

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Marija D. Prekajski

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
NANOPRAHOVA U $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ SISTEMU**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Marija D. Prekajski

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ SOLID SOLUTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

Dr Aleksandar Kremenović, redovni profesor, naučna oblast - kristalografija,
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Članovi komisije:

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

Dr Branko Matović, naučni savetnik, naučna oblast - hemija, Laboratorija za
materijale, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Sinteza i karakterizacija nanoprahova u CeO₂-Bi₂O₃ sistemu“ rađena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ u okviru projekta „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“ ev. br. III 45012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Izradom ovog rada rukovodili su dr Aleksandar Kremenović, redovni profesor na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu i dr Branko Matović, naučni savetnik INN „Vinča“, kojima se ovim putem iskreno zahvaljujem. Njihovo izuzetno poznavanje problematike, velika pomoć i korisne sugestije omogućile su uspešnu realizaciju ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se i dr Ljiljani Karanović, redovnom profesoru na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu, koja mi je pružala nesebičnu pomoć i podršku tokom studija i izrade doktorske disertacije.

Želim da se zahvalim dr Dušanu Bučevcu, dr Mariji Stojmenović i Jeleni Pantić, kolegama iz Laboratorije za materijale koji su učestvovali u svim delovima izrade ovog rada. Veliku zahvalnost dugujem i kolegici dr Biljani Babić, naučnom savetniku INN „Vinča“, na bodrenju i nesebičnoj podršci u eksperimentalnom radu. Zahvalnost dugujem i dr Snežani Bošković, naučnom savetniku u penziji INN „Vinča“ na ispoljenom interesovanju i plodotvornim diskusijama. Svima pomenutim, kao i ostalim kolegama iz Laboratorije za materijale INN „Vinča“ iskreno se zahvaljujem za pomoć i podršku koju su mi pružili tokom rada.

Na omogućenom eksperimentalnom radu i razmeni mišljenja zahvaljujem: dr Zorani Dohčević-Mitrović i mr Marku Radoviću, Institut za Fiziku u Beogradu; dr Ana-Mariji Velš, Institut za mineralogiju, Univerzitet Lajbnic u Hanoveru (Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Germany); dr Viktoru Frutu (Fruth), Institut za fizičku hemiju, Rumunska akademija u Bukureštu (Institute of Physical Chemistry, Romanian Academy, Bucharest, Romania); Lidiji V. Trandafilović, Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku, INN „Vinča“.

Želim da zahvalim i kolegama sa Rudarsko-geološkog fakulteta dr Predragu Vuliću, dr Aleksandru Pačevskom i Nikoli Vukoviću na pomoći tokom eksperimentalnog rada i korisnim savetima.

Na kraju, želim da se zahvalim svojim roditeljima i prijateljima na strpeljenju i bodrenju, kao i svima onima koji su neposredno ili posredno doprineli da se ovaj rad uspješno privede kraju.

Marija Prekajski

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOPRAHOVA U $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ SISTEMU

Rezime

Nanoprahovi kristalnih faza iz serije čvrstih rastvora u pseudo-binarnom sistemu $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sintetisani su primenom jednostavne i ekonomične samopropagirajuće metode na sobnoj temperaturi korišćenjem nitrata metala i natrijum-hidroksida kao polaznih supstanci. Osim krajnjih članova niza, CeO_2 i niskotemperaturne polimorfne modifikacije $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sintetisani su i čvrsti rastvori nominalnog sastava $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, gde je $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$. Rezultati proučavanja metodom rendgenske difraktometrije na polikristalnom materijalu i ramanske spektroskopske analize pokazali su da su sintetisani prahovi sa nižim sadržajem bizmuta ($x = 0,1 - 0,5$) monofazna jedinjenja koja kristališu teseralno sa fluoritskim tipom strukture, kakvu imaju CeO_2 i visokotemperaturna polimorfna modifikacija, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Utvrđeno je da granica rastvorljivosti jona Bi^{3+} u strukturi CeO_2 iznosi 50 at.% Bi i da sa povećanjem sadržaja Bi iznad 50 at.% dolazi do izdvajanja sekundarne faze, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Veličine kristalita za sva sintetisana jedinjenja su nanodimenzione sa prosečnom veličinom manjom od 5 nm, izuzev u slučaju $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, čija veličina kristalita iznosi 541 nm.

Iz Ritveldove analize difrakcionih podataka dobijenih na polikristalnim uzorcima koji sadrže do 50 at.% Bi, proizilazi da se sa porastom koncentracije Bi i ugradnjom većeg jona Bi^{3+} na mesto manjeg Ce^{4+} , povećavaju parametri a jediničnih ćelija dok rezultati analize difrakcionih profila pokazuju porast mikrostrukturnih naprezanja. Hemijski sastav sintetisanih čvrstih rastvora, koji je određen pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije u kombinaciji sa EDS analizom, približno je jednak željenom, tj. nominalnom sastavu. Sintetisani prahovi pokazuju strukturu neuniformno raspoređenih rastresitih aglomerata sa srednjom veličinom čestica od 0,1 do 0,4 μm .

Optička svojstva proučavana su metodom spektroskopske elipsometrije, pri čemu je utvrđeno da dopiranje niževalentnim jonima Bi^{3+} dovodi do pomaka energijskog procepa ka nižim energijama, tj. apsorpciona granica

$Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ pomera se ka vidljivom delu spektra, u odnosu na nedopiran CeO_2 , kod kojeg se apsorpciona granica nalazi u UV oblasti.

Specifična površina, određena primenom BET metode, kod krajnjih članova niza CeO_2 i α - Bi_2O_3 , iznosi oko $70 \text{ m}^2/\text{g}$, dok se kod sintetisanih čvrstih rastvora vrednosti menjaju zavisno od sadržaja Bi.

Ispitana je termička stabilnost monofaznih prahova koji sadrže do 50 at.% Bi u temperaturnom intervalu od sobne temperature do $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ primenom diferencijalne termičke analize u kombinaciji sa termogravimetrijom. Pokazalo se da prilikom termičkog tretmana na nižim temperaturama dolazi do gubitka adsorbovane vode i razgradnje zaostalih nitrat-jona, dok se na temperaturama višim od $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ javlja gubitak u masi nastao usled isparavanja Bi. Porastom temperature veličina kristalita eksponencijalno raste od 9 nm, koliko iznosi na temperaturi od $600 \text{ }^\circ\text{C}$, do približno 150 nm kod uzoraka odgrevanih na $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Svi uzorci sa većom koncentracijom bizmuta nestabilni su tokom termičkog tretmana što dovodi do izlaska Bi iz strukture CeO_2 uz formiranje β - Bi_2O_3 i β' - Bi_2O_3 kao sekundarnih faza.

Ključne reči: nanostrukturni materijali, čvrsti rastvori, CeO_2 , Bi_2O_3 , rendgenska difraktometrija praha, Ritveldova metoda, mikrostrukturna analiza

Naučna oblast: Geonauke

Uža naučna oblast: Kristalografija

UDK broj: 55:548:549(043.3)

SYNTHESIS AND SHARACTERIZATION OF CeO₂-Bi₂O₃ SOLID SOLUTION

Abstract

A series of nanocrystalline powders of solid solutions in pseudo-binary CeO₂-Bi₂O₃ system has been prepared from metal nitrates and sodium hydroxide using the simple and cost effective self-propagating room temperature reaction. Besides the end-members of the sequence, CeO₂ and low-temperature polymorphic modification, α -Bi₂O₃, solid solutions with nominal composition Ce_{1-x}Bi_xO_{2- δ} , x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, were also synthesized. The results of the study by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopic analyses showed that the synthesized powders with lower bismuth contents (x = 0.1 – 0.5) are monophased samples which have the body-centered cubic fluorite-type structure like CeO₂ and high-temperature polymorphic modification, δ -Bi₂O₃. The experimentally determined solubility limit of Bi³⁺ in the crystal structure of CeO₂ is 50 at.% of Bi³⁺ ions. The increase of Bi quantity above 50 at.% causes the formation of the α -Bi₂O₃ as a secondary phase. Crystallite size of all synthesized powders is in the nanometric range with an average less than 5 nm in size, except in the case of α -Bi₂O₃ where the crystallite size is 541 nm.

The Rietveld and diffraction profile analysis of samples containing up to 50 at.% Bi showed that the unit cell parameter *a* and microstrains increase with the increasing of bismuth amount and the entrance of the larger Bi³⁺ ion at the Ce⁴⁺ position. The chemical composition of the synthesized solid solutions, which was determined by scanning electron microscopy coupled with EDS analysis, is very close to the desired nominal one. The synthesized powders have the structure of non-uniform spread of loose agglomerates with average particle sizes ranging from 0.1 to 0.4 μ m.

The optical properties were studied using spectroscopic ellipsometry. It was shown that the incorporation of Bi³⁺ ions of lower oxidation state than Ce⁴⁺ in CeO₂ leads to a shift of the energy gap to lower energies. This is associated with the shift of the absorption limit of Ce_{1-x}Bi_xO_{2- δ} solid solutions toward the visible spectrum compared to the undoped CeO₂ in which the absorption limit is in the UV range.

The BET specific surface area values of the end-members is about 70 m²/g, while those of solid solutions were found to be dependent on the Bi contents.

The thermal stability of the prepared single-phase powders containing up to 50 at.% Bi were studied between room temperature and 1400 °C by differential thermal analysis coupled with thermogravimetry. It was revealed that the heat treatment at lower temperatures causes the loss of the adsorbed water accompanying with the decomposition of the residual nitrate ions, while the weight loss at temperatures higher than 1100 °C was due to the evaporation of Bi. The crystallite size of the samples increases exponentially with increasing temperature and vary from 9 nm at a temperature of 600 °C to approximately 150 nm at 1200 °C. All samples with higher concentration of bismuth were unstable during the thermal treatment. This results in the departure of Bi from ceria and formation of β -Bi₂O₃ and β' -Bi₂O₃ as secondary phases.

Keywords: nanostructured materials, solid solutions, CeO₂, Bi₂O₃, X-ray powder diffraction, Rietveld refinement method, microstructural analysis

Scientific Field: Geosciences

Field of Academic Expertise: Crystallography

UDC Number: 55:548:549(043.3)

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	4
2.1. Fizičke i hemijske osobine CeO ₂	4
2.2. Fizičke i hemijske osobine Bi ₂ O ₃	14
2.2.1. Kristalna struktura α -Bi ₂ O ₃	14
2.2.2. Kristalna struktura β -Bi ₂ O ₃	17
2.2.3. Kristalna struktura δ -Bi ₂ O ₃	20
2.2.4. Kristalna struktura γ -Bi ₂ O ₃	23
2.2.5. Kristalna struktura ε -Bi ₂ O ₃ i ostalih polimorfni modifikacija Bi ₂ O ₃	27
2.3. Fizičke i hemijske osobine čvrstih rastvora u sistemu CeO ₂ -Bi ₂ O ₃	29
2.4. Rendgenska difraktometrija praha.....	34
2.4.1. Osnove difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima	35
2.5. Ritveldova metoda	39
2.5.1. Faktori slaganja.....	44
2.6. Analiza širenja difrakcionih linija	48
2.6.1. Izračunavanje na osnovu Šererove jednačine	49
2.6.2. Viliamson-Holova analiza (metoda integralnih širina)	50
2.6.3. Furijeova metoda Vorena i Avarbaha	51
2.6.4. Metoda dvostrukog Fojkta.....	52
2.6.5. Analiza mikrostrukturnih parametara Ritveldovom metodom u kompjuterskom programu FULLPROF	54
3. Eksperimentalni deo	56
3.1. Sinteza samopropagirajućom metodom na sobnoj temperaturi (SPRT).....	56
3.2. Eksperimentalne metode analize	58
3.2.1. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima	58
3.2.2. Procedura utičnjavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom	

metodom.....	59
3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija.....	61
3.2.4. Određivanje specifične površine	62
3.2.5. Ramanska spektroskopija.....	65
3.2.6. Spektroskopska elipsometrija.....	66
3.2.7. Diferencijalna termička analiza.....	67
3.2.8. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	68
4. Rezultati i diskusija	69
4.1. Rezultati ispitivanja CeO ₂	69
4.1.1. Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza.....	69
4.1.2. Izračunavanje količine vakancija	72
4.1.3. Analiza ramanskom spektroskopijom	72
4.1.4. Specifična površina i raspodela veličine pora	73
4.2. Rezultati ispitivanja α -Bi ₂ O ₃	76
4.2.1. Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza.....	76
4.2.2. Analiza ramanskom spektroskopijom	81
4.2.3. Specifična površina i raspodela veličine pora	82
4.3. Rezultati ispitivanja CeO ₂ -Bi ₂ O ₃	85
4.3.1. Rendgenska difraktometrija praha.....	85
4.3.2. Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza	87
4.3.2.1. Parametar jednačine ćelije i dužina veza.....	90
4.3.2.2. Mikrostrukturni parametri	92
4.3.2.3. Pokazatelji pouzdanosti utaćnjavanja.....	93
4.3.3. Izračunavanje parametara jedinične ćelije pomoću jonskih radijusa	93
4.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija	95
4.3.5. Analiza ramanskom spektroskopijom	97
4.3.6. Spektroskopska elipsometrija.....	100
4.3.7. Specifična površina i raspodela veličine pora	102
4.4. Termička stabilnost čvrstih rastvora Ce _{1-x} Bi _x O _{2-δ}	106

4.4.1. Rendgenska difraktometrija praha.....	106
4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija	113
4.4.3. Diferencijalna termička analiza.....	115
4.4.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	117
5. Zaključak.....	120
6. Literatura	124

1. Uvod

Posljednjih godina velika pažnja posvećuje se razvoju novih tehnologija za sintezu nanočestičnih i nanostrukturnih materijala, koje su isplative za industrijsku proizvodnju i bezbedne za životnu sredinu. Ovakvi materijali interesantni su zbog posedovanja novih i specifičnih fizičkih osobina, zahvaljujući kojima pronalaze primenu u gotovo svim sferama ljudskog života. Kod nanočestičnih materijala dolazi do značajnih promena fizičkih karakteristika u odnosu na mikrokristalne materijale, koje u pojedinim slučajevima mogu iznositi i nekoliko redova veličine. Specifična svojstva nanomaterijala ogledaju se u promeni magnetnih, mehaničkih i optičkih karakteristika, zatim, tačke topljenja, parametara jedinične ćelije, provodnosti materijala, itd.

Ceria (CeO_2) je tipično nestehiometrijsko jedinjenje sa prisustvom Šotkijevih defekata. Nedostatak kiseonika kompenzovan je sniženjem valentnog stanja cerijuma od Ce^{4+} na Ce^{3+} uz formiranje anjonskih vakancija. Kristališe teseralno, (prostorna grupa $Fm\bar{3}m$ (225), fluoritski tip strukture) i termički je stabilan do 2400 °C. CeO_2 je oksid koji pronalazi primenu u različitim oblastima nauke i tehnike, zahvaljujući jedinstvenim svojstvima, kao što su: izuzetna apsorpcija UV zračenja, već pomenuta dobra stabilnost na visokim temperaturama, kao i veliki kapacitet „skladištenja” kiseonika. Pored toga veoma je atraktivan za primenu u niskotemperaturnim oksidnim gorivnim ćelijama (SOFC, engl. „solid oxide fuel cells”), zbog visoke jonske provodnosti na niskim temperaturama.

Bizmut(III)-oksidi predstavljaju interesantnu i tehnološki važnu komponentu koja pronalazi primenu u mnogim granama elektronike i elektrooptike, kao i u oblasti katalize i gasnim sensorima. Postoji više polimorfnih modifikacija Bi_2O_3 , od kojih su najčešće i najviše izučavane: α -modifikacija koja je stabilna na sobnoj temperaturi, metastabilne β - i γ - , kao i visokotemperaturna δ -modifikacija. Oksidi bizmuta tope se već na 824 °C. Bi_2O_3 lako formira čvrste rastvore sa mnogim oksidima metala. Ovakvi dopirani sistemi pokazuju različite strukturne i fizičke karakteristike zavisno od tipa dopanta, njegove koncentracije, kao i od temperatura na kojima su tretirani. Najviše su proučavani sistemi u kojima dopante predstavljaju neki od retkih zemalja. Retke zemlje često se upotrebljavaju jer su po prirodi stabilni, imaju međusobno slične hemijske

karakteristike i po veličini su slični Bi^{3+} jonu čiji radijus u koordinaciji šest iznosi $1,03 \text{ \AA}$ [1].

S druge strane, dopiranje cerijum(IV)-oksida jonima nižeg naelektrisanja, kao što je Bi^{3+} , prouzrokuje stvaranje odgovarajućeg broja kiseoničnih vakancija u strukturi, zbog održanja principa elektroneutralnosti, što može znatno da utiče na povećavanje jonske provodnosti. S obzirom da oksidi bizmuta takođe poseduju visoku jonsku provodnost, očekuje se da će čvrsti rastvori $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ imati u tom smislu veoma dobra svojstva i da će predstavljati potencijalno značajna jedinjenja u naučnom i tehnološkom pogledu.

Iako interesantan, $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sistem nije mnogo proučavan, pa se u literaturi [2-11] može naći mali broj radova koji se bavi ovom tematikom. Pritom, rezultati koji su u njima prikazani nisu nedvosmisleni. Granica rastvorljivosti Bi u strukturi CeO_2 , na primer, nije jednoznačno određena, dok granica termičke stabilnosti ovih specifičnih čvrstih rastvora za sada je potpuno nepoznata.

Istraživanja su pokazala [2-11] da procesi sinteze, koji se odvijaju na nižim temperaturama, daju bolje rezultate u smislu uspešnog obrazovanja serije čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ sa mogućnošću veće rastvorljivosti Bi u CeO_2 . Do sada najniža primenjena temperatura za stvaranje ovih čvrstih rastvora bila je $240 \text{ }^\circ\text{C}$ [5-6]. Tom prilikom korišćena je relativno zahtevna hidrotermalna sinteza koja traje 72 sata, što je u suprotnosti sa najnovijim zahtevima za štednjom ne samo energije već i vremena trajanja procesa koji se odigravaju.

Naša istraživanja zasnovana su na korišćenju veoma brze, efikasne i energijski povoljne metode za sintezu serije čvrstih rastvora nazvane samopropagirajuća sinteze na sobnoj temperaturi ili SPRT od engl. „self-propagating room temperature” metoda [12], koja se ranije pokazala uspešnom u sintezi niza nanočestičnih materijala na bazi CeO_2 . U ovom radu postavljen je cilj da se dobije nanočestični materijal opšte formule $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ visokog kvaliteta i precizne stehiometrije.

Nastavak istraživanja usmeren je ka detaljnoj karakterizaciji sintetisanih prahova, kako zbog fundamentalnog značaja dobijenih jedinjenja, tako i zbog sagledavanja njihovih potencijala za dalju primenu. Ispitana je njihova strukturna, fazna i hemijska stabilnost prilikom tretmana na različitim povišenim temperaturama. Osim toga utvrđena je granica rastvorljivosti Bi u strukturi CeO_2 . Prema dostupnoj

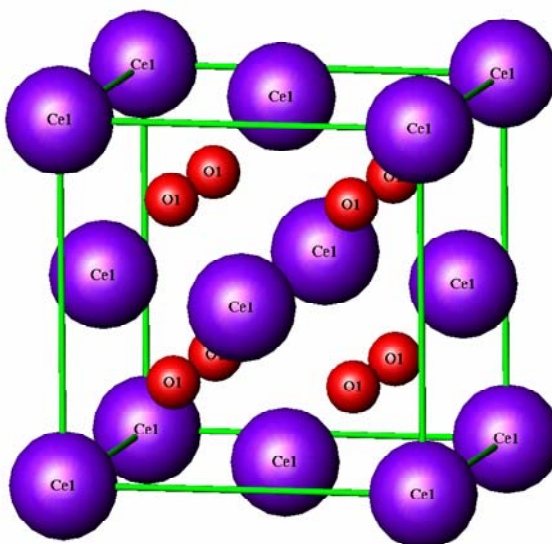
literaturi [2-11] do sada nije urađen ovakav vid istraživanja na jedinjenjima iz serije $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ čvrstih rastvora. Takođe, cilj je bio da se sintetisani, kao i termički tretirani prahovi, detaljno ispituju strukturno i mikrostrukturno, primenom različitih kristalografskih metoda, koje se danas sve više koriste u nauci o materijalima.

2. Teorijski deo

2.1. Fizičke i hemijske osobine CeO₂

Cerijum(IV)-oksid ili cerija, CeO₂, ima kristalnu strukturu fluoritskog tipa (slika 2.1.1) [13]. Kristališe u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ (225), sa parametrom jedinične ćelije koja za monokristalni cerijum-dioksid iznosi $a = 5,411(1) \text{ \AA}$ [14]. U strukturi CeO₂ atomi cerijuma nalaze se u Vikofom (Wyckoff) položaju 4a sa koordinatama (0,0,0) i formiraju površinski centriranu teseralnu (fcc, od engl. „face-centered cubic”) kristalnu rešetku.

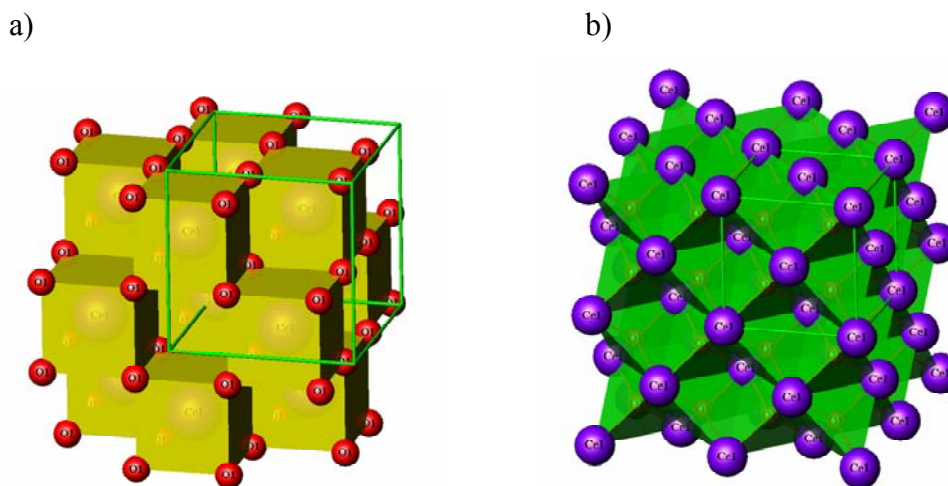
Atomi kiseonika nalaze se u položaju 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) (slike 2.1.1 i 2.1.2a).



Slika 2.1.1. Površinski centrirana teseralna rešetka CeO₂ (fluoritski tip strukture).

Atomi cerijuma okruženi su sa 8 atoma kiseonika koji formiraju pravilan heksaedar (slika 2.1.2a), dok su atomi kiseonika u pravilnoj tetraedarskoj koordinaciji (slika 2.1.2b). Atomi kiseonika grade primitivnu teseralnu rešetku u strukturi CeO₂, pa se kristalna rešetka CeO₂ može posmatrati i kao kombinacija dve podrešetke koje se sastoje samo od atoma Ce i samo od atoma O. Fluoritska struktura je relativno otvorena

jer poseduje oktaedarske šupljine koje se nalaze u položaju $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, pa ovaj tip strukture pokazuje veliki stepen tolerancije za atomska neuređenja prouzrokovana supstitucijom, redukcijom ili oksidacijom.



Slika 2.1.2. Koordinacioni poliedri u strukturi CeO₂: a) heksaedari CeO₈, b) tetraedari OCe₄.

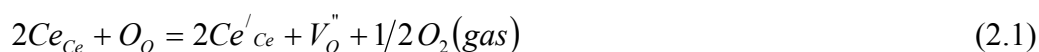
U prirodi je najčešći cerijum(IV)-dioksid, CeO₂, međutim ređe se javlja i dicerijum(III)-trioksid, Ce₂O₃, koji kristališe u četiri različita strukturna tipa zavisno od temperature. Na temperaturama ispod 400 °C kristališe C-tip, dok u širokom temperaturnom intervalu od 400 do 2000 °C, Ce₂O₃ kristališe kao A-tip. Iznad 2000 °C javljaju se dva visokotemperaturna strukturna tipa označena sa H i X [15].

A-tip Ce₂O₃ kristališe heksagonalno i sadrži jednu formulsku jedinicu u jediničnoj ćeliji. Atomi cerijuma grade heksagonalno najgušće pakovanje u kojoj polovinu tetraedarskih i polovinu oktaedarskih položaja popunjavaju atomi kiseonika [16]. Atomi cerijuma nalaze se u koordinaciji 7, pri čemu su četiri atoma kiseonika sa tetraedarskom koordinacijom na kraćem rastojanju u odnosu na tri atoma kiseonika sa oktaedarskom koordinacijom [17].

Ce₂O₃, koji ima C-tip strukture, teseralne je simetrije i kristališe u prostornoj grupi $Ia\bar{3}$. Ovaj oksid cerijuma sadrži 16 formulskih jedinica u jediničnoj ćeliji, tj. 32 atoma cerijuma i 48 atoma kiseonika.

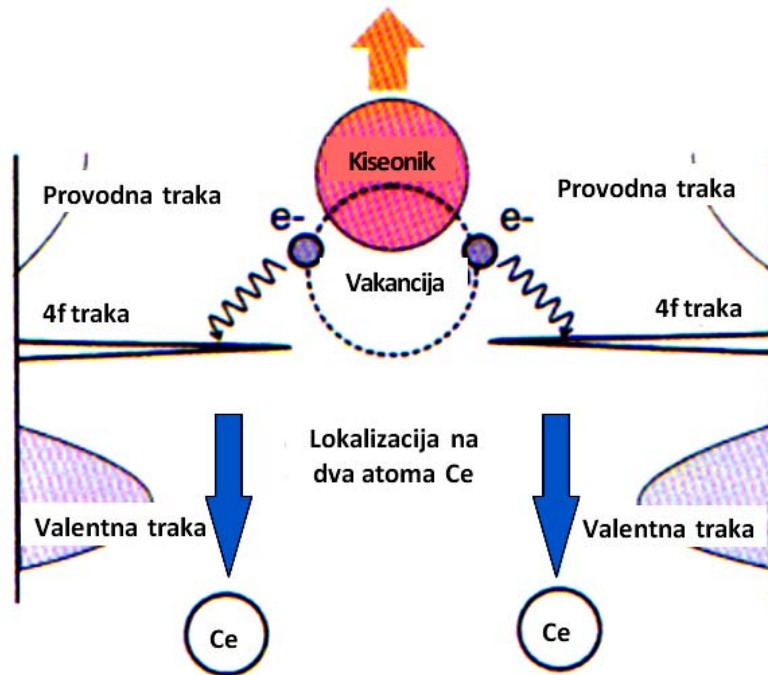
Oksidi cerijuma su vatrostalni i tope se na temperaturama iznad 2000 °C. Teško je tačno odrediti njihovu tačku topljenja kao i tip topljenja usled gubitka kiseonika na visokim temperaturama. Utvrđeno je da se CeO₂ na vazduhu topi na 2480 °C [18], dok je tokom zagrevanja u atmosferi argona tečna faza zapažena na nešto nižoj temperaturi od 2397 °C [19]. Imajući u vidu da je CeO₂ podložan redukciji, može se očekivati kongruentno topljenje samo pri povišenom pritisku kiseonika [19]. Temperatura topljenja Ce₂O₃ je 2230 °C [20].

CeO₂ ima sposobnost da „skladišti“ kiseonik i da ga u redukcionim uslovima otpušta, tako da pritom ne dođe do faznih promena. Redukcija CeO₂ odigrava se po modelu kiseoničnih vakancija, tj. formiranje vakancija u položajima jona kiseonika kompenzuje se tokom redukcije stvaranjem Ce'_{Ce} defekata u strukturi CeO₂ [21]. Proces redukcije cerijum-dioksida može se predstaviti sledećom reakcijom:



gde V_O'' označava vakanciju kiseonika. Slovo V je Kreger-Finkova (Kröger-Vink) oznaka za upražnjeno mesto ili vakanciju, slovo O u supskriptu označava da se radi o kiseoničnoj vakanciji, a dve tačke u superskriptu predstavljaju dva pozitivna naelektrisanja. Simbol Ce'_{Ce} je Kreger-Finkova oznaka za jedan atom cerijuma, slovo Ce u supskriptu označava položaj cerijuma u strukturi, a kosa crtica u superskriptu predstavlja jedno negativno naelektrisanje što definiše relativno naelektrisanje u odnosu na neutralnu strukturu. Istovremeno predstavlja defekt jer se umesto Ce⁴⁺-katjona na njegovom mestu pojavljuje Ce³⁺-katjon. Oznaka O_O predstavlja atom kiseonika.

Drugim rečima, kada atom kiseonika napusti strukturu cerijum-dioksida ostaju dva elektrona i dvostruko pozitivna kiseonična vakancija V_O'' . Zaostala dva elektrona se lokalizuju na energijski najniža slobodna stanja, tj. na 4*f* orbitalama cerijuma (slika 2.1.3), usled čega dolazi do promene valence dva cerijuma Ce⁴⁺ u dva Ce³⁺. Kako je proces redukcije reverzibilan, pri povišenom parcijalnom pritisku kiseonika, atomi kiseonika se apsorbuju na površini materijala. Tom prilikom elektroni koji su bili lokalizovani na Ce³⁺ jonima prelaze na 2*p* orbitale kiseonika.



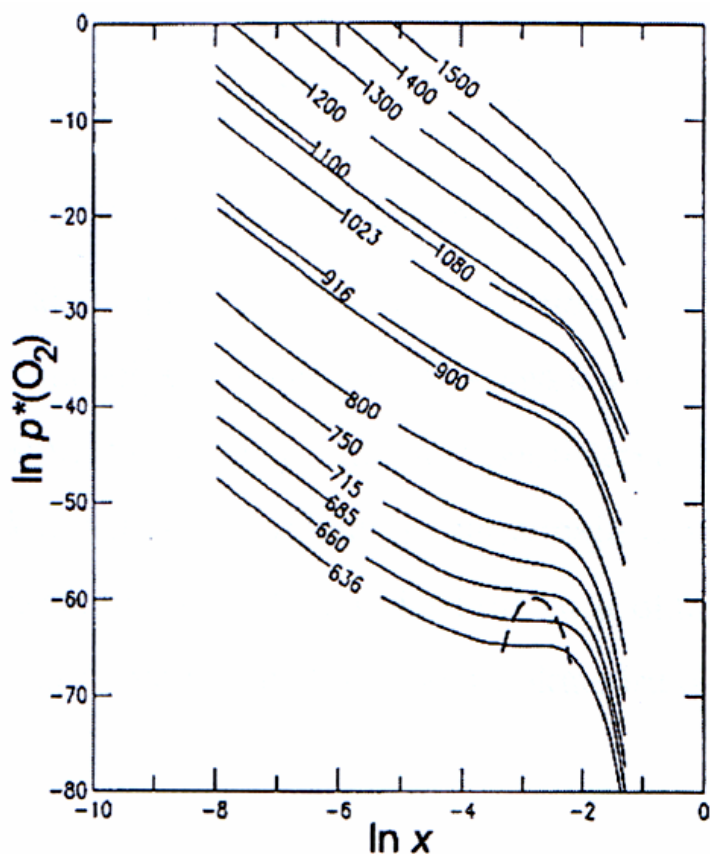
Slika 2.1.3. Lokalizacija elektrona na 4f orbitalama cerijuma prilikom procesa nastanka kiseoničnih vakancija [22].

Stepen redukcije zavisi od parcijalnog pritiska kiseonika i temperature [23]. Kada je koncentracija defekata mala može se smatrati da nema međusobne interakcije između različitih defekata i da su koncentracije O_O i Ce'_{Ce} konstantne, pa se primenom zakona o dejstvu masa za izraz 2.1 dobija:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [Ce'_{Ce}]^2 p(O_2)^{1/2} = konst. \quad (2.2)$$

Ako se za koncentraciju vakancija uvede oznaka $V_O^{\bullet\bullet} = x$, tada je koncentracija defekata $[Ce'_{Ce}] = 2x$, pa zavisnost x od parcijalnog pritiska kiseonika postaje:

$$x = konst \cdot p(O_2)^{-1/6} \quad (2.3)$$



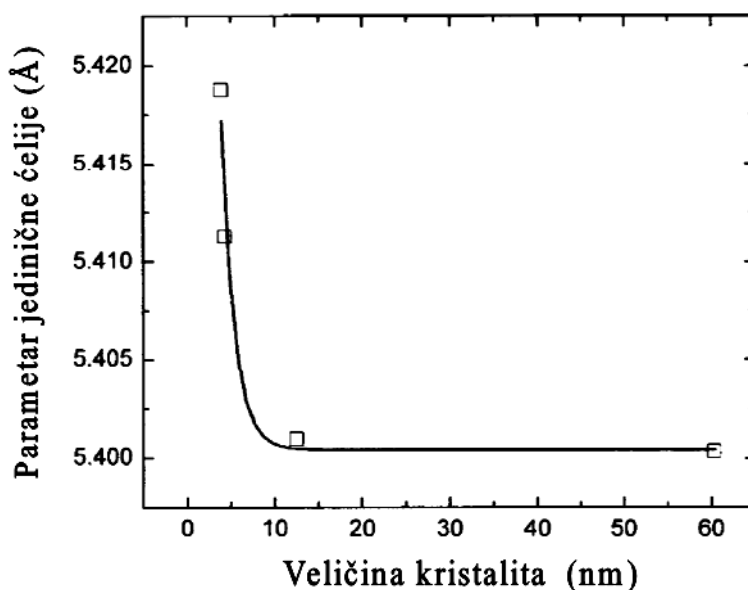
Slika 2.1.4. Sastav CeO_{2-x} u funkciji parcijalnog pritiska kiseonika (gde je $p^*(\text{O}_2) = p(\text{O}_2)(\text{MPa})/0,101 \text{ MPa}$, pri čemu 0,101 predstavlja eksperimentalno određenu konstantu) i temperature ($^{\circ}\text{C}$) [12].

Uticao temperature se ogleda u tome da pri datom parcijalnom pritisku kiseonika raste vredost x [23]. Zavisnost koncentracije vakancija od parcijalnog pritiska kiseonika i temperature prikazana je na slici 2.1.4.

S obzirom da su u strukturi CeO_2 gotovo uvek prisutne, u većoj ili manjoj meri, i kiseonične vakancije, njegova hemijska formula često se predstavlja kao CeO_{2-x} . Cerija ostaje stabilna u opsegu koncentracija vakancija od $0 < x < 0,4$ [24].

Još jedna interesantna karakteristika koju poseduje CeO_2 jeste da sa smanjenjem veličine čestica ispod 10 nm dolazi do porasta parametara jedinične ćelije. Cunekava (Tsunekawa) i saradnici [25] su jedni od prvih autora koji su se bavili proučavanjem uticaja veličine čestica na odnos $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ u nanočestičnom CeO_2 . Oni su pokazali da je, usled intenzivnije i brže konverzije Ce^{4+} u Ce^{3+} na površini nego u središtu zrna, veća koncentracija Ce^{3+} prisutna u uzorcima manjeg zrna. Naime, veličina čestica od

2,6 nm za rezultat ima 74 % Ce_2O_3 i 26 % CeO_2 što je u saglasnosti sa količinom Ce^{3+} koja se nalazi na površini, a koja za ovu veličinu čestica iznosi 75 %. Slični rezultati dati su i od strane drugih autora [26]. Zavisnost a parametra jedinične ćelije od srednje veličine kristalita može se predstaviti dijagramom na slici 2.1.5 [27].



Slika 2.1.5. Promena parametra jedinične ćelije u zavisnosti od veličine kristalita [27].

Imajući u vidu da je poluprečnik vakancije kiseonika (1,164 Å) znatno manji od poluprečnika O^{2-} -jona (1,38 Å) [28], ekspanzija, tj. širenje jedinične ćelije sa smanjenjem veličine čestica može se povezati sa prisustvom veće koncentracije većih jona Ce^{3+} u nanočestičnom cerijum-dioksidu u odnosu na mikrokristalni CeO_2 .

Zou (Zhou) i Hjuebner (Huebner) [27] izveli su jednačinu koja povezuje koncentraciju kiseoničnih vakancija i promenu radijusa jona koji grade CeO_2 . S obzirom da CeO_2 ima fluoritski tip strukture, odnos između parametra jedinične ćelije i jonskih radijusa dat je jednačinom:

$$\frac{\sqrt{3}}{4a} = r_{\text{Ce}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} \quad (2.4)$$

gde su $r_{\text{Ce}^{4+}}$ i $r_{\text{O}^{2-}}$ jonski radijusi cerijuma i kiseonika.

Ako je odnos $Ce^{3+}/Ce^{4+} = c$, onda je $V_o''/O^{2-} = c/4$. Parametar jedinične ćelije će se promeniti na sledeći način:

$$\frac{\sqrt{3}}{4}(a' - a) = c \left[r_{Ce^{3+}} - r_{Ce^{4+}} + \frac{1}{4}(r_{V_o''} - r_{O^{2-}}) \right] \quad (2.5)$$

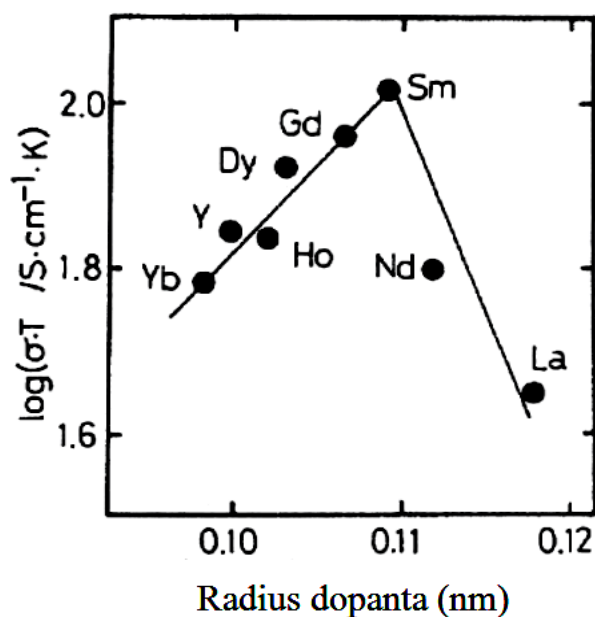
gde je $r_{Ce^{3+}}$ radijus trovalentnog cerijuma, a $r_{V_o''}$ radijus kiseonične vakancije, dok je a' novi parametar jedinične ćelije.

Iz jednačine 2.5 moguće je na osnovu izmerenih parametara jedinične ćelije izračunati količinu prisutnih vakancija u CeO_2 .

Parametar a jedinične ćelije nestehiometrijskih oksida CeO_{2-x} , izračunat za pseudoteseralnu fluoritsku strukturu, pokazuje linearnu zavisnost od koncentracije vakancija x i raste od vrednosti 5,4112 Å za CeO_2 do 5,5595 Å za sastav $CeO_{1,66}$ [29, 30].

CeO_2 poseduje osobine elektronske i jonske provodnosti. Elektronska provodnost kod CeO_2 može biti n-tipa i p-tipa. Elektronska provodnost n-tipa je dominantna kod CeO_{2-x} oksida i proporcionalna je sa x . Odvija se termičkim transportom malog polarona, Ce'_{Ce} , kao nosioca jednog elektrona, zajedno sa transportom dislokacija, nastalih izmeštanjem susednih jona pri formiranju Ce^{3+} defekata [31]. Otpuštanje velikog broja atoma O iz kristalne strukture i ponovno popunjavanje novim atomima kiseonika čini CeO_2 oksidnim jonskim provodnikom. Ova vrsta provodnosti prevazilazi elektronsku provodnost na vazduhu u domenu umerenih temperatura, što CeO_2 čini odličnim elektrolitom. Jonska provodnost se može povećati dopiranjem sa oksidima metala manje valentnosti od cerijuma, koji prouzrokuju stvaranje većeg broja vakancija u rešetki cerijum(IV)-oksida. Ovaj tip vakancija se, za razliku od do sada spominjanih svojstvenih vakancija, naziva uvedenim vakancijama [22]. Naime, ugradnjom jona čija je valenca niža od valence Ce^{4+} jona, zbog održanja elektroneutralnosti doći će do stvaranja dodatnih kiseoničnih vakancija i to tako da na svaka dva jona dopanta dolazi po jedna vakancija. Joni kiseonika se transportuju duž kiseoničnih vakancija, pa je stoga jonska provodnost zavisna od koncentracije vakancija. Maksimum provodnosti je zabeležen u opsegu od 10 - 20 mol.% supstituenta usled formiranja parova defekata [32].

Osim količine supstituenta, na električnu provodnost utiče i vrsta supstituenta. Slika 2.1.6 daje prikaz zavisnosti jonske provodnosti od radijusa katjona Me kojim se vrši supstitucija u $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{MeO}_{1,5})_{0,2}$. Ukupna energija aktivacije za jonsku provodnost predstavlja sumu entalpije migracije za kiseonični jon i energije asocijacije za defektni kompleks $(\text{MeCe}-V_O^{\prime\prime})$. Energija asocijacije zavisi od prirode jona dopanta i odgovorna je za mikronaprezanje u rešetki CeO_2 koje nastaje usled strukturnog neslaganja Me_2O_3 i CeO_2 sistema. Da bi se poboljšala jonska provodnost potrebno je da mikronaprezanje bude što manje, tj. da parameter rešetke Me_2O_3 strukture bude uporediv sa parametrom rešetke CeO_2 . Najmanje mikronaprezanje u rešetki cerijum-dioksida izazivaju joni čiji je jonski radijus sličan jonskom radijusu cerijuma, zbog čega se elementi retkih zemalja najčešće koriste kao dopanti. Dosadašnja eksperimentalna istraživanja su pokazala da CeO_2 u kojem je Ce delimično supstituisan sa Sm ili Gd pokazuje najveću jonsku provodnost [33, 34] (slika 2.1.6).



Slika 2.1.6. Zavisnosti jonske provodnosti od radijusa katjona Me kojim se vrši supstitucija u $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{MeO}_{1,5})_{0,2}$ [21].

Među dvovalentnim katjonima koji ulaze u razmatranje za supstituciju u CeO_2 , Ca^{2+} je najviše proučavan. Međutim pokazalo se da Ca^{2+} nije dobro prihvaćen u jediničnoj ćeliji cerijum(IV)-oksida, jer dolazi do njegovog izbacivanja iz strukture

CeO₂ nakon ponavljanja ciklusa redukcije/oksidacije ili usled duge izloženosti visokim temperaturama [35].

U praksi se pokazalo da se nanometarskom veličinom kristalita i velikom specifičnom površinom mogu znatno poboljšati osobine materijala na bazi CeO₂. Smanjenjem dimenzije kristala dolazi do povećanja odnosa površine prema zapremini čestice, tako da se nanokristalni sistemi odlikuju velikom efektivnom površinom. Upravo zbog toga je udeo granica zrna u ukupnoj zapremini kod nanomaterijala znatno veći u odnosu na zapreminu samih zrna. Granice zrna u nanomaterijalima imaju veću gustinu i veću pokretljivost defekata u odnosu na mikrokristalne materijale, što dovodi do porasta jonske provodnosti. Naime, difuzija jona je sporija kroz zapreminu nego po površini i kroz granicu zrna, pa manji kristaliti i veći udeo granica zrna znače kraći put jona i povećan transport mase [36]. Takođe sposobnost redukcije je veća kod nanokristalnog CeO₂ zbog izuzetno velike površine na kojoj se odvija reakcija izdvajanja kiseonika [26]. Istovremeno redukcija ubrzava transport mase pri sinterovanju usled povećanja koncentracije vakancija, što doprinosi boljim osobinama materijala [37].

Najčešći postupci za dobijanje nanočestičnog CeO₂ su taloženje oksida iz soli cerijuma [38], zatim reakcije u čvrstom stanju [39], mehanohemijske sinteze [40], sinteze samosagorevanjem [41], samopropagirajuće reakcije na sobnoj i na povišenim temperaturama [12] i drugi.

