske ćelije, $(+)|A|AClO_4-PC|[(PO_2)_4(WO_3)_{2m}/A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}](-)$ ($A=Li, Na$; $PC=propilen karbonat$), moguće je kontrolisati sintezu materijala sa različitim stepenom punjenja strukturnih kanala sa katjonima i da vrše razmenu jona u ciklusima punjenja i pražnjenja [79]. Interekcija katjona, da bi se dobilo jedinjenje $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ može se postići putem transportnih reakcija. Na primer, kristali jedinjenja $A_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ su sintetisana reakcijama elemenata I_a grupe Periodnog sistema elemenata ili Tl(I) jodida sa $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ [101].

3.4.1.4. Formiranje fosforvolframovih bronzi koje sadrže polivalentne metalne katjone

Objavljena su istraživanja čiji je cilj dobijanje modifikovanih fosforvolframovih bronzi sa homovalentnim i heterovalentnim supstituentina.

U ovom trenutku u odsustvu fosformolibdenovih bronzi koje su slične po strukturi i svojstvima (osobinama) sa fosforvolframovim bronzama, je paradoks bez objašnjenja, mada su mešovite molibden fosfatne bronzes poznate.

Korišćenje molibdena kao redukcionog sredstva u smeši nitrat-fosfatnih sistema dovodi do formiranja nisko topljivih smeša koje pomeraju temperaturnu oblast topljenja ka nižim temperaturama (673-873 K). Treba napomenuti da proces kristalizacije faze i dobijena struktura u sistemu $A_2CO_3, H(NH_4)_2PO_4, WO_3(MoO_3)$ mnogo zavisi od sastava, strukture i fizičko-hemijskih karakteristika početnih reaktanata (razlike između termohemijskih osobina početnih oksida i njihove tačke topljenja) i formiranog rastopa u ovim sistemima [102,103]. Obično, korišćenje kompleksnih sistema dovodi do formiranja jedinjenja sa mešovitim mrežama koje se razlikuju od mreža fosforvolframovih bronzi [103,104].

Najviše mešanih molibden-volframovih fosfata sadrže pojedinačni MO_6 oktaedri ili M_2O_{11} bi-oktaedri. To su, npr. jedinjenja $Cs_5VW_4O_9VO_4(PO_4)_4$ [104], $Rb_2Mo_2WO_5(PO_4)_3$ [104], $Na_{0,75}(Mo_{0,42}W_{0,58})(Mo_{0,75}W_{0,25})O_3(PO_4)_2$ [105] i $Li_{0,5}MoWO_3(PO_4)_2$ [106,107].

Za razliku od molibdena, niobijum gradi niobijum fosfatne bronzes. Ovo omogućava sintezu mešoviti bronzi $(Nb_{0,787}W_{0,213})_4O_4(PO_4)_4$ [108] i $K_{3,75}Nb_{8,5-x}W_xO_{14}(PO_4)_4$ [109]. U isto vreme, iz smeše $A_2CO_3, H(NH_4)_2PO_4, WO_3, W$ i Nb_2O_5 dobijena su jedinjenja iz

familije $A_x(\text{NbW})_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_3$ ($A=\text{Li, K, Rb i Cs}$) **[110]** koja sadrže izmenjeni perovskitni tip slojeva u kojima su neki WO_6 oktaedri zamenjeni PO_4 tetraedrom.

4. ULTRAZVUČNA SPREJ PIROLIZA

Dobijanje složenih metalnih oksida sa karakterističnim električnim, optičkim i superprovodnim osobinama polazi od molekulskih prekursora koje je potrebno transformisati u krajnje proizvode. Do sada je razvijen veći broj tehnika, koje polaze iz rastvora, ali su samo aerosolni procesi uspeli da sjedine precipitaciju, termolizu i sinterovanje u jedan kontinualni proces. Došlo je do pojave velikog broja pojmova koji su imali za cilj da razdvoje aerosolne procese bilo po mehanizmu nastajanja aerosola ili po vrsti prekursorske termolitičke reakcije (razlaganje isparavanjem, sprej piroliza, termoliza aerosol, reakciono raspršivanje, ultrazvučna sprej piroliza i tako dalje). Za opisivanje ovih procesa najviše se koristi pojam ultrazvučna sprej pirolize. Tokom ultrazvučne sprej pirolize rastvor se raspršuje u sitne kapi, koje se potom uvode u reakcionu zonu i koje tada predstavljaju veliki broj mikro reaktora. U okviru svake kapi dolazi do isparavanja i precipitacije rastvorene supstance unutar kapi, sušenje, razgradnja precipitacione čestice na visokim temperaturama, formiranje mikroporozne čestice definisanog faznog sastava i na kraju, sinterovanje mikroporozne čestice u gustu česticu. Ultrazvučna sprej piroliza omogućava kompletno održanje stehiometrije na nivou kapi, pa je zbog toga izuzetno pogodna za sinteze mešovitih metalni oksida.

4.1. Sprej piroliza u periodičnom fizičkom polju

Wood i Lomis su 1927. godine objavili svoj prvi rad o mogućnosti generisanja kapljica aerosola pomoću ultrazvučnih talasa [111]. Dva različita mehanizma su bila predložena za objašnjenje ultrazvučne atomizacije: mehanizam kapilarnih talasa i kavitacioni mehanizam. Međutim, međusobna interakcija između ova dva granična pristupa i granice u kojima dominira jedan od njih u odnosu na drugi, još uvek su otvoreni problem.

Prvu studiju stacionarnih talasa koji se formiraju na površini tečne faze uzrokovanih delovanjem periodičnog ultrazvučnog polja objavio je Faraday (1938. godine), da bi Lord Kelvin (1871. godine) napokon izveo svoju poznatu jednačinu kapilarnih talasa [112, 113]:

$$\lambda = (2\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \quad (1)$$

gde je λ talasna dužina, σ koeficijent površinskog napona, ρ gustina tečnosti i f frekvencija površinskih talasa.

Taj rad je bio nastavljen od strane Rayleigh-a 1883. godine, koji je modifikovao Kelvin-ovu jednačinu u obliku [114]:

$$\lambda = (8\pi\sigma/\rho F^2)^{1/3} \quad (2)$$

gde je F frekvencija ultrazvučne pobude, pri čemu je eksperimentalnim merenjima utvrđeno da je $f=F/2$.

Prvi matematički model kojim je izrazio kolaps mehurova u nestišljivim tečnostima izveo je Rayleigh 1871. godine, i to je bio prvi pokušaj da se objasni fizički mehanizam koji je vezan za propagaciju ultrazvučnih talasa unutar tečnosti.

Na toj teorijskoj osnovi Wood i Lomis (1927) su izveli prvu atomizaciju tečnosti pomoću ultrazvučnih talasa. Objasnjenje istog procesa na bazi kavitacije koje se produkuje ispod meniska tečnosti predloženo je od strane Solnera (1936). Brojni radovi (Bisa 1954., Benjamin i Ursell 1954., Sorokin 1957., Eisenmenger 1959.) u svome zaključku su površinske kapilarne talase identifikovali kao glavni uzrok formiranja kapljica aerosola, oslanjajući se na uprošćenu linearnu analizu nestabilnosti površine likvidusa.

Napokon, Lang (1962) je objavio svoju dobro poznatu jednačinu koja povezuje talasnu dužinu pobude tečnog stuba sa veličinom kapljice aerosola preko empirijske konstante $k=0,34$ [115].

Jedan od najbolje elaboriranih teorijskih modela zasnovanih na međupovršinskim Taylor-ovim nestabilnostima koje uzrokuju nastajanje površinskih talasa razvijen je od strane Peskin-a i Raco-a (1963). Tanki sloj tečnosti, koji kvasi površinu ultrazvučnog rezonatora vibrirajući zajedno sa njegovom površinom formira „chessboard-like pattern” stacionarne kapilarne talase. Ovaj fenomen se dešava kada amplituda vibracije prevaziđe vrednost koja odgovara vrednosti praga pobude. Nadalje, dolazi do prekida ligamenta sa površinom meniska i kap se odvaja od „kreste” kapilarnih talasa. Pored

talasne dužine oni uvode amplitudu talasa i debljinu tečnog stuba kao parametre koji određuju veličinu kapljice aerosola [116].

Na drugoj strani, Eknadiosayants i Gersherson razvijaju svoju teoriju zasnovanu na kavitacijama. Potom slede brojni pokušaji objedinjavanja ovih teorija (Fogler i Timmerhaus 1965., Boguslaskii i Eknadiosayants 1969., Topp 1973., Chiba 1975., Basset i Bright 1976., Miles 1994., Sindayihebura i Bolle 1998., Edwards i Fauve i najzad F. Barreras, H. Amaveda i A. Lozano 2002.) [117-123].

Model koji koristimo je najdetaljniji i najsveobuhvatniji pristup koji objašnjava sve fenomene vezane za mehanizam formiranja kapljica aerosola. Ovaj model kvantitativno definiše svaku od mogućih vrednosti prečnika kapljice aerosola i iz njih nastalih čestica praha.

4.2. Precipitacioni proces

Mehanizam transformacije kapljice aerosola u česticu stepen redukcije njene zapremine zavisi od niza parametara. Najvažniji su: temperaturski gradijent između površine i centra kapljice/čestice, viskoelastične osobine kapljice (karakter i stepen njihove rigidnosti i ponašanja kapljica tokom njihovog sudara/koalescencije) termodifuzioni koeficijent i permeabilnost kore koja se formira na površini tokom procesa očvršćavanja sistema [124].

Način precipitacije atomizioranih kapljica je presudna za gustinu pakovanja i osobine praha koji pri tome nastaje. Prahovi pune gustine dobijaju se zapreminskom precipitacijom, a šuplje sfere površinskom precipitacijom.

Da bi zapreminska precipitacija bila dominantna, neophodno je imati prekursor-rastvor koji poseduje sledeće osobine [124, 125, 126]:

- 1) veliku razliku između superkritičnog zasićenja i ravnotežnog zasićenja,
- 2) visoku rastvorljivost i pozitivan koeficijent rastvorljivosti da bi bio zadovoljen perkoloracioni kriterijum,
- 3) da nije termoplastičan i da se ne topi tokom termolize i sprej pirolize,
- 4) nije obavezujuće, ali izvesne dodatne pogodnosti pokazuju koloidni rastvori i parcijalno hidrolizovani alkoksidni sistemi, koji vrlo lako formiraju trodimenzionalne mreže u procesu geliranja ili/i polimerizacije.

Nasuprot tome, za dobijanje šupljih sfera svi uslovi vezani za prekursor/rastvor su suprotni navedenim za zapreminsku precipitaciju.

U višekomponentnim sistemima precipitacija zavisi od razlike u rastvorljivosti rastvora različitih komponenata i razlike u vrednostima pH pri kojima za svaku od njih dolazi do precipitacije. Ako je ta razlika mala precipitacija je homogena, a ako je razlika značajna onda je heterogena, jer različite komponente precipitiraju različitim brzinama [125, 126-136].

4.3. Redukcija veličine kapi

Redukcija veličine kapi dešava se u različitim stadijumima procesa sprej pitolize, kao što su proces isparavanja, koji se sastoji iz procesa isparavanja rastvarača sa površine kapi, difuzije pare rastvarača sa površine kapi u gasnu fazu, difuzije rastvora prema centru kapi, skupljanje kapi i promena temperature na njenoj površini i procesa sušenja. Karakteristična veličina koja omogućuje procenu vremena potrebnog za isparavanje rastvarača i precipitaciju kapi je brzina isparavanja koja je data jednačinom [125, 137]:

$$dm/dt = 4\pi R D_v M (p_\infty / T_\infty - p_d / T_d) / R_g \quad (3)$$

gde je m masa kapi, t vreme isparavanja, p_∞ pritisak/napon pare i T_∞ temperatura unutar reakcionog suda, p_d pritisak i T_d temperatura na površini kapi, M molekulska masa gasa, R_g univerzalna gasna konstanta, R srednji radijus kapi i D_v difuzivnost pare rastvarača u vazduhu.

Da bi se odredilo kako se menja koncentracija u funkciji uslova sušenja u toku procesa isparavanja tokom sprej pirolize, neophodno je rešiti simultano diferencijalne jednačine za difuziju rastvora i rastvarača, koristeći metodu konačnih razlika koju je razvio Lijin. Saglasno tome, brzina isparavanja rastvarača dm/dt u prisustvu čvrste faze na površini kapljice data je jednačinom [138, 139]:

$$dm/dt = 4\pi R_c D_v [\gamma_d - \gamma_\infty] / [1 + D_v \delta / D_{cr} (R_c - \delta)] \quad (4)$$

gde je R_c kritični radijus u trenutku započinjanja precipitacije, D_{cr} difuzivnost pare kroz precipitirani sloj, δ debljina kore, γ_∞ i γ_d maseni udeli pare rastvarača u reakcionoj komori i pare unutar kapi i D_v koeficijent difuznosti pare rastvarača u vazduhu.

Pre toga dolazi do završetka svih procesa, kao što su procesi dehidroksilacije, termolize, fazne transformacije. Redukcija veličine kapi dešava se kroz proces njenog skupljanja uslovljen uglavnom procesima isparavanja i sušenja.

4.4. Teorijski model dizajniranja strukture i substrukture sistema

Prinudna frekvencija ultrazvučnog oscilatora uslovljava nastajanje odgovarajućih ekvivalentnih oscilacija unutar datog tečnog stuba, u pravcu normalnom na pravac poremećaja (transverzalne oscilacije) i pravcu paralelnom pravcu poremećaja (longitudinalne oscilacije). Talasi koji nastaju prenošenjem datih oscilacija, zavisno od uslova superpozicije mogu imati složen prostorni oblik, koji zavisi od faktora prigušenja oscilacija u različitim pravcima i prinudne frekvence ultrazvučnog generatora.

Za dovoljno male vrednosti debljine tečnog stuba razlika u faktoru prigušenja transverzalnih i longitudinalnih talasa je zanemarljiva, tako da i procesom prinudne ultrazvučne pobude dobijeni stojeći talasi imaju sfernu formu [140, 141].

Na osnovu 3D modela kapilarnih stojećih talasa, koji nastaju na površini meniska, analizom harmonijske funkcije potencijala brzine nastalog poremećaja proizilazi [140, 141]:

$$\partial\varphi/\partial t + gy = -(\sigma/\rho)/[\partial^2\zeta/\partial x^2], \quad (5)$$

gde je φ potencijal brzine kapilarnih stojećih talasa, σ površinski napon rastvora, g inercijalna sila, koja deluje na tečnost u kontaktu sa ultrazvučnim oscilatorom, ζ amplituda nastalog stojećeg talasa, x koordinata ekvivalentna datoj amplitudi, a t vreme. Konačno rešenje jednačine (1) moguće je dobiti u obliku [124,140-142, 143-148]:

$$d = (\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}, \quad (6)$$

gde je d srednji prečnik nastale kapljice aerosola, ρ gustina rastvora, a f frekvencija površinskih talasa.

Ako se pretpostavi da razlika u faktoru prigušenja transverzalnih i longitudinalnih talasa nije zanemarljiva, budući da ni debljina tečnog stuba nije zanemarljiva, tada je moguće stojeći kapilarni talas predstaviti u obliku Laplace-ove jednačine izražene u polarnim koordinatama [124, 140-142, 143-148]:

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \Big|_{r=R} - \sigma/R^2 \{2\partial\varphi/\partial r + \partial/\partial r[\partial(\sin\theta\partial\varphi/\partial\theta)/\sin\theta\partial\theta + \partial^2\varphi/\sin^2\theta \partial\varepsilon^2]\} = 0, \quad (7)$$

gde je r poluprečnik kapljice aerosola, a ε i θ odgovarajući uglovi, koji odgovaraju transformisanoj jednačini u polarnim koordinatama.

Na kraju brojnih matematičkih transformacija, dolazi se do izraza koji daje skup rešenja veličine prečnika, ekvivalentnih datom faktoru prigušenja talasa:

$$d = (2\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} [l(l-1)(l+2)]^{1/3}/\pi \quad (8)$$

gde je l prirodni broj koji uzima vrednosti $l \geq 2$.

S druge strane sam poremećaj izazvan ultrazvučnim oscilatorom uslovljava indukovanje odgovarajućih svojstvenih oscilacija unutar datog tečnog stuba. Izraz koji definiše niz mogućih vrednosti svojstvenih frekvencija tečnog stuba kao indukovano oscilatora, moguće je dobiti rešenjem odgovarajuće funkcije potencijala brzine nastalih stojećih talasa na površini meniska, u obliku [140, 142]:

$$f = c[m^2/a^2 + n^2/b^2 + p^2/h^2]^{1/2}/2 \quad (9)$$

gde su a , b i h dimenzije tečnog stuba, a m , n i p su celi brojevi koji pokazuju vrednosti degenerisane talasne funkcije.

Spektar distribucije sekundarnih čestica za debljinu tečnog stuba h ($h \ll a, b$ i $a \approx b$), u opštem slučaju, koji povezuje oba faktora degeneracije prinudne frekvence (faktor degeneracije prinudne frekvence usled faktora prigušenja talasa) i faktor degeneracije svojstvene frekvence indukovano mehaničkog oscilatora (oscilatora koji se indukuje

unutar datog tečnog stuba kao takvog) usled promene debljine stuba tečnosti moguće je izraziti u obliku:

$$d_n = [4\pi\sigma h^2 / \rho p^2 c^2] \{ [2l(l-1)(l+2)]^{1/3} / \pi \}. \quad (10)$$

Na osnovu, dobijenih rezultata za diskretne vrednosti veličine kapljica aerosola u spektru raspodele, dobija se srednja vrednost veličine čestica praha iz jednačina (8 i 9):

$$d_p = d_n (c_{pr} M_p / \rho_p M_{pr}) \quad (11)$$

gde je d_p prečnik čestica praha, ρ_p gustina praha, M_p molekulska masa praha, c_{pr} koncentracija prekursora (rastvora koji se koristi za raspršivanje pri dobijanju čestica praha) i M_{pr} molekulska masa prekursora.

4.5. Teorijsko modeliranje substrukture čestica praha

Nakon otkidanja kapljica aerosola od površine meniska tečnosti, kapljica i nadalje ostaje pobuđena pobudom koja je na nju prenetu u trenutku njenog otkidanja od površine meniska (njenog stvaranja).

Prečnik nanoelementa/nanokapljica i nanočestica koje čine substrukturu date kapljice aerosola, odnosno sekundarne čestice koja nastaje njenim očvršćavanjem, moguće je odrediti preko talasne jednačine centralnosimetričnog stojećeg talasa koji nastaje kao rezultat prenesene pobude ultrazvučnog generatora na samu kapljicu, koju je moguće opisati jednačinom [140, 141, 146, 147]:

$$\partial^2 \varphi / \partial t^2 = (c^2 \partial / r^2 \partial r) (r^2 \partial \varphi / \partial r), \quad (12)$$

gde je c brzina prostiranja poremećaja, a r poluprečnik kapljice aerosola.

Na osnovu izvođenja koje je detaljno dato u referencama [140, 141] dolazi se do rešenja date jednačine u obliku:

$$\operatorname{tg} kr = kr, \quad (13)$$

gde je k talasni broj ($k=2\pi f/c$), čije numeričko rešenje daje niz [1, 4]:

$$r=Ncf, \quad (14)$$

gde je N vrednost brojne konstante, koja za različita rešenja ima različite vrednosti, što zavisi od morfologije substrukture nastalih čestica.

Nakraju, koristeći izraz (11), moguće je dobiti i vrednosti prečnika subčestica.

4.6. Nivo sprege i faktor pakovanja

Ako se faktor pakovanja sistema (F_p) definiše kao odnos zapremine koju treba da ima česticateorijske gustine i stvarne zapremine čestice srednje veličine, tada sledi [140, 149]:

$$F_p = V_T/V_S = (d_T/d_S), \quad (15)$$

gde su d_T i d_S vrednosti teorijskog i stvarnog prečnika čestica srednje veličine.

Gustina pakovanja kod neuređeno raspoređenih sfera, najpribližnija je ortorombičnom (gustina pakovanja 60-64 % teorijske gustine).

5. EKSPERIMENTALNI DEO

(UZORCI I TEHNIKE)

5.1. Sinteza $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ i njenih soli

Heteropoli kiselina se dobija iz vodenog rastvora $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i smeše koja se sastoji od H_3PO_4 i koncentrovane HCl . Tom prilikom stvara se talog koji se odvaja ceđenjem. Talog se rastvara u destilovanoj vodi, i tako dobijeni rastvor se prenosi u levak za odvajanje. Datom rastvoru se dodaje etar (da bi se rastvor zasitio) i koncentrovana HCl . Posle mućkanja rastvora u levku za odvajanje, slobodna kiselina koja nastaje na ovaj način saetromdaje proizvod u obliku teških uljanih kapi, koje se talože na dnu levka (donja faza je voda zasićena etrom+polikiselina). Kristalizacija i prekrizalizacija se vrše destilovanom vodom na sobnoj temperaturi. Dobijaju se beli transparentni kristali $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ [150].

Sinteza soli $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ je urađena jonskom izmenom, dodavanjem ekvimolarnih količinalitijum hlorida, magnezijum hlorida i europijum hlorida rastvoru 12-volframfosforne kiseline. Tokom hlađenja ili uparavanja rastvora nastaje so heteropoli kiseline, koja je u relativno čistom stanju, mada se može uraditi i višestruka prekrizalizacija iz vode.

5.2. Termijska analiza

Termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna termijska analiza (DTA) urađena je na Stanton-Redcroft STA 1000 termoanalizatoru. Instrument je kalibrisan sa kalijum oksalatom i aluminijum trioksidom. Merenja termalnih transformacija su vršena u atmosferi azota sa brzinom protoka od 50 ml/min. Brzine skeniranja su 1 i 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pre termijskih merenja uzorci su vađeni iz svojih matičnih rastvora.

5.3. Kristalografska i morfološka merenja

Rendgenska ispitivanja obavljena su na Philips-ovom automatskom difraktometru za prah, model PW-1710. Upotrebljena je LFF, Cu anoda sa $U=40\text{ kV}$ i $I=35\text{ mA}$, pri čemu

je korišćeno monohromatsko $K_{\alpha 1}$ zračenje ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) i Xe proporcionalni brojač. Difrakcioni podaci prikupljeni su u ugaonom intervalu od 4° do 70° tehnikom 2θ skanovanja pri čemu je merenje intenziteta vršeno na svakih $0,02^{\circ}$ sa zadržavanjem od 2,5 s. Za merenje ugaonih položajadifrakcionih maksimuma i njima pripadajućih intenziteta korišćen je bazni program PW-1877. Preciznost difraktometra kontrolisana je pre i posle eksperimenta, pomoću metalnog Si praha. Računanje dimenzija elementarnih ćelija obavljeno je pomoću programa LSUCRIPC [151], modifikovane verzije programa Appleman-a i Evans-a[152] adaptirane za personalni računar.

Morfološka ispitivanja vršena su sa JSM 840 (Joel) skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).

Uzorci za kristalografska merenja i za SEM analizu su pripremani na isti način. Oni su odgrevani do različitih temperatura (sa brzinom odgrevanja od $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperature od 100°C , a iznad ove temperature brzina odgrevanja je $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) i držani su na tim temperaturama po 10 min, a potom hlađeni u eksikatoru. Kada su uzorci odgrevani u toku 1 časa na datim temperaturama, primećeno je da nema uticaja dužine vremena odgrevanja na stabilnost kristalne faze.

Ovako pripremljeni uzorci su nanošeni na nosače i neparavani zlatom da bi se izvršila ispitivanja SEM-om.

5.4. Snimanje infracrvenih i ramanskih spektara

Uzorci su pripremani usitnjavanjem u ahatnom avanu polikristalnog praha i mešanjem ovog praha sa parafinskim („Nujol”) i fluorougljeničnim („Fluorolube”) uljem. Tako dobijena suspenzija nanošena je u obliku tankog filma između dva KBr, CaF_2 i CsJ prozora. Ovako pripremljen uzoraksniman je u oblasti od $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ u fluorougljeničnom ulju i od $2000\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$ u parafinskom ulju. Uzorci bronzi snimani su tehnikom KBr pilule u oblasti od $2000\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$. Uzorci su snimani na dvozračnom spektrofotometru marke Perkin-Elmer 983G i FT-IR 1720X . Spekttri su snimani na sobnoj temperaturi i na temperaturi tečnog azota (to jest na 77 K). Za snimanje spektara na niskim temperaturama korišćena je nisko temperaturna ćelija.

Za dobijanje ramanskih spektara korišćeni su polikristalni uzorci zatvoreni u staklenoj cevčici i ispitivani na Dilor RII instrumentu koristeći 488 nm i 514 nm ekscitacione

linije argonskog lasera firme Spectra Physics. Uvek se polazilo od monokristala sa 29 molekula vode, osim kada je priroda eksperimenta zahtevala drugačije, snaga lasera se sistematično menjala sa jednom talasnom dužinom lasera najčešće sa $\lambda=487,987$ nm, a ređe sa $\lambda=514,53$ nm. Porast snage lasera odgovara povećanju temperature, što nam omogućava praćenje spektralnih promena kao funkcije snage lasera, to jest temperature. Takođe su dobijeni i ramanski spektri sa Ramanskom mikrosondom Microdil 28 Dilor. Sadržaj fosfora, naročito u bronzi je kontrolisan XRF spektrofotometrom ORTEC-TEFA model 6111 sa Si-(Li) detektorom. Korišćena je K_{α} linija (2,01 eV) fosfora.

5.5. Merenje specifične površine

Za određivanje specifične površine uzoraka koristi se BET-ova metoda absorpcije azota. Merenja su vršena na uređaju Sorptomatic 1990, Thermoquest CE Instruments. Za merenje absorpcije korišćeni su uzorci čija je masa 0,20-0,22 g. Svi uzorci su degazirani na temperature od 150 °C u toku 3 časa. Uz pretpostavku da su sintetizovane čestice sfernog oblika, izračunati radijus čestica $d_{BET}=6/\rho S_w$, gde je S_w specifična površina a ρ je teorijska gustina sintetisovanog praha.

5.6. Električna merenja

Električna merenja su vršena na AC-impedansnom sistemu HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer, Hewlett-Pacard Japan, Ltd.

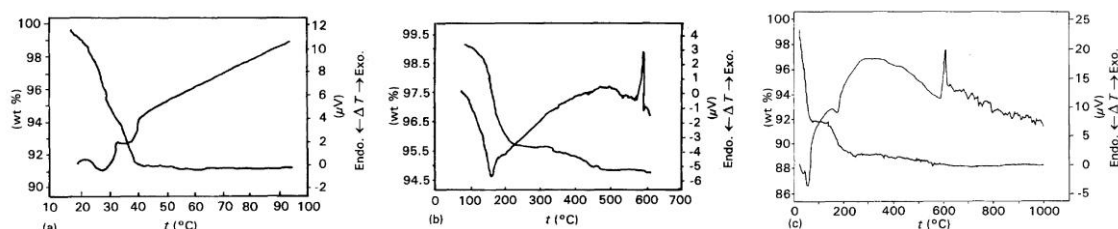
Fini praškasti uzorci su presovani u kalupima kružnog poprečnog peseka sa pritiskom od 1,5 t/cm². Dobijena pastila imala je prečnik od 13 mm i debljinu od 1 do 2,4 mm. Za bolji omski kontakt korišćena Ag pasta između zlatnih elektroda i uzorka. Merenja su rađena na sobnoj temperature (25 °C) i na temperature od 200 °C, u oblasti frekvenci od 100 Hz do 40 MHz.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Gubitak vode i uticaj na strukturu Keggin-ovog jona

Poznato je da u principu heteropoli kiseline grade više kristalohidrata sa 29, 21, 14 i 6 molekula vode. Pokazano je u kojim temperaturnim intervalima i pri kojim relativnim vlažnostima su stabilni pojedini oblici 12-fosforvolframove kiseline [153,154]. Ovakve različite modifikacije kristalohidrata heteropolikiselina morale bi se zapaziti pri termičkim promjenama, koje se mogu pratiti metodama termijske analize (TGA i DTA). Međutim u literaturi, postoji dosta neslaganja o broju molekula vode prisutnih u pojedinim fazama kod ovih jedinjenja (29-31, 24-18, 14-13 i 6-5) [155-157].

