

# Sinteza gela volfram-trioksida rastvaranjem volframa u vodonik-peroksidu i promene prilikom termičkog tretiranja u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi

Radovan Georgijević<sup>1</sup>, Slavko Mentus<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, Srbija

## Izvod

Ispitivani su struktura i termičko ponašanje u vazduhu i redukcionoj atmosferi uzoraka WO<sub>3</sub>. Uzorak I pripremljen je rastvaranjem finog praha elementarnog volframa u vodonik-peroksidu (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i uparavanjem rastvora u vazduhu na temperaturi 60 °C. Deo uzorka osušenog na 60 °C dodatno je zagrevan u vazduhu na temperaturi 430 °C (uzorak II). Rendgenskom strukturnom analizom, elektronskom mikroskopijom i termijskom analizom pokazano je da je uzorak I amorfnih hidratizirani gel sastava WO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O dok je drugi bezvodan monoklinični WO<sub>3</sub>, srednjeg prečnika čestica 100 nm. Istovremenom termogravimetrijskom i diferencijalnom termijskom analizom u redukcionoj atmosferi ispitan je proces redukcije oba tipa uzorka do metala. Za redukovani dehidratizirani uzorak, elektronskom mikroskopijom određena je raspodela metalnih čestica po veličini prečnika.

**Ključne reči:** elektronska mikroskopija; redukcija u vodoniku; termijska analiza; volfram; volfram-trioksid.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Zadnjih godina oksidi volframa su dosta proučavani zbog svojih izvanrednih fizičkih i hemijskih osobina i širokog spektra potencijalne primene na polju nano elektronike, na primer elektrohromnih, optičkih i solar-nih uređaja, gasnih senzora itd. Trioksid volframa strogo stehiometrijskog sastava je veoma važan poluprovodnik široke zabranjene zone [1], a sub-oksidi mogu biti dobri provodnici ili superprovodnici [2]. Za pripremu volframovih oksida u vidu filmova razvijene su razne metode bazirane na reakcijama u vodenim rastvorima i termičkoj obradi. Različitim postupcima pripreme WO<sub>3</sub> dobijaju se različiti sastavi, sa različitim molarnim udelima zaostale vode, a to može uticati na poluprovodničke i termalne osobine i električnu provodljivost [1,2].

Literatura pokazuje da je zagrevanjem u atmosferi vodonika moguće volfram-trioksid redukovati do metalnog volframa u vidu praha ili filma na inertnom nosaču [1–6]. Takođe, u literaturi se može naći da je metalni volfram rastvorljiv u vodonik-peroksidu po opštoj reakciji  $2W + 3H_2O_2 \rightarrow 2WO_3 + 3H_2(g)$ , i da se sušenjem ovakvog rastvora mogu dobiti hidratizirane forme volfram-oksida raznih stepena hidratacije [6–10].

U literaturi nema podataka o tome da li rastvaranje volframa u vodonik-peroksidu teče pri stehiometrijskom odnosu reaktanata, niti kako izgleda talog dobijen

sušenjem makro-količina rastvora. Stoga je cilj ovog rada bio je da se detaljnije ispita i opiše proces rastvaranja, odredi sadržaj vode u proizvodu i struktura uzorka posle sušenja na različitim temperaturama, a zatim da se redukcija u vodoniku uzoraka prethodno grejanih do različitih temperatura ispita termogravimetrijskom metodom, i konačno da se elektronskom mikroskopijom ispita oblik i veličina čestica tako dobijenog metalnog praha.

## EKSPERIMENTALNI RAD

### Sinteza uzorka

Sinteza uzoraka hidratiziranog WO<sub>3</sub> je planirana na sličan način kako je opisana u literaturi [6]. Sledeći literaturni opis, na analitičkoj vagi odmeren je volframov prah (Metco, 3M7-6H) mase približno 1 g. Preko toga je dodato 5ml 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> što bi prema literaturi trebalo da je dovoljno za potpuno rastvaranje ove količine metala. Posle kraćeg perioda mirovanja, došlo je do snažne egzotermne reakcije koja je rezultirala u rastvaranju samo jednog dela volframovog praha i prestanku reakcije. Pošto je rastvaranje bilo nepotpuno, dodato je još 2 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> što je omogućilo da se još jedan deo metala rastvori. Posle usporavanja reakcije i stajanja preko noći pojavio se, osim viška metalnog praha još i beli talog, koji je dodatkom par kapi 30 % rastvora H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lako rastvoren. Dobijeni bistri rastvor je dekantovanjem odvojen od taloga nerastvorenog metalnog volframa. Sukcesivnim dodavanjem manjih količina vodonik-peroksida ostatak volframovog praha je potpuno rastvoren. Ovim

NAUČNI RAD

UDK 546.78–31:537.533.35:544

*Hem. Ind.* 65 (3) 279–286 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND101228009G

Prepiska: S. Mentus, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12–16, 11158 Beograd, Srbija.

