

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra H. Dapčević

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
DOPIRANIH OKSIDA BIZMUTA SA
SILENITSKOM I DEFECTNOM
FLUORITSKOM STRUKTUROM**

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Technology and Metallurgy

Aleksandra H. Dapčević

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF DOPED BISMUTH(III) OXIDES WITH
SILENITE AND DEFECT FLUORITE
STRUCTURE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Mentor:

Dr Dejan Poleti, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Jelena Rogan, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Ljiljana Karanović, redovni profesor
Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Jelena Miladinović, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane doktorske disertacije

*mom profesoru,
na prenetom znanju, upornosti i izdržljivosti
hvala Vam što ste baš takvi kakvi jeste*

*Mili i Kostići,
da nauče da treba verovati u čuda
hvala što ste me na svoj detinji način stalno „ometali” i time upotpunili*

veliko hvala Ljilji, koja mi je otvorila vrata nestvarnog sveta kristalografije

Jeleni hvala na prijateljstvu i uvek korisnim (ne)stručnim savetima

*posebno hvala Jeleni M, koja je prihvatila da se uhvati
u koštac sa specijalno nezgodnim faznim dijagramima, kao i
Goranu i Bati, jer su imali strpljenja za neuobičajena električna merenja*

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA DOPIRANIH OKSIDA BIZMUTA SA SILENITSKOM I DEFEKTNOM FLUORITSKOM STRUKTUROM

U disertaciji je opisano dobijanje velikog broja faza sa silenitskom (γ - Bi_2O_3) i defektnom fluoritskom (δ - Bi_2O_3) strukturom, ispitivanih u pseudo-binarnim sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, gde je $M = \text{Ag, Li, Pb, Zn, Al, Fe, Tm, Ce, Hf, Mn, Si, Ti, V, W}$ i Cr , i pseudo-ternarnim sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M1}_x\text{O}_y\text{-M2}_x\text{O}_y$, gde je $M1 = \text{Pb, Zn}$ i Ti , $M2 = \text{Zn, Ti}$ i Si . Glavni sintetski postupak bio je termohemijski, a korišćene su sledeće metode karakterizacije: rendgenska difrakcija na polikristalnim uzorcima, diferencijalna termijska analiza, skenirajuća elektronska mikroskopija, rendgenska spektroskopija sa skeniranjem energija, transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije, elektronska difrakcija i elektrohemijaska impedansna spektroskopija.

Velika fleksibilnost silenitske strukture potvrđena je sintezom jednofaznih uzoraka γ - Bi_2O_3 dopiranih jonima Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} i V^{5+} . Sa Al^{3+} , Mn^{4+} , W^{6+} i Cr^{6+} takođe nastaju sileniti, ali ne u vidu jednofaznih uzoraka. Sa Ag^+ , Li^+ i Ce^{4+} nastaje α - Bi_2O_3 , dok Hf^{4+} daje β - Bi_2O_3 . Nastanak jednofaznih silenita uslovljen je odgovarajućim sadržajem dopanta, koji u zavisnosti od naelektrisanja treba da je u saglasnosti sa formulama: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2/3}\text{M}_{1/3}^{2+})\text{O}_{19+1/3}$, $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{1/2}\text{M}_{1/2}^{3+})\text{O}_{19+1/2}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{M}_{0,8}^{5+}\text{O}_{20}$. U sistemima sa Mn , Ti i V i dvostruko manjom količina dopanta, nastaju uzorci u kojima koegzistiraju dopiran silenit i minimalno dopiran čvrsti rastvor takođe sa strukturom silenita. Jednofazni uzorci dvostruko dopiranih γ - Bi_2O_3 faza dobijeni su u pseudo-ternarnim sistemima kada se radijusi dva dopanta iste valence razlikuju za manje od 40 %, ili kada se radijusi dva dopanta različite valence razlikuju za ne više od 30 %. U slučaju da dopanti ne ispunjavaju pomenute uslove, dobija se smeša dve jednostruko dopirane γ - Bi_2O_3 faze.

Na osnovu temperature i vremena zagrevanja na kojima su nastali jednofazni uzorci dopiranih γ - Bi_2O_3 faza, utvrđeno je da stabilnost silenita u zavisnosti od dopanta raste sledećim redom: $\text{Fe}^{3+} \approx \text{Si}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{V}^{5+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Određena je linearna zavisnost parametara jedinične ćelije dopiranih γ - Bi_2O_3 faza od radijusa i valence dopanta. Pokazano je da sinteza potpuno nedopiranog silenita nije moguća i da je za njegovu stabilizaciju do sobne temperature neophodan minimalni sadržaj dopanta, ali može biti dovoljno čak i prisustvo nečistoća.

Pri dopiranju olovom, jednofazni uzorak γ -Bi₂O₃ može se dobiti u širokom rasponu koncentracija PbO: 5,1 – 16,7 mol. %, što ukazuje da su neophodne izmene aktuelnog faznog dijagrama Bi₂O₃–PbO u koji se mora uneti relativno široka oblast stabilnosti γ -Bi₂O₃ faze dopirane olovom. Ritveldovom metodom određen je novi strukturni model silenita dobijenog u vidu čvrstog rastvora sastava (Bi_{23,68}Pb_{0,32})(Bi_{1,28}Pb_{0,72})O_{38,48}, koji kristališe u prostornoj grupi *I23* sa parametrom jedinične ćelije $a = 10,24957(3)$ Å. U strukturi se nalaze dva katjonska položaja koja dele joni Bi³⁺ i Pb²⁺: delimično zauzet $8c$ sa katjonom u trigonalno-piramidalnom okruženju i potpuno zauzet $24f$ u kome dominira geometrija deformisane kvadratne piramide. Prekristalizacijom ovog čvrstog rastvora hidrotermalnim postupkom dolazi do stvaranja monokristala formule K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O₃·1/6H₂O.

Jednofazni uzorci dopiranih δ -Bi₂O₃ faza dobijeni su kristalizacijom rastopa Bi₂O₃ sa 4,8 – 7,7 mol. % V₂O₅, odnosno reakcijom u čvrstom stanju Bi₂O₃ sa 12,5 – 20 mol. % Tm₂O₃ tokom 3 h na 750 °C. Difraktogrami ovih uzoraka imaju osnovne refleksije koje odgovaraju kubnom δ -Bi₂O₃ (prostorna grupa $Fm\bar{3}m$, $a \approx 5,55$ Å) uz tendenciju smanjenja parametra a sa povećanjem količine dopanta. Kod uzoraka dopiranih vanadijumom uočena je i pojava slabih refleksija koja ukazuje na to da je stvarna jedinična ćelija superćelija $3 \times 3 \times 3$ sa $a \approx 16,64$ Å. Izmerene jonske provodnosti δ -Bi₂O₃ faza smanjuju se sa povećanjem koncentracije V⁵⁺- i Tm³⁺-jona. Uzorak Bi₁₂V_{0,6}O_{19,5} pokazuje najveću jonsku provodnost od svih do sada poznatih oksidnih provodnika, ali ima uzak opseg termičke stabilnosti ($\approx 760 - 830$ °C). Uzorak Bi₁₂Tm₃O_{22,5} ima nešto nižu jonsku provodnost, ali je termički stabilan od sobne temperature do 985 °C. To znači da ovaj materijal može zameniti itrijom stabilizovanu cirkoniju, jedini elektrolit sa praktičnom primenom u gorivnim ćelijama, pošto ga odlikuje termička stabilnost u veoma širokom temperaturnom intervalu, jonska provodnost viša za jedan do dva reda veličine i daleko niža moguća radna temperatura.

Ključne reči: bizmut(III)-oksid, silenitska struktura, defektna fluoritska struktura, superstrukture, dopiranje, fazni prelazi, gorivne ćelije

Naučna oblast: hemija

Uža naučna oblast: neorganska hemija

UDK broj: 546.873–31

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DOPED BISMUTH(III) OXIDES WITH SILLENITE AND DEFECT FLUORITE STRUCTURE

Numerous phases with sillenite ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) and defect fluorite ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) structure have been prepared in pseudo-binary $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ systems, where $M = \text{Ag, Li, Pb, Zn, Al, Fe, Tm, Ce, Hf, Mn, Si, Ti, V, W, Cr}$, and pseudo-ternary $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M1}_x\text{O}_y\text{-M2}_x\text{O}_y$ systems, where $M1 = \text{Pb, Zn, Ti}$ and $M2 = \text{Zn, Ti, Si}$. The products mainly prepared by high-temperature reactions were characterized by the following techniques: X-ray powder diffraction, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy, selected area electron diffraction and electrochemical impedance spectroscopy.

The flexibility of sillenite lattice was confirmed by the preparation of single-phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ specimens doped with various cations, such as Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} and V^{5+} , and by the formation of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ in the presence of Al^{3+} , Mn^{4+} , W^{6+} or Cr^{6+} , although not as single-phases. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase was obtained if the dopants were Ag^+ , Li^+ or Ce^{4+} , and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase in the case of Hf^{4+} . The phase composition of products also depends on dopant content and charge, *i.e.* single phases were obtained if dopant content satisfies the formulae: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2/3}\text{M}_{1/3}^{2+})\text{O}_{19+1/3}$, $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{1/2}\text{M}_{1/2}^{3+})\text{O}_{19+1/2}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^{4+}\text{O}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{M}_{0.8}^{5+}\text{O}_{20}$. When a half of necessary dopant quantity was applied, two coexisting sillenites, doped and nominally undoped, were found in the systems with V, Mn or Ti. In pseudo-ternary systems, the double-doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases were obtained if ionic radii of dopants of the same valence differ for less than 40 %, and if dopants ionic radii differ no more than 30 %, in the case of different dopant valences. Otherwise, two coexisting single-doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases were obtained.

Based on the synthetic temperature and time applied, the following dopant order: $\text{Fe}^{3+} \approx \text{Si}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{V}^{5+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ was established, showing the influence on the stability of single-phase doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. A linear relationship of the unit cell parameters of sillenite phases versus dopant valence and radius was determined. This can be used for the prediction of *a*-parameters in the future studies. It is also shown that the synthesis of the undoped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase is not possible, therefore minimal dopant amount or even impurities are necessary for $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilization at room temperature.

Single-phase specimens of Pb-doped γ - Bi_2O_3 can be obtained over a wide PbO concentration range: 5.1 – 16.7 mol. %, implying that the current Bi_2O_3 –PbO phase diagram should be changed by implementing a relatively broad area of Pb-doped γ - Bi_2O_3 stability. The Rietveld refinement was used to determine the structure of Pb-doped sillenite solid solution with composition $(\text{Bi}_{23.68}\text{Pb}_{0.32})(\text{Bi}_{1.28}\text{Pb}_{0.72})\text{O}_{38.48}$, which crystallizes in $I23$ space group with $a = 10.24957(3)$ Å. The results showed that the asymmetric unit contains two mixed cation sites: one partly occupied $8c$ with cations in trigonal-pyramidal coordination, and one fully occupied $24f$ with cations in square-pyramidal coordination. The hydrothermal treatment of this solid solution leads to the formation of $\text{K}_{1.09}(\text{Bi}_{0.93}\text{Pb}_{0.07})\text{O}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ single crystals.

Single-phase δ - Bi_2O_3 samples doped with V or Tm were formed by solidification of Bi_2O_3 melt containing 4.8 – 7.7 mol. % V_2O_5 and by solid state reaction (3 h at 750 °C) of Bi_2O_3 with 12.5 – 20 mol. % Tm_2O_3 , respectively. All products showed main diffraction peaks corresponding to the cubic δ - Bi_2O_3 (space group $Fm\bar{3}m$, $a \approx 5.55$ Å), with decreasing of a -parameters as the dopant amount increases. Several weak reflections were also detected for the V-containing samples indicating that the true unit cell is $3 \times 3 \times 3$ supercell with $a \approx 16.64$ Å. The determined ionic conductivities reduces with V^{5+} - and Tm^{3+} -content increasing. The sample $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.6}\text{O}_{19.5}$ demonstrates one of the highest known conductivities among the published O^{2-} ion conductors, but with a very narrow range of thermal stability (≈ 760 – 830 °C). Although the sample $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22.5}$ shows slightly lower conductivity, this value is still one to two orders of magnitude higher than that of yttria-stabilized zirconia, the only electrolyte with practical application in solid oxide fuel cells. Since $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22.5}$ is thermally stable and needs significantly lower operating temperatures, it is a good candidate for replacing the yttria-stabilized zirconia.

Keywords: bismuth(III) oxide, sillenite structure, defect fluorite structure, superstructures, doping, phase transitions, solid oxide fuel cells

Scientific area: Chemistry

Research area: Inorganic chemistry

UDC number: 546.873–31

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	4
2.1. Koordinacija Bi^{3+} -jona	4
2.2. Sinteza i struktura polimorfnih modifikacija bizmut(III)-oksida	8
2.2.1. α -, β -, ε -, ω - i η - Bi_2O_3	8
2.2.2. γ - Bi_2O_3	13
2.2.3. δ - Bi_2O_3	19
2.3. Fazni dijagrami u sistemima Bi_2O_3 - M_xO_y	26
2.3.1. Fazni dijagram Bi_2O_3 - PbO	29
2.3.2. Fazni dijagram Bi_2O_3 - V_2O_5	31
2.4. Primena γ - Bi_2O_3 faze	33
2.4.1. Poluprovodnici sa velikim energetske procepom – fotoprovodnici	33
2.4.2. Piezoelektrici i feroelektrici	34
2.4.3. Optička svojstva – efekat fotorefrakcije	34
2.4.4. Varistori	35
2.5. Primena δ - Bi_2O_3 faze	35
2.5.1. Gorivne ćelije na bazi čvrstih oksida	37
3. Eksperimentalni deo	40
3.1. Postupci sinteze	40
3.2. Metode karakterizacije	42

4. Rezultati i diskusija	45
4.1. Sinteza γ -Bi ₂ O ₃ u pseudo-binarnim sistemima Bi ₂ O ₃ -M ⁿ⁺ _x O _y ($n=1-6$)	45
4.1.1. Uticaj dopanata na stabilnost i parametar jedinične ćelije dopiranih γ -Bi ₂ O ₃ faza	56
4.1.2. Koegzistencija dve γ -Bi ₂ O ₃ faze	61
4.1.3. Sistem Bi ₂ O ₃ -PbO	69
4.2. Sinteza γ -Bi ₂ O ₃ u pseudo-ternarnim sistema Bi ₂ O ₃ -M _{1x} O _y -M _{2x} O _y	85
4.3. Dobijanje, struktura i jonska provodnost dopiranih δ -Bi ₂ O ₃ faza	92
4.3.1. Uzorci dopirani vanadijumom	92
4.3.2. Uzorci dopirani tulijumom	108
5. Zaključak	114
LITERATURA	118

1. Uvod

Bizmut(III)-oksid je izuzetno jedinjenje posmatrano i sa hemijskog i sa tehnološkog stanovišta. Njegova specifičnost najpre se ogleda u činjenici da postoji čak sedam različitih polimorfnih modifikacija: α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ω - i η - Bi_2O_3 , u kojima se on može naći [1–12]. Sa tehnološkog aspekta, Bi_2O_3 važi za materijal sa relativno širokom primenom. Kako svaka od polimorfnih modifikacija Bi_2O_3 ima različitu kristalnu strukturu, očekuju se različita električna, optička i mehanička svojstva. Zavisno od modifikacije, Bi_2O_3 može biti elektronski ili jonski provodnik, poluprovodnik, fero- i piezoelektrik, ali i ulaziti u sastav kompozitnih keramičkih materijala, solarnih i gorivnih ćelija, kondenzatora tipa metal-izolator-poluprovodnik, optičkih prevlaka, gasnih senzora, mikrotalasnih integrisanih kola i membrana [13–24]. Ipak, od svih modifikacija, potencijalno najveća primena očekuje se od δ - Bi_2O_3 i to zbog činjenice da je njegova jonska provodnost oko 1 S cm^{-1} , što je za ceo red veličine veće od provodnosti cirkonije stabilizovane itrijom, koja se trenutno najviše koristi u proizvodnji gorivnih ćelija na bazi čvrstih oksida, tj. SOFC ćelija (od engl. *Solid Oxide Fuel Cells*). Nedavno je pokazano da je δ - Bi_2O_3 dobar kandidat i za plavi laser koji se koristi za snimanje na CD (od engl. *Compact Disc*) i DVD (od engl. *Digital Versatile Disk*) memorijama [25]. Za njim mnogo ne zaostaje ni tehnološki potencijal γ - Bi_2O_3 , o čemu govori i ogromna literatura sa oko 2500 referenci [26]. Neki autori čak tvrde da jedinjenja koja sadrže bizmut ne zagađuju životnu sredinu [27, 28].

U ovoj disertaciji ispitivane su dve polimorfne modifikacije Bi_2O_3 : one sa silenitskom strukturom, tj. γ - Bi_2O_3 i one sa defektnom fluoritskom strukturom, tj. δ - Bi_2O_3 . Istraživanja na ovom polju počela su još 1937. godine kada je Silen (*Sillen*) otkrio dopiranu γ - Bi_2O_3 fazu [7]. Ovo se desilo sasvim slučajno usled kontaminacije Bi_2O_3 nečistoćama iz porcelanskih lončića (Si, Fe, Al) koje je Silen koristio za

eksperimente. Međutim, za zvanično otkriće γ - Bi_2O_3 uzima se 1943. godina, kada Šumb (*Schumb*) i Ritner (*Rittner*) predstavljaju ovu fazu bizmut(III)-oksida kao metastabilnu [29] što biva potvrđeno 1947. godine [30]. Strukturu γ - Bi_2O_3 faze dopirane četvorovalentnim elementima odredio je Harvig (*Harwig*) 1978. godine [2]. Iste godine Kreg (*Craig*) i Stivenson (*Stephenson*) objavljuju model strukture γ - Bi_2O_3 dopiranog elementima čija je valenca različita od četiri (CS-model) [31]. Tek 1991. godine ovaj model usavršavaju Radajev (*Radaev*) i saradnici (R-model) [32, 33]. Detaljan opis strukture δ - Bi_2O_3 predstavljaju Gatou (*Gatow*) i Šreder (*Schröder*) 1962. godine, kada se ovo jedinjenje prvi put pominje kao visokotemperaturna modifikacija kubne simetrije [8], iako ju je Silen dobio još 1937. godine, opet zahvaljujući onečišćenju uzorka silicijumom [7]. Šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog veka ispitivan je polimorfizam Bi_2O_3 [3–5, 34], ali su tada, osim γ - i δ -, jedino još bili poznati α - i β - Bi_2O_3 . Ostale polimorfne modifikacije sintetisane su u prethodnih dvadeset godina [9–12], pa se može postaviti pitanje koliko još neotkrivenih modifikacija bizmut(III)-oksida postoji.

Danas su radovi koji detaljnije proučavaju γ - Bi_2O_3 , bilo sa stanovišta strukturne karakterizacije, bilo sa stanovišta njihovih termičkih karakteristika ređi, iako postoji još mnogo nepoznanica. Većina autora posvećuje svoja istraživanja potencijalnoj primeni ovih jedinjenja. Trenutno je u ekspanziji sinteza δ - Bi_2O_3 različitim sintetskim postupcima u cilju dobijanja ovog jedinjenja sa što boljim karakteristikama za njegovu primenu u gorivnim ćelijama. Osim toga, može se reći da strukturna karakterizacija δ - Bi_2O_3 nije konačna, bilo da se radi o dopiranoj ili nedopiranoj fazi.

U ovoj disertaciji biće diskutovan uticaj različitih dopanata na dobijanje, stabilnost, strukturu i druge karakteristike γ - i δ - Bi_2O_3 faza. Uticaj dopanata je značajan zbog moguće modifikacije strukturnih i drugih svojstava ovih materijala. Pregledom literature o dosadašnjim istraživanjima, došlo se do određenih saznanja i pretpostavki:

- ♦ ne postoji nijedno sistematsko istraživanje o γ - Bi_2O_3 fazi dopiranoj katjonima u oksidacionom stanju I, VI i VII iako se u JCPDS (od engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) bazi podataka mogu naći osnovni podaci takvih faza,
- ♦ dopiranjem katjonima M^{n+} ($n = 2 - 5$) može se dobiti jednofazni uzorak γ - Bi_2O_3 ,

- ♦ pri dopiranju nekim katjonima u istom uzorku mogu nastati dve γ - Bi_2O_3 faze koje se razlikuju po hemijskom sastavu što pokazuju parametri jedinične ćelije,
- ♦ sa porastom radijusa dopanta, raste i parametar jedinične ćelije γ - Bi_2O_3 faze,
- ♦ u nekim slučajevima, dva različita dopanta mogu dati jednu γ - Bi_2O_3 fazu,
- ♦ dopiranjem elementima 5. i 6. grupe periodnog sistema i nekim lantanoidima može se, pod određenim uslovima, sintetisati δ - Bi_2O_3 faza koja je stabilna na sobnoj temperaturi,
- ♦ uslovi sinteze γ - i δ - Bi_2O_3 faza zavise od primenjenog dopanta,
- ♦ temperature faznih prelaza [α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3(l)$] zavise od primenjenog dopanta, i
- ♦ neki postojeći fazni dijagrami za sisteme Bi_2O_3 - M_xO_y nisu u saglasnosti sa aktuelnim eksperimentalnim podacima.

Na osnovu preliminarne istraživanja, eksperimentalni rezultati bi trebalo da pokažu uz pomoć kojih dopanata i pod kojim se uslovima mogu dobiti jednofazni uzorci sa silenitskom i defektnom fluoritskom strukturom, kao i njihov uticaj na karakteristike dopiranih γ - Bi_2O_3 , odnosno δ - Bi_2O_3 faza. Biće ispitan i uticaj istovremenog prisustva dva dopanta na dobijanje i strukturne karakteristike γ - Bi_2O_3 . Na osnovu temperatura faznih prelaza, biće provereni postojeći fazni dijagrami u sistemima Bi_2O_3 - M_xO_y .

2. Teorijski deo

2.1. Koordinacija Bi^{3+} -jona

Bizmut, element sa pretežno izraženim metalnim svojstvima, nalazi se u 15. grupi periodnog sistema, sa još četiri elemenata: tipičnim nemetalima kakvi su azot i fosfor, i semimetalima arsenom i antimonom [35]. Elektronska konfiguracija ovih elemenata je ns^2np^3 , što znači da mogu graditi jedinjenja u kojima imaju oksidacione brojeve u opsegu od $-III$ do V . Međutim, samo azot gradi jedinjenja sa svim oksidacionim brojevima iz tog intervala, dok se praktično jedino još kod fosfora mogu naći jedinjenja sa negativnim oksidacionim brojevima. Za arsen, antimon i bizmut karakteristična su jedinjenja u kojima se ovi elementi nalaze u oksidacionim stanjima III i V . Ipak, kako niz grupu raste metalni karakter elemenata, tako opada stabilnost jedinjenja sa oksidacionim brojem V , pa su jedinjenja bizmuta sa tim oksidacionim brojem veoma nestabilna i teže da se redukuju.

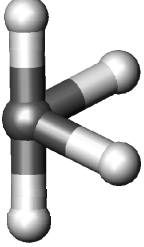
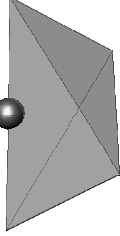
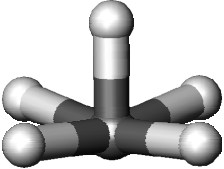
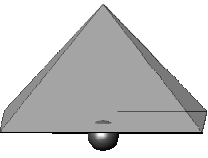
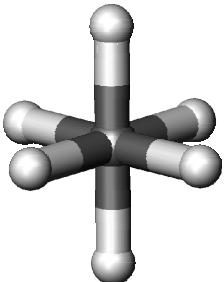
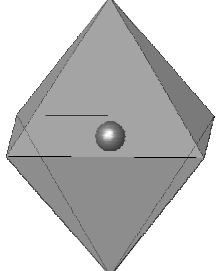
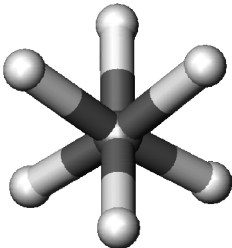
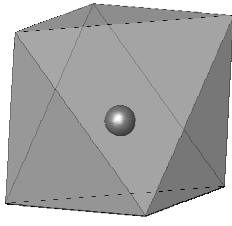
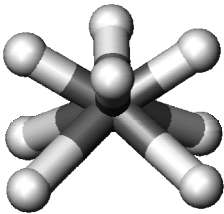
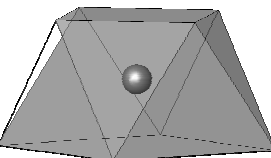
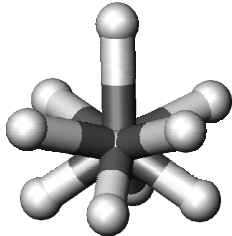
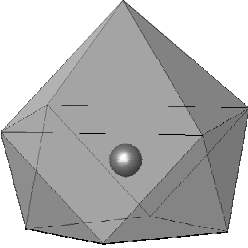
Bizmut takođe spada u postprelazne elemente za koje je karakteristično postojanje inertnog elektronskog para ns^2 , zbog čega se u jedinjenjima najčešće nalaze u oksidacionom stanju za dva nižem od maksimalne valence (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , na primer). Da li će ovaj par elektrona biti stereohemijski aktivan ili ne, zavisi od toga koji anjon postoji u strukturi [36]. U slučaju da elektronski par nije aktivan, moguće je formiranje okruženja visoke simetrije oko katjona. Ako je elektronski par stereohemijski aktivan, on zauzima jedan rogalj u koordinacionom poliedru katjona. Tako je, na primer, u BiCl_3 elektronski par stereohemijski aktivan pa se atom Bi nalazi na vrhu trostrane piramide, dok se u BiI_3 atom Bi nalazi u centru skoro idealnog oktaedra [37]. Ovo je posledica znatno dužih veza Bi-I u odnosu na veze Bi-Cl (3,1 naspram 2,5 Å).

Prema Volšu (*Walsh*) i saradnicima, slobodan elektronski par katjona biće manje stereochemijski aktivan što je veća razlika u energiji između valentne s-orbitale katjona i valentne p-orbitale anjona [36]. Kada su u pitanju kiseonična jedinjenja, p-orbitale atoma O imaju nižu energiju u odnosu na p-orbitale S, Se i Te, pa su samim tim energetski bliže s-orbitali atoma Bi, zbog čega se u oksidima bizmuta nalaze najaktivniji elektronski parovi.

U ovom poglavlju dat je pregled okruženja Bi^{3+} -jona u kojima se on može naći u različitim kristalnim fazama, pre svega u mineralima. Prema mineraloškoj bazi podataka [38], od oko 4000 minerala njih 299 sadrži Bi. Za posmatranje strukture odabrano je 109 minerala, a to su oni koji sadrže više od 50 mas. % bizmuta. Nađeno je da se bizmut može naći u 7 različitih geometrija, sa koordinacionim brojevima u rasponu 4 – 9. Zbog jonskog radijusa, koji se u zavisnosti od koordinacionog broja kreće u intervalu 0,96 – 1,17 Å [39], Bi^{3+} -jon se smatra velikim katjonom. Okruženja Bi^{3+} -jona prikazana su u tabeli 2.1, uz primer po jednog minerala u kome postoji takvo okruženje. Prikazani koordinacioni poliedri su odabrani za ilustraciju i ne moraju biti jedini u posmatranom mineralu, jer se u strukturama mnogih minerala može naći više različitih katjonskih položaja. Tamo gde je bilo neophodno izračunate su valence veze na osnovu literaturnih podataka o dužini veza u navedenim mineralima.

U slučaju BiA_4E (gde je A anjon, a E slobodan elektronski par), bizmut se nalazi približno u centru ekvatorijalne ravni trigonalne bipiramide. Pošto se slobodan elektronski par nalazi u jednom od tri ekvatorijalna položaja, dobija se geometrija klackalice. Dužine veza ka anjonima u apikalnom položaju nešto su kraće (oko 2,37 Å) od onih ka anjonima u ekvatorijalnom položaju (oko 2,54 Å). Ta razlika nije velika tako da sve veze približno jednako doprinose formiranju okruženja oko bizmuta. Na nešto većem rastojanju (3,03 Å) nalaze se još dva atoma O, usmerena na suprotnu stranu u odnosu na pomenutu ekvatorijalnu ravan. Između ovih dugačkih veza nalazi se slobodan elektronski par. Ako bismo smatrali da veze koje formiraju okruženje oko bizmuta treba da imaju udeo u valenci veze veći od 5 %, onda se može zaključiti da se ove dve duže veze ne nalaze u prvoj koordinacionoj sferi (njihov udeo je po 4,6 %) i zato nisu prikazane u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Koordinacija Bi^{3+} -jona u različitim mineralima.

Tip poliedra (naziv)	Okruženje oko Bi^{3+} -jona	Koordinacioni poliedar	Mineral (ICSD* broj)
BiA_4E (geometrija klackalice)			Bizmutokolumbit BiNbO_4 (74338)
BiA_5E (kvadratna piramida)			Bizmutinit Bi_2S_3 (153946)
BiA_6E (oktaedar)			Hodrušit $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ (55314)
BiA_{3+3}E (trigonalna antiprizma)			Pekoit $\text{Pb}_{0,7}\text{Cu}_{0,7}\text{Bi}_{11,3}(\text{S}_{0,83}\text{Se}_{0,17})_{18}$ (60151)
$\text{BiA}_4\text{A}_2\text{E}$ (kvadratna antiprizma)			Bizmoklit BiOCl (74502)
$\text{BiA}_4\text{A}_2\text{E}$ (krunisana kvadratna antiprizma)			Zavarickit BiOF (24096)

* Od engl. *Inorganic Crystal Structure Database*

Kod poliedra BiA_5E , bizmut se nalazi približno u centru ekvatorijalne ravni oktaedra na čijem je jednom roglju slobodan elektronski par, zbog čega je geometrija bizmuta, u stvari, kvadratno-piramidalna. Najbliži bizmutu je anjon u apikalnom položaju (dužina veze oko 2,59 Å), dok su anjoni u ekvatorijalnoj ravni na rastojanjima 2,74 – 2,98 Å. I u ovom slučaju postoje dve duže veze (3,33 Å), između kojih je slobodan elektronski par, ali sa doprinosom u formiranju okruženja oko bizmuta od 4,1 %, što je takođe manje od 5 %.

Praktično idealan oktaedar nađen je u hodrušitu jer su u poliedrima BiA_6 dužine veza $\text{Bi}-\text{A}$ skoro iste. S obzirom na zanemarljivo kraće veze ka anjonima u apikalnom položaju (2,80 naspram 2,82 Å), slobodan elektronski par može se smatrati neaktivnim. U pekoitu se takođe nalazi bizmut sa koordinacionim brojem 6, ali sa geometrijom trigonalne antiprizme, BiA_{3+3}E . U ovom jedinjenju postoje dve trigonalne antiprizme, koje se neznatno razlikuju po stepenu deformisanosti. U manje deformisanoj trigonalnoj antiprizmi, dužine veza ka jednoj njenoj osnovi su 2,73 Å, a ka drugoj 2,99 Å, što znači da veze učestvuju u formiranju okruženja oko bizmuta, kraće sa približno po 22 %, a duže sa približno po 11 %, prema proračunu valence veze. Deformisaniju antiprizmu karakteriše veća razlika u dužini veza ka njene dve osnove (prosečno 2,64 naspram 3,07 Å), zbog čega je udeo dužih veza u valenci veze približno po 8 %, naspram približno po 25 %, koliko on iznosi za kraće veze. S obzirom na to da je udeo svake duže veze veći od 5%, može se smatrati da se atomi S, koji učestvuju u formiranju ovih veza sa Bi, ipak nalaze u prvoj koordinacionoj sferi. Zajedničko za obe pomenute trigonalne antiprizme jeste to da je slobodan elektronski par očigledno usmeren između dužih veza.

Slično izduženje jedne polovine poliedra zapaženo je i u kvadratnoj antiprizmi BiA_{4+4} . Kraće veze su one između Bi i O i njihova dužina iznosi 2,32 Å, dok je dužina veza $\text{Bi}-\text{Cl}$ 3,06 Å. Prema proračunu valence veze, doprinos ovih dužih veza je ukupno oko 28 %, što znači da se i atomi O i atomi Cl nalaze u prvoj koordinacionoj sferi.

Na kraju, poliedru sa koordinacionim brojem 9 (BiA_{4+5}E) na prvi pogled se može pripisati geometrija krunisane kvadratne antiprizme. Međutim, proračuni valence veze pokazuju da ovde ipak postoje dve koordinacione sfere. U prvoj koordinacionoj sferi postoji kvadratno-piramidalna geometrija sa Bi na vrhu piramide, od koga su četiri O-atoma usmerena na jednu stranu i na rastojanju od oko 2,27 Å, sa udelom u valenci

veze približno po 20 %. U drugoj koordinacionoj sferi nalaze se F-atomi usmereni na suprotnu stranu i to četiri na rastojanju od 2,75 Å, sa udelom u valenci veze približno 5 % i jednim atomom na 2,92 Å, sa udelom u valenci veze približno 3 %.

2.2. Sinteza i struktura polimorfnih modifikacija bizmut(III)-oksida

Od sedam polimorfa bizmut(III)-oksida, jedini stabilan na sobnoj temperaturi jeste monoklinični α -Bi₂O₃, dok su tri metastabilna: tetragonalni β -, unutrašnje centrirani kubni γ - i rombični ε -Bi₂O₃. Pljosno centrirana kubna δ -Bi₂O₃ modifikacija stabilna je na visokim temperaturama. Polimorf ω -Bi₂O₃, postoji samo u vidu tankih filmova, a heksagonalni η -Bi₂O₃, pod visokim pritiskom [1–12]. Četiri osnovne polimorfne modifikacije (α -, β -, γ - i δ -Bi₂O₃) mogu pod određenim uslovima prelaziti iz jednog oblika u drugi. Prema navodima iz literature [2, 5], zagrevanjem α -Bi₂O₃ faze dolazi do njenog prelaza u δ -Bi₂O₃ na 730 °C, koji se daljim zagrevanjem topi na 825 °C. Hlađenjem rastopa kristališe δ -Bi₂O₃ faza koja prelazi ili u β -Bi₂O₃ na 650 °C ili u γ -Bi₂O₃ na 640 °C. Daljim hlađenjem nastaje α -Bi₂O₃ faza na oko 550 °C. Svi fazni prelazi i njima odgovarajuće temperature mogu se znatno promeniti dopiranjem Bi₂O₃ nekim katjonima [34]. U ovom poglavlju biće detaljno opisane modifikacije koje su predmet disertacije (γ - i δ -Bi₂O₃), dok će ostale biti prikazane u kratkom pregledu.

2.2.1. α - β -, ε -, ω i η -Bi₂O₃

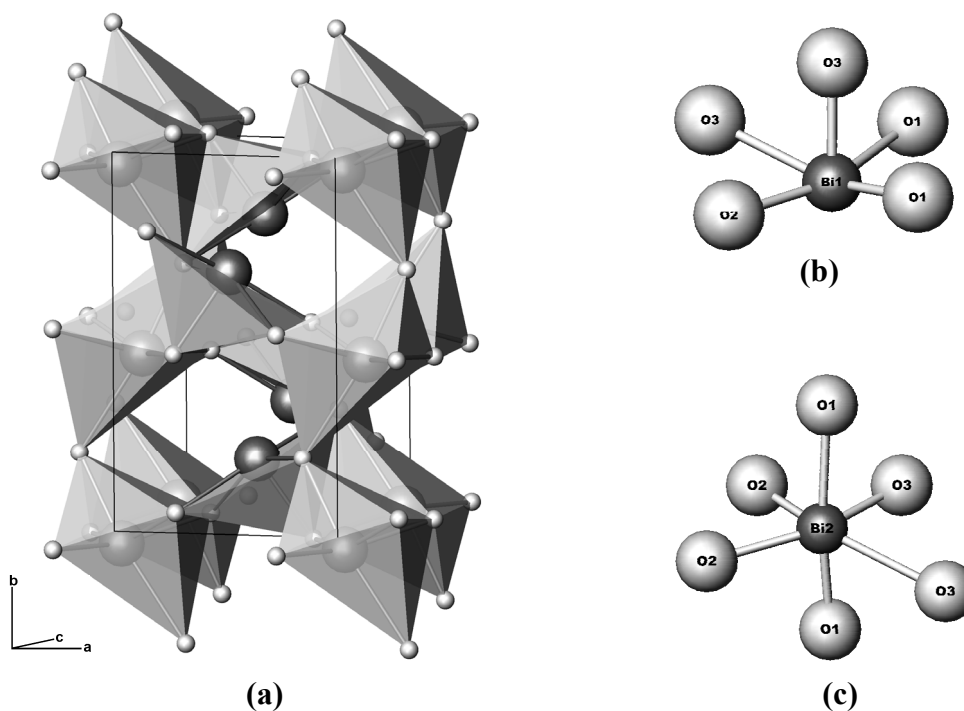
Stabilna monoklinična forma, α -Bi₂O₃, javlja se u prirodi kao mineral bizmit koji kristališe u prostornoj grupi $P2_1/c$ sa parametrima ćelije datim u tabeli 2.2.1. Struktura se sastoji od slojeva sastavljenih od jona bizmuta paralelnih ravni (100), koji su međusobno razdvojeni slojevima koje čine oksid-joni raspoređeni kao u defektnoj fluoritskoj strukturi tako da je $\frac{1}{4}$ kiseonikovih mesta upražnjena. Atomi bizmuta (Bi1 i Bi2) nalaze se u opštem položaju $4e$, a razlikuju se po tome što je Bi1 petokoordiniran u prvoj koordinacionoj sferi, dok je Bi2 šestokoordiniran (slika 2.2.1).

Pet najbližih kiseonika oko Bi1 nalazi se na rastojanju 2,08 – 2,63 Å u kvadratno-piramidalnom okruženju. Na oko 3,3, odnosno 3,4 Å nalaze se još dva atoma kiseonika, koji čine drugu koordinacionu sferu oko Bi1, čime se dobija geometrija

oktaedra sa jednim podjeljenim rogljem. Bi2 ima nepravilan oktaedarski raspored sa šest atoma kiseonika od kojih su tri na nešto kraćem (2,13 – 2,28 Å), a tri na nešto dužem rastojanju (2,42 – 2,80 Å), pa bi se ovo okruženje moglo posmatrati i kao veoma deformisana trigonalna antiprizma [2, 40]. Poliedri grade trodimenzionalnu mrežu sa tunelima paralelnim *c*-osi prema kojima su usmereni slobodni elektronski parovi bizmuta. Svi atomi kiseonika su takođe u opštem položaju 4*e*.

Tabela 2.2.1. Parametri jedinične ćelije (Å/°) α -Bi₂O₃.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Literatura
5,84	8,16	7,49	112,93	[7]
5,8486(5)	8,166(1)	7,5097(8)	113,00(1)	[40]
5,8496(3)	8,1648(4)	7,5101(4)	112,977(3)	[2]



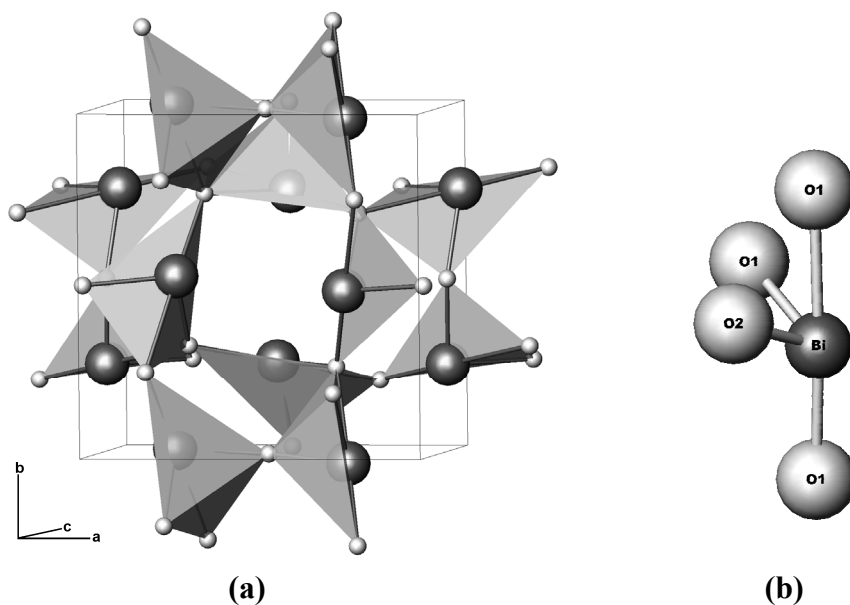
Slika 2.2.1. (a) Poliedarski prikaz strukture α -Bi₂O₃, (b) okruženje Bi1 (radi preglednosti izostavljeni su atomi kiseonika iz druge koordinacione sfere), (c) okruženje Bi2.

Iako je Silen još 1937. godine odredio da β -Bi₂O₃ faza kristališe u prostornoj grupi $P\bar{4}b2$ [7], većina autora se kasnije složila da je $P\bar{4}2_1c$ tačna prostorna grupa [2, 41, 42]. Parametri jedinične ćelije prikazani su u tabeli 2.2.2. Svi joni bizmuta nalaze se

u opštem položaju $8e$, a okruženi su sa po tri kiseonika u položaju $8e$ i jednim u $4d$. Atomi kiseonika su tako raspoređeni da se oko bizmuta formira geometrija deformisane klackalice (slika 2.2.2), koja se predstavlja poliedrom tipa BiA_4E (poglavlje 2.1). Slobodan elektronski par je u ekvatorijalnom položaju. Dužine veza u prvoj koordinacionoj sferi kreću se od 1,96 do 2,48 Å [41].

Tabela 2.2.2. Parametri jedinične ćelije (Å) β - Bi_2O_3 .

a	c	Literatura
7,73	5,62	[7]
7,7425	5,613	[41]
7,738(3)	5,731(8)	[2]
7,741(3)	5,634(2)	[42]

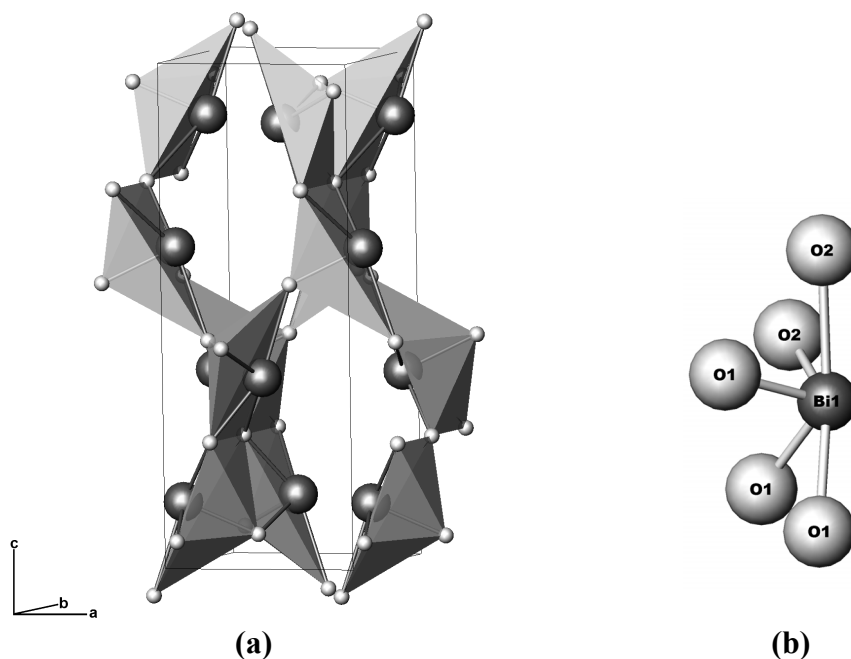


Slika 2.2.2. (a) Poliedarski prikaz strukture β - Bi_2O_3 , (b) okruženje Bi. Radi preglednosti izostavljeni su atomi kiseonika iz druge koordinacione sfere.

Iako metastabilna, tetragonalna β - Bi_2O_3 modifikacija se, pod određenim uslovima, može dobiti na nižim temperaturama. Jedna od metoda sinteze nedopiranog β - Bi_2O_3 jeste pothlađenje aerosola Bi_2O_3 , koji je prethodno dobijen prolaskom struje kiseonika preko metalnog bizmuta u tečnom agregatnom stanju [7, 43]. Veoma mali monokristali β - Bi_2O_3 mogu se dobiti iz taloga nastalog dodavanjem rastvora neke soli bizmuta u ključali alkalni rastvor [41], a nanoprah zagrevanjem taloga na 400 °C koji je

dobijen dodavanjem rastvora Bi^{3+} -jona rastvoru baze u kome vrednost pH iznosi 11 [44]. Međutim, sinteza ove faze olakšana je dopiranjem kada ju je moguće dobiti i termohemijski [45] i mehanohemijski [46]. Prema JCPDS bazi podataka, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza se može stabilizovati pomoću nekih elemenata glavnih grupa periodnog sistema elemenata (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Te), pomoću većine prelaznih elemenata (Sc, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd), i dodatkom nekih lantanoida (Ce, Gd, Yb).

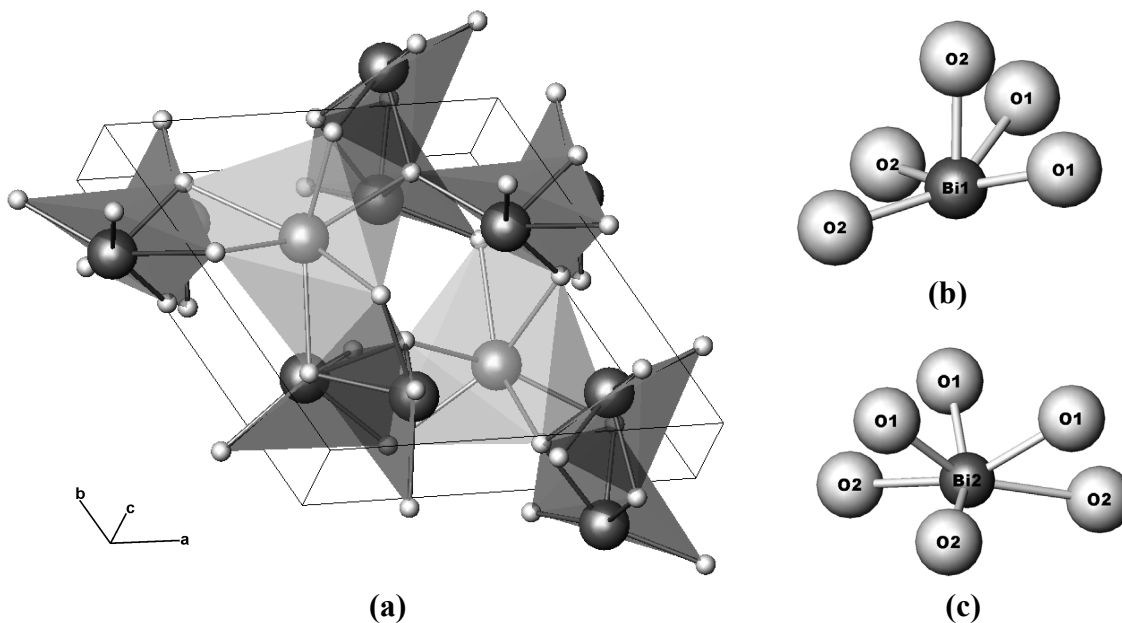
Metastabilni monokristali $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u obliku providnih iglica dužine 3 mm, dobijeni su hidrotermalnim postupkom iz rastvora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u KOH velike koncentracije [9]. Zbog uređene kristalne strukture, $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ spada u izolatore. Zagrevanjem na $400\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ovaj proces nije reverzibilan tako da ne postoji mogućnost da $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nastane pri hlađenju. Rombični $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristališe u prostornoj grupi *Pbnb* (slika 2.2.3.a) sa parametrima ćelije: $a = 4,9555(1)$, $b = 5,5854(2)$, $c = 12,7299(3)$ Å. Svi atomi bizmuta nalaze se u opštem položaju $8e$, a okruženi su sa po tri atoma O1 u položaju $8e$ i dva atoma O2 u položaju $4c$ (slika 2.2.3.b). Dužine veza u okviru prve koordinacione sfere kreću se u intervalu $2,08 - 2,58$ Å.



Slika 2.2.3. (a) Poliedarski prikaz strukture $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (b) okruženje Bi. Radi preglednosti izostavljeni su atomi kiseonika iz druge koordinacione sfere.

Kao što je već rečeno, ω - Bi_2O_3 postoji samo u vidu tankih filmova koji su dobijeni na supstratu od BeO [10] na koji je nanošena pasta napravljena dodavanjem organskog veziva (etil-celuloza u α -terpinolu i butil-karbitolu) u α - Bi_2O_3 . Zagrevanjem uzorka, α - Bi_2O_3 prelazi u metastabilnu fazu ω - Bi_2O_3 . Triklični ω - Bi_2O_3 kristališe u prostornoj grupi $P\bar{1}$ sa parametrima jedinične ćelije: $a = 7,2688(4)$, $b = 8,6390(6)$, $c = 11,9698(8)$ Å, $\alpha = 87,713(6)$, $\beta = 93,227(6)$, $\gamma = 86,653(4)$ °.

Modifikacijama dobijenim na povišenom pritisku privremeno je dodeljen naziv η - Bi_2O_3 , iako se u literaturi i dalje može naći oznaka $\text{HP-Bi}_2\text{O}_3$ (od engl. *High Pressure*). Prva takva faza sintetisana je na 6 GPa i 880 °C i nestabilna je na standardnim uslovima [12]. Izostrukturna je sa La_2O_3 , a kristališe u prostornoj grupi $P\bar{3}m1$ sa parametrima heksagonalne ćelije: $a = 3,878(1)$ i $c = 6,303(1)$ Å. Međutim, kasnija istraživanja pokazala su da su autori te studije pogrešno pripisali neke slabe refleksije na dijagramu praha nečistoćama u vidu bizmutil-karbonata. Pažljivim indiciranjem dijagrama praha η - Bi_2O_3 faze dobijene pod sličnim uslovima (6,3 GPa i 900 °C), može se zaključiti da ona kristališe u prostornoj grupi $P31c$ sa parametrima jedinične ćelije $a = 7,749(1)$ i $c = 6,302(1)$ Å (slika 2.2.4.a) [11].



Slika 2.2.4. (a) Poliedarski prikaz strukture η - Bi_2O_3 , (b) okruženje Bi1 (radi preglednosti izostavljeni su atomi kiseonika iz druge koordinacione sfere), (c) okruženje Bi2.

