



INSTITUUT VOOR MATERIAALONDERZOEK



Faculteit Wetenschappen

Synthese en karakterisering van de precursor en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supergeleider via de hydroxide co-precipitatie methode

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
Richting Scheikunde
aan het Limburgs Universitair Centrum
te verdedigen door

INGE SCHILDERMANS

Promotor : Prof. Dr. L.C. Van Poucke
Co-promotoren : Prof. Dr. J. Mullens
Prof. Dr. J. Yperman

Diepenbeek 1998

546

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LUC



03 04 00504657

980513



14 MEI 1998

546

SCHI

1998

.luc.luc.luc.

8. 3. 8

8. 3. 8



INSTITUUT VOOR MATERIAALONDERZOEK



Faculteit Wetenschappen

Synthese en karakterisering van de precursor en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ supergeleider via de hydroxide co-precipitatie methode

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
Richting Scheikunde
aan het Limburgs Universitair Centrum
te verdedigen door

INGE SCHILDERMANS

980513



14 MEI 1998

Promotor : Prof. Dr. L.C. Van Poucke
Co-promotoren : Prof. Dr. J. Mullens
Prof. Dr. J. Yperman

Diepenbeek 1998

Dankwoord

De afgelopen zes jaar van intensief wetenschappelijk onderzoek zijn zeer leerrijk geweest, zowel op wetenschappelijk als niet-wetenschappelijk vlak. Doctoreren is immers niet alleen maar wat proefjes uitvoeren en de resultaten opschrijven, maar bevat ook het interpreteren van resultaten, het zoeken naar het oplossen van problemen, het optimaliseren van nieuwe toestellen, contacten leggen,... Dit alles kan niet door één persoon gedaan worden, doch daarbij is de hulp van vele anderen nodig die ik hier zou willen aanhalen.

Mijn ouders wil ik in de eerste plaats danken voor de mogelijkheden die ze me gaven gedurende mijn studies, maar ook voor hun steun die ik in al die jaren mocht genieten.

Mijn promotor, Prof. Dr. Lucien Van Poucke, dank ik voor de geboden mogelijkheden en wetenschappelijke begeleiding, voor zijn goede ideeën en voorstellen.

Prof. Dr. J. Mullens ben ik dankbaar voor de gesprekken op wetenschappelijk vlak, voor de aanmoedigingen en voor zijn blijvend optimisme.

Prof. Dr. J. Yperman ben ik erkentelijk voor de aanwijzingen die hij op praktisch gebied gaf, in het bijzonder betreffende de analysetechnieken en T_c -meting.

Prof. Dr. Y. Kahn dank ik voor de hulp die hij mij geboden heeft bij het optimaliseren van de T_c -meting.

Voor het oplossen van kleine problemen kon ik altijd steunen op een goede technische en administratieve ploeg. Koen Van Vinkenroye, de elektronicus, stond altijd klaar voor het verhelpen van elektronische haperingen en het geven van technische achtergrond. Jos Kaelen, de glasblazer, ben ik zeer dankbaar. Het was de man waar ik steeds terecht kon voor

kunstwerken in glas wanneer ik weer een nieuwe opstelling had bedacht. Bovendien stond hij ook klaar voor andere problemen, zoals het calibreren van de ovens. Kristel Rappoort dank ik voor de vele bestellingen die ze in al die jaren heeft doorgegeven, het secretariaat SBG voor de administratie. Magda Ieven, de tekenares, stond altijd klaar voor het maken van tekeningen. Hilde Pellaers en Christel Willems, medewerkers van het IMO, zorgden voor de SEM, respectievelijk XRD-opnames.

Kristien Brassinne zou ik willen bedanken voor de vele discussies, de gezellige babbels en de steun.

Verder wil ik alle andere collega's bedanken, ook degene die reeds vertrokken zijn, van de groep anorganische scheikunde, maar ook die van organische scheikunde, FTO en didactiek scheikunde, die samen voor een aangename werksfeer zorgden.

Tenslotte, maar zeker niet in de laatste plaats, wil ik een speciaal woord van dank richten tot Rolf, die steeds voor mij klaar stond en die me in moeilijke perioden steeds wist op te beuren.

Inge Schildermans

Inhoud

1. SITUERING.....	1
1.1. Geschiedenis en kenmerken van de supergeleider.....	1
1.1.1. Geschiedenis van de supergeleider	1
1.1.2. Kenmerkende eigenschappen	4
1.2. Veelbelovende toepassingen	9
1.3. Synthese van de hoge-temperatuursupergeleiders	15
1.3.1. Droge weg methode	15
1.3.2. Natte weg methode.....	16
1.3.2.1. Co-precipitatie.....	16
1.3.2.2. Sol-gel.....	17
1.3.2.3. Aërosol technieken	18
1.3.3. Oxidatie van metallische precursoren	19
1.4. Hydroxidemethode.....	20
1.5. Doelstelling en opbouw van de thesis.....	21
1.6. Referenties	23
2. EXPERIMENTELE GEGEVENS	29
2.1. Hydroxide co-precipitatie	30
2.2. Synthese van CO ₂ -vrij natriumhydroxide.....	32
2.2.1. Bereiding van CO ₂ -vrij natriumhydroxide.....	33
2.2.2. Gran-plots	33
2.2.3. Bepalen van het CO ₃ ²⁻ -gehalte in het NaOH.....	35

2.3. Het Solgaswater programma	38
2.4. Stellen van de stockoplossingen	44
2.5. Analysetechnieken.....	49
2.5.1. Atomaire absorptie spectrometrie (AAS).....	49
2.5.2. Inductief gekoppeld plasma (ICP-AES).....	52
2.5.3. Infrarood spectroscopie (IR)	54
2.5.4. Thermogravimetrische analyse (TGA)	54
2.5.4.1. Thermogravimetrie gekoppeld met de massaspectrometer (TG-MS)	55
2.5.4.2. Thermogravimetrie gekoppeld met Fourier Transform infrarood (TG-FTIR)	56
2.5.5. Ionen chromatografie (IC).....	56
2.5.6. X-straal diffractie (XRD).....	57
2.5.7. Scanning elektronen microscopie (SEM)	58
2.6. T _c -meting.....	59
2.7. IJking van de ovens.....	66
2.8. Referenties.....	72
3. SYNTHESE EN KARAKTERISERING VAN DE HYDROXIDEPRECURSOR UITGAANDE VAN METAALNITRATEN EN NATRIUMHYDROXIDE.....	75
3.1. Synthese en karakterisering van de enkelvoudige systemen.....	75
3.1.1. Koperprecursor	76
3.1.1.1. Synthese van de koperprecursor uitgaande van kopernitrat en natriumhydroxide.....	76
3.1.1.2. Karakterisering van de koperprecursor	77
3.1.1.2.1. X-straal diffractie.....	77
3.1.1.2.2. Infrarood	81
3.1.1.2.3. Thermische analyse.....	82
3.1.1.3. Synthese van de koperprecursor uitgaande van kopernitrat, ammoniak en natriumhydroxide	86
3.1.1.4. Karakterisering van de koperprecursor gesynthetiseerd met kopernitrat, ammoniak en natriumhydroxide.....	87

3.1.1.4.1. X-straal diffractie	87
3.1.1.4.2. Infrarood	88
3.1.1.4.3. Thermogravimetrische analyse	88
3.1.2. Yttriumprecursor	90
3.1.2.1. Synthese van de precursor met yttriumnitraat en natriumhydroxide	90
3.1.2.2. Karakterisering van de precursor	91
3.1.2.2.1. X-straal diffractie	91
3.1.2.2.2. Bepaling van x en y in $Y_2(OH)_x(NO_3)_y \cdot zH_2O$	93
3.1.2.2.3. Thermogravimetrie gekoppeld aan massaspectrometrie	95
3.1.2.2.4. Thermogravimetrie gekoppeld aan Fourier Transform Infrarood	98
3.1.2.3. Synthese en karakterisering van de yttriumprecursor met yttriumnitraat, ammoniak en natriumhydroxide	100
3.1.3. Bariumprecursor	101
3.2. Synthese van het ternair systeem	103
3.2.1. Synthese bij hogere temperatuur	104
3.2.2. Precipitatie via een $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ -oplossing en een yttrium- en koperbevattende oplossing	105
3.2.3. Co-precipitatie door menging van drie oplossingen	106
3.2.3.1. Menging van $Ba(OH)_2$, NaOH en een oplossing van Y- en Cu-nitraat	106
3.2.3.2. Menging van 2M NaOH verzadigd met $Ba(OH)_2$, een Y-Ba-Cu-nitraat oplossing en een 4M NaOH verzadigd met $Ba(OH)_2$	106
3.3. Besluit	107
3.4. Referenties	109
4. SYNTHESE EN ANALYSE VAN DE HYDROXIDEPRECURSOR UITGAANDE VAN METAALPERCHLORATEN EN NATRIUMHYDROXIDE	113
4.1. Synthese van het ternair systeem	114
4.1.1. Synthese van de precursor gebruikmakend van metaalperchloraten en 1M NaOH	114
4.1.2. Synthese van de precursor gebruikmakend van metaalperchloraten en 4M NaOH	118

4.1.2.1. Synthese en probleemstelling	118
4.1.2.2. Aangepaste synthesesewegen	121
4.1.2.2.1. Invloed van kiemen	122
4.1.2.2.2. Invloed van krassen	124
4.1.2.2.3. Invloed van ultrasone trillingen	124
4.1.2.2.4. Invloed van de temperatuur	125
4.1.3. Welke filter is het meest geschikt?	127
4.1.4. Welk waswater wordt er gebruikt?	128
4.1.5. Invloed van de wachttijd op de synthese	130
4.2. Synthese en karakterisering van de enkelvoudige systemen	132
4.2.1. Koperprecursor	132
4.2.2. Yttriumprecursor	134
4.2.3. Bariumprecursor	136
4.3. Analyse van de Y123-precursor	137
4.4. Thermische behandeling van de hydroxideprecursor	143
4.4.1. Thermische behandeling bij verschillende temperaturen	145
4.4.2. Invloed van kortere thermische behandelingen op de supergeleidende eigenschappen	151
4.4.3. Invloed van de calcinatietijd en -temperatuur op de vorming van de supergeleidende fase	155
4.4.3.1. Invloed van de calcinatietijd op de vorming van de supergeleidende fase	155
4.4.3.2. Invloed van de calcinatietemperatuur op de vorming van de supergeleidende fase	157
4.4.4. Invloed van het malen tijdens de calcinatie op de supergeleidende eigenschappen	158
4.5. Vergelijking tussen de droge en hydroxide co-precipitatie methode	159
4.6. Besluit	164
4.7. Referenties	166
BESLUIT EN ALGEMENE SAMENVATTING	169

Hoofdstuk 1

Situering

De ontdekking van de hoge temperatuurssupergeleiders in 1986 heeft een grote interesse doen ontstaan in de wetenschappelijke gemeenschap. Professoren, doctorandi en zelfs studenten van verschillende wetenschappelijke disciplines, zoals scheikunde, natuurkunde, materiaalkunde,... werden gefascineerd door de eigenschappen van dit nieuwe materiaal, alsook door de toepassingsmogelijkheden. Ook ik kreeg de kriebel te pakken!

In dit hoofdstuk zal eerst het begrip supergeleiding (geschiedenis, eigenschappen, synthese) in het kort uitgelegd worden, waarna overgaan wordt op de situering van mijn doctoraatsthesis in het groter geheel van onderzoeken naar materialen met specifieke en stabiele supergeleidende parameters.

1.1. Geschiedenis en kenmerken van de supergeleider

1.1.1. Geschiedenis van de supergeleider

Supergeleiding werd toevallig ontdekt door de Nederlandse fysicus Heike Kamerlingh Onnes in 1911 [1] toen hij bij het meten van de elektrische weerstand van een kwikdraad

waarnam dat deze nul werd bij 4.2K. Verder onderzoek wees uit dat bij verschillende andere metalen hetzelfde fenomeen waar te nemen was. Dit was volledig in tegenspraak met gekende prekwantummechanische theorieën die voorspelden dat de elektrische weerstand slechts nul zou worden in een perfect metaal bij het absolute nulpunt. Deze merkwaardige elektrische eigenschap werd supergeleiding genoemd.

Mede door de vele toepassingsmogelijkheden van supergeleiders heeft men naar materialen met steeds hogere kritische temperatuur (temperatuur waarbij de weerstand 0 is) gezocht. In 1941 werd het niobium-nitride ontdekt met een kritische temperatuur (T_c) van 15K. In 1973 produceerde Galaver een stoechiometrische film van Nb_3Ge met een supergeleidende transitietemperatuur van 23.1K. De temperatuur boven het normale kookpunt van vloeibaar waterstof was bereikt! In de volgende jaren liepen alle ondernemingen om materialen met hogere T_c te krijgen uit op een misser. Tot eind 1986 bleef Nb_3Ge de supergeleider met de hoogste kritische temperatuur. Men geloofde dan ook dat het fenomeen 'supergeleiding' zich alleen beperkte tot lagere temperaturen.

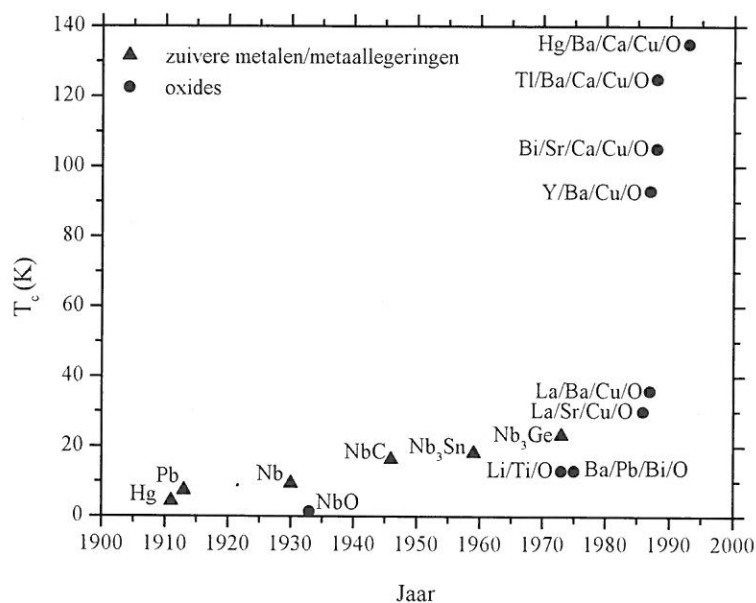
Alhoewel in 1933 reeds supergeleiding werd waargenomen in een oxide (NbO met een T_c van 1.5K) werd daar niet veel aandacht aan geschonken, daar er reeds andere niobium componenten waren met hogere transitietemperaturen. Bovendien waren de meeste oxides eerder gekend als isolator dan als geleider. Bednorz en Müller, twee wetenschappers verbonden aan het research laboratorium van IBM in Zurich, waren na jarenlang onderzoek te hebben gedaan op metalen en metallische legeringen, overgestapt op de gemengde oxides. In hun zoektocht naar mogelijke hogere T_c -materialen steunden ze op de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theorie. Het werk van de Franse groep geleid door Raveau, op La-Ba-Cu-oxide systemen [2] wekte hun belangstelling, daar dit systeem aan vele criteria voldeed, die volgens hen noodzakelijk waren om een oxide supergeleider te bekomen. Het onderzoek van Bednorz en Müller op dit systeem leidde tot een artikel in april 1986 met als titel 'Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system' [3], waarin de weerstand nul werd bij 30K. Dit betekende de grote doorbraak! Vele onderzoeksgroepen stortten zich op deze nieuwe klasse van supergeleiders.

Begin 1987 werd een supergeleider gevonden met een transitietemperatuur van 36K door het barium in het Ba-La-Cu-O te vervangen door Sr [4]. De groep geleid door Paul Chu

in Houston bekwam een T_c -waarde van 52K [5] door $Ba_xLa_{5-x}Cu_3O_{5(3-y)}$ onder druk te zetten. Het idee ontstond dan ook La te vervangen door kleinere ionen. Het resultaat liet niet lang op zich wachten. Chu publiceerde in Physical Review Letters in 1987 [6] reeds een nieuwe supergeleider bestaande uit Y-Ba-Cu-O met een transitietemperatuur van 93K. Een supergeleidende technologie gebaseerd op vloeibaar stikstof in plaats van vloeibaar helium, had enorme technologische implicaties als gevolg. Het werk van Chu en zijn collega's, dat zo snel volgde op de uitvinding van Bednorz en Müller, zorgde voor een nog grotere drijfkracht naar onderzoek in deze nieuwe klas van materialen.

In 1988 synthetiseerden Maeda et al. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ met een T_c van respectievelijk 10, 85 en 110K voor $n= 1, 2$ en 3 [7]. Nog in hetzelfde jaar kondigden Sheng en Hermann de ontdekking van een supergeleider, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [8], met een nog hogere transitietemperatuur van 125K aan. In 1993 werd een supergeleider van het Hg-Ba-Ca-Cu-O systeem gevonden met een kritische temperatuur van boven de 130K [9]. Onder een druk van 150kbar verhoogde de T_c zelfs naar 150K [10].

In figuur 1.1 wordt een overzicht gegeven van de kritische temperatuur van verschillende materialen. Het verhogen van de T_c van 4 tot 23K kostte de onderzoekers 60 jaren. In minder dan 21 jaren is men erin geslaagd om de transitietemperatuur van 23K in Nb_3Ge tot 135K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$ te doen toenemen. Hierdoor gestimuleerd en doordat er geen theoretisch redenen zijn om aan te nemen dat supergeleiding bij kamertemperatuur niet mogelijk is, blijft men op zoek naar materialen met steeds hogere kritische temperaturen.



Figuur 1.1: overzicht van de kritische temperatuur van verschillende materialen in functie van hun ontdekkingsjaar.

1.1.2. Kenmerkende eigenschappen

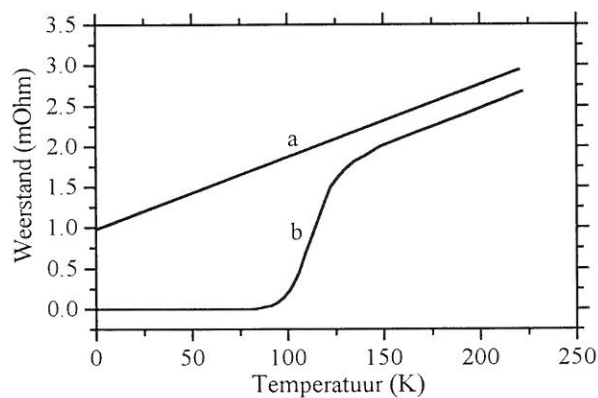
Zoals reeds in vorig punt werd aangehaald, worden supergeleiders gekarakteriseerd door een kritische temperatuur. Naast het ontbreken van een elektrische weerstand wordt supergeleiding echter ook gekenmerkt door een even verrassend magnetisch effect. Deze twee eigenschappen, waaraan een supergeleider moet voldoen, zullen hieronder verder worden uitgelegd.

De kritische temperatuur

Zoals de naam ‘supergeleider’ al zegt, is een belangrijke eigenschap van dit materiaal het geleiden van de stroom. Gewone elektrische geleiders worden gekenmerkt door een

weerstand. De elektronen, die verantwoordelijk zijn voor de geleidbaarheid, worden verstrooid en ondervinden bijgevolg altijd een weerstand. Deze verstrooiing kan veroorzaakt worden door de vibraties van de atomen in het atoomrooster (intrinsiek), ofwel door inwendige structuurdefecten (extrinsiek). Bij verlaging van de temperatuur zal de intrinsieke weerstand verlagen, doch de weerstand zal nooit volledig nul worden omwille van de extrinsieke weerstand, die altijd blijft bestaan, daar een perfect metaal niet bestaat (figuur 1.2a).

Bij een supergeleider ziet men bij het afkoelen een plotselinge verandering van de weerstand (figuur 1.2b). De weerstand is niet meer waarneembaar; men zegt dat er een weerstand nul optreedt. De temperatuur waarbij de overgang van de normale naar supergeleidende toestand gebeurt, noemt men de kritische temperatuur, T_c , ook wel transitietemperatuur genoemd. De overgang van de normale naar supergeleidende staat gebeurt in een welbepaald temperatuursinterval, de transitiebreedte. De breedte van dit interval is afhankelijk van verschillende factoren, zoals onzuiverheden, defecten, korrelgrootte, korrelgrenzen,....



Figuur 1.2: verloop van de weerstand als functie van de temperatuur
a. voor een geleider
b. voor een supergeleider

Een verklaring voor dit fenomeen bij lage temperatuurssupergeleiders, i.e. metalen en metaallegeringen, kan gevonden worden in de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theorie [11]. Volgens deze theorie wordt de stroom niet gedragen door elektronen, maar door paren van

elektronen (cooperparen). Elk paar bestaat uit twee elektronen met tegengestelde impulsen en spins. In de BCS-theorie wordt elk paar behandeld alsof het een afzonderlijk deeltje is, met een massacentrum gelegen tussen de twee elektronen. De beweging van de massacentra van de paren is in tegenstelling tot de beweging van gewone elektronen, zeer coherent. De kracht die twee elektronen samenbindt tot een cooperpaar is indirect van oorsprong. De negatieve elektrische lading van elk elektron oefent een aantrekkende kracht uit op de omringende metaalionen, waardoor een kleine distortie van het rooster optreedt en aldus een gebied met verhoogde positieve lading ontstaat. Het is deze lading die het andere elektron aantrekt. De bindingskracht is zeer zwak. De energie nodig om de paren van elkaar te scheiden wordt de gap-energie (Δ) genoemd. De BCS-theorie veronderstelt dat supergeleiding optreedt, wanneer de aantrekkende interactie tussen twee elektronen door fononuitwisseling de gewone afstotende coulombinteractie overtreft. De nulweerstand kan worden verklaard door aan te nemen dat de cooperparen slechts verstrooid kunnen worden, wanneer de energie die overgedragen wordt tijdens een botsing minstens gelijk is aan Δ . Bij zeer lage temperatuur kan deze energie niet geleverd worden door de fononen.

De BCS-theorie kan echter niet toegepast worden op de hoge temperatuurssupergeleiders. Vele theoretici zijn echter van mening dat men wel in deze richting moet zoeken. Maar zoals Sir Nevill Mott in 1987 al schreef: 'There are probably as many theories as theorists', is men vandaag de dag nog altijd niet achter de juiste theorie omtrent het bestaan van supergeleiding in hoge temperatuurssupergeleiders.

Het Meissner-effect

In 1933 maakten Meissner en Öchsenfeld, twee Duitse fysici, een ontdekking van fundamenteel belang: wanneer een supergeleider wordt afgekoeld in een magnetisch veld, wordt bij het bereiken van de kritische temperatuur de magnetische flux volledig verdreven uit het binnenste van de supergeleider [12]. Dit noemt men het Meissner-effect. Men zegt dat een supergeleider (enkel voor de supergeleiders van het type I) een perfecte diamagneet is.

Samen met het Meissner-effect wordt ook dikwijls het woordje 'levitatie' genoemd. Hierbij zweeft de supergeleider als het ware boven een magneet. Verandering van magnetisch

veld veroorzaakt Eddy-stromen (afschermingsstromen) op het oppervlak van de supergeleider. In tegenstelling tot gewone metalen, blijven deze in supergeleiders bestaan wanneer het veld constant wordt gehouden of verdwijnt, omdat ze geen weerstand ondervinden. Deze stromen veroorzaken een magnetisch veld dat de effecten van het uitwendige veld in de supergeleider tenietdoet. Bovendien stoten het opgewekte magnetisch veld en het aangelegd magnetisch veld elkaar af, zodat de supergeleider kan zweven boven de magneet of omgekeerd.

Andere belangrijke kenmerken van supergeleiders zijn de kritische stroomdichtheid en de kritische veldsterkte. De meeste toepassingen eisen immers dat er een relatief grote stroom door de supergeleiders kan gestuurd worden of dat men kan werken in een sterk magnetisch veld.

De kritische veldsterkte.

Alle supergeleiders gaan over naar de normale staat als er een welbepaald magnetisch veld, groter dan de kritische veldsterkte (H_c) wordt aangelegd. De supergeleider wordt als het ware vernietigd. Hierbij dient wel onderscheid gemaakt te worden tussen supergeleiders van het type I en type II.

De type I supergeleiders zijn materialen waarbij het aangelegde magnetisch veld ($H < H_c$) volledig wordt uitgestoten bij temperaturen lager dan T_c . Daar de magnetische flux (B) binnen het specimen gegeven wordt door

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \quad \mu_0: \text{permeabiliteit}$$

en in de supergeleidende toestand $B=0$ volgt hieruit dat de magnetisatie (M) gelijk doch tegengesteld is aan het magnetisch veld (H) of dat de susceptibiliteit (χ) = -1. Vanaf het moment dat het uitwendige magnetisch veld de kritische veldsterkte overschrijdt en het bijgevolg de supergeleider kan binnendringen, gaat het materiaal over naar de normale staat.

In type II supergeleiders heeft men twee kritische veldsterkten, nl. H_{c1} en H_{c2} . Wanneer een supergeleider in een magnetisch veld wordt gebracht kleiner dan H_{c1} krijgt men een perfecte diamagneet. Wordt de magnetische veldsterkte opgevoerd tot boven H_{c1} , maar onder H_{c2} , dan zal het magnetisch veld langzaam het materiaal binnendringen, doch de

weerstand blijft nul. Men krijgt een gemengde toestand, gekenmerkt door normale ($B \neq 0$) en supergeleidende ($B=0$) gebiedjes. Pas wanneer velden groter dan H_{c2} worden toegepast, gaat de supergeleider over naar de normale staat en is de indringing van het veld volledig.

De kritische stroomdichtheid

Buiten de kritische veldsterkte speelt nog een andere parameter, namelijk de kritische stroom (I_c), een belangrijke rol in supergeleiding. Wanneer een stroom groter dan I_c door een supergeleider wordt gestuurd, gaat deze over naar de normale toestand. Dit fenomeen is ook bekend als het Silsbee-effect. Daar de kritische waarde afhankelijk is van de monstergrootte en dus niet vergelijkbaar is voor materialen met verschillende grootte, gebruikt men eerder het begrip kritische stroomdichtheid (J_c). Deze wordt gedefinieerd als kritische stroom per oppervlakte-eenheid. De kritische stroomdichtheid is afhankelijk van het materiaal waaruit de supergeleider vervaardigd is, van de vorm van de supergeleider en is bij hoge temperatuurssupergeleiders meestal anisotropisch.

De stroomdichtheid (J) die vloeit door de supergeleider kan men opsplitsen in twee componenten: $J = J_i + J_B$. J_i ontstaat wanneer er een transportstroom door het monster wordt gestuurd, J_B is te wijten aan de afschermingsstromen (zie Meissner-effect) die ontstaan wanneer de supergeleider in een magnetisch veld wordt gebracht. Beide stromen induceren een magnetisch veld. Wanneer dit veld groter wordt dan H_c (type I) of H_{c2} (type II) zal de supergeleider overgaan naar de normale toestand. J zal dan groter zijn dan J_c .

In een hoge temperatuurssupergeleider zal wanneer een veld wordt aangelegd tussen H_{c1} en H_{c2} een gemengde toestand ontstaan, d.w.z. dat er gewone en supergeleidende gebieden ontstaan. Er ontstaan vortices. Vortices kunnen vergeleken worden met gaten in een stuk kaas. Door een gat kan een magnetische veldlijn de supergeleider binnendringen. Rond deze magnetische veldlijnen vloeien de Eddy-stroompjes. De diameter van zo'n vortex of niet-supergeleidend gebied, varieert van supergeleider tot supergeleider en is niet afhankelijk van het aangelegde veld. Het aantal vortices is wel afhankelijk van het magnetisch veld; hoe groter het veld, hoe meer vortices er ontstaan. Wanneer er nu een transportstroom

door het materiaal wordt gestuurd, zullen de vortices onder invloed van de Lorentzkracht gaan bewegen, waardoor er wrijving ontstaat. Hierdoor zal er warmte en elektrische weerstand ontstaan, waardoor aan één van de basisprincipes van supergeleiding niet meer wordt voldaan.

De kritische stroom wordt niet bepaald door het aantal vortices, doch wel door hun beweeglijkheid. De beweeglijkheid van deze vortices kan verminderd worden door ze te pinnen. Vortices kunnen zich immers vasthangen aan defecten in het kristalrooster. Deze defecten kunnen geïntroduceerd en gecontroleerd worden door 'material processing', zoals precipitatie van secundaire fases, warmte of koude behandeling, bestralingen,...[13]. De kritische stroomdichtheid kan dus verhoogd worden door vortices te pinnen.

De kritische stroomdichtheid wordt niet enkel bepaald door de vorticesbeweging, maar ook door de zogenaamde weak-links. Weak-links zoals geïsoleerde intergranulaire fases, hoge hoekskorrelgrenzen en microcracks, te wijten aan thermische spanning, verlagen de kritische stroomdichtheid [14,15].

De chemische synthese speelt dus een belangrijke rol bij het vervaardigen van materialen met hoge J_c , enerzijds moeten er pinningcentra aanwezig zijn en anderzijds moeten weak-links zoveel mogelijk vermeden worden.

1.2. Veelbelovende toepassingen

Indien het mogelijk was om een goedkope supergeleider bij kamertemperatuur te maken, die gemakkelijk te synthetiseren was en die gemakkelijk in draden of films kon omgevormd worden, bestond er geen twijfel over dat dit zou leiden tot een technologische revolutie. Dit is echter een droom, die waarschijnlijk in de volgende jaren nog niet verwezenlijkt zal worden. Desalniettemin is er al een waaier van toepassingen gebaseerd op supergeleiders en bestaat er zelfs al een bloeiende industrie.

De komst van de hoge temperatuurssupergeleiders, die bruikbaar zijn bij temperaturen boven deze van vloeibaar stikstof, veranderen niet de principes op dewelke de toepassingen

van lage T_c -supergeleiders zijn gebaseerd, doch bieden een aantal voordelen. Ten eerste is het veel gemakkelijker en goedkoper om te koelen tot 77K in plaats van te koelen tot juist boven het absolute nulpunt. De kosten voor dure cryostaten en isolatiematerialen worden sterk verminderd. Ten tweede is de latente verdampingswarmte voor vloeibaar stikstof ongeveer $70\times$ groter dan deze voor vloeibaar helium. Een opstelling gekoeld door vloeibaar stikstof blijft veel langer koud dan dezelfde gekoeld door eenzelfde volume helium. Ten laatste is het mogelijk om ook te werken met halfgeleiders bij 77K. De combinatie van supergeleider en halfgeleider kunnen nieuwe toestellen en systemen produceren, wat kan leiden tot een stijgende waaier van toepassingen op elektronisch gebied.

Supergeleidende technologie kan onderverdeeld worden in twee categorieën : grote-schaal toepassingen en klein-schaal elektronica. De meeste van de grote-schaal applicaties gaan gepaard met het ontwikkelen van een groot magnetisch veld. Enkele toepassingen zijn supergeleidende draden, banden en kabels, magneten, magnetische resonantie beeldvorming (MRI of Magnetic Resonance Imaging), magnetisch zwevende treinen, energie-opslagsystemen (SMES of Superconducting Magnetic Energy Storage). Tot de klein-schaal elektronica behoren de supergeleidende computer en de SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Device).

Supergeleidende draden, banden en kabels[16].

Verschillende bedrijven maken reeds draden gebaseerd op de poeder-in-buis techniek. Het supergeleidende poeder wordt dicht gepakt in een metalen staafje, gemaakt van relatief inert materiaal zoals zilver, waarna het staafje wordt geëxtrudeerd. Het geheel wordt gesinterd en geanneald in een oven. De pakking en de thermische behandeling spelen een belangrijke rol bij de uniformiteit van de draad.

Supergeleidende banden worden gevormd door de draden te persen met behulp van twee rollen. Hiervoor wordt vooral de bismuth supergeleider (BSCCO) gebruikt, daar de korrels zich allemaal op dezelfde manier gaan richten bij het persen in tegenstelling tot bij de yttrium supergeleider (YBCO), waardoor de kritische stroomdichtheid voor BSCCO groter zal zijn dan deze voor YBCO. Er wordt een J_c van 10^5 A/cm² bereikt.

Multifilament vezels of kabels worden gevormd door meerdere supergeleidende draden samen te bundelen. Het zilveren omhulsel is niet alleen nodig om het poeder samen te houden en te pakken, maar wordt ook gebruikt als geleider na het sinteren en annealen. Indien er stukken supergeleider in de draad overgaan naar de normale staat, doordat er een te hoog veld aanwezig is of door opwarming bij weak-links, zal het zilveren omhulsel dienen als doorlaat voor de elektronen.

Verscheidene redenen zijn er de oorzaak van dat er nog weinig gebruik gemaakt wordt van deze supergeleidende kabels om energie te transporteren. Ten eerste wordt er pas overgestapt naar een nieuwe techniek, wanneer men weet dat deze zeer betrouwbaar is. Een tweede reden is dat het maken van draden niet zo gemakkelijk is en dat ze bovendien niet zo handelbaar zijn als de gewone koperdraden. Ten derde moet men alles koelen, wat natuurlijk geld kost. En ten laatste maakt men niet zo snel geld vrij om bestaande systemen volledig om te bouwen, indien er geen grote winst (financieel) inzigt.

Magneten en magnetische resonantie beeldvoorstelling [17].

Supergeleiders worden veel gebruikt om hoog magnetische velden op te wekken. Een supergeleidende draad wordt gewonden rond een cilinder, zodat een spoel wordt gevormd. Wanneer er een elektrische stroom door deze draad wordt gestuurd, ontstaat er een magnetisch veld parallel met de as van de spoel. Het magnetisch veld dat opgewekt wordt is afhankelijk van het aantal windingen en de stroom die door de draad wordt gestuurd. Een supergeleidende magneet heeft verschillende voordelen ten opzichte van een gewone elektromagneet. Zo zal een klassieke elektromagneet voor een 5 T-veld 20 ton wegen, een vermogen van 50kW verbruiken en honderden m³ water per minuut nodig hebben om gekoeld te worden; een supergeleidende magneet van 5 T weegt daarentegen enkele kilograms en heeft een éénmalige voeding nodig van slechts 100A [18].

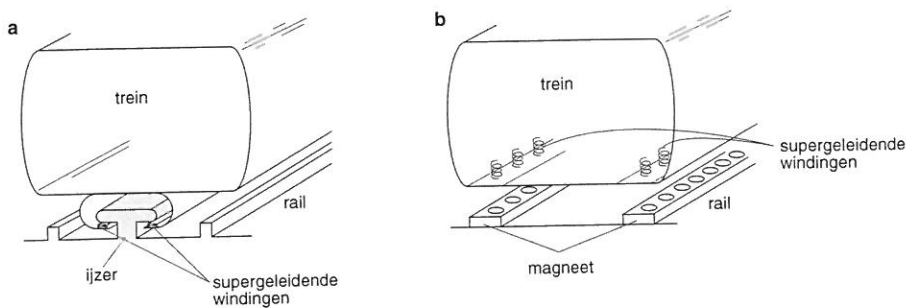
De belangrijkste toepassing van supergeleidende magneten is de magnetische resonantie beeldvorming (MRI) in de medische wetenschap. In MRI worden de kernspinnen gericht volgens de richting van het aangelegde magnetisch veld (1 à 2 T). Wanneer een elektromagnetische puls wordt toegepast, zullen de kernspinnen zich kantelen naar een

bepaalde richting. Wanneer de kernspinnen zich herrangschikken in hun oorspronkelijke toestand, zenden ze een elektromagnetisch signaal uit. Deze worden opgevangen door detectors en geanalyseerd door de computer. De waterstofatomen geven een sterk signaal, hierdoor kan MRI toegepast worden op het menselijk lichaam. Weefsels bestaande uit verschillende dichtheid of waterinhoud geven signalen met andere intensiteiten. Toepassing van de elektromagnetische puls onder verschillende hoeken ten opzichte van het lichaam, geeft een tweedimensionale doorsnede van dat lichaam. MRI wordt gebruikt in hospitalen om gezwellen op te sporen, vooral in de gevoelige plaatsen van het lichaam, zoals de hersenen.

Zwevende treinen.

Door de effecten van wrijving en door de stabiliteit tegen vibraties, kunnen conventionele treinen maar een maximale snelheid van 300km/uur halen; een snelheid die benaderd wordt door de TGV (Train à Grande Vitesse). Met MAGLEV (magnetische levitatie) technieken, waarbij de trein kan zweven boven de rails, kan een snelheid van 500km/uur en meer gehaald worden. Momenteel worden er in Japan twee verschillende technieken gebruikt. De eerste is gebaseerd op aantrekking, de tweede op afstoting.

In het eerste systeem [19] wordt gebruik gemaakt van T-vormige rails die tussen de twee conventionele rails liggen (figuur 1.3a). De trein omknelt de rails aan de onderkant, waar zich de supergeleidende magneten bevinden. De supergeleidende magneten ontwikkelen een magnetisch veld, waardoor de rail wordt aangetrokken. Daar de rail bevestigd is op de grond en niet naar boven kan komen, zal de trein zich naar de rails begeven en zich als het ware opheffen. De balans tussen de zwaartekracht en de opwaartse magnetisch krachten speelt hierbij een zeer belangrijke rol. Een testspoorweg werd aangelegd tussen Tokyo en Osaka en is 43 km lang.



Figuur 1.3: schematische voorstelling van het mechanisme van zwevende treinen.

a) systeem gebaseerd op aantrekking.

b) systeem gebaseerd op afstoting.

Bij het tweede systeem zijn er niet-supergeleidende spoelen aan weerszijden van het spoorwegbed. Supergeleidende spoelen bevinden zich hier juist boven in de trein (figuur 3b). Wanneer de trein beweegt, wordt er een stroom geïnduceerd in de niet-supergeleidende spoelen volgens de wet van Faraday. Deze stromen induceren op hun beurt een magnetisch veld, zolang er stroom door de spoel vloeit. Dit veld stoot het magnetische veld van de supergeleider af en de trein gaat boven het spoor zweven.

Energie-opslagsystemen (SMES).

Het basisprincipe van een SMES is het opslaan van magnetische energie in een spoel die kortgesloten wordt en waardoor een stroom gestuurd wordt bij een temperatuur onder T_c . De verliezen die ontstaan zijn vooral te wijten aan de koeling van de spoelen. Alhoewel er spoelen bestaan waarin enkele GWh kan worden opgeslagen, wordt er tegenwoordig meer en meer gevraagd naar opslagsystemen voor energieën $< 1\text{MWh}$ (klein) en $< 100\text{MWh}$ (middelmatig). Deze laatste SMES wordt gebruikt om energie op te slaan in periodes waar de vraag laag is en vrij te stellen in de periodes waar veel energie wordt verbruikt. De kleine supergeleidende magnetische energie-opslagsystemen worden ook gebruikt om energiestoten op te vangen bij gevoelige apparatuur, zoals grote computers of telecommunicatiesystemen [20,21].

Supergeleidende computers.

Door gebruik te maken van supergeleidende materialen is het mogelijk om een zeer snelle computer te maken. Men maakt hierbij gebruik van het Josephson-effect [22]. Wanneer twee supergeleiders worden gescheiden van elkaar door een zeer dunne isolator en er wordt een supergeleidende stroom doorgestuurd, zullen de Cooperparen door de isolator tunnelen. Men zegt dat de isolator optreedt als een weak-link. De sandwich-structuur wordt ook wel Josephson-junctie genoemd. Wanneer een stroom $< J_c$ door de junctie wordt gestuurd, ontstaat er geen potentiaalverschil, wanneer er een stroom $> J_c$ wordt doorgestuurd ontstaat er wel een potentiaalverschil.

In een computer wordt de snelheid bepaald door de snelheid van de computerchips en door de snelheid van het doorsturen van informatie van de ene kant van de computer naar de andere kant. In conventionele computers wordt de snelheid van de computerchip beperkt door de warmteontwikkeling en de schakeltijd. De lengte van de verbindingslijnen tussen de ketens kan niet verkort worden, daar er anders te veel warmte wordt ontwikkeld. Deze problemen kunnen opgelost worden door gebruik te maken van supergeleiders. Supergeleidende draden kunnen gebruikt worden voor de verbindingen, terwijl Josephson-juncties kunnen gebruikt worden als schakelement, waardoor de schakeltijd met een factor 10 verlaagd wordt.

SQUIDS

De SQUID bestaat uit een supergeleidende ring met twee Josephson-juncties. De 'Superconducting Quantum Interference Device' wordt gebruikt voor zeer precieze metingen van kleine magnetische velden; ze zijn de meest gevoelige magnetometers. Ze worden onder andere gebruikt voor het meten van fluctuaties in het aardveld. De belangrijkste toepassingen vindt men in de biologische en medische sector. Men kan zeer kleine magnetische velden, opgewekt door stromen in de hersenen, het hart en spieren, meten en in kaart brengen. Ze worden gebruikt om de hoeveelheid magnetische onzuiverheid in de longen, maag, lever,... te

detecteren. Het niet-invasieve karakter van de meetmethode maakt een zeer vlugge en pijnloze diagnose mogelijk.

1.3. Synthese van de hoge-temperatuurssupergeleiders

Hoge temperatuurssupergeleiders worden gevormd na thermische behandeling van de precursoren. De thermische behandeling is samengesteld uit drie stappen. In een eerste stap, de calcinatie, ontbindt de precursor tot oxides. Tijdens de sintering, die gebeurt bij hogere temperaturen, diffunderen de atomen naar hun juiste plaats en bij het annealen neemt de supergeleider zuurstof op, zodat een juiste zuurstofstoichiometrie verkregen wordt. Naast de temperatuur en tijd bij de thermische behandeling, speelt de synthese van de precursor een belangrijke rol bij de vorming van een homogeen eindproduct. Daar de reacties die plaatsgrijpen tijdens het sinteren diffusie gecontroleerd zijn, zal een precursor samengesteld uit fijne deeltjes de reactie doen versnellen.

Naast de traditionele keramische methode, zijn er in de afgelopen jaren verschillende andere synthesesmethoden ontwikkeld, met als doel de bereiding van zuiver monofasisch product met goede supergeleidende eigenschappen. In onderstaande paragrafen zullen de verschillende syntheseswegen in het kort worden uitgelegd.

1.3.1. Droge weg methode

De eerste synthese die ontwikkeld werd, was de droge weg synthese of ook keramische synthese genoemd. Deze 'shake and bake' methode is gebaseerd op malen, mengen en verwarmen. Stabiele, zuivere producten worden gemengd en gemalen met de hand of via ball-milling, waarna ze worden gesinterd. Dit product wordt weer gemalen en thermisch behandeld. Deze procedures worden meerdere keren achter elkaar uitgevoerd. Als startproduct wordt meestal vertrokken van zuivere oxides, carbonaten of nitraten [23].