Rezultati termijske analize $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$, od sobne temperature do $1000\text{ }^{\circ}C$ su prikazani na slici 5. Pri brzini odgreivanja od $10\text{ }^{\circ}C/min$ na DTA krivoj pojavljuju se tri pika za $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$. Zapažamo jedan dublet sa maksimumom na $54\text{ }^{\circ}C$ (endotermni pik). Ovaj dublet može se razdvojiti u dve komponente, na oko 30 i $40\text{ }^{\circ}C$, pri brzini zagrevanja od $1\text{ }^{\circ}C/min$, odgovaraju prelazu kristalohidrata od 29 do 6 molekula vode uz međufaze kristalohidrata sa 21 i 14 molekula vode.



Slika 5. DTA i TGA krive za $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$: a) oblast od sobne temperature do $100\text{ }^{\circ}C$ ($1\text{ }^{\circ}C/min$); b) oblast od $100-620\text{ }^{\circ}C$ ($5\text{ }^{\circ}C/min$); c) oblast od sobne temperature do $1000\text{ }^{\circ}C$ ($10\text{ }^{\circ}C/min$)

Fazna transformacija od kristalohidrata sa 14 molekula vode do kristalohidrata sa 6 molekula vode je brz proces. Formiranje kristalohidrata sa 6 molekula vode završava se na oko $60\text{ }^{\circ}C$ i ona ostaje stabilna do $170\text{ }^{\circ}C$. Iznad ove temperature pojavljuje se još jedna endotermna transformacija. Uzorak gubi, u dva koraka između 170 i $240\text{ }^{\circ}C$, 5,8-6,0 molekula vode. Razmatrajući osetljivost uzorka na parcijalni pritisak vode i eksperimentalne uslove, sa odlaskom ovih šest molekula vode formirala se anhidrovana

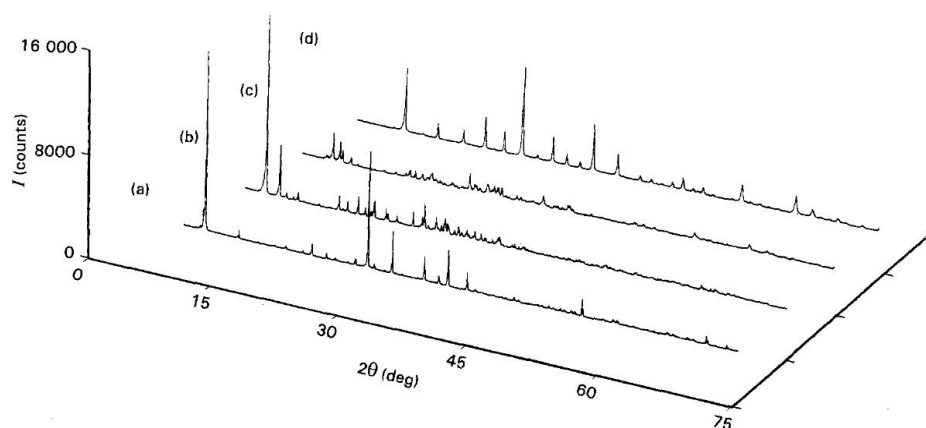
faza 12-volframfosforne kiseline (O-WPA). Na osnovu ovih merenja zaključujemo da su u anhidrovanoj kiselini prisutna tri protona ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) i da je O-WPA faza stabilna sve do oko $410\text{ }^\circ\text{C}$.

Na DTA krivoj $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ na oko $400\text{ }^\circ\text{C}$, javlja se jedan širok pik, slika 5.b) i c). On odgovara egzotermnoj transformaciji, koja je praćena gubitkom mase (odgovara gubitku jednog molekula vode). Ovaj molekul vode je formiran od protona i kiseonika (terminalnih) iz Keggin-ovog anjona. Ovde su istovremena dva procesa i to egzotermni proces pri formiranju vode i endotermni proces pri dehidraciji, tako da je zbog toga pik širok. Ovaj proces je završen na oko $440\text{ }^\circ\text{C}$, kada su Keggin-ovi anjoni „ogoljeni” i tada se formira D-WPA faza. Svi ovi procesi su vrlo kompleksni.

Fournier je sa saradnicima [158] označio veliki pik kod WPA i identifikovao ga kao novu Q-fazu u atmosferi kiseonika na $350\text{ }^\circ\text{C}$. Prema njihovim rezultatima, ova Q-fazaje formirana posle gubitka konstitutivne vode. Za razliku od njihovih rezultata, mi smo do $350\text{ }^\circ\text{C}$ našli samo protone. Tako Q-faza može biti mešavina dve faze O-WPA i D-WPA. Pošto je proces dehidracije završen, ogoljeni Keggin-ovi anjoni podležu rekristalizaciji i tome odgovara egzotermni DTA pik na $602\text{ }^\circ\text{C}$, kada dolazi do rušenja Keggin-ovog anjona i njihovo transformisanje u monofosfatne volframove bronz.

XRPD i SEM ispitivanja transformacija 12-volframfosforne kiseline (u temperaturskoj oblasti od $20\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$) dobijena su na odabranim uzorcima, koristeći rezultate termijske analize slika 5.

U temperaturskom intervalu od $20\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, u toku procesa dehidracije, polazna heteropolikiselina $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ pretrpi dve transformacije pre nego što se formira stabilna $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ faza. XRPD uzorci za različite faze kristalohidrata sa 29, 21, 14 i 6 molekula vode 12-volframfosforne kiseline prikazani su na slici 6. Izmerene i izračunate vrednosti indeksovanih međupljosijskih rastojanja za $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (29-WPA) i $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (21-WPA) navedeni su u Dodatku 1, a za $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14-WPA) i $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6-WPA) u Dodatku 2. Odgovarajući parametri jediničnih ćelija navedeni su u Tabeli 5 [159].

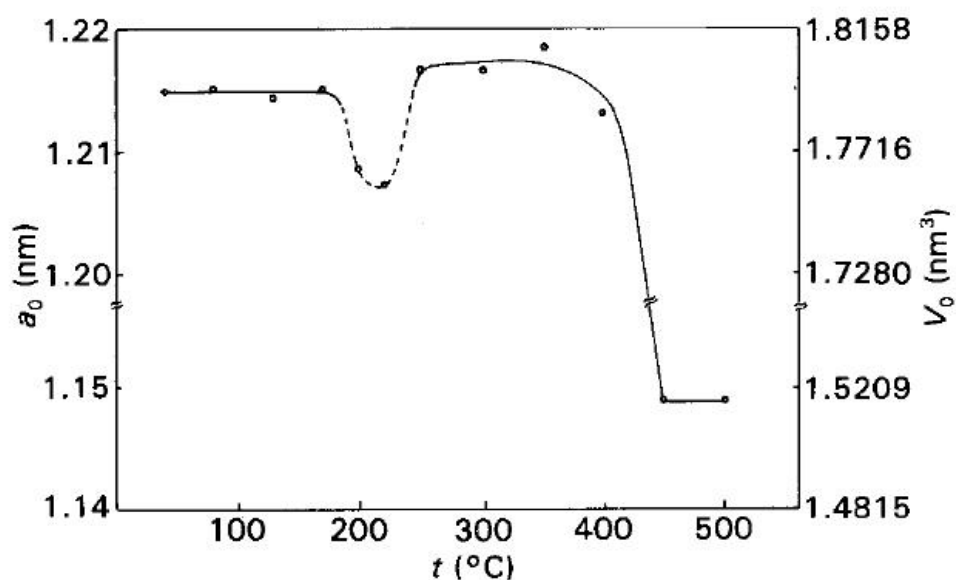


Slika 6. Difraktogrami različitih faza 12-volframofosforne kiseline: a) 29-WPA kiseline na 22 °C; b) 21-WPA kiseline na 28 °C; c) 14-WPA kiseline na 43 °C; d) 6-WPA kiseline na 60 °C.

Tabela 5. Parametri jediničnih ćelija za različite faze 12-volframofosforne kiseline

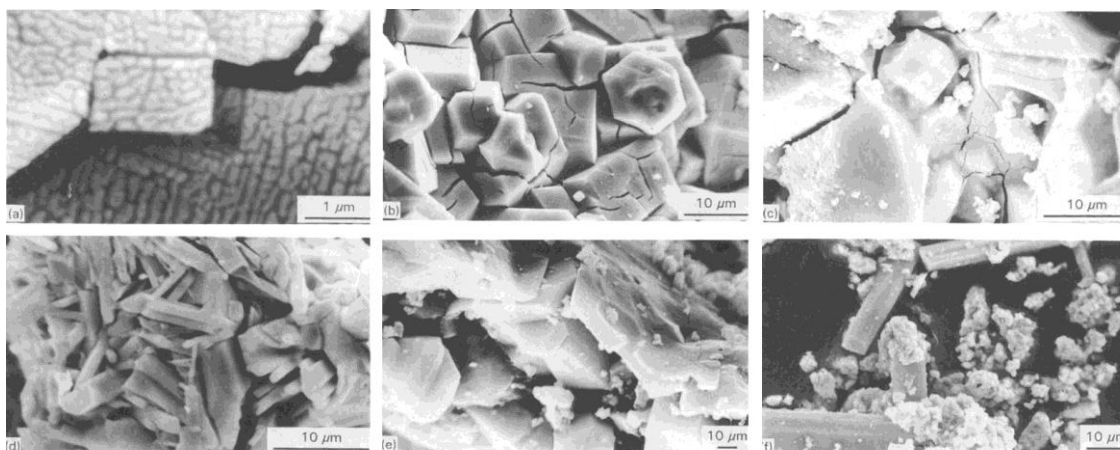
Uzorak	Temperatura kalcinacije (°C)	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0 (nm)	α_0 (stepeni)	β_0 (stepeni)	γ_0 (stepeni)	V_0 (nm ³)
29-WPA	Sobna temperatura	2.3328 (2)						12.695 (4)
21-WPA	28	2.0825 (2)	1.3097 (1)	1.89266 (4)				5.1623 (8)
14-WPA	42	1.4075 (4)	1.4121 (4)	1.3525 (3)	112.01 (2)	109.62 (2)	60.89 (1)	2.142 (1)
6-WPA	42	1.2149 (3)						1.793 (1)
6-WPA	80	1.2152 (1)						1.7945 (6)
6-WPA	Iznad P ₂ O ₅	1.2151 (2)						1.7941 (7)
6-WPA	130	1.2144 (1)						1.7911 (6)
6-WPA	170	1.21513 (3)						1.7942 (3)
n-WPA ($n < 6$)	200	1.2086 (5)						1.765 (2)
n-WPA ($n < 6$)	220	1.2071 (4)						1.759 (2)
0-WPA	250	1.2166 (3)						1.801 (1)
0-WPA	300	1.2166 (4)						1.801 (2)
0-WPA	350	1.2185 (6)						1.809 (2)
0-WPA	400	1.2130(4)						1.784 (2)
D-WPA	450	1.149 (1)						1.518(5)
PW ₈ O ₂₆	650	0.7515 (7)						0.424 (1)
PW ₈ O ₂₆	750	0.7325 (6)	0.7516 (9)	0.7686 (9)		90.79 (5)		0.4231 (9)
PW ₈ O ₂₆	1050	1.2321 (6)	2.3787 (9)	11.926(2)				3.495 (4)
PW ₈ O ₂₆	1150	0.7310 (1)	0.7524 (1)	0.7686 (1)	88.90 (1)	90.98 (1)	90.94 (1)	0.4225 (1)

Dobijeni rezultati za $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (29-WPA) i $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (21-WPA) faze su u dobroj saglasnosti sa podacima datim u radovima [155,160,161]. Međutim, pažljivim pregledanjem XRPD difraktograma uzoraka ovih faza otkrivamo nekoliko slabih superstrukturnih linija, koje možda ukazuju na veću simetriju i narušavanje kristalnih struktura. Praškasti uzorak za $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14-WPA) fazu dobijen je dehidracionim procesom $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (21-WPA) faze na 43°C i ima trikliničnu simetriju po analogiji sa $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [13] i $\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [14] fazama. Difrakcioni podaci potvrđuju da je fazna transformacija od $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14-WPA) do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6-WPA) veoma brz proces, oko 20% heksahidratne faze je već formirano na 42°C . Izmerene i izračunate vrednosti indeksovanih međuplosnih rastojanja i odgovarajuće dimenzije elementarnih ćelija hidrata prikazane su u Prilogu 1. i Tabeli 5. Ova merenja su u dobroj saglasnosti sa dobijenim rezultatima na monokristalu i praškastom uzorku čiji su rezultati merenja prezentovani u radovima [155, 158, 160-163]. Iz merenja dimenzija jedinične ćelije $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6-WPA) na različitim temperaturama, Tabela 5. i slika 7., može se zaključiti da je ova faza stabilna do temperature od 170°C .



Slika 7. Promene dimenzija jedinične ćelije $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6-WPA) faze temperaturnom intervalu od 42 do 500°C

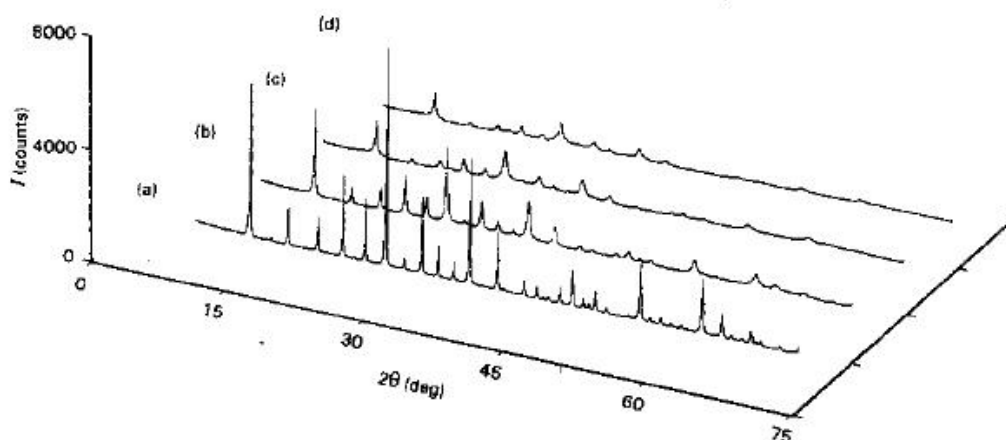
SEM ispitivanja $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (29-WPA) dehidratacije pokazuju da su niži hidrati dobijeni u procesu rekristalizacije čvrsto-čvrsto. Iz SEM snimaka primećuje se da je proces pucanja kristala $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (29-WPA) prouzrokovan brzim odlaskom vode slika8.



Slika 8. Skenirajuća elektronska fotomikrografija uzorak $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (29-WPA) odgrejan na različitim temperaturama: a) 60 °C; b) 130 °C; c) 350 °C; d) 600 °C; e) 750 °C i f) 1050 °C.

Kod uzorka odgrejanog na 60 °C (čista 6-WPA faza) SEM snimci pokazuju da su dominantne pukotine koje su međusobno paralelne, što ukazuje da nastaju pucanjem po odgovarajućim ravnima, slika8a. Proces pucanja u WPA kristalima dovodi do formiranja manjih kristala reda 0,1 μm sve do formiranja stabilne 6-WPA faze. Kod uzorka odgrejanih iznad 60 °C dolazi do rekristalizacije čvrsto-čvrsto i pojavljuju se veći kubni monokristali. U zavisnosti na kojoj je temperaturi (slika8b.) uzorak odgrejan, zapažaju se kristali različitih oblika i veličina (zapažene su rombičnododekaedarske i oktaedarske forme i međusobno prodirući blizanci).

Odgrevanjem $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (6-WPA) iznad 170 °C, slika 8a., dolazi do značajnih strukturnih promena i do smanjenja intenziteta difrakcionih traka slika9. U temperaturskom intervalu od 170-250 °C, slika7. i Tabela 5., dolazi do sažimanja jedinične ćelije (smanjuju se dimenzije jedinične ćelije), sa minimumom između 200 °C i 220 °C, koja je u skladu sa dehidratacijom uzorka na oko 200 °C (iz termijskih podataka). Sa strukturnog aspekta, ove promene su svakako izazvane procesom dehidratacije 6-WPA faze, to jest formira se 0-WPA faza kojoj odgovara $H_3PW_{12}O_{40}$ sastav.



Slika 9. Difraktogrami odgrejane 6-WPA faze na različitim temperaturama: a) 6-WPA na 170 °C; b) 0-WPA na 250 °C; c) 0-WPA na 350 °C, i d) 0-WPA na 400 °C.

Nastavak kalcinacije iznad 250 °C dovodi do blagog porasta dimenzija jedinične ćelije slika 7., od 0-WPA faze dolazi do smanjenja intenziteta difrakcionih traka i posledičnog povećanja intenziteta pozadine. Ove promene mogu se pratiti u temperaturskom intervalu od 250-400 °C slika 8.b-d., i Tabela 5. Priroda promena kod dimenzija jedinične ćelije je u međusobnom elektrostatičkom odbijanju Keggin-ovih anjona, što rezultira u promeni vodonične veze između njih.

Na slici 9d. i slici 10a. i u Dodatku 3. evidentno je, da je 0-WPA faza stabilna do 400 °C, i da je očuvana struktura Keggin-ovog anjona. SEM ispitivanja na 350 °C, slika 8c., su potvrdila da je kubna simetrija i kristalni oblik 0-WPA faze očuvan. Kod XRPD merenja, uzorak 0-WPA odgrejan na 350 °C i uzorak D-WPA odgrejanna 500 °C u vlažnoj atmosferi pokazuju da su oba uzorka potpuno reverzibilna i vraćaju se do 6-WPA faze. Ovo je u skladu sa termijskim merenjima [164].

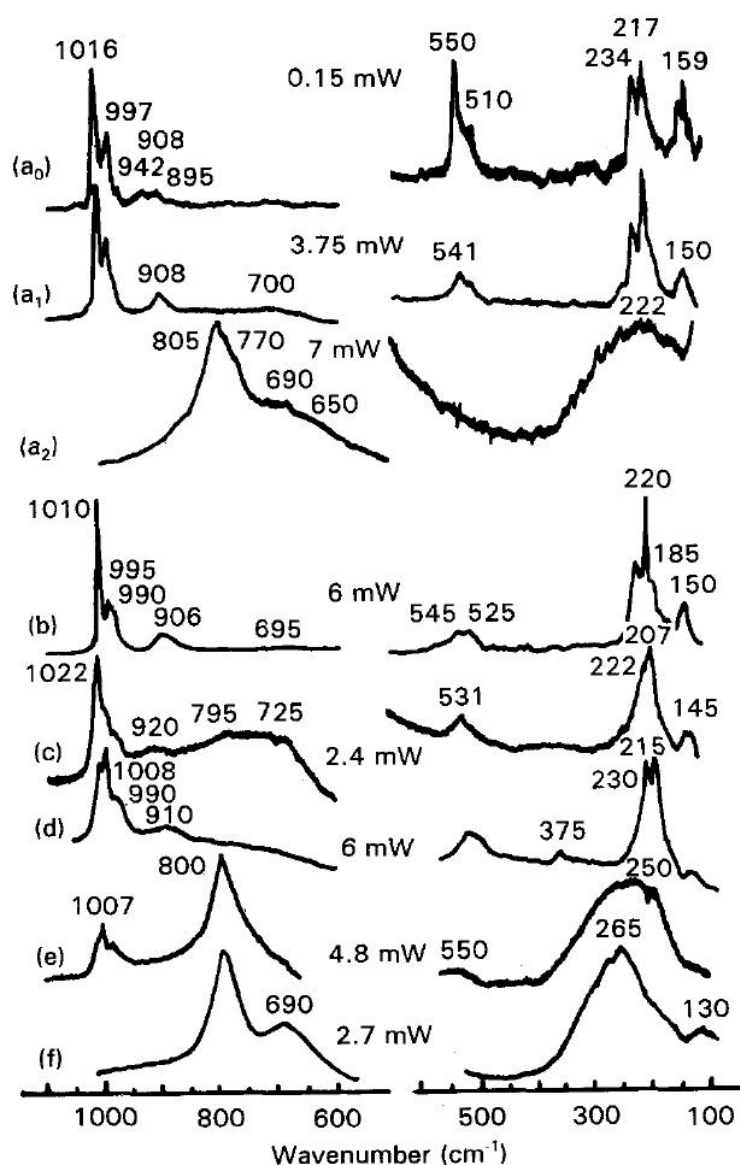
Mala neslaganja između temperaturnih intervala koje daju različite metode, mogu se objasniti razlikama kod eksperimentalnih uslova i posebnim karakterom različitih metoda.

6.2. Strukturna uređenost i protonske vrste

Ono o čemu se najmanje zna kod heteropolikiselina jeste stanje vode i položaj kiselog protona u ovim jedinjenjima. Teškoću predstavlja i činjenica da su kristalohidrati ovih jedinjenja sa 29 molekula vode nestabilni, i da tako grade niže kristalohidrate u zavisnosti od temperature i relativne vlažnosti [153, 165-168]. U poslednje vreme određena pažnja posvećuje se proučavanju problema vode kod 29-kristalohidrata i nižih hidrata, a posebno kod heksahidrata. Kao što se vidi, mnogi problemi o stanju vode su još uvek nerešeni, pa je proučavanje protonskih vrsta, njihove dinamičke ravnoteže i položaja kiselog protona još uvek aktuelno.

Da bi se dobile informacije o promenama hemijskih veza i odnosa H^+/H_2O u procesu kalcinacije/dehidratacije 29-WPA urađena su IC i ramanska ispitivanja.

Fazne transformacije su ispitivane in-situ ramanskom mikrosandom. Ova ispitivanja su preduzeta u cilju praćenja gubitka vode u funkciji promena čvrste rešetke Keggin-ovog anjona. Na slici 11. prikazani su ramanski spektri između 100 i 1200 cm^{-1} , za spektre a₀), a₁), a₂), b) i c) korišćena je ekscitaciona linija 488 nm a za spektre d), e) i f) korišćena je ekscitaciona linija 514,5 nm pri tome su korišćene različite snage lasera između 0,15 i 7,0 mW.



Slika 11. Mikro ramanski spektri uzorka 29-WPA odgrejanog na različitim temperaturama: a₀), a₁), a₂) 20 °C; b) 105 °C; c) 250 °C; d) 350 °C; e) 500 °C i f) 700 °C.

Upoređujući dobijene spektre različitih faza (6-WPA, 0-WPA i bronza) možemo diskutovati promene kod hemijskih veza. Velike promene su uočene, i kod spoljašnjih i unutrašnjih modova materijala termički tretiranih na 20 °C (29-WPA), 100 °C (6-WPA), 250 °C (0-WPA) i na 750 °C. Promena u spoljašnjoj oblasti je u saglasnosti sa prethodnim ispitivanjima koja jasno karakterišu 29-WPA i 6-WPA faze [169].

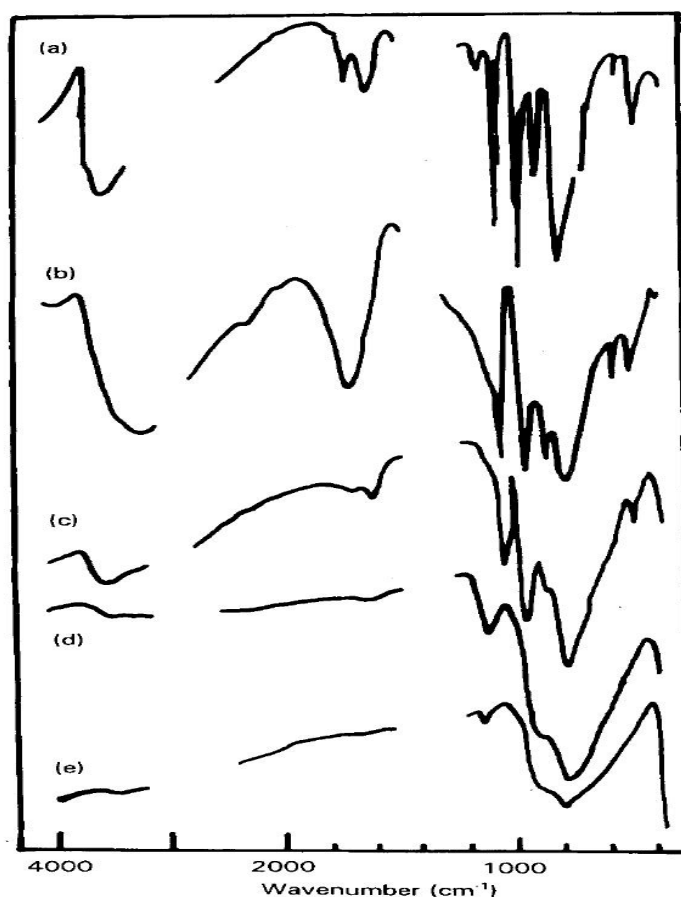
Treba istaći da je u ramanskom spektru za n-WPA, n-MoPA i n-WSiA, intenzitet trake za oktaedar WO_6 i MoO_6 veoma nizak u odnosu na intenzitete traka za tip stukture kao što je WO_3 ili $WO_3 \cdot nH_2O$. Ovo verovatno znači značajnu promenu polarizabilnosti i samim tim i promenu W-O hemijskih veza. Iz spektroskopskih podataka o kristalnoj strukturi i onoga što do sada znamo o $MoPA \cdot 30H_2O$ [170,171], $WPA \cdot 21H_2O$ [172] i 6-WPA [12], možemo interpretirati dobijene rezultate na sledeći način.

Jon PO_4 ili SiO_4 je izolovan unutar sfere koja se sastoji od WO_6 ili MoO_6 oktaedara. Postoje slojevi protonizovane vode između ovakvih sfera (oblasti), koje smo nazvali Keggin-ovim anjonom, pa gubitak vode dovodi do promene dimenzija kubne ćelije od 2,3328 nm na temperaturi od 20 °C do 1,148 nm na temperaturi od 500 °C na kojoj se sfere međusobno privlače. U istom temperaturskom intervalu, Keggin-ovi anjoni su geometrijski stabilni, ali rastojanje između kiseonikovih atoma u PO_4 tetraedru i WO_6 oktaedru se smanjuju od 0,246 nm kod 29-WPA do 0,243 nm kod 6-WPA [155, 160, 161, 170, 171]. Tako su PO_4 i WO_6 joni ostali izolovani. Ostala W-O rastojanja su oko 0,17 nm (W=O) na površini sfere ili 0,19 nm (W-O-W).

Postoje neke analogije između ramanskog spektra heteropolikiseline i ramanskih spektara za $Zr(HPO_4) \cdot nH_2O$ ili HUP (vodonikuranil fosfat) [173, 174]. U svim slučajevima, teški joni (Zr, W, Mo i U) su povezani sa PO_4 jonima i pri tome se formiraju slojevi. To može biti na ovaj način potvrđeno: trake blizu 100 cm^{-1} uključuju uglavnom PO_4 vibracije, trake ispod 950 cm^{-1} W-O vibracije sa odgovarajućim W-O rastojanjima od 0,17 nm; trake na 700 cm^{-1} uključuju O-W-O modove (srednje rastojanje je 1,9 nm); i traka od $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ uključuje P-O...W istežuće vibracije (srednje rastojanje je 0,24 nm). Istežuće trake za W-O u spektru anhidrovane heteropolikiseline (0-WPA), sa druge strane, pojavljuju se sa svojim očekivanim intenzitetima i njihov spektar je sličan sa spektrom isopolivolframove kiseline [175].