U strukturi ove faze razlikuju se dva katjonska položaja, Bi1 i Bi2. Oko Bi1 nalazi se pet kiseonika na rastojanjima 2,11 – 2,79 Å, koji grade deformisanu kvadratnu piramidu (slika 2.2.4.b). Ukupno šest kiseonika, tri na 2,35 Å i tri na 2,63 Å, formiraju geometriju trigonalne antiprizme oko položaja Bi2 (slika 2.2.4.c). Dužim stajanjem od nekoliko meseci na sobnoj temperaturi η -Bi₂O₃ faza prelazi u α -Bi₂O₃ preko intermedijarne monoklinične modifikacije R-Bi₂O₃, koja kristališe u prostornoj grupi *P*2₁/*c* sa parametrima jedinične ćelije $a = 9,107(1)$, $b = 7,344(1)$, $c = 10,090(1)$ Å i $\beta = 102,111(1)^\circ$.

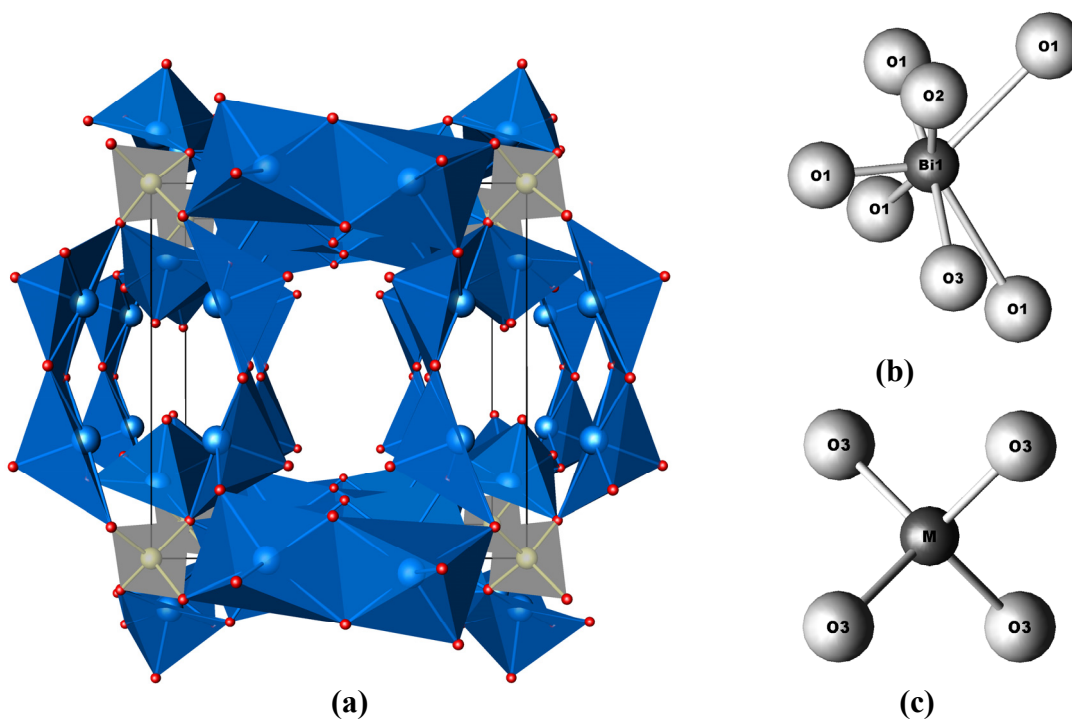
2.2.2. γ -Bi₂O₃

Metastabilna kubna modifikacija γ -Bi₂O₃ u prirodi se javlja kao mineral silenit koji kristališe u prostornoj grupi *I*23. Na sobnoj temperaturi može se dobiti samo ako se stabilizuje dodatkom katjona nekog drugog elementa. U strukturi γ -Bi₂O₃ postoje dva katjonska položaja: opšti položaj 24*f*, u kome se po pravilu nalaze samo atomi bizmuta Bi1, i specijalni položaj 2*a*, koji se nalazi u ishodištu i centru jedinične ćelije, i u koji se najčešće smeštaju atomi dopanta M ili atomi bizmuta Bi2. Kiseonik O1 nalazi se u opštem položaju 24*f* dok su O2 i O3 u specijalnim položajima 8*c*.

Pod osnovnom silenitskom strukturom (struktura tipa Bi₁₂SiO₂₀) smatra se ona koja sadrži četvorovalentan dopant. U tom slučaju, odgovarajuće jedinjenje može se prikazati hemijskom formulom:



Kristalna struktura γ -Bi₂O₃ sastavljena je od trodimenzionalne mreže koju grade nepravilne kvadratne piramide Bi1O₅E i idealni tetraedri MO₄ (slika 2.2.5). Osim pet najbližih atoma kiseonika (tri O1, jedan O2, jedan O3) koji se nalaze na 2,0 – 2,6 Å od Bi1, u njegovom okruženju postoje i dva atoma kiseonika O1, ali na dužem rastojanju, od približno 3,1 Å. S obzirom na to da je doprinos ta dva udaljena kiseonika u sumi valence veza zanemarljiv (< 3 %), može se smatrati da 5 jeste koordinacioni broj Bi1 [47]. Dve kvadratne piramide Bi1O₅E povezane su zajedničkom ivicom i takva dva para susednih piramida povezana su preko tetraedra MO₄ duž pravca [100]. Na ovaj način, ostaje prostor za slobodan elektronski par bizmuta usmeren ka položaju 6*b* koji se nalazi na sredinama ivica jedinične ćelije.



Slika 2.2.5. (a) Poliedarski prikaz strukture $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (radi preglednosti izostavljen je deo strukture koji se dobija translacijom za $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), (b) okruženje Bi1, (c) okruženje M.

U slučaju da dopant nije četvorovalentan, stehiometrija ovih faza se komplikuje pa se u literaturi mogu naći dva strukturna modela: CS-model (*Craig* i *Stephenson* su autori rada u kome je model predložen) [31] i R-model (*Radaev* i saradnici su dali predlog modela) [32, 33]. Prvi model pretpostavlja postojanje Bi^{5+} -jona, što ima za posledicu da su sva anjonska mesta popunjena kiseonikom te bi, u slučaju katjona M^{n+} , za $n \leq 4$, opšta formula dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ imala sledeći oblik: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2(4-n)/(5-n)}\text{M}_{1/(5-n)}^{3+})\text{O}_{20}$. Kako postojanje Bi^{5+} -jona u $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nikad nije eksperimentalno dokazano, prihvatljiviji je R-model po kome se sastav silenitske faze za $n \leq 4$ može izračunati iz formule [48]:

$$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2(4-n)/(5-n)}\text{M}_{1/(5-n)}^{n+})\text{O}_{19+1/(5-n)}. \quad (2.2.2)$$

Prema R-modelu, katjoni dopanta M i katjoni Bi^{3+} blago su pomereni iz položaja $2a$ duž pravca [111] ka položaju $8c$. Radi ispunjenja zahteva o elektroneutralnosti, manjak pozitivnog naelektrisanja kompenzuje se delimičnom okupacijom položaja $8c$ u kome su smešteni atomi O3, tako da umesto tetraedarske, dolazi do formiranja trigonalno-piramidalne koordinacije Bi2. Takva koordinacija odgovara velikom

asimetričnom jonu Bi^{3+} , koji se, zbog prisutnog slobodnog elektronskog para, ne može naći u tetraedraskom okruženju. Ni u jednom od minerala prikazanih u poglavlju 2.1 nije pronađena tetraedarska koordinacija Bi^{3+} -jona.

U slučaju da je naelektrisanje katjona veće od četiri, sastav odgovarajućih silenita, uzimajući u obzir neophodnu elektroneutralnost [48], odgovara formulama:



i



U izuzetnim slučajevima kada sadržaj dopanta u položaju *2a* premašuje 0,8 za petovalentne i 0,67 za šestovalentne katjone [33], višak pozitivnog naelektrisanja neutrališe se delimičnom okupacijom *6b* mesta dodatnim atomima O4.

Parametar silenitske jedinične ćelije zavisi od veličine M^{n+} -jona, i veći je što je veći radijus dopanta, a kreće se u opsegu od 10,08 do 10,27 Å (tabela 2.2.3). U tabeli nisu prikazani rezultati iz radova [49–52] jer parametri jedinične ćelije i dužine međuatomskih rastojanja odstupaju od svih do sada objavljenih, pa se dovodi u pitanje njihova pouzdanost. Neki autori su ispitivali silenite na pritiscima većim od atmosferskog. Pokazano je da se parametar jedinične ćelije očekivano smanjuje ako se podaci prikupljaju na povećanom pritisku, i da silenitska kristalna struktura ostaje postojana čak i na pritiscima do 16,8 GPa [53].

Osim primera navedenih u tabeli 2.2.3, u literaturi se mogu naći i primeri dvostruko dopiranih silenitskih faza. Većina njih sadrži toliko malu količinu drugog dopanta da ima samo zanemarljiv uticaj na strukturne i druge karakteristike jedinjenja [54–56]. Primer jednog takvog silenita je $\text{Bi}_{12}(\text{Si}_{0,995}^{4+} \text{Mn}_{0,005}^{4+})\text{O}_{20}$ [57], koji sadrži svega 0,015 at. % Mn. Ova i slična istraživanja imala su za cilj proučavanje uticaja dodatka drugog dopanta na optičke i spektroskopske karakteristike silenita [26]. U literaturi postoji svega nekoliko studija sa uporedivom količinom dva dopanta: $\text{Bi}_{12}(\text{B}_{0,5}^{3+} \text{P}_{0,5}^{5+})\text{O}_{20}$ [58], $\text{Bi}_{12}(\text{Mg}_{0,33}^{2+} \text{P}_{0,67}^{5+})\text{O}_{20}$ [59], $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0,35}^{3+} \text{P}_{0,59}^{5+})\text{O}_{20}$ [33], kao i različite silenitske faze u sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ [60] i $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--MnO}_2$ [61, 62], ali sa diskutabilnim ili nesistematskim ispitivanjem uticaja dva dopanta na strukturne karakteristike jedinjenja.

Tabela 2.2.3. Parametri jedinične ćelije dopiranih γ -Bi₂O₃.

M^{n+}	Formula silenita	r_i , Å [39]*	a , Å	Literatura
$n = 2$				
	Bi ₁₂ (Bi _{0,7} ³⁺ Co _{0,3})O _{19,35} [†]	0,58	10,172(2)	[63]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,67} ⁵⁺ Zn _{0,33})O ₄₀ [†]		10,1939(3)	[31]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,67} ³⁺ Zn _{0,33})O _{19,33} [†]	0,60	10,207(3)	[32]
	Bi ₁₂ ZnO ₂₀ ^{††}		10,205	[64]
	Bi ₁₂ Cd _{3,6} O ₂₀ ^{††}		10,22	[64]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,67} ³⁺ Cd _{0,33})O _{19,33} ^{††}	0,78	10,2253(3)	[65]
	Bi ₁₂ PbO ₁₉ ^{††}	0,98	10,2707(1)	[66]
	Bi ₁₂ Pb ₆ O ₂₄ ^{††}		10,262(6)	[51]
$n = 3$				
	Bi ₁₂ (Bi _{0,25} ³⁺ B _{0,5})O _{19,125} [†]	0,11	10,123(1)	[67]
	(Bi _{8,87} ³⁺ Al _{3,13})(Bi _{0,33} ⁵⁺ Al _{0,67})O ₂₀ ^{††}	0,39	10,17545(1)	[68]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ³⁺ Ga _{0,5})O _{19,5} [†]	0,47	10,183(3)	[69]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ⁵⁺ Fe _{0,5})O ₂₀ [†]		10,1789(3)	[31]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ³⁺ Fe _{0,5})O _{19,5} [†]	0,49	10,184(9)	[32]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ⁵⁺ Fe _{0,5})O ₂₀ [†]		10,1835(3)	[70]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ³⁺ Tl _{0,5})O _{19,5} [†]	0,75	10,221(4)	[71]
$n = 4$				
	Bi ₁₂ SiO ₂₀ ^{††}		10,08	[7]
	Bi ₁₂ SiO ₂₀ ^{††}	0,26	10,1132(4)	[72]
	Bi ₁₂ SiO ₂₀ ^{††}		10,1109(4)	[73]
	Bi ₁₂ Si _{0,87} O ₂₀ [†]		10,10433(5)	[74]
	Bi ₁₂ GeO ₂₀ [†]		10,1454(1)	[75]
	Bi ₁₂ GeO ₂₀ [†]		10,1455(8)	[76]
	Bi ₁₂ GeO ₂₀ [†]	0,39	10,148(3)	[33]
	Bi ₁₂ GeO ₂₀ ^{††}		10,1517(5)	[72]
	Bi ₁₂ GeO ₂₀ [†]		10,153(4)	[77]
	Bi ₁₂ Ge _{0,95} O ₂₀ [†]		10,1471(8)	[78]
	Bi ₁₂ MnO ₂₀ ^{†, ††}	0,39	10,206(1)	[79]
	Bi ₁₂ TiO ₂₀ [†]		10,188(6)	[54]
	Bi ₁₂ Ti _{0,9} O _{19,8} [†]	0,42	10,186(3)	[77]
	Bi ₁₂ Ti _{0,91} O _{19,88} [†]		10,186(6)	[80]
$n = 5$				
	Bi ₁₂ P _{0,93} O ₂₀ ^{††}	0,17	10,1820(5)	[72]
	Bi ₁₂ (Bi _{1,5} ⁵⁺ P)O _{24,25} ^{††}		10,169(1)	[81]
	Bi ₁₂ As _{0,85} O ₂₀ ^{††}	0,335	10,2094(5)	[72]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,03} ³⁺ V _{0,89})O _{20,27} [†]		10,247(8)	[33]
	Bi ₁₂ (Bi _{0,5} ³⁺ V _{0,5})O ₂₀ [†]	0,355	10,222(4)	[82]

* jonski radijus dopanta M^{n+} u tetraedarskoj kooordinaciji

† struktura rešena iz monokristala

†† struktura određena utičnjavanjem dijagrama praha

Kod dvostruko dopiranih jedinjenja može se očekivati formiranje neke vrste čvrstog rastvora u kome dva dopanta dele isto mesto, bilo da je to $2a$ ili $8c$. Ovome u prilog ide i činjenica da je za $\text{Bi}_{12}(\text{B}_{0,5}^{3+}\text{P}_{0,5}^{5+})\text{O}_{20}$ vrednost parametra jedinične ćelije $a = 10,1515 \text{ \AA}$, što je između parametara borom [67] i fosforom [72] dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Međutim, vrednost parametra jedinične ćelije za $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0,35}^{3+}\text{P}_{0,59}^{5+})\text{O}_{20}$ je $10,167(14) \text{ \AA}$, što je manje od $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog gvožđem [31, 32, 70] i fosforom [72]. Jonski radijusi Fe^{3+} - i P^{5+} -jona u tetraedarskoj koordinaciji su veoma različiti ($0,49$, odnosno $0,17 \text{ \AA}$ [39]) pa bi, u strukturi, trebalo očekivati dva kristalografski nezavisna MO_4 -tetraedra sa različitim rastojanjima M–O. Iz tog razloga, ova faza ne bi trebalo da se tretira kao čvrsti rastvor već kao neka vrsta kompozitnog kristala, te je i uticaj takve situacije na parametar jedinične ćelije nemoguće predvideti. Slično je i sa $\text{Bi}_{12}(\text{Mg}_{0,33}^{2+}\text{P}_{0,67}^{5+})\text{O}_{20}$ [59], koji sadrži dva dopanta sa još većom razlikom u jonskim radijusima ($0,57 \text{ \AA}$ za Mg^{2+} -, i $0,17 \text{ \AA}$ za P^{5+} -jon [39]). Osim iznenađujuće malog parametra jedinične ćelije [$10,15704(12) \text{ \AA}$], nerealne su i dužine veza date u ovom radu.

Meljnikova (*Mel'nikova*) i saradnici razmatraju niz čvrstih rastvora sa silenitskom strukturom u sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ [60] i $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}_2$ [61, 62]. U sva tri navedena istraživanja govori se o snižavanju simetrije dobijenih silenita te prelasku iz prostorne grupe $I23$ u prostornu grupu $P23$, ali je taj zaključak zanemaren i struktura je rešavana kao da je u pitanju I -rešetka. Druga nedoslednost ogleda se u tome da se u predloženim strukturama Bi^{3+} nalazi u tetraedarskom položaju $2a$, iako su autori upoznati sa činjenicom da to nije moguće. Ipak, vrednosti parametara jediničnih ćelija jesu očekivane i nalaze se između parametara silicijumom i vanadijumom dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ za faze u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ [60], odnosno između parametara silicijumom i manganom dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ za faze u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}_2$ [61, 62].

Sve ovo, uključujući i raznovrsnost dopanata koji mogu stabilizovati $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu (tabela 2.2.3), govori o ogromnoj fleksibilnosti strukture $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Većina prikazanih polikristalnih uzoraka dobijena je reakcijom na povišenoj temperaturi, dok je najzastupljeniji postupak za dobijanje monokristala bio metodom Čohralskog (*Czochralski*). Jedna od mogućnosti za sintezu polikristalnog dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jeste

taloženje iz alkalnih rastvora [72], dok se monokristali mogu dobiti i hidrotermalnom [82] ili TSSG (od engl. *Top Seeded Solution Growth*) metodom [67].

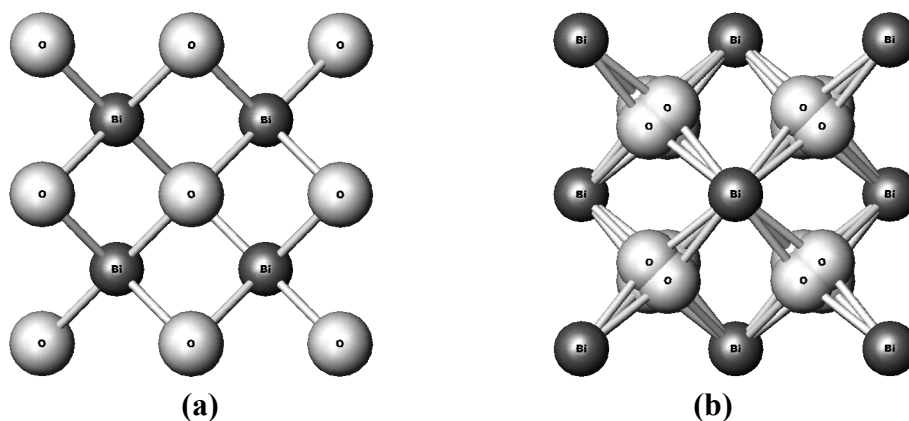
U tabeli 2.2.3 nema uzoraka dopiranih γ -Bi₂O₃ katjonima Mⁿ⁺ za $n = 1$ i $n \geq 6$. Iako u literaturi nije nađeno ni jedno detaljno istraživanje u takvim sistemima, u JCPDS bazi podataka postoje silenitske faze dopirane jednovalentnim (Na, Rb, K, Li) i šesterovalentnim (W, Mo) elementima. To su Bi₁₂NaO_{18,50} (JCPDS 50-0085), Bi₁₂RbO_{18,50} (JCPDS 50-0084), Bi₁₂KO_{18,50} (JCPDS 50-0083), Bi₁₂LiO_{18,50} (JCPDS 50-0082), Bi₁₂W_{0,10}O_{18,30} (JCPDS 43-0201) i Bi₁₂Mo_{0,12}O_{18,36} (JCPDS 43-0198).

Pregledom literature utvrđeno je da postoji mogućnost koegzistencije dve γ -Bi₂O₃ faze [58, 83–85]. Rozaj-Brvar (*Rozaj-Brvar*) i saradnici [84] navode da se difrakcijom na uzorku, koji je dobijen intenzivnim mešanjem rastopa Bi₂₄CoO₃₇, uočavaju dva seta refleksija. Jedan bi se mogao pripisati nedopiranoj γ -Bi₂O₃ fazi (pomenuti autori su je nazvali „čista”), a drugi set refleksija silenitskoj fazi. Ovo su potvrdila i mikroskopska istraživanja, prema kojima u uzorku postoje oblasti bez Co, ali i oblasti sa koncentracijom Co koja je nešto veća od prosečne u uzorku. Tokom termijskih ispitivanja sistema Bi₂O₃–P₂O₅, Vatanabe (*Watanabe*) i saradnici [83] primetili su pojavu dve γ -Bi₂O₃ faze, ako je udeo P₂O₅ manji od 6,73 mol. %. Jedna od dve faze okarakterisana je kao γ -Bi₂O₃ faza dopirana fosforom, dok je za drugu samo poznato da ima veći parametar jedinične ćelije i da je nestablna pri sporom hlađenju. Tokom sinteze dvostruko dopiranog silenita formule Bi₁₂(B_{0,5}P_{0,5})O₂₀, Valant (*Valant*) i Suvorov (*Suvorov*) [58] uočili su gubitak znatnih količina fosfora ili bora, što je imalo za posledicu formiranje dve γ -Bi₂O₃ faze. Jedna faza identifikovana je kao silenit formule Bi₁₂(B_{0,5}P_{0,5})O₂₀, dok je druga imala veću jediničnu ćeliju, ali njen sastav i parametar jedinične ćelije nisu objavljeni. Ispitujući fazni dijagram Bi₂O₃–ZnO, Guha (*Guha*) i saradnici [85] utvrdili su postojanje dve γ -Bi₂O₃ faze u istom uzorku pri molском udelu ZnO od 2,2 mol. %. Jedna faza okarakterisana je kao γ -Bi₂O₃ sastava Bi₃₈ZnO₅₈, što je ujedno i sastav koji odgovara formuli 2.2.2, a druga kao čvrsti rastvor γ -Bi₂O₃ koji sadrži 2,0 mol. % ZnO. Za vrednost parametra jedinične ćelije čvrstog rastvora nije dat podatak, ali je pomenuto pomeranje difrakcionih pikova ka manjim vrednostima 2θ u odnosu na Bi₃₈ZnO₅₈, što znači povećanje jedinične ćelije. Kako autori navode, jednofazni uzorak tog čvrstog rastvora može se dobiti kaljenjem sa 730 °C, dok sporim hlađenjem nastaje smeša α -Bi₂O₃ i Bi₃₈ZnO₅₈.

2.2.3. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Prvi strukturni model ove visokotemperaturne modifikacije postavio je Silen još 1937. godine [7], i on ima naziv „model uređene strukture”. Prema tom modelu (slika 2.2.6.a), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza kristališe u prostornoj grupi $Pn\bar{3}m$ sa uređenom raspodelom kiseoničnih vakancija duž pravaca $\langle 111 \rangle$. Atomi bizmuta smešteni su u specijalnim položajima $4c$, tj. $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$, a atomi kiseonika u $6d$, tj. $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Oba mesta su popunjena. Dužine Bi–O veza iznose 2,39 Å. Ova faza dobijena je kaljenjem Bi_2O_3 , ali je moguće da je tokom sinteze bila „zaprljana” sa SiO_2 .

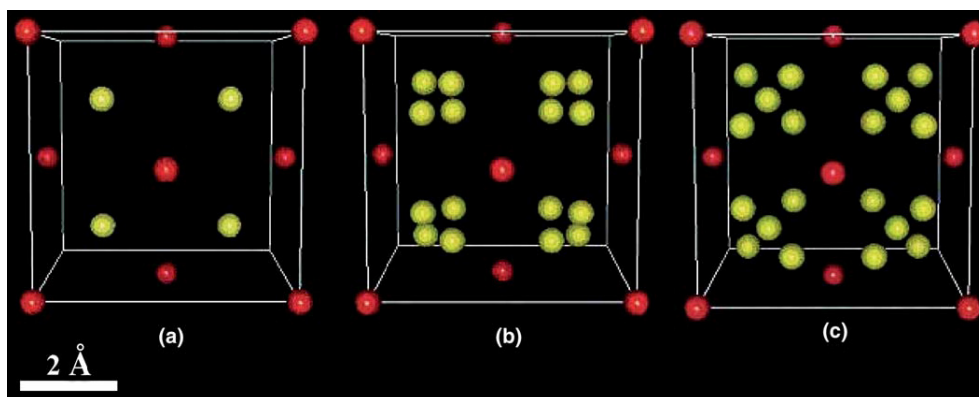
Sličan raspored atoma i kubnu simetriju $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze predstavljaju Gatou i Šreder [8] 25 godina kasnije. Prema ovom „modelu neuređene stukture” (slike 2.2.6.b i 2.2.7.a), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ sa neuređenom raspodelom kiseonikovih atoma koji zauzimaju $\frac{3}{4}$ raspoloživih tetraedarskih položaja $8c$, tj. $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Atomi bizmuta popunjavaju položaj $4a$, tj. nalaze se u ishodištu jedinične ćelije i u centru svih pljosni. Dužine Bi–O veza iznose 2,45 Å [8]. Ova faza nije dobijena na sobnoj temperaturi već je struktura određena pomoću podataka prikupljenih na 750 °C .



Slika 2.2.6. Jedinična ćelija $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$:
(a) model uređene strukture, (b) model neuređene strukture.

Autori koji su potom pokušavali da objasne strukturu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mahom su se oslanjali na ova dva modela. Par godina kasnije, Vilis (*Willis*) [86], i petnaestak godina kasnije, Harvig [2] predlažu isti model, koji se u literaturi uglavnom naziva Harvigovim modelom (slika 2.2.7.b). Prema njemu, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza takođe kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ sa neuređenom raspodelom kiseonikovih atoma. Različito je to što se O^{2-} -joni

izmeštaju iz tetraedarskog položaja $8c$ u oktaedarski $32f$, sa okupacijom $3/16$. U kasnijim istraživanjima, Betl (*Battle*) i saradnici [87], kao i Jašima (*Yashima*) i Išimura (*Ishimura*) [88], pokazuju da $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ najverovatnije kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ sa neuređenom strukturom, ali sa delimičnom okupacijom oba specijalna položaja, $8c$ i $32f$, atomima kiseonika (slika 2.2.7.c). Literaturni podaci za parametre jedinične ćelije nedopiranog $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, prikazani su u tabeli 2.2.4.



Slika 2.2.7. Strukturni modeli $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji prikazuju neuređenu raspodelu O^{2-} -jona u različitim položajima [88]: (a) $8c$ (Gatou), (b) $32f$ (Harvig), (c) $8c$ i $32f$ (Betl).

Atomi kiseonika prikazani su žutom bojom, a atomi bizmuta crvenom.

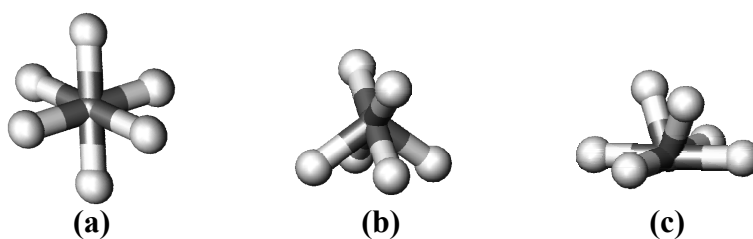
Tabela 2.2.4. Parametri jedinične ćelije (Å) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Prostorna grupa	a	Literatura
$Pn\bar{3}m$	5,525(5)	[7]
$Pn\bar{3}m$	5,45	[89]
$Pn\bar{3}m$	5,59	[90]
$Fm\bar{3}m$	5,665(8)	[8]
$Fm\bar{3}m$	5,6595(4)	[2]
$Fm\bar{3}m$	5,6549(9)	[88]
$Fm\bar{3}m$	5,648	[87]

Svi ovi modeli [2, 8, 86–88], osim Silenovog [7], prikazuju neuređenost kiseonične podrešetke, a što je ta neuređenost veća, veća je i pokretljivost O^{2-} -jona. Ova pokretljivost se u slučaju $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ smatra poredivom sa pokretljivošću jona u rastopu (75 % tečnog stanja) [91]. Otuda i veoma visoka vrednost jonske provodnosti $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

faze, o kojoj je bilo reči u Uvodu i biće reči u poglavlju 2.4. To znači da se Silenov model uređene strukture može odbaciti.

Međutim, i dalje ostaje nejasno da li se, kako i u kojoj meri uređuju vakancije. Pošto je formiranje niza vakancija duž $[111]$ dobro poznato svojstvo materijala koji imaju fluoritski tip strukture i manjak anjona (u idealnoj fluoritskoj strukturi, tj. kod CaF_2 , odnos katjona i anjona je 1:2 dok je kod Bi_2O_3 to 2:3), na prvi pogled bi se moglo reći da postoji tendencija da se vakancije urede duž pravaca $\langle 111 \rangle$ (Silenov model) i da se u skladu sa tim formira oktaedarsko okruženje oko bizmuta. Iako je takav raspored vakancija elektrostatički gledano najstabilniji jer su vakancije međusobno najudaljenije, nisu nemoguća ni uređivanja vakancija duž pravaca $\langle 110 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$. Štaviše, energetski su ta dva uređenja stabilnija, jer se smatra da i stereohemijski aktivan slobodan elektronski par ($6s^2$) jona bizmuta utiče na položaj vakancija [92], a samim tim i na formiranje okruženja oko bizmuta, o čemu je bilo reči u poglavlju 2.1. Naime, ako se vakancije uređuju duž pravaca $\langle 111 \rangle$, stvara se pomenuta oktaedarska koordinacija oko bizmuta (slika 2.2.8.a). Takvo okruženje nije pogodno za jedan asimetričan jon kakav je Bi^{3+} . Druga dva načina uređenja vakancija vode ka asimetričnim koordinacijama bizmuta pa se smatraju povoljnijim. U oba slučaja, geometrija se može opisati kvadratnom piramidom čiji je vrh podeljen, s tim što se u jednom slučaju bizmut nalazi u centru piramide (slika 2.2.8.b), a u drugom slučaju u njenoj bazi (slika 2.2.8.c).



Slika 2.2.8. Prikaz okruženja oko Bi^{3+} -jona u strukturi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zavisno od pravaca u kojima se uređuju vakancije: (a) $\langle 111 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$ i (c) $\langle 100 \rangle$ prema [92].

Činjenica da su ova dva načina uređenja vakancija energetski stabilnija od uređenja duž pravaca $\langle 111 \rangle$, dodatno potvrđuje teoriju da se Silenov model treba odbaciti. Međutim, Džekobs (*Jacobs*) i Mekdonejl (*Mac Donail*) su pomoću kompjuterske simulacije utvrdili da je Silenov model krajnje prihvatljiv ako je uređivanje vakancija duž pravaca $\langle 111 \rangle$ praćeno nastankom defekata duž pravaca

$\langle 110 \rangle$ [91, 93, 94]. Pod defektima se smatra stvaranje novih vakancija i intersticijalnih mesta. Oni smatraju da visoka provodnost $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze nije samo vezana za izolovane skokove O^{2-} -jona, već da pomenuti defekti imaju veliku pokretljivost i da njihovim pomeranjem dolazi do migracije naelektrisanja, analogno mehanizmu provođenja protona kroz vodu.

Bojapati (*Boyapati*) i saradnici još više usložnjavaju pokušaj da se odredi položaj atoma kiseonika, a samim tim i struktura $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [95, 96], jer tvrde da hlađenjem na $600\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do prelaza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ iz neuređene u uređenu strukturu, tj. da ova faza nema identičnu strukturu na višim i nižim temperaturama. Prema ovim autorima, osnovna razlika je u tome što se kod neuređene strukture vakancije uređuju duž pravaca $\langle 111 \rangle$ na veoma malim, a kod uređene na velikim rastojanjima. Kao posledica toga, u uređenoj strukturi svi O^{2-} -joni su u položaju $32f$, dok se u neuređenoj stvara neka vrsta domena u okviru kojih su O^{2-} -joni u položaju $8c$, ali istovremeno sa periodičnim uređivanjem vakancija prelaze u položaj $32f$. Edi (*Aidhy*) i saradnici čak pominju kombinovano uređenje vakancija duž pravaca $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ čime dolazi do stvaranja $2 \times 2 \times 2$ superćelije ($a = 11,19761\text{ \AA}$) i snižavanja simetrije iz prostorne grupe $Fm\bar{3}m$ u prostornu grupu $Fm\bar{3}$ [97].

Modifikacija $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ može biti i dopirana, tj. određeni procenat atoma bizmuta može se zameniti nekim drugim elementima. Kao što se vidi iz tabele 2.2.5, veliki je broj dopanata koji mogu da stabilizuju ovu fazu. Iako se izraz dopant ili dopiranje uvek koristi kod ovih faza, pravi smisao dopiranja gubi se kad udeo dodatog oksida ide i do 95 mol. % [98]. Kao i nedopiran $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze kristališu u $Fm\bar{3}m$ prostornoj grupi, uglavnom sa katjonima koji dele mesto $4a$ i anjonima u mestu $8c$, $32f$ ili $48i$ (samo u [99]). Ipak, u nekim slučajevima može doći do izmeštanja katjona duž pravca $[111]$, tj. iz položaja $0,0,0$ u položaj $24e$ [99, 100].

Zbog pomenutog uređivanja vakancija, ali i dodatnog uređivanja katjona između položaja dopanta i bizmuta, situacija nije tako jednostavna, pa kod dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u najvećem broju slučajeva dolazi do formiranja modulisanih struktura ili superstruktura, koje u osnovi imaju defektnu fluoritsku podćeliju. Superstrukture bazirane na defektnoj fluoritskoj (ili pseudo-fluoritskoj) podćeliji mogu nastati dopiranjem i to: kubna sa Ta [101] ili Re [102], tetragonalna sa W [103], Re [104] ili Nb [105], romboedarska sa Re [104], monoklinična sa P [106] i triklinična sa Y [107]. Ovoj grupi dopanata svakako

pripada i V, ali superstrukture koje nastaju u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ detaljnije su opisane u daljem tekstu. U literaturi se mogu naći i dvostruko dopirane modulirane strukture bazirane na pseudo-fluoritskoj podćeliji. Monoklinična superstruktura može nastati istovremenim dopiranjem sa V i Pb, Sr, Ca, Cd ili Na [108, 109] ili sa Pb i P, V ili As [110], dok triklinična superstruktura nastaje istovremenim dopiranjem sa V i P [111].

Tabela 2.2.5. Parametri jedinične ćelije dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza.

M^{n+}	Formula	$r_i(\text{dopant})^*$, Å [39]	a , Å	Referenca
$n = 2$				
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Ca}_{0,4})\text{O}_{2,8}$	1,00	5,525(2)	[112]
$n = 3$				
	$(\text{Bi}_{1,98}\text{Sb}_{0,02})\text{O}_3$	0,76	5,548(1)	[112]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4})\text{O}_3$	0,800	5,504(9)	[112]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Yb}_{0,5})\text{O}_3$	0,868	5,474	[95]
	$(\text{Bi}_{1,3}\text{Yb}_{0,7})\text{O}_3$		5,4201(2)	[113]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4})\text{O}_3$	0,890	5,5016(2)	[114]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Er}_{0,5})\text{O}_3$		5,479(1)	[100]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Er}_{0,5})\text{O}_3$		5,484	[95]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4})\text{O}_3$	0,900	5,512(6)	[112]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_3$		5,496(1)	[99]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5})\text{O}_3$		5,492	[95]
	$(\text{Bi}_{1,46}\text{Y}_{0,54})\text{O}_3$		5,5466(2)	[99]
	$(\text{Bi}_{1,32}\text{Y}_{0,68})\text{O}_3$		5,4650(1)	[99]
	$(\text{Bi}_{1,2}\text{Y}_{0,8})\text{O}_3$		5,4469(1)	[99]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Ho}_{0,4})\text{O}_3$	0,901	5,5291(5)	[115]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Ho}_{0,5})\text{O}_3$		5,493	[95]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Dy}_{0,5})\text{O}_3$	0,912	5,501	[95]
	$(\text{Bi}_{1,8}\text{Gd}_{0,2})\text{O}_3$	0,938	5,546(1)	[116]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Gd}_{0,4})\text{O}_3$		5,529(1)	[116]
	$(\text{Bi}_{1,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_3$		5,520(1)	[116]
	$(\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4})\text{O}_3$		1,032	5,580(3)
$n = 4$				
	$(\text{Bi}_{0,667}\text{Te}_{1,333})\text{O}_{3,667}$	0,56	5,6385(1)	[117]
	$(\text{Bi}_{1,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_{3,075}$	0,72	5,6277(4)	[118]
	$(\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{1,2})\text{O}_{3,6}$	0,87	5,415	[98]
	$(\text{Bi}_{0,6}\text{Ce}_{1,4})\text{O}_{3,7}$		5,415	[98]
	$(\text{Bi}_{0,4}\text{Ce}_{1,6})\text{O}_{3,8}$		5,417	[98]
	$(\text{Bi}_{0,3}\text{Ce}_{1,7})\text{O}_{3,85}$		5,416	[98]
	$(\text{Bi}_{0,2}\text{Ce}_{1,8})\text{O}_{3,9}$		5,416	[98]

Tabela 2.2.5 (nastavak). Parametri jedinične ćelije dopiranih δ -Bi₂O₃ faza.

M^{n+}	Formula	$r_i(\text{dopant})^*, \text{Å}$ [87]	$a, \text{Å}$	Referenca
$n = 4$				
	(Bi _{1,8} U _{0,2})O _{3,1}		5,62	[98]
	(Bi _{1,6} U _{0,4})O _{3,2}		5,64	[98]
	(Bi _{1,4} U _{0,6})O _{3,3}		5,597	[98]
	(Bi _{1,3} U _{0,7})O _{3,35}		5,57	[98]
	(Bi _{1,2} U _{0,8})O _{3,4}	0,89	5,541	[98]
	(Bi _{1,1} U _{0,9})O _{3,45}		5,504	[98]
	(Bi _{1,0} U _{1,0})O _{3,5}		5,483	[98]
	(Bi _{0,8} U _{1,2})O _{3,6}		5,476	[98]
	(Bi _{0,6} U _{1,4})O _{3,7}		5,47	[98]
	(Bi _{0,4} U _{1,6})O _{3,8}		5,466	[98]
	(Bi _{1,2} Th _{0,8})O _{3,4}		5,604	[98]
	(Bi _{1,0} Th _{1,0})O _{3,5}		5,603	[98]
	(Bi _{0,8} Th _{1,2})O _{3,6}	0,94	5,604	[98]
	(Bi _{0,4} Th _{1,6})O _{3,8}		5,604	[98]
	(Bi _{0,2} Th _{1,8})O _{3,9}		5,603	[98]
$n = 5$				
	(Bi _{1,5} Nb _{0,5})O _{3,5}	0,64	5,4788(9)	[119]
	(Bi _{1,82} V _{0,18})O _y	0,54	5,544(4)	[120]
$n = 6$				
	(Bi _{1,6} Mo _{0,4})O _{3,75}	0,59	5,654(10)	[121]
$n = 2 - 2$				
	(Bi _{1,6} Ca _{0,2} Sr _{0,2})O _{2,8}	Ca-1,00 Sr-1,18	5,536(3)	[112]
$n = 2 - 3$				
	(Bi _{1,7} Er _{0,24} Pb _{0,06})O _{2,97}		5,5287(3)	[114]
	(Bi _{1,6} Er _{0,34} Pb _{0,06})O _{2,97}		5,5101(2)	[114]
	(Bi _{1,6} Er _{0,28} Pb _{0,12})O _{2,94}	Er-0,890 Pb-0,98	5,5179(2)	[114]
	(Bi _{1,6} Er _{0,22} Pb _{0,18})O _{2,91}		5,5261(2)	[114]
	(Bi _{1,4} Er _{0,54} Pb _{0,06})O _{2,97}		5,4757(2)	[114]
$n = 3 - 5$				
	(Bi _{1,7} Pr _{0,27} V _{0,03})O _{3,03}		5,644(1)	[122]
	(Bi _{1,7} Pr _{0,21} V _{0,09})O _{3,09}	V-0,54 Pr-0,99	5,5501(1)	[122]

* za koordinacioni broj 6.

Prema Žou (Zhou) [123, 124], u slučaju dopiranja petovalentnim katjonima, pa samim tim i vanadijumom, mogu se razlikovati četiri tipa superstruktura. Kod superstruktura tipa I, sadržaj V₂O₅ treba da bude u intervalu 6,67 – 10 mol. % (Bi₁₂V_xO_{18+2,5x}, 0,86 ≤ x ≤ 1,33). U tom slučaju jedinjenje ima 3×3×3 kubnu superstrukturu u kojoj atomi V zamenjuju svaki treći atom Bi duž pravaca <111> kubne podćelije, čime se zadržava prostorna grupa $Fm\bar{3}m$. Idealan sadržaj superćelije jeste

$\text{Bi}_{100}\text{V}_8\text{O}_{170}$, a atomi V okruženi su sa po četiri O^{2-} -jona i četiri vakancije što čini tetraedarsko okruženje.

U slučaju većeg sadržaja V_2O_5 ($\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$, $1,33 \leq x \leq 4$), atomi V više ne mogu biti odvojeni bar jednim atomom bizmuta, pa se javljaju klasteri formule V_4O_{10} , a svaki od njih leži u ravni 111 fluoritske podćelije. Po njima je prepoznatljiva superstruktura tipa II, koja je uvek triklinična. Međutim, s obzirom na to da raspored klastera u okviru superćelije zavisi od sadržaja vanadijuma i nije uvek isti, superstrukture tipa II kristališu u trikliničnom kristalnom sistemu, ali se može očekivati niz različitih prostornih grupa.

Sa daljim povećanjem sadržaja vanadijuma ($\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$, $4 < x < 6$) javlja se superstruktura tipa III, koja je tetragonalna, a sastoji se od slojeva u kojima su oktaedri VO_6 povezani preko rogljeva duž pravaca $\langle 110 \rangle$ kubne podćelije. Idealan sadržaj jedinične superćelije jeste $\text{Bi}_9\text{V}_3\text{O}_{22}$, a može se smatrati hibridom fluoritske i pirohlorne strukture.

U tip IV spadaju Aurivilijusove (*Aurivillius*) faze ($\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$, $x = 6$), tj. mešoviti oksidi bizmuta formule $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(A^{2+}_{n-1}B^{5+}_n\text{O}_{3n+1})$, među kojima je najpoznatiji $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($n = 1$, $B = \text{V}$), začetnik grupe jedinjenja pod nazivom BIMEVOX. Njegova kristalna struktura sastoji se od slojeva $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, koje čine kvadratne piramide BiO_4 povezane ivicama. Ti slojevi se pakuju naizmenično sa perovskitskim slojevima $(\text{VO}_{3,5}\square_{0,5})^{2-}$, koji se sastoje od oktaedara VO_6 povezanih preko roglja, pri čemu je šupljina, u koju se inače smešta dvovalentni katjon, upražnjena [30, 125]. Aurivilijusove faze i BIMEVOX jedinjenja mogu kristalisati u monokliničnom, tetragonalnom ili rombičnom kristalnom sistemu [126–128].

S obzirom na činjenicu da je klasifikacija po Žouu uglavnom izvršena na osnovu mikroskopskih ispitivanja, ona predstavlja dobar početak, ali mora biti proširena. Ovo se odnosi na superstrukture tipa I, II i III, jer se ispostavilo da jedinjenja sa odgovarajućim sastavom mogu kristalisati i u nekim drugim kristalnim sistemima, što je prikazano u tabeli 2.2.6. Kako Aurivilijusove faze predstavljaju posebnu i veoma veliku grupu jedinjenja, o njima više neće biti reči, tako da je u pomenutoj tabeli dat pregled sintetisanih faza u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, sa sadržajem V_2O_5 manjim od 66,67 mol. %, tj. za $\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$ gde je $x < 6$.

**Tabela 2.2.6. Pregled faza dobijenih u sistemu $\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$ ($x < 6$)
čija je struktura bazirana na defektnoj fluoritskoj podćeliji.**

Jedinjenje	Kristalni sistem (prostorna grupa)	Parametri jedinичne ćelije (Å/°)	Formula jedinjenja u literaturi
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,96}\text{O}_{20,40}$	monokliničan ($I2/m$)	$a = 11,8144(2)$ $b = 11,7548(2)$ $c = 16,5043(2)$ $\beta = 90,27(1)$	$\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ [129]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,33}\text{O}_{21,325}$	romboedarski ($R3m$)	$a = 11,763(10)$ $\alpha = 59,78(9)$	$\text{Bi}_{8,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{14,4}$ [130]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,48}\text{O}_{21,70}$	rombičan*	$a = 5,414(3)$ $b = 3,898(2)$ $c = 4,017(2)$	$\text{Bi}_{1,78}\text{V}_{0,22}\text{O}_y$ [120]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,09}\text{O}_{23,225}$	monokliničan ($P\bar{1}$)	$a = 20,02(3)$ $b = 11,668(14)$ $c = 20,47(3)$ $\beta = 107,13(7)$	$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ [131]
	monokliničan ($P2_1/c$)	$a = 20,0100(4)$ $b = 11,6445(4)$ $c = 20,4136(4)$ $\beta = 107,27(3)$	$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ [106]
	trikliničan*	$a = 11,545(2)$ $b = 11,547(1)$ $c = 20,665(3)$ $\alpha = 76,27(1)$ $\beta = 87,51(1)$ $\gamma = 119,82(1)$	$\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44,5}$ [132]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,12}\text{O}_{23,30}$	tetragonalan*	$a = 12,27(6)$ $c = 11,04(7)$	$\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ [133]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{3,04}\text{O}_{25,60}$	monokliničan*	$a = 19,80(2)$ $b = 11,44(2)$ $c = 10,00(2)$ $\beta = 90,5(2)$	$\text{Bi}_{3,95}\text{VO}_y$ [120]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{4,11}\text{O}_{28,275}$	trikliničan*	$a = 16,652(1)$ $b = 16,886(1)$ $c = 7,0914(7)$ $\alpha = 91,330(8)$ $\beta = 95,186(9)$ $\gamma = 96,031(9)$	$\text{Bi}_{3,5}\text{V}_{1,2}\text{O}_{8,25}$ [134]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{5,91}\text{O}_{32,775}$	rombičan*	$a = 5,614(4)$ $b = 5,540(3)$ $c = 15,30(1)$	$\text{Bi}_{2,03}\text{VO}_y$ [120]

* ne postoji podatak za prostornu grupu

2.3. Fazni dijagrami u sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}_x\text{O}_y$

Najsveobuhvatniji pregled po naelektrisanjima katjona M dali su Levin (*Levin*) i Rot (*Rot*) još 1964. godine [34]. Ovi naučnici konstruisali su delove faznih dijagrama u oblastima bogatim bizmut(III)-oksidom (udeo M_xO_y manji od 25 mol. %) za veliki broj

pseudo-binarnih sistema. Tako su za neke od sistema koji su ispitivani u ovoj disertaciji ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$) oni jedini izvor podataka. Nažalost, u nekim slučajevima ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TmO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$), ne postoje literaturni podaci o faznim prelazima. Osim toga, neki od objavljenih faznih dijagrama nisu od naročitog zanačaja jer, iako se bave sistemima koji su uključeni u ovu disertaciju, ne razmatraju fazne prelaze u oblasti bogatoj bizmut(III)-oksidom, ili su rezultati prikazani u njima nepouzdana, te se neće uzeti u obzir [135–140]. Sistemi sa olovom i vanadijumom biće detaljno opisani u poglavljima 2.3.1 i 2.3.2.

Prema jedinom postojećem faznom dijagramu [34], kod dopiranja litijumom ne predviđa se nastanak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na sobnoj temperaturi, dok iznad $730\text{ }^\circ\text{C}$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza postoji u vidu čvrstog rastvora sa maksimalno 8 mol. % Li_2O .

Veliki broj autora proučavao je sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [34, 85, 141, 142]. Levin i Rot pominju mogućnost formiranja čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u uskoj oblasti molских udela ZnO (12,41 – 12,93 mol. %) dok se koegzistencije $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, odnosno $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i ZnO , javljaju izvan te oblasti. Potpuno različit dijagram, u kome $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koegzistira sa jedinjenjem formule $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ u oblasti do 4 mol. % ZnO objavljuju Safronov (*Safronov*) i saradnici [142]. Detaljan fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ daju Guha i saradnici [85]. Prema ovom dijagramu, osim jedinjenja $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formule $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, što odgovara sastavu datom formulom 2.2.2, u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ može nastati i čvrsti rastvor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sa maksimalno 2 mol. % ZnO . Oblast stabilnosti čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ postavljena je iznad $710\text{ }^\circ\text{C}$ pri sadržaju ZnO manjem od 2 mol. %. Nejasno je kako na dijagramu ne postoji oblast stabilnosti visokotemperaturne $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, pogotovo što autori navode da se čvrsti rastvor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dobija dodatkom malih količina ZnO u $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. To je ispravljeno na dijagramu Serene (*Serena*) i saradnika [141], po kome $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza počinje da se formira iznad $735\text{ }^\circ\text{C}$. Prema ovom dijagramu, silenit takođe ima formulu $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$.

Slično kao i kod cinka, Levin i Rot pominju mogućnost formiranja čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pri sadržaju Al_2O_3 u uskom intervalu oko 6,25 mol. % (sastav dat formulom 2.2.2). Van tog intervala $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koegzistira sa $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, odnosno sa $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, dok se $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formira iznad $730\text{ }^\circ\text{C}$, ali ne u vidu jednofaznog uzorka [34]. Speranskaja (*Speranskaya*) i saradnici smatraju da je postojanje $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze

dopirane sa Al_2O_3 pod znakom pitanja zbog čega je nema ni na faznom dijagramu koji oni predlažu [143].

Veći broj literaturnih podataka, ali kontradiktornih, može se naći za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [34, 144–147]. Koizumi (*Koizumi*) i saradnici predviđaju postojanje čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ do 7,5 mol. % Fe_2O_3 [145], dok Metr (*Maitre*) i saradnici [146] i Speranskaja i saradnici [144] smatraju da je rastvorljivost Fe_2O_3 u Bi_2O_3 minimalna ili da je uopšte ni nema. Lu (*Lu*) i saradnici [147] tvrde da se silenit formule $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ lako formira i ostaje postojan na sobnoj temperaturi. Ipak, nijedno od pomenutih istraživanja ne bavi se $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazom. Na dijagramu Levina i Rota [34], ta faza koegzistira sa $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ iznad $730\text{ }^\circ\text{C}$.

Prema jedinom postojećem faznom dijagramu za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ [34], do $730\text{ }^\circ\text{C}$ ne postoji mogućnost formiranja nijedne modifikacije bizmut(III)-oksida (ne računajući $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), kada nastaje čvrsti rastvor $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ali u smeši sa CeO_2 . Za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ objavljen je veliki broj faznih dijagrama [34, 148–153] i većina autora se slaže da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza može nastati samo pri sastavu $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (sastav prema formuli 2.2.1). Jedino Takamori (*Takamori*) [151], bazirajući svoje istraživanje na studiji Levina i Rota [34], predviđa postojanje čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u uskom intervalu od oko 0,2 mol % oko sastava $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (14,3 mol. %). Kargin (*Kargin*) i saradnici [152], sa jedne, i Fei (*Fei*) i saradnici [153], sa druge strane, iznose identične podatke razlikujući dijagram stabilne (dobijen pri zagrevanju) i dijagram metastabilne ravnoteže (dobijen tokom hlađenja). Prema dijagramu stabilne ravnoteže jednofazni uzorak silenita može nastati samo pri sastavu $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Međutim, na osnovu dijagrama metastabilne ravnoteže, zaključuje se da iz rastopa može kristalisati $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza stabilna do $540\text{ }^\circ\text{C}$ i to u vidu čvrstog rastvora sa maksimalno 42 mol. % SiO_2 . Sadržaj dopanta, u okviru koga $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza može postojati na sobnoj temperaturi, iznosi 16,5 – 28,0 mol. % SiO_2 [152]. Većina autora koja se bavila faznim dijagramom $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ smatra da se $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza jedino može formirati pri sadržaju TiO_2 od 14,3 mol. % (sastav prema formuli 2.2.1) [136, 154–156]. Jedino Mijazava (*Miyazawa*) i Tabata (*Tabata*) to proširuju tvrdeći da čvrsti rastvor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ može postojati i sa manjom količinom dopanta (13,85 mol.% TiO_2), ali tek na $853\text{ }^\circ\text{C}$ [155]. Sa druge strane, Levin i Rot, predviđaju postojanje čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u uskom intervalu od oko 0,2 mol. % oko sastava $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ [34]. Prema ovim autorima, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza se formira na $730\text{ }^\circ\text{C}$.