Cerija je interesantan materijal koji zbog svojih specifičnih osobina nalazi primenu u mnogim granama industrije. Koristi se kao materijal za elektrolite u čvrstim gorivnim ćelijama [42], zatim kao materijal za zaštitu od oksidacije [43], u katalitičkim procesima [44, 45], kao i u tehnologiji solarnih ćelija. Većina navedenih primena ostvaruje se zahvaljujući osobini karakteristične jonske provodnosti CeO₂ [46, 47]. Kao što je već spomenuto, ona može biti unapređena smanjenjem veličine čestica u nanometarski opseg i dopiranjem [47, 48]. Kod jonskih provodnika, proticanje struje je zasnovano na kretanju jona kroz kristalnu strukturu, pa je postojanje kiseonične vakancije u kristalnoj strukturi CeO₂ od izuzetne važnosti. Dopiranje CeO₂ dovodi do stvaranja velikog broja anjonskih vakancija, zbog čega dolazi do povećanja jonske provodnosti [49], što otvara nove perspektive u primeni dopiranih nanoprahova CeO₂. Dopirani nanokristali CeO₂ odlikuju se još većom jonskom provodnošću u odnosu na

čist CeO_2 . U materijale sa velikom jonskom provodnošću spadaju $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-y}$ sistemi [50, 51].

Otporni kiseonični senzori na bazi cerijum-dioksida predstavljaju novu vrstu senzorskih uređaja. CeO_2 je veoma otporan na korozivne gasove [52], a spada u red najotpornijih materijala na gasove kao što su CO , NO , Cl_2 , SO_2 što je veoma značajno za produženje radnog veka senzorskih uređaja. CeO_2 se koristi u automobilske industriji kao aktivna komponenta za oksidaciju CO i CH_4 kao i za redukciju NO u izduvnim gasovima [53, 54].

Kao materijal sa visokim indeksom prelamanja i visokom transparentnošću u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj (IC) oblasti, našao je primenu u optičkoj [55, 56] i elektrooptičkoj tehnologiji [57]. Zbog osobine velike apsorpcije ultraljubičastog zračenja koristi se kao materijal za zaštitu od UV (UV, engl. „ultra violet“) zračenja [58]. Zahvaljujući sličnosti struktura i parametara jedinične ćelije sa Si, predstavlja pogodan izolatorski materijal u silicijumskim tehnologijama [59], mikroelektonici i u tehnologijama visokotemperaturnih superprovodnika [60].

Od nedavno nanočestična cerija postala je interesantan materijal u oblasti biomedicine, zbog sposobnosti oksidacije i redukcije Ce^{4+} i Ce^{3+} jona [61]. Ova osobina promene oksidacionih stanja zavisno od uslova sredine čini ga biološkim oksidansom, zbog čega nalazi primenu u zaštiti od slobodnih radikala i oštećenja prouzrokovanih radijacijom, čime pomaže u sprečavanju starenja ćelija i lečenju nekih vrsta kancera [62]. Takođe, dokazana je i primena nanočestičnog CeO_2 u lečenju povreda kičmene moždine i drugih delova centralnog nervnog sistema [63].

2.2. Fizičke i hemijske osobine Bi_2O_3

Binarno jedinjenje Bi_2O_3 egzistira u više polimornih modifikacija: α - modifikacija je stabilna na sobnoj temperaturi, β - i γ - modifikacije su metastabilne, dok je visokotemperaturna modifikacija δ stabilana na temperaturama višim od $730\text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Osim navedenih faza, u novijoj literaturi mogu se pronaći i podaci o novim sintetisanim metastabilnim fazama (ε - i ω - faze) [65, 66], kao i metastabilnim fazama koje se javljaju pri visokim pritiscima i temperaturama [67].

Stabilna niskotemperaturna faza α - Bi_2O_3 kristališe monoklinično i u prirodi se javlja kao mineral bizmit. Pri zagrevanju na temperaturama iznad $730\text{ }^\circ\text{C}$ transformiše se u teseralnu modifikaciju sa strukturom fluoritskog tipa, tj. δ - Bi_2O_3 fazu koja je stabilna sve do tačke topljenja koja se nalazi na temperaturi od $824\text{ }^\circ\text{C}$ [68].

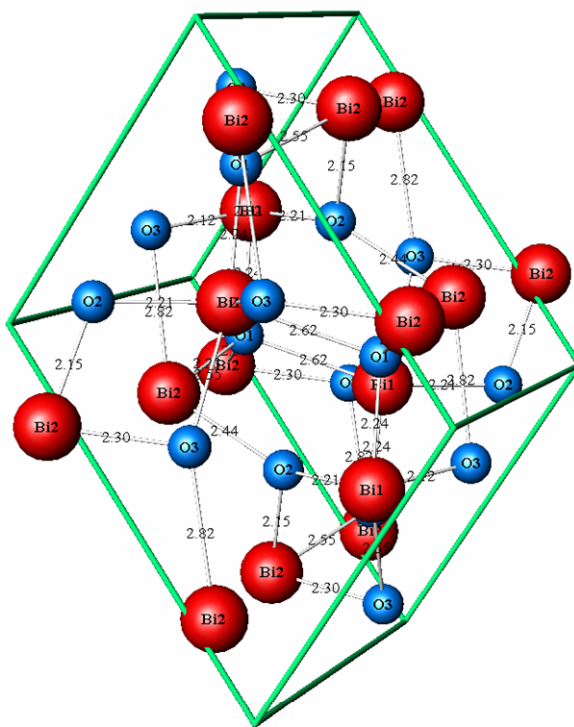
Zavisno od režima hlađenja, δ - Bi_2O_3 se transformiše u neku od dve metastabilne faze. Prilikom brzog hlađenja, na temperaturi od oko $640\text{ }^\circ\text{C}$, formira se tetragonalna β -faza [69]. Međutim, ukoliko dođe do sporog hlađenja, na istoj temperaturi će se formirati teseralna γ -modifikacija [69]. Obe ove faze su metastabilne i daljim hlađenjem na temperaturi od $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$ prelaze u α - Bi_2O_3 . Metastabilne modifikacije β -, γ - i δ - mogu biti stabilisane na sobnoj temperaturi dopiranjem različitim dvo-, tro-, četvero- i petovalentnim jonima [70-74]. Metastabilna faza γ - Bi_2O_3 se u prirodi javlja kao mineral silenit, ali nikad kao „čista” faza. U strukturu silenita ulazi još najmanje jedan metal, pa je hemijska formula takve γ -faze $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ gde M predstavlja dodatni četvorovalentni jon. Istu strukturu mogu imati i neka jedinjenja u kojima M nije četvorovalentan jon ($\text{Bi}_{12,77}\text{V}_{0,03}\text{O}_{20}$) ili koja osim bizmuta sadrže još dva metala ($\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_{20}$) [75].

2.2.1. Kristalna struktura α - Bi_2O_3

α - Bi_2O_3 , kao što je već spomenuto, kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$ i sadrži četiri formulske jedinice u jediničnoj ćeliji ($Z = 4$). Parametri jedinične ćelije su $a = 5,8496(3)$, $b = 8,1648(4)$, $c = 7,5101(4)\text{ \AA}$ i $\beta = 112,977^\circ$ [64]. Svi atomi se nalaze u opštem položaju, koji prema Vikofovoj notaciji nosi oznaku $4e$. Pozicioni parametri atoma dati su u tabeli 2.2.1 [64], dok je jedinična ćelija α - Bi_2O_3 prikazana na slici 2.2.1.

Tabela 2.2.1. Vikofovi položaji, frakcione koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi α - Bi_2O_3 , prostorna grupa $P2_1/c$ [64].

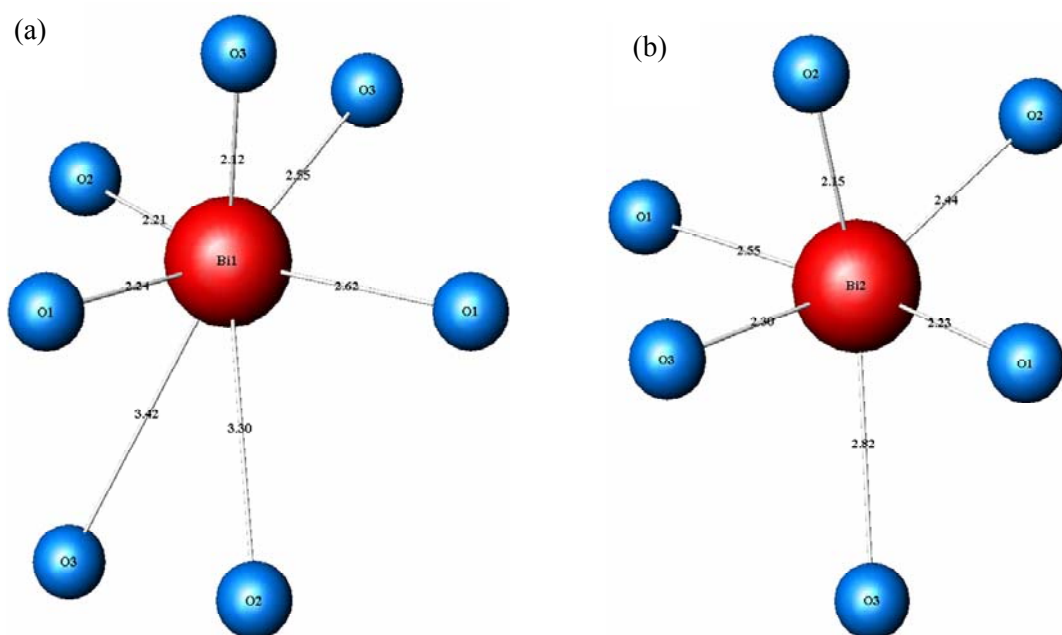
atom	Vikofov položaj	x	y	z	Faktor zauzeća (%)
Bi1	4e	0,5242(6)	0,1843(4)	0,3615(4)	100
Bi2	4e	0,0404(5)	0,0425(4)	0,7767(4)	100
O1	4e	0,7783(8)	0,3037(5)	0,7080(7)	100
O2	4e	0,2337(8)	0,0467(5)	0,1266(6)	100
O3	4e	0,2658(7)	0,0294(6)	0,5115(6)	100



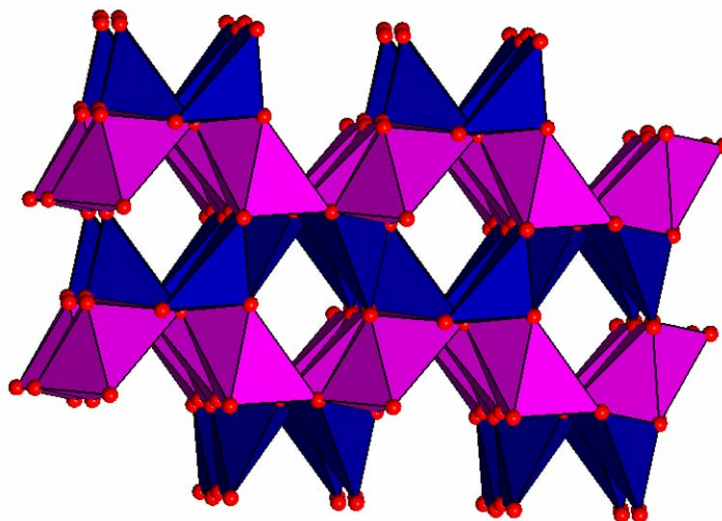
Slika 2.2.1. Sadržaj jedinične ćelije u strukturi α - Bi_2O_3 .

Bizmut zauzima dva kristalografski različita mesta u strukturi α - Bi_2O_3 . U prvoj koordinacionoj sferi oba jona Bi^{3+} koordinisana su sa 5 jona O^{2-} koji formiraju

nepravilnu kvadratnu piramidu sa kratkim rastojanjem bizmut – apikalni kiseonik (oko 2 Å). Veze Bi–O u bazi piramide su u intervalu od 2,12 do 2,62 za Bi1 i od 2,15 do 2,55 za Bi2. Oko Bi1 dva dodatna kiseonika na dužim rastojanjima (oko 3,5 Å) zatvaraju veoma deformisani oktaedar sa jednim razdvojenim rogljem ostavljajući tako mesto za inertni elektronski par (slika 2.2.2.a). Oko Bi2 nalazi se samo jedan kiseonik na dužem rastojanju (oko 2,8 Å) i formira veoma deformisani oktaedar (slika 2.2.2.b). Koordinaciona geometrija oko jona bizmuta može se takođe opisati kao $\text{Bi1O}_7\text{E}$ i $\text{Bi2O}_6\text{E}$, gde je E inertni elektronski par. Poliedri $\text{Bi1O}_7\text{E}$ i $\text{Bi2O}_6\text{E}$ povezani su preko zajedničkih ivica i formiraju tunele prema kojima se orijentišu $6s^2$ inertni elektronski parovi jona bizmuta (slika 2.2.3).



Slika 2.2.2. Koordinacija (a) oko atoma Bi1 i (b) oko atoma Bi2.



Slika 2.2.3. Poliedarski prikaz kristalne strukture α - Bi_2O_3 . Poliedri $\text{Bi}1\text{O}_7\text{E}$ (predstavljani ljubičastom bojom) i $\text{Bi}2\text{O}_6\text{E}$ (predstavljani plavom bojom) povezani su preko zajedničkih ivica i formiraju tunele prema kojima se orijentišu $6s^2$ inertni elektronski parovi jona bizmuta. Crvene sfere proizvoljnog radijusa predstavljaju kiseonike.

2.2.2. Kristalna struktura β - Bi_2O_3

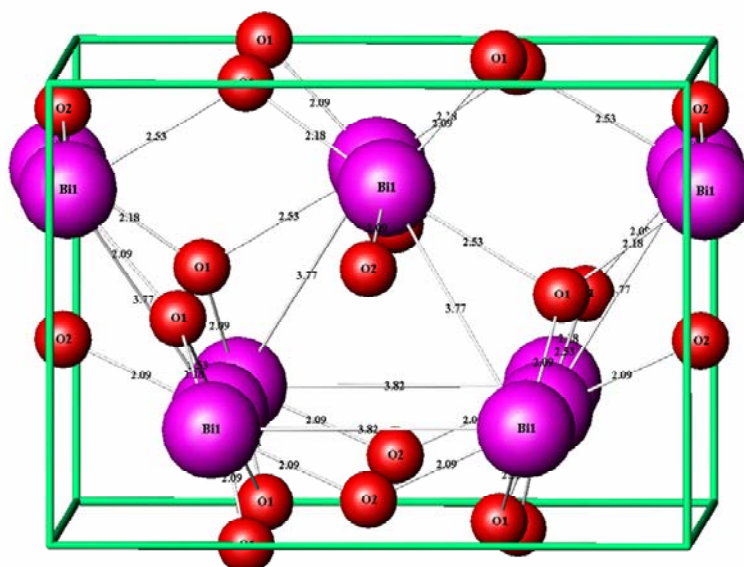
Tetragonalna metastabilna faza β - Bi_2O_3 obrazuje se na temperaturi od oko 647°C pri brzom hlađenju visokotemperaturne teseralne faze δ - Bi_2O_3 , dok se na nižim temperaturama transformiše u α - Bi_2O_3 . Međutim, β - Bi_2O_3 se može dobiti i na nižim temperaturama, ukoliko se, na primer, soli bizmuta urone u alkalni rastvor [76] ili pak termičkim razlaganjem određenih jedinjenja bizmuta pri čemu kristališe već na temperaturi od 397°C [77].

Prvi strukturni model β - Bi_2O_3 , kao i raspored vakancija u strukturi dao je Silen (Sillen) 1937. godine [78]. Međutim, pri kasnijim detaljnim strukturnim ispitivanjima randgenskom difrakcijom na monokristalnim i polikristalnim uzorcima Aurivillius (Aurivillius) i Malmros (Malmros) [76] su pokazali da Silenov model nije bio u potpunosti tačan. Kasnije su Blöchl (Blower) i Grivis (Greaves) [79] strukturu ispitivali

neutronsom difrakcijom. Među pomenutim strukturnim modelima postoje izvesne razlike, ali svi se slažu u sledećem: β - Bi_2O_3 kristališe tetragonalno, u prostornoj grupi $P\bar{4}2_1c$ (slika 2.2.4). Parametri jedinične ćelije su sledeći: $a = 7,741(3)$ i $c = 5,634(2)$ Å, dok je $Z = 4$ [79]. Atomi bizmuta nalaze se u položaju $8e$ dok su kiseonici smešteni u $8e$ i $4d$ položaje (tabela 2.2.2).

Tabela 2.2.2. Vikofovi položaji, frakcione koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi β - Bi_2O_3 , prostorna grupa $P\bar{4}2_1c$ [79].

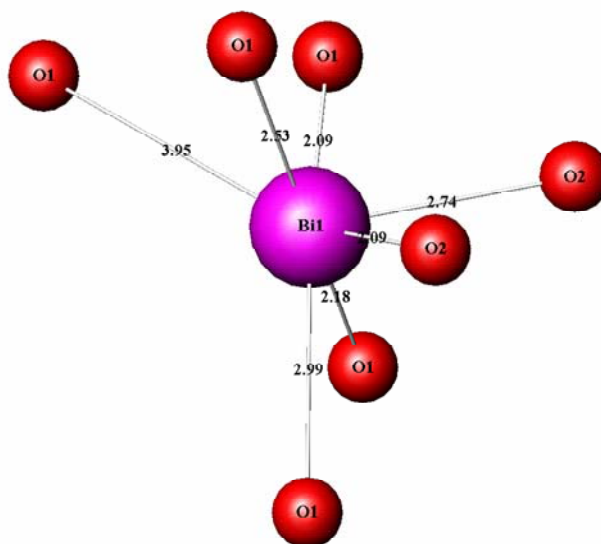
atom	Vikofov položaj	x	y	z	Faktor zauzeća (%)
Bi1	$8e$	0,0178(8)	0,2539(7)	0,2532(6)	100
O1	$8e$	0,295(1)	0,3074(7)	0,027(2)	100
O2	$4d$	0	0,5	0,101(2)	100



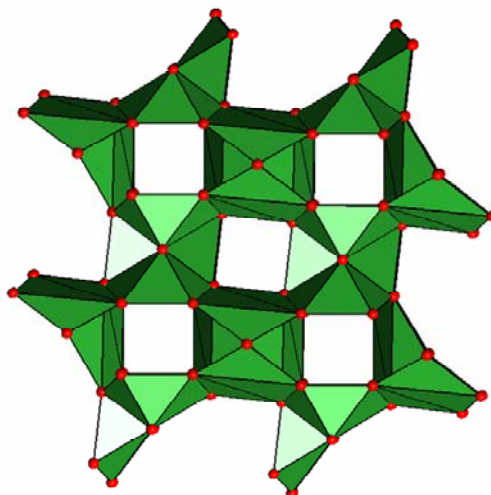
Slika 2.2.4. Sadržaj jedinične ćelije u strukturi β - Bi_2O_3 .

U strukturi tetragalnog β - Bi_2O_3 bizmut je u pseudotrigonalnoj bipiramidalnoj koordinaciji, u kojoj se inertni elektronski par nalazi u ekvatorijalnoj ravni zajedno sa

kiseonicima iz dve kraće Bi–O veze, dok kiseonici iz druge dve duže Bi–O veze zauzimaju aksijalne položaje (slika 2.2.5). Prema Alihu (Alig) i Tremelu (Trömel) [80] tri dodatna atoma kiseonika koja formiraju veze Bi–O dužine oko 2,74, 2,99 i 3,95 Å, takođe okružuju atom Bi. BiO₄E trigonalne bipiramide (gde E predstavlja inertni elektronski par) formiraju mrežu tunela duž (0 0 z) i ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z) pravaca (slika 2.2.6).



Slika 2.2.5. Koordinacija oko atoma Bi u kristalnoj strukturi β -Bi₂O₃.



Slika 2.2.6. Poliedarski prikaz kristalne strukture β -Bi₂O₃ u kojoj BiO₄E trigonalne bipiramide, predstavljene zelenom bojom (gde E predstavlja inertni elektronski par), formiraju mrežu tunela duž (0 0 z) i ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z) pravaca. Crvene sfere proizvoljnog radijusa predstavljaju kiseonike.

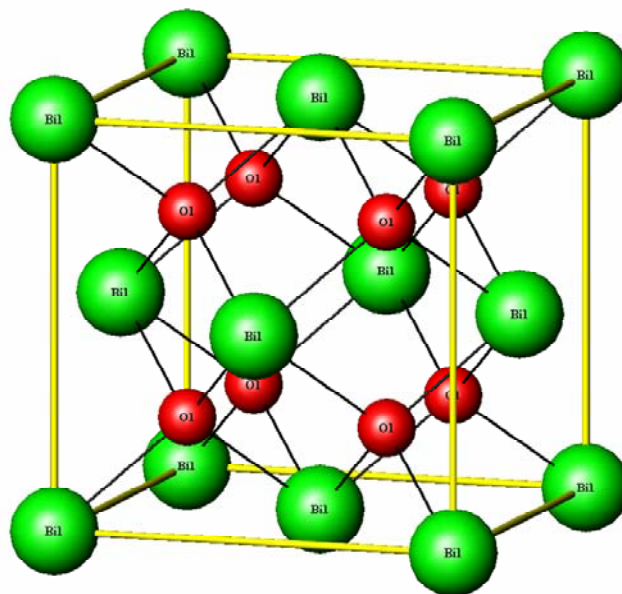
Treba napomenuti da je struktura β -Bi₂O₃ rešena i u drugim prostornim grupama. Tako su Abrahams (Abrahams) i koautori strukturu β -Bi₂O₃ rešili u prostornoj grupi $P4_2/nmc$ [81], dok su Mercurio (Mercurio) i koautori strukturu utacnili u prostornoj grupi $R\bar{3}mc$ [82]. S obzirom da je β -Bi₂O₃ metastabilna faza ona obično nije u potpunosti čista. Da bi se metastabilni β -Bi₂O₃ održao u uslovima sobne temperature u svoju strukturu prima i izvesnu količinu dopanta koji pomažu stabilizaciju strukture. Tako struktura koju su rešili Abrahams i koautori u svom sastavu ima i malu koncentraciju Sr, dok struktura rešena u prostornoj grupi $R\bar{3}mc$ sadrži nešto Zr.

2.2.3. *Kristalna struktura δ -Bi₂O₃*

Visokotemperaturna forma bizmut(III)-oksida, δ -Bi₂O₃, kristališe teseralno u prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$, sa parametrom jedinične ćelije $a = 5,6549(9)$ Å [76]. Ima defektnu pljosnocentriranu fluoritsku strukturu (slika 2.2.7), sa 25 % kiseoničnih vakancija [76]. Visoka koncentracija kiseoničnih vakancija u kombinaciji sa inertnim elektronskim parovima bizmuta Bi³⁺, utiče na povećanje mobilnosti oksid-jona i predstavlja razlog zbog koga je δ -Bi₂O₃ dobar jonski provodnik.

U teseralnoj fluoritskoj strukturi postoji osam atoma kiseonika u jediničnj ćeliji. Međutim, kod δ -Bi₂O₃, zbog stehiometrije jedinjenja, prisutno je samo šest atoma kiseonika koji su raspoređeni u neki od osam raspoloživih položaja. To znači da u rešetki δ -Bi₂O₃ postoji 25 % kiseoničnih vakancija. U literaturi se može naći više strukturnih modela koji opisuju raspored i uređenje pomenutih kiseoničnih vakancija.

Silenov (Sillen) strukturni model [78] predlaže određeni stepen uređenosti u anjonskoj podćeliji u kojoj su vakancije raspoređene duž nekog od sledećih pravaca: [100], [110] ili [111]. Osim ovog postoje još dva strukturna modela predložena od strane Gatova (Gattow) [83] i Vilisa (Willis) [84]. Model Gatova pretpostavlja izrazito neuređenu anjonsku podćeliju u kojoj je šest atoma kiseonika nasumično raspoređeno u osam raspoloživih anjonskih položaja [83]. Vilisov model ukazuje da se struktura δ -Bi₂O₃ ne može opisati kao idealna fluoritska struktura već da su atomi kiseonika izmešteni iz položaja koje zauzimaju u fluoritskom tipu strukture ka centru intersticijalnog položaja [84].



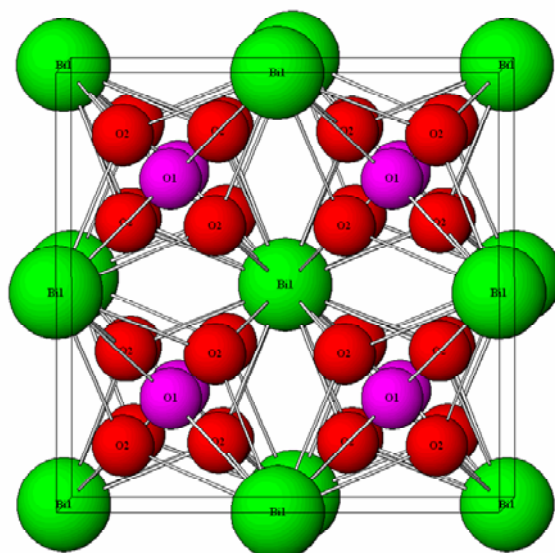
Slika 2.2.7. Sadržaj jedinične ćelije u strukturi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Na slici je prikazano svih osam mogućih položaja u kojima se može naći kiseonik.

Mjusik (Music) i koautori [85] detaljno su proučili moguće strukturne modele teoretskim izračunavanjima i statističkim simulacijama. Naime, oni su *ab initio* proučili Silenov model, modifikovani Silenov model, zatim model Gatova, kao i Vilisov strukturni model. Kao rezultat proučavanja izneli su zaključak da kombinovano uređenje u pravcima [110] i [111] daje najstabilniju strukturu. Drugim rečima, inertni elektronski par u pretežno jonskoj Bi–O osnovi može biti stabilisan kombinovanim uređenjem kiseoničnih vakancija duž pravaca [110] i [111].

Međutim, sva tri predložena strukturna modela bila su protivrečna eksperimentalnim podacima. Stoga je ovu kompleksnu strukturu trebalo objasniti na drugačiji način. Proučavanja Batlea (Battle) i koautora [86] pokazala su da anjonska podćelija zapravo predstavlja kombinaciju modela Gatova i Vilisa, tako da postoje $8c$ i $32f$ položaji koje popunjavaju atomi kiseonika. Kiseonične vakancije imaju tendenciju grupisanja u pravcu [111] oko atoma Bi. Položaji, frakcione koordinate atoma i faktori zauzeća u strukturi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dati od strane Batlea i dr. [86] prikazani su tabeli 2.2.3. Na slici 2.2.8. prikazan je Batleov strukturni model $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Tabela 2.2.3. Vikofovi položaji, frakcione koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi δ - Bi_2O_3 , prostorna grupa $Fm\bar{3}m$ [86].

atom	Vikofov položaj	x	y	z	Faktor zauzeća (%)
Bi1	$4a$	0	0	0	100
O1	$8c$	0,25	0,25	0,25	43(2)
O2	$32f$	0,354(3)	0,354(3)	0,354(3)	8(1)



Slika 2.2.8. Batleov strukturalni model: jedinična ćelija δ - Bi_2O_3 posmatrana u pravcu [100].

δ - Bi_2O_3 je odličan jonski provodnik. Međutim njegovu primenu ograničava temperaturna nestabilnost. Naime, δ -modifikacija stabilna je u relativno uskom temperaturnom intervalu od 729 do 835 °C. Nedopiran δ - Bi_2O_3 ne može biti ohlađen do sobne temperature tako da pri tome zadrži iste strukturne karakteristike, već prelazi u α - Bi_2O_3 . Međutim, stabilizacija δ - Bi_2O_3 faze na sobnim temperaturama može se postići supstitucijom Bi^{3+} različitim istovalentnim katjonima (kao što su Y^{3+} i RE^{3+} , gde su

RE³⁺ retke zemalje) ili katjonima različitog naelektrisanja (npr. Ba²⁺, Nb⁵⁺,...). Pri tome je povećanje strukturne stabilnosti obično praćeno smanjenjem jonske provodljivosti. Proučavanja teseralne faze δ -Bi₂O₃ u sistemu (Bi_{1-x}Y_x)₂O₃, gde je 0,25 < x < 0,42, pokazala su da broj dislociranih anjona, tj. kiseonika u defektnoj fluoritskoj strukturi opada sa povećanjem veličine x, dok stepen uređenja na kratkim rastojanjima među anjonskim vakancijama raste [87]. Ova proučavanja su pokazala i da dolazi do smanjenja jonske provodljivosti sa povećanjem vrednosti x. Strukturne karakteristike u sistemima koji sadrže neke druge dopante (kao što su Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺ i W⁶⁺) veoma su kompleksne i često poseduju modulacije.

2.2.4. Kristalna struktura γ -Bi₂O₃

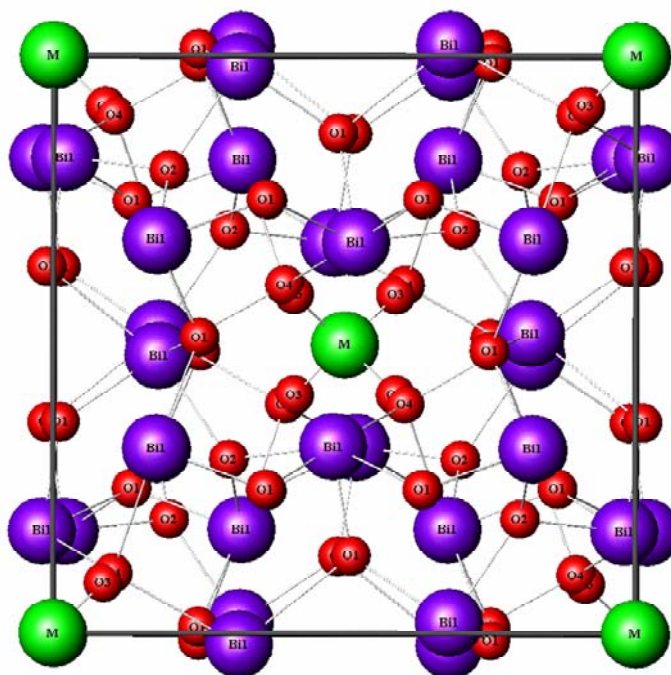
γ -Bi₂O₃ kristališe teseralno, u prostornoj grupi I23. Veličina a parametra jedinične ćelije nalazi se u opsegu vrednosti od 10,10433(5) do 10,2707(1) Å zavisno od veličine katjona kojim je γ -Bi₂O₃ dopiran [70]. Podaci o položajima atoma u strukturi dati su u tabeli 2.2.4. Položaji kiseonika nisu maksimalno popunjeni do 100 % usled prisustva kiseoničnih vakancija.

Poznato je da γ -Bi₂O₃ u svoju strukturu lako prima mnogobrojne Mⁿ⁺ jone koji mogu stabilisati γ -Bi₂O₃ polmorf [77]. U najjednostavnijem slučaju, kada je n = 4, formula tako dopiranog γ -Bi₂O₃ je Bi₁₂M⁴⁺O₂₀. Međutim u slučajevima kada n ≠ 4 stehiometrija je mnogo komplikovanija.

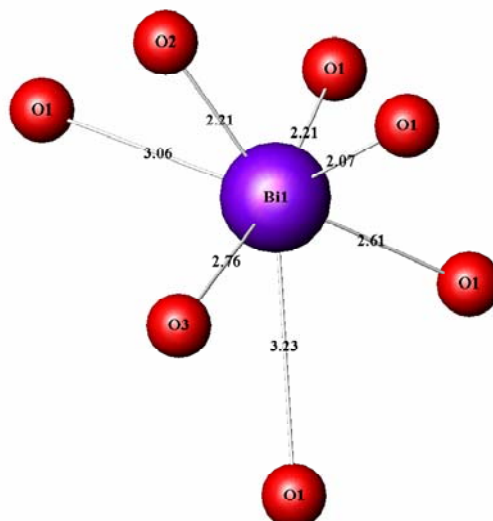
Tabela 2.2.4. Vikofovi položaji, frakcione koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi γ -Bi₂O₃, prostorna grupa I23 [64].

atom	Vikofov položaj	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Faktor zauzeća (%)
Bi1	24 <i>f</i>	0,858(2)	0,687(1)	0,972(1)	100
M	2 <i>a</i>	0	0	0	100
O1	24 <i>f</i>	0,921(1)	0,738(2)	0,514(2)	100
O2	8 <i>c</i>	0,716(2)	0,716(2)	0,716(2)	100
O3	8 <i>c</i>	0,148(4)	0,148(4)	0,148(4)	100

Među autorima koji su proučavali strukturu γ -Bi₂O₃ postoji saglasnost da nju čini trodimenzionalna mreža sačinjena od Bi1–O atoma. Trodimenzionalna mreža može biti opisana i kao 3D polianjon koji čine (Bi₁₂₄O₄₀)⁸⁻ i tetraedarski takozvani M-položaji (slika 2.2.9). Kako bi se održao balans naelektrisanja, kiseonična podćelija sadrži vakancije ili čak višak O²⁻ jona zavisno od prosečnog naelektrisanja katjona u M-položaju, kao i od same veličine M-katjona. U prvoj koordinacionoj sferi, Bi1 joni su okruženi sa po pet atoma kiseonika čime zajedno čine nepravilnu piramidu sa kratkim apikalnim rastojanjem od Bi1–O \approx 2 Å i sa trapezoidnom bazom (slika 2.2.10) [70]. Druga dva kiseonika koja su zajednička za dve susedne piramide nalaze se na dužem rastojanju od oko 3,1 i 3,23 Å, i time formiraju izrazito deformisan oktaedar sa jednim razdvojenim rogljem i pri tome ostavljaju mesto za stereohemijski aktivan inertni elektronski par Bi³⁺. Koordinaciona geometrija atoma Bi1 takođe može biti opisana kao Bi1O₅E pseudooktaedar, gde je E inertni elektronski par [70]. Poliedri oko atoma Bi1 uređeni su u grupe od po četiri sa inertnim elektronskim parovima usmerenim napred u pravcu 6*b* položaja sa koordinatama 0, ½, 0.

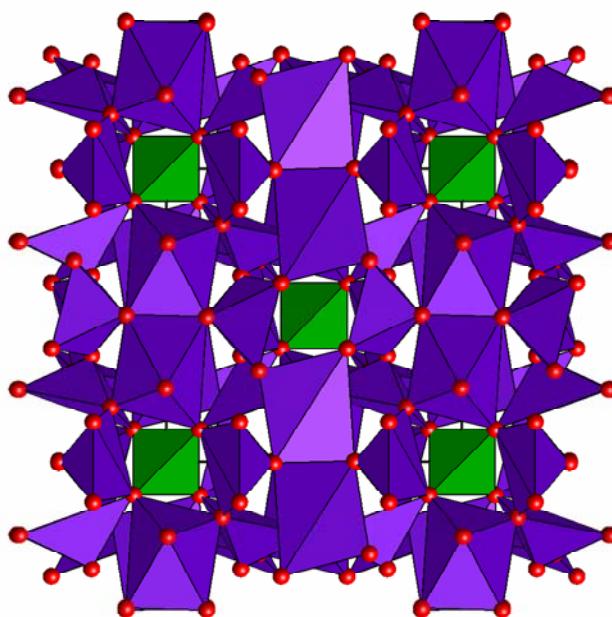


Slika 2.2.9. Izgled trodimenzionalne mreže sačinjene od Bi–O atoma i tetraedarskog M-položaja u strukturi dopiranog γ - Bi_2O_3 .



Slika 2.2.10. Koordinacija oko atoma Bi u kristalnoj strukturi γ - Bi_2O_3 .

Bi–O trodimenzionalna mreža formira dva relativno mala i pravilna tetraedarska M-položaja smeštena u rogljevima i u centru jedinične ćelije. Tetraedri MO_4 su povezani već pomenutim grupama poliedara oko Bi1 (slika 2.2.11) i pri tome oni formiraju dva nepresecajuća rama međusobno pomerena za $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$.



Slika 2.2.11. Poliedarski prikaz strukture dopiranog γ - Bi_2O_3 : slika prikazuje povezanost između $\text{Bi}1\text{O}_5\text{E}$ pseudooktaedra (predstavljeni ljubičastom bojom) i MO_4 -tetraedara (predstavljeni zelenom bojom). Crvene sfere proizvoljnog radijusa predstavljaju kiseonike.

U literaturi su opisana dva različita strukturna modela dopiranog γ - Bi_2O_3 . Fundamentalna razlika između ova dva modela je prisustvo ili odsustvo jona Bi^{5+} . Kreg (Craig) i Stivenson (Stephenson) (tzv. „CS model“) su pretpostavili da su joni Bi^{5+} prisutni u strukturi u M-položajima [89]. Oni su sugerisali da formula nedopiranog γ - Bi_2O_3 treba da bude $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{5+}_{0,50}\text{Bi}^{3+}_{0,50})\text{O}_{20}$ (pri tome Bi_2 predstavlja jone bizmuta smeštene u M-položaje). Iz toga proizilazi da bi prosečno naelektrisanje položaja M u dopiranom γ - Bi_2O_3 trebalo da iznosi 4+ i da je kiseonična podćelija uvek u potpunosti popunjena. Ovo je ilustrovano primerima koji su dopirani cinkom i gvožđem: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{5+}_{0,67}\text{Zn}^{2+}_{0,33})\text{O}_{20}$ i $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{5+}_{0,50}\text{Fe}^{3+}_{0,50})\text{O}_{20}$.

S obzirom da prisustvo Bi^{5+} jona u strukturi γ - Bi_2O_3 nikada nije potvrđeno, dok je prisustvo velikih i asimetričnih jona Bi^{3+} u klasičnoj tetraedarskoj koordinaciji krajnje neverovatno, Radaev (Radaev) i koautori su osmislili nov tzv. R-model [90]. Prema ovom modelu, strukturna formula nedopiranog γ - Bi_2O_3 glasi $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0,80}\square_{0,20})\text{O}_{19,2}\square_{0,80}$, jer je prisutan samo Bi^{3+} jon, a M-položaji kao i kiseonična podćelija mogu sadržati vakancije. Time bi odgovarajuće faze γ - Bi_2O_3

dopirane jonima Zn^{2+} i Fe^{3+} imale sledeće formule: $Bi_{12}(Bi^{3+}_{0,67}Zn^{2+}_{0,33})O_{19,33}$ i $Bi_{12}(Bi^{3+}_{0,50}Fe^{3+}_{0,50})O_{19,50}$. U vezi sa ovim, bitno je naglasiti da postoje dva tipa koordinacije M-položaja: oni koji su okupirani jonima M^{4+} i dalje su tetraedarski, dok su položaji M koje zauzimaju Bi^{3+} katjoni okruženi sa tri kiseonika O3 i formiraju Bi_2O_3E grupe koje su malo pomerene iz izhodišta ka kiseoničnim vakancijama. Simetrija zavisi od raspodele kiseoničnih vakancija.

2.2.5. Kristalna struktura ϵ - Bi_2O_3 i ostalih polimorfnih modifikacija Bi_2O_3

Osim navedenih faza, u literaturi se može naći još nekoliko nestehiometrijskih faza bizmut(III)-oksida. One su dobijane pri specifičnim uslovima: hidrotermalnom sintezom, pri dobijanju tankih filmova, na visokim pritiscima i sl.

Jedna od tih faza je i nova niskotemperaturna ϵ - Bi_2O_3 faza, koju je dobio Kornej (Cornei) sa koautorima, primenom hidrotermalne sinteze [65]. Ova faza kristališe rombično, u prostornoj grupi *Pbnb*. Parametri jedinične ćelije su sledeći: $a = 4,9555(1)$, $b = 5,5854(2)$, $c = 12,7299(3)$ Å [65], dok su položaji atoma u strukturi dati u tabeli 2.2.5.

Tabela 2.2.5. Vikofovi položaji, frakcione koordinate i faktori zauzeća atoma u strukturi ϵ - Bi_2O_3 , prostorna grupa *Pbnb* [65].

atom	Vikofov položaj	x	y	z	Faktor zauzeća (%)
Bi1	8e	0,03511(3)	0,31723(2)	0,01203(5)	100
O1	8e	0,3758(7)	0,1662(5)	0,4413(2)	100
O2	4c	0,25	0,5051(7)	0,25	100

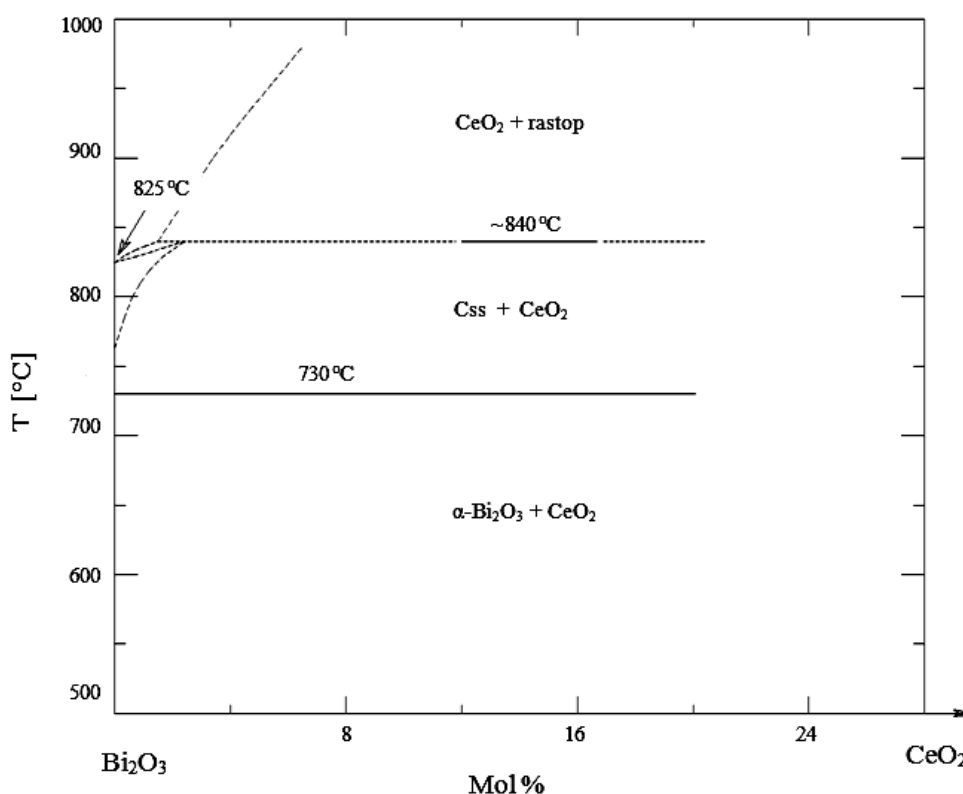
U literaturi se još spominje i ω - Bi_2O_3 faza, koja predstavlja metastabilnu trikličnu polimorfnu modifikaciju. Ova faza se javlja pri zagrevanju tankih filmova Bi_2O_3 do 800 °C u BeO supstratu [66]. Međutim, postojanje ω - Bi_2O_3 faze dovodi se u sumnju jer je do sada objavljen samo rendgenski dijagram praha na kojem su

indeksovane refleksije, ali izostaju potvrde o njenom postojanju koje bi mogle dati druge metode.

Poslednjih godina, istraživanja koja su sprovedena pri visokim pritiscima i temperaturama dovela su do identifikacije još dve nove metastabilne modifikacije, označene kao HP-Bi₂O₃ i R-Bi₂O₃ [67]. U ambijatalnim uslovima prva od navedenih modifikacija je nestabilna i polako prelazi u drugu. Faza HP-Bi₂O₃ kristališe romboedarski u prostornoj grupi $P31c$, sa heksagonalnim parametrima jedinične ćelije $a = 7,7490$, $c = 6,3019$ Å. S druge strane R-Bi₂O₃ kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/c$ i ima parametre jedinične ćelije $a = 9,1072(80)$, $b = 7,3439(62)$, $c = 10,0898(88)$ Å, $\beta = 102,11^\circ$ [67].