U procesu kalcinacije, očigledne su promene u karakterističnim spektralnim oblastima za različite protonske vrste. Na slici 11. i slici 12. i prikazani su ramanski i IC spektri 29-WPA uzoraka odgrejanih na različitim temperaturama. A u tabeli 6. prikazane su karakteristične vibracione frekvence (cm^{-1}) za različite faze 12-volframfosforne kiseline. Ako se uporede IC i ramanski spektri 12-volframfosforne kiseline odgrejane na različitim temperaturama, uočavamo da dioksonijum i oksonijum jon postoje u dinamičkoj ravnoteži [161, 176]. Spektralni podaci ukazuju na razgradnju dioksonijum

jona $(\text{H}_5\text{O}_2)_n^+$ [176] u procesu dehidracije. Ova promena se u spektrima manifestuje nestankom traka vode. Ovaj proces je praćen istovremenom dehidracijom 6-WPA faze. Očigledno je da uzorak 12-volframfosforne kiseline odgrejan na $350\text{ }^\circ\text{C}$, odgovara anhidrovanom obliku (0-WPA) faze koji sadrži zarobljene protone. Ovi zarobljeni protoni stabilisu kristalnu rešetku. Međutim ovi protoni mogu veoma brzo biti reverzibilno solvatisani pri čemu se grade H_3O^+ i H_5O_2^+ joni slika 12. i tabela 6., što odgovara 6-WPA fazi. Spektar je identičan onom koji se dobija za 6-WPA fazu, posebno u oblasti frekvencija koje su karakteristične za krutu mrežu. Dakle, može se zaključiti da 29-WPA kristalohidrat odgrejan na $350\text{ }^\circ\text{C}$ zadržava strukturu Keggin-ovog anjona, što je utvrđeno XRPD merenjima.



Slika 12. IC spektri za 29-WPA uzorke odgrejane na različitim temperaturama: a) $20\text{ }^\circ\text{C}$, b) $350\text{ }^\circ\text{C}$, c) $500\text{ }^\circ\text{C}$, d) $700\text{ }^\circ\text{C}$ i e) $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 6. Karakteristične vibracione frekvence (cm^{-1}) za različite faze 12-volframfosforne kiseline

29-WPA			6-WPA			0-WPA			PW ₆ O ₆			Poziција
Microdil ^a	Raman ^b	i.r. ^a	Microdil ^a	Raman ^{b1}	i.r. ^a	Microdil ^a	Raman ^{b2}	i.r.	Microdil ^a 600 °C	Microdil ^a 700 C	i.r.	
					1150m,b							v(H ₅ O ₂ ⁺)
	1077vw	1080s			1080s			1079s				v ₃ (PO ₄)
1015s	1010s		1010s	1010s		1020s	1020s		1010m,b			*v ₁ (PO ₄)
995m			995m									
		980s	990sh	990m	980s	990m	985sh	985s	990w,b			
940w												v (W = 0)
91 Ov w	925w	918sh	905w	926w		920w	930vw					
895vw	890sh	890s	890sh	890w	890s	900w	895sh	889sh			900m	
		818s,b		800s,b	800w			817s				v (O W O)
							805vw		800s,b	800s,b	791s,b	
			700vw,b			720w			700sh	690m,b		
	687vw										700sh	
		595w			595w		590vw	600sh		670sh		v ₄ (PO ₄)
550m	538w		545w	536w								
510sh	524w	508m,b	520sh	520w	530w	530w	526w	524w	550w,b			
	476vw		474vw									v ₂ (PO ₄)
	430vw		430vw									
	412vw		413vw			400vw,b	405vw					
380vw		385s	387vw	390s								v (W-PO ₄)
	370vw			370m			372vw					
	336vw	330m	335vw	330m			338vw					v (W-PO ₄)
320w	312vw		310vw	270w			299vw					
	264vw	255m		250m					290sh	290sh		δ(O W O)
	241sh											
235m	223s		235m	232s		220m	222sh		250sb	260s,b		v (W-O-W)
215m	216s		215s	216s	205w	210s	212s					
	204w	200w			190w							R PO ₄
160m	185w		170sh	157m		180sh	185sh			200sh		
150sh	159w		150w	144m		145m	147w					
							134w			120w		
		120w,b					115vw					
	102s		102s	100w,b			92m					Režimi
	87s		86s				85s					rešetke
							70vw					
	39vw						47vw					
	24vw		26m									

^a Nije proučavano ispod 90 cm⁻¹ (Mikroproba ramanskih spektara)

^b Spektar snimljen u tubi sa skalom na 300 °C i 500 °C (b2)

^c Temperatura inicijalnog termičkog tretmana

s, jako ; m, srednje; w, slabo; b, široko; v, mnogo; sh, rame.

Neutronska merenja [177, 178] potvrđuju postojanje slobodnih protona kod uzorka odgrejanog na 300 °C (0-WPA faza). Protoni u 0-WPA fazi su ne solvatisani i ne vezuju se kovalentnim vezom za termalne kiseonikove atome Keggin-ovog anjona. Ovo su slobodni kvazi-jonski protoni.

Protoni u 0-WPA fazi su ne hidratizirani i oni mogu biti vezani za PO_4 tetraedar i WO_6 oktaedar. U prvom slučaju pozicija je ista kao kod lamelarnih fosfata, kao što je $\text{ZrHPO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, i u drugom slučaju pozicija je analogna s volfram oksidom koji je više ili manje hidratiziran.

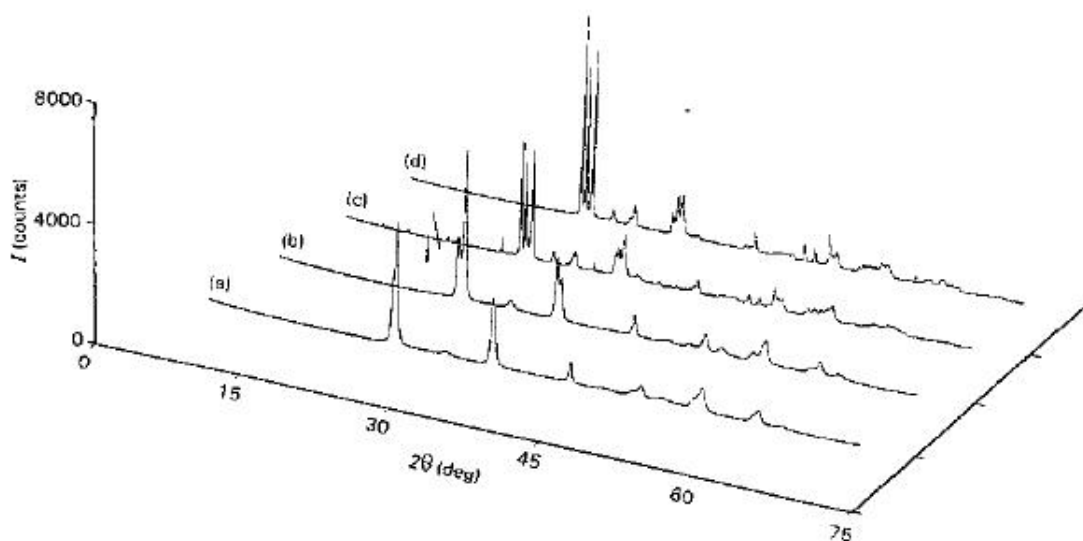
Daniel sa saradnicima [179] je proučavao volframtrioksid, i njegove hidrate u oktaedarskom okruženju W^{6+} (takođe takvo okruženje nalazimo i kod 12-volframfosforne kiseline). Zamena atoma kiseonika molekulima vode (W-OH_2 , $\nu=370 \text{ cm}^{-1}$) je rezultiralo relativno dugom vezom od 0,23 nm, dok je aksijalno suprotna veza izuzetno kratka i ima vrednost od 0,17 nm, sa karakterom koji je sličan dvostrukoj vezi (W-O , $\nu=950 \text{ cm}^{-1}$). Iste trake su evidentne u spektru WPA hidrata i rezultati su u skladu sa Cotton-ovim krivama [180] (slika 11., slika 12, i tabela 6.).

Umnožene PO_4 istežuće trake (umesto dve ν_1 - i ν_3 -vrednosti za T_d -simetriju) mogu se pojaviti usled narušene simetrije PO_4 tetraedra zbog uticaja kristalnog polja W, za slučaj i/ili zbog postojanja neekvivalentnih PO_4^{3-} jona. Poređenje IC i ramanskih spektara slika 12. i slika 11. ne pokazuje uzajamno isključenje zbog centra simetrije, već pokazuje dominantan intenzitet PO_4 traka u ramanskim spektrima i WO_6 traka u IC spektrima. Promene se javljaju samo kod 6-WPA faze. Pitanje protonacije PO_4^{3-} jona takođe nastaje i kod HPO_4^{2-} entiteta i može biti prisutna pod određenim uslovima. Ovakvi zaključci mogu naći potvrdu kod umnožavanja $\nu_1(\text{PO}_4)$ trake na oko 1000 cm^{-1} . Ova traka ima rame na strani nižih frekvenci u spektru 6-WPA faze na sobnoj temperaturi, i u spektru se nalazi na temperaturi od 77 K traka koja ima strukturu dubleta i to na 983 i 963 cm^{-1} . Posebno, formiranje HPO_4^{2-} grupe na mestu PO_4^{3-} može biti povezano sa stvaranjem W^{5+} jona umesto W^{6+} . Posmatrajući ramanske spektre to može biti rezonantni spektar.

Trake koje odgovaraju istežućim vibracijama PO_4 grupe se teško razlikuju u ramanskom spektru 0-WPA uzorka, i zatim potpuno nestaju u spektru koji odgovara PW_8O_{26} bronzi (tabela 6.). To nije iznenađujuće, ramanski intenziteti za W-O trake obično su mnogo veći od intenziteta za PO_4 , zbog veće polarizabilnosti i većeg broja elektrona koji su uključeni u prvu vrstu veze.

U IC spektru prikazanom na slika 12. promene traka postaju drastične iznad $600 \text{ }^\circ\text{C}$, jer dolazi do rušenja sfernog Keggin-ovog anjona i do formiranja PW_8O_{26} bronzice (slika 10. i slika 13.). Ovo se može objasniti približavanjem sfernih Keggin-ovih anjona a potom

njihovim otvaranjem, i oslobađanjem PO_4 grupe koja je bila okružena sa dvanaest WO_6 oktaedara, pri čemu se formira trodimenzionalna mreža sa WO_6 oktaedrima i PO_4 tetraedrima, kao što je pronađeno kod velikog broja kristalnih struktura volframovih bronzi koje u svom sastavu sadrže fosfor [181-183]. Odgovarajući ramanski spektri su analogni sa onim posmatranim spektrima za amorfne WO_3 obojene slojeve zbog protonacije, koja utiče na intenzitet ramanskih traka koje postaju jako intenzivne [159]. Pojavljuju se tri karakteristične trake na 800 , 690 i 260 cm^{-1} , i one su označene kao istežuće O-W-O i savijajuće W-O-W istežuće vibracije (tabela 6.).



Slika 13. Polimorfne transformacije PW_8O_{26} bronze u temperaturskom intervalu od 650 - 1150°C

WPA kiseline su obično blago obojene. Poznato je da Keggin-ove soli mogu biti redukovane elektrohemijski ili čak fotohemijski, obično u prisustvu alkohola [150, 184, 185]. Elektrohemijski redukovani produkti sa jednim do četiri elektrona svi pokazuju apsorpcione triplete blizu 480 - 750 - 1300 nm , 500 - 660 - 1100 nm , 570 - 650 - 1000 nm i 560 - 700 - 1000 nm [186]. Ove trake mogu se pripisati W^{5+} - W^{6+} intervalentnom transferu elektrona između pridruženih oktaedara, kao i d-d prelaze. Električna kompenzacija je dobijena fiksiranjem jednog od četiri protona. Fotoredukovani produkt pokazuje manju strukturnu traku između 500 i 750 nm , kao i u prethodnom slučaju. Početak apsorpcije se nalazi blizu 400 nm , što je u dobroj saglasnosti sa posmatranim rezonantnim ili prerezonantnim ramanskim spektromsa talasnom dužinom ekscitacione linije korišćene

u ovom ispitivanju. Jačanje intenziteta traka zbog PO_4 jona, koji mogu da ukazuju na to da fosfatni joni imaju posebnu ulogu u fotoredukciji i koja je povezana sa protonacijom.

6.3. Formiranje bronzi i njihove polimorfne transformacije

Proučavanje faznih transformacija 29-WPA u funkciji od temperature interesantno je kako sa stanovišta njihove strukture (Keggin-ovog anjona), postojanja različitih protonskih vrsta i njihove dinamičke ravnoteže u nižim hidratima ovog jedinjenja i mehanizma protonske provodljivosti, tako i sa stanovišta dobijanja novih sintentizovanih monofosfatnih volframovih bronzi, termičkim tretmanom ovog jedinjenja.

Granica stabilnosti za ogoljen Keggin-ov anjon (D-WPA faza) dostiže do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika 10c.), jer na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ XRPD uzorak pokazuje rekristalizaciju i prelazi u novu fazu, koja je slična sa WO_3 jedinjenjem (slika 10d.). Ovo je u skladu sa DTA rezultatima (pojavljuje se egzoterman pik na $602\text{ }^{\circ}\text{C}$), tada dolazi do rušenja Keggin-ovog anjona i njegovo transformisanje u monofosfatnu volframovu bronzu. Iznad ove temperature, prisutan je veliki broj malih pikova na DTA krivoj slika 5c., što možda ne odgovara novim transformacijama, već je izražen polimorfizam ovog jedinjenja.

Iz literaturnih podataka, a u vezi faznih transformacija 29-WPA iznad $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [187-190], tumačenja su prilično neubedljiva, o identifikaciji i sastavu faze u kojoj ogoljeni (D-WPA faza) Keggin-ov anjon rekristališe između $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika 13a.). Ovo je znatan doprinos za objašnjenje ove konfuzije iz polimorfni transformacija ove faze koja se javlja u toku dalje kalcinacije (slika 13b-d.), dovoljno dobro i slično kao polimorfizmi kod WO_3 . Prema nekim autorima, termički tretman WPA na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku dva sata prelazi u smešu P_2O_5 i WO_3 [191], prema drugim autorima krajnji produkt je WO_3 oksidna legura sa fosforom [189].

Prema izvršenim veoma pažljivim eksperimentalnim ispitivanjima (hemijska analiza, XRPD, XRF, IC, Raman i INS merenja) D-WPA faze Keggin-ove mreže (slika 10b-d.), posle fazne transformacije na $602\text{ }^{\circ}\text{C}$, je transformisan rekristalizacijom čvrsto-čvrsto u monofosfatnu volframovu bronzu sastava PW_8O_{26} (slika 10d., slika 13a. i prilog 3.). Da su promene definitivne može se videti iz difraktograma i IC spektara slika 13. i slika

12.d,e. IINS (Incoherent inelastic neutron scattering) merenja pokazuju da ovo jedinjenje sadrži slobodan vodonik [177, 178].

Formula bronzе PW_8O_{26} je izračunata iz mokre hemijske analize po masama ($P_2O_5=3,86\%$, $WO_3=96,80\%$, $D_{exp}=7400\text{ kg/m}^3$, $D_{izr}=7501\text{ kg/m}^3$, $Z=1$) i opšti izraz za monofosfatnu volframovu bronzу je $(WO_3)_{2m}(PO_2)_4$, gde je $m=16$ za polimorf dobijen na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Sa ovim rezultatima i znanjem o monofosfatnim volframovim bronzama, moglo bi se zaključiti da je jedinjenje PW_8O_{26} bronzа sa veoma malim ali redovno sadržanim fosforom. Sa strukturne tačke gledišta, ovo jedinjenje pripada porodici monofosfatnih volframovih bronzi, čija je mreža izgrađena od ReO_3 tipа ploča koje su međusobno povezane preko PO_4 tetraedara. Osnovna potvrda za takav stav nalazi se u jakoj sličnosti XRPD uzoraka, kubni WO_3 i sintetisani PW_8O_{26} . Ovo posredno sugerišе na veliki uticaj PO_4 tetraedra u kristalnoj rešetki. Konačan dokaz za datu pretpostavku može se dobiti iz ispitivanja strukture kristala sa visoko rezolucionom elektronskom mikroskopijom.

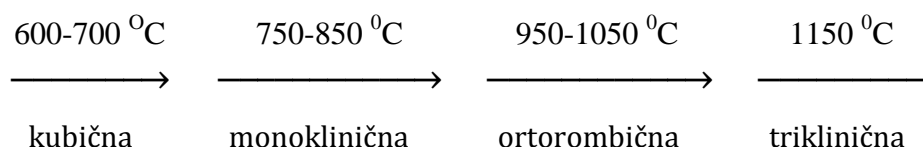
Druga karakteristika sintetisane PW_8O_{26} bronzе je izražena polimorfizmom koji je krajnje sličan WO_3 jedinjenju. Ovako sintetisana bronzа na $602\text{ }^\circ\text{C}$ ima kubnu simetriju i veoma je podložna polimorfnim transformacijama sa povišenjem temperature. Pokušaj Siedle-a i saradnika [190] da sintetiše kubnu strukturu WO_3 iz 12-volframfosforne kiseline (29-WPA), i posle objavljenih podataka istraživanja Varfolomeev-a [190], nisu uspešno realizovani. Oni su dobili tetragonalni WO_3 , koji se u našim ispitivanjima pojavio kao drugi polimorfizam PW_8O_{26} bronzе slika 13b. Drugi polimorfizam dobijen je na $750\text{ }^\circ\text{C}$ i ima monokličku simetriju, i ovo se ne slaže sa dosadašnjim saznanjima [189, 190]. Ova faza je stabilna do $850\text{ }^\circ\text{C}$.

SEM ispitivanja PW_8O_{26} polimorfizma na $600\text{ }^\circ\text{C}$ i $750\text{ }^\circ\text{C}$ otkrila su različite morfologije za oba polimorfna oblika. Polimorfizam bronzе na $600\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje pojavu (prisustvo) pločastih monokristala čija je dužina nekoliko mikrometara a debljina oko $0,5\text{ }\mu\text{m}$, nasuprot kubnom habitusu za 0-WPA kristale koji su dobijeni na temperaturi od $350\text{ }^\circ\text{C}$. A kristali monokličkog PW_8O_{26} polimorfnog oblika dobijeni su na temperaturi od $750\text{ }^\circ\text{C}$, i imaju odgovarajuće habituse sa nižom kristalnom simetrijom slika 8e., gde većina kristala ima pločasti habitus sa potpuno razvijenim formama. I ova faza je stabilna sve do $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Dalji termički tretman monoklaničke faze iznad $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ prouzrokuje novu transformaciju na $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (treći polimorf, koji je analogan sa WO_3 polimorfizmom) koja pripada ortorombičnoj simetriji i stabilna je sve do temperature od $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika 13c., tabela 5. i prilog 3.). SEM ispitivanja kod trećeg polimorfa PW_8O_{26} bronzе otkriveni su izduženi prizmatični kristali slika 8f., što je u dobroj saglasnosti sa XRPD merenjima.

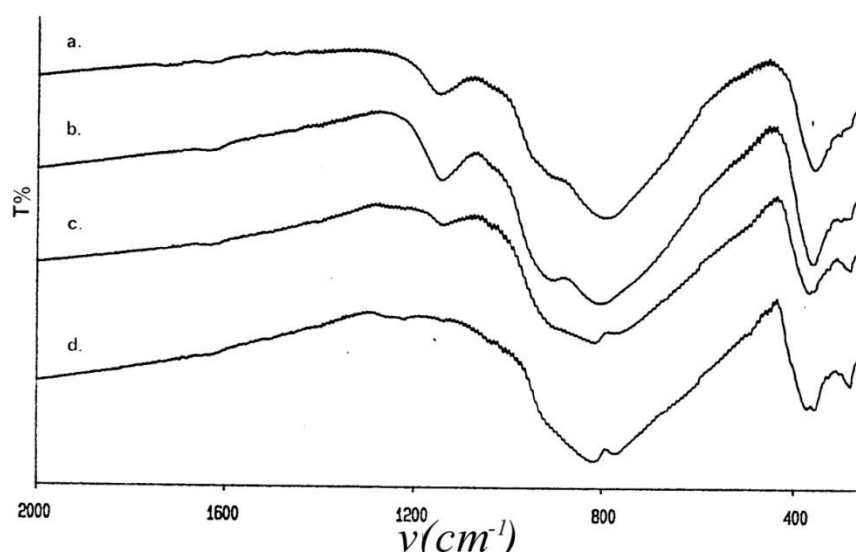
Na $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi i do četvrte polimorfne transformacije, pri čemu se formira triklinička faza PW_8O_{26} bronzе (slika 13d., prilog 3. i tabela 5.), i koja je analogna sa WO_3 fazama [192]. Difraktogrami svih polimorfni transformacija PW_8O_{26} bronzе prikazani su na slici 13.

Saglasno prethodnim rezultatima monofosfatna volframova PW_8O_{26} bronzа na višim temperaturama prolazi kroz više polimorfni transformacija, koje možemo prikazati sledećom shemom:



Mora se napomenuti da je proces formiranja monofosfatni volframovi bronzе iz heteropolikiselina veoma brz i elegantan postupak u odnosu na druge poznate metode.

Definitivne promene u IC spektrima su očigledne posle rušenja Keggin-ovog anjona. Na slici 14. prikazani su spektri PW_8O_{26} bronzе na višim temperaturaam, i urađena je asignacija traka u odnosu na PO_4 tetraedar i WO_6 oktaedre tabela 7.



Slika 14. IC spektri PW_8O_{26} bronze na različitim temperaturama: a) 600 °C; b) 750 °C; c) 900 °C i d) 1050 °C.

Tabela 7. Karakteristične vibracione frekvence (cm^{-1}) za PW_8O_{26} bronzu

PW_8O_{26} 600 °C	PW_8O_{26} 750 °C	PW_8O_{26} 900 °C	PW_8O_{26} 1050 °C	Asignacija
1143sr	1140sr	1138sl	1220sl	$\nu_3(PO_4)$
900r	900sl	900r	920r	$\nu(W=O)$
790vj	800vj	817vj	817vj	$\nu(O-W-O)$
		770r	770vj	
358vj	363vj	368vj	373vj	$\nu(W-PO_4)$
		360r	358vj	
330r	330r	328r		
300sl	303sl			
290r	290r	282sl	280sl	$\delta(O-W-O)$

U spektru su slabe trake koje su karakteristične za PO_4 grupu, i trake karakteristične za WO_3 . Ovo ukazuje na činjenicu da novo nastala struktura odgovara složenom WO_3 oksidu, što su pokazali i rezultati hemijske analize [164], pri čemu PO_4 grupa doprinosi stabilnosti WO_3 . Međutim postoji i mogućnost građena mešane mreže koju čine WO_6 oktaedri i PO_4 tetraedri.

6.4. Rezime

Strukturne transformacije krute mreže i sadržaja protonskih vrsta u 29-WPA heteropolikiselini su proučavani korišćenjem istog uzorka u svim eksperimentima u procesu kalcinacije/dehidratacije. Korelacija između (DTA, TGA), XRPD i SEM podataka, kao i spektralni podaci, bili su iskorišćeni za dobijanje jedne sveobuhvatne slike o strukturnim transformacijama i ravnoteži protonski vrsta u 12-volframfosfornoj kiselini od sobne temperature do 1150 °C.

Diskutovane su sve faze u procesu kalcinacije/dehidratacije 29-WPA, sa stanovišta strukture, stabilnosti i prirode hemijskih veza.

Utvrđeno je da je bilo nekih sličnosti između n-WPA i $WO_3 \cdot nH_2O$ hidrata. Mogućnost substitucije jednog kiseonikovog atoma u WO_6 oktaedru sa H_2O , rezultiralo je pojavom W-OH₂ vibracije sa prilično dužom vezom od 0,23 nm. Suprotno aksijalnoj vezi koja je bila kratka 0,17 nm, i ova terminalna veza ima karakter dvostruke veze (W=O).

Postojanje ne ekvivalentnog PO_4 tetraedra je takođe evidentno iz IC i ramanskih spektara.

Evidentno je da proces dehidratacije menja ravnotežu protonskih vrsta i simetriju kristala. Iako je proces dehidratacije uticao na parametre rešetke (a_0 i V_0), i promenu molekulskih veza, struktura Keggin-ovog jona je ostala očuvana sve do 580°C .

Fosfor koji sadrži bronza, PW_8O_{26} je novi materijal koji je dobijen iz Keggin-ovog anjona kao prekursora u procesu rekristalizacije čvrsto-čvrsto.

U temperaturskom intervalu od 620 - 1150°C , sintetisana je kubna bronza koja prolazi kroz tri polimorfne transformacije do 1150°C . Prvi put su u literaturi opisani polimorfizmi kod fosforvolframovih bronzi, a neki od njih su novi (ortorombični na 1050°C) koji nema analogne polimorfizme u WO_3 jedinjenjima.

6.5. Dizajniranje nanostrukturnih fosforvolframovih bronzimetodom reakcionog raspršivanja

Dizajniranje materijala saglasno teorijski dobro definisanim očekivanjima, ima izuzetan značaj za preciznije definisanje strukture materijala i uslova njegove sinteze, koji omogućuju organizovanje takve strukture na predvidiv način. Samo dizajniranje strukture na svim nivoima od osnovnog, saglasno našim eksperimentalnim i teorijskim modelnim istraživanjima daje rezultate koji pokazuju izuzetnu međusobnu saglasnost teorijskih očekivanja i eksperimentalnih rezultata [124, 140-142].

Pokazano je kako sprej piroliza sa ultrazvučnom pobudom može biti iskorišćena za dobijanje sfernih prahova (čestica) fosforvolframove bronze polazeći od 29-WPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$) kao prekursora. Dobijeni prahovi imaju nanostrukturni dizajn, sa srednjom veličinom čestice od $1\mu\text{m}$, koja se sastoji od subčestica veličine od 30 do 80 nm.

Dizajniranje struktura prema teorijski dobro determinisanim očekivanjima ima izuzetan značaj za preciznije definisanje samih struktura koje proizilaze iz takvog procesa dizajniranja, stvarajući uslove organizacije takvih struktura na jasan i predvidiv način.

To omogućuje i da se neke specifične vrste sinteza organizuju u jednom koraku, kao i da se neka individualna svojstva sistema karakteristična za date sisteme na kom bilo

nivou veličine čestica (poluprovodnici sa kvantiranim svojstvima) zadrže u procesu ukрупnjavanja takvih subelemenata velike makroansamble (makroblokove), pokazujući ta ista specifična svojstva za čestice koloidnih dimenzija i na mnogo višem nivou organizacije strukture (makronivou) [196-202].

Izveden je čitav niz sinteza koje su obuhvatale veliki broj sistema sa njihovim brojnim specifičnostima, i pokazao da se u takvim sistemima uvek organizuju strukture koje su nezavisne od njihovih drugih specifičnosti, i koje su u celosti determinisane teorijskim modelom harmonizacije fizičkog polja pobude i polja koje je imanentno sistemu kao takvom [124, 141, 142, 196-200].

Ovde je posebna pažnja posvećena dobijanju monofosfatnih volframovih bronzi PW_8O_{26} , zbog izuzetno velikog broja različitih primena ovakvih sistema, sa ciljem da se pokaže da svi ti sistemi funkcionišu sa unapred zadatim fizičkim poljem na određen način.

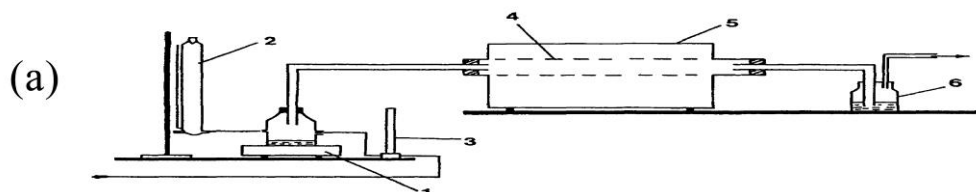
Dosadašnji razvoj metoda za sintezu fosforvolframovih bronzi je u osnovi zasnovan na različitim tipovima visokotemperaturnih reakcija kod koji se koriste različite vrste prekursora volframa i fosfata. Razvili smo postupak dobijanja monofosfatnih volframovih bronzi iz 12-volframfosforne kiseline i pokazali da je moguće dobiti veoma čiste i strukturno (fazno) dobro definisane bronzе u temperaturnom intervalu od 602 do 1150 °C u svim polimorfnim oblicima u kojima se one javljaju.

Sprej piroliza omogućuje da se kroz homogenu hemijsku reakciju, u jednom koraku dobije data bronza sa dobro definisanom strukturom i substrukturom na nano nivou, u obliku čestica praha i obliku samoasembliраних filmova iz tako dobijenih čestica praha, koji imaju istu morfologiju površine kao i one same.