E-pošta: [slavko@ffh.bg.ac.rs](mailto:slavko@ffh.bg.ac.rs)

Rad primljen: 28. decembar, 2010

Rad prihvaćen: 7. februar, 2011

je pokazano da reakcija rastvaranja ne prestaje zbog eventualne pasivizacije metala, nego isključivo zbog utroška vodonik-peroksida, koji se očigleno troši ne samo na rastvaranje metala po zakonima stehiometrije, nego i zbog katalitičkog razlaganja na metalnoj površini. Principijelno je, dakle, moguće rastvoriti svu raspoloživu količinu volframa, ali uz znatno veće utroške vodonik-peroksida nego što je navedeno u literaturi [6].

Sve frakcije rastvora koje su sadržale ukupnu polaznu količinu volframa, sastavljene su u zajedničku staklenu čašu i sušene 20 sati u sušnici na temperaturi od 60 °C. Posle uparavanja, formirao se svetlo zeleno-žuti talog u vidu prozračne skrame dobro slepljene za zidove čaše. Ovaj talog je struganjem metalnom kašikom odvojen od zidova čaše (uzorak I). Deo tog taloga je još dodatno žaren u peći 60 min na temperaturi od 430 °C (uzorak II).

### Karakterizacija sintetisanih uzoraka

Mikroskopsko posmatranje sintetisanih oksidnih uzorka, kao i metalnih prahova dobijenih redukcijom oksida, izvršeno je pomoću elektronskog mikroskopa JOEL JSM-6610LV. Za ova snimanja korišćena su uvećanja u opsegu 1000–50000×.

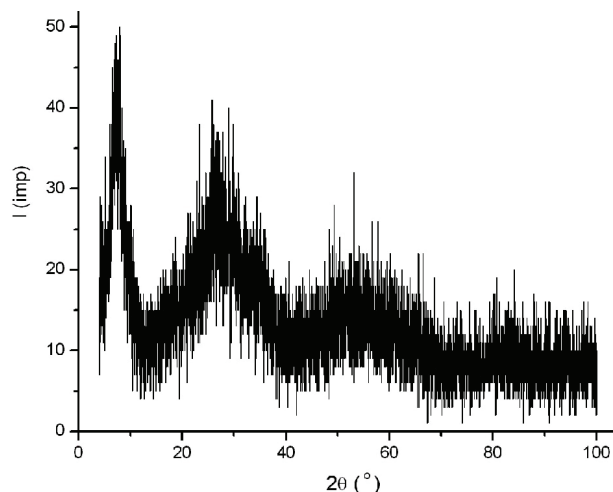
Kristalografska struktura sintetisanih uzoraka je proveravana rendgenskom difrakcijom praha (XRD) pomoću rendgenskog difraktometra Philips PW-1710, koristeći  $\text{CuK}\alpha$  zračenje talasne dužine  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ . Ugaoni interval snimanja je iznosio  $4\text{--}120^\circ$  ugla  $2\theta$ , sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem od 0,6 s na svakom koraku. Snimanje je rađeno na sobnoj temperaturi.

Istovremena termijska analiza promene mase i razlike temperatura (TG/DTA) izvršena je na uređaju TA SDT 2960. Ova ispitivanja su urađena u redukcionoj atmosferi koju je činila smeša argona i vodonika u zapreminskom odnosu 75% argona i 25% vodonika, dobijena od gasova čistoće 5N (Messer). Radni opseg temperatura u kojem su snimane termijske krive bio je od 25 do 980 °C, sa brzinom grejanja od 15 °C/min.

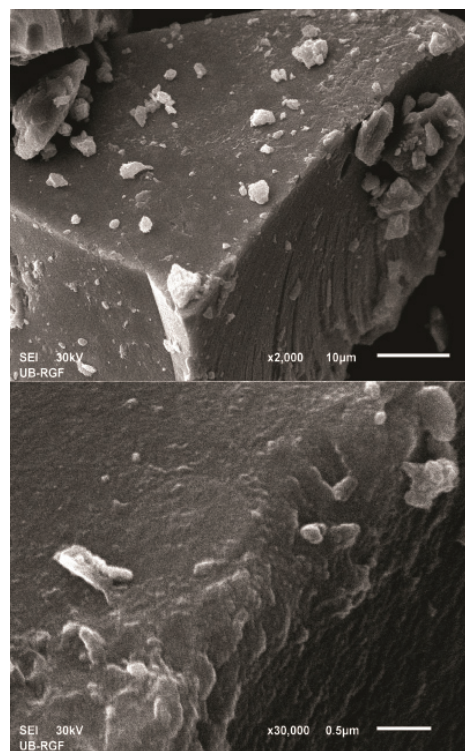
### REZULTATI I DISKUSIJA

Analizama su podvrgnuta dva uzorka, prvi dobijen sušenjem rastvora volframa u vodonik-peroksidu na 60 °C (I), i drugi dobijen daljim zagrevanjem uzorka I tokom 60 min na vazduhu na 430 °C (II). Posle grejanja na 430 °C nisu se na uzorku II mogle primetiti okom vidljive promene u odnosu na polazni uzorak I.

Rendgenski difraktogram uzorka I, prikazan na slici 1 ima veliki šum i nema intenzivnih linija. Difrakcione linije su široke i loše razdvojene, što znači da je uzorak amorfan odnosno da se radi o gelu. Na slici 2 koja prikazuje mikroskopski snimak tog uzorka vide se glatke ljuspice staklastog loma, čak i pri povećanjima do 50000×.