2.3. Fizičke i hemijske osobine čvrstih rastvora u sistemu $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Čvrsti rastvori cerijum(IV)- i bizmut(III)-oksida u literaturi se prvi put spominju sedamdesetih godina prošlog veka u radu nemačkog autora Hund (Hund) [2]. Hund se bavio proučavanjem mogućnosti formiranja jedinjenja sa fluoritskim tipom strukture. Koristio je različite okside urana, torijuma, cinka i cerijuma sa oksidima bizmuta. Prema navodima koje je objavio u radu 1964. godine, uspešno je sintetisao čvrste rastvore $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, pri čemu je sadržaj Bi iznosio do maksimalnih 40 % [2]. Međutim, u radu nisu dati parametri jediničnih ćelija sintetisanih čvrstih rastvora. Hund u pomenutom radu prezentuje i dvokomponentni fazni dijagram CeO_2 i Bi_2O_3 koji je prikazan na slici 2.3.1.



Slika 2.3.1. Fazni dijagram $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [2].

Rezultati koje je dao Hund nisu naišli na veliko interesovanje u tadašnjem naučnom svetu, pa je prvi sledeći rad na temu sistema $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ objavljen tek 1996.

godine. Te godine su Čen (Chen) i Ajzel (Eysel) [3] pokušali da ponove rezultate koje je Hund objavio, koristeći reakciju u čvrstom stanju između oksida CeO_2 i Bi_2O_3 . Dobijena smeša zagrevana je na $820\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju 3 - 5 dana. Ovim postupkom sinteze Čen i Ajzel nisu uspjeli da sintetišu čvrste rastvore sastava $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ i objavili su da „ CeO_2 ne formira ni jedinjenje ni čvrste rastvore sa Bi_2O_3 , ali da može stabilisati $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ u širokom opsegu sastava“ [3].

Nakon toga, grupa autora na čelu sa Dikmenom (Dikman) [4], pokušala je da do ovih čvrstih rastvora dođe hidrotermalnom sintezom, uz zagrevanje na $260\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od nekoliko sati. Detaljnom analizom rendgenskih dijagrama praha, došli su do zaključka da granica rastvorljivosti Bi u strukturi CeO_2 iznosi maksimalno 20 %. Dikmen i koautori ispitali su i jonsku provodnost dobijenih jedinjenja i došli do zaključka da ona raste sa porastom koncentracije Bi. Pri tome je uzorak sa maksimalnom koncentracijom Bi od 20 % pokazao najbolju jonsku provodnost koja je za dva reda veličine veća od one koju ima stabilizovana cirkonija - najviše korišćeni materijal za elektrolite.

Samo godinu dana kasnije Gangše Li (Guangshe Li) i koautori su primenom gotovo identične metode (hidrotermale sinteze na niskoj temperaturi), dobili potpuno drugačije rezultate [5]. Gangše Li i dr. [5] sintetisali su čvrste rastvore $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ polazeći od vodenih rastvora nitrata Ce i Bi uz dodatak NaOH kao mineralizatora uz kontrolisanu vrednost pH koja je iznosila 13 - 14. Rendgenskom difraktometrijom praha autori su utvrdili da su dobili nanočestična jedinjenja (dimenzije čestica bile su u opsegu 13 - 19 nm). Granica rastvorljivosti Bi u strukturi CeO_2 iznosila je 50 %. Ugradnja Bi u kristalnu strukturu cerije dokazana je linearnom zavisnošću parametra jedinične ćelije od koncentracije dopanta tj. Bi. Autori su u radu naveli da za čist CeO_2 parametar jedinične ćelije iznosi $a = 5,412(1)$, dok za jedinjenje $\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ ima vrednost $a = 5,477(2)\text{ \AA}$. Uvećanje parametra jedinične ćelije sa porastom koncentracije Bi pripisuje se velikim distorzijama rešetke koje nastaju zbog ugradnje trovalentnog Bi^{3+} , čiji je jonski radijus veći od jonskog radijusa Ce^{4+} .

Ista grupa autora, iste godine, objavila je još jedan rad u kojem se tvrdi da je granica rastvorljivosti $\text{Bi} \leq 57\%$ [6]. U oba rada autori su za potrebe sinterovanja i električnih merenja zagrevali uzorke na $800\text{ }^\circ\text{C}$. Jedinjenje sastava $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_{2-\delta}$ je određeno kao najbolji provodnik. Varijacije u energiji aktivacije i provodnosti sa promenom koncentracije dopanta su interpretirane na osnovu odnosa, $\text{Ce}'_{\text{Ce}}V'_O'' / \text{Bi}'_{\text{Ce}}V''_O$,

koji se formira prilikom ulaska Bi u strukturu CeO_2 , gde simbol Ce'_{Ce} predstavlja defekt jer se umesto Ce^{4+} na njegovom mestu pojavljuje Bi^{3+} , a V_{O}'' označava vakanciju na mestu kiseonika.

Može se reći da rezultati rada ove grupe autora po pitanju granice rastvorljivosti, a koji su objavljeni u dva rada [5, 6] nisu u saglasnosti. Naime, u prvom radu autori tvrde da su svi uzorci iz serije čvrstih rastvora sastava 10 - 50 % ostali stabilni i monofazni [5]. Međutim, u drugom radu naglašavaju da kod uzorka sa 50 % Bi na temperaturi od 800 °C dolazi do segregacije nove nepoznate faze [6].

Proučavanjem lokalnih modifikacija u strukturi $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ bavili su se Frolova (Frolova) i koautori [7]. Godine 2005. objavili su rad u kojem su predstavili rezultate proučavanja međuatomskih rastojanja, koordinacionih brojeva i položaja vakancija primenom metode za ispitivanje fine strukture pomoću proširene apsorpcije rendgenskih zraka EXAFS (engl. „extended x-ray absorption fine structure”) i metode RED (engl. „x-ray radial distribution of electronic density method”) koja se zasniva na odnosu funkcije radijalne distribucije elektronske gustine i intenziteta koherentnog rasipanja rendgenskih zraka [7]. Upotrebom Pečinijeve metode uz kalcinisanje na 500 °C ova grupa autora uspešno je sintetisala seriju čvrstih rastvora koncentracije Bi od 0 do 50 %.

Dve godine kasnije primenom metode sternog uklapanja za sintezu (SES, engl. „steric entrapment synthesis“), koja se sastoji od polimerizacije nitrata metala pomoću polivinil-alkohola (PVA) uz kalcinisanje na 500 °C, Zi-Čeng Li (Zhi-Cheng Li) i saradnici sintetisali su nanočestične čvrste rastvore $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ [8]. Koncentracija Bi iznosila je 5, 7, 10, 12 i 15 %. Dobijeni materijal sinterovan je na 900 °C uz prethodno kalcinisanje na 700 °C. Primenjeni su različiti režimi zagrevanja: 5, 10, 15 °C/min. Merenjem električne provodnosti na sinterovanim uzorcima utvrđeno je da provodnost raste sa porastom koncentracije dopanta. Pokazalo se da je pri operativnoj temperaturi iznad 500 °C, provodnost veća nego kod oksida CeO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} i Gd^{3+} , koji su smatrani najboljim jonskim provodnicima [33, 34].

Druga grupa koautora bavila se ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti na uzorcima čistih oksida cerijuma i bizmuta kao i na uzorcima $\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$ i $\text{Bi}_{1,80}\text{Ce}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ [9]. Za ova ispitivanja uzorci su sintetisani procesom hidrotermalne sinteze pri čemu su početni reagensi bili nitrati Ce i Bi uz dodatak $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Mešavina je zagrevana hidroteramlno na 160 °C u trajanju od 24 h. Dobijeni precipitat je ispran

centrifugiranjem u vodi i alkoholu, a zatim sušen na 70 °C 24 h. Tako dobijeni prah je potom kalcinisan na 600 °C tokom 4 h. Urađeno je detaljno ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti difuznom refleksijom u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra. Dobijeni rezultati pokazali su da najbolju fotokatalitičnu aktivnost u smislu degradacije RhB (heterociklično aromatično jedinjenje $C_{24}H_{31}ClN_2O_3$, koje se često koristi u industriji za bojenje materijala upravo zbog svoje velike stabilnosti) ima uzorak bizmut(III)-oksida dopiran sa 10 % Ce.

Burža (Bourja) i koautori bavili su se takođe proučavanjem jedinjenja iz CeO_2 - Bi_2O_3 sistema. U dva rada objavljena 2009. i 2011. godine predstavili su rezultate sinteze procesom precipitacije iz nitrata Ce i Bi sa NH_4OH . Kao rezultat sinteze, uz kalcinaciju na 600 °C u trajanju od 6 h, dobijan je precipitat NH_4NO_3 i odgovarajući oksidi [10]. Opseg ispitivanih sastava bio je od 0 do 100 % Bi. Karakterizacija rendgenskom difraktometrijom praha i ramanskom spektroskopijom pokazala je da se čvrsti rastvori formiraju u uskom opsegu sastava za koje je $x \leq 0,20$. Pri koncentraciji Bi iznad 20 % sistem postaje višefazan. Osim čvrstog rastvora fluoritskog tipa strukture, uočena je segregacija još dve sekundarne faze. Utvrđeno je da se radi o tetragonalnim fazama koje su strukturno slične β -polimorfnim modifikacijama Bi_2O_3 : β -faza (sa parametrima jedinične ćelije $a = 15,442$ i $c = 5,645$ Å) i superstrukturna β' ($a = 7,742$, $c = 5,633$ Å).

U drugom radu Burža i koautori stavljaju akcenat na proučavanje ponašanja dobijenih faza u prisustvu gasova metana, CH_4 , i ugljen-monoksida, CO, u smislu konverzije ovih štetnih gasova u netoksičan CO_2 [11]. Kod uzoraka siromašnih bizmutom, na temperaturama iznad 400 °C zapažena je slaba reaktivnost za konverziju CO i CH_4 . S druge strane, uzorci bogati bizmutom, već na relativno niskim temperaturama (300 °C) pokazali su jaku reaktivnost sa CO, ali slabu reaktivnost sa CH_4 . Zabeleženo ponašanje ispitivanih $Ce_{1-x}Bi_xO_2$ uzoraka pripisuju se jakoj mobilnosti kiseonika koji se nalazi na površini u strukturama bogatim kiseonikom, ali i relativno visokoj stabilnosti metana u prisustvu kiseonika na nižim temperaturama.

Očigledno je da mogućnost obrazovanja čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_2$ u mnogome zavisi od uslova sinteze. S obzirom na rezultate koji se mogu naći u literaturi, ostaje nejasno koja je tačno granica rastvorljivosti Bi u strukturi CeO_2 . Iz priloženog pregleda literature može se zaključiti da je u uslovima sinteze na nižim temperaturama,

rastvorljivost Bi bila veća. Međutim šta se dešava sa čvrstim rastvorima prikom porasta temperature ostaje nepoznato. Dobijeni čvrsti rastvori u pomenutim radovima su najčešće tretirani samo na jednoj temperaturi - temperaturi kalcinisanja ili sinterovanja, a tako termički obrađeni uzorci nisu detaljno strukturno ispitivani.

2.4. Rendgenska difraktometrija praha

Rendgenska difraktometrija praha (XRPD, engl. „X-ray powder diffraction“) je metoda za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala. Kao rezultat ove metode dobijaju se podaci o faznom sastavu ispitivanog uzorka, zastupljenosti prisutnih faza, strukturni podaci (položaji atoma i zauzeća), kao i mikrostrukturni podaci, tj. veličina i oblik kristalita i mikronaprezanja. Ova metoda se u novije vreme koristi čak i za rešavanje struktura svih tipova jedinjenja u tzv. *ab initio* procedurama. Osim praškastih uzoraka metodom rendgenske difraktometrije praha mogu se analizirati i masivni uzorci i tanki filmovi, zbog čega ova metoda pronalazi primenu u analizi različitih materijala (lekova, stena i minerala, metala, legura, različite vrste keramike i kompozita) od mikronskih do nanometarskih veličina zrna. Podaci koji se dobijaju iz analiziranog materijala zavise od pripreme uzorka (mlevenje, presovanje) i njegovih karakteristika (kristaličnosti, strukturnih nesavršenosti, veličine kristalita i kompleksnosti same strukture), kao i od kvaliteta prikupljenih eksperimentalnih podataka na šta utiču karakteristike instrumenta, njegova podešenost i korišćeni uslovi prikupljanja eksperimentalnih podataka.

Za dobijanje podataka o kristalnoj strukturi koriste se zračenja čije talasne dužine odgovaraju međuatomskim rastojanjima u kristalima. Rendgenski zraci su elektromagnetni talasi čija je talasna dužina uporediva sa rastojanjem između susednih atoma u kristalu (u opsegu od 0,01 - 10 nm), tako da su pogodni za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula u kristalnim materijalima.

Rendgenske zrake otkrio je Rentgen (Röntgen) 1895. Godine 1901. godine Rentgen je nagrađen Nobelovom nagradom za fiziku za otkriće veoma važnog zračenja koje je po njemu dobilo naziv rendgensko zračenje. Difrakciju rendgenskih zraka na kristalima otkrio je Laue (Laue), zahvaljujući čemu je 1914. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku. Nešto kasnije, tehnike i uslove za rasejanje rendgenskih zraka postavili su Henri Brag (Henri Bragg) i Lorens Brag (Lavrens Bragg). Otac i sin Brag 1915. godine nagrađeni su Nobelovom nagradom za fiziku „za određivanje kristalne strukture pomoću rendgenskih zraka“ [91].

Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cevi kada ubrzani snop elektrona udari u anodu. Kao posledica ovakvog naglog zaustavljanja elektrona nastaje

kontinualni spektar rendgenskog zračenja, koji se naziva belo zračenje. Međutim, ako napon na rendgenskoj cevi dostigne određenu kritičnu vrednost karakterističnu za metal od koga je napravljena anoda (najčešće se u kristalografskim istraživanjima koriste bakar i molibden), ubrzani elektroni će imati dovoljno energije da izbace elektron sa unutrašnjeg energijskog nivoa omotača atoma koji grade anodu. Upraznjeno mesto popuniće elektron sa višeg energijskog nivoa uz emitovanje karakterističnog rendgenskog zračenja. Anoda sačinjena od Cu emituje energiju rendgenskog zračenja od 8 keV čija je talasna dužina 1,54178 Å.

Pored tzv. sobnih difraktometara koji se najčešće koriste u laboratorijskim uslovima, eksperimentalni podaci mogu se dobiti i upotrebom sinhrotronskog izvora zračenja. Sinhrotronsko zračenje dobija se kruženjem elektrona ili pozitrona velikim brzinama koje su bliske brzini svetlosti. Na taj način nastaje zračenje koje je od hiljadu do milion puta „kvalitetnije“ od zračenja laboratorijskih rendgenskih cevi.

2.4.1. Osnove difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima

Svaki kristal se može posmatrati kao niz paralelnih i ekvidistantnih ravni atoma, koje se međusobno nalaze na rastojanju d . Pojava difrakcionih maksimuma na rendgenskom dijagramu praha uslovljena je poznatim Bragovim uslovom [92-95]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

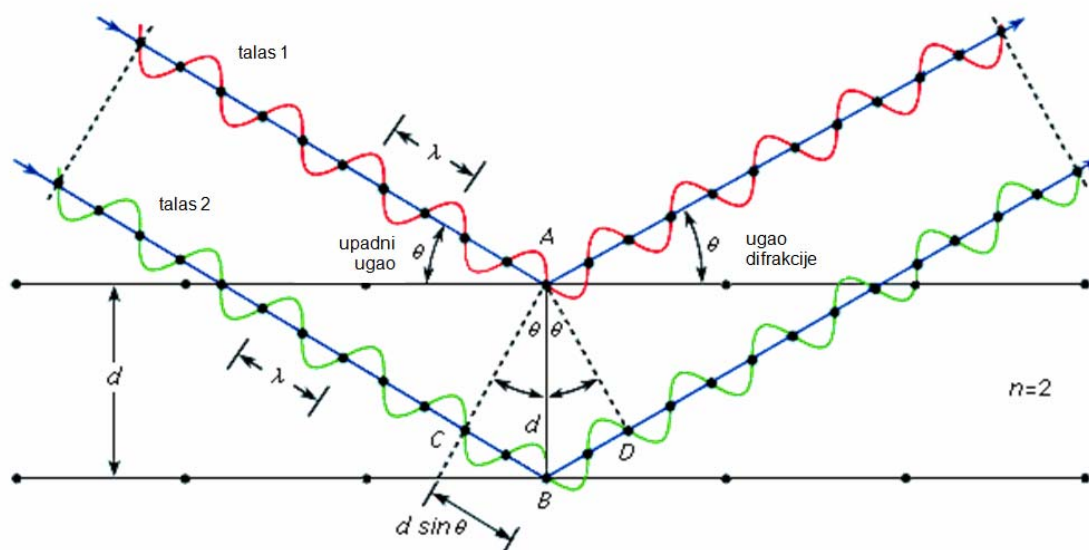
gde je:

d - međupljosno rastojanje nekog niza kristalografskih ravni,

θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni,

n - ceo broj,

λ - talasna dužina rendgenskih zraka.



Slika 2.4.1. Bragov zakon difrakcije.

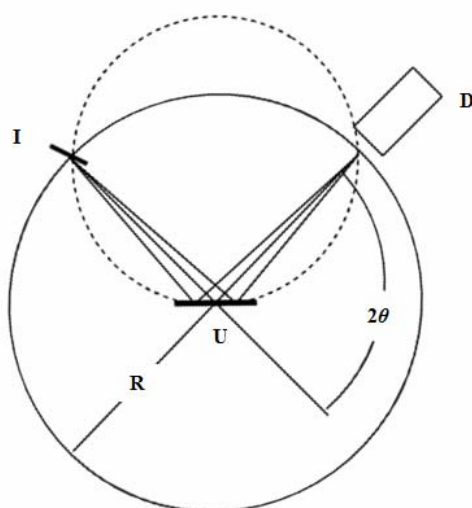
Metoda difrakcije na polikristalnom uzorku bazira se na pretpostavci da će Bragov uslov za difrakciju biti zadovoljen za sva međuatomska rastojanja d svih nizova kristalografskih ravni istovremeno kad snop rendgenskih zraka padne na uzorak pod Bragovim uglom θ (slika 2.4.1).

Izgled rendgenskog difraktograma praha određuju dve glavne karakteristike: položaj difrakcionih maksimuma i njihov intenzitet. Položaj maksimuma zavisi od uslova datog Bragovim zakonom (2.6), dok njihov intenzitet zavisi od većeg broja različitih faktora vezanih za sadržaj jedinične ćelije, hemizam i karakteristike samog uzorka (preferentna orijentacija i dr). Uticaj na izgled difrakcionih maksimuma ima i veličina kristalita. Što su kristaliti sitniji, njihova raspodela u prahu je homogenija, ali je širina difrakcionih maksimuma veća i rezolucija, tj. razdvajanje refleksija je slabije [95].

Rendgenski zraci imaju indeks prelamanja blizak jedinici za sve postojeće materijale, te za njih ne postoji mogućnost izrade klasičnih optičkih sistema u vidu sočiva i ogledala. Iz tog razloga razvijen je niz različitih fokusirajućih geometrijskih postavki koje omogućavaju kolimaciju upadnog i difraktovanog rendgenskog snopa. U praksi se najčešće koriste difraktometri za prah sa tzv. parafokusnom Bragg-Brentano (Bragg-Brantano) geometrijom čiji je princip rada predstavljen na slici 2.4.2. Kod ovakve vrste uređaja divergentni snop rendgenskih zraka dolazi sa linijskog izvora rendgenske cevi, prolazi kroz Solerove proreze (engl. „Soller slit”), koji se sastoje od

niza paralelnih pločica. Njihova funkcija je da ograniče bočno rasipanje snopa i time delimično kontrolišu oblik difrakcionih linija. Zatim snop prolazi kroz divergentni prorez. Svi zraci difraktovani sa pogodno orjentisanih kristalića konvergiraju ka prijemnom prorezu. Uloga prijemnog proreza ja da zajedno sa drugim Solerovim kolimatorom izdvoji samo difraktovane rendgenske zrake. Nakon toga difraktovani zraci prolaze kroz još jedan niz proreza (engl. „scatter slit”), koji ograničavaju rasipanje i usmeravaju difraktovane rendgenske zrake ka detektoru.

Za parafokusnu geometriju su karakteristična dva kruga: fokusni krug i goniometarski krug. Izvor zračenja (I), uzorak (U) i detektor (D) leže na fokusnom krugu (isprekidana linija na slici 2.4.2), koji ima promenljiv radijus. Istovremeno uzorak leži u centru goniometarskog kruga (puna linija na slici 2.4.2), koji ima stalan radijus (R).



Slika 2.4.2. Geometrija goniometra sa dva karakteristična kruga: fokusni i goniometarski krug. Dobro podešen uzorak se nalazi u centru goniometarskog kruga i istovremeno tangira fokusni krug.

Osvetljeni deo uzorka mora biti dovoljno mali kako bi se mogao smatrati delom tzv. fokusnog kruga. Pri okretanju detektora D za ugao 2θ uzorak se istovremeno okreće za ugao θ tako da njegova površina sve vreme tangira fokusni krug čiji se radijus menja po zakonu:

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad (2.7)$$

Sušтина je u tome da se upadni snop rendgenskih zraka reflektovan sa uzorka u potpunosti fokusira u analitičkom otvoru detektora, bez obzira na to što se i dužina osvetljenosti uzorka i radijus fokusnog kruga r menjaju sa promenom ugla θ . Detektor D kreće se sinhrono sa uzorkom u koracima (pomeraj uzorka za ugao θ pomeraj detektora 2θ), prikupljajući kvante rendgenskog zračenja određeno vreme po koraku. Ukupan broj sa svakog koraka beleži se u memoriji računara, a difrakcioni podaci u takvom obliku pogodni su za dalju računarsku obradu.

2.5. Ritveldova metoda

Ritveldova metoda, koju je razvio Hugo Ritveld (Hugo Rietveld), služi za utučnjavanje kristalnih struktura, tj. za dobijanje strukturnih informacija iz eksperimentalnih podataka dobijenih neutronsom ili rendgenskom difrakcijom na polikristalnim uzorcima. Bazira se na analizi profila difrakcionih linija i omogućava dobijanje informacija o kristalnoj strukturi ispitivanog materijala (parametri jedinične ćelije, položaji i parametri pomeranja atoma). Osim toga, primenom Ritveldove metode moguće je dobiti i podatke vezane za mikrostrukturu (veličina kristalita, njihov oblik i distribucija, postojanje mikronaprezanja u strukturi, itd). Ritveldova metoda omogućava višefazno utučnjavanje, kvantitativnu analizu smeša, utučnjavanje magnetnih struktura, itd. [96-98].

Ritveldovom metodom analizira se ceo difraktogram, tačku po tačku, za razliku od klasičnih metoda analize koje posmatraju samo integrisane intezitete, tj. refleksije kao eksperimentalne podatke. Ona se zasniva na usklađivanju (smanjivanju razlika) difrakcionih podataka teorijskog modela kristalne strukture ispitivane kristalne faze sa eksperimentalno dobijenim podacima [99].

Za utučnjavanje strukture Ritveldovom metodom neophodno je obezbediti sledeće podatke:

- tačne eksperimentalne podatke, tj. tačne vrednosti intenziteta difraktovanog zračenja merene u određenom vremenskom intervalu i zapisane u digitalnom obliku,
- početni strukturni model koji treba da je blizak strukturi ispitivanog materijala, što znači da treba znati tačnu prostornu grupu, što je moguće tačnije parametre jedinične ćelije, koordinate atoma, kao i procenjene vrednosti faktora zauzeća i izotropnih parametara pomeranja atoma,
- funkciju koja tačno opisuje oblik i širinu pikova na difraktogramu.

Tokom utučnjavanja metodom najmanjih kvadrata po Njutn-Rafsonovom (Newton-Raphson) algoritmu [100] minimalizuje se vrednost koja predstavlja razliku eksperimentalnih i teorijski izračunatih inteziteta u svakoj tački profila, S_r :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.8)$$

gde je:

w_i - težinska funkcija ($w_i = 1 / y_{io}$)

y_{io} - izmereni intenziteti na i -tom koraku difraktograma

y_{ci} - izračunati intenziteti na i -tom koraku difraktograma

Tokom utičnjavanja variraju se vrednosti strukturnih i profilnih parametara, dok se ne postigne najbolje slaganje teorijski izračunatih, y_{ci} , i eksperimentalno dobijenih, y_{io} , difrakcionih podataka. Da bi se primenila metoda najmanjih kvadrata funkcija $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ mora da bude linearna. U funkciji y poznate su početne (teorijski izračunate) vrednosti parametara koji se utičnjavaju. Zato ju je zgodno prikazati kao funkciju približno poznatih parametara i njihovih popravki. Na taj način problem određivanja tačnih parametara svodi se na određivanje popravki parametara koji se utičnjavaju.

Vrednosti popravki parametara koji se utičnjavaju dobijaju se rešavanjem sistema normalnih jednačina koje formiraju kvadratnu matricu $m \times m$. Članovi matrice izračunavaju se pomoću izraza:

$$M_{jk} = \sum_i 2w_i \left[(y_{oi} - y_{ci}) \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (2.9)$$

gde x_j i x_k predstavljaju parametre koji se utičnjavaju.

Pošto se popravke parametara primenjuju na njihove početne vrednosti, time se nakon svakog ciklusa utičnjavanja dobija poboljšani model, pa se ceo postupak ponavlja. Kako bi procedura najmanjih kvadrata dovela do opšteg minimuma početni model mora biti blizak stvarnom modelu zbog nelinearnog odnosa između variranih parametara i intenziteta. U protivnom, postupak će divergirati, ili završiti u lokalnom, lažnom minimumu.

Popravke parametara, Δx_k se izračunavaju pomoću sledećeg izraza:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (2.10)$$

Na vrednost izračunatog intenziteta y_{ci} , koji predstavlja sumu doprinosa svake od Bragovih refleksija na i -tom koraku, osim strukturnog faktora, F_k , utiču i profilna funkcija, $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$, i intenzitet bazne linije, y_{bi} :

$$y_{ci} = S \sum_k L_p |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k + y_{bi} \quad (2.11)$$

gde je:

S - faktor skale, vrednost kojom se skaliraju difrakcioni podaci

k - Milerovi indeksi h, k, l određene Bragove refleksije

L_p - Lorenc-polarizacioni faktor koji sadrži korekciju za monohromator i multiplicitet

F_k - strukturni faktor

A_k - korekcija za asimetriju

T_k - korekcija za transparentiju

P_k - korekcija za usmerenu orijentaciju

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ - profilna funkcija koja aproksimira efekte zavisne od instrumentalnih parametara, kao i efekte koji zavise od samog uzorka

y_{bi} - intenzitet bazne linije

Lorenc-polarizacioni faktor, L_p , posledica je geometrije difraktometra i sadrži korekciju za monohromator i multiplicitet:

$$L_p = (1 - K + K \cdot CHTM \cdot \cos^2 2\theta) \cdot M/2 \cdot \sin 2\theta \cdot \cos \theta \quad (2.12)$$

gde je:

$CHTM$ - konstanta monohromatora, koja za $\text{Cu}_{K\alpha}$ zračenje iznosi 0,7998

M - faktor multipliciteta

K - konstanta čija je vrednost 1, izuzev za sinhrotonsko zračenje

Strukturni faktor, F_k , k -te refleksije može se definisati sledećim izrazom:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (2.13)$$

gde su:

N_j - faktor okupacije j -tog atoma

f_j - atomski faktor rasipanja j -tog atoma

h, k, l - Milerovi indeksi k -te refleksije

x_j, y_j, z_j - koordinate j -tog atoma

M_j - parametar pomeranja atoma, predstavljen izrazom:

$$M_j = 8\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \bar{u}_s^2 \quad (2.14)$$

gde je:

\bar{u}_s^2 - kvadrat srednje vrednosti odstupanja atoma od ravnotežnog položaja u pravcu normalnom na ravan difraktovanja.

Oblik difrakcionog pika zavisi od više faktora: izvora zračenja, raspodele talasnih dužina u primarnom snopu (što zavisi od monohromatora), karakteristika zračenja na koji utiče raspored proreza i kolimatora, kao i sistema za beleženje impulsa. Određivanje profilne funkcije jedan je od osnovnih problema Ritveldove metode. Dobro određena profilna funkcija važna je za usklađivanje izmerenog i izračunatog difraktograma. Difrakcione linije dobijene rendgenskom difrakcijom ne mogu se aproksimirati jednostavnom funkcijom kao što su Gausova ili Košijeva (Lorencova), pre svega zbog asimetričnog oblika eksperimentalnih profila, ali njihova kombinacija tzv. pseudo-Fojktova funkcija najčešće se koristi i za rendgenske i za neutronske podatke. Pseudo-Fojktova funkcija, $pV(x)$ jeste aproksimacija Fojktove funkcije. Fojktova funkcija, $V(x)$ predstavljena izrazom:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \quad (2.15)$$

jeste konvolucija Lorencove, $L(x)$ i Gausove, $G(x)$ funkcije koje imaju različite širine na poluvisini, tj. H_L i H_G je različito, dok se pseudo-Fojktova funkcija, $pV(x)$, data izrazom:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.16)$$

definiše kao linearna kombinacija Lorencove, $L(x)$ i Gausove, $G(x)$ funkcije koje imaju istu širinu H (ili $FWHM$). Postoje dva parametra koji karakterišu oblik pika i koji se utičnjavaju: udeo Lorencove funkcije, η , i širina na poluvisini, H . Tačnije, za određivanje parametra η , koji je linearna funkcija ugla 2θ , utičnjavaju se dva parametra η_0 i X , a η se izračunava prema jednačini: $\eta = \eta_0 + X 2\theta$.

Za određivanje mikrostrukturnih parametara najčešće se koristi Tomson-Koks-Hastings pseudo-Fojktova (Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voight) funkcija, $TCHpV$ koja se može predstaviti sledećim izrazom:

$$TCHpV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.17)$$

gde se udeo Lorencove funkcije, η , ne utičnjava već se izračunava iz izraza:

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad (2.18)$$

Veličina q definiše se kao udeo Lorencove širine na poluvisini, tj. H_L u ukupnoj širini na poluvisini H :

$$q = H_L/H \quad (2.19)$$

Ukupna širina na poluvisini H nije ista na celom difraktogramu, pa se utičnjava preko sledećih parametara koji se variraju: U , V , W , X , Y . Njena vrednost se može aproksimirati sledećim izrazom:

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5) \quad (2.20)$$

Pri tome je:

$$\text{udeo Gausove funkcije u ukupnoj širini } H: \quad H_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta - W)^{1/2} \quad (2.21)$$

$$\text{udeo Lorencove funkcije u ukupnoj širini } H: \quad H_L = Xtg\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (2.22)$$

a konstante A , B , C , i D imaju sledeće vrednosti:

$$A = 2,69269; \quad B = 2,42843; \quad C = 4,47163; \quad D = 0,07842$$

Jednačina (2.21) je Kaljotijeva (Caglioti) formula koja opisuje zavisnost instrumentalnog širenja od Bragovog ugla. Kaljotijeva formula se koristi za

modelovanje zavisnosti širine na poluvisini H od ugla θ . Utačnjavaju se parametri U , V , W . Širina nastala usled defekata u uzorku kao što su mikronaprezanje i mali kristaliti nema Kaljotijevu zavisnost od ugla. Za određivanje mikrostrukturnih parametara Kaljotijeva formula je modifikovana, a modifikacija se sastoji u dodavanju člana koji sadrži parametar Z , kako bi se obazbedila komponenta koja predstavlja Gausovo širenje na poluvisini pika nastalo usled veličine kristalita, slično kao što Y komponenta u jednačini (2.22) predstavlja Lorencovo širenje na poluvisini pika nastalo usled veličine kristalita. Kod ove modifikovane formule udeo Gusove funkcije dat je izrazom:

$$H_G = \left(Utg^2\theta + Vtg\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Profilni parametri U , V , W i Z u (2.21) kao i X i Y u (2.22) dati su u stepenima ugla 2θ . Parametri U i X su izotropni parametri mikronaprezanja, dok su Z i Y izotropni parametri veličine kristalita Gausovog i Lorencovog karaktera.

Bazna linija se može aproksimirati na više načina. Njeno određivanje je od velikog značaja u Ritveldovoj analizi jer ona daje doprinos izmerenim intezitetima. Intezitet, y_{bi} , bazne linije može se definisati na različite načine: pomoću pripremljene tabele inteziteta bazne linije, utaćnjavanjem po određenoj funkciji, linearnom interpolacijom između niza odabranih tačaka ili pomoću tzv. tehnike Furijeovog filtriranja uz pomoć koga je moguće utaćniti i dodatni intenzitet bazne linije koji nastaje zbog prisustva neiskristalisale faze u uzorku.

2.5.1. Faktori slaganja

Kvalitet utaćnjavanja strukturnog i profilnog modela može se pratiti pomoću niza pokazatelja pouzdanosti, tj. faktora slaganja. Na osnovu ovih faktora procenjuje se slaganje između izračunatog modela i eksperimentalnih podataka, kao i da li se ide u pravcu postizanja opšteg ili lažnog minimuma. Za proveru tačnosti utaćnjavanja najčešće se koriste tzv. R -faktori:

$$\text{- profilni} \quad R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (2.24)$$

$$\text{- težinski profilni} \quad R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

$$\text{- Bragov} \quad R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad (2.26)$$

$$\text{- strukturni} \quad R_F = 100 \cdot \frac{\sum_k |\sqrt{I_k} - \sqrt{I_{ck}}|}{\sum_k \sqrt{I_k}} \quad (2.27)$$

$$\text{- očekivani} \quad R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (2.28)$$

$$\text{- valjanost fitovanja} \quad GofF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (2.29)$$

gde su:

y_{oi} - izmereni intenziteti na i -tom koraku

y_{ci} - izračunati intenziteti na i -tom koraku

w_i - težinska funkcija

I_k - izmereni integrisani intenzitet k -te refleksije

$N - P + C$ - broj stepeni slobode gde je N - broj izmerenih tačaka, P - broj parametara koji se utačnjavaju i C - broj ograničenja koja se koriste.

Svaki od R faktora na kraju utačnjavanja treba da ima što je moguće manje vrednosti osim $GofF$ -a. Faktori R_B i R_F se procenjuju na osnovu polaznog modela strukture. Oni predstavljaju najvažnije pokazatelje slaganja u Ritveldovoj metodi iako nisu direktno zasnovani na integrisanim izmerenim intenzitetima. Na vrednost ovih faktora ne utiču refleksije koje ne odgovaraju polaznom strukturnom modelu. Sa matematičkog stanovišta R_{wp} je najznačajniji pokazatelj napredovanja utačnjavanja, jer se u njegovom brojiocu nalazi izraz koji se minimizira. Krajnja vrednost R_{wp} faktora trebalo bi da bude slična vrednosti očekivanog faktora, R_{exp} .

GofF-faktor je takođe važan pokazatelj. Odnos između dva *R*-indeksa, koji se naziva „goodness of fit” ili skraćeno *GofF*, treba da je 1 u idealnom slučaju. Ukoliko je utačnjavanje bazirano na metodi najmanjih kvadrata, najčešće se navodi kvadrirana vrednost *GofF*-a, tj. χ^2 parametar (engl. „reduced chi-square”) [100]:

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2 \quad (2.30)$$

Ako su podaci prikupljeni suviše sporo (engl. „over-collected”), R_{exp} će biti veoma mali pa će χ^2 biti mnogo veći od 1. Obrnuto, ako su podaci prikupljeni suviše brzo (engl. „under-collected”), R_{exp} će biti veliki i χ^2 manji od 1. Kod rendgenskih difrakcionih podataka, vrednosti ovog faktora zavise ne samo od broja prikupljenih impulsa na svakoj mernoj tački, već i od preferentne orijentacije, broja parametara koji se utačnjavaju [101, 102]. Ukoliko su vrednosti manje od 1,3 fitovanje je sasvim zadovoljavajuće, a vrednosti veće od 1,7 ukazuju na značajne greške. Sa druge strane, vrednosti manje od 1 najčešće su posledica loše statistike ili proizilaze iz znatno većeg broja utačnjavanih parametara u odnosu na broj eksperimentalnih podataka.

Osim ovih numeričkih, važno je koristiti i grafičke pokazatelje jer numerički kriterijum je važan, ali „brojevi su slepi“ [99]. Grafici daju prikaz izmerenog i izračunatog difraktograma kao i krive razlika između njih. Oni mogu na samom početku Ritveldove analize da ukažu na veće greške, a kompjuterski programi omogućavaju uvećanje detalja slike, tako da se relativno lako vidi ako je napravljena greška u izboru nulte tačke, odabrane širine baze pika, ako je izabrana pogrešna profilna funkcija itd.

Na Ritveldovoj metodi zasnovani su mnogi kompjuterski programi: DBWS, FULLPROF [103, 104], RIETAN [105], GSAS [106], POWDER CELL [107]. U ovom radu struktura ispitivanih jedinjenja utačnjavana je Ritveldovom metodom, korišćenjem kompjuterskog programa FULLPROF u okruženju WINPLOTR [103].

Parametri koji se utačnjavaju obično se dele u dve grupe: a) profilne i b) strukturne. U grupu profilnih parametara spadaju: *z* - nula brojača; *Asyl*, 2, 3, 4 - parametari asimetrije; *P* - parametar preferentne orijentacije; *U*, *V*, *W* - parametri koji opisuju oblik i širinu refleksija; koeficijenti polinoma bazne linije ili izabrane tačke, η - udeo Lorencove funkcije u ukupnoj širini na poluvisini. Strukturni parametri su: *a*, *b*, *c*, α , β , γ - parametri jedinične ćelije; *x*, *y*, *z* - frakcione

koordinate atoma; N_j - faktor zauzeća za j -ti atom u jediničnoj ćeliji, tj. faktor zauzeća položaja atomima; B - parametri pomeranja (temperaturni) atoma (izotropni B_j , ili anizotropni B_{j11} , B_{j22} , B_{j33} , B_{j12} , B_{j13} , B_{j23} za j -ti atom u jediničnoj ćeliji).

Ukoliko se utičnjava mikrostruktura uzorka, tada se kao treća grupa parametara javljaju mikrostrukturni parametri. Oni opisuju uticaj veličine kristalita i mikronaprezanja na širenje difrakcionih linija, o čemu će više reći biti u narednom poglavlju.

2.6. Analiza širenja difrakcionih linija

Za polikristalne uzorke koji se sastoje od relativno velikih kristalita bez naprezanja u rešetci, teorija difrakcije predviđa da će difrakcione linije biti izuzetno uske. Međutim, bilo kakva nepravilnost u strukturi izazvaće širenje difrakcionih linija.

Mali kristaliti (manji od 1000 Å) utiču na širenje difrakcionih linija tako što svaki od njih daje nezavisnu refleksiju, koje se zbog malih razlika u položajima refleksija na difraktogramu neće videti kao zasebne refleksije, već će izgledati kao jedna široka refleksija [75]. Do ovog efekta dolazi zato što je smanjen broj ravni koje difraktuju u isto vreme sa potpuno istog ugla θ (Bragov zakon, poglavlje 2.4).

Pojava mikronaprezanja u kristalima takođe uzrokuje širenje refleksija na sličan način. Dislokacije, vakancije, atomi u intersticijalnim položajima, jonske zamene i slične nepravilnosti dovode do naprezanja rešetke. Kristalima kojima je savršena struktura narušena usled prisustva defekata (tj. mikronaprezanja) menja se veličina d iz Bragove jednačine. Do ove pojave dolazi zato što sve ravni kristala nisu ekvidistantne, već su malo pomerene jedna u odnosu na drugu, te su i refleksije malo pomerene tako da se na dijagramu ne zapažaju kao zasebne već kao jedna široka refleksija [75]. Što je stepen kristaliniteta niži, a strukturno mikronaprezanje veće, pikovi na dijagramu praha biće širi. To znači da se širine pikova mogu koristiti za određivanje veličine kristalita i mikronaprezanja. Međutim, osim veličine kristalita i nepravilnosti u strukturi, na oblik i širinu difrakcionih linija utiču i karakteristike samog instrumenta.

Instrumentalni faktori [94, 108] opisuju uticaj karakteristika instrumenta koji se koristi i njegove podešenosti na širenje difrakcionih linija. Tu spadaju: tip rendgenske cevi koja se koristi, podešenost proreza (Solerovi prorezi, prijemni prorez,...), odstupanje površine uzorka od fokusne geometrije difraktometra. Uticaj ovih faktora na difrakcione profile određuje instrumentalnu funkciju.

Pri analizi širenja difrakcionih linija, potrebno je iz eksperimentalnih linija $h(\varepsilon)$ ukloniti doprinos instrumentalne linije $g(\varepsilon)$ i izdvojiti „čiste” difrakcione linije $f(\varepsilon)$, koje su posledica mikrostrukturnog stanja uzorka. Veza između eksperimentalne, instrumentalne i „čiste” difrakcione linije može se predstaviti sledećom jednačinom [75]:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta_0) f(\varepsilon - \eta_0) d\eta \quad (2.31)$$

gde je:

$h(\varepsilon)$ - eksperimentalna difrakciona linija

$g(\varepsilon)$ - instrumentalna difrakciona linija

$f(\varepsilon)$ - „čista“ difrakciona linija

Promenljiva ε predstavlja meru odstupanja od teorijskog ugla difrakcije $2\theta_0$, a η_0 je pomoćna promenljiva. Veličine ε i η_0 imaju dimenziju ugla 2θ .

Prvi korak, koji je neophodno uraditi prilikom analize širenja difrakcionih linija, jeste dekonvolucija (često se koristi i izraz „oduzimanje“) instrumentalne linije $g(\varepsilon)$ od eksperimentalne linije $h(\varepsilon)$ kako bi ostala samo „čista“ difrakciona linija $f(\varepsilon)$. Analiza profilne linije $f(\varepsilon)$ može pružiti informacije o usrednjenoj veličini kristalita, o raspodeli kristalita po dimenzijama, kao i o prirodi i karakteristikama nesavršenosti kristala.

Doprinos instrumentalnog širenja ukupnom širenju refleksija procenjuje se na osnovu snimljenog rendgenskog difraktograma standardnog uzorka, tj. uzorka koji je dobro iskristalisao i smatra se da ima gotovo idealnu kristalnu strukturu.

Jednačina (2.31) se može rešiti po $f(\varepsilon)$ na nekoliko načina. Osim matematičke metode dekonvolucije, postoje i metode aproksimacije koje ne koriste dekonvoluciju, već se baziraju na direktnom merenju širina eksperimentalnih i instrumentalnih linija. U nastavku teksta opisane su neke od mnogobrojnih metoda koje se koriste za dobijanje informacija o veličini kristalita i mikronapreznjima u strukturi na osnovu širine koja zavisi samo od strukturnih osobina uzorka.

2.6.1. Izračunavanje na osnovu Šererove jednačine

Šerer (Scherrer) je prvi zapazio da veličina kristalita utiče na širenje difrakcionih maksimuma. Davne 1918. godine definisao je jednačinu koja povezuje uticaj veličine kristalita na širinu refleksija [109]. Ta jednačina se i danas koristi i poznata je kao Šererova formula:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.32)$$

gde je:

D_{hkl} - debljina kristalita merena u Å, tj. prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni na kojima se difraktuju rendgenski zraci

K - Šererova konstanta (faktor oblika)

λ - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja

β - širina difrakcione linije nastala kao posledica uticaja isključivo strukturnih faktora, odnosno veličine kristalita i mikronaprezanja

θ - Bragov ugao difrakcije.