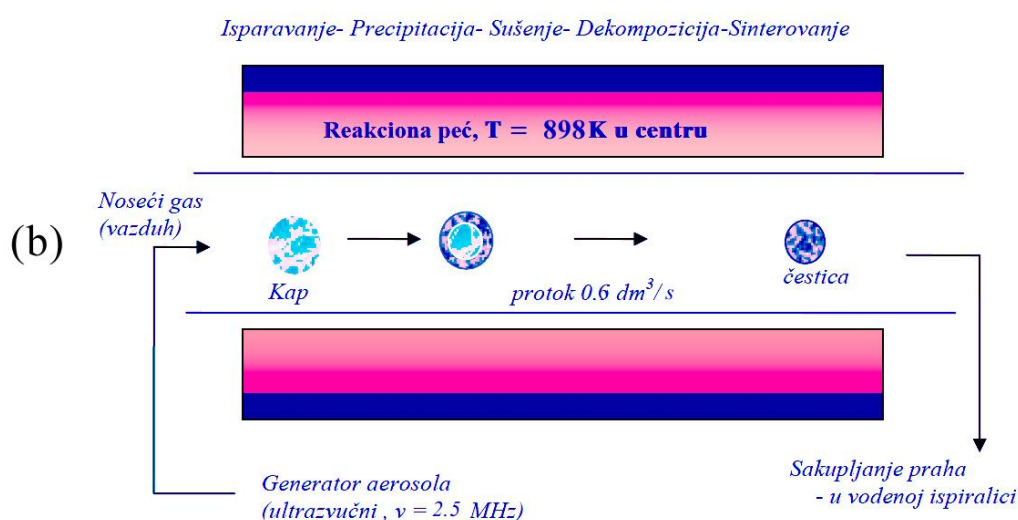
Prva faza procesa sinteze obuhvata pripremu 20 % vodenog rastvora 12-volframfosforne kiseline ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$), koja je poslužila kao prekursor za dobijanje odgovarajuće fosforvolframove bronzе sprej pirolizom.

U drugoj fazi procesa sinteze, dati rastvor je podvrgnut ultrazvučnom raspršivanju ultrazvučnim atomizerom Gapsol 9001, RBI, koji se sastoji od tri transducera koji rade na frekvenci od 2,5 MHz i njegovom očvršćavanju unutar reakcione komore, koju čini peć sa kvarcnom cevi (Heraeus Rof 7/50) koja se u našem eksperimentu nalazila na temperaturi od 625 °C slika 15.

Aerosol nastao tokom ultrazvučne pobude rastvora nošen je strujom vazduha (gas nosač) brzinom protoka od $0,66 \text{ dm}^3/\text{s}$ kroz reakcionu komoru u kojoj je dolazilo do



očvršćavanja praha sve do posude za taloženje čestica. Vreme boravka kapljice aerosola u peći iznosilo je 20 s. Na ovaj način dobijen je prah fosforvolframove bronz.



Slika. 15. Shematski prikaz dobijanja praha metodom reakcionog rasprivanja: (a) 1-generator aerosola (Gapusol 9001 tip RBI), 2-posuda sa konstantnim nivoom, 3-fluometar, 4-kvarcna cev (prečnik 40 mm), 5-cevasta cev (Heraeus ROF 7/50), 6-vodena ispiralica; (b) kvarcna peć (process dobijanja praha)

6.5.1. Analiza eksperimentalnih i teorijskih podataka

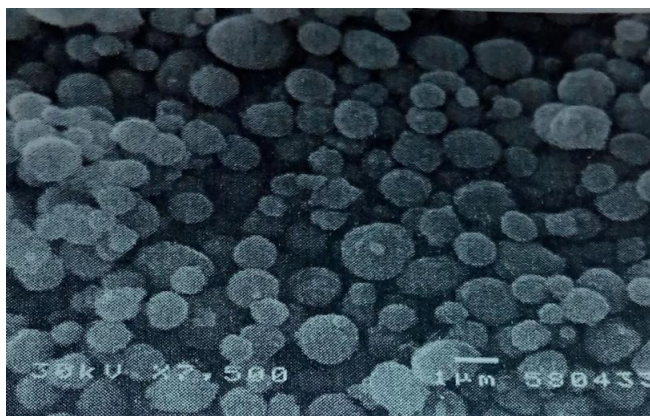
Kao što se u tabeli 8.vidi, iz eksperimentalnih vrednosti datih za prečnik čestica fosfatvolframove bronz i intenziteta pojavljivanja datih (diskretnih) vrednosti očigledno je da u osnovi raspodela vrednosti dominantno se kreće u uskom intervalu između 890 i 1220 nm (62%), dok su ostale vrednosti pomerene u većoj meri ka manjim

veličinama prečnika čestica (22,7%) i tek oko 12% čestica ima prečnike iznad 1220 nm slika 16.

Srednje vrednosti veličine čestice fosforvolframove bronz, računane na osnovu udela svake od veličina čestica unutar spektra raspodele datog u tabeli 8. iznosi 1000 nm.

Tabela 8. Eksperimentalne vrednosti raspodele veličine prečnika čestica fosforvolframove bronz

d_p, nm	560	670	780	890	1000	1110	1220	1390	1670
I	0,092	0,092	0,075	0,11	0,245	0,13	0,135	0,09	0,03



Slika 16. SEM mikrofotografija čestica fosforvolframove bronz

Dobijene vrednosti za spektar raspodele i za srednju veličinu čestica računane su potom saglasno napred datom teorijskom modelu, koristeći jednačine (6) i (8) (iz teorijskog dela 4.4):

$$d = (\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \text{ i } d = (2\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} [l(l-1)(l+2)]^{1/3}/\pi.$$

Potom je određena i teorijska raspodela čestica praha po njihovoj veličini i frekvenci kojom se pojedine čestice praha pojavljuju unutar datoga spektra saglasno modelu datom u literaturi [124, 140-142]. Data raspodela prikazana je u tabeli 9.

Tabela 9. Teorijski spektar raspodele veličine prečnika kapljica aerosola i čestica praha fosfat volframove bronz

d_d, nm	3,46	5,70	7,69	9,59
d_p, nm	853	1320	1780	2220
I	0,52	0,30	0,10	0,08

Srednja veličina čestica praha fosforvolframove bronzne određena je na osnovu srednje veličine kapi aerosola date jednačinom (6) (iz teorijskog dela 4.4):

$$d = (\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}$$

i iznosila je 1066 nm, dok je na osnovu celokupnog spektra raspodele kapljica aerosola, a potom i izvedenog iz njega spektra raspodele čestica praha, dobijena je nešto veća vrednost od $d_{ap}=1190$ nm. Upoređujući date vrednosti sa eksperimentalnom vrednosti pokazuju odstupanja koja respektivno iznose 6,7 i 19 % (veće vrednosti).

Raspodela je takođe, vrlo uska i koncentrisana oko vrednosti od 1000 nm. Sa obe strane srednje vrednosti za celi spektar diskretnih vrednosti prečnika čestica simetrično su raspoređene vrednosti prečnika od 850 i 1320 nm. Izvan datog intervala nalazi se samo oko 18 % od ukupnog broja čestica praha.

Teorijske vrednosti srednje veličine subkapi aerosola: $d_{sd}=155$ nm, određena je na osnovu jednačine (14) (iz teorijskog dela 4.5):

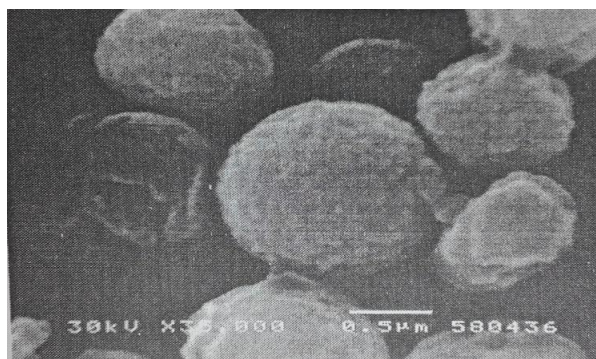
$$r=Nc/f,$$

date modelom u referenci [141]. Ako se pak srednja vrednost subkapi aerosola izračuna iz srednje vrednosti kapi aerosola izvedene iz celokupnog spektra raspodele kapi, dolazi se do vrednosti od 150 nm. Primenom faktora redukcije 0,0247 zapremine subkapi pri prelasku u subčesticu na osnovu jednačina (11) (iz teorijskog dela 4.4):

$$d_p = d_n (c_{pr}M_p/\rho_pM_{pr}),$$

dolazi se do vrednosti za veličinu subčestica fosfat volframove bronzne koja iznosi 38 nm.

Za česticu koja je predstavljena na slici 17. Srednji teorijski prečnik subčestice treba da bude 45 nm, dok je eksperimentalno izmerena vrednost nešto veća i iznosi 55 nm (pri čemu je greška 22 %).

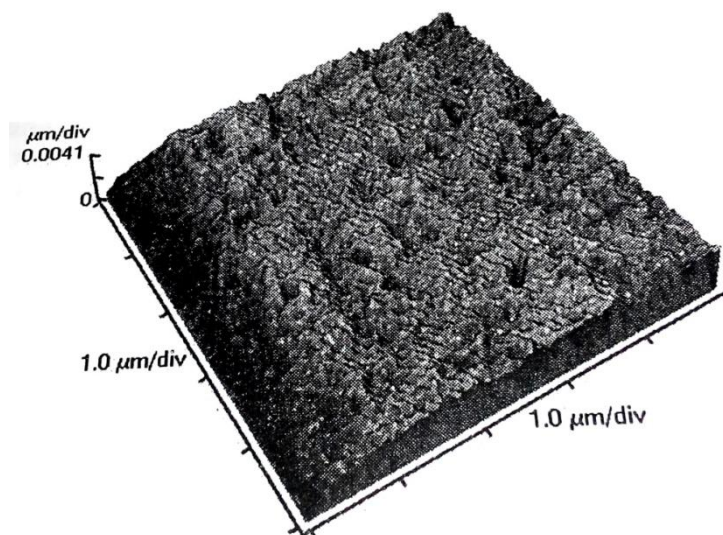


Slika 17. SEM mikrofotografija čestica i subčestica fosforvolframove bronzne

Teorijske vrednosti veličine subčestica, saglasno spektru raspodele prečnika kapljica aerosola, i njima odgovarajućih vrednosti za prečnike subkapi aerosola, pripadaju nizu vrednosti: 31 nm, 51 nm, 65 nm i 79 nm zavisno od veličine kapljice aerosola.

6.5.2. Tanki filmovi fosfat volframovih bronzi

U procesu sinteze/nanošenja tankih filmova na površinu substrata (substrat je kvarcna pločica) samoasembliranjem monokličkih fosforvolframovih bronzi, dobijeni su filmovi dobro definisane morfologije, koju čine čestice praha sa njihovim subelementima/subčesticama, koje se raspoređuju na veoma homogen način duž cele površine substrata slika 18.



Slika 18. AFM mikrofotografija tankog filma fosforvolframove bronze na površini substrata

Merenje hrapavosti dobijenih filmova pokazuje da njihova hrapavost osciluje u uskom intervalu od nekoliko nanometara do najviše 80 nm, zavisno od mesta na kome se meri i od zakrivljenosti površine na tom mestu. Pri tome zakrivljenost površine prati morfologiju samih samoasembliranih čestica. Srednja vrednost je ispod 10 nm.

6.5.3. Kratak rezime

Pokazano je, i u slučaju fosfat volframovih bronzi da je moguće dobiti strukture, čiji dizajn na nivou čestice i subčestice pokazuje dobru saglasnost, između teorijskih proračunatih vrednosti po datom modelu i dobijenih eksperimentalnih vrednosti.

Srednja eksperimentalno određena veličina čestica praha iznosila je 1000 nm, odnosno 1 μm , a na osnovu proračuna po datim modelima ta vrednost je 1066 nm, dok je srednja veličina subčestica 45 nm, a proračunom određena odgovarajuća vrednost je 55 nm.

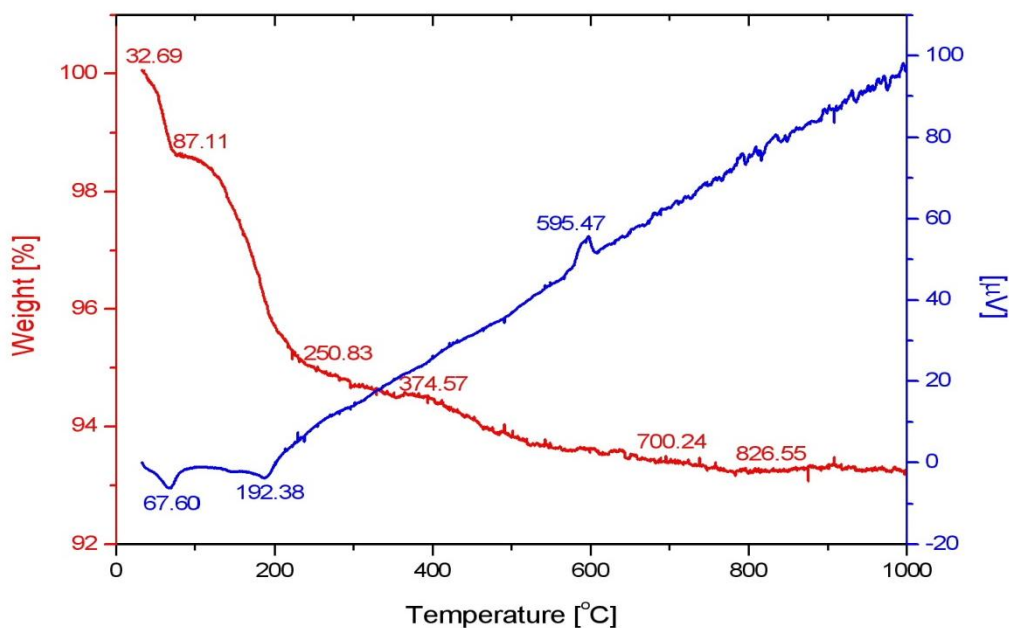
Spektar diskretnih vrednosti čestica praha obuhvata raspodelu između 890 i 1220 nm dominantno za eksperimentalno dobijene podatke, a 850 nm do 1320 nm za teorijski procenjene vrednosti. Slaganje eksperimentalnih i teorijskih podataka je u granicama greške od 6,7 do 19 %.

Asemblirani filmovi pokazuju morfologiju površine koja odgovara u celosti morfologiji čestica iz koje se sastoje filmovi. Veoma su niske hrapavosti (reda veličine ispod 80 nm).

6.6. Fizičko-hemijska karakterizacija litijumom dopirane fosforvolframove bronz

Eksperimentalni rezultati su korišćeni za karakterizaciju litijumove fosforvolframove bronz koja je dobijena iz soli $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ u SiO_2 supstratu, kao prekursorima za dobijanje bronzi u procesu kalcinacije i ultrazvučne sprej pirolize (USP).

Termijska analiza uzorka $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ rađena je sa ciljem dobijanja podataka o termalnoj stabilnosti ove soli, a egzotermni pik na datoj temperaturi označava strukturni fazni prelaz ove soli u fosfat volframovu bronz dopiranu sa litijumom, to jest Li-PWB [164, 203, 204]. DTA i TGA krive za $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ so od sobne temperature do 1000 $^{\circ}\text{C}$ prikazane su na slici 19. Dva endotermna fazna prelaza, na 67,6 i 192,4 $^{\circ}\text{C}$, odgovaraju procesu dehidratacije fizički vezane vode i kristalne vode, pri čemu se gubi tri odnosno osam molekula vode. To znači da ova so kristališe sa osam molekula kristalne vode. Ovaj proces je više ili manje kontinualan, pa se proces dehidratacije završava na oko 300 $^{\circ}\text{C}$.

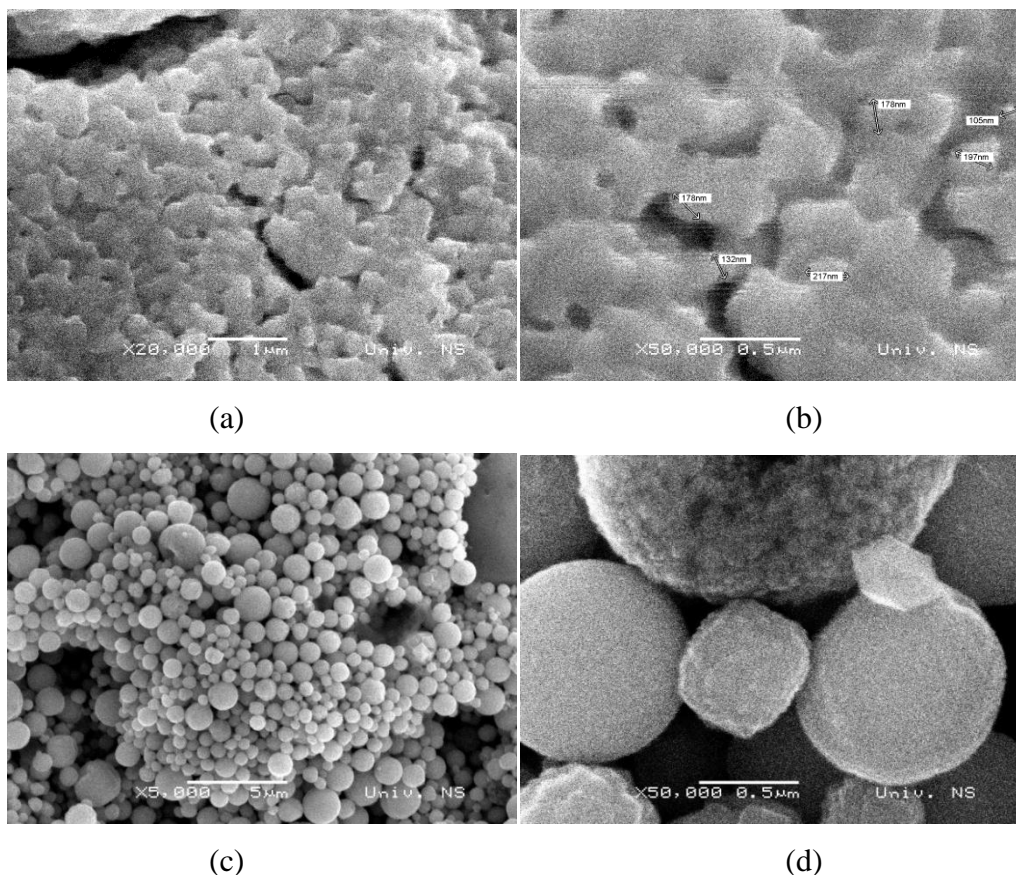


Slika 19. DTA i TGA krive za $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Proces dehidracije, između 300 i 600 °C, je spor (gubitak mase je oko 0,4 %), i odgovara dehidraciji oko 0,5 molekula protonovane vode [203, 205-207]. Proces je egzoterman i praćen formiranjem vode od “slobodnih protona” i nekog kiseonika iz Keggin-ove mreže, sa endoternim procesom koji odgovara dehidraciji. Oba procesa se istovremeno dešavaju i taj pik se nalazi na 400 °C [203, 208]. Egzotermna strukturna fazna transformacija i rekristalizacija čvrsto-čvrsto iz $\text{Li}_3\text{-WPA}$ u bronzu dešava se na 596 °C. Za male katjone, ova temperatura je blizu WPA strukturnoj faznoj transformaciji od 602 °C [208, 209].

Za ispitivanje morfologije uzoraka, korišćeni su rezultati termijske analize slika 19., pa je shodno tome izabrana temperatura kalcinacije-strukturna fazna transformacija Li-WPA gde litijumova so heteropoli kiseline prelazi u fosfat volframovu bronzu, dobija se Li-WPB . Uzorci sa malim masama (≈ 1 g) kalcinirani su na temperaturi od 600 °C u toku od 10 min u atmosferi vazduha pri čemu se dolazi do rušenja Keggin-ovog anjona i nastajanja Li-WPB bronz. Nova strukturna faza je nanokristalna prikazana je na slici 20. a) i b). Klasteri bronz imaju različite oblike, većina njih su okrugli, neki su kubni ili imaju šestougaone oblike. Sa slike 20. c) i d) evidentno je da čestice bronz dobijene ultrazvučnom sprej pirolizom su više uniformne i imaju sličnu morfologiju. Prosečna

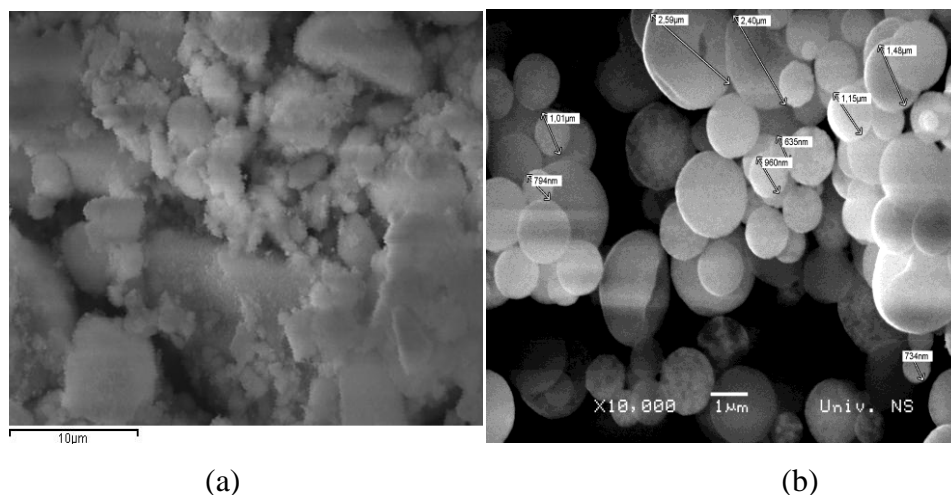
veličina klastera je oko 1000 nm. Na osnovu proračuna po modelu koji smo primenili 60 % klastera nalazi se u rasponu od 580-1060 nm, a subčestice imaju prečnik između 30-80 nm. Ovaj model daje dve grupe čestica: jedne čestice su male, i vrednosti se nalaze između 380 i 670 nm (59 %) i druge čestice su velike i njihove vrednosti su između 1150 i 1530 nm (32 %).



Slika 20. SEM mikrofotografije za Li-PWB bronzu dobijenu termičkim tretmanom (a) i (b); i sa ultrazvučnom sprej pirolizom (c) i (d)

Morfologija nanokompozita je takođe ispitivana, slika 21. Nanokompozitne čestice imaju istu morfologiju kao čista Li-PWB, slika 21. a) i b) ali iste količine amorfno SiO_2 su evidentne, posebno u slučaju Li-PWB dobijenog termičkim tretmanom.

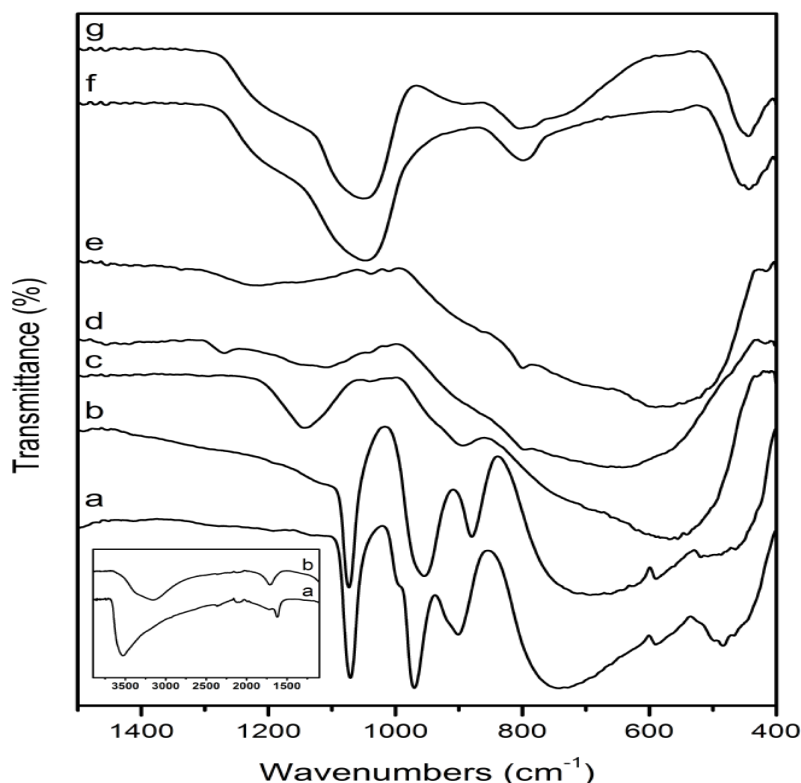
Bolja kristaličnosti bronzi i kompozita dobijene su ultrazvučnom sprej pirolizom, što je evidentno na slici 20. c) i d), i slika 21. b).



Slika 21. SEM mikrofotografije Li-PWB nanokompozita dobijeni termičkim tretmanom (a) i ultrazvučnom sprej pirolizom (b)

IC spektri WPA, $\text{Li}_3\text{-WPA}$ soli i svih dobijenih bronzi, kao i nanaokompozita prikazani su na slici 22., i oni potvrđuju da je koristeći različite postupke Li-PWB bronza, dobijena na $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Cilj IC spektroskopskih ispitivanja je praćenje promene traka karakterističnih za Keggin-ov anjon u procesu kalcinacije. Iz IC spektara slika 22., evidentno je da trake karakteristične za Keggin-ov anjon, u spektru $\text{Li}_3\text{-WPA}$ soli, ostaju skoro očuvane, posebno trake ν_1 i ν_3 koje su karakteristične za PO_4 grupu. Pomeranje ka nižim frekvencama je primećeno kod traka karakterističnih za WO_6 oktaedar, na oko 900 i 800 cm^{-1} , koja može biti pripisana uticaju katjona koji je inkorporiran u kanalima i stabilizuje strukturu Keggin-ovih anjona sa katjonima. Glavni uticaj je očigledno kod traka na oko $994\text{ } \nu(\text{W}=\text{O}_d)$ i $982\text{ } \nu(\text{W}-\text{O}_d)$, što se može objasniti činjenicom da sekatjoni nalaze u blizini O_d terminalnih kiseonikovih atoma.

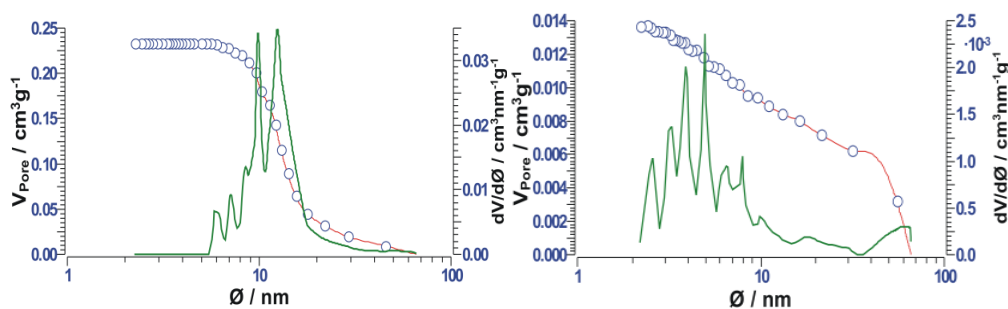


Slika 22. IC spektri WPA-6H₂O (a), Li₃-WPA soli (b) i bronze dobijene različitim postupcima: PWB (TT) (c); Li-PWB (USP) (d); Li-PWB (TT) (e); Li-PWB/SiO₂ (TT) (f); Li-PWB/SiO₂ (USP) (g)

Promene u IC spektrima su izraženije kod uzorka odgrejanog iznad temperature strukturnog faznog prelaza. Transformacija heteropolikiseline u bronzu potvrđena je karakterističnim trakama za PO₄ grupu: ν_3 (1177, 1116, 1075 cm⁻¹), ν_1 (1035 cm⁻¹) i ν (W=O), široka traka na oko 900 cm⁻¹ je karakteristična za WO₃, i ν (W-PO₄) traka na 363 cm⁻¹, koje je u skladu sa našim prethodnim rezultatima [203, 206-208]. U spektrima kompozita, pored karakterističnih traka za bronze, koje imaju veoma slabe intenzitete zbog malog odnosa masa bronze i kompozita, traka na oko 1067 cm⁻¹ karakteristična je za SiO₂ istežuću vibraciju, a traka na oko 470 cm⁻¹ pripisana je savijajućim vibracijama. Ovo je jedan od dokaza da se fosfatne bronze mogu formirati u svim navedenim postupcima dobijanja bronzi.