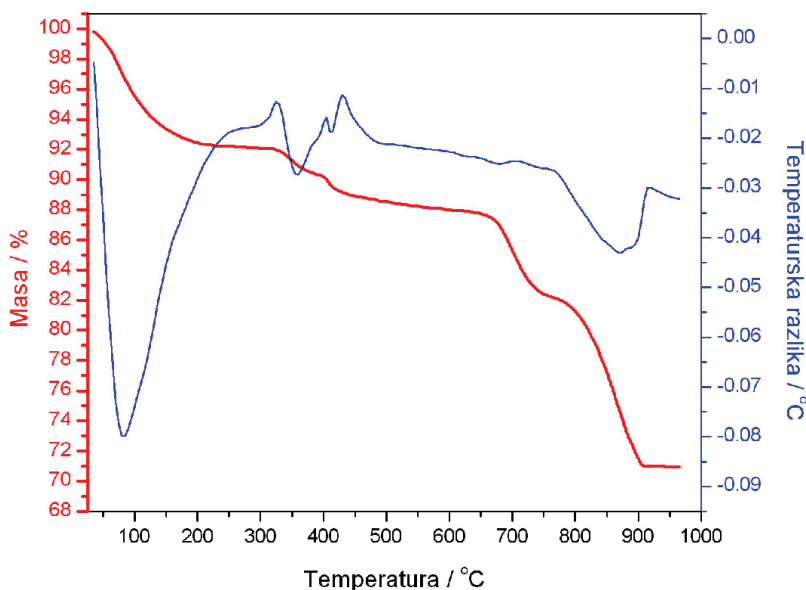
Slika 1. Rengenski difraktogram gela  $\text{WO}_3$  (uzorak I) dobijenog rastvaranjem W u  $\text{H}_2\text{O}_2$  i uparavanjem rastvora na 60 °C.  
Figure 1. X-Ray diffraction patterns of  $\text{WO}_3$  gel (sample I) obtained by dissolution of W in  $\text{H}_2\text{O}_2$  and evaporation of the solution at 60 °C.



Slika 2. Mikrosnimak gela  $\text{WO}_3$ .  
Figure 2. SEM Images of  $\text{WO}_3$  gel.

Pri zagrevanju uzorka I u aparatu za termijsku analizu u redukcionoj atmosferi 25%  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ , pri brzini zagrevanja  $15 \text{ °C min}^{-1}$ , sa krajnjom temperaturom od 980 °C neophodnom za redukciju  $\text{WO}_3$  do metala [2], dobijeni su termijski dijagrami prikazani na slici 3.

Na termogramu promene mase sa temperaturom (TG), do temperature 250 °C uočava se pad mase sa početnih 100 na 92%. Termogram razlike temperatura (DTA)

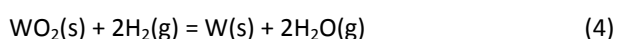
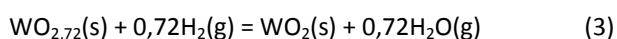
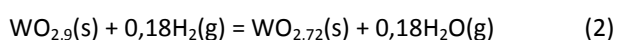
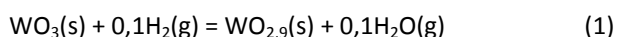


Slika 3. Termogrami istovremene termogravimetrije i diferencijalne termijske analize gela  $WO_3$ , snimljeni u protoku 25%  $H_2+Ar$ , brzinom grejanja  $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Figure 3. Simultaneous thermograms of the thermogravimetry and the differential thermal analysis of  $WO_3$  gel, recorded in the stream of 25%  $H_2 + Ar$ , at the heating rate of  $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

u tom intervalu beleži negativnu temperaturnu razliku, tj. endotermnu reakciju. To odgovara procesu otpuštanja vode, i to očigledno onog njenog dela koji je najslabije vezan u hidratisanom gelu  $WO_3$ . U toku daljeg grejanja od 250 do 300  $^\circ\text{C}$  pad mase je neznatan, a u intervalu od 300 do 550  $^\circ\text{C}$  na TG dijagramu uočava se dodatni vidljiv pad mase od 4%, koji je prema DTA krivoj delom egzoterman a delom endoterman, pri čemu je endotremnost naglašenija. Ovo se može pripisati otpuštanju jače vezane vode (endoterman proces), i faznoj promeni (egzoterman proces) što je u skladu sa ranije saopštenim rezultatima [4], gde je nađeno da hidratisan volfram-trioksid u rasponu temperatura od 250 do 450  $^\circ\text{C}$  gubi zaostalu vodu i iz heksagonalnog prelazi u monoklinični kristalografski oblik. Na osnovu podataka sa TG krive može se izračunati količina vode koja ulazi u sastav uzorka I. Iz smanjenja mase od 100 do 88,33% pri rastu temperature od sobne do 450  $^\circ\text{C}$ , koji je pripisan gubitku vode, procenjeno je da uzorak I predstavlja hidratisani volfram-trioksid molekulske formule  $WO_3 \cdot 1,5H_2O$ .