Vrednost Šererove konstante kreće se u opsegu od 0,87 do 1,00. Obično se uzima da je vrednost konstante K bliska jedinici. Treba naglasiti da veličina K zavisi od više različitih faktora: oblika kristalita, niza ravni hkl na kojima difraktuju rendgenski zraci, zatim i od načina na koji se definiše širina, β , kao integralna širina, β_i , ili kao širina na poluvisini pika, $\beta_{1/2}$. Takođe, zavisi i od načina na koji se definiše dimenzija kristalita D , kao D_{hkl} tj. debljina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni hkl na kojima se rendgenski zraci difraktuju, ili kao usrednjena vrednost za sve hkl pravce, D_v .

Skoro dve decenije kasnije (1944. godine), Stoks (Stokes) i Vilson (Wilson) [110] otkrili su da naprezanja ili nesavršenosti u kristalima takođe utiču na širenje difrakcionih maksimuma. Veličina mikronaprezanja, ε_{hkl} , definiše se kao relativna promena u dužini nastala usled mikronaprezanja:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (2.33)$$

gde je:

Δl - promena dužine tela koje je imalo početnu dužinu l , a koja je nastala kao posledica mikronaprezanja.

2.6.2. Viliamson-Holova analiza (metoda integralnih širina)

Metodu dekonvolucije koja na širinu pika gleda kao na funkciju zavisnu od ugla 2θ razvili su Viliamson (Williamson) i Hol (Hall) (1953. godine) [111]. Oni su izveli

jednačinu koja povezuje veličinu kristalita i mikronaprezanje sa širinom „čiste“ difrakcione linije.

$$\{\beta_{eksp} - \beta_{inst}\} = K\lambda / (D_v \cos \theta) + 4\varepsilon_{hkl} \operatorname{tg} \theta \quad (2.34)$$

gde je:

β_{eksp} - eksperimentalna širina difrakcione linije

β_{inst} - instrumentalna širina difrakcione linije

K - Šererova konstanta (faktor oblika)

λ - talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja

D_v - veličina kristalita

ε_{hkl} - mikronaprezanje

Ako se jednačina 2.31 pomnoži sa $\cos \theta$ sledi da je:

$$\{\beta_{eksp} - \beta_{inst}\} \cos \theta = \lambda / D_v + 4\varepsilon_{hkl} \sin \theta \quad (2.35)$$

Da bi se dobili podaci o veličini kristalita i mikronaprezanja potrebno je konstruisati Vilijamson-Holov dijagram koji daje linearnu zavisnost $\{\beta_{eksp} - \beta_{inst}\} \cos \theta$ (na y -osi) od sinusa ugla θ (na x -osi). Srednja veličina kristalita, D_v , se dobija kao odsečak na y -osi, a koeficijent pravca prave predstavlja srednje naprezanje, ε_{hkl} .

2.6.3. Furijeova metoda Vorena i Avarbaha

Voren (Warren) i Avarbah (Avarbach) [112] su razvili metodu za dobijanje informacija o veličini kristalita i mikronaprezanjima analizom oblika pika nekoliko refleksija istog niza, a različitog reda (na primer refleksije 100, 200, 300,... ili 111, 222, 333,...). Metoda Vorena i Avarbaha se sastoji od opisivanja oblika i širine odabranih refleksija analiziranog uzorka. Istu proceduru je neophodno ponoviti i za standardni uzorak. Tako dobijeni rezultati se potom upotrebljavaju za razdvajanje širenja koje potiče od mikrostrukturnih karakteristika uzorka i instrumentalnog širenja. Razdvajanje se radi metodom Stoks-Furijeove dekonvolucije [113]. Na kraju se na osnovu zavisnosti ugla θ od kosinusa Furijeovih koeficijenata dobijaju informacije o distribuciji veličine kristalita i naprezanja.

Furijeova metoda za razliku od Viliamson-Holove metode daje raspodelu veličine kristalita, a ne samo usrednjenu vrednost dimenzije kristalita. Međutim, nedostatak ove metode je u grešci koja nastaje ako „repovi” pikova nisu dobro modelovani. Ovo čini Furijeovu metodu teškom za korišćenje u slučaju kada je preklapanje pikova značajno. Problem je i u tome što Furijeova metoda razvijanja integrala nije uvek stabilna. Takođe, treba napomenuti da je veličina kristalita određena iz integralnih širina kao prosečna zapreminska vrednost (D_v), dok se Furijeovom metodom dobija prosečna površinska vrednost (D_a). Ako se pretpostavi da su kristaliti sfernog oblika i da su svi iste veličine, onda je prečnik sfere d na sledeći način povezan sa veličinama kristalita koje se dobijaju ovim dvema metodama:

$$d = (4/3)D_v = (3/2)D_a \quad (2.36)$$

iz čega sledi da je:

$$D_v = (9/8)D_a \quad (2.37)$$

2.6.4. Metoda dvostrukog Fojkta

Metodu dvostrukog Fojkta za analizu širenja pikova prvi put je predstavio Langford 1980. godine. Razvio ju je i usavršio Davor Balzar (Davor Balzar), tako da ona danas nalazi široku primenu [111]. Naziva se metoda dvostrukog ili duplog Fojkta (engl. „double-Voigt”) jer se pikovi oba mikrostrukturna parametra opisuju Fojktovom funkcijom.

Procedura se sastoji u sledećem - pikovi se najpre analitički fituju. Pri tome se dobiju i Lorencova (β_L) i Gausova (β_G) komponenta širine na poluvisini svakog pika. Integralne širine pikova se zatim koriguju za instrumentalno širenje:

$$\beta_L(\text{uzorka}) = \beta_L(\text{eksperim}) - \beta_L(\text{instrum}) \quad (2.38)$$

$$\beta_G^2(\text{uzorka}) = \beta_G^2(\text{eksperim}) - \beta_G^2(\text{instrum}) \quad (2.39)$$

Nakon korekcije eksperimentalnog profila za instrumentano širenje moguće je analizirati širenje pika nastalo usled veličina kristalita i naprezanja rešetke. Oba uzroka širenja najčešće su prisutni istovremeno, pa je potrebno uraditi konvoluciju dva pika β_S i

β_D , nastalih usled veličine kristalita (engl. size-S) i naprezanja (engl. distortion-D). Pošto se oba širenja mogu opisati delom pomoću Lorencove (Lorentz-L, Lorencov udeo u fizičkoj širini označava se sa β_L), a delom pomoću Gausove (Gauss-G, Gausov udeo u fizičkoj širini označava se sa β_G) funkcije potrebno je opisati difrakcione maksimume pomoću funkcije koja je između Lorencove i Gausove. Takve su Fojktova i pseudo-Fojktova funkcija. U tom slučaju potrebno je odrediti β_{SL} , β_{SG} , β_{DL} , β_{DG} . Košijevi β_{SL} , β_{DL} i Gausovi β_{SG} , β_{DG} udeli u širenju povezani su relacijama:

$$\beta_L = \beta_{SL} + \beta_{DL} \frac{s^2}{s_0^2} \quad (2.40)$$

$$\beta_G^2 = \beta_{SG}^2 + \beta_{DG}^2 \frac{s^2}{s_0^2} \quad (2.41)$$

gde s_0 predstavlja s ($s = 2 \sin \theta / \lambda$) prvog pika.

Veličine kristalita i mikronaprezanja definisane su izrazima:

$$\langle D_V \rangle_s = \frac{1}{2\beta_{LS}} \quad (2.42)$$

$$\langle D_V \rangle_V = e^{k_s^2} \frac{\text{erf}(k_s)}{\beta_{GS}} \quad (2.43)$$

$$\langle \varepsilon_V^2(L) \rangle_s = \frac{1}{S_0^2} \left[\frac{\beta_{DG}^2}{2\pi} + \frac{\beta_{DL}}{\pi^2 L} \right] \quad (2.44)$$

Prva dva izraza definišu veličinu kristalita D (prvi površinsku, a drugi zapreminsku), a k_s je karakteristični odnos širina u Fojktovom profilu nastao usled veličine zrna i definisan je izrazom:

$$k_s = \frac{\beta_{LS}}{\beta_{GS} \sqrt{\pi}} \quad (2.45)$$

Vrednosti za k_s treba da se kreću u granicama:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \leq k_s \leq \infty \quad (2.46)$$

Oznakom $\langle \varepsilon_V^2(L) \rangle_S$ označena je srednja vrednost kvadrata naprezanja. Srednja vrednost izračunava se duž niza dužina L -ova u realnom prostoru ($L = na_3$, gde je n ceo broj, a a_3 je c -osa) normalno na ravni $00l$ na kojima difraktuju rendgenski zraci.

Balzar je razvio i kompjuterski program BREADTH [114, 115] koji omogućava relativno brzo i jednostavno izračunavanje raspodela veličine kristalita i količine mikronaprezanja u strukturi. Program BREADTH izračunava veličine kristalita i mikronapone iz najmanje dva dovoljno široka difrakciona maksimuma. Kad se pikovi oba mikrostrukturna parametra opisuju Fojktovom funkcijom program izračunava veličine kristalita $\langle D_V \rangle_S$ i $\langle D_V \rangle_V$ kao i mikronaprezanja $\langle \varepsilon_V^2(L) \rangle_S$ definisane izrazima (2.42), (2.43) i (2.44), vodeći računa o donjim i gornjim graničnim vrednostima.

2.6.5. Analiza mikrostrukturnih parametara Ritveldovom metodom u kompjuterskom programu FULLPROF

U kompjuterskom programu FULLPROF [103] neophodno je definisati parametre instrumentalne rezolucione funkcije (IRF, engl. „instrumental resolution function”) kojom se opisuje doprinos instrumentalnog širenja. IRF funkcija se određuje utačnjavanjem profilnih parametara snimljenog standardnog uzorka.

Prilikom utačnjavanja mikrostrukturnih parametara koristi se Tompson-Koks-Hastings pseudo Fojktova funkcija [100, 116]. Udeli Gausove i Lorencove komponente u ukupnoj širini TCH-pV funkcije dati su izrazima (2.21) i (2.22) i iz njih se mogu izračunati izotropni parametri mikronaprezanja i veličine kristalita Lorencovog i Gausovog karaktera U , Z , Y i X [110]. Za anizotropno širenje treba izračunati dodatne parametre: D_{ST} za mikronaprezanje i $F(S_Z)$ za veličinu kristalita. Treba istaći da program FULLPROF uključuje i anizotropne parametre mikronaprezanja i veličine kristalita pa jednačine (2.21) i (2.22) postaju:

$$H_g^2 = (U + D_{ST}^2)tg^2\theta + Vtg\theta + W + I_G / \cos^2 \theta \quad (2.47)$$

$$H_L = Xtg\theta + [Y + F(S_Z)] / \cos \theta \quad (2.48)$$

H_G i H_L predstavljaju Gausovu, odnosno Lorencovu komponentu širine na poluvisini pika date u stepenima 2θ . Parametri V i W koji figurišu u Kaljotijevoj jednačini ovde su nulte vrednosti i ne utiču na rezultate. U ovom slučaju od profilnih parametara utiču na rezultate samo U (izotropni parametar mikronaprezanja Gausovog karaktera) i Y (izotropni parametar veličine kristalita Lorencovog karaktera) koji opisuju udeo Gausove i Lorencove komponente u širenju refleksija usled mikronaprezanja. D_{ST} je anizotropni parametar mikronaprezanja Gausovog karaktera i predstavlja doprinos Gausove komponente širenju refleksija usled anizotropnog mikronaprezanja, dok je $F(S_Z)$ anizotropni parametar veličine kristalita Lorencovog karaktera i opisuje doprinos Lorencove komponente širenju refleksija nastale kao posledica konačne veličine kristala. Funkcije D_{ST} i $F(S_Z)$ imaju različite izraze zavisno od izabranog modela koji se koristi za izračunavanje doprinosa širenju difrakcionih linija usled prisustva mikrostrukturnih efekata.

Informacije o veličini kristalita i defektima u strukturi kriju se u krajevima („repovima“) profila difrakcionih linija pa je stoga veoma važno dobro odrediti baznu liniju. Razdvajanje doprinosa bazne linije od doprinosa difrakcije na kristalu predstavlja najosetljiviji deo prilikom utičivanja mikrostrukturnih parametara i može uticati na ishod rezultata utičivanja.

Izračunati udeli širina na poluvisini refleksija dalje se koriste za izračunavanje srednje veličine kristalita D_{hkl} pomoću Šererove jednačine.

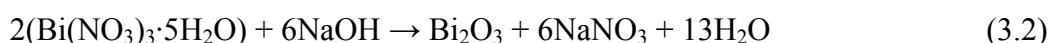
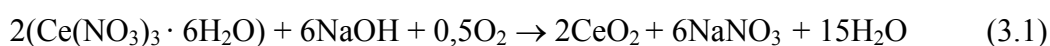
U kompjuterskom programu FULLPROF kao rezultat utičivanja mikrostrukture u izlaznom fajlu dobijaju se vrednosti veličine kristalita date u angstromima i naprezanja izražena u %. Vrednosti koje su date u zagradi predstavljaju meru anizotropije datih veličina.

3. Eksperimentalni deo

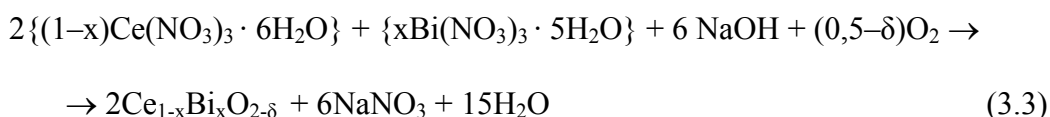
3.1. Sinteza samopropagirajućom metodom na sobnoj temperaturi (SPRT)

Svi uzorci su sintetisani metodom samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi ili SPRT metoda od engl. „self-propagating room temperature method” [12, 39], koja je ranije uspešno primenjivana za sinteze različitih oksida na bazi cerijuma [117-119]. SPRT metoda je jednostavna, efikasna i pogodna za dobijanje nanočestičnih prahova precizne stehiometrije.

Kao polazni materijali za sintezu nedopiranog CeO_2 korišćeni su cerijum-nitrat-heksahidrat (Aldrich, čistoća 99,9 %) i natrijum-hidroksid (Vetprom, čistoća 99,8 %), dok je za sintezu Bi_2O_3 korišćen bizmut(III)-nitrat-pentahidrat (Riedel-de Haën, čistoća 99,9 %) i natrijum-hidroksid (Vetprom, čistoća 99,8 %). Količine reaktanata za sintezu nedopiranih nanoprahova CeO_2 i Bi_2O_3 izračunate su na osnovu sledećih jednačina:



Za sintezu čvrstih rastvora iz serije $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ kao polazni materijali korišćeni su cerijum-nitrat-heksahidrat (Aldrich, čistoća 99,9 %), bizmut(III)-nitrat-pentahidrat (Riedel-de Haën, čistoća 99,9 %) i natrijum-hidroksid (Vetprom, čistoća 99,8 %). Priprema $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanoprahova izvedena je mešanjem supstanci u skladu sa reakcijom:



Količine nitrata metala i natrijum-hidroksida, izračunate su u cilju dobijanja $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ u opsegu sastava x od 0,10 do 0,90.

Sinteza nanopraha CeO_2 , Bi_2O_3 , kao i čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ odvija se uz ručno mešanje polaznih supstanci u ahatnom avanu u trajanju od 5 - 7 min. Uvodeći

mehaničku energiju u sistem, reakcija se odvija ubrzano na vazduhu, pri sobnoj temperaturi. Oslobođanje vode iz nitrata čini ručnu homogenizaciju prahova lakšom i dovodi do stvaranja uslova za neposredni kontakt među reagujućim česticama tokom mešanja, čime se dodatno ubrzava reakcija. Ručno izmešani reaktanti ostavljaju se da odstoje na vazduhu 3 sata da bi se reakcija završila. Kako bi se iz mešavine uklonio NaNO_3 , koji nastaje kao sporedni proizvod reakcije, pristupa se ispiranju centrifugiranjem i dekantovanjem. Ova procedura ponavlja se četiri puta u destilovanoj vodi i dva puta u alkoholu. Centrifugiranje je obavljeno pomoću centrifuge Centurion 1020D na 3500 obrtaja u minuti u trajanju od 10 minuta. Na samom kraju procesa sinteze, dobijeni prahovi se suše u sušnici na $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Procesi koji se dešavaju tokom SPRT sinteze mogu se opisati na sledeći način: uvođenjem mehaničke energije ručnim mešanjem pokreće se reakcija koja se dalje odvija na sobnoj temperaturi i može se registrovati golim okom. U sledećem koraku slabo vezani molekuli nekoordinovane vode [120] oslobađaju se tokom mešanja čestica reagenasa. Ukupna količina oslobođene vode je mala, ali dovoljna da formira uslove za veoma blizak kontakt reagujućih čestica tokom mešanja, čime se pospešuje razvoj reakcije. Dehidratisani cerijum-nitrat i natrijum-hidroksid najverovatnije bivaju rastvoreni u oslobođenoj vodi čime se stvaraju uslovi za dvostruku izmenu katjona (jednačina 3.1). Prema tome, uloga oslobođene vode je višestruka: ona rastvara reagenase, omogućava dvostruku izmenu katjona kao i održavanje bliskog kontakta između reagujućih čestica.

U opštem slučaju reakcije 3.1, 3.2 i 3.3 predstavljaju reakcije jonske izmene, u ovom slučaju reakcije dvostruke jonske izmene. Oksoanijoni NO_3^- iz nitrata metala, vezuju se za mnogo reaktivniji Na iz natrijum-hidroksida, dok Ce i Bi reaguju sa atmosferskim kiseonikom i formiraju okside. S obzirom da se radi o preuređenju tj. rekombinaciji hemijskih veza [117] ne očekuje se znatan rast formiranog nukleusa na sobnoj temperaturi jer je difuzija u takvim uslovima veoma spora. Rezultat će biti obrazovanje veoma malih čestica, koje nastaju tokom ručnog mešanja kada dolazi do istovremenog formiranja velikog broja nukleusa nove faze.

3.2. Eksperimentalne metode analize

3.2.1. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima

Difrakcioni podaci za sintetisane uzorke prikupljeni su na difraktometru za prah koji je deo automatizovanog sistema SIEMENS D500. Korišćeno je $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenje ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), nastalo u rendgenskoj cevi pri struji od 20 mA i naponu od 35 kV. Zračenje je monohromatizovano Ni-filterom postavljenim ispred detektora zračenja. Difraktovano zračenje je beleženo scintilacionim brojačem, a posredstvom merne elektronike dobijen je broj impulsa kao mera intenziteta. Grafički prikaz difraktograma i njihova analiza obavljena su softverom DIFFRACTPLUS [121]. Pomoću programa EVA iz ovog softverskog paketa urađena je korekcija za $\text{Cu} - \text{K}\alpha_{1,2}$ dublet. Primenom istog kompjuterskog programa dobijane su i vrednosti intenziteta i uglova 2θ svih refleksija, zatim vrednosti međupljosnih rastojanja d_{hkl} i širine refleksija. Identifikacija kristalnih faza u uzorcima obavljena je pomoću kompjuterskog programa SEARCH/MATCH [122] i PDF (Powder Diffraction File) kartice koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Centre for Diffraction Data (ICDD) [123].

Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu od 20 do $80^\circ 2\theta$, sa korakom od $0,02^\circ \theta$ i vremenom zadržavanja od $0,5 \text{ s}$ po koraku za potebe indentifikacije faza, odnosno brzinom od 12 s po koraku za potrebe utajnjavanja Ritveldovom metodom. Ovako uzak opseg snimljenih uglova odabran je zbog niskog stepena kristaliniteta sintetisanih CeO_2 i čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$. Difrakcioni maksimumi sintetisanih uzoraka se zbog niskog stepena kristaliniteta šire i gube na intenzitetu, pa refleksije nižeg intenziteta, koje se kod CeO_2 jedinjenja nalaze na uglovima većim od $80^\circ 2\theta$, tonu u šum. Sa druge strane, kod sintetisanog Bi_2O_3 ne postoji ovakav problem, pa su podaci za ovaj uzorak prikupljeni u širem intervalu od 15 do $105^\circ 2\theta$.

Analizom rendgenskih difraktograma praha određene su strukturne i mikrostrukturne karakteristike kalciniranih uzoraka. Ispitivani su fazni sastav, dimenzije jedinične ćelije, kao i veličina kristalita. Prosečne veličine kristalita, D , izračunate su na osnovu širina na poluvisini maksimuma refleksija (111), (200), (220) i (311), primenom

Šererove jednačine (poglavlje 2.6). Vrednosti parametara jedinične ćelije svih analiziranih prahova izračunate su na osnovu jednačine

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.4)$$

gde je θ Bragov ugao, hkl su Milerovi indeksi, λ je talasna dužina ($= 1,54178 \text{ \AA}$), d je međupljosno rastojanje, dok je a parametar jedinične ćelije kristala [102].

Standardne devijacije ovako dobijenih parametara jedinične ćelije izračunate su korišćenjem formule [102]:

$$\sigma(X) = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

gde su x_1, x_2, \dots, x_i , pojedinačna merenja čija je srednja vrednost \bar{x} , a n je broj merenja.

3.2.2. Procedura utičnjavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom metodom

Ritveldova analiza ispitivanih uzoraka urađena je pomoću kompjuterskog programa FULLPROF u WINPLOTR okruženju [103].

Na samom početku svakog utičnjavanja Ritveldovom metodom uneseni su početni strukturni parametri (literaturni podaci) za odgovarajući strukturni model: parametri jedinične ćelije, koordinate, parametri pomeranja atoma i faktori zauzeća. Početne vrednosti parametara koji se utičnjavaju (faktor skale, koeficijenti polinoma bazne linije i parametri profilne funkcije) proizvoljno su odabrane i varirane u prvim ciklusima utičnjavanja. Nula brojača određena je utičnjavanjem standarda - komercijalnog praha CeO_2 (Aldrich, čistoća 99,9 %) žarenog 2 sata na $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ - i njena vrednost nije utičnjavana.

Prvi parametar koji je utičnjavan jeste faktor skale i njegova vrednost je varirana od početka do kraja svakog ciklusa utičnjavanja. Sledeća je utičnjavana bazna linija. Na početku rada bazna linija je aproksimirana polinomom, ali je ona u kasnijim fazama utičnjavanja zamenjena baznom linijom koja je određena metodom interpolacije kroz niz zadatih, ručno biranih, tačaka. Nakon toga u proces utičnjavanja su uključeni parametri jedinične ćelije, uz koje su postepeno uključivani i profilni parametri. Za profilnu funkciju odabrana je funkcija VII, tj. Tompson-Koks-Hastings pseudo-Fojktova

funkcija (TCH-pV). S obzirom da se u strukturi CeO₂ atomi nalaze u specijalnim položajima njihove koordinate nisu utačnjavane. Fiksne vrednosti, u skladu sa literaturnim podacima, dodeljene su izotropnim parametrima pomeranja atoma, jer su se njihovim utačnjavanjem dobijali nerealni rezultati. Kod uzorka sintetisanog Bi₂O₃ utačnjavane su i frakcione koordinate atoma kao i srednji izotropni parametar pomeranja atoma. Prilikom utačnjavanja rendgenskih dijagrama praha iz serije čvrstih rastvora Ce_{1-x}Bi_xO_{2,8} sastava x = 0,1 – 0,5 izračunate vrednosti faktora zauzeća fiksirane su, jer su njihovim utačnjavanjem, zbog nedovoljne količine počenih podataka koja je posledica niskog stepena kristaliniteta, dobijane nerealne vrednosti. Asimetrija je korigovana do 65 °2θ kod uzorka Bi₂O₃, a do 40 °2θ kod uzorka CeO₂ i serije Ce_{1-x}Bi_xO_{2,8} pomoću dva parametra asimetrije. Da bi se izbegla korelacija između parametara, neki od njih su utačnjavani odvojeno u zasebnim ciklusima.

Za dobijanje mikrostrukturnih podataka, tj. veličine kristalita i mikronaprezanja, prilikom utačnjavanja korišćena je instrumentalna rezoluciona funkcija (IRF), oblika [100]:

$$H_G^2 = (U_i \operatorname{tg} \theta + V_i) \operatorname{tg} \theta + W_i \quad (3.6)$$

$$H_L = X_i \operatorname{tg} \theta + \frac{Y_i}{\cos \theta} + Z_i \quad (3.7)$$

gde H_G i H_L predstavljaju Gausovu, odnosno Lorencovu komponentu širine na poluvisini pika date u °2θ, dok se parametri U_i , V_i , W_i , X_i i Y_i dobijaju utačnjavanjem rendgenskog dijagrama praha standardnog uzorka CeO₂. Pomenuti parametri IRF funkcije dobijeni su utačnjavanjem standardnog uzorka komercijalnog praha CeO₂ prethodno žarenog na 1300 °C/2 h i potom snimljenog na istom difraktometru na kome su prikupljeni podaci za ispitivane uzorke i pod istim eksperimentalnim uslovima. Dobijene vrednosti parametara koji definišu rezolucionu funkciju su: $U_i = 0,027100$, $V_i = -0,027100$, $W_i = 0,027100$, $X_i = 0,027100$, $Y_i = 0,027100$.

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija

Analiza mikrostrukture skenirajućim elektronskim mikroskopom i elektronskom mikrosondom omogućila je ispitivanje finih detalja strukture na mikroskopskom nivou i određivanje hemijskog sastava.

U elektronskom mikroskopu slika nastaje skeniranjem uzorka snopom elektrona. Elektroni stupaju u interakciju sa površinskim atomima uzorka i rasejavaju se. Tako rasejani elektroni sadrže informacije o morfologiji površine uzorka, njegovoj teksturi i hemijskom sastavu [124].

Sa uzorka se mogu detektovati povratni elektroni, zatim sekundarni elektroni, Ožeovi (Auger) elektroni, karakteristično rendgensko zračenje, kontinualno rendgensko zračenje, ali i vidljivo zračenje i toplota.

Sekundarni i povratni elektroni koriste se za dobijanje slike uzorka. Sekundarni elektroni (SE, engl. „secondary electrons”), malih energija (0 - 30 eV) koriste se za prikazivanje morfologije i topografije uzorka jer dolaze iz najviše 5 nm dubine uzorka. Za razliku od njih, povratni elektroni, (BSE, engl. „backscattered electrons”), daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona. Povratni elektroni potiču iz dubine od 1 do 2 μm tako da slika dobijena pomoću njih bolje reprezentuje zapreminu uzorka. S druge strane, karakteristično rendgensko zračenje, koje nastaje prilikom prelaska elektrona iz pobuđenog u osnovno ili nepobuđeno stanje, koristi se za dobijanje slike zastupljenosti i raspodele elemenata po površini uzorka.

U standardnim SEM uređajima snop upadnih elektrona, čija energija varira između 100 i 50 keV, fokusira se u tačku prečnika 5 nm. Uvećanje kod ovih uređaja je između 50 i 500000 puta.

Ukoliko je SEM uređaj opremljen i EDS dodatkom tj. energijskim disperzionim rendgenskim spektrometrom (EDS, engl. „energy dispersive X-ray spectrometer”) moguće je dobiti i podatke o zastupljenosti elemenata u uzorcima, analizom emitovanog karakterističnog rendgenskog zračenja. EDS tehnika se bazira na činjenici da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu. Upadni elektronski snop pobuđuje elektrone u unutrašnjoj ljuski, što dovodi do njihovog prelaska na spoljašnju ljusku i formiranja šupljine na mestu na kojem se nalazio. Drugi elektron sa spoljašnje ljuske

više energije popunjava šupljinu uz emitovanje karakterističnog rendgenskog zračenja koje je energijski jednako razlici energija između ljuski više i niže energije. Energija ovog rendgenskog zračenja analizira se pomoću EDS-a. Svaki element ima karakterističan emisioni spektar rendgenskih zraka, koji se sastoji od niza oštih pikova. Svaki pik odgovara energiji elektronskog prelaza sa više na nižu ljusku. Pošto je razlika u elektronskim energijskim nivoima zavisna od atomskog broja, emisiona spektroskopija je pogodna za analizu elemenata u uzorku. Međutim, EDS detektori ne mogu detektovati lake elemente kao što su vodonik, helijum i litijum (većina uređaja ne detektuje elemente sa rednim brojem manjim od 11). Noviji uređaji detektuju elemente sa rednim brojem 4 i većim.

U ovom radu za mikrostrukturna ispitivanja korišćen je SEM JOEL JSM-6610LV u kombinaciji sa X-Max Large Area SDD EDS spektrometrom. Sprašeni uzorci su za mikroanalitičko ispitivanje naparavani ugljenikom, dok su za potrebe pravljenja mikrofotografija naparavani zlatom. Kvalitativnom EPMA (engl. „electron probe micro analysis”) analizom, pri energiji primarnog snopa elektrona od 20 keV, dobijena je mapa raspodele elemenata i njihov maseni udeo. SEM-EDS analize su rađene sa elektronskim snopom prečnika ispod 1 μm koji je dobijen pri naponu od 20 keV. Za kvantitativnu analizu EDS-om korišćena je ZAF metoda (korekcija atomskog broja Z, apsorpcije A i fluorescencije F) i baza podataka sa standardnim profilima elemenata dobijenim pod istim eksperimentalnim uslovima.

3.2.4. Određivanje specifične površine

Specifična površina je karakteristika čvrstih materijala koja predstavlja meru ukupne površine po jedinici mase (m^2/kg). Ona karakteriše adsorpcionu moć materijala i opisuje mogućnosti materijala u pogledu heterogene katalize, kao i reakcije na površini.

Specifična površina prahova određivana je na osnovu količine adsorbovanog gasa (adsorbata - azota) po jedinici mase adsorbensa - praha zavisno od relativnog pritiska adsorbata. Za merenje je korišćena Mekbeinova (McBain) vaga [125]. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra. Pre početka merenja uzorak je degaziran na 120 °C i vakuumiran u toku

24h. Postignuti vakuum meren je pomoću Pirani merača (opseg merenja od $5,6 \times 10^{-3}$ do 1×10^3 mbar, sa greškom merenja 2 % za pritisak $\leq 10^{-2}$ mbar). Pritisak je meren živinim manometrom u opsegu veličina reda 1 mbar.

Merenje adsorpcije azota rađeno je na temperaturi tečnog azota $T = -196$ °C. Specifična površina je izračunata po BET metodi (Brunauer-Emmett-Teller) [126], koja se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija gasa vrši u monomolekulskom sloju. Meri se pritisak azota i promena mase adsorbensa usled adsorpcije azota koji se uvodi u sistem. Na osnovu dobijenih rezultata crta se adsorpciona izoterma primenom BET jednačine:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m} + \frac{(C - 1) P}{n_m P_0} \quad (3.8)$$

u kojoj je:

P - pritisak azota,

P_0 - pritisak zasićene pare (napon pare) azota na temperaturi T ,

n - količina (mol) adsorbovanog azota po jedinici mase adsorbensa pri relativnom pritisku P/P_0 i temperaturi T ,

n_m - količina (mol) adsorbovanog azota u monomolekulskom sloju po jedinici mase adsorbensa pri istim uslovima temperature i pritiska

C - konstanta.

Iz nagiba i odsečka linearnog dela adsorpcione izoterme, koja je obično linearna u opsegu relativnog pritiska azota $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$, određuje se količina adsorbovanog gasa u monomolekulskom sloju n_m , a vrednost specifične površine uzorka S (m^2/g) dobija se iz izraza:

$$S = n_m a_{N_2} N_A \quad (3.9)$$

u kome je N_A - Avogadrov broj ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) i a_{N_2} - površina poprečnog preseka molekula azota koja iznosi $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Na osnovu dobijenih izoterma ispitivanih uzorka izračunate su specifična površina uzoraka, S_{BET} , raspodela veličina pora, mezoporoznost uključujući spoljašnju površinu, S_{mezo} i zapremina mikropora, V_{mikro} . Raspodela veličina pora određena je primenom BJH metode (Barett-Joyner-Halenda) [127]. Ova metoda kao osnovu koristi modifikovanu Kelvinovu (Kelvin) jednačinu koja povezuje prečnik pore i pritisak pri kome dolazi do kondenzacije u porama. Kod realnih materijala, sa porama različitih

dimenzija, kondenzacija će se odvijati prvo u porama manjih dimenzija, a pri većim pritiscima u porama većih dimenzija. Modifikovana Kelvinova jednačina za cilindrične pore data je izrazom:

$$\ln(P/P_0) = \frac{2\gamma \cos \theta}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (3.10)$$

gde je:

γ - površinski napon tečnosti,

θ - kontaktni ugao,

R - gasna konstanta,

T - temperatura

$\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$

r_p - poluprečnik pora

t_c - kiritična, statistička, debljina pre kondenzacije

Ova jednačina uzima u obzir činjenicu da se pri potpunom kvašenju zidova pora one pokrivene višeslojnim adsorbovanim filmom na početku kondenzacije.

Mezoporozna površina (zajedno sa spoljašnjom površinom) i mikroporozna površina određene su α_s metodom [128-132]. α_s metoda je metoda za izračunavanje mezoporozne i mikroporozne površine bez poznavanja statističke debljine adsorbata. Konstruisanje α_s krive ne zahteva poznavanje monoslojnog kapaciteta i dozvoljava bolje poređenje testirane i referentne izoterme. Referentna izoterma u ovom slučaju je kriva adsorbovanog udela gasa normalizovanog adsorbovanim udelom gasa na fiksnom relativnom pritisku, u zavisnosti od relativnog pritiska. Referentni relativni pritisak je obično $P/P_0 = 0,4$ a normalizovani član je $V_{ads}/V_{ads}^{0,4}$. Ovakva izoterma za neporozne, referentne adsorbente naziva se standardna α_s kriva. Izračunavanje mikroporozne zapremine iz α_s krive, uključuje ekstrapolaciju krive do y-ose. Pošto ova metoda ne pretpostavlja debljinu adsorbovanog sloja, izračunavanje specifične površine vrši se uspostavljanjem veze između nagiba α_s krive testiranog uzorka sa nagibom odgovarajuće krive za standardni uzorak poznate specifične površine.

Mikroporozna površina S_{mikro} izračunata je oduzimanjem mezoporozne površine S_{mezo} od ukupne površine S_{BET} izračunate primenom BET jednačine.

3.2.5. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je spektroskopska tehnika bazirana na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti, obično laserske. Neelastično rasejanje znači da se frekvencija jednog dela fotona ulazne monohromatske svetlosti menja u interakciji sa materijalom. Ova metoda se koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava materijala, naprezanja u vezama, analize strukture, veličine kristalnih zrna, zatim homogenosti uzorka koji mogu biti čvrsti, tečni ili gasoviti.

Metoda ramanske spektroskopije zasniva se na delovanju monohromatskog laserskog zračenja iz vidljivog dela spektra (VIS, engl. „Visible”) kao izvora ekscitacije i merenja difuzno rasejane svetlosti sa uzorka (ramansko rasejanje), koja ima izmenjenu tj. različitu frekvenciju od upadnog laserskog zračenja. Ukoliko se na uzorak usmeri monohromatski snop svetlosti, svetlost će biti propuštena, reflektovana ili će skrenuti sa svoje putanje rasprostiranja kao difuzna svetlost. Ukoliko ne dolazi do promene frekvencije difuzno rasejane svetlosti ovaj deo zračenja zove se Rejlejevo (Rayleigh) zračenje. Ustanovljeno je da intenzitet difuzno rasute svetlosti zavisi od talasne dužine svetlosti kao i da rasejana svetlost ima istu frekvenciju kao upadna svetlost, pri čemu samo jedan manji deo difuzno rasejane svetlosti ima različitu frekvenciju od upadnog zraka [133]. Ova pojava zove se ramanski efekat ili efekat vibracionog rasejanja i može se predstaviti izrazom:

$$\Delta \nu = |\nu_0 - \nu_i| \quad (3.11)$$

gde je:

ν_0 - frekvencija upadne svetlosti,

ν_i - frekvencija ramanski rasejane svetlosti.

Veličina $\Delta \nu$, tj. razlika u frekvencijama između upadne i rasejane svetlosti je karakteristika molekula za datu upadnu frekvenciju. Tako je i ramanski spektar direktno u funkciji strukture molekula i prirode hemijske veze. Samo 0,001 % upadnog zračenja daje neelastični ramanski efekat sa frekvencijama $\nu_0 \pm \nu_i$. Spontano ramansko rasejanje veoma je slabog intenziteta te je potrebno preduzeti specijalne mere kako bi se izdvojilo od preovlađujućeg Rejlejevog rasejanja.

Za merenje ramanskog spektara na sobnoj temperaturi korišćeni su Jobin Yvon spektrometar, model T64000 opremljen sa Symphony 1024 × 256 Cryogenic Open Electrode CCD detektor i Bruker Senterra micro-Raman spektrometar koji je opremljen sa Olympus BX 51 mikroskopom i Andor DU420-OE CCD kamerom. Kao izvor svetlosti korišćen je Ar⁺/Kr⁺ jonski kontinualni laser na talasnoj dužini od 514,5 nm u spektralnom opsegu 50 - 1000 cm⁻¹. Na izmerenim spektrima izvršene su korekcije bazne linije, kao i korekcija za temperaturu na osnovu Bouz-Ajnštajnovog (Bose-Einstein) okupacionog faktora [134]. Radi lakšeg poređenja svi ramanski spektri su skalirani na istu vrednost.

3.2.6. Spektroskopska elipsometrija

Spektroskopskom elipsometrijom (SE, engl. „spectroscopic ellipsometry”) meri se promena polarizacije svetlosti, P , prilikom refleksije (ili transmisije) linearno polarizovane svetlosti od uzorka tj. na granici dve sredine. Prilikom analize metodom spektroskopske elipsometrije eliptično polarizovana svetlost pada na uzorak, pa otuda i naziv ove metode.

Elipsometrijskim merenjima moguće je ispitivanje optičkih svojstava različitih vrsta materijala, pri čemu se određuju optičke konstante materijala (dielektrična propustljivost, indeks prelamanja, koeficijent apsorpcije) ili debljina tankih slojeva. Na osnovu elipsometrijskih merenja u UV-VIS (UV-VIS, engl. „ultra violet-visible”) oblasti može se izračunati širina zabranjene zone, odrediti da li je faza kristalna ili amorfna, veličina zrna i poroznost, prisustvo defekata, i dr.

Promena u polarizaciji P definiše se kao količnik $P = R_p/R_s = \text{tg}(\Psi)e^{i\Delta}$, gde je R_s komponenta koja osciluje normalno na ravan upadnog snopa, a R_p je komponenta koja osciluje u ravni upadnog snopa. Elipsometrijom se mere vrednosti elipsometrijskih parametara $\text{tg}\Psi$ i $\cos\Delta$, koje izražavaju odnos amplituda refleksije i fazni pomak svetlosnih s i p komponenti polarizacije svetlosti pri refleksiji od uzorka. U slučaju kada uzorak ima jednostavnu strukturu, Ψ je jednak indeksu prelamanja, dok Δ predstavlja efekat apsorpcije koji se dobija iz merenog koeficijenta ekstinkcije k [22].

U analizi rezultata elipsometrijskih merenja koriste se različiti numerički modeli za opisivanje dielektričnih funkcija materijala, pomoću kojih se može odrediti energijski

procep ispitivanog materijala. Mogu se koristiti neki od modela kao što su: Taucov (Tauc), Lorencov (Lorentz), Tauc-Lorencov (Tauc-Lorentz), Kodi-Lorencov (Cody-Lorentz), aproksimacija harmonijskim oscilatorom (HOA, engl. „harmonic oscillator model”) ili funkcija dielektričnog modela (MDF, engl. „model dielectric function”) [135, 136]. Izbor modela zavisi od optičkih svojstava ispitivanog materijala.

Prilikom ispitivanja optičkih osobina uzoraka serije čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ korišćen je Taucov model [136]. Vrednost direktnog energijskog procepa E_g , zavisi od energije fotona E , a određena je na osnovu relacije:

$$(\alpha E)^2 = b(E - E_g) \quad (3.12)$$

gde su:

α - koeficijent apsorpcije koji je preko jednačine $\alpha = 4\pi k/\lambda$ povezan sa merenim koeficijentom ekstinkcije k

b - koeficijent proporcionalan gustini stanja u provodnoj zoni (nagib linearne oblasti).

Linearnom ekstrapolacijom αE u zavisnosti od nulte vrednosti apsorpcije dobijaju se vrednosti direktnog energijskog procepa.

Elipsometrijski spektri dobijeni su pomoću SOPRA GES-5 elipsometra sa mogućnošću promene upadnog ugla. On radi u osnovnoj konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom. Kao izvor svetlosti korišćena je ksenonska lampa. Za detekciju u UV-VIS oblasti korišćen je fotomultiplikator, dok je za blisku infracrvenu (NIR, engl. „near infrared”) oblast korišćen poluprovodnički InGaAs detektor. Spektri nanoprahova iz serije čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ snimani su u opsegu 1,5 - 6,1 eV, sa korakom od 0,05 eV i upadnim uglom 70 °.

3.2.7. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza bazira se na registrovanju razlike u temperaturi između ispitivanog uzorka i referentnog materijala (najčešće korund, $\alpha-Al_2O_3$) prilikom zagrevanja ili hlađenja pod strogo kontrolisanim uslovima [137]. U ovom istraživanju rađena je simultana diferencijalna termička analiza (DTA) u kombinaciji sa diferencijalnom termogravimetrijskom (DTG) i termogravimetrijskom analizom (TGA).

DTA kriva beleži razliku temperatura u vidu egzotermnih i endotermnih pikova, dok TGA daje promene mase uzorka u funkciji temperature ili vremena pri porastu temperature. DTG je prvi izvod TG krive i predstavlja zavisnost brzine promene mase uzorka od temperature, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim fazama razgradnje uzorka.

DTA i TGA urađene su korišćenjem uređaja Mettler Toledo TGA/SDTA851°. Brzina zagrevanja iznosila je $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, u vazduhu, dok je masa ispitivanog uzorka iznosila 20 mg.

3.2.8. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena apsorpciona spektroskopija bazira se na analizi efekata koji se dobijaju prilikom propuštanja infracrvenih talasa kroz uzorak koji se analizira. Pri tom dolazi do apsorbovanja dela energije, koja se potom transformiše u molekulske kretanje. Tom prilikom molekuli apsorbuju samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar molekula. Poređenjem inteziteta ulaznog i izlaznog zračenja, dobija se apsorpcioni spektar uzorka, koji je sačinjen od niza apsorpcionih traka različitog oblika i inteziteta.

Infracrveni spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom (FTIR, engl. „Fourier transform infrared spectrometer”) ne daju neposredno spektar već interferogram koji se potom Furijeovom transformacijom prevodi u uobičajeni oblik spektra. FTIR spektri se koriste u celoj infracrvenoj oblasti i naročito su pogodni za registrovanje oblasti kraćih talasnih dužina ($400\text{ do }10\text{ cm}^{-1}$) koja je inače problematična za analiziranje zbog slabog inteziteta. Prednosti FTIR metode nad standardnom IR spektroskopijom su višestruke: velika brzina snimanja spektara, velika osetljivost instrumenta i veći odnos signala i šuma [133].

Za FTIR spektroskopsku analizu na sobnoj temperaturi korišćen je Nicolet 380 spektrofotometar, snimanjem u spektralnoj oblasti od $400\text{ do }4000\text{ cm}^{-1}$, pri rezoluciji od 4 cm^{-1} .