Takođe su evidentne i promene u položaju karakterističnih traka vode. Voda se u heteropoli kiselinama nalazi kao „tečna voda” sa karakterističnim istežućim trakama ν_1 i ν_3 na oko 3400 cm^{-1} i savijajuća ν_2 na 1640 cm^{-1} , dok se samo mali broj hidratiranih protona H_3O^+ identifikuje sa trakama na 3100 i 1706 cm^{-1} , insert na slici 22. Na spektru Li-soli 12-volframfosforne kiseline, evidentno je da su gotovo svi protoni hidratirani (slika 22. a)). Pojava karakterističnih traka za hidratirane protone $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, u IC spektru za neutralnu Li-WPA so, može se objasniti uticajem katjona na disocijaciju vode [208-211].

Poroznost je osobina koja u velikoj meri utiče na provodljivost. Obično se provodljivost kompozita povećava srazmerno specifičnoj površini dispergovane komponente, a to je takođe određeno veličinom pora [212, 213]. BET ispitivanja su urađena da bi se odredila specifična površina uzoraka. Heteropoli kiseline imaju male specifične površine, koja se kreće između 10 i $30\text{ m}^2/\text{g}$, a za bronzne i nanokompozite utvrđeno je da imaju specifične površine od 1 do $52\text{ m}^2/\text{g}$. SEM mikrofotografije pokazuju da je dodata komponenta raspršena u obliku nanočestica u substratu. Ali, potrebno je imati u vidu da difuzija dodatog materijala u substrat ne ometa fizičke ili hemijske interakcije u porama. Rezultati poroznosti mogu dati korisne informacije o mezo- i mikroporoznosti za Li-PWB i nanokompozit slika 23.



Slika 23. Raspodela veličine pora za: a) Li-PWB i b) Li-PWB/SiO₂ nanokompozita

Sa slike 23. očigledno je da veličina pora odgovara mezoporama i da je raspodela pora više homogena kod Li-PWB/SiO₂ nanokompozita slika 23. b), nego kod same bronzne Li-PWB slika 23. a). Istovremeno je evidentno da je prosečna veličina pora (oko 10 nm) kod Li-PWB veća nego kod kompozita (4 nm). Ovo potvrđuje da su veće pore u inertnoj SiO₂ matrici ispunjene česticama soli i/ili bronzne. Inkorporiranje bronzne jasno pokazuje teksturne promene, što se manifestuje u smanjenju ukupne zapremine pora, od oko 94% . Specifična površina kompozita ($52\text{ m}^2/\text{g}$) je veća od čiste bronzne ($1\text{ m}^2/\text{g}$).

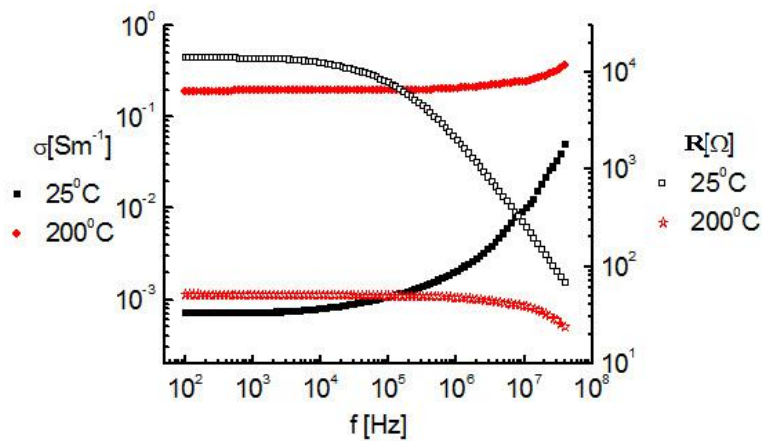
6.6.1. Električna provodljivost

Merenja su vršena na uzorcima Li-PWB i nanokompozita dobijenih termalnim tretmanom u širokoj spektralnoj oblasti od 100 Hz do 40 MHz [214].

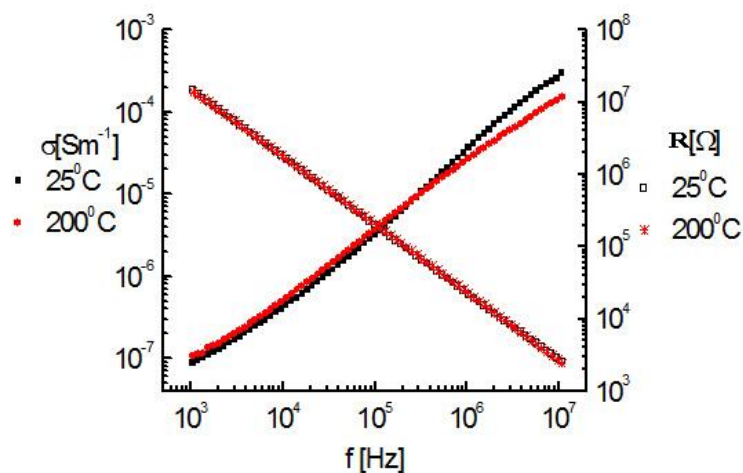
Realni deo provodljivosti i imedanse, za uzorke Li-PWB i nanokompozita u funkciji frekvencije na dvema temperaturama od 25 i 200 °C prikazani su na slici 24. Sa datih krivih zapaža se da se provodljivost povećava sa frekvencijom za oko dva reda veličine kod bronzena temperaturi od 25°C, Slika 24a i skoro pet redova veličine kod nanokompozita, Slika 24b. Iz poređenja ove dve krive, očigledno je da je različita provodljivost rezultat različite strukturne uređenosti sistema i različitog mehanizma provođenja. To znači da postojinekoliko procesa koji se odigravaju u bronzi. Na sobnoj temperaturi, od 10^2 do najviše $5 \cdot 10^3$ Hz, specifična provodljivost iznosi $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ S/m, a daljim porastom frekvencije raste da bi na frekvenciji od 10^7 Hz dostigla vrednost od $\sim 3 \cdot 10^{-1}$ S/m. Na temperaturi od 200 °C zavisnost specifične provodljivosti od frekvencije je manje izražena. Od 10^2 - 10^6 Hz, specifična provodljivost je 0,2 S/m, dok na frekvenciji od 10^7 Hz iznosi 0,3 S/m, slika 24a.

Specifična provodljivost nanokompozita *Li-PWB/SiO₂* približno linearno raste s frekvencijom od 10^3 do 10^7 Hz u *log-log* dijagramu. Vrednosti provodljivosti na 25°C i na 200°C skoro da se preklapaju, tako da se može reći da ne postoji temperaturna zavisnost specifične provodljivosti nanokompozita. Vrednosti provodljivosti nanokompozita *Li-PWB/SiO₂* su daleko manje nego kod *Li-PWB*. Na sobnoj temperaturi ta razlika iznosi više od četiri reda veličine na frekvenciji 10^3 Hz, a tri reda veličine na frekvenciji 10^7 Hz.

Da bi se objasnila provodljivost *Li-WPB* neophodno je poznavati strukturu bronzne i raspored anjona i katjona u takvoj strukturi. Struktura volframovih bronzi može se menjati u zavisnosti od veličine ugrađenog katjona. Mali katjoni kao što su Li i Na formiraju perovskitni tip bronzne, a veliki katjoni (K, Rb i Cs) grade tetragonalne i heksagonalne bronzne [215, 216].



(a)



(b)

Slika 24. Specifična provodljivost za a) Li-PWB bronzu i b) nanokompozit Li-PWB/SiO_{2u} funkciji frekvencije na temperaturama od 25⁰C i 200⁰C

Trodimenzionalna struktura fosforvolframove bronzе sastoji se od pentagonalnih i heksagonalnih kanala koji omogućavaju kretanje katjona kroz ovakvu strukturu. Što su kanali veći, a joni manji njihovo kretanje kroz material je brže.

Preraspodela elektronske gustine između fosfatnih grupa i WO₆ oktaedara dovodi dodelimično popunjene provodne trake, kao što je objašnjeno u *Teorijskom delu, glava 3.4*. U slučaju volframovih bronzе koje imaju metalni karakter, karakteriše ih elektronska provodljivost koja je podržana činjenicom da volfram pokazuje mešovitu

valencu i vrlo lako prelazi iz W^{6+} u W^{5+} i obrnuto. Ove strukturne osobine bronzi su odgovorne za njihovu metalnu provodljivost.

Međutim ovakve strukturne karakteristike su odgovorne i za dve vrste elektronske nestabilnosti, Peierls-ovi prelazi i nestabilno stanje superprovodljivosti, što znatno može da poveća provodljivost bronzi.

Međutim, kod nanokompozitapostoji samo jedan mehanizam provodljivosti, slika 24. b) to jest elektronsaka provodljivost, koja je nezavisna od temperature. Na frekvenciji od 10^7 Hz, provodljivost je $3 \cdot 10^{-4}$ S/m, koja se može smatrati visokom za takvu vrstu materijala.

Maksimalna provodljivost Li-PWB je 0,19 S/m na temperaturi od 200 °C [217, 218-220].

Zavisnost provodljivosti u funkciji frekvencije može se prikazati trima oblastima: oblast niskih frekvencija, intermedijarni plato i disperzna provodljivost na visokim frekvencijama [205]. Promena provodljivosti u uskom opsegu frekvencija posledica je efekta polarizacije ispitivanog materijala pod uticajem električnog polja. U oblasti srednjih frekvencija provodljivost ne zavisi od frekvencije, dok u oblasti visokih frekvencija provodljivost raste sa povećanjem frekvencije.

Kod Li-PWB bronze, u oblasti korišćenih frekvencija, zavisnost provodljivosti od frekvencije može se prikazati relacijom (Jonscher-ov zakon):

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (16)$$

gde je σ_{AC} AC provodljivost, σ_{DC} provodljivost nezavisna od frekvencije. $\omega = 2\pi f$ je ugaona frekvencija, A je konstanta, n je eksponent od 0 do 1 [214]. Kretanje nosilaca naelektrisanja i njihova pokretljivost su povezani, i mogu da zavise od prostorne i energetske raspodele nosilaca naelektrisanja [221].

Mehanizmi provođenja zavise od vremena kretanja pojedinačnih nosilaca naelektrisanja i od gustine nosilaca naelektrisanja. Kod Pool-Frenkel-ovog provođenja, elektroni koji su dobili energiju preko slučajnih termalnih fluktuacija i fononskih interakcija, a kao nosioci naelektrisanja, kreću se kroz materijal napuštajući svoja lokalizovana stanja sve dok ponovo ne budu zarobljeni od strane lokalizovanog stanja. Ovakav vid provodljivosti poznat je kao skokoviti prenos naelektrisanja (hopping model conductivity)[221].

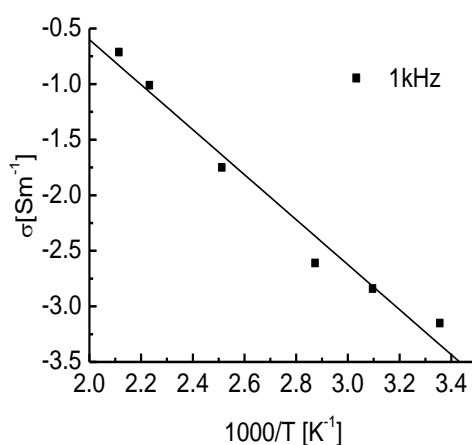
Heksagonalne i kubne volframove bronzе sa alkalnim metalima da interkalisani atomi alkalnih metala (sa izuzetkom vodonika) daju svoje elektrone u provodnu traku. Delimično dopirane kubne natrijumove bronzе pokazuju progresivno kretanje elektrona sa Fermi-jevog nivoa u provodljivu traku.

Višestruki zahvat je definisan kao serija (niz) skokova između lokalizovanih stanja. Do promene mehanizma transporta dolazi usled neuređenosti structure materijala. Skok se događa, kada nosilac naelektrisanja dobije dovoljno energije, da prevaziđe potencijalnu barijeru lokalizovanog stanja i pređe u provodnu traku. Nosioци provodljivosti mogu se takođe kretati (premeštati) tunelovanjem kroz potencijalnu barijeru. U principu, ova dva mehanizma razlikuju se u njihovoj osetljivosti na temperaturu, primenjeno električno polje, i druge eksperimentalne uslove.

Zbog neusklađene terminologije u literaturi, često je teško odrediti o kojem mehanizmu se diskutuje, nažalost uslovi skoka i tunelovanja su često i pogrešno zamenjeni. Mnogi dodatni pojmovi se koriste nedosledno, kao što su disperzija, prostorno naelektrisanje, skakanje, hvatanje, i mogu imati različito značenje prema njihovom delimičnom korišćenju.

Naprotiv, u nanokompozitu ne postoji termički stimulisana provodljivost u temperaturskom intervalu od 25 do 200 °C. Više ili manje navedene karakteristike kod nanokompozita se periodično menjaju sa temperaturom.

Merena je AC provodljivost čiste bronzе u funkciji temperature, od sobne temperature do 200 °C, slika 25. AC provodljivost je merena na frekvenciji od 1 kHz.



Slika 25. AC provodljivost Li-PWB

Prava na slici 25. pokazuju Arrhenius-ovo ponašanje. Dakle, bilo je moguće izračunati aktivacionu energiju E_{act} i pred eksponencijalni faktor σ_0 u Arrhenius-ovoj jednačini:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{act}/kT). \quad (17)$$

AC provodljivost na frekvenciji od 1 kHz, pokazuje Arrhenius-ovo ponašanje, dobijene vrednosti su: $\sigma=0,19$ S/m na 200 °C i $E_{act}=(0,40\pm 0,03)$ eV.

6.7. Rezime

Ukratko, novi nanokompozitni materijali sa dopiranim litijumom u fosforvolframovim bronzama (Li-PWB), dobijeni su na dva načina i to kalcinacijom i ultrazvučnom sprej pirolizom iz heteropoli jedinjenja. Ispitivane su karakteristike nanokompozita i bronzi u SiO_2 substratu.

Razmatrani su i diskutovani rezultati fizičko-hemijskih i provodnih karakteristika ovih materijala. Za dobijanje bronzi u samo jednom koraku, korišćena je metoda ultrazvučne sprej pirolize da bi se dobila homogena hemijska reakcija na molekulskom nivou. Ovim postupkom struktura i substruktura dobijenih prahova može biti dobro definisana. Neki teorijski proračuni, koji podržavaju karakteristike dobijenih nanočestica metodom USP, su poređenji i diskutovani sa eksperimentalnim rezultatima. Slaganje između eksperimentalnih i teorijskih podataka o veličini čestica je veoma dobro. Treba da se što više radi na poboljšanju povećanja prinosa bronzi koji se dobijaju metodom USP (prinosi koje smo dobijali iznosili su 5-10 mg, polazna masa supstance u rastvoru iznosila je oko 75-80 g, zavisno od prinosa pri sintetisanju polaznih supstanci).

SEM fotografije, kao i IC spektri bronzi i kompozita, dobijeni na dva načina, termičkim tretmanom i USP, pokazuju da je morfologija i struktura dobijenih bronzi ista.

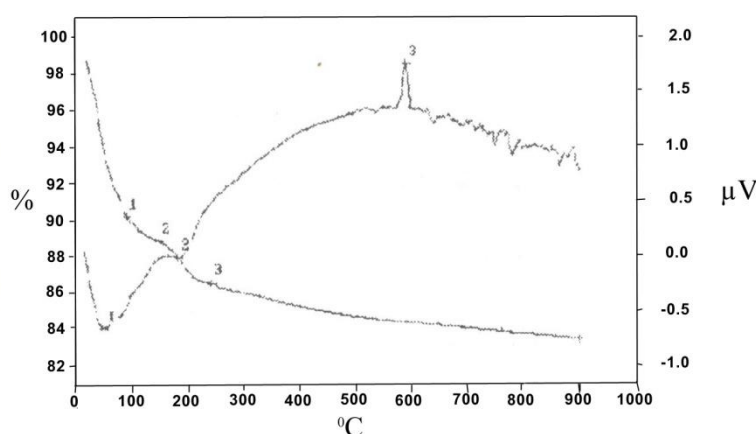
Nanokompoziti, kao čvrsti elektroliti nisu pokazali očekivane provodne karakteristike.

Povećanje provodljivosti u funkciji temperature i frekvence je očigledno. Dobre osobine kao što su stabilnost, hemijska otpornost i nerastvorljivost, veoma visoka provodljivost u srednjoj temperaturnoj oblasti, AC provodljivost je $\sigma=0,12$ S/m na temperaturi od 200 °C, pa se dobijene bronzice mogu koristiti kao čvrsti elektroliti u gorivnim ćelijama.

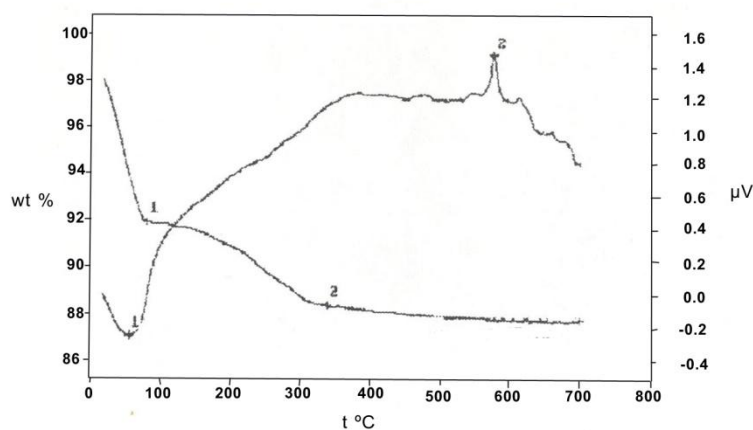
6.8. Fizičko-hemijska karakterizacija magnezijumom i europijumom dopirane fosforvolframove bronz

Za karakterizaciju magnezijumom i europijumom dopirane fosforvolframove bronz koje su dobijene iz soli $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ u SiO_2 supstratu i $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ u SiO_2 supstratu, kao prekursorima za dobijanje bronz u procesu kalcinacije.

Heteropoli kiseline i njihove soli imaju osobinu da grade više kristalohidrata. Ovi kristalohidrati su stabilni samo u određenim temperaturnim intervalima. Njihov prelazak iz viših kristalohidrata u niže kristalohidrate kao i stabilnost Keggin-ovog anjona, prati se termijskom analizom. Na slikama 26. i 27. Prikazani su termogrami (TGA i DTA krive) za soli $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.



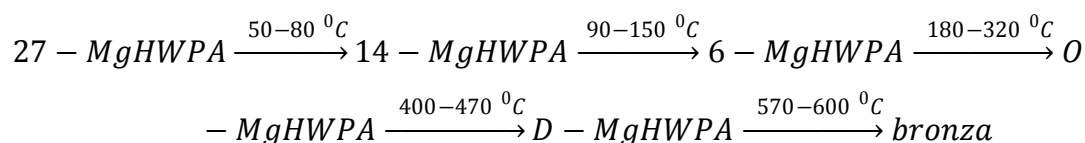
Slika 26. DTA i TGA krive za $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$



Slika 27. DTA i TGA krive za $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Moguće je da zbog relativno velike brzine odgrevanja uzoraka pri termijskoj analizi, dolazi do delimičnog prekrivanja endotermnih pikova u temperaturskom intervalu do 100 °C. Zato je potrebno da se process dehidracije odvija sa manjom brzinom odgrevanja.

Sa TGA krive izračunato je da MgHPW₁₂O₄₀·nH₂O kristališe sa n=27 molekula vode. Na osnovu podataka sa termograma dobijeni su podaci, koji ukazuju da se process dehidracije odvija po sledećoj shemi:



Višestepena dehidracija je još jedna karakteristika grupe soli malih katjona, što se odnosi i na magnezijum. U prvom koraku dolazi do gubitka 21 molekula vode i formiranja kristalohidrata sa 6 molekula vode, uz jednu međufazu kristalohidrata sa 14 molekula vode.

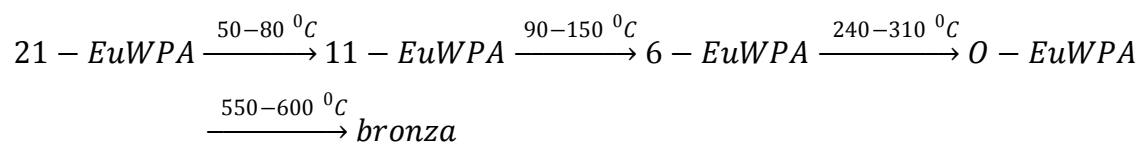
Proces dehidracije koji se odvija u više stupnjeva ukazuje da se voda u ovom jedinjenju nalazi u dva oblika. Jedna vrsta vode je takozvana „strukturna voda”, i ona je pravilno raspoređena između Keggin-ovih anjona u kristalnoj strukturi. Po jednom Keggin-ovom anjonu nalazi se šest molekula strukturne vode, i ovaj broj je karakterističan za sve soli 12-volframfosforne kiseline kao i za samu kiselinu. Ovih šest molekula vode su vrlo čvrsto vezani u kristalnoj strukturi sa Keggin-ovim anjonima, i odlaze u procesu kalcinacije na višim temperaturama. Dok su ostali molekuli vode slabije vezani, i nalaze se u solvatnom omotaču katjona. Ovo je takozvana koordinisana voda. Katjoni su zajedno sa svojim solvatacionim omotačima, smešteni u kanalima koji se nalaze između Keggin-ovih anjona. Kod svih heteropoli jedinjenja odlazak ove vode odvija se do temperature od 100 °C.

Odlazak strukturne vode se odvija u temperaturskom interval od 180-320 °C, kada se formira dehidratirana faza (O-faza). Na temperature od 500 °C primećuje se pad na krivoj koji odgovara gubitku pola molekula vode po molekulu soli. Ovaj molekul se formira od kiselih protona i terminalnih kiseonikovih atoma Keggin-ovog anjona. Ovde se istovremeno odvijaju dva procesa: egzotermno formiranje molekula vode i

dehidratacija, koja je endotermni proces. Zbog toga je ovaj pik veoma širok. Oštar egzotermni pik nalazi se na temperature od 597 °C i odgovara rušenju Keggin-ovog anjona i formiranju magnezijumom dopirane fosfat volframove bronzе.

Svi procesi do rekristalizacije čvrsto-čvrsto su reverzibilni, što ukazuje na veliku stabilnost Keggin-ovog anjona. U dehidratiranoj fazi protoni koji su zaostali su nesolvatisani, i ne vezuju se kovalentnom vezom za terminalne kiseonikove atome iz Keggin-ovog anjona. Ovo su takozvani kvazi-slobodni jonski protoni.

TGA kriva za $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ daje podatak da ova so heteropolikiseline kristališe sa 21 molekulom vode. Sa termijskih krivih su dobijeni podaci, koji ukazuju da se process dehidratacije odvija po sledećoj shemi:

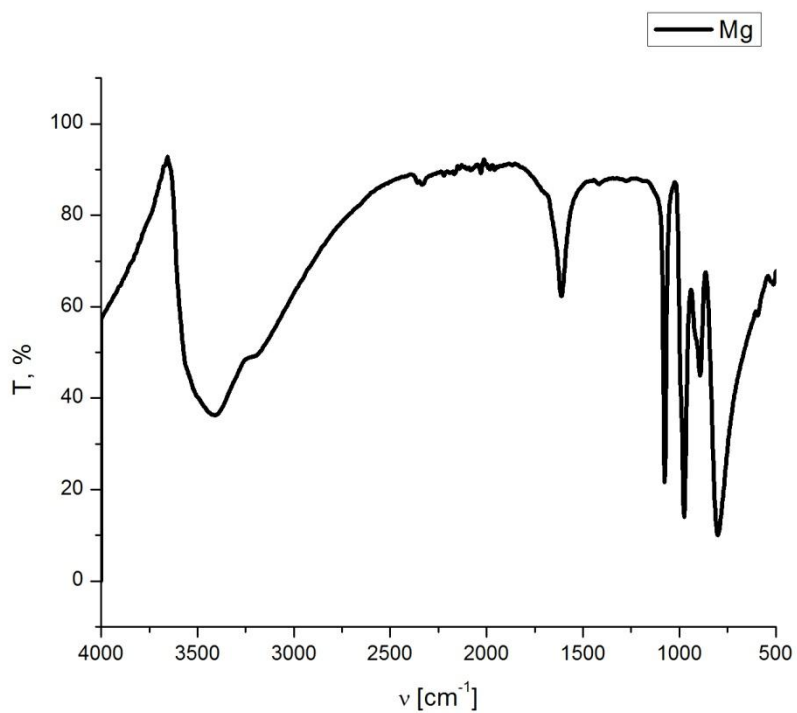


U prvom koraku gubi se 10 molekula vode, kontinualno do 80 °C, a potom još 5 molekula vode. Na oko 200 °C počinje gubitak preostalih 6 molekula vode. Ovaj process se završava na temperature od 310 °C, kada nastaje dehidratirana so ili O-EuWPA faza stabilna je, sve do pojave egzotermnog pika, na temperature od 575 °C, kada dolazi do rušenja Keggin-ove structure i nastanka bronzе.

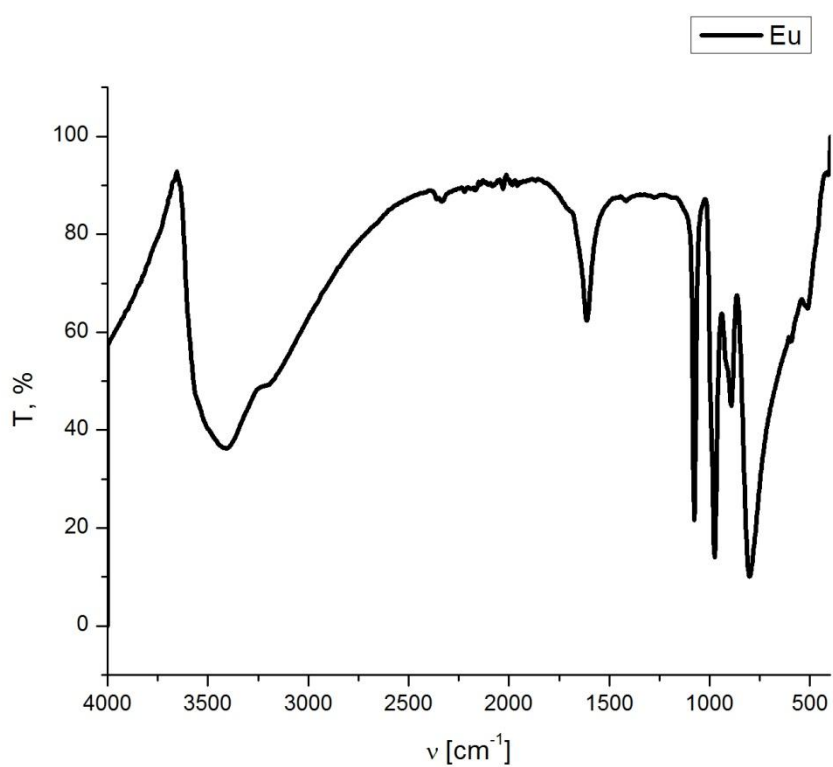
Na DTA krivoj nalazi se nekoliko karakterističnih detalja. Na temperature od 55 °C nalazi se pik koji potiče od gubitka prvih molekula koordinisane vode. A širok pik između 240°C i 300 °C odgovara gubitku čvršće vezane vode strukturne vode. Nastala dehidratirana so ili O-EuWPA faza stabilna je, sve do pojave egzotermnog pika, na temperature od 575 °C, kada dolazi do rušenja Keggin-ove structure i nastanka bronzе.

Kristali sintetisanih soli su pravilnog kubnog oblika, što je i vidljivo pri njihovom rastu iz matičnog rastvora.

Na osnovu iznetih podataka o infracrvenim i ramanskimh spektarima 12-volframfosforne kiseline i njenih kristalohidrata, izvršena je analiza spektara Mg i Eu soli ove heteropoli kiseline. Na slici 28. prikazani su IC spektri $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$



(a)



(b)

Slika 28. IC spektri: a) MgHPW₁₂O₄₀·nH₂O i b) EuPW₁₂O₄₀·nH₂O.