De nadelen van deze methode [24] zijn ten eerste dat door gebruik te maken van carbonaten, die meestal pas ontbinden bij hogere temperaturen, hoge calcinatietemperaturen vereist zijn. Het is bovendien zeer moeilijk om al het carbonaat te verdrijven uit het eindproduct, waardoor er meestal weak-links ontstaan aan de korrelgrenzen. Ten tweede zijn de startmengsels niet homogeen. Een derde nadeel is dat door de grote korrels de diffusieafstanden lang zijn, waardoor verwarmd moet worden gedurende langere tijden. Ten laatste moet er dikwijls gemalen worden, waarbij men zeer secuur dient te werken, zodat er geen onzuiverheden worden geïntroduceerd. Voor kleine hoeveelheden wordt meestal gewerkt met een agaten mortier en stamper, waarbij niet zo snel contaminatie optreedt, maar wat wel arbeidsintensief is.

1.3.2. Natte weg methode

De vele nadelen van de droge weg methode hebben geleid tot het ontwikkelen van verschillende natte weg methoden, waarbij een homogene verdeling van de startproducten en kleinere deeltjesgrootte de belangrijkste objectieven waren.

1.3.2.1. Co-precipitatie

Vele procedures, zoals reductie van deeltjesgrootte en verbetering van de menging van nog niet gereageerd product, zijn ontwikkeld om de reactiesnelheid te doen stijgen. In de co-precipitatie methode worden oplosbare producten, vooral nitraten of acetaten, eerst opgelost in een geschikt waterig solvent. Soms is het nodig om dit te verwarmen, vooral bij bariumzouten. Oplossingen die het eindproduct contamineren, moeten vermeden worden. Vervolgens wordt een geschikt anion toegevoegd. De verschillende ionische species vormen chemische bindingen met de anionen en slaan neer. Met wat ervaring en controle van belangrijke parameters zoals pH en temperatuur, is het dikwijls mogelijk om verschillende species gelijktijdig neer te slaan.

Anionen die dikwijls gebruikt worden bij co-precipitatie van hoge temperatuurssupergeleiders zijn carbonaten [25], oxalaten [26,27], formaten [28,29],

hydroxycarbonaten [30,31], enz. Gebruik makend van één bepaald anion is het mogelijk om verschillende procedures uit te werken door het variëren van verschillende parameters zoals temperatuur, snelheid van toevoegen, wachttijd tussen het toevoegen,...

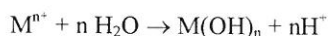
De bekomen precipitaten worden onderworpen aan een thermisch proces, zodat de uiteindelijke supergeleider wordt bekomen. Naast de voordelen van de co-precipitatie methode zoals homogene distributie, lagere reactietemperaturen, kleinere deeltjesgrootte,... is het grote nadeel de controle over de stoichiometrie van het eindproduct, daar de metaalionen complexen kunnen vormen met het precipitans en waardoor ze dus niet volledig neerslaan.

1.3.2.2. Sol-gel [32]

Een sol is een dispersie van vaste deeltjes in een vloeibare fase, waarbij de deeltjes klein genoeg zijn om via Brownse bewegingen in oplossing te blijven. Wanneer de viscositeit van de sol verhoogd wordt, bijv. door verdampen van het oplosmiddel, wordt er een gel gevormd. Een gel is een vaste stof die een vloeibare component en een inwendig netwerk bezit, zodat zowel de vaste stof als vloeistof in hoge mate verspreid zijn. Niet alle sols kunnen geconverteerd worden in een gel. Een belangrijk criterium voor gel-vorming is dat er een sterke interactie bestaat tussen de vaste deeltjes en het solvent.

De belangrijkste sol-gel processen zijn de op water gebaseerde syntheses en de op alcohol gebaseerde routes.

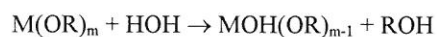
In de water gebaseerde processen wordt gestart van een oplossing van metaalzouten [33,34,35]. Eerst wordt een sol gevormd door hydrolyse van het metaalkation :



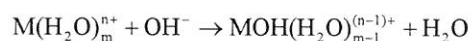
Men kan een sol krijgen via een condensatie of via een dispersie methode. Een tweede stap in het water gebaseerde proces is de gelatie. De gelatie van het sol wordt verkregen door het verwijderen van water (dehydratatie gelatie) of door het verhogen van de pH (basische gelatie).

In de alcohol gebaseerde syntheses wordt gestart met metaalalkoxides $\{M(OR)_n\}$ [36,37]. Deze alkoxides worden rechtstreeks gesynthetiseerd uit de metalen en alcoholen, of

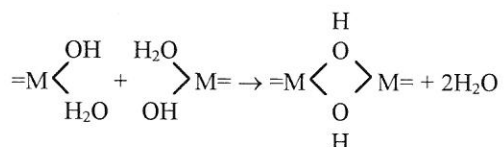
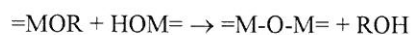
indirect via metaalzouten, alcoholen en base. De metaalalkoxides worden gemakkelijk gehydrolyseerd met vorming van hydroxideliganden of hydraten :



waarbij de hydraten in waterig milieu een complexatie kunnen ondergaan, waarbij een hydroxide-ion een watermolecule vervangt :



De gehydrolyseerde sols kunnen of gegeleerd worden door verdamping van ROH of H₂O, of gecondenseerd worden met vorming van oxide- en hydroxidebruggen alvorens te geleren :



Voordelen van deze techniek zijn de menging van de metaalionen op moleculaire schaal, de hoge reactiviteit en de controle op de viscositeit van het sol. Deze laatste eigenschap is ervoor verantwoordelijk dat niet alleen poeders, maar ook filmen, draden, en platte keramische vormen [38] kunnen gemaakt worden. De belangrijkste nadelen van de sol-gel synthese vertrekkende van alkoxides zijn de slechte oplosbaarheid van koper- en yttriumalkoxide in organische solventen en de verschillende hydrolysegraden van de verschillende metaalalkoxides.

1.3.2.3. Aërosol technieken

In deze technieken worden vloeibare oplossingen van metaalzouten, meestal nitraten, omgezet in een fijnverdeelde vaste fase. We maken hier onderscheid tussen het spuitdrogen en het vriesdrogen.

Spuitdrogen [39,40]

Bij het spuitdrogen wordt een mengsel van metaalzouten door middel van een verstuiver in een nevel omgezet. Deze nevel wordt door een draaggas geleid naar een warme kamer of oven met temperatuurgradiënt. Hier dehydrateren en ontbinden de microdruppeltjes in een homogeen product. Dit homogeen product kan verder behandeld worden tot een supergeleider.

Vriesdrogen [41,42]

Zoals bij het spuitdrogen wordt bij het vriesdrogen ook vertrokken van een oplossing van metaalzouten. Deze oplossing wordt verstoven in vloeibaar stikstof of in een andere koude oplossing zoals n-hexaan bij -100°C . De bevroren aerosol wordt overgebracht naar een vacuümoven, waar het solvent wordt verwijderd door sublimatie. De bekomen producten ondergaan een thermische behandeling zodat het uiteindelijk eindproduct wordt bekomen.

1.3.3. Oxidatie van metallische precursoren [43]

Legeringen met bepaalde samenstelling worden verkregen door de metalen in een juiste verhouding te verwarmen tot boven hun smeltpunt in een argonatmosfeer en daarna langzaam af te koelen. Deze legering wordt voorzichtig geoxideerd in zuurstof, waarna ze verder thermisch behandeld wordt.

Tijdens de synthese en verdere behandeling moet zeer voorzichtig gewerkt worden, daar het metalenmengsel zeer reactief is en onmiddellijk reageert met water. De legering wordt dan ook bewaard onder een minerale olie.

1.4. Hydroxidemethode

Als we het hebben over de hydroxidemethode kunnen we onderscheid maken tussen twee verschillende methoden. Ten eerste is er de hydroxide smelt, ten tweede is er de hydroxide co-precipitatie methode.

Bij de hydroxide smelt [44,45] wordt een alkalihydroxide gesmolten. Voor gehydrateerd NaOH of KOH ligt het smeltpunt rond de 150°C, voor het gedehydrateerd hydroxide ligt het hoger, namelijk bij 500-750°C. De metaaloxides, nodig om de supergeleidende fase te maken, worden opgelost in de smelt. Bij het langzaam afkoelen van de smelt ontstaan er éénkristallen, die afgefiltreerd en gewassen worden. De samenstelling en grootte van de éénkristallen zijn afhankelijk van respectievelijk de smelt/metaal verhouding en de snelheid van het afkoelen van de smelt. De voordelen van deze smelten zijn dat ze een hoge zuurstofactiviteit hebben, dat trivalente koperionen kunnen bestaan in de smelt en dat men werkt bij zeer lage temperaturen, zelfs beneden de transitietemperatuur orthorombisch-tetragonaal. Hierdoor ontstaan er geen cracks ten gevolge van volumeveranderingen bij de overgang orthorombisch-tetragonaal of omgekeerd. Daar de temperatuurgradiënt in de smelt niet gemakkelijk kan gecontroleerd worden, voert men de synthese ook uit in een smelt met een elektrochemische spanning [46]. Elektrosyntheses geven dikwijls kristallen van betere kwaliteit in een kortere tijd. Bovendien zijn de experimentele parameters beter te controleren.

De synthesemethode die in dit werk zal gebruikt worden om de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) te bereiden, is de hydroxide co-precipitatiemethode. Zoals de naam het zegt, wordt er een gemengd hydroxideneerslag gevormd. Hieronder zal een kort overzicht gegeven worden van het werk van andere onderzoeksgroepen die de hydroxide co-precipitatie methode gebruikten om de Y123 te synthetiseren.

De groep van Barboux [47,48,49] werkte in organisch milieu omwille van de hoge oplosbaarheid van bariumhydroxide in water. De hydroxides werden neergeslagen door geconcentreerd natriumhydroxide opgelost in ethanol, toe te voegen aan een alcoholische oplossing van de metaalnitraten. De oplossing werd gewassen met een aceton-water mengsel. Het neerslag werd gedroogd onder vacuüm en bewaard in een CO_2 -vrije atmosfeer.

Thermische behandeling van de precursor op 950°C resulteerde in een supergeleider met een T_c van 90K en een Meissner-effect van 30%.

De groep uit India onder leiding van Khurana [50] werkte bij hogere temperatuur. Yttriumnitraat, bariumnitraat en kopernitraat werden apart in de juiste stoichiometrische verhouding opgelost in warm water en vervolgens samengevoegd. De nitraatoplossing werd vervolgens druppelsgewijs toegevoegd aan de natriumhydroxide oplossing van 1M die verwarmd werd tot 60°C, terwijl constant geroerd werd. De hydroxides werden omgezet naar oxides door gedurende 12 uur zuivere zuurstof door de oplossing te sturen. Het bekomen zwarte neerslag werd afgefilterd, gewassen met gedeïoniseerd water en gedroogd op 120°C gedurende 12 uur. In de moederloog werden geen sporen van koper, barium of yttrium gevonden. Behandeling van de precursor bij 950°C gaf een supergeleider met een kritische temperatuur van 93K.

De Russische scheikundige Vasil'ev [51] en de Oekraïner Novitskaya [52] gebruikten als anion ammoniak, respectievelijk kaliumhydroxide. Een oplossing van yttrium- en kopernitraat werd op pH=7 gebracht. Toevoegen van een waterige ammoniak oplossing, respectievelijk KOH, aan deze oplossing gaf een co-precipitaat van het basisch kopernitraat en basisch yttriumnitraat. Het bekomen neerslag werd verzadigd met een warme bariumhydroxide oplossing. Vasil'ev sinterde de bekomen precursor bij 850-900°C. Na annealen bij 600 en 450°C werd de orthorombische $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ verkregen met een T_c van 93K, met een transitiebreedte kleiner dan 1K [51]. Na thermische behandeling van het poeder bekomen door Novitskaya werd een transitietemperatuur gevonden tussen de 89 en 93K met een ΔT_c van 4-5K [52].

1.5. Doelstelling en opbouw van de thesis

Vorige paragraaf geeft duidelijk aan dat er nog niet veel onderzoek op de hydroxide co-precipitatie methode is uitgevoerd. Nochtans wordt aangenomen dat deze synthesesmethode geschikt is om te werken met lagere sinteringstemperaturen en kortere behandelingstijden, daar de vorming van het thermisch stabiele bariumcarbonaat wordt vermeden. In dit

proefschrift zal vooral aandacht geschonken worden aan de synthese van het hydroxide co-precipitaat en de thermische behandeling tot de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

In het tweede hoofdstuk wordt de synthese in het algemeen toegelicht. De gebruikte analysemethoden om het precipitaat te karakteriseren worden in het kort uitgelegd. Daar de temperatuur bij de thermische behandeling een belangrijke rol speelt, wordt ook de optimalisatie van verschillende toestellen, zoals de T_c -meting en de ovens besproken.

Bij de co-precipitatie worden meestal nitraten genomen als uitgangproducten. De synthese van de hydroxideprecursor uitgaande van de nitraten, wordt in hoofdstuk 3 uitgediept.

Daar de synthese met de nitraten een aantal onverwachte problemen met zich meebracht, werd overgestapt naar perchloraten. De synthese van de hydroxideneerslagen uitgaande van deze nieuwe startproducten en de thermische behandeling van de precursor tot de uiteindelijke supergeleider, worden beschreven in hoofdstuk 4.

De thesis zal afgesloten worden met een samenvatting en algemeen besluit.

1.6. Referenties

- [1] K. Onnes, *Proc. Sect. Sci.*, **14** 113 (1911) 818.
- [2] C. Michel, L. Er-Rakho and B. Rabeau, *Mater. Res. Bull.*, **20** (1985) 667.
- [3] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **64** (1986) 189.
- [4] R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg and E.A. Rietmann, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 408.
- [5] C.W. Chu, P.G. Hor, P.H. Meng, R.L. Gao and Z.J. Huang, *Science*, **235** (1987) 267.
- [6] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys Rev. Lett.*, **58** (1987) 908.
- [7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jap. J. appl. Phys.*, **27** (1988) L209.
- [8] Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, **322** 55 (1988) 138.
- [9] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott, *Nature*, **363** (1993) 56.
- [10] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng and Y.Y. Xue, *Nature*, **365** (1993) 323.
- [11] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175.
- [12] W. Meissner and R. Öchsenfeld, *Naturwissenschaften*, **21** (1933) 787.
- [13] A.M. Campbell, *Physica B*, (1996) 266.
- [14] S.-W. Chan, *J. Phys. Chem. Solids*, **55** 12 (1994) 1415.
- [15] Y.L. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer, V.R. Todt, S. Sengupta and D. Shi, *Physica C*, **234** (1994) 232.

- [16] A. Bourdillon, N.X.T. Bourdillon, *High temperature superconductors : processing and science*, (1994) Academic Press Boston.
- [17] G. Vidali, *Superconductivity : the next revolution?*, (1993), Cambridge University Press.
- [18] Y.Bruynsraede, *Het Ingenieursblad*, **55** 5 (1986) 233.
- [19] H. Tanaka, *Railway Gazette Int.*, (1990) 537.
- [20] L.M. Sheppard, *Ceram. Bull.*, **70** 9 (1991) 1479.
- [21] C.A. Luongo, *IEEE Transactions on Magnetics*, **32** 4 (1996) 2214.
- [22] B.D. Josephson, *Rev. Mod. Phys.*, **46** (1974) 251.
- [23] T.S. Chin, T.W. Huang, W.T. Lin, N.C. Wu, Y.H. Chou, T.C. Wu, P.T. Wu and H.H. Yen, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **99** (1988) 261.
- [24] C.N.R. Rao, R. Nagarajan and R. Vijayaraghavan, *Supercond. Sci. Technol.*, **6** (1993), 1.
- [25] M. Kamimoto, R. Sakamoto, A. Negishi, Y. Takahashi and M. Hirabayashi, *Thermo-chim. Acta*, **142** (1989) 281.
- [26] M.H. Kayser, B. Borglum, G. Antony, S.G. Shyu and R.C. Buchanan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99** (1988) 159.
- [27] A. Vos, R. Carleer, J. Mullens, J. Yperman, J. Van Hees and L.C. Van Poucke, *Eur. J. Solid State Chem.*, **28** (1991) 657.
- [28] J.C. Otamiri and A. Anderson, *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 1388.
- [29] R.M. Panayappan, J.T. Guy, R. Binstead, V.L. Toysneau and J.C. Cooper, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 3727.

- [30] J.A. Voigt, B.C. Bunker, D.H. Doughy, D.L. Lamppa and K.M. Kimball, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99** (1988) 635.
- [31] L. Ciontea, V. Boffa, T. Petrisor, R. Bruzzese, E. Perte and C. Alvani, *Physica C*, **257** (1996) 304.
- [32] C.W. Turner, *Ceram. Bull.*, **70** 9 (1991) 1487.
- [33] O. Van der Biest, J. Kwarciak and D. Dierickx, *Physica C*, **190** (1991) 119.
- [34] J.H. Choy, J.S. Yoo, J.C. Park, S.G. Kang, W. Kim and S.G. Kang, *Physica C*, **185-189** (1991) 511.
- [35] M.K. Van Bael, E. Knaepen, A. Kareiva, I. Schildermans, R. Nouwen, J.D. D'Haen, M. Olieslaeger, C. Quaeys, D. Franco, J. Yperman, J. Mullens and L.C. Van Poucke, *Supercond. Sci. & Technol.*, **11** (1998) 82.
- [36] S. Katayama and M. Sekine, *J. Mater. Res.*, **6** 8 (1991) 1629.
- [37] G. Kordas, G.A. Moore, J.D. Jorgensen, F. Rotella, R.L. Hitterman, K.J. Volin and J. Faber, *J. Mater. Chem.*, **1** (1991) 175.
- [38] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, (1990), Academic Press, Boston.
- [39] E.I. Cooper, A. Frisch, E.A. Giess, A. Gupta, B.W. Hussey, J.M. O'Sullivan, S.I. Raider and G.J. Scilla, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99** (1988) 165.
- [40] P. Odier, B. Dubois, M. Gervais and A. Douy, *Mater. Res. Bull.*, **24** (1989) 11.
- [41] T. Tachiwaki, Y. Kimura, T. Ito and A. Hiraki, *Supercond. Sci. Technol.*, **4** (1991) 591.
- [42] R.W. Schaeffer, J. Macho, R.E. Salomon, G. Myer, J.E. Crow and P. Pernambuco-Wise, *J. Supercond.*, **4** 5 (1991) 365.

- [43] G. Yurek, J.B. Vander Sande and D.A. Rudman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99** (1988), 619.
- [44] L.N. Marquez, S.W. Keller and A.M. Stacy, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 761.
- [45] S.A. Sunshine, T. Siegrist and L.F. Schneemeyer, *J. Mater. Res.*, **12** 5 (1997) 1210.
- [46] T.N. Nguyen and H.-C. zur Loye, *J. Cryst. Growth*, **172** (1997) 183.
- [47] P. Barboux, I. Campion and J. Livage, *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991) 447.
- [48] I. Valente-Campion, P. Barboux, L. Mazerolles, D. Michel, R. Morineau and J. Livage, *Mater. Res. Soc. Symp.*, **180** (1990) 893.
- [49] P. Barboux, I. Campion, S. Daghighi and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148** (1992) 704.
- [50] B.S. Khurana, R.B. Tripathi, S.M. Khullar, R.K. Kotnala, S. Singh, K. Jain, V. Reddi, R.C. Goel and B.K. Das, *J. Mater. Sci. Lett.*, (1989), **8**, 234.
- [51] C.G., Vasil'ev, A.A. Ivakin and A.A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39** 1 (1994) 1.
- [52] G.N. Novitskaya, V.S. Flis, V.M. Pan, A.A. Flis, S.V. Polyanetskaya and K.P. Danil'chenko, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, **57** 6 (1991) 586.

Hoofdstuk 2

Experimentele gegevens

Bij het synthetiseren van een supergeleider uitgaande van een precursor, die bekomen werd via een co-precipitatie methode, is het belangrijk dat men zeer nauwkeurig werkt. Onnauwkeurigheden kunnen leiden tot de vorming van een halfgeleider of zelfs isolator. De experimentele omstandigheden spelen dus een belangrijke rol!

Bij de synthese van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) via de hydroxide co-precipitatie methode, wordt in eerste instantie getracht om zo CO_2 -vrij mogelijk te werken. CO_2 geeft immers aanleiding tot de vorming van het thermisch stabiele bariumcarbonaat, wat we willen vermijden. Daarom werd een speciale opstelling ontworpen (punt 2.1) en werd gewerkt met CO_2 -vrij water (punt 2.2).

Zoals algemeen geweten, speelt de verhouding van de metaalionen in de supergeleider (en dus ook in de precursor) een belangrijke rol. Daar een deel van de metaalionen nog in oplossing blijft bij co-precipitatie, is het dikwijls moeilijk om de juiste verhouding te verkrijgen. Het Solgaswater programma (zie 2.3) helpt ons hierbij. Naast stabiliteitsconstanten vraagt het programma ook de juiste startconcentraties en de hoeveelheid neerslag in te voeren. Daar de beginproducten dikwijls hygroscopisch waren, werd er meestal gestart met stockoplossingen. Het stellen van de stockoplossingen wordt beschreven in paragraaf 2.4.

De precursor, die bekomen werd via de hydroxide co-precipitatiemethode, werd verder geanalyseerd met AAS of ICP, IR, TG-MS, TG-FTIR, IC, XRD en SEM. Deze technieken worden in het kort beschreven in paragraaf 2.5.

Om te komen tot een supergeleider werd de precursor thermisch behandeld. Daar de temperatuur een cruciale rol speelt, is het noodzakelijk dat de temperatuur in de oven exact gekend is. De ijking van de oven wordt besproken in paragraaf 2.6.

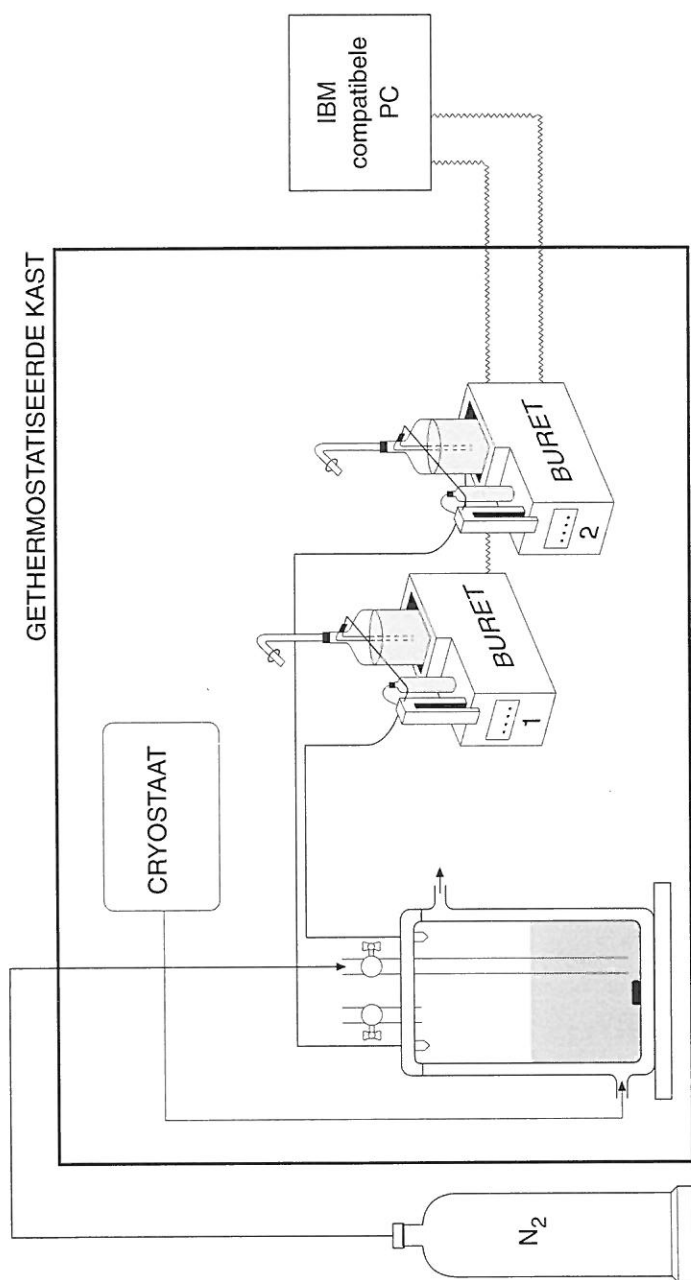
In de voorlaatste paragraaf van dit hoofdstuk wordt tenslotte de optimalisatie van de vierpuntsmeting besproken.

2.1. Hydroxide co-precipitatie

Bij de co-precipitatie methode, ook precipitatie-filtratie techniek genoemd, tracht men simultaan de verschillende metaalionen in de juiste proporties neer te slaan. Een doelstelling van dit werk is CO₂-vrij te werken, zodat geen bariumcarbonaat wordt gevormd. Een speciale opstelling werd ontwikkeld om aan deze eis tegemoet te komen. De experimentele opstelling wordt gegeven in figuur 2.1.

De synthese gebeurt in een gethermostatiseerde kast, die op 25°C wordt gehouden. Er worden twee oplossingen gemaakt. De ene bevat een natriumhydroxide oplossing, die op een speciale manier wordt gemaakt, zodat er zo weinig mogelijk CO₂ wordt opgenomen. De andere oplossing is een waterige metaalionenoplossing van Y³⁺, Ba²⁺ en Cu²⁺. Beide oplossingen worden middels twee motor gedreven buretten (Schott Geräte T100) met dezelfde snelheid en onder continu roeren samengevoegd.

Het reactievat is een dubbelwandige, glazen beker, die met behulp van een cryostaat (Poly Science) op een welbepaalde temperatuur kan gehouden worden. Men kan de temperatuur, afhankelijk van de gebruikte koelvloeistof, laten variëren tussen de -40 en 150°C. Het vat is volledig afgesloten van de atmosfeer met een plastieken deksel met rubberen dichting. In dit deksel bevinden zich 3 inlaten en 1 uitlaat. Twee inlaten dienen voor het inbrengen van de twee oplossingen (NaOH en metaalionenoplossing), de derde dient als stikstof-inlaat, zodat gewerkt kan worden in een inerte atmosfeer. De uitlaat dient om het



Figuur 2.1: experimentele opstelling voor de hydroxide co-precipitatie.

stikstofgas er terug uit te laten zodat een continue inerte gasdoorstroming kan gerealiseerd worden en aldus geen $\text{CO}_2(\text{g})$ kan binnendringen in het systeem. Het stikstofgas (N55) wordt vóór gebruik eerst extra gezuiverd door het achtereenvolgens door natronkalk (Merck p.a.), 6N H_2SO_4 , geconcentreerde NaOH en water te leiden, alvorens het in de beker wordt gebracht. De stikstofinlaat wordt gebracht tot op 2mm van de bodem van het reactievat, zodat de bekomen oplossing ook wordt gespoeld. Door de kraantjes bovenaan het reactievat dicht te draaien kan men stoppen met doorborrelen, terwijl het vat onder een inerte atmosfeer blijft.

De volledig afgesloten beker wordt na de synthese overgebracht naar een glove-box (Bactron X), die gevuld werd met stikstofgas. Hier wordt het neerslag afgefiltreerd op een filter en gewassen. Het precipitaat wordt gedroogd in een exsiccator op P_2O_5 of in een vacuümoven op 80°C .

De precursor wordt gemalen en bewaard in afgesloten potjes, zodat koolstofdioxide contaminatie zoveel mogelijk wordt vermeden.

Tijdens de synthese kunnen verschillende parameters, zoals de temperatuur van het reactievat, de wachttijd tussen de synthese en het filtreren, de aard van het wasmiddel,... worden gewijzigd. Deze variaties zullen in de volgende hoofdstukken besproken worden.

2.2. Synthese van CO_2 -vrij natriumhydroxide

Natriumhydroxide neemt graag CO_2 op, dat verder omzet tot carbonaat. Het gevormde carbonaat zal bij het samenvoegen van het natriumhydroxide en de Y^{3+} - Ba^{2+} - Cu^{2+} -oplossing, reageren met de bariumionen met vorming van het bariumcarbonaat. Het is dus belangrijk om het CO_2 -gehalte in het NaOH zo laag mogelijk te houden.

2.2.1. Bereiding van CO₂-vrij natriumhydroxide

Tijdens de bereiding van de hydroxide oplossing worden alle voorzorgsmaatregelen getroffen om CO₂-opname te verhinderen [1]. De natriumhydroxide oplossing wordt bereid door Titrisol ampoules van 0.1 of 1M te verdunnen met CO₂-vrij water. Het koolstofdioxide-vrij water wordt bekomen door zuiver, gedeïoniseerd water gedurende drie uur te laten koken, waarna het water snel wordt afgekoeld onder voortdurende doorborreling van CO₂-vrij stikstofgas. De vers bereide base wordt bewaard in een polyethyleen fles die afgesloten is van de lucht door een buisje gevuld met natronkalk. De oplossing wordt maximaal één week gebruikt. Na deze periode wordt de carbonaatcontaminatie te groot.

2.2.2. Gran-plots

Daar het gehalte aan CO₂ klein is, is het onmogelijk om de exacte concentratie te bepalen. Met behulp van de Gran-plot techniek [2,3] kan de grootteorde bepaald worden, wat al een goede richtlijn geeft of het natriumhydroxide al dan niet bruikbaar is. De methode, zoals beschreven door Rossotti en Rossotti [4,5], wordt hier in het kort besproken.

Indien een zuur-base titratie gevolgd wordt met een glas/argental-elektrodekoppel wordt de algemene potentiaalvergelijking gegeven door:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \Delta E_j \quad (2.1)$$

waarbij ΔE_j de diffusiepotentiaal is en $E^{0'}$ gegeven wordt door:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln f_{H^+} \quad (2.2)$$

waarbij E^0 de standaardpotentiaal en f de activiteitscoëfficiënt voorstelt.

Bij de titratie van een sterk zuur met een sterke base wordt de protonconcentratie vóór het equivalentiepunt gegeven door :

$$[H^+] = \frac{VA - vB}{V + v} \quad (2.3)$$

met:

- A de initiële concentratie van het sterk zuur,
- V het initieel volume sterk zuur,
- B de concentratie van de sterke base,
- v het toegevoegd volume sterke base

Merk op dat vergelijking (2.3) geen rekening houdt met de protonen afkomstig van de autodissociatie van water. Bij het equivalentiepunt geldt:

$$VA = v_e B \quad (2.4)$$

Hierin is v_e het toegevoegd volume sterke base bij het equivalentiepunt. Substitutie van deze vergelijking in (2.3) geeft:

$$[H^+] = \frac{B(v_e - v)}{V + v} = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad (2.5)$$

met K_w het ionenproduct van water.

De functie ϕ_1 wordt gedefinieerd als:

$$\phi_1 = (V + v)10^{EF/2.303RT} \quad (2.6)$$

Substitutie van de algemene potentiaalbetrekking van het glas/argental-elektrodekoppel en vergelijking (2.5) in (2.6) geeft volgende uitdrukking:

$$\phi_1 = B(v_e - v)f_{H^+} \cdot 10^{(E^0 + \Delta E_j)F/2.303RT} \quad (2.7)$$

In basisch midden of na het equivalentiepunt wordt $[H^+]$ gegeven door:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w(V + v)}{B(v - v_e)} \quad (2.8)$$

In navolging van vergelijking (2.6) wordt ϕ_2 gedefinieerd als:

$$\phi_2 = (V + v)10^{-EF/2.303RT} \quad (2.9)$$

Substitutie van de algemene potentiaalbetrekking van de glaselectrode en vergelijking (2.8) in (2.9) levert:

$$\phi_2 = \frac{B(v - v_e)}{K_w f_{H^+}} 10^{-(E^0 + \Delta E_j)F/2.303RT} \quad (2.10)$$

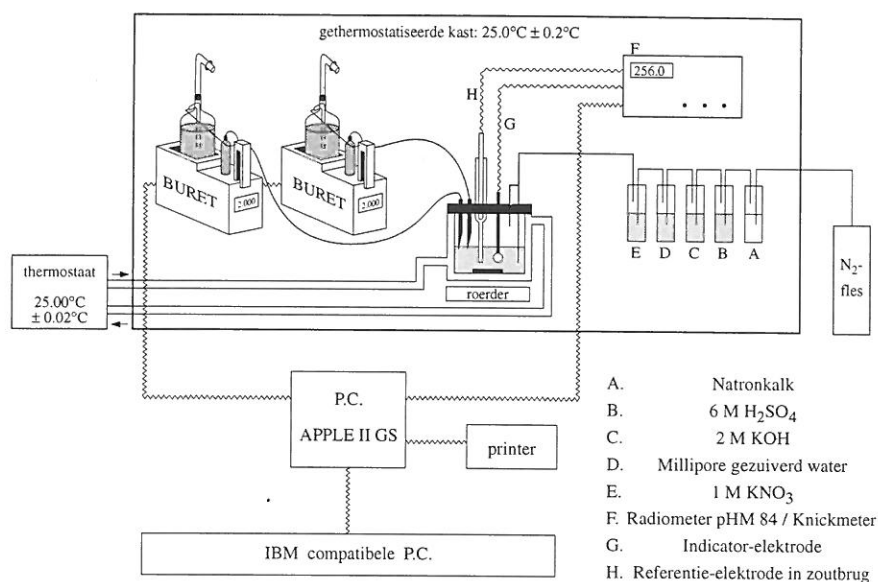
Zetten we φ_1 en φ_2 uit ten opzichte van het toegevoegde volume sterke base, v , dan bekomen we twee rechten. Beide rechten samen noemt men de Gran-plot. Als het zuur en base zuiver zijn, snijden beide rechten elkaar op de x-as in het equivalentiepunt.

2.2.3. Bepalen van het CO_3^{2-} -gehalte in het NaOH

Uit vergelijking (2.7) en (2.10) blijkt dat in het equivalentiepunt waar v gelijk is aan v_e , $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$. Theoretisch gezien snijden beide rechten de x-as bij het equivalentievolume. Indien CO_3^{2-} in de base oplossing aanwezig is, of wanneer CO_2 tijdens de titratie in de reactiecel diffundeert, zullen de rechten φ_1 en φ_2 elkaar snijden onder de x-as. Aan de hand van het verschil in de posities waar deze rechten de x-as snijden kunnen we berekenen hoeveel CO_3^{2-} in de oplossing aanwezig is.

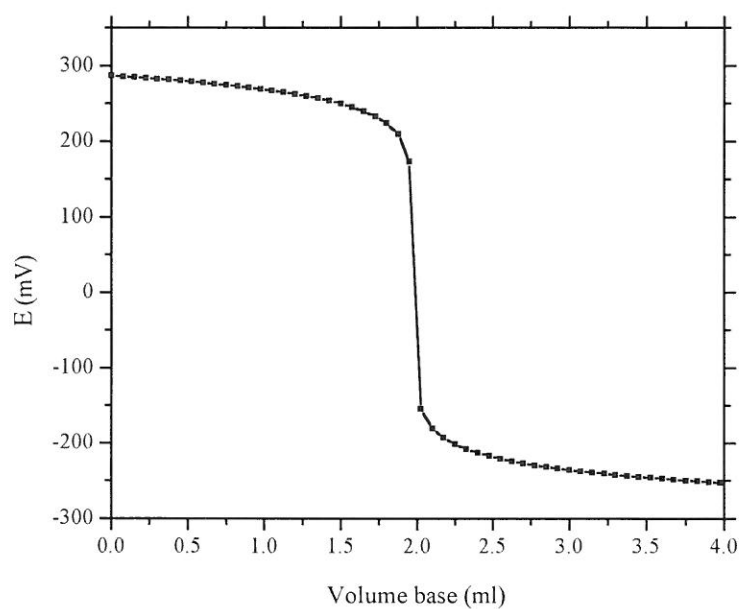
Alle metingen worden uitgevoerd in een gethermostatiseerde kast ($25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$). De titraties gebeuren met behulp van motorgestuurde buretten (Scott Geräte T100) met 5 en 20ml opzetten. Titrant wordt toegevoegd door middel van een buret voorzien van een diffusieloze buretpunt, die zich in de oplossing bevindt. Tijdens de meting wordt boven en in de oplossing N_2 -gas (l'Air Liquide N55), die eerst over natronkalk, H_2SO_4 , NaOH en water geleid wordt, geborreld om te voorkomen dat er CO_2 wordt opgenomen. Bij de titratie wordt het potentiaalverschil tussen een glasindikator-(Ingold 363 S7) en argentareferentie-electrode (Ingold HA 265 S7) gemeten. Dit gebeurt met een PHM 84 potentiometer van Radiometer, waarbij de potentiaal tot op 0.1mV kan afgelezen worden. Gedurende de titraties wordt de oplossing voldoende geroerd door middel van een magnetische roerder, zodat het evenwicht zich snel kan instellen.

De titraties verlopen volledig automatisch en routinematig met behulp van twee buretten en een potentiometer, die gestuurd worden door een Apple microcomputer. Hiervoor werd de nodige software geschreven om deze bepalingen zo gebruiksvriendelijk mogelijk te maken en zo exact en reproduceerbaar mogelijk uit te voeren. De opstelling wordt voorgesteld in figuur 2.2.

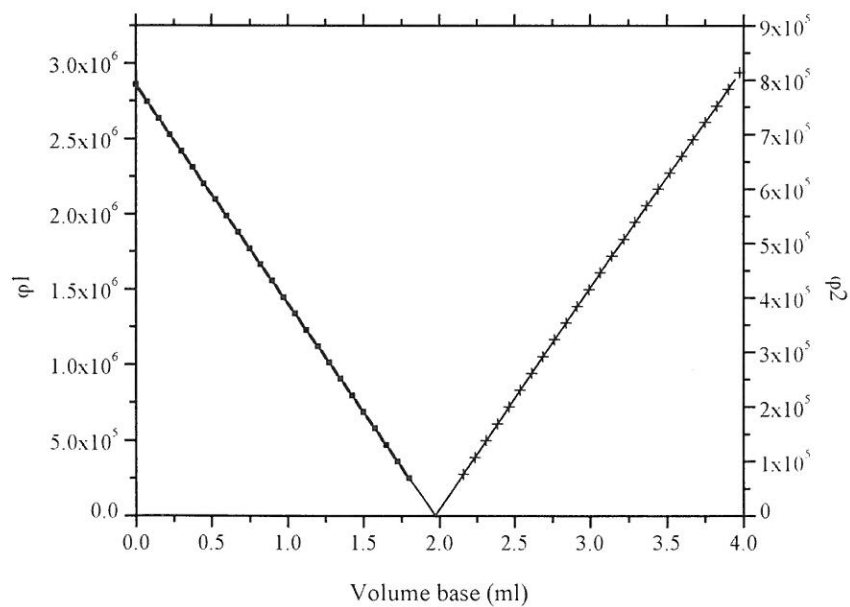


Figuur 2.2: experimentele opstelling van de potentiometrische titratie.

In onderstaand voorbeeld wordt een standaard HNO₃ oplossing (titrisol, Merck) getitreerd met een standaard NaOH oplossing die bereid werd door een titrisol ampoule van 0.1 M NaOH aan te lengen tot 1 liter met CO₂-vrij water. Zowel bij het zuur als bij de base wordt er indifferent elektrolyet, KNO₃, toegevoegd, zodat de totale nitraatconcentratie 1M bedraagt. In figuur 2.3 wordt de potentiaal uitgezet ten opzichte van het toegevoegde volume base. Kort bij het equivalentiepunt krijgt men geen stabiele potentialen meer. Door het gebruik van de Gran-plot procedure is de meting van deze onstabiele (en dus onbetrouwbare punten) niet nodig. De stabiele titratiepunten 'ver' voor en 'ver' na het equivalentiepunt laten toe, via deze procedure, exact het equivalentiepunt te bepalen. De Gran-plot wordt voorgesteld in figuur 2.4. De CO₃²⁻-concentratie wordt berekend uit het verschil in snijpunt met de x-as en bedraagt 0.3%. Oplossingen met een percentage hoger dan 0.5% worden niet gebruikt in onze syntheses. Dit ligt lager dan bij sommige andere groepen, die werken met een CO₂-gehalte van 2%[6].



Figuur 2.3: titratiecurve van 40 ml HNO_3 (0.005M) met NaOH (0.1M).



Figuur 2.4: Gran-plot van een titratie van HNO_3 (0.005M) met NaOH (0.1M).

2.3. Het Solgaswater programma

Een groot nadeel van de co-precipitatie methode is dat de verhouding van de metaalionen in het neerslag niet dezelfde is als deze in de startoplossing. Een deel van de ionen vormen complexen en blijven hierdoor in oplossing. Men moet dus middels gissen en missen op zoek gaan naar de concentratie van de startoplossing die aanleiding geeft tot een neerslag, waarin de metalen in de juiste proporties voorkomen. Dit is een arbeidsintensief werk. In onze groep werd een methode ontwikkeld [7] die in zeer korte tijd via een iteratief proces de startconcentraties geeft. Deze methode zal in het kort worden uitgelegd.