4. Rezultati i diskusija

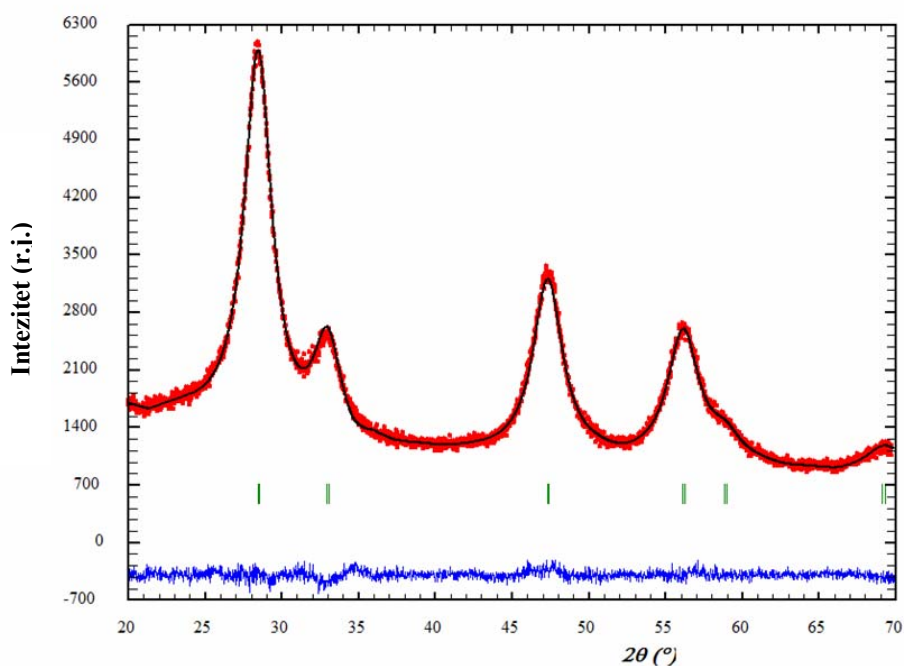
4.1. Rezultati ispitivanja CeO₂

U literaturi je poznato da je primenom SPRT metode moguća sinteza nanočestičnog CeO₂, nedopiranog ili dopiranog katjonima istog ili različitog naelektrisanja [12, 117]. U ovom radu sintetisana je i ispitana serija čvrstih rastvora CeO₂-Bi₂O₃, uključujući i krajnje članove niza, tj. nedopirane CeO₂ i Bi₂O₃. SPRT metoda uspešno je primenjena za sintezu monofaznog nanočestičnog praha CeO₂, što potvrđuju sledeći rezultati.

4.1.1. Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza

Rendgenski difraktogram praha sintetisanog CeO₂ utačnjavan je Ritveldovom metodom pri čemu su za početne parametre kristalne strukture uzeti literaturni podaci koji odgovaraju mikrokristalnom cerijum(IV)-oksidu [138].

Na slici 4.1.1. prikazan je rendgenski dijagram nanočestičnog praha CeO₂ nakon utačnjavanja Ritveldovom metodom. Dijagram karakteriše prisustvo izrazito širokih pikova koji su karakteristični za materijale malh kristalita i niskog stepena kristaliniteta. Dobro preklapanje eksperimentalnih difrakcionih podataka (crvene tačke na slici 4.1.1) i izračunatih vrednosti (crna linija na slici 4.1.1) ukazuju na dobro slaganje izračunatog i izmerenog strukturnog modela ispitivanih uzoraka.



Slika 4.1.1. Rendgenski dijagram sintetisanog CeO_2 nakon utajnjavanja Ritveldovom metodom: eksperimentalni difrakcioni podaci (crvene tačke), izračunete vrednosti (crna linija) i njihova razlika (plava linija). Vertikalne crte označavaju položaje Bragovih refleksija.

Mikrostrukturnom analizom ispitivanih uzoraka dobijene su vrednosti za srednju veličinu kristalita i usrednjeno mikronaprezanje. Standardne devijacije utajnjavanih parametara pomnožene su sa vrednošću SCOR faktora. Na taj način dobijene standardne devijacije predstavljaju bolju meru tačnosti podataka dobijenih utajnjavanjem. Rezultati strukturnih i mikrostrukturnih utajnjavanja dati su tabeli 4.1.1. U istoj tabeli dati su pokazatelji pouzdanosti čije vrednosti ukazuju na dobro utajnjen strukturni model.

Tabela 4.1.1. Rezultati strukturnog i mikrostrukturnog utajavanja sintetisanog praha CeO₂.

CeO ₂			
Strukturni i mikrostrukturni parametri		pokazatelji pouzdanosti	
a (Å)	5,4337(3)	R_B	2,09
		R_F	1,39
Ce–O (Å)	2,35288(8)	R_{exp}	5,47
		R_p	7,05
veličina kristalita (nm)	3	R_{wp}	7,84
		$GofF$	1,4
mikronaprezanja (‰)	58	χ^2	2,052

Vrednost utajenog parametra jedinične ćelije $a = 5,43374(2)$ Å veća je od standardne vrednosti za mikrokristalni CeO₂, koja iznosi $5,4113(4)$ Å [139]. Ekspanzija, odnosno širenje jedinične ćelije kod nanočestičnog cerijum-dioksida povezuje se sa pretpostavkom o prisustvu veće koncentracije kiseoničnih vakancija i pratećih Ce³⁺ koji se javljaju kod CeO₂ koji imaju kristalite nanometarskih veličina (poglavlje 2.1). Nanočestični CeO₂ se odlikuju velikom efektivnom površinom, koja omogućava veći stepen redukcije u odnosu na mikrokristalni cerijum-dioksid, a samim tim uključuje i prisustvo veće količine Ce³⁺, koji kompenzuje gubitak kiseonika radi očuvanja elektroneutralnosti. S obzirom da je radijus trovalentnog cerijuma veći od radijusa četvorovalentnog cerijuma [1], pojava Ce³⁺ dovodi do povećanja parametara kristalne rešetke kod nanočestičnog CeO₂. S obzirom da su kristaliti sintetisanog CeO₂ veličine svega 3 nm, porast jedinične ćelije je očekivan.

4.1.2. Izračunavanje količine vakancija

Usled prisustva određene količine Ce^{3+} može se smatrati da Ce_2O_3 predstavlja dopant u strukturi CeO_2 [140]. Vegardovo pravilo važeće je ukoliko je koncentracija Ce_2O_3 mala, tako da je a parametar jedinične ćelije CeO_2 linearno zavisen od koncentracije Ce_2O_3 . Na osnovu ove pretpostavke Hong (Hong) i Virkar (Virkar) [28] su izveli jednačinu koja predstavlja empirijsku zavisnost između parametra jedinične ćelije i nestehiometrijskog koeficijenta δ kod $\text{CeO}_{2-\delta}$:

$$a = 0,54113 \text{ (nm)} + \delta \cdot 5,580 \cdot 10^{-2} \text{ (nm)} \quad (4.1)$$

Na osnovu date jednačine i utačnjene vrednosti a -parametra jedinične ćelije izračunata je vrednosti nestehiometrijskog koeficijenta δ , koja za sintetisani CeO_2 iznosi $\delta = 0,040$. Prema tome, empirijska formula CeO_2 sintetisanog SPRT metodom glasi: $\text{CeO}_{1,96}$, a koncentracija prisutnih vakncija iznosi 2 %.

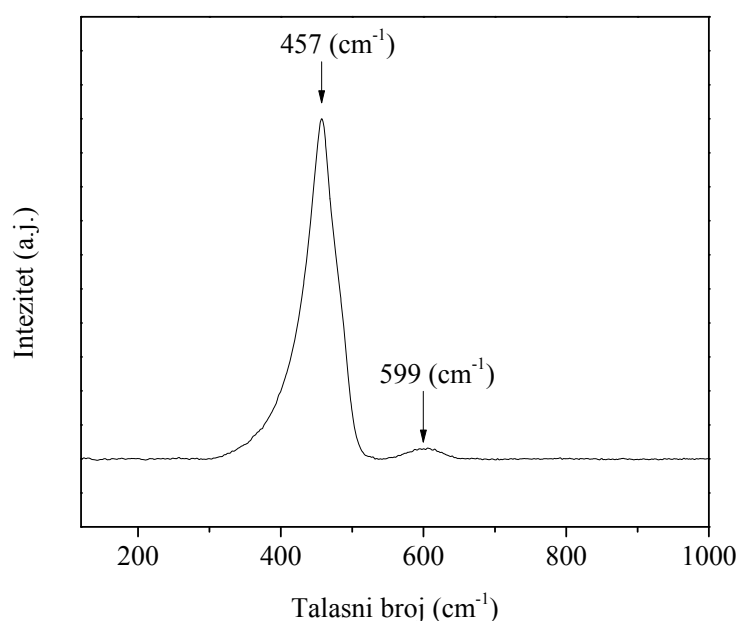
4.1.3. Analiza ramanskom spektroskopijom

Ramanski spektar CeO_2 nanopraha sintetisanog SPRT metodom na sobnoj temperaturi, prikazan je na slici 4.1.2. Na ramanskom spektru prisutna su dva pika.

Prvi pik, koji se kod ispitivanog uzorka nalazi na 457 cm^{-1} , predstavlja trostruko degenerisani F_{2g} pik karakterističan za fluoritski tip strukture CeO_2 . Ovaj pik čine degenerisane istežuće vibracije Ce–O veza u CeO_8 koordinacionom poliedru [22]. Kod monokristala CeO_2 , F_{2g} pik se nalazi na 465 cm^{-1} [141]. Međutim, prilikom smanjenja veličine čestica do nanokristala, F_{2g} pik se pomera ka nižim vrednostima (454 cm^{-1}), dok širina pika raste, uz izraženu asimetričnost [142]. Ova pojava se objašnjava osetljivošću F_{2g} pika na pojavu defektnih stanja tj. na formiranje kiseoničnih vakancija, tako da se manjak kiseonika, koji se javlja kod nanočestičnog CeO_2 , manifestuje širenjem i pomeranjem pika ka nižim energijama [49].

Na ramanskom spektru ispitivanog uzorka prisutan je i drugi pik koji se nalazi na 599 cm^{-1} . On odgovara kiseoničnim vakancijama (V_O'') [141, 143] i karakterističan je za nanočestični CeO_2 jer potiče od nestehiometrije, koja je karakteristična za nanokristalne sisteme. Smanjenjem veličine kristala povećava se efektivna površina

materijala. Parcijalni pritisak kiseonika u atmosferi nije više u ravnoteži sa velikom efektivnom površinom materijala zbog čega atomi kiseonika napuštaju površinu nanokristala. Kada atom kisenika napusti rešetku cerijum-dioksida on za sobom ostavlja vakanciju i dva elektrona, koja se lokalizuju na atomima cerijuma, što dovodi do promene valence pojedinih jona cerijuma ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) (o čemu je već bilo reči, poglavlje 2.1). Ovakve promene u kristalnoj strukturi rezultuju pojavom ramanski-aktivnog pika koji ukazuje na prisustvo defekata koji se nazivaju svojstvenim vakancijama [144].



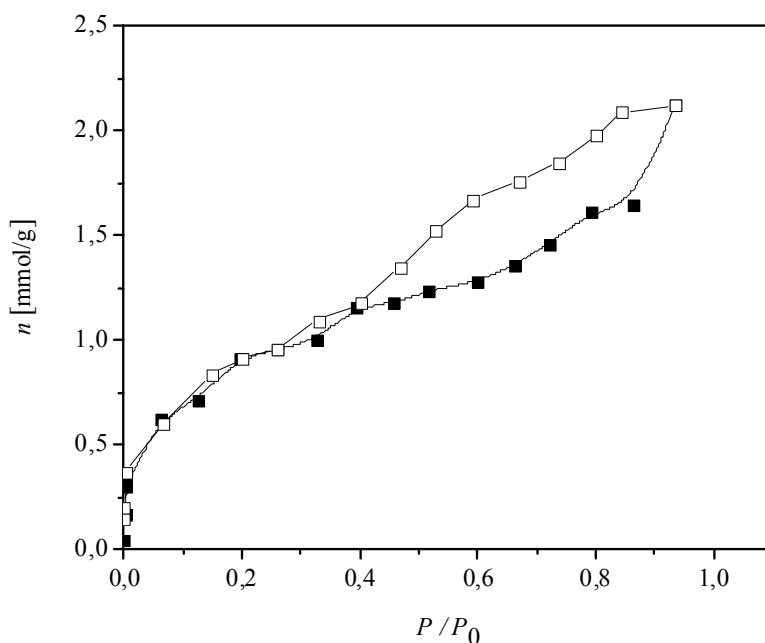
Slika 4.1.2. Ramanski spektar nanočestičnog praha CeO₂.

4.1.4. Specifična površina i raspodela veličine pora

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota date su kao udeo adsorbovanog i desorbovanog azota u funkciji relativnog pritiska P/P_0 na -196 °C, gde je P pritisak azota, a P_0 pritisak zasičene pare azota na temperaturi izoterme tj. na -196 °C (slika 4.1.3). Kada P postane jednako P_0 , tj. za $P/P_0 = 1$, dolazi do kondenzacije. Prema IUPAC klasifikaciji [145] oblik izoterme pripada tipu IV. Karakteristika ovakvih

izoterma je da imaju uočljivu histereznu petlju koja je tipična za mezoporozne materijale.

Na osnovu prikazane izoterme izračunata je specifična površina uzorka S_{BET} , primenom BET jednačine (poglavlje 3.2.4). U tabeli 4.1.2 date su izračunate vrednosti specifične površine, kao i ostali podaci dobijeni merenjem adsorpcije i desorpcije azota.



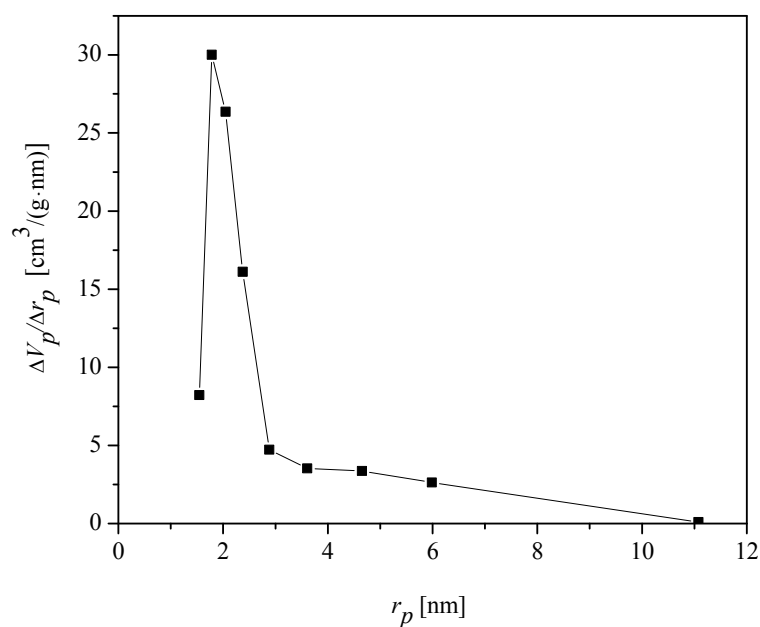
Slika 4.1.3. Izoterma adsorpcije i desorpcije azota na uzorku CeO_2 , predstavljena kao količina adsorbovanog N_2 po gramu adsorbenta (n) u zavisnosti od relativnog pritiska (P/P_0). Puni simboli označavaju adsorpciju, a prazni desorpciju azota.

Tabela 4.1.2. Karakteristične vrednosti poroznosti nanočestičnog CeO_2 .

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
CeO_2	70	45	25	0,0013

Cerijum-dioksid dobijen SPRT metodom ima znatno razvijeniju specifičnu poroznost od istih materijala dobijenih drugim metodama [12].

Raspodela veličine pora dobijena je primenom BJH metode (Barett-Joyner-Halenda) [127] na desorpcione krive dobijenih izotermi, dok su površina mezopora kao i zapremina mikropora dobijeni primenom visokorezolucione α_s metode [128, 129, 132]. Zapremina mikropora, S_{mic} , izračunata je oduzimanjem zapremine mezopora, S_{mezo} , od ukupne specifične poroznosti uzorka, S_{BET} . Na slici 4.1.4 prikazana je raspodela veličine pora dobijena na osnovu desorpcionih izotermi. Poluprečnik pora kreće se u opsegu od 2 do 11 nm, što znači da je ispitivani CeO₂ mikroporozan i mezoporozan, pri čemu je najveći broj pora prečnika 2 nm (slika 4.1.4). Mikropore nalaze se između kristalita, dok su mezopore čija je veličina iznad 2 nm smeštene između granica zrna izgrađenih od više kristalita.



Slika 4.1.4. Raspodela veličine pora uzorka CeO₂, gde r_p predstavlja poluprečnik pora, ΔV_p promenu specifične zapremine pora, dok je Δr_p promena poluprečnika pora.

4.2. Rezultati ispitivanja α -Bi₂O₃

Nanočestični Bi₂O₃ sintetisan je na sobnoj temperaturi, iz bizmut(III)-nitrata uz dodatak natrijum-hidroksida, primenom SPRT metode. Ovom prilikom SPRT metoda je po prvi put korišćena za sintezu oksida bizmuta [146].

Fazni sastav sintetisanog praha određen je rendgenskom difraktometrijom praha, koja je pokazala da je dobijeni prah monofazan, a po svojoj strukturi odgovara niskotemperaturnoj polimorfnoj modifikaciji Bi₂O₃, tj. α -Bi₂O₃ [147].

4.2.1. Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza

Struktura dobijenog α -Bi₂O₃ ispitana je utačnjavanjem Ritveldovom metodom (slika 4.2.1). Tom prilikom kao početni strukturni model korišćeni su podaci dati od strane Malmrosa [148] koji je ponovo ispitivao Silenov strukturni model α -Bi₂O₃ [149].

Utačnjene vrednosti parametara jedinične ćelije, ugla β i izotropnog parametra pomeraja atoma, B_{iso} , prikazane su u tabeli 4.2.1. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima [148]. U istoj tabeli su dati i faktori pouzdanosti utačnjavanja (R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp}) i statistički faktor χ^2 čije vrednosti ukazuju na dobro utačnjen strukturni model.

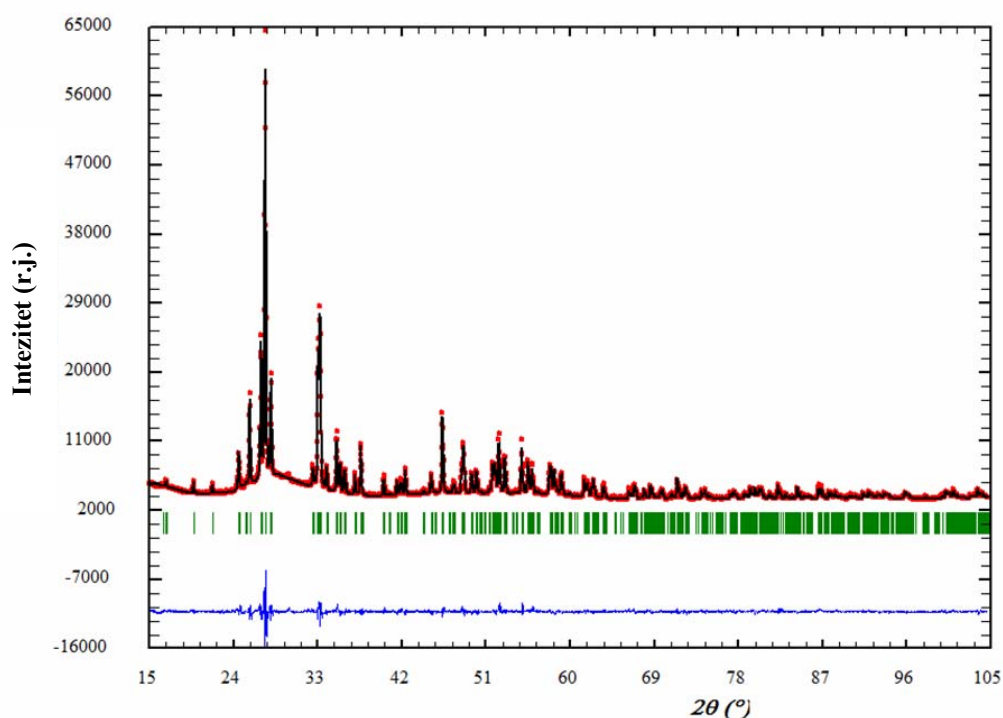
U strukturi α -Bi₂O₃ svi atomi se nalaze u opštem položaju, koji prema Vikofovoj (Wyckoff) notaciji nosi oznaku $4e$. U tabeli 4.2.2 date su vrednosti utačnjenih položaja svih atoma. U poređenju sa literaturnim podacima [148] primećeno je da je atom kiseonika O1 malo pomeren u pravcu x -ose, dok je atom O2 pomeren i u pravcu x i u pravcu z -ose, (odstupanje je reda veličine $2 \cdot 10^{-2}$ odnosno šest standardnih devijacija kod O1 i četiri standardne devijacije kod O2). Parametri zauzeća atoma nisu utačnjavani (jer svaki od pet atoma koji čine sadržaj asimetrične jedinice α -Bi₂O₃ zauzimaju 100 % položaja u kojem se nalaze).

Tabela 4.2.1. Rezultati Ritveldove analize sintetisang α - Bi_2O_3 .

prostorna grupa	$P2_1/c$
	$a = 5,84605(4)$
parametri jedinične ćelije (Å / °)	$b = 8,16339(6)$
	$c = 7,50788(6)$
	$\beta = 112,9883(8)$
B_{iso} (Å)	0,75(3)
veličina kristalita (nm)	541
mikronaprezanja (‰)	3
	$R_{Bragg} = 4,87$
faktori slaganja	$R_{wp} = 12,0$
	$R_{exp} = 5,35$
	$\chi^2 = 5,05$

Tabela 4.2.2. Utačnjene vrednosti položaja atoma i faktora zauzeća.

Oznaka atoma	Vikofov položaj	x	y	z
Bi1	4e	0,5247(5)	0,1845(3)	0,3625(3)
Bi2	4e	0,0407(3)	0,0426(3)	0,7760(3)
O1	4e	0,810(5)	0,303(3)	0,704(3)
O2	4e	0,263(5)	0,051(4)	0,112(4)
O3	4e	0,260(5)	0,032(3)	0,511(3)



Slika 4.2.1. Rendgenski dijagrami uzoraka $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nakon utajnjavanja Ritveldovom metodom: eksperimentalni difrakcioni podaci (crvene tačke), izračunate vrednosti (crna linija) i njihova razlika (plava linija). Vertikalne crte označavaju položaje Bragovih refleksija.

Dužine veza dobijene Ritveldovim utajnjavanjem prikazane su u tabeli 4.2.3. Vrednosti katjon-anjon veza variraju u opsegu od 2,19(3) do 3,32(3) Å, što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima koje navodi Malmros u svom radu [148]. Dobijene dužine veza odstupaju u okviru tri standarne devijacije od literaturnih vrednosti. Nešto veće odstupanje (odstupanje je u okviru pet standardnih devijacija) javlja se kod veza Bi1–O3, Bi2–O2 i Bi2–O2. Zapaža se da se odstupanja prvenstveno javljaju kod veza u kojima učestvuju O2 i O3.

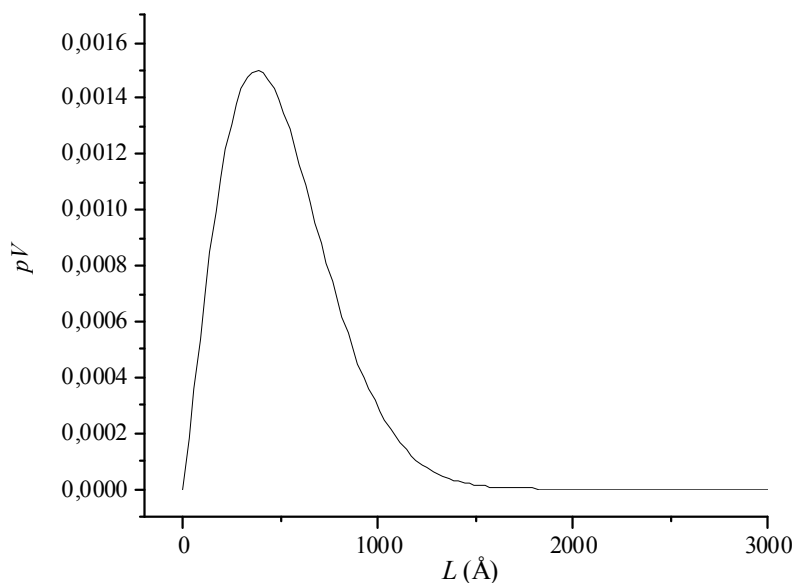
Jon bizmuta Bi1 okružuje pet atoma kiseonika na kraćem rastojanju u opsegu od 2,20(3) do 2,54(3) Å i dva atoma kiseonika na dužem rastojanju koja prelaze dužinu od 3 Å i koji zatvaraju veoma deformisani oktaedar sa jednim razdvojenim rogljem. Oko jona Bi2 takođe se nalazi pet atoma kiseonika na kraćem rastojanju u opsegu od 2,19(3) do 2,51(3) Å i samo jedan kiseonik na dužem rastojanju od 2,79(3) Å koji na taj način formiraju deformisani oktaedar.

Tabela 4.2.3. Dužina veza u strukturi α - Bi_2O_3 : eksperimentalno dobijene vrednosti Ritveldovim utičnjavajem i literaturni podaci.

atomi	Eksperimentalno dobijene vrednosti	Literaturni podaci		
		Malmros G. [148]	Narang S. N. i dr. [150]	Ivanov S. A. i dr. [151]
Bi1–O1	2,34(4)	2,21(3)	2,210	2,214(4)
Bi1–O2	2,22(3)	2,17(3)	2,169	2,200(3)
Bi1–O3	2,20(3)	2,08(3)	2,075	-
Bi1–O1	2,54(3)	2,63(3)	2,638	2,627(4)
Bi1–O3	2,48(3)	2,54(2)	2,547	2,525(4)
Bi1–O2	3,18(3)	3,25(4)	-	3,276(4)
Bi1–O3	3,32(3)	-	-	3,408(6)
Bi2–O1	2,19(3)	2,22(3)	2,221	2,198(3)
Bi2–O2	2,31(3)	2,14(3)	2,138	2,137(4)
Bi2–O3	2,34(2)	2,29(2)	2,293	2,276(3)
Bi2–O1	2,51(3)	2,54(3)	2,532	2,563(3)
Bi2–O2	2,35(3)	2,48(3)	2,479	2,427(5)
Bi2–O3	2,79(3)	2,80(2)	2,796	2,799(3)
O2–Bi2–O3	79,6(16)	-	77,9	-
O1–Bi1–O2	85,3(19)	-	95,1	-
O2–Bi2–O3	120,9(14)	-	127,6	-

Korišćenjem instrumentalne rezolucione funkcije, dobijene utačnjavanjem standardnog uzorka CeO_2 , određene su vrednosti mikrostrukturnih parametara sintetisanog $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tabela 4.2.1). Veličina kristalita iznosi 540 nm, dok je vrednost mikronapreznja zanemarljivo mala. Podaci o širinama na poluvisini dobijeni utačnjavanjem u kompjuterskom programu FULLPROF [103] iskorišćeni su kao ulazni podaci za kompjuterski program BREADTH [114, 115] kojim je analizirana raspodela veličine kristalita uzorka $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Za analizu su korišćene širine sledećih refleksija: $h00$ ($h = 1, \dots, 5$), $0k0$ ($k = 2, \dots, 8$) i $00l$ ($l = 2, \dots, 6$).

Raspodela veličine kristalita merena je u pravcima [100], [010] i [001]. Pokazalo se da je raspodela veličine kristalita jednaka u svim ovim pravcima što govori da su kristaliti izometričnog oblika i da su mikrostrukturna napreznja zanemarljivo mala, a što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim korišćenjem kompjuterskog programa FULLPROF. Na slici 4.2.2 prikazana je raspodela veličine kristalita u pravcu [100].



Slika 4.2.2. Funkcija raspodele dužine kristalita (L) u pravcu [100], normalizovana na zapreminu (pV).

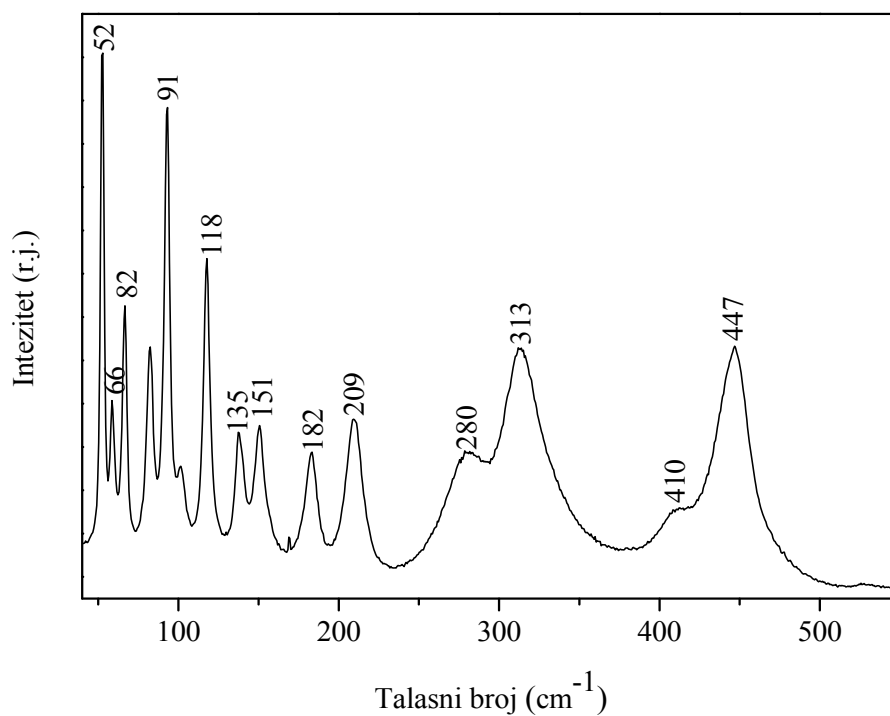
4.2.2. Analiza ramanskom spektroskopijom

Ramanski spektar ispitivanog uzorka α -Bi₂O₃ sintetisanog SPRT metodom prikazan je na slici 4.2.3. Spektar se sastoji od velikog broja pikova koji se nalaze u relativno širokom rasponu od 52 do 447 cm⁻¹.

Analiza dobijenog ramanskog spektra potvrdila je da je sintetisani prah po svojoj strukturi i sastavu α -Bi₂O₃ s obzirom da se položaj i izgled dobijenih pikova u potpunosti slaže sa literaturnim podacima za ramanske spektre α -Bi₂O₃ [150-154].

Prisutni pikovi vode poreklo od istežućih i savijajućih vibracija atomskih grupa prisutnih u strukturi α -Bi₂O₃. Poreklo svakog prisutnog ramanskog pika detaljno je opisano u literaturi [150]. Pomeranja atoma usled nastalih vibracija je veoma teško opisati. Naime, kako svi atomi u strukturi α -Bi₂O₃ zauzimaju opšti položaj, pomeranje atoma se ne dešava samo u pravcu jedne određene ose, već u sva tri pravca istovremeno. Pikovi koji se nalaze u oblasti od 200 do 500 cm⁻¹ uglavnom potiču od istezanja Bi–O veza.

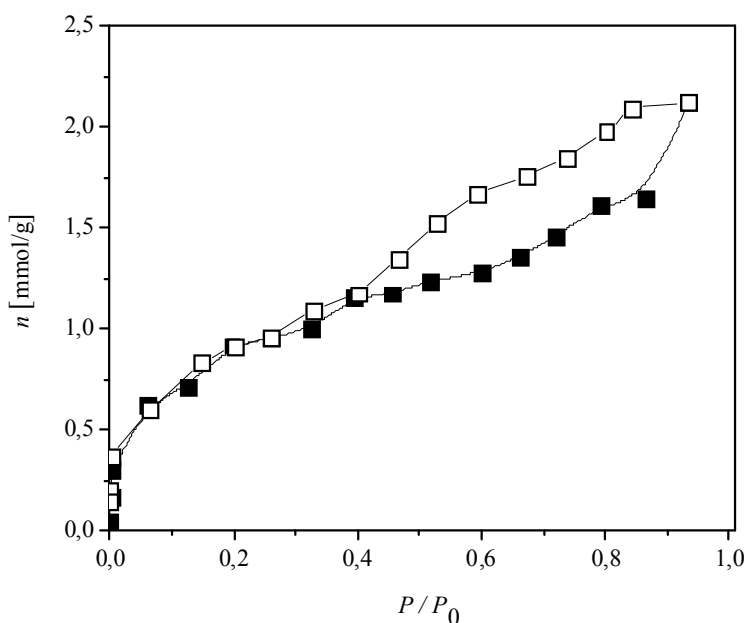
S druge strane, pikovi koji se javljaju ispod 200 cm⁻¹, pripisuju se pomerajima atoma bizmuta. Međutim, važno je istaći da nijedan od ovih pikova ne predstavlja samo istežuće i savijajuće vibracije, već njihovu kombinaciju.



Slika 4.2.3. Ramanski spektar sintetisanog nanočestičnog α -Bi₂O₃.

4.2.3. Specifična površina i raspodela veličine pora

Na slici 4.2.4 data je adsorpciono-desorpciona izoterma azota čiji oblik prema klasifikaciji IUPAC pripada tipu IV [145]. Ovakav tip krive karakterističan je za mezoporožne materijale.



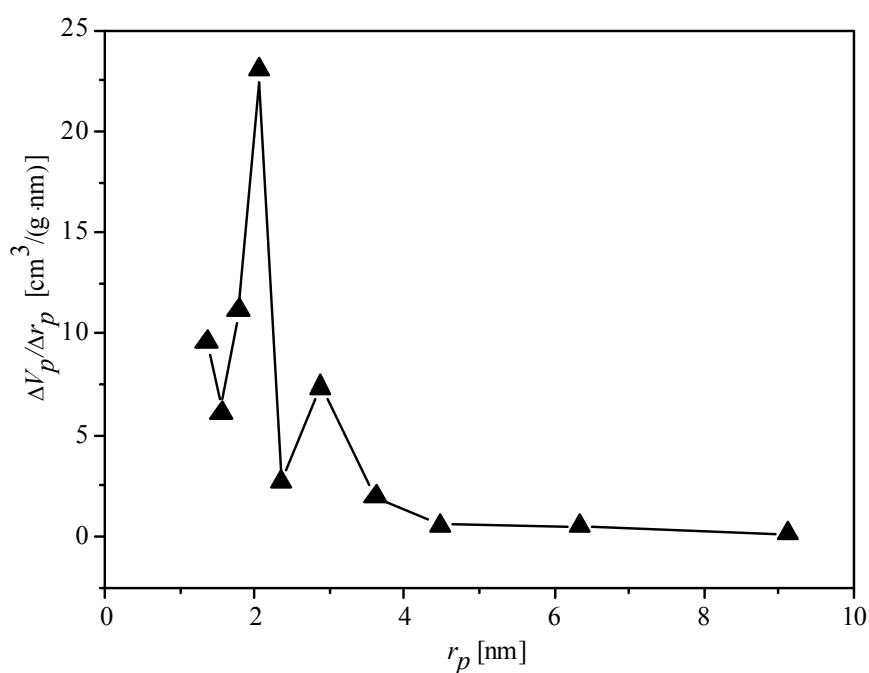
Slika 4.2.4. Izoterma adsorpcije i desorpcije azota na uzorku α - Bi_2O_3 , predstavljena kao količina adsorbovanog N_2 po gramu adsorbenta (n) u zavisnosti od relativnog pritiska (P/P_0). Puni simboli označavaju adsorpciju, a prazni desorpciju azota.

Na osnovu prikazane izoterme izračunata je specifična površina uzorka S_{BET} (tabela 4.2.4). Poređenjem sa rezultatima dobijenim za čist CeO_2 (poglavlje 4.1.) uočava se da je poroznost slična kao i kod cerijum-dioksida, bez obzira na znatno veće kristalite α - Bi_2O_3 .

Tabela 4.2.4. Karakteristične vrednosti poroznosti nanočestičnog α - Bi_2O_3 .

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
Bi_2O_3	67	57	10	0,0042

Na slici 4.2.5 prikazana je raspodela veličine pora dobijena na osnovu desorpcionih izotermi. Sa dijagrama se vidi da je raspodela pora bimodalna, sa poluprečnikom veličine pora koji se kreće u relativno uskom opsegu od 2 do 9 nm, pri čemu većina pora ima prečnik od 2 i 3 nm.



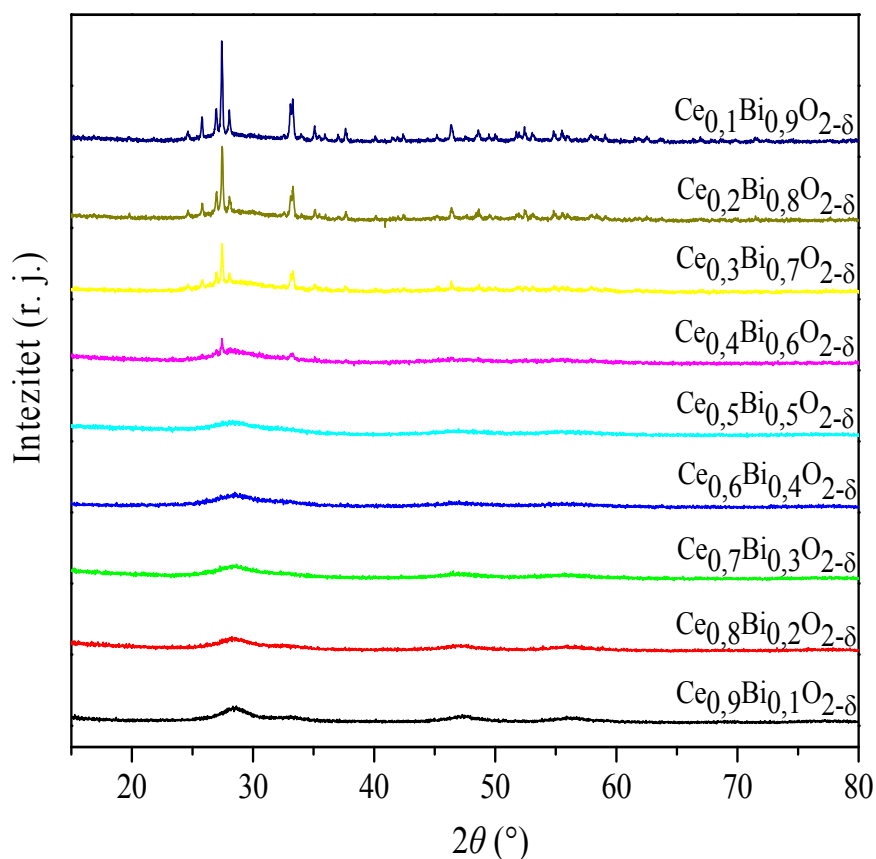
Slika 4.2.5. Raspodela veličine pora uzorka $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, gde r_p predstavlja poluprečnik pora, ΔV_p promenu specifične zapremine pora, dok je Δr_p promena poluprečnika pora.

4.3. Rezultati ispitivanja $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Samopropagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi upotrebljena je za dobijanje serije čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ sastava $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ i $0,9$. Fazni sastav sintetisanih jedinjenja ispitan je metodom rendgenske difraktometrije praha, a potom su prahovi za koje se pokazalo da su monofazni čvrsti rastvori dalje detaljno ispitivani Ritveldovom strukturnom analizom i ramanskom spektroskopijom. Veličina energijskog procepa dobijenih čvrstih rastvora određena je spektroskopskom elipsometrijom, dok je poroznost ispitana BET metodom.

4.3.1. Rendgenska difraktometrija praha

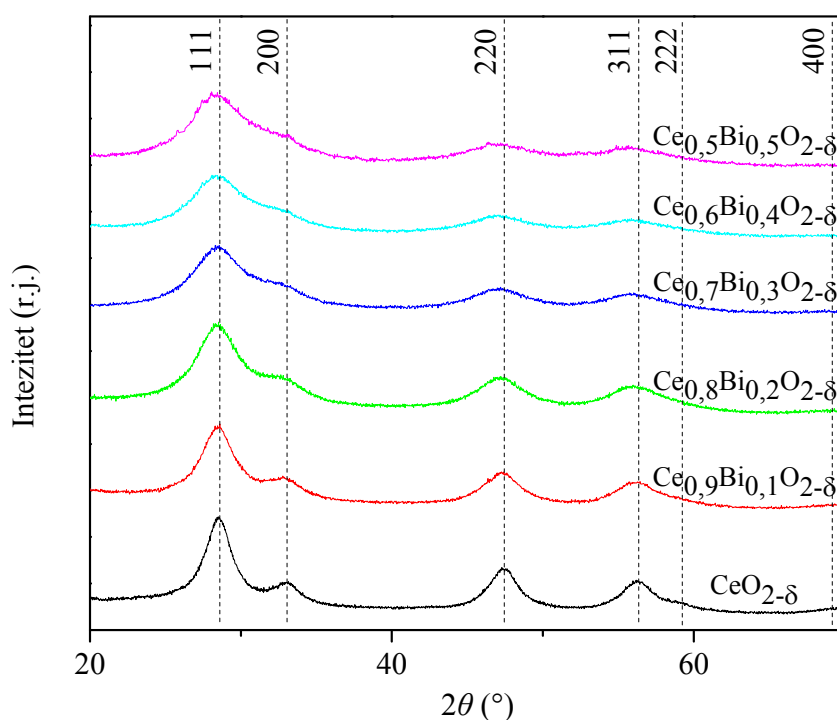
Rendgenski difraktogrami prahova sintetisane serije čvrstih rastvora sastava $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ gde se x kreće u rasponu od $0,1$ do $0,9$ prikazani su na slici 4.3.1. Dijagrame prahova sa koncentracijom Bi do 50 at.% karakteriše prisustvo samo onih refleksija koje su karakteristične za fluoritski tip strukture CeO_2 , iz čega se zaključuje da su prahovi navedenog sastava monofazni. Međutim, kada koncentracija Bi dosegne nivo od 60 at.% počinje izdvajanje sekundarne faze u vidu $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sa daljim povećanjem koncentracije bizmuta, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ postaje sve zastupljenija faza, da bi kod uzorka sastava $\text{Ce}_{0,10}\text{Bi}_{0,90}\text{O}_2$ ona predstavljala dominantnu kristalnu fazu.



Slika 4.3.1. Rendgenski difraktogrami praha serije čvrstih rastvora sastava $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ za $0,10 \leq x \leq 0,90$.

Može se zaključiti da je primenjenom SPRT metodom sinteze moguće dobiti monofazne uzorke čvrstog rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sa maksimalnom koncentracijom Bi od 50 at.%. Zbog bolje preglednosti na slici 4.3.2 prikazani su dijagrami za prvih pet uzoraka sa koncentracijom Bi od 10 do 50 at.%. Široki pikovi slabih inteziteta ukazuju na nizak stepen kristaliniteta i malu veličinu kristalita. Sve prisutne refleksije odgovaraju fluoritskom tipu strukture, tj. refleksijama CeO_2 u skladu sa JCPDS karticom broj 34-0394 [138]. Sa slike 4.3.2 jasno se vidi da za navedene koncentracije ne postoje refleksije sekundarnih faza bogatih bizmutom, što znači da su u svakom od ispitivanih pet uzoraka atomi Bi u potpunosti ušli u kristalnu rešetku CeO_2 . Neobično velika rastvorljivost Bi^{3+} u strukturi cerijum-dioksida pri datim uslovima, može se objasniti velikom otvorenošću fluoritskog tipa strukture koju ima CeO_2 , ali i velikom

neuređenošću koja je karakteristična za nanoprahove. Kao što se vidi na slici 4.3.2 kod ispitivanih uzoraka dolazi do pomeranja pikova ka nižim vrednostima 2θ , što ukazuje na povećanje jedinične ćelije, koje nastaje kao posledica ugradnje većeg jona Bi^{3+} na mesto manjeg jona Ce^{4+} u strukturi CeO_2 , o čemu će u nastavku biti više reči.



Slika 4.3.2. Rendgenski difraktogrami praha serije čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ za $0,10 \leq x \leq 0,50$.