U IC spektima javlja se traka koja odgovara ν_1 vibraciji PO_4 grupe, što ukazuje da je došlo do značajnog narušavanja osnovne simetrije (T_d) ove grupe. Osnovni razlog ovog narušavanja simetrije je kordinacija PO_4 tetraedar sa WO_6 oktaedrima. Na ovoj traci je primetna i pojava ramena ili čak njeno cepanje, na niskoj temperature, što ukazuje na promenu hemijskih veza unutar same grupe.

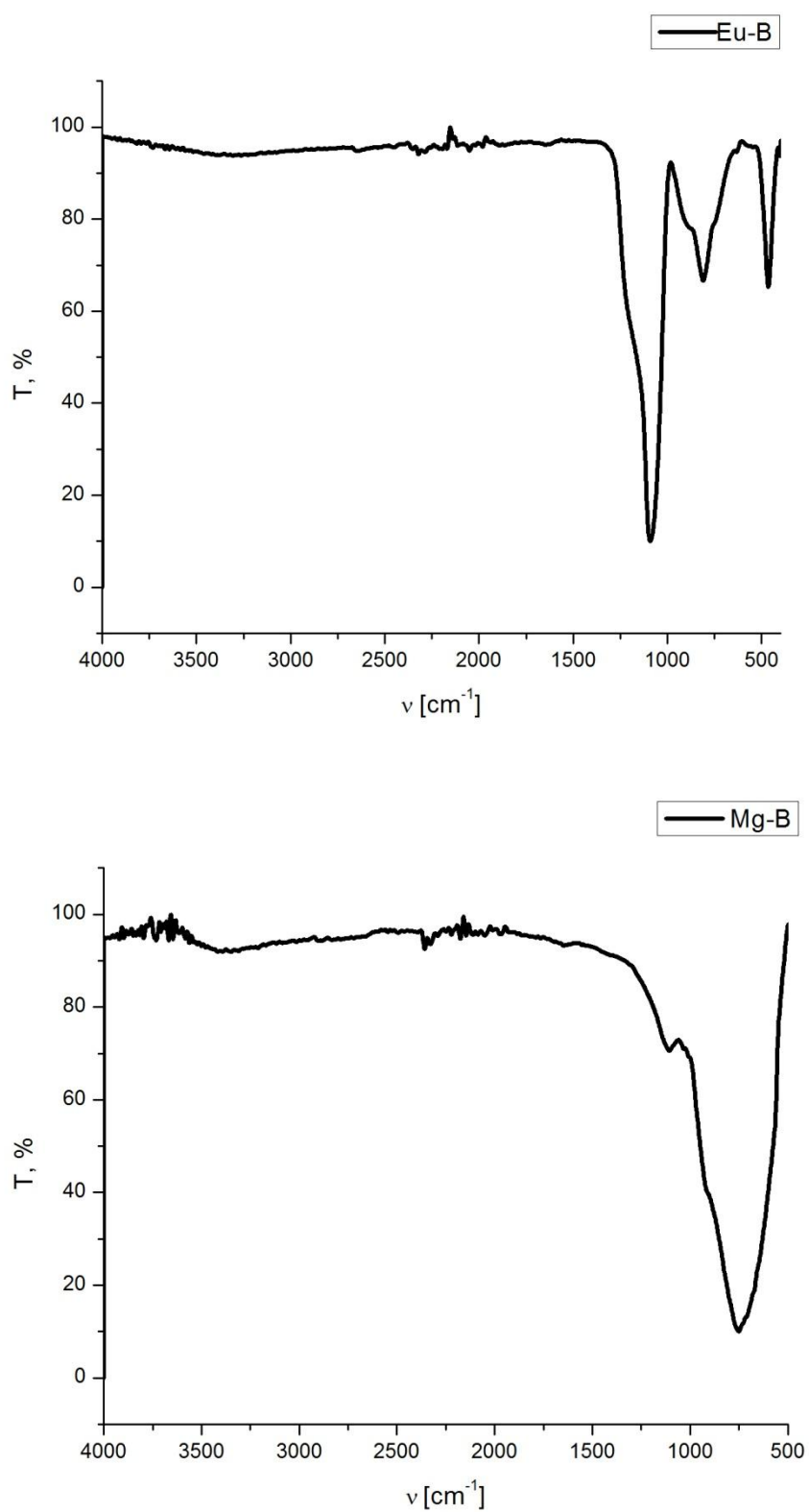
U tabeli 10. prikazane su karakteristične frekvencije vode i krute mreže Keggin-ovog anjona, uz asignaciju traka u odnosu na vodu, PO_4 tetraedar i WO_6 oktaedar.

Tabela 10. Karakteristične vibracione frekvence za $\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ i

$\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{MgHPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{EuPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Asignacija
3478,2vj	3406,5vj	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1625,1j	1612,1j	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1075,8vj	1076,4vj	$\nu_3(\text{PO}_4)$
975,7vj	975,3vj	$\nu_1(\text{PO}_4)$
891,5j	892,6j	$\nu(\text{W}=\text{O})$
796,0vj	800,7vj	$\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$
591,8s	592,8s	$\nu_4(\text{PO}_4)$
504,2sr	511,3s	$\nu_2(\text{PO}_4)$

Definitivne promene u IC spektrima su očigledne posle rušenja Keggin-ovog anjona. Na slici 28. prikazani su spektri magnezijumove i europijumove fosforvolframove bronze.



Slika 29. IC spektri magnezijumove i europijumove fosfat volframove bronz

Za date spektre urađena je asignacija traka i prikazana u tabeli 11. U odnosu na PO_4 tetraedar i WO_6 oktaedre.

Tabela 11. Karakteristične vibracione frekvence za magnezijumovu i europijumovu fosfat volframovu bronzu

Mg-PWB	Eu-PWB	Asignacija
1105,9s	1106,4s	$\nu_3(\text{PO}_4)$
750,3vj	759,2vj	$\nu(\text{O-W-O})$
428,3j	429,9j	$\nu(\text{W-PO}_4)$

U spektru se nalaze tri veoma karakteristične trake. Traka na $1105,9 \text{ cm}^{-1}$ kod Mg-PWB i na $1106,4 \text{ cm}^{-1}$ kod Eu-PWB karakteristične su za vibraciju PO_4 grupu, a veoma jaka traka na $750,3 \text{ cm}^{-1}$ za Mg-PWB i na $759,2 \text{ cm}^{-1}$ za Eu-PWB karakteristična je za WO_3 . Dok trake na $428,3 \text{ cm}^{-1}$ za Mg-PWB i $429,9 \text{ cm}^{-1}$ za Eu-PWB odgovaraju vibracijama $\nu(\text{W-PO}_4)$. Ovo ukazuje na činjenicu da novo dobijene structure odgovaraju složenom WO_3 oksidu. Fosfor se nalazi u obliku PO_4 i to u veoma malom procentu u odnosu na WO_3 , što su pokazali i rezultati hemijske analize (EDS), pri čemu PO_4 grupa doprinosi stabilnosti WO_3 . Međutim postoji i mogućnost građenja mešane mreže koju čine WO_6 oktaedri i PO_4 tetraedri.

6.9. Dizajniranje nanostrukturnih fosforvolframovih bronzi dopiranih jonima Li^+ , Mg^{2+} i Eu^{3+} jonima dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom

U ovom delu rada poređeni su rezultati primenjenog modela za formiranje kapljice aerosola i njene geneze sa dobijenim eksperimentalnim podacima za razne sisteme metal-dopiranih fosforvolframovih bronzi.

Upoređujući vrednosti veličine čestica i njihove raspodele izračunate na osnovu teorijskog modela sa vrednostima koje su dobijene eksperimentalno za Li-, Mg- i Eu-fosforvolframove bronze i njihove nanokompozite sa silicijum dioksidnom fazom su u dobroj saglasnosti.

Predviđene i eksperimentalne vrednosti su u dobroj saglasnosti kod svih uzoraka Me-PWB i Me-PWB/ SiO_2 koji su dobijeni USP sintezom.

Razlog za ispitivanje i primenljivost ovog modela, za odabrane volframove bronzе je postojanje dve vrste provodljivosti, jonske i elektronske. Istovremeno, ovo je i prvi pokušaj, prema pregledanoj obimnoj literaturi, koji tačno pokazuje sve prednosti primene ovakvog modela za strukturno dizajniranje fosforvolframovih bronzi: Mg-PWB, Li-PWB, Eu-PWB i Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂, Eu-PWB/SiO₂.

Za dobijanje SiO₂ sol prekursorske disperzije korišćena je hidrotermalna metoda, a u sledećem koraku i USP za sintezu nanokompozita kao što su Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂, Eu-PWB/SiO₂. Ova metoda dobijanja nanokompozita fosforvolframovih bronzi je po prvi put primenjena, pa ovaj metod sinteze može biti jedan od mogućih pravaca kod sinteze prahova sa veoma složenom i precizno odrđenim strukturam.

Pomoću korišćenog modela, ne samo da je moguće definisati srednju veličinu čestica i njihovu distribuciju, već je moguće da se odredi koncentracija prekursora i drugi parametri pri raspršivanju da bi se dobile čestice željene veličine i distribucije (raspodele).

Osim toga, model predviđa veličinu subkapi i subčestica.

Metalom dopirane fosforvolframove bronzе dobijane su u dva koraka: sinteza H₃PW₁₂O₄₀·29H₂O, i jonska izmena protona iz heteropoli kiseline sa jonima Li⁺, Mg²⁺ i Eu³⁺. Razblaženi rastvori Li₃-WPA, MgH-WPA i Eu-WPA korišćeni su u sledećem koraku, kao prekursori za dobijanje Li-, Mg- i Eu-PWB ultrazvučnom sprej pirolizom. Potom je rastvor pirolizovan pod sledećim uslovima: frekvencija ultrazvučnog atomizera je 1,7 MHz, radna temperatura u peći je 1000 °C, noseći gas je vazduh sa brzinom protoka od 0,011 m/s.

Koncentracije vodenih rastvora odgovarajućih soli koji su korišćeni za sintezu nanokompozita su: za Li₃-WPA i Li₃-WPA/SiO₂ - 0.25 mol/L, za Mg₂H-WPA i Mg₂H-WPA/SiO₂ - 0.62 mol/L i za Eu-WPA - 0.67 mol/L i Eu-WPA/SiO₂ - 0.62 mol/L.

Nanokompoziti Me-PWB/SiO₂ su dobijeni kombinovanjem date metode sa hidrotermalnom metodom.

Silika sol je dobijen primenom hidrotermalne metode (t=120 °C, P=3 bar, pH=10 za vreme od 10 časova). Pripremane su smeše vodenih rastvora soli i silica sola u odnosu 1:1 (maseni %) u destilovanoj vodi, a zatim su dati rastvori tretirani ultrazvučnom sprej pirolizom. Uslovi pirolize su bili: ultrazvučni raspršivač frekvencije 1,7 MHz, radna temperatura u peći 1000 °C, a noseći gas je vazduh sa brzinom protoka od 0,011 m/s.

Dobijeni kompozitni prahovi za Me-PWB i Me-PWB/SiO₂ su sakupljeni u staklenoj posudi koja sadrži etanol a potom filtrirani kroz filter papir čija je veličina pora 250 nm. Morfologija, distribucija veličine čestica srednja veličina čestica za Me-PWB i Me-PWB/SiO₂ čestice, kao i njihove substrukture određene su skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

6.9.1. Model predviđanja i eksperimentalni podaci

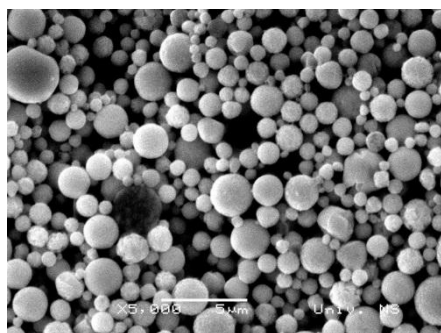
Eksperimentalne srednje vrednosti dijametara za Me-PWB i Me-PWB/SiO₂ čestice (d_{ap}) dobijene su iz jednačine:

$$d_{ap} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

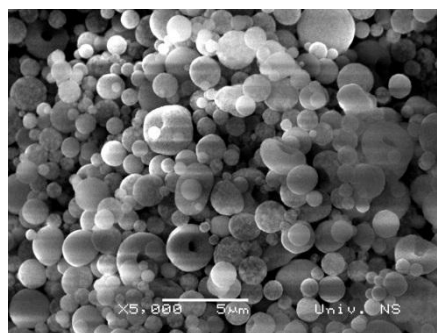
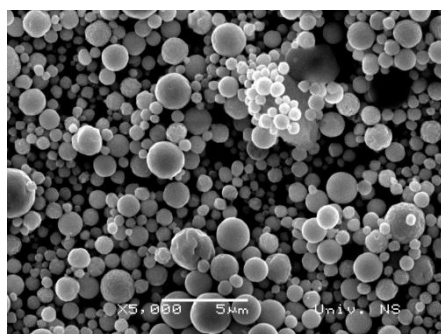
gde je n_i frakcija čestica a d_i njihov dijametar.

Utvrđeno je da srednja vrednost dijametara čestica (mereni su dijametri od oko 200 čestica sa dobijenih SEM fotografija) iznosi: 1,08, 0,96, 1,32 i 1,11, 1.12 and 1,00 μm, u opsegu distribucije od 0,47-2,49, 0,27-3,02, 0,41-4.26 i 0,15-2,95, 0,30-3,82 i 0,29-3,14 μm za Mg-PWB, Li-PWB, Eu-PWB i Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂ i Eu-PWB/SiO₂ uzorake.

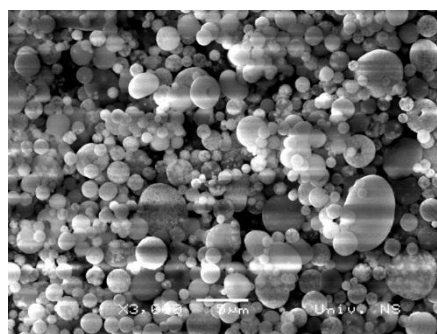
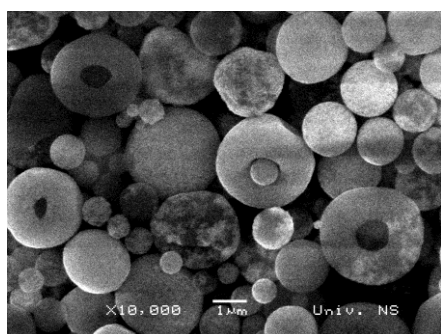
Na slici 30. prikazane su SEM mikrofotografije Mg-PWB, Li-PWB, Eu-PWB i Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂ i Eu-PWB/SiO₂ prahova dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom.



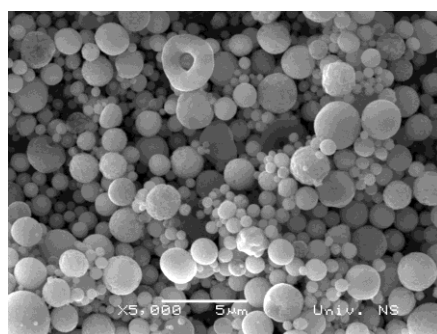
Mg-PWB

Mg-PWB/SiO₂

Li-PWB

Li-PWB/SiO₂

Eu-PWB

Eu-PWB/SiO₂

Slika 30. Mikrografije Mg-PWB, Li-PWB, Eu-PWB, Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂ i Eu-PWB/SiO₂ prahova

Sličan pristup je uzet i za teorijsko predviđanje veličine kapljica čestica koristeći jednačine:

$$d = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2\sigma\pi}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} [l(l-1)(l+2)]^{\frac{1}{3}}$$

i

$$d_p = d \left(\frac{C_p M_o}{\rho_o M_s} \right)^{\frac{1}{3}}$$

A sledeće, dve jednačine:

$$I_1 : I_2 : \dots : I_N = \frac{1}{\Delta f_1} : \frac{1}{\Delta f_2} : \dots : \frac{1}{\Delta f_n}$$

i

$$I_1 + I_2 + \dots + I_N = 1$$

korišćene su za određivanje njihove raspodele. Takođe prema ovom modelu veličina kapljice aerosol je između 2,5-7,97 μm . To je očigledno, iz teorijskog modela da je promena vrednosti dijametra u datom interval, i može biti uzrokovana deformacijama 3D kapilarnog stojećeg talasa formiranog na površini tečne kolone kao prekursora pod uticajem karakterističnog ublažavajućeg faktora ultrazvučnog talasa.

Oni odgovaraju promeni prinudnih frekvencija primenjenih ultrazvučnim poljem (izazvana faktorom prigušenja, u saglasnosti sa teorijskim modelom) od 4,23 do 1,056 MHz. U tabeli 12. Datje prikaz veličine kapljica i čestice i njihova raspodela svih uzoraka fosfat volframovih bronzi.

Tabela 12. Izračunate veličine kapljica i čestice i njihova raspodela po Jokanovićevom modelu

$d_d, \mu\text{m}$	3.43	5.34	7.16	8.93	10.7	12.4
$d_{p\text{Mg-PWB}}, \mu\text{m}$	0.692	1.078	1.445	1.802	1.820	2.109
$d_{p\text{Mg-PWB/SiO}_2}, \mu\text{m}$	0.739	1.151	1.543	1.924	1.959	2.270
$d_{p\text{Li-PWB}}, \mu\text{m}$	0.392	0.610	0.818	1.123	1.345	1.559
$d_{p\text{Li-PWB/SiO}_2}, \mu\text{m}$	0.396	0.617	0.827	1.031	1.235	1.432
$d_{p\text{Eu-PWB}}, \mu\text{m}$	0.765	1.192	1.598	1.993	2.001	2.319
$d_{p\text{Eu-PWB/SiO}_2}, \mu\text{m}$	0.612	0.984	1.29	1.608	1.616	1.87
I	0.25	0.30	0.145	0.11	0.10	0.09

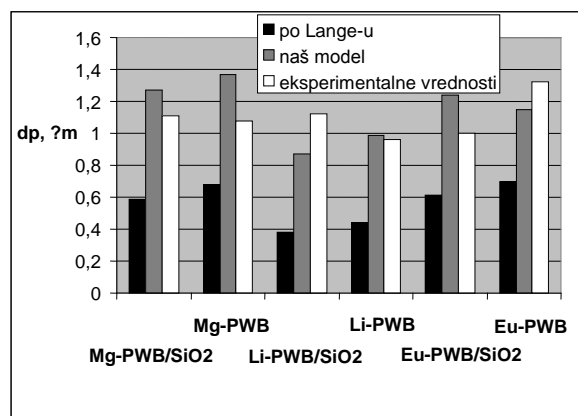
Prosečni teorijski dijometri za Mg-PWB, Li-PWB, Eu-PWB, Mg-PWB/SiO₂, Li-PWB/SiO₂ i Eu-PWB/SiO₂ čestice dobijene po ovom modelu su 1,37, 0,99, 1,15, 1,27, 0,87 i 1,24 μm . Ove vrednosti su dobijene primenom jednačina za dijametar kapi

$$d = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2\sigma\pi}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} [l(l-1)(l+2)]^{\frac{1}{3}}$$

i jednačine za dijаметar čestice

$$d_p = d \left(\frac{C_p M_o}{\rho_o M_s} \right)^{\frac{1}{3}},$$

i one su u prilično dobroj saglasnosti sa odgovarajućim eksperimentalnim vrednostima slika 31. Zato u oba slučaja imamo sličnu i usku distribuciju.



Slika 31. Poređenje između izračunatih vrednosti dijametra čestica(po Lange-u) i eksperimentalno merenih (po našem modelu)

Vrednosti dobijene pomoću Lange-ove jednačine

$$d = 0.34 \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot \sigma}{\rho \cdot f^2} \right)^{1/3}$$

su u suprotnosti sa eksperimentalnim vrednostima u oblasti od 37% za Mg-PWB do 66% za Li-PWB/SiO₂, i u skladu su sa podacima datim na slici 33. (u svim slučajevima izračunate vrednosti su niže od eksperimentalno dobijenih). Očigledno je da su razlike u dobijenim vrednostima korišćenjem našeg modela mnogo manje od onih koje su dobijene korišćenjem Lange-ove jednačine. One su u rasponu od 3% za Li-PWB do 27% za Mg-PWB (u nekim slučajevima vrednosti su veće). Kao što je prikazano na slici 31., ove vrednosti su nešto veće ili manje od odgovarajućih prosečnih eksperimentalnih vrednosti.

Dati model se može dodatno korigovati, uz pretpostavku da geometrija tečne kolone ima značajan uticaj na krajnu distribuciju kapi aerosola. To ovde nije učinjeno jer bi rezultiralo mnogo većim brojem podataka i finijim spektrom, što za ovu studiju nije neophodno.

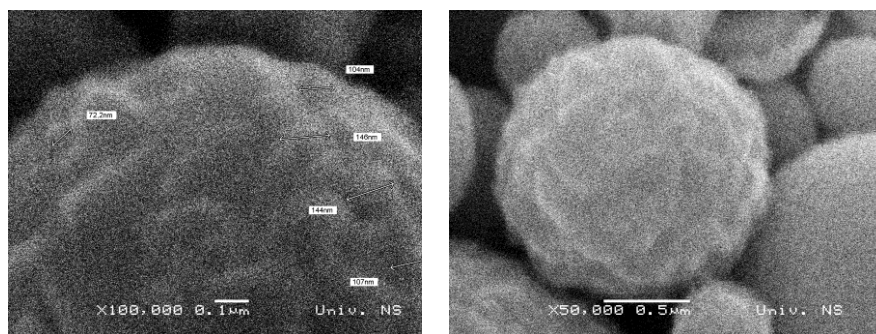
Osim toga, distribucija subkapi (subčestica) koja je izgrađena od osnovne kapi (čestica). Pod pretpostavkom da su sve subkapi/subčestice slične, dok su razlike u osnovnim (primarnim) kapima/česticama neznatne, prosečna veličina subkapi d_{sd} može se izračunati, a potom se može proceniti prosečan dijametar d_{sp} subčestice. Prema teorijskom modelu kod dizajnirane substrukturne čestice, prosečna veličina subkapi može se izračunati iz date jednačine

$$d_{sd} = \frac{Nc}{f},$$

a prosečan dijametar subčestica iz jednačine,

$$d_p = d \left(\frac{C_p M_o}{\rho_o M_s} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Izračunate vrednosti za dijametar subkapi je 356 nm a dijametar subčestice je 95,4 nm.



Slika 32. Tipična mikrofotografija Me-PWB bronzi, sa eksperimentalnim vrednostima dijametara njegovih čestica

Slika 32. pokazuje da je srednji prečnik subčestice oko 65-146 nm. To je u dobroj saglasnosti sa izračunatim vrednostima dobijenim sa datim modelom za dizajniranje subčestica.

6.9.2 Rezime

Sinteza i nanostrukturni dizajn Me-PWB i Me-PWB/SiO₂(Me=Li, Mg i Eu) nanokompozitnih čestica dobijen je opisanom metodom ultrazvučne sprej pirolize.

Dobijene vrednosti su obrađene statistički, koristeći podatke dobijene skenirajućom elektronskom spektroskopijom i upoređene sa izračunatim vrednostima iz teorijskog modela.

Eksperimentalno dobijene vrednosti za srenju vrednost dijametra čestica su za Mg-PWB-1,08, Li-PWB-0,96, Eu-PWB-1,32 i Mg-PWB/SiO₂-1,11, Li-PWB/SiO₂-1,12 i Eu-PWB/SiO₂-1,00 μm, a vrednosti koje su dobijene teorijskim izračunavanjem su za Mg-PWB-1,37, Li-PWB-0,99, Eu-PWB-1,15 i Mg-PWB/SiO₂-1,27, Li-PWB/SiO₂-0,87 i Eu-PWB/SiO₂-1,24 μm.

Opseg distribucije veličine čestica za sve sisteme dobijene eksperimentalno nalazi se između 0,15 i 4,27 μm, dok je dobijena teorijska vrednost za 75 % čestica između 0,45 i 1,90 μm.

Preovlađujući mehanizam precipitacije za Me-PWB/SiO₂ rastvor je zapreminska precipitacija.

Prosečna veličina subčestica dobijena korišćenom metodom je 95,4 nm, dok je veličina subčestice dobijena eksperimentalno u opsegu od 65-146 nm. Ove vrednosti su takođe u dobroj saglasnosti.

Metal dopirane fosforvolframove bronzne dobijene ultrazvučnom sprej pirolizom su precizno dizajnirane strukture (i substrukture) i imaju veliku specifičnu površinu, što je u skladu sa korišćenim modelom. Materijali sa ovako dizajniranom strukturom mogu da se primene u katalizi, u oblasti biologije i medicine, gde se traže tačno dizajnirani materijali kod ispitivanja visoko selektivnih sistema.

7. ZAKLJUČAK

Ispitivane su strukturne transformacije kristalne rešetke čvrstog skeleta i prisustvo različitih protonskih vrsta kod WPA u procesu kalcinacije/dehidratacije. Pri proučavanju sistema korišćena su termijska, XRPD, IC, ramanska, SEM, AFM i dielektrična merenja sa ciljem što boljeg shvatanja globalne slike strukturnih transformacija i dinamike i ravnoteže protonskih vrsta u različitim kristalohidratima WPA u širokom temperaturskom intervalu (od sobne temperature pa do 1150 °C).

-U procesu dehidratacije, odgovarajućim pažljivim tretmanom, dobijaju se niži kristalohidrati, sa određenim brojem molekula vode (29, 21, 14 i 6). Takođe su određeni i intervali stabilnosti svih navedenih kristalohidrata.

-Infracrveni i ramanski spektri snimljeni na temperaturi tečnog azota pokazuju jednu seriju traka za strukturne veze vode. Razložene trake odgovaraju vibracijama $\nu(\text{OH})$, vibraciji H_3O^+ jona i vibracijama vode. U oblasti savijajućih vibracija vidljive su dve trake u IC spektru i to na 1275 cm^{-1} pripisana je jonu H_3O^+ , a traka na 1610 cm^{-1} odgovara vibraciji vode. Vibracioni spektri ukazuju na postojanje tri protone vrste to: OH^- , H_3O^+ i H_2O i visok stepen neuređenosti protonskih vrsta kod najviših hidrata.

-Infracrveni spektri ukazuju na jaku interakciju preko vodonične veze između molekula vode i atoma kiseonika (terminalnih) iz Keggin-ovog anjona. Ostale interakcije hidratizane 29-WPA u svojoj strukturi ostvaruju lanac vodoničnih veza ili se one stvaraju u toku procesa provodljivosti.

-Nađeno je da dehidratacioni proces dovodi do promene ravnoteže protonskih vrsta i simetrije kristala. Iako ovaj proces utiče na parameter rešetke i menja molekulske veze, struktura čvrstog skeleta (Keggin-ov anjon) je nenarušena sve do 580 °C.

-Ostvareni su jednostavni i brzi načini dobijanja volframovih bronzi kao potpuno novih materijala, termičkim tretmanom i ultrazvučnom sprej pirolizom iz skeleta Keggin-ovog anjona kao prekursora rekristalizacijom čvrsto-čvrsto. Sintetisane bronze prolaze kroz nekoliko polimorfnih transformacija. Treba istaći da je ovakav proces formiranja volframovih bronzi iz heteropoli kiselina veoma brz i elegantan, tj. potpuno nov način dobijanja bronzi u odnosu na do sada poznate metode.

-Pokazano je da se ultrazvučnom sprej pirolizom mogu dobiti fosforvolframove bronze

predvidive strukture, čiji dizajn na nivou čestice i subčestice pokazuje dobro slaganje između teorijskih proračunatih vrednosti pod atom modelu i vrednosti koje su dobijene eksperimentalnim postupkom.

-Srednja veličina čestica dobijenog praha fosforvolframove bronzice, a koja je određena eksperimentalnim putem iznosi 1000 nm, odnosno 1 μm . Na osnovu matematičkog proračuna pri čemu smo koristili navedeni model ta vrednost je 1066 nm. Srednja vrednost veličine subčestica dobijenog praha tehnikom ultrazvučne sprej pirolize je 45 nm, a proračunom određena odgovarajuća vrednost je 55 nm.

-Spektar raspodele veličina čestica fosfat volframove bronzice nalazi se između 890 i 1220 nm što je dominantno za dobijene eksperimentalne podatke, dok su vrednosti koje su procenjene teorijski između 850 nm i 1320 nm. Teorijski i eksperimentalni podaci su u granicama greške od 6,7 do 19 %.