De methode is gebaseerd op thermodynamische grootheden en op de resultaten van de voorgaande proef. In eerste instantie worden alle mogelijke reacties van de aanwezige ionen, met bijbehorende evenwichtsconstanten opgeschreven. In het hydroxide-perchloraat systeem komen volgende reacties voor:

- ionisering:

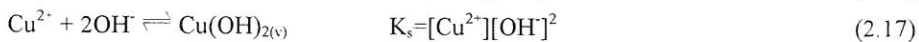
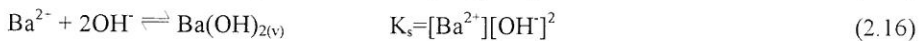
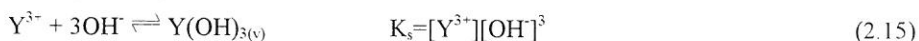


- reacties van water

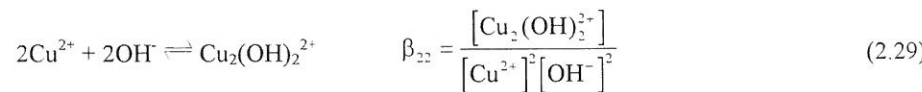
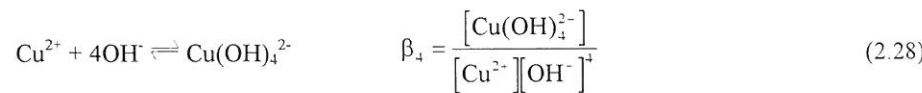
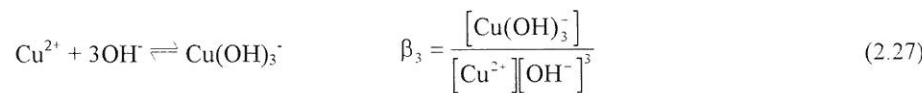
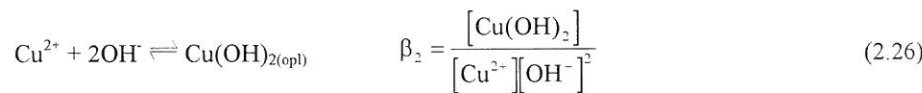
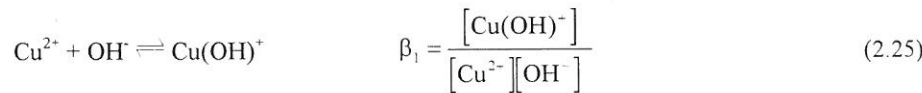
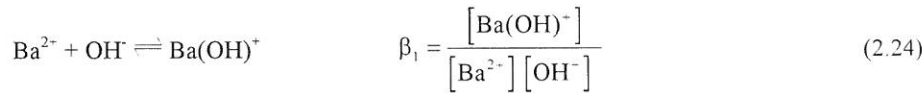
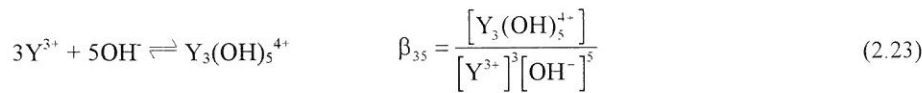
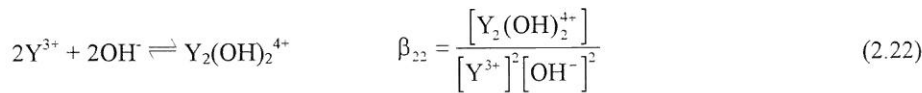
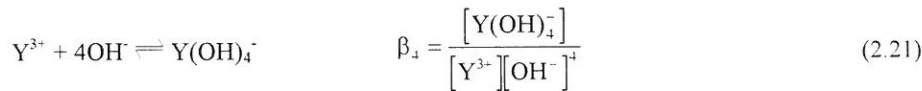
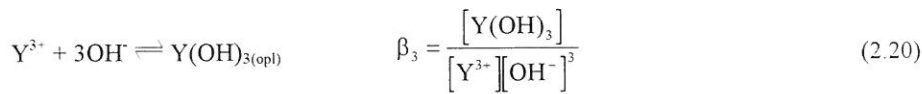
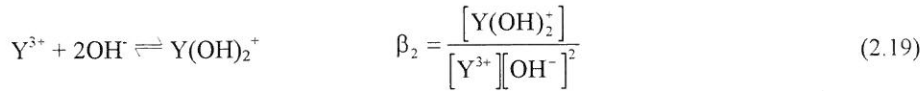
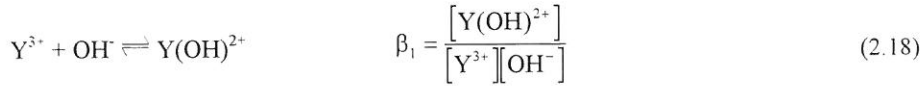


- reacties van de verschillende species onderling

*neerslagvorming



*complexvorming



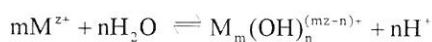
Volgende species worden in het eindsysteem beschouwd:

H^+ , Y^{3-} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , OH^- , $Y(OH)_{3(v)}$, $Ba(OH)_{2(v)}$, $Cu(OH)_{2(v)}$, $Y(OH)_2^+$, $Y(OH)_2^+$, $Y(OH)_{3(opl)}$, $Y(OH)_4^-$, $Y_2(OH)_2^{4+}$, $Y_3(OH)_5^{4+}$, $Ba(OH)^+$, $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_{2(opl)}$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ en $Cu_2(OH)_2^{2+}$.

In deze opsomming wordt er een verschil gemaakt tussen een chemisch species en een chemische substantie. Zo zijn $Cu(OH)_{2(v)}$ en $Cu(OH)_{2(opl)}$ twee verschillende chemische species, maar dezelfde chemische substantie.

Voor elke species kan een stoichiometrische reactievergelijking opgesteld worden met de samenstellende elementen in hun meest stabiele vorm als reagentia. Het is echter meer aangewezen deze elementen te vervangen door de zogenaamde fundamentele componenten. In theorie is de keuze van deze fundamentele componenten vrij, zolang het aantal gelijk is aan het aantal verschillende elementen en elk element tenminste éénmaal aanwezig is in de totale set. Als fundamentele componenten worden H^+ , Y^{3-} , Ba^{2+} , Cu^{2+} en ClO_4^- , dat ongewijzigd blijft, genomen. Elk niet-fundamenteel species in de oplossing kan dan beschouwd worden als samengesteld uit meerdere fundamentele componenten (tabel 2.1). De evenwichtsconstanten, gekoppeld aan deze reacties werden overgenomen van Rubattel en Martell & Smith [8,9].

De reacties worden allen herschreven tot volgende reactie:



Vandaar dat in de tabel een positieve waarde staat bij het fundamenteel metaalion, maar een negatieve waarde bij de fundamentele H^+ . Omwille van de aanwezigheid van K_w in de uitdrukking van de vormingsconstante, wordt een negatieve waarde voor $\log K$ gevonden.

Tabel 2.1: thermodynamische gegevens van de fundamentele en samengestelde species.

Fundamentele en samengestelde species	log(vormingsconstante)	Opbouw van de samengestelde componenten in functie van de fundamentele species			
		H ⁺	Y ³⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺
H ⁺	0.00000	1	0	0	0
Y ³⁺	0.00000	0	1	0	0
Ba ²⁺	0.00000	0	0	1	0
Cu ²⁺	0.00000	0	0	0	1
OH ⁻	-13.9970	-1	0	0	0
Y(OH) ²⁺	-7.70000	-1	1	0	0
Y(OH) ₂ ⁺	-16.4000	-2	1	0	0
Y(OH) ₃ (opl)	-25.0000	-3	1	0	0
Y(OH) ₄ ⁻	-37.0000	-4	1	0	0
Y ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-14.2000	-2	2	0	0
Y ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	-31.6000	-5	3	0	0
Ba(OH) ⁺	-13.4000	-1	0	1	0
Cu(OH) ⁺	-7.70000	-1	0	0	1
Cu(OH) ₂ (opl)	-17.5000	-2	0	0	1
Cu(OH) ₃ ⁻	-27.8000	-3	0	0	1
Cu(OH) ₄ ²⁻	-39.6000	-4	0	0	1
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-10.3000	-2	0	0	2
Y(OH) ₃ (v)	-18.8000	-3	1	0	0
Ba(OH) ₂ (v)	-24.4000	-2	0	1	0
Cu(OH) ₂ (v)	-8.68000	-2	0	0	1

Buiten de thermodynamische gegevens is het ook noodzakelijk dat men de resultaten van de vorige proef kent. Men moet de startconcentraties kennen en de hoeveelheid neergeslagen vast product. De startconcentraties of analytische concentraties van OH⁻, Y³⁺, Ba²⁺ en Cu²⁺ kunnen vrij gekozen worden. Ze worden onafhankelijke eigenschappen van het

systeem genoemd. Door bijkomende voorwaarden te stellen is het mogelijk om het aantal vrijheidsgraden te verminderen. Door te stellen dat Y^{3+} , Ba^{2+} en Cu^{2+} in een bepaalde verhouding dienen neer te slaan, wordt het aantal vrijheidsgraden gereduceerd tot twee. De hoeveelheid neerslag in het experiment wordt berekend uitgaande van de gekende startconcentratie en de concentraties in de moederloog. Deze laatste wordt bepaald met atomaire adsorptie spectrometrie of met inductief gekoppeld plasma.

Met behulp van de vormingsconstanten en concentraties, gebruikt voor de bereiding van de oplossingen, kan dan de hoeveelheid van elk species berekend worden via het computerprogramma Solgaswater [10,11]. Vermits de evenwichtsconstanten, gegeven in de literatuur, enkel geldig zijn onder welbepaalde omstandigheden, kan niet verwacht worden dat vertrekkende van deze waarden de correcte hoeveelheid neerslag kan berekend worden. Vandaar dat een iteratieve aanpassingsmethode wordt toegepast.

Er wordt eerst berekend met welke concentraties men moet vertrekken om een neerslag te krijgen met een welbepaalde verhouding. De synthese wordt uitgevoerd en men bepaalt de verhouding in het neerslag. Met behulp van deze analyseresultaten worden de oplosbaarheidsproducten van de hydroxides aangepast, zodat de berekening van het programma overeenkomt met de gevonden experimentele resultaten. De startconcentraties in het programma worden vervolgens terug aangepast zodat men een 'theoretisch' neerslag krijgt met een welbepaalde metaalion-verhouding. Het hele proces wordt opnieuw herhaald tot men een neerslag krijgt met de gewenste samenstelling.

Als voorbeeld wordt het resultaat van de laatste berekeningsstap gegeven voor de bereiding van de hydroxideprecursor vertrekkende van metaalperchloraten en natriumhydroxide. De beoogde metaalverhouding voor Y:Ba:Cu is 1:2:3. Daar het aantal vrijheidsgraden gedaald is tot twee, houdt men de natriumhydroxide concentratie constant op 4M en de Y-concentratie op 0.06703M. In het Solgaswater programma worden de thermodynamische grootheden, zoals beschreven in tabel 2.1 ingevoerd, behalve voor de logaritme van de vormingsconstanten van $Cu(OH)_{2(v)}$ en $Ba(OH)_{2(v)}$. Hier worden

respectievelijk -9.08220 en -25.5840 ingevoerd. Naast de vormingsconstanten worden ook de gegevens in verband met de samenstelling van beide oplossingen ingevoerd (zie tabel 2.2).

Tabel 2.2: gegevens in verband met de samenstelling van de twee oplossingen.

		Oplossing 1	Oplossing 2
volume		30ml	30ml
Totale concentratie aan	H ⁺	-4.0000	0.0000
	Y ³⁺	0.0000	0.06703
	Ba ²⁺	0.0000	0.1575
	Cu ²⁺	0.0000	0.2151

Na toepassen van het Solgaswater programma steunend op de gegevens weergegeven in tabel 2.1 en 2.2 bekomt men volgende resultaten:

Tabel 2.3: resultaten verkregen met het Solgaswater programma.

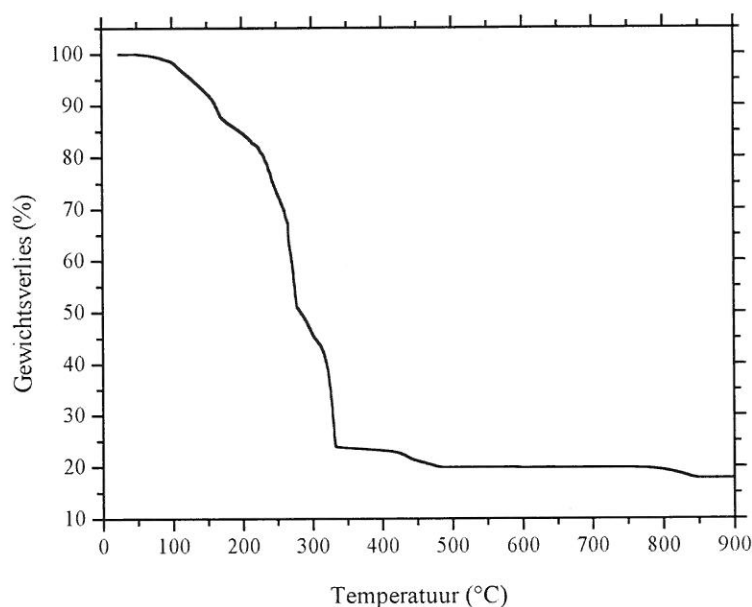
		concentraties (mol/l) startoplossing	concentraties (mol/l) na samenvoegen
Totale concentratie	OH ⁻	4.0000	2.0000
	Y ³⁺	0.06703	0.03352
	Ba ²⁺	0.15756	0.7878
	Cu ²⁺	0.21510	0.10755
Concentratie	Y(OH) _{3(v)}	-	0.03342
	Ba(OH) _{2(v)}	-	0.06703
	Cu(OH) _{2(v)}	-	0.10055
	Y ³⁺	0.06703	-
	Y(OH) ₄ ⁻	-	0.00010
	Ba ²⁺	0.15756	0.00167
	Ba(OH) ⁺	-	0.01008
	Cu ²⁺	0.21510	-
	Cu(OH) _{3(opl)}	-	0.00003
	Cu(OH) ₄ ⁻	-	0.00697

De term mol/l bij de hydroxideneerslagen verwijst naar de hoeveelheid (mol) neerslag dat zou gevormd worden wanneer 500ml van oplossing 1 en 500ml van oplossing 2 zouden samengevoegd worden. De theoretisch gevonden verhouding van de metaalionen bedraagt voor Y:Ba:Cu 1.00:2.00:3.00. Deze proporties werden experimenteel ook gevonden.

2.4. Stellen van de stockoplossingen

Bij het neerslaan van de precursor blijft een deel van de metaalionen in oplossing. Om de juiste verhouding van de metaalionen in het neerslag te bekomen, maken we gebruik van het Solgaswater programma. Zoals reeds in het vorige punt aangehaald is, is het belangrijk dat de exacte startconcentratie gekend is. De klassieke methode van analytisch afwegen en aanlengen geeft dikwijls fouten, zeker bij de perchloraten. Deze producten zijn dikwijls hygroscopisch en adsorberen snel water.

De hoeveelheid geadsorbeerd water kan meestal relatief gemakkelijk bepaald worden via thermische gravimetrie. Hierbij wordt het product met een constante opwarmsnelheid verwarmd en wordt het gewichtsverlies gevolgd in functie van de temperatuur. Uit het eerste gewichtsverlies kan men het percentage en dus ook de hoeveelheid geadsorbeerd en gehydrateerd water halen. Het probleem dat echter optreedt bij de metaalperchloraten is dat de ontbindingsreactie explosief gebeurt. Een deel van het product verdwijnt als het ware, waardoor het gewichtsverlies dat waargenomen wordt, niet alleen te wijten is aan de ontbinding. Bij het koperperchloraat zijn er bovendien geen plateaus te zien, daar de vrijstelling van het geadsorbeerde water en de ontbinding gelijktijdig plaatsgrijpen (figuur 2.5). Thermische analyse is dus voor deze producten niet de geschikte methode om het hydraat- of geadsorbeerd water te bepalen.



Figuur 2.5: ontbinding van koperperchloraat.

In eerste instantie werd het molecuulgewicht bepaald via atomaire absorptie spectrometrie (AAS). Hierbij werden verschillende problemen ondervonden. Ten eerste was de stockoplossing zo geconcentreerd dat ze meer dan 1000× moest verdund worden. Daar gewerkt werd met pipetten en maatkolpjes was dit een arbeidsintensief proces, waarbij het maken van fouten niet te vermijden was, ook al werden de pipetten en maatkolpjes regelmatig geijkt. De pipetten werden geijkt door de hoeveelheid uitgestoten water, dat gezuiverd is met behulp van een Millipore filtersysteem, af te wegen en het overeenkomstige volume te berekenen met behulp van de dichtheid van water bij 20°C. Pas later kon er gebruik gemaakt worden van een geautomatiseerde verdunner (Hamilton Micro Lab 900). De fout bij het maken van verdunningen werd met een factor 10 kleiner. Ten tweede is de bepaling van yttrium en barium via AAS niet zo eenvoudig (zie verder). AAS is niet gevoelig voor de yttriumbepaling. Bovendien interferen zowel koper als barium. De bariumbepaling wordt daarentegen bemoeilijkt door de hoge gevoeligheid van de stand van de brander en het gasdebiet.

In tweede instantie werd overgestapt naar de titrimetrische bepaling van Y^{3+} , Ba^{2+} en Cu^{2+} , daar de oplossingen toch genoeg geconcentreerd waren.

Bepaling van Y^{3+} via titratie met EDTA [12]

De Y-stockoplossing wordt gemaakt door ongeveer 30g yttriumperchloraat (Johnson Matthey p.a.) op te lossen in 100ml. Yttriumperchloraat is een zeer hygroscopische stof en ziet er daarom ook heel waterig uit. 5ml van deze stockoplossing wordt aangelengd tot ongeveer 100ml en op pH=5 gebracht met verdund NH_3 (UCB p.a.). De oplossing wordt gebufferd met 10ml acetaatbuffer (pH=5), die gemaakt wordt door 100ml azijnzuur (0.1M) te mengen met 200ml natriumacetaat (0.1M). Tenslotte wordt er nog één druppel pyridine (Acros Chimica p.a.) en 6 druppels Xylenoloranje toegevoegd. Deze oplossing wordt getitreerd met 0.05000M ethyleendiaminetetraäcetaat (EDTA).

De kleur van de startoplossing is paars. Er wordt getitreerd tot er een kleuromslag van paars naar kanariegeel wordt waargenomen. Er wordt vervolgens één druppel pyridine toegevoegd. Indien de kleur terug omslaat naar paars, wordt er opnieuw EDTA toegevoegd tot de gele kleur weer bekomen wordt. Er wordt weer één druppel pyridine toegevoegd en de hele procedure wordt herhaald tot de oplossing niet meer paars kleurt na het toevoegen van de pyridine.

De normaliteit wordt berekend uit volgende formule:

$$N_{Y^{3+}-stock} = \frac{N_{EDTA} \cdot V_{EDTA}}{V_{Y^{3+}-stock}}$$

waarbij N de normaliteit voorstelt en V het volume.

Bepaling van Ba^{2+} via titratie met EDTA [13]

84g bariumperchloraat (Merck p.a.) wordt opgelost in 100ml. 100µl Ba^{2+} -stockoplossing wordt aangelengd tot 100ml. De zuurtegraad wordt op ± 12 gebracht door toevoegen van 1M NaOH (de pH moet tussen de 11.5 en 12.7 gelegen zijn en wordt potentiometrisch gecontroleerd). 50mg van de indicator wordt toegevoegd. De indicator is

samengesteld uit 1g methylthymolblauw (Fluka) op 100g KNO₃ (Merck p.a.). Deze oplossing wordt getitreerd met 0.01000M EDTA. Het eindpunt wordt bereikt wanneer een kleuromslag van blauw naar grijs wordt waargenomen.

De normaliteit wordt berekend uit volgende formule:

$$N_{\text{Ba}^{2+} \text{ -stock}} = \frac{N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Ba}^{2+} \text{ -stock}}}$$

Bepaling van Cu²⁺ via iodometrische titratie [14]

De koperbepaling steunt op een redoxtitratie. Een koperoplossing met een overmaat aan iodide ionen wordt getitreerd met een natriumthiosulfaatoplossing die gesteld werd met kaliumbromaat. Volgende oplossingen worden gemaakt:

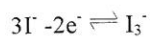
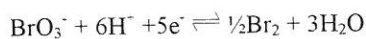
- oplossing 1: 0.1N KBrO₃ (Janssen Chimica, p.a.)
- oplossing 2: ±0.1N Na₂S₂O₃ + 3 druppels chloroform + 0.1g/l Na₂CO₃
- oplossing 3: zetmeeloplossing. 0.1g zetmeel wordt opgelost in 100 ml kokend water.

Nadat het afgekoeld is wordt er nog 2 à 3g KI toegevoegd.

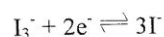
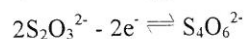
- oplossing 4: 4N H₂SO₄ (Merck, p.a.)
- oplossing 5: 10m/V% KI (Acros, p.a.)
- oplossing 6: Cu²⁺-stockoplossing. 80g koperperchloraat (Fluka Chemie) wordt opgelost in 100ml.

Stellen van S₂O₃²⁻ oplossing met KBrO₃

Een oplossing van 25ml BrO₃⁻, 5ml H₂SO₄ en 10ml KI wordt getitreerd met S₂O₃²⁻. Als indicator wordt zetmeel gebruikt. Het eindpunt wordt bereikt als de kleur van blauw naar kleurloos omslaat. Volgende reacties grijpen plaats:



Het gevormde I₃⁻ wordt teruggetitreerd met het thiosulfaat:

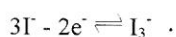


Hieruit volgt dat:

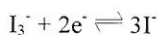
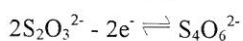
$$N_{S_2O_3^{2-}} = \frac{N_{BrO_3^-} \cdot V_{BrO_3^-}}{V_{S_2O_3^{2-}}}$$

Stellen van Cu^{2+} -stockoplossing met $S_2O_3^{2-}$

0.9ml van oplossing 6 wordt aangelengd tot 30ml. Er wordt 10ml oplossing 5 toegevoegd. Er ontstaat een neerslag. Als indicator wordt zetmeel gebruikt. De oplossing wordt getitreerd met de gestelde thiosulfaatoplossing tot de oplossing licht roze is. Volgende reacties grijpen er plaats:



Het gevormde I_3^- wordt teruggetitreerd met oplossing 2:



Hieruit volgt dat:

$$N_{Cu^{2+} - stock} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{V_{Cu^{2+} - stock}}$$

Bepaling van Ba^{2+} via gravimetrie [13]

De bepaling van barium via de titrimetrische methode bleek achteraf niet nauwkeurig te zijn. De fout die gemaakt werd op het bepalen van het eindpunt was waarschijnlijk te groot. De kleuromslag van blauw naar grijs was zeer moeilijk waar te nemen en was bijgevolg voor iedereen anders interpreteerbaar. Er werd daarom geopteerd om over te stappen naar de klassieke bepaling van barium, namelijk via gravimetrie.

1ml van de barium-stockoplossing wordt aangelengd met een beetje water. Hieraan wordt 0.4g $(NH_4)_2SO_4$ (Merck), opgelost in een minimale hoeveelheid water, toegevoegd. De oplossing laat men gedurende een nacht staan. Het neerslag wordt afgefiltreerd op asvrij-filtreerpapier (Macherery Nagel MN 640m). Het filtreerpapier wordt verast in een porseleinen kroesje boven de bunsenbrander. Vervolgens wordt het kroesje in de moffeloven gebracht op

800°C gedurende een paar uren. Het kroesje wordt in een exsiccator afgekoeld, waarna de hoeveelheid neerslag (BaSO_4) wordt afgewogen. Het kroesje wordt terug in de oven geplaatst, waarna de hele procedure wordt herhaald tot constant gewicht. Hieruit wordt dan de concentratie van de stockoplossing afgeleid.

Bepaling van Y^{3+} , Ba^{2+} en Cu^{2+} via ICP

De concentraties van de stockoplossingen werden het laatste jaar ook bepaald via ICP. De beschrijving van de werkmethode wordt gegeven in 2.5.2. Dezelfde resultaten werden bekomen als bij de titraties van yttrium en koper, en de gravimetrische bepaling van barium.

2.5. Analysetechnieken

Bij de synthese van de precursor is het belangrijk dat de metaalionen in de juiste verhouding voorkomen. Om de exacte verhouding te bepalen werd er in eerste instantie gebruik gemaakt van atomaire absorptie spectrometrie, later werden de concentraties van de metaalionen bepaald met behulp van inductief gekoppeld plasma. Bij de karakterisering van de precursor en het uiteindelijk eindproduct werden verschillende analysetechnieken zoals IR, IC, TG-MS, TG-FTIR, XRD en SEM gebruikt.

2.5.1. Atomaire Absorptie Spectrometrie (AAS) [15]

Atomaire absorptie spectrometrie wordt gebruikt om de concentratie van een bepaald ion in oplossing te bepalen. De oplossing van een staal wordt opgezogen en met behulp van een verstuiver omgezet tot een aerosol. De grote druppels condenseren en worden afgevoerd, terwijl de kleinere zich mengen met het gas en meegevoerd worden naar de vlam. Hier worden de elementen omgezet in een atomaire damp. De temperaturen die kunnen bereikt worden in de vlam zijn afhankelijk van het gebruikte gasmengsel en de verhouding tussen het brander- en oxidansgas. In AAS wordt praktisch uitsluitend de combinatie acetyleen-lucht

(2250°C) gebruikt voor de gewone, hetzij de combinatie acetyleen-distikstofoxide (2900°C) voor de refractaire elementen. Deze laatste elementen vertonen een grote affiniteit voor zuurstof of voor andere anionen zoals fosfaat, sulfaat,.... Om de sterke binding tussen het metaal en het anion te breken, dient een vlam met hoge temperatuur aangewend te worden.

Sommige atomen worden thermisch geëxciteerd, maar de meeste atomen blijven in de grondtoestand. De gevormde atomen in grondtoestand kunnen straling, afkomstig van een holle kathodelamp (HKL) absorberen. De holle kathodelamp bevat het te bepalen element, waardoor de golflengtes van emissie van de bron dezelfde zijn als deze geabsorbeerd door dat element in de vlam.

Enkele gemakkelijk ioniseerbare elementen, zoals de alkali- en in mindere mate de aardalkalimetalen, zijn reeds gedeeltelijk geïoniseerd bij 2000-3000°C. Dit veroorzaakt een daling van het aantal atomen in de grondtoestand en leidt dus ook tot een verkeerd resultaat. De ionisatie van het te bepalen element kan vermeden worden door het toevoegen van een overmaat gemakkelijker ioniseerbaar element aan de oplossing. Zo wordt bij de bepaling van barium een overmaat kalium toegevoegd zodat het evenwicht bij barium verschuift naar een groter aantal atomen in de grondtoestand, hetgeen resulteert in een verhoging van de gevoeligheid.

Een veel gebruikte methode om een onbekende concentratie in oplossing te bepalen met AAS is de ijklijnmethode. De absorbantie is recht evenredig met de weglengte in de vlam en de concentratie van het te bepalen element in de oplossing. De eerste factor wordt constant gehouden, zodat de absorbantie van een reeks standaardoplossingen ten opzichte van een blanco-oplossing een ijklijn $A=f(c)$ geeft. Indien de absorbantie van een oplossing met onbekende concentratie wordt gemeten, kan uit de ijklijn de concentratie worden afgeleid.

De AAS metingen worden uitgevoerd met een Perkin Elmer 703 toestel. Als lichtbron worden holle kathode lampen van de te bepalen elementen Y, Ba en Cu, aangewend. Bij de bepaling van koper wordt het gasmengsel acetyleen-lucht gebruikt, voor yttrium en barium het mengsel acetyleen-distikstofoxide. Ijklijnen worden opgesteld vertrekkende van standaardoplossingen die bekomen worden door Merck stockoplossingen te verdunnen. Bij de barium en yttrium oplossingen wordt KCl toegevoegd om ionisatie te voorkomen.

De absorptiegolflengte is specifiek voor ieder atoom en ook het concentratiegebied met de beste lineaire respons is voor ieder element anders (zie tabel 2.4).

Tabel 2.4: meetvoorwaarden voor de verschillende metalen Y, Ba en Cu in AAS.

element	concentratie standaarden (ppm)	additieven	golflengte (nm)
Y	0,5,10,20	KCl	410.2
Ba	0,5,10,20	KCl	276.8
Cu	0,1,2,4		324.8

AAS wordt gebruikt voor de bepaling van Y, Ba en Cu in de moederloog bij de synthese van de precursor, zodat de verhouding van de metalen in het neerslag kan bepaald worden. Deze verhouding wordt ook bepaald door rechtstreeks AAS uit te voeren op een oplossing, die bekomen wordt door het precipitaat op te lossen.

De bepaling van koper via AAS geeft geen enkel probleem, wat niet gezegd kan worden van de yttrium- en bariumbepaling.

De absorptie van een yttriumoplossing ligt laag [16,17], waardoor de fout op de yttriumbepaling groter wordt. Bovendien is de absorptie sterk afhankelijk van andere ionen in oplossing [18], zoals Ba^{2+} , Cu^{2+} en NO_3^- (zie tabel 2.5). De gebruikte standaarden zouden daarom gecorrigeerd moeten worden voor deze vreemde ionen. In plaats van de matrix van de standaarden aan te passen zodat ze dezelfde is als deze van de onbekende oplossing, wordt er geopteerd voor de standaard additiemethode. Hierbij worden oplossingen gemaakt die telkens eenzelfde hoeveelheid onbekende oplossing bevatten, maar waarbij telkens een andere hoeveelheid standaard wordt toegevoegd. De absorptie wordt uitgezet ten opzichte van het aantal toegevoegde ppm standaard. Extrapolatie van de bekomen rechte ($A=f(c)$) naar $y=0$ geeft op de x-as de yttriumconcentratie van de onbekende oplossing.

Tabel 2.5: absorptiewaarden voor Y-standaarden met en zonder KNO_3 .

Y-standaarden zonder KNO_3	Absorptiewaarden	Y-standaarden met KNO_3	Absorptiewaarden
5 ppm	0.077	5 ppm	0.109
10 ppm	0.146	10 ppm	0.199
20 ppm	0.323	20 ppm	0.376

Ook bij de bariumbepaling traden er moeilijkheden op. De correlatiecoëfficiënt van de ijklijn die werd opgesteld door de absorpties van de bariumstandaarden uit te zetten ten opzichte van de concentraties was slecht. In eerste instantie werd gedacht dat de holle kathode lamp versleten was. Metingen van absorptie- of emissielijnen gaven echter dezelfde resultaten, waardoor op zoek moest gegaan worden naar een andere reden. De afstelling van de brander en van de gasdebieten bleken wel een belangrijke invloed te hebben [19]. De afstelling van de brander gebeurde met een bariumstandaardoplossing van 20 ppm, zodat de absorptie maximaal was. De juiste verhouding tussen het draaggas en het oxidansgas werd bepaald door bij verschillende verhoudingen een zogenaamde onbekende te meten. Deze 'zogenaamde onbekende' werd bekomen door een verdunning van de stockoplossing te maken, zodat de concentratie exact gekend was. Het gasmengsel waarbij de juiste concentratie werd gevonden, werd verder gebruikt voor de andere experimenten. De bepaling van barium blijft echter een secuur werk, waarbij een zekere handigheid vereist is.

2.5.2. Inductief Gekoppeld Plasma (ICP-AES)

ICP is een techniek die gebruikt wordt om de concentratie in een oplossing te bepalen. In tegenstelling tot AAS wordt de oplossing niet verstoven in een vlam, maar in een plasma, dat een temperatuur van 6000 tot 8000°C kan bereiken. Hierdoor worden er nog meer atomen geatomiseerd en is de chemische interferentie kleiner. Een ander voordeel ten opzichte van AAS is dat men meerdere elementen gelijktijdig kan bepalen.

De concentratie van de onbekende wordt bepaald via de ijklijnmethode. De calibratiecurven van de standaarden blijven over een zeer groot gebied lineair, waardoor ook rechtstreeks concentraties van meer geconcentreerde oplossingen kunnen bepaald worden.

ICP-metingen worden uitgevoerd met een Perkin Elmer Optima 3000 toestel. De oplossing wordt via een peristaltische pomp geleid naar de vernevelkamer, waar het verneveld wordt met een Meinhard Cross-Flow Pneumatic Nebulizer. De aerosol wordt via een argonstroom meegeleid naar het plasma. Hier wordt alles geatomiseerd. De geëmitteerde straling uitgezonden door de verschillende atomen, wordt via een echelle polychromator gefocusseerd op de detector (SCD=Segmented-array Charged-coupled device Detector) die simultaan verschillende emissielijnen kan meten.

De emissie kan axiaal of radiaal gemeten worden, naargelang men meet volgens de toorts of loodrecht op de toorts. Beide metingen geven hetzelfde resultaat. Daar axiaal echter gevoeliger is dan radiaal worden alle metingen axiaal uitgevoerd.

ICP-metingen worden uitgevoerd om de concentratie van Y^{3+} , Ba^{2+} en Cu^{2+} te bepalen in de moederloog en in oplossingen van de precursor [20]. Daar sommige spectraallijnen van het ene atoom overlappen met deze van het andere atoom wordt een selectie gemaakt van een aantal lijnen, die geen spectrale interferentie vertonen met andere lijnen en die gevoelig genoeg zijn in het bestudeerde calibratiegebied (tabel 2.6).

Tabel 2.6: ICP emissielijnen (nm).

Y	Ba	Cu
371.030	233.527	324.754
324.228	230.424	224.700
360.073	413.066	327.396
361.105	252.851	213.598
		222.778

De gemiddelde absorptie van de verschillende spectraallijnen per element wordt gebruikt om verdere berekeningen mee uit te voeren. De standaarden worden bereid vertrekkende van standaard stockoplossingen van Merck en bevatten 1V/V% HNO_3 . De gemengde standaarden die in dit werk gebruikt worden zijn:

- standaard 1: 3ppm Y^{3+} , 15ppm Ba^{2+} en 5ppm Cu^{2+}
- standaard 2: 9ppm Y^{3+} , 26ppm Ba^{2+} en 15ppm Cu^{2+}

2.5.3. Infrarood spectroscopie (IR)

De infrarood spectroscopie is gebaseerd op de overgangen tussen vibratieniveaus, die ontstaan wanneer atoomkernen een trillende beweging uitvoeren rondom hun evenwichtspositie, waarbij het zwaartepunt op zijn plaats blijft. Vibratie-overgangen kunnen verkregen worden wanneer de molecule bestraald wordt met minder energetische infraroodstraling ($\lambda=1$ tot $15\mu\text{m}$). Moleculen, waarbij geen verandering van dipoolmoment optreedt tijdens de vibratie, zullen geen IR-straling kunnen absorberen.

De IR-spectra zijn opgenomen met een dispersief apparaat van het type Philips Pye Unicam SP3-300. De bron is een dunne staaf van elektrisch geleidend keramisch materiaal die verwarmd wordt tot 950°C . De resulterende straling wordt gedetecteerd met een Mullard I-alanine gedopeerd triglycerinesulfaat detector. Het te onderzoeken poeder werd steeds verdund met KBr (Merck, Uvasol).

2.5.4. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermische analyse houdt een groep van methodes in waarbij een fysische grootte van een materiaal gemeten wordt als functie van de temperatuur wanneer het product onderworpen wordt aan een gecontroleerde temperatuursverandering. Bij thermogravimetrische analyse meet men de gewichtsverandering in functie van de temperatuur.

Het apparaat dat hier gebruikt werd is de TGA 951-2000 van TA. Het werd aangepast [21] zodat gewerkt kan worden in volledig inerte atmosfeer, indien dat gewenst is.

TGA kan gekoppeld worden met Fourier Transform infrarood of met de massaspectrometer, zodat gelijktijdig informatie over het gewichtsverlies en de aard van de vrijkomende gassen kan bekomen worden.

2.5.4.1. Thermogravimetrie gekoppeld met de Massaspectrometer (TG-MS)

De massaspectrometer is een quadrupoolspectrometer van het type Fisons-VG Thermolab. In een quadrupoolspectrometer bevindt zich een ionenkamer, waar het inkomende gas wordt beschoten met elektronen, zodat ionfragmenten worden gevormd. Deze ionfragmenten worden geleid naar de massafilter. Ionen met een bepaalde massa/lading (m/z) verhouding kunnen slechts bij welbepaalde waarden van de aangelegde wissel- en gelijkspanning de filter passeren, terwijl ionen met andere m/z waarden botsen, ontladen en weggezogen worden. Ionen met verschillende m/z waarden kunnen also gedetecteerd worden door de spanning te variëren. Dit gebeurt zo snel dat een massaspectrum in enkele milliseconden geregistreerd kan worden.

De aansluiting tussen TGA en MS vereist een speciaal tussenstuk daar de quadrupoolspectrometer onder vacuüm (10^{-6} mbar) werkt. Het tussenstuk bevat een capillair die op een temperatuur van 200°C wordt gehouden en een SiC filter. Slechts een gedeelte van de gassen die vrijkomen bij de TGA worden binnen de MS geleid door middel van een dragergas. De rest van de vrijgekomen gassen wordt afgevoerd.

2.5.4.2. Thermogravimetrie gekoppeld met Fourier Transform Infrarood (TG-FTIR) [22]

De FTIR-spectra worden geregistreerd met een Bruker IFS 48 toestel. Zoals bij de koppeling met de massaspectrometer, is de koppeling met FTIR mogelijk door de grote opnamesnelheid van een FTIR-spectrum. In tegenstelling tot de dispersieve IR-toestellen kan een FTIR-apparaat het hele IR gebied verscheidene keren afscannen in één seconde.

Deze koppeling tussen TGA en FTIR vereist een verwarmde ($\pm 200^\circ\text{C}$) transportlijn en een gascel met geschikte vensters. De detectie van de absorpties gebeurt door middel van een met vloeistof gekoelde, snelle MCT (=Hg-Cd-Te) detector.

Vlak voor het starten van de opwarming wordt een referentiespectrum van het dragergas opgenomen dat van de volgende spectra zal worden afgetrokken. Daar de courant gebruikte dragergassen voor TGA, allen IR transparant zijn, kunnen deze ook gebruikt worden bij de koppeling.

2.5.5. Ionen Chromatografie (IC) [23]

Ionen chromatografie is een veelgebruikte techniek om ionen van elkaar te scheiden. IC kan echter ook gebruikt worden om kwantitatieve analyses uit te voeren. Daarbij worden eerst een aantal standaarden geïnjecteerd, zodat een ijklijn kan opgesteld worden. Tenslotte wordt de onbekende ingebracht en wordt via de ijklijn de concentratie bepaald.

IC wordt in deze studie uitgevoerd op een DIONEX 2000 toestel. Standaarden en onbekende oplossingen worden geïnjecteerd. Via een eluens (mengsel $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) worden de ionen over een AG4A guard-kolom, een AS4A scheidingskolom en een AG4A surpressorkolom geleid. De ionen worden gescheiden en worden in functie van de tijd gedetecteerd met een conductiviteitsdetector. De gemeten conductiviteit is recht evenredig met de concentratie.

In dit werk wordt IC gebruikt om de hoeveelheid NO_3^- of ClO_4^- te bepalen in de precursor. Een bepaalde hoeveelheid van de precursor wordt in een weinig zuur opgelost en

verdund. De standaarden worden bereid door verdunning van een 1000ppm stockoplossing van het te bepalen ion.

2.5.6. X-straal diffractie (XRD)

Alhoewel X-straaldiffractie op éénkristallen een veelgebruikte methode is voor de bepaling van de kristalstructuur, wordt in dit werk XRD gebruikt om verschillende fasen te karakteriseren. Het diffractiepatroon van een poeder of een pellet wordt hierbij gebruikt om ongekende substanties te identificeren. Dit gebeurt meestal door de afstanden tussen de meest intense lijnen en hun relatieve intensiteit te vergelijken met standaard gecatalogeerde spectra van gekende verbindingen [24].

Wanneer X-stralen invallen op een kristalvlak worden deze gereflecteerd met een reflectiehoek gelijk aan de invalshoek. De gereflecteerde stralen zijn in fase met elkaar wanneer ze voldoen aan de wet van Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

d = afstand tussen twee kristalvlakken

Θ = Bragghoek

λ = golflengte

Alhoewel kwantitatieve bepaling mogelijk is, wordt XRD vooral gebruikt als kwalitatieve methode om informatie te bekomen over de samenstelling van het materiaal. De selectiviteit en gevoeligheid is afhankelijk van de samenstelling van het materiaal. Dikwijls is het moeilijk om gelijkaardige fasen, zoals bijvoorbeeld $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$, uit elkaar te halen.

De XRD-spectra werden opgenomen met een Siemens D5000 diffractometer. Het XRD-apparaat is voorzien van een hoge temperatuureenheid HTK10, zodat spectra kunnen opgenomen worden tot 1600°C . Indien gewenst kan er zelfs gewerkt worden onder een bepaalde atmosfeer. De stalen worden in poeder- of pelletvorm op een alumina tafel aangebracht welke kan roteren over een hoek Θ . Hieraan gekoppeld varieert het

detectiesysteem mee over een hoek van 2θ . Als detectiesysteem wordt een proportionele teller gebruikt.

2.5.7. Scanning elektronen microscopie (SEM)[25,26]

Rasterelektronenmicroscopie wordt gebruikt voor de studie van de oppervlakte. Materie wordt beschoten met hoogenergetische elektronen. Deze elektronen, afkomstig van een elektronenbron, worden versneld in een hoogspanningsveld en via een aantal elektromagnetische lenzen gecollimeerd tot een bundel met bepaalde diameter. Interactie van deze primaire elektronen met het te onderzoeken monster geeft aanleiding tot secundaire elektronen, verstrooide elektronen en röntgenstraling.

De secundaire elektronen treden uit de buitenste laag van de materie. Ze zijn uiterst geschikt om ons informatie te leveren over de topografie van het oppervlak. Ze vormen een ruimtelijk beeld. Een deel van de primaire elektronen worden in alle richtingen teruggekaatst en geven aanleiding tot verstrooide elektronen met een hoge snelheid. Het aantal verstrooide elektronen dat in staat is het oppervlak te verlaten, hangt samen met het atoomnummer van de atomen. Het intensiteitsverschil geeft contrastverschillen op het scherm, wat wijst op verschillende chemische samenstelling tussen oppervlaktedelen. De röntgenstraling biedt tenslotte de mogelijkheid om de precieze elementsamenstelling van een gebied te bepalen, zowel de elementsoort (de golflengte van de straling is specifiek voor elk atoom) als hoeveel, want de intensiteit van de uitgezonden straling is evenredig met het aantal atomen in het bestraalde gebied.

In de optische kolom en de specimenruimte heerst een toestand van hoogvacuüm om ongewenste neveneffecten, zoals verstrooiing van de elektronenbundel, contaminatie van het monster, enz. te vermijden. Om oplading, wat leidt tot heldere strepen of vlekken op de foto, van een niet-geleidend monster te reduceren wordt het materiaal bedekt met een dun laagje koolstof of geleidend metaal.

De SEM-opnames worden uitgevoerd met een Philips SEM-535-M toestel. Het te onderzoeken monster (poeder of pastille) wordt met behulp van koolstoflijm gefixeerd op de monsterhouder. Een dunne laag koolstof of goud wordt op het monster gesputterd om het geheel geleidend te maken..

2.6. T_c -meting

Elke supergeleider wordt gekenmerkt door twee eigenschappen: de weerstand wordt nul bij een bepaalde kritische temperatuur en het Meissner effect of de uitstoting van een magnetisch veld bij een temperatuur lager dan T_c . De transitietemperatuur is karakteristiek voor elke supergeleider en speelt een belangrijke rol bij toepassingen. De bepaling van de T_c -waarde kan gebeuren op verschillende manieren. De meest gebruikte zijn de vierpuntsmethode en de susceptibiliteitsmeting. In deze studie wordt gewerkt met de vierpuntsmethode.