Za sistem sa hromom, ni Levin i Rot [34], ni Masuno (*Masuno*) [157] ne predviđaju nastanak γ - Bi_2O_3 . Međutim, fazni dijagram Masuna konstruisan je polazeći od pseudo-binarnih smeša Bi_2O_3 - Cr_2O_3 , iako se u pojedinim delovima dijagrama pominje i CrO_3 , tako da nije najjasnije da li je u nastalim β - i δ - Bi_2O_3 fazama, hrom u oksidacionom stanju III ili VI. Prema dijagramu koji su objavili Suzuki (*Suzuki*) i saradnici [158] za sistem Bi_2O_3 - WO_3 , iz rastopa kristališe β - Bi_2O_3 ako je sadržaj WO_3 4 mol. %, a δ - Bi_2O_3 ako je taj sadržaj u intervalu 18 – 32 mol. %. U protivnom nastaju smeše α - i β - Bi_2O_3 (u intervalu 0 – 4 mol. % WO_3), β - i δ - Bi_2O_3 (u intervalu 4 – 18 mol. % WO_3), i γ - i δ - Bi_2O_3 (preko 32 mol. %). Za razliku od njih, Hoda (*Hoda*) i Čang (*Chang*) [159] objavljuju fazni dijagram Bi_2O_3 - WO_3 prema kome, pri sastavu $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ (12,5 mol. % WO_3) nastaje tetragonalna superstruktura bazirana na defektnoj fluoritskoj podćeliji, a pri $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ (22,2 mol. % WO_3) δ - Bi_2O_3 faza. Između je smeša ovih dveju faza.

Očigledno je da u ovoj oblasti istraživanja ostaje još dosta nepoznanica. Kako po pitanju sistema koji još uvek nisu ispitani tako i po velikom broju kontradiktornih rezultata. Ovo je posledica kompleksnog ponašanja pojedinih sistema jer očigledno da dijagrami mogu biti konstruisani pri zagrevanju (dijagrami stabilne ravnoteže, kako su ih neki autori nazvali), ali i pri hlađenju (dijagrami metastabilne ravnoteže). Za neke sisteme čak nije svejedno od koje temperature će se sistem hladiti (poglavlje 2.3.2). Sve to zajedno čini ovo polje otvorenim za dalja istraživanja.

2.3.1. Fazni dijagram Bi_2O_3 - PbO

Najdetalniji fazni dijagram za sistem Bi_2O_3 - PbO objavili su Biefeld (*Biefeld*) i Vajt (*White*) [160], a prikazan je na slici 2.3.1 i predstavlja nadogradnju dijagrama koji su objavili Buavan (*Boivin*) i Trido (*Tridot*) [161]. U delu dijagrama koji je od interesa za ovu disertaciju, a to je onaj gde je molski udeo PbO manji od 37,5 mol. %, uočava se postojanje više kristalnih faza od kojih su tri polimorfi bizmut(III)-oksida: α -, γ - i δ - Bi_2O_3 . Jednofazni uzorak α - Bi_2O_3 može postojati u vidu čvrstog rastvora sa maksimalno 5 mol. % PbO na oko 695 °C, a čvrsti rastvor δ - Bi_2O_3 sa maksimalno 18 mol. % PbO na 690 °C. Jednofazni γ - Bi_2O_3 postoji na sobnoj temperaturi, ali samo pri 14,3 mol. % PbO što odgovara nominalnom sastavu $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (sastav sa nešto

Jednofazni uzorak olovom dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze postoji jedino za $x = 14,3$ mol. % PbO. Zagrevanjem ove $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dolazi do sledećih faznih prelaza $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{L} \rightarrow \text{L}$, koji se odvijaju na 715, 748 i 790 °C, redom.

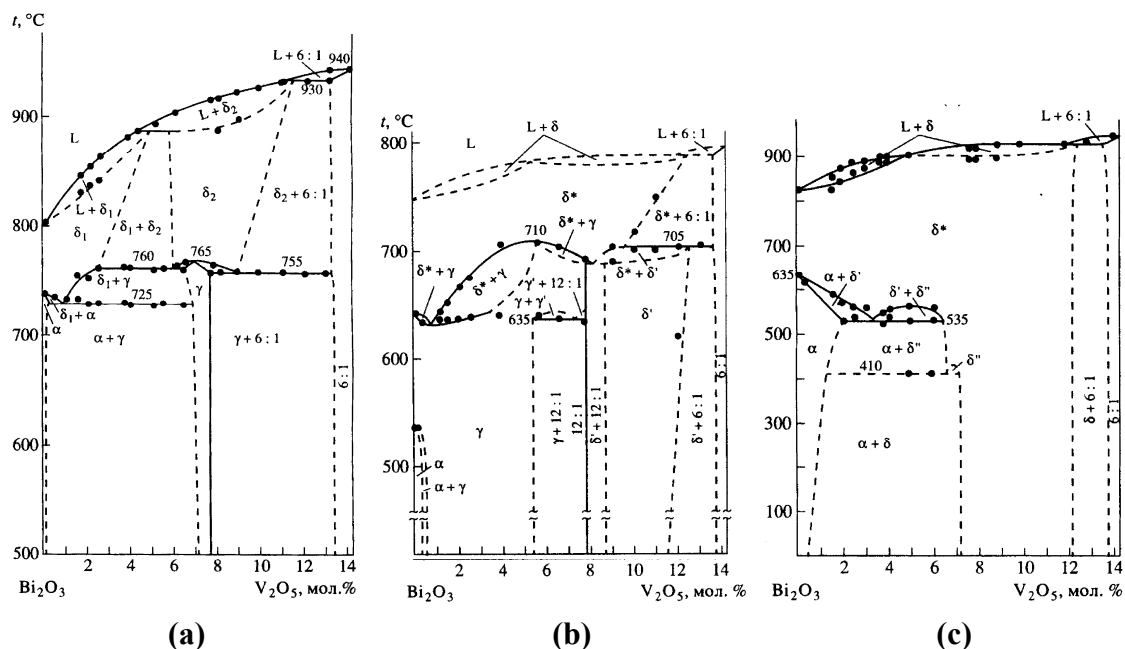
U oblasti udela PbO u intervalu 14,3 – 37,5 mol. %, na sobnoj temperaturi postoji smeša $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Zagrevanjem ove smeše najpre dolazi do dva prelaza na temperaturama nezavisnim od sadržaja dopanta, a to su prelazi: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11} \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (od engl. *Solid Solution* što znači čvrsti rastvor). Nastala smeša stabilna je do 690 °C, kada dolazi do sledećih prelaza: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, za $14,3 < x < 18$ mol. %, ili $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, za $18 < x < 30$ mol. %. Za $30 < x < 37,5$ mol. % dolazi do prelaza $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ u intervalu temperatura 690 – 660 °C. Nakon toga počinje da se formira tečna faza i potom dolazi do topljenja, tj. dolazi do sledećih faznih prelaza: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{L} \rightarrow \text{L}$, ili $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{L} \rightarrow \text{L}$, ili $\beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \beta_{\text{ss}}\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} + \text{L} \rightarrow \text{L}$.

2.3.2. Fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

Među mnogobrojnim faznim dijagramima koji postoje za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [34, 137–139, 162], samo dijagrami prikazani na slici 2.3.2 [162] prikazuju detalje u oblasti sa povećanim sadržajem Bi_2O_3 . U ovim dijagramima prikazana je isključivo oblast do 14 mol. % V_2O_5 . Dijagrami se razlikuju prema načinu prikupljanja podataka za njihovo konstruisanje. Dijagram stabilne ravnoteže (slika 2.3.2.a) dobijen je posmatrajući promene do kojih dolazi tokom zagrevanja već dobijenih uzoraka iz sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, tj. ne polazi se od smeša Bi_2O_3 i V_2O_5 uzetih u različitom odnosu. Dva dijagrama metastabilne ravnoteže dobijena su na osnovu promena do kojih dolazi tokom hlađenja uzoraka, a glavna razlika je u fazi od koje se započinje hlađenje. Ako se sistem hladi sa nešto iznad 700 °C (slika 2.3.2.b), početna faza je $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a ako se sistem hladi sa oko 950 °C (slika 2.3.2.c), znači da se polazi od rastopa.

Treba napomenuti da na sva tri dijagrama postoji veliki broj nepouzdanih prelaza (označeni isprekidanom linijom), kao i da tekst rada [162] ne sadrži sva neophodna objašnjenja za bolje razumevanje ucrtanih faznih prelaza. Osim toga, u

dijagramima postoje faze označene sa γ' , δ , δ_1 , δ_2 , δ' , δ'' i δ^* , ali njihova priroda nije objašnjena. Međutim, očigledno je da je ponašanje ovog sistema veoma složeno, te da ga nije lako analizirati.



Slika 2.3.2. Fazni dijagrami $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ u oblasti koncentracija V_2O_5 manjih od 15 mol. % (a) dijagram stabilne ravnoteže dobijen zagrevanjem, (b) dijagram metastabilne ravnoteže dobijen hlađenjem iz oblasti $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (c) dijagram metastabilne ravnoteže dobijen hlađenjem iz oblasti rastopa [162].

Dijagram stabilne ravnoteže (slika 2.3.2.a) pokazuje da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tj. silenit formule $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ (14,3 mol. % V_2O_5), postoji do 765 °C, kada prelazi u $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ovaj silenit sadrži nešto više V_2O_5 nego što bi trebalo prema formuli 2.2.3. Međutim, linija postojanja ovog silenita ucrtana je na 13,3 mol. % V_2O_5 , što odgovara sastavu $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{V}_2\text{O}_5$, što znači da rezultate rada [162] treba uzeti sa rezervom. Takođe se pominje i postojanje čvrstog rastvora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, u intervalu 7,1 – 7,8 mol. % V_2O_5 , dok su izvan tog intervala sistemi dvofazni, i to $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{--}\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3(\text{ss})$ pri manjim, a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{--}\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3(\text{ss})$, pri većem koncentracijama dopanta. Neka vrsta $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze ($\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ili $\delta_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) počinje da se formira u intervalu temperatura 725 – 765 °C, u zavisnosti od sadržaja dopanta.

Dijagrami koji prikazuju metastabilnu ravnotežu daju potpuno drugačiju sliku. Ako se sistem hladi polazeći od $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (slika 2.3.2.b), na sobnoj temperaturi se može javiti čvrsti rastvor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji sadrži 0,5 – 5,2 mol. % V_2O_5 , a na 7,7 mol. % V_2O_5

silenit, koji je na ovom dijagramu predstavljen formulom $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Pri sadržaju V_2O_5 većem od 7,7 mol. %, na sobnoj temperaturi može postojati i δ' - Bi_2O_3 faza. I γ - Bi_2O_3 i δ' - Bi_2O_3 prelaze u δ^* - Bi_2O_3 na temperaturama 635 – 710 °C, u zavisnosti od sadržaja dopanta.

Prema dijagramu sa slike 2.3.2.c, iz rastopa se dobija neka vrsta δ - Bi_2O_3 faze, koja nosi oznaku δ^* - Bi_2O_3 , i to pri sadržaju V_2O_5 većem od 6,5 mol. %. Ako je količina dopanta manja, onda na sobnoj temperaturi postoji smeša α - Bi_2O_3 i δ - Bi_2O_3 faza. Interesantno je da na oko 550 °C, postoji prelaz δ^* - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta'$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \delta''$ - Bi_2O_3 , koji autori ne objašnjavaju.

2.4. Primena γ - Bi_2O_3 faze

Izuzetna fizička svojstva γ - Bi_2O_3 posledica su njegove necentrosimetrične kristalne strukture, ali i velike dielektrične permitivnosti i indeksa fotorefrakcije. Kao što je već rečeno u Uvodu, γ - Bi_2O_3 faze imaju primenu kao fotoprovodnici, elektroni, optoelektroni, akustici, feroelektrici i piezoelektrici, a ulaze i u sastav kompozitnih keramičkih materijala i stakala.

2.4.1. Poluprovodnici sa velikim energetskeg procepom – fotoprovodnici

U poluprovodnike sa velikim energetskeg procepom spadaju materijali sa energetskeg procepom većim od 1 eV. Kod njih se pobuđivanje (prelaz elektrona iz valentne u provodnu traku) izaziva zračenjem odgovarajuće talasne dužine, kada dolazi do fotoprovođenja ili fotokonduktivnosti [163].

Vrednost energetskeg procepa silenita formule $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ iznosi oko 3,25 eV, dok je za $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nešto manja, tj. 3,1 eV [164], što silenite čini efikasnim fotoprovodnicima. Tako se $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ koristi kao fotoprovodnik u modulatorima tipa OASLM (od engl. *Optically Addressed Spatial Light Modulators*) i ventilima tipa LCLV (od engl. *Liquid Crystal Light Valves*). Kristali $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ koriste se kao fotoprovodni medijumi u proizvodnji ruskih modulatora tipa OASLM: „Prom” i „Priz” [165].

2.4.2. Piezoelektrici i feroelektrici

Da bi materijal bio piezoelektrik, njegov kristal mora pripadati nekoj necentrosimetričnoj tačkastoj grupi simetrije [163]. Od 21 necentrosimetrične kristalne klase, 20 pokazuje piezoelektričnost. Od tih 20 klasa, za 10 je karakteristična spontana polarizacija, tj. postoji dipol unutar njihove jedinične ćelije, pa materijali koji pripadaju tim kristalnim klasama, spadaju i u piroelektrike. Ako se dipol u piezoelektričnom materijalu formira pod uticajem električnog polja, onda je takav materijal feroelektričan.

Prostorna grupa $I23$, u kojoj kristališe $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, jeste necentrosimetrična što znači da sileniti spadaju u piezoelektrike, ali kako njihovu strukturu ne odlikuje dipolni moment, za njih je karakteristična feroelektričnost. Osnovna karakteristika feroelektrika je velika dielektrična permitivnost, zbog koje se primenjuju u proizvodnji kondenzatora. Piezoelektrični materijali se decenijama koriste za pretvaranje mehaničke energije u električnu i obrnuto, i to u mikrofona, slušalicama, zvučnicima, osiguračima, upaljačima, ultrazvučnim uređajima za čišćenje.

Piezoelektrične konstante silenita formule $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ reda su veličine $10^{-11} \text{ C N}^{-1}$, što je za red veličine veće od kvarca, koji je najpoznatiji materijal ove vrste [74, 164]. Valant i Suvorov ispitivali su vrednosti relativnih permitivnosti (dielektričnih konstanti) i utvrdili da se kod $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ i $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, gde M može biti Si, Ge, Mn, Ti i $(\text{B}_{0,5}\text{P}_{0,5})$, one kreću oko 40 [166]. Znatno niža vrednost permitivnosti (oko 0,1), izmerena je na uzorcima $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranih aluminijumom i galijumom [68].

2.4.3. Optička svojstva – efekat fotorefrakcije

Ovaj nelinearni optički efekat javlja se u nekim kristalima i predstavlja promenu indeksa prelamanja pod uticajem nekog zračenja. S obzirom na to da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ modifikacija poseduje fotokonduktivna i piezoelektrična svojstva, visoku izotropnu optičku aktivnost [167] i veliki indeks prelamanja [168], veoma je atraktivna za primenu u laserima i optičkim kablovima. Ovaj fotorefraktivni materijal ima primenu i u optičkim memorijama, hologramima (metoda konjugacije faza) i pri inverziji slika [56].

Indeksi prelamanja za $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ imaju vrednost od oko 2,53 do oko 2,65 za svetlosti talasnih dužina od 480 do 630 nm [164]. Međutim, silenit formule $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ima oko četiri puta manju obrtnu moć od $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, za koje ona iznosi oko 45° mm^{-1} , na 480 nm [164], odnosno oko 20° mm^{-1} , na 650 nm [169]. Prema autorima koji su istraživali optičku aktivnost $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [170], nema logičnog objašnjenja za ovo umanjeње obrtne moći, s obzirom na zanemarljive razlike u strukturi u odnosu na druga dva selenita, tako da su oni svoj rezultat objasnili time da je analiziran uzorak verovatno bio smeša enantiomorfnih kristala.

2.4.4. Varistori

Zbog izrazite nelinearnosti strujno-naponske karakteristike, varistori se koriste u električnim kolima kako bi ih zaštitili od naponskih skokova. Zahvaljujući toj nelineranosti, mogu se koristiti u kolima jednosmerne ili naizmenične struje, u širokom opsegu napona i struja [171]. Specijalno su korisni u električnim kolima koje odlikuje velika električna energija jer mogu da apsorbuju energiju reda veličine od nekoliko J do nekoliko hiljada J [172].

Jedna od komponenti varistorske keramike na bazi ZnO jeste $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, koji čini intergranularnu fazu. Ova faza se nalazi u obliku trodimenzionalne kontinulane mreže u čije se šupljine smeštaju zrna ZnO, što znači da je ona kontinualna, tj. prožima celu mikrostrukturu preko mesta dodira više zrna ZnO. Ovakva raspodela intergranularne faze veoma je značajna za transport kiseonika kroz materijal, jer se izbegavaju barijere na granici zrna ZnO. Trodimenzionalna mreža bogata bizmutom ima presudan uticaj na strujno-naponsku karakteristiku u takozvanoj oblasti pretproboja (oblast u kojoj se varistor ponaša kao omski otpornik), odnosno na veličinu struje curenja [171].

2.5. Primena $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze

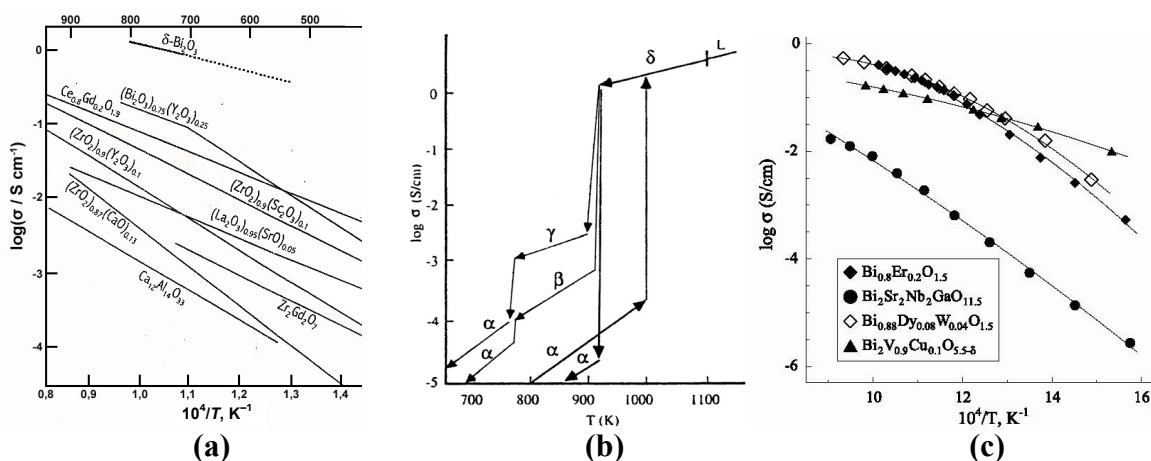
Glavna karakteristika $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ modifikacije jeste njena velika jonska provodnost, koja je ubedljivo najveća u odnosu na sve poznate kiseonične jonske provodnike (slika 2.5.1.a). Osim toga, težnja Bi^{3+} -jona da pospešuje disocijaciju molekula O_2 smatra se posebnom prednošću za elektrohemijsku primenu. Druge polimorfne modifikacije

bizmut(III)-oksida imaju manju provodnost (slika 2.5.1.b), koja raste u sledecem nizu: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 < \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 < \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Glavni razlozi za to leže u strukturi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [6, 174], koja je već objašnjena u poglavlju 2.2.3, ali će ovde biti ponovljene njene osnovne karakteristike:

- ♦ defektna fluoritska struktura koju karakteriše velika koncentracija anjonskih vakancija, čak 25 %, na mestu kiseonika (za jonsku provodnost bitno je da struktura ima najvišu moguću simetriju jer se tada povećava broj mogućih puteva za kretanje O^{2-} -jona [173]),

- ♦ ekstremno polarizabilna mreža katjona koju grade veliki polarizabilni Bi^{3+} -joni sa $6s^2$ slobodnim elektronskim parovima, što veoma olakšava mobilnost jona kiseonika, jer se Bi^{3+} lako deformiše pri skakanju O^{2-} -jona što snižava energiju aktivacije, i

- ♦ mogućnost Bi^{3+} -jona da bude u veoma neuređenom okruženju koga čine atomi kiseonika.



Slika 2.5.1. Poređenje provodnosti: (a) nekih čvrstih elektrolita [163], (b) polimorfnih modifikacija Bi_2O_3 [174], (c) nekih dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza [175].

Međutim, primena $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ još uvek je ograničena zato što je ovo jedinjenje stabilno u uskom intervalu temperatura (729 – 824 °C) [3, 5]. Ovaj interval može se proširiti čak do sobne temperature i to dopiranjem pomoću jednog ili više oksida [175] o čemu je već bilo reči u poglavlju 2.2.3 (tabela 2.2.5). Ipak, treba imati na umu da će svako dopiranje manje ili više sniziti vrednost jonske provodnosti (slika 2.5.1.c), što je posledica:

- ♦ zamene Bi^{3+} -jona katjonima koji nemaju slobodan elektronski par,

- ♦ zamene Bi^{3+} -jona manjim katjonima usled čega se smanjuje jedinična ćelija, a povećava Madelungova konstanta [176], i

- ♦ u slučaju dopiranja katjonima čija je valenca veća od III, smanjuje se broj kiseoničnih vakancija, koje su najbitnije za veliku pokretljivost O^{2-} .

Ovo bi značilo da su idealni dopanti Tl^+ i Pb^{2+} -jon, jer poseduju slobodan elektronski par, neznatno su veći od Bi^{3+} -jona, a imaju manji oksidacioni broj što znači da bi povećali broj kiseoničnih vakancija. Međutim, ne postoji ni jedno sistematsko istraživanje o mogućnosti stabilizacije $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dopirane nekim od ova dva jona, što znači da ih je verovatno nemoguće dobiti uobičajenim metodama. U bazi podataka postoji $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza sastava $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (JCPDS 44-0196), ali bez detaljnijeg opisa. Ipak, neki naučnici pokušali su da stabilizuju $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ istovremenim dopiranjem bizmut(III)-oksida sa V i Pb [110, 177], ali su dobijeni uzorci imali za tri reda veličine manju jonsku provodnost od provodnosti nedopiranog $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

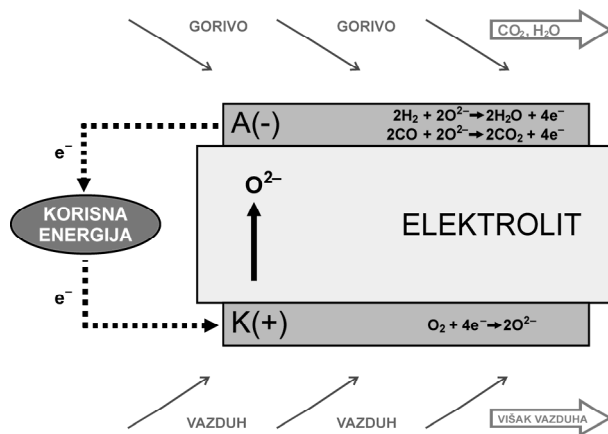
2.5.1. Gorivne ćelije na bazi čvrstih oksida

Gorivne ćelije direktno pretvaraju hemijsku u električnu energiju, bez prethodne konverzije u toplotnu, što ih čini najefikasnijim uređajima za dobijanje električne energije [178]. SOFC ćelije predstavljaju onu vrstu gorivnih ćelija čiji je sastavni deo elektrolit na bazi čvrstog oksida. S pravom se smatraju energetskim izvorom budućnosti, kako zbog efikasnije konverzije energije, tako i zbog manjeg zagađenja u odnosu na klasična goriva. Naime, za razliku od gasnih turbina, ove ćelije ne emituju zagađivače kao što su NO_2 i SO_2 , a energetska efikasnost im se procenjuje na 70 % nasuprot 36 % za gasne turbine. Ipak, zbog visoke cene materijala, praktična primena ovih ćelija je do nedavno bila ograničena jer niko ne želi da kupi proizvod dvostruko skuplji od ostalih njemu sličnih, samo zato što ne zagađuje životnu sredinu. Pre 10 godina pričalo se o tome da će se komercijalno održive SOFC ćelije pojaviti na tržištu [179]. Danas su one realnost, na primer modeli CP-SOFC-5000 i CP-SOFC-10000 firme *Acumentrics*.

Važniji deo gorivne ćelije jeste elektrolit i od izbora elektrolita zavisi i izbor drugih komponenti [178]. Da bi se određeni materijal mogao koristiti kao elektrolit u SOFC ćelijama potrebno je da nije porozan (da ne bi prodirali neutralni molekuli gasa,

koji potiču iz goriva) i da ima veliku jonsku, a malu elektronsku provodnost, što $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ispunjava. Njegovi nedostaci su visoka koroziona aktivnost, slaba mehanička čvrstoća i nestabilnost u redukcionim uslovima. Ovo poslednje ne sprečava njegovu primenu u SOFC ćelijama, jer se u komori ćelije nalazi mešavina goriva i kiseonika pa uslovi nisu potpuno redukcionim [180]. Međutim, primenu ovog jedinjenja u nedopiranom obliku najviše ograničava njegova termička nestabilnost, kao što je već rečeno u poglavlju 2.5.

Za pretvaranje hemijske energije u električnu, u SOFC ćelijama iskorišćena je ogromna težnja kiseonika i vodonika da reaguju i daju vodu. Ćelija je konstruisana tako da se neporozni sloj elektrolita nalazi između poroznih slojeva anode i katode (slika 2.5.2). Kiseonik iz vazduha prolazi kroz katodu gde u polureakciji redukcije daje O^{2-} -jone. Sa druge strane, gorivo, koje treba da bude neki gas koji sadrži vodonik (CH_3OH , CH_4 , smeša CO i H_2), prolazi kroz anodu. Negativno naelektrisani O^{2-} -joni migriraju kroz elektrolit do anode, gde reaguju dajući vodu i, eventualno, ugljen-dioksid. Elektroni nastali u ovim elektrohemijским reakcijama putuju kroz spoljašnje kolo, od anode ka katodi čime se zatvara strujno kolo i proizvodi struja [181].



Slika 2.5.2. Šematski prikaz SOFC ćelije.

Danas, osim vodonika, SOFC ćelije mogu koristiti i konvencionalna goriva. Ipak, ostaje problem visoke radne temperature (oko $800\text{ }^\circ\text{C}$), ali se ide ka tome da se ona snizi i do $350\text{ }^\circ\text{C}$ i to uz pomoć novih visokoprovodnih elektrolita i nanostrukturiranih elektroda [182].

Međutim, i dalje se u komercijalnim SOFC ćelijama, kao elektrolit koristi itrijom stabilizovana cirkonija. Ni $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza niti bilo koji drugi elektrolit još nisu ušli u praktičnu primenu. Iako je odlikuje jonska provodnost za ceo red veličine niža od $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, itrijom stabilizovana cirkonija termički je stabilna. Struktura ZrO_2 je kubna, a dodatkom Y_2O_3 obezbeđuje se postojanje kiseoničnih vakancija [183]. Kao mogući kandidat pominje se i kubni CeO_2 , ali je on izuzetno osetljiv na redukcijske uslove pri čemu postaje i elektronski provodan [184]. Vošman (*Wascsmann*) i Li (*Lee*) predlažu upotrebu dvoslojnog elektrolita [182], koji se sastoji od erbijumom dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, koja bi se nanosila na katodu, i gadolinijumom dopiranog CeO_2 , koji bi se nanosio na anodu. Ovi naučnici su pokazali da je ova kombinacija termički stabilna i da se ne formira međufaza.

3. Eksperimentalni deo

Tokom izrade doktorske disertacije ispitano je 15 različitih pseudo-binarnih sistema, 6 različitih pseudo-ternarnih sistema, u kojima su reaktanti uzimani u 55 različitih stehiometrija, i urađeno je preko 170 termičkih tretmana. Tokom karakterizacije dobijenih uzoraka, snimljeno je preko 200 dijagrama praha i urađeno oko 100 termijskih analiza.

3.1. Postupci sinteze

Osnovna metoda sinteze bio je termohemijski postupak kojim su željeni proizvodi dobijani u mikrokristalnom obliku, tj. u obliku praha. Pored ovog postupka, pokušano je sa primenom mehanochemijske i hidrotermalne sinteze. Poslednjom metodom proizvodi se dobijaju u vidu monokristala.

Termohemijski postupak

Suština ove metode jeste da se na povišenoj temperaturi odigra reakcija u čvrstom stanju između polaznog α - Bi_2O_3 (od proizvođača Alfa Aesar, čistoće 99,975%) i odgovarajućeg oksida dopanta [Ag_2O (Pliva Zagreb), LiOH (Aldrich, 98 %), PbO (Merck, 99,99 %), ZnO (Acros Organics, 99,5 %), Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99 %), Fe_2O_3 (Merck, 99 %), CeO_2 (Aldrich, 99,9 %), HfO_2 (Alfa Aesar, 99,9 %), MnO_2 (Merck, 99,99 %), SiO_2 (Aldrich, 99,6 %), TiO_2 (Fluka, 99 %), V_2O_5 (Merck, 99,6 %), WO_3 (Chinoin Budapest, *p.a.*), CrO_3 (Merck, 99 %), Tm_2O_3 (Aldrich, 99,9 %)]. Za početnu temperaturu u svim sintezama izabrano je 690 °C, jer su na njoj odgovarajuće smeše ispod linije solidusa [34]. Međutim, za neke sinteze bila je neophodna viša temperatura,

pa je tada dolazilo ili do pojave tečne faze (po pravilu na 800 °C) ili do odigravanja reakcije u rastopu (u sintezama na 1000 °C). Uzorci u kojima je dolazilo do pojave tečne faze, bili su zalepljeni za lončić u kome je izvođena sinteza.

Smeše α -Bi₂O₃ i oksida dopanta uzetih u određenom stehiometrijskom odnosu homogenizovane su u ahatnom avanu tokom najmanje 30 minuta pre prvog termičkog tretmana, sa dodatkom etanola kao tečne faze ili bez njegovog dodatka. Tokom homogenizacije reakcija napreduje pa se formira sloj proizvoda između polaznih reaktanata, što znači da difuzija kroz granicu faza reaktant/proizvod počinje da utiče na brzinu reakcije. Ovaj proces se ubrzava zagrevanjem. Homogenizovani uzorci zagrevani su u platinskim lončićima u komornoj peći brzinom od 4 °C min⁻¹ do željene temperature na kojoj je uzorak zadržavan najmanje 1 h, a po potrebi i duže. Hlađenje do sobne temperature odvijalo se postepeno u peći. Ako primenjenim tretmanom nije dobijen željeni proizvod, smeše su ponovo homogenizovane pre sledećeg termičkog tretmana. Tokom naknadnih termičkih tretmana menjano je vreme zadržavanja ili temperatura.

Neki uzorci su kaljeni, tj. naglo hlađeni sa visoke temperature, a neki zagrevani izotermiski, tj. stavljeni su u prethodno zagrejanu peć. U tabelama 4.1.1 – 4.1.6, 4.2.1, 4.3.1 i 4.3.7 prikazani su termički tretmani početnih smeša (temperatura i vreme zadržavanja na toj temperaturi). U većini slučajeva predstavljeni su samo konačni uslovi sinteze, a to su oni posle kojih naknadni tretmani nisu doveli do promena u faznom sastavu proizvoda. Kod sinteza u pseudo-ternarnim sistemima prikazan je kompletan termički režim (tabela 4.2.1) zbog interesantnih puteva koji su vodili do željenih proizvoda.

Mehanohemijski potupak

Mehanohemijskim postupkom tretirana je smeša sa početnim sastavom Bi₁₂V_{0,8}O₂₀. Mlevenje je trebalo da aktivira uzorak i ublaži naknadne termičke tretmane, tj. da omogući odigravanje reakcije na nižim temperaturama. Nakon početne homogenizacije polazne smeše oksida u ahatnom avanu, uzorci su mleveni u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5 sa čeličnom posudom zapremine 500 cm³, napunjenom čeličnim kuglama prečnika 13,4 mm u atmosferi vazduha tokom 5 i 10 h, a potom je smeša termički tretirana.

Hidrotermalni postupak

Ovim postupkom tretiran je mikrokristalni uzorak γ -Bi₂O₃ sastava Bi₁₂Pb_{0,5}O_{18,5} prethodno dobijen termohemijskim postupkom. Tretman je izveden u čeličnom autoklavu sa teflonskom posudom zapremine 5,5 ml koji je napunjen do 70 % zapremine sa rastvorom KOH koncentracije 1 mol dm⁻³ [dobijenog rastvaranjem čvrstog KOH (Aldrich, 85 %) u destilovanoj vodi] kao mineralizatorom. Hidrotermalni tretman trajao je 4 dana na 200 °C u laboratorijskoj sušnici, posle čega je autoklav brzo ohlađen na vazduhu do sobne temperature.

3.2. Metode karakterizacije

Jedna od osnovnih metoda karakterizacije bila je rendgenska difrakcija na polikristalnim uzorcima (XRPD od engl. *X-Ray Powder Diffraction*). Dijagrami praha (difraktogrami) dobijeni su pomoću tri difraktometra sa CuK α zračenjem ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$): Philips PW 1710, Ital Structures APD 2000 i SEIFERT XRD 3000TT. Za većinu uzoraka eksperimentalni podaci prikupljeni su u intervalu $4 - 80^\circ 2\theta$ sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 0,05 s. Za Ritveldovu analizu, uzorci su snimani istim korakom, ali sa dužim vremenom zadržavanja (7,5 ili 10 s) i u širem intervalu ($10 - 140$ ili $4 - 125^\circ 2\theta$).

Na osnovu rendgenske difrakcije identifikovane su kristalne faze, izračunata njihova zastupljenost i određeni parametri jediničnih ćelija. U ovu svrhu korišćena su dva kompjuterska programa: POWDER CELL [185], za identifikaciju i izračunavanje približnog udela pojedinih faza u proizvodu, i LSUCRIPC [186], za izračunavanje parametara jedinične ćelije metodom najmanjih kvadrata. Za utučnjavanje strukture Ritveldovom metodom korišćeni su kompjuterski paketi FULLPROF [187] i WINPLOTR [188].

Podaci za rendgensku strukturnu analizu jedinjenja K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O₃·1/6H₂O koji je dobijen u monokristalnom obliku, prikupljeni su na difraktometru Nonius Kappa CCD sa Mo K α zračenjem ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Struktura je rešavana pomoću kompjuterskih programa WINGX [189], SHELXS-97 [190] i SHELXL-97 [191]. Program ATOMS [192] korišćen je za grafičko prikazivanje struktura.

Najveći broj dobijenih prizvoda, ali i nekih polaznih smeša, okarakterisan je diferencijalnom termijskom analizom (DTA) pomoću instrumenta SDT Q600 (TA Instruments) u inertnoj atmosferi azota (protok gasa iznosio je 100 ml min^{-1}) sa brzinom zagrevanja od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Odabrani uzorci ispitani su u cikličnom režimu da bi se uočili fazni prelazi do kojih dolazi kako pri zagrevanju tako i pri hlađenju.

Osim navedenih metoda karakterizacije, pojedini uzorci su ispitani i mikroskopskim tehnikama. Skenirajuća elektronska mikroskopija uz rendgensku spektroskopiju sa skeniranjem energija (SEM/EDS od engl. *Scanning Electron Microscope/Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) izvedena je na dva instrumenta: LINK ISIS-300 sa UTW Si-Li detektorom i JEOL JSM-6610 LV sa INCA Energy 350 detektorom, a transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM od engl. *High Resolution Transmission Electron Microscope*) na jednom, i to Field Emission TEM JEOL 2010F. Ispitivanja su na nekim uzorcima upotunjena metodom elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED od engl. *Selected Area Electron Diffraction*).

Pojedine $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze okarakterisane su elektrohemijom impendansnom spektroskopijom (EIS). Za ovu analizu trebalo je da uzorci budu kompaktni, tj. da imaju gustinu veću od 90 % teorijske gustine, i da budu pravilnog geometrijskog oblika. Pastile prečnika 0,8 cm napravljene su od uzoraka $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranih sa Tm i $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranih sa V, pod pritiskom od 157 kPa, odnosno 196 kPa i potom sinterovane 3 h na $920 \text{ }^\circ\text{C}$, odnosno $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, za uzorke $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopirane sa V ovo nije bilo moguće izvesti, jer bi pri zagrevanju i hlađenju došlo do faznih transformacija. Zato su ovi uzorci pripremani na poseban način. Početna smeša oksida grejana je u platinskom lončiću tokom 24 h na $850 \text{ }^\circ\text{C}$ da bi se rastopila i homogenizovala. Rastop je hlađen brzinom od $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ do $750 \text{ }^\circ\text{C}$ i na kraju ostavljen da se sporo ohladi u peći do sobne temperature. Na ovaj način je izbegnuto stvaranje pukotina pri kristalizaciji. Kompaktni uzorci pravilnog geometrijskog oblika dobijeni su šmirglanjem nastalog iskristalisalog rastopa.

Na uzorke su sa obe strane nanošene elektrode u vidu paste od Pt, koje su nakon toga tretirane na $750 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 30 minuta. Podaci za EIS analizu prikupljeni su na uređaju HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER u režimu opadajućih frekvenci od 1MHz do 42 Hz. Otpornost (provodonost) uzoraka $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranih sa Tm merena je u

temperaturnom intervalu 800 – 300 °C, dok je taj interval za uzorke dopirane sa V iznosio 850 – 650 °C.

Ritveldovo utučnjavanje

Za utučnjavanje strukture γ -Bi₂O₃ dopiranog Pb²⁺-jonima Ritveldovom metodom korišćene su preporuke Mekaskera (*McCusker*) i saradnika [193], Karanovićeve i saradnika [194] i Janga (*Young*) i Vajlsa (*Wiles*) [195]. Za opisivanje difrakcionih linija, tj. pikova, korišćena je pseudo-Fojktova funkcija. Širina u bazi pika bila je $n \times \text{FWHM}$ gde je $n = 30$, a FWHM (od engl. *Full Width Half Maximum*) širina na poluvisini pika [195–197]. Pikovi koji su se nalazili na $2\theta = 90^\circ$ korigovani su za asimetriju. Bazna linija je najpre utučnjavana linearnom interpolacijom između 80 izabranih tačaka, pa polinomima 6. i 12. reda, da bi u poslednjim ciklusima utučnjavanja bilo korišćeno Furijeovo filtriranje sa prozorom od 2000. Nakon završenog profilnog utučnjavanja, pristupilo se strukturnom utučnjavanju tokom koga je testirano 5 modela, koji će biti opisani u poglavlju 4.1.3. Međutim, na početku se pojavio problem sa atomima kiseonika O₂ i O₃, jer su vrednosti njihovih izotropnih parametara pomeranja postajale negativne, što je posledica veoma velike razlike u faktorima rasipanja između atoma Bi i Pb, sa jedne, i atoma O, sa druge strane. Da bi se postojeći problem prevazišao, uvedeno je ograničenje prema kome izotropni parametri pomeranja svih atoma kiseonika moraju biti jednaki, tj. O-atomi su utučnjavani sa zajedničkim parametrom pomeranja. Ovaj pristup je dao zadovoljavajuće rezultate. U poslednjim ciklusima utučnjavanja je ukupno 21 parametar na 6501 eksperimentalnom podatku i 210 refleksija. Faktori zauzeća nisu utučnjavani.

Da bi se pouzdano odredilo koji model najbolje opisuje strukturu γ -Bi₂O₃ dopiranog olovom, bilo je neophodno uključiti i proračune valence veze. Zbir valenci svih veza u kojima atom i učestvuje ($\sum v_{ij}$, gde je v_{ij} valenca jedne veze između atoma i i atoma j), dat je jednačinom $\sum v_{ij} = \sum \exp[(R_0 - R_{ij})/B]$ [198]. Parametar R_0 predstavlja dužinu veze jedinične valence, za koju su uzete vrednosti 2,094 i 2,112 Å za veze Bi³⁺-O odnosno Pb²⁺-O [199], R_{ij} je eksperimentalno određena dužina veze, dok je B konstanta čija vrednost iznosi 0,37 Å za većinu oksidnih sistema [200].

4. Rezultati i diskusija

4.1. Sinteza γ -Bi₂O₃ u pseudo-binarnim sistemima Bi₂O₃-Mⁿ⁺O_y ($n = 1 - 6$)

Kao što je rečeno u Uvodu, pregledom literature utvrđeno je da se γ -Bi₂O₃ faza može stabilizovati različitim dopantima, tj. katjonima različitog naelektrisanja. U ovom poglavlju biće pokazano pomoću kojih dopanata, pri kojoj koncentraciji i pod kojim uslovima se mogu dobiti jednofazni uzorci sa silenitskom strukturom. Kao što je i prikazano u tabelama 4.1.1 – 4.1.6, α -Bi₂O₃ dopiran je katjonima sa valencama u opsegu 1 – 6. U opštem slučaju, katjoni Mⁿ⁺ sa $n = 2 - 6$ omogućavaju dobijanje dopiranih γ -Bi₂O₃ faza, iako, za date uslove sinteze, jednofazne γ -Bi₂O₃ nije bilo moguće dobiti sa dopantima u oksidacionom stanju VI. Za razliku od njih, γ -Bi₂O₃ fazu uopšte nije bilo moguće dobiti dopiranjem jednovalentnim katjonima. Ovo je delimično u saglasnosti sa literaturom jer do sada nije detaljno opisana struktura nijednog silenita dopiranog jednovalentnim, šesterovalentnim ili sedmovalentnim katjonima (tabela 2.2.3), iako u JCPDS bazi postoje neke silenitske faze za takve sisteme (poglavlje 2.2.2).

Kada su jednovalentni dopanti u pitanju, odabrani su Ag⁺ i Li⁺-jon. Jedna od sinteza kod oba dopanta bila je ona u kojoj je početni sastav određen prema formuli 2.2.2, i iznosi Bi₁₂(Bi_{20,75}M_{0,25}⁺)O_{19,25}, tj. Bi₁₂M_{0,24}⁺O_{18,12}. Za drugu sintezu je, kod sistema sa Ag, korišćena dvostruko manja, a kod sistema sa Li, dvostruko veća količina dopanta od one predviđene formulom 2.2.2. Međutim, ni u jednom slučaju nije došlo do nastajanja γ -Bi₂O₃ faze (tabela 4.1.1), iako u literaturi postoji podatak da je silenit formule Bi₁₂LiO_{18,50} (JCPDS 50-0082) dobijen termičkim tretmanom smeše α -Bi₂O₃ i Li₂CO₃ na 725 °C tokom 72 h.

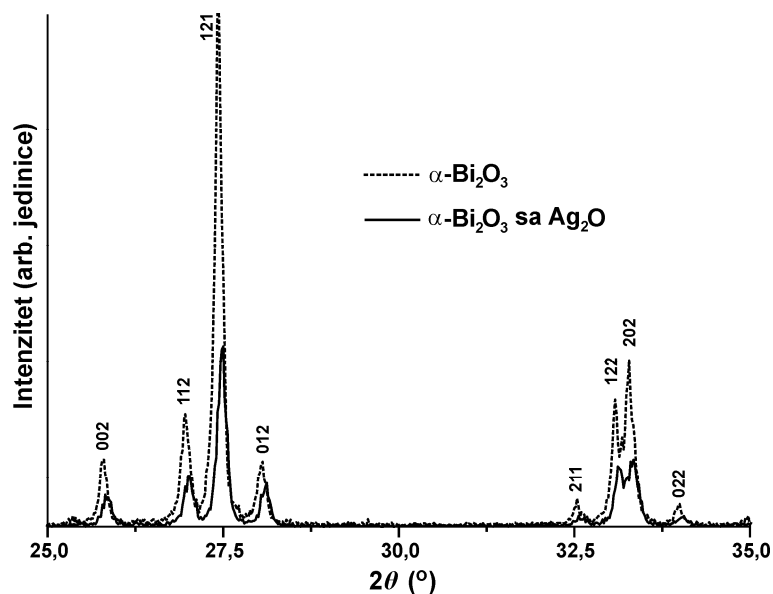
Parametri jedinične ćelije α -Bi₂O₃ faze dobijene u sistemu Bi₁₂Ag_{0,24}O_{18,12} nešto su manji od parametara jediničnih ćelija α -Bi₂O₃ (tabela 2.2.1). Dijagram praha ovog

jedinjenja prikazan je na slici 4.1.1. i na njemu se vidi blago pomeranje pikova $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog Ag^+ -jonima ka većim uglovima 2θ . Ovo se može objasniti nastankom čvrstog rastvora, tj. delimičnom zamenom Bi^{3+} -jona manjim Ag^+ -jonima u monokliničnoj strukturi $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.1.1. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nastalih dopiranjem katjonima M^+ .

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametri jedinične ćelije (Å/°)
$\text{Bi}_{12}\text{Ag}_{0,24}\text{O}_{18,12}^*$	3/800	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (95) + nepoznata faza (5)	zelena	$a = 5,838(3)$ $b = 8,156(3)$ $c = 7,500(3)$ $\beta = 112,96(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{Ag}_{0,12}\text{O}_{18,06}$	3/800	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (98) + nepoznata faza (2)	zelena	$a = 5,843(2)$ $b = 8,164(3)$ $c = 7,507(3)$ $\beta = 113,00(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{Li}_{0,48}\text{O}_{18,24}$	3/750	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (97) + $\text{Li}_2\text{Bi}_2\text{O}_4$ (3)	svetložuta	$a = 5,844(2)$ $b = 8,173(3)$ $c = 7,516(3)$ $\beta = 112,97(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{Li}_{0,24}\text{O}_{18,12}^*$	3/750	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (96) + $\text{Li}_2\text{Bi}_2\text{O}_4$ (4)	svetložuta	$a = 5,844(2)$ $b = 8,166(2)$ $c = 7,505(2)$ $\beta = 112,94(2)$

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.2.



Slika 4.1.1. Deo difraktograma nedopiranog $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog Ag^+ -jonima.

Zbog male koncentracije dopanta, ova pojava nije uočena kod uzorka $\text{Bi}_{12}\text{Ag}_{0,12}\text{O}_{18,06}$, ali ni u sistemima sa Li, sa kojim Bi_2O_3 verovatno nema težnju da gradi čvrsti rastvor, pa su parametri jediničnih ćelija nastalih $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u saglasnosti sa literaturnim podacima za $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu. Nažalost, u literaturi ne postoji fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ da bi se potvrdila ideja o stvaranju čvrstog rastvora $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. U oba uzorka sa Ag, na difraktogramima su pronađeni pikovi koji ne pripadaju ni $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ni Ag_2O , ali se na osnovu njihovog položaja i inenziteta ne može utvrditi o kom jedinjenju je reč, dok je u sistemu sa Li utvrđeno da je to $\text{Li}_2\text{Bi}_2\text{O}_4$ (JCPDS 77-1192).

Od katjona sa oksidacionim brojem II, izabrani su Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jon. Posebna pažnja posvećena je sistemu sa olovom zbog sličnosti jona Pb^{2+} i Bi^{3+} . Osim što su to izoelektronski joni sličnih dimenzija, oba poseduju slobodan elektronski par. Ovim se otvara mogućnost za njihovu izomorfnu izmenu u svim katjonskim položajima. To je svakako razlog što se jednofazni $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ može dobiti u veoma širokom rasponu koncentracija dopanta jedino pri dopiranju sa PbO. Na osnovu tabele 4.1.2 može se izračunati da je taj raspon 5,06 – 16,67 mol. % PbO što se formulom može predstaviti kao $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_x\text{O}_{18+x}$, gde je $0,32 \leq x \leq 1,20$. Ovo nije u saglasnosti sa faznim dijagramom $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ [160] po kome jednofazni $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ može nastati samo pri sastavu $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$. Sličnosti i razlike sa pomenutim faznim dijagramom biće diskutovane u poglavlju 4.1.3.

Interesantno je da donja granica za dobijanje jednofaznog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tj. $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,32}\text{O}_{18,32}$, upravo odgovara sastavu prema formuli 2.2.2. Pri manjim koncentracijama dopanta, u sistemu zaostaje neproreagovala količina $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, što se vidi u slučaju početne smeše $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,16}\text{O}_{18,16}$, kada uneta količina dopanta očigledno nije bila dovoljna da stabilizuje kompletnu unetu količinu $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. S druge strane, u slučaju tri smeše sa najviše dopanta, pored željene $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, nastala je i jedna faza bogata olovom, što je dokaz da postoji maksimalna koncentracija Pb koja može da se ugradi u kristalnu rešetku $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sadržaj ove faze bogate olovom u nastalim uzorcima povećava se sa povećanjem udela PbO u početnoj smeši. Nastala faza, identifikovana kao $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (JCPDS 41-0405), ima kristalnu strukturu identičnu strukturama $\text{Pb}_{0,33}\text{Bi}_{0,67}\text{O}_{1,33}$ i $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{O}_{1,33}$, a još 1939. godine Silen i Aurivilijus su je opisali kao neuređenu fazu u kojoj Bi i Pb nasumično zauzimaju ista katjonska mesta [201]. Dosta kasnije utvrđeno je da $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ima modulisanu strukturu [202]. Da bi se proverilo da li formiranje faze $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ može biti izbegnuto drugačijim termičkim

tretmanima, uzorak $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{2,18}\text{O}_{20,18}$ zagrevan je izotermiski, ali je dobijen proizvod istog faznog sastava, tako da ovaj termički tretman nije prikazan u tabeli 4.1.2.

Tabela 4.1.2. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranih katjonima M^{2+} .