-Tanki filmovi koji su dobijeni na substratu pokazuju morfologiju površine koja odgovara u celosti morfologiji čestica fosfor volframove bronzice. Hrapavost tankih filmova je mala i ona je reda veličine ispod 80 nm.

-Heteropoli kiseline imaju male specifične koja se kreće od 10 do 30 m^2/g , dok je specifična površina fosfat volframovih bronzice dobijenih iz heteropoli kiselina i njihovih soli između 1 i 52 m^2/g .

-SEM mikrofotografije pokazuju da je dodata komponenta raspršena u obliku nanočestica u substratu. Sve čestice uzoraka koje su dobijene ultrazvučnom sprej pirolizom su sf oblika i imaju substrukturu.

-U dobijenim fosforvolframovim bronzama na osnovu merenja provodljivosti zaključujemo da postoje dve vrste provodljivosti, jedna je jonska a druga elektronska.

-Sa povećanjem frekvence povećava se i provodljivost za oko dva reda veličine uzoraka bronzice. Deo krive od 10^2 do 10^5 Hz odgovara provodljivosti čija je vrednost je $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-4}$ S/m, dok na višim frekvencama provodljivost $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-1}$ S/m, na sobnoj temperature. Na višim temperaturama od 200 $^{\circ}\text{C}$ i frekvenci od 10^2 do 10^5 Hz provodljivost je 0,2 S/m, a na frekvenci od 10^7 Hz provodljivost je 0,3 S/m.

-Kod nanokompozita provodljivosti ne zavisi od temperature i iznosi $3 \cdot 10^{-4}$ S/m, i može smatrati visokom za za ovakvu vrstu materijala.

-Dobijena vrednost za AC provodljivost na frekvenci od 1 kHz iznosi 0,19 S/m.

-Provodljivost nanokompozita u funkciji temperature je mnogo manje od provodljivosti čiste bronzе. Ali zahvaljujući fosforvolframovoj bronzi nanokompozit ima za nekoliko redova veličine veću provodljivost od čistog amorfnog substrata, međutim nije dovoljno velika da bi se koristila kao čvrst elektrolit.

-Osobine kao što su stabilnost, hemijska otpornost i nerastvorljivost, visoka provodljivost u srednjoj temperaturskoj oblasti omogućavaju da se ove bronzе mogu koristiti kao čvrsti elektroliti u gorivnim ćelijama.

Literatura:

1. G.A. Tsigdinos, *Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten*, Top. Curr. Chem., 76 (1978) 1-64
2. M.T.Pope, *Heteropoly and IsopolyOxometalates*, Springer-verlag, Berlin, 1983.
3. J.J. Berzelius, *Poggendorf*, Ann. Phys. Chem., 6 (1826) 369-392
4. C. Marignac, Ann. Chim., 25 (1862) 362
5. L. C. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 51(1929) 2868
6. J. F. Keggin, Nature, 131 (1933) 908
7. J. F. Keggin. Proc. Roy. Soc.A, 144 (1934) 75
8. A. J. Bradley, J. W. Illingworth, *Crystal structure of $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$* , Proc. Soc., A157 (1936) 113
9. G.A.Tsigdinos, Top.Curr.Chem., 76 (1987) 1
10. T.Okuhara, N.Mizuno, M.Misono, *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*, Adv.Catal., 41 (1996) 113-252
11. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 400
12. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett., 31, (1979)
13. I. V. Kozhevnikov, Chem. Rev., 98 (1998) 171
14. I. V. Kozhevnikov, Russ. Chem. Rev., 56 (1987) 811
15. M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (1987) 269
16. M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., 30 (1988) 339
17. M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W. Lee, in "Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo, 1980," p. 1047. Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam (1981)
18. I. V. Kozhevnikov, Catal. Rev. Sci., Eng. 37(1996)311
19. V. E. Simmons, Ph.D. Thesis, Boston University, 1963.
20. T. J. R. Weakley, S. A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967)2935
21. W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, Inorg. Chem. 25 (1986) 1577
22. Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono, J. Mol. Catal., 114 (1996) 161
23. C. M. Tourne, G. F. Tourne, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 3875
24. C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, Coord. Chem. Rev., 143 (1995) 407
25. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal., 41 (1996) 113
26. Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, J. Catal., 84 (1983) 402
27. T. Baba, J. Sakaji, H. Watanabe, Y. Ono, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 2555
28. M. Sadakane, E. Steckham, Chem. Rev., 98 (1998) 219
29. D. E. Katsoulis, Chem. Rev., 98 (1998) 359
30. M. T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalate chemistry: From topology via self assembly to applications", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001
31. M. T. Pope, A. Mucler, "Polyoxometalate Molecular Science", Kluwer Academic Publishers, 2003
32. J. Bailer, H. Emelius, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive inorganic chemistry*, Vol. 3, (1975) Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, 739-769
33. GmelinsHandbuch der anorganischenChimie. 8th ed. Wolfram. System-Nummer 54. (1933) Berlin

34. J.W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, XI (1931) London
35. G. Hägg, Nature, 135 (1935) 874
36. G. Hägg, Z. Physik. Chem., B 29 (1935) 192
37. T. E. Gier, D. C. Pease, A. W. Sleight, T. A. Bither, Inorg. Chem., 8 (1968) 1646
38. J. B. Goodenough, Bull. Soc. Chim. France, 4 (1965) 1200
39. A. Magnéli, B. Blomberg, Acta Chem. Scand., 5 (1951) 372
40. J. O' M. Bockris, R. A. Fredlein, A. Damjanović, "Tungsten Bronze Related Non-Noble Electrocatalysts", Final Report, Contract DAADW7-69-C-0077 (ECOM), University of Pennsylvania, May 1970.
41. L. E. Conroy, Journal of Chemical Education, 54 (1977) 45
42. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, (1993) [Reprint of corrected version of 1986, original version printed 1984]. *Chemistry of the Elements* (1st ed.). Pergamon Press. pp. 1185–6. ISBN0-08-022057-6
43. P. E. Bierstedt, T. A. Bither, F. J. Darnell, Solid State Commun., 4 (1966) 25
44. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, American Crystallographic Association Meeting, Minneapolis, Minn., Aug 1967.
45. M. E. Straumanis, A. Dravnieks, Journal of the American Chemical Society 71 (1949) 683
46. J. Ostenson, H. Shanks, D. Finnemore, Journal of the Less Common Metals 62 (1978) 149
47. C. Raub, A. Sweedler, M. Jensen, S. Broadston, B. Matthias, Physical Review Letters, 13 (25) (1964) 746
48. K. L. Ngai, T. L. Reinecke, Journal of Physics F: Metal Physics, 8 (1978) 151
49. J. A. Christopoulos, Electrolytic Preparation and Evaluation of Tungsten Bronzes, Research and Development Technical Report ECOM-3586, June 1972., United States Army Electronics Command-Fort Monmouth, New York
50. D. B. Sepa, A. Damjanović, O' M. Bockris, Electrochim. Acta 12 (1976) 746
51. E. Banks; A. Wold, Preparative Inorganic Reactions, 4 (John Wiley and Sons, Inc., New York 1968)
52. P. G. Dickens, M. S. Whittingham, Quatr. Rev. (London), 22 (1) (1968) 30
53. A. D. Wadsley, Non-Stoichiometric Compounds, Academic Press, New York (1964)
54. A. Damjanović, D. Sepa, O' M. Bockris, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University, 16 (1968) 1
55. J. Bardeu, Phys. Today, 12 (1990) 25
56. A. Ottolenghi, J-P. Pouget, J. Phys. I 6 (1996) 1059
57. M. Greenblatt, Int. J. Mod. Phys., 7 (1993) 4045
58. C. Schlenker, Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides (Dordrecht: Kluwer Academic, 1989)
59. G. Gruner (Ed.), Density Waves in Solids, Frontiers of Physics Series (Reading, MA: Addison Wesley, 1994)
60. E. Canadell, M-H. Whangbo, Phys. Rev., 43 (1991) 1894
61. E. Canadell, M-H. Whangbo, Chem. Rev., 91 (1991) 965
62. P. Roussel, D. Grout, C. Hess, Ph. Labbe, C. Schlenker, J. Phys.: Condens. Mater., 9 (1997) 7081
63. C. Schlenker, C. Hess, C. Letouze, J. Dumas, J. Phys., 6 (1996) 2061

64. J. Dumas, U. Beierlein, S. Drouard, C. Hess, D. Groult, Ph. Labbe, P. Roussel, G. Bonfait, E. Gomez Marin, C. Schlenker, *J. Solid State Chem.*, 147 (1999) 320
65. C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt, Z. S. Teweldemedhin, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 4581
66. P. Foury, J. R. Pouget, Z. S. Teweldemedhin, E. Wang, M. Greenblatt, D. Groult, *J. Phys. IV* 3 (1993) C2-133
67. S. Drouard, J. Dumas, P. Foury, J. P. Pouget, P. Roussel, C. Schlenker, D. Groult, *Synth. Met.* 103 (1999) 2636
68. J. Lehmann, C. Schlenker, C. Letouze, A. Rotger, J. Dumas, J. Marcus, Z. S. Teweldemedhin, M. Greenblatt, *J. Phys. IV* 3 (1993) C2-243
69. C. Hess, C. Schlenker, G. Bonfait, T. Ohm, C. Paulsen, D. Dumas, Z. Teweldemedhin, M. Greenblatt, J. Marcus, M. Almeida, *Solid State Commun.* 104 (1997) 663
70. C. Hess, C. Schlenker, G. Bonfait, J. Marcus, T. Ohm, C. Paulsen, J. Dumas, J. L. Tholence, M. Greenblatt, M. Almeida, *Physica C* 282-287 (1997) 955
71. Ph. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 61 (1986) 324
72. S. L. Wang, C. C. Wang, K. H. Lii, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 298
73. J. P. Giroult, M. Goreaud, Ph. Labbe, B. Raveau, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 37 (1981) 2139
74. B. Domenges, M. Hervieu, B. Raveau, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 10
75. M. Hervieu, B. Domenges, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 233
76. B. Domenges, M. Hervieu, B. Raveau, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 155
77. Ph. Labbe, D. Ouachee, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 50 163 (1983)
78. M. Lamire, Ph. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 342
79. E. Wang, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 38
80. E. Wang, M. Greenblatt, in *Extended Abstract Papers of the 197th American Chemical Society National Meeting*, Dallas, TX, 1989 p. 520
81. C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt, S. Van Smalen (Eds) *Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors*. NATO-ASI. Ser. B: Physics (New York: Plenum, 1996) Vol. 354
82. E. Wang, M. Greenblatt, I. Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 173
83. E. Wang, M. Greenblatt, I. Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* 80 (1989) 266
84. E. Wang, M. Greenblatt, I. Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 12969
85. E. Wang, M. Greenblatt, I. Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev.* 40 (1989) 11964
86. V. V. Lisnyak, N. S. Slobodyanik, V. YaZub, *Ukr. Khim. Zh.* 65 (1999) 78
87. M. Hervieu, B. Raveau, *Chem. Scr.* 22 (1983) 117
88. M. Hervieu, B. Raveau, *Chem. Scr.* 22 (1983) 123
89. V. V. Lisnyak, *Candidate Thesis in Chemical Sciences*, Kiev National University, Kiev, 2001

90. V. V. Lisnyak, V. S. Sudavtsova, N. V. Stus, M. S. Slobodyanik, in *The 6th International School-Conference Phase Diagrams in Materials Science*, Kiev, 2001 p. 76
91. P. Roussel, D. Groult, A. Maignan, *Ph. Labbe Chem. Mater.*, 11 (1999) 2049
92. P. Roussel, S. Drouard, D. Groult, Ph. Labbe, J. Dumas, C. Schlenker, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 973
93. H. Mathis, R. Glaum, R. Gruehn, *Acta. Chem. Scand.* 45 (1991) 781
94. R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem., Int. Ed.* 112 (2000) 706
95. M. Lenz, R. Gruehn, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2967
96. H. Mathis, R. Galum, R. Gruehn, in *7 Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe, Festkörperchemie*, Bonn, 1994 p. 87
97. R. Galum, O. Trappe, *Das Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung Chemischer Transportexperimente* (Gießen: Universität Gießen, 1999)
98. C. Schlenker, C. Letouze, C. Hess, A. Rltger, J. Dumas, J. Marcus, M. Greenblatt, Z. S. Teweldemedhin, A. Ottolenghi, P. Foury, J. P. Pouget, *Synth. Met.* 70 (1995) 1263
99. J. P. Giroult, M. Goreaud, Ph. Labbe, B. Raveau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980) 2570
100. P. Roussel, O. Perez, Ph. Labbe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 57 (2001) 603
101. V. V. Lisnyak, N. V. Stus, A. M. Solomon, in *Anniversary Fedorov Session FS2003*, St Petersburg, 2003 p. 57
102. A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 48
103. A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 191
104. F. Berrah, A. Leclaire, A. Guesdon, M. M. Borel, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 155
105. A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 120 (1995) 353
106. A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 215
107. A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1257
108. D. Mezaoui, A. Laclaire, M. M. Borel, B. Raveau, *Z. Kristallogr.* 212 (1997) 837
109. A. Leclaire, M. M. Borel, D. Mezaoui, H. Rebbah, B. Raveau, *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC* 323 (1996) 679
110. D. Mezaoui, M. M. Borel, A. Leclaire, H. Rebbah, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 305
111. W. R. Wood, A. L. Lomis, *Phil. Mag. J. Sci.*, 4 (1927) 417
112. M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 52 (1831) 319
113. Kelvin Lord (W. Thomson), *Phil. Mag.*, 42 (1871) 362
114. L. Rayleigh, *Phil. Mag. Ser. 6*, 34 (200) (1917) 94
115. R. J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.*, 34 (1962) 6
116. R. L. Peskin, R. J. Raco, *J. Acoust. Soc. Am.*, 35 (1963) 1378
117. F. Barreras, H. Amaveda, A. Lozano, *Experiments in Fluids*, 33 (2002) 405

118. W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley, New York, 1982
119. W. Eisenmenger, *Acoustica*, 9 (1959) 327
120. Y. Y. Boguslaskii, O. K. Eknadiosyants, *Sov. Phys. Acoust.*, 15 (1969) 14
121. H. S. Fogler, K. D. Timmerhaus, *J. Acoust. Soc. Am.*, 39 (1965) 515
122. J. Miles, *J. Fluid Mech.*, 269 (1994) 353
123. D. Sindayihebura, L. Bolle, *Atomiz. Spray*, 8 (1998) 217
124. G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2707
125. V. Jokanović, Dj. Janačković, A. M. Spasić, D. Uskoković, *Nanostruct. Mater.*, 12 (1-4) (1999) 349
126. G. V. Jayanthi, S. C. Zhang, G. L. Messing, *J. Aerosol Sci. Technol.*, 19 (1993) 478
127. S. Moon, H. J. Chung, S. I. Woo, C. S. Hwang, M. Y. Lee, S. B. Park, *J. Aerosol Sci.*, 28 suppl. I (1999) 5525
128. Z. Y. Zhang, X. Q. Meng, P. Jin, Ch. M. Li, S. C. Qu, B. Xu, X. L. Ye, Z. G. Wang, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 25
129. Q. Li, P. Dong, *J. Colloidinterf. Sci.*, 261 (2003) 325
130. D. L. Douglass, J. V. Landuyt, *Acta Metallurgica*, 14 (4) (1966) 491
131. M. Ohmori, E. Matijević, *J. Colloid Interf. Sci.*, 150 (1992) 594
132. D. N. Furlong, K. S. W. Sing, *J. Colloid Interf. Sci.*, 69 (1979) 69
133. P. Mezza, J. Phalippon, R. Sempere, *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) 75
134. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, *Science*, 282 (1998) 1111
135. F. Zhang, W. Wang, C. Li, H. Wang, L. Chen, X. Liu, *Surf. Coat. Tech.*, 110 (1998) 136
136. M. Froba, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 27 (1999) 1
137. K. H. Leong, *J. Aerosol Sci.*, 18 (1987) 511
138. J. van der Lijin, *Agricultural Res. Report*, 845 (1976)
139. S. Nešić, J. Vodnik, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (1991) 527
140. G. V. Levič, *Fizičeskaja Hidrodinamika*, AN SSSR, Moscow, 1952.
141. V. Jokanović, Dj. Janačković, D. Uskoković, *Ultrasonic Sonochem.*, 6 (3) (1999) 157
142. Z. V. Šaponjić, Z. Rakočević, N. M. Dimitrijević, J. M. Nedeljković, D. P. Uskoković, *Nanostruct. Mater.*, 10 (3) (1998) 333
143. V. Jokanović, Dj. Janačković, A. M. Spasić, D. Uskoković, *Mat. Trans., JIM*, 37 (1996) 627
144. N. W. McLachlan, *Theory and Applications of Mathieu Functions*, Oxford University Press, London, 1947.
145. K. F. Herfeld, T. V. Litovicz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York, 1959.
146. E. U. Condou, H. Odiskaw, *Handbook of Physics*, McGraw-Hill, New York, 1958.
147. L. D. Landau, E. M. Lifšic, *Mehanika Neprekidnoe Sredii*, AN SSSR, Moscow, 1960.
148. J. J. Harmans, *Flow Properties of Disperse Systems*, North-Holland, Amsterdam, 1953.
149. J. M. Reed, *Intrudaction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1988), 185
150. P. Kerserho, *These, Universite Pierre et Marie Curie*, Paris (1982), 4

151. R. Garvey, Least Squares Unit Cell Refinement, Version 82.2, Department of Chemistry, North Dakota State University, 1987
152. D. E. Appleman, H. T. Evans Jr., U. S. Department of Commerce National Technical Information Service, 216 (1973) 188
153. O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, Solid State Ionics, 3/4 (1981) 347
154. R. C. T. Slade, J. Barker, H. A. Pressmann, J. H. Strange, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 594
155. R. Strandberg, Acta Chem. Scand., A29 (1975) 359
156. R. Allman, Acta Chem. Scand., A30 (1976) 152
157. P. Rajapogal, G. Aruldas, V. Ramakrishnan, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 25 (1987) 501
158. M. Fournier, Ch. Feumi-Jantou, Ch. Rabia, G. Herve, S. Launay, J. Mater. Chem., 2 (1992) 971
159. M. Pham-Thi, G. Velasco, Solid State Ionics, 14 (1984) 217
160. N. R. Noe-Spirlet, G. N. Brown, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta Cryst. A 31 (1975) 580
161. G. N. Brown, N. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta Cryst. B 33 (1977) 1038
162. H. D'Amour, R. Allmann, Z. Kristall., 143 (1976) 1
163. R. Allmann, H. D'Amour, Z. Kristall., 141 (1975) 161
164. U. B. Mioč, R. Ž. Dimitrijević, M. Davidović, Z. P. Nedić, M. M. Mitrović, Ph. Colomban, J. Mater. Sci., 29 (1994) 3705
165. O. Nakamura, T. Kodama, J. Ogino, Y. Miyake, Chem. Lett., (1979) 17
166. R. C. T. Slade, J. Barker, H. A. Pressman, J. H. Strange, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 594
167. R. C. T. Slade, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 726
168. K. D. Kreuer, M. Hampele, K. Dolde, A. Rabenau, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 589
169. G. J. Kearley, R. P. White, C. Forano, R. C. T. Slade, Spectrochim. Acta A 46 (1990) 419
170. C. J. Clark, D. Hall, Acta Cryst. B 32 (1976) 1545
171. N. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, Acta Cryst. B 34 (1978) 907
172. Ph. Colomban, A. Novak, J. Mol. Struct., 198 (1989) 277
173. M. Pham-Thi, Ph. Colomban, J. Less-Commun. Metal., 108 (1985) 747
174. H. Okamoto, K. Yamnaka, T. Kudo, Mater. Res. Bull., 21 (1986) 551
175. U. B. Mioč, M. Davidović, N. Tjapkin, Ph. Colomban, A. Novak, Solid State Ionics, 46 (1991) 103
176. U. Mioč, M. Davidović, J. Tomkinson, N. Tjapkin, Annual Report, ISIS, Vol. II, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, UK, 331
177. U. Mioč, Ph. Colomban, M. Davidović, J. Tomkinson, J. Mol. Struct., 326 (1994) 99
178. Ph. Colomban, J. Tomkinson, Solid State Ionics, 97 (1997) 123
179. M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, J. Solid State Chem., 67 (1987) 235
180. F. A. Cotton, R. M. Wing, Inorg. Chem., 4 (1965) 867
181. A. Benmoussa, Ph. Labbe, D. Groult, B. Raveau, J. Solid State Chem., 44 (1982) 318
182. Ph. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, J. Solid State Chem., 61 (1986) 324

- 183.S. L. Wang, C. C. Wang, K. H. Lii, *J. Solid State Chem.*, 82 (1989) 298
- 184.E. Papaconstantinou, D. Dimitikali, A. Politou, *Inorg. Chem. Acta*, 46 (1980) 155
- 185.E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 12
- 186.G. M. Varga, E. Papaconstantinou, M.-T. Pope, *Inor Chem.*, 9 (1970) 662
- 187.H. Hayashi, J. B. Moffat, *J. Catal.*, 77 (1982) 473
- 188.H. Hayashi, J. B. Moffat, *J. Catal.*, 83 (1983) 192
- 189.M. B. Varfolomeev, V. V. Burleaev, T. A. Toporenskaya, H. J. Lunk, W. Wilde, W. Hilmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 472 (1981) 185
- 190.A. R. Siedle, T. E. Wood, M. L. Brostrom, D. C. Koskenmaki, B. Montez, E. Oldfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1665
- 191.H. J. Lunk, M. B. Varfolomeev, W. Hilmer, *Zh. Neorg. Khim.*, 28 (1983) 936
- 192.R. Diehl, G. Brandt, E. Salje, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 1105
- 193.V. Jokanović, A. M. Spasić, D. Uskoković, *J. Coll. Interfac. Sci.*, 278 (2) (2004) 342
- 194.Dj. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdenović, D. Uskoković, *Nanostruct. Mater.*, 10 (3) (1998) 341
- 195.J. M. Nedeljković, Z. V. Šaponjić, Z. Rakočević, V. Jokanović, D. P. Uskoković, *Nanostruct. Mater.*, 9 (1-8) (1997) 125
- 196.Dj. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdenović, Lj. Živković, D. Uskoković, *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 1706
- 197.V. Jokanović, I. Nikčević, B. Dačić, D. Uskoković, *J. Cer. Proc. Res.*, 5 (2) (2004) 157
- 198.V. Jokanović, B. Jokanović, J. Nedeljković, O. Milošević, *Surface and Colloid A*, 249 (2004) 111
- 199.Dj. Janačković, V. Jokanović, Lj. Kostić-Gvozdenović, S. Zec, D. Uskoković, *J. Mater.Sci.*, 32 (1997) 163
- 200.V. Jokanović, Dj. Janačković, R. Ćurčić, P. Živanović, D. Uskoković, *Mat. Sci. Forum*, 282 (1998) 65
- 201.V. Jokanović, Dj. Janačković, D. Uskoković, *Key Eng. Mater.*, 132-136 (1997) 197
- 202.Dj. Janačković, Lj. Kostić-Gvozdenović, R. Ćirjaković, V. Jokanović, J. Petrović-Prelević, D. Uskoković, *Key Eng. Mater.*, 132-136 (1997) 213
- 203.R. Dimitrijević, U. B. Mioč, M. Davidović, M. R. Todorović, Z. Nedić, N. Tjapkin, *Proc. Natural Sci., Matica Srpska*, 85 (1993) 329
204. U. B. Mioč, R. Ž. Dimitrijević, M. M. Mitrović, Z. P. Nedić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 60 (1995) 959
- 205.M. T. Pope, *Heteropoly and isopolyoxometalate*, Springer-Verlag, Berlin 1993
- 206.H. R. Ratajczak, in M. T. Pope, A. Muller (Eds), *Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Bostob/London 2001, 100-117
- 207.M. J. Janik, A. C. Kimberly, B. B. Bardin, R. J. Davis, M. Neurock, *Appl. Catal.A; General*, 256 (2003) 51
208. U. B. Mioč, M. R. Todorović, M. Davidović, Ph. Colomban, I. Holclajtner-Antunović, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 3005
- 209.S. Uskoković-Marković, Ph. Colomban, U. B. Mioč, M. R. Todorović, *MateralSciencesForum*, 555 (2007) 201

-
210. E. A. Ukshe, L.S.Leonova, L. O. Antonyan, A. I. Korosteleva, L.N. Erofeev, K. P.Tarasov, V. G. Shteinberg, Dokl. AN SSSR, 285(1985) 1157
211. E. A. Ukshe, L. S.Leonova, A. I. Korosteleva, Solid State Ionics, 36 (1989) 219
212. U. B. Mioč, S. K. Milonjić, D.Malović, V. Stamenković, Ph. Colomban, M.M. Mitrović, R. Dimitrijević, Solid State Ionics, 97 (1997) 239
213. U. B. Mioč, S. K. Milonjić, V. Stamenković, M. Radojević, Ph. Colomban, M. M. Mitrović, R. Dimitrijević, Solid State Ionics, 125 (1999) 417
214. T. Ivetić, M. V. Nikolić, M. Slankamenac, M. Živanov, D. Minić, P. M. Nikolić, M. M. Ristić, Science of Sintering, 39 (2007) 229
215. A. Martinez-de la Cruz, F. E. Longoria Rodriguez, I. Rodriguez, J. Solid State Ionics, 176 (2005) 2625
216. F. E. Longoria Rodriguez, A. Martinez-de la Cruz, A. Lopez Cuellar, J. Power Sources, 180 (2006) 1314
217. Mac Donald, J.R. (Ed.) Impedance Spectroscopy, John Wiley, New York, 2000
218. J. Mosa, G. Larramona, A. Duran, M. Aparicio, J. Membr. Sci., 307 (2008) 21
219. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, Solid State Ionics, 179 (2008) 742
220. H. Tian, O. Savadogo, J. New Mat Electrochem. Systems, 9 (2006) 61
221. T. Badapanda, R. K. Harichandan, S. S. Nayak, Process. Appl. Ceram., 8 (2014) 145

Dodatak 1. XRPD podaci za 29-WPA (sobna temperatura) i 21-WPA (odgrijevan na 28 °C)