Prema radovima [14,15] gde je istraživani nastanak kristala volframa pri redukciji volfram-trioksida vodonikom na visokim temperaturama (950  $^\circ\text{C}$ ) redukcija bezvodnog  $WO_3$  do  $W$  u atmosferi  $H_2$  teče sledećim koracima:

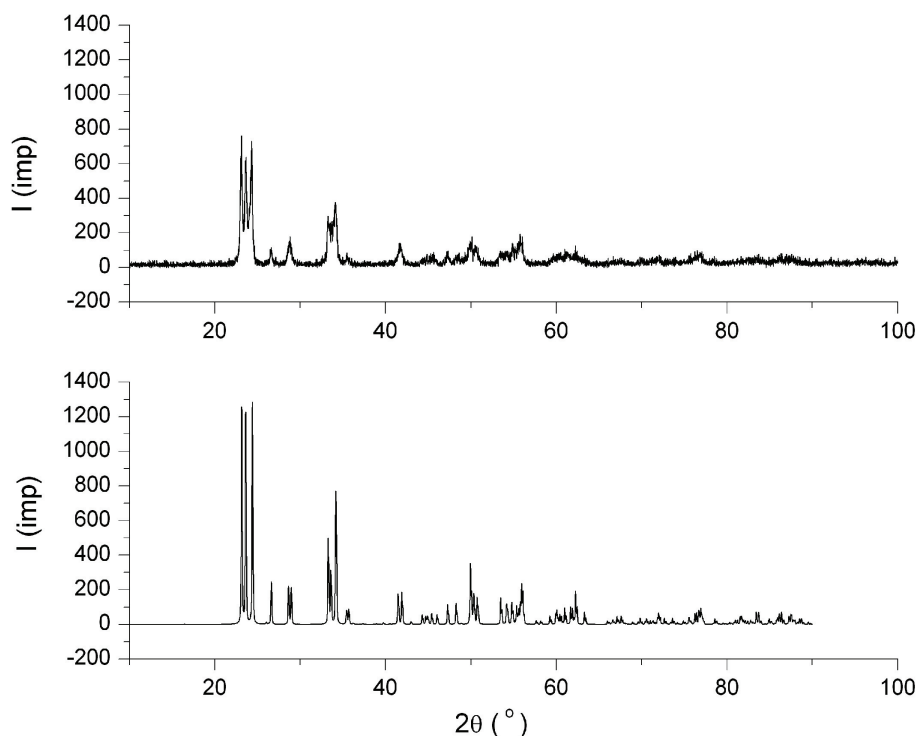


Ako prema termogravimetrijoj krivoj smatramo da plato koji se proteže u intervalu temperatura od 450 do 600  $^\circ\text{C}$  odgovara postojanju čistog dehidratiranog  $WO_3$ , pri grejanju iznad 600  $^\circ\text{C}$  do kraja intervala merenja (980  $^\circ\text{C}$ ) zapažamo novi gubitak u dva stupnja, prvi koji se završava sa zaostalom masom od 82% i drugi sa zaostalom masom 71%. Očigledno se ovde radi o redukciji anhidrida  $WO_3$  prvo do četvorovalentnog oksida,  $WO_2$ , a zatim do metalnog volframa,  $W$  [2,14], s tim da je izostalo formiranje intermedijernih vrsta između  $WO_3$  i  $WO_2$  po reakcijama (2) i (3).

Uzorak II napravljen je tako što je uzorak I grejan na 430  $^\circ\text{C}$  upravo imajući u vidu, na osnovu termograma na slici 3, da se hidrat dobijen uparavanjem rastvora volframa na 60  $^\circ\text{C}$  oslobađa vode u potpunosti na temperaturi iznad 400  $^\circ\text{C}$ . Šta se pri tome događa sa strukturom uzorka provereno je rendgenostrukturalnom analizom i elektronskom mikroskopijom. Rendgenski difraktogram praha uzorka (II) dat je na slici 4.

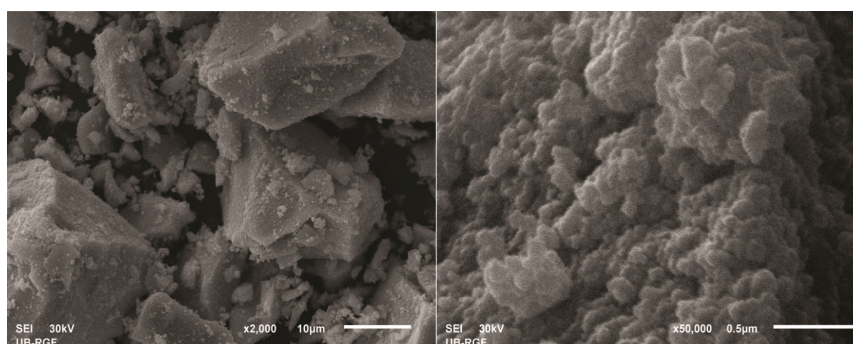
Poređenjem sa bazom kristalografskih podataka, na osnovu jednakosti difraktograma sa difraktogramom monokliničnog  $WO_3$ , zaključeno je da sintetisani hidrat (I) posle oslobađanja od vode grejanjem na 430  $^\circ\text{C}$  prelazi u kristalni  $WO_3$  monoklinične forme. Taj prelaz odgovara malom egzotermnom maksimumu na 430  $^\circ\text{C}$  na DTA krivoj na slici 3.