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametar jedinične ćelije (Å)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{3,60}\text{O}_{21,60}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (62) + $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (38)	žutomrka	10,257(1)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{2,18}\text{O}_{20,18}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (82) + $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (18)	žutomrka	10,2615(8)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,50}\text{O}_{19,50}$	3/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (90) + $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (10)	žutomrka	10,2656(7)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,20}\text{O}_{19,20}$	3/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,2652(5)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,09}\text{O}_{19,09}$	3/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,2696(7)
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,260(1)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,81}\text{O}_{18,81}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,267(1)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,50}\text{O}_{18,50}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,254(2)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,33}\text{O}_{18,33}$	1,5/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,258(1)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,32}\text{O}_{18,32}^*$	3/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	10,255(1)
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,16}\text{O}_{18,16}$	3/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (14) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (86)	terakota	10,241(4)
$\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{19}$	3/690	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	siva	10,206(2)
$\text{Bi}_{12}\text{Zn}_{0,50}\text{O}_{18,50}$	1,5/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	svetlosiva	10,203(2)

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.2.

U slučaju Zn, korišćene su smeše sa većom količinom dopanta od one predviđene formulom 2.2.2 ($\text{Bi}_{12}\text{Zn}_{0,32}\text{O}_{18,32}$). U oba slučaja dobijen je jednofazni uzorak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, iako je prema postojećim faznim dijagramima [85, 141] silenit jedino moguće dobiti pri sastavu $\text{Bi}_{12}\text{Zn}_{0,32}\text{O}_{18,32}$ ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$). Ipak, Levin i Rot [34] pominju mogućnost formiranja čvrstog rastvora cinkom dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u uskoj oblasti moljskih udela ZnO: 12,41 – 12,93 mol. %, tj. $\text{Bi}_{12}\text{Zn}_x\text{O}_{18+x}$, gde je $0,85 \leq x \leq 0,89$, što je bliže sastavima iz tabele 4.1.2. Osim cinkom dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza na kojima su Kreg i Stivenson [31] i Radajev i saradnici [32] postavili modele silenitske strukture, i čiji sastav odgovara odnosu Bi i Zn prema formuli 2.2.2, u tabeli 2.2.3 postoji i silenit formule $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{20}$ [64]. S obzirom na to da sastav dopanta u ovom jedinjenju premašuje onaj prema formuli 2.2.2, očigledno je da postoji širi raspon koncentracija

ZnO u kome se može dobiti jednofazni uzorak γ -Bi₂O₃ nego što literaturni podaci ukazuju. Iz tog razloga bi dalja istraživanja trebala usmeriti u tom pravcu.

Za dopiranje silenitskih faza trovalentnim katjonima, do sada su korišćeni B, Al, Ga, Fe i Tl (tabela 2.2.3.), od kojih su ovde odabrani Fe i Al. Interesantno je da je Fe uz Zn bio dopant koga su Kreg i Stivenson [31] i Radajev i saradnici [32] koristili za postavku svojih modela (poglavlje 2.2.2). Kao što se vidi u tabeli 4.1.3, jednofazni uzorak gvoždem dopirane γ -Bi₂O₃ faze dobijen je jedino pri sastavu Bi₁₂Fe_{0,48}O_{18,72}, tj. onom koji odgovara formuli 2.2.2. U slučaju većeg sadržaja Fe³⁺-jona, dolazi do pojave još jedne kristalne faze, BiFeO₃ (JCPDS 72-2112), koju je očigledno formirao višak Fe₂O₃ zaostao nakon nastanka γ -Bi₂O₃. Ipak sadržaj te faze je veoma mali (< 3 mas. %), što govori o tome da sadržaj gvožđa u γ -Bi₂O₃ fazi može da premašuje onaj prema formuli 2.2.2. Ako se na osnovu faznih sastava početne smeše i proizvoda izračuna sadržaj gvožđa, dobija se da je formula nastale γ -Bi₂O₃ faze Bi₁₂Fe_{0,74}O_{19,11}, što jeste više nego prema formuli 2.2.2.

Tabela 4.1.3. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija γ -Bi₂O₃ dopiranih katjonima M³⁺.

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametar jedinične ćelije (Å)
Bi ₁₂ Al _{0,48} O _{18,72} *	3/690	γ -Bi ₂ O ₃ (81) + α -Bi ₂ O ₃ (19)	svetložuta	10,180(1)
Bi ₁₂ FeO _{19,5}	3/690	γ -Bi ₂ O ₃ + BiFeO ₃ (< 3)	sivomrka	10,186(1)
Bi ₁₂ Fe _{0,48} O _{18,72} *	3/800	γ -Bi ₂ O ₃	zelenomrka	10,1900(5)
Bi ₁₂ Fe _{0,24} O _{18,36}	3/800	γ -Bi ₂ O ₃ (38) + α -Bi ₂ O ₃ (62)	zelenožuta	10,183(2)

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.2.

Sa početnim sastavom koji sadrži manju količinu Fe³⁺-jona nego što je predviđeno formulom 2.2.2, zaostaje višak neproreagovale α -Bi₂O₃ faze. To pokazuje da postoji minimalna količina dopanta ispod koje ne dolazi do stabilizacije γ -Bi₂O₃ faze. Međutim, proračunom na osnovu sastava početne smeše i faznog sastava proizvoda dobija se da sadržaj Fe u nastaloj γ -Bi₂O₃ fazi odgovara formuli Bi₁₂Fe_{0,64}O_{18,96}, što znači da se i u ovom slučaju u kristalnu strukturu γ -Bi₂O₃ ugradilo više Fe³⁺-jona nego prema formuli 2.2.2. Prema faznom dijagramu Koizuma i saradnika [145] za sistem Bi₂O₃-Fe₂O₃, čvrsti rastvor gvoždem dopirane γ -Bi₂O₃ faze može sadržati i do

7,5 mol. % Fe_2O_3 , što odgovara formuli $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_{0,97}\text{O}_{19,46}$. Ovo je u suprotnosti sa istraživanjem Lua i saradnika po kojima samo silenit formule $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, tj. $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_{0,48}\text{O}_{18,72}$ može da postoji na sobnoj temperaturi [147]. Suprotno navedenom, Metr i saradnici [146] i Spenaskaja i saradnici [144] smatraju da je rastvorljivost Fe_2O_3 u Bi_2O_3 minimalna ili da je uopšte nema.

U slučaju aluminijuma, sinteza je izvedena sa smešom koja je imala početni sastav u saglasnosti sa formulom 2.2.2, tj. $\text{Bi}_{12}\text{Al}_{0,48}\text{O}_{18,72}$, ali jednofazni $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nije dobijen, već je zaostala određena količina $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. To bi moglo da znači da nije bilo dovoljno dopanta da se celokupna količina $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ prevede u $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, pa bi u budućim istraživanjima trebalo pokušati sa većom količinom dopanta. U jednom istraživanju [203] čak je sa početnim sastavom $\text{Bi}_{12}\text{AlO}_{19,5}$, tj. sa znatno povećanim sadržajem dopanta zaostala neproreagovala $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Međutim, prema Levinu i Rotu [34] jednofazni čvrsti rastvor aluminijumom dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze može jedino da nastane pri sadržaju Al_2O_3 u uskom intervalu oko 6,25 mol.% što odgovara formuli 2.2.2. Mangalam (*Mangalam*) i saradnici [68] tvrde da su dobili jednofazni uzorak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji sadrži znatno više dopanta, tj. da je nastao silenit formule $(\text{Bi}_{8,87}^{3+} \text{Al}_{3,13})(\text{Bi}_{0,33}^{5+} \text{Al}_{0,67})\text{O}_{20}$.

Četvorovalentni katjoni smatraju se idealnim za sintezu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pa tako začetnik familije silenita ima formulu $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Zaista, najveći broj ovih faza i jeste dobijen sa M^{4+} -jonima (tabela 2.2.3). Međutim, od pet četvorovalentnih dopanata koji su korišćeni u ovoj disertaciji, Mn, Si i Ti jesu dali $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu, dok Ce i Hf nisu (tabela 4.1.4).

Termičkim tretmanom početne smeše sastava $\text{Bi}_{12}\text{CeO}_{20}$ nije došlo do promene, a fazni sastav „proizvoda” odgovara početnom sastavu u granicama greške (uneto je 6 mas. % CeO_2 , dok je nađeno 8 mas. %). Naknadni termički tretman na višoj temperaturi sa produžavanjem vremena žarenja i kaljenje sa 860 °C nisu doveli do prelaza $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u neki drugi polimorf bizmut(III)-oksida. Ovo je u saglasnosti sa jedinim faznim dijagramom za ovaj sistem [34], prema kome na sobnoj temperaturi postoji samo smeša $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i CeO_2 , ali i sa istraživanjem Čena (*Chen*) i Ejsela (*Eysel*) [204], koji tvrde da ta smeša postoji sve do 15 mol. % CeO_2 , dok pri većim koncentracijama počinje da se formira $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza u smeši sa CeO_2 . Pri veoma velikim koncentracijama CeO_2 (50 – 90 mol. %), dolazi do ugradnje Bi^{3+} -jona u fluoritsku strukturu CeO_2 i formiranja čvrstog rastvora [205].

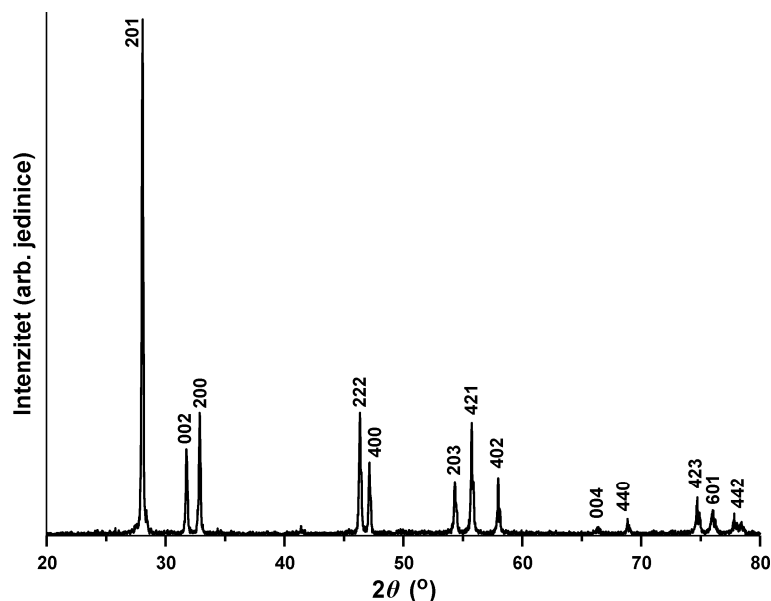
Tabela 4.1.4. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija polimorfnih modifikacija Bi_2O_3 nastalih dopiranjem katjonima M^{4+} .

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametri jediničnih ćelije (Å/°)
$\text{Bi}_{12}\text{CeO}_{20}$ *	3/690	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (92) + CeO_2 (8)	žuta	$a_\alpha = 5,847(2)$ $b_\alpha = 8,174(3)$ $c_\alpha = 7,511(3)$ $\beta_\alpha = 112,99$
$\text{Bi}_{12}\text{HfO}_{20}$ *	96/750	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	jarkonarandžasta	$a_\beta = 7,711(2)$ $c_\beta = 5,634(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ *	3/800	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (93) + $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (7)	tamnozeleno	$a_\gamma = 10,221(1)$
$\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_{19}$	3/750	$\gamma_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (65) + $\gamma_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (32) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (3)	tamnozeleno	$a_{\gamma,1} = 10,2181(6)$ $a_{\gamma,2} = 10,2627(7)$
$\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{18,66}$	6/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (46) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (54)	tamnozeleno	$a_\gamma = 10,213(2)$
$\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_{18,50}$	6/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (43) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (57)	tamnozeleno	$a_\gamma = 10,214(2)$
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ *	3/800	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	bela	$a_\gamma = 10,106(1)$
$\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0,50}\text{O}_{19}$	6/800	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (57) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (43)	svetložuta	$a_\gamma = 10,105(1)$
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ *	6/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	$a_\gamma = 10,1839(6)$
$\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_{19}$	3/800	$\gamma_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (50) + $\gamma_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (47) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (3)	žutonarandžasta	$a_{\gamma,1} = 10,1837(7)$ $a_{\gamma,2} = 10,2617(8)$

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.1.

Dopiranje hafnijumom dovelo je do nastanka jednofaznog uzorka dopirane $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sa neznatno manjim parametrom jedinične ćelije a (parametar c nije pokazao odstupanje u okviru jedne standardne devijacije) u odnosu na literaturne podatke za nedopirani $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tabela 2.2.2), što je sigurno posledica ulaska manjeg katjona (Hf) u kristalnu strukturu $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Dijagram praha ove faze prikazan je na slici 4.1.2. Nažalost, za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ne postoji fazni dijagram. U JCPDS bazi podataka postoje dve faze dopirane hafnijumom: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{HfO}_{20}$ (JCPDS 43-0197) sa parametrom jedinične ćelije 10,26 Å, i $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{Hf}_{0,34}\text{O}_{18,68}$ (JCPDS 43-0207) sa parametrima $a = 7,718$ i $c = 5,639$ Å, koji su u okviru jedne standardne devijacije jednaki ovde prikazanim parametrima. U literaturi postoji podatak da se hafnijumom dopirana $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, sa neznatno većim parametrima jedinične ćelije, može dobiti i sa manje dopanta, ali ne u vidu jednofaznog

uzorka [206]. Interesantno je da od elemenata IV grupe (Ti, Zr, Hf), jedino Ti ne može da stabilizuje β - Bi_2O_3 fazu [206].



Slika 4.1.2. Difraktogram β - Bi_2O_3 dobijenog u sistemu Bi_2O_3 - HfO_2 .

Kada su u pitanju preostala tri četvorovalentna dopanta (tabela 4.1.4), jednofazni uzorak dopiranog γ - Bi_2O_3 dobijen je u sistemu sa Si i Ti, ako je sastav početne smeše bio u skladu sa formulom $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, dok se u sistemu sa Mn, u maloj količini formirala jedna faza bogata manganom, tj. $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (JCPDS 74-1096). Kao što je to bio slučaj sa Pb i Fe, i ovde u sistemima sa znatno manjom količinom dopanta zaostaje određena količina α - Bi_2O_3 . Interesantno je da su sinteze sa smešama koje sadrže dvostruko manje MnO_2 i TiO_2 , dale dve različito dopirane γ - Bi_2O_3 faze. Ova pojava biće detaljno analizirana u poglavlju 4.1.2.

U literaturi postoje podaci za γ - Bi_2O_3 faze koje sadrže Mn, Si i Ti (tabela 2.2.3), i one uglavnom sadrže onu količinu dopanta koja je određena formulom 2.2.1. Tako se i većina autora, koja se bavila faznim dijagramom Bi_2O_3 - TiO_2 , slaže sa činjenicom da se γ - Bi_2O_3 faza može formirati jedino pri sadržaju TiO_2 od 14,3 mol. % (sastav prema formuli 2.2.1) [136, 154–156]. Ipak, u tabeli 2.2.3 se može videti da postoje titanom dopirane γ - Bi_2O_3 faze, koje sadrže neznatno manju količinu dopanta. I prema faznom dijagramu Mijazave i Tabate [155], γ - Bi_2O_3 može sadržati nešto manje dopanta (13,85 mol.% TiO_2), ali na 853 °C.

Za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ objavljen je veliki broj faznih dijagrama [34, 148–153], i većina autora se slaže da dopirana $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza može nastati jedino pri sastavu $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ili u uskom intervalu od oko 0,2 mol. % oko tog sastava. U literaturi je pronađena samo jedna $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza koja sadrži nešto manju količinu Si (tabela 2.2.3).

Kada je u pitanju sistem sa manganom, postavlja se pitanje da li sastav početne smeše treba da bude u skladu sa formulom 2.2.1, ili nekom drugom, jer izbor zavisi od oksidacionog stanja dopanta. Naime, jedino Delika (*Delicat*) i saradnici [79] tvrde da je stehiometrijski odnos dat formulom $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ pouzdan i da se mangan u silenitima zaista nalazi u oksidacionom stanju IV, dok neki autori smatraju da se Mn oksiduje tokom termičkog tretmana [166], a neki da se redukuje [57]. Možda baš iz tih razloga ne postoji nijedan fazni dijagram za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MnO}_2$. Prema pseudo-ternarnom faznom dijagramu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MnO--MnO}_2$ [207], metastabilni silenit kristališe iz rastopa koji sadrži 3 – 15 mol. % nekog oksida mangana (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 ili MnO_2).

Tabela 4.1.5. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranih katjonom V^{5+} .

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametar jedinične ćelije (Å)
$\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20,5}$	3/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (80) + $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ (20)	žuta	$a_\gamma = 10,2262(3)$
	3/750	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žuta	$a_\gamma = 10,2251(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}^*$	– (10 h mleven)	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ (u tragovima)	žutonarandžasta	$a_\gamma = 10,228(2)$
	3/500 (10 h mleven)	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	$a_\gamma = 10,203(1)$
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$	3/800	$\gamma_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (40) + $\gamma_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (60)	žuta	$a_{\gamma,1} = 10,2310(7)$ $a_{\gamma,2} = 10,257(1)$

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.3.

Vanadijum je izabran kao predstavnik elemenata sa oksidacionim brojem V. Termohemijska sinteza rađena je sa tri smeše koje su se razlikovale po sadržaju vanadijuma. Sadržaj dopanta u jednoj od početnih smeša bio je u skladu sa formulom 2.2.3, tj. $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, dok se u druge dve smeše nalazilo nešto više, odnosno nešto manje dopanta. Kao što je prikazano u tabeli 4.1.5, jednofazni uzorak dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze nastao je jedino sa V_2O_5 u količini koja odgovara formuli 2.2.3, ako se porede uzorci dobijeni isključivo termičkim tretmanom. U sistemu sa većom količinom

dopanta, pored γ - Bi_2O_3 faze, identifikovan je i $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ (JCPDS 45-0363). Međutim, prema jedinom postojećem faznom dijagramu za sistem Bi_2O_3 - V_2O_5 u oblasti sa povećanim sadržajem Bi_2O_3 [162], upravo bi početni sastav $\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20,5}$ trebalo da da jednofazni uzorak silenita dopiranog vanadijumom. Ipak, u literaturi ne postoji nijedan silenit sa tolikom količinom V_2O_5 (tabela 2.2.3). U slučaju početne smeše sa dvostruko manje dopanta nego što je to prema formuli 2.2.3, zapažen je isti fenomen kao kod Mn i Ti, tj. u uzorku su se javile dve γ - Bi_2O_3 faze. Kao što je već rečeno, ova pojava biće detaljno analizirana u poglavlju 4.1.2.

Smeša početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ tretirana je i mehanohemijski. Iako je u uzorku nađena određena količina nečistoća u vidu $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$, vanadijumom dopirana γ - Bi_2O_3 faza dobijena je odmah posle mlevenja. Naknadnim termičkim tretmanom, premda blagim poredeći sa onim primenjenim u termohemijskom postupku, nastao je jednofazni uzorak dopiranog γ - Bi_2O_3 . Iako će parametri jediničnih ćelija biti detaljno komentarisani u poglavlju 4.1.1, treba napomenuti da je vrednost parametra a silenita dobijenog kombinacijom mehanohemijskog i termohemijskog postupka za oko 0,02 Å manji od parametara svih ostalih vanadijumom dopiranih silenitskih faza. Naime, u literaturi postoji podatak da se pri mlevenju u mlinu sa čeličnim kuglama silenit može „kontaminirati” gvožđem, usled otiranja gvožđa sa kugli [208]. Ako se pretpostavi da je do tog otiranja došlo tokom mehanohemijskog tretmana uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, onda je to moralo biti u maloj količini, jer se prisustvo Fe nije moglo identifikovati na dijagramu praha. Međutim, zagrevanjem ovog uzorka na 500 °C, očigledno dolazi do oksidacije gvožđa i njegove ugradnje u kristalnu rešetku γ - Bi_2O_3 faze nominalno dopirane vanadijumom. Do smanjenja parametra jedinične ćelije dolazi jer je radijus Fe^{3+} -jona manji od radijusa V^{5+} -jona. O ovom smanjenju kao i o fenomenu dvostrukog dopiranja detaljno će biti reči u poglavlju 4.2.

Iako ne za sistem sa vanadijumom, u literaturi postoje podaci o mehanohemijskoj sintezi γ - Bi_2O_3 faza. Jednofazni uzorci dopiranih γ - Bi_2O_3 faza (sa Si, Zn, Pb i Fe) lako se dobijaju nakon 5 h mlevenja u mlinovima sa kuglama bilo od čelika bilo od ZrO_2 , bez naknadnog termičkog tretmana [208]. Postoje podaci i o silenitskim fazama sa „neverovatnim” stehiometrijskim odnosima ($\text{Bi}_{12}\text{Pb}_6\text{O}_{24}$), koje je moguće dobiti veoma intenzivnim mlevenjem u mlinovima specijalne konstrukcije [51].

Ne postoji ni jedan literaturni navod o detaljnoj strukturnoj karakterizaciji nekog silenita sa elementima sa oksidacionim brojem VI, dok se u JCPDS bazi podataka nalaze svega dve γ -Bi₂O₃ faze dopirane šestovalentnim katjonima i obe sa znatno manje dopanta nego što bi trebalo prema formuli 2.2.4 (Bi₁₂M_{0,67}O₂₀). Te dve faze su sileniti formule Bi₁₂W_{0,10}O_{18,30} (JCPDS 43-0201) i Bi₁₂Mo_{0,12}O_{18,36} (JCPDS 43-0198). Možda je baš razlog za to činjenica da je jednofazne uzorke takvih γ -Bi₂O₃ faza teško dobiti. I ovde je potvrđeno da, iako γ -Bi₂O₃ faze dopirane M⁶⁺-jonima jesu nastale, ti uzorci nisu bili jednofazni (tabela 4.1.6.).

Tabela 4.1.6. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija γ -Bi₂O₃ dopiranih katjonima M⁶⁺.

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametar jedinične ćelije (Å)
Bi ₁₂ W _{0,67} O ₂₀ *	6/800	γ -Bi ₂ O ₃ (26) + Bi ₁₄ WO ₂₄ (74)	žuta	10,252(1)
Bi ₁₂ W _{0,22} O _{18,66}	3/800	γ -Bi ₂ O ₃ (28) + α -Bi ₂ O ₃ (43) + + Bi ₁₄ WO ₂₄ (29)	žuta	10,257(1)
Bi ₁₂ Cr _{0,67} O ₂₀ *	3/800	γ -Bi ₂ O ₃ (25) + Bi ₁₄ CrO ₂₄ (75)	narandžasta	10,242(2)

* Sastav koji odgovara formuli 2.2.4.

U sistemima sa početnim sastavima koji su odgovarali formuli 2.2.4, u velikom procentu nastale su faze Bi₁₄WO₂₄, odnosno Bi₁₄CrO₂₄. Ako se uzme u obzir sadržaj dopanta u ta dva jedinjenja, ali i fazni sastavi početnih smeša i smeša proizvoda, može se izračunati udeo dopanta u nastalim γ -Bi₂O₃ fazama, pod pretpostavkom da nije došlo da isparenja uzorka. Tim proračunom dobijaju se sastavi Bi₁₂W_{0,14}O_{18,42} i Bi₁₂Cr_{0,11}O_{18,33}. Sadržaj dopanta u ovim formulama blizak je sadržaju dopanata u pomenutim Bi₁₂W_{0,10}O_{18,30} i Bi₁₂Mo_{0,12}O_{18,36}. Međutim, u sintezi sa tri puta manje dopanta takođe nije dobijen jednofazni uzorak volframom dopirane γ -Bi₂O₃ faze (tabela 4.1.6), već je pored Bi₁₄WO₂₄ ostalo i α -Bi₂O₃ faze. Bilo kakav nastanak volframom i hromom dopiranih γ -Bi₂O₃ faza u suprotnosti je sa postojećim faznim dijagramima [34, 157–159], prema kojima uopšte nema mogućnosti za stabilizaciju silenita dopiranih šestovalentnim katjonima.

4.1.1. Uticaj dopanata na stabilnost i parametar jedinične ćelije dopiranih γ -Bi₂O₃ faza

Ako se porede proizvodi nastali termičim tretmanom početnih smeša čiji je sastav u saglasnosti sa formulama 2.2.1 – 2.2.4, onda se na osnovu podataka iz tabela 4.1.1 – 4.1.6 može se zaključiti da postoje tri grupe dopanata:

- ♦ dopanti uz pomoć kojih nije bilo moguće stabilizovati γ -Bi₂O₃: Ag, Li, Ce i Hf,
- ♦ dopanti uz pomoć kojih nije bilo moguće dobiti jednofazni uzorak dopiranog γ -Bi₂O₃: Al, W i Cr, i
- ♦ dopanti uz pomoć kojih je dobijen jednofazni (ili skoro jednofazni) uzorak dopiranog γ -Bi₂O₃: Pb, Zn, Fe, Mn, Si, Ti i V.

Poredeći ove tri grupe međusobno, nameće se logičan zaključak da najstabilnije γ -Bi₂O₃ faze nastaju dopiranjem elementima iz treće od gore navedenih grupa. Međutim, ne može se smatrati da su te γ -Bi₂O₃ faze (u daljem tekstu će se koristiti sledeće oznake: $\gamma_{\text{Pb-Bi}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{\text{Zn-Bi}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{\text{Fe-Bi}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{\text{Mn-Bi}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{\text{Si-Bi}_2\text{O}_3}$, $\gamma_{\text{Ti-Bi}_2\text{O}_3}$ i $\gamma_{\text{V-Bi}_2\text{O}_3}$) jednako stabilne. Da bi se međusobno poredila termodinamička stabilnost ovih faza, treba uvesti opravdanu pretpostavku da je mehanizam nastanka γ -Bi₂O₃ sličan za sve korišćene dopante, jer se ne sme zaboraviti uticaj kinetike. To znači da se na osnovu temperature na kojoj je nastao jednofazni uzorak γ -Bi₂O₃ i vremena zadržavanja na toj temperaturi, može izvesti zaključak koja je γ -Bi₂O₃ faza stabilnija, a to je ona za čije je formiranje bila potrebna niža temperatura i kraće vreme zadržavanja.

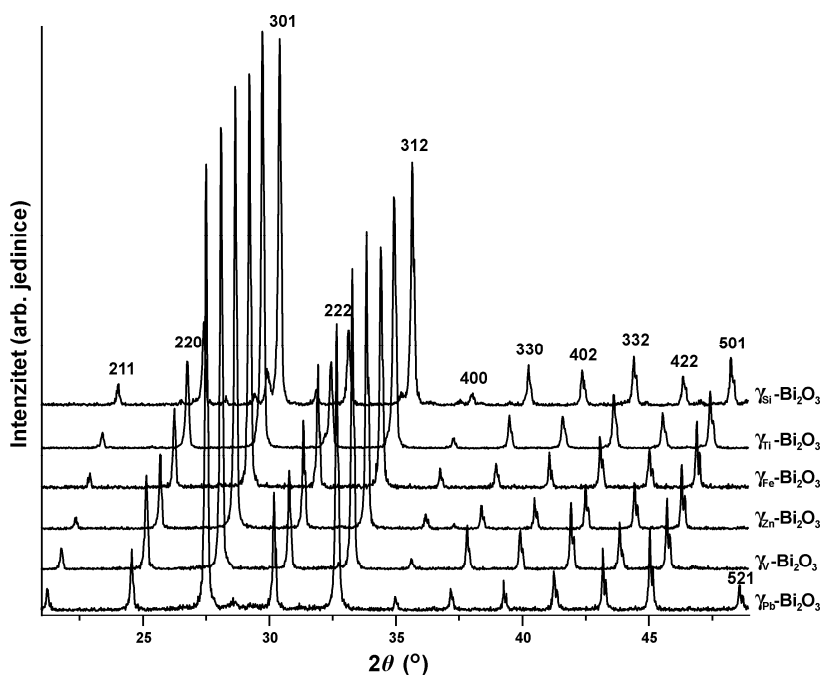
Tako se, na osnovu podataka iz tabela 4.1.2 – 4.1.5, dobija sledeći niz katjona počev od onog koji daje najmanje stabilnu dopiranu γ -Bi₂O₃ fazu: $\text{Mn}^{4+} < \text{Fe}^{3+} \approx \text{Si}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{V}^{5+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Činjenica da je $\gamma_{\text{Pb-Bi}_2\text{O}_3}$ najstabilniji, još jednom ističe veliku sličnost Pb i Bi i ranije diskutovanu mogućnost izomorfne zamene odgovarajućih jona. Laka stabilizacija $\gamma_{\text{Zn-Bi}_2\text{O}_3}$ ukazuje na to da je Zn dobar kandidat za dobijanje γ -Bi₂O₃ faza. Nešto slično rečeno je i u poglavlju 4.1, gde je pokazano da se pri dopiranju cinkom (kao i olovom) može dobiti jednofazni uzorak dopiranog γ -Bi₂O₃ i sa sadržajem cinka većim od onog prema formuli 2.2.2, što nije slučaj sa ostalim dopantima.

Kada su ostali dopanti u pitanju, očigledno je da stabilnost dopiranih γ -Bi₂O₃ faza raste sa povećanjem naelektrisanja katjona, ako se Mn ne uzme u obzir. Naime,

$\gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se smatra najmanje stabilnom fazom jer je u uzorku, i pored visoke temperature, nađen određeni procenat nečistoća u vidu $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Ipak, ta nečistoća može da bude posledica loše odabranog početnog sastava, usled mogućnosti promene oksidacionog stanja Mn tokom sinteze, kao što je to već pomenuto u poglavlju 4.1, tako da je pitanje gde je zaista mesto mangana u okviru gornjeg niza.

Ako bi se posmatrali jonski radijusi korišćenih dopanata, onda se može zaključiti da, sa izuzetkom mangana i gvožđa, stabilnost dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza raste što je dopant veći, zato što dopant gradi strukturu u kombinaciji sa jednim velikim katjonom kakav je Bi^{3+} -jon. Sve ovo znači da uticaj pojedinog dopanta na stabilnost silenita nije lako predvideti i da treba uzeti u obzir više faktora. Ipak, kako se u literaturi ne mogu pronaći termodinamički podaci za dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, navedeni niz se može koristiti kao putokaz u budućim istraživanjima.

Parametri jediničnih ćelija svih dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza (tabele 4.1.2 – 4.1.6) slažu se sa literaturnim podacima (tabela 2.2.3) u okviru greške od $\pm 0,01 \text{ \AA}$, bez obzira na to da li je dobijen jednofazan uzorak ili ne. Ovim je potvrđeno da parametar jedinične ćelije pre svega zavisi od veličine dopanta i veći je što je njegov jonski radijus veći. Delovi difraktograma nekih dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza prikazani su na slici 4.1.3. Jasno se vidi pomeranje difrakcionih pikova ka većim vrednostima 2θ kako se parametar jedinične ćelije odgovarajuće $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze smanjuje.



Slika 4.1.3. Delovi difraktograma jednofaznih dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Na parametre jediničnih ćelija dopiranih γ -Bi₂O₃ faza uglavnom ne utiče uneta količina dopanta, tj. vrednost a ostaje nepromenjena za odgovarajući dopant čak i kada količina unetog dopanta nije u saglasnosti sa formulama 2.2.1 – 2.2.4. Ovo potvrđuju i literaturni podaci za Bi₁₂Si_{0,87}O₂₀ [74], Bi₁₂Ge_{0,95}O₂₀ [78], Bi₁₂Ti_{0,9}O_{19,8} [77], Bi₁₂Ti_{0,91}O_{19,88} [80] i Bi₁₂(Bi³⁺_{0,5}V_{0,5})O₂₀ [82] kod kojih je parametar jedinične ćelije ostao nepromenjen iako je nađena količina dopanta bila manja od predviđene za te sisteme. Ni veća količina dopanta od onih datih pomenutim formulama bitno ne utiče na parametar jedinične ćelije, što je u skladu sa literaturnim podacima za Bi₁₂ZnO₂₀ [64], Bi₁₂Cd_{3,6}O₂₀ [64], Bi₁₂PbO₁₉ [66], Bi₁₂Pb₆O₂₄ [51], Bi₁₂(Bi³⁺_{0,25}B_{0,5})O_{19,25} [67], Bi₁₂P_{0,93}O₂₀ [72], Bi₁₂(Bi⁵⁺_{1,5}P)O_{24,25} [81], Bi₁₂As_{0,85}O₂₀ [72] i Bi₁₂(Bi³⁺_{0,03}V_{0,89})O₂₀ [33]. Međutim, osim u slučaju dopiranja cinkom i kadmijumom [64], nema podataka o urađenoj hemijskoj analizi na pomenutim uzorcima, tako da se u većini slučajeva radi o nominalnom sastavu. Udeo dopanta u sistemima sa fosforom i arsenom [72], određen je Ritveldovim utičnjavanjem okupacije M-mesta.

Iako su raspolagali sa dosta nepreciznim vrednostima, još su Levin i Rot utvrdili linearnu zavisnost parametara jediničnih ćelija dopiranih γ -Bi₂O₃ faza od jonskih radijusa dopanata [34]. Ako se uzmu u obzir vrednosti parametara a za dopirane γ -Bi₂O₃ faze dobijene u ovoj disertaciji i literaturni podaci za γ -Bi₂O₃ faze dopirane sa Co [63], Cd [65], B [67], Ga [69], Tl [71], Ge [75], P [72] i As [72], kao i vrednosti jonskih radijusa (r_i) odgovarajućih dopanata [39], dobija se dijagram prikazan na slici 4.1.4, na kome se uočavaju dve paralelne prave. Donja prava odnosi se na dopante u oksidacionim stanjima II, III i IV, a metodom najmanjih kvadrata dobija se njena jednačina:

$$a = 10,09(1) + 0,17(2)r_i \quad (4.1.1)$$

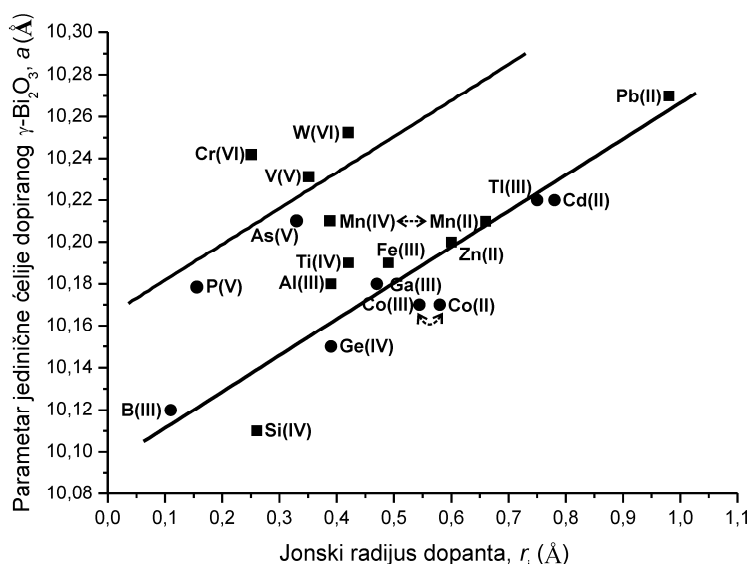
dok se gornja prava sa jednačinom:

$$a = 10,16(1) + 0,17(11)r_i \quad (4.1.2)$$

odnosi na dopante u oksidacionim stanjima V i VI.

Drugačije ponašanje katjona sa većim oksidacionim brojem od IV, na prvi pogled moglo bi se objasniti uvođenjem dodatnog atoma kiseonika u strukturu. Naime, kako je već pomenuto u poglavlju 2.2.2, kada je količina dopanta u položaju $2a$ veća od one date formulama 2.2.3 i 2.2.4, višak pozitivnog naelektrisanja neutrališe se delimičnom okupacijom položaja $6b$ atomima O4 [33]. Međutim, sastavi početnih

smeša bili su u saglasnosti sa tim formulama, pa se, pogotovo kod V gde je dobijen jednofazni uzorak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tabela 4.1.5), ne može govoriti o povećanom sadržaju dopanta.



Slika 4.1.4. Zavisnost parametara jediničnih ćelija dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza od jonskog radijusa dopanta. Podaci iz ove disertacije prikazani su simbolom ■, a literaturni podaci simbolom ●.

Kod sistema sa Cr i W, nije tačno poznat hemijski sastav dobijene dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze jer su se tokom reakcije formirale i neke druge faze, ali je prema sastavu izračunatom u poglavlju 4.1, sadržaj dopanata u γ_{Cr} - i $\gamma_{\text{W}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ manji nego prema formuli 2.2.4. To znači da u strukturi ovih jedinjenja ne postoji atom O4. Što se tiče dopiranja sa As i P [72], uzorci su bili jednofazni, tj. identifikovana je samo dopirana $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Međutim, autor navedenog rada primetio je veliku neuređenost M-mesta, koja je uticala i na povećanje izotropnih parametara pomeranja atoma O3. Ovo bi mogao biti razlog neočekivanog širenja jediničnih ćelija $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranih M^{n+} -jonima za $n > 4$.

Opet se najveća nedoumica javila kod tumačenja $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dopirane manganom. U reakcionu smešu mangan je unet u obliku MnO_2 , dakle sa oksidacionim brojem IV. Parametar jedinične ćelije $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog sa Mn, bliži je gornjoj pravoj koja odgovara dopantima u oksidacionom stanju većem od IV. To znači da je iz nekog razloga došlo do povećanja vrednosti parametra a , ili je za proračun uzet manji jonski radijus nego što bi trebalo. Ako je ovo drugo slučaj, to bi značilo da je tokom sinteze

došlo do redukcije Mn(IV) do Mn(III) ili Mn(II), jer je $r_i(\text{Mn}^{4+}) = 0,39 \text{ \AA}$, a $r_i(\text{Mn}^{2+}) = 0,66 \text{ \AA}$ u tetraedarskoj koordinaciji [39] (ne postoji podatak o veličini Mn^{3+} -jona sa koordinacionim brojem 4, ali neka istraživanja potvrđuju da se on može naći u tetraedarskoj koordinaciji [209]). Ako bi se u dijagram na slici 4.1.4, ucrtala $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopirana Mn^{2+} - umesto Mn^{4+} -jonima, onda bi se parametar jedinične ćelije takve faze odlično uklopio na donjoj pravoj.

U prilog teoriji o redukciji mangana, ide i činjenica da je u reakcionoj smeši, osim dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, pronađen i $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ u kome postoje i Mn(III) i Mn(IV). Oksidacionim stanjem mangana u silenitskim fazama, bavili su se Delika i saradnici [79], koje je zanimalo zašto se Mn u silenitima nalazi u tetraedarskom, a ne uobičajenom oktaedarskom okruženju. Oni su, pomoću IC spektroskopije, utvrdili da je u $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazi Mn u oksidacionom stanju IV. S druge strane, već je rečeno u poglavlju 4.1 da neki autori smatraju da se Mn redukuje tokom termičkog tretmana [57], a neki čak pominju i njegovu oksidaciju [166]. Neov (*Neov*) i saradnici [57] zaključili su da se tokom rasta nestehiometrijskog monokristala $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_x\text{O}_{20}$, Mn redukuje iz IV u III, a da se kao posledica te redukcije, Bi delimično oksiduje iz III u V. Međutim, u tom istraživanju ima nekih nelogičnosti, kao što je mali parametar jedinične ćelije dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze [$10,153(1) \text{ \AA}$] i podatak da se u položaju $2a$ nalaze Bi^{3+} , Bi^{5+} i Mn^{3+} -jon. Valant i Suvorov [166] smatraju da se Mn(IV) delimično oksiduje tokom sinteze zbog čega se u strukturi javlja višak kiseonika (autori ne prikazuju detalje, ali je pretpostavka da bi trebalo da se uvede O4 atom). Na osnovu svega ovde rečenog o $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazama dopiranim manganom, može se zaključiti da je oksidaciono stanje dopanta još uvek nepoznato i da bi ta dilema mogla da bude predmet nekog od narednih istraživanja.

Od ostalih katjona, jedino još Si i Co primetno odstupaju od donje prave. Za Si postoji tumačenje [47] da je Šenon (*Shannon*) [39] za oko $0,02 \text{ \AA}$ precenio radijus Si^{4+} -jona, čime bi se on približio donjoj pravoj. Kod Co postoji dilema da li se on nalazi u oksidacionom stanju II ili III jer je parametar jedinične ćelije manji nego što je to očekivano za Co^{2+} -jone. Ako je tačno to što Mari (*Mary*) i saradnici tvrde da su dobili silenit dopiran Co^{2+} -jonima [63], onda kao da je došlo do sažimanja strukture. Osim manjeg parametra a , veze Co/Bi2–O3 i veze oko Bi1 kraće su od očekivanih. S druge strane, za Co^{3+} -jon nije uobičajena tetraedarska koordinacija, ali se on u nekim spinelima može naći i u tom okruženju i to sa takvim jonskim radijusom koji bi se

dobro slagao sa donjom pravom [210]. Postoje barem još dva kontradiktorna istraživanja o silenitima dopiranim kobaltom. Jedno je već pomenuto u poglavlju 2.2.2 kao nepouzđano zbog veoma malih parametara a za sve opisane silenitske faze, pa tako u slučaju $\gamma\text{-Co-Bi}_2\text{O}_3$ iznosi samo 10,138(2) Å [50]. Drugi rad opisuje silenit formule $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{24}$ [84], za čiji parametar jedinične ćelije autori tvrde da iznosi 10,206(5) Å, što bi idealno ležalo na donjoj pravoj na slici 4.1.4. Međutim, pažljivom analizom difraktograma prikazanom u tom radu, može se zaključiti da su autori pogrešno izračunali parametar a , i da bi trebalo da iznosi 10,186(2) Å, što je približno vrednosti iz rada [63].

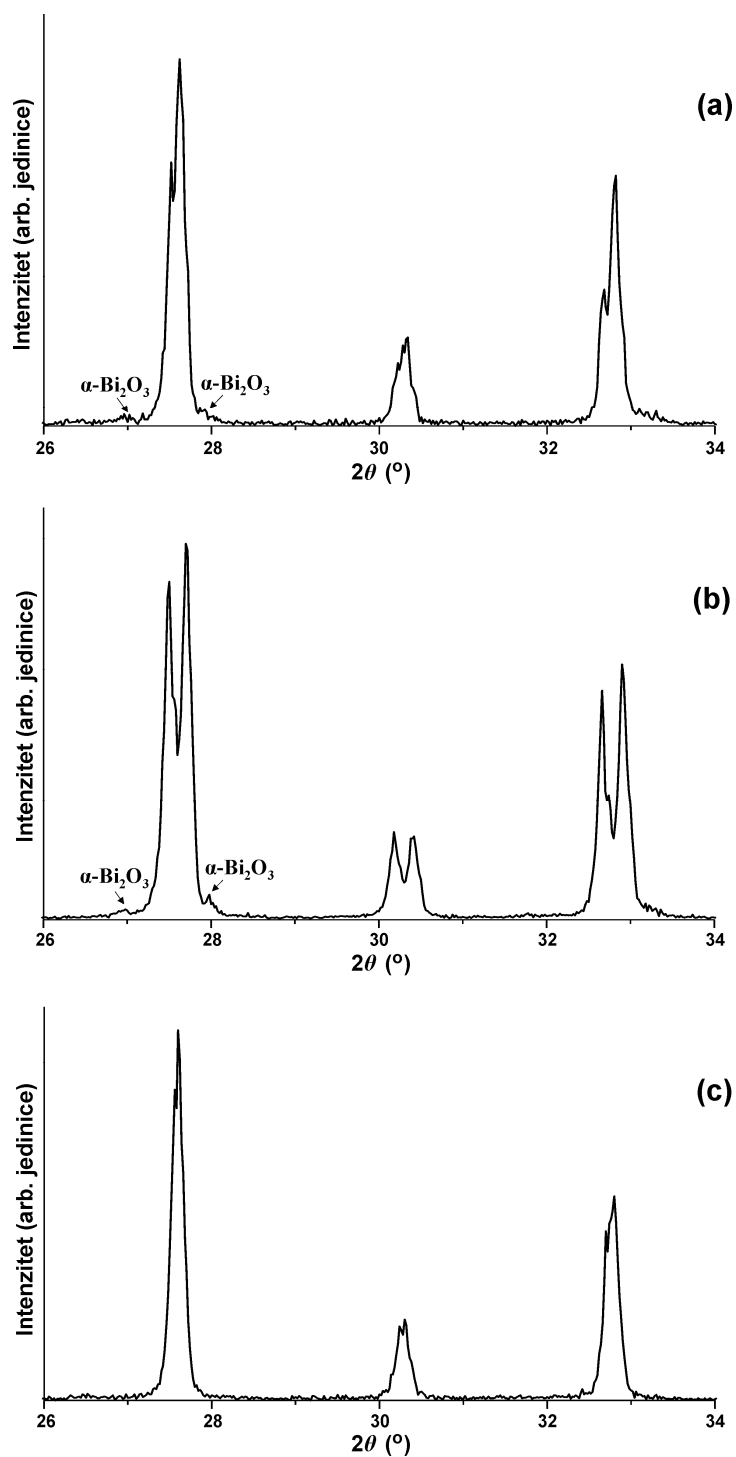
Na kraju se postavlja pitanje otkud uopšte linearna zavisnost između parametra jedinične ćelije i jonskog radijusa dopanta. Činjenica je da dužine veza M–O3 zavise od dopanta, ali se cela struktura ne bi mogla tako lako adaptirati kada bi njen preostali deo bio „čvrst”. Tu fleksibilnost silenitske strukture treba dovesti u vezu sa poliedrom oko atoma Bi1, tj. sa poliedrom $\text{Bi1EO}_{(5+2)}$. Kako se oko atoma Bi1, osim 5 kraćih veza Bi1–O, nalaze i dve duge veze (slika 2.2.5.b), one se verovatno mogu prilagođavati onome što nameće tetraedar MO_4 . Ne treba zaboraviti ni slobodan elektronski par na jonu bizmuta i njegovu „mekoću” [211, 212]. Na kraju treba istaći da prisustvo velikog Bi^{3+} -jona na M-mestu (Bi2) u maloj količini ne utiče na povećanje parametra jedinične ćelije jer se u tom slučaju stvaraju vakancije na mestu O3.

Sve navedeno znači da se ovde utvrđene linearne zavisnosti parametra a od jonskog radijusa dopanta bez velike greške mogu koristiti za predviđanje parametara jediničnih ćelija dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, za bilo koji budući dopant čiji su radijus i naelektrisanje poznati, tj. ovim se omogućava dirigovana modifikacija strukturnih parametara silenita.

4.1.2. Koegzistencija dve $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze

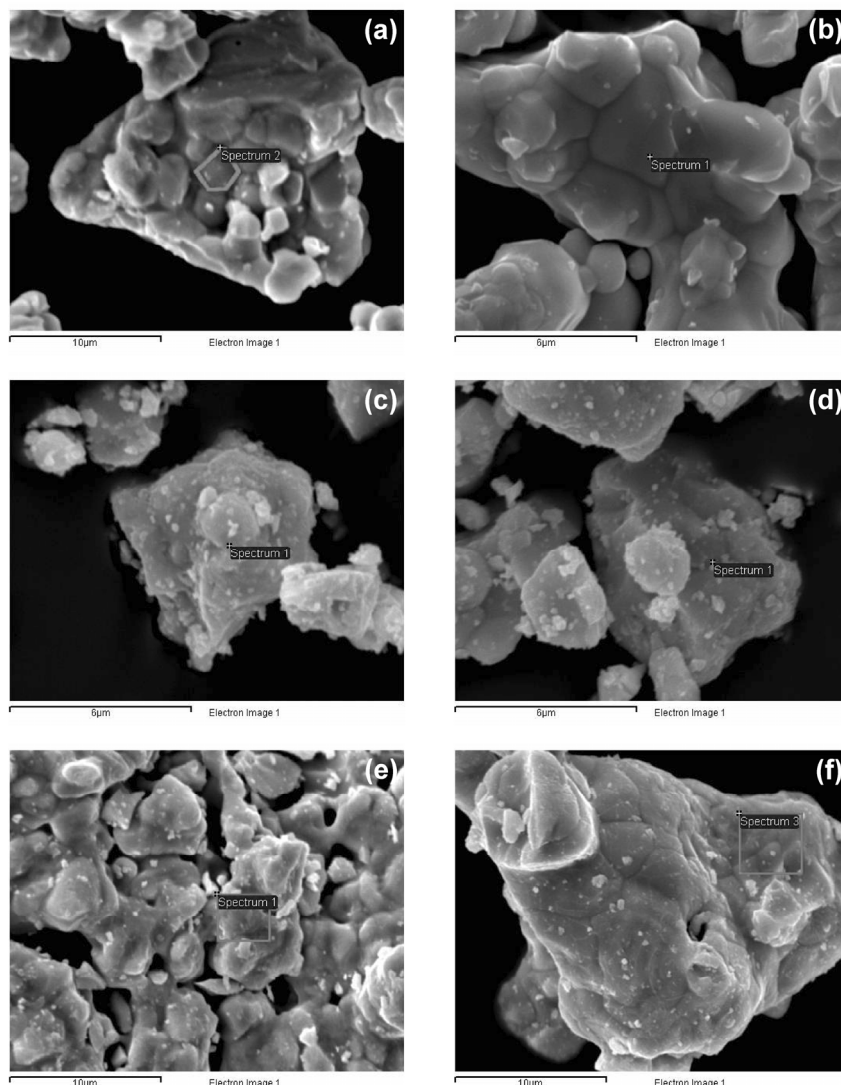
Kao što je već pomenuto u poglavlju 4.1, i prikazano u tabelama 4.1.4 i 4.1.5, termički tretman tri pseudo-binarnih smeša sa dvostruko manjom količinom dopanta nego što je određeno formulama iz poglavlja 2.2.2, a to su $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$, doveo do nastanka smeše dve $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sa različitim parametrima

jedinične ćelije. Ovo je uočljivo i na difraktogramima ovih proizvoda (slika 4.1.5), gde se jasno vidi razdvajanje pikova dve faze.



Slika 4.1.5. Delovi difraktograma uzoraka dobijenih termičkim tretmanom smeša sa početnim sastavom (a) $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, (b) $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, i (c) $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$.

Na osnovu izračunatih parametara jediničnih ćelija, može se zaključiti da je jedna od faza u ispitivanim uzorcima dopirana γ - Bi_2O_3 i to manganom ($\gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$), titanom ($\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$) i vanadijumom ($\gamma_{\text{V}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Parametar jedinične ćelije preostale faze (u daljem tekstu $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$) u svim slučajevima iznosi oko 10,26 Å što je vrednost parametra koja odgovara nedopiranim γ - Bi_2O_3 fazama [1, 2, 5, 213].



Slika 4.1.6. SEM slike nekih proizvoda nastalih od pseudo-binarnim smeša:
 $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$: (a) zрно bogato i (b) zрно siromašno manganom.
 $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$: (c) zрно bogato i (d) zрно siromašno titanom.
 $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$: (e) zрно bogato i (f) zрно siromašno vanadijumom.
 Oznake na slikama predstavljaju tačke i oblasti uzete za EDX analizu.