De vierpuntsmethode is een verbetering van de tweepuntsmethode (figuur 2.6). Beide methoden zijn gebaseerd op het meten van de weerstand of resistiviteit. Een stroom (I) wordt door het staal gestuurd en de geïnduceerde spanning (V) wordt afgelezen. De weerstand (R) wordt dan gegeven door de wet van Ohm :

$$R = \frac{V}{I}$$

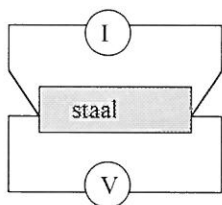
Daar de weerstand afhankelijk is van de vorm van het staal, is het moeilijk om de resultaten van verschillende stalen met elkaar te vergelijken. Meestal maakt men daarom gebruik van de resistiviteit (ρ), die gegeven wordt door:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} = \frac{V}{I} \cdot \frac{b \cdot d}{l}$$

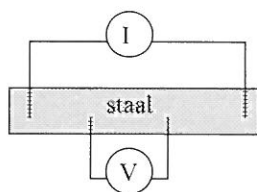
waarbij S het oppervlak, b de breedte, d de dikte en l de afstand tussen de twee contacten waartussen de spanning gemeten wordt, zijn.

De weerstand die gemeten wordt, is samengesteld uit twee termen, namelijk de weerstand van het staal (R_s) en de contactweerstand (R_c). R_c ontstaat wanneer twee

verschillende materialen met elkaar in contact komen. Om de weerstand of resistiviteit van het staal te meten via de tweepuntsmethode zal $R_c \ll R_s$. Dit is het geval bij isolators, maar bij geleiders is de contactweerstand echter van dezelfde grootteorde als de weerstand van het staal, waardoor de tweepuntsmethode hier niet kan gebruikt worden. De oplossing werd gevonden door Van der Pauw [27].

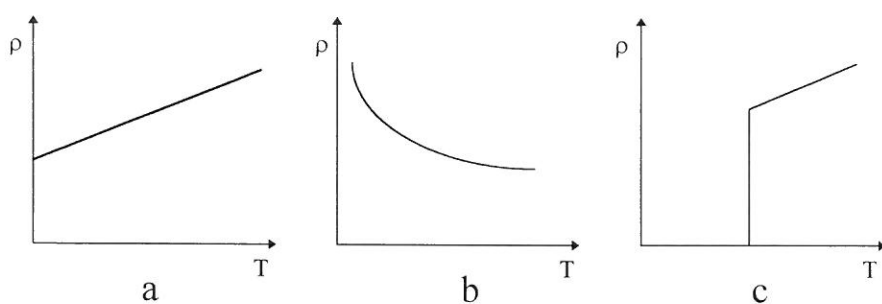


Figuur 2.6: a. Tweepuntsmethode



b. Vierpuntsmethode

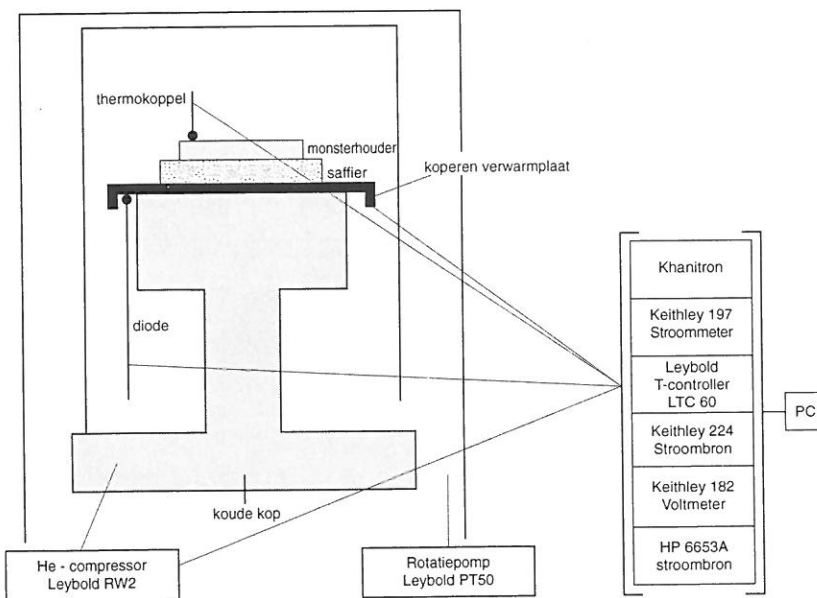
Van der Pauw gebruikte vier contacten in plaats van twee. Twee werden gebruikt om een stroom door het staal te sturen, twee voor het meten van de spanning. Door de stroom telkens om te polen kan men de spanning meten die enkel veroorzaakt wordt door het monster. De beste resultaten werden bekomen door de metingen uit te voeren op een rechthoekig balkje, waarbij de contacten op één rij liggen. Daar gewerkt moet worden in een homogeen veld is het noodzakelijk dat de afstand tussen de binnenste contacten (meting van spanning) zo klein mogelijk gehouden wordt ten opzicht van de afstand tussen de binnenste en buitenste contacten.



Figuur 2.7: de resistiviteit in functie van de temperatuur voor a) een metaal, b) een halfgeleider en c) een supergeleider.

Het uitzetten van de resistiviteit in functie van de temperatuur geeft afhankelijk van het soort materiaal waarop men de meting heeft uitgevoerd een andere curve. De grafieken typische voor metalen, halfgeleiders en supergeleiders worden voorgesteld in figuur 2.7.

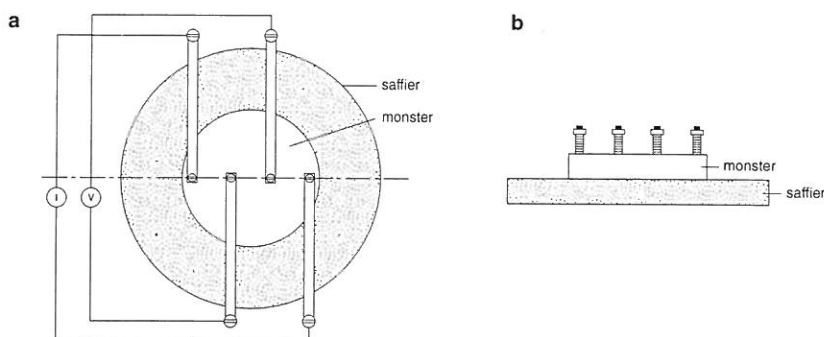
Het toestel dat in dit laboratorium gebruikt wordt om de resistiviteit in functie van de temperatuur te meten werd in samenwerking met dr. Y. Kahn van de universiteit in Bochum, Duitsland, ontwikkeld. Het apparaat (figuur 2.8) bestaat uit een koude kop, een koperen verwarmplaat, een saffier en een monsterhouder, die afgesloten wordt van de atmosfeer door twee aluminium kappen. De koude kop wordt door middel van een heliumcompressor gekoeld tot 16K. Door het instellen van de verwarmplaat kan een temperatuur tussen de 300 en 20K bekomen worden. De sturing van de verwarmplaat gebeurt door een temperatuurcontroller die verbonden is met een PC. Via een eigen ontwikkeld software programma kan de snelheid van afkoeling of opwarming zelf bepaald worden. De saffier is gekenmerkt door een zeer goede thermische, doch zeer slechte elektrische geleidbaarheid.



Figuur 2.8: opstelling van de T_c -meting.

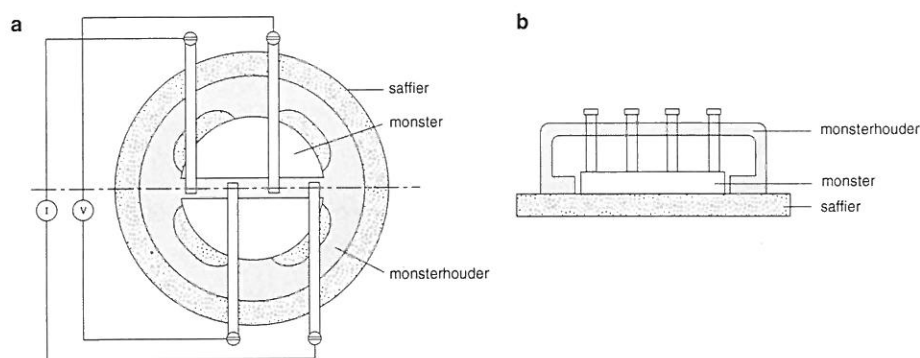
Het is daarom een uiterst geschikt materiaal om aan te brengen tussen het monster en verwarmplaat. Op de saffier bevindt zich de monsterhouder, die het staal, een pastille met een doorsnede van 8mm, en de vier contacten bevat. Dit zal hieronder meer in detail besproken worden. Het geheel wordt afgesloten van de atmosfeer door de twee kappen en wordt vacuüm gezogen door een rotatie-vacuümpomp.

Er werden twee monsterhouders ontwikkeld. De eerste is gebaseerd op schroefjes, de tweede op klemmetjes. In figuur 2.9 wordt de eerste opstelling weergegeven. Koperen schroefjes worden met de hand vastgedraaid tot er een goed contact is met het monster. Het



Figuur 2.9: a) monsterhouder gebaseerd op schroeven.
b) doorsnede van de monsterhouder.

probleem bij deze opstelling is dat de schroeven dikwijls te stevig worden vastgedraaid, zodat het staal breekt; bovendien liggen de contacten niet altijd op één rij en is de afstand tussen de binnenste contacten niet altijd dezelfde. Om deze problemen op te lossen werd een andere monsterhouder ontwikkeld (figuur 2.10). Er wordt een bakelieten houder gemaakt, waar juist de pastille van 8mm diameter inpast. De dikte van de pastille bedraagt ongeveer 1mm. In de houder worden vier gaatjes op een rij voorzien, waarin koperen pinnetjes passen. Deze worden via klemmetjes op het staal gedrukt. De contacten kunnen gemakkelijker gelegd worden en liggen altijd goed. Tussen de contacten en het staal en tussen het saffier en de zijkanen van het staal wordt zilverpasta aangebracht, zodat er een goede thermische geleidbaarheid is.



Figuur 2.10: a) monsterhouder gebaseerd op klemmen.
b) doorsnede van de monsterhouder.

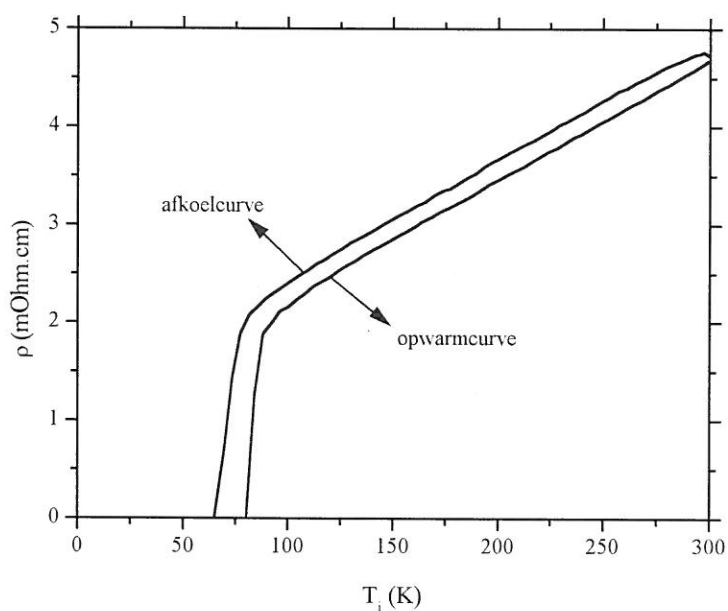
Bij de meting van de weerstand wordt een constante stroom, geleverd door de stroombron (Keithley CS 224) met een maximale stroomsterkte van 100mA, door de buitenste contacten gestuurd. De spanning tussen de binnenste contacten wordt gemeten door de Keithley 182 voltmeter.

Naast de weerstand is het ook mogelijk om de kritische stroomdichtheid te bepalen. Wanneer J_c wordt bepaald, blijft de opstelling dezelfde, doch wordt er gebruik gemaakt van een krachtigere stroombron (HP 664A), die een stroomsterkte tot 10A kan leveren. De stroomintensiteit wordt niet constant gehouden maar wordt vergroot tot men een weerstand waarneemt.

Bij het bepalen van T_c is het belangrijk dat de gemeten temperatuur correct is. In onze opstelling wordt de temperatuur op twee verschillende manieren gemeten. Een diode meet de temperatuur (T_i) aan de onderkant van de verwarmplaat, terwijl een thermokoppel vervaardigd uit AuFe(7%)-Cr, de temperatuur (T_h) noteert in de buurt van het staal. Het thermokoppel is verplaatsbaar, waardoor de temperatuur op verschillende plaatsen kan gemeten worden. Daar de diode nauwkeuriger meet als het thermokoppel, wordt het thermokoppel geijkt door dit te plaatsen langs de diode op de koperplaat en de spanning te meten in functie van de diode-temperatuur.

Bij de eerste metingen werd vastgesteld dat er een grote hysteresis bestaat tussen de afkoel- en opwarmcurve. Wanneer de resistiviteit, die gemeten wordt wanneer het monster afgekoeld en opgewarmd wordt met een snelheid van 4K/min, uitgezet wordt ten opzicht van

de temperatuur van de diode (figuur 2.11) ziet men een groot verschil tussen de afkoel- en opwarmcurve: $T_{c,0}$ bij het afkoelen bedraagt 65K, terwijl die bij het opwarmen 80K is. Het verschil tussen beide kritische temperaturen bedraagt ongeveer 15K. Dit verschil wordt kleiner wanneer de afkoel- en opwarmsnelheid wordt verlaagd van 4K/min naar 1K/min. $T_{c,0}$ bedraagt dan bij het koelen 74K en bij het opwarmen 79K. De afkoel- en opwarmcurve zullen elkaar nooit volledig kunnen overlappen, maar het verschil kan wel geminimaliseerd worden door de snelheid van afkoelen en opwarmen zo klein mogelijk te houden. Een nadeel hierbij is evenwel dat het experiment veel langer duurt. De hysteresis zou ook verkleind kunnen worden door een betere afkoeling en opwarming, doch verandering aan de opstelling door een saffier aan de bovenkant van het monster aan te brengen heeft tot op heden nog geen oplossing gebracht.



Figuur 2.11: resistiviteit van een supergeleider t.o.v. de temperatuur bij een afkoel- en opwarmsnelheid van 4K/min.

Waar moet het thermokoppel geplaatst worden? In eerste instantie werd het thermokoppel op het monster aangebracht. Het temperatuursverschil tussen T_i en T_h was hier

erg groot; zelfs wanneer de snelheid 1K/min bedroeg, was bij $T_i=20\text{K}$ de temperatuur van het thermokoppel 64K. Dit kan verklaard worden door de slechte thermische geleidbaarheid van een supergeleider. Wanneer er een uitholling in het monster werd gemaakt en het thermokoppel werd daarin geplaatst, werd het verschil kleiner ($T_i=20\text{K}$ en $T_h=32\text{K}$), doch door het aanbrengen van een gat in het monster werd de homogeniteit van de magnetische veldlijnen in de buurt van de binnenste contacten aangetast, waardoor fouten optraden bij de berekening. Het kleinste temperatuursverschil werd waargenomen wanneer het thermokoppel op het saffier naast het staal werd geplaatst. Het verschil van T_h met T_i bij $T_i=20\text{K}$ was 11K.

Uit andere experimenten werd waargenomen dat niet alleen de plaats van het thermokoppel het verschil tussen beide temperaturen bepaalt, maar ook de afkoel- en opwarmsnelheid. De snelheden die het meeste gebruikt worden, zijn deze van 4K/min en 1K/min. Het temperatuursverschil (ΔT) tussen T_i en T_h is bij een afkoelsnelheid van 1K/min ($\Delta T=44\text{K}$ bij $T_i=20\text{K}$ en thermokoppel op het staal) veel kleiner dan bij 4K/min ($\Delta T=114\text{K}$ bij $T_i=20\text{K}$ en thermokoppel op het staal).

De beste resultaten worden dus bekomen wanneer het thermokoppel langs het monster op de saffier wordt gezet en de afkoel- en opwarmsnelheid 1K/min bedragen. Theoretisch gezien zouden nog betere resultaten bekomen worden met een statische meting. Hierbij wordt gewacht tot de temperatuur zich volledig ingesteld heeft, alvorens men een kleine temperatuursverandering aanbrengt. Het nadeel van deze meting is dat het opnemen van een afkoelcurve gemakkelijk een hele week of langer kan duren.

Welke temperatuur (T_i of T_h) moeten we gebruiken bij het uitzetten van de resistiviteit? In dit werk zal ρ uitgezet worden ten opzichte van de diode-temperatuur. Onze keuze is gebaseerd op volgende ondervindingen:

- de diode is nauwkeuriger als het thermokoppel.
- het thermokoppel is zeer fragiel en breekt hierdoor dikwijls. Elk nieuw thermokoppel moet geijkt worden, waarbij altijd fouten kunnen optreden. Een steviger thermokoppel kan wel vervaardigd worden uit draden met een diameter van 0.3mm in plaats van 0.1mm, maar is dan onvoldoende accuraat.

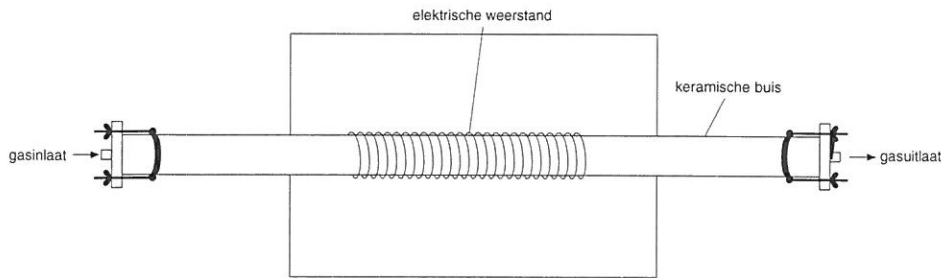
- een zuiver staal van de Y123 geeft een T_c van 91K volgens de diode, terwijl deze 95K bedraagt volgens het thermokoppel. Daar in de literatuur algemeen bekend is dat $T_c=91K$ wordt aangenomen dat de meting volgens de diode de meest correcte is.

2.7. IJking van de ovens

De temperatuur speelt een belangrijke rol bij de thermische omzetting van de precursor tot de supergeleider. Behandeling bij een andere temperatuur kan leiden tot vorming van andere, niet-gewenste fasen. Daar de werkelijke temperatuur in een oven kan verschillen van de ingestelde temperatuur, is het een noodzaak om de ovens eerst te kalibreren, zodat men weet welke temperatuur er in de oven heerst bij een welbepaalde geprogrammeerde temperatuur.

In deze studie wordt er gebruik gemaakt van twee verschillende ovens. De eerste is de Heraeus RO 4/25, de andere is de Carbolite TZF 12/65/550. Beide ovens behoren tot het type van de horizontale buisovens.

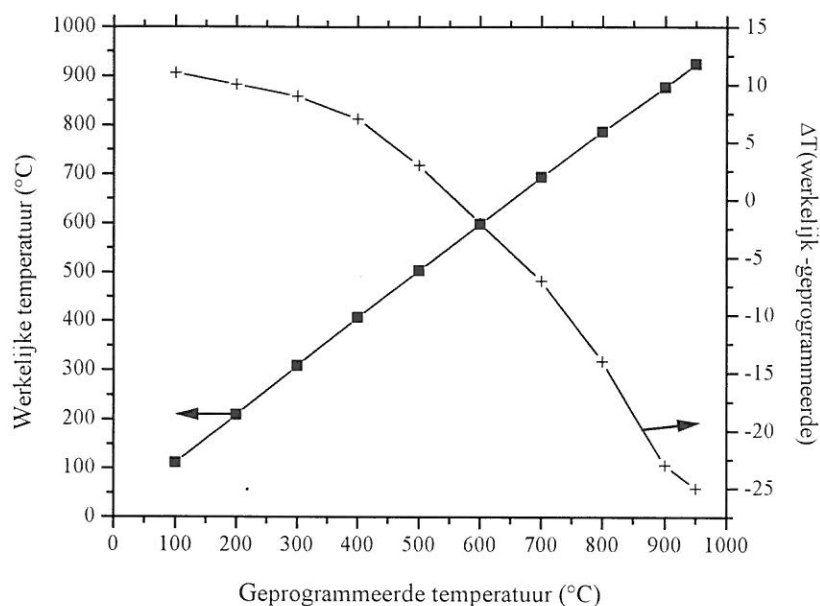
De Heraeus RO 4/25 is een zogenaamde 'one-zone furnace' (figuur 2.12). De oven bestaat uit een weerstand die rond een keramische buis van 38mm diameter gewonden is en die langs de buitenzijde afgedekt is met een isolerende materie. De totale verwarmde zone bedraagt 25cm. De keramische buis steekt ongeveer 16cm langs beide zijden van de oven uit. De buis wordt afgesloten met rubberen ringen en roestvrije stalen platen. In de platen is een gasin- en uitlaat voorzien, zodat onder een bepaalde atmosfeer kan gewerkt worden. De oven wordt gestuurd door een FGH series 900 PID temperatuurcontroleer, die programmeerbaar is in verschillende stappen. Het monster (poeder of pellet) wordt in een alumina schuifje (6cm lang) gebracht dat in de oven wordt geschoven, zodat het monster zich in het midden van de oven bevindt.



Figuur 2.12: de Heraeus buisoven.

Alhoewel de fabrikant beweert een uniform temperatuursgebied ($\pm 2\text{K}$) van 6 cm te krijgen, werd al snel gemerkt dat dit niet waar bleek te zijn: de precursor die in poedervorm over het hele schuifje werd verspreid, was na thermische behandeling aan de ene kant zwart en aan de andere kant groen. Buiten de werkelijke temperatuur komt bij deze oven nog een bijkomend probleem, namelijk het uniform temperatuursgebied, naar voren. IJking is dus noodzakelijk.

In eerste instantie werd nagegaan in hoeverre de werkelijke temperatuur in het midden van de oven, afweek van de geprogrammeerde temperatuur. De temperatuur in de oven werd afgelezen met behulp van een lang thermokoppel (Thermocoax TKI 10/100/NN) dat aangesloten werd op een voltmeter (Keithley 197), zodat de temperatuur kon bepaald worden uit de ijktabellen. De oven werd zoals bij de thermische behandeling afgesloten. De resultaten worden weergegeven in figuur 2.13. Het verschil tussen de geprogrammeerde en werkelijke temperatuur kan oplopen tot 25°C bij 950°C . Wil men in de oven dus een temperatuur van 950°C verkrijgen, moet men de oven programmeren op een hogere temperatuur. Om het experiment zo goed mogelijk te simuleren ten opzichte van de thermische behandeling werd er een luchtstroom, met laag debiet, door de buis gestuurd. De resultaten bleven dezelfde: de gasstroom heeft dus geen invloed op de temperatuur in de oven. Door middel van ijking kan men de oven dus zodanig programmeren dat de gewenste temperatuur in de oven wordt bereikt.



Figuur 2.13: nagaan van de werkelijke temperatuur in het midden van de oven.

De afwijking op het uniform temperatuursgebied werd nagegaan door de temperatuur in het midden van de buis te meten, 3 cm meer naar voren en 3 cm meer naar achter. De keramische buis werd weer afgesloten aan de uiteinden. De resultaten gemeten bij een geprogrammeerde temperatuur van 500°C worden weergegeven in tabel 2.7.

Tabel 2.7: temperatuur i.f.v. plaats

	midden-3 cm	midden	midden+3cm
Temperatuur	477°C	504°C	480°C

Het verschil bedraagt ongeveer 25°C en is veel te groot voor deze studie. Daar we veronderstelden dat er veel te veel warmte verloren ging door de buis die uit de oven stak, werd een speciaal isolerende stop gemaakt die juist in de keramische buis paste en die doorlaatbaar was voor gas. De stoppen werden aan beide zijde in de buis gebracht tot

ongeveer 5 cm in de oven. In tabel 2.8 worden de resultaten weergegeven bij een geprogrammeerde temperatuur van 500°C.

Tabel 2.8: temperatuur i.f.v. afstand.

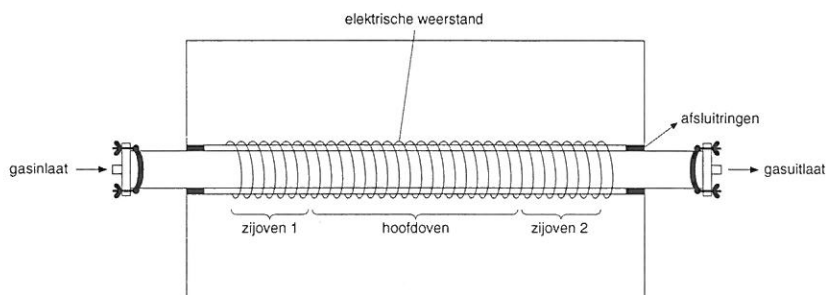
Afstand tov midden	-4 cm	-3 cm	-2 cm	-1 cm	0 cm
Temperatuur	478°C	485°C	491°C	496°C	499°C
Afstand tov midden	+1 cm	+2 cm	+3 cm	+4 cm	+5 cm
Temperatuur	501°C	501°C	499°C	497°C	493°C

Uit de tabel halen we dat de maximum temperatuur niet bereikt wordt in het midden, maar een paar centimeter achter het centrum. Het alumina schuitje zal dus niet in het midden moeten gezet worden bij de thermische behandeling, maar iets meer naar achter. Wanneer een gebied van 6 cm wordt beschouwd ziet men dat het temperatuursverschil nog maar 7°C bedraagt. Dit is al meer aanvaardbaar als de 25°C van de voorgaande proef zonder isolerende stoppen.

De beste resultaten met de Heraeus oven worden bekomen door twee ijkings uit te voeren. De eerste bepaalt de in te stellen temperatuur, zodat de gewenste temperatuur in de oven wordt bereikt, terwijl de tweede de plaats bepaalt tot waar het alumina schuitje moet worden ingebracht. De twee isolerende stoppen dienen in de buis gebracht te worden, zodat er zo weinig mogelijk warmteverlies optreedt aan de uiteinden. Indien men zo'n klein mogelijk temperatuursgradiënt wil krijgen dient men het poeder een beetje op te hopen in het schuitje.

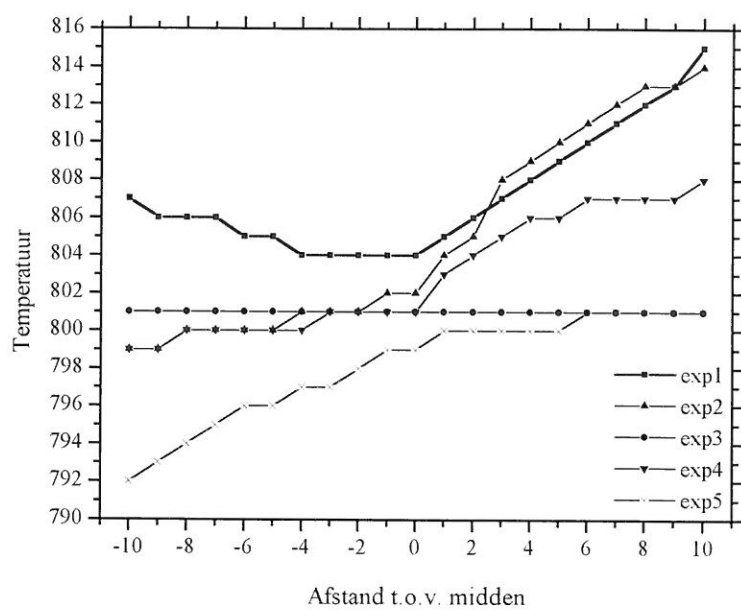
De tweede oven (figuur 2.14) behoort tot de 'three zone furnace'. Deze oven is samengesteld uit een centrale oven en twee zijovens. Deze laatste kunnen apart geprogrammeerd worden, zodat een groter uniform temperatuursgebied in het midden wordt gevormd. De sturing gebeurt met een 2416 PID Controller die programmeerbaar is in verschillende stappen. De oven bevat twee keramische buizen. De eerste heeft een diameter van 50mm en is niet beweegbaar. De andere is kleiner en heeft een binnendiameter van 38mm. Met behulp van twee isolerende ringen wordt deze in het midden van de grotere keramische

buis gebracht. De kleinere buis steekt 7 cm buiten de oven. Ook hier worden speciaal isolerende stoppen in de buis gebracht, zodat het warmteverlies geminimaliseerd wordt.



Figuur 2.14: de Carbolite buisoven.

De ijking van het toestel gebeurt op dezelfde manier als beschreven bij de Heraeus oven. Er wordt gevonden dat de temperatuur die geprogrammeerd wordt ook de temperatuur is die in de oven heerst. Er moet hier dus geen aanpassing gedaan worden naar de temperatuur toe. De temperatuur die gemeten wordt in functie van de plaats is afhankelijk van de instelling van de zijovens (figuur 2.15). De beste resultaten worden gevonden wanneer de zijoven aan de kant waar het gas inkomt 20°C lager geprogrammeerd is dan de centrale oven en de andere zijoven op 40°C minder.



Figuur 2.15: ijking van de Carbolite oven bij een ingestelde temperatuur van 800°C.

	Zijoven1	Centrale oven	Zijoven2
Exp1	800	800	800
Exp2	780	800	800
Exp3	780	800	760
Exp4	780	800	780
Exp5	760	800	760

2.8. Referenties

- [1] P. Luts, *Potentiometrische bepaling van de stabiliteitsconstanten van de sulfatocomplexen van koper(II) en cadmium(II) in 1M NaClO₄*, proefschrift, L.U.C., 1991.
- [2] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 59.
- [3] G. Gran, *Analist*, **77** (1952) 661.
- [4] F.J.C. Rossotti and H. Rossotti, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3773.
- [5] F.J.C. Rossotti and H. Rossotti, *J. Chem. Educ.*, **42** (1965) 375.
- [6] A.E. Martell and R.J. Motekaitis, (1988), *Determination and Use of Stability Constants*, VCH Publishers, Inc.
- [7] A. Vos, R. Carleer, J. Mullens, J. Yperman, J. Vanhees and L.C. Van Poucke, *Eur. J. Sol. State Chem.*, **28** (1991) 657.
- [8] S. Rubattel, J. Lemaître, P. Bowen and T.A. Ring, *J. Cryst. Growth*, **135** (1994) 135.
- [9] A.E. Martell and R.M. Smith, (1977), *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York.
- [10] G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971) 2651.
- [11] G. Eriksson, *Anal. Chem. Acta*, **112** (1979) 375.
- [12] E. Kolthoff, (1963), *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, vol. 8, Interscience Publishers, New York.
- [13] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R.C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed. (1989), Longman, New York.

- [14] G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analyses*, (1996), Longman Singapore.
- [15] Handleiding Perkin-Elmer 703 AAS (1982).
- [16] I.G. Yudelevich, B.I. Zaksas, V.P. Shaburova and A.S. Cherevko, *Atom. Spect.*, **13** (1992) 3.
- [17] D.R. Thomerson and W.J. Price, *Anal. Chim. Acta*, **72** (1974) 188.
- [18] P. Jones, M. Foulkes and B. Paull, *J. Chrom. A*, **673** (1994) 173.
- [19] M.M. Silva, R.B. Silva, F.J. Krug, J.A. Nobrega and H. Berndt, *J. Anal. At. Spect.*, **9** (1994) 861.
- [20] L. Paama, P. Perämäki and L.H.J. Lajunen, *Anal. Chim. Acta*, **330** (1996) 259.
- [21] J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman and L.C. Van Poucke, *Thermochim. Acta*, **207** (1992) 337.
- [22] J. Mullens, R. Carleer, G. Reggers, J. Yperman, J. Vanhees and L.C. Van Poucke, *Thermochim. Acta*, **212** (1992) 219.
- [23] J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 335A.
- [24] Powder Diffraction File of Inorganic Phases, (1989), Swarthmore, USA.
- [25] K. Nakamoto, *Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1970), J. Wiley & Sons, New York,
- [26] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, (1978), Addison-Wesley publ. Comp. USA.
- [27] L.J. Van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13** (1958) 1.

Hoofdstuk 3

Synthese en karakterisering van de hydroxideprecursor uitgaande van metaalnitraten en natriumhydroxide

In dit hoofdstuk wordt zoals meestal beschreven staat bij de co-precipitatie, vertrokken van metaalnitraten, daar deze goedkoop en goed oplosbaar zijn in water. Als precipitans wordt natriumhydroxide gebruikt. In eerste instantie worden de enkelvoudige systemen, Cu^{2+} - OH^- , Y^{3+} - OH^- en Ba^{2+} - OH^- nader bekeken (paragraaf 3.1), waarna het ternair systeem, Y^{3+} - Ba^{2+} - Cu^{2+} - OH^- , verder wordt uitgediept.

3.1. Synthese en karakterisering van de enkelvoudige systemen

De synthese van de hydroxideprecursor werd reeds beschreven in hoofdstuk 2 (2.1). De oplossingen die hier gebruikt worden zijn een natriumhydroxide oplossing en een metaalnitraat oplossing, zijnde kopernitraat (3.1.1), yttriumnitraat (3.1.2) of bariumnitraat (3.1.3).

3.1.1. Koperprecursor

3.1.1.1. Synthese van de koperprecursor uitgaande van kopernitraat en natriumhydroxide

Bij het enkelvoudige $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-$ systeem worden de twee oplossingen, kopernitraat en natriumhydroxide telkens samengevoegd in verschillende verhoudingen, bovendien wordt er gewerkt met verschillende concentraties. De invloed van de concentratie en de verhouding op de vorming van de precursor zal in deze paragraaf worden nagegaan.

De oplossingen die gebruikt worden zijn een natriumhydroxide oplossing die gemaakt wordt zoals beschreven in 2.2, met een concentratie van 0.01M, 0.1M of 1M en een kopernitraat oplossing van 0.01M, 0.1M of 1M, die verkregen wordt door een juiste hoeveelheid af te wegen en op te lossen in een maatkolf. De verhoudingen $\text{NaOH}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ die onderzocht worden zijn 1/1, 3/2 en 11/5 en worden verkregen door respectievelijk telkens porties van 0.6ml van beide oplossingen samen te voegen, 0.9ml NaOH en 0.6ml Cu^{2+} , en 1.1ml NaOH en 0.5ml Cu^{2+} . De synthese wordt uitgevoerd bij 25°C en er wordt telkens 10 seconden gewacht vooraleer de volgende portie wordt toegevoegd. De neerslagen worden afgefiltreerd op een A4 glasfilter, behalve bij 0.01M en 1M bij een verhouding van 1/1 en 3/2. Deze neerslagen zijn veel te fijn en worden afgefiltreerd op een Millipore filter van 45µm. De precipitaten worden gewassen met gedeïoniseerd water en gedroogd op P_2O_5 in een exsiccator. Een overzicht van de syntheses wordt gegeven in tabel 3.1. Alle neerslagen zijn bij het affiltreren blauw, behalve bij de 11/5 verhouding, hier zijn de bekomen neerslagen groen gekleurd. Bij het drogen verandert meestal de kleur. De vaste producten bekomen bij een 1/1 verhouding blijven blauw, maar deze bij een 3/2 verhouding worden groen en deze bij de 11/5 verhouding worden bruinzwart.

Atomaire absorptie spectroscopie uitgevoerd op de moederloog geeft aan dat bij een 11/5 verhouding al het koper neergeslagen is bij de drie concentraties. Bij de 1/1 verhouding blijft nog het meeste koper in oplossing. Het percentage ligt tussen de 26% (0.01M) en 58% (1.00M). Indien er $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zou neerslaan, verwacht men dat bij de 1/1 verhouding 50% van het koper in oplossing blijft. Dit is hier niet het geval. Verdere karakterisering van de

precursor is hier dus nodig. Bij de 3/2 verhouding is er zo goed als geen koper meer aanwezig bij de 0.1 molaire oplossingen, doch bij 0.01M en 1.00M blijft er nog ongeveer 20% in oplossing.

Tabel 3.1: overzicht van de synthese van het koper-hydroxide systeem.

Productnaam	Concentratie van NaOH en Cu(NO ₃) ₂	Verhouding [OH ⁻]/[Cu ²⁺]	Kleur	
			nat	droog
Cu-1	0.10M	1/1	blauw	blauw
Cu-2	0.10M	3/2	blauw	groen
Cu-3	0.10M	11/5	groen	bruin
Cu-4	0.01M	1/1	blauw	blauw
Cu-5	0.01M	3/2	blauw	groen
Cu-6	0.01M	11/5	groen	bruin
Cu-7	1.00M	1/1	blauw	blauw
Cu-8	1.00M	3/2	blauw	groen
Cu-9	1.00M	11/5	groen	bruin

3.1.1.2. Karakterisering van de koperprecursor

Uit voorgaande resultaten is het duidelijk dat er geen zuiver koperhydroxide wordt gevormd. Een vaste stof met andere samenstelling wordt neergeslagen. Daar het bij de coprecipitatie belangrijk is dat men weet hoeveel en welk neerslag er wordt geprecipiteerd, dringt een verdere karakterisering van dit neerslag zich op.

3.1.1.2.1. X-straal diffractie

De negen XRD-spectra van de verschillende stalen worden opgenomen in poedervorm tussen $2\theta=10^\circ$ en $2\theta=70^\circ$. De 2θ -hoek wordt telkens vergroot met 0.05° en per hoek wordt telkens 40 seconden gemeten.

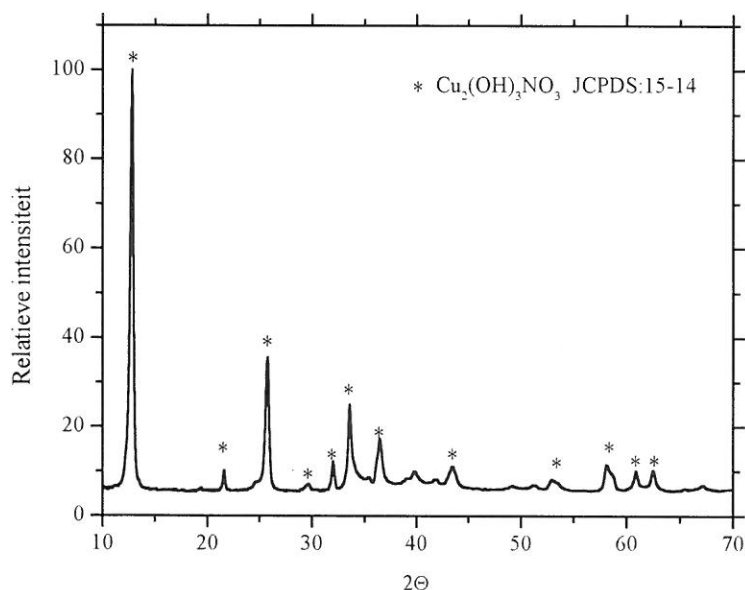
De belangrijkste d-waarden worden weergegeven in tabel 3.2.

Tabel 3.2: XRD-resulaten.

d-waarden (Å) van Cu-1,4,7 (1/1 verhouding)		
Cu-1	Cu-4	Cu-7
6.937	6.910	6.916
3.463	3.456	3.457
2.669	2.671	2.667
2.463	2.462	2.468
2.799	2.797	2.797
4.120	4.123	4.114
1.585	1.586	1.581
2.081	2.074	2.099
2.540	2.528	2.540
3.010	3.005	3.005
2.263	2.265	
d-waarden (Å) van Cu-2,5,8 (3/2 verhouding)		
Cu-2	Cu-5	Cu-8
6.943	6.943	6.910
3.460	3.466	3.457
2.671	2.669	2.665
2.465	2.460	2.460
2.797	2.796	2.794
1.580	1.582	1.580
2.536	2.533	2.540
2.083		2.079
3.028		3.025
2.265		2.260
d-waarden (Å) van Cu-3,6,9 (11/5 verhouding)		
Cu-3	Cu-6	Cu-9
2.332	2.332	2.332
2.529	2.529	2.532
1.864	1.864	1.866
1.413	1.416	1.414
1.508	1.507	1.508
1.380	1.381	1.381
1.591	1.591	1.591
1.714	1.714	1.713

De spectra van Cu-1,2,4,5,7,8 zijn gelijkaardig. Hier worden telkens dezelfde d-waarden teruggevonden. De spectra van de 11/5 verhouding zijn voor de drie concentraties ook dezelfde. Hier worden echter wel andere interplanare d-waarden gevonden dan bij de 1/1 of 3/2 verhouding.

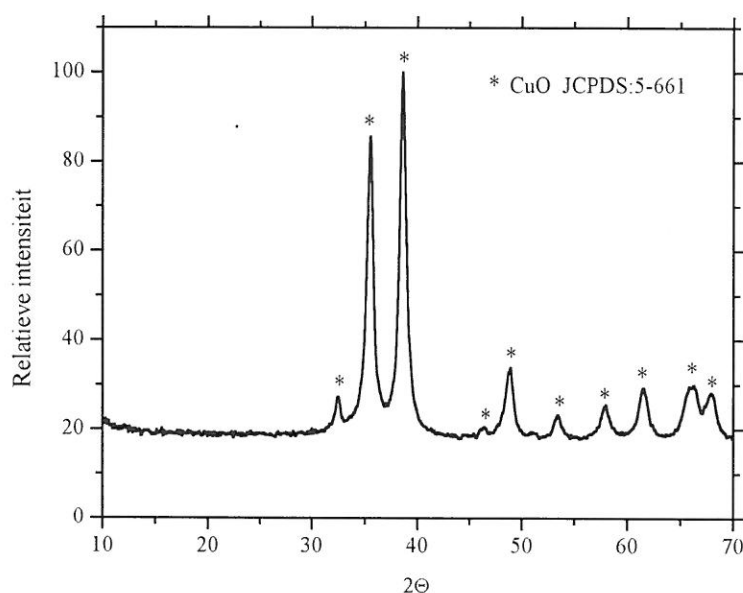
Gebruikmakend van de JCPDS-files blijken de XRD-spectra van de 1/1 en 3/2 verhouding overeen te komen met $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ en het spectrum van de 11/5 verhouding met deze van CuO . Dit wordt geïllustreerd in figuur 3.1 en 3.2 waar de XRD-spectra van Cu-2 (3/2) en Cu-3 (11/5) worden weergegeven.



Figuur 3.1: XRD-spectrum van Cu-2 (3/2).

Wanneer met een overmaat hydroxide wordt gewerkt (11/5) wordt niet het basisch kopernitraatzout gevormd, maar wel het koperoxide. In oplossing wordt het koperhydroxide (blauw) gevormd, dat niet stabiel is [1,2] en reeds een beetje in oplossing ontbindt tot CuO (zwart). Bij het affiltreren wordt dus een groen neerslag gevormd. Bij verder drogen zet het $\text{Cu}(\text{OH})_2$ verder om tot het koperoxide.

Alhoewel de neerslagen gevormd bij de 1/1 en 3/2 verhouding volgens de XRD resultaten bestaan uit dezelfde vaste stof, zien we dat bij de 1/1 verhouding een blauw neerslag en bij de 3/2 verhouding een groen neerslag wordt gekregen. Bij de 3/2 verhouding wordt waarschijnlijk een zeer kleine fractie van het koperhydroxide gevormd, dat omzet tot het koperoxide. De aanwezigheid van het blauwe basisch kopernitraatzout en het zwarte koperoxide geeft hier de groene kleur. De aanwezigheid van CuO is niet te zien in het XRD-spectrum. XRD is niet de geschikte techniek om kleine onzuiverheden te identificeren, zeker niet wanneer deze chemische fasen de X-stralen maar zwak verstrooien [3,4].