Pod elektronskim mikroskopom, pri uvećanju 2000 $\times$ , ne vidi se bitna razlika između uzorka pre (slika 2) i posle termičke obrade na 430  $^\circ\text{C}$  (slika 5). Međutim ako se uporede slike pri uvećanjima 50000 $\times$ , jasno se vidi da je uzorak posle zagrevanja na 430  $^\circ\text{C}$  postao zrnast,



Slika 4. Rendgenski difraktogrami  $\text{WO}_3$  dobijenog grejanjem gela  $\text{WO}_3$  do  $430\text{ }^\circ\text{C}$  (gore) i monokliničnog  $\text{WO}_3$  iz baze kristalografskih podataka (ICSD 80-056) (dole).

Figure 4. X-Ray diffraction patterns of  $\text{WO}_3$  obtained by heating of  $\text{WO}_3$  gel at  $430\text{ }^\circ\text{C}$  (top) and monoclinic  $\text{WO}_3$  taken from the crystallographic data base (ICSD 80-056) (bottom).



Slika 5. Mikrosnimak  $\text{WO}_3$  dobijenog grejanjem gela  $\text{WO}_3$  na  $430\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 60 min.

Figure 5. The SEM images of  $\text{WO}_3$  obtained by heating of  $\text{WO}_3$  gel at  $430\text{ }^\circ\text{C}$  for 60 min.

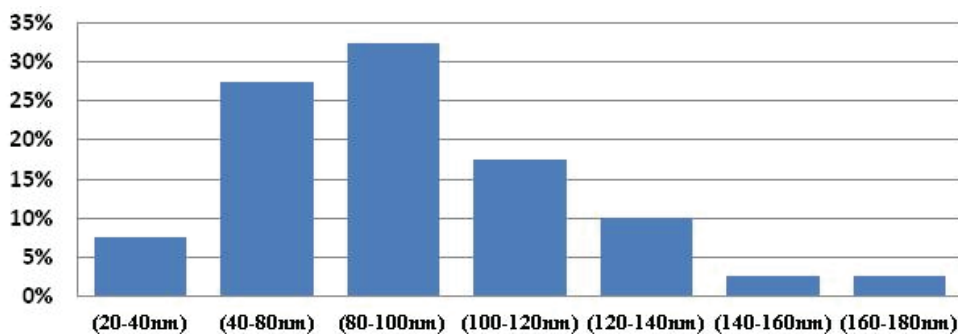
što se može pripisati preraspodeli mase prilikom prelaska amorfne u kristalnu formu.

Slika 5 je upotrebljena za merenje raspodele veličine kristala što je prikazano grafički na slici 6, sa koje se vidi da najveći procenat čestica ima dimenzije u rasponu od 80 do 120 nm.

Uzorak II takođe je podvrgnut termijskoj analizi u redukcionoj atmosferi. Na dijagramu na slici 7, do  $500\text{ }^\circ\text{C}$  uočava se mali pad mase od 0,6% koji je praćen endotermnim odstupanjem DTA linije, koje najverovatnije potiče od vode koju je dehidratirani uzorak naknadno vezao iz atmosfere.

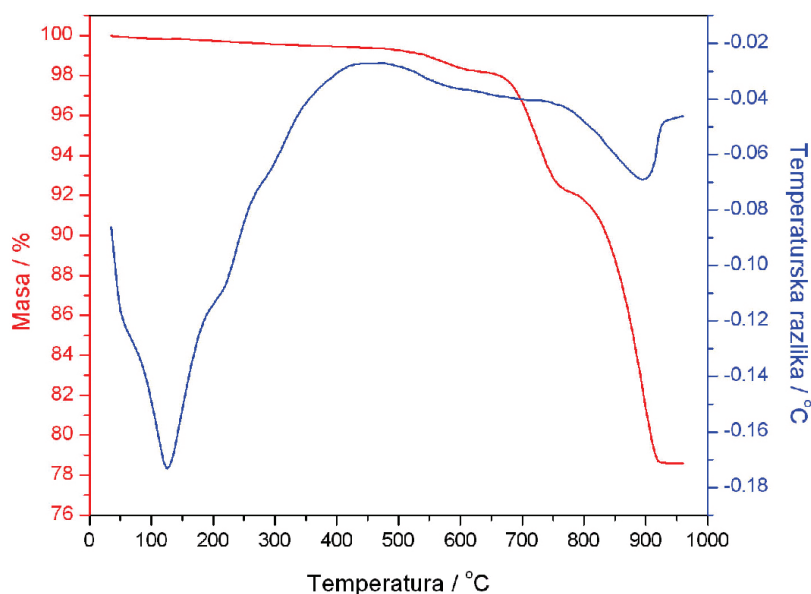
Za razliku od prethodnog grafika termijske analize (slika 3), koji je ukazivao na samo dva stepena reduk-