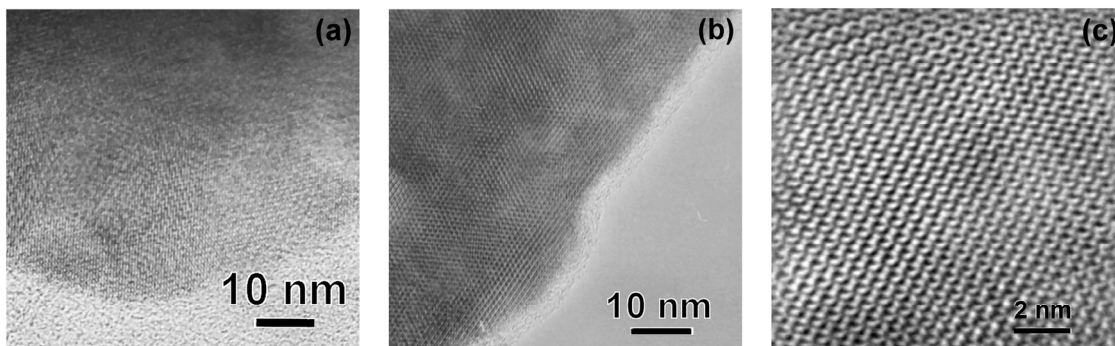
SEM slike ovih smeša prikazane su na slici 4.1.6. Iako dobijen nakon najbližeg termičkog tretmana, proizvod nastao od smeše početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$ (slike

4.1.6.a i 4.1.6.b), sastoji se iz dobro sinterovanih zrna. Do sinterovanja je došlo i u sistemu sa V jer se uočavaju zaobljene čestice (slike 4.1.6.e i 4.1.6.f). Nasuprot njima, proizvod nastao pri dopiranju titanom (slike 4.1.6.c i 4.1.6.d) nema jasno definisana zrna. Svaki od dobijenih uzoraka sastoji se od aglomerisanih zrna slične morfologije tako da nije bilo moguće napraviti jasnu razliku između prisutnih faza.

Ipak, EDX analiza je potvrdila koegzistenciju dve različite silenitske faze, jer su u sva tri sistema nađena zrna bogata i zrna siromašna dopantom (tabela 4.1.7). Ni u jednom uzorku nije nađena γ - Bi_2O_3 faza bez primesa. Koncentracija dopanta u zrnima koja su njime siromašna bila je približno ista u sva tri sistema i iznosila je približno 0,2 at. %, što je na granici detekcije EDX analize. Sadržaji dopanata u zrnima koja su njima bogata uglavnom se slažu sa sastavom polazne smeše, ali nisu u saglasnosti sa formulama 2.2.1 i 2.2.3 prema kojima taj sadržaj maksimalno može iznositi 3,03 at. % za Mn^{4+} i Ti^{4+} , odnosno 2,44 at. % za V^{5+} -jone.

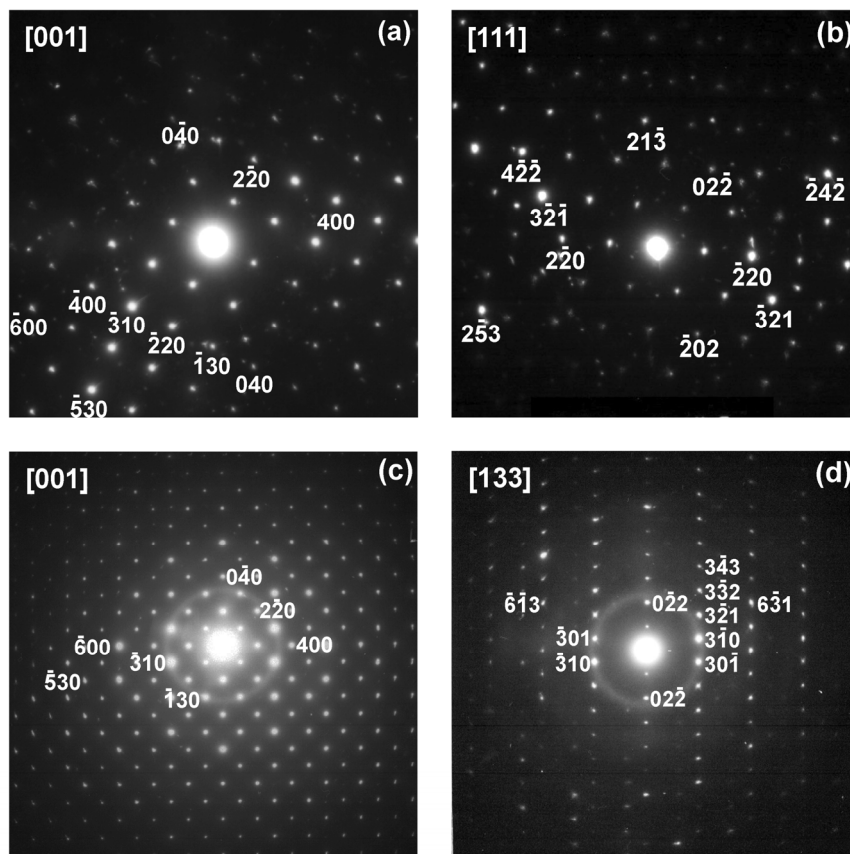
Tabela 4.1.7. EDX analiza proizvoda nastalih termičkim tretmanom pseudo-binarnih smeša početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$.

Početni sastav	Sadržaj dopanta, at. %	
$\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$ (1,59 at. % Mn)	zrno bogato maganom	$1,90 \pm 0,27$
	zrno siromašno maganom	$0,17 \pm 0,07$
$\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ (1,59 at. % Ti)	zrno bogato titanom	$1,07 \pm 0,07$
	zrno siromašno titanom	$0,19 \pm 0,08$
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$ (1,27 at. % V)	zrno bogato vanadijumom	$1,28 \pm 0,27$
	zrno siromašno vanadijumom	$0,18 \pm 0,08$



**Slika 4.1.7. (a) HRTEM slika zrna bogatog titanom duž pravca [001]
(b) HRTEM slika zrna siromašnog titanom duž pravca [111]
(c) HRTEM slika zrna bogatog vanadijumom duž pravca [001].**

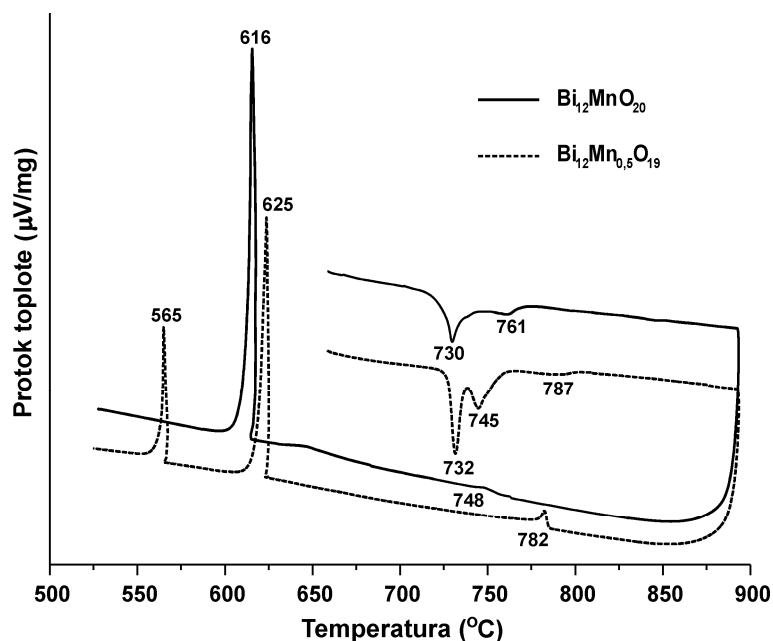
HRTEM slike (4.1.7) pokazuju odsustvo defekata i kod zrna bogatih i kod zrna siromašnih dopantom, što znači da su se dopanti dobro ugradili u kristalnu strukturu. Radi potvrde prethodnih rezultata, urađena je i SAED analiza. Izabrani su sistemi sa titanom ($\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$) i vanadijumom ($\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$) zbog najveće i najmanje razlike u parametrima jediničnih ćelija između dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Još jednom je utvrđeno prisustvo obe vrste zrna, i onih bogatih i onih siromašnih dopantom (slika 4.1.8). Difrakcija elektrona na zrnima bogatim titanom (slika 4.1.8.a) i vanadijumom (slika 4.1.8.c), pokazuje prisustvo odgovarajuće $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze [54, 82]. Na difrakcionim slikama zrna siromašnih titanom (slika 4.1.8.b) i vanadijumom (slika 4.1.8.d), može se identifikovati nedopiran $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1].



Slika 4.1.8. SAED proizvoda nastalih od pseudo-binarnih smeša: $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$: (a) zrno bogato i (b) zrno siromašno titanom. $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$: (a) zrno bogato i (b) zrno siromašno vanadijumom. U gornjem levom uglu označeni su pravci difrakcije.

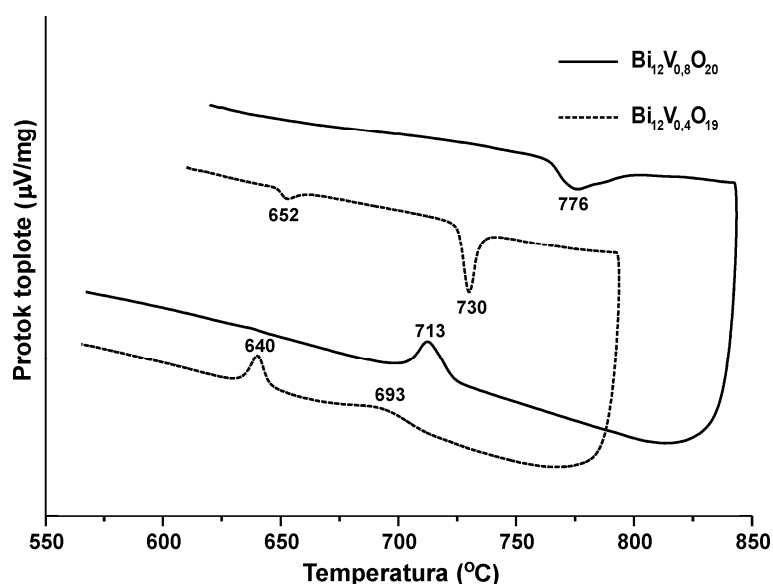
Interesantno je da se od svih ispitivanih sistema koegzistencija dve γ - Bi_2O_3 faze javila samo u sistemima gde se dopant nalazi u položaju $2a$, tj. gde je mesto M tetraedarsko. Ovo se može dovesti u vezu sa tim što Bi^{3+} -jon ne može da postoji u tetraedarskom okruženju (poglavlje 2.1), pa ne može deliti položaj $2a$ sa dopantom u vidu čvrstog rastvora. Stoga Bi^{3+} -jon formira novu γ - Bi_2O_3 fazu u kojoj se on nalazi u položaju $8c$.

Diferencijalna termijska analiza urađena je za sisteme sa manganom i vanadijumom. Kako to prikazuju ciklične DTA krive (slika 4.1.9), pri zagrevanju uzorka dobijenog termičkim tretmanom polazne smeše sastava $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, pojavljuju se dva fazna prelaza: $\gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Međutim, kada se zagreva uzorak dobijen od polazne smeše sastava $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, vidljiv je samo jedan prelaz, tj. $\gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Temperature prelaza manganom dopirane γ - Bi_2O_3 faze u δ - Bi_2O_3 fazu praktično su iste u oba uzorka ($\approx 730^\circ\text{C}$) i odlično se slažu sa literaturom [34].



Slika 4.1.9. Ciklične DTA krive proizvoda nastalih termičkim tretmanom smeša početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$. Pikovi nagore odgovaraju egzotermnim procesima.

Daljim zagrevanjem dolazi do topljenja, i to na 761 °C za sistem nominalnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, odnosno na 787 °C za $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$. Obe temperature nešto su niže nego na faznom dijagramu Levina i Rota za sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ [34]. Pri hlađenju najpre kristališe $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza čija se dalja transformacija odvija u dva prelaza ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$) za uzorak iz sistema $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, a samo sa jednim prelazom ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$) za uzorak iz sistema $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Sve pomenute transformacije su reverzibilne, ali dok procese topljenje–kristalizacija odlikuje mali histerezis (5 – 13 °C), za povratne prelaze $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ karakterističan je izuzetno veliki histerezis. Nezavisno od uzorka, taj prelaz za $\gamma_{\text{Mn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ iznosi oko 100 °C, dok je za $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oko 180 °C.



Slika 4.1.10. Ciklične DTA krive proizvoda nastalih termičkim tretmanom smeša početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$. Pikovi nagore odgovaraju egzotermnim procesima.

Slično ponašanje, u smislu da pri zagrevanju postoje dva prelaza za proizvod nastao od polazne smeše sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$, a samo jedan kod proizvoda nastalog od $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, nađeno je i u sistemu sa vanadijumom (slika 4.1.10). Prema faznim dijagramima Kargina i Voevodskog (slika 2.3.2), vanadijumom dopirana silenitska faza ima formulu $\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20,5}$, i njen prelaz u $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, odigrava se na 765 °C, što je blisko eksperimentalnoj temperaturi od 776 °C uočenoj pri zagrevanju proizvoda nastalog od početne smeše $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$. Na cikličnoj krivoj za proizvod iz sistema $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$

uočavaju po dva endotermna i dva egzotermna pika pri zagrevanju, odnosno hlađenju. Po analogiji sa sistemom sa Mn, pomenuti pikovi bi se mogli pripisati reverzibilnim prelazima: $\gamma_V\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, odnosno $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Za ove prelaze zapažen je nešto manji histerezis (12 – 63 °C) nego što je to bio slučaj kod sistema sa Mn.

Međutim, prema podacima sa dijagrama Kargina i Voevodskog (slika 2.3.2.b) prelazi $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma_V\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (čvrsti rastvor) $\rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ odigravaju se na 645, odnosno 710 °C što je blisko temperaturama faznih prelaza zabeleženim pri zagrevanju proizvoda iz sistema $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$. To znači da bi se prethodno pomenuti pikovi mogli pripisati i ovim prelazima. Sa druge strane, temperatura od 652 °C može biti i temperatura prelaza $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, jer je ova vrednost bliska temperaturama 663 i 650 °C koje su Harvig [2], odnosno Levin i Rot [5], naveli za taj prelaz.

Nominalno nedopirana ili nedopirana $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza?

Parametar jedinične ćelije nedopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze određen je iz difrakcionih podataka prikupljenih na visokim temperaturama i ta vrednost iznosi 10,268(1) Å [2]. Ovako velika vrednost parametra a nedopiranog silenita može se objasniti činjenicom da se u $8c$ mesto smešta veliki katjon bizmuta. Ista vrednost parametra a (10,268 Å) navodi se u istraživanju Levina i Rota [5], ali uz komentar da je $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu nemoguće dobiti bez kaljenja ili prisustva nečistoća. Nešto niža vrednost parametra jedinične ćelije [10,2501(5) Å] utvrđena je kod $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dobijenog zagrevanjem $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji sadrži 0,1 mas. % CdO [1], ali i kod uzoraka dopiranih sa 0,1 at. % V i 0,1 at. % As (10,255, odnosno 10,256 Å) [213]. Još jedan uzorak koji sadrži 0,1 at. % V ima znatno veći parametar (10,265 Å) od ostalih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranih vanadijumom [214]. Dakle, sve ove faze imaju sličan i veliki parametar jedinične ćelije što ukazuje da se u položaju $8c$ nalazi samo Bi^{3+} -jon.

Međutim, autori navedene silenite obično nazivaju dopiranim, iako se sadržaj „dopanata” lako može opisati i kao prisustvo nečistoća, pa se takvi uzorci $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mogu smatrati i nominalno nedopiranim. Stoga se postavlja se pitanje da li je uopšte moguće dobiti nedopirane uzorke $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na sobnoj temperaturi.

Istraživanja iz ove disertacije idu u prilog nazivu „nominalno nedopiran” jer su nastale $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze ipak minimalno dopirane. Prethodno opisani EDX rezultati (tabela 4.1.7), ukazuju na to da je mala količina dopanta u iznosu od 0,2 at.%,

neophodna i dovoljna za stabilizaciju γ - Bi_2O_3 faze. To znači da Bi^{3+} -joni dele M-mesto sa drugim katjonima praveći neku vrstu čvrstog rastvora te da je korišćenim metodama sinteze nemoguće dobiti potpuno nedopiranu γ - Bi_2O_3 fazu na sobnoj temperaturi.

Ova činjenica ukazuje na još jedan nedostatak postojećih faznih dijagrama Bi_2O_3 - M_xO_y . Ni na jednom od njih ne postoji čvrsti rastvor γ - Bi_2O_3 sa veoma malom koncentracijom nekog dopanta već isključivo čvrsti rastvor α - Bi_2O_3 . Stoga bi detaljnim istraživanjem trebalo korigovati postojeće fazne dijagrame i u njih ucrtati oblast čvrstih rastvora γ - Bi_2O_3 koji sadrže minimalnu količinu dopanta, tamo gde ona zaista postoji.

4.1.3. Sistem Bi_2O_3 - PbO

Sistem Bi_2O_3 - PbO mora biti posebno opisan jer se zbog sličnosti sa Bi^{3+} -jonom Pb^{2+} -jon drugačije ponaša u ulozi dopanta u odnosu na druge katjone. Već je navedeno da je u sintezama sa tri početne smeše sa najviše dopanta (20,00 – 37,50 mol. % PbO), pored željene γ - Bi_2O_3 faze, nastala i jedna faza bogata olovom (β_2 - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$). Istovremeno, u sintezi sa najmanjom količinom dopanta (2,60 mol. % PbO) zaostaje velika količina α - Bi_2O_3 faze (tabele 4.1.2 i 4.1.8).

Najinteresantnije je to da je jednofazni uzorak γ - Bi_2O_3 dobijen u veoma širokom rasponu koncentracija dopanta, tj. od 5,06 do 16,67 mol. % PbO . Iz ovoga sledi da je najmanje oko 5,1 mol. % PbO neophodno za stabilizaciju γ - Bi_2O_3 , te da će pri manjim koncentracijama dopanta u sistemu zaostajati neproreagovala količina α - Bi_2O_3 . S druge strane, u kristalnu strukturu γ - Bi_2O_3 ne može da se ugradi više od oko 16,7 mol. % PbO , pa će tako unošenje veće količine dopanta uzrokovati nastanak β_2 - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Kao ilustracija, na slici 4.1.11 prikazani su delovi difraktograma smeše γ - Bi_2O_3 i β_2 - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, smeše γ - i α - Bi_2O_3 i jednofaznog uzorka olovom dopirane γ - Bi_2O_3 faze.

Rezultati dobijeni analizom cikličnih DTA krivih prikazani su u tabeli 4.1.8 (eksperimentalno određene temperature pripisane su faznim prelazima očitanim sa postojećeg faznog dijagrama Bi_2O_3 - PbO [160]), a neki primeri ilustrovani su na slici 4.1.12. Slično tumačenju faznog dijagrama Bi_2O_3 - PbO , i ovde dobijeni rezultati mogu se podeliti na osnovu faznog sastava proizvoda i diskutovati u tri odvojene celine:

- ♦ $x < 5,1$ mol. % PbO – oblast u kojoj koegzistiraju α - i γ - Bi_2O_3 faze,
- ♦ $5,1 \leq x \leq 16,7$ mol. % PbO – oblast u kojoj postoji jednofazni γ - Bi_2O_3 , i

- ♦ $16,7 < x \leq 37,5$ mol. % PbO – oblast u kojoj su γ -Bi₂O₃ i β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇.

Odmah je uočljivo da navedeni intervali ne odgovaraju pomenutom faznom dijagramu (slika 2.3.1), na kome ove tri oblasti postoje pri sledećim vrednostima molskog udela PbO: $x < 14,3$, $x = 14,3$ i $14,3 < x \leq 37,5$ mol. % .

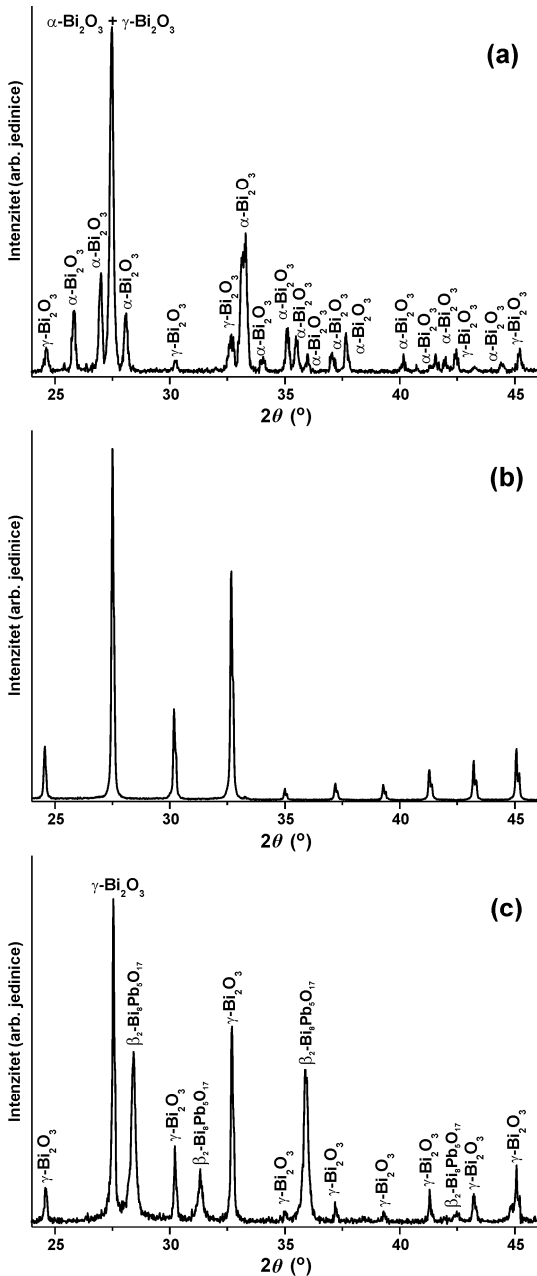
Tabela 4.1.8. Početni sastav, udeo dopanta, fazni sastav proizvoda i temperature faznih prelaza u sistemu Bi₂O₃–PbO.

Početni sastav	Molski udeo PbO (mol. %)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Temperatura faznog prelaza (°C)*										
			$\alpha + \gamma$ ↓ $\alpha + \delta$	$\alpha + \delta$ ↓ δ	γ ↓ δ	$\gamma + \beta_2$ ↓ $\gamma + \text{BPO}$	$\gamma + \text{BPO}$ ↓ $\gamma + \beta_{ss}$	$\gamma + \beta_{ss}$ ↓ β_{ss}	$\gamma + \beta_{ss}$ ↓ $\delta + \beta_{ss}$	topljenje	L ↓ δ	δ ↓ $\gamma + \beta_2$ ili γ ili $\alpha + \gamma$	
Bi ₁₂ Pb _{0,16} O _{18,16}	2,60	γ -Bi ₂ O ₃ (14) + α -Bi ₂ O ₃ (86)	709	730							824	817	605
Bi ₁₂ Pb _{0,32} O _{18,32}	5,06	γ -Bi ₂ O ₃	690	722							815	809	597
Bi ₁₂ Pb _{0,33} O _{18,33}	5,26	γ -Bi ₂ O ₃	696	717							807	799	582
Bi ₁₂ Pb _{0,50} O _{18,50}	7,69	γ -Bi ₂ O ₃	701	716							806	799	582
Bi ₁₂ Pb _{0,81} O _{18,81}	11,89	γ -Bi ₂ O ₃			714						782	755	550
Bi ₁₂ PbO ₁₉	14,29	γ -Bi ₂ O ₃			710						782	774	573
Bi ₁₂ Pb _{1,09} O _{19,09}	15,37	γ -Bi ₂ O ₃			711						777	771	664
Bi ₁₂ Pb _{1,20} O _{19,20}	16,67	γ -Bi ₂ O ₃			709						778	770, 729	663
Bi ₁₂ Pb _{1,50} O _{19,50}	20,00	γ -Bi ₂ O ₃ (90) + β_2 -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (10)				589	615	710			732, 758	753, 724	574
Bi ₁₂ Pb _{2,18} O _{20,18}	26,65	γ -Bi ₂ O ₃ (82) + β_2 -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (18)				591	615	709			728	721, 728	563
Bi ₁₂ Pb _{3,60} O _{21,60}	37,50	γ -Bi ₂ O ₃ (62) + β_2 -Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇ (38)				592	620		691	704	700	700	557

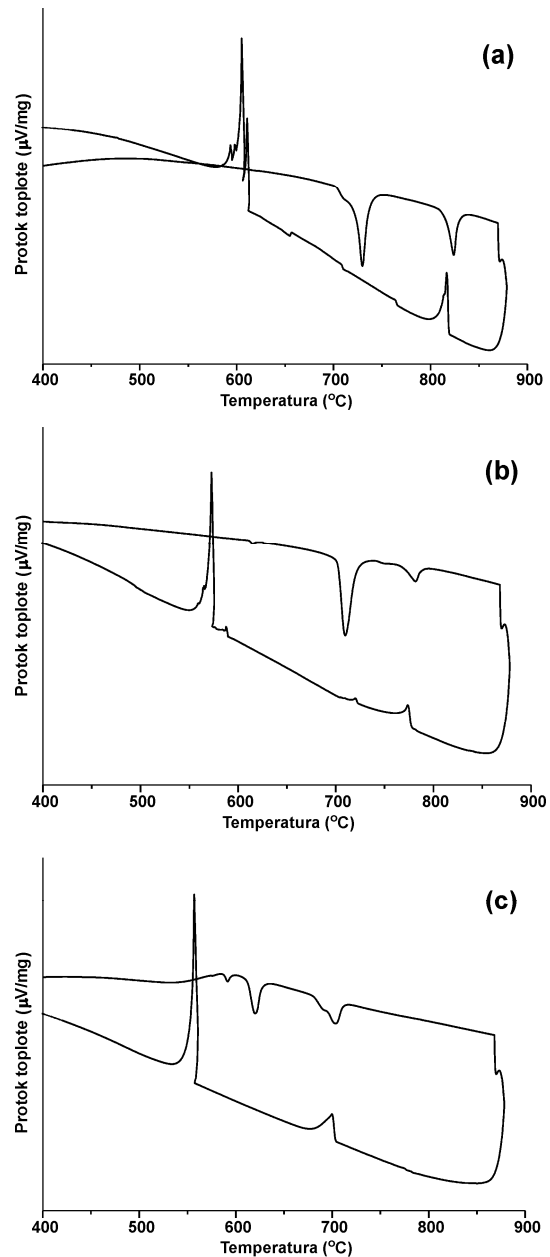
* Oznake u tabeli: α za α -Bi₂O₃, γ za γ -Bi₂O₃, δ za δ -Bi₂O₃, β_2 za β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇, BPO za Bi₆Pb₂O₁₁, β_{ss} za β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇ i L za rastop.

Zagrevanjem dvofaznog uzorka Bi₁₂Pb_{0,16}O_{18,16} (slika 4.1.12.a), najpre dolazi do jednog prelaza na 709 i odmah potom na 730 °C. Ove dve temperature potpuno su u saglasnosti sa temperaturama faznih prelaza α -Bi₂O₃ + γ -Bi₂O₃ → α -Bi₂O₃ + δ -Bi₂O₃ → δ -Bi₂O₃, koje se očitavaju sa faznog dijagrama Bi₂O₃–PbO. Temperature topljenja i kristalizacije takođe su u skladu sa odgovarajućim na faznom dijagramu. Kada su u pitanju procesi topljenje–kristalizacija, njih karakteriše izuzetno mali histerezis (7 °C),

što je i očekivano kod ovako malog udela dopanta (2,6 mol. %). Kod uzorka $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,16}\text{O}_{18,16}$ jedino je iznenađujuća izuzetno niska temperatura prelaza koji sledi nakon kristalizacije, a odigrava se u najmanje četiri koraka u intervalu temperatura 610 – 580 °C, i čija priroda ostaje nerazjašnjena. Ipak s obzirom na fazni sastav proizvoda, to bi trebalo da bude prelaz $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.



Slika 4.1.11. Delovi difraktograma proizvoda nastalih termičkim tretmanom početnih smeša sastava: (a) $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,16}\text{O}_{18,16}$, (b) $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, (c) $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,50}\text{O}_{19,50}$.



Slika 4.1.12. Ciklične DTA krive proizvoda nastalih termičkim tretmanom početnih smeša sastava: (a) $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,16}\text{O}_{18,16}$, (b) $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, (c) $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,50}\text{O}_{19,50}$.

Za sledeću oblast koncentracija PbO (5,1 – 16,7 mol. %) karakteristično je postojanje jednofaznog olovom dopiranog γ -Bi₂O₃. Ova oblast predstavlja glavnu razliku u odnosu na postojeći fazni dijagram Bi₂O₃–PbO [160], na kome se jednofazni γ -Bi₂O₃ pojavljuje samo pri sadržaju oksida olova od 14,3 mol. %. Na pomenutom faznom dijagramu prelaz γ -Bi₂O₃ → δ -Bi₂O₃ odigrava se na 715 °C. Oko ove vrednosti nalaze se sve temperature prikazane za taj prelaz u tabeli 4.1.8. Međutim, kod tri uzorka sa najmanje dopanta (Bi₁₂Pb_{0,32}O_{18,32}, Bi₁₂Pb_{0,33}O_{18,33} i Bi₁₂Pb_{0,50}O_{18,50}) temperature za fazni prelaz γ -Bi₂O₃ → δ -Bi₂O₃ nisu prikazane u tabeli 4.1.8, jer se on odvija u dva koraka. Ta dva koraka verovatno odgovaraju prelazima α -Bi₂O₃ + γ -Bi₂O₃ → α -Bi₂O₃ + δ -Bi₂O₃ → δ -Bi₂O₃, kao što je to bio slučaj sa prelazima u prethodno opisanoj oblasti ($x < 5,1$ mol. % PbO). Ovim se otvara pitanje da li je u navedenim uzorcima ipak prisutna i minimalna količina α -Bi₂O₃ faze koja nije mogla biti uočena na dijagramima praha, dobijenih pri standardnim eksperimentalnim uslovima.

Temperature topljenja u oblasti $5,1 \leq x \leq 16,7$ mol. % PbO, kao i činjenica da rastu sa smanjenjem udela dopanta, odlično se slažu sa temperaturama topljenja očitanih sa faznog dijagrama Bi₂O₃–PbO. I kod temperatura kristalizacije uočava se isti trend, uz odstupanje kod uzorka Bi₁₂Pb_{0,33}O_{18,33}, gde je ova temperatura znatno niža nego kod ostalih. Vrednosti temperatura kristalizacije nešto su više od onih na faznom dijagramu Bi₂O₃–PbO, što ukazuje na to da je histerezis manji. Jedini uzorak kod koga se kristalizacija odvija u dva koraka jeste Bi₁₂Pb_{1,20}O_{19,20}. Ovo bi se moglo dovesti u vezu sa tim da je prisutna minimalna količina β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇, nevidljiva na dijagramima praha dobijenim standardnom eksperimentalnom procedurom. Temperature faznih prelaza δ -Bi₂O₃ → γ -Bi₂O₃ ne mogu se uporediti sa faznim dijagramom Bi₂O₃–PbO, osim za uzorak Bi₁₂PbO₁₉, za koji je ona znatno niža (573 °C) nego što je to prema faznom dijagramu (715 °C).

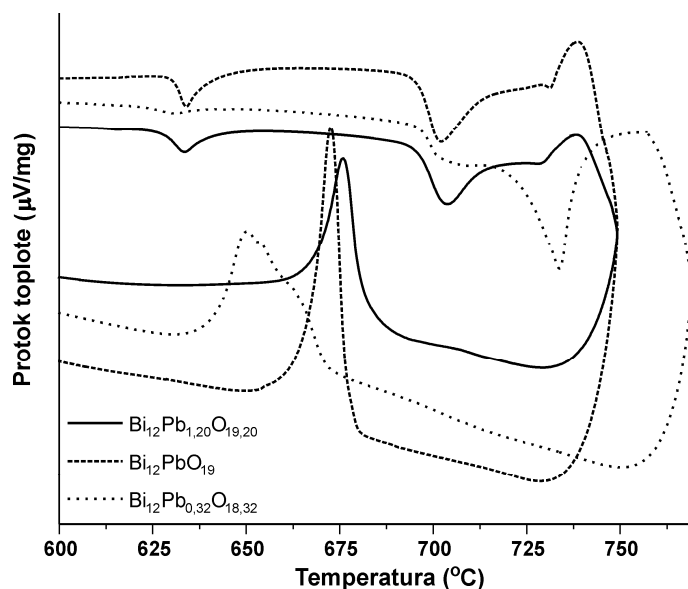
Konačno, treća oblast je oblast koegzistencije γ -Bi₂O₃ i β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇ faza. Prema faznom dijagramu Bi₂O₃–PbO najpre dolazi do dva prelaza γ -Bi₂O₃ + β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇ → γ -Bi₂O₃ + Bi₆Pb₂O₁₁ → γ -Bi₂O₃ + β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇, na temperaturama nezavisnim od sadržaja dopanta. Temperature ovih prelaza dobijene termijskom analizom uzoraka Bi₁₂Pb_{1,50}O_{19,50} (slika 4.1.12.c), Bi₁₂Pb_{2,18}O_{20,18} i Bi₁₂Pb_{3,60}O_{21,60} takođe ne zavise od udela dopanta, ali se neznatno razlikuju od onih očitanih sa faznog dijagrama. Sledeći prelazi do kojih dolazi jesu γ -Bi₂O₃ + β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇ → δ -Bi₂O₃ +

+ β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇, za uzorke Bi₁₂Pb_{1,50}O_{19,50}, i Bi₁₂Pb_{2,18}O_{20,18}, odnosno γ -Bi₂O₃ + β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇ → β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇, za uzorak Bi₁₂Pb_{3,60}O_{21,60}. Temperature ovih prelaza su za 10 – 20 °C niže u odnosu na fazni dijagram, ali su u saglasnosti sa tvrdnjom da je temperatura prvog navedenog prelaza nezavisna od količine dopanta. Kod uzorka Bi₁₂Pb_{1,50}O_{19,50} pre topljenja postoji još jedan prelaz, koji bi prema faznom dijagramu mogao biti početak topljenja faze β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇. Temperature topljenja sva tri uzorka slične su odgovarajućim temperaturama na faznom dijagramu. Temperature kristalizacije, osim za uzorak Bi₁₂Pb_{1,50}O_{19,50} za koji je nešto viša, u saglasnosti su sa faznim dijagramom. U ovoj oblasti procese topljenje–kristalizacija odlikuje izuzetno mali histerezis od nekoliko °C. Postavlja se pitanje koja supstanca, odnosno koja smeša kristališe iz rastopa, jer se nakon kristalizacije javlja jedan prelaz na relativno bliskim temperaturama za sva tri uzorka. Taj prelaz može biti δ -Bi₂O₃ → γ -Bi₂O₃, ili β_{ss} -Bi₈Pb₅O₁₇ → β_2 -Bi₈Pb₅O₁₇, ili neka njihova kombinacija.

Uz male razlike, postoji dobro slaganje sa temperaturama navedenim u faznom dijagramu Bi₂O₃–PbO (slika 2.3.1). Međutim, najvažnija razlika je to što prema faznom dijagramu jednofazni γ -Bi₂O₃ može nastati samo pri koncentraciji 14,3 mol. % PbO što odgovara sastavu Bi₁₂PbO₁₉, a ovde je pokazano da se jednofazni uzorci olovom dopirane γ -Bi₂O₃ faze mogu dobiti u širokom rasponu koncentracija. Da bi se utvrdilo koja je to oblast stabilnosti čvrstog rastvora γ -Bi₂O₃ u sistemu Bi₂O₃–PbO, urađena je DT analiza i nekih polaznih smeša. Odabrane su granične smeše koje daju jednofazni uzorak, tj. Bi₁₂Pb_{1,20}O_{19,20} i Bi₁₂Pb_{0,32}O_{18,32}, kao i pomenuta smeša sastava Bi₁₂PbO₁₉. Ciklične DTA krive tih uzoraka prikazane su na slici 4.1.13.

Uzorci su analizirani ispod temperature topljenja, a temperature faznih prelaza prikazane su u tabeli 4.1.9. Pri zagrevanju najpre dolazi do prelaza α -Bi₂O₃ + PbO → α -Bi₂O₃ + γ -Bi₂O₃. Prelaz nastale smeše u δ -Bi₂O₃ fazu odvija se u dva bliska koraka. Pri hlađenju se javlja jedan prelaz, koji se odvija u jednom ili dva koraka. Znajući fazni sastav proizvoda to bi trebalo da bude δ -Bi₂O₃ → γ -Bi₂O₃. Temperature ovog prelaza uzete su za granicu nastanka γ -Bi₂O₃ faze, koja potom ostaje stabilna do sobne temperature. Ako bi se ova oblast stabilnosti γ -Bi₂O₃ unela u fazni dijagram Bi₂O₃–PbO, to bi značilo da se između nje i oblasti stabilnosti visokotemperaturne δ -Bi₂O₃ faze, nalazi dvofazna oblast γ - i δ -Bi₂O₃. Ova dvofazna oblast ne postoji u aktuelnom faznom dijagramu. Ipak, postoje dva nedefinisana polja, koja bi, na osnovu

temperatura odgovarajućih faznih prelaza, mogla biti označena kao oblast koegzistencije γ - i δ - Bi_2O_3 faza.



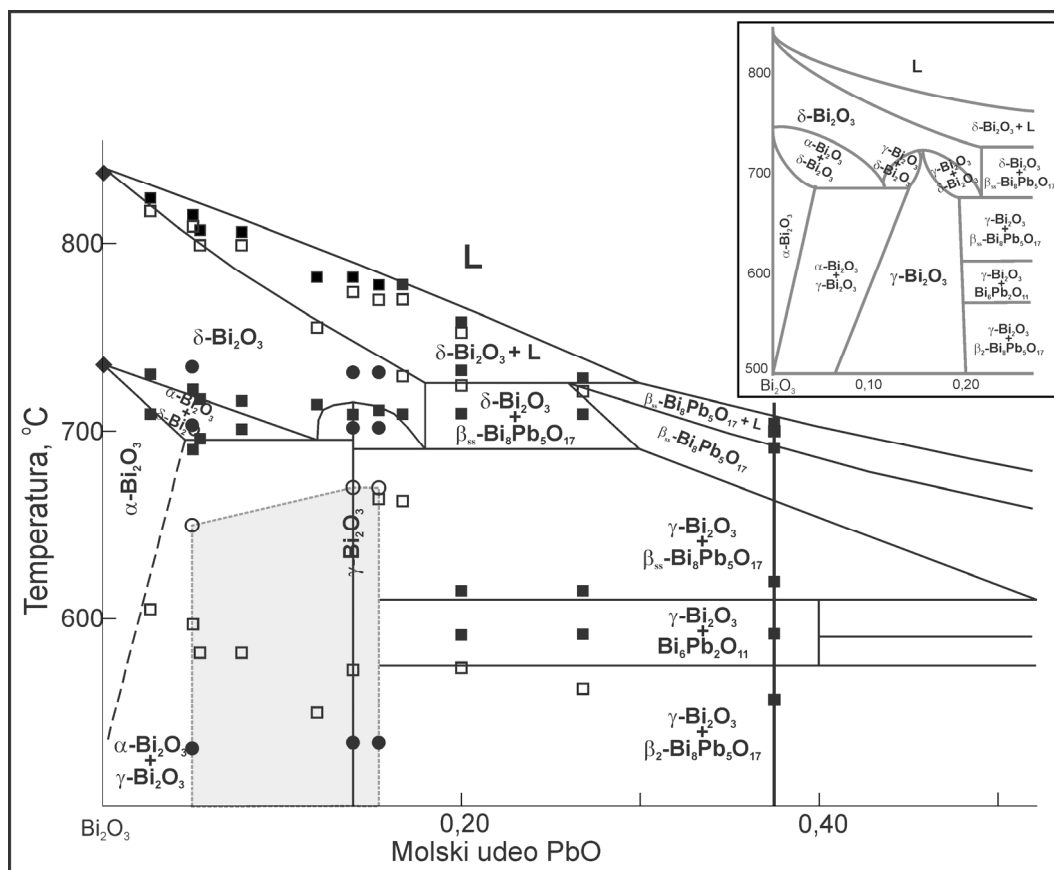
Slika 4.1.13. Ciklične DTA krive nekkih polaznih smeša iz sistema Bi_2O_3 - PbO .

Tabela 4.1.9. Početni sastav, udeo dopanta, fazni sastav proizvoda i temperature faznih prelaza u sistemu Bi_2O_3 - PbO dobijenih zagrevanjem smeša.

Početni sastav	Molski udeo PbO (mol. %)	Temperatura faznog prelaza (°C)			
		α - Bi_2O_3 + PbO	α - Bi_2O_3 + γ - Bi_2O_3	γ - Bi_2O_3 + δ - Bi_2O_3	δ - Bi_2O_3
		α - Bi_2O_3 + γ - Bi_2O_3	γ - Bi_2O_3 + δ - Bi_2O_3	δ - Bi_2O_3	γ - Bi_2O_3
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,32}\text{O}_{18,32}$	5,06	631	704	734	663, 652
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$	14,29	634	703	731	672
$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,20}\text{O}_{19,20}$	16,67	634	703	731	676

Eksperimentalno određena oblast stabilnosti γ - Bi_2O_3 faze ucrtana je na postojeći fazni dijagram Bi_2O_3 - PbO , što je prikazano na slici 4.1.14. Gornju temperaturnu granicu oblasti stabilnosti γ - Bi_2O_3 faze dobijenu termijskom analizom određenih smeša (tabela 4.1.9) treba uzeti sa rezervom jer i temperature faznog prelaza δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Bi_2O_3 dobijene termijskom analizom proizvoda (tabela 4.1.8) mogu određivati tu granicu. Ipak, na osnovu dobijenih rezultata konstruisan je predlog faznog dijagrama Bi_2O_3 - PbO (umetak na slici 4.1.14.), koji može biti potvrđen tek nakon analize metodom rendgenske difrakcije na povišenoj temperaturi.

Osim pomenute oblasti stabilnosti $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, temperature svih faznih prelaza (tabele 4.1.8 i 4.1.9) ucrtane su kao tačke na slici 4.1.14. Uz neznatna odstupanja, najveći broj eksperimentalno dobijenih temperatura faznih prelaza, u skladu je sa odgovarajućim na faznom dijagramu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Vertikalna linija na slici 4.1.14 pri sadržaju PbO od 37,5 mol % označava maksimalni udeo PbO u ispitivanim uzorcima.



Slika 4.1.14. Oblast stabilnosti $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze (siva boja) u postojećem faznom dijagramu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Simboli:

- – temperature faznih prelaza zabeležene pri zagrevanju proizvoda,
- – temperature faznih prelaza zabeležene pri hlađenju proizvoda,
- – temperature faznih prelaza zabeležene pri zagrevanju polaznih smeša,
- – temperature faznih prelaza zabeležene pri hlađenju polaznih smeša,
- ◆ – temperature faznih prelaza zabeležene pri zagrevanju $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze.

Umetak: predlog faznog dijagrama $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ prema rezultatima iz disertacije.

U skladu sa postojećim dijagramom [160], i ovde je na sobnoj temperaturi nađena široka oblast koegzistencije $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Istovremeno, bitno je smanjen opseg udela PbO u okviru koga postoji smeša α - i $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a znatno proširen

opseg stabilnosti γ - Bi_2O_3 faze dopirane olovom. Iz tog razloga, ali i zbog manjih neslaganja u temperaturama faznih prelaza, trebalo bi detaljnije istražiti ovaj sistem, pre svega metodom rendgenske difrakcije praha na povišenoj temperaturi, čime bi se omogućilo konstruisanje novog dijagrama, u oblasti sa povećanim sadržajem Bi_2O_3 .

Novi strukturni model olovom dopiranog γ - Bi_2O_3

Ritveldovim utačnjavanjem podataka dobijenih neutronsom difrakcijom na polikristalnom uzorku, Marej (*Murray*) i saradnici odredili su strukturu olovom dopiranog γ - Bi_2O_3 nominalnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ [66]. Oni su predstavili dva modela, oba tipa CS (poglavlje 2.2.2): jedan sa Pb^{2+} -jonima u položaju $2a$ i Bi^{3+} -jonima u položaju $24f$, a drugi sa nasumičnom raspodelom katjona u ova dva položaja. Međutim, nijedan od modela nije dao zadovoljavajuće rezultate jer su vrednosti parametara pomeranja katjona u položaju $2a$ bili veoma veliki ($B_{\text{iso}} = 4,2 - 5,3 \text{ \AA}^2$), a Pb–O veze suviše kratke (1,94 Å, naspram očekivanih oko 2,1 Å). Postoje još dva rada koja govore o strukturnoj karakterizaciji olovom dopirane γ - Bi_2O_3 faze [49, 50], ali zbog nepouzdanih rezultata neće biti predmet diskusije.

Za određivanje strukture olovom dopiranog γ - Bi_2O_3 Ritveldovim utačnjavanjem, u ovoj disertaciji izabrana je silenitska faza nastala termičkim tretmanom smeše početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,50}\text{O}_{18,50}$, jer se ona nalazi u sredini intervala udela PbO sa kojima su dobijeni jednofazni uzorci. Na početku je proveren model Mareja i saradnika [66] po kome se Pb^{2+} -joni nalaze u položaju $2a$. Međutim, bez obzira na to da li je koordinacija oko položaja $2a$ bila tetraedarska ili trigonalno-piramidalna, takođe su dobijeni preveliki izotropni parametri pomeranja atoma, kako za katjon u položaju $2a$, tako i za atom O3 (oko 4,0, odnosno 3,0 Å²). To je pokazalo da se CS-model ne može primeniti na ovaj uzorak.

Za razliku od CS-modela, prema R-modelu [33] katjoni se blago izmeštaju duž pravca [111], prelazeći iz položaja $2a$ u položaj $8c$ i popunjavajući $\frac{1}{4}$ raspoloživih mesta. Ovo pomeranje za posledicu ima nastanak vakancije na mestu O3 i formiranje trigonalno-piramidalne geometrije sa katjonom na vrhu piramide i tri atoma O3 u bazi. Kao što je istaknuto u poglavlju 2.1, ovakva asimetrična koordinacija je mnogo pogodnija od tetraedarske, kada su u pitanju veliki joni sa slobodnim elektronskim

parom kakvi su Pb^{2+} i Bi^{3+} . Upravo su Marej i saradnici [66] predložili uvođenje vakancije na mestu O3, ali su katjoni u oba njihova modela bili u položaju 2a.

Nedavno je u strukturi mehanohemijski pripremljenog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formule $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_6\text{O}_{24}$ [51] takođe zapaženo pomeranje katjona iz položaja 2a u položaj 8c. Međutim, iznenađujuće je da se svi raspoloživi Pb^{2+} -joni nalaze u položaju 24f, a da je položaj 8c zauzet isključivo Bi^{3+} -jonima čime se dobija sadržaj jedinične ćelije $(\text{Bi}_{15,6}\text{Pb}_{18,4})(\text{Bi}_{2,12})\text{O}_{33,36}$. Verodostojnost pomenutog istraživanja je pod znakom pitanja zbog nelogičnih rezultata kao što su: izotropni parametar pomeranja atoma Bi2 jednak 0 u okviru tri standardne devijacije, suma valenci veze 3,37 za položaj 8c i 2,26 jedinica valence za položaj 24f, što znatno odstupa od očekivanih (3,00, odnosno 2,65 jedinica valence).

Pošto je izabran R-model, trebalo je odrediti da li Pb^{2+} -jonima više odgovara položaj 24f ili položaj 8c. Zato je za utučnjavanje izabrano pet varijanti modela (A, B, C, D i E) koji su se razlikovali po raspodeli katjona, dok je zajedničko za sve da su katjoni popunjavali $\frac{1}{4}$, a atomi O3 $\frac{3}{4}$ raspoloživih mesta 8c. Takođe, zbog ispunjenja zahteva o elektroneutralnosti, u neophodnoj količini uveden je dodatni atom O4 na položaj 6b. Razmatrane raspodele katjona u položajima 8c i 24f prikazane se u tabeli 4.1.10 u vidu formula koje predstavljaju sadržaj jedinične ćelije.

Tabela 4.1.10. Raspodela katjona u položajima 8c i 24f u strukturi olovom dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze nominalnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,50}\text{O}_{18,50}$ i poređenje vrednosti valence veze (VV) sa prosečnim oksidacionim brojem (OB) u položaju 8c.

Model	Strukturalna formula $(\text{Bi}_{12-4y}\text{Pb}_{1y})(\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x})\text{O}_{38,48}$	Sadržaj Pb^{2+} -jona u položaju 8c (mol. %)	VV* (jedinica valence)	OB
A	$(\text{Bi}_{24})(\text{Bi}_{0,96}\text{Pb}_{1,04})\text{O}_{38,48}$	52	2,65	2,48
B	$(\text{Bi}_{23,80}\text{Pb}_{0,20})(\text{Bi}_{1,16}\text{Pb}_{0,84})\text{O}_{38,48}$	42	2,63	2,58
C	$(\text{Bi}_{23,63}\text{Pb}_{0,37})(\text{Bi}_{1,33}\text{Pb}_{0,67})\text{O}_{38,48}$	33	2,62	2,67
D	$(\text{Bi}_{23,29}\text{Pb}_{0,71})(\text{Bi}_{1,67}\text{Pb}_{0,33})\text{O}_{38,48}$	16	2,60	2,84
E	$(\text{Bi}_{22,96}\text{Pb}_{1,04})(\text{Bi}_{2,00})\text{O}_{38,48}$	0	2,58	3,00

* R_{ij} koji figuriše u jednačini $\Sigma v_{ij} = \Sigma \exp[(R_0 - R_{ij})/B]$ iznosio je 2,15 Å, što predstavlja dužinu veze Bi2/Pb2–O3 dobijenu utučnjavanjem.

Modeli A i E predstavljaju dve krajnosti, jer se kod modela A sva raspoloživa količina Pb^{2+} -jona nalazi u položaju 8c, a kod modela E u položaju 24f. Model C je u saglasnosti sa R-modelom po kome odnos Bi i Pb u položaju 8c iznosi 2/3:1/3. Prema

raspodeli katjona, model B predstavlja sredinu između modela A i C, a model D između modela C i E. Svi modeli mogu se uklopiti u opštu formulu: $(\text{Bi}_{1-2y}^{3+}\text{Pb}_y^{2+})(\text{Bi}_{2-2x}^{3+}\text{Pb}_{2x}^{2+})\text{O}_{38,48}$, gde je $x + y = 1,04$, tj. zbirno $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,50}\text{O}_{18,50}$.