4.3.2. Ritveldova strukturna i mikrostrukturalna analiza

Ritveldova metoda utučnjavanja primenjena je na sintetisanim prahovima iz serije čvrstih rastvora sa sastavom od 10 do 50 at.% Bi, za koje su preliminarna ispitivanja rendgenskom difraktometrijom praha pokazala da su monofazni. Kao početni strukturni model korišćena je struktura CeO_2 [139].

Pretpostavlja se da katjoni Bi^{3+} , koji su ušli u strukturu CeO_2 , zauzimaju jedini raspoloživi katjonski položaj u fluoritskoj strukturi, tj. položaj $4a$, u kojem zamenjuju

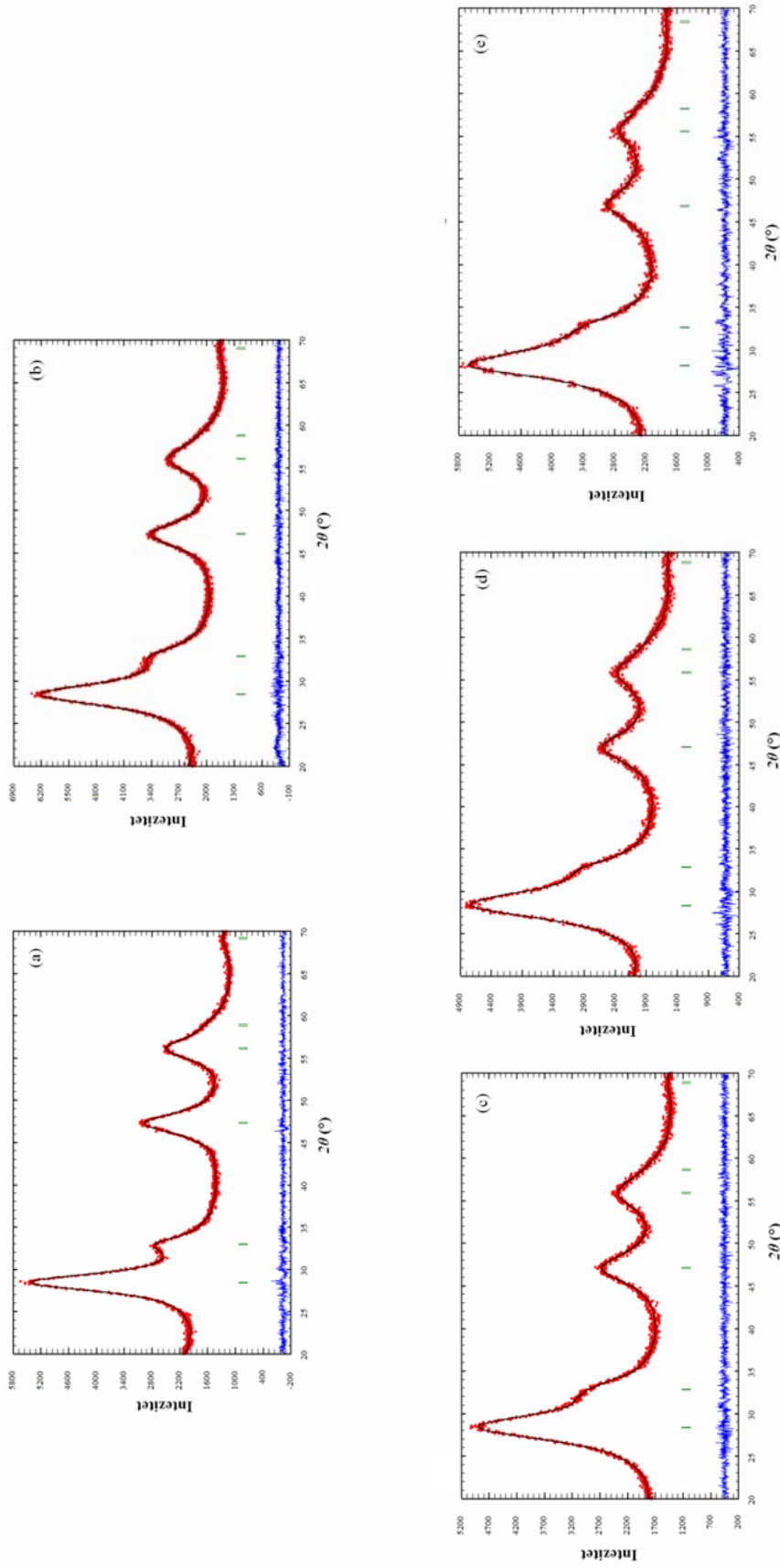
jone Ce^{4+} u odgovarajućem odnosu. Faktori zauzeća izračunati su na osnovu nominalnog hemijskog sastava sintetisane faze čvrstog rastvora koja se utičnjava.

Deo dijagrama od 5 do 20 $^{\circ}2\theta$ je odbačen iz procedure utičnjavanja jer se u tom delu dijagrama ne nalazi ni jedna refleksija, a sama bazna linija je visoko podignuta. Ovako podignutu baznu liniju na početku dijagrama gotovo je nemoguće dobro utičniti čak i uz ručno biranje tačaka, te ona samo doprinosi dobijanju loše statistike prilikom procedure utičnjavanja. Izračunate vrednosti faktora zauzeća fiksirane su jer su njihovim utičnjavanjem dobijane nerealne vrednosti. Razlog tome je nedovoljna količina eksperimentalnih podataka koja je posledica niskog stepena kristaliniteta.

Na slikama datim u nastavku (slike 4.3.3. a - e) prikazani su Ritveldovi dijagrami nakon završene procedure utičnjavanja. Utačnjene vrednosti parametara jedinične ćelije, dužine međuatomskih rastojanja, kao i vrednosti mikrostrukturnih parametara prikazane su u tabeli 4.3.1. Za sve podatke dobijene utičnjavanjem date su i standardne devijacije koje su pomnožene sa vrednošću SCOR faktora kako bi se dobile realnije vrednosti dobijene utičnjavanjem.

Tabela 4.3.1. Parametar jedinične ćelije, međuatomska rastojanja, veličina kristalita uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

Uzorak	a (Å)	Ce(Bi)-O (Å)	veličina kristalita (nm)	mikronaprezanja (‰)
$Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$	5,4450(4)	2,3578(1)	2	94
$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$	5,4515(9)	2,3606(2)	2	225
$Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$	5,476(1)	2,3712(2)	2	335
$Ce_{0,6}Bi_{0,4}O_{2-\delta}$	5,482(4)	2,374(1)	2	428
$Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$	5,494(7)	2,379(2)	2	494



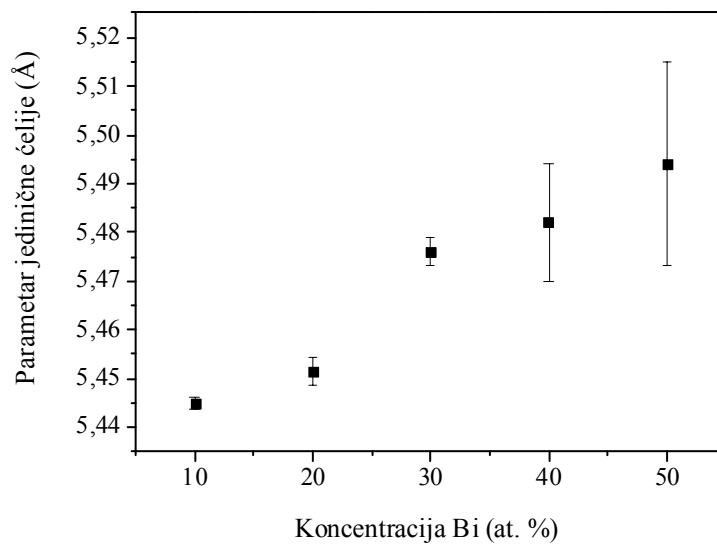
Sljka 4.3.3. Rendgenski dijagrami uzoraka a) $Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$, b) $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$, c) $Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$, d) $Ce_{0,6}Bi_{0,4}O_{2-\delta}$, e) $Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$. nakon utaćnjavanja Ritveldovom metodom: eksperimentalni difrakcioni podaci (crvene tačke), izračunate vrednosti (crna linija) i njihova razlika (plava linija). Vertikalne crte oznaćavaju poloćaje Bragovih refleksija.

4.3.2.1. Parametar jedinične ćelije i dužina veza

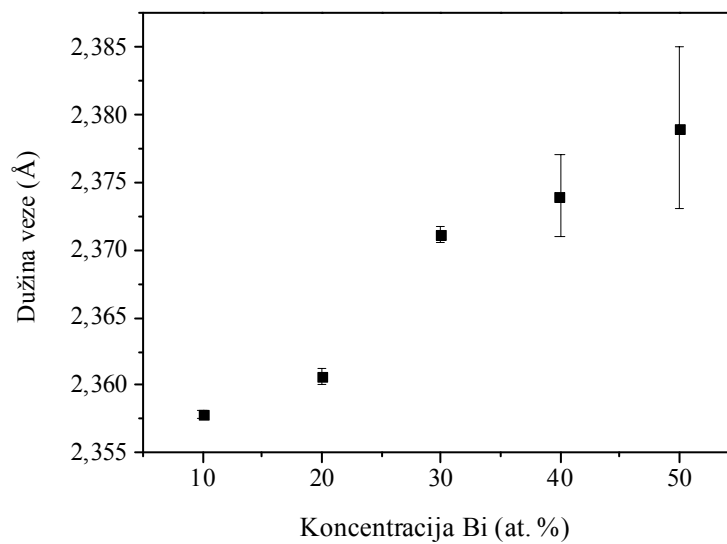
Na slici 4.3.4.a prikazana je promena parametara jedinične ćelije uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ (sa koncentracijom Bi od 10 do 50 at.%) zavisno od sadržaja jona Bi. Sa povećanjem procenta zamene jona Ce^{4+} jonima Bi^{3+} u kristalnoj strukturi $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ dolazi do porasta parametara a jedinične ćelije. Ovakva pojava se može objasniti razlikom u jonskim radijusim između ova dva jona. Naime, jonski radijus Ce^{4+} u koordinaciji 8 iznosi 0,97 Å, dok je jonski radijus Bi^{3+} u istoj koordinaciji veći i ima vrednost 1,17 Å [1]. Dobijeni rezultati su u skladu sa Vegardovim zakonom koji predviđa linearnu promenu parametra jedinične ćelije zavisno od koncentracije jona ugrađenog u kristalnu rešetku [155, 156]. Osim toga, moguće je i da je deo jona Ce^{4+} prešlo u veći Ce^{3+} (1,143 Å) što takođe može doprineti porastu jedinične ćelije (poglavljja 2.1 i 4.1). Pretpostavlja se da se količina prisutnog Ce^{3+} ne povećava sa povećanjem koncentracije Bi^{3+} , te da je uticaj prisustva Ce^{3+} (ako ga ima) na porast jedinične ćelije konstantan.

Srednja dužina veze između katjona i anjona takođe raste sa porastom sadržaja Bi, jer na mesto katjona Ce^{4+} ulazi veći jon Bi^{3+} i time utiče na dužine katjon-anjon veza u strukturi (slika 4.3.4.b).

a)



b)

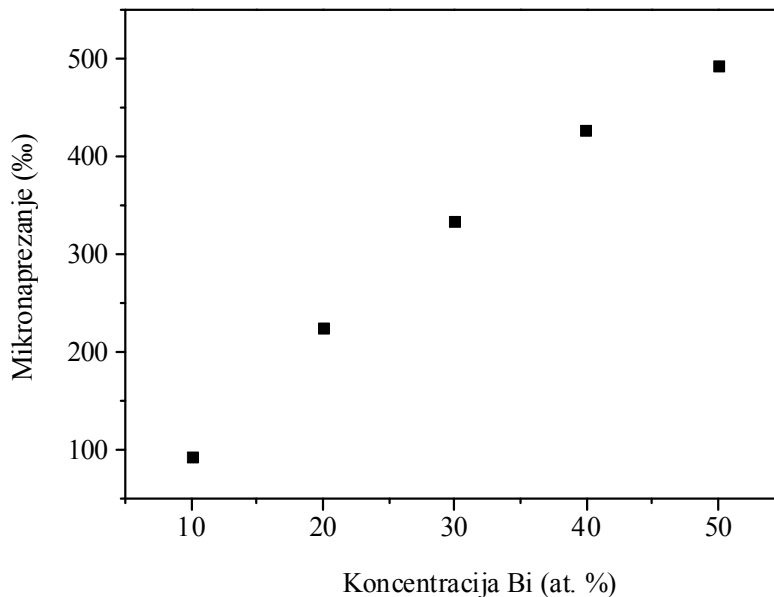


Slika 4.3.4. Promena (a) parametra jedinične ćelije i (b) dužine veza Ce(Bi)–O (kod uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$, $x = 0,1 - 0,5$) zavisno od sadržaja jona Bi.

4.3.2.2. Mikrostrukturni parametri

Ritveldovim utačnjavanjem uz korišćenje instrumentalne rezolucione funkcije dobijene su vrednosti za veličinu kristalita i mikronaprezanja ispitivanih uzoraka (Tabela 4.3.1).

Veličina kristalita sintetisanih uzoraka serije čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sastava $x = 0,1 - 0,5$ iznosi 2 nm. Veličine mikronaprezanja u velikoj meri zavise od koncentracije bizmuta (tabela 4.3.1). Ulazak većeg katjona Bi^{3+} u kristalnu rešetku CeO_2 dovodi do značajnih deformacija i naprezanja. Upravo to predstavlja razlog porasta vrednosti mikrostrukturnih naprezanja sa povećanjem koncentracije Bi (slika 4.3.5). Osim toga, pretpostavlja se da trovalentni jon bizmuta, zbog razlike u naelektrisanju u odnosu na Ce^{4+} dovodi i do pojave dodatnih strukturnih defekata u vidu kiseoničnih vakancija, koje takođe doprinose pojavi naprezanja u strukturi.



Slika 4.3.5. Grafički prikaz zavisnosti mikrostrukturnih naprezanja od koncentracije Bi za uzorake $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

4.3.2.3. Pokazatelji pouzdanosti utajnjavanja

U tabeli 4.3.2 date su vrednosti numeričkih pokazatelja pouzdanosti za utajnjavane strukture. Njihove vrednosti ukazuju na dobro utajnjen strukturni model.

Tabela 4.3.2. Pokazatelji pouzdanosti utajnjavanja za uzorake $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

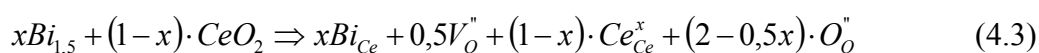
	$Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,6}Bi_{0,4}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$
R_B	0,873	1,66	0,470	0,279	0,283
R_F	0,559	2,90	0,266	0,146	0,120
R_{exp}	5,93	5,04	5,24	5,79	5,20
R_p	5,91	6,26	5,59	6,04	5,97
R_{wp}	6,56	7,46	6,35	6,77	6,80
$GofF$	1,1	1,5	1,2	1,2	1,3
χ^2	1,221	2,19	1,47	1,37	1,71

4.3.3. Izračunavanje parametara jedinične ćelije pomoću jonskih radijusa

Zahvaljujući činjenici da cerijum(IV)-oksid kristališe teseralno i ima fluoritski tip strukture (katjon se nalazi u koordinaciji 8, a anjon u koordinaciji 4) moguće je, na osnovu teorije najgušćeg pakovanja sfera i uz poznavanje radijusa katjona i anjona, izračunati parametar a jedinične ćelije, koristeći sledeću relaciju:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{katjon} + r_{anjon}) \quad (4.2)$$

Jednačina 4.2 opisuje idealnu fluoritsku strukturu. Međutim u slučaju dopiranja katjonima nižeg naelektrisanja, na primer jonima Bi^{3+} , u strukturi CeO_2 će se stvoriti defekti u vidu kiseoničnih vakancija, kako bi neutralisali razliku u naelektrisanjima:



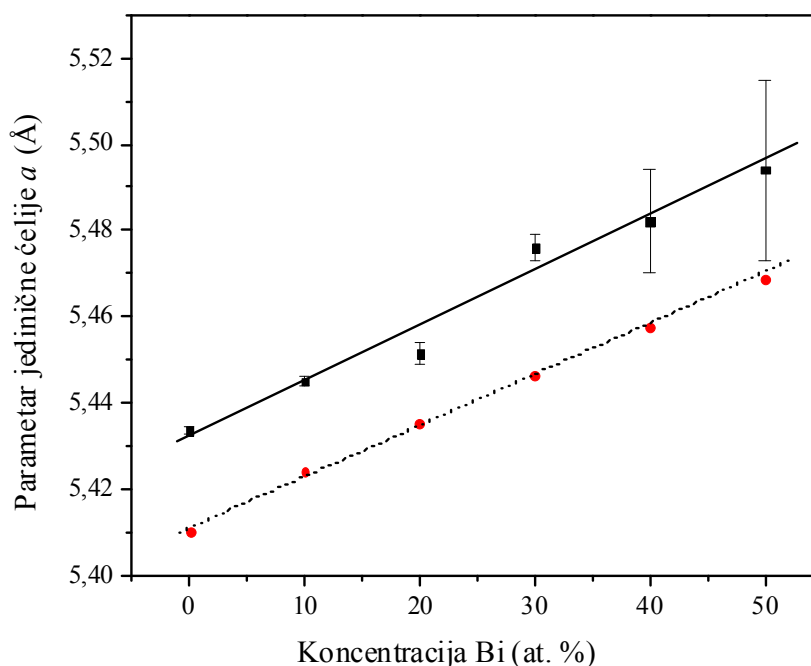
Drugim rečima, ako x mola dopanta, u ovom slučaju Bi^{3+} , zauzima položaje Ce^{4+} , onda $(1-x)$ mola katjona domaćina (u ovom slučaju Ce^{4+}) ostaje na svojim položajima. Prikazana reakcija 4.3 ukazuje i na to da su O^{2-} položaji zauzeti sa 0,5 molova kiseoničnih vakancija, V_o'' , i sa $(2-0,5)$ molova anjona O^{2-} , tj. 3/4 anjonskih položaja je zauzeto, a 1/4 je prazno. Jednačina za izračunavanje parametra a jedinične ćelije čvrstog rastvora, koji ima fluoritski tip strukture, a čiji su krajnji članovi CeO_2 i $\text{MO}_{1,5}$, gde je M dopant, uzima u obzir radijuse katjona, kiseonika i radijus kiseoničnih vakancija.

Hong (Hong) [28] je predložio jednačinu na osnovu koje je moguće izračunati parametar jedinične ćelije kod ovakvih čvrstih rastvora sa fluoritskim tipom strukture. Njegova jednačina se bazira na modelu pakovanja jona i može se predstaviti na sledeći način:

$$a_0 = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot [r_M - r_{Ce} - 0,25r_o + 0,25v_o] \cdot u + \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot [r_{Ce} + r_o] \right\} \cdot 0,9971 \quad (4.4)$$

Ovde su r_M , r_{Ce} , r_o i v_o jonski radijusi katjona dopanta M, jona cerijuma Ce^{4+} , jona kiseonika O^{2-} i kiseonične vakancije, dok u predstavlja molski udeo dopanta.

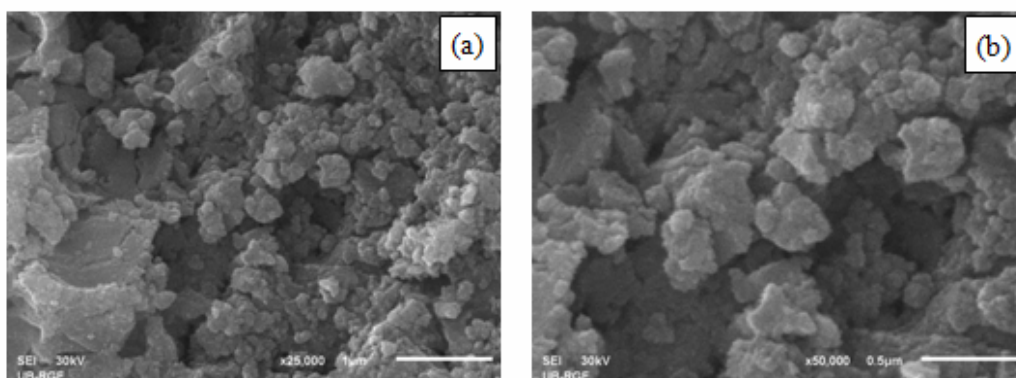
Na osnovu date jednačine izračunata je očekivana veličina parametara a jedinične ćelije za seriju čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, gde je koncentracija $x = 0,1 - 0,5$, kao i za sintetisani $\text{CeO}_{2-\delta}$ (poglavlje 4.1). Dobijene izračunate vrednosti su upoređene sa eksperimentalno dobijenim vrednostima na osnovu Ritveldovog utaćnjavanja rendgenskih dijagrama praha (slika 4.3.6). Zapaža se da izračunate i eksperimentalno dobijene vrednosti za a parametar jedinične ćelije rastu sa povećanjem sadržaja Bi sledeći Vegardovo pravilo, i da među njima postoji dobro slaganje u pogledu nagiba krive, ali da istovremeno postoji i sistematska razlika između teorijski i eksperimentalno dobijenih vrednosti. Ova razlika objašnjava se povećanjem parametara kristalne rešetke koje se javlja kod nanometarkog CeO_2 (poglavlje 2.1) [157]. Postojanje konstantne razlike između teorijski i eksperimentalno dobijenih parametara jedinične ćelije (0,0219 Å) bez obzira na koncentraciju Bi predstavlja potvrdu datog objašnjenja. Naime, pri izračunavanju korišćena je konstantna vrednost radijusa kiseonične vakancije (1.164 Å) [28], što ne daje potpuno precizne rezultate [158] i može predstavljati mogući izvor greške i neslaganja.



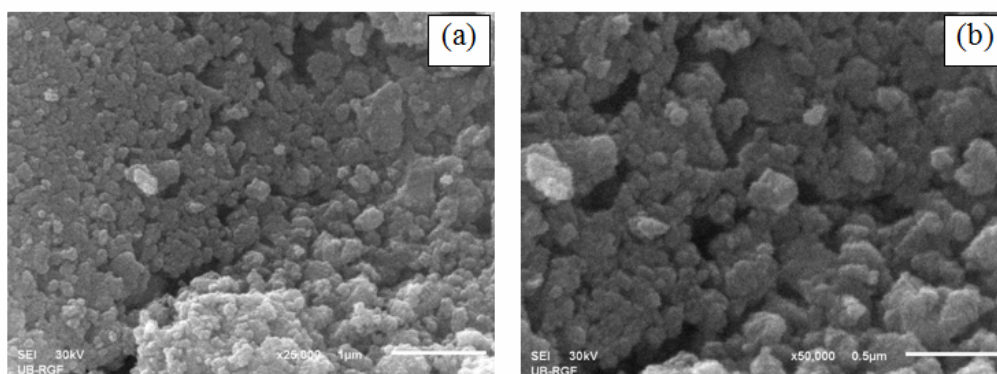
Slika 4.3.6. Izračunati (●) i izmereni (■) parametri jedinične ćelije serije čvrstih rastvora ($Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$) zavisno od koncentracije bizmuta ($x = 0 - 0,5$). (linearna funkcija za izmerene parametre jedinične ćelije: $y_1 = 5,4333(13) + 0,0012(1) \cdot x$; i za izračunate: $y_2 = 5,4114(7) + 0,00116(2) \cdot x$)

4.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija

Morfologija krajnjih članova niza sintetisanih čvrstih rastvora, $Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$, prikazana je na slikama 4.3.7 i 4.3.8. Ispitivani prahovi pokazuju strukturu neuniformno raspoređenih aglomerata sa različitom srednjom veličinom čestica. Javljaju se u vidu rastresitih aglomerata srednje veličine od 0,1 do 0,4 μm . Kod uzorka sastava $Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$ aglomerisanje je intezivnije.



Slika 4.3.7. Morfologija uzorka $Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$: (a) uvećanje 25000 puta, (b) uvećanje 50000 puta.



Slika 4.3.8. Morfologija uzorka $Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$: (a) uvećanje 25000 puta, (b) uvećanje 50000 puta.

EDS mikroanaliza rađena je u pet tačaka na svakom od uzoraka. Dobljene vrednosti predstavljaju atomske procenete, čije su srednje vrednosti korišćene za izračunavanje empirijske formule. Rezultati za pet analiziranih tačaka po uzorku su veoma slični što ukazuje na homogenost uzorka u pogledu hemijskog sastava.

Empirijske formule jedinjenja su izračunate polazeći od hemijske formule: $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-y}$. Normiranje atomskih procenata je izvršeno na osnovu pretpostavke da je zbir katjona u formuli uvek jednak jedinici. Obračun nije bilo moguće uraditi normiranjem na sadržaj kiseonika, jer ispitivani čvrsti rastvori uvek sadrže određenu količinu kisoničnih vakancija čija je tačna vrednost nepoznata. Ovako izračunate formule upoređene su sa nominalnim hemijskim sastavima na osnovu kojih je

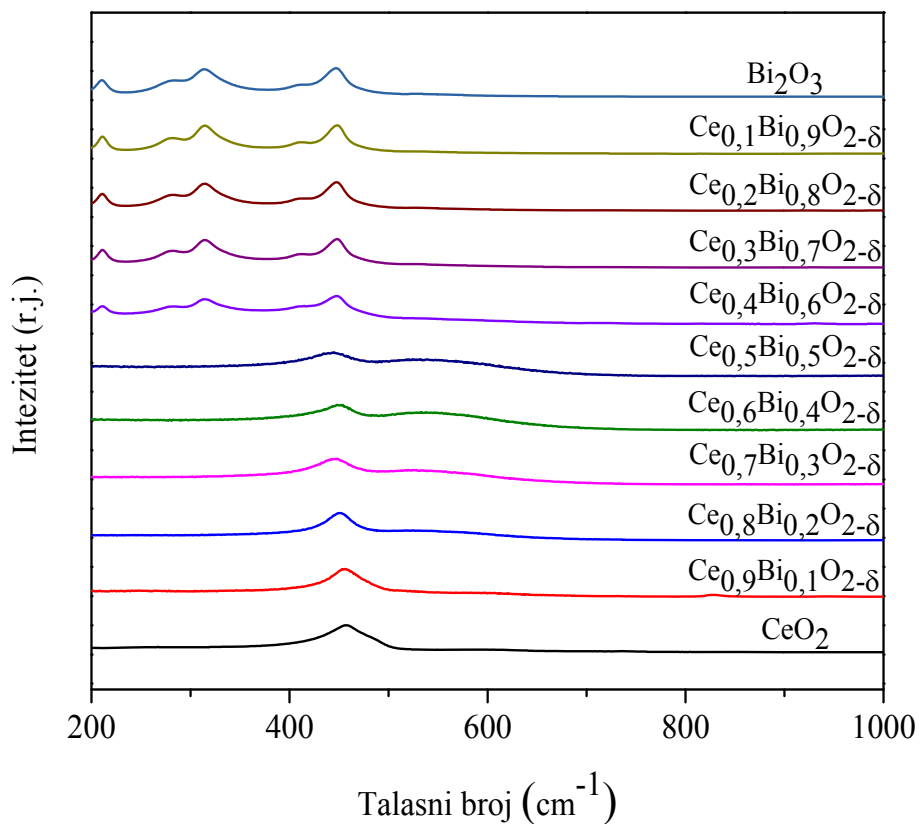
sintetisana serija čvrstih rastvora (tabela 4.3.3). Rezultati pokazuju da su dobijeni čvrsti rastvori po svom hemijskim sastavom bliski željenom hemijskom sastavu, tj. nominalnom sastavu. Sa povećanjem koncentracije Bi dolazi do odstupanja od željene formule u smislu povećanja koncentracije bizmuta na račun cerijuma.

Tabela 4.3.3. EDS mikroanaliza uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sastava $x = 0,1 - 0,5$.

nominalni hemijski sastav	eksperimentalno određeni hemijski sastav
$Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{1,95}$
$Ce_{0,80}Bi_{0,20}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,78}Bi_{0,22}O_{1,89}$
$Ce_{0,70}Bi_{0,30}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,66}Bi_{0,34}O_{1,83}$
$Ce_{0,60}Bi_{0,40}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,57}Bi_{0,43}O_{1,79}$
$Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$	$Ce_{0,48}Bi_{0,52}O_{1,74}$

4.3.5. Analiza ramanskom spektroskopijom

Ramanski spektri $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ uzoraka iz serije čvrstih rastvora kod kojih je $x = 0 - 1$, mereni na sobnoj temperaturi korišćenjem 514,5 nm laserske linije kao eksitacionog zračenja, prikazani su na slici 4.3.9. Radi boljeg poređenja na dijagramu su prikazani i ramanski spektri sintetisanih monofaznih CeO_2 i Bi_2O_3 . Ramanska spektroskopija je pokazala da članovi iz serije čvrstih rastvora hemijskog sastava od $Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{2-\delta}$ do $Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$ predstavljaju monofazna jedinjenja CeO_2 strukturnog tipa. Kod uzorka sastava $Ce_{0,60}Bi_{0,40}O_{2-\delta}$ dolazi do pojave novih pikova koji odgovaraju pojavi sekundarne faze α - Bi_2O_3 . Sa slike se vidi da sa daljim porastom koncentracije Bi, pikovi α - Bi_2O_3 postaju sve izraženiji. Rezultati dobijeni ramanskom spektroskopijom u skladu su sa rezultatima rendgenske difraktometrije praha.



Slika 4.3.9. Ramanski spektri svih sintetisanih uzoraka iz serije čvrstih rastvora $CeO_2-Bi_2O_3$, uključujući i krajnje članove CeO_2 i Bi_2O_3 .

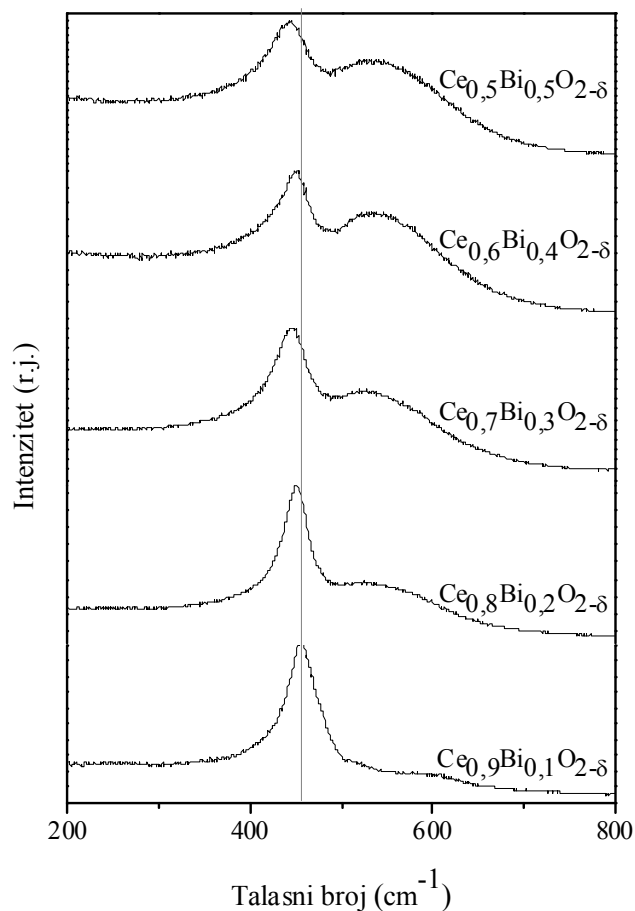
Na slici 4.3.10 su prikazani uvećani ramanski spektri monofaznih jedinjenja sastava $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ kod kojih je $x = 0,1 - 0,5$. Sa slike se jasno vidi da su kod svih analiziranih uzoraka prisutna tri pika na 456 , 529 i 600 cm^{-1} .

Ramanski pik na $\sim 456\text{cm}^{-1}$ predstavlja F_{2g} mod CeO_2 fluoritske strukture [141]. Sa povećanjem koncentracije Bi ovaj pik se pomera ka nižim frekvencijama i postaje znatno širi. Do širenja F_{2g} pika sa povećanjem sadržaja Bi dolazi usled sve veće neuređenosti zbog prisutnih defekata u kristalnoj strukturi. F_{2g} pik predstavlja simetrične istežuće vibracije CeO_8 vibracione jedinice koje su veoma osetljive na pojavu neuređenosti u kiseoničnoj podćeliji i promene u lokalnom uređenju koje se javljaju prilikom dopiranja [47].

Pikovi, koji se nalaze na $\sim 529 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, predstavljaju uvedeni i svojstveni vakantni pik. Svojstveni vakantni pik na $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ javlja se i kod nedopiranog CeO_2 i ranije je detaljno opisan u poglavlju 4.1.3 koje govori o rezultatima ramanske spektralne analize nanočestičnog CeO_2 . Zato će ovde više pažnje biti posvećeno uvedenom vakantnom piku.

Prilikom dopiranja CeO_2 trovalentnim jonima pojavljuju se nove kiseonične vakancije koje se nazivaju uvedenim [144], i upravo njima odgovara novi - uvedeni vakantni pik [49]. Na ramanskim spektrima prisustvo uvedenog vakantnog pika se uvek zapaža na nešto nižim frekvencijama od onih na kojima se nalazi svojstveni vakantni pik. Položaj vakantnog pika zavisi od jonskog radijusa dopanta [22], i kod analiziranih jedinjenja $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ on se nalazi na $\sim 529 \text{ cm}^{-1}$.

Intenziteti oba vakantna pika rastu sa porastom koncentracije Bi sve do 40 at.%. Kod uzoraka dopiranih sa 40 i 50 at.% Bi, ova dva pika se gotovo spajaju u jedan veoma intenzivan pik, koji je praćen drastičnim smanjenjem intenziteta osnovnog F_{2g} pika i njegovim pomakom ka nižim frekvencijama. Zapaženi pomeraj F_{2g} može se objasniti mešanjem ramanskog pika sa različitim stanjima optičkih fonona koji nastaju kao posledica izrazite neuređenosti i prisustva velike koncentracije defekata u strukturi [49].

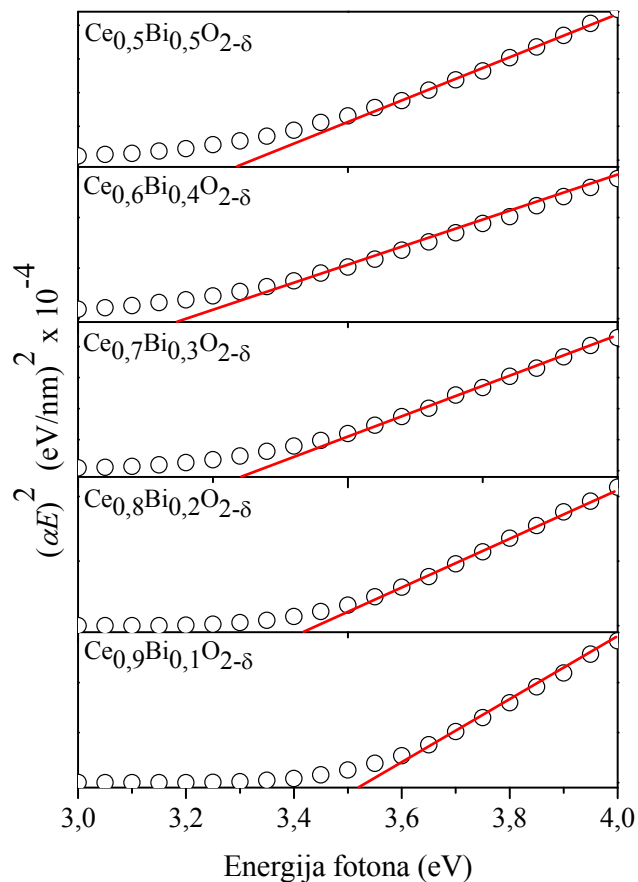


Slika 4.3.10. Ramanski spektri uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

4.3.6. Spektroskopska elipsometrija

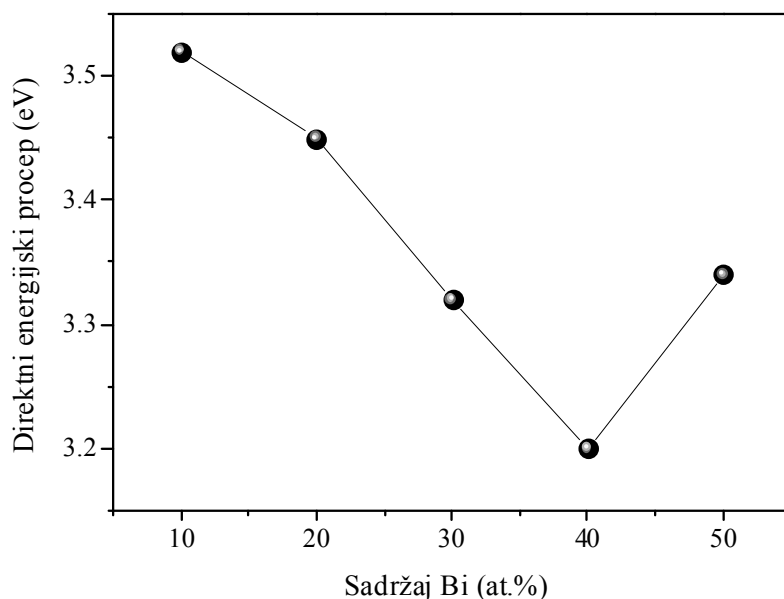
Optička svojstva sintetisanih čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ za $x = 0,10 - 0,50$, proučavana su metodom spektroskopske elipsometrije, optičkom metodom, koja se najviše koristi za ispitivanje optičkih svojstava cerijum-dioksida [159].

Na slici 4.3.11 prikazani su dijagrami zavisnosti $(\alpha E)^2$ od energije fotona. Na osnovu ovih dijagrama, Taucovim modelom [160] određene su vrednosti direktnog energijskog procepa uzoraka za koje su prethodna istraživanja ramanskom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom pokazala da su monofazni.



Slika 4.3.11. Određivanje direktnog energijskog procepa uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

Promena veličine direktnog energijskog procepa zavisno od koncentracije Bi^{3+} u strukturi CeO_2 prikazana je na slici 4.3.12. Zapaža se da vrednost procepa opada sa porastom koncentracije Bi. Smanjenje energijskog procepa kod CeO_2 , koji u sebi sadrži Bi, nastaje kao rezultat formiranja dodatnih elektronskih nivoa u zabranjenoj zoni usled povećanja koncentracije defektnih stanja. Uzorak sa 50 at.% Bi odstupa od uočenog trenda, tj. kod njega dolazi do malog porasta vrednosti procepa. Pomenuta vrednost je tek nešto veća od one koju ima uzorak sa 30 at.% Bi.



Slika 4.3.12. Promena energije direktnog energijskog procepa sa porastom koncentracije Bi u strukturi CeO_2 .

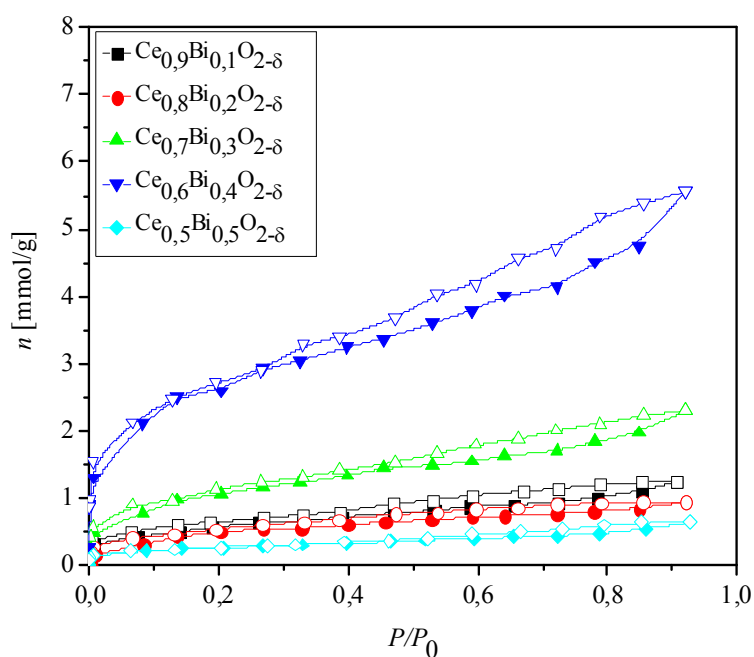
U slučaju dopiranja trovalentnim jonima može se očekivati da se sa povećanjem koncentracije dopanta uvećava i broj kiseoničnih vakancija. Vakancije, tj. defekti u kristalima dovode do pojave lokalizovanih defektnih stanja u zabranjenoj zoni [161]. Kada koncentracija vakancija pređe neku kritičnu vrednost, od defektnih stanja formiraju se zone unutar energijskog procepa kojima se može objasniti odstupanje uzorka $Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$ od uočenog trenda smanjenja vrednosti direktnog energijskog procepa od koncentracije Bi. Drugim rečima, pri koncentraciji Bi od 50 at.% u strukturi CeO_2 najverovatnije dolazi do formiranja klastera kiseoničnih vakancija [162] čija pojava utiče na promenu osobine materijala.

4.3.7. Specifična površina i raspodela veličine pora

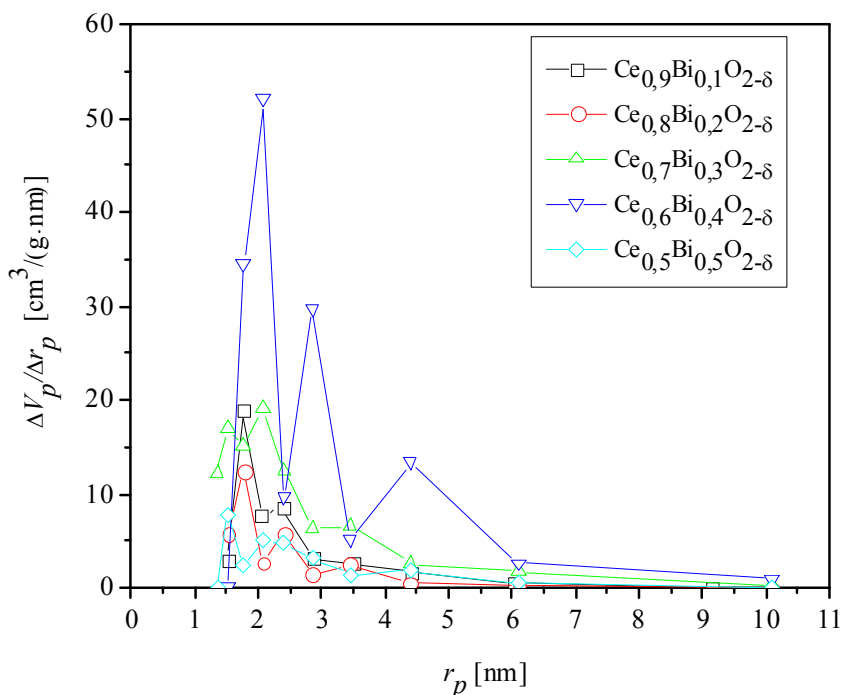
Adsorpciono-desorpcione izoterme uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$) predstavljene kao zavisnost količine adsorbovanog N_2 u funkciji relativnog pritiska na temperaturi tečnog azota $-196\text{ }^\circ\text{C}$, date su na slici 4.3.13. Prema IUPAC-ovoj kalsifikaciji [145] izoterme pripadaju tipu IV i imaju histerezisnu petlju koja je

karakteristična za mezoporozne materijale. Kod svih uzoraka oblik histerezisne petlje je tipa H2, koja ukazuje da se radi o porama slabo definisanog oblika [163]. Specifične površine svih pet uzoraka izračunate na osnovu BET jednačine, S_{BET} , date su u tabeli 4.3.4. Vrednosti S_{BET} , variraju u širokom opsegu od 20 - 209 m²/g. Na osnovu dobijenih vrednosti S_{BET} može se zaključiti da vrednost specifične površine u mnogome zavisi od količine Bi prisutnog u strukturi CeO₂ jer vrednost značajno raste sa povećanjem koncentracije Bi, sve do 40 at.% kada specifična površina dostiže svoj maksimum od 209 m²/g, nakon čega drastično opada do vrednosti od 20 m²/g kod uzorka sa 50 at.% Bi. Ova pojava može se objasniti aglomeracijom koja je mnogo razvijenija kod Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-δ}. Kao što se vidi sa SEM mikrofotografija (slika 4.3.8) zrna ovog uzorka su gusto zbijena i aglomerisana što ne ostavlja mnogo prostora za razvijanje poroznosti.