cije:  $\text{WO}_3$  do  $\text{WO}_2$  i  $\text{WO}_2$  do W, na slici 7 se uočavaju tri pada mase, koji počinju na  $505$ ,  $659$  i  $785\text{ }^\circ\text{C}$ , i plato koji počinje na  $931\text{ }^\circ\text{C}$  i odgovara elementarnom volframu. Stoga je, na osnovu šeme date u literaturi [14,15], opravdano pretpostaviti da se između  $505$  i  $605\text{ }^\circ\text{C}$  odigrava formiranje intermedijera  $\text{WO}_{2,9}$  i  $\text{WO}_{2,72}$  ali u ovom slučaju ne u jasno razdvojenim stupnjevima, nego nepotpuno, kao jedan jedinstven usrednjeni pad mase. Zatim od  $667$  do  $764\text{ }^\circ\text{C}$  redukcija teče do stanja  $\text{WO}_2$  i konačno od  $792$  do  $924\text{ }^\circ\text{C}$  odigrava se redukcija  $\text{WO}_2$  u W. Preciznije su promene mase sa temperaturom, očitane sa dijagrama na slici 7, prikazane u tabeli 1, gde su upoređene sa padom mase teorijski očekivanim na osnovu stehiometrijskih jednačina (1)–(4).



Slika 6. Raspodela broja čestica WO<sub>3</sub> sa slike 5 po prečnicima.

Figure 6. The distribution of WO<sub>3</sub> particles from Figure 5 with respect to particle diameter.



Slika 7. Termogrami istovremene termogravimetrije i diferencijalne termijske analize redukcije WO<sub>3</sub> dobijenog grejanjem gela WO<sub>3</sub> na 430 °C tokom 60 min, snimljeni u atmosferi 25% H<sub>2</sub>+Ar, brzinom grejanja 15 °C min<sup>-1</sup>.

Figure 7. Simultaneous thermograms of the thermogravimetry and the differential thermal analysis of WO<sub>3</sub> reduction, which was obtained by heating of WO<sub>3</sub> gel at 430 °C for 60 min, recorded in the 25% H<sub>2</sub> + Ar atmosphere, at the heating rate of 15 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 1. Eksperimentalne i računске vrednosti gubitka mase prilikom redukcije anhidrovanog WO<sub>3</sub>  
Table 1. Experimental and calculated values of mass loss during the reduction of anhydrous WO<sub>3</sub>

Hemijska formula	Relativna atomska/molekulska masa	Masa, %	
		Stehiometrijske vrednosti	Eksperimentalne vrednosti
WO <sub>3</sub>	231,85	100	100
WO <sub>2,9</sub>	230,25	99,3	99,0
WO <sub>2,72</sub>	227,37	98,07	–
WO <sub>2</sub>	215,86	93,11	92,9
W	183,85	79,29	79,5

Prema slici 3, polazak od visoko hidratisanog uzorka sprečava pojavu intermedijernih nestehiometrijskih oksida u ranoj fazi redukcije. Međutim, ni termogram visoko dehidratiranog uzorka nije pokazao jasno razložen proces nastajanja literaturno nagoveštenih intermedijera u nizu WO<sub>3</sub> → WO<sub>2</sub>. Uz to, poređenjem slika 3 i 7 vidi se da se redukcija hidratisanog oksida do elemen-

tarnog volframa završava na nešto nižoj temperaturi (900 °C) nego dehidratiranog uzorka (930 °C) što se može tumačiti usporenim uređivanjem u kristale kada se u termovagi polazi direktno od hidratisanog uzorka, u odnosu na odgrejan i prema tome već granulovan uzorak (uporediti mikroskopske snimke na slikama 2 i 5).

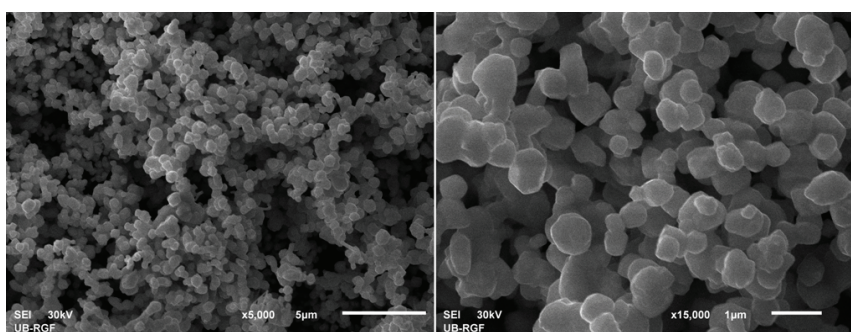
Uzorci dobijeni redukcijom volfram-oksida do 980 °C, po veličini pada mase, predstavljaju čist metalni volfram. Da bi se ispitao srednji prečnik čestica dobijenog metala, napravljeni su njegovi mikroskopski snimci koji su prikazani na slici 8.

U te svrhe, deo površine na slici 8 upotrebljen je za merenje dimenzija kristala i određivanje raspodele broja čestica po veličini prečnika. Rezultati su prikazani grafički na slici 9.

su verovatno manje čestice brže rasle, što je dovelo do raspodele prečnika čestica redukovanog materijala sa dva maksimuma, prikazane na slici 9.