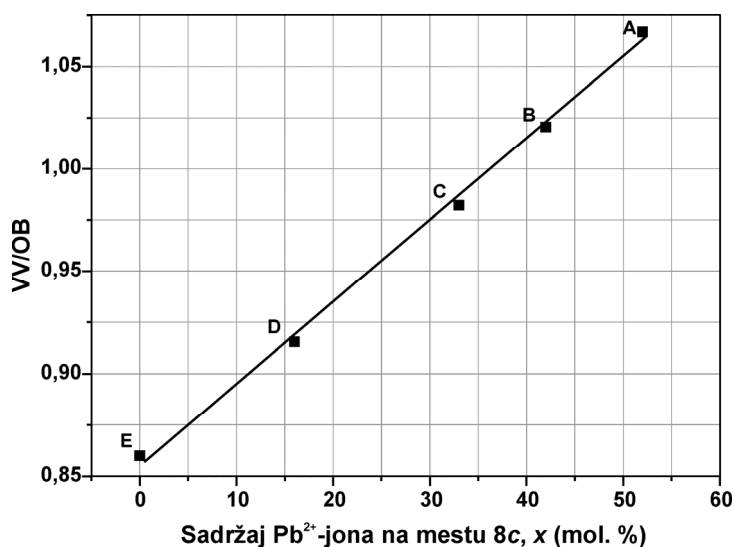
Parametri su utičnjavani na način opisan u poglavlju 3.2, ali rezultati utičnjavanja prema svim modelima neće biti izloženi jer su koordinate atoma, kao i izotropni parametri pomeranja, praktično bili identični u svim slučajevima. Na primer, parametri B_{iso} za katjone na mestu 8c bili su 2,5(8) za model A, 2,6(8) za modele B, C, D, i 2,7(9) Å² za model E. Faktor pouzdanosti R_{wp} bio je isti kod svih modela (10,40 %), dok je vrednost faktora pouzdanosti R_{B} bila u veoma uskom intervalu (3,05 – 3,07 %). To znači da se na osnovu dobijenih rezultata ne može odrediti koji je model najbolji. Ovako neosetna razlika u odzivu na promenu raspodele katjona, posledica je toga što su Pb^{2+} - i Bi^{3+} -joni izoelektronski pa je razlika u njihovim faktorima rasipanja zanemarljiva, te ih je teško razlikovati koristeći metode rendgenske difrakcije.

Da bi se utvrdilo koji je model najbolji, uključeni su i proračuni valence veze. Vrednosti valence veze izračunate na osnovu dužine veze Bi2/Pb2–O3 dobijene Ritveldovim utičnjavanjem (VV) poređene su sa izračunatim vrednostima prosečnog oksidacionog broja (OB) katjona na mestu 8c (tabela 4.1.10). Prosečan oksidacioni broj računat je na osnovu molskog udela Bi i Pb u položaju 8c, uzimajući u obzir da su njihovi oksidacioni brojevi III, odnosno II. Pošto je dužina veze Bi2/Pb2–O3 ista za sve modele, najpre su izračunate dve valence veze: jedna, pretpostavljajući da samo joni Bi^{3+} zauzimaju položaj 8c, i druga, gde se samo joni Pb^{2+} nalazi u tom položaju. Realna vrednost valence veze dobijena je uzimajući u obzir molski udeo svakog od katjona u okviru odgovarajućeg modela, tj. $\text{VV} = \text{VV}_{\text{Bi}} \cdot x_{\text{Bi}} + \text{VV}_{\text{Pb}} \cdot x_{\text{Pb}}$. U idealnom slučaju valenca veze bi morala biti jednaka oksidacionom broju za dati kristalografski položaj.

Na osnovu podataka iz tabele 4.1.10, vidi se da je VV najbliža OB za model C, što znači da je to najverovatniji model. Da bi se konačno utvrdio najbolji model, iskorišćena je linerana zavisnost između količnika VV/OB i sadržaja Pb^{2+} -jona u položaju 8c (slika 4.1.15), tj. činjenica da vrednost količnika VV/OB raste kao posledica izmene Pb^{2+} -jona Bi^{3+} -jonima. Jednačina prave, dobijena metodom najmanjih kvadrata, ima oblik:

$$\text{VV/OB} = 0,0040(1)x + 0,855(6) \quad (4.1.3)$$

gde x predstavlja molski udeo Pb^{2+} -jona u položaju 8c.

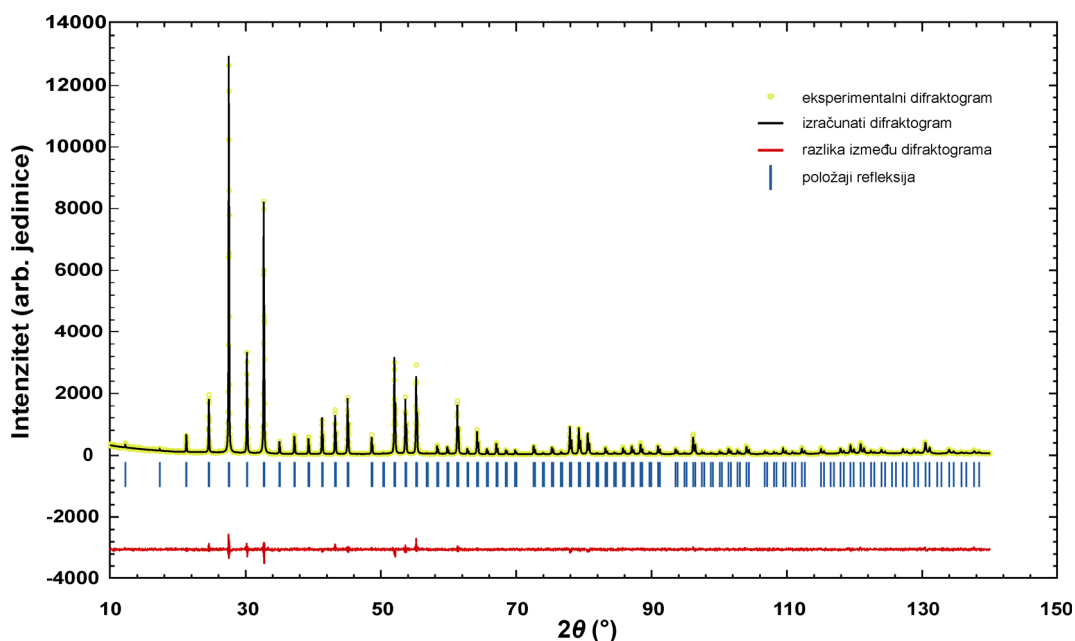


Slika 4.1.15. Zavisnost količnika VV/OB od sadržaja Pb²⁺-jona u položaju 8c.

Na osnovu jednačine 4.1.3, može se izračunati da za VV/OB=1, x iznosi 36 mol. %. Koristeći ovaj sadržaj Pb²⁺-jona, definisana je formula najboljeg strukturnog modela: (Bi_{23,68}Pb_{0,32})(Bi_{1,28}Pb_{0,72})O_{38,48}, koji je potom dalje utačnjavan. S obzirom na katjonsku izmenu na oba kristalografska mesta, ovo jedinjenje se može smatrati čvrstim rastvorom. Rezultati utačnjavanja prikazani su u tabeli 4.1.11. Odmah je uočljivo da su izotropni parametri pomeranja katjona u položaju 8c daleko bolji nego prema Marejevim modelima [66], tj. 2,6 naspram 4,0 Å². Slaganje između eksperimentalnog i izračunatog dijagrama praha prikazano je na slici 4.1.16.

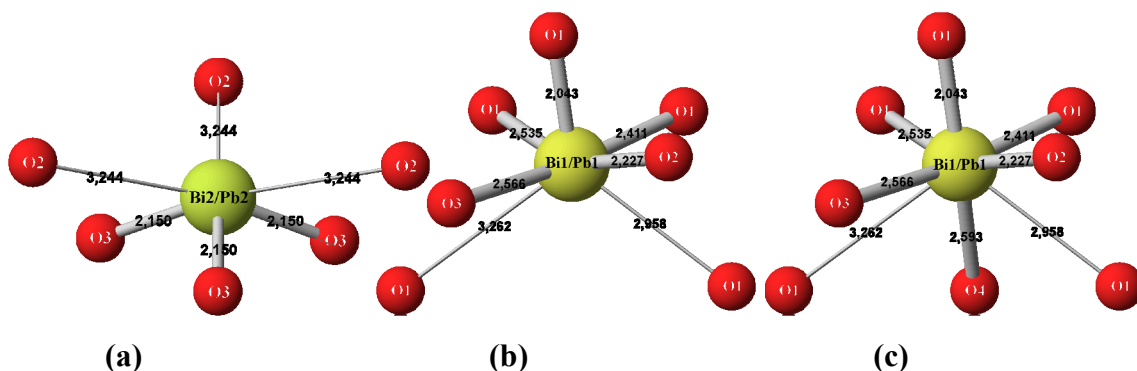
Tabela 4.1.11. Strukturni parametri čvrstog rastvora formule (Bi_{23,68}Pb_{0,32})(Bi_{1,28}Pb_{0,72})O_{38,48}.

prostorna grupa <i>I23</i> , $a = 10,24957(3)$ Å						
Atom	Vikohof položaj	Koordinate			B_{iso} (Å ²)	Faktori zauzeća Bi/Pb
		x	y	z		
Bi1/Pb1	24 <i>f</i>	0,8224(1)	0,6795(1)	0,9844(1)	1,07(1)	0,987/0,013
Bi2/Pb2	8 <i>c</i>	0,011(4)	0,011(4)	0,011(4)	2,6(8)	0,053/0,030
O1	24 <i>f</i>	0,8607(1)	0,7426(2)	0,496(3)	1,7(3)	1
O2	8 <i>c</i>	0,8139(2)	0,8139(2)	0,8139(2)	1,7(3)	0,333
O3	8 <i>c</i>	0,117(3)	0,117(3)	0,117(3)	1,7(3)	0,250
O4	6 <i>b</i>	0	0,5	0,5	1,7(3)	0,020
$R_B=3,06$ %		$R_F=2,63$ %	$R_{wp}=10,40$ %	$R_p=7,96$ %	$R_{exp}=8,43$ %	$\chi^2=1,53$



Slika 4.1.16. Slaganje između eksperimentalnog i izračunatog dijagrama praha čvrstog rastvora formule $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$.

S obzirom na činjenicu da je svega 1,3 % atoma Bi zamenjeno atomima Pb na položaju 24*f*, a 36 % na položaju 8*c*, može se zaključiti da Pb^{2+} ipak preferira položaj 8*c*. Osim toga, glavne strukturne karakteristike prate obrazac ostalih dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Dakle, u položaju 8*c*, nalaze se katjoni okruženi sa tri atoma kiseonika O3 na rastojanju od 2,15 Å formirajući trigonalno-piramidalnu geometriju (slika 4.1.17.a), tipičnu za As^{3+} , Sb^{3+} - i Bi^{3+} -jone [215]. Na većem rastojanju (3,24 Å), nalaze se još tri atoma O2 čime se oko katjona Bi2/Pb2 formira 3+3 poliedar. Ova tri atoma kiseonika doprinose svega po 1,66 % u sumi valenci veze katjona na položaju 8*c*, ali ukazuju na položaj slobodnog elektronskog para Bi^{3+} -, odnosno Pb^{2+} -jona.



Slika 4.1.17. Geometrija katjonskih položaja 8*c* (a) i 24*f* (b, c) u strukturi čvrstog rastvora formule $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$.

Ako se zanemare dva najudaljenija atoma kiseonika oko položaja 24f (atomi O1), katjoni se na tom položaju nalaze ili u veoma deformisanoj kvadratno-piramidalnoj (slika 4.1.17.b) ili u veoma deformisanoj oktaedarskoj koordinaciji (slika 4.1.17.c) zavisno od prisustva atoma O4 u položaju 6b. Već je rečeno da je mala količina ovog atoma uvedena u strukturu radi neutralisanja viška pozitivnog naelektrisanja i ispunjenja zahteva o elektroneutralnosti čvrstog rastvora $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$.

Tabela 4.1.12. Poređenje međuatomskih rastojanja $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$ sa $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ [66] i $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1].

Veza	Rastojanje (Å)		
	$(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$	$\text{Bi}_{12}\text{Pb}_2\text{O}_{38}$ [66]	Bi_2O_3 [1]
Bi1/Pb1–O1	2,04(2)	2,09	2,045
Bi1/Pb1–O2	2,23(2)	2,22	2,278
Bi1/Pb1–O1	2,41(2)	2,23	2,402
Bi1/Pb1–O1	2,53(2)	2,61	2,456
Bi1/Pb1–O3	2,57(3)	2,63	2,561
Bi1/Pb1–O4	2,593(1)	–	–
Bi1/Pb1–O1	2,96(3)	3,12	3,083
Bi1/Pb1–O1	3,26(3)	3,26	3,287
Bi2/Pb2–O3	$2,15(5) \times 3$	$1,94 \times 3^*$	$1,980 \times 3^*$
Bi2/Pb2–O2	$3,24(4) \times 3$	$3,38 \times 3^*$	$3,327 \times 3^*$

* Bi2/Pb2 [66] ili samo Bi2 [1] nalaze se u položaju 2a sa koordinatama 0,0,0, ali su prisutne vakancije na mestu O3.

U tabeli 4.1.12 upoređena su međuatomska rastojanja koja postoje u čvrstom rastvoru $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$ sa međuatomskim rastojanjima u strukturnim modelima Mareja za olovom dopiranu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu [66] i Radajeva za nominalno nedopiranu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu [1]. Rastojanja Bi2/Pb2–O daleko su realnija od onih u Marejevom [66] i Radajevljevom [1] modelu. Ovome u prilog idu i proračuni sume valenci veze, koji na osnovu podataka pomenutih autora o dužini veze Bi2/Pb2–O, iznose 4,57 i 4,08 jedinica valence za model Mareja, odnosno Radajeva, što je znatno veće od očekivanih 2,92, odnosno 3,00 jedinica valence. Međuatomska rastojanja Bi1/Pb1–O neznatno se razlikuju od odgovarajućih rastojanja u pomenuta dva modela, što je još jedna potvrda da je sadržaj Pb^{2+} -jona u položaju 24f praktično zanemarljiv.

Hidrotermalni tretman polikristalnog uzorka γ -Bi₂O₃ sastava Bi₁₂Pb_{0,50}O_{18,50}

Cilj hidrotermalnog postupka bio je da se od polikristalnog uzorka olovom dopirane γ -Bi₂O₃ faze dobije monokristal, što bi olakšalo određivanje strukturnih parametara. Takođe, bilo bi zanimljivo poređenje dve metode kojima se određuje struktura istog jedinjenja, a to su Ritveldovo utaćnjavanje i rendgenska strukturna analiza, zbog čega je i izabran isti uzorak. Međutim, tokom hidrotermalnog tretmana izvedenog na način opisan u poglavlju 3.1, došlo je do oksidacije bizmuta, te je dobijen monokristal formule K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O₃·1/6H₂O. (Interesantno je napomenuti da je tokom tretmana, iako to nije uobičajeno, skoro sva količina vode isparila.) Nastali monokristal bio je crvene boje. Pre rendgenske strukturne analize, odnos bizmuta i olova određen je EDX analizom. Kristalografski podaci dati su u tabeli 4.1.13. Rezultati rendgenske strukturne analize prikazani su u tabelama 4.1.14.a i 4.1.14.b.

Tabela 4.1.13. Kristalografski podaci za K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O₃·1/6H₂O.

Bruto formula	Bi _{0,93} H _{0,33} K _{1,09} O _{3,17} Pb _{0,07}
<i>M</i> (g mol⁻¹)	302,52
Kristalni sistem	Kubni
Prostorna grupa	<i>Im</i> 3 (213)
<i>a</i> (Å)	10,013(1)
<i>V</i> (Å³)	1003,9
<i>Z</i>	12
ρ_c (g cm⁻³)	6,003
μ (mm⁻¹)	53,696
<i>F</i>(000)	1553
Veličina kristala (mm)	0,06 × 0,07 × 0,09
θ_{\max} (°)	57,9
Interval <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Broj izmerenih refleksija	452
Broj nezavisnih refleksija	261
Podaci / ograničenja / parametri	257/0/24
<i>S</i>	1,22
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,010
<i>R</i> (svi podaci)	<i>R</i> ₁ = 0,011, <i>wR</i> ₂ = 0,023
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å⁻³)	0,67, -0,47

Sintetisano jedinjenje ima kubnu strukturu tipa KSbO_3 (slika 4.1.18.a) koja se sastoji od kompleksne trodimenzionalne Bi/Pb–O mreže sa katjonima Bi/Pb u deformisanom oktaedarskom okruženju. Duž pravaca $\langle 111 \rangle$ postoje tuneli u koje se smeštaju K^+ -joni i molekuli H_2O (slika 4.1.18.b). Dva oktaedra povezana su ivicama čime se dobijaju gradivne jedinice $(\text{Bi/Pb})_2\text{O}_{10}$, koje se dalje preko osam susednih kiseonika vezuju sa još četiri iste takve gradivne jedinice. Za ovo jedinjenje karakteristični su veoma izduženi elipsoidi katjona K2 (slika 4.1.18.a).

Tabela 4.1.14a. Strukturni parametri za $\text{K}_{1,09}(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,07})\text{O}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$: koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi.

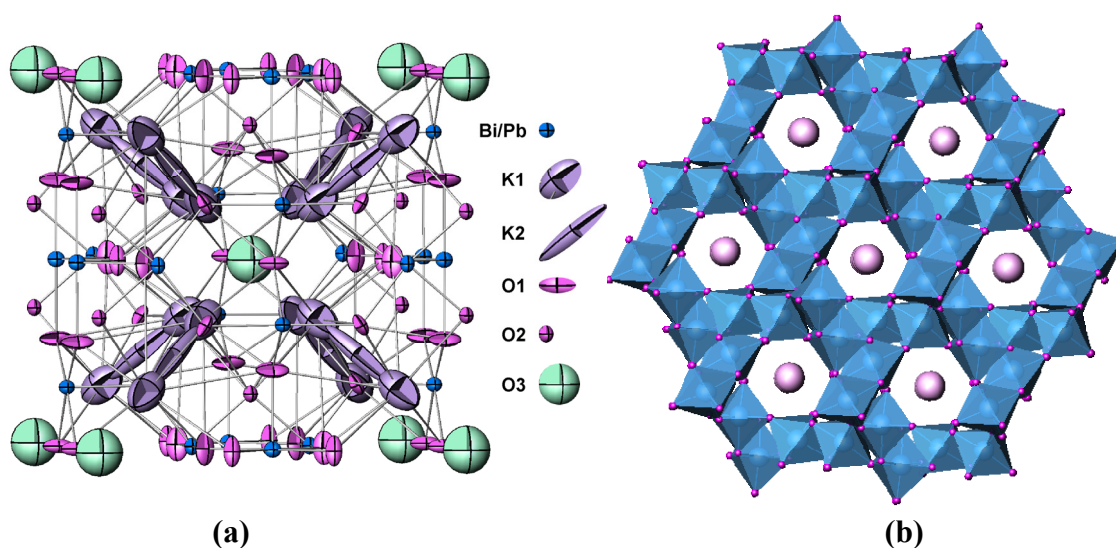
Atom	Vikohov položaj	Faktor zauzeća	Koordinate		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Bi	12 <i>e</i>	0,93	½	0	0,16041(2)
Pb	12 <i>e</i>	0,07	½	0	0,16041(2)
K1	16 <i>f</i>	0,646(9)	0,8440(2)	–0,1560(2)	0,1560(2)
K2	8 <i>c</i>	0,34(1)	¾	–¼	¼
O1	24 <i>g</i>	1	0,6625(3)	0	0,2876(3)
O2	12 <i>d</i>	1	0,6390(4)	0	0
O3	2 <i>a</i>	1	0	0	0

Tabela 4.1.14b. Strukturni parametri za $\text{K}_{1,09}(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,07})\text{O}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$: anizotropni parametri pomeranja atoma u strukturi.

Atom	Anizotropni parametri pomeranja (Å^2)					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0,0060(1)	0,0051(1)	0,0042(1)	0	0	0
Pb	0,0060(1)	0,0051(1)	0,0042(1)	0	0	0
K1	0,0338(9)	0,0338(9)	0,0338(9)	0,0102(7)	–0,0102(7)	–0,0102(7)
K2	0,066(5)	0,066(5)	0,066(5)	0,059(5)	–0,059(5)	–0,059(5)
O1	0,010(1)	0,024(2)	0,005(1)	0	–0,004(1)	0
O2	0,006(2)	0,018(2)	0,004(2)	0	0	0
O3	0,047(5)	0,047(5)	0,047(5)	0	0	0

Prema literaturnim podacima, sa ovim tipom strukture postoji daleko više antimonata nego bizmutata [216–221]. Od bizmutata, poznata su jedinjenja $\text{KBiO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0,167}$ [222], KBiO_3 [223], $(\text{Ba}_{0,059}\text{K}_{0,941})\text{BiO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0,167}$ [224] i $\text{Ag}_{1,053}\text{BiO}_3$

[225]. Za strukture ovih jedinjenja zajednički je isti skelet, tj. trodimenziona mreža Bi–O sa Bi u deformisanom oktaedarskom okruženju. Glavna razlika je u sadržaju tunela: to mogu biti samo K^+ - [223] ili Ag^+ -joni [225], ali i molekuli H_2O zajedno sa K^+ - [222] ili Ba^{2+} -jonima [224]. Međutim, poredeći sa ovim jedinjenjima, jedino u $K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O_3 \cdot 1/6H_2O$ dolazi do delimične zamene bizmuta olovom. Iako je po hemijskom sastavu $KBiO_3(H_2O)_{0,167}$ najbližnji ovde opisanom jedinjenju, u njegovoj strukturi nema K^+ -jona koje karakterišu izduženi termalni elipsoidi. Zato $(Ba_{0,059}K_{0,941})BiO_3(H_2O)_{0,167}$, u čijim se tunelima nalaze Ba^{2+} -joni sa izduženim elipsoidima, strukturno najviše liči jedinjenju $K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O_3 \cdot 1/6H_2O$.



Slika 4.1.18. Struktura $K_{1,09}(Bi_{0,93}Pb_{0,07})O_3 \cdot 1/6H_2O$: (a) sadržaj jedinične ćelije, (b) poliedarski prikaz pokazuje deformisane oktaedre Bi/PbO₆ u trodimenzionalnoj mreži i K^+ -jone u tunelima.

Zahvaljujući pokretljivosti jona K^+ koji se nalaze u tunelima, sintetisano jedinjenje ima potencijalnu primenu kao jonski provodnik. U opštem slučaju pokretljivost K^+ -jona je niska jer oni imaju određenu ulogu u stabilizovanju Bi–O mreže [223]. Delimična zamena Bi^{5+} -jona jonima Pb^{4+} utiče na povećanu pokretljivost K^+ -jona što potvrđuju izduženi elipsoidi. Zato bi već ovo jedinjenje moralo imati veću vrednost jonske provodnosti od do sada pomenutih bizmutata i antimonata. U literaturi postoje navodi o mogućoj primeni sličnih jedinjenja kao superprovodnika [224, 226, 227].

4.2. Sinteza γ -Bi₂O₃ u pseudo-ternarnim sistema Bi₂O₃–M_{1x}O_y–M_{2x}O_y

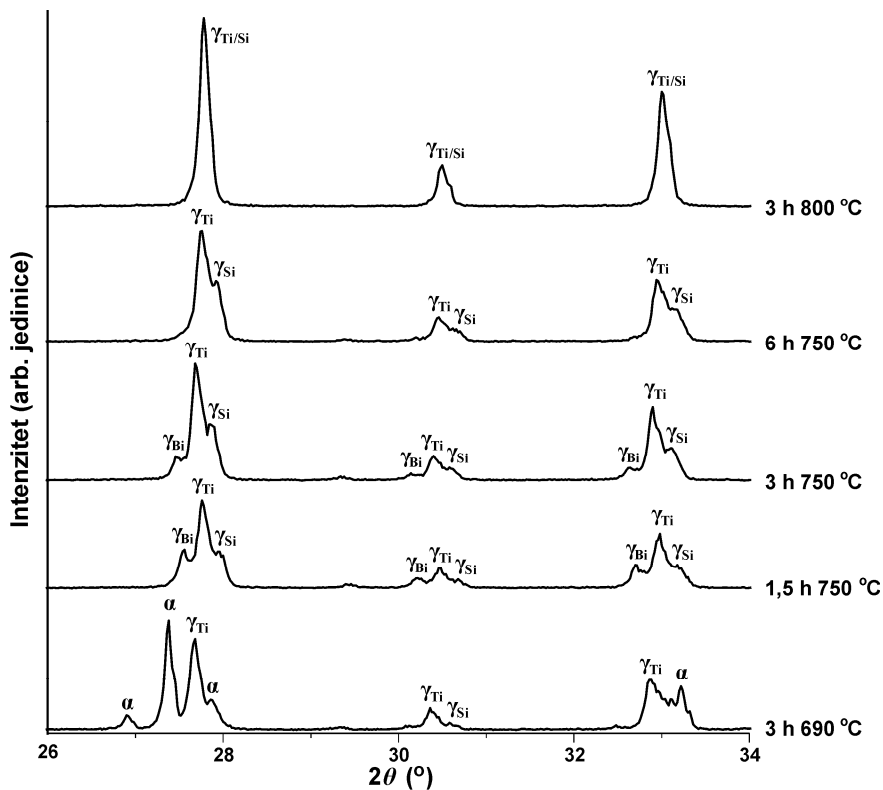
Ideja o istraživanju u pseudo-ternarnim sistemima proizišla je iz već opisane koegzistencije više γ -Bi₂O₃ faza. Mogućnost istovremenog dobijanja dve γ -Bi₂O₃ faze u jednom uzorku primenom samo jednog dopanta, nameće pitanje da li je to moguće i sa dva dopanta. Osim toga, u poglavlju 2.2.2 pomenuta je i mogućnost dobijanja dvostruko dopiranih silenitskih faza, što je takođe trebalo ispitati. Za ispitivanje su odabrana četiri dopanta koja se dovoljno razlikuju po svojoj veličini da bi se dobio što širi opseg radijusa katjona: Pb²⁺ ($r_i = 0,98 \text{ \AA}$), Zn²⁺ ($r_i = 0,60 \text{ \AA}$), Ti⁴⁺ ($r_i = 0,42 \text{ \AA}$) i Si⁴⁺ ($r_i = 0,26 \text{ \AA}$) [39]. Uzorci su pripremani hemijskom reakcijom na povišenoj temperaturi, kako je to opisano u poglavlju 3.1. Termički tretman, fazni sastav nakon svakog tretmana i parametri jedinične ćelije dobijenih γ -Bi₂O₃ faza prikazani su u tabeli 4.2.1.

Tabela 4.2.1. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jedinične ćelije γ -Bi₂O₃ faza nastalih u pseudo-ternarnim sistemima.

Početni sastav	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Boja	Parametri jedinične ćelije (Å)
12Bi ₂ O ₃ ·PbO·ZnO	3/690	$\gamma_{\text{Pb/Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	terakota	$a_{\text{Pb/Zn}} = 10,2375(3)$
12Bi ₂ O ₃ ·PbO·TiO ₂	3/690	$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (67) + $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (27) + + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (6)	žuta	$a_{\text{Pb}} = 10,2482(8)$ $a_{\text{Ti}} = 10,200(1)$
	3/750	$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (24) + $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (76)	žuta	$a_{\text{Pb}} = 10,2593(6)$ $a_{\text{Ti}} = 10,2055(6)$
12Bi ₂ O ₃ ·PbO·SiO ₂	1,5/690	$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (51) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (49)	žuta	$a_{\text{Pb}} = 10,256(3)$ $a_{\text{Si}} = 10,113(3)$
12Bi ₂ O ₃ ·ZnO·TiO ₂	3/690	$\gamma_{\text{Zn/Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	svetložuta	$a_{\text{Zn/Ti}} = 10,2012(7)$
	3/690	$\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (75) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (27)	bela	$a_{\text{Zn}} = 10,1906(9)$ $a_{\text{Si}} = 10,118(1)$
12Bi ₂ O ₃ ·ZnO·SiO ₂	3/750	$\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (46) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (54)	bela	$a_{\text{Zn}} = 10,2113(6)$ $a_{\text{Si}} = 10,1205(8)$
	3/800	$\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (50) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (50)	bela	$a_{\text{Zn}} = 10,2143(8)$ $a_{\text{Si}} = 10,1182(5)$
	3/690	$\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (46) + $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (54)	bela	$a_{\text{Ti}} = 10,1948(7)$
12Bi ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·SiO ₂	1,5/750	$\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (60) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (19) + + $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (21)	bela	$a_{\text{Ti}} = 10,1818(1)$ $a_{\text{Si}} = 10,097(2)$ $a_{\text{Bi}} = 10,253(1)$
	3/750	$\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (69) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (23) + + $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (8)	bela	$a_{\text{Ti}} = 10,1869(7)$ $a_{\text{Si}} = 10,116(1)$ $a_{\text{Bi}} = 10,267(1)$
	6/750	$\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (75) + $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (25)	bela	$a_{\text{Ti}} = 10,1810(8)$ $a_{\text{Si}} = 10,105(1)$
	3/800	$\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	bela	$a_{\text{Ti/Si}} = 10,1500(3)$

Konačnim termičkim tretmanom tri smeše ($12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{ZnO}$, $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ i $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$) dobijeni su jednofazni, dvostruko dopirani uzorci $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$: $\gamma_{\text{Pb/Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Zn/Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Faze su identifikovane na osnovu vrednosti parametara jediničnih ćelija, koje su približno jednake aritmetičkoj sredini odgovarajućih jednostruko dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza [32, 54, 66, 72]. Ta činjenica ukazuje na nasumičnu raspodelu dopanta na M-mestu, kako je pomenuto u poglavlju 2.2.2 na primeru $\text{Bi}_{12}(\text{B}^{3+}_{0,5}\text{P}^{5+}_{0,5})\text{O}_{20}$ [58], čija je vrednost parametra jedinične ćelije 10,1515 Å što je tačno između parametara borom [67] i fosforom [72] dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, koji iznose 10,123(1), odnosno 10,1820(5) Å.

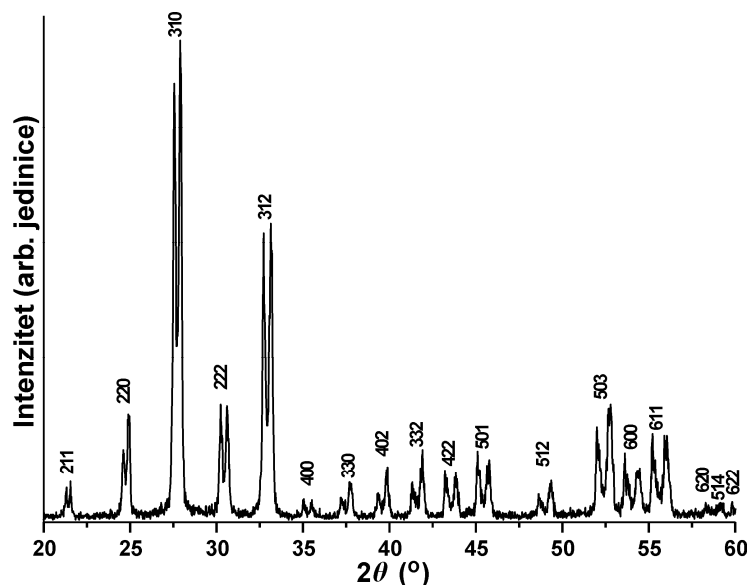
Za razliku od $\gamma_{\text{Pb/Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Zn/Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji su dobijeni već na 690 °C, za dobijanje $\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bila je neophodna viša temperatura (800 °C). Ova razlika je posledica različite termodinamičke stabilnosti dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, o čemu je bilo reči u poglavlju 4.1.1, po kojoj stabilnost $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ opada u sledećem nizu: $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. To znači da za manji radijus dopanta, termički tretman mora biti intenzivniji (poglavlje 4.1.1).



Slika 4.2.1. Deo difraktograma uzoraka dobijenih različitim termičkim tretmanom početne smeše sastava $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$.

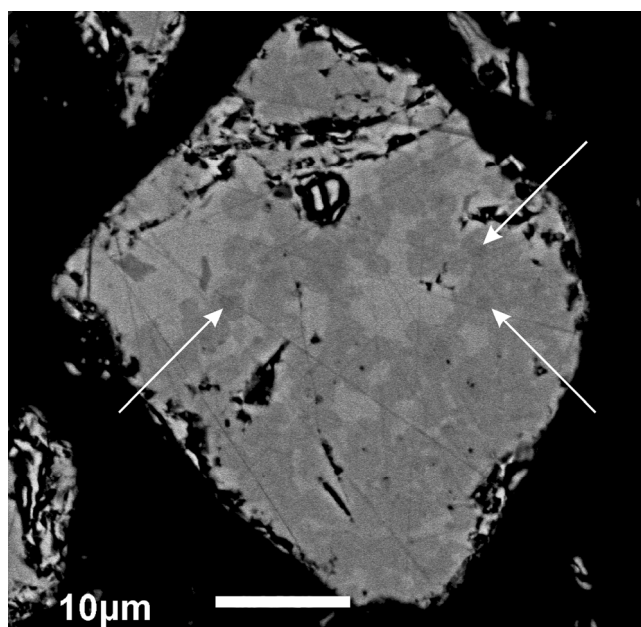
Osim što sinteza $\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zahteva najvišu temperaturu, u odnosu na druge dvostruko dopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, veoma je interesantan put kojim je dobijena ova faza (slika 4.2.1). Na samom početku, nakon termičkog tretmana na 690°C , osim neproreagovalog $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nađena je i izvesna količina $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nakon sledeća dva tretmana na 750°C , uočeno je istovremeno prisustvo čak tri silenitske faze: $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. U literaturi nije pronađen podatak da su nekad ranije dobijene tri izostrukturne faze u istom uzorku. Daljim zagrevanjem $\gamma_{\text{Bi}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nestaje, te nakon 6 h na 750°C , preostaju dve jednostruko dopirane faze: $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Tek se na 800°C formira dvostruko dopiran $\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, što ukazuje da je ova faza termodinamički manje stabilna od odgovarajućih jednostruko dopiranih.

Termičkim tretmanom preostalih polaznih smeša ($12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{TiO}_2$, $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ i $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$), dobijene su smeše koegzistirajućih jednostruko dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sa sigurnošću se, a na osnovu vrednosti parametrara jediničnih ćelija koji se slažu sa literaturnim [32, 66, 72], može zaključiti da su u sistemu $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ nastali $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, dok su u sistemu $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ nastali $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Dodatna potvrda jeste činjenica da je u svakom uzorku nađeno oko 50 mas. % svake od koegzistirajućih faza. Zbog najuočljivijeg razdvajanja difrakcionih pikova, koje je posledica najveće razlike u parametrima jediničnih ćelija, za ilustraciju je izabran difraktogram proizvoda nastalog u sistemu $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ (slika 4.2.2).



Slika 4.2.2. Difraktogram proizvoda nastalih termičkim tretmanom početne smeše sastava $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$.

U trećem sistemu u kome takođe postoji koegzistencija dve dopirane γ - Bi_2O_3 faze ($12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{TiO}_2$) javio se problem tumačenja parametara jediničnih ćelija tih faza, jer eksperimentalno određeni parametri nisu bili u saglasnosti ni sa literaturom [54, 66], kao ni sa parametrima uzoraka iz poglavlja 4.1. Nakon prvog termičkog tretmana, parametar jedinične ćelije $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bio je manji dok je parametar jedinične ćelije $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bio veći od očekivanog. Za razliku od $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, čiji je parametar nakon sledećeg termičkog tretmana bio u skladu sa literaturnom vrednošću, parametar jedinične ćelije $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ostao je uvećan. Osim toga, u uzorku je nađeno 76 mas. % ove faze, tj. maseni udeli dveju faza u ovom uzorku nisu bili ni približno jednaki. Da bi se ovo objasnilo, urađena je SEM/EDX analiza.



Slika 4.2.3. SEM slika proizvoda nastalih termičkim tretmanom početne smeše sastava $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{TiO}_2$.

Za dobijanje slike površine uzorka korišćeni su povratni elektroni.

Različite nijanse sive boje odgovaraju različitom hemijskom sastavu.

Tamnosiva boja predstavlja $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu, svetlosiva $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu, a najtamnija nepoznatu fazu bogatu olovom, koja je označena i strelicama.

Mikrografija (slika 4.2.3) je uglavnom potvrdila rezultate XRPD analize, tj. pronađene su dve dominantne faze, $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sa većom zastupljenošću $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. Ipak, uočljivi su i tragovi jedne nepoznate faze (manje od 3 %, što je očigledno bilo nedovoljno da bi se ona uočila na dijagramima praha dobijenim pod

standardnim eksperimentalnim uslovima), u kojoj je sadržaj olova veći nego kod olovom dopirane γ - Bi_2O_3 faze. EDX analizom (tabela 4.2.2) takođe je potvrđeno prisustvo dve različite dopirane silenitske faze i jedne nepoznate faze bogatije olovom. Koncentracija dopanta nađenog u $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazama u potpunosti je u saglasnosti da formulama 2.2.1 i 2.2.2 u okviru dve, odnosno jedne standardne devijacije.

Tabela 4.2.2. EDX analiza proizvoda nastalih termičkim tretmanom početne smeše sastava $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{TiO}_2$.

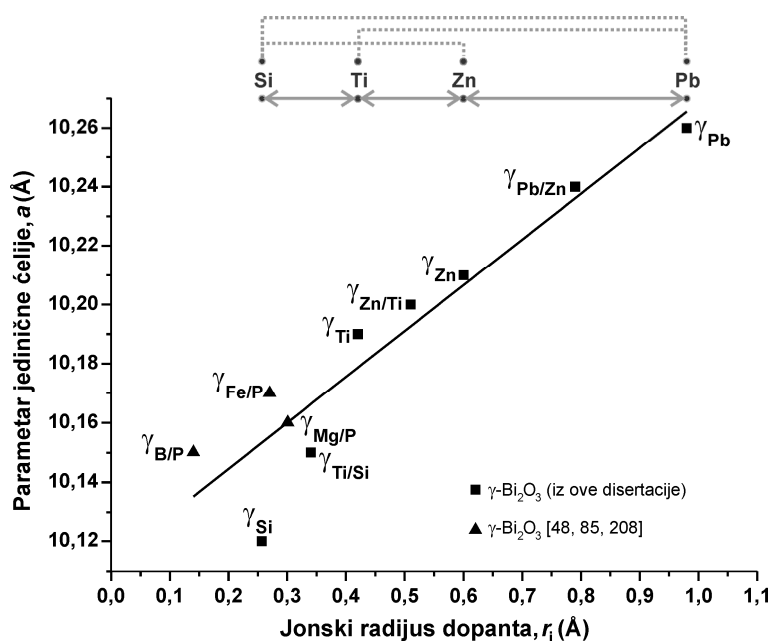
	Sadržaj elemenata, at. %			
	Pb	Ti	Bi	O
$12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}\cdot\text{TiO}_2$ (početni sastav)	1,54	1,54	36,92	60,00
$6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0,32\text{PbO}$ (sastav po formuli 2.2.2)	1,04	0	39,16	59,80
$6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ (sastav po formuli 2.2.1)	0	3,03	36,36	60,61
$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (svetlosiva faza)	0,92(12)	0	39,45(11)	59,63(6)
$\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tamnosiva faza)	0	2,1(5)	37,5(2)	60,4(8)
faza bogata olovom (najtamnijasiva faza)	4,4(2)	0	36,56(15)	59,03(6)

Ako bi se na osnovu podataka iz tabele 4.2.2 izračunala formula nepoznate faze, dobija se $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{19,4}$, ali u bazama podataka ne postoji nijedna slična faza. U faznom dijagramu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ takođe ne postoji faza sa ovakvim sadržajem olova. Međutim, u poglavlju 4.1 pokazano je da olovom dopirana γ - Bi_2O_3 faza može nastati i pri mnogo većim udelima PbO nego što je to prema formuli 2.2.2. Dobijena formula nalazi se između $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{19,2}$ i $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,5}\text{O}_{19,5}$, sa kojima su redom dobijeni jednofazni uzorak γ - Bi_2O_3 faze, odnosno dvofazna smeša γ - Bi_2O_3 i $\beta_2\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, u kojoj je sa 90 mas. % γ - Bi_2O_3 dominantna faza. Na osnovu navedenog, mogao bi se izvesti zaključak da je $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{19,4}$ blisko graničnom sadržaju PbO sa kojim se može dobiti jednofazni uzorak γ - Bi_2O_3 . Ovo će biti ispitano u budućim istraživanjima.

Na SEM slici uočljivo je da se ta nepoznata faza isključivo nalazi unutar oblasti sa $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazom što može da ukazuje na neku vrstu transformacije u kojoj se iz homogenog čvrstog rastvora izdvajaju dve različite faze. Naime, kao termodinamički stabilnija, najverovatnije se najpre formirala $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, dok se na povišenoj temperaturi formirao čvrsti rastvor $\gamma_{\text{Ti/Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Tokom hlađenja uzorka u peći,

$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza ostaje stabilna, dok se čvrsti rastvor $\gamma_{\text{Ti/Pb}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ razdvaja na dve faze: $\gamma_{\text{Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i nepoznatu fazu koja ne sadrži titan. Štaviše, neznatno povećan parametar jedinične ćelije titanom dopiranog silenita, najverovatnije je posledica prisustva minimalne količine Pb^{2+} -jona, koji u odnosu na Ti^{4+} -jon ima veći radijus. Ova količina je očigledno bila ispod granice detekcije EDX analize, za primenjene eksperimentalne uslove.

Interesantne su i promene u faznom sastavu, tačnije u zastupljenosti dveju dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza u sistemu $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ nakon uzastopnih termičkih tretmana. Na najnižoj temperaturi $\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se formirao u većoj količini nego $\gamma_{\text{Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ali kako je temperatura povećavana, tako je sadržaj $\gamma_{\text{Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ opadao. Na kraju, kao što je i očekivano, količine ove dve silenitske faze postaju jednake. Ovo je još jedna potvrda relativne termodinamičke stabilnosti po kojoj je za nastanak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog sa Zn, potrebna niža temperatura nego za $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopiranog sa Si.



Slika 4.2.4. Zavisnost parametra jedinične ćelije dopiranog $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u pseudo-ternarnim sistemima od jonskog radijusa dopanta. Šema u gornjem delu slike pokazuje kojim se kombinacijama dopanata dobija dvostruko-dopiran $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (pune linije), a kojim ne (isprekidane linije).

Linearna zavisnost između parametara jediničnih ćelija dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza i radijusa primenjenog dopanta koja je utvrđena u poglavlju 4.1.1, važi i za pseudo-

-ternarne sisteme, bez obzira na to da li je dobijena jedna dvostruko dopirana ili dve jednostruko dopirane γ -Bi₂O₃ faze. Za grafički prikaz ove zavisnosti, koji se nalazi na slici 4.2.4, uzeti su u obzir i pseudo-ternarni sistemi nađeni u literaturi. Kod dvostruko dopiranih uzoraka, prosečni jonski radijus (r_i), računat je kao aritmetička sredina jonskih radiusa odgovarajućih dopanata. Jednačina prave dobijena metodom najmanjih kvadrata ima oblik:

$$a = 10,11(1) + 0,16(2)r_i, \quad (4.2.1)$$

što je veoma blisko jednačini 4.1.1 koja važi za pseudo-binarnu sisteme.

Kao što se vidi na slici 4.2.4, sa tri kombinacije dopanata dobijen je dvostruko dopiran γ -Bi₂O₃. Već na prvi pogled, to su one kombinacije u kojima dopanti imaju relativno bliske jonske radiuse, tj. Si⁴⁺ i Ti⁴⁺, Ti⁴⁺ i Zn²⁺, i Zn²⁺ i Pb²⁺. U literaturi je poznato Hjum-Roterijevo pravilo [228] po kome dva metala u leguri mogu formirati čvrsti rastvor ako se njihovi radiusi ne razlikuju za više od 15 %. Ta rastvorljivost je potpuna ako oba metala imaju isti oksidacioni broj, a ako to nije slučaj, metal će lakše rastvoriti metal u višem oksidacionom stanju, nego u nižem. Ovo pravilo, iako uspostavljeno za legure, mnogi autori koriste da predvide mogućnost stvaranja čvrstog rastvora i kod keramičkih materijala [229, 230].

Međutim, ovde je pokazano da dopanti sa mnogo većom razlikom u jonskim radiusima mogu nagraditi čvrsti rastvor, tj. dati dvostruko dopiranu γ -Bi₂O₃ fazu. Razlika u jonskim radiusima Si⁴⁺ i Ti⁴⁺ je 38 %, Ti⁴⁺ i Zn²⁺ 30 %, a Zn²⁺ i Pb²⁺ 39 %. Ovo je posledica izuzetne fleksibilnosti strukture γ -Bi₂O₃ faza zahvaljujući kojoj one imaju mogućnost da ugrade katjone različitih veličina o čemu je bilo reči u poglavlju 4.1.1.

Veličina katjona nije u ovom slučaju bila presudna. Deo Hjum-Roterijevog pravila koji se odnosi na valencu očigledno je važan, tj. dvostruko dopiranu γ -Bi₂O₃ fazu formirali su prvenstveno katjoni iste valence, iako im se radiusi razlikuju skoro za 40 %. Od katjona sa različitom valencom, čvrsti rastvor je nastao jedino u slučaju Ti⁴⁺ - i Zn²⁺-jona, a to su katjoni koji se po veličini najmanje razlikuju. Može se zaključiti da su oba činioca bitna, tj. dva katjona iste valence mogu da dele M-mesto iako im je nešto veća razlika u veličini, dok dva katjona različite valence mogu da dele M-mesto, ako imaju slične jonske radiuse.

Zaključci mogu da objasne i ponašanje uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, koji je tretiran najpre mehanohemijski, a potom i termički. Ispostavilo se da je parametar jedinične ćelije $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze nastale nakon pomenutih tretmana bio manji od očekivanog. Pretpostavka da se Fe iz čeličnih kugli nakon oksidacije ugradilo u kristalnu rešetku, bila je osnovana. Iako su katjoni V^{5+} i Fe^{3+} različite valence, njihovi radijusi se razlikuju za svega 27,5 %, tako da je, u ovom slučaju, došlo do neočekivanog dvostrukog dopiranja $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

4.3. Dobijanje, struktura i jonska provodnost dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza

U odnosu na $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, gde je ispitivanje obuhvatilo 14 dopanata, broj dopanata uključenih u dobijanje $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza bio je znatno manji, svega dva, i to su V i Tm. Tulijum je izabran jer je pretraživanjem ICSD baze podataka utvrđeno da ne postoji nijedno strukturno okarakterisano jedinjenje u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$. Istovremeno, poznat je znatan broj $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranih drugim lantanoidima: La [112], Ce [98], Gd [116], Dy [95], Ho [95, 115], Er [95, 100, 114] i Yb [95, 113]. Za razliku od tulijuma, delimično ili potpuno okarakterisan je čitav niz jedinjenja iz sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, o čemu je već detaljno bilo reči u poglavlju 2.2.3. Međutim, postoji još mnogo nepoznanica kada su u pitanju strukturna i druga svojstva tih jedinjenja.

4.3.1. Uzorci dopirani vanadijumom

Tokom termijske analize vanadijumom dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza (deo rezultata prikazan u poglavlju 4.1.2), zapaženo je njihovo interesantno ponašanje. Pri hlađenju rastopa dobijenog zagrevanjem ovih faza iznad temperature topljenja, na prvi pogled bio je uočljiv samo jedan egzotermni prelaz, a to je kristalizacija. Ako se pogleda fazni dijagram prikazan na slici 2.3.2.c [162], očekivano je da iz rastopa kristališe $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Zato je pripremljeno šest pseudo-binarnih smeša $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ i zagrevano iznad temperature topljenja, tj. na 1000 °C. Prema pomenutom faznom dijagramu, temperatura topljenja pri različitim molskim udelima V_2O_5 prikazanim u tabeli 4.3.1, trebalo bi da bude u opsegu 880 – 920 °C. Cilj je bio da se utvrdi minimalna koncentracija dopanta sa kojom je moguće stabilizovati $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu. Svi uzorci su bili žute boje, a rezultati su prikazani u tabeli 4.3.1.

Tabela 4.3.1. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija δ -Bi₂O₃ faza dopiranih katjonima V⁵⁺.

Početni sastav	Udeo V ₂ O ₅ (mol. %)	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda (mas. %)	Parametar jedinične podćelije* (Å)
Bi ₁₂ V _{0,5} O _{19,25}	4,00	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃ (93) + α -Bi ₂ O ₃ (7)	5,553(5)
Bi ₁₂ V _{0,6} O _{19,5}	4,76	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃	5,557(6)
Bi ₁₂ V _{0,7} O _{19,75}	5,51	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃	5,550(1)
Bi ₁₂ V _{0,8} O ₂₀	6,25	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃	5,547(8)
Bi ₁₂ V _{0,9} O _{20,25}	6,98	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃	5,549(4)
Bi ₁₂ VO _{20,5}	7,69	1/1000	δ -Bi ₂ O ₃	5,540(4)

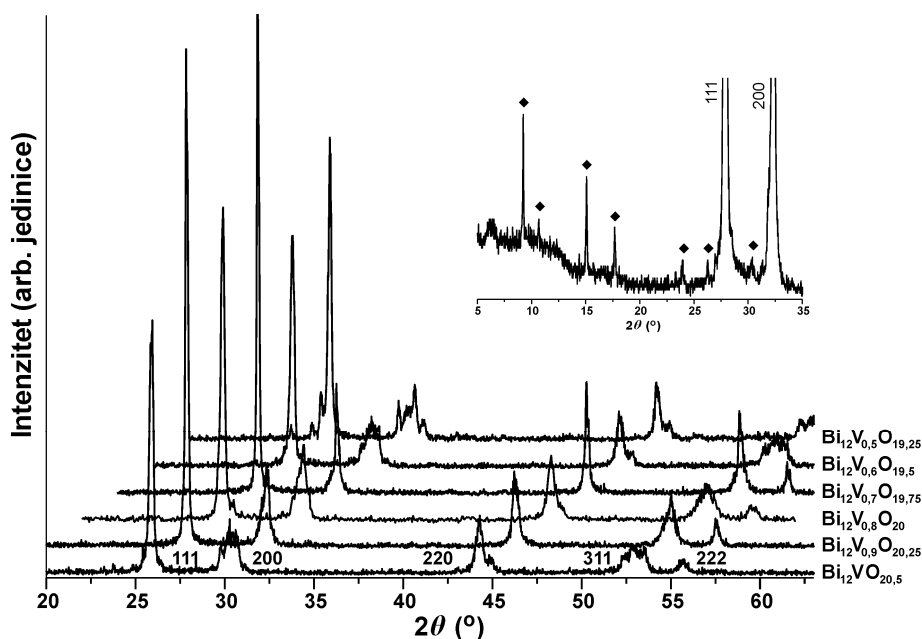
* Glavne refleksije na difraktogramima odgovaraju defektnoj kubnoj fluoritskoj strukturi, ali se javljaju još neke slabe refleksije koje se ne mogu pripisati toj strukturi. Ovo će biti detaljno objašnjeno u tekstu.