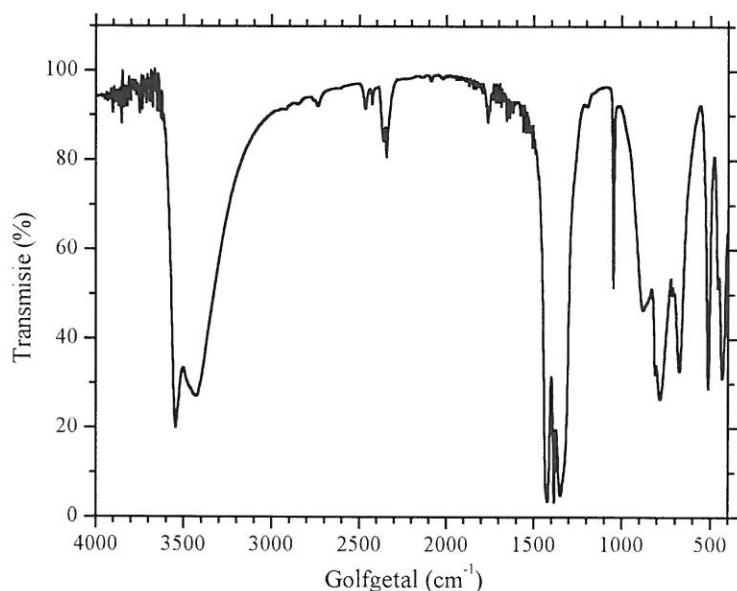


Figuur 3.2: XRD-spectrum van Cu-3 (11/5).

Daar voor de verschillende concentraties dezelfde producten worden gevormd, zullen verdere analyses niet meer uitgevoerd worden op alle producten, maar enkel op deze van 0.1M.

3.1.1.2.2. Infrarood

Het IR-spectrum van Cu-2 (3/2) wordt weergegeven in figuur 3.3. De fundamentele absorpties van OH komen voor in het gebied $3600\text{--}3200\text{cm}^{-1}$, afhankelijk van de H-bindingssterkte. In dit spectrum worden 3 hydroxide absorpties waargenomen bij 3544 , 3471 en 3431cm^{-1} , wat erop wijst dat er drie verschillende klassen van hydroxidegroepen aanwezig zijn [5]. Volgens Secco et al. [5] kunnen de absorpties bij 879 , 786 en 676cm^{-1} toegewezen worden aan de Cu-O-H deformatie modes terwijl men de NO_3 -absorpties bij 1047 , 812 , 717 , 708 , 1424 , 1381 en 1349cm^{-1} terugvindt. De -OH, - NO_3 en -CuOH vibraties van het basisch kopernitraatzout [5,6] worden alle teruggevonden, waaruit besloten kan worden dat het $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wordt gevormd.



Figuur 3.3: IR-spectrum van Cu-2 (3/2).

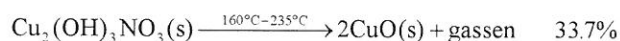
Het infrarood-spectrum van Cu-3 (11/5) bevat enkel nog vibraties die toegewezen kunnen worden aan H_2O en Cu-O vibraties [7]. Absorpties bij golfgetallen typisch voor de -OH, -Cu-O-H en - NO_3 vibraties ontbreken. Het basisch kopernitraatzout wordt hier niet gevormd.

3.1.1.2.3. Thermische analyse [8]

Thermogravimetrische analyse

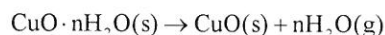
Thermogrammen van Cu-1 (1/1), Cu-2 (3/2) en Cu-3 (11/5) worden opgenomen onder droge lucht (70ml/min). De precursor wordt verwarmd tot 600°C met een opwarmingssnelheid van 10°C/min.

Het gewichtsverlies gebeurt in één stap bij Cu-1 en Cu-2 en bedraagt bij 235°C respectievelijk 33.2% en 32.8%. De decompositiereactie van de 1/1 en 3/2 neerslagen kan voorgesteld worden door volgende reactievergelijking:



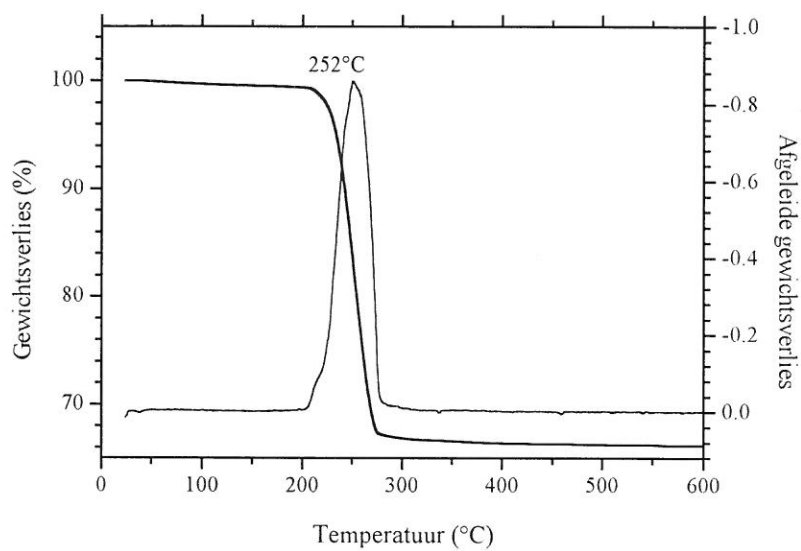
De theoretische waarde van 33.7% komt goed overeen met de experimentele waarden. De gassen die vrijgesteld worden zijn verder onderzocht met FTIR en MS.

De precursor, Cu-3 (11/5), wordt eerst in de oven gedroogd op 100°C. De TGA-grafiek vertoont een continu gewichtsverlies van 100°C tot 600°C. Het gewichtsverlies bedraagt 4.21% bij 600°C en kan toegeschreven worden aan waterverlies van gehydrateerd koperoxide:

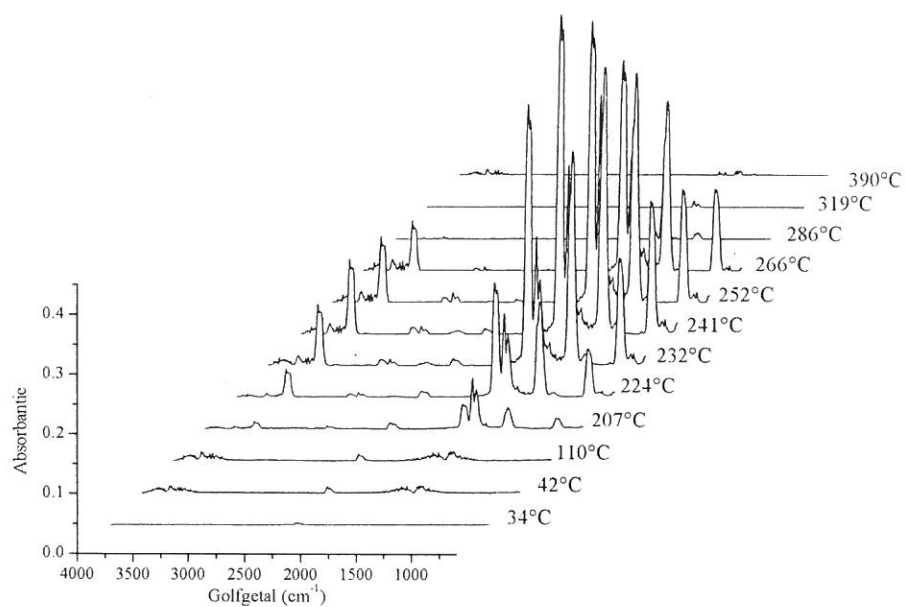


Thermogravimetrische analyse gekoppeld aan Fourier Transform infrarood

De ontbinding van $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wordt gevolgd met TGA gekoppeld aan de FTIR. Het basisch kopernitraatzout wordt verwarmd met een snelheid van 5°C/min tot 600°C. Het gewichtsverlies in functie van de temperatuur wordt geregistreerd (figuur 3.4). De ontbinding gebeurt in een breed temperatuursinterval met een maximum snelheid van gewichtsverlies bij 252°C. De gassen die hierbij vrijkomen worden met de stikstofstroom meegeleid naar de FTIR. Een driedimensionaal FTIR-plot van de vrijgestelde gassen wordt weergegeven in figuur 3.5.



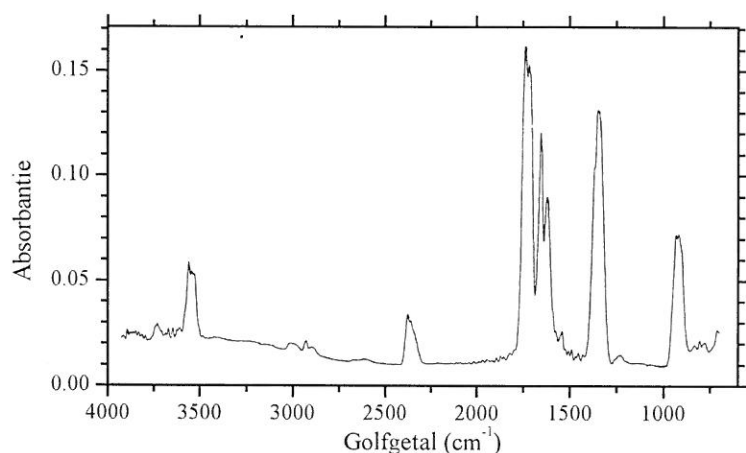
Figuur 3.4: TGA-grafiek van het basisch kopernitraatzout opgenomen in een stikstofatmosfeer met een opwarmingssnelheid van 5°C/min.



Figuur 3.5: driedimensionaal FTIR-spectrum van de gassen die vrijgekomen zijn bij het verwarmen van het basisch nitraatzout.

Uit de driedimensionale plot blijkt duidelijk dat alle gassen samen vrijkomen bij gelijk welke temperatuur. Bij elk spectrum worden immers dezelfde pieken teruggevonden. Deze gegevens bevestigen de TGA-resultaten waar maar één afgeleide te zien was.

Om de gassen gemakkelijker te identificeren wordt een FTIR-plot van 4000cm^{-1} tot 600cm^{-1} bij 241°C weergegeven in figuur 3.6. Daar het een infrarood spectrum is van een gas, moet rekening gehouden worden met zowel vibratie- als rotatieovergangen. De absorptieband bestaat uit een R-, Q- en P-tak. Daar de ligging van de P- en R-tak afhankelijk is van de temperatuur, wordt enkel rekening gehouden met het golfgetal van de Q-tak. Daar deze dikwijls moeilijk zichtbaar is, neemt men de helft tussen de R- en P-tak. Dit is echter een benadering, maar wordt beschouwd als voldoende betrouwbaar.



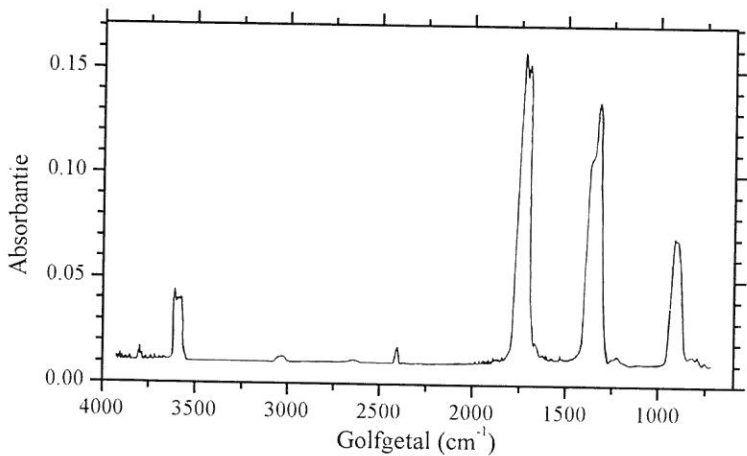
Figuur 3.6: FTIR spectra van de vrijgestelde gassen bij de ontbinding van het basisch nitraatzout.

Eén van de vrijgestelde gassen is water, dat een uitgebreid rotatie-vibratie structuur heeft en daardoor een fijnstructuur tussen $3800\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ en $1600\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ vertoont.

Een ander gas dat vrijkomt is HNO_3 [9]. HNO_3 heeft negen fundamentele trillingen, waarvan drie niet zichtbaar zijn in ons spectrum. Deze trillingen zijn de OH-torsie (456cm^{-1} [9]), de NO-rek (647cm^{-1} [9]) en de ONO-hoekbuiging (579cm^{-1} [9]). De andere HNO_3 frequenties worden gegeven in tabel 3.3.

Tabel 3.3: vibratiegolfgetallen van HNO ₃ .			
	Experimenteel	Referentie [9]	Toewijzing
v ₁	3350(m)	3500(m)	HO rek
v ₂	1707(vs)	1708(vs)	NO anti-symmetrische rek
v ₃	1330(s)	1331(s)	HON buiging
v ₄	1321(vs)	1325(vs)	NO symmetrische rek
v ₅	882(m)	879(s)	ONO hoekdeformatie
v ₆	760(m)	762(s)	NO ₂ buiging

Figuur 3.7 geeft een FTIR-spectrum weer van HNO₃ van 4000 tot 600cm⁻¹. Het spectrum van zuiver HNO₃ werd onder dezelfde omstandigheden opgenomen als het basisch nitraatzout. Vergelijking van figuur 3.7 met 3.6 laat duidelijk toe te concluderen dat HNO₃ één van de vrijgestelde gasen is bij de ontbinding van Cu₂(OH)₃NO₃.



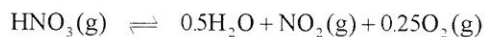
Figuur 3.7: FTIR-spectrum van HNO₃(g).

Een derde gas dat vrijgesteld wordt bij de ontbinding is NO₂ (1318, 749 en 1610 cm⁻¹). Enkel de sterke absorptie bij 1610cm⁻¹ wordt waargenomen in het spectrum van het basisch nitraatzout. De andere absorpties worden niet waargenomen, daar ze overlappen met de NO-symmetrische rek en de NO₂-buiging van HNO₃.

Volgens Ilcheva [10] en Ramamurthy [7] ontbindt $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ volledig tot CuO , NO_2 , H_2O en O_2 , terwijl Auffrédic [6] beweert dat enkel HNO_3 en water wordt vrijgesteld. Met behulp van FTIR is het bewijs geleverd dat de ontbinding van het basisch kopernitraatzout een combinatie is van de twee verschillende theorieën [6,7,10] en gebeurt volgens volgend mechanisme:



waarbij een deel van het HNO_3 dissocieert volgens:



In de TGA-MS meting worden de vrijgestelde gassen met de stikstofstroom meegevoerd naar de massaspectrometer, waar in functie van de tijd H_2O , NO_2 , NO en zuurstof worden gedetecteerd. Een plausible verklaring kan gevonden worden in de gedeeltelijke ontbinding van het salpeterzuur.

3.1.1.3. Synthese van de koperprecursor uitgaande van kopernitraat, ammoniak en natriumhydroxide

Zoals in vorig hoofdstuk werd gezien is het niet mogelijk om stabiel koperhydroxide te vormen door NaOH en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ samen te voegen. Afhankelijk van de verhouding die gebruikt wordt, wordt er het basisch kopernitraatzout gevormd of het niet stabiele koperhydroxide dat bijna onmiddellijk omzet naar het koperoxide. Het stabiele koperhydroxide wordt daarom gesynthetiseerd uitgaande van kopernitraat, ammoniak en natriumhydroxide [11].

Aan een oplossing van 0.5M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wordt een 10% NH_3 oplossing toegevoegd tot een blauw-paarse kleur wordt verkregen. Wanneer ammoniak aan de koperoplossing wordt toegevoegd, krijgt men in eerste instantie een neerslag. Verder toevoegen van NH_3 geeft aanleiding tot het vormen van koperammoniakcomplexen, waardoor het neerslag weer in oplossing gaat en men uiteindelijk een diep blauw-paarse oplossing krijgt. De verkregen oplossing wordt verwarmd tot 60°C en er wordt druppelsgewijs NaOH (1M, CO_2 -vrij) aan toegevoegd. Het gevormde blauwe neerslag wordt warm afgefiltreerd en gewassen met

warm, gedeïoniseerd en bigedestilleerd water. Het precipitaat wordt gedroogd op P_2O_5 in een exsiccator.

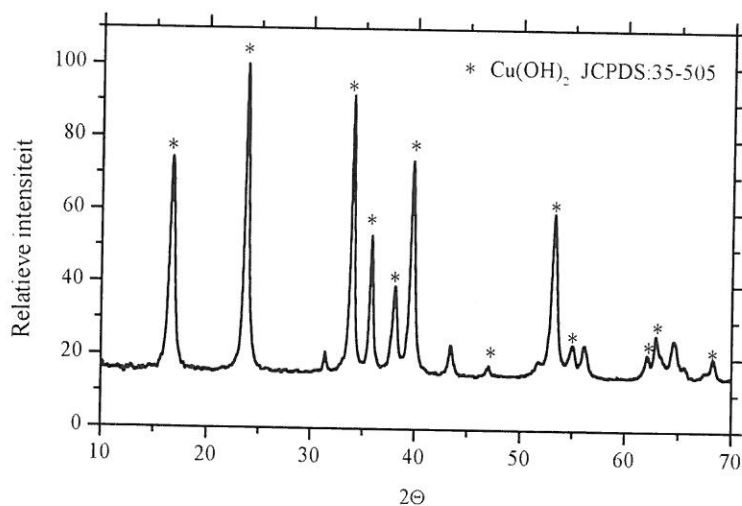
De gevormde precursor wordt verder gekarakteriseerd met behulp van XRD, TGA en IR.

3.1.1.4. Karakterisering van de koperprecursor

gesynthetiseerd met kopernitraat, ammoniak en natriumhydroxide

3.1.1.4.1. X-straaldiffractie

Het XRD-spectrum wordt weergegeven in figuur 3.8. Wanneer de experimentele 2θ -hoeken vergeleken worden met de JCPDS-databank, vindt men dat deze overeenkomen met deze van $Cu(OH)_2$. Waarden typisch voor het basisch kopernitraat of koperoxide worden in het spectrum niet teruggevonden. Men kan dus besluiten dat inderdaad het stabiele koperhydroxide is gevormd.



Figuur 3.8: XRD-spectrum van het stabiele koperhydroxide.

3.1.1.4.2. Infrarood

Het IR-spectrum vertoont enkel absorpties die te wijten zijn aan de -OH en -CuOH vibraties (tabel 3.4). Pieken te wijten aan de -NO₃ trillingen zijn niet meer aanwezig.

Tabel 3.4: IR-golfgetallen van de koperprecursor.

golfgetal in cm ⁻¹	toewijzing [5]
3540	v OH
930	
870	δ Cu-OH
680	δ Cu-OH

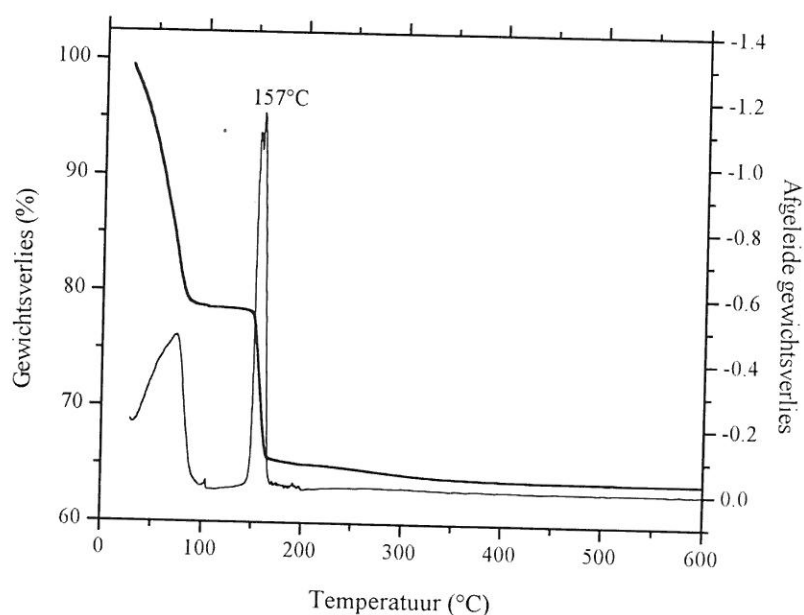
Het infrarood spectrum bevestigt het XRD-resultaat, namelijk dat niet het basisch kopernitraatzout wordt gevormd, maar wel het koperhydroxide.

3.1.1.4.3. Thermogravimetrische analyse

Wanneer de precursor verwarmd wordt, ziet men onmiddellijk een gewichtsafname. Dit wijst erop dat de precursor nog niet volledig droog is of dat er water geadsorbeerd is. Daarom wordt de precursor eerst in de oven gezet op 100°C zodat het geadsorbeerde water verdampt, of wordt tijdens het experiment de temperatuur op 100°C gehouden tot het gewicht constant blijft, alvorens men verder verwarmt. De opnames gebeuren in droge lucht (60ml/min) met een opwarm snelheid van 10°C/min tot 130°, van 130°C tot 190°C 2°C/min en vanaf 190°C tot 600°C 10°C/min.

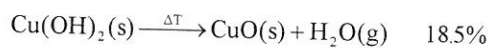
Wanneer het neerslag eerst in de oven wordt gedroogd, vindt men een gewichtsverlies van 18.7% met een maximaal gewichtsverlies bij 154°C.

Indien de precursor niet gedroogd wordt in een oven, maar de temperatuur tijdens het experiment constant gehouden wordt op 100°C tot een plateau verkregen wordt en vervolgens verder thermisch behandeld wordt zoals hierboven beschreven, ziet men twee gewichtsverliezen (figuur 3.9). Het eerste gewichtsverlies wordt toegeschreven aan het geadsorbeerde water en bedraagt 21.5%. De tweede gewichtsdaling begint bij 150°C en is te wijten aan de ontbinding van de precursor. Ze bedraagt bij 325°C 18.8% met een maximale snelheid van gewichtsverlies bij 157°C. De decompositie van het gevormde neerslag gebeurt zoals bij het basisch nitraatzout in één stap.



Figuur 3.9: TGA-grafiek van het koperhydroxide, waarbij de temperatuur even constant wordt gehouden bij 100°C.

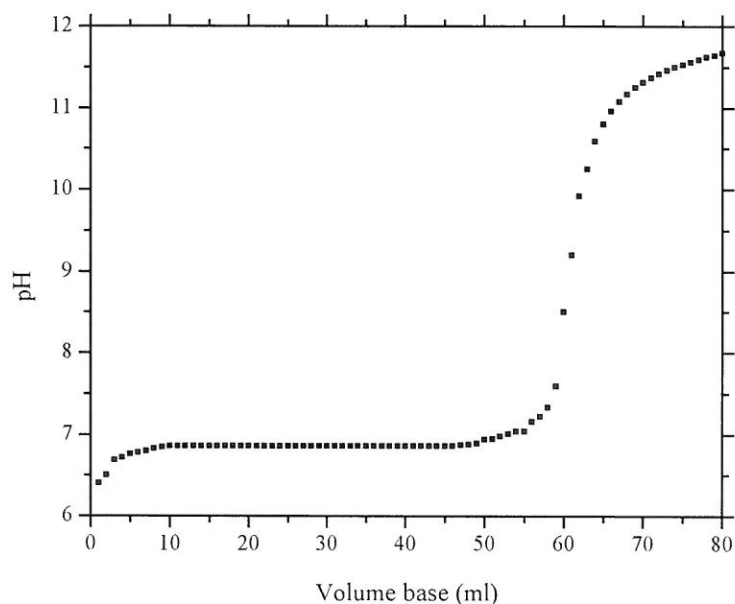
Het experimentele gewichtsverlies tussen 110 en 325°C (18.7% en 18.8%) komt overeen met het gewichtsverlies bij de ontbinding van het koperhydroxide:



Dit is nog eens een bevestiging dat het stabiele koperhydroxide is gevormd.

3.1.2. Yttriumprecursor

Wanneer 50ml yttriumoplossing (0.05M) getitreerd wordt met een 0.1M natriumhydroxide oplossing (figuur 3.10), neemt men een pH sprong waar als ongeveer 60ml NaOH is toegevoegd. Dit komt overeen met een verhouding van $[\text{OH}^-]/[\text{Y}^{3+}] = 2.4$. Dit eenvoudig experiment wijst er reeds op dat niet het verwachte hydroxide, $\text{Y}(\text{OH})_3$, zal neerslaan, maar een ander product. In volgende paragrafen zal de synthese en karakterisering van de yttriumprecursor besproken worden.



Figuur 3.10: titratiecurve van 50ml yttriumnitraat(0.05M) met natriumhydroxide (0.1M).

3.1.2.1. Synthese van de precursor met yttriumnitraat en natriumhydroxide

Daar bij het kopersysteem verschillende producten worden verkregen wanneer met verschillende verhoudingen wordt gewerkt, doch de concentratie van de oplossingen weinig

invloed heeft op het eindproduct, zal bij het yttriumstelsel de concentratie constant gehouden worden, maar zal de verhouding tussen de yttrium- en de hydroxide-ionen gevarieerd worden.

De synthese wordt uitgevoerd zoals beschreven in 2.1 bij 25°C. Het reactievat wordt echter niet afgesloten van de atmosfeer. Bij de synthese wordt een natriumhydroxide oplossing van 0.1M, gemaakt met CO₂-vrij water, en een oplossing van yttriumnitraat van 0.05M samengevoegd. De verhoudingen ($[\text{OH}^-]/[\text{Y}^{3+}]$) die gesynthetiseerd worden, zijn de 1/1 (Y-1), 2/1 (Y-2), 5/2 (Y-3) en 3/1 (Y-4) verhouding. Neerslagen bekomen bij de eerste twee verhoudingen zijn fijner dan deze bekomen bij de laatste twee. Het neerslag wordt afgefilterd op een milliporefilter van 45µm en gewassen met gedeïoniseerd en bigedestilleerd water. Het neerslag wordt vervolgens gedroogd in een exsiccator op P₂O₅.

Het percentage yttrium dat neergeslagen is, kan bepaald worden uit de startconcentratie en de hoeveelheid nog aanwezig in de moederloog. De moederlogen worden aangelengd tot 250ml en verdund zodat AAS-metingen erop kunnen uitgevoerd worden. Bij een 1/1 verhouding is er nog 27.1% in oplossing, bij een 2/1 verhouding nog 10.4% en bij een 5/2 en 3/1 verhouding zit er niets meer in de moederloog en is bijgevolg al het yttrium neergeslagen. Hieruit kan reeds besloten worden dat het precipitaat geen zuiver yttriumhydroxide kan zijn. Een karakterisering van de precursor dringt zich hier op.

3.1.2.2. Karakterisering van de precursor

3.1.2.2.1. X-straal diffractie

De XRD-spectra van de vier verschillende producten, Y-1, Y-2, Y-3 en Y-4, zijn identiek. De d-waarden die overeenkomen met de meest intense pieken worden weergegeven in tabel 3.5.

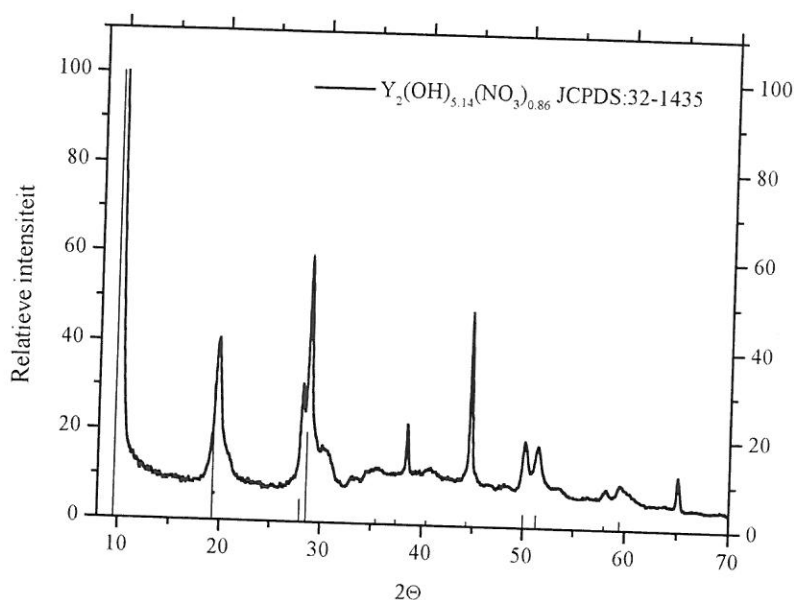
Tabel 3.5: d-waarden van de yttriumprecursoren.

Y-1 (1/1)	Y-2 (2/1)	Y-3 (5/2)	Y-4 (3/1)
3.100	3.100	3.105	3.105
2.027	2.027	2.030	2.032
4.506	4.506	4.517	4.517
3.170	3.175	3.172	3.169
2.338	2.338	2.340	2.339
1.819	1.821	1.819	1.818
1.774	1.774	1.777	1.776
2.940	2.940	2.948	2.946
1.554	1.551	1.553	1.556

In figuur 3.11 wordt het XRD-spectrum van Y-3 (5/2) voorgesteld. Y_2O_3 en $Y(OH)_3$ zijn niet aanwezig daar hun meest intense pieken niet voorkomen in het spectrum. De gevonden d-waarden zijn het meest vergelijkbaar met $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86}$ [12].

In de literatuur wordt er meestal gesproken van $Y_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x \cdot yH_2O$ ($0.5 < x < 1$ en $0 < y < 2$) daar verschillende onderzoeksgroepen steeds een andere waarde voor x vinden. Zo vond Holcombe [12] een waarde van 0.86, Haschke [13] vond voor x de waarde 1, de groep onder leiding van Burkhart [14] vond voor x de waarde 0.54 en Mzareulishviti [15] synthetiseerde het product met $x=0.80$.

Binnen het yttriumstelsel zijn er dus verschillende samenstellingen mogelijk. Een verandering van de x-waarde brengt ook een verandering van de d-waarden in het XRD-spectrum met zich mee. De samenstelling van het basisch yttriumnitraatzout zal in de volgende paragraaf worden onderzocht.



Figuur 3.11: XRD-spectrum van het basisch yttriumnitraatzout.

3.1.2.2.2. Bepaling van x en y in $Y_2(OH)_x(NO_3)_y \cdot zH_2O$ [16]

De precursor bekomen door yttriumnitraat en natriumhydroxide samen te voegen geeft niet het verwachte hydroxide, maar een basisch nitraatzout. Van het basisch yttriumnitraatzout zijn er in de literatuur [12,13,14,15] verschillende samenstellingen gekend. Daar de chemische samenstelling van onze precursor niet gekend is en deze toch belangrijk is in functie van het onderzoek, worden de x, y en z-waarden in $Y_2(OH)_x(NO_3)_y \cdot zH_2O$ bepaald.

Een bepaalde hoeveelheid van de precursor wordt opgelost worden in een zuur. De yttriumconcentratie wordt bepaald via AAS. Daar de som van x en y gelijk moet zijn aan zes, is het voldoende om x of y te bepalen. x wordt bepaald met behulp van potentiometrische titraties, terwijl y bepaald wordt door middel van ionen chromatografie. De hoeveelheid water kan tenslotte gehaald worden uit thermogravimetrische metingen.

Bepalen van x

Uit de algemene formule van het basisch yttriumnitraatzout, $Y_2(OH)_x(NO_3)_y \cdot zH_2O$, volgt dat verhouding van $[OH^-]$ op $[Y^{3+}]$ gelijk is aan $x/2$. De bepaling van de yttrium- en hydroxideconcentratie laat dus toe x te berekenen. Hiertoe wordt 0.05929g van de precursor samen met 25ml HNO_3 (0.1M, Titrisol) en 25.2778g KNO_3 (Merck p.a.) opgelost en aangelengd tot 250ml.

De yttriumconcentratie wordt bepaald via AAS. De precursoroplossing wordt hiervoor 10x verdund en KCl (2%) wordt toegevoegd om ionisatie-interferentie te minimaliseren. Daar de Y-bepaling via AAS zeer gevoelig is voor nitraationen, wordt aan de standaarden dezelfde hoeveelheid KNO_3 toegevoegd als aan de onbekende oplossing. De concentratie van Y^{3+} in de precursor wordt berekend als $1.284 \cdot 10^{-3}M$.

De hydroxideconcentratie wordt bepaald via potentiometrische titraties. Hier wordt dezelfde opstelling gebruikt als bij de bepaling van het CO_3^{2-} -gehalte in het natriumhydroxide (2.2). 20ml van de precursoroplossing wordt getitreerd met een oplossing van 0.1M NaOH (Titrisol) en 0.1M KNO_3 . De titratie is gebaseerd op de terugtitratie. De hydroxide-ionen van het neerslag worden geneutraliseerd door de H^+ -ionen van het zuur. De overmaat H^+ -ionen wordt dan teruggetitreerd met NaOH. Gedurende de titraties wordt het potentiaalverschil tussen de glas- en referentie-elektrode gemeten in functie van het toegevoegde volume base. Door middel van de Gran-functies bekomt men een lineaire functie, waaruit het equivalentievolume ($V_{eq} = 1.335ml$) kan berekend worden. Daar men werkt met een mengsel van sterk zuur (HNO_3) en zwak zuur (Y^{3+}) en men alleen geïnteresseerd is in de concentratie van het sterk zuur, worden alleen de potentialen van de eerste 0.8ml gebruikt bij de Gran-plot. De H^+ -concentratie bedraagt $6.675 \cdot 10^{-3}M$, welke correspondeert met een hydroxideconcentratie van $3.225 \cdot 10^{-3}M$.

De verhouding van de hydroxideconcentratie tot de yttriumconcentratie is 2.51 ($= x/2$). Hieruit volgt dat $x = 5.02$ en $y = 6-x = 0.98$. De formule van het basisch nitraatzout wordt dan gegeven door $Y_2(OH)_{5.02}(NO_3)_{0.98} \cdot zH_2O$.

Bepalen van y

Uit de algemene formule van het basisch yttriumnitraatzout, $Y_2(OH)_x(NO_3)_y \cdot zH_2O$, volgt dat verhouding van $[NO_3^-]$ op $[Y^{3+}]$ gelijk is aan $y/2$. De bepaling van de yttrium- en nitraatconcentratie laat dus toe y te berekenen. Hiertoe wordt 0.25g precursor en 0.5ml HCl (37%) aangelengd tot 100ml.

De yttriumconcentratie wordt bepaald via AAS. Deze keer wordt er geen kaliumnitraat toegevoegd aan de standaarden, daar er ook geen indifferent elektrolyt aanwezig is in de neerslagoplossing. De yttriumconcentratie bedraagt 0.01426M.

De chemische analyse van NO_3^- wordt uitgevoerd met ionenchromatografie. De nitraatstandaarden die gebruikt worden liggen tussen de 2 en 5 ppm. De nitraatconcentratie van de precursoroplossing bedraagt 0.007185M.

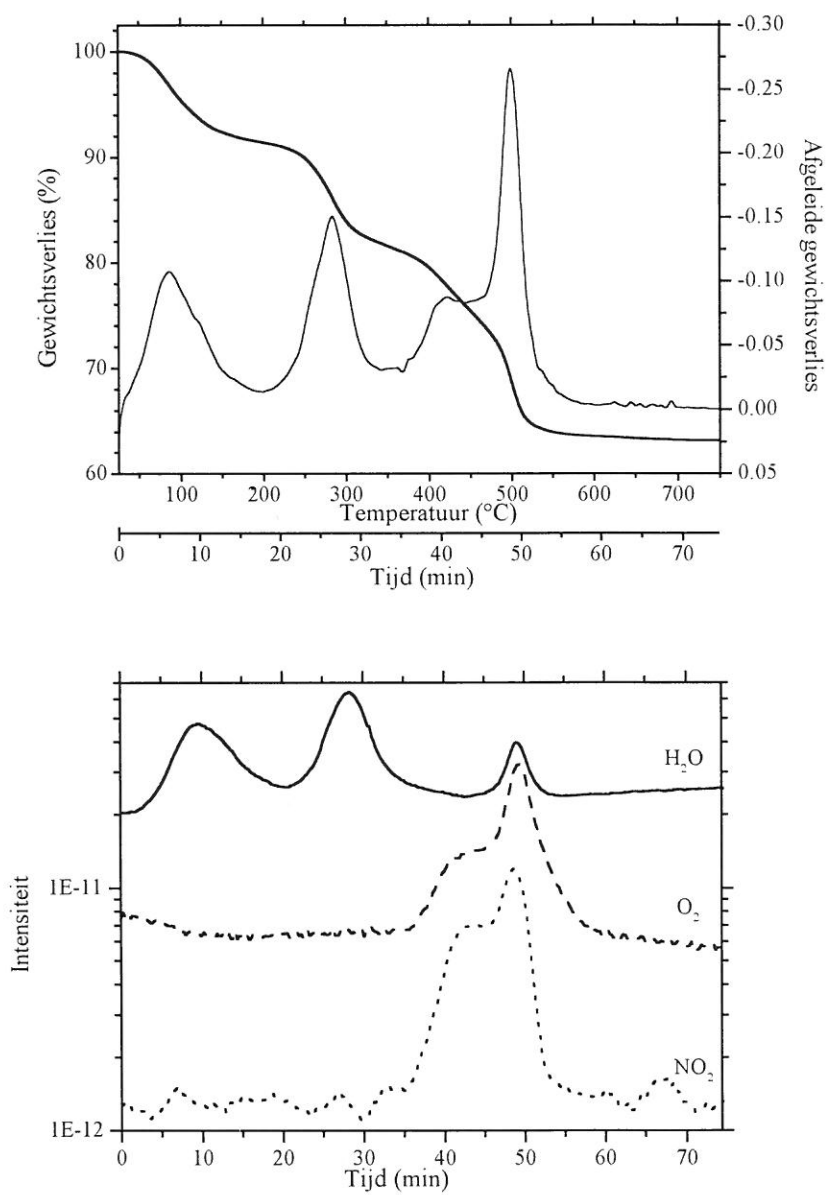
De verhouding van $[Y^{3+}]/[NO_3^-] = 1.98$. Hieruit volgt dat $y = 1.01$. De empirische formule wordt dan gegeven door $Y_2(OH)_{4.99}(NO_3)_{1.01} \cdot zH_2O$.

Rekening houdend met de experimentele fouten kan men uit de bepaling van x en y besluiten dat de chemische formule van de precursor wordt gegeven door:



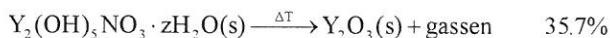
3.1.2.2.3. Thermogravimetrie gekoppeld aan massaspectrometrie

De bepaling van de hoeveelheid water in de chemische formule van het basisch yttriumnitraatzout gebeurt met TGA. Het TGA-experiment wordt uitgevoerd onder een argonstroom van 60ml/min met een opwarmingsnelheid van 10°C/min. De gassen worden geïdentificeerd in de massaspectrometer. De TGA-grafiek en het massaspectrum worden voorgesteld in figuur 3.12a en 3.12b.



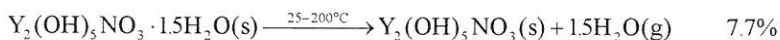
Figuur 3.12: a) TGA-grafiek van het basisch yttriumnitraatzout.
b) massaspectrum van vrijgekomen gassen.

De TGA-grafiek bestaat uit drie gebieden met gewichtsverlies, waarbij het laatste uit twee niet te onderscheiden stappen bestaat. Het totale gewichtsverlies bij 560°C bedraagt 35.7%. Dit is in goede overeenstemming met volgende ontbinding:

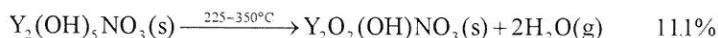


Hieruit kan besloten worden dat $z=1.5$.

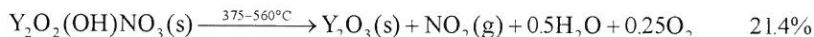
Het gewichtsverlies tussen kamertemperatuur en 200°C kan toegeschreven worden aan het verdwijnen van het hydraatwater. Het gewichtsverlies bedraagt 7.7% wat in overeenstemming is met volgende reactie:



Bij het tweede gewichtsverlies (11.2%) tussen 225°C en 350°C komt enkel water vrij. Dit water is afkomstig van de ontbinding van het gedehydrateerde basisch yttriumnitraatzout volgens:



Vanaf 375°C worden er ook nog andere gassen gevormd. Buiten het water wordt ook zuurstofgas en stikstofdioxide gevormd. De decompositie kan hier voorgesteld worden door:

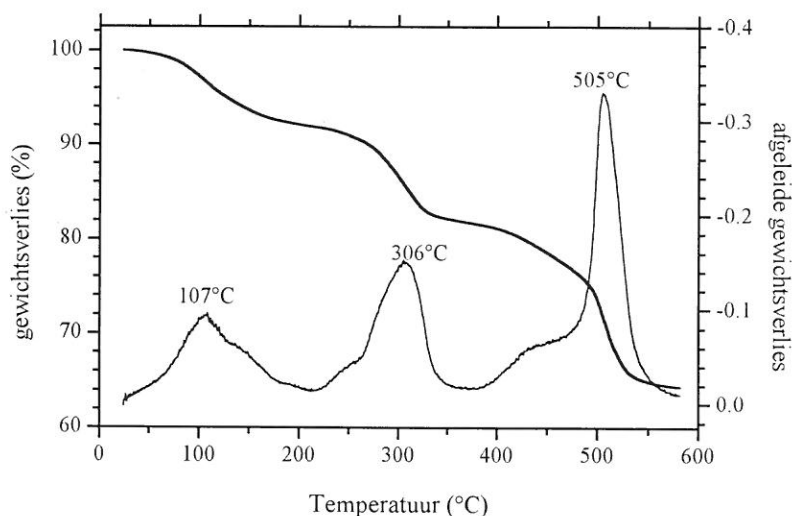


Dit komt goed overeen met het experimenteel gewichtsverlies in de derde stap, namelijk 21.8%.

Bij het basisch kopernitraatzout werd via TGA-MS ook waargenomen dat NO_2 en O_2 vrijkwamen bij de thermische behandeling. In werkelijkheid kwam er echter ook salpeterzuur vrij, dewelke met massaspectrometrie niet kon waargenomen worden. Om na te gaan of hier ook HNO_3 vrijkomt is het noodzakelijk om een TGA-experiment gekoppeld aan de FTIR uit te voeren.