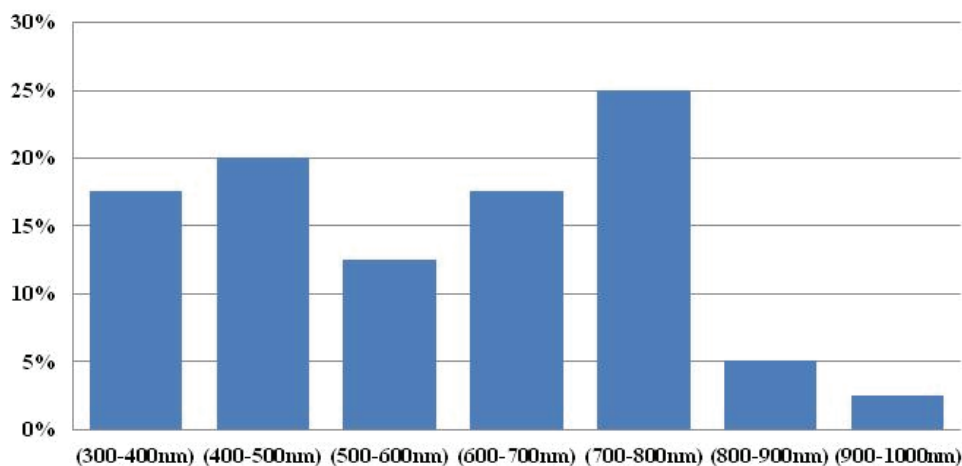
## ZAKLJUČAK

U ovom radu ostvaren je sledeći kružni proces: rastvaranje praha volframa u vodonik-peroksidu, izolovanje volfram-trioksida iz tog rastvora uparavanjem i re-



Slika 8. Mikrosnimak praha W dobijenog redukcijom uzorka  $WO_3(II)$ .

Figure 8. SEM Images of W powder obtained by the reduction of the sample  $WO_3(II)$ .



Slika 9. Raspodela broja čestica volftama sa slike 8 po dijametrima.

Figure 9. Distribution of the tungsten particles from Figure 8 along the diameter axis.

Slika 9 pokazuje da je srednji prečnik kristala volframa reda 1000 nm, što je za red veličine više od srednjeg prečnika zrna uzorka  $WO_3$  odgrejanog na 430 °C i predstavljenog na slici 5. Kriva raspodele na slici 9 ima dva maksimuma, dok kriva raspodele polaznog oksida ima samo jedan maksimum. Pošto zbog vrlo visoke tačke topljenja, odnosno male pokretljivosti, atoma volframa nije očekivano da do ukрупnjavanja čestica dolazi tokom same redukcije, logično je pretpostaviti da je u procesu grejanja oksidnog uzorka u termovagi do početka procesa redukcije, došlo do ukрупnjavanja kristala u odnosu na srednji prečnik prikazan na slici 6, do dimenzija sličnih onim na slici 8, i da su u stvari oksidni kristali te veličine pretrpeli proces redukcije. Pri tome

redukcija oksida nazad do praha volframa. Praćenje delova ovog ciklusa metodama rendgenostrukturalne analize, elektronske mikroskopije i termijske analize omogućilo je da se dobije celovita slika, koju nije moguće dobiti iz postojećih parcijalnih literaturnih podataka, o relativnom utrošku vodonik-peroksida prilikom rastvaranja, izgledu taloga i mikroskopskim promenama prilikom dehidratacije, kao i odnosu prečnika čestica oksida prema prečniku iz njih dobijenih metalnih čestica.

Za rastvaranje volframa, koje inače teče bez pasivizacije, potrebno je utrošiti više vodonik-peroksida od stehiometrijske količine, zbog njegovog paralelnog katalitičkog razlaganja. Talog dobijen sušenjem na 60 °C je prozirna žućkasto-zelena masa dobro slepljena za zi-

dove čaše, koja se mogla mehanički odvojiti vidu ljustica sličnih izlomljenoj staklenoj foliji (uzorak I). Za ovaj uzorak rendgenskom difrakcijom utvrđena je amorfnost struktura. Pod elektronskim mikroskopom uzorak je imao homogen izgled do povećanja od čak 50000 $\times$ . Termogravimetrijski je određen sadržaj 1,5 mol vode po molu  $\text{WO}_3$  koja se pri zagrevanju oslobađa do oko 400 °C.

Uzorak I odgrejan na 430 °C (uzorak II) rendgenskom difrakcijom pokazao je kristalnu strukturu monokliničnog  $\text{WO}_3$ . Skenirajućom elektronskom mikroskopijom pri povećanju 50000 $\times$  vidi se sitnokristalna struktura sa veličinama kristala reda 100 nm.