Jednofazni uzorak vanadijumom dopirane δ -Bi₂O₃ faze dobijen je kristalizacijom rastopa, pri udelima V₂O₅ većim od 4,76 mol. %, što znači da je zaključak izveden na osnovu termijskih istraživanja bio dobar. Ovaj raspon samo se delom podudara sa pomenutim faznim dijagramom (slika 2.3.2.c), prema kome jednofazni δ -Bi₂O₃ nastaje u oblasti koncentracija 7,2 – 12,1 mol. % V₂O₅. Ovde dobijeni rezultati stoga pokazuju da δ -Bi₂O₃ faza može nastati pri manjem sadržaju V₂O₅ i da se minimalni udeo V₂O₅ sa kojim se dobija jednofazni uzorak nalazi između 4,00 i 4,76 mol. %. Ako se uzme u obzir sadržaj α -Bi₂O₃ faze zaostale nakon termičkog tretmana početne, kao i početni sastav smeše, Bi₁₂V_{0,5}O_{19,25}, može se izračunati sadržaj dopanta u δ -Bi₂O₃ fazi. Ovim proračunom dobija se minimalna količina dopanta neophodna za stabilizaciju δ -Bi₂O₃, i u slučaju V₂O₅ ona iznosi 4,3 mol. %, tj. Bi₁₂V_{0,54}O_{19,35}.

Gornja granica, tj. maksimalna količina dopanata koja može da uđe u strukturu δ -Bi₂O₃ faze nije određivana, a prema faznom dijagramu (slika 2.3.2.c) ona iznosi 12,1 mol. % V₂O₅. U poglavlju 2.5 je rečeno da je ova faza potencijalni jonski provodnik, i da je njena provodnost veća što je veći broj anjonskih vakancija. S obzirom na to da se pri dopiranju sa V₂O₅, trovalentni katjon (Bi³⁺) zamenjuje petovalentnim (V⁵⁺), očekivano je smanjenje broja vakancija. Zato je tokom istraživanja bilo bitno naći onu koncentraciju dopanta koja će stabilizovati δ -Bi₂O₃ fazu, ali i minimalno smanjiti broj vakancija.

Ako se uporede uzorci iz tabele 4.3.1 sa onima vezanim za dobijanje vanadijumom dopirane γ - Bi_2O_3 faze (tabela 4.1.5), vidi se da se polazeći od smeše početnog sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, zavisno od termičkog tretmana, može dobiti jednofazni uzorak γ - Bi_2O_3 ili δ - Bi_2O_3 . Međutim, unošenjem malo veće količine dopanta u reakcionu smešu ($\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20,5}$), nije moguće dobiti jednofazni γ - Bi_2O_3 , za razliku od δ - Bi_2O_3 . Ovo ukazuje na to da je struktura δ - Bi_2O_3 fleksibilnija po pitanju količine dopanta od strukture γ - Bi_2O_3 .

Na difraktogramima proizvoda iz tabele 4.3.1 (slika 4.3.1) dominiraju glavne refleksije koje odgovaraju kubnoj δ - Bi_2O_3 sa prostornom grupom $Fm\bar{3}m$ i parametrom jedinične ćelije približno 5,55 Å. Takođe se vidi da postoji trend smanjenja parametra a sa povećanjem količine dopanta. Ovo je i očekivano s obzirom na manji jonski radijus V^{5+} -jona u odnosu na jonski radijus Bi^{3+} -jona $\{r_i(\text{V}^{5+}) = 0,54 \text{ \AA}$, a $r_i(\text{Bi}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$ u oktaedarskom okruženju [39]}.



Slika 4.3.1. Difraktogrami proizvoda dobijenih posle topljenja smeša Bi_2O_3 i V_2O_5 različitog sastava. Umetak: Uvećani deo difraktograma dobijenog u sporijem režimu prikupljanja podataka za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ sa indiciranim jakim i označenim (♦) slabim refleksijama.

Međutim, na svim difraktogramima dobijenim pri standardnim uslovima prikupljanja podataka, osim onog od $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$, pojavljuju se i neke slabe refleksije

koje se ne mogu indicirati u ovoj prostornoj grupi i jediničnoj ćeliji. To ukazuje da je stvarna jedinična ćelija superćelija bazirana na defektnoj fluoritskoj podćeliji, o čemu je bilo reči u poglavlju 2.2.3. Velika strukturna neuređenost δ - Bi_2O_3 faza veoma komplikuje određivanje strukture ove vrste jedinjenja. Ta neuređenost može da varira od uzorka do uzorka, što znači da struktura ne zavisi samo od sadržaja dopanta već i od metode sinteze. Tako se za $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,09}\text{O}_{23,225}$ smatra da kristališe u monokliničnom kristalnom sistemu ako je dobijen u monokristalnom obliku hlađenjem rastopa, a u trikliničnom kristalnom sistemu ako je dobijen kaljenjem u polikristalnom obliku (tabela 2.2.6). Interesantno je zapažanje Kašide (*Kashida*) i saradnika da sitniji kristali dobijeni sečenjem jednog naizgled monokristala, pokazuju različito ponašanje [130], što znači da unutar uzorka postoji strukturna nehomogenost.

S obzirom na to da su pomenute slabe refleksije praktično nevidljive na difraktogramu $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$, ovaj uzorak izabran je za detaljniju strukturnu analizu. Difrakcioni podaci prikupljeni su u sporijem režimu prema proceduri za Ritveldovo utičnjavanje koja je opisana u Eksperimentalnom delu (umetak na slici 4.3.1 i slika 4.3.2). Kao posledica sporijeg prikupljanja difrakcionih podataka, i na ovom uzorku postale su uočljive slabe refleksije, što znači da je i struktura $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ u stvari superstruktura bazirana na defektnoj fluoritskoj podćeliji.

U poglavlju 2.2.3 navedene su sve supestrukture koje su do sada opisane u literaturi za sistem Bi_2O_3 – V_2O_5 , a koje su po udelu dopanta bliske fazama dobijenim u ovoj disertaciji. Za jednofazne uzorke, x u formuli $\text{Bi}_{12}\text{V}_x\text{O}_{18+2,5x}$ kreće se u intervalu $0,6 \leq x \leq 1$ (tabela 4.3.1). Na osnovu mikroskopskih ispitivanja Žouoa [123], δ - Bi_2O_3 fazama u kojima je $0,86 \leq x \leq 1,33$, što je blisko gornjem intervalu, mogla bi se pripisati kubna struktura sa trostruko većim parametrom jedinične ćelije ($\approx 16,6 \text{ \AA}$), takozvana superstruktura $3 \times 3 \times 3$. Pri tome ne dolazi do promene prostorne grupe, tj. i superstruktura kristališe u $Fm\bar{3}m$.

Ostale objavljene superstrukture prikazane su u tabeli 2.2.6. Od tih faza, $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,96}\text{O}_{20,40}$ ($\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$) [129] je prema sadržaju vanadijuma najpribližniji ovde sintetisanom $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$. Struktura ovog jedinjenja nije određena već su samo izračunati parametri jedinične ćelije (tabela 2.2.6) za odgovarajuću prostornu grupu ($I2/m$) na osnovu dijagrama praha. Prvo sledeće jedinjenje iz tabele 2.2.6 ima nešto veći sadržaj vanadijuma, a to je $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,33}\text{O}_{21,325}$ ($\text{Bi}_{8,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{14,4}$) [130]. Ono kristališe u

romboedarskom kristalnom sistemu u prostornoj grupi $R3m$ sa parametrima jedinične ćelije $a = 11,763(10) \text{ \AA}$ i $\alpha = 59,78(9)^\circ$. Sve ostale faze prikazane u tabeli 2.2.6 sadrže znatno više vanadijuma od ovde analiziranog $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$. Imajući sve rečeno u vidu, izabrana su 3 moguća modela superstrukture: kubna $3\times 3\times 3$ ($Fm\bar{3}m$), romboedarska ($R3m$) i monoklinična ($C2/m$), po kojima su utačnjavani eksperimentalni podaci dobijeni za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$.

Prema Žouovoj kubnoj superstrukтури $3\times 3\times 3$ [123], sadržaj superćelije iznosi $\text{Bi}_{100}\text{V}_8\text{O}_{170}$, a broj vakancija 46 (kada u strukturi ne bi bilo V^{5+} jona, broj vakancija bio bi 54, što je 25 % od 216 raspoloživih anjonskih mesta). Atomi V okruženi su sa po četiri atoma O i četiri vakancije što čini tetraedarsko okruženje. Od osam atoma V, četiri se nalazi u položaju $4a$, tj. na rogljevima i u sredinama pljosni kubne superćelije, a četiri u položaju $32f$. Ostala raspoloživa mesta u položaju $32f$ (njih 28), zauzimaju atomi Bi. Preostali atomi Bi nalaze se u položajima $24e$ i $48h$. Međutim, kako je u $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ nešto manji sadržaj vanadijuma od sadržaja u opisanoj superćeliji i može se izraziti formulom $\text{Bi}_{102}\text{V}_6\text{O}_{168}$, jedan deo položaja vanadijuma biće zamenjen bizmutom, što znači da će se V najverovatnije nalaziti u položaju $4a$ sa faktorom zauzeća 1, da će V i Bi deliti položaj $32f$ u odnosu 2:30, a da će položaji $24e$ i $48h$ biti potpuno popunjeni atomima Bi. Istovremeno, zbog smanjenog sadržaja V^{5+} jona, uvode se dve dodatne kiseonične vakancije u jediničnu ćeliju, što znači da njihov ukupan broj treba da iznosi 48.

Prema Kašidi i saradnicima [130], geometrija i raspored atoma V u prostornoj grupi $R3m$ slični su odgovarajućim u superćeliji $3\times 3\times 3$, tj. ovi tetraedarski koordinirani atomi nalaze se u svakom trećem sloju, a okruženi su sa po četiri atoma O i četiri vakancije. Vanadijum deli položaje $3a$ (postoje 3 takva položaja) sa bizmutom u odnosu 1:1. Sa faktorom zauzeća 1, atom Bi se nalazi u položajima $9b$ (postoji 6 takvih položaja) i u položaju $18c$. Na žalost, autori su pogrešno postavili strukturni model, te se javljaju prekratke veze, loše okupacije pojedinih položaja, kao i neispunjenje zahteva o elektroneutralnosti.

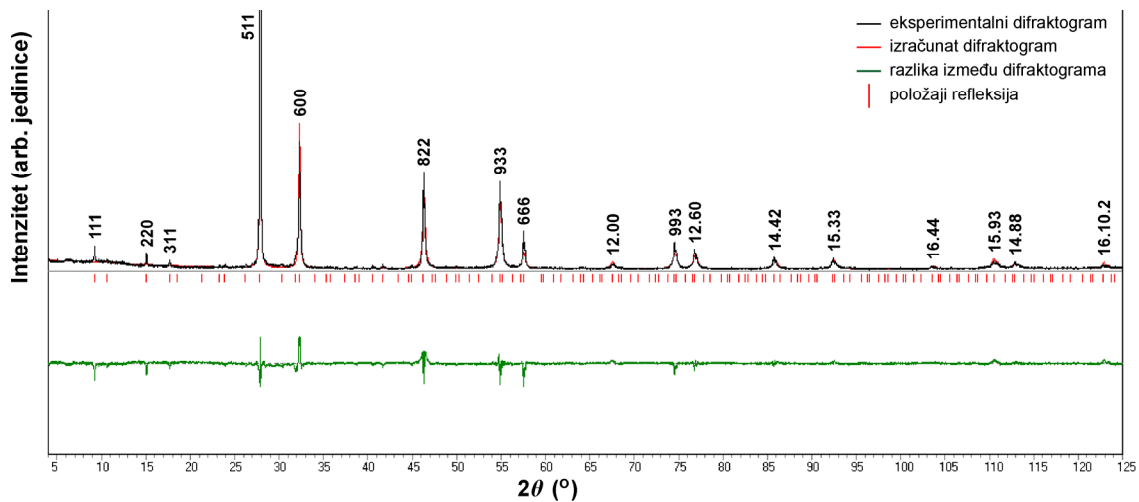
Utačnjavanje u prostornoj grupi $C2/m$ zasnovano je na ideji autora rada [129], da $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopirana vanadijumom kristališe u prostornoj grupi $I2/m$, koja se može transformisati u prostornu grupu $C2/m$. Prema navodima autora, u ovoj strukturi postoji 54 katjonskih položaja u kojima se Bi i V raspoređuju u odnosu 50:4 tako što na svaka

dva sloja $\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}$ dolazi jedan sloj $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$ (u uzorku $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ ovaj drugi sloj bi trebalo da bude $\text{Bi}_{16}\text{V}_2\text{O}_{29}$, zbog pomenutog manjeg sadržaja vanadijuma, tj. Bi i V će se raspoređivati u odnosu 52:2). Međutim, u istom radu [129] izostala je potpuna strukturna karakterizacija, zbog čega su utičnjavanju u prostornoj grupi $C2/m$ za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$, prethodile određene strukturne transformacije u kompjuterskom programu POWDER CELL. Pomenuta romboedarska struktura (prostorna grupa $R3m$) [130] transformisana je u monokliničnu i prostornu grupu $C2/m$ preko prostorne grupe Cm . Ovom transformacijom dobija se da se katjoni nalaze u položajima $2a$ (ishodište), $4g$, $4i$ (4 takva položaja) i $8j$ (4 takva položaja).

Rezultati utičnjavanja prikazani su u tabeli 4.3.2. Najmanje je verovatno da $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ kristališe u prostornoj grupi $R3m$. Što se tiče ostala dva modela, faktori pouzdanosti jesu nešto niži za monoklinični kristalni sistem, ali ne toliko da bi se on sa sigurnošću smatrao konačnim rešenjem. To sniženje faktora pouzdanosti delom je posledica većeg broja parametara koji se utičnjava u monokliničnom sistemu u odnosu na kubni. Stoga se može zaključiti da $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ najverovatnije kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ sa kubnom superstrukturom $3 \times 3 \times 3$ i da prema Žouovoj klasifikaciji [123], spada u strukturni tip I. Slaganje eksperimentalnih podataka sa ovim strukturnim modelom prikazano je na slici 4.3.2. U većoj ćeliji bilo je moguće indicirati i slabe refleksije.

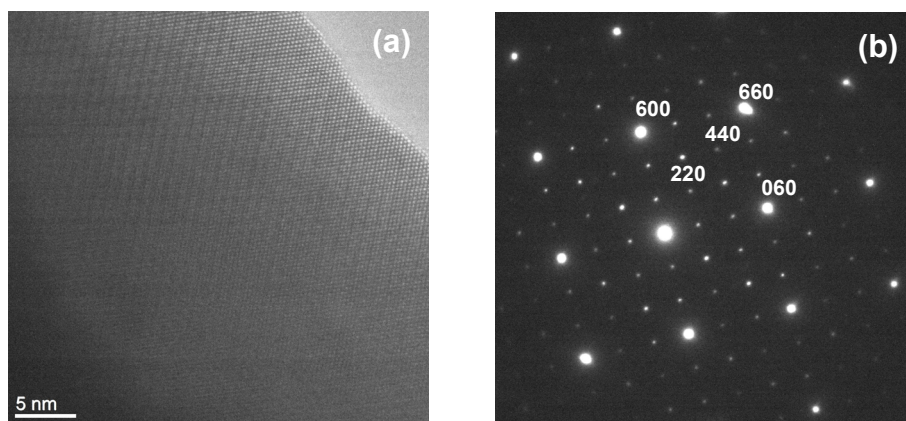
Tabela 4.3.2. Poređenje profilnog utičnjavanja eksperimentalnih rezultata za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ prema tri tipa superstrukture (program POWDER CELL).

Kristalni sistem	Prostorna grupa	R_p (%)	R_{wp} (%)	Parametri jedinične ćelije ($\text{Å}/^\circ$)
kubni $3 \times 3 \times 3$	$Fm\bar{3}m$	13,72	18,30	$a = 16,6429$
romboedarski	$R3m$	15,52	20,25	$a = 11,7640$ $c = 28,8483$
monoklinični	$C2/m$	13,62	17,95	$a = 20,3720$ $b = 11,7696$ $c = 11,7743$ $\beta = 125,3277$



Slika 4.3.2. Rezultati profilnog utajavanja eksperimentalnih podataka za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.7}\text{O}_{19.75}$ i strukturni model kubne superstrukture $3\times 3\times 3$ u programu POWDER CELL.

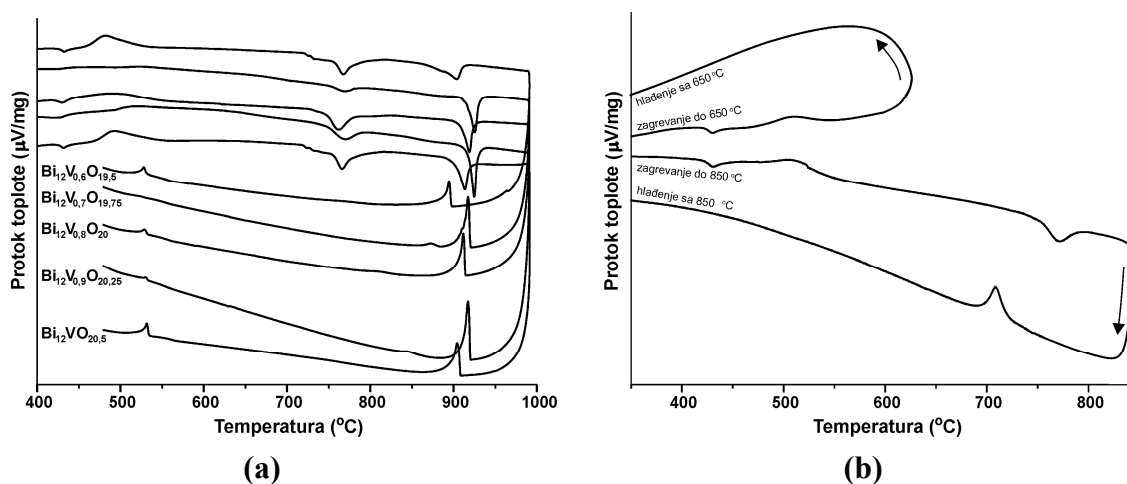
I HRTEM slika (4.3.3.a) pokazuje da $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.7}\text{O}_{19.75}$ najverovatnije kristališe sa kubnom superstrukturom $3\times 3\times 3$, jer se jasno uočava periodično ponavljanje istih grupa ravni (po tri u nizu) u oba pravca, uz potpuno odsustvo defekata. Na difrakcionom snimku za $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.7}\text{O}_{19.75}$ (slika 4.3.3.b) takođe se uočava pomenuta periodičnost u ponavljanju svake treće refleksije u oba pravca. Refleksije je bilo moguće indicirati korišćenjem modela superstrukture $3\times 3\times 3$ u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$.



Slika 4.3.3. (a) HRTEM slika zrna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.7}\text{O}_{19.75}$. (b) SAED slika zrna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0.7}\text{O}_{19.75}$ duž pravca [001].

Na slici 4.3.4.a prikazane su ciklične DTA krive uzoraka dopiranih δ - Bi_2O_3 faza, koje su zagrevane iznad temperature topljenja. Kao što su pokazala preliminarna istraživanja i fazni dijagram sa slike 2.3.2.c, termijska analiza je potvrdila da iz rastopa kristališu dopirane δ - Bi_2O_3 faze. Zagrevanjem uzoraka najpre dolazi do njihovih prelaza u dopirane γ - Bi_2O_3 faze, koje se daljim zagrevanjem vraćaju u δ - Bi_2O_3 . Potom dolazi do topljenja uzorka, a hlađenjem rastopa kristališe δ - Bi_2O_3 , koji jedino kod uzorka sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ ostaje stabilan do sobne temperature.

Kod ostalih uzoraka pri hlađenju pojavljuje se slab egzotermni pik, a imajući na umu da uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ ima najslabije dodatne refleksije, pomenuti egzotermni pikovi najverovatnije su posledica uređenja strukture, tj. prelaska iz defektne fluoritske u superstrukturu baziranu na defektnoj fluoritskoj podćeliji [95, 96]. Činjenica da kod δ - Bi_2O_3 faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$ nije uočen taj prelaz, ne znači da u tom slučaju nije došlo do uređenja strukture, već da je taj egzotermni pik neuočljiv za date eksperimentalne uslove. U tom smislu bi, slično kao i sa rendgenskom difrakcijom, taj uzorak trebalo analizirati pri manjim brzinama zagrevanja odnosno hlađenja.



Slika 4.3.4. Ciklične DTA krive: (a) topljenje vanadijumom dopiranih δ - Bi_2O_3 faza različitog sastava, (b) analiza $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ bez topljenja .

Temperature faznih prelaza prikazane su u tabeli 4.3.3. Ove temperature uglavnom su u saglasnosti sa faznim dijagramima Kargina i Voevodskog [162] prikazanim na slici 2.3.2. Nažalost, temperature faznih prelaza do kojih dolazi pri zagrevanju uzoraka vanadijumom dopiranih δ - Bi_2O_3 faza ne mogu se porediti jer

pomenuti autori nisu zagrevali $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, pa ne postoji podatak o temperaturi prelaza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.3.3. Temperature faznih prelaza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ različitog sastava.

Početni sastav	Udeo V_2O_5 (mol. %)	Temperature faznih prelaza ($^{\circ}\text{C}$)				
		$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ↓ $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ↓ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ↓ L	L ↓ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ↓ superstruktura
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$	4,76	432	767	904	895	528
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$	5,51	425	769	925	917	-
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$	6,25	432	762	920	911	529
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,9}\text{O}_{20,25}$	6,98	424	770	925	919	530
$\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20,5}$	7,69	431	766	915	906	532

Na dijagramu stabilne ravnoteže (slika 2.3.2.a), uočava se da nakon prelaza $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koji se odigrava na 725°C , sledi prelaz $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \delta_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na 760°C , i to za udele V_2O_5 u intervalu $\approx 2,5 - 6,5$ mol. %, dok se za udele V_2O_5 u intervalu $\approx 6,5 - 7,7$ mol. %, javlja prelaz $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na oko 765°C . Temperature od 760 i 765°C slične su vrednostima prikazanim u tabeli 4.3.3 za prelaz $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Takođe, i temperature topljenja i kristalizacije u saglasnosti su sa dijagramima Kargina i Voevodskog, a odlikuje ih relativno mali histerezis od oko 10°C . Kao što je već rečeno, i prema dijagramu sa slike 2.3.2.c, iz rastopa se dobija neka vrsta $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, koja nosi oznaku $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$, i to za udele V_2O_5 veće od $6,5$ mol. %. Međutim, interesantno je da oko 550°C , postoji prelaz $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta'\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \delta''\text{-Bi}_2\text{O}_3$, koji autori ne objašnjavaju, ali koji može da bude neka vrsta strukturnog uređenja. Ovoj temperaturi bliske su temperature egzotermnog prelaza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow$ superstruktura iz tabele 4.3.3.

Radi provere da li je prelaz $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, koji se odigrava na oko 430°C , povratan ili ne, jedan od uzoraka ($\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$) zagrejan je do 600°C . Vidi se (slika 4.3.3.b) da je ovaj prelaz ireverzibilan, čime je potvrđeno da se $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jedino može dobiti iz rastopa. Ovo je u skladu sa dijagramom metastabilne ravnoteže (slika 2.3.2.b) prema kome se hlađenjem polazeći od $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dobija čvrsti rastvor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ili

silenit formule $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Potvrda da je u pitanju nepovratni prelaz $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dobijena je i rendgenskom difrakcijom praha. Uzorak $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ zagrejan je u komornoj peći na $625\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 15 min. Analizom difraktograma ohlađenog uzorka utvrđeno je da je nastala $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza.

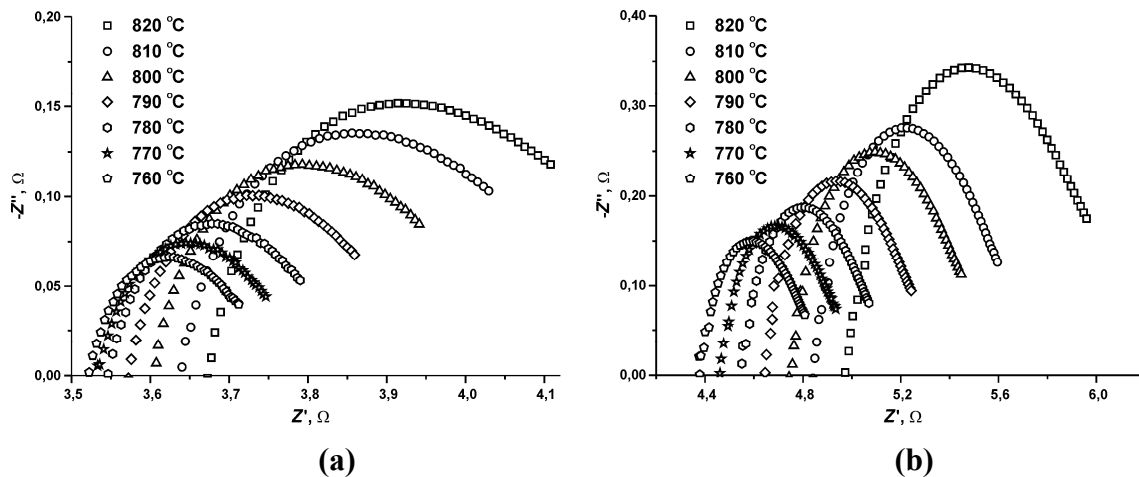
Električna merenja

Elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom dobijene su vrednosti jonskih provodnosti (σ) i energija aktivacije (E_a) dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza sa sadržajem vanadijuma prikazanim formulama $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, na način opisan u Eksperimentalnom delu. Rezultati za oba uzorka (tabela 4.3.4), potvrđuju da se provodnost povećava sa povećanjem temperature. Uočljivo je da je provodnost uzorka koji sadrži manju količinu dopanta veća. Ovo je logično, s obzirom na pomenutu činjenicu da se trovalentni katjon (Bi^{3+}) izmenjuje petovalentnim (V^{5+}) zbog čega se broj kiseoničnih vakancija smanjuje.

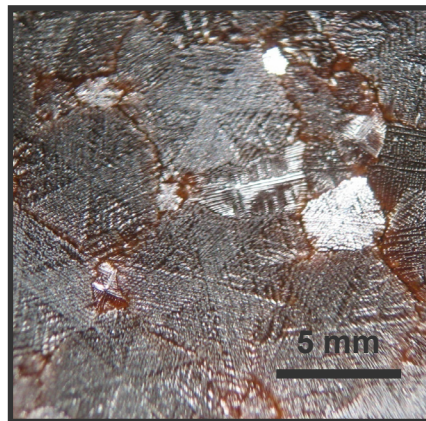
Tabela 4.3.4. Specifična provodnost $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$.

	$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$							$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$						
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	760	770	780	790	800	810	820	760	770	780	790	800	810	820
$\sigma, \text{ S cm}^{-1}$	0,664	0,680	0,697	0,715	0,732	0,743	0,751	0,411	0,430	0,446	0,467	0,487	0,507	0,528

Vrednosti jonskih provodnosti iz tabele 4.3.4 dobijene su pomoću Najkvistovih (*Nyquist*) krivih (slika 4.3.5) i predstavljaju vrednost Z'' kada je Z' jednako 0. Generalno, vrednost Z' predstavlja ukupnu otpornost uzorka i ona bi trebalo da bude korigovana za otpornost granice zrna. Međutim, granica zrna u analiziranim uzorcima praktično ne postoji, te je i njena otpornost zanemarljiva. Pod ovim se podrazumeva da su sama zrna znatno veća u odnosu na granicu zrna, što se vidi na mikrofotografiji (slika 4.3.6). Osim veličine, slika ilustruje i oblik zrna koji ukazuje na način njihovog formiranja tokom kristalizacije rastopa.



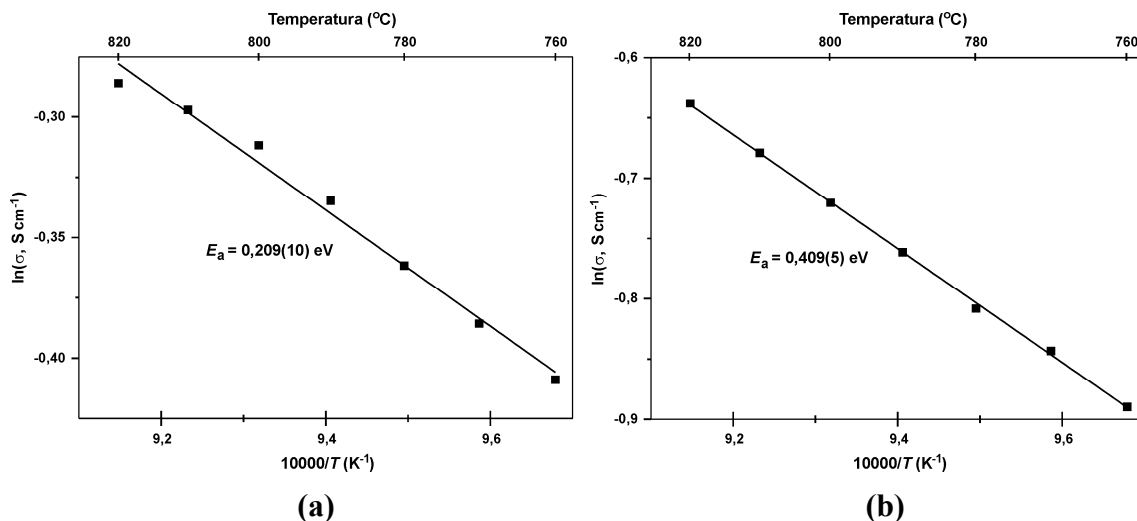
Slika 4.3.5. Najkvistove krive za $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ (a) i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ (b) na različitim temperaturama.



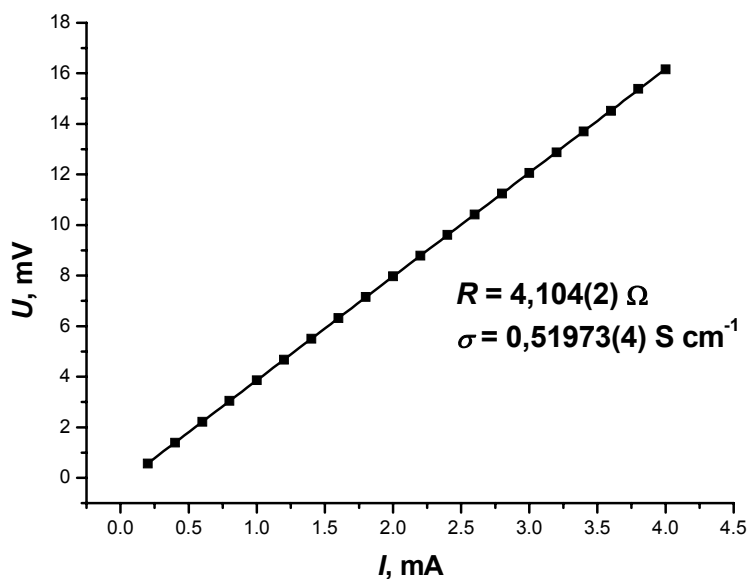
Slika 4.3.6. Mikrofotografija uzorka $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{19,5}$ posle hlađenja rastopa.

Energije aktivacije dobijene iz Arenijusovih zavisnosti (slika 4.3.7) takođe pokazuju da je uzorak koji sadrži manju količinu dopanta bolji jonski provodnik. Energija aktivacije za uzorak koji sadrži manje vanadijuma, a to je $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$, skoro je dva puta manja od one za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$. Jon bizmuta je bitan za energiju aktivacije zbog toga što se lako prilagođava okolini kao posledica polarizabilnosti (poglavlje 2.5), tj. lako se deformiše pri prelasku O^{2-} -jona, čime olakšava kiseoničnu pokretljivost, što snižava energiju aktivacije za proces provođenja. Međutim, prema Kuangu (Kuang) i saradnicima [231], pod uslovom da su dva atoma V dovoljno daleko ($\geq 6,7 \text{ \AA}$) i V^{5+} -jon ima aktivnu ulogu u provođenju jer se lako prilagođava različitim okruženjima. To može biti razlog što uzorak koji sadrži manje vanadijuma ima nižu E_a

čak i od nedopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, čija je energija aktivacije oko 0,3 eV [232]. Kod uzorka sa više vanadijuma, V^{5+} -joni očigledno nisu dovoljno izolovani jedni od drugih, pa je i E_a nešto viša.



Slika 4.3.7. Arenijusova zavisnost (promena specifične provodnosti sa temperaturom) za $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ (a) i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ (b).



Slika 4.3.8. Strujno-naponska karakteristika $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ merena na 820°C .

Da bi se potvrdila pouzdanost rezultata dobijenih elektrohemijском impedansnom spektroskopijom, određena je strujno-naponska karakteristika za dopiranu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ na 820°C . Na slici 4.3.8, uočava se idealna

linearna zavisnost napona od jednosmerne struje, pomoću koje su određeni otpornost i specifična provodnost uzorka. Dobijena vrednost od $0,51973(4) \text{ S cm}^{-1}$ u saglasnosti je sa provodnošću dobijenom impedansnom spektroskopijom (tabela 4.3.4) za isti uzorak na istoj temperaturi ($0,528 \text{ S cm}^{-1}$).

Literaturne vrednosti specifične provodnosti i energija aktivacije za uzorke $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ koje sadrže vanadijum, prikazane su u tabeli 4.3.5. Ovi podaci, kao što je i očekivano, pokazuju da su specifične provodnosti po pravilu ispod 1 S cm^{-1} , koliko one iznose za nedopiran $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na oko $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Osim za uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,64}\text{Tb}_{1,48}\text{O}_{21,82}$ [233], literaturne vrednosti su znatno niže i od provodnosti uzoraka analiziranih u ovoj disertaciji. Ovo je od izuzetnog značaja za primenu ovde dobijenih uzoraka u SOFC ćelijama jer su bolji kandidati za elektrolit od ostalih uzoraka prikazanih u tabeli 4.3.5.

Tabela 4.3.5. Literaturne vrednosti jonske provodnosti na određenoj temperaturi i odgovarajućih energija aktivacije za odabrane dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze.

Sastav uzorka	$\sigma, \text{ S cm}^{-1}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ eV}$	Referenca
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,96}\text{O}_{20,4}$	0,001	650	1,05	[129]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,14}\text{O}_{20,9}$	0,039	500	0,68	[231]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,26}\text{O}_{21,2}$	0,026	500	0,68	[231]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,09}\text{O}_{23,225}$	0,01	600	0,78	[132]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,12}\text{O}_{23,3}$	0,001	500	0,73	[133]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{4,11}\text{O}_{28,275}$	0,0063	790	0,97*	[134]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{3,53}\text{Pb}_{3,53}\text{O}_{30,355}$	0,0016	800	1,09	[110]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,67}\text{Pb}_{3,33}\text{O}_{28}$	0,0016	800	0,83	[177]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,57}\text{P}_{0,52}\text{O}_{23,225}$	0,016	600	0,67*	[111]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,52}\text{P}_{1,57}\text{O}_{23,225}$	0,0063	600	0,71*	[111]
$\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,64}\text{Tb}_{1,48}\text{O}_{21,82}$	0,5	700	0,4	[233]

*izračunato na osnovu nagiba prave iz dijagrama $\ln\sigma-T^{-1}$ prikazanog u radu

Ako se u razmatranje uzmu uzorci čija je provodnost merena na temperaturama poredivim sa onim iz ove disertacije, onda se zaključuje da su provodnosti $\text{Bi}_{12}\text{V}_{4,11}\text{O}_{28,275}$ [134], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{3,53}\text{Pb}_{3,53}\text{O}_{30,355}$ [110] i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,67}\text{Pb}_{3,33}\text{O}_{28}$ [177] za dva reda veličine niže od provodnosti izmerenih za uzorke $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, na istim temperaturama. Osim toga literaturne vrednosti za E_a su manje od vrednosti E_a dobijene za uzorke analizirane u ovoj disertaciji. Treba imati u vidu da neki podaci iz tabele

4.3.5, nisu poredivi sa električnim merenjima urađenim za faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, jer su analizirani na različitim temperaturama.

Poznavanje temperature na kojoj se meri jonska provodnost je važno i zbog toga što se pri poređenju karakteristika dva uzorka mora znati u kojoj se polimorfnoj modifikaciji bizmut(III)-oksida uzorci nalaze. Naime, s obzirom na to da se električna svojstva mere na različitim temperaturama, može doći do faznih transformacija pri zagrevanju i hlađenju. Ovo je potvrđeno termijskom analizom i rendgenskom analizom praha uzorka $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ (slika 4.3.3.b). Već je rečeno da tokom zagrevanja ove $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dolazi do prelaza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na oko $430\text{ }^\circ\text{C}$, i potom njemu povratnog prelaza na $780\text{ }^\circ\text{C}$, što znači da je $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza postojana na temperaturama ispod $430\text{ }^\circ\text{C}$ i temperaturama iznad $780\text{ }^\circ\text{C}$. Tokom hlađenja javlja se jedan jedini egzotermni pik na $710\text{ }^\circ\text{C}$, koji odgovara prelazu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, nakon čega nastala $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza ostaje stabilna do sobne temperature. To znači da se električna merenja odnose na $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu samo ako su eksperimenti urađeni u sledećim temperaturnim intervalima: od sobne temperature do oko $430\text{ }^\circ\text{C}$ i $780 - 860\text{ }^\circ\text{C}$ pri zagrevanju, ili $860 - 720\text{ }^\circ\text{C}$ pri hlađenju. Ove temperature odnose se na uzorak sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ i mogu malo varirati u zavisnosti od sadržaja vanadijuma. Temperature iznad $860\text{ }^\circ\text{C}$ ne preporučuju se da ne bi došlo do topljenja uzorka.

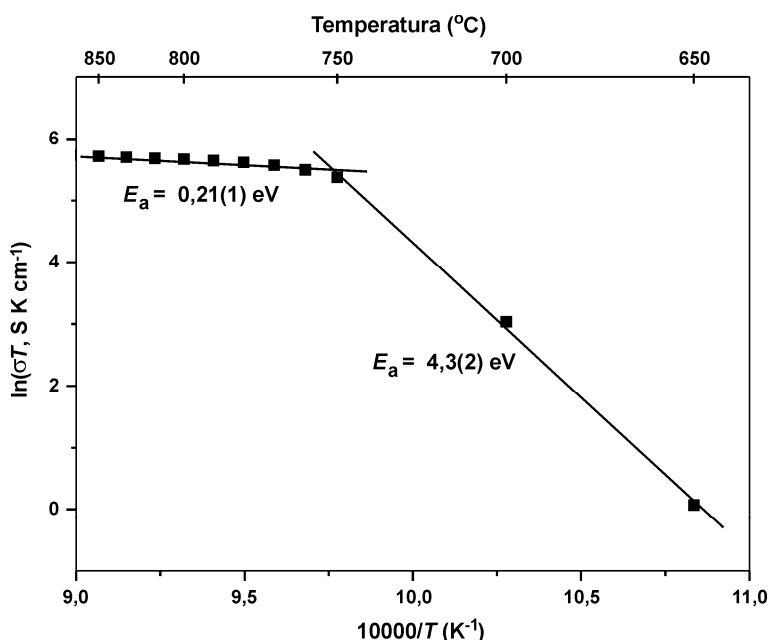
Sledi da se u odsustvu termijske analize uzoraka, jedino se rezultati za $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,14}\text{O}_{20,9}$ [231], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,26}\text{O}_{21,2}$ [231], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{4,11}\text{O}_{28,275}$ [134], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{3,53}\text{Pb}_{3,53}\text{O}_{30,355}$ [110], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,67}\text{Pb}_{3,33}\text{O}_{28}$ [177], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,64}\text{Tb}_{1,48}\text{O}_{21,82}$ [233] i verovatno $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,12}\text{O}_{23,3}$ [133], odnose na električna svojstva $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze (tabela 4.3.5). Slično ponašanju uzoraka vanadijumom dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza sintetisanih u ovoj disertaciji, autori rada [231] zapazili su da su uzorci $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,14}\text{O}_{20,9}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,26}\text{O}_{21,2}$ stabilni ispod 425 i iznad $825\text{ }^\circ\text{C}$. Za uzorak $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze koja ima sastav $\text{Bi}_{12}\text{V}_{4,11}\text{O}_{28,275}$ navodi se da zagrevanjem na $790\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do njenog prelaska u dve neidentifikovane faze, iz čijeg rastopa kasnije kristališe stabilna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza [134]. To znači da električna svojstva izmerena do $790\text{ }^\circ\text{C}$, a koja su navedena u radu [134], treba da se pripišu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazi. Termijskom analizom u radu [132] potvrđeno je da i u sistemu $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,09}\text{O}_{23,225}$, iz rastopa nastaje stabilna modulisana struktura bazirana na $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, što znači da navedena vrednost provodnosti jeste provodnost $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. U ostalim radovima čiji su rezultati prikazani u tabeli 4.3.5, nisu analizirana termijska

svojstva uzoraka, pa ostaje nedoumica da li se rezultati električnih merenja odnose na γ - ili δ - Bi_2O_3 fazu.

Radi poređenja, EIS metodom analiziran je i uzorak γ - Bi_2O_3 faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{19,5}$. Rezultati su prikazani u tabeli 4.3.6 i na slici 4.3.9. Uzorak je najpre zagrejan na $850\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h posle čega su električna svojstva merena pri hlađenju. Imajući na umu ranije diskutovan interval stabilnosti δ - Bi_2O_3 faze ($860 - 720\text{ }^\circ\text{C}$), vrednosti provodnosti iz tabele 4.3.6 bi, barem u tom intervalu, trebalo da se odnose na δ - Bi_2O_3 fazu. Međutim, ako se uporede ove vrednosti sa provodnostima iz tabele 4.3.4, vidi se da su skoro dvostruko manje, što ukazuje da vreme zadržavanja na $850\text{ }^\circ\text{C}$ od 2 h možda nije bilo dovoljno da ceo uzorak γ - Bi_2O_3 stvarno pređe u δ - Bi_2O_3 . Međutim, i ovakve vrednosti provodnosti su veće od onih prikazanih u tabeli 4.3.5.

Tabela 4.3.6. Specifična provodnost uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, koji je pre merenja po sastavu bio γ - Bi_2O_3 faza.

t , $^\circ\text{C}$	850	840	830	820	810	800	790	780	770	760	750	700	650
σ , S cm^{-1}	0,278	0,278	0,275	0,274	0,272	0,270	0,266	0,261	0,252	0,236	0,211	0,0214	0,00116



Slika 4.3.9. Arenijusova zavisnost (promena specifične provodnosti sa temperaturom) uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$, koji je pre merenja po sastavu bio γ - Bi_2O_3 faza.

Sa slike 4.3.9 vidi se da na temperaturama između 750 i 700 °C provodnost počinje naglo da opada. Taj pad provodnosti i znatno povećanje E_a mogu se pripisati povratnom prelazu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Već je pomenuto da se ovaj prelaz prema termijskoj analizi (slika 4.3.3.b) javlja na oko 720 °C. Niža E_a od $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze istog sastava posledica je drugačije pripreme uzorka. Podsećanja radi, uzorak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze bio je sinterovan pre električnih merenja, dok je uzorak $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze predstavljao komad očvrslog rastopa.

U poređenju sa literaturnim podacima prikazanim u tabeli 4.3.5, na temperaturama višim od 750 °C vrednost specifične provodnosti uzorka $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$ znatno je veća. Međutim, na temperaturi od 650 °C provodnost analiziranog uzorka $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze bliska je jedino provodnosti uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,96}\text{O}_{20,4}$ [129]. Interesantno je da je u tim dvema fazama i sadržaj vanadijuma sličan. Štaviše, iako u istraživanju [129] nije rađena termijska analiza, na osnovu dijagrama $\log\sigma\text{-}T^{-1}$ mogao bi se naslutiti jedan fazni prelaz, jer na oko 700 °C takođe postoji prelomna tačka koju autori ne pominju. U ostalim slučajevima u kojima su električna svojstva merena na nižim temperaturama (< 750 °C), tj. $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,14}\text{O}_{20,9}$ [231], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,26}\text{O}_{21,2}$ [231], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,09}\text{O}_{23,225}$ [132], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{2,12}\text{O}_{23,3}$ [133], $\text{Bi}_{12}\text{V}_{1,57}\text{P}_{0,52}\text{O}_{23,225}$ [111] i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,52}\text{P}_{1,57}\text{O}_{23,225}$ [111], uzorci su imali jonsku provodnost za red veličine veću od uzorka $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,8}\text{O}_{20}$.

Posle celovite analize, može se zaključiti da dobijene vanadijumom dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, ili bar ona sastava $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,5}$, imaju superstrukturu $3\times 3\times 3$ baziranu na defektnoj fluoritskoj podćeliji. Izmerene jonske provodnosti na analiziranim uzorcima znatno su veće nego što je do sada primećeno u sistemima $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$, sa provodnošću od $0,751\text{ S cm}^{-1}$ na 820 °C pokazuje najveću jonsku provodnost od svih poznatih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Najbliži tome je uzorak $\text{Bi}_{12}\text{Tb}_3\text{O}_{22,5}$ [174] čija vrednost jonske provodnosti iznosi $0,75\text{ S cm}^{-1}$, ali na 880 °C. Potencijalni problem u primeni $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ u SOFC ćelijama jeste uzak opseg termičke stabilnosti ($\approx 760 - 830$ °C). Trenutno su u toku ispitivanja električnih svojstava ostalih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza iz sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

4.3.2. Uzorci dopirani tulijumom

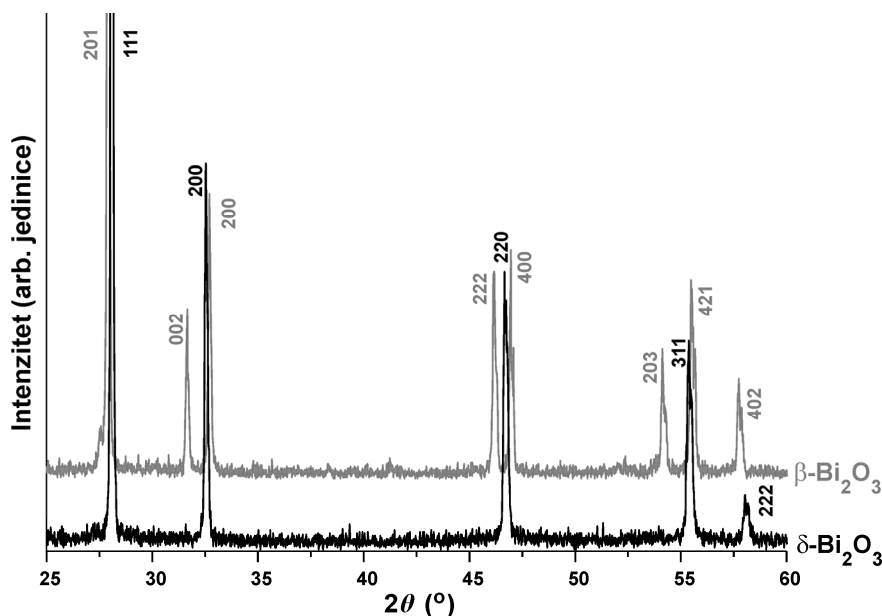
U ovom slučaju, za početak istraživanja izabran je sadržaj Tm_2O_3 koji je porediv sa količinama u kojima je dodavan V_2O_5 , a to je $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{18,75}$. Međutim, sa ovim sastavom nije bilo moguće dobiti $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu (tabela 4.3.7), već se pri nešto blažem termičkom tretmanu formirala $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a pri intenzivnijem $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Parametri ovih dveju faza veoma su slični odgovarajućim parametrima jediničnih ćelija nedopirane $\beta\text{-}$, odnosno $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze [2, 7], iako se moglo očekivati smanjenje zapremine jediničnih ćelija zbog nešto manjeg radijusa Tm^{3+} -jona u odnosu na Bi^{3+} -jon $\{r_i(\text{Tm}^{3+}) = 0,88 \text{ \AA}$, a $r_i(\text{Bi}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$ u oktaedarskom okruženju [39]}. Pošto nije zabeležen gubitak mase tokom sinteze, znači da nije došlo do isparavanja Tm_2O_3 , već da su se Tm^{3+} -joni ugradili u kristalne strukture $\beta\text{-}$, odnosno $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Do smanjenja parametara jediničnih ćelija očigledno nije došlo zato što je sadržaj Tm_2O_3 bio suviše mali.

Tabela 4.3.7. Početni sastav, termički tretman, fazni sastav proizvoda i parametri jediničnih ćelija polimorfne modifikacije Bi_2O_3 nastalih dopiranjem Tm^{3+} -jonima.

Početni sastav	Udeo Tm_2O_3 (mol. %)	Vreme (h)/ Temperatura (°C)	Fazni sastav proizvoda	Boja	Parametri jedinične ćelije (Å, °)
$\text{Bi}_{12}\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{18,75}$	4,00	3/750	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	narandžasta	$a = 7,742(2)$ $c = 5,650(2)$
		1/1000	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	oker	$a = 5,853(2)$ $b = 8,171(2)$ $c = 7,511(2)$ $\beta = 112,97(3)$
$\text{Bi}_{12}\text{Tm}_{1,5}\text{O}_{20,25}$	12,50	3/750	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	$a = 5,525(1)$
$\text{Bi}_{12}\text{Tm}_2\text{O}_{21}$	14,29	3/750	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	$a = 5,5140(9)$
$\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$	20,00	3/750	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	žutonarandžasta	$a = 5,5033(9)$

Jednofazni uzorci tulijumom dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, dobijeni su sa nešto većim udelom dopanta, tj. pri početnim sastavima $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_{1,5}\text{O}_{20,25}$, $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_2\text{O}_{21}$ i $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$. Parametri jedinične ćelije nastalih tulijumom dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza očigledno zavise od udela Tm_2O_3 . Postoji logičan trend smanjenja ćelija $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ što je sadržaj tulijuma veći, s obzirom na veličine Bi^{3+} - i Tm^{3+} -jona. Prema literaturnim podacima, parametar jedinične ćelije tulijumom dopiranog $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sa nešto većim sadržajem dopanta (25 mol. % Tm_2O_3), imao je manju vrednost (5,478 Å) [234] od onih u tabeli 4.3.7.