29-WPA						21-WPA												
<i>I</i> / <i>l</i> ₀	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>D</i> _s (nm)	<i>D</i> _o (nm)	<i>I</i> / <i>l</i> ₀	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>D</i> _s (nm)	<i>D</i> _o (nm)	<i>I</i> / <i>l</i> ₀	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>D</i> _s (nm)	<i>D</i> _o (nm)	
100	1	1	1	134685	133515	100	2	0	0	130972	130550	3	3	0	0	0	234190	023166
44	2	2	1	822477	822477	29	0	0	0	104127	104127	1	1	1	1	1	023999	023976
1	1	1	1	67342	67342	3	3	3	3	094533	094533	3	2	1	1	1	023658	023657
1	1	1	1	58330	58330	6	6	6	6	086155	086155	6	5	5	5	5	023475	023491
1	1	1	1	48318	48318	1	1	1	1	824706	824706	1	1	1	1	1	023024	023018
13	3	3	3	44895	44895	5	5	5	5	814964	814964	5	3	3	3	3	022727	022738
5	5	5	5	41239	41239	1	1	1	1	719786	719786	1	2	2	2	2	022546	022337
2	2	2	2	39482	39482	1	1	1	1	654986	654986	1	1	1	1	1	022195	022185
4	4	4	4	38880	38880	1	1	1	1	593222	593222	1	1	1	1	1	022023	022019
5	5	5	5	35575	35575	1	1	1	1	548434	548434	1	1	1	1	1	021739	021557
1	1	1	1	32666	32666	6	6	6	6	521335	521335	6	5	5	5	5	021426	021414
9	9	9	9	31171	31171	10	10	10	10	514970	514970	10	11	11	11	11	021229	021034
2	2	2	2	29450	29450	1	1	1	1	48990	48990	1	1	1	1	1	020828	021034
7	7	7	7	28450	28450	5	5	5	5	48321	48321	5	4	4	4	4	020582	020787
7	7	7	7	27486	27486	1	1	1	1	46874	46874	1	1	1	1	1	020416	020409
8	8	8	8	26937	26937	1	1	1	1	44994	44994	1	1	1	1	1	020397	020261
7	7	7	7	26082	26082	1	1	1	1	43871	43871	1	1	1	1	1	020123	020114
6	6	6	6	24888	24888	1	1	1	1	43233	43233	1	1	1	1	1	020025	019948
7	7	7	7	23446	23446	1	1	1	1	41643	41643	1	1	1	1	1	019944	019806
1	1	1	1	21236	21236	1	1	1	1	40753	40753	1	1	1	1	1	019813	018775
1	1	1	1	21236	21236	1	1	1	1	40275	40275	1	1	1	1	1	019732	019712
1	1	1	1	20619	20619	1	1	1	1	39094	39094	1	1	1	1	1	019690	019332
4	4	4	4	20362	20362	1	1	1	1	37718	37718	1	1	1	1	1	019123	019117
1	1	1	1	20362	20362	1	1	1	1	37455	37455	1	1	1	1	1	019033	019034
1	1	1	1	19440	19440	1	1	1	1	37047	37047	1	1	1	1	1	018878	018630
1	1	1	1	18924	18924	1	1	1	1	34709	34709	1	1	1	1	1	018640	018549
2	2	2	2	18924	18924	1	1	1	1	34232	34232	1	1	1	1	1	018546	018496
1	1	1	1	18232	18232	1	1	1	1	33939	33939	1	1	1	1	1	018486	018377
1	1	1	1	18232	18232	1	1	1	1	33521	33521	1	1	1	1	1	018377	018371
1	1	1	1	17840	17840	14	14	14	14	32940	32940	14	13	13	13	13	018085	018087
1	1	1	1	17840	17840	1	1	1	1	32766	32766	1	1	1	1	1	018085	018087
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	31743	31743	1	1	1	1	1	017908	017908
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	31504	31504	1	1	1	1	1	017509	017509
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	31225	31225	1	1	1	1	1	017461	017461
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	31189	31189	1	1	1	1	1	017447	017447
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	31216	31216	1	1	1	1	1	017303	017300
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30851	30851	1	1	1	1	1	017258	017124
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30702	30702	1	1	1	1	1	017116	016892
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30667	30667	1	1	1	1	1	016907	016685
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30409	30409	1	1	1	1	1	016471	016471
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30275	30275	1	1	1	1	1	016471	016471
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30275	30275	1	1	1	1	1	016372	016376
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30275	30275	1	1	1	1	1	016261	016268
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	30275	30275	1	1	1	1	1	016211	016198
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	29622	29622	1	1	1	1	1	015942	015944
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	29622	29622	1	1	1	1	1	015939	015944
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	29622	29622	1	1	1	1	1	015823	015822
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	29118	29118	1	1	1	1	1	015811	015822
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	28779	28779	1	1	1	1	1	015771	015771
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	28212	28212	1	1	1	1	1	015409	015404
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27717	27717	1	1	1	1	1	015398	015398
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27717	27717	1	1	1	1	1	015369	015365
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27577	27577	1	1	1	1	1	015362	015365
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27378	27378	1	1	1	1	1	015304	015304
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27369	27369	1	1	1	1	1	015160	015150
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	27369	27369	1	1	1	1	1	015146	015150
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	26813	26813	1	1	1	1	1	015053	015047
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	26443	26443	1	1	1	1	1	015033	015047
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	26031	26031	1	1	1	1	1	014866	014866
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25755	25755	1	1	1	1	1	014693	014693
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25745	25745	1	1	1	1	1	014587	014588
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25521	25521	1	1	1	1	1	014596	014588
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25406	25406	1	1	1	1	1	014438	014375
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25305	25305	1	1	1	1	1	014406	014406
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	25177	25177	1	1	1	1	1	014106	014106
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	24889	24889	1	1	1	1	1	013986	013990
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	24889	24889	1	1	1	1	1	013859	013857
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	24889	24889	1	1	1	1	1	013857	013857
1	1	1	1	17598	17598	1	1	1	1	24889	24889	1	1	1	1	1	013524	013525

Dodatak 2. XRPD podaci za 14-WPA (odgrejan na 42⁰C) i 6-WPA (odgrejan na 170⁰C)

14-WPA										6-WPA							
I/I_0	H	K	L	D_c (nm)	D_o (nm)	I/I_0	H	K	L	D_c (nm)	D_o (nm)	I/I_0	H	K	L	D_c (nm)	D_o (nm)
17	0	0	1	1.23291	1.22772	8	-5	-5	2	0.24271	0.24242	66	1	1	0	0.85927	0.85797
100	1	1	0	1.10768	1.10099		-1	3	3	0.24236		2	1	1	1	0.70159	0.70084
7	-1	-1	1	1.07226	1.06460	22	-3	3	0	0.23800	0.23832	16	2	0	0	0.60760	0.60732
72	0	-1	1	0.99424	0.99467	20	5	3	1	0.23673	0.23657	15	2	1	1	0.49610	0.49607
46	-1	0	1	0.95815	0.95604		-4	1	3	0.23648		36	2	2	0	0.42964	0.42970
9	1	0	1	0.79107	0.79316	11	-6	-3	2	0.23455	0.23476	1	2	2	1	0.40506	0.40519
3	0	1	1	0.76490	0.76316	1	-1	4	2	0.22862	0.22834	24	3	1	0	0.38428	0.38428
1	2	1	0	0.65952	0.66197		-2	-6	1	0.22815		100	2	2	2	0.35080	0.35079
8	2	2	0	0.55384	0.55168	3	-6	-2	3R ^a	0.22435	0.22476	4	3	2	1	0.32477	0.32485
1	-2	-2	2	0.53613	0.53482	9	1	1	5	0.22207	0.22192	29	4	0	0	0.30380	0.30389
11	2	1	1	0.51202	0.51242	3	2	5	2	0.21462	0.21463	13	3	3	0	0.28642	0.28640
3	0	2	1	0.48996	0.48888	2	-6	-1	3	0.21202	0.21187	7	4	2	0	0.27173	0.27174
27	-2	0	2	0.47908	0.47881		5	0	2	0.21167		51	3	3	2	0.25908	0.25900
1	-2	1	0	0.46666	0.46756	1	-3	1	5	0.20865	0.20847	1	4	2	2R ^a	0.24805	0.24758
6	-3	-1	1	0.46124	0.46225		2	1	5	0.20836		23	5	1	0	0.23832	0.23829
21	-3	-2	1R ^a	0.45934	0.45660	7	-7	-3	3	0.19871	0.19861	1	5	1	1	0.23386	0.23382
	1	-2	1R ^a	0.45375		13	-7	-3	1	0.19719	0.19720	5	5	2	1	0.22186	0.22185
14	-2	1	1	0.44324	0.44416		6	4	1	0.19707		4	4	4	0	0.21482	0.21485
16	3	1	0	0.44046	0.44045	9	-3	-7	1	0.19608	0.19614	1	4	4	1R ^a	0.21154	0.21128
29	-1	-3	2	0.43360	0.43312	6	-7	-2	1	0.19402	0.19402	2	5	3	0	0.20840	0.20847
12	0	-1	3	0.42345	0.42402	10	-4	1	5	0.19220	0.19216	6	6	0	0	0.20253	0.20253
14	-2	-1	3	0.42080	0.42035	10	6	3	2	0.18742	0.18744	13	6	1	1	0.19713	0.19714
12	0	0	3	0.41097	0.41084	3	4	-3	3	0.18255	0.18259	4	6	2	0	0.19214	0.19206
6	3	0	0R ^a	0.40253	0.40059	3	2	7	1	0.17474	0.17464	2	5	4	0	0.18978	0.18979
5	0	-2	3	0.38813	0.38842		3	3	5	0.17453		7	5	4	1	0.18751	0.18751
11	1	2	2	0.38112	0.38111	21	6	-1	2	0.17197	0.17185	2	6	2	2	0.18320	0.18325
7	-2	0	3	0.37430	0.37493		1	5	4	0.17175		1	4	4	4	0.17540	0.17531
5	2	-1	2	0.36410	0.36376	6	6	0	3	0.16858	0.16853	20	7	1	0	0.17185	0.17190
3	0	1	3	0.36109	0.36086		-8	-2	3	0.16843		2	6	4	0	0.16852	0.16853
24	1	1	3	0.34209	0.34211	6	-8	-6	2R ^a	0.16658	0.16633	2	7	2	1	0.16537	0.16536
20	-4	-1	1	0.33956	0.33929	5	7	1	2R ^a	0.16400	0.16373	1	6	4	2	0.16239	0.16232
	-2	2	1	0.33917			3	8	0	0.16357		1	7	3	0	0.15956	0.15953
14	-4	-3	1R	0.33315	0.33399	5	-6	-8	1	0.16122	0.16111	18	6	5	1	0.15433	0.15434
	-1	-4	2	0.33396		3	7	7	0	0.15824	0.15819	8	8	1	1	0.14958	0.14958
31	3	-1	1	0.32164	0.32130		6	1	4	0.15816		2	8	2	0	0.14736	0.14737
19	3	1	2	0.31608	0.31576	21	-1	7	1	0.15436	0.15434	1	6	5	3	0.14524	0.14521
31	-1	3	1	0.31345	0.31294		4	8	1	0.15420		5	6	6	0	0.14321	0.14328
28	3	4	0	0.30812	0.30875	11	-2	-9	2	0.14963	0.14950	1	7	5	0	0.14126	0.14124
31	0	0	4	0.30823	0.30807		1	8	1	0.14946		2	7	5	2	0.13759	0.13763
22	-1	-3	4	0.30698	0.30698	6	4	7	3	0.14802	0.14794						
	-3	-3	4	0.30681			-9	-2	1	0.14791							
	-4	0	1	0.30697		4	8	1	2	0.14524	0.14518						
8	-4	-4	1	0.29767	0.29772	7	8	5	2	0.14328	0.14325						
6	-4	0	2	0.29401	0.29394	2	4	-6	1	0.14198	0.14191						
15	-4	-3	4	0.28076	0.28100		-6	4	0	0.14187							
8	-3	2	1	0.27720	0.27689	1	9	2	1	0.13910	0.13907						
11	-4	-4	4	0.26807	0.26845		-2	7	2	0.13909							
4	-5	-1	2	0.26380	0.26384		7	8	1	0.13909							
	3	0	3	0.26369			-3	6	3	0.13909							
9	-3	-2	5	0.26095	0.26086		-4	6	1	0.13900							
5	0	-1	5R ^a	0.25478	0.25406	3	6	7	3	0.13755	0.13759						
8	-1	4	1R ^a	0.24986	0.24921	2	-7	3	2	0.13720	0.13723						
	0	-4	4R ^a	0.24856		1	6	6	4R ^a	0.13565	0.13578						
10	0	-5	1	0.24635	0.24659												

Dodatak 3. XRPD podaci za: a) 0-WPA; b) D-WPA; c) PW_8O_{26} (650 °C, kubna); d) PW_8O_{26} (750 °C, monoklinična); e) PW_8O_{26} (1050 °C) i f) PW_8O_{26} (1150 °C), R označava odbojnu liniju

(a)						(b)					
I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)	I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)
100	1	1	0	0.85772	0.86047	48	1	1	0	0.81268	0.82640
15	2	0	0	0.60646	0.60731	8	2	0	0	0.57465	0.57777
23	2	1	1	0.49520	0.49469	4	2	1	0	0.51398	0.51242
13	2	2	0	0.42885	0.42908	50	2	1	1R	0.46920	0.47735
20	3	1	0	0.38358	0.38444	23	2	2	0R	0.40634	0.41434
79	2	2	2	0.35016	0.35031	100	3	1	0	0.36344	0.36141
24	4	0	0	0.30325	0.30285	40	3	1	1R	0.34653	0.34282
7	3	3	0	0.28590	0.28586	40	3	2	1	0.30716	0.30804
5	4	2	0	0.27123	0.27122	7	4	0	0	0.28732	0.28770
35	3	3	2R	0.25861	0.25816	18	3	3	0	0.27089	0.27138
14	5	1	0	0.23788	0.23769	8	4	2	0R	0.25699	0.26060
4	5	2	1R	0.22146	0.22096	28	4	2	1R	0.25080	0.25492
3	6	0	0R	0.20216	0.20188	7	3	3	2	0.24503	0.24436
7	6	1	1	0.19677	0.19664	15	4	2	2	0.23460	0.23432
3	5	4	1R	0.18716	0.18683	17	5	1	0R	0.22539	0.22748
14	5	5	0	0.17154	0.17151	6	5	2	0	0.21342	0.21361
10	6	5	1	0.15405	0.15412	5	5	3	1R	0.19426	0.19612
4	5	5	4R	0.14930	0.14915	10	5	3	3	0.17526	0.17558
3	6	6	0	0.14295	0.14297	3	7	1	0	0.16253	0.16211
						12	7	2	1	0.15640	0.15626
						6	7	3	1	0.14962	0.14951
						2	8	1	1	0.14147	0.14177

(c)						(d)						
I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)	I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)	
100	2	0	0	0.37577	0.37666	41	0	0	2	0.38427	0.38395	
3	2	1	1R	0.30681	0.31072	0	0	2	0	0.37579	0.37486	
56	2	2	0R	0.26571	0.26755	1	—	1	2	0.33435	0.33367	
19	2	2	2	0.21695	0.21792	6	—	1	2	0.31145	0.31080	
1	3	2	1R	0.20086	0.20307	5	1	1	2	0.30855	0.30833	
9	4	0	0	0.18788	0.18760	40	—	2	0	2	0.26694	0.26767
18	4	2	0	0.16805	0.16831	26	2	0	2	0.26331	0.26373	
11	4	2	2	0.15341	0.15364	14	—	2	2	2	0.21762	0.21732
2	5	1	0R	0.14739	0.14875	2	2	1	3	0.20098	0.20061	
3	4	4	0R	0.13285	0.13394	4	3	0	4	0.19214	0.19218	
4	6	0	0R	0.12526	0.12579	11	—	1	0	4	0.18648	0.18657
1	6	2	0	0.11885	0.11871	10	0	1	4	0.18615	0.18611	
1	6	2	0	0.11330	0.11330	11	4	—	1	4	0.27133	0.27146
1	4	4	2R	0.10848	0.10894	6	0	2	4	0.17107	0.18095	
1	6	4	0	0.10422	0.10416	6	—	2	0	4	0.17111	0.17120
						6	—	3	3	1	0.17085	0.17083
						10	2	0	4R	0.16919	0.16858	
						15	—	2	1	4	0.16684	0.16685
						1	2	3	3	0.16029	0.16033	
						3	—	2	4	0.15573	0.15553	
						9	2	4	2	0.15295	0.15305	
						3	—	1	4	3	0.14861	0.14873

(e)						(f)							
I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)	I/I_0	H	K	L	D_e (nm)	D_o (nm)		
3	1	1	0	1.09407	1.08798	100	0	0	2	0.38416	0.38431		
1	0	2	1	0.84216	0.84304	79	0	2	0	0.37610	0.37613		
5	1	1	0	0.80623	0.80845	2	0	0	4	0.36542	0.36532		
5	1	3	1	0.58199	0.58053	5	—	1	2	0	0.33664	0.33664	
5	2	2	0	0.54703	0.54569	6	0	—	2	0	0.33529	0.33496	
13	2	1	0	0.42169	0.42170	4	0	—	1	2	0.33223	0.33220	
2	2	4	1	0.40273	0.40181	4	—	1	1	2	0.31456	0.31453	
100	3	5	1R	0.38326	0.38464	11	1	1	2	0.30916	0.30875		
86	2	5	0	0.37653	0.37621	11	4	0	2	0.26423	0.26422		
96	3	3	0	0.36469	0.36532	9	—	2	0	2R	0.26701	0.26931	
11	3	3	3	0.35538	0.35555	20	0	—	2	2	0.26623	0.26624	
11	3	3	3	0.33488	0.33496	15	—	2	2	2	0.26423	0.26422	
2	2	5	2	0.31838	0.31819	22	2	0	2	0.26259	0.26242		
9	3	3	2	0.31112	0.31165	9	—	2	2	0	0.25999	0.26005	
15	2	3	3	0.29784	0.29843	1	0	—	2	2	0.25684	0.25624	
1	0	0	4	0.29816	0.29830	2	—	2	2	1	0.25184	0.25188	
7	0	2	4	0.28921	0.28902	3	1	—	2	2	0.25014	0.25022	
4	2	1	9	0.28929	0.28929	1	1	1	3	0.22986	0.22974		
1	1	2	4	0.28156	0.28117	1	1	3	1	0.22638	0.22633		
3	0	6	3	0.28072	0.27392	2	3	1	1	0.22032	0.22032		
2	1	6	3	0.27371	0.27371	11	—	2	2	2	0.22034	0.22034	
9	4	1	2	0.27188	0.27146	1	—	2	2	2	0.21519	0.21529	
21	3	3	3	0.26874	0.26916	1	2	—	2	2	0.21517	0.21517	
25	2	1	4	0.26669	0.26694	1	0	3	2	0.21182	0.21182		
37	3	7	0R	0.26181	0.26242	1	—	2	3	0	0.20832	0.20817	
5	1	9	1	0.25256	0.25260	2	2	0	3	0.20810	0.20810		
1	3	7	2	0.23973	0.23930	1	—	3	2	0	0.20599	0.20592	
3	4	5	2	0.23722	0.23757	1	1	3	2	0.20470	0.20472		
1	3	3	4	0.23083	0.23042	2	—	1	—	3	2	0.19997	0.19994
3	5	1	2	0.22671	0.22683	2	3	—	1	2	0.19724	0.19724	
5	2	10	0	0.22190	0.22179	8	0	0	4	0.19208	0.19220		
5	2	10	1	0.21816	0.21780	7	0	4	0	0.18805	0.18802		
12	5	10	2	0.21747	0.21747	15	—	1	4	0	0.18283	0.18278	
1	4	2	4	0.21522	0.21539	8	—	4	0	0	0.18271	0.18271	
3	6	1	0	0.21084	0.21083	8	—	1	4	4	0.18011	0.18007	
3	6	2	0	0.20459	0.20442	4	3	2	2	0.17919	0.17916		
3	6	2	0	0.20236	0.20233	5	1	—	4	0	0.17907	0.17907	
3	6	2	1	0.19951	0.19965	2	—	1	—	3	2	0.17248	0.17252
2	5	6	2	0.19748	0.19720	1	—	3	3	0.17247	0.17247		
8	7	0	5R	0.19283	0.19223	5	—	2	0	4	0.17121	0.17121	
7	0	12	2	0.18810	0.18800	3	0	4	2	0.17018	0.17026		
18	3	10	3	0.18279	0.18268	4	0	—	4	2	0.16976	0.16976	
10	6	5	2	0.17977	0.17977	4	—	3	—	1	0.16903	0.16909	
1	7	1	0	0.17584	0.17551	3	0	—	4	2	0.16765	0.16761	
7	2	13	0	0.17540	0.17540	7	—	4	0	2	0.16608	0.16604	
5	8	8	3	0.17123	0.17123	6	2	1	4	0.16509	0.16499		
5	10	5	1	0.17114	0.17114	1	—	4	2	0.16494	0.16494		
6	4	11	2	0.16967	0.16975	7	4	0	2R	0.16394	0.16412		
7	6	0	4	0.16912	0.16912	5	—	4	2	0	0.16331	0.16331	
7	8	0	8	0.16897	0.16897	3	—	2	4	0.15728	0.15729		
8	6	2	4	0.16744	0.16738	1	—	2	4	2	0.15559	0.15559	
8	6	8	1	0.16730	0.16730	3	—	2	—	4	0.15440	0.15435	
8	13	0	3	0.16652	0.16610	1	—	4	2	2	0.15323	0.15322	
12	5	9	3	0.16415	0.16415	3	2	—	4	2	0.15279	0.15281	
1	0	15	0	0.15858	0.15843	4	—	4	—	2	0.15066	0.15067	
2	14	1	1	0.15666	0.15666	3	—	4	—	2	0.15064	0.15064	
4	8	0	0	0.15402	0.15398	5	—	4	0	0	0.15004	0.15004	
4	3	12	4	0.15316	0.15318	3	0	—	1	5	0.15000	0.15000	
6	5	11	3	0.15045	0.15045	5	—	1	—	3	4	0.14807	0.14800
6	8	4	0	0.14910	0.14902	3	—	3	4	1	0.14797	0.14797	
3	3	15	0	0.14891	0.14891	2	—	3	1	4R	0.14689	0.14678	
1	5	11	4	0.14681	0.14684								
1	7	10	1	0.14271	0.14271								
2	16	2	2	0.14051	0.14049								
1	1	16	3	0.13837	0.13832								

Prilozi

Biografski podaci o kandidatu

Kandidat mr Zoran Nedić diplomirao je na PMF-u Univerziteta u Beogradu na grupi za Fizičku hemiju 1987.godine. Poslediplomske studije specijalizacije upisao je 1987.godine na PMF-u Univerziteta u Beogradu, gde je i odbranio specijalistički rad pod naslovom „Ispitivanje vodonične veze u sistemima heteropolikiselina“. Poslediplomske studije magistrature upisao je 1990.godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, gde je i odbranio magistarsku tezu pod naslovom „Ispitivanje strukturnih faznih transformacija nekih heteropolikiselina“.

Od 1987. do 1992.godine radio je kao honorarni saradnik u Institutu za opštu i fizičku hemiju u Beogradu na poslovima fizičko-hemijske analize silikata. Na određeno vreme radio je kao profesor fizike u IX beogradskoj gimnaziji 1993.godine. Od 1994.godine zaposlen je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na radnom mestu samostalnog saradnika.

Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rad u časopisu međunarodnog značaja

1.U.B.Mioč, R.Ž.Dimitrijević, M.Davidović, Z.P.Nedić, M.M.Mitrović, Ph.Colomban
Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acids 29-hydrate:
synthesis and characterisation of PW_8O_{26} -type bronzes

J.Mater.Sci., 29(1994)3705

2.R.Ž.Dimitrijević, Ph.Colomban, U.B.Mioč, Z.Nedić, M.R.Todorović, N.Tjapkin,
M.Davidović

Synthesis, conductivity and structural characterization of phosphorous bronzes
originating from Heteropoly acids. Relation with similar proton containing phases

Solid State Ionics, 77(1995)250

3.U.B.Mioč, R.Ž.Dimitrijević, M.M.Mitrović, Z.P.Nedić

Method for synthesis of metal-doped phosphorous tungsten bronzes starting from heteropoly acids precursor

J.Serb.Chem.Soc., 60(1995)959

4.M.Davidović, T.Čajkovski, D.Čajkovski, V.Likar-Smiljanić, R.Biljić, U.Mioč, Z.Nedić

Dielectric investigation of magnesium salt of 12-tungstophosphoric acid hydrate

Solid State Ionics, 125(1999)411

5.T.Čajkovski, M.P.Davidović, D.Čajkovski, V.D.Likar-Smiljanić, R.M.Biljić, U.B.Mioč, Z.P.Nedić

Temperature dependence of dielectric relaxation in 12-tungstophosphoric acid hexahydrate at microwave frequencies

Trends in Advanced Materials and Processes, 352(2000)251

6.U.B.Mioč, M.R.Todorović, S.M.Uskoković-Marković, Z.P.Nedić, N.S.Bošnjaković

The spectroscopic investigation of 12-tungstophosphoric acid alkali salts

J.Serb.Chem.Soc., 65(2000)399

7.Z.P.Nedić, U.B.Mioč, M.Todorović, D.Arandelović, M.Odović

Thermal and conductivity analysis of alkaline earth salts of 12-tungstophosphoric acid,

Materials Science Forum, 453-454(2004)151

8.V.Jokanović, U.B.Mioč, Z.P.Nedić

Nanostructured phosphorous tungsten bronzes from ultrasonic spray pyrolysis

Solid State Ionics, 176(2005)2955

9.M.Davidović, T.Čajkovski, Ph.Colomban, U.B.Mioč, V.D.Likar-Smiljanić, D.Čalkovski, R.M.Biljić, Z.P.Nedić

The influence of monovalent and bivalent cations on the electrical properties of 12-tungstophosphoric acid salts

Solid State Ionics, 176(2005)2881

10.A.S.Kremenović, D.D.Poleti, N.E.Ghermani, Lj.C.Karanović, U.B.Mioč, Z.P.Nedić,
A.Spasojević-de Bire

Synthesis and crystal structure of hexaaquamagnesium hydrogen
phosphododecatungstate $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}] \text{ center dot } 4\text{H}_2\text{O}$

Crist.Res.Technol., 42(2007)98

11.V.R.Jokanović, B.Čolović, Z.P.Nedić

Desing of Li phosphorous doped bronzes obtained by using spray pyrolysis

Journal of Physics:Conference series, 100(2008)012010

12.V.R.Jokanović, Z.P.Nedić, B.Čolović

Modelling and experimental investigation of thin films of Mg phosphorus-doped
tungsten bronzes obtained by ultrasonic spray pyrolysis

Journal of Microscopy-Oxford, 232(2008)623

13.V.R.Jokanović, Z.P.Nedić

Nano-designing of Mg doped phosphate tungsten bronzes and SiO_2 composite
obtained by ultrasonic spray pyrolysis method

Ultrason.Sonochem., 17(2010)228

14.U.B.Mioč, S.Stojadinović, Z.Nedić

Characterization of bronze surface layer formed by microarc oxidation process in
12-tungstophosphoric acid

Materials, 3(2010)110

15.S.Đ.Stojadinović, R.Vasilić, I.D.Belča, M.Petković, B.V.Kasalica, Z.P.Nedić,
Lj.D.Zeković

Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium
tungstate

Corros.Sci., 52(2010)3258

16.S.Đ.Stojadinović, R.Vasilić, M.Petković, Z.P.Nedić, B.V.Kasalica, I.D.Belča,
Lj.D.Zeković

Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminium in
12-tungstophosphoric acid

Electrochim.Acta., 55(2010)3857

17.M.Petković, S.Đ.Stojadinović, R.Vasilić, I.D.Belča, Z.P.Nedić, B.V.Kasalica,
U.B.Mioč

Preparation of silicate tungsten bronzes on aluminium by plasma electrolytic
oxidation process in 12-tungstophosphoric acid

Appl.Surf.Sci., 257(2011)9555

Poglavlje u knjizi, pregledni članak, u tematskom zborniku radova

1.U.B.Mioč, R.Ž.Dimitrijević, M.Davidović, M.Todorović,Z.Nedić

Proton, protonске vrste i njihov uticaj na strukturu i mehanizam provodljivosti
superjonskih protonskih provodnika iz grupe heteropoli jedinjenja, U monografiji
"Profesoru Draganu Veselinoviću", izdavač

Društvo fizikohemičara Srbije i Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2001. god., str.113

2.V.Jokanović, Z.Nedić, J.Dostanić

Designing of nanostructure of metal doped phosphate tungsten bronzes obtained by
ultrasonic spray Pyrolysis (Chapter 7), Fast Proton-Ion Transport Compounds,
Transworld Research Network, Kerala, India, 2010. god., str.145

3.J.C.Badot, Z. Nedic, U.B. Mioc, M. Slankamenac, M. Davidovic,

Physicochemical characterization of lithium doped phosphate tungsten bronzes as solid
electrolytes (Chapter 8), Fast Proton-Ion Transport Compounds, Transworld Research
Network, Kerala, India, 2010. god., str. 159

4.S.V.Mentus, N. Gavrilov, Z.Nedić, B.Nedić,U.B.Mioč,

Application of Li doped bronzes as anode materials in Li-ion batteries (Chapter 9),
Fast Proton-IonTransport Compounds, Transworld Research Network, Kerala, India,
2010. god., 179

Прилог 1.**Изјава о ауторству**

Потписани-а Зоран Недић
број индекса _____ / _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
Добијање и карактеризација фосфорволфрамових бронзи допираних јонима литијума, магнезијума и еуропијума

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

Потпис докторанда

У Београду, 14.06.2016

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Зоран Недић
Број индекса _____ / _____
Студијски програм _____
Наслов рада Добијање и карактеризација фосфорволфрамних бронзи допираних
јонима литијума, магнезијума и еуропијума
Ментор др Никола Цвјетићанин

Потписани/а Зоран Недић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 14.06.2016

Прилог 3.**Изјава о коришћењу**

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

Добијање и карактеризација фосфорволфрамових бронзи допираних јонима литијума, магнезијума и еуропијума

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 14.06.2016

1. Ауторство - Дозвољавате 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. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате 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. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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.