Dijagrami raspodele veličine pora (slika 4.3.14) pokazuju da su svi uzorci mezoporozni i mikroporozni jer radijus većine prisutnih pora leži u opsegu od 1,5 do 6 nm.

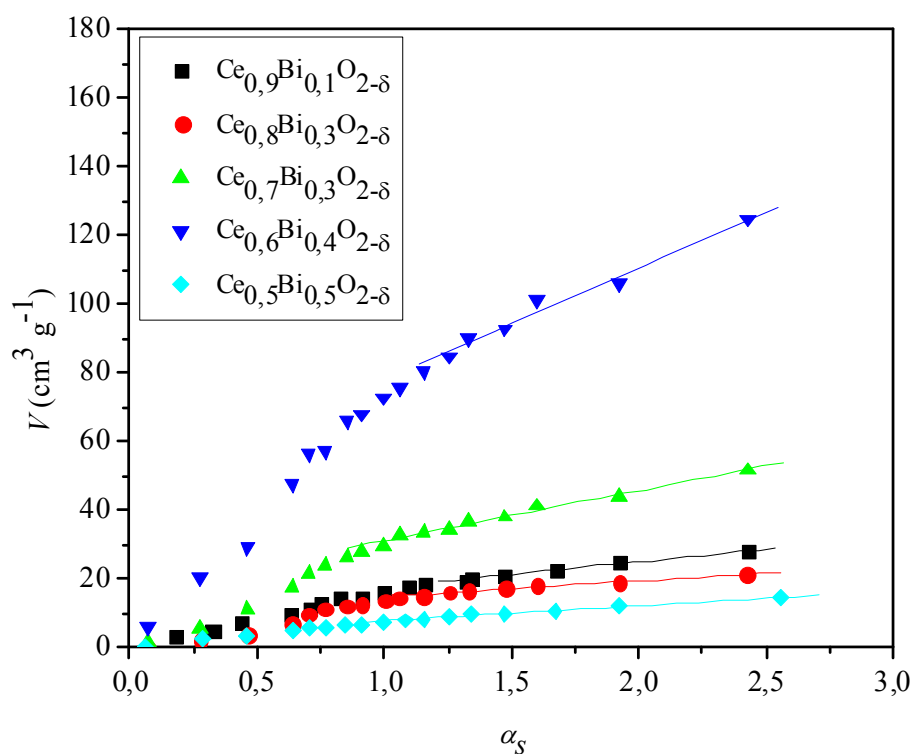


Slika 4.3.13. Izoterme adsorpcije i desorpcije azota na uzorcima $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$), predstavljene kao količina adsorbovanog N₂ po gramu adsorbenta (n) u zavisnosti od relativnog pritiska (P/P_0). Puni simboli označavaju adsorpciju, a prazni desorpciju azota.



Slika 4.3.14. Raspodela veličine pora uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$), gde r_p predstavlja poluprečnik pora, ΔV_p promenu specifične zapremine pora, dok je Δr_p promena poluprečnika pora.

α_s dijagrami, dobijeni na osnovu standardnih izoterma adsorpcije azota su prikazani na slici 4.3.15. Prava linija u delu visokih vrednosti α_s regiona odnosi se na mezoporoznu površinu. Doprinos spoljašnje površine, S_{meso} , određen je na osnovu pada prave, dok je zapremina mikropora, V_{mic} , određena na osnovu njenog odsečka. Na ovaj način dobijeni i izračunati parametri poroznosti (S_{meso} , S_{mic} , V_{mic}) predstavljeni su u tabeli 4.3.4. Dobijene vrednosti potvrđuju da su svi uzorci mezoporozni i mikroporozni. Odnos S_{meso}/S_{mic} je sličan kod svih uzoraka.



Slika 4.3.15. α_S dijagrami adsorpcije azota $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

Tabela 4.3.4. Poroznost uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

Uzorak	S_{BET} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)
Ce _{0,9} Bi _{0,1} O _{2-δ}	45	20	25	0,016
Ce _{0,8} Bi _{0,2} O _{2-δ}	39	12	27	0,016
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O _{2-δ}	84	39	45	0,027
Ce _{0,6} Bi _{0,4} O _{2-δ}	209	89	120	0,071
Ce _{0,5} Bi _{0,5} O _{2-δ}	20	11	9	0,006

4.4. Termička stabilnost čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$

Čvrsti rastvori dobijeni primenom SPRT metode, koji su opisani u prethodnom poglavlju, predstavljaju izrazito neuređen sistem. Na kristalnu neuređenost ukazuju mala veličina kristalita koja se kreće u opsegu od svega par nanometara i veliki procenat rastvorljivosti većeg katjona Bi^{3+} . S tim u vezi očekivano je da će na povišenim temperaturama doći do pojave rasta kristala i uređivanja strukture, ali time i mogućeg izlaska većeg jona Bi iz strukture CeO_2 uz formiranje sekundarnih faza bogatih bizmutom. Tim povodom ispitivana je termička stabilnost sintetisanih čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ za $x = 0,1 - 0,5$ na visokim temperaturama. Stabilnost je prvo ispitivana tako što je svaki uzorak odgrevan na temperaturama od 600 do 1200 °C, u trajanju od jednog sata. Uzorci su zagrevani brzinom od 10 °/min. Temperaturni opseg od 600 do 1200 °C odabran je na osnovu pretpostavke da do izdvajanja i topljenja bizmutskih komponenti može doći na relativno niskim temperaturama (poznato je da se oksidi bizmuta tope na 824 °C, dok se elementarni Bi topi već na 271 °C [164]), kao i na osnovu poznavanja osobina sinterovanja materijala na bazi CeO_2 kod kojih se u tu svrhu najčešće primenjuju temperature iznad 1000 °C. Osim toga, s obzirom da jedinjenja iz serije čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ pokazuju potencijalnu primenu u srednetemperaturnim oksidnim gorivnim ćelijama (SOFC, engl. „Solid Oxide Fuel Cells”) koje su operativne na temperaturama 600 - 700 °C, važno je poznavati ponašanje dobijenog materijala i na tim temperaturama.

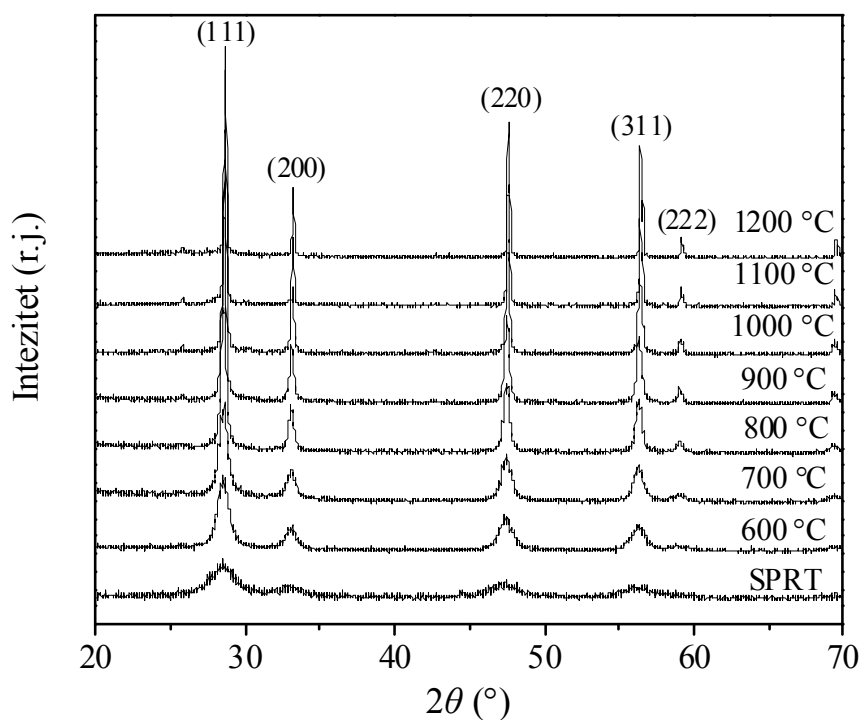
Termički tretirani uzorci su analizirani rendgenskom difraktometrijom praha kako bi se odredile strukturne i mikrostrukturne promene koje se javljaju sa povećanjem temperature. U cilju postepenog praćenja temperaturnih transformacija, urađena je difrencijalna termička analiza. Hemijske reakcije koje se dešavaju do 600 °C definisane su pomoću FTIR metode. Na pojedinim odgrevanim uzorcima urađena je i morfološka karakterizacija praćena semikvantitativnom hemijskom analizom.

4.4.1. Rendgenska difraktometrija praha

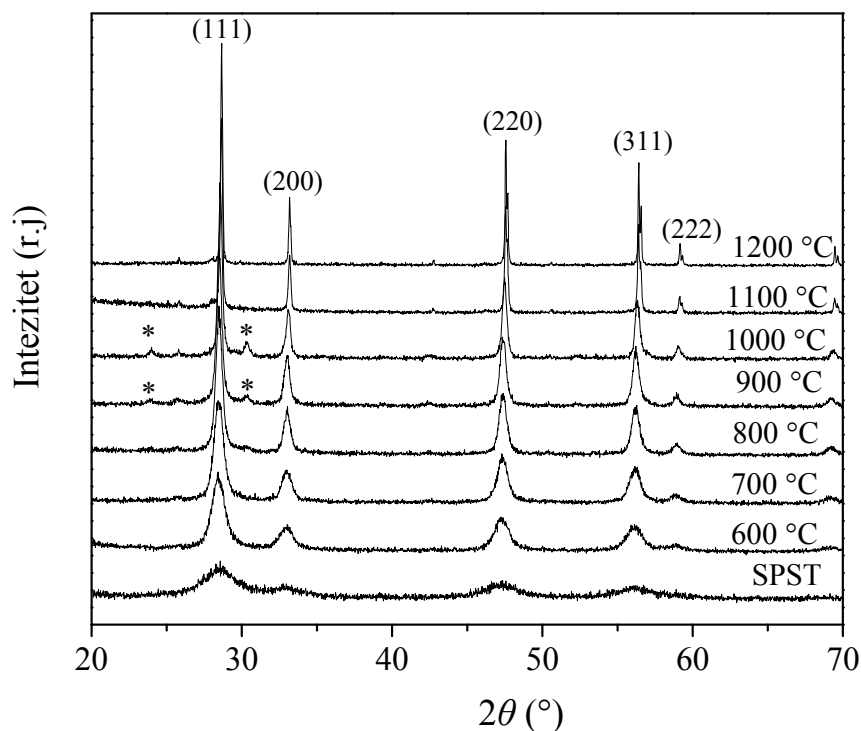
Rendgenski difraktogrami praha termički tretiranih uzoraka sintetisane serije čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$) prikazani su na slikama 4.4.1 - 4.4.5. Svaka

od prikazanih slika predstavlja uzorke određene koncentracije Bi, odgrevane na različitim temperaturama, počevši od sintetisanih na sobnoj temperaturi, a završno sa kalcinisanim na 1200 °C. Posmatranjem prikazanih dijagrama može se uočiti nekoliko opštih osobina:

- u svim uzorcima fluoritski tip strukture CeO_2 predstavlja dominantnu fazu,
- primetno je da sa povećanjem temperature pikovi postaju sve uži što ukazuje na porast stepena kristaliniteta,
- kod uzoraka koji sadrže veću koncentraciju Bi na povišenim temperaturama dolazi do pojave sekundarnih faza bogatih bizmutom.



Slika 4.4.1. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$ nakon odgrevanja na temperaturama od 600 do 1200 °C i pre odgrevanja (SPRT).



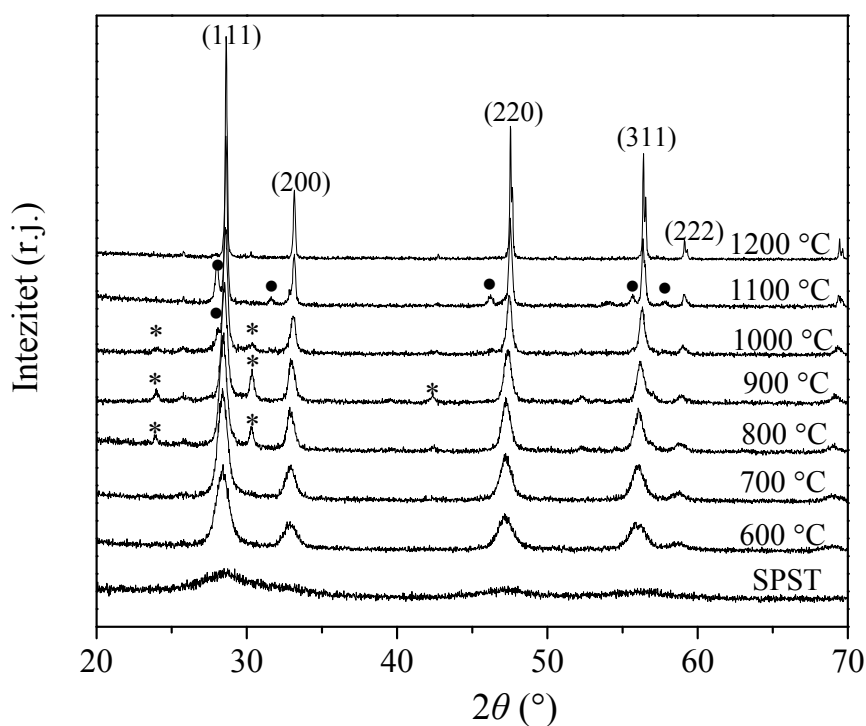
Slika 4.4.2. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $Ce_{0,80}Bi_{0,20}O_{2-\delta}$ nakon odgrevanja na temperaturama od 600 do 1200 °C i pre odgrevanja (SPRT). Simbolom „ * ” obeleženi su pikovi β' - Bi_2O_3 faze.

Uzorak sa 10 at.% Bi stabilan je i ostaje monofazan uz značajan porast stepena kristaliniteta u ispitivanom temperaturnom opsegu (slika 4.4.1).

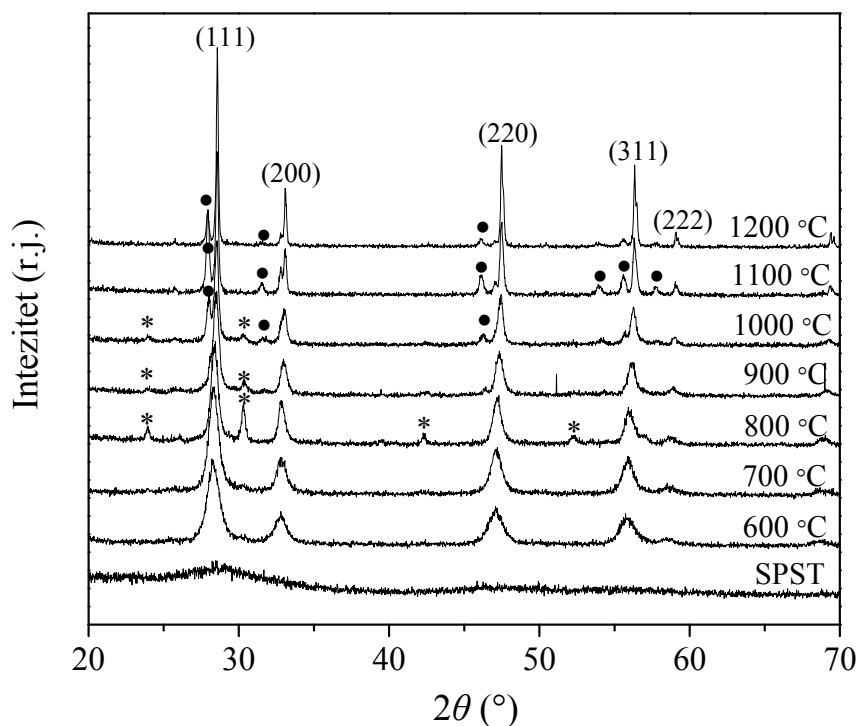
Međutim, već kod uzorka sa 20 at.% Bi na temperatura od 900 i 1000 °C dolazi do izdvajanja sekundarne faze bogate bizmutom. Ovde je najverovatnije reč o tetragonalnoj β' - Bi_2O_3 fazi koja je na dijagramima (slika 4.4.2) označena simbolom zvezdice. Pojava β' - Bi_2O_3 faze u sistemu $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ je poznata u literaturi [10, 11], mada nikada nije u potpunosti istražena.

Interesantno je da se na dijagramima uzoraka koji su kalcinirani na temperatura iznad 1000 °C ne dodatni pikovi sekundarne faze. Nestanak sekundarne faze na visokim temperatura verovatno je posledica evaporacije bizmutom bogate komponente iz čvrstog rastvora u vidu bizmut(III)-oksida.

Kod odgrevanih uzoraka sa 30 i 40 at.% Bi izdvajanje sekundarne faza bogate Bi u vidu β' - Bi_2O_3 počinje već na temperaturi od 800 °C. Međutim, na temperaturama višim od 1000 °C situacija postaje nešto kompleksnija. Naime, dolazi do pojave treće faze, koju predstavlja tetragonalni β - Bi_2O_3 (JCPDS 27-0050) [165]. Na slikama ova faza označena je ispunjenim simbolom kruga. Koncentracija β - Bi_2O_3 faze doseže svoj maksimum na 1100 °C, a potom sa daljim porastom temperature počinje da opada, usled evaporacije Bi. β' - Bi_2O_3 faza se kao i kod prethodnog uzorka gubi na temperaturi od 1100 °C.

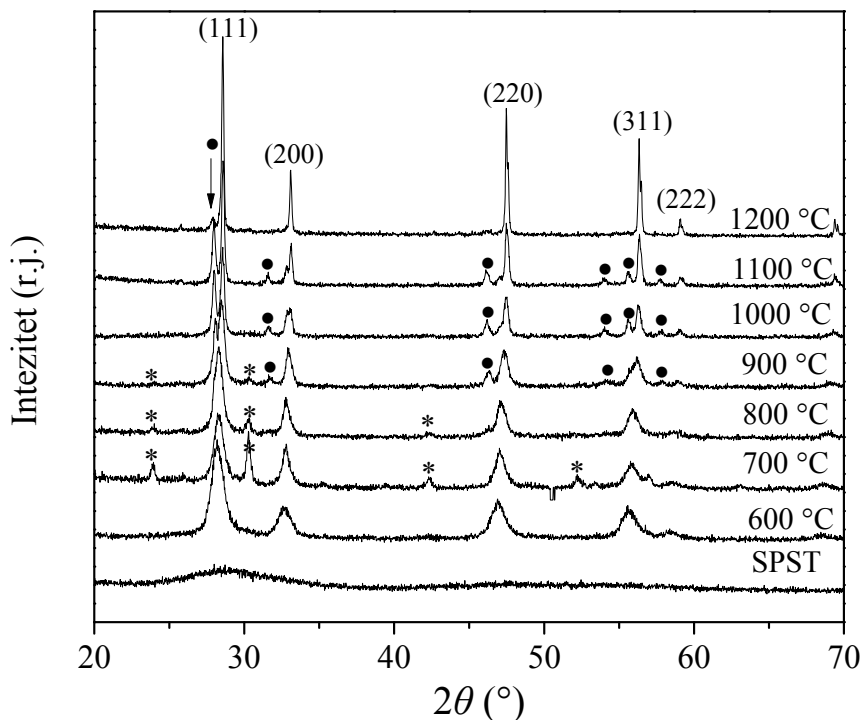


Slika 4.4.3. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $\text{Ce}_{0,70}\text{Bi}_{0,30}\text{O}_{2-\delta}$ nakon odgreivanja na temperaturama od 600 do 1200 °C i pre odgreivanja (SPRT). Simbolom „*” predstavljena je β' - Bi_2O_3 , a simbolom „●” β - Bi_2O_3 faza.



Slika 4.4.4. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $Ce_{0,60}Bi_{0,40}O_{2-\delta}$ nakon odgrevanja na temperaturama od 600 do 1200 °C i pre odgrevanja (SPRT). Simbolom „*” predstavljena je β' - Bi_2O_3 , a simbolom „●” β - Bi_2O_3 faza.

Situacija kod uzorka sa maksimalnom koncentracijom Bi od 50 at.% slična je prethodnoj. Sekundarna β' - Bi_2O_3 faza izdvaja se na još nižoj temperaturi (700 °C). Sa daljim porastom temperature pojavljuje se i tetragonalana β - Bi_2O_3 faza, čija koncentracija konstantno raste sa porastom temperature. Tako je sve dok se ne dostigne temperatura od 1200 °C na kojoj količina prisutnih sekundarnih faza naglo opada. Kao i kod prethodnih uzoraka ova pojava se objašnjava isparavanjem Bi na visokim temperaturama. Primetno je da sa porastom koncentracije β - Bi_2O_3 dolazi do smanjenja količine prisutne β' - Bi_2O_3 faze, što znači da pri većim koncentracijama i na višim temperaturama Bi ima veću tendenciju ka formiranju β - Bi_2O_3 faze u odnosu na β' - Bi_2O_3 fazu.



Slika 4.4.5. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$ nakon odgrevanja na temperaturama od 600 do 1200 °C i pre odgrevanja (SPRT). Simbolom „*“ predstavljena je β' - Bi_2O_3 , a simbolom „●“ β - Bi_2O_3 faza.

Poznato je da prisustvo CeO_2 može uticati na stabilizaciju β - Bi_2O_3 [3]. Prisustvo CeO_2 dovodi do snižavanja slobodne energije formiranja β - Bi_2O_3 u odnosu na niskotemperaturni α - Bi_2O_3 i formiranja jedinične ćelije β - Bi_2O_3 na već postojećoj teseralnoj rešetki CeO_2 . Ona dakle predstavlja epitaksijalnu osnovu za formiranje β - Bi_2O_3 faze.

Približne vrednosti parametara tetragonalne jedinične ćelije β - Bi_2O_3 mogu se izračunati iz parametra a jedinične ćelije teseralne strukture fluoritskog tipa koju imaju δ - Bi_2O_3 i CeO_2 : $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, a [10]. S druge strane β' - Bi_2O_3 predstavlja tetragonalnu superstrukturu koja je slična β - Bi_2O_3 fazi. Približne vrednosti superstrukturne ćelije mogu se izračunati iz parametra a jedinične ćelije teseralne strukture fluoritskog tipa: $2a$, $2a$, a [10].

Eksperimentalno određeni parametri jediničnih ćelija iz difrakcionih podataka prikazani su u tabeli 4.4.1. Sa porastom temperature dolazi do smanjenja jedinične ćelije. Smanjenje parametra jedinične ćelije a javlja se iz tri razloga. Prvi je izlazak većeg jona Bi^{3+} iz strukture CeO_2 , dok je drugi razlog smanjenje koncentracije Ce^{3+} jona sa porastom temperature usled oksidacije cerijum-dioksida. Osim toga dolazi i do strukturnog uređenja, tj. rasta kristalita i smanjenja mikronaprezanja, koji takođe imaju uticaj na veličinu jedinične ćelije.

S druge strane primetno je da na svakoj od ispitivanih temperatura parametar jedinične ćelije raste sa porastom koncentracije Bi, shodno Vegardovom zakonu (bez obzira o kojoj temperaturi odgrevanja se radi), što ukazuje na to da u svakom slučaju ostaje određena koncentracija jona Bi^{3+} u strukturi, koji zbog većeg radijusa utiču na porast jedinične ćelije cerije. U ovom slučaju se eventualni uticaj Ce^{3+} jona može zanemariti, jer sa povećanjem temperature dolazi do nestanka Ce^{3+} jona (tj. dolazi do oksidacije pa Ce^{3+} prealazi u Ce^{4+}).

Sa porastom temperature dolazi do kristalizacije i rasta kristalita (tabela 4.4.2), što se takođe zapaža već pri vizuelnom posmatranju prikazanih dijagrama praha na osnovu porasta inteziteta refleksija i sužavanja pikova.

Tabela 4.4.1. Parametri jedinične ćelije uzoraka $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$) nakon odgrevanja na različitim temperaturama.

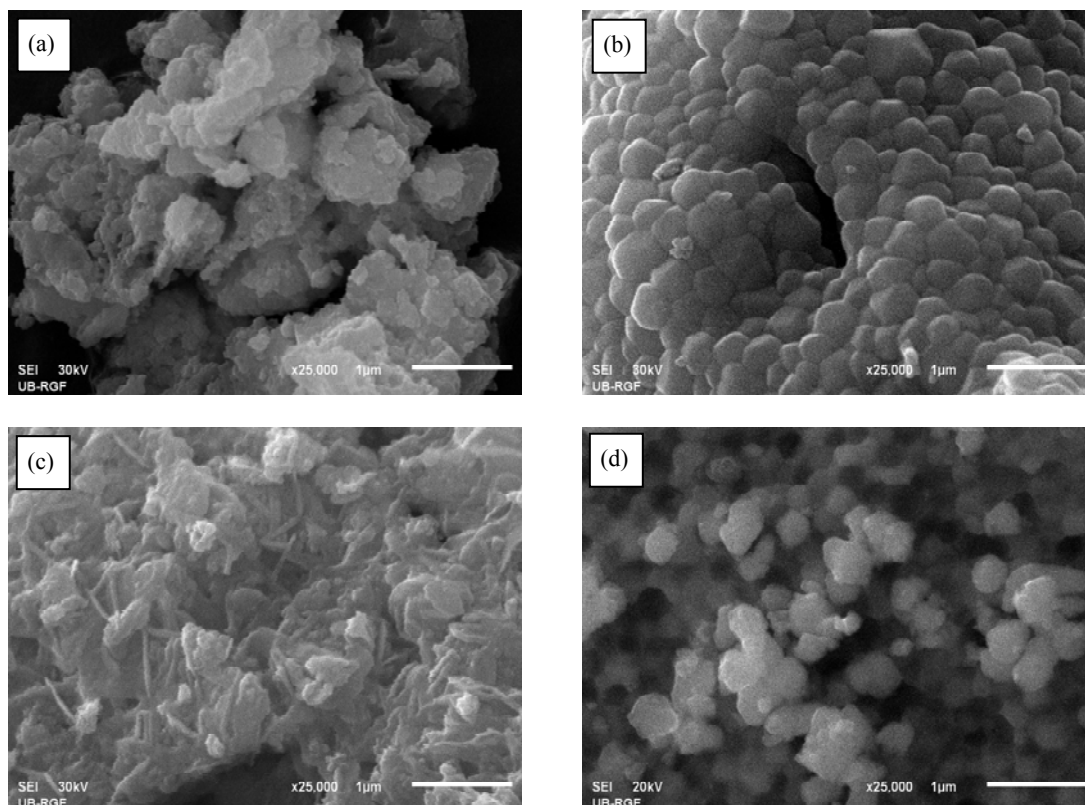
uzorak	a (Å)						
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
$\text{Ce}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	5,422(2)	5,423(1)	5,421(1)	5,416(1)	5,411(3)	5,405(4)	5,404(4)
$\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	5,439(1)	5,433(2)	5,428(5)	5,429(1)	5,417(2)	5,405(4)	5,404(4)
$\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$	5,447(2)	5,444(2)	5,431(4)	5,428(2)	5,417(3)	5,409(3)	5,407(3)
$\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_{2-\delta}$	5,462(2)	5,457(1)	5,449(2)	5,432(2)	5,425(4)	5,417(5)	5,414(1)
$\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$	5,477(4)	5,463(5)	5,459(3)	5,438(1)	5,424(5)	5,412(2)	5,415(1)

Table 4.4.2. Veličine kristalita izračunate na osnovu Šererove jednačine uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$).

uzorak	D (nm)						
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
$Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$	10	14	27	40	66	124	158
$Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$	8	12	18	26	44	118	153
$Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$	9	11	16	22	37	96	154
$Ce_{0,6}Bi_{0,4}O_{2-\delta}$	10	12	19	22	36	79	133
$Ce_{0,5}Bi_{0,5}O_{2-\delta}$	9	12	16	17	54	90	142
srednja vrednost	9,2(8)	12,2(5)	19(2)	26(3)	47(8)	102(12)	148(6)

4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijska disperziona spektroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija urađena je na uzorcima $Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$ odgrevanim na 700 i 1200 °C (slika 4.4.6 a - d). Posmatranjem mikrofotografija zapaža se da su čestice analiziranog uzorka aglomerisane, pri čemu se veličina aglomerata kreće u opsegu od 0,1 do 0,5 μ m. Na temperaturi od 1200 °C kod uzorka sa niskim sadržajem Bi dolazi do topljenja i srastanja pojedinačnih zrna, dok kod uzorka sa početno visokim sadržajem Bi to nije slučaj.



Slika 4.4.6. Morfologija prahova $Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$ odgrevanih na (a) 700 °C, (b) 1200 °C i $Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$ odgrevanih na (c) 700 °C i (d) 1200 °C.

Na nekim od kalciniranih uzoraka urađena je semikvantitativna analiza EDS metodom, kako bi se proverila koncentracija Bi na različitim temperaturama. Rezultati su prikazani u tabeli 4.4.3. Kada se uporedi hemijski sastav ispitivanih uzoraka sa početnim sastavom zapaža se da sa porastom temperature dolazi do znatnog gubitka Bi. To je slučaj čak i kod uzorka $Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{2-\delta}$ kod kojeg nije dolazilo do izdvajanja sekundarnih faza, ali se na osnovu EDS analize zapaža da je na temperaturi od 1200 °C koncentracija Bi smanjena. Kod uzorka sa visokim sadržajem Bi količina Bi naglo opada i na 1200 °C iznosi svega 20 at.% nominalne koncentracije.

Tabela 4.4.3. EDS mikroanaliza nekih uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ odgrevanih na različitim temperaturama.

nominalni hemijski sastav	temperatura odgrevanja	eksperimentalno određeni hemijski sastav
$Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{2-\delta}$	1200° C	$Ce_{0,96}Bi_{0,04}O_{1,98}$
$Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$	700° C	$Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{1,75}$
$Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$	1000° C	$Ce_{0,60}Bi_{0,40}O_{1,80}$
$Ce_{0,50}Bi_{0,50}O_{2-\delta}$	1200° C	$Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{1,95}$

4.4.3. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza (DTA) u kombinaciji sa termogravimetrijskom analizom (TGA) urađena je na uzorcima $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sastava $x = 0,1 - 0,4$ sintetisanim na sobnoj temperaturi. Proučavanjem DTA/TGA dijagrama primećeno da se kod svih analiziranih uzoraka termički procesi odvijaju u četiri faze (slika 4.4.7 a - d).

U prvoj fazi na DTA krivoj zapaža se endotermni pik koji se javlja na ~ 80 °C. Pomenuti pik praćen je gubitkom mase od ~ 8 % i pretpostavlja se da predstavlja gubitak adsorbovane vode.

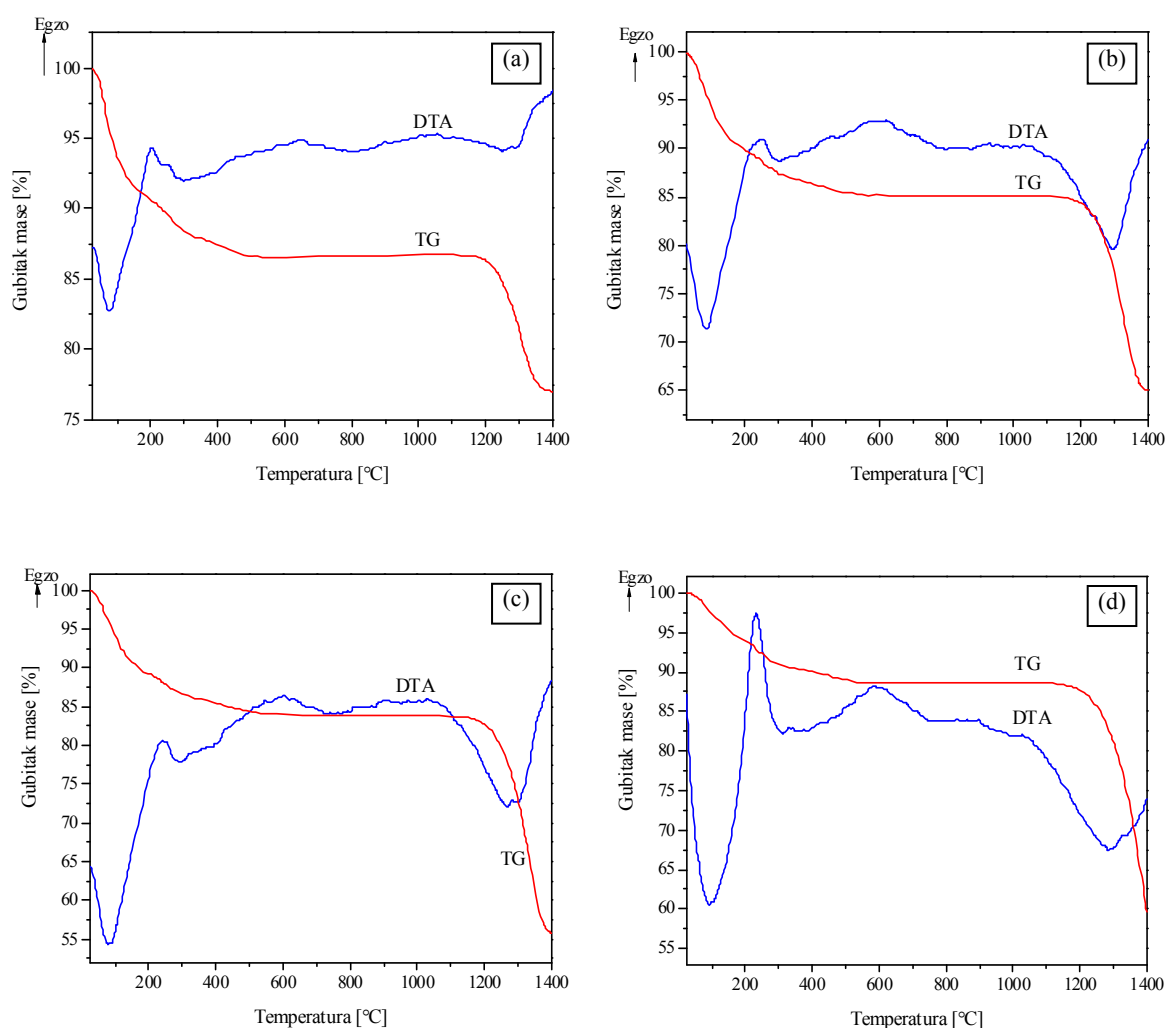
U drugoj fazi, koja se javlja u temperaturnom intervalu od 230 do 260 °C, nalazi se egzotermni pik. Ova reakcija je takođe praćena gubitkom mase od ~ 5 % i najverovatnije potiče od razgradnje zaostalih nitrat-jona. Prethodno pomenute reakcije koje su praćene konstantnim gubitkom mase u potpunosti se završavaju tek na temperaturi od 500 °C uz ukupan gubitak mase od ~ 13 %. Znatn gubitak u masi ukazuje na adsorbovanje vlage iz vazduha, odnosno molekula vode i OH-grupa na površini čestica praha. Ova pojava je karakteristična za nanočestične prahove na bazi CeO_2 [166]. S druge strane, postojanje zaostalih nitrat-jona je očekivano s obzirom na korišćenu metodu sinteze u kojoj su nitrati metala upotrebljeni kao polazne supstance.

U trećoj fazi javlja se širok egzotermni pik slabog inteziteta. Nalazi se u temperaturnom intervalu od 400 do 700 °C, sa maksimumom na ~ 550 °C. Pri tom ne dolazi do promena u masi. Na osnovu rendgenskih dijagrama praha može se zaključiti da je ovde reč o izdvajanju i kristalizaciji sekundarnih faza bogatih bizmutom.

Poslednju, četvrtu fazu termičke evolucije ispitivanih uzoraka u vidu intezivnog endoternog pika na ~ 1400 °C, predstavlja odlazak oksida bizmuta iz sistema u procesima topljenja i evaporacije. Poznato je da Bi₂O₃ ima „visok pritisak pare” na relativno niskim temperaturama zbog čega lako dolazi do topljenja i prelaska u gasovitu fazu (temperatura topljenja Bi₂O₃ = 823 °C, temperatura ključanja 1890 °C) [164]. Imajući u vidu poznatu činjenicu da se tačke topljenja i isparavanja snižavaju sa smanjenjem veličine čestica [166, 167], a s obzirom da je ovde reč o nanomaterijalima nije iznenađujuće da do gubitka bizmuta procesom evaporacije dolazi već na temperaturama iznad 1000 °C. Kod svih analiziranih uzoraka ova reakcija počinje na 1100 °C, što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima rendgenske difraktometrije praha. Završetak ove endotermne reakcije pomera se zavisno od početne koncentracije Bi u uzorku. Sa porastom koncentracije bizmuta, završetak reakcije se pomera ka višim temperaturama. Osim toga i sama količina Bi koji isparava, predstavljena gubitkom mase na TGA krivi, povećava se sa porastom nominalnog sadržaja Bi (Tabela 4.4.4).

Tabela 4.4.4. Gubitak mase u procentima prilikom zagrevanja uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,4$).

nominalni hemijski sastav	gubitak mase [%]		ukupan gubitak mase [%]
	30 - 450 °C	1200 - 1400 °C	
Ce _{0,9} Bi _{0,1} O _{2-δ}	13,6	8,7	22,3
Ce _{0,8} Bi _{0,2} O _{2-δ}	13,3	18,1	31,4
Ce _{0,7} Bi _{0,3} O _{2-δ}	15,7	28,0	44,0
Ce _{0,6} Bi _{0,4} O _{2-δ}	11,2	28,9	40,1



Slika 4.4.7. DTA/TGA krive uzoraka $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sintetisanih na sobnoj temperaturi: (a) $Ce_{0,9}Bi_{0,1}O_{2-\delta}$; (b) $Ce_{0,8}Bi_{0,2}O_{2-\delta}$; (c) $Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$ i (d) $Ce_{0,6}Bi_{0,4}O_{2-\delta}$.

4.4.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Iznete pretpostavke o poreklu gubitka mase koji se dešava na temperaturama do 500 °C proverene su primenom FTIR metode. Tom prilikom analiziran je uzorci sastava $Ce_{0,7}Bi_{0,3}O_{2-\delta}$: jedan neodgrevani i tri termički tretirana uzorka - na temperaturama od 85, 230 i 590 °C (slika 4.4.8). Navedene temperature odgrevanja odabrane su na osnovu DTA/TGA dijagrama: temperatura od 85 °C odgovara prvom endotermnom pikui koji se javlja na DTA krivoj, dok druga temperatura odgrevanja (230 °C) predstavlja

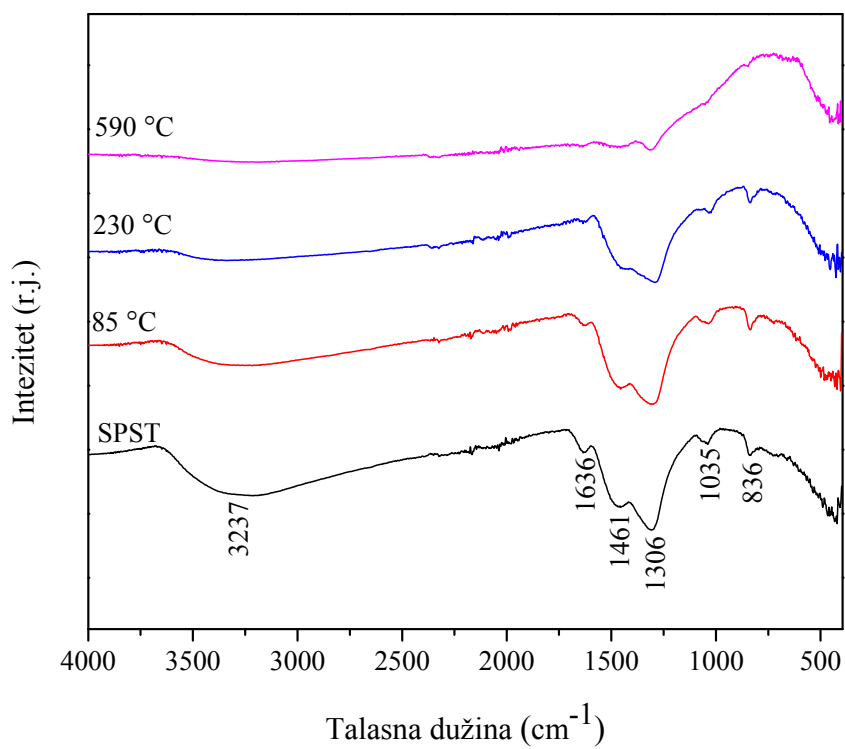
temperaturu egzotermne reakcije na DTA krivi. Temperatura od 590 °C predstavlja potpun završetak prve dve reakcije i ustaljivanje mase.

FTIR spektar neodgrevanog uzorka (slika 4.4.8), pokazuje jaku apsorpciju na 3237, 1461, 1306 cm^{-1} , kao i ispod 500 cm^{-1} . Osim toga na spektru se uočava i nekoliko apsorpcionih traka slabijeg inteziteta: 1636, 1035 i 836 cm^{-1} . Široka apsorpciona traka na 3237 cm^{-1} odgovara valentnim (istežućim) vibracijama O–H veza [168], koje potiču od fizički adsorbovane vode na površini čestica. Apсорpciona traka slabijeg inteziteta koja se javlja na 1636 cm^{-1} odgovara deformacionim (savijajućim) $\delta(\text{H–O–H})$ vibracijama molekula vode [169]. Postojanje rezidualnih ili adsorbovanih molekula vode i hidroksilnih grupa kod termički neobrađenih uzoraka veoma je česta pojava [38, 170, 171]. Široki pik na 1306 cm^{-1} posledica je simetričnog istezanja N=O i praćen je apsorpcijom na 836 cm^{-1} slabijeg inteziteta [172].

Manji pik koji se javlja na 1461 cm^{-1} odgovara vibracijama CH_3 grupa. Postojanje delova organskih molekula u analiziranim uzorcima posledica je procesa sinteze u kojoj se u finalnoj fazi uzorci ispiraju alkoholom. Intenzivna apsorpciona traka koja se javlja na talasnim dužinama ispod 500 cm^{-1} predstavlja istežuću vibraciju tj. $\delta(\text{Ce–O–Bi})$ pik [172, 173].

FTIR spektri termički tretiranih uzoraka pokazuju postepeno nestajanje apsorpcionih traka koje odgovaraju vibracijama molekula adsorbovane vode i zaostalih nitrata (slika 4.4.8). Najpre dolazi do smanjivanja, a potom i gubitka traka na 3237 i 1636 cm^{-1} koje odgovaraju adsorbovanoj vodi. Ove trake gotovo potpuno isčezavaju već kod uzorka odgrevanog na 230 °C. Na temperaturi odgrevanja od 590 °C dolazi do razgradnje nitrata, a samim tim i nestanka vibracionih traka koje njima pripadaju. Na kraju preostaje samo pik koji odgovara $\delta(\text{Ce–O–Bi})$ piku (slika 4.4.8.).

Rezultati FTIR metode potvrdili su pretpostavke da gubitak mase koji se javlja tokom termičkog tretmana ispitivanih uzoraka $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, na nižim temperaturama, potiče od adsorbovane vode i zaostalih nitrata. Može se zaključiti da prilikom zagrevanja ispitivanih hidratizanih uzoraka dolazi do isparavanja vode i nitrat-jona. Glavnina masenog gubitka dešava se na ~200 °C, ali mnogo viša temperatura (~500 °C) ipak je neophodna kako bi se ceo proces dehidracije doveo do kraja.