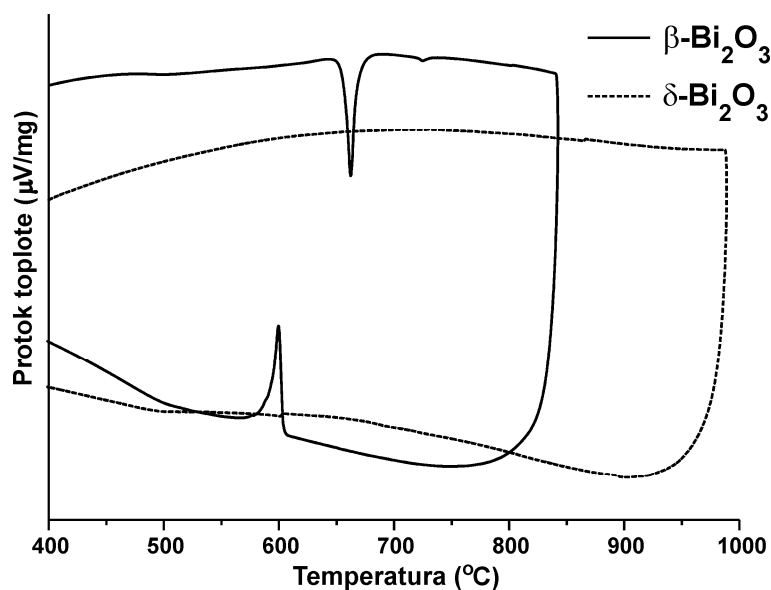
Ovaj trend smanjenja parametra a sa povećanjem udela Tm_2O_3 u saglasnosti je sa dosadašnjim istraživanjima, barem kada su trovalentni katjoni u pitanju, tj. katjoni iste valence kao i Bi^{3+} -jon. Slična zavisnost se može naći i pri dopiranju sa Er [114], Gd [116], Yb [95, 113], Y [95, 99, 112] ili Ho [95, 115] (tabela 2.2.5). Parametar jedinične ćelije $\delta-Bi_2O_3$ sastava $Bi_{12}Tm_3O_{22,5}$ sličan je parametru jedinične ćelije $\delta-Bi_2O_3$ sastava $Bi_{12}Er_3O_{22,5}$, koji iznosi $5,5016(2) \text{ \AA}$ [114]. Ovo je očekivano s obzirom na to da obe faze sadrže istu količinu dopanata sa sličnim jonskim radijusom $\{r_1(Er^{3+})=0,89 \text{ \AA} [39]\}$. Dijagrami praha $\delta-Bi_2O_3$ sastava $Bi_{12}Tm_3O_{22,5}$ i $\beta-Bi_2O_3$ sastava $Bi_{12}Tm_{0,5}O_{18,75}$ upoređeni su na slici 4.3.10.



Slika 4.3.10. Difraktogrami proizvoda dobijenih termičkim tretmanom (3 h na 750 °C) smeša: $Bi_{12}Tm_{0,5}O_{18,75}$ ($\beta-Bi_2O_3$) i $Bi_{12}Tm_3O_{22,5}$ ($\delta-Bi_2O_3$).

Na slici 4.3.11 prikazana je termijska analiza tulijumom dopiranih uzoraka $\delta-Bi_2O_3$ i $\beta-Bi_2O_3$. Na cikličnoj DTA krivoj tulijumom dopirane $\delta-Bi_2O_3$ faze ne uočavaju se nikakvi toplotni efekti u celom ispitivanom temperaturnom intervalu, a to je od sobne temperature do 985 °C. Za razliku od uzoraka vanadijumom dopiranih $\delta-Bi_2O_3$ faza, koje su na oko 430 °C prelazile u $\gamma-Bi_2O_3$ fazu, jednom dobijena tulijumom dopirana $\delta-Bi_2O_3$ faza potpuno je stabilna do 985 °C, i pri grejanju i pri hlađenju. Ovo je od izuzetnog značaja za potencijalnu primenu ovih faza. Kod uzorka tulijumom dopirane $\beta-Bi_2O_3$ faze postoji jedna reverzibilna fazna transformacija, jer se pri

zagrevanju uočava endo efekat na oko 660 °C, a pri hlađenju suprotan efekat na oko 600 °C. Ove dve temperature mogle bi se pripisati prelazima $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

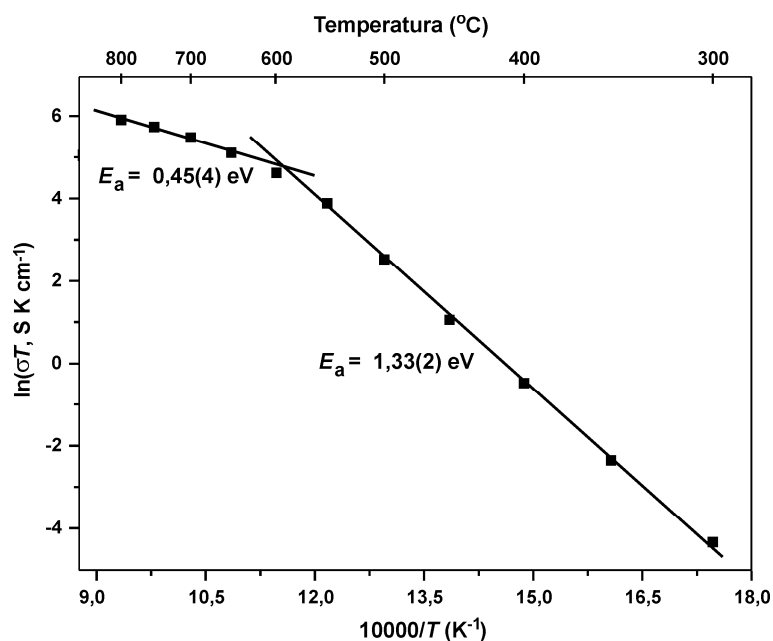


Slika 4.3.11. Ciklične DTA krive proizvoda dobijenih termičkim tretmanom (3 h na 750 °C) smeša: $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_{0,5}\text{O}_{18,75}$ ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) i $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$ ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Kao posledica toplotne stabilnosti tulijumom dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, električna merenja izvršena su u širem temperaturnom intervalu nego što je to bio slučaj kod dopiranja vanadijumom. Rezultati ovih merenja prikazani su na slici 4.3.12. i u tabeli 4.3.8. Uočljivo je očekivano kontinualno opadanje specifične provodnosti sa sniženjem temperature. Na višim temperaturama (600 – 800 °C), vrednosti specifične provodnosti su u okviru istog reda veličine (10^{-1}), da bi na temperaturama ispod 600 °C počele naglo da opadaju, i to za po red veličine na svakih 100 °C. S obzirom na to da je potvrđeno da pri hlađenju ne dolazi ni do kakve fazne transformacije (slika 4.3.11), ovaj prelom na 600 °C sa znatnim povećanjem energije aktivacije može se objasniti ili promenom mehanizma provođenja [234] ili uređenjem strukture [95, 96, 235].

Tabela 4.3.8. Specifična provodnost $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sastava $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$.

t , °C	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
σ , S cm^{-1}	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$8,47 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	0,106	0,165	0,226	0,277	0,315



Slika 4.3.12. Arenijusova zavisnost promene specifične provodnosti sa temperaturom za δ -Bi₂O₃ sastava Bi₁₂Tm₃O_{22,5}.

Ispitivajući mogućnost stabilizacije δ -Bi₂O₃ faze dopiranjem različitim lantanoidima, Kaen (*Cahen*) i saradnici su sintetisali tulijumom dopiranu δ -Bi₂O₃ fazu sa nešto većim sadržajem dopanta (25 mol. % Tm₂O₃) i analizirali njena električna svojstva na temperaturama do 700 °C [234]. Ustanovili su da specifična provodnost uzorka sastava Bi₁₂Tm₄O₂₄ iznosi 0,156 S cm⁻¹ što je manje od 0,226 S cm⁻¹, koliko iznosi provodnost za uzorak Bi₁₂Tm₃O_{22,5}. Ova razlika u provodnosti posledica je različitog sadržaja dopanta u dva uzorka. Ovde, međutim, smanjenje provodnosti sa povećanjem sadržaja dopanta ne treba dovoditi u vezu sa brojem vakancija, jer su oba jona trovalentna. Do smanjenja provodnosti dolazi jer se polarizabilan katjon (Bi³⁺: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²) sa slobodnim elektronskim parom zamenjuje sferno-simetričnim katjonom (Tm³⁺: [Xe] 4f¹²), a već je rečeno da je polarizabilnost Bi³⁺-jona jedan od važnijih faktora zbog kojeg δ -Bi₂O₃ ima tako visoku jonsku provodnost.

Kaen i saradnici [234] pokušali su da objasne različitu energiju aktivacije na višim, i na nižim temperaturama. Oni su zapazili da su i σ i E_a na temperaturama iznad 560 °C poredive sa onima koje poseduje nedopiran δ -Bi₂O₃ (0,3 eV [232]), dok je E_a na nižim temperaturama znatno veća od one koja bi se dobila ekstrapolacijom podataka sa više temperature za nedopiran δ -Bi₂O₃. Ovi autori smatraju da na višim temperaturama

dopiranje nema veliki uticaj, te da su zbog toga vrednosti σ i E_a poredive sa onima za nedopiran $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Na nižim temperaturama, dopiranje postaje važno, tj. od izutenog značaja je vrsta katjona koji ulazi u strukturu.

Detaljnije objašnjenje pomenutog uticaja dopiranja leži u uređenju strukture. Ferkerk (*Verkerk*) i saradnici smatraju da kod $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranim lantanoidima (Ln) na temperaturama iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do dodatnog neuređenja strukture [235]. Naime, na nižim temperaturama postoje čvrste veze $Ln\text{-O}$, i ti atomi kiseonika strogo su lokalizovani oko atoma lantanoida, tako da samo atomi O koji su u okruženju oko Bi doprinose jonskoj provodnosti. Na višim temperaturama veze $Ln\text{-O}$ postaju duže, a samim tim i slabije, pa svi atomi O učestvuju u procesu provođenja. Zbog olakšane pokretljivosti svih O^{2-} -jona, i E_a je niža. Bojapati i saradnici [96] smatraju da bi se neuređenija struktura $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dopiranim lantanoidima, koja postoji na temperaturama iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$, mogla opisati kombinacijom modela Gatoua i Harviga, a manje neuređena, koja postoji na temperaturama ispod $600\text{ }^\circ\text{C}$, kombinacijom Silenovog i Harvigovog modela.

Na kraju treba ponoviti da su dobijene tulijumom dopirane $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze termički stabilne od sobne temperature do $985\text{ }^\circ\text{C}$, što omogućava njihovu primenu u SOFC ćelijama u širokom temperaturnom intervalu, za razliku od vanadijumom dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Uzorci su sintetisani na relativno niskim temperaturama sa veoma malom količinom dopanta što povećava ekonomičnost ovog procesa. Izmerene vrednosti provodnosti su za jedan do dva reda veličine veće od itrijom stabilizovane cirkonije, jedinog kiseoničnog jonskog provodnika koji je do sada našao praktičnu primenu. U nastavku ovog istraživanja očekuju se još bolji rezultati i to kada uzorci sa manjim sadržajem Tm budu okarakterisani EIS metodom (jedini do sada okarakterisan je $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$). Literaturni podaci za uzorak sa istim sadržajem jednog drugog lantanoida ($\text{Bi}_{12}\text{Tb}_3\text{O}_{22,5}$ [174]) pokazuju nešto veću vrednost jonske provodnosti ($0,75\text{ S cm}^{-1}$ na $880\text{ }^\circ\text{C}$ i $0,28\text{ S cm}^{-1}$ na $650\text{ }^\circ\text{C}$), pa bi u budućim istraživanjima trebalo pokušati dopirati i sa nekim drugim lantanoidima.

Uočljivo je i da su jonske provodnosti uzoraka dopiranih vanadijumom na $800\text{ }^\circ\text{C}$ veće ($0,732\text{ S cm}^{-1}$ za $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ i $0,315\text{ S cm}^{-1}$ za $\text{Bi}_{12}\text{Tm}_3\text{O}_{22,5}$) iako je, zbog veće valence V^{5+} - od Bi^{3+} - i Tm^{3+} -jona, očekivano upravo suprotno. To je posledica manjeg sadržaja dopanta, ali i pomenute aktivne uloge V^{5+} -jona, koju on ima u procesu

provođenja, za razliku od Tm^{3+} . To znači da bi istraživanja na ovom polju trebalo nastaviti i u pravcu dvostrukog dopiranja δ - Bi_2O_3 faza, tj. naći onu kombinaciju molskih udela V_2O_5 i Tm_2O_3 , koja daje δ - Bi_2O_3 fazu stabilnu u širokom temperaturnom intervalu, kao što su uzorci dopirani sa Tm, ali sa velikom jonskom provodnosti i malom energijom aktivacije, kao što su to uzorci dopirani V. U literaturi postoji primer jedne takve faze, a to je $Bi_{12}V_{0,64}Tb_{1,48}O_{21,82}$ [233], koja ima relativno veliku provodnost na $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,5\text{ S cm}^{-1}$), ali i visoku energiju aktivacije ($0,4\text{ eV}$).

5. Zaključak

U doktorskoj disertaciji opisan je veliki broj oksida bizmuta sa silenitskom i defektnom fluoritskom strukturom, dobijenih reproduktabilnim postupcima sinteze. Ispitivani su pseudo-binarni sistemi $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, gde je $M = \text{Ag, Li, Pb, Zn, Al, Fe, Tm, Ce, Hf, Mn, Si, Ti, V, W}$ i Cr i pseudo-ternarni sistemi $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_1\text{O}_y\text{-M}_2\text{O}_y$, gde su $M_1 = \text{Pb, Zn}$ i Ti , a $M_2 = \text{Zn, Ti}$ i Si . Svi uzorci sintetisani su termohemijskim putem na povišenoj temperaturi, sa pojavom tečne faze ili bez njene pojave. Da bi se dobilo 13 jednofaznih uzoraka dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, 3 jednofazna uzorka dvostruko dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza i 8 jednofaznih uzoraka dopiranih $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, bilo je potrebno ispitati 15 različitih pseudo-binarnih sistema, 6 različitih pseudo-ternarnih sistema, 55 različitih stehiometrijskih odnosa i uraditi preko 170 termičkih tretmana. Rezultati su prvenstveno analizirani rendgenskom difrakcijom praha i termijskom analizom, a osim toga i mikroskopskim tehnikama i električnim merenjima.

Sinteza $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza u pseudo-binarnim sistemima. Velika fleksibilnost strukture silenita potvrđena je sintezom jednofaznih uzoraka dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza različitim dopantima čija je valenca u intervalu 2 – 5, i sa različitim stehiometrijskim odnosima. Termohemijskim postupkom dobijeni su jednofazni sileniti dopirani sa $\text{Pb, Zn, Fe, Si, Ti}$ i V . Dopiranjem sa Al, Mn, W i Cr takođe nastaju sileniti, ali ne u vidu jednofaznih uzoraka. Sa Ag, Li i Ce nastale su $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze, dok je $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza dobijena dopiranjem sa Hf .

Utvrđeno je da je nastanak jednofaznih silenita uslovljen ne samo vrstom već i sadržajem dopanta. Ako je sadržaj dopanta bio u saglasnosti sa formulama: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{2/3}\text{M}_{1/3})\text{O}_{19+1/3}$, za dopante M^{2+} ,

$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_{19+1/2}$, za dopante M^{3+} ,

$\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, za dopante M^{4+} , i

$\text{Bi}_{12}\text{M}_{0,8}\text{O}_{20}$, za dopante M^{5+} ,

onda su po pravilu dobijani jednofazni uzorci dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza.

Relativna termodinamička stabilnost dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Na osnovu temperature na kojoj su nastali jednofazni uzorci dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza i vremena zadržavanja na toj temperaturi, utvrđen je sledeći niz katjona počev od onog koji daje najmanje stabilnu dopiranu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazu: $\text{Fe}^{3+} \approx \text{Si}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{V}^{5+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. U odsustvu boljih termodinamičkih podataka, ovaj niz treba da posluži kao putokaz u budućim istraživanjima iz ove oblasti.

Parametri jediničnih ćelija dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza. Parametri jediničnih ćelija dobijenih silenita u saglasnosti su sa odgovarajućim literaturnim vrednostima. Nađena je zavisnost parametara a dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza od radijusa i valence dopanta, koja može da posluži za predviđanje parametara jediničnih ćelija za druge potencijalne dopante, bez obzira na to da li se dobija jedofazan uzorak ili ne. S tim u vezi, određene su dve linearne zavisnosti sa jednačinama:

$a = 10,09(1) + 0,17(2)r_i$, za dopante u oksidacionim stanjima II, III i IV,

$a = 10,16(1) + 0,17(11)r_i$, za dopante u oksidacionim stanjima V i VI.

Koegzistencija dve $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. U sistemima sa Mn, Ti i V nađena je mogućnost koegzistencije dve $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. Ako se u sintezi koristi dvostruko manje dopanta nego u prethodno navedenim formulama, tj. $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ i $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,4}\text{O}_{19}$, dobija se smeša jednog dopiranog silenita i minimalno dopiranog čvrstog rastvora sa strukturom silenita. Parametar jedinične ćelije dopiranog silenita u saglasnosti je sa parametrom a odgovarajućeg silenita nastalog u jednofaznom uzorku, dok je parametar jedinične ćelije minimalno dopiranog čvrstog rastvora praktično jednak parametrima za nominalno nedopirane $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. Ovim je pokazano da sinteza potpuno nedopiranog silenita verovatno nije moguća i da je za njegovu stabilizaciju neophodno prisustvo nečistoća ili minimalni sadržaj dopanta.

Sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Utvrđeno je da je Pb^{2+} -jon, kao izoelektronski jon jonu Bi^{3+} sa sličnim jonskim radijusom, idealan dopant za sintezu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze. Jednofazni uzorak $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dobijen je u veoma širokom rasponu koncentracija PbO : 5,06 – 16,67 mol. %. Na osnovu ove činjenice zaključeno je da su neophodne izmene na aktuelnom faznom dijagramu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Iako je potvrđena relativno široka oblast koegzistencije $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, oblast u kojoj postoji smeša α - i $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mora biti sužena u korist umetanja relativno široke oblasti stabilnosti $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dopirane olovom, koja trenutno uopšte ne postoji na faznom dijagramu.

Ritveldovim utačnjavanjem određen je i novi model $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze sastava $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,5}\text{O}_{19,5}$, koja kristališe u prostornoj grupi $I23$ sa $a = 10,24957(3)$ Å. U strukturi se nalaze dva katjonska položaja, potpuno okupiran $24f$ i delimično okupiran $8c$. Oba položaja dele Bi^{3+} - i Pb^{2+} -joni i to tako da se dobija jedinična ćelija sledećeg sadržaja: $(\text{Bi}_{23,68}\text{Pb}_{0,32})(\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,72})\text{O}_{38,48}$. Time je pokazano da se dopant prvenstveno nalazi u položaju $8c$. U prvoj koordinacionoj sferi, okruženje katjona u položaju $8c$ je trigonalno-piramidalno dok u položaju $24f$ dominira geometrija veoma deformisane kvadratne piramide.

Utvrđeno je i da se prekrizacijom istog uzorka ($\text{Bi}_{12}\text{Pb}_{0,5}\text{O}_{19,5}$) hidrotermalnim postupkom, ne dobija odgovarajući monokristal, već da dolazi do oksidacije Bi^{3+} -jona i ulaska mineralizatora u strukturu. Ovim postupkom dobija se monokristal formule $\text{K}_{1,09}(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,07})\text{O}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$. Rendgenskom strukturnom analizom određeno je da jedinjenje kristališe u prostornoj grupi $Im3$ sa $a = 10,013(1)$ Å. Struktura se sastoji od kompleksne Bi/Pb-O mreže sa katjonima u deformisanom oktaedarskom okruženju. Duž pravaca $\langle 111 \rangle$ postoje tuneli u koje se smeštaju K^+ -joni i molekuli H_2O .

Sinteza $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza u pseudo-ternarnim sistemima. Fleksibilnost silenitske strukture još jednom je potvrđena dobijanjem jednofaznih uzoraka dvostruko dopiranih $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faza, a to su: $\gamma_{\text{Pb/Zn}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Zn/Ti}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma_{\text{Ti/Si}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Utvrđeno je da dva katjona iste valence mogu da dele M-mesto (položaj $2a$ ili $8c$) ako im se radijusi razlikuju i do 40 %, dok dva katjona različite valence mogu da dele M-mesto, ako im se radijusi razlikuju za ne više od 30 %. Parametri jediničnih ćelija dvostruko dopiranih silenita ukazuju na nasumičnu raspodelu dva katjona na M-mestu. Primenom bilo koja dva

dopanta čiji se radijusi razlikuju za više od 40 %, dobija se smeša dve jednostruko dopirane γ - Bi_2O_3 faze.

Sinteza δ - Bi_2O_3 faza u pseudo-binarnim sistemima. Utvrđeno je da se jednofazni uzorak vanadijumom dopirane δ - Bi_2O_3 faze može dobiti kristalizacijom rastopa pri udelima V_2O_5 u intervalu 4,76 – 7,69 mol. %. Uzorci imaju glavne refleksije koje odgovaraju kubnoj δ - Bi_2O_3 fazi sa prostornom grupom $Fm\bar{3}m$ i $a \approx 5,55 \text{ \AA}$, uz tendenciju blagog smanjenja parametra a sa povećanjem količine dopanta. Pojava slabih refleksija ukazuje na to da je stvarna jedinična ćelija superćelija bazirana na defektnoj fluoritskoj podćeliji. Analizom uzorka $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,7}\text{O}_{19,75}$, potvrđeno je da ova faza zaista kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$, ali sa kubnom superstrukturom $3 \times 3 \times 3$ i parametrom jedinične ćelije oko 16,64 Å .

Izmerene jonske provodnosti na analiziranim uzorcima znatno su veće nego što je do sada primećeno u sistemima Bi_2O_3 – V_2O_5 , a smanjuju se sa povećanjem koncentracije dopanta. Uzorak $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ pokazuje najveću jonsku provodnost od svih do sada poznatih dopiranih δ - Bi_2O_3 faza. Međutim, potencijalni problem za primenu $\text{Bi}_{12}\text{V}_{0,6}\text{O}_{19,5}$ u SOFC ćelijama jeste uzak opseg termičke stabilnosti ($\approx 760 - 830 \text{ }^\circ\text{C}$).

Jednofazni uzorci tulijumom dopiranih δ - Bi_2O_3 faza mogu se dobiti relativno blagim termičkim tretmanom (3 h na $750 \text{ }^\circ\text{C}$) pri udelima Tm_2O_3 u intervalu 12,5 – 20 mol. %. Sve faze kristališu u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ sa $a \approx 5,5 \text{ \AA}$, uz očigledan trend smanjenja parametra a sa povećanjem količine dopanta. Ono što je najvažnije za eventualnu primenu ovih faza u SOFC ćelijama, jeste da su tulijumom dopirane δ - Bi_2O_3 faze termički stabilne od sobne temperature do $985 \text{ }^\circ\text{C}$, što omogućava njihovu primenu u širokom temperaturnom intervalu, za razliku od vanadijumom dopiranih δ - Bi_2O_3 faza. Izmerene vrednosti provodnosti jesu nešto manje od provodnosti vanadijumom dopiranih δ - Bi_2O_3 faza, ali su i dalje za jedan do dva reda veličine veće od itrijom stabilizovane cirkonije, jedinog elektrolita koji je do sada našao praktičnu primenu.

LITERATURA

1. S.F. Radaev, V.I. Simonov, Yu.F. Kargin, *Acta Crystallogr. B* **48** (1992) 604.
2. H.A. Harwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444** (1978) 151.
3. H.A. Harwig, A.G. Gerards, *Thermochim. Acta* **28** (1979) 121.
4. H.A. Harwig, J.W. Weenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444** (1978) 167.
5. E.M. Levin, R.S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **68A** (1964) 189.
6. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1801.
7. L.G. Sillén, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **12A** (1937) 1.
8. G. Gattow, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318** (1962) 176.
9. N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham, O. Mentre, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 4886.
10. A.F. Gualtieri, S. Imovilli, M. Prudenziati, *Powder Diffr.* **12** (1997) 90.
11. S. Ghedia, T. Locherer, R. Dinnebier, D.L.V.K. Prasad, U. Wedig, M. Jansen, A. Senyshyn, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 1.
12. T. Atou, H. Faqir, M. Kikuchi, H. Chiba, Y. Syono, *Mater. Res. Bull.* **33** (1998) 289.
13. J. W. Medernach, R. C. Martin, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975) 63.
14. W. Zhou, G.J. You, Y.G. Li, T. Han, J. Li, S.Y. Wang, L.Y. Chen, Y. Liu, S.X. Qian, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3876.
15. L. Leontie, M. Caraman, M. Delibas, G.I. Rusu, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 1629.
16. L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, *Surf. Sci. Rep.* **507** (2002) 480.
17. L. Leontie, M. Caraman, A. Visinoiu, G.I. Rusu, *Thin Solid Films* **473** (2005) 230.
18. S.W. Kang, S.W. Rhee, *Thin Solid Films* **468** (2004) 79.
19. G. S. Devi, S.V. Manorama, V. J. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1039.
20. K. Higaki, S. Kudo, H. Ohnishi, *Electrochem. Solid St.* **1** (1998) 107.
21. G.S. Devi, S.V. Manorama, V.J. Rao, *Sensor Actuat. B-Chem.* **56** (1999) 98.
22. E.Y. Wang, K.A. Pandelišev, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 4818.
23. O.R. Fuentes, E.S. Aguilera, C. Velasquez, R.O. Alvarado, J.C. Alonso, A. Ortiz, *Thin Solid Films* **478** (2005) 96.
24. T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, *J. Cryst. Growth* **275** (2005) 460.

25. Z. Jiang, Y. Geng, D. Gu, *Chin. Optics Lett.* **6** (2008) 294.
26. http://www.ifpan.edu.pl/PERSONAL/borow/baz_sill.html, pristupljeno 20.2.2014.
27. M. Mehring, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 974.
28. P.J. Sadler, H.Y. Li, H.Z. Sun, *Coordin. Chem. Rev.* **185–186** (2007) 689.
29. W.C. Schumb, E.S. Rittner, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1055.
30. B. Aurivillius, L.G. Sillén, *Nature* **155** (1945) 305.
31. D.C. Craig, N.C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* **15** (1975) 1.
32. S.F. Radaev, L.A. Muradyan, V.I. Simonov, *Acta Crystallogr. B* **47** (1991) 1.
33. S.F. Radaev, V.I. Simonov, *Kristallografiya* **37** (1992) 914.
34. E.M. Levin, R.S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **68A** (1964) 197.
35. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
36. A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, G. W. Watson, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 4455.
37. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1975).
38. <http://webmineral.com/chem/Chem-Bi.shtml>, pristupljeno 20.2.2014.
39. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
40. G. Malmros, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 384.
41. B. Aurivillius, G. Malmros, *K. Tek. Hoegsk. Handl.* **291** (1972) 545.
42. S.K. Blower, C. Greaves, *Acta Crystallogr. C* **44** (1988) 587.
43. G. Gattow, D. Schütze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328** (1964) 44.
44. F.I. Lopéz-Salinas, G.A. Martínez-Castañón, J.R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz, *Mater. Lett.* **64** (2010) 1555.
45. X.L. Chen, F.F. Zhang, Y.M. Shen, J.K. Liang, W.H. Tang, Q.Y. Tu, *J. Solid State Chem.* **139** (1998) 398.
46. Č. Jovalekić, M. Zdujić, D. Poleti, Lj. Karanović, M. Mitrić, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1321.
47. D. Poleti, Lj. Karanović, A. Hadži-Tonić, *Z. Kristallogr.* **222** (2007) 59.
48. M. Valant, D. Suvorov, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3471.
49. S. Mazumdar, *Indian J. Phys. A* **67** (1993) 45.

50. N. Rangavittal, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 409.
51. V.V. Zyryanov, *J. Struct. Chem.* **45** (2004) 454.
52. A. Ramnan, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao, *Mater. Res. Bull.* **16** (1981) 169.
53. L. Wiehl, A. Friedrich, E. Haussuhl, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, V. Milman, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 505401.
54. D.C.N. Swindells, J. Leal Gonzales, *Acta Crystallogr. B* **44** (1988) 12.
55. V. Marinova, *Opt. Mater.* **15** (2000) 149.
56. V. Tassev, G. Diankov, M. Gospodinov, *J. Opt. Soc. Am.* **B14** (1997) 1761.
57. S. Neov, V. Marinova, M. Reehuis, R. Sonntag, *Appl. Phys.* **A74** (2002) S1016.
58. M. Valant, D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 355.
59. G.V. Avdeev, T.I. Milenov, A.V. Egorysheva, K.P. Petrov, V.M. Skorikov, R.Kh. Titorenkova, P.M. Rafailov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **56** (2011) 913.
60. T.I. Melnikova, G.M. Kuzmicheva, V.B. Rybakov, N.B. Bolotina, A.B. Dubovskii, A. Cousson, *J. Struct. Chem.* **52** (2011) 510.
61. T.I. Melnikova, G.M. Kuzmicheva, V.B. Rybakov, N.B. Bolotina, A.B. Dubovskii, *Crystallogr. Rep.* **55** (2010) 229.
62. T.I. Melnikova, G.M. Kuzmicheva, V.B. Rybakov, N.B. Bolotina, A.B. Dubovskii, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 2002.
63. T.A. Mary, R. MacKay, P. Nguyen, A.W. Sleight, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 285.
64. S.D. Kirik, V.A. Kutvitskii, T.I. Koryagina, *Zh. Strukt. Khim.* **26** (1985) 90.
65. J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *C.R. Acad. Sci. Paris t2 IIc* (1999) 369.
66. A.D. Murray, C.R.A. Catlow, F. Beech, J. Drennan, *J. Solid State Chem.* **62** (1986) 290.
67. M. Burianek, P. Held, M. Muehlberg, *Crys. Res. Technol.* **37** (2002) 785.
68. R.V.K. Mangalam, R. Ranjith, A. Iyo, A. Sundaresan, S.B. Krupanidhi, C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* **140** (2006) 42.
69. S.F. Radaev, L.A. Muradyan, Yu.F. Kargin, V.A. Sarin, E.E. Rider, V.I. Simonov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **306** (1989) 624.
70. C.E. Infante, B. Carrasco, *Mater. Lett.* **4** (1986) 194.
71. S.F. Radaev, M. Troemel, Yu.F. Kargin, A.A. Marin, E.E. Rider, V.A. Sarin,

- Acta Crystallogr. C* **50** (1994) 656.
72. H.S. Horowitz, A.J. Jacobson, J.M. Newsam, J.T. Lewandowski, M.E. Leonowicz, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 678.
 73. A. Radosavljevic Mihajlovic, P.Vulic, B. Matovic, A. Devecerski, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10** (2008) 887.
 74. S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, C. Svensson, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 788.
 75. C. Svensson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *Acta Crystallogr. B* **35** (1979) 2687.
 76. S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4034.
 77. S.F. Radaev, L.A. Muradyan, V.I.Simonov, V.A. Sarin, E.E. Rider, Yu.F. Kargin, V.V. Volkov, V.M. Skorikov, *Vysokochist. Veshchestva* **1990** (1990) 158.
 78. E. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura, *J. Korean Phys. Soc.* **32** (1998) 173.
 79. U. Delicat, S.F. Radaev, M. Troemel, P. Behrens, Yu.F. Kargin, A.A. Marin, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 66.
 80. V.A. Sarin, E.E. Rider, V.N. Kanepit, N.N. Bydanov, V.V. Volkov, Yu.F. Kargin, V.M. Skorikov, *Kristallografiya* **34** (1989) 628.
 81. J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, J.C. Boivin, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **88** (1991) 1939.
 82. A.N. Yudin, E.A. Pobedimskaya, L.E. Tetert'eva, I.V. Petrova, L.N. Kaplunnik, G.V. Malahova, *Neorg. Mater.* **25** (1989) 1715.
 83. A. Watanabe, H. Kodama, S. Takenouchi, *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 76.
 84. A. Rozaj-Brvar, M. Trontelj, D. Kolar, *J. Less-Common Metals.* **68** (1986) 7.
 85. J.P. Guha, S. Kunej, D. Suvorov, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 911.
 86. B.T.M. Willis, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 75.
 87. P.D. Battle, C.R.A. Catlow, J. Drennan, A.D. Murray, *J. Phys. C* **16** (1983) 561.
 88. M. Yashima, D. Ishimura, *Chem. Phys. Lett.* **378** (2003) 395.
 89. A.A. Zav'yalova, R.M. Imamov, *Zh. Strukt. Khim.* **13** (1972) 869.
 90. A. Matsumoto, Y. Koyama, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 094117.
 91. P.W.M. Jacobs, D.A. Mac Donnell, *Solid State Ionics* **23** (1987) 279.
 92. A. Walsh, G.W. Watson, D.J. Payne, R.G. Edgell, J. Guo, P.A. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235104.
 93. P.W.M. Jacobs, D.A. Mac Donnell, *Solid State Ionics* **23** (1987) 295.
 94. P.W.M. Jacobs, D.A. Mac Donnell, *Solid State Ionics* **23** (1987) 307.

95. S. Boyapati, E.D. Wachsman, N. Jiang, *Solid State Ionics* **140** (2001) 149.
96. S. Boyapati, E.D. Wachsman, B.C. Chakoumakos, *Solid State Ionics* **138** (2001) 293.
97. D.S. Aidhy, S.B. Sinnott, E.D. Wachsman, S.R. Phillpot, J.C. Nino, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 1222.
98. F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333** (1964) 248.
99. P.D. Battle, C.R.A. Catlow, J.W. Heap, L.M. Moroney, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 8.
100. P.D. Battle, C.R.A. Catlow, L.M. Moroney, *J. Solid State Chem.* **67** (1987) 42.
101. C. D. Ling, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 380.
102. T. Fries, G. Lang, S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics* **89** (1996) 233.
103. A. Watanabe, H. Ishizawa, M. Kato, *J. Solid State Chem.* **60** (1985) 252.
104. T. Fries, G. Lang, S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics* **89** (1996) 233.
105. Ch. D. Ling, M. Johnson, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1838.
106. J. Darriet, J.C. Launay, F.J. Zúniga, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1753.
107. A. Watanabe, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1427.
108. O. Labidi, M. Drache, P. Roussel, J.-P. Wignacourt, *Solid State Sciences* **9** (2007) 964.
109. O. Labidi, M. Drache, P. Roussel, J.-P. Wignacourt, *Solid State Sciences* **10** (2008) 1074.
110. P. Roussel, S. Giraud, E. Suard, J.-P. Wignacourt, H. Steinfink, *Solid State Sciences* **4** (2002) 1143.
111. A. Watanabe, Y. Kitami, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 601.
112. V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, *Inorg. Mater.* **40** (2004) 729.
113. X.-L. Chen, F.F. Zhang, Y.M. Shen, J.-K. Liang, W.H. Tang, Q.Y. Tu, *J. Solid State Chem.* **139** (1998) 398.
114. N.A.S. Webster, C.D. Ling, C.L. Raston, F.J. Lincoln, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1451.
115. K. Sooryanarayana, R. Somashekar, T.N. Guru Row, *Solid State Ionics* **104** (1997) 319.
116. K. Koto, H. Mori, Y. Ito, *Solid State Ionics* **18** (1986) 720.

117. G.A. Lovas, I. Dodony, L. Poepl, Z. Szaller, *J. Solid State Chem.* **135** (1998) 175.
118. I. Abrahams, A.J. Bush, S.C.M. Chan, F. Krok, W. Wrobel, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 1715.
119. E. Aguado, R. Enjalbert, J.M. Rojo, A. Castro, *Mater. Res. Bull.* **33** (1998) 31.
120. A.A. Bush, S.Yu. Stefanovich, Yu.V. Titov, *Zh. Neorg. Knim*, **41** (1996) 1568.
121. G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1958) 64.
122. M. Benkaddour, S. Obbade, P. Conflant, M. Drache, *J. Solid State Chem.* **163** (2002) 300.
123. W. Zhou, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 290.
124. W. Zhou, *J. Solid State Chem.* **87** (1990) 44.
125. F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* **28-30** (1998) 529.
126. E. Capoen, M.C. Steil, N. Tancret, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, M. Anne, O. Isnard, *Solid State Ionic* **175** (2004) 419.
127. G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki, *Solid State Sciences* **5** (2003) 861.
128. G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, G. Nowogrocki, *Solid State Sciences* **5** (2003) 851.
129. F. Mauvy, J.C. Launay, J. Darriet, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2015.
130. S. Kashida, T. Hori, K. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 4422.
131. S. Kashida, T. Hori, *J. Solid State Chem.* **122** (1996) 358.
132. A. Watanabe, *Solid State Ionics* **96** (1997) 75.
133. G. Pang, S. Feng, Y. Tang, R. Xu, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2446.
134. A. Watanabe, *J. Solid State Chem.* **161** (2001) 410.
135. E.I. Speranskaya, I.S. Rez, L.V. Kozlova, V.M. Skorikov, V.I. Slavov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1** (1965) 232.
136. T.M. Bruton, *J. Solid State Chem.* **9** (1974) 173.
137. M. Touboul, C. Vachon, *Thermochim. Acta* **133** (1988) 61.
138. Ya.N. Blinovskov, A.A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32** (1987) 145.

139. C.K. Lee, G.S. Lim, K.S. Low, A.R. West, *Solid State Ionic Mater.*, Proc. Asian Conf. Solid State Ionics, 4th, Kuala Lumpur, Malaysia, August 2-6, 1994. Edited by B.V.R. Chowdari, World Scientific Press, Singapore, (1994) 211.
140. J.-H. Hwang, T.O. Mason, V.P. Dravid, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1499.
141. S. Serena, M.A. de la Rubia, A.C. Caballero, Y.A. Caballero, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **45** (2006) 150.
142. G.M. Safronov, V.B. Batog, T.V. Stepanyuk, P.M. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16** (1971) 460.
143. E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, G.M. Safronov, E.N. Gaidukov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **6** (1970) 1364.
144. E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, E.Ya. Rode, V.A. Terekhova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **5** (1965) 905.
145. H. Koizumi, N. Niizeki, T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **3** (1964) 495.
146. A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon, *J. Phase Equilib. Diffus.* **25** (2004) 59.
147. J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu, Y.C. Wu, *J. Cryst. Growth* **318** (2011) 936.
148. I.V. Tananaev, V.M. Skorikov, Yu.F. Kargin, V.P. Zhreb, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **14** (1978) 2024.
149. V.M. Skorikov, P.F. Rza-Zade, Yu.F. Kargin, F.F. Dzhahaladdinov, *Zh. Neorg. Khim.* **26** (1981) 1070.
150. T. Kokubo, H. Kim, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1441.
151. T. Takamori, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 158.
152. Yu.F. Kargin, V.P. Zhreb, V.M. Skorikov, *Zh. Neorg. Khim.* **36** (1991) 2611.
153. Y.T. Fei, S.J. Fan, R.Y. Sun, J.Y. Xu, M. Ishii, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 893.
154. Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto, T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 3108.
155. S. Miyazawa, T. Tabata, *J. Cryst. Growth* **191** (1998) 512.
156. E.I. Speranskaya, I.S. Rez, L.V. Kozlova, V.M. Skorikov, V.I. Slavov, *Inorg. Mater.* **1** (1965) 213.
157. K. Masuno, *Nippon Kagaku Zasshi* **90** (1969) 1122.
158. T. Suzuki, T. Yamazaki, E. Hosaka, H. Yoshioka, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 4155.
159. S.N. Hoda, L.L.Y. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**(1974) 323.
160. R.M. Biefeld, S.S. White, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 182.

161. J.-C. Boivin, G. Tridot, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C* **278** (1974) 865.
162. Yu.F. Kargin, V.Yu. Voevodski, *Zh. Neorg. Knim* **42** (1997) 1547.
163. A.R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley & Sons LTD, Chichester, 2004.
164. A. Matusевич, "Investigation of long-lived photo-induced processes in photorefractive crystals of the sillenite group and their application", doktorska disertacija, Minsk, 1984.
165. <http://www.sillenites.com/>, pristupljeno 20.2.2014.
166. M.Valant, D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2900.
167. L. Solymar, D.J. Webb, A. Grunnet-Jepsen, "The Physics and Applications of Photorefractive Materials", Clarendon Press, Oxford, 1996.
168. M.P. Petrov, S.I. Stepanov, A.V. Khomenko, "Photorefractive Crystals in Coherent Optical Systems", Springer, Berlin, 1991.
169. A.M. Glazer, K. Stadnicka, *J. Appl. Cryst.* **19** (1986) 108.
170. A. Feldman, W.S. Brower, D. Horowitz, *Appl. Phys. Lett.* **16** (1970) 201.
171. Z. Branković, „Funkcionalna mikrostruktura i svojstva cink-oksidge varistorske keramike, doktorska disertacija”, Beograd, 2000.
172. D.R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 485.
173. A. Laarif, F. Theobald, *Solid State Ionics* **21** (1986) 183.
174. P. Shuk, H.-D. Wiemhfer, U. Guth, W. Gijpel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **89** (1996) 179.
175. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174** (2004) 135.
176. P.D. Battle, C.R.A. Catlow, J.W. Heap, L.M. Moroney, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 8.
177. S. Giraud, S. Obbade, E. Suard, H. Steinfink, J.-P. Wignacourt, *Solid State Sciences* **5** (2003) 335.
178. F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, A. Kozanecka-Szmigiel, J.R. Dygas, *Mater. Sci-Poland* **24** (2006) 13.
179. <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-fuel-cells.html>, pristupljeno 20.2.2014.
180. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174** (2004) 135.

181. <http://www.cea.fr/var/cea/storage/static/gb/library/Clefs50/pdf/087a091giraud-gb.pdf>, pristupljeno 20.2.2014.
182. E.D. Wachsman, K.T. Lee, *Science* **334** (2011) 935.
183. S.C. Singhal, *MRS Bull.* **25** (2000) 16.
184. J.M. Ralph, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, "Improving Gd-doped Ceria Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *New Materials for Batteries and Fuel Cells*, Proc. Symp. San Francisco, 5-8 April 1999, 309-314.
185. W. Kraus, G. Nolze: PowderCell for Windows, V.2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany
186. R.G. Garwey: LSUCRIPC, least squares unit-cell refinement with indexing on the personal computer. *Powder Diffr.* **1** (1986) 114.
187. J. Rodriguez-Carvajal, (2001). FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, Version 1.9c, France.
188. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, (2005). WINPLOTR: A graphic tool for powder diffraction, France.
189. L.J. Farrugia: WinGX, An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data, University of Glasgow, Scotland, 1997.
190. G.M. Sheldrick: SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany 1997.
191. G.M. Sheldrick: SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany 1997.
192. E. Dowty: ATOMS for Windows, Version 5.1 Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA 2000.
193. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 36.
194. Lj. Karanović, I. Petrović-Prelević, D. Poletić, *Powder Diffr.* **14** (1999) 171.
195. R.A. Young, D.B. Wiles, *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 430.
196. R.J. Hill, *J. Appl. Crystallogr.* **25** (1992) 589.
197. R.J. Hill, L.M.D. Cranswick, *J. Appl. Crystallogr.* **25** (1994) 589.
198. I.D. Brown, "The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model", Oxford University Press, Oxford (2009).

199. N.E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Amer. Chem. Soc.* **113** (1991) 3226.
200. I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **41** (1985) 244.
201. L.G. Sillén, B. Aurivillius, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 483.
202. M. Santarosa, L. Righi, M. Gemmi, A. Speghini, A. Migliori, G. Calestani, M. Bettinelli, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 255.
203. S. Chehab, P. Conflant, M. Drache, J.-C. Boivin, G. McDonald, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 875.
204. X.L. Chen, W. Eysel, *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 128.
205. M. Prekajski, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović, B. Matović, *J. Europ. Ceram. Soc.* **32** (2012) 1983.
206. D. Poleti, Lj. Karanović, M. Zdujić, Č. Jovalekić, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 1091.
207. Y.F. Kargin, V.Y. Voevodskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **45** (2000) 1412.
208. D. Poleti, Lj. Karanović, M. Zdujić, Č. Jovalekić, Z. Branković, *Solid State Sciences* **6** (2004) 239.
209. F. Bosi, U. Halenius, G.B. Andreozzi, H. Skogby, S. Lucchesi, *Am. Mineral.* **92** (2007) 27.
210. B. Raveau, M. Seikh, "Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics", John Wiley & Sons, 205. strana, 2012. godina, Weinheim, Germany.
211. E. Makovicky, *Neues Jb. Miner. Abh.* **160** (1989) 269.
212. E. Makovicky, In E. Parthé (Eds.), "Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992) 131.
213. N. Khachani, M. Devalette, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 93.
214. J.L. Soubeyroux, M. Devalette, N. Khachani, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem* **86** (1990) 59.
215. E. Makovicky, "Modular crystal chemistry of sulphosalts and other complex sulfides" In Merlino S. (Ed.): *Modular Aspects of Minerals*, EMU Notes Mineral. 1, 237–271 (1997).
216. H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **9** (1974) 345.
217. J.B. Goodenough, H. Hong, J.A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 203.
218. O.M. Hamedi, J.P. Besse, G. Baud, R. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 487.
219. H. Watelet, G. Baud, J.P. Besse, R. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 1155.

220. H. Watelet, J.P. Picard, G. Baud, J.P. Besse, R. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **16** (1981) 1131.
221. R.G. Bell, M.T. Weller, *Solid State Ionics* **28** (1988) 601.
222. S. Kodialam, V.C. Korthius, R.-D. Hoffmann, A.W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 1379.
223. T.N. Nguyen, D.M. Giaquinta, W.M. Davis, H.C. zur Loye, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1273.
224. D.-Y. Jung, P. Han, S.R. Wilson, D.A. Payne, *Mater. Res. Bull.* **33** (1998) 1195.
225. R. Sharma, T.K. Mandal, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, *Indian J. Chem. A* **43** (2004) 11.
226. A.N. Baranov, D.C. Kim, J.S. Kim, H.R. Kang, Y.W. Park, J.S. Pshirkov, E.V. Antipov, *Physica C* **357-360** (2001) 414.
227. A.G. Soldatov, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, V.M. Finskaya, S.N. Ustinovich, W. Reichardt, M. Braden, R. Szymczak, *Physica B* **284-288** (2000) 1059.
228. W. Hume-Rothery, H.M. Powell, *Z. Kristallogr.* **91** (1935) 23.
229. C.H. Hervoches, V.M. Fredenborg, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 834.
230. M.M. Wu, J. Peng, Y.Z. Cheng, H. Wang, Z.X. Yu, D.F. Chen, Z.B. Hu, *Solid State Sciences* **8** (2006) 665.
231. X. Kuang, J.L. Payne, M.R. Johnson, I. Radosavljevic Evans, *Angew. Chem. Int.* **51** (2012) 690.
232. H.A. Harwig, A.G. Gerards, *J. Solid State Chem.* **26** (1978) 265.
233. N. Portefaix, P. Conflant, J.C. Boivin, J.P. Wignacourt, M. Drache, *J. Solid State Chem.* **134** (1997) 219.
234. H.T. Cahen, T.G.M. Van Den Belt, J.H.W. De Wit, G.H.J. Broers, *Solid State Ionics* **1** (1980) 411.
235. M.J. Verkerk, G.M.H. Van De Velde, A.J. Burggra, R.B. Helmholtz, *J. Phys. Chem. Solids* **43** (1982) 1129.



BIOGRAFIJA

Aleksandra Dapčević (devojačko prezime Hadži-Tonić) rođena je 2. oktobra 1976. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera. Na Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala se 1995. godine, a diplomirala je 2001. godine na odseku za Neorgansku hemijsku tehnologiju (Elektrohemijsko inženjerstvo) sa prosečnom ocenom 9,29. Dobitnik je nagrade Kraljevske Norveške Ambasade za najbolje studente u Srbiji. Od juna 2002. do oktobra 2003. godine bila je na specijalizaciji iz Industrijskog inženjerstva i tehnoloških inovacija na Ecole Centrale Paris, gde je stekla diplomu mastera. Postdiplomske studije upisala je školske 2001/02. godine na odseku Neorganska hemija i tehnologija, a 2006. godine prelazi na odgovarajuće doktorske studije.

Od školske 1999/2000. godine bila je angažovana u nastavi na predmetu Opšta hemija prvo kao student-demonstrator, a potom kao student-postdiplomac, stipendista Ministarstva za nauku i životnu sredinu. Od aprila 2002. godine zaposlena je kao asistent-pripravnik na Katedri za opštu i neorgansku hemiju. Februara 2007. godine izabrana je u zvanje asistenta. Sve vreme rada na TMF-u Aleksandra Dapčević bila je uključena u naučne projekte iz oblasti osnovnih istraživanja ili integralnih i interdisciplinarnih istraživanja finansiranih od strane odgovarajućeg ministarstva.

Naučno-istraživački rad Aleksandre Dapčević odlikuje se multidisciplinarnim pristupom u kome kombinuje stečena znanja iz hemije čvrstog stanja, kristalografije i nauke o materijalima. Kao osnovni predmet interesovanja navodi različite modifikacije oksida bizmuta, pre svih onih sa silenitskom (γ -Bi₂O₃) i defektnom fluoritskom strukturom (δ -Bi₂O₃). Većina istraživanja zasniva se na ispitivanju mogućnosti dobijanja ovih faza sa što boljim karakteristikama za odgovarajuće primene. Trenutno je aktuelno ispitivanje dobijenih elektrolita na bazi δ -Bi₂O₃ za primenu u gorivnim ćelijama.

Član je Srpskog hemijskog društva i Srpskog kristalografskog društva. Govori i piše engleski i francuski jezik. Majka je dvoje dece.

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

1. **A. Dapčević**, D. Poleti, Lj. Karanović, J. Rogan, G. Dražič, „Coexistence of several sillenite-like phases in pseudo-binary and pseudo-ternary systems based on Bi_2O_3 ”, *Solid State Sciences* **25**, 93–102 (2013).
2. **A. Dapčević**, D. Poleti, Lj. Karanović, „Improved structural model of Pb-doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$: $(\text{Bi}_{23.68}\text{Pb}_{0.32})(\text{Bi}_{1.28}\text{Pb}_{0.72})\text{O}_{38.48}$ “, *Powder Diffraction* **27**, 2–7 (2012).
3. D. Poleti, Lj. Karanović, **A. Hadži-Tonić**, „Doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$: synthesis of microcrystalline samples and crystal chemical analysis of structural data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **222**, 59–72 (2007).
4. D. Poleti, Lj. Karanović, T. Đorđević, **A. Hadži-Tonić**, „Crystal structure of potassium lead bismuth oxide hydrate, $\text{K}_{1.09}(\text{Bi}_{0.93}\text{Pb}_{0.07})\text{O}_3 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$ “, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **222**, 365–366 (2007).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Дапчевић

број индекса ДС-30/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Синтеза и карактеризација допираних оксида бизмута са силенитском и дефектном флуоритском структуром”

- 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, 07/05/2014



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Дапчевић

Број индекса ДС-30/06

Студијски програм Неорганска хемија и неорганска хемијска технологија

Наслов рада „Синтеза и карактеризација допираних оксида бизмута са
силенитском и дефектном флуоритском структуром”

Ментор др Дејан Полети

Потписани/а Александра Дапчевић

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, 07/05/2014



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Синтеза и карактеризација допираних оксида бизмута са силенитском и дефектном флуоритском структуром”

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).

У Београду, 07/05/2014

Потпис докторанда



1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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.