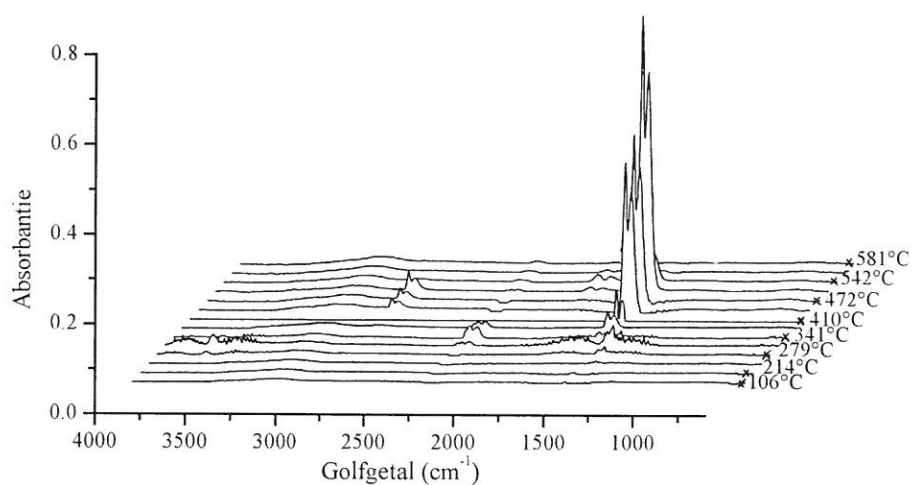
3.1.2.2.4. Thermogravimetrie gekoppeld aan Fourier Transform Infrarood

De opname omstandigheden zijn dezelfde als bij de TGA-MS, doch in plaats van argon wordt er stikstof gebruikt. De TGA-grafiek en het driedimensionaal FTIR-spectrum worden weergegeven in figuur 3.13 en 3.14.

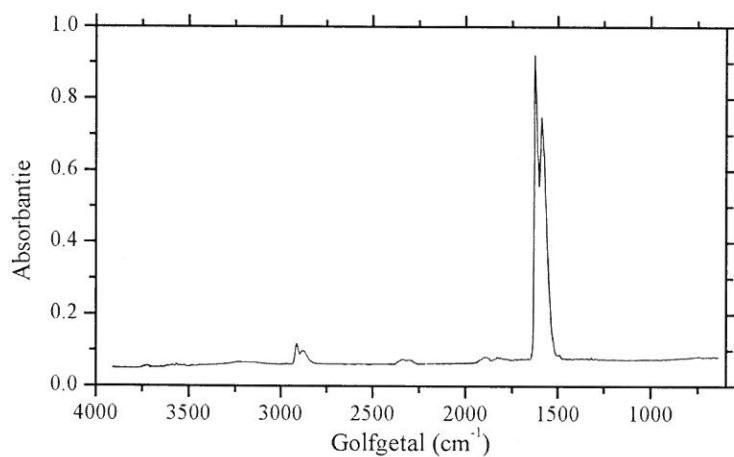


Figuur 3.13: TGA-grafiek van het basisch yttriumnitraatzout.

De FTIR-metingen bevestigen de resultaten bekomen via TG-MS. Tot 350°C vinden we in de FTIR-spectra enkel een rotatie-vibratie fijnstructuur terug tussen 3800-3600cm⁻¹ en 1600-1500cm⁻¹, welke wijst op de aanwezigheid van H₂O. Tot 350°C wordt er dus enkel water vrijgesteld bij de ontbinding van het basisch yttriumnitraatzout. Vanaf 375°C komt er naast water nog een ander gas vrij. Het FTIR-spectrum bij 518°C wordt weergegeven in figuur 3.15. De piek bij 1613cm⁻¹ kan toegeschreven worden aan NO₂ (1610cm⁻¹ [17]). Absorpties typisch voor HNO₃ [9] komen niet voor.



Figuur 3.14: driedimensionaal FTIR-spectrum van de vrijgekomen gassen.



Figuur 3.15: FTIR-spectrum van het vrijgekomen gas bij 518°C.

Alhoewel de yttriumprecursor ook een basisch nitraatzout is, gebeurt de ontbinding heel anders dan bij het basisch kopernitraatzout. Eerst en vooral gebeurt de decompositie van het basisch yttriumnitraatzout in drie verschillende stappen, terwijl de koperprecursor in één stap ontbindt. Bovendien wordt er geen HNO_3 vrijgesteld bij de ontbinding; enkel water zuurstof en stikstofdioxide komen vrij.

3.1.2.3. Synthese en karakterisering van de yttriumprecursor met yttriumnitraat, ammoniak en natriumhydroxide

Uit de literatuur [18] volgt dat zuiver yttriumhydroxide kan gevormd worden door ammoniak aan een yttriumnitraat oplossing te voegen. Twee experimenten worden daarom uitgevoerd.

Bij de eerste proef wordt 100ml 0.05M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ getitreerd met geconcentreerde ammoniak (25%). Na het toevoegen van 1ml NH_3 wordt er reeds een wit neerslag (Y-5) gevormd. Bij het tweede experiment wordt gewerkt met verdunde ammoniak (10%). Ook hier wordt een wit precipitaat (Y-6) bekomen.

Daar stabiel koperhydroxide gevormd werd door ammoniak aan de kopernitraat oplossing toe te voegen en daarna NaOH, wordt ook hier een dergelijk experiment uitgevoerd. 5ml NH_3 (10%) wordt toegevoegd aan 50ml 0.05M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Aan deze oplossing wordt natriumhydroxide toegevoegd.

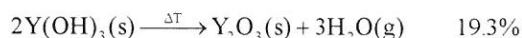
De neerslagen bekomen bij de drie syntheses worden afgefiltreerd, gewassen en gedroogd in een exsiccator op P_2O_5 .

De neerslagen worden gekarakteriseerd met TGA en XRD. De TGA-opnames gebeuren onder zuurstof met een opwarmsnelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$. De TGA-grafieken van het neerslag bekomen met verdund ammoniak (Y-6) en het precipitaat gevormd met het verdunde ammoniak en natriumhydroxide (Y-7) zijn identiek en zijn dezelfde als deze van het basisch yttriumnitraatzout. De spectra vertonen drie gebieden met gewichtsverlies, respectievelijk van

9.1%, 11.2% en 21.2%, met een totaal gewichtsverlies van 36.9%. Enkel het eerste experimentele gewichtsverlies is groter. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat het zout meer hydraatwater bevat of dat er water geadsorbeerd is aan het zout. Hieruit kan men besluiten dat volgend product gevormd wordt: $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot zH_2O$.

De XRD-spectra van Y-6 en Y-7 zijn zoals te verwachten uit de TGA-grafieken identiek. Het XRD-spectrum komt overeen met dit van het basisch nitraatzout. Zwakke piekjes te wijten aan Y_2O_3 zijn echter ook aanwezig. Het product bestaat niet uit het zuivere basisch yttriumnitraatzout, zoals het geval was bij de synthese uitgaande van nitraten en hydroxides, maar yttriumoxide is in kleine hoeveelheid aanwezig als onzuiverheid.

De TGA-grafiek van de precursor bekomen bij de eerste synthese (Y-5) vertoont een continu gewichtsverlies van kamertemperatuur tot 800°C. Het totale gewichtsverlies bedraagt 31.5%. Dit ligt lager dan bij het basisch nitraatzout, doch hoger dan bij het yttriumhydroxide:



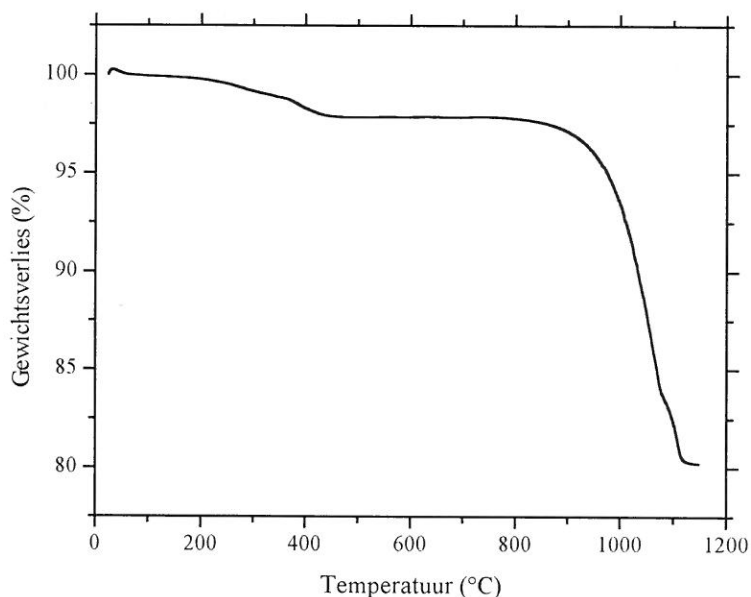
Het XRD-spectrum van Y-5 verschilt volledig met dit van Y-6 en Y-7. Het spectrum is typisch voor een amorf product. De pieken die gesuperponeerd zijn op dit spectrum, kunnen toegewezen worden aan Y_2O_3 . Mogelijk gebeurt hier hetzelfde als bij de koperprecursor: het niet stabiele yttriumhydroxide wordt gevormd in een grote overmaat van base. Dit product wordt dan omgezet tot het yttriumoxide.

Uit de TGA en XRD resultaten blijkt duidelijk dat niet het verwachte yttriumhydroxide wordt gevormd, wanneer als base ammoniak of ammoniak en natriumhydroxide wordt gebruikt.

3.1.3. Bariumprecursor

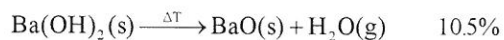
In eerste instantie wordt de synthese uitgevoerd in een open vat en wordt er niet gespoeld met stikstof. De temperatuur wordt zoals bij de vorige syntheses op 25°C gehouden. Wanneer men 0.1M $Ba(NO_3)_2$ en 0.1M NaOH, beide gemaakt met CO_2 -vrij water, samenvoegt, krijgt men geen neerslag.

Er wordt daarom geopteerd om te werken met meer geconcentreerde oplossingen. Daar de oplosbaarheid van $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ beperkt is, namelijk $7.98\text{g}/100\text{ml}$, wordt er gewerkt met een bariumoplossing van 0.25M . Toevoegen van natriumhydroxide (1M) geeft een wit neerslag. Het neerslag wordt afgefilterd op een Milliporefilter van $45\mu\text{m}$ onder gewone atmosfeer. TGA-analyse geeft een klein gewichtsverlies van 2% bij 400°C en een groot gewichtsverlies van meer dan 18% boven de 800°C (figuur 3.16).



Figuur 3.16: TGA-grafiek van de precursor bekomen door $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.25M) en NaOH (1M) te mengen in open atmosfeer.

Het kleine gewichtsverlies bij 400°C wordt toegeschreven aan de ontbinding van de kleine hoeveelheid bariumhydroxide dat aanwezig is in de precursor. Indien zuiver bariumhydroxide gevormd wordt zou het gewichtsverlies 10.5% moeten bedragen:



De ontbinding boven 800°C kan toegeschreven worden aan de ontbinding van BaCO_3 . Dit wordt bevestigd door een IR-opname van de precursor. Het IR-spectrum komt volledig

overeen met het referentiespectrum van bariumcarbonaat [19]. Tijdens de synthese of tijdens het affiltreren is er dus CO₂ opgenomen.

Om de CO₂-opname te vermijden wordt in volledig inerte atmosfeer gewerkt. Het reactievat wordt afgesloten, de oplossingen worden gemaakt met CO₂-vrij water en het neerslag wordt afgefiltreerd in de stikstofkast (zie 2.1). De synthese wordt opnieuw uitgevoerd. Er wordt helemaal geen neerslag gevormd. Werken met meer geconcentreerd natriumhydroxide of met natriumhydroxide verzadigd met Ba(NO₃)₂ levert hetzelfde resultaat op.

Men kan besluiten dat een bariumhydroxide precursor niet gesynthetiseerd kan worden uitgaande van een bariumnitraat en een natriumhydroxide oplossing, daar de oplosbaarheid van het bariumhydroxide van dezelfde grootteorde is als deze van het bariumnitraat. Bovendien moet bij de synthese van de bariumprecursor extra aandacht aan de experimentele uitvoering geschonken worden, daar CO₂ snel opgenomen wordt met vorming van het thermisch stabiele bariumcarbonaat.

3.2. Synthese van het ternair systeem

Samenvoegen van een natriumhydroxide oplossing en een koper- of yttriumoplossing gaf een basisch kopernitraatzout of een basisch yttriumnitraatzout. Deze twee stoffen kunnen gebruikt worden als precursor voor de synthese van de Y123, daar beide producten bij thermische behandeling ontbinden tot het oxide. Een bariumprecursor werd tot nu toe nog niet gesynthetiseerd daar de oplosbaarheid van Ba(OH)₂ veel te groot is. Daar barium zich in een ternair systeem echter anders kan gedragen dan in het enkelvoudige systeem wordt in deze paragraaf het ternair systeem nader bekeken.

3.2.1. Synthese bij hogere temperatuur

In de literatuur [20] wordt een synthese beschreven waarbij een Y-Ba-Cu sol wordt gevormd, wanneer een warme Y-Ba-Cu-oplossing toegevoegd wordt aan een warme natriumhydroxide oplossing. De procedure beschreven in het artikel wordt in dit werk opnieuw gevolgd.

0.09 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en 0.03 mol $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ worden elk opgelost in 50ml gedeïoniseerd en gedestilleerd water (60°C). 0.06 mol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wordt opgelost in 120ml warm water. De drie oplossingen worden samengevoegd en verwarmd tot 60°C. Men verkrijgt een blauwe oplossing zonder neerslag. Deze wordt druppelsgewijs en onder goed roeren toegevoegd aan een natriumhydroxide oplossing (11, 1M, 60°C). Na enkele druppels worden er reeds blauwe vlokken gevormd. Deze verkleuren echter al snel naar bruinzwart. Het gel dat volgens het artikel moet gevormd worden blijft achterwege! De bekomen oplossing wordt vervolgens gedurende 16 uren doorborreld met zuurstof, waardoor de precursor zou moeten omgezet worden tot het overeenkomstige oxide. Het gevormde neerslag wordt aan de atmosfeer afgefilterd op een glasfilter, gewassen en gedroogd. In de moederloog ontstaat er onmiddellijk een wit neerslag dat met behulp van IR (pieken komen overeen met het referentiespectrum van bariumcarbonaat) en TGA (groot gewichtsverlies vanaf 900°C) gekarakteriseerd wordt als BaCO_3 . Daar de moederloog nog blauw gekleurd is, wat erop wijst dat er nog koper in oplossing zit en daar er bariumcarbonaat wordt gevormd in de moederloog, is niet alles neergeslagen en wordt de juiste stoichiometrie in het neerslag nooit bekomen.

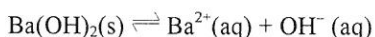
Van deze synthese wordt afgestapt, omwille van de slechte resultaten en omdat bij het verwarmen van de natriumoplossing er nog meer CO_2 kan worden opgenomen.

3.2.2. Precipitatie via een $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -oplossing en een yttrium- en koperbevattende oplossing

Uit voorgaande experimenten blijkt dat het zeer moeilijk is om een bariumhydroxide neerslag te bekomen. Daarom wordt een experiment uitgevoerd waarbij reeds een bepaalde hoeveelheid vast bariumhydroxide aanwezig is in oplossing.

De oplosbaarheid van $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wordt bepaald door een verzadigde oplossing van bariumhydroxide te maken en via AAS de concentratie van barium in de oplossing te bepalen. De maximale oplosbaarheid is 5.75g/100ml (20°C). Dit is in goede overeenstemming met de waarde gevonden in de CRC [21], namelijk 5.6g/100ml bij 15°C.

Er worden twee oplossingen gemaakt, waarvan de hoeveelheid vast bariumhydroxide in de tweede oplossing zo berekend wordt dat de verhouding Y:Ba:Cu in het neerslag 1:2:3 zal bedragen. De eerste oplossing bevat $2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ en $6 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ op 50ml en de tweede 0.02223 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ op 50ml. De Y-Cu oplossing wordt aan de oververzadigde bariumhydroxide oplossing gevoegd onder continu roeren. Er ontstaat een blauw neerslag dat afgefiltreerd wordt op een glasfilter. De verhouding in het neerslag is niet de beoogde 1:2:3, maar 1.00:1.71:2.99. De bariumhoeveelheid is te laag, daar er geen rekening mee gehouden werd dat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gedeeltelijk in oplossing zal gaan. Daar er immers OH^- verdwijnt door de vorming van de koper- en yttriumprecursor, zal volgens de wet van Le Chatelier het evenwicht van volgende reactie naar rechts verschuiven.



Bovendien verdunnen we, waardoor het bariumhydroxide ook nog gedeeltelijk in oplossing zal gaan.

Via deze synthese kan er een hydroxideprecursor gevormd worden, doch men kan hier niet van co-precipitatie spreken, daar het bariumhydroxide reeds in vaste vorm aanwezig is in de oplossing.

3.2.3. Co-precipitatie door menging van drie oplossingen

In vorig experiment werd een hydroxideprecursor bekomen, doch niet via co-precipitatie. In de volgende reeks experimenten zal daarom niet vertrokken worden van een oververzadigde oplossing van bariumhydroxide, doch van een verzadigde oplossing.

3.2.3.1. Menging van $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH en een oplossing van Y- en Cu-nitraat

Daar vertrokken wordt van een verzadigde oplossing van bariumhydroxide, worden er in plaats van twee oplossingen, drie oplossingen samengevoegd. Een eerste oplossing bestaat uit het verzadigd bariumhydroxide, dat bekomen wordt door een oververzadigde oplossing af te filtreren. De concentratie wordt bepaald via AAS en bedraagt 0.1954M. Een tweede oplossing bestaat uit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.2475M) en $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (0.08250M). De laatste is een 2M NaOH-oplossing. 50ml van elke oplossing wordt in kleine porties samengebracht in een vat gevuld met stikstofgas. Het neerslag wordt afgefiltreerd op een Millipore filter in de stikstofkast. De moederloog wordt via AAS onderzocht op de aanwezigheid van de metaalionen. Het yttrium is volledig neergeslagen, het koper zo goed als volledig, maar barium is nog in grote hoeveelheid teruggevonden.

De verhouding Y:Ba:Cu die in het neerslag wordt teruggevonden, bedraagt dan ook 1.00:0.35:2.98. Slechts 15% van het barium is neergeslagen!

3.2.3.2. Menging van 2M NaOH verzadigd met $\text{Ba}(\text{OH})_2$, een Y-Ba-Cu-nitraat oplossing en een 4M NaOH verzadigd met $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Indien er gewerkt wordt met een verzadigde bariumhydroxide oplossing slaat er niet genoeg barium neer. In deze synthese zal daarom de barium- en hydroxideconcentratie

verhoogd worden. Er worden drie oplossingen gemaakt. De eerste is een 2M NaOH oplossing, bereid met CO₂-vrij water, die verzadigd wordt met Ba(OH)₂·8H₂O. De tweede oplossing bestaat uit 0.04M Y(NO₃)₃, 0.15M Cu(NO₃)₂ en Ba(NO₃)₂ (verzadigd). De laatste is een 4M NaOH oplossing verzadigd met bariumhydroxide. 50ml van oplossing 1 wordt in het reactievat, dat gespoeld wordt met stikstof, gebracht. 50ml van oplossing 2 en 3 worden in stapjes van 0.2ml toegevoegd aan de NaOH-oplossing(2M). Het gevormde neerslag wordt afgefilterd in de stikstofkast op een glasfilter. Het blauwe neerslag wordt tijdens het affiltreren reeds groen. Verder drogen geeft een bruinzwart neerslag. De concentratie van barium in de drie startoplossingen en de concentraties van de drie metalen in de moederloog worden bepaald met AAS. Het yttrium slaat volledig neer, koper slaat voor 82.2% neer en het barium blijft hoofdzakelijk in oplossing (77.3%). De verhouding die teruggevonden wordt in het neerslag bedraagt 1.00:0.91:3.08.

De problemen die bij deze synthese optreden zijn:

- dat de bariumconcentratie in de natriumhydroxide oplossingen telkens bepaald dient te worden met AAS.
- Dat de oplosbaarheid van het bariumnitraat in de startoplossing afhankelijk is van de hoeveelheid opgeloste koper- en yttriumnitraat. De concentraties van het koper, yttrium en barium zijn gecorreleerd met elkaar.
- Dat de bariumconcentratie bijna niet meer kan opgedreven worden daar gewerkt wordt met verzadigde oplossingen. De verhouding kan bijgevolg ook niet veel meer veranderen.

3.3. Besluit

In dit hoofdstuk werd de synthese besproken van de enkelvoudige precursoren en de ternaire precursor.

Samenvoegen van kopernitraat en natriumhydroxide gaf, afhankelijk van de verhouding, het basisch kopernitraatzout of het koperoxide. Beide producten werden gekarakteriseerd. Het stabiele koperhydroxide werd bekomen wanneer eerst ammoniak

toegevoegd werd en pas daarna natriumhydroxide. Alle bekomen neerslagen kunnen dienen als precursor voor de Y123, daar allen bij thermische behandeling omzetten tot het koperoxide.

De yttriumprecursor werd bekomen door yttriumnitraat en NaOH te mengen. Het neerslag werd, onafhankelijk van de Y^{3+}/OH^- verhouding, gekarakteriseerd als het basisch yttriumnitraatzout met als formule $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.5H_2O$. Wanneer ammoniak of ammoniak en natriumhydroxide als base werden gebruikt, bekwam men hetzelfde resultaat. Thermische behandeling van het bekomen neerslag gaf het yttriumoxide, welke kan gebruikt worden als precursor voor de bereiding van de Y123-supergeleider.

Wanneer niet gewerkt werd in inerte atmosfeer, werd bij de synthese van de bariumprecursor bariumcarbonaat gevormd. Daar dit niet gewenst was, werd het experiment uitgevoerd in inerte atmosfeer. Dit resulteerde in 'geen neerslag'. Het barium bleef volledig in oplossing, daar de oplosbaarheid van het bariumnitraat van dezelfde grootteorde was als het bariumhydroxide dat zou moeten neerslaan. Daar een metaal in een andere omgeving anders kan reageren werd rechtstreeks overgestapt naar het ternair systeem, waar we trachtten de drie metalen gelijktijdig en in de juiste verhouding neer te slaan.

In het ternair systeem werden 4 syntheses uitgevoerd. De eerste steunde op een experiment beschreven in de literatuur [20]. Er werden echter heel andere resultaten bekomen dan verwacht. In een tweede experiment werd koper en yttrium neergeslagen in aanwezigheid van een oververzadigde oplossing van bariumhydroxide. Daar hier echter geen co-precipitatie verkregen werd, werd snel overgestapt op een verzadigde oplossing van bariumhydroxide. Het samenvoegen van deze verzadigde oplossing van bariumhydroxide met een natriumhydroxide oplossing en een oplossing van koper- en yttriumnitraat gaf echter een neerslag waar slechts zeer weinig barium in teruggevonden werd. In een laatste synthese werd daarom de barium- en hydroxidehoeveelheid verhoogd in de hoop meer barium te krijgen in het neerslag. De verhouding Ba:Y werd beter, doch bleef veel te laag.

Daar het niet mogelijk is om de concentratie van de bariumnitraat en bariumhydroxide oplossingen te verhogen, werd er op zoek gegaan naar een nieuw bariumzout, waarvan de oplosbaarheid groter is dan dit van bariumnitraat.

3.4. Referenties

- [1] H. Tanaka, M. Kawano and N. Koga, *Thermochim. Acta*, **182** (1991) 281.
- [2] L. Durand-Kekliklian and E. Matijevic, *Colloid Polym. Sci.*, **268** (1990) 1151.
- [3] O. Porat and I. Riess, *Mat. Sci. And Eng.*, **B22** (1994) 310.
- [4] A.A. Bolzan, G.J. Millar, A. Bhargava, I.D.R. Mackinnon and P.M. Fredericks, *Mat. Lett.*, **28** (1996) 27.
- [5] E.A. Secco and G.G. Worth, *Can. J. Chem.*, **65** (1987) 2504.
- [6] J.P. Auffrédic, D. Louër and M. Louër, *J. Therm. Anal.*, **16** (1979) 329.
- [7] P. Ramamurthy and E. Secco, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 3510.
- [8] I. Schildermans, J. Mullens, B.J. Van der Veken, J. Yperman, D. Franco and L.C. Van Poucke, *Thermochim. Acta*, **224** (1993) 227.
- [9] G.E. McGraw, D.L. Bernitt and I.C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 237.
- [10] L. Ilcheva, M. Maneva and P. Bozadziev, *J. Therm. Anal.*, **16** (1979) 205.
- [11] H. Tanaka and T. Sadamoto, *Thermochim. Acta*, **52** (1982) 273.
- [12] C. Holcombe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978) 481.
- [13] J.M. Haschke, *Inorg. Chem.*, **13** 8 (1974) 1812.
- [14] K.S. Chou and L.E. Burkhart, *Therm. Acta*, **55** (1982) 75.
- [15] N.V. Mzareulishviti, *Kompleks. Soedin. Nekot. Perekhodnykh. Redk. Elem.*, (1966) 47.
- [16] I. Schildermans, J. Mullens, J. Yperman, D. Franco and L.C. Van Poucke, *Therm. Acta*, **231** (1994) 185.

- [17] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (1970), J. Wiley, New York.
- [18] O. Yamamoto, Y. Yakeda, R. Kanno and M. Fushimi, *Solid State Ionics*, **17** (1985) 107.
- [19] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, vol.4, (1971), Academic Press, London.
- [20] G.S. Khurana and R.B. Tripaki, *J. Mat. Sci. Lett.*, **8** (1991) 268.
- [21] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd edition, (1971), The Chemical Rubber Co., Ohio.

Hoofdstuk 4

Synthese en analyse van de hydroxideprecursor uitgaande van metaalperchloraten en natriumhydroxide

In het vorige hoofdstuk werd de synthese van de hydroxideprecursor uitgaande van metaalnitraten en natriumhydroxide besproken. Daar de oplosbaarheid van het bariumhydroxide van dezelfde grootteorde is als deze van het bariumnitraat, werd er nooit voldoende bariumhydroxide neergeslagen om de 1:2:3 verhouding in de precursor te benaderen. Daarom werd overgestapt naar bariumperchloraat, dat beter oplosbaar is (198g/100ml [1]).

In dit hoofdstuk zal de co-precipitatie uitgaande van metaalperchloraten en natriumhydroxide worden besproken [2]. In eerste instantie wordt het ternair systeem uitgediept. De synthese wordt geoptimaliseerd en het bekomen neerslag wordt geanalyseerd. Om een beter inzicht te krijgen in de spectra van de precursor worden in een volgend punt de enkelvoudige systemen onderzocht. Dit hoofdstuk wordt tenslotte afgesloten met een studie van de thermische behandeling van de hydroxideprecursor leidend tot de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en met een vergelijking tussen de zogenaamde ‘droge’ methode en de hydroxide co-precipitatie methode.

4.1. Synthese van het ternair systeem

Om er zeker van te zijn dat bariumperchloraat kan gebruikt worden om een bariumhydroxide precursor te maken, wordt NaOH (4M) en $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (1M) in een inerte atmosfeer en quasi gelijktijdig in kleine hoeveelheden samengebracht. Het gevormde neerslag wordt afgefilterd en AAS-metingen worden op de moederloog uitgevoerd, zodat de hoeveelheid bariumneerslag kan berekend worden. 90% van het barium wordt geprecipiteerd. Bariumperchloraat is dus geschikt als uitgangspunt voor de hydroxide co-precipitatie.

4.1.1. Synthese van de precursor gebruikmakend van metaalperchloraten en 1M NaOH

Een oplossing van metaalperchloraten en een 1M NaOH oplossing worden samengevoegd zoals beschreven in hoofdstuk 2 (2.1). Het neerslag wordt afgefilterd en de verhouding in de precursor wordt bepaald door AAS-metingen uit te voeren op de moederloog.

Wanneer de metaaloplossing wordt gemaakt door een exacte hoeveelheid af te wegen, rekening houdend met het vermelde molecuulgewicht, verkrijgt men tegenstrijdige resultaten. De verhouding van de metaalionen in het neerslag ($\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.00:1.93:3.00$) bepaald met de concentraties van de startoplossing en de moederloog komt helemaal niet overeen met deze ($\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1.00:0.50:3.25$) bepaald door het neerslag op te lossen en hierop AAS-metingen uit te voeren. Daarom wordt het molecuulgewicht bepaald door een bepaalde hoeveelheid metaalperchloraat op te lossen en de concentratie van deze oplossing te bepalen met AAS, via titraties of via gravimetrie (zie 2.4).

Enkele experimentele resultaten van verschillende syntheses worden gegeven in tabel 4.1.

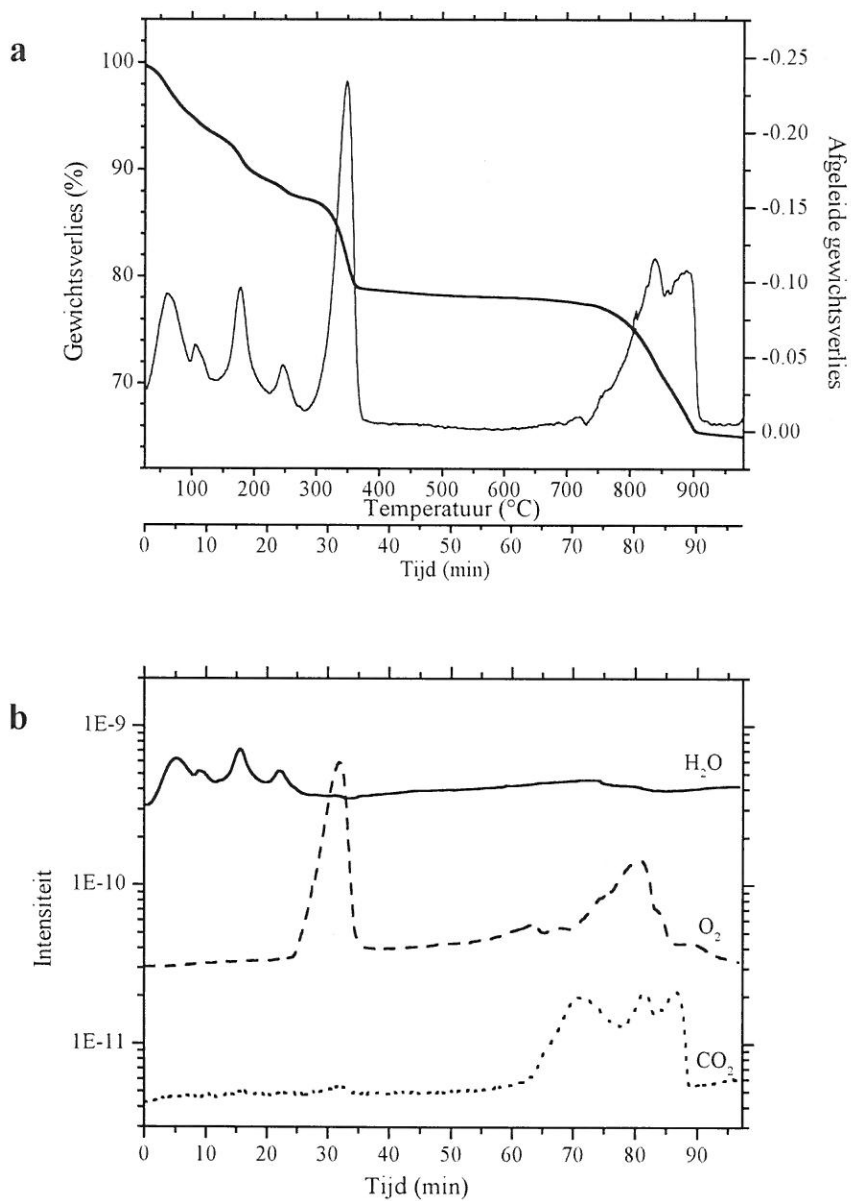
Tabel 4.1: experimentele resultaten.

	Startconcentratie (M)			Verhouding neerslag
	Y ³⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Y:Ba:Cu
Exp1	0.01304	0.2046	0.04048	1.00:1.84:3.01
Exp2	0.01304	0.2049	0.04056	1.00:0.86:3.09
Exp3	0.01304	0.2052	0.04032	1.00:0.89:2.96
Exp4	0.01304	0.3058	0.04034	1.00:0.66:2.89

Experiment 1 benadert het best de juiste verhouding. De barium:yttrium verhouding is nog iets te laag, maar is al veel beter dan deze verkregen met de nitraten. Wanneer het experiment herhaald wordt met ongeveer dezelfde startconcentraties (exp2) verkrijgt men heel andere resultaten: de bariumhoeveelheid in het neerslag is sterk gedaald! De koperconcentratie is hierdoor een klein beetje verhoogd. Experiment 3 geeft ongeveer hetzelfde resultaat als experiment 2, waaruit besloten kan worden dat er bij het eerste experiment iets fout gelopen is.

Men verwacht dat de hoeveelheid barium in de precursor toeneemt wanneer de bariumconcentratie in de startoplossing verhoogd wordt. In experiment vier wordt daarom de startconcentratie van barium met ongeveer de helft verhoogd. Men neemt echter waar dat in het neerslag nog minder barium aanwezig is. Een mogelijke verklaring is dat er een metastabiele toestand wordt gevormd.

Het neerslag verkregen in experiment 1 wordt verder onderzocht. Het TGA-MS-plot wordt voorgesteld in figuur 4.1. De precursor wordt onder helium verwarmd met een opwarm snelheid van 10°C/min tot 980°C. Men neemt verschillende gewichtsverliezen waar, waarvan de eerste 5 (tot 380°C) niet van elkaar te onderscheiden zijn. Van 700 tot 900°C is er een gewichtsverlies van 16.5%. Tijdens de eerste vier gewichtsverliezen wordt er enkel water, afkomstig van het geadsorbeerde water en van de ontbinding van de hydroxideprecursor, vrijgesteld. Het vijfde gewichtsverlies gaat gepaard met vrijstelling van



Figuur 4.1: TGA-grafiek(a) met het massaspectrum van de vrijgestelde gassen(b).

zuurstof. Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat een basisch perchloraatzout gevormd wordt tijdens de synthese en dat dit ontbindt met vrijstelling van zuurstof. Dichloor-, chloor- of perchloraationen worden echter niet waargenomen met de massaspectrometer. Daar het neerslag niet gewassen werd, is het ook mogelijk dat geadsorbeerd ClO_4^- ontbindt. Het laatste gewichtsverlies gaat gepaard met CO_2 en O_2 vrijstelling. Het bariumcarbonaat ontbindt in dit gebied tot bariumoxide terwijl het CuO onder inerte atmosfeer gereduceerd wordt tot Cu_2O [3].

De vrijstelling van water en CO_2 wordt bevestigd door een TGA-experiment gekoppeld aan de FTIR. Tijdens de eerste gewichtsverliezen zijn er enkel absorpties van water aanwezig, terwijl men bij het laatste gewichtsverlies in de FTIR-spectra absorpties bij 2340cm^{-1} , typisch voor CO_2 , waarneemt.

De absorpties bij een infraroodopname van de precursor worden weergegeven in tabel 4.2. Het is duidelijk dat water, carbonaat en perchloraat aanwezig zijn in de precursor. De carbonaatpieken zijn waarschijnlijk afkomstig van het bariumcarbonaat, de absorpties van ClO_4^- kunnen niet toegewezen worden aan een bepaalde verbinding. Ze kunnen afkomstig zijn van het geadsorbeerd perchloraat, maar ook van een basisch perchloraatzout.

Tabel 4.2: IR-gegevens van de precursor.

Golfgetal (cm^{-1})	Toewijzing	Golfgetal (cm^{-1})	Toewijzing
3420	H_2O	1095	ClO_4^-
1625	H_2O	1070	ClO_4^-
1430	CO_3^{2-}	855	CO_3^{2-}
1130	ClO_4^-	610	ClO_4^-

Uit de karakterisering van het neerslag bekomen in experiment 1, blijkt duidelijk dat er een relatief grote hoeveelheid bariumcarbonaat is gevormd. Daarom werd ook zo'n grote verhouding (Ba:Y) gevonden in het neerslag. Tijdens de synthese is er ergens een lek ontstaan, waardoor CO_2 in het systeem kon binnendringen en dus kon opgenomen worden met vorming van het carbonaat.

4.1.2. Synthese van de precursor gebruikmakend van metaalperchloraten en 4M NaOH

Syntheses waarbij gebruik gemaakt werd van metaalperchloraten en 1M NaOH leidden niet tot de gewenste precursor. De Cu:Y verhouding werd goed benaderd, doch de Ba:Y verhouding bleef veel te laag. Verhogen van de bariumconcentratie in de startoplossing gaf geen beter resultaat. Daarom wordt er geopteerd voor een verhoging van de natriumhydroxide concentratie.

4.1.2.1. Synthese en probleemstelling

De synthese wordt uitgevoerd zoals beschreven in 2.1. De metaaloplossing en de 4M NaOH oplossing, die gemaakt wordt zoals beschreven in 2.2, worden met buretten in kleine hoeveelheden en quasi gelijktijdig in een afgesloten vat, gespoeld met stikstofgas, gebracht onder continu roeren. Na de synthese wordt het reactievat overgebracht naar de stikstofkast, alwaar het neerslag wordt afgefilterd, gewassen en gedroogd.

Resultaten van een aantal experimenten worden voorgesteld in tabel 4.3.

Tabel 4.3: experimentele resultaten.

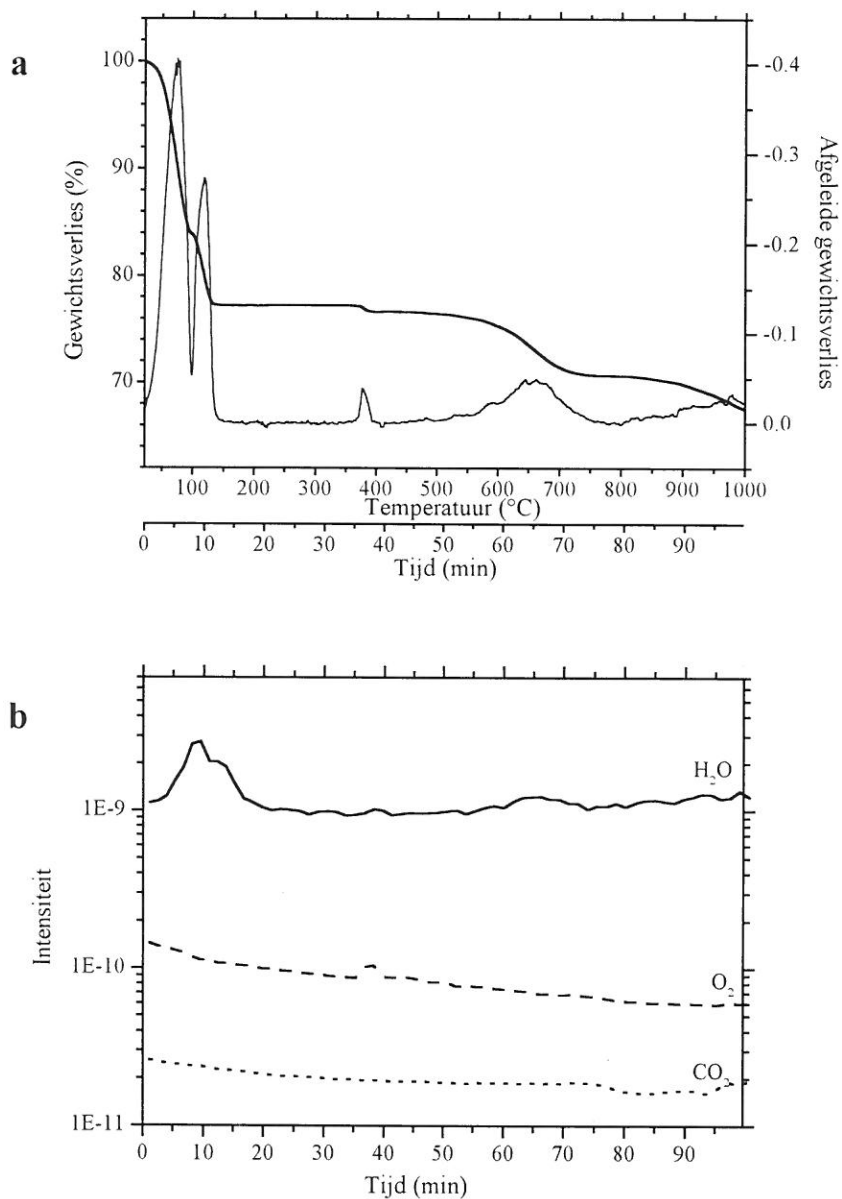
	Startconcentratie (M)			Verhouding neerslag
	Y ³⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Y:Ba:Cu*
Exp5	0.01304	0.2055	0.04071	1.00:1.58:1.20
Exp6	0.01304	0.2342	0.06438	1.00:8.10:3.45
Exp7	0.01304	0.2147	0.05548	1.00:11.45:2.89
Exp8	0.01304	0.2147	0.05552	1.00:13.32:4.13

* de verhouding in het neerslag wordt berekend met behulp van de startconcentratie en de concentratie van de metalen in de moederloog.

Het eerste experiment (exp5) wordt uitgevoerd met ongeveer dezelfde concentraties als exp3 (zie 4.1.1), waar de verhouding van de metaalionen in het neerslag bepaald werd als 1.00:0.89:2.96. Het is duidelijk dat gebruikmakend van 4M NaOH de hoeveelheid barium in de precursor toeneemt, terwijl deze van koper afneemt. Met een meer geconcentreerde natriumhydroxide oplossing slaat er dus meer bariumhydroxide neer, maar blijft er meer koper in oplossing. Door de toename van de hydroxideconcentratie worden er immers meer koperhydroxycomplexen gevormd. De moederloog is ook veel donkerder blauw gekleurd als deze bij de syntheses met 1M NaOH.

In experiment 6 worden de nieuwe concentraties, die berekend werden met het Solgaswater programma en een neerslag zouden moeten geven met verhouding 1:2:3, gebruikt. Bij het affiltreren wordt er een wit neerslag in de moederloog gevormd. Berekening van de verhouding in het precipitaat via de startconcentraties en de concentraties in de moederloog geeft 1.00:8.10:3.45. Er wordt teveel koper en veel te veel barium neergeslagen! Er moet wel rekening mee gehouden worden dat het neerslag dat gevormd wordt in de moederloog ook meegerekend wordt in de bepaling van de verhouding in het precipitaat.