Slika 4.4.8. FTIR spektri $Ce_{0.7}Bi_{0.3}O_{2-\delta}$ uzorka kalcinisanog na različitim temperaturama.

5. Zaključak

Sintetisani su uzorci iz serije čvrstih rastvora $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ primenom jednostavne i ekonomične samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi. Sintetisana su jedinjenja nominalnog sastava $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, gde je $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$, kao i krajnji članovi niza CeO_2 i Bi_2O_3 . Na osnovu primenjenih analiza za karakterizaciju može se zaključiti sledeće:

1. Ritveldovom metodom utvrđeno je da se čestice sintetisanog praha CeO_2 nalaze u nanometarskom opsegu sa srednjom veličinom od 3 nm.
2. Parametar jedinične ćelije ovako sintetisanog cerijum-dioksida iznosi 5,4337(3) Å i povećan je u odnosu na parametar mikrokristalnog CeO_2 koji iznosi 5,4113(4) Å. Prisustvo kiseoničnih vakancija potvrđeno je ramanskom spektroskopijom. Primenjena izračunavanja su pokazala da koncentracija vakancija u sintetisanom jedinjenju iznosi 2 %.
3. Drugi krajnji član niza, Bi_2O_3 , strukturno predstavlja stabilnu niskotemperaturnu polimorfnu modifikaciju $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, na šta upućuju rezultati dobijeni rendgenskom difrakcionom i ramanskom analizom.
4. Ispitivana je granica rastvorljivosti jona Bi^{3+} u fluoritskoj strukturi CeO_2 . Rendgenska strukturna analiza pokazala je da pri korišćenim uslovima sinteze na sobnoj temperaturi, granica rastvorljivosti iznosi 50 at.%.
5. Pokazalo se da sa daljim povećavanjem sadržaja Bi iznad 50 at.% dolazi do izdvajanja sekundarne faze $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Izdvajanje sekundarne $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze odigrava se na sobnoj temperaturi u toku same sinteze nanočestičnog praha.
6. Utačnjavanjem strukture Ritveldovom metodom utvrđeno je da sa povećanjem sadržaja Bi dolazi do porasta parametra jedinične ćelije od

5,4450(4) za uzorak sa 10 at.% Bi do 5,494(7) Å koliko iznosi za uzorak nominalnog sastava $\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$.

7. Mikrostrukturna analiza pokazala je da su veličine kristalita ispitivanih čvrstih rastvora nanodimenzione sa prosečnom veličinom od ~ 2 nm.
8. Povećanjem procenta zamene Ce^{4+} jonima Bi^{3+} u strukturi, dolazi do porasta mikrostrukturnih naprezanja od $94 \cdot 10^{-3}$ za uzorak sa 10 at.%, do čak $500 \cdot 10^{-3}$ za uzorak sa 50 at.%. Porast mikrostrukturnih naprezanja prouzrokovan je smeštanjem većeg jona Bi^{3+} u strukturu CeO_2 .
9. Ramanska analiza je u skladu s rezultatima rendgenske difraktometrije praha, pa se sa sigurnošću može tvrditi da dobijena jedinjenja predstavljaju čvrste rastvore, čak i za veoma veliku koncentraciju Bi (do 50 at.%). U sintetisanim čvrstim rastvorima oko katjona $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ i Bi^{3+} kiseonici ne popunjavaju sva raspoloživa anjonska mesta, tj. pojavljuju se dve vrste kiseoničnih vakancija - sopstvenih i uvedenih. Broj uvedenih kiseoničnih vakancija raste sa porastom koncentracije Bi sve do kritične vrednosti od 40 at.% Bi koji zamenjuje Ce, kada počinje grupisanje prisutnih vakancija u klastere.
10. Semikvantitativna hemijska analiza EDS metodom pokazala je da je hemijski sastav sintetisanih čvrstih rastvora približno jednak željenom, tj. nominalnom sastavu.
11. Utvrđeno je da dopiranje niževalentnim jonima Bi^{3+} dovodi do pomaka energijskog procepa ka nižim energijama, tj. apsorpciona granica $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ se pomera ka vidljivom delu spektra, u odnosu na nedopiran CeO_2 kod kojeg se apsorpciona granica nalazi u UV oblasti. Kontrolisanje pomeranja optičkog energijskog procepa kod nanomaterijala na bazi CeO_2 ima značajnu ulogu u oblastima fotokatalize i tehnologije tzv. pametnih prozora.

12. Specifična površina nedopiranog CeO_2 iznosi $70 \text{ m}^2/\text{g}$ dok je za $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nešto manje razvijena i iznosi $67 \text{ m}^2/\text{g}$. Kod čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ specifična površina se menja zavisno od sadržaja Bi. Kod uzoraka sa niskim sadržajem Bi znatno je manja u poređenju sa nedopiranim CeO_2 i iznosi svega $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa porastom koncentracije Bi ona raste i kod uzorka sa 40 at.% Bi vrednost specifične površine iznosi čak $209 \text{ m}^2/\text{g}$. Svi ispitivani uzorci su mezo- i mikroporozni, pri čemu se mezopore, čija je veličina iznad 2 nm, nalaze između granica zrna izgrađenih od više kristalita, dok su mikropore najverovatnije smeštene na površini samih kristalita.
13. Ispitana je termička stabilnost dobijenih monofaznih prahova serije čvrstih rastvora $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$) u temperaturnom intervalu od sobne temperature do $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Prilikom termalnog tretmana na temperaturama do $500 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do gubitka adsorbovane vode i razgradnje zaostalih nitrat-jona. Gubitak Bi isparavanjem počinje na temperaturi od $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.
14. Na osnovu rendgenske difrakcione analize utvrđeno je da sa porastom temperature termičkog tretmana veličina kristalita ispitivanih uzoraka eksponencijalno raste od 9 nm koliko iznosi na temperaturi od $600 \text{ }^\circ\text{C}$, do $\sim 150 \text{ nm}$ koliko iznosi veličina kristalita kod uzoraka odgrevanih na $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri tom dolazi i do izdvajanja sekundarnih faza bogatih bizmutom. Uzorak sa najmanjom koncentracijom Bi, $\text{Ce}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, monofazan je u okviru ispitivanog temperaturnog opsega. Međutim, na osnovu smanjenja parametra jedinične ćelije kao i na osnovu semikvantitativne hemijske analize EDS metodom i rezultata DTA, može se zaključiti da i kod ovog uzorka dolazi do gubitka Bi, koji napušta strukturu i isparava. Kod uzorka sa 20 at.% Bi, na temperatura od 900 i $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do izdvajanja sekundarne faze u vidu $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Uzorci $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ sastava $x = 0,3 - 0,5$ postaju višefazni već na nižim temperaturama s tom razlikom što kod njih u kasnijim fazama odgrevanja, pored $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze dolazi do izdvajanja i $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ faze.

15. Pokazano je da se primenjenom metodom sinteze na veoma jednostavan način dobijaju monofazni prahovi $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,5$), koji ostaju stabilni na sobnoj temperaturi.

16. Dobijeni čvrsti rastvori, pokazali su se nestabilnim na visokim temperaturama. Zbog pojave sekundarnih faza već na nižim temperaturama, kao i evaporacije Bi na višim, sinterovanje konvencionalnim metodama pokazalo se praktično neostvarivim za ovu vrstu jedinjenja.

6. Literatura:

- [1] Shannon, A.: „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“. *Acta Crystallogr A* **32** (1976) 751-767.
- [2] Hund, F.: „Fluoritmischphasen der Dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid“, *Z Anorg Allg Chem* **333** (1964) 248-255.
- [3] Chen, X.L.; Eysel, W.: „The Stabilization of β -Bi₂O₃ by CeO₂“, *J Solid State Chem* **127** (1996) 128-130.
- [4] Dikmen, S.; Shuk, P.; Greenblatt, M.: „Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x}Bi_xO_{2- δ} solid solutions“, *Solid State Ionics* **112** (1998) 299-307.
- [5] Guangshe, L.; Liping, L.; Shouhua, F.; Minqiang, W.; Liangying, Z, X. Y.: „An Effective Synthetic Route for a Novel Electrolyte: Nanocrystalline Solid Solutions of (CeO₂)_{1±x}(BiO_{1.5})_x“, *Adv Mater* **11** (1999) 146-149.
- [6] Guangshe, L.; Yachun, M.; Liping, L.; Shouhua, F.; Minqiang, W.; Xi, Y.: „Solid Solubility and Transport Properties of Nanocrystalline (CeO₂)_{1±x}(BiO_{1.5})_x by Hydrothermal Conditions“, *Chem Mater* **11** (1999) 1259-1266.
- [7] Frolova, Y. V.; Kochubey, D. I.; Kriventsov, V. V.; Moroz, E. M.; Neofitides, S. M.; Sadykov, V. A.; Zyuzin, D. A.: „The influence of bismuth addition on the local structure of CeO₂“, *Nucl Instrum Meth A* **543** (2005) 127-130.
- [8] Li, Z. C.; Zhang, H.; Bergman, B.: „Synthesis and characterization of nanostructured Bi₂O₃-doped cerium oxides fabricated by PVA polymerization process“, *Ceram Int* **34** (2008) 1949-1953.
- [9] Lingzhi, L.; Bing, Y.: „CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity“, *J Non-Cryst Solids* **355** (2009) 776-779.

- [10] Bourja, L.; Bakiz, B.; Benlhachemi, A.; Ezahri, M.; Valmalette, J. C.; Villain, S.; Gavarri, J. R.: „Structural and Raman Vibrational Studies of CeO₂–Bi₂O₃ Oxide System“, *Adv Mater Sci Eng* **2009** (2009) 1-4.
- [11] Bourja, L.; Bakiz, B.; Benlhachemi, A.; Ezahri, M.; Villain, S.; Crosnier, O.; Favotto, C.; Gavarri, J.R.: „Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO₂–Bi₂O₃ multiphase system obtained at 600 °C“, *J Solid State Chem* **184** (2011) 608-614.
- [12] Bošković, S.; Đurović, D.; Dohčević-Mitrović, Z.; Popović, Z.; Zinkevich, M.; Aldinger, F.: „Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for SOFC“, *J Power Sources* **145** (2005) 237-242.
- [13] <http://www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/Fluorite%20Structure.HT>
- [14] Bailar, J. C.; Emeleus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. F.: „Comprehensive Inorganic Chemistry“, Vol. 3, Pergamon Press, New York, 1973., 99-100.
- [15] Wu, P.; Pelton, A.: „Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems“, *J Alloy Compd* **179** (1992) 259-287.
- [16] Bärnigshausen, H.; Schiller, G.: „The crystal structure of A-Ce₂O₃“, *J Less-Common Met* **110** (1985) 358-390.
- [17] Mandelkorn, L.: „Nestehiometričeski soedinenia“, Himia, Moskva, 1971., 118-119.
- [18] Kilbourn, B.T.: „Cerium: a guide to its role in chemical technology“, Molycorp, Inc., New York, USA, 1992., 12-13.
- [19] Zinkevich, M.; Djurovic, D.; Aldinger, F.: „Thermodynamic modeling of the cerium-oxygen system“, *Solid State Ionics* **177** (2006) 989-1001.
- [20] Coutures, J. P.; Rand, M. H.: „Melting temperatures of refractory oxides – Part II: Lanthanoid sesquioxides“, *Pure Appl Chem* **61** (1989) 1461-1482.

- [21] Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.: „Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria“, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63-94.
- [22] Dohčević-Mitrović, Z. D.; Šćepanović, M. J.; Grujić-Brojčin, M.; Popović, Z. V.; „Optička svojstva nanomaterijala“, Institut za fiziku, Akademska misao, Beograd, 2011.
- [23] Roth, R. S.: „Phase Equilibria Diagrams“, *J Am Ceram Soc* **9** (1995) 118-119.
- [24] Kouroklis, G. A.; Jayaraman, A.; Espinosa, G. P.: „High-pressure Raman study of CeO₂ to 35 Gpa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure“, *Phys Rev B* **37(8)** (1988) 4250-4253.
- [25] Tsunekawa, S.; Sivamohan, R.; Ito, S.; Kasuya, A.; Fukuda, T.: „Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles“, *Nanostr Mat* **11** (1999) 141-147.
- [26] Tschöpe, A.; Birringer, R.: „Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide“, *Nanostr Mat* **9** (1997) 591-594.
- [27] Zhou, X. D.; Huebner, W.: „Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles“, *Appl Phys Lett* **79** (2001) 3512-3514.
- [28] Hong, S. J.; Virkar, A. V.: „Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes“, *J Am Ceram Soc* **78** (1995) 433-439.
- [29] Toropov, N. A.; Barzakovsky, V. P.; Bondar, I. A.; Udalov, J. P.: „Diagrami sastoyanya silikatnykh system“, Vol 3, Nauka, Lenjingrad, 1970, 54-55.
- [30] Ray, S. P.; Nowick, A. S.; Cox, D. E.: „X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstehiometric cerium dioxide“, *J Solid State Chem* **15** (1975) 344-351.
- [31] Tuller, H. L.; Nowick, A. S.: „Small polaron electron-transport in reduced CeO₂ single-crystals“, *J Phys Chem Solids* **38** (1977) 859-867.
- [32] Kilner, J. A.: „Fast oxygen transport in acceptor doped oxides“, *Solid State Ionics* **129** (2000) 13-23.

- [33] Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue, T.; Arai, H.: „Electrical-properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel-cells“, *Solid State Ionics* **52** (1992) 165-172.
- [34] Yahiro, H.; Eguchi, K.; Arai, H.: „Electrical properties and reducibilities of ceria rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuelcell“, *Solid State Ionics* **36** (1989) 71-75.
- [35] Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S.: „Electrochemical determination of oxygen stoichiometry and entropy in oxides“, *Solid State Ionics* **86** (1996) 725-731.
- [36] Izu, N.; Shin, W.; Matsubara, I.; Murayama, N.: „The effects of the particle size and crysrallite size on the response time for resistive oxygen gas sensor using cerium oxide thick film“, *Sensor Actuat B-Chem* **94** (2003) 222-227.
- [37] Ozawa, M.: „Effect of oxygen release on the sintering of fine CeO₂ powder at low temperature“, *Scripta Mater* **50** (2004) 61-64.
- [38] Terribile, D.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; DeLeitenburg, C.; Dolcetti, G.: „The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route“, *J Catal* **178** (1998) 299-308.
- [39] Yu, X.; Li, F.; Ye, X.; Xin, X.; Xue, Z.: „Synthesis of cerium(IV)-oxide ultrafine particles by solid-state reactions“, *J Am Ceram Soc* **83** (2000) 964-966.
- [40] Tsuzki, T.; McCormic, P. G.: „Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing“, *J Am Ceram Soc* **84** (2001) 1453-1458.
- [41] Mokkelbost, T.; Kaus, I.; Grande, T.; Einarsrud, M.: „Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders“, *Chem Mater* **16** (2004) 5489-5494.
- [42] Stambouli, A. B.; Traversa, E.: „Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Enviromentally Clean and Efficient Source of Energy“, *Renew Sust Energ Rev* **6** (2002) 433-455.

- [43] Patil, S.; Kuiry, S. C.; Seal, S.; Vanfleet, R.: „Synthesis of Nanocrystalline Ceria Particles for High Temperature Oxidation Resistant Coating“, *J Nanopart Res* **4** (2002) 433-438.
- [44] Li, F. B.; Li, X. Z.; Hou, M. F.; Cheah, K. W.; Choy, W. C. H.: „Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+} - TiO_2 for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control“, *Appl Catal A* **285** (2005) 181-189.
- [45] Jobbágy, M.; Mariño, F.; Schönbrod, B.; Baronetti, G.; Laborde, M.: „Synthesis of Copper-Promoted CeO_2 “, *Chem Mater* **18** (2006) 1945-1950.
- [46] Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H. U.; Colombari, P.: „Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films“, *Solid State Ionics* **149** (2002) 99-105.
- [47] Skinner, S. J.; Kliner, J. A.: „Oxygen ion conductors“, *Mater Today* **6** (2006) 30-37.
- [48] McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H.: „Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb“, *J App Phys* **76** (1994) 2435-2441.
- [49] Bhattacharya, A. K.; Hartride, A.; Mallick, K. K.; Woodhead, J. L.: „Low-temperature synthesis and characterization of ceria-based oxide ion conductors“, *J Mater Sci* **31** (1996) 5005-5007.
- [50] Inaba, H.; Tagawa, H.: „Ceria-based solid electrolytes“, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1-16.
- [51] Stephens, I. E. L.; Kilner, J. A.: „Ionic conductivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ “, *Solid State Ionics* **177** (2006) 669-676.
- [52] Varhegyi, E. B.; Perczel, I. V.; Gerblinger, J.; Fleischer, M.; Meixner, H.; Giber, J.: „Auger and SIMS study of segregation and corrosion behavior of some semiconducting oxide gas-sensor materials“, *Sensor Actuat B* **18-19** (1994) 569-572.

- [53] Jacobsen, S. N.; Helmersson, U.; Erlandsson, R.; Skarman, B.; Wallenberg, L. R.: „Sharp microfaceting of (001)- oriented cerium oxide thin films and the effect of annealing on surface morphology“, *Surf Sci* **429** (1999) 22-23.
- [54] Jacobsen, S. N.; Wallenberg, L. R.; Larsson, P. O.; Andersson, A.; Bovin, J. O.; Jacobsen, S. N.; Helmersson, U.: „Carbon Monoxide Oxidation on Copper Oxide Thin Films Supported on Corrugated Cerium Dioxide {111} and {001} Surfaces“, *J Catal* **181** (1999) 6-15.
- [55] Atanassov, G.; Thielsch, R.; Popov, D.: „Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation“, *Thin Solid Films* **223** (1993) 288-292.
- [56] Netterfield, R. P.; Sainty, W. G.; Martin, P. J.; Sie, S. H.: „Properties of CeO₂ thin films prepared by oxygen-ion-assisted deposition“, *Appl Optics* **24** (1985) 2267-2272.
- [57] Ozer, N.: „Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films properties of CeO₂ thin films“, *Sol Energ Mat Sol C* **68** (2001) 391-400.
- [58] Yabe, S.; Momose, S.: „Cerium Dioxide-Solica Complex: A Novel, Non-Reactive and Transparent UV Absorber for Cosmetics“, *J Soc Cosmet Chem Jpn* **32** (1998) 372-378.
- [59] Tye, L.; El-Masery, N. A.; Chikyow, T.; McLarty, P.; Bedair, S. M.: „Electrical characteristics of epitaxial CeO₂ on Si (111)“, *Appl Phys Lett* **65** (1994) 3081-3083.
- [60] Walkenhorst, A.; Schmitt, M.; Adrian, H.; Petersen, K.: „CeO₂: An alternative insulator material for superconducting field effect devices“, *Appl Phys Lett* **64** (1994) 1871-1873.
- [61] Karakoti, A. S.; Satyanarayana, V. N. T.; Kuchibhatla, S. B. K.; Seal, S.: „Direct Synthesis of Nanoceria in Aqueous Polyhydroxyl Solutions“, *J Phys Chem C* **111** (2007) 17232-17240.

- [62] Tarnuzzer, R. W.; Colon, J.; Patil, S.; Seal, S.: „Vacancy Engineered Ceria Nanostructures for Protection from Radiation-Induced Cellular Damage“, *Nano Lett* **5** (2005) 2573-2577.
- [63] Das, M.; Patil, S.; Bhargava, N.; Kang, L. F.; Riedel, L. M.; Seal, S.; Hickman, J. J.: „Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons“, *Biomaterials* **28** (2007) 1918-1925.
- [64] Harwig, H. A.: „On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase“, *Z anorg allg Chem* **444** (1978) 151-166.
- [65] Cornei, N.; Tancert, N.; Abraham, F.; Mentre, O.: „New ϵ - Bi_2O_3 Metastable Polymorph“, *Inorg Chem* **45** (2006) 4886-4888.
- [66] Gualtieri, A. F.; Immovilli, S.; Prudenziati, M.: „Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound omega- Bi_2O_3 “, *Powder Diffr* **12** (1997) 90.
- [67] Ghedia, S. A.: „High Pressure - High Temperature Investigations of Solid Oxides and Fluorides“, PhD dissertation, Studgart, 2010.
- [68] Fruth, V.; Ianculescu, A.; Berger, D.; Preda, S.; Voicu, G.; Tenea, E.; Popa, M.: „Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 “, *J Eur Ceram Soc* **26** (2006) 3011-3016.
- [69] Klinkova, L. A.; Nikolaichic, V. I.; Barkovskii, N. V.; Fedotov, V. K.: „Thermal Stability of Bi_2O_3 “, *Russ J Inorg Chem* **52** (2007) 1822-1829.
- [70] Poleti, D.; Karanović, Lj.; Hadzi-Tonić, A.: „Doped γ - Bi_2O_3 : synthesis of microcrystalline samples and crystal chemical analysis of structural data“, *Z Kristallogr* **222** (2007) 59-72.
- [71] Jovalekić, Č.; Zdujić, M.; Poleti, D.; Karanović, Lj.; Mitrić, M.: „Structural and electrical properties of the $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ system“, *J Solid State Chem* **181** (2008) 1321-1329.

- [72] Zdujić, M.; Poleti, D.; Jovalekić, Č.; Karanović, Lj.: „Mechanochemical Synthesis and Electrical Conductivity of Nanocrystalline δ - Bi_2O_3 Stabilized by HfO_2 and ZrO_2 “, *J Serb Chem Soc* **74** (12) (2009) 1401-1411.
- [73] Poleti, D.; Karanović, Lj.; Jovalekić, Č.; Zdujić, M.: „Phase composition of Bi_2O_3 specimens doped with Ti, Zr and Hf“, *J Serb Chem Soc* **77** (8) (2012) 1091-1096.
- [74] Dapčević, A.; Poleti, D.; Karanović, Lj.: „Improved structural model of Pb-doped γ - Bi_2O_3 : $(\text{Bi}_{23.68}\text{Pb}_{0.32})(\text{Bi}_{1.28}\text{Pb}_{0.72})\text{O}_{38.48}$ “, *Powder Diffr* **27** (2012), 2-7.
- [75] Karanović, Lj.: „Primenjena kristalografija“, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- [76] Aurivillius B, Malmros G: „Crystal structures of Bi_2O_3 “, *K Tek Hfgsk Handl* (Stockholm), **291** (1972) 544-562.
- [77] Levin, E. M.; Roth, R. S.: „Polymorphism of bismuth sesquioxide“, *J Res Natl Bur Stand* **68A** (1964) 189-95.
- [78] Sillen, L. G.: „X-ray studies of bismuth trioxid“, *Arkiv för Kemi, Miner och Geol* **12A** (1937) 1-15.
- [79] Blower, S. K.; Greaves, C.: „The structure of β - Bi_2O_3 from powder neutron diffraction data“, *Acta Crystallogr C* **44** (1988) 587-589.
- [80] Alig, H.; Trömel, M.: „Geometrische und chemische Koordination“, *Z Kristallogr* **201** (1992) 213-222.
- [81] Abrahams, I.; Bush, A. J.; Chan, S. C. M.; Krok, F.; Wrobel, W.: „Stabilisation and characterisation of a new betaIII-phase in Zr-doped Bi_2O_3 “, *J Mater Chem* **11** (2001) 1715-1721.
- [82] Mercurio, D.; Champarnaud-Mesjard, J. C.; Frit, B.; Conflant, P.; Boivin, J. C.; Vogt, T.: „Thermal evolution of the crystal structure of the rhombohedral $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.375}$ phase: a single crystal neutron diffraction study“, *J Solid State Chem* **112** (1994) 1-8.

- [83] Gattow, G.; Schröder, H.: „Über Wismutoxide, III, Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid (δ -Bi₂O₃)”, *Z Anorg Allg Chem* **318** (1962) 176-189.
- [84] Willis, B. T. M.: „The anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite”, *Acta Crystallogr* **18** (1965) 75-76.
- [85] Music, D.; Konstantinidis, S.; Schneider, J. M.: „Equilibrium structure of δ -Bi₂O₃ from first principles”, *J Phys-Condens Mat* **21** (2009) 1-7.
- [86] Battle, P. D.; Catlow, C. R. A.; Drennan, J.; Murray, A. D.: „The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi₂O₃”, *J Phys C* **16** (1983) 561-566.
- [87] Battle, P. D.; Catlow, C. R. A.; Heap J. W.; Moroney L. M.: „Structural and dynamical studies of δ -Bi₂O₃ oxide ion conductors: I. The structure of (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x as a function of x and temperature”, *J Solid State Chem* **63** (1986) 8-15.
- [88] Radaev, S. F.; Simonov, V. I.; Kargin, Y. F.: „Structural Features of γ -Phase Bi₂O₃ and its Place in Sillenite Family”, *Acta Crystallogr B* **48** (1992) 604-609.
- [89] Craig, D. C.; Stephenson, N. C.: „Structural studies of some body centered cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃“, *J Solid State Chem* **15** (1975) 1-8.
- [90] Radaev, S. F.; Muradyan, L. A.; Simonov, V. I.: „Atomic structure and crystal chemistry of sillenites: Bi₁₂(Bi₂³⁺_{0.50}Fe³⁺_{0.50})O_{19.50} and Bi₁₂(Bi₂³⁺_{0.67}Zn²⁺_{0.33})O_{19.33}“, *Acta Crystallogr B* **47** (1991) 1-6.
- [91] Bragg, W. H.; Bragg, W. L.: „The Reflection of X-rays by Crystals”, *Proceedings of Royal Society, London* **88** (1913) 428-438.
- [92] Hammond, C.: „The Basic of Crystallography and Diffraction“, IUCr, Oxford University Press Inc., New York, 2000.
- [93] Stout, G. H.; Jensen, L. H.: „X-ray Structure Determination“, Wiley, New York, 1989.

- [94] Klug, H. P.; Alexander, L. E.: „X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials“, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [95] Drago, R. S.: „Physical Methods for Chemists“, Surfside Scientific Publishers, Gainesville, 1992.
- [96] Young, R. A.: „Rietveld refinement“, Oxford University Press, U.K, 1993.
- [97] McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P.: „Rietveld refinement guidelines“, *J Appl Crystallogr* **32** (1999) 36-50.
- [98] Louër, D.; Mittemeijer, E.J.: „Powder diffraction in materials science“, *Mater Sci Forum v-x* (2001) 378-381.
- [99] Rietveld, H. M.: „Line profiles of neutron powder- diffraction peaks for structure refinement“, *Acta Crystallogr* **22** (1967) 151-152.
- [100] http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_divers.htm (file Fullprof-Manual.zip)
- [101] Bish, D. L.; Post, J.E.: „Modern powder diffraction“, Review in Mineralogy Vol. 20, The Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1989.
- [102] Karanović, Lj.; Poleti, D.: „Rendgenska strukturna analiza“, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
- [103] Rodríguez-Carvajal, J.: *FullProf computer program*, 2008 (<http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>)
- [104] Rodríguez-Carvajal, J.: *Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter* **2001**, 26, 12-19. (<http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>)
- [105] Fuijo Izumi: „Rietan: a softeware package for the Rietveld analysis and simulaion of X-ray and neutron diffraction patterns“, *The Rigaku Journal* **6** (1989) 10-20.

- [106] Larson, A.C.; Von Dreele, R. B.: „General Structure Analysis System (GSAS)“, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
(<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>)
- [107] Kraus, W.; Nolze, G.: „POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns“, *J Appl Crystallogr* **29** (1996) 301-303. (ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell)
- [108] Kremenović, A.: „XRPD line broadening analysis and microstructure parameters - part I“, Power Point Presentation, Innsbruck, 2009.
(http://pc12-c714.uibk.ac.at/download/Size_Strain/)
- [109] Scherrer, P.: „Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“, *Gött Nachr* **2** (1918) 98-100.
- [110] Connolly, J.: „Introduction to X-ray Powder Diffraction, Diffraction Basics II: Intensities“, EPS400-001, epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/06-Diffraction-Basics-II.ppt
- [111] Woodward, P.M.; Baba-Kishi, K. Z.: „Crystal structure of the relaxor oxide $\text{Pb}_2(\text{ScTa})\text{O}_6$ in paraelectric and ferroelectric states“, *J Appl Crystallogr* **35** (2002) 233-242.
- [112] Warren, B. E.; Averbach, B. L.: „The effect of cold-work distortion on X-ray patterns“, *J Appl Phys* **21** (1950) 595-599.
- [113] Stokes, A. R.: „A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs“, *Proc Phys Soc A* **61** (1948) 382.
- [114] Balzar, D.: „Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening“, *J Appl Crystallogr* **25** (1992) 559-570.
- [115] Balzar, D.: „X-ray diffraction line broadening: modeling and applications to high-Tc superconductors“, *J Res Natl Inst Stand Technol* **98** (1993) 321.

- [116] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B.: „Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ”, *J Appl Crystallogr* **20** (1987) 79-83.
- [117] Bošković, S.; Đurović, D.; Matović, B.; Čančarević, M.; Dohčević-Mitrović, Z.; Popović, Z. V.; Zinkevich, M.; Aldinger, F.: „Reaction of $\text{Ce}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanopowders synthesis“, *Mater Sci Forum* **518** (2006) 95-100.
- [118] Matović, B.; Dukić, J.; Devečerski, A.; Bošković, S.; Ninić, M.; Dohčević-Mitrović, Z.: „Crystal Structure Analysis of Nd-Doped Ceria Solid Solutions“, *Sci Sinter* **40** (2008) 63-68.
- [119] Matovic, B.; Dohcevic-Mitrovic, Z.; Radovic, M.; Brankovic, Z.; Brankovic, G.; Boskovic, S.; Popovic, Z. V.: „Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders”, *J Power Sources* **193** (2009) 146-149.
- [120] Quarton, M.; Svoronos, D.: „Crystallographic study of neodymium nitrate hexahydrate”, *J Solid State Chem* **42** (1982) 325-327.
- [121] DiffractPlus (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-evaluation-options.html>)
- [122] Search/Match (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-phase-analysis.html>)
- [123] JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) - International Center for Diffraction Data (<http://www.icdd.com/>)
- [124] Mentus, S.; Mioč, U.: „Odabrane metode fizičko-hemijske analize“, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
- [125] Kaluđerović, B.: „Prilog proučavanju procesa dobijanja ugljeničnih vlaknastih materijala programiranih svojstava“. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Doktorska teza, 2005.
- [126] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *J Am Chem Soc* **60** (1938) 309-319.

- [127] Barrett, E. P.; Youner, L. G.; Halenda, P.: „The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms“, *J Am Chem Soc* **73** (1951) 373-380.
- [128] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Gadkaree, K. P.: „Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons“, *J Colloid Interf Sci* **192** (1997) 250-256.
- [129] Kaneko, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H.: „Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons“, *Carbon* **30** (1992) 1075-1088.
- [130] Setoyama, N.; Suzuki, T.; Kaneko, K.: „Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon“, *Carbon* **36** (1998) 1459-1467.
- [131] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Choma, J.: „Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons“, *Carbon* **36** (1998) 1447-1458.
- [132] Kaneko, K.; Ishii, C.; Kanoh, H.; Hanzawa, Y.; Setoyama, N.; Suzuki, T.: „Characterization of porous carbons with high resolution α_s -analysis and low temperature magnetic susceptibility“, *Adv Colloid Interface Sci* **76-77** (1998) 295-320.
- [133] Antić-Jovanović, A.: „Molekulska spektroskopija - apektrohemijski aspekti“, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2002.
- [134] Welsch, A. M.; Maier, B. J.; Mihailova, B.; Angel, R. J.; Zhao, J.; Paulmann, C.; Engel, J. M.; Gospodinov, M.; Marinova, V.; Bismayer, U.: „Transformation processes in relaxor ferroelectric $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ heavily doped with Nb and Sn“, *Z Kristallogr* **226** (2011) 126-137.
- [135] Fujiwara, H.: „Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Application“, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan, 2007.
- [136] Tompkins, H. G.; Irene, E. A.: „Handbook of ellipsometry“, Springer- Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 2005.

- [137] Bhadeshia, H. K. D. H.: „Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis”. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy.
www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf
- [138] JCPDS File No. 34-0394 (CeO₂), International Center for Diffraction Data.
- [139] Kuemmerle, E. A.; Heger, G.: „The Structures of C–Ce₂O_{3+δ}, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀“, *J Solid State Chem* **147** (1999) 485-500.
- [140] Aškračić, S.; Dohčević-Mitrović, Z.; Kremenović, A.; Lazarević, N.; Kahlenberg, V.; Popović, Z. V.: „Oxygen vacancy-induced microstructural changes of annealed CeO_{2-x} nanocrystals“, *J Raman Spectrosc* **43** (2012) 76-81.
- [141] Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R.: „Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects“, *Phys Rev B* **48** (1993) 178-185.
- [142] Dohčević-Mitrović, Z. D.; Šćepanović, M. J.; Grujić-Brojčin, M. U.; Popović, Z. V.; Bošković, S. B.; Matović, B. M.; Zinkevich, M. V.; Aldinger, F.: „The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0≤x≤0.25) nanopowders“, *Solid State Commun* **7** (2006) 387-390.
- [143] Nakajima, A.; Yoshihara, A.; Ishigame, M.: „Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂“, *Phys Rev B* **50** (1994) 13297-13307.
- [144] Dohčević-Mitrović, Z. V.; Grujić-Brojčin, M.; Šćepanović, M.; Popović, Z. V.; Bošković, S.; Matović, B.; Zinkevich, M.; Aldinger, F.: „Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-δ} nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells“, *J Phys-Condens Mat* **18** (2006) 2061-2068.
- [145] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.: „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity“, *Pure Appl Chem* **57** (1985) 603-619.

- [146] Prekajski, M.; Kremenović, A.; Babić, B.; Rosić, M.; Matović, B.; Radosavljević-Mihajlović, A.; Radović, M.: „Room-temperature synthesis of nanometric α -Bi₂O₃“, *Mater Lett* **64** (2010) 2247-2250.
- [147] JCPDS File No. 27-0053 (α -Bi₂O₃), International Center for Diffraction Data.
- [148] Malmros, G.: „The Crystal Structure of α -Bi₂O₃“, *Acta Chem Scand* **24** (1970) 384-386.
- [149] Sillen, L. G.: „On the crystal structure of monoclinic α -Bi₂O₃“, *Z Kristallogr A* **103** (1941) 274-290.
- [150] Narang, S. N.; Patel, N. D.; Kartha, V. B.: „Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃“, *J Mol Struct* **327** (1994) 221-235.
- [151] Ivanov, S. A.; Tellgren, R.; Rundlöf, H. Orlov, V. G.: „Structural studies of α -Bi₂O₃ by neutron powder diffraction“, *Powder Diffr* **16** (2001) 227-230.
- [152] Betsch, R. J.; White, W. B.: „Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives“, *Spectrochim Acta A* **34** (1978) 505-514.
- [153] Popovic, Z. V.; Thomsen, C.; Cardona, M.; Liu, R.; Stanisić, G.; Kremer, R.; König, W.: „Phonon characterization of Bi₂(Sr_{1-x}Ca_x)₂CuO_{6+ δ} by infrared and Raman spectroscopy“, *Solid State Commun* **66** (1988) 965-969.
- [154] Crossley, A.; Graves, P.R.; Myhra, S.: „Raman microprobe studies of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ extrinsic and intrinsic effects“, *Physics C* **176** (1991) 106-112.
- [155] Kuo, Y. K.; Liou, B. T.; Yen, S. H.; Chu, H. Y.: „Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende In_xGa_{1-x}N“, *Opt Commun* **237** (2004) 363-369.
- [156] Denton, A. R.; Ashcroft, N. W.: „Vegard's law“, *Phys Rev A* **43** (1990) 3161-3664.

- [157] Baranchikov, A. E.; Polezhaeva, O. S.; Ivanov, V. K.; Tretyakov, Y. D.: „Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria“, *Cryst Eng Comm* **12** (2010) 3531-3533.
- [158] Ping, L.; Chen, I.; Hahn, J. E.; Tien, T. Y.: „X-ray Absorption Studies of Ceria with Trivalent Dopants“, *J Am Ceram Soc* **74** (1991) 958-967.
- [159] Guo, S.; Arwin, H.; Jacobsen, S. N.; Järrendahl, K.; Helmersson, U.: „A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering“, *J Appl Phys* **77** (1995) 5369-5376.
- [160] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A.: „Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium“, *Phys Status Solidi* **15** (1966) 627-637.
- [161] Losurdo, M.: „Relationship among surface processing at the nanometer scale, nanostructure and optical properties of thin films“, *Thin Solid Films* **455** (2004) 301-312.
- [162] Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W.: „Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 “, *Solid State Ionics* **116** (1999) 339-349.
- [163] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.: „Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density“, Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2004.
- [164] Patnaik, P.: „Handbook of Inorganic Chemicals“, The McGraw-Hill, New York, USA, 2002., 115-116.
- [165] JCPDS File No. 27-0050 (β - Bi_2O_3), International Center for Diffraction Data.
- [166] Oxtoby, D. W.: „New perspectives on freezing and melting“, *Nature* **347** (1990) 725-730.
- [167] Chan, R. W.: „Melting and the surface“, *Nature* **323** (1986) 668-669.
- [168] Dos Santos, M. L.; Lima, R. C.; Riccardi, C. S.; Tranquilin, R. L.; Bueno, P.R.; Varela, J. A.; Longo, E.: „Preparation and characterization of ceria nanospheres by

microwave-hydrothermal method”, *Mater Lett* **62** (2008) 4509-4511.

[169] Zawadzki, M.: „Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process”, *J Alloy Compd* **454** (2008) 347-351.

[170] Khalil, M. S.; Elkabee, L. A.; Murphy, B.: „Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol–gel process of ultrasonically dispersed cerium(IV) isopropoxide”, *Micropor Mesopor Mater* **78** (2005) 83-89.

[171] Li, L.; Chen, Y.: „Preparation of nanometer-scale CeO₂ particles via a complex thermo-decomposition method”, *Mat Sci Eng A* **406** (2005) 180-185.

[172] Yu, X.; Ye, P.; Yang, L.; Yang, S.; Zhou, P.; Gao, W.: „Preparation of hexagonal cerium oxide nanoflakes by a surfactant-free route and its optical property”, *J Mater Res* **22** (2007) 3006-3013.

[173] Ho, C.; Yu, J. C.; Kwong, T.; Mak, A. C.; Lai, S.: „Morphologycontrollable synthesis of mesoporous CeO₂ nano- and microstructures”, *Chem Mater* **17** (2005) 4514-4522.

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija D. Prekajski rođena je 21. 8. 1984. godine u Zrenjaninu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine. Diplomirala je 2009. godine na Geološkom odseku (Smer za mineralogiju i kristalografiju, Katedra za kristalografiju) s temom „Struktura i mikrostruktura nanočestičnog litijum-ferita” pod mentorstvom profesora dr Aleksandra Kremenovića. Školske 2009/2010 upisala je doktorske studije na istom fakultetu.

Od oktobra 2009. godine zaposlena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča”. Zvanje istraživač-saradnik stekla je 2010. godine.

Naučno istraživački rad Marije Prekajski odvija se u oblasti mineralogije, kristalografije i nanomaterijala, pri čemu je fokus naučno-istraživačkog rada sinteza i karakterizacija novih oksidnih nanostrukturnih materijala, kao što su dopirani oksidi cerijuma i bizmuta, sa akcentom na primeni Ritveldove metode u određivanju strukturnih i mikrostrukturnih osobina dobijenih materijala.

Autor je i ko-autor četrnaest radova u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja. Rezultat doktorske disertacije Marije Prekajski su tri rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima.

**OBAJVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA
PROISTEKLA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE**

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. **Prekajski, M.;** Kremenović, A.; Babić, B.; Rosić, M.; Matović, B.; Radosavljević-Mihajlović, A.; Radović, M.: „Room-temperature synthesis of nanometric α -Bi₂O₃”, *Mater Lett* **64** (2010) 2247-2250.
2. **Prekajski, M.;** Dohčević-Mitrović, Z.; Radović, M.; Babić, B.; Pantić, J.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Nanocrystalline solid solution CeO₂-Bi₂O₃”, *J Eur Ceram Soc* **32** (2012) 1983-1987.
3. **Prekajski, M.;** Fruth, V.; Andronescu, C.; Trandafilović, L. V.; Pantić, J.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Thermal stability of Ce_{1-x}Bi_xO_{2-δ} (x = 0.1-0.5) solid solution“, *J Alloys Compd*, **578** (2013) 26-31.

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M34)

1. **Prekajski, M.;** Rosić, M.; Babić, B.; Fruth, V.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Synthesis and characterization of nanosized Bi₂O₃”, XII Electroceramics, 13.-16. June, 2010. Trondheim, Norway, Book of abstracts, 50.
2. **Prekajski, M.;** Dohčević-Mitrović, Z.; Babić, B.; Bucevac, D.; Logar, M.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Nanocrystalline CeO₂-Bi₂O₃ solid solutions”, Advanced Research Workshop „Engineering Ceramics 2011” from Materials to Components Smolenice Castle, Slovakia, May 08.-12, 2011, Book of abstracts, 94.
3. **Prekajski, M.;** Matović, B.: „Synthesis, characterization and electrical properties of Ce_{1-x}Bi_xO_{2-δ} solid solution“, 13th International Conference of the European Ceramic Society, Limoges, France, 23.-27. June, 2013. Book of abstracts.

**Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja sa međunarodnim učestvovanjem
štampana u izvodu (M32)**

1. **Prekajski, M.;** Kremenovic, A.; Rosic, M.; Babic, B.; Matovic, B.: „Synthesis and characterization of nanosized Bi_2O_3 ”, XVII Conference of the Serbian Crystallographic Society, June, 2010. Ivanjica, Serbia, Book of Abstracts, 50-51.
2. **Prekajski, M.:** „Nanocrystalline Solid Solutions $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ “, 1st Conference of the Serbian Ceramic Society, 17.-18. March, 2011. Belgrade, Serbia. Book of Abstracts, 55.
3. **Prekajski, M.;** Dohčević-Mitrović, Z.; Radović, M.; Babić, B.; Pantić, J.; Kremenović, A.; Matović, B.: „Synthesis and characterization of $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solution”, XVIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, 2.-4. June, 2011. Andrevlje, Serbia, Book of Abstracts, 30-31.
4. **Prekajski, M.;** Pantić, J.; Fruth, V.; Trandafilović, L. V.; Matović, B.; Kremenović, A.: „Thermal stability of $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$) solid solution”, XX Conference of the Serbian Crystallographic Society, 13.-15. June, 2013. Avala, Serbia, Book of Abstracts, 62-63.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Прекајски
број индекса 814/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација нанопрахова у $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ систему

- 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, 19.09.2013.

Марија Прекајски

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Марија Прекајски
Број индекса	814/2009
Студијски програм	Докторске академске студије
Наслов рада	Синтеза и карактеризација нанопрахова у CeO₂-Bi₂O₃ систему
Ментор	Проф. др. Александар Кременовић

Потписани/а Марија Прекајски

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, 19.09.2013.

Марија Прекајски

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 нанопрахова у $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ систему

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

Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

у Београду, 19.09.2013.

Марија Прекајска

1. **Ауторство** - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство - некомерцијално – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Прекајски
број индекса 814/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација нанопрахова у $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ систему

- 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, 19.09.2013.

Марија Прекајски

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Марија Прекајски
Број индекса	814/2009
Студијски програм	Докторске академске студије
Наслов рада	Синтеза и карактеризација нанопрахова у CeO₂-Bi₂O₃ систему
Ментор	Проф. др. Александар Кременовић

Потписани/а Марија Прекајски

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, 19.09.2013.

Марија Прекајски

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 нанопрахова у $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ систему

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

Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

у Београду, 19.09.2013.

Марија Прекајска

1. **Ауторство** - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство - некомерцијално – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.