Pri zagrevanju u redukcionoj atmosferi 25%  $\text{H}_2$  + Ar, posle početnog gubitka različitih količina vode, redukcija počinje na oko 505 °C za dehidratisan i na oko 670 °C za hidratisan uzorak i završava se na oko 900 °C. Pad mase do završetka procesa redukcije odgovara stehiometrijski redukciji volfram-trioksida do metala. Mikroskopska fotografija metalnog praha ukazuje da su kristali metala za red veličine veći od polaznih kristala  $\text{WO}_3$  odgrejanog na 430 °C, što pokazuje da tokom grejanja uzorka u termovagi do početka redukcije dolazi do naglog porasta srednjeg dijametara čestica oksida. Rasporeda čestica metala po dijametrima, za razliku od rasporeda čestica polaznog oksida, pokazuje dva maksimuma.

#### Zahvalnica

S.M. zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj za podršku kroz projekt III45014 i Fondu za naučni rad SANU za podršku kroz projekt F-190: „Elektrokataliza u savremenim procesima konverzije energije“.

#### LITERATURA

- [1] J. Livage, G. Guzman, Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates, *Solid State Ionics* **84** (1996) 205–211.
- [2] Y.M. Li, M. Hibino, M. Miyayama, T. Kudo, Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature, *Solid State Ionics* **134** (2000) 271–279.
- [3] M. Ardestani, H. Arabi, H. Razavizadeh, H.R. Rezaie, B. Jankovic, S. Mentus, An investigation about the activation energies of the reduction transitions of fine dispersed  $\text{CuWO}_{4-x}/\text{WO}_{3-x}$  oxide powders, *Int. J. Refract. Met. H.* **28** (2010) 383–387.
- [4] I.M. Szilágyi, J. Pfeifer, C. Balázs, A.L. Tóth, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, G. Pokol, Thermal stability of hexagonal tungsten trioxide in air, *J. Thermal. Anal. Cal.* **94** (2008) 499–505.
- [5] A.K. Srivastava, M. Deepa, S. Singh, R. Kishore, S.A. Agnihotry, Microstructural and electrochromic characteristics of electrodeposited and annealed  $\text{WO}_3$  films, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1161–1168.
- [6] H.-Ju Kim, J.-Ho Lee, I.-H. Sohn, T.-J. Hwang, K.-Y. Lee, Preparation of tungsten metal film by spin coating method, *Korea-Australia Rheology J.* **14** (2002) 71–76.
- [7] G.A. Niklasson, A. Norling, G. Possnert, L. Berggren, Optical properties of amorphous tungsten oxide films: Effect of stoichiometry, *J. Phys. Conf. Ser.* **100** (2008) 082023.
- [8] G.A. Niklasson, L. Berggren, A.-L. Larsson, Electrochromic tungsten oxide: the role of defects, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **84** (2004) 315–328.
- [9] I. Matolinova, M. Gillet, E. Gillet and V. Matolin, A study of tungsten oxide nanowire self-organized on mica support, *Nanotechnology* **20** (2009) 445604–445613.
- [10] D.-M. Na, L. Satyanarayana, G.-P. Choi, Y.-J. Shin, J.S. Park, Surface morphology and sensing property of  $\text{niwo}_3$  thin films prepared by thermal evaporation, *Sensors* **5** (2005) 519–528.
- [11] E. Lassner, S. Wolf-Dieter, Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Kluwer Academic, New York, 1999.
- [12] J.W. Dodd, K.H. Tonge, Analytical Chemistry by Open Learning – Thermal Methods, J. Wiley and Sons, London, 1987.
- [13] S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
- [14] X.-W. Wu, J.-S. Luo, B.-Z. Lu, C.-H. Xie, Z.-M. Pi, M.-Z. Hu, T. Xu, G.-G. Wu, Z.-M. Yu., D.-Q. Yi, Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China* **19** (2009) 785–789.
- [15] L. Sha, Z.J. Qiu, Thermodynamic calculation on reduction of tungsten oxide in  $\text{H}_2$  atmosphere, *Int. J. Refract. Met. H.* **26** (2008) 362–366.

**SUMMARY****THE SYNTHESIS OF TUNGSTEN TRIOXIDE GEL BY DISSOLUTION OF TUNGSTEN IN HYDROGEN PEROXIDE AND ITS TRANSFORMATIONS DURING THE HEAT TREATMENT IN OXIDATION AND REDUCTION ATMOSPHERES**Radovan Georgijević<sup>1</sup>, Slavko Mentus<sup>1,2</sup><sup>1</sup>*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*<sup>2</sup>*Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The structure and the thermal behavior of  $WO_3$  samples in air and in reduction atmosphere were studied. Sample 1 was prepared by the dissolution of fine metallic tungsten powder in hydrogen peroxide followed by solvent evaporation in the air at 60 °C. Sample 2 was obtained by draining a part of sample 1 at 60 °C and then heating it up to 430 °C. By means of X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and thermal analysis, it was evidenced that sample 1 was an amorphous hydrated gel, with the  $WO_3 \cdot 1.5H_2O$  composition, while the second one was the anhydrous monoclinic  $WO_3$  with the mean particle size of 100 nm. Additionally, using thermogravimetric and differential thermal analysis simultaneously in the reduction atmosphere, both samples types were examined. After reduction, the population of metal particles with respect to the particle diameter was examined using electron microscopy.

*Keywords:* Electron microscopy • Reduction in hydrogen atmosphere • Thermal analysis • Tungsten • Tungsten trioxide