Bij experiment 7 wordt er ook een wit, glinsterend neerslag in de moederloog gevormd bij het affiltreren. Dit residu in de moederloog wordt afgefiltreerd en gedroogd op P_2O_5 . De verhouding berekend met de startconcentraties en de concentraties in de moederloog is 1.00:11.45:2.89. Er wordt opnieuw te veel barium neergeslagen. De verhouding van de metalen in het precipitaat wordt ook bepaald door AAS uit te voeren op een oplossing, waar het precipitaat is opgelost in HNO_3 . De verhouding die gevonden wordt is 1.00:0.80:2.63. Hieruit volgt dat het wit neerslag dat gevormd wordt in de moederloog bij het affiltreren afkomstig is van barium. De TGA-grafiek met overeenkomstig massaspectrum van het residu wordt weergegeven in figuur 4.2. Het residu wordt met een opwarmingsnelheid van $10^\circ C/min$ opgewarmd tot $1000^\circ C$ in inerte atmosfeer. De eerste twee gewichtsverliezen kunnen toegeschreven worden aan fysisch en chemisch gebonden water. Het kleine gewichtsverlies bij $375^\circ C$ gaat gepaard met de vrijstelling van zuurstof en is te wijten aan de ontbinding van het geadsorbeerde perchloraat. Vanaf $550^\circ C$ komt er weer water vrij. Dit kan toegeschreven worden aan de ontbinding van het bariumhydroxide. Bij hogere temperatuur wordt tenslotte het bariumcarbonaat ontbonden tot het bariumoxide met vrijstelling van koolstofdioxide.



Figuur 4.2: a) TGA-grafiek van het residu, met b) bijbehorend massaspectrum.

Het residu is dus samengesteld uit bariumhydroxide en bariumcarbonaat. Mogelijk is het bariumcarbonaat gevormd tijdens het drogen.

In het laatste experiment (exp8) wordt vertrokken van dezelfde startconcentratie als bij experiment 7, doch in plaats van onmiddellijk af te filtreren wordt er pas 72 uur na de synthese afgefiltreerd. De bedoeling is na te gaan of het witte neerslag in de moederloog een post-precipitaat is. Bij het affiltreren ontstaat er opnieuw een neerslag in de moederloog. Vergelijking van de verhoudingen bepaald via de moederloog (1.00:13.32:4.13) en via het oplossen van het precipitaat (1.00:0.71:3.98) geeft opnieuw aan dat het residu een bariumneerslag is. De wachttijd na de synthese heeft vooral invloed op de hoeveelheid koper die neerslaat. Lange wachttijden geeft aanleiding tot een grotere hoeveelheid koper in het precipitaat.

Uit experiment 5 kan men besluiten dat er meer barium neerslaat, doch wanneer men de bariumconcentratie in de startoplossing opdrijft (exp7), krijgt men minder barium in het precipitaat, maar slaat bij het affiltreren een deel van het barium neer in de moederloog. Zoals nagegaan in experiment 8 is het residu geen post-precipitaat: bariumhydroxide bevindt zich blijkbaar in een metastabiele toestand!

4.1.2.2. Aangepaste syntheseswegen

Een aantal aangepaste syntheses worden uitgevoerd om te proberen de metastabiele toestand van barium op te heffen. Zo worden er nieuwe syntheseroutes uitgewerkt waarbij kiemen worden toegevoegd aan het reactiemengsel, waarbij er gekrast wordt, waarbij het reactievat in een ultrasoonbad wordt gezet en waarbij de reactie plaats heeft bij een andere temperatuur.

4.1.2.2.1. Invloed van kiemen

Een metastabiele toestand wordt dikwijls opgeheven door kiemen aan de oplossing toe te voegen of door te krassen. In deze paragraaf zal de invloed van het toevoegen van kiemen nagegaan worden. De kiemen die gebruikt worden zijn enerzijds het gedroogde residu dat in een vorige synthese werd gevormd in de moederloog en anderzijds bariumhydroxide (aangekocht of zelf gemaakt). De startconcentratie van enkele experimenten met de bijbehorende verhouding van het gevormde neerslag worden weergegeven in tabel 4.4.

Tabel 4.4: experimentele resultaten.

	Startconcentratie (M)			Verhouding neerslag
	Y ³⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Y:Ba:Cu*
Exp9	0.03719	0.1815	0.1242	1.00:3.13:2.95
Exp10	0.04682	0.2005	0.1454	1.00:2.77:2.72
Exp11	0.05683	0.1995	0.1779	1.00:2.19:2.87
Exp12	0.05683	0.1929	0.1835	1.00:1.89:3.03
Exp13	0.06675	0.2174	0.2122	1.00:1.98:3.01
Exp14	0.06675	0.2174	0.2122	1.00:1.82:3.03
Exp15	0.06675	0.2096	0.2223	1.00:1.97:3.18
Exp16	0.06675	0.2175	0.2122	1.00:1.88:3.02
Exp17	0.06675	0.2175	0.2122	-

* de verhouding in het neerslag wordt berekend met behulp van de startconcentratie en de concentratie van de metalen in de moederloog.

Bij experiment 9 tot en met experiment 14 wordt het residu van de vorige synthese genomen als kiem. Bij proef 9, 10 en 11 wordt een klein beetje van het gedroogde residu in het reactievat gebracht alvorens met de synthese wordt gestart. Na de synthese wordt het gevormde neerslag afgefilterd. Bij alle drie de syntheses wordt er een neerslag gevormd in de moederloog bij het affiltreren. De hoeveelheid residu is duidelijk minder als bij de voorgaande syntheses waar niets toegevoegd werd. De metastabiele toestand van barium is echter nog niet opgeheven. De verhouding die weergegeven wordt in tabel 4.4 is de

verhouding die het neerslag zou hebben indien het neerslag in de moederloog ook zou gevormd zijn tijdens de synthese. ICP-metingen op oplossingen, waarbij het gevormde precipitaat wordt opgelost in HNO_3 , tonen aan dat er meer barium wordt teruggevonden in het neerslag en dat er relatief minder residu in de moederloog teruggevonden wordt indien de concentratie van barium in de startoplossing groter wordt.

Bij de volgende drie proeven (exp12, 13 en 14) wordt er residu toegevoegd na de synthese. Er wordt een half uur gewacht alvorens het neerslag wordt afgefilterd. Experiment 12 vertoont geen neerslag in de moederloog. De verhouding die berekend wordt (1.00:1.89:3.03), is dus ook de verhouding van het gevormde neerslag en benadert goed de gewenste 1:2:3 verhouding. In synthese 13 is er ook geen neerslagvorming in de moederloog. ICP-analyse van het opgeloste neerslag bevestigt de verhouding gevonden via AAS-metingen uitgevoerd op de moederloog. Wanneer dezelfde proef opnieuw wordt uitgevoerd (exp14), wordt er bij het affiltreren neerslag in de moederloog gevormd. Een aantal andere experimenten uitgevoerd met steeds dezelfde concentraties geven geen reproduceerbaar resultaat: soms wordt er neerslag gevormd, soms weer niet. In eerste instantie werd gedacht dat het al dan niet vormen van residu in de moederloog afhankelijk was van de ouderdom van de natriumhydroxide oplossing. Dit was echter niet het geval daar soms ook neerslag in de moederloog werd verkregen met vers bereid NaOH.

In experiment 15 wordt na de synthese $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck) toegevoegd. Er wordt een half uur gewacht alvorens het neerslag wordt afgefilterd. In de moederloog vormt zich een witte, glinsterende vaste stof.

In de laatste twee experimenten (exp16 en 17) wordt vers bereid bariumhydroxide gebruikt als kiem. Het bariumhydroxide wordt gemaakt in de stikstofkast door bariumperchloraat en natriumhydroxide samen te voegen. In eerste instantie wordt er geen neerslag gevormd, maar wanneer met een glazen staaf gekrast wordt, vormt zich een wit neerslag. Het neerslag wordt afgefilterd onder stikstofatmosfeer. Na de synthese van de Y123-precursor wordt een klein beetje van het bariumhydroxide toegevoegd. Na een half uur wordt het neerslag afgefilterd op een glasfilter in de stikstofkast. De moederloog bevat geen neerslag (exp16). Wanneer de proef wordt herhaald (exp17) wordt er zeer veel neerslag

gevormd in de moederloog. De bepaling van de concentratie van de metalen in de moederloog werd zelfs niet meer uitgevoerd.

Toevoegen van kiemen, zijnde residu, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ of vers bereid bariumhydroxide, vóór of ná de synthese heeft geen invloed op de metastabiele toestand van barium. Er worden geen reproduceerbare resultaten bekomen.

4.1.2.2.2. Invloed van krassen

Bij de synthese van vers bariumhydroxide werd waargenomen dat er pas neerslag werd gevormd wanneer er met een glazen staaf gekrast werd in het proefbuisje. Hier werd de metastabiele toestand opgeheven door te krassen.

In experiment 18 wordt een startoplossing gemaakt van 0.06668M Y^{3+} , 0.2084M Ba^{2+} en 0.2127M Cu^{2+} . Na het samenvoegen van de metaaloplossing en de NaOH-oplossing wordt het reactievat overgebracht naar de stikstofkast en wordt er in het vat gekrast met een glazen staaf. Het neerslag wordt afgefiltreerd. In de moederloog ontstaat er geen neerslag, doch de hoeveelheid barium die tijdens de proef neergeslagen is, is veel te laag. De verhouding die teruggevonden wordt in het precipitaat bedraagt 1.00:0.47:2.98. De metastabiele toestand van barium blijft dus behouden.

4.1.2.2.3. Invloed van ultrasone trillingen [4]

Een metaaloplossing, bestaande uit 0.06668M Y^{3+} , 0.2085M Ba^{2+} en 0.2126M Cu^{2+} en een 4M NaOH -oplossing worden in kleine porties en quasi gelijktijdig samengevoegd onder inerte atmosfeer (exp19). Na het mengen wordt het reactievat gedurende één uur in een ultrasoonbad gezet. Het gevormde neerslag wordt vervolgens afgefiltreerd op een glasfilter. In de moederloog bevindt zich geen neerslag. De verhouding in het neerslag is 1.00:0.33:3.09. Er wordt zo goed als geen barium neergeslagen. Deze methode is dus ook niet geschikt om de metastabiel toestand van barium teniet te doen.

4.1.2.2.4. Invloed van de temperatuur

De vorige syntheses werden allen uitgevoerd bij 25°C. In deze paragraaf zal de invloed van de temperatuur op de metastabiel toestand van barium worden nagegaan. Een aantal experimenten worden weergegeven in tabel 4.5.

Tabel 4.5: experimentele resultaten.

	Startconcentratie (M)			Verhouding neerslag
	Y ³⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Y:Ba:Cu*
Exp20	0.06668	0.2084	0.2126	1.00:0.44:3.09
Exp21	0.06665	0.2082	0.2125	1.00:2.61:2.94
Exp22	0.06665	0.1687	0.2193	1.00:2.04:2.96
Exp23	0.06665	0.1687	0.2193	1.00:1.67:3.00
Exp24	0.06665	0.1687	0.2193	1.00:1.90:3.00
Exp25	0.06661	0.1689	0.2125	1.00:2.35:2.90
Exp26	0.06661	0.1476	0.2185	1.00:1.98:3.02

* de verhouding in het neerslag wordt berekend met behulp van de startconcentratie en de concentratie van de metalen in de moederloog.

Verhoogde temperatuur

Daar Khurana et al. [5] metaalnitraten en natriumhydroxide samenvoegden bij hogere temperatuur en hierbij een volledige precipitatie verkregen, wordt experiment 20 uitgevoerd bij 40°C. Het zwarte neerslag wordt na de synthese afgefilterd op een glasfilter onder inerte atmosfeer. De moederloog bevat geen neerslag. De verhouding Ba:Y die in het precipitaat wordt teruggevonden is echter veel te laag. De metastabiele toestand wordt ook bij hogere temperatuur niet opgeheven, hierdoor slaat er niet voldoende bariumhydroxide neer.

Verlaagde temperatuur

De oplosbaarheid van bariumhydroxide wordt kleiner bij lagere temperatuur. Er zou dus bij lagere temperatuur meer neerslag moeten gevormd worden. Daarom wordt een synthese (exp21) uitgevoerd waarbij het reactievat in een ijsbad wordt gezet. Het neerslag wordt na een half uur (tijd nodig om de stikstofkast CO₂-vrij te maken) afgefilterd op een glasfilter. Hierbij wordt geen residu gevormd in de moederloog. Er wordt wel een grote hoeveelheid barium in het neerslag teruggevonden. De metastabiele toestand van barium is blijkaar opgeheven.

Experiment 22 wordt uitgevoerd met aangepaste startconcentraties zodat theoretisch een 1:2:3 verhouding zou moeten worden teruggevonden in het neerslag. De synthese wordt op dezelfde manier uitgevoerd als bij exp21. De verhouding die teruggevonden wordt, benadert de vooropgestelde verhouding. Om de reproduceerbaarheid na te gaan wordt dezelfde proef nog tweemaal herhaald (exp23,24). De barium:yttrium verhouding in het neerslag blijft niet constant. Een verklaring hiervoor kan gevonden worden in het koelen. Het reactievat wordt gekoeld door een ijsbad. Daar in het ijsbad niet geroerd wordt en de oplossingen die in het reactievat komen een temperatuur van 25°C hebben, kan er plaatselijk een opwarming optreden, waardoor de temperatuur in het reactievat tijdens de verschillende syntheses niet altijd dezelfde is. Dit kan een invloed hebben op de hoeveelheid neergeslagen barium.

In de volgende proeven zal steeds gebruikgemaakt worden van een dubbelwandig reactievat. Dit zal met behulp van een cryostaat op 0°C worden gebracht. Daar er een constante doorstroming is van de koelvloeistof en deze steeds op 0°C wordt gehouden, worden alle experimenten bij dezelfde temperatuur uitgevoerd.

Exp25 wordt uitgevoerd met ongeveer dezelfde startconcentraties als exp24, maar het reactievat wordt nu op 0°C gehouden met behulp van een cryostaat. Analyse van het neerslag toont aan dat er meer barium is neergeslagen. Aanpassen van de hoeveelheid barium en koper in de startoplossing (exp26) geeft de 1.00:1.98:3.02 verhouding in het precipitaat. Deze synthese wordt eens tweemaal herhaald, waarbij neerslagen worden gevormd met volgende

verhouding: 1.00:1.98:3.01 en 1.00:1.99:2.98. Hieruit mag besloten worden dat de synthese, waarbij het reactievat op 0°C wordt gehouden met behulp van een cryostaat, reproduceerbaar is.

Bij volgende syntheses zal het reactievat altijd met behulp van de cryostaat gekoeld worden tot 0°C. De synthese zal gestart worden wanneer de koelvloeistof een temperatuur van 0°C bereikt. Het reactievat wordt voor de synthese steeds een half uur gespoeld met stikstofgas.

4.1.3. Welke filter is het meest geschikt?

Het co-precipitaat dat gevormd wordt bij 0°C is gelachtig. Daar het affiltreren op een A4-glasfilter lang duurt, worden een aantal andere filters getest. Een goede filter moet voldoen aan volgende voorwaarden :

- het neerslag mag er niet doorgaan.
- de filtreertijd mag niet te groot zijn.

In tabel 4.6 worden de resultaten weergegeven van 4 experimenten waarbij telkens een andere filter wordt gebruikt. De startconcentratie is voor alle proeven dezelfde, namelijk 0.06661M Y^{3+} , 0.1476M Ba^{2+} en 0.2185M Cu^{2+} . 30ml van de metaaloplossing en 30ml van 4M NaOH worden samengevoegd. Het neerslag wordt afgefiltreerd en gewassen.

Tabel 4.6: welke filter is de beste?

	Filter	Verhouding neerslag*	Filtreertijd
Exp27	A4-glasfilter	1.00:1.98:3.01	80 minuten
Exp28	A5-glasfilter	1.00:1.95:3.00	45 minuten
Exp29	Millipore filter	1.00:2.03:3.02	20 minuten
Exp30	P4-glasfilter	1.00:1.99:3.01	15 minuten

* de verhouding in het neerslag wordt berekend met ICP

Aan de eerste eis, namelijk dat het neerslag niet door de filters mag gaan, wordt voldaan door alle vier de filters. De verhouding die teruggevonden wordt in het neerslag is voor de vier experimenten ongeveer dezelfde. Het soort filter heeft dus geen invloed op de verhouding in het neerslag.

De filtreertijd varieert sterk afhankelijk van de filter die men gebruikt. Wanneer de A4-glasfilter wordt gebruikt om af te filtreren duurt het meer dan een uur. Het is daarom ook noodzakelijk dat deze filter wordt gekoeld. De gekoelde A5-glasfilter, waarbij de poriëngrootte kleiner is, heeft een kortere filtreertijd (45 minuten), doch deze is langer dan deze van de Millipore filter van $45\mu\text{m}$. Deze laatste is een speciaal base-bestendige filter, daar gewone Millipore filters oplossen. Het probleem bij deze filter is dat het filtreerpapier zeer snel scheurt en dat het neerslag moeilijk van de filter kan verwijderd worden zonder stukjes filter mee te nemen. Daarom zal in volgende proeven bij het affiltreren gebruik gemaakt worden van de P4-glasfilter. Het affiltreren gaat hier vlug (15 minuten) en het neerslag kan gemakkelijk verwijderd worden. Deze filter wordt niet gekoeld, daar het oppervlak veel te groot is en omdat de filtreertijd toch relatief klein is.

4.1.4. Welk waswater wordt er gebruikt?

Het neerslag dat gevormd wordt tijdens de synthese wordt afgefiltreerd en dient gewassen te worden, daar de aanwezigheid van Na^+ [6,7] een nadelige invloed heeft op de supergeleidende eigenschappen van de thermisch behandelde precursor. Welk solvent wordt er best gebruikt bij het wassen van het neerslag? Het solvent moet de natrium- en perchloraationen verwijderen uit het precipitaat, doch mag niet het gevormde neerslag oplossen.

Bij de co-precipitatie [8] wordt meestal water gebruikt om het neerslag te wassen. In dit werk kan water echter niet gebruikt worden daar het gevormde bariumhydroxide goed oplosbaar is in water. Het bariumhydroxide zou hierdoor terug in oplossing gaan, waardoor de verhouding $\text{Ba}:\text{Y}$ in het neerslag zou verkleinen. De solventen die in deze thesis getest zullen worden zijn methanol, dioxaan en een mengsel aceton/water. Barboux [9] onderzocht verschillende oplossingen, met telkens andere verhoudingen van aceton/water als wassolvent

en kwam tot de conclusie dat het mengsel aceton/water samengesteld uit 70g/g% aceton het beste solvent was. Deze verhouding wordt daarom in dit werk gebruikt.

Er wordt een synthese uitgevoerd met een metaaloplossing, die 0.04682M Y^{3+} , 0.18837M Ba^{2+} en 0.15303M Cu^{2+} bevat, en een 4M NaOH oplossing. Het neerslag, dat afgefilterd wordt op een glasfilter, wordt in drie verdeeld. Elk deel wordt gewassen met 10ml solvent. Het waswater wordt opgevangen en de metaalconcentraties hierin worden bepaald met AAS. Het neerslag wordt een tweede keer gewassen en de hoeveelheid metaalionen in deze oplossing wordt opnieuw bepaald met AAS. De resultaten worden weergegeven in tabel 4.7.

Tabel 4.7: AAS -gegevens van het waswater.

	Y^{3+} (M)	Ba^{2+} (M)	Cu^{2+} (M)
moederloog	-	0.02839	0.007322
neerslag	0.02341	0.06581	0.06919
<u>DIOXAAN</u>			
Waswater1	-	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Waswater2	-	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$
<u>ACETON/WATER</u>			
Waswater1	-	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Waswater2	-	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$

De AAS-gegevens van methanol zijn niet beschikbaar en zijn dus niet opgenomen in de tabel, daar bij het wassen in het waswater reeds een grote hoeveelheid wit neerslag wordt gevormd. Methanol is dus zeker niet het geschikte wassolvent.

Yttrium wordt volledig neergeslagen en gaat niet in oplossing wanneer het gewassen wordt, noch bij dioxaan, noch bij het mengsel aceton/water.

Wanneer het precipitaat gewassen wordt met dioxaan, gaat de eerste keer een klein beetje barium (0.36%) en koper (0.49%) in oplossingen. De tweede keer is de bariumconcentratie in het waswater met meer dan de helft gedaald, terwijl de koperconcentratie zelfs daalt tot 1/100. De AAS-meting op het eerste waswater toont aan dat

er natrium in oplossing is gegaan. De tweede keer is de natriumconcentratie echter beduidend kleiner.

Het mengsel aceton/water geeft betere resultaten dan dioxaan. De koper- en bariumhoeveelheid die in oplossing gaan, wanneer de eerste keer gewassen wordt, bedraagt respectievelijk 0.008% en 0.03%. De tweede keer lost er nog eens 10% minder op. Zowel in het eerste als tweede waswater wordt er een grote hoeveelheid natriumionen teruggevonden.

Daar het mengsel aceton/water betere resultaten geeft, wordt er geopteerd om dit solvent te gebruiken om het precipitaat te wassen.

4.1.5. Invloed van de wachttijd op de synthese

Zoals al een paar keer aangehaald in dit werk is het belangrijk dat zoveel mogelijk gebeurt onder inerte atmosfeer, daar anders het bariumcarbonaat wordt gevormd. Daarom wordt na de synthese het reactievat steeds overgebracht naar de glove-box, alwaar het neerslag wordt afgefiltreerd. Tot nu toe werd een eenvoudige glove-box gebruikt die elke keer opnieuw onder stikstofatmosfeer moest gebracht worden. In de volgende experimenten zal gebruikgemaakt worden van een nieuwe gesofistikeerde stikstofkast, die constant onder stikstofatmosfeer wordt gehouden en waar in de kast een lichte overdruk heerst, zodat bij een lek geen lucht kan binnendringen. Het reactievat wordt middels een sluis in de glove-box gebracht.

In tabel 4.8 worden een aantal experimentele resultaten voorgesteld. Exp31 is identiek aan experiment 30, doch het neerslag wordt onmiddellijk na de synthese afgefiltreerd in de nieuwe stikstofkast. Men neemt waar dat er minder barium wordt neergeslagen. Synthese 32 wordt uitgevoerd met ongeveer dezelfde startconcentratie als proef 31. Alhoewel er geen neerslag in de moederloog wordt gevormd, wordt hier wel het metastabiele barium gevormd: er slaat zeer weinig barium neer. De enige verandering ten opzichte van de experimenten in de oude glove-box is de wachttijd na het affiltreren. Daarom worden syntheses uitgevoerd, waarbij een half uur gewacht wordt alvorens het neerslag wordt afgefiltreerd. In sommige gevallen slaat het barium neer en wordt de 1.00:1.97:3.03 verhouding teruggevonden, in

andere gevallen (exp33) slaat er zeer weinig barium neer en wordt de metastabiele toestand weer gevormd.

Tabel 4.8: experimentele resultaten.

	Startconcentratie (M)			Verhouding neerslag
	Y^{3+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Y:Ba:Cu
Exp31	0.06665	0.1476	0.2185	1.00:1.78:3.02
Exp32	0.06665	0.1499	0.2191	1.00:0.35:3.03
Exp33	0.06666	0.1483	0.2202	1.00:0.33:3.04
Exp34	0.06703	0.1575	0.2151	1.00:2.00:3.00
Exp35	0.06711	0.1576	0.2151	1.00:1.98:2.99

Na verschillend proeven te hebben uitgevoerd met steeds andere wachttijden, wordt gevonden dat de metastabiele toestand van het barium wordt opgeheven wanneer het precipitaat na 4u afgefiltreerd wordt (exp34). De vooropgestelde verhouding wordt teruggevonden in het neerslag. Om na te gaan of het experiment reproduceerbaar is, wordt alles nog eens driemaal herhaald. De verhoudingen die teruggevonden worden in de neerslagen zijn: 1.00:2.05:3.02, 1.00:2.01:3.02 en 1.00:2.02:3.02.

Daar een relatief kleine hoeveelheid neerslag wordt gevormd, wordt in experiment 35 60ml van de hydroxide- en metaaloplossing samengevoegd in plaats van de gebruikelijke 30ml. Er worden dezelfde resultaten gevonden als bij exp34. De syntheses zijn ook hier reproduceerbaar, daar experimenten uitgevoerd met dezelfde concentraties en hoeveelheden, dezelfde verhoudingen (1.00:2.03:3.00 en 1.00:2.03:2.99) geven.

4.2. Synthese en karakterisering van de enkelvoudige systemen

Daar de TGA-grafiek van de tertiaire precursor (zie fig. 4.7) moeilijk te interpreteren is, worden eerst de enkelvoudige systemen bekeken, zodat een beter inzicht verkregen wordt in wat er gebeurt bij de ontbinding van de Y123-precursor.

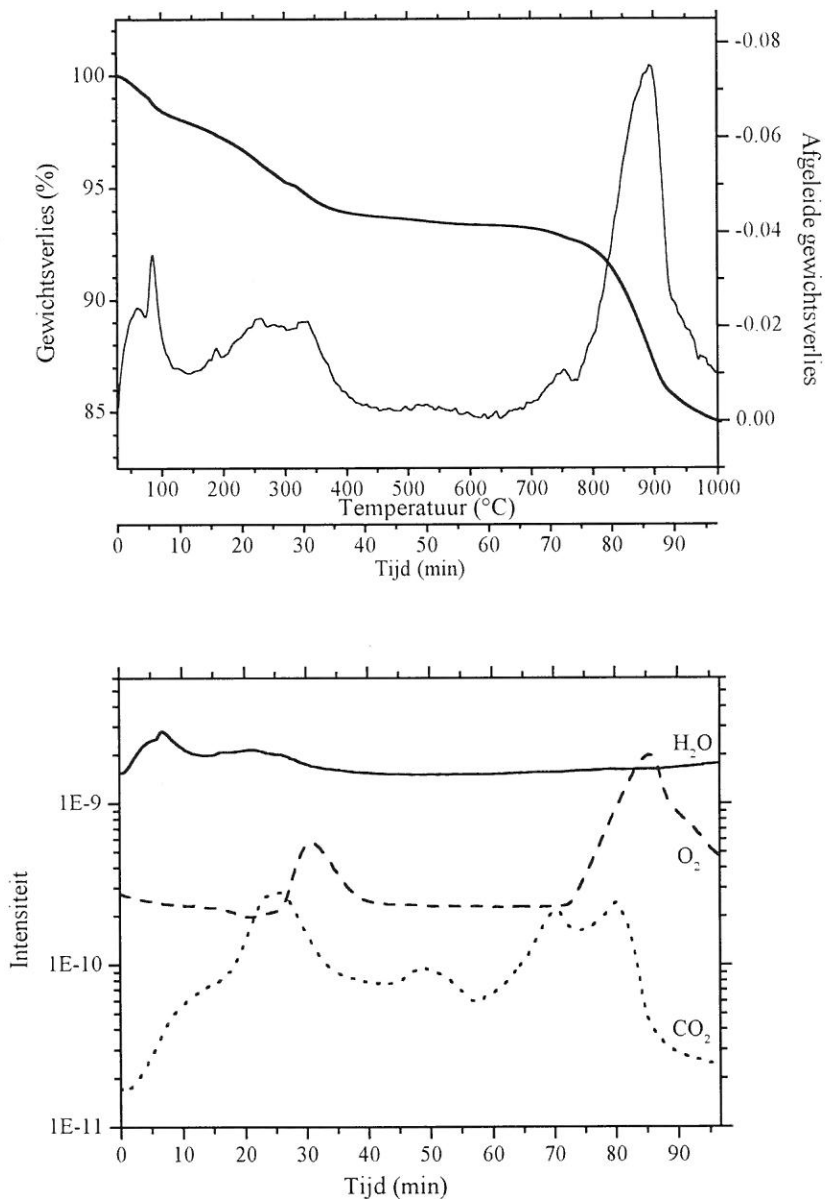
4.2.1. Koperprecursor

De synthese van de koperprecursor gebeurt op dezelfde manier als bij de Y123-precursor, doch in plaats van te vertrekken met een gemengde metaaloplossing, neemt men een koperperchloraat oplossing. Een 0.2185M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -oplossing en een 4M NaOH-oplossing worden gelijktijdig in kleine porties samengevoegd in een stikstof gespoeld reactievat, dat met behulp van een cryostaat op 0°C wordt gehouden. Het bekomen neerslag wordt in de stikstofkast afgefiltreerd op een glasfilter, gewassen met een mengsel aceton/water en gedroogd op P_2O_5 in een exsiccator.

De blauwe, gel-achtige precursor is na het drogen zwart gekleurd. Op de bekomen precursor worden XRD- en TGA-analyses uitgevoerd.

Het XRD-spectrum komt volledig overeen met dit van koperoxide. Zoals bij het enkelvoudig kopernitrat-hydroxide systeem wordt ook hier eerst het onstabiele koperhydroxide gevormd, dat bij drogen omzet naar het zwarte koperoxide.

De TGA-grafiek wordt opgenomen met een opwarmingsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$ onder argon. Uitgaande van de XRD-resultaten verwacht men dat er enkel water vrijkomt van eventueel chemisch en fysisch gebonden water. Het verloop voorgesteld in figuur 4.3 is echter ingewikkelder. Men neemt een continu gewichtsverlies waar van kamertemperatuur tot 610°C . Hierbij komt in het begin water vrij, afkomstig van gead- of geabsorbeerd water. Tussen 300°C en 440°C wordt er in de massaspectrometer ook zuurstof gedetecteerd; dit gaat gepaard met een klein gewichtsverlies. Waarschijnlijk ontbindt hier nog een kleine hoeveelheid perchloraat dat met het wassen niet verwijderd werd uit het neerslag. De CO_2 die



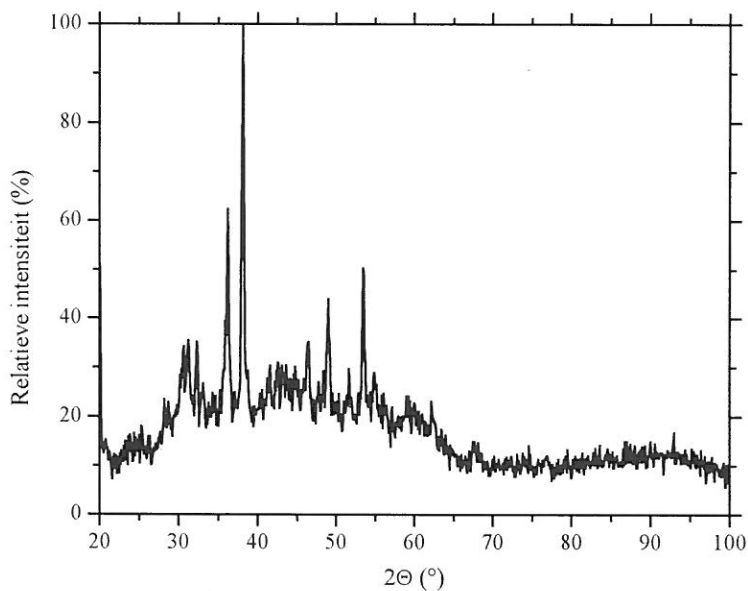
Figuur 4.3: TGA-grafiek en overeenkomstig massaspectrum van de vrijgestelde gassen bij het verwarmen van de koperprecursor.

vrijkomt gedurende dit groot temperatuursgebied (kamertemperatuur-600°C) kan niet toegewezen worden. Vanaf 680°C krijgt men opnieuw een groot gewichtsverlies waarbij CO_2 en O_2 worden vrijgesteld. De koolstofdioxide die hier vrijkomt, is afkomstig van carbonaten, waaronder Na_2CO_3 dat ontbindt tot Na_2O [10]. De zuurstof die gedetecteerd wordt, wordt gevormd bij de reductie van koper(II)oxide naar koper(I)oxide vanaf 750°C [3].

4.2.2. Yttriumprecursor

De yttriumprecursor wordt op dezelfde manier bekomen als de koperprecursor (zie 4.2.1). De concentratie van de startoplossing bedraagt 0.06677M $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$. Het neerslag is gel-achtig en wordt bij drogen keihard.

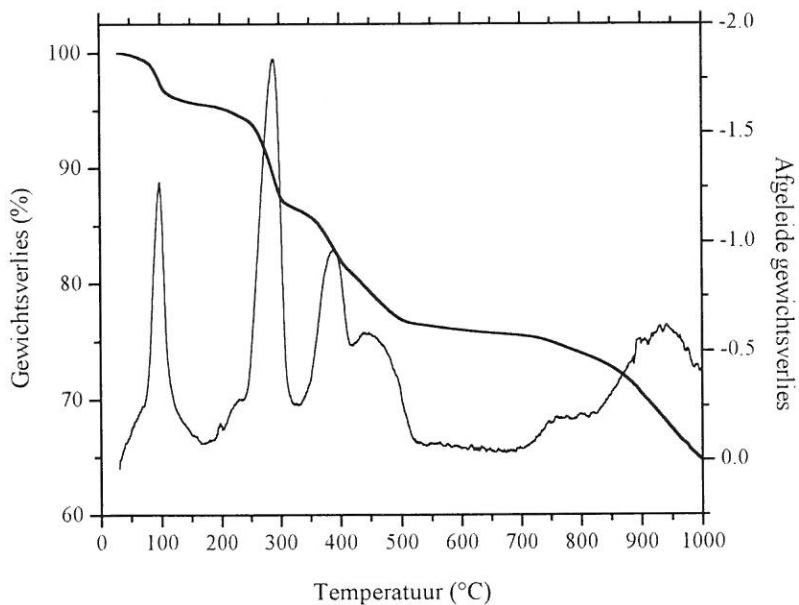
Het XRD-spectrum (figuur 4.4) vertoont een brede bult, waarop een aantal pieken zijn gesuperponeerd. De bult wijst erop dat het product hoofdzakelijk amorf is [11,12]. De



Figuur 4.4: XRD-spectrum van de yttriumprecursor.

pieken die aanwezig zijn kunnen niet toegewezen worden. Ze stemmen zeker niet overeen met Y_2O_3 , $Y(OH)_3$, $Y(OH)CO_3$ of $YOOH$. Het spectrum benadert nog het meest dit van $NaY(CO_3)_2$, hetgeen er zou op kunnen wijzen dat het grootste gedeelte van het neerslag amorf is en alleen $NaY(CO_3)_2$ kristallijn is.

De TGA-grafiek (figuur 4.5) vertoont een continu gewichtsverlies. De interpretatie van zo'n grafiek is moeilijk. Door een koppeling met de massa uit te voeren, wordt het mogelijk een gissing te maken naar wat er gebeurt. Er worden drie gassen vrijgesteld: H_2O van kamertemperatuur tot $425^\circ C$, O_2 van $325^\circ C$ tot $525^\circ C$ en CO_2 van $700^\circ C$ tot $1000^\circ C$. Het waterverlies tot $150^\circ C$ kan toegeschreven worden aan geadsorbeerd water. De volgende twee gewichtsverliezen, waarbij ook water wordt vrijgesteld, zijn te wijten aan de ontbinding van de precursor. De zuurstof komt vrij in twee stappen. In de eerste stap wordt er ook water vrijgesteld. Het gewichtsverlies dat overeenkomt met het zuurstofverlies is veel te groot om toe te wijzen aan geadsorbeerd ClO_4^- . Een mogelijke verklaring is de vorming van het basisch yttriumperchloraatzout tijdens de synthese. Bij de ontbinding kan water en zuurstof vrijgesteld worden. Massa's die overeenkomen met Cl^- , Cl_2^- , ClO_4^- en ClO^- ionen



Figuur 4.5: TGA-grafiek van de yttriumprecursor.

worden echter niet teruggevonden in het spectrum. Het gewichtsverlies vanaf 700°C gaat gepaard met CO₂-vrijstelling. Rekening houdend met de XRD-resultaten zal hier waarschijnlijk NaY(CO₃)₂ ontbinden.

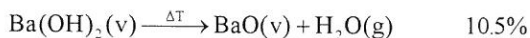
4.2.3. Bariumprecursor

Wanneer de synthese uitgevoerd wordt met ongeveer dezelfde startconcentratie als bij het ternair systeem, namelijk 0.1476M, wordt er geen neerslag gevormd. Er slaat geen barium neer! Daar in het ternair systeem wel barium werd teruggevonden in het precipitaat, kan men hieruit besluiten dat barium in deze concentratie enkel zal neerslaan wanneer yttrium en koper aanwezig zijn in de startoplossing.

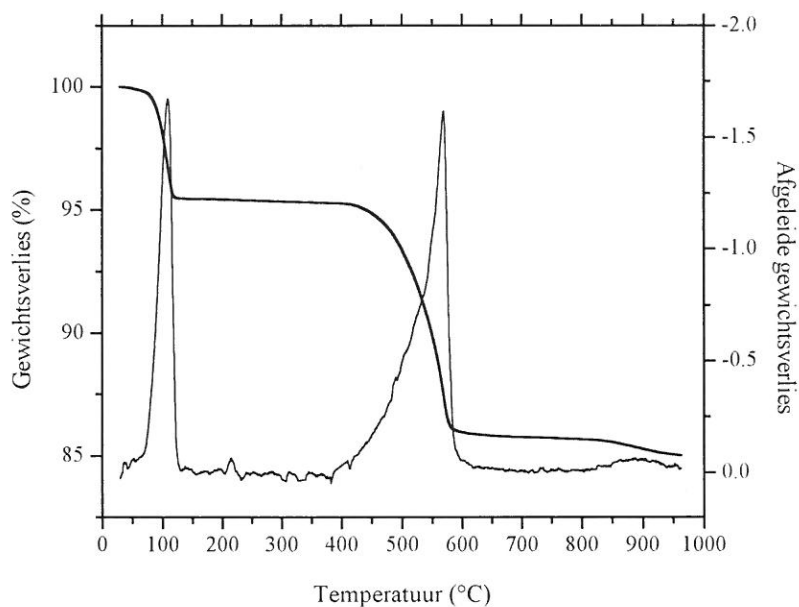
De bariumprecursor wordt wel verkregen wanneer men met een meer geconcentreerde bariumoplossing werkt. Het neerslag wordt gewassen met 70 g/g% aceton en gedroogd op NaOH en P₂O₅ in een exsiccator.

In het XRD-spectrum van de precursor worden pieken gevonden die toegewezen kunnen worden aan Ba(OH)₂ (dominerende fase), BaO en BaCO₃.

De TGA-grafiek, weergegeven in figuur 4.6 vertoont drie gewichtsverliezen. Koppeling met de massaspectrometer maakt het mogelijk om de gassen te identificeren. Het eerste gewichtsverlies, waarbij enkel water wordt vrijgesteld, wordt waargenomen vanaf kamertemperatuur tot 150°C. Het kan toegeschreven worden aan het verdwijnen van geadsorbeerd water. Het grootste gewichtsverlies heeft plaats in het temperatuursgebied van 400°C tot 650°C en bedraagt 10.2%. Het gas dat hier vrijgesteld wordt is water. In deze regio ontbindt het bariumhydroxide volgens:



Vanaf 800°C neemt men nog een kleine daling waar. In de massaspectrometer wordt in dit temperatuursgebied nog CO₂ gedetecteerd. Deze wordt toegeschreven aan de ontbinding van het bariumcarbonaat.



Figuur 4.6: TGA-grafiek van de bariumprecursor opgenomen in argon met een opwarmingsnelheid van 10°C/min.

4.3. Analyse van de Y123-precursor

In paragraaf 4.1 werd reeds de optimalisatie van de synthese van de Y123-hydroxideprecursor besproken. De beste resultaten werden bekomen wanneer er in een inerte atmosfeer bij 0°C werd gewerkt. De precursor bekomen in experiment 34, wordt gebruikt om het neerslag verder te analyseren. De verhouding die in het neerslag teruggevonden werd was 1.00:2.00:3.00.

ClO_4^- - bepaling

In eerste instantie wordt nagegaan of er nog perchloraat aanwezig is in het neerslag. Daar bij de enkelvoudige systemen nog perchloraat aanwezig is, wordt de Y123-precursor met een dubbele hoeveelheid aceton/water gewassen. De aanwezigheid van perchloraat wordt op twee verschillende manieren nagegaan, namelijk via IC en via SEM-EDAX.

Bepaling met IC

50 mg van de precursor wordt in een minimale hoeveelheid ($\pm 100\mu\text{l}$) HCl (Merck, extra pure) opgelost en aangelengd in een maatkolf tot 100ml. Een 1000ppm standaard ClO_4^- -oplossing wordt gemaakt door exact 0.3078g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Janssen) op te lossen in 250ml. Uitgaande van deze oplossing wordt een 15ppm en 5ppm ClO_4^- -standaardoplossing gemaakt. Beide oplossingen en een blanco worden geïnjecteerd in de ionenchromatograaf. Bij de blanco krijgen we geen signaal. Bij de standaarden krijgen we tussen de 15 en 16 minuten een brede piek. De oppervlakte onder de piek is een maat voor de concentratie. Wanneer de onbekende wordt geïnjecteerd ziet men geen signaal rond de 15 minuten. Wel neemt men waar dat de druk in de kolom verhoogt. Daar het eluens een carbonaatoplossing is, wordt bariumcarbonaat gevormd wanneer de precursoroplossing wordt geïnjecteerd. Dit neerslag veroorzaakt een drukverhoging, waardoor alles op een later tijdstip vrijkomt. Ook later wordt er geen piek waargenomen. Voor alle zekerheid wordt er een standaard additie gedaan. Een oplossing bestaande uit de precursoroplossing en 2ppm standaardoplossing, wordt geïnjecteerd. Na 16 minuten verschijnt er een piek. Hieruit kan men besluiten dat er zeker minder dan 1ppm ClO_4^- aanwezig is in de precursor. Omgerekend wil dit zeggen dat er minder dan 0.2 g/g% aanwezig is.

Bepaling met SEM-EDAX

De Y123-precursor wordt gesputterd op een koolstoflijm en wordt geanalyseerd met SEM-EDAX. X-stralen typisch voor Y, Ba en Cu worden gedetecteerd. X-stralen met een energie van 4.729eV en 4.403eV, typisch voor chloor zijn niet aanwezig. Daar er geen chlooratomen aanwezig zijn, is er ook geen perchloraat aanwezig.

In het ternair systeem wordt er dus geen basisch yttriumperchloraatzout gevormd, zoals verondersteld bij het enkelvoudige systeem. Er treden hier onder invloed van barium en koper andere reacties op.

Na⁺-bepaling

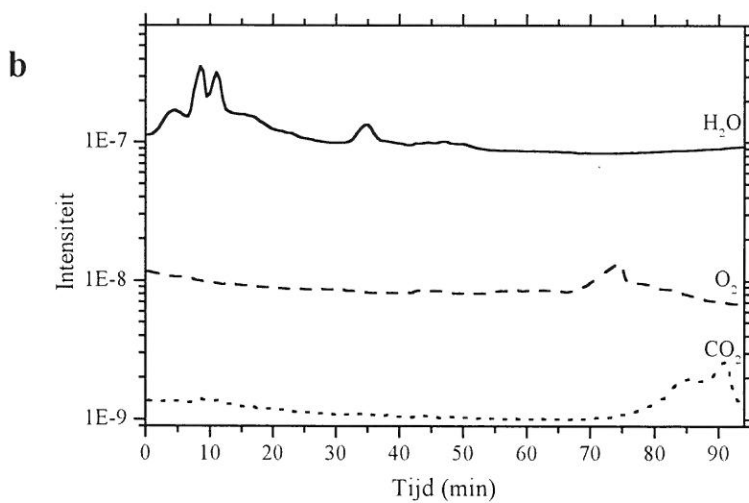
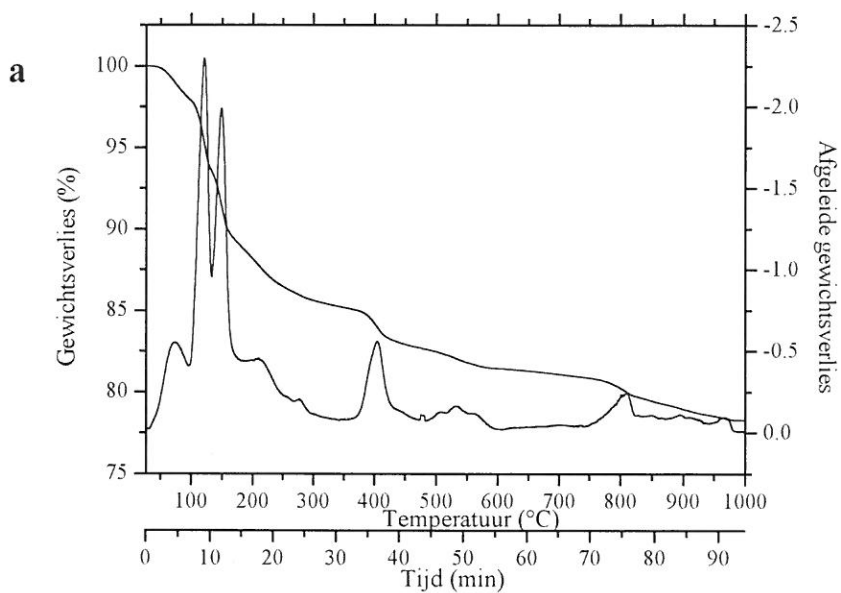
De natriumbepaling gebeurt met AAS. Zoals bij barium wordt er KCl aan de oplossingen toegevoegd om ionisatie-interferentie tegen te gaan. De absorptie wordt gemeten in een lucht-acetyleen vlam bij 589.0nm. De standaarden die gebruikt worden zijn 0.1ppm, 0.5ppm en 1ppm. 10mg van de precursor wordt in een minimale hoeveelheid HCl opgelost en aangelengd tot 100ml. Er wordt geen natrium teruggevonden in de precursor.

Thermische analyse

Het neerslag wordt onder argon verwarmd tot 1000°C met een opwarm snelheid van 10°C/min. De gassen worden on-line geanalyseerd met de massaspectrometer. De TGA-grafiek en het MS-spectrum worden weergegeven in figuur 4.7. In de TGA-grafiek neemt men een continu gewichtsverlies waar, waardoor de toewijzing moeilijk wordt. Men kan drie gebieden onderscheiden.

Vanaf kamertemperatuur neemt het gewicht reeds af. Tot 640°C wordt enkel water vrijgesteld. De eerste daling wordt toegewezen aan het geadsorbeerd water. De volgende gewichtsverliezen tot 400°C kunnen enkel toegeschreven worden aan de Y-component en de dehydratatie van gehydrateerd koperoxide. Wanneer het verloop tussen 400°C en 640°C vergeleken wordt met dit van het enkelvoudige systeem kan men zeggen dat het gewichtsverlies waarschijnlijk optreedt door de ontbinding van bariumhydroxide.

In het temperatuurgebied van 730-940°C wordt zuurstof vrijgesteld. Daar dit niet toegewezen kan worden aan de decompositie van perchloraat, kan het enkel toegewezen worden aan de reductie van koper(II)oxide tot koper(I)oxide [3].



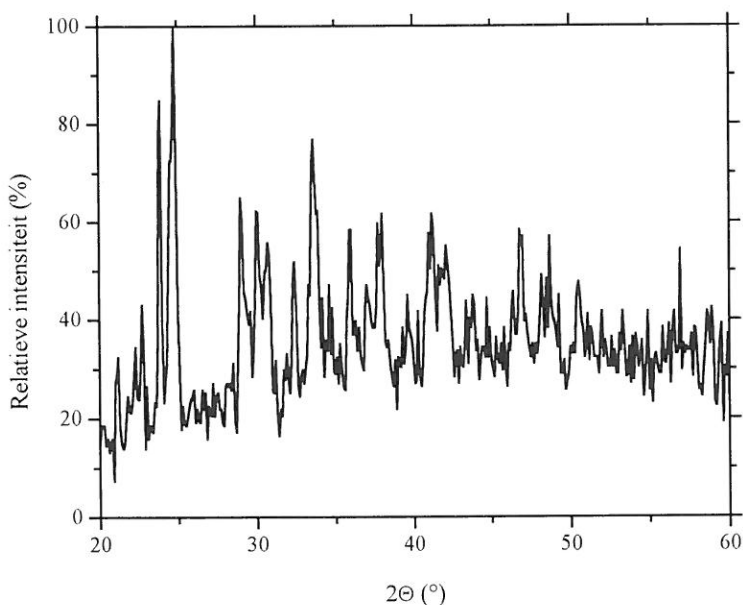
Figuur 4.7: a) TGA-grafiek van de Y-123 precursor
b) MS-spectrum van de vrijgestelde gassen

Vanaf 840-1000°C komt koolstofdioxide vrij. Dit correspondeert met een klein gewichtsverlies in de TGA-grafiek. In dit temperatuursinterval ontbindt het bariumcarbonaat tot bariumoxide. Het percentage is vergelijkbaar in de verschillende experimenten gezien het varieert van 0.6 tot 1.0%.

In het temperatuursgebied van 840-940°C komt zowel zuurstof als koolstofdioxide vrij. Verschillende reacties gebeuren gelijktijdig in dit temperatuursinterval. Dit maakt de interpretatie van de TGA-grafiek nog ingewikkelder.

XRD

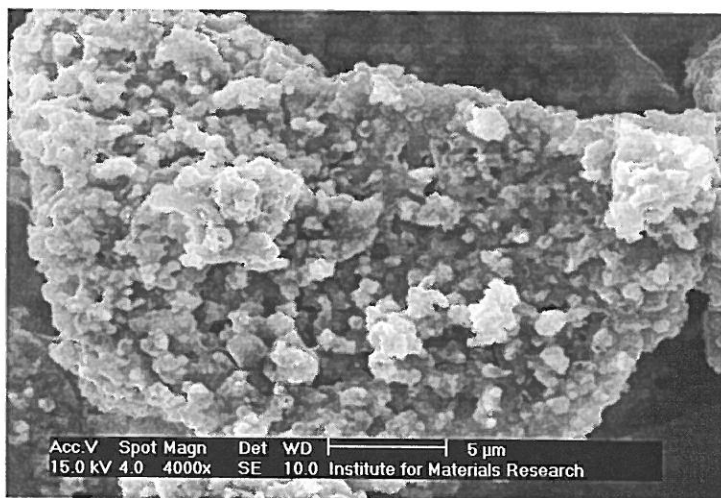
Het XRD-spectrum van de precursor wordt weergegeven in figuur 4.8. De producten die in de precursor aanwezig zijn, zijn CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 en $\text{Y}(\text{OH})_3$. De grote ruis verhindert echter een zeer duidelijke toewijzing van alle pieken. Pieken van de enkelvoudige Y-precursor worden niet teruggevonden.



Figuur 4.8: XRD-spectrum van de Y123-precursor.

SEM-EDAX

In figuur 4.9 wordt een SEM-foto (SE) getoond van de hydroxideprecursor. Het neerslag wordt 4000x vergroot. De Y123-precursor is samengesteld uit agglomeraten van zeer fijne deeltjes. EDAX-metingen tonen aan dat er geen natrium- of chlooratomen aanwezig zijn. Over het algemeen wordt er overal te weinig yttrium gevonden. Mogelijkerwijs wordt het yttriumhydroxide ingekapseld door een andere chemische substantie, waardoor het niet gezien wordt. EDAX is immers een oppervlakte techniek.



Figuur 4.9: SEM-foto van de Y123-precursor.

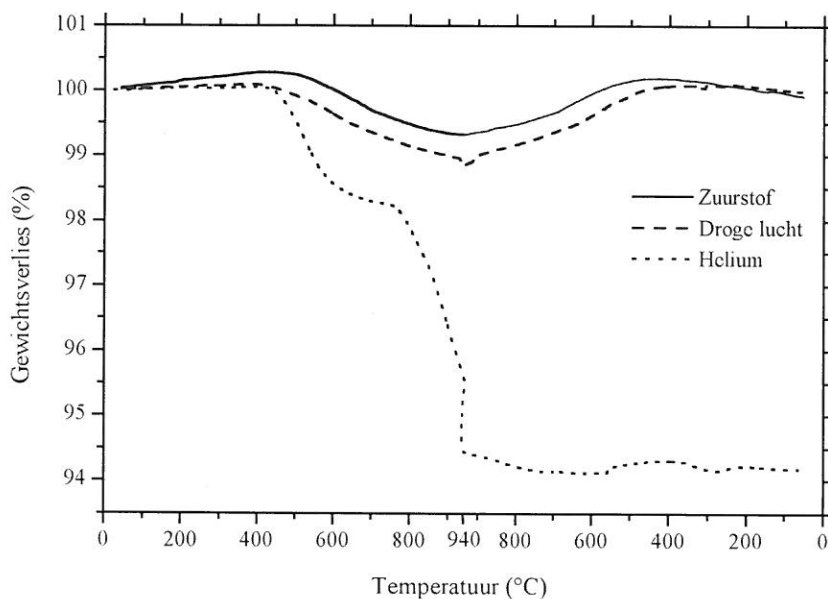
4.4. Thermische behandeling van de hydroxide-precursor

Een juiste thermische behandeling van een precursor geeft een supergeleider. Hierbij is het belangrijk dat de temperatuur in de oven gekend is (zie 2.7) en dat men een goed temperatuursprogramma volgt. Een precursor wordt eerst gecalcineerd, waarbij het neerslag wordt omgezet in oxides, vervolgens gesinterd, waarbij een herrangschikking gebeurt zodat de atomen op de juiste roosterplaats komen te zitten en tenslotte geanneald, zodat een juiste zuurstofstoichiometrie wordt bekomen.

Bij de Y123-supergeleider is het annealen bij lagere temperatuur een noodzaak. Bij hogere temperatuur wordt immers het niet-supergeleidende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ of tetragonale fase gevormd. Door deze fase gedurende een bepaalde tijd onder zuurstof te verwarmen bij lagere temperatuur, wordt de supergeleidende orthorombische fase, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.55$) [13], gevormd.

Om na te gaan bij welke temperatuur de supergeleider het best geanneald wordt, wordt de Y123-precursor eerst gedurende 12 uur onder zuurstof in de oven verwarmd op 950°C . Het bekomen product wordt in de TGA onder zuurstof verwarmd tot 950°C aan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en aan dezelfde snelheid afgekoeld tot kamertemperatuur. Het verloop wordt weergegeven in figuur 4.10. Bij het opwarmen krijgt men eerst een toename van gewicht: er wordt zuurstof opgenomen. Tussen de 400°C en 450°C bekomt men een maximum aan gewicht. Vanaf 450°C geeft de supergeleider een deel van de zuurstof af, waardoor men een gewichtsvermindering waarneemt tot 940°C . Bij het afkoelen onder zuurstof wordt er opnieuw zuurstof opgenomen. Tussen 450 en 400°C wordt opnieuw een maximale zuurstofopname verkregen en bij verdere afkoeling neemt de zuurstofinhoud weer af. In de literatuur [14] wordt meestal gesproken van een annealingstemperatuur tussen de 350 - 400°C ; wij opteren voor 400°C vermits hier de zuurstofopname het grootst blijkt te zijn. Wanneer hetzelfde experiment wordt uitgevoerd onder droge lucht krijgt men een andere curve. Tot 420°C krijgt men een zeer kleine gewichtstoename. Men krijgt bijna een plateau. Bij hogere temperatuur zal zuurstof afgegeven worden, waardoor het gewicht afneemt. Bij afkoelen krijgt men dezelfde curve als bij de opwarming. Onder helium krijgt men vanaf 410°C een

gewichtsvaling. Wanneer terug afgekoeld wordt, blijft het gewicht constant. Daar er geen zuurstof aanwezig is kan deze ook niet opgenomen worden. De tetragonale fase wordt hier gevormd.



Figuur 4.10: TGA-opname van een thermisch (12 uur op 950°C onder zuurstof) behandelde precursor aan 10°C/min.

Literatuuronderzoek wijst uit dat het calcineren en sinteren van de Y123 meestal gebeurt tussen de 850 en 950°C. In dit onderzoek zullen temperaturen tussen de 700-950°C gebruikt worden. De calcinatie- en sintertemperatuur zal in eenzelfde experiment altijd dezelfde zijn. Na de calcinatie wordt het poeder fijngemalen in een agaten mortier en wordt 250mg van het gecalcineerde poeder geperst tot een pellet met een diameter van 8mm. De gevormde pellet (ongeveer 1mm dik) wordt verder gesinterd bij hogere temperatuur en geanneald bij 400°C. De volledige thermische behandeling gebeurt steeds onder een zuurstofstroom.

4.4.1. Thermische behandeling bij verschillende temperaturen

Wil men het verschil in thermische behandeling nagaan, moet men veel precursor hebben om een goede vergelijking te kunnen maken. Alle behandelingen zouden moeten uitgevoerd worden met dezelfde hydroxideprecursor. Daar bij een synthese, waar 60ml van beide oplossingen worden samengevoegd, niet voldoende neerslag wordt gevormd voor dit experiment, wordt driemaal dezelfde synthese uitgevoerd. Nadat vastgesteld werd met ICP dat de samenstelling dezelfde is, worden de drie neerslagen in een agaten mortier gemengd met elkaar. De globale samenstelling van de precursor wordt opnieuw bepaald met ICP. De samenstelling die gevonden wordt is: 1.00:2.01:3.04.

In tabel 4.9 wordt een overzicht gegeven van de uitgevoerde thermische behandelingen.

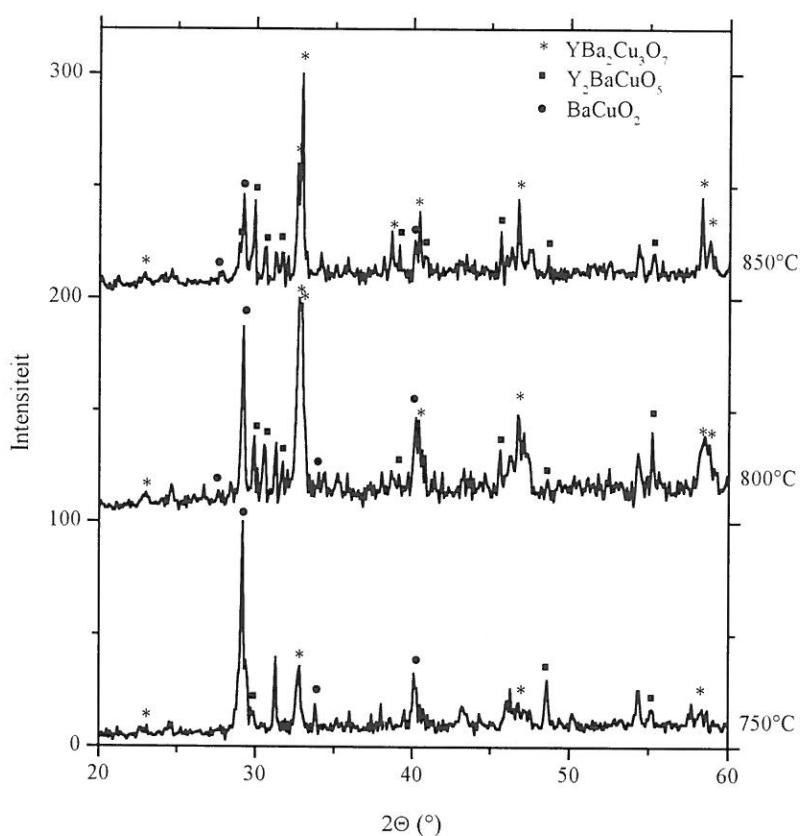
Tabel 4.9: uitgevoerde thermische behandelingen onder O₂.

Naam monster	Calcineren	Sinteren	Annealen
n60700	30u op 700°C	30u op 700°C	10u op 400°C
n70700	30u op 700°C	40u op 700°C	10u op 400°C
n60750	30u op 750°C	30u op 750°C	10u op 400°C
n65750	30u op 750°C	35u op 750°C	10u op 400°C
n70750	30u op 750°C	40u op 750°C	10u op 400°C
n60800	30u op 800°C	30u op 800°C	10u op 400°C
n65800	30u op 800°C	35u op 800°C	10u op 400°C
n70800	30u op 800°C	40u op 800°C	10u op 400°C
n60850	30u op 850°C	30u op 850°C	10u op 400°C
n65850	30u op 850°C	35u op 850°C	10u op 400°C
n70850	30u op 850°C	40u op 850°C	10u op 400°C
n60900	30u op 900°C	30u op 900°C	10u op 400°C
n65900	30u op 900°C	35u op 900°C	10u op 400°C
n70900	30u op 900°C	40u op 900°C	10u op 400°C
n60950	30u op 950°C	30u op 950°C	10u op 400°C
n65950	30u op 950°C	35u op 950°C	10u op 400°C
n70950	30u op 950°C	40u op 950°C	10u op 400°C

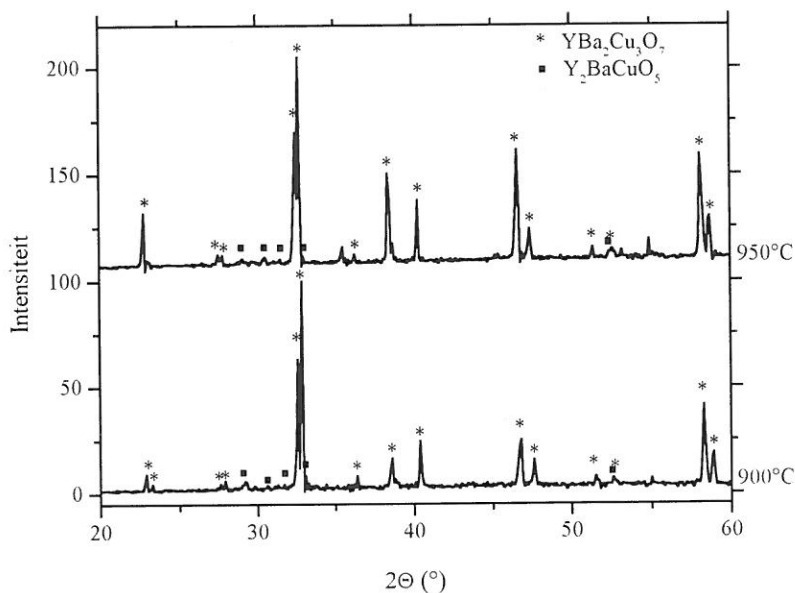
De invloed van de thermische behandeling op de gevormde fasen en op de kritische temperatuur wordt nagegaan.

Invloed op de gevormde fasen: XRD

Voor de precursoren die bij dezelfde temperatuur behandeld worden, zijn de XRD-resultaten identiek. Daarom zal slechts één XRD-spectrum per temperatuur besproken worden. De XRD-spectra worden weergegeven in figuur 4.11 en figuur 4.12.



Figuur 4.11: XRD-spectra van de precursor behandeld bij 750°C, 800°C en 850°C.



Figuur 4.12: XRD-spectra van de precursor behandeld bij 900°C en 950°C.

Wanneer de precursor op 750°C wordt behandeld krijgt men reeds de vorming van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -fase (123). De voornaamste pieken die men echter terugvindt zijn deze van de BaCuO_2 -fase (011). Een andere onzuiverheid die duidelijk aanwezig is, is de zogenaamde groene fase of Y_2BaCuO_5 (211).

Bij 800°C komen dezelfde fasen terug, doch de intensiteiten van de pieken veranderen. De sterkste piek van 123 heeft een iets hogere intensiteit als deze van BaCuO_2 . Er wordt dus meer perovskiet-fase gevormd. De intensiteiten van de 211-pieken nemen ook toe.

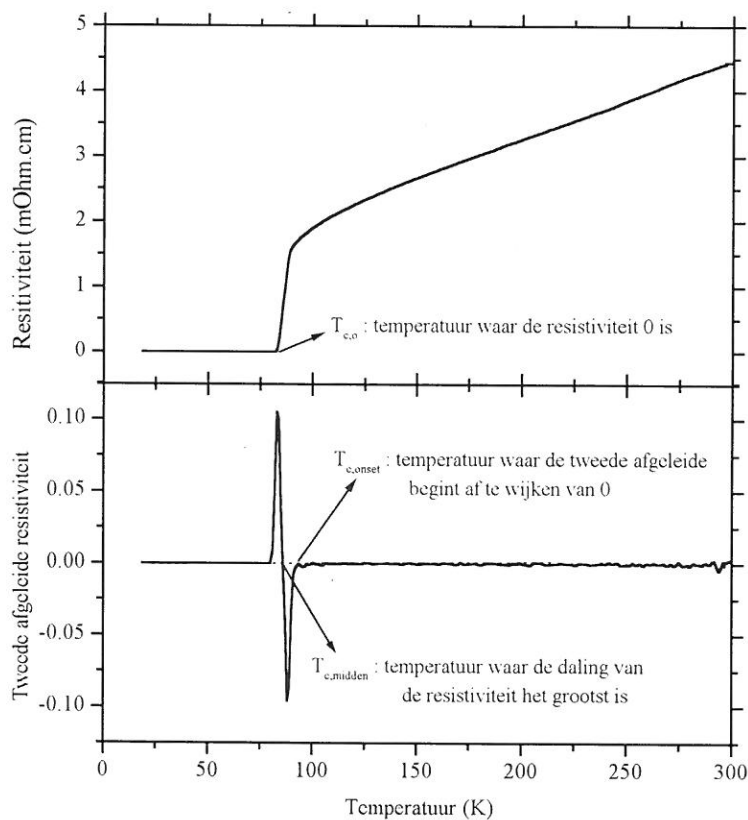
Vanaf 850°C is de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ de dominerende fase. Onzuiverheden zoals de 011 en 211-fase komen nog voor, maar in mindere mate als bij de lagere temperaturen. Vooral de intensiteiten van de bariumcupraat-fase neemt sterk af.

De spectra bekomen bij 900 en 950°C zijn bijna identiek. Er wordt hier na afkoelen bijna zuiver supergeleidende fase gevormd. Er wordt groene fase gevormd, doch de pieken hebben zo'n lage intensiteit ten opzichte van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -pieken, dat men hier kan spreken van onzuiverheid. In de literatuur [15,16,17] wordt herhaaldelijk aangehaald dat een

kleine hoeveelheid groene fase niet nadelig is voor de supergeleidende eigenschappen. Integendeel, het kan de kritische stroomsterkte vergroten.

Invloed op de kritische temperatuur: T_c -meting

In deze studie wordt de vierpuntmethode gebruikt om de T_c te bepalen (zie 2.6). Men maakt onderscheid tussen $T_{c,0}$, $T_{c,midden}$ en $T_{c,onset}$ (zie figuur 4.13). Alhoewel er een groot verschil kan optreden tussen deze T_c 's wordt in de literatuur dikwijls T_c gebruikt zonder te vermelden welk criteria men gebruikt om T_c te definiëren.



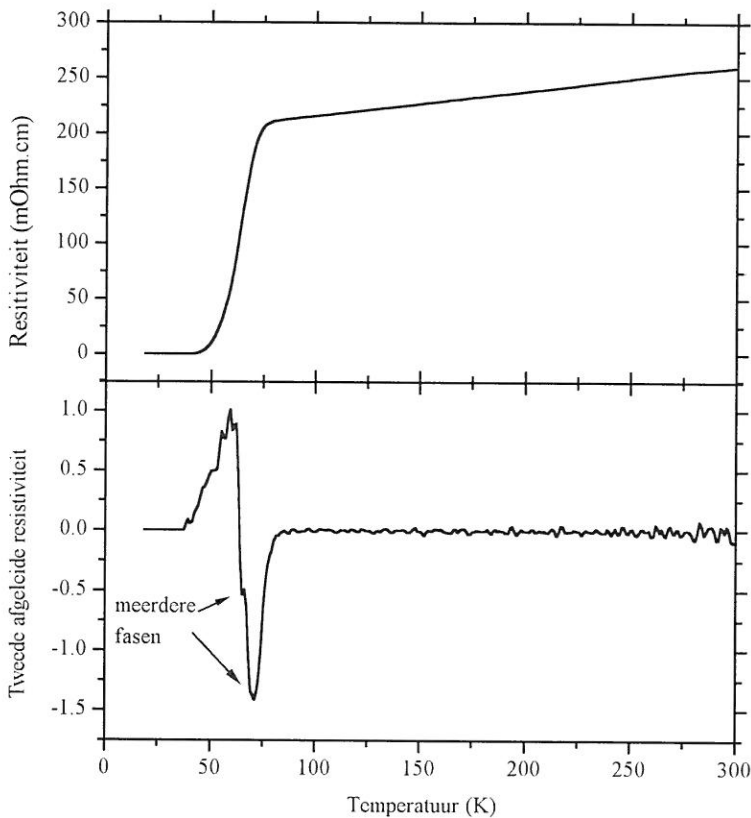
Figuur 4.13: T_c -meting van n70950.

De resultaten van de verschillende metingen worden weergegeven in tabel 4.10.

Tabel 4.10: T_c -resultaten van de thermisch behandelde hydroxideprecursor.

Naam monster	$T_{c,onset}$	$T_{c,midden}$	$T_{c,0}$
n60700	-	-	-
n70700	-	-	-
n60750	86	63	39
n65750	84	64	37
n70750	81	64	38
n60800	78	66	60
n65800	84	66	59
n70800	90	73	59
n60850	90	82	78
n65850	91	83	77
n70850	91	83	80
n60900	89	84	82
n65900	91	87	85
n70900	91	85	83
n60950	91	85	84
n65950	90	86	83
n70950	91	86	84

Bij een thermische behandeling bij 700°C krijgt men een curve typisch voor een halfgeleider: de resistiviteit neemt toe bij dalende temperatuur. Behandeling bij een iets hogere temperatuur, 750°C, geeft reeds een supergeleider. De resistiviteitscurve (figuur 4.14) toont aan dat er meerdere supergeleidende fasen aanwezig zijn, bovendien is de transitiebreedte (verschil tussen $T_{c,onset}$ en $T_{c,0}$) zeer groot. We verkrijgen dus zeker geen zuivere supergeleider, eerder een mengsel van verschillende supergeleidende fasen en onzuiverheden. Deze laatste zijn in relatief grote hoeveelheid aanwezig (zie XRD-resultaat) en zijn verantwoordelijk voor de grote ΔT_c (40K) [18].



Figuur 4.14: T_c -curve van n65750.

XRD-resultaten tonen aan dat bij 800°C minder onzuiverheden worden gevormd. Dit komt ook tot uiting in het T_c -spectrum: de transitiebreedte wordt kleiner en $T_{c,0}$ is gestegen. Dit wordt ook waargenomen in de literatuur [19]. Bij 800°C nemen we ook een invloed van de sintertijd waar. Wanneer langer wordt gesinterd, neemt $T_{c,onset}$ toe. $T_{c,0}$ verandert niet in functie van de sintertijd.

Thermische behandeling bij 850°C geeft betere resultaten. De $T_{c,onset}$ wordt bepaald als 91K. Dit is in goede overeenstemming met de in de literatuur [20,21] gevonden waarden. De transitiebreedte bedraagt nog ± 12 K. Dit stemt overeen met de resultaten van het XRD-spectrum, waar men ziet dat de hoeveelheid onzuiverheid afgenomen is.

De T_c -waarden teruggevonden bij 900 en 950°C zijn ongeveer dezelfde. Dit hadden we al verwacht uitgaande van de XRD-metingen. De kritische temperatuur (onset) ligt rond de 90K en ΔT_c bedraagt nog slechts 7K. Bij een thermische behandeling bij 900 of 950°C wordt dus een Y123-supergeleider met goede $T_{c,onset}$ en ΔT_c gevormd.

Uit deze thermische behandelingen van de hydroxideprecursor kan men besluiten dat reeds bij een behandeling van 750°C een supergeleider bekomen wordt. De invloed van de sintertijd is zeer miniem (behalve bij 800°C), doch de sintertemperatuur speelt een belangrijke rol bij de vorming van de supergeleider. Hoe lager deze is, hoe meer onzuiverheid er wordt gevormd, waardoor de transitiebreedte steeds breder wordt.

4.4.2. Invloed van kortere thermische behandelingen op de supergeleidende eigenschappen

Uit voorgaande experimenten wordt gevonden dat er reeds een supergeleider wordt gevormd wanneer de precursor gedurende lange tijd behandeld wordt bij 750°C. De beste resultaten worden gevonden bij 900 en 950°C. Hier wordt zeer weinig onzuiverheid gevormd, waardoor de $T_{c,onset}$ en de transitiebreedte overeenkomen met deze van de literatuur. Hoe zit het nu met de supergeleidende eigenschappen, wanneer de precursor gedurende veel kortere tijd behandeld wordt?

Er worden drie proeven uitgevoerd (tabel 4.11), waarbij er gedurende kortere tijd wordt gecalcineerd en gesinterd.

Tabel 4.11: uitgevoerde thermische behandelingen.

Naam monster	Calcineren	Sinteren	Annealen
n11900	1u op 900°C	10u op 900°C	10u op 400°C
n15900	5u op 900°C	10u op 900°C	10u op 400°C
n20900	10u op 900°C	10u op 900°C	10u op 400°C

n11900 is na het sinteren volledig misvormd. De precursor wordt gedurende de calcinatie niet volledig omgezet tot de overeenkomstige oxides, waardoor tijdens het sinteren (pellet) de precursor verder ontbindt. Dit gaat gepaard met een kromtrekking van de pastille. Deze wordt niet verder onderzocht.

n15900 heeft geen zichtbare verandering ondergaan gedurende het sinteren en annealen. Wanneer men echter de weerstand wil meten in functie van de temperatuur, neemt men waar dat deze bij eenzelfde temperatuur sterk fluctueert. Dit wijst erop dat er barsten worden gevormd. In dit geval ontstaan deze waarschijnlijk omdat er niet lang genoeg wordt gecalcineerd. De precursor is tijdens de calcinatie nog niet volledig ontbonden, zodat tijdens het sinteren nog decomposities gebeuren, waardoor er gemakkelijker barsten worden gevormd.

Wanneer 10 uur gecalcineerd en 10 uur gesinterd wordt, bekomt men een supergeleider met $T_{c, \text{onset}}$ van 92K, $T_{c, \text{midden}}$ van 86K en $T_{c, 0}$ van 79K. De transitiebreedte is breder dan deze van n60900, wat erop wijst dat er meer onzuiverheid aanwezig is. Wanneer de XRD-spectra vergeleken worden met elkaar, ziet men inderdaad dat bij n20900 meer 011- en 211-fase worden gevormd.

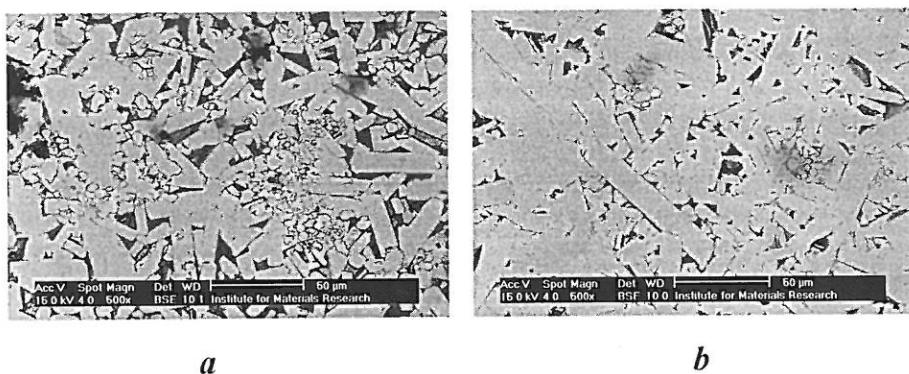
De lange calcinatie- en sintertijden zoals besproken in de vorige paragraaf zijn niet noodzakelijk om een supergeleider te bekomen. Wanneer de precursor, bekomen via de hydroxide co-precipitatie methode, gedurende 10 uur gecalcineerd, 10 uur gesinterd en 10 uur geanneald wordt, bekomt men ook een supergeleider. Daar deze meer onzuiverheden bevat is de transitiebreedte breder.

Bij de thermische behandeling van een precursor is het wel belangrijk dat er lang genoeg wordt gecalcineerd, zodat de volledige precursor omgezet wordt in het overeenkomstige oxide. Bij te korte calcinatietijden worden er tijdens het sinteren immers 'cracks' gevormd, waardoor de supergeleidende eigenschappen kunnen verdwijnen.

Dezelfde thermische behandelingen worden ook uitgevoerd bij 950°C. De weerstand van de bekomen producten is echter niet stabiel in functie van de tijd. Er wordt geen supergeleider gevormd. Uit het XRD-spectrum van n20950 blijkt nochtans dat de 123 de

dominante fase is. Onzuiverheden zoals de groene fase en bariumcupraat zijn slechts in kleine hoeveelheid aanwezig. Wanneer de calcinatie- en sintertemperatuur met 10°C wordt verlaagd tot 940°C (n20940), bekomt men wel een supergeleider. Het XRD-spectrum is vergelijkbaar met dit van n20950. De belangrijkste fase is de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Er komen ook onzuiverheidsfasen voor, doch iets minder dan bij n20950. Uitgaande van de XRD-spectra zouden we verwachten dat beide stalen supergeleidend zijn. Dit is echter niet het geval.

Beide stalen worden verder onderzocht met SEM-EDAX. In figuur 4.15 worden de SEM-foto's gegeven van n20950(a) en n20940(b).

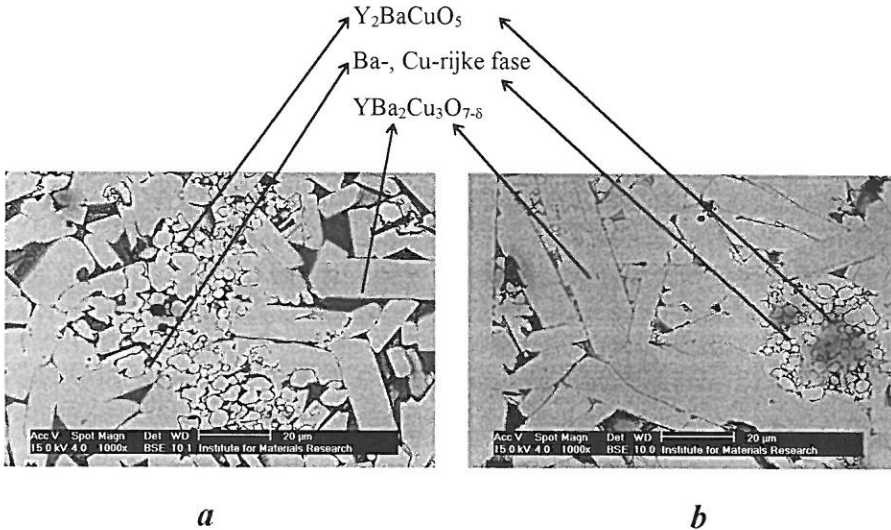


Figuur 4.15: algemeen beeld van a) n20950 en b) n20940.

Er is een duidelijk verschil tussen beide foto's. In foto 4.15b ziet men een paar gebieden met kleinere deeltjes liggen tussen de grote, langwerpige korrels; bij n20950 ziet men ten eerste meer van deze gebieden, ten tweede zijn de gebieden groter en ten derde komen er ook kleine korrels los voor.

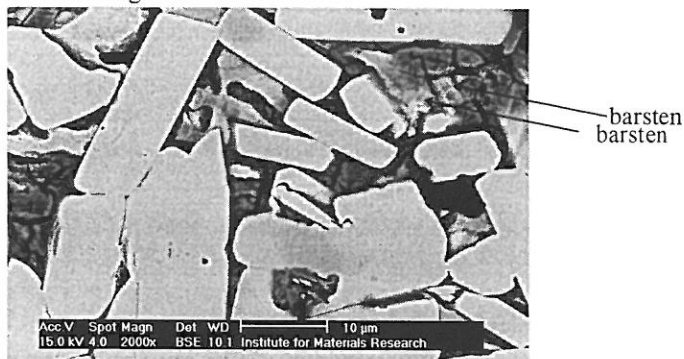
In figuur 4.16 wordt een vergroting van beide foto's gegeven. De grote, langwerpige korrels zijn de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -deeltjes. De EDAX-metingen uitgevoerd op de kleine, ronde deeltjes tonen aan dat dit Y_2BaCuO_5 -korreltjes zijn. n20950 bevat dus veel meer groene fase dan n20940. Tussen de korrels bevindt zich een koper- en bariumrijke fase. Deze manifesteert zich niet in de vorm van korrels, maar ziet eruit als een smelt. Uit de literatuur [22,23,24] blijkt inderdaad dat wanneer een overmaat CuO aanwezig is, het koperoxide en de 123-fase bij 940°C met elkaar reageren met vorming van de 211-fase en een smelt. Uit de

SEM-foto's volgt ook dat de 123 korrels bij het staal behandeld bij 940°C beter gepakt zijn als bij deze behandeld bij 950°C.



Figuur 4.16: vergroting van de SEM-foto's van a) n20950 en b) n20940.

Bij een nog grotere vergroting van n20950 (figuur 2.17) wordt een tweede reden gevonden waarom het staal bij 950°C niet supergeleidend is. De barium- en koperrijke fase die tussen de korrels ligt, vertoont barsten. Er worden op deze manier heel wat barsten geïntroduceerd, waardoor de supergeleider vernietigd wordt.



Figuur 4.17: SEM-foto van n20950 met duidelijk waarneembare 'cracks'.

4.4.3. Invloed van de calcinatietijd en -temperatuur op de vorming van de supergeleidende fase

Een aantal experimenten (tabel 4.12) worden uitgevoerd om de invloed van de calcinatietijd en -temperatuur na te gaan. Na de calcinatie worden de monsters afgekoeld in de oven onder zuurstof.

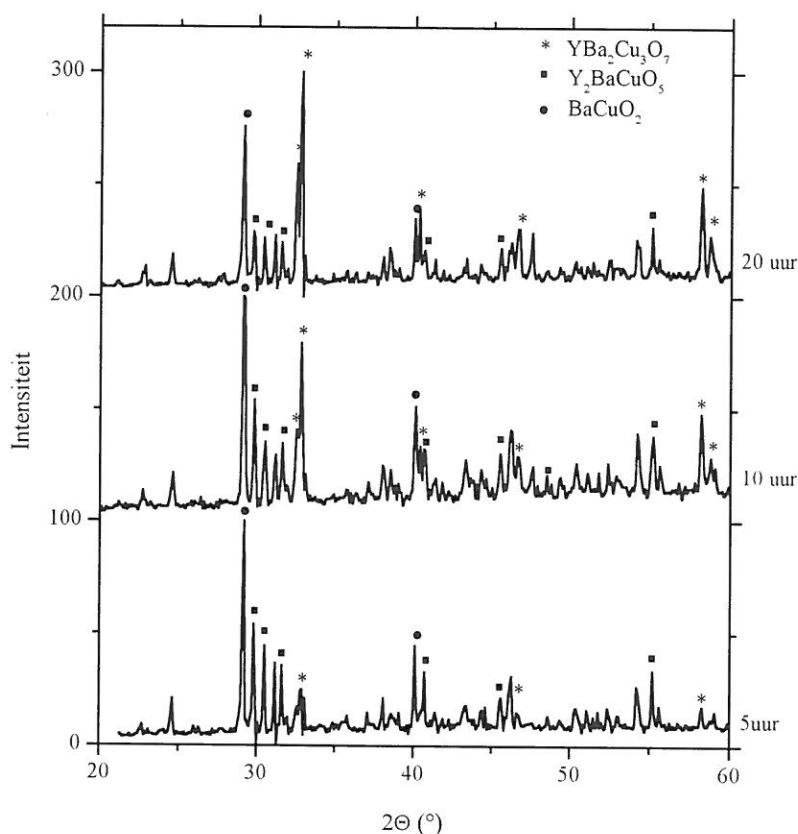
Tabel 4.12: uitgevoerde thermische behandelingen onder O₂.

Naam monster	Calcineren
n05900 [†]	5u op 900°C
n10900 [†]	10u op 900°C
n20900 [†]	20u op 900°C
n01940 [†]	1u op 940°C
n10940 [†]	10u op 940°C
n05950 [†]	5u op 950°C

4.4.3.1. Invloed van de calcinatietijd op de vorming van de supergeleidende fase

Zoals in paragraaf 4.4.2 reeds besproken, moet er een bepaalde tijd worden gecalcineerd alvorens men een pellet maakt, die verder gesinterd wordt. De precursor moet volledig in oxide-vorm omgezet zijn! De calcinatietijd is afhankelijk van de gebruikte temperatuur.

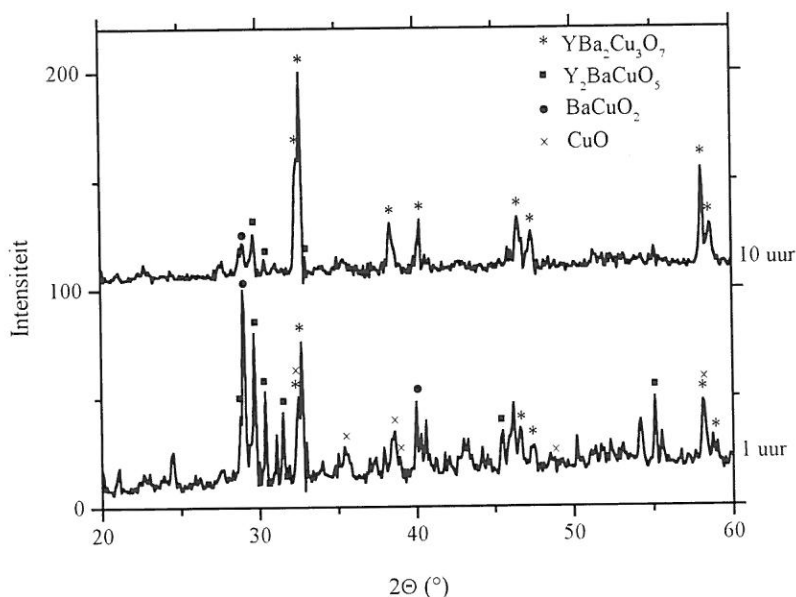
In figuur 4.18 en 4.19 worden XRD-spectra weergegeven van precursoren, in poedervorm, gecalcineerd bij respectievelijk 900 en 940°C. Enkel de belangrijkste pieken van de verschillende fasen worden aangeduid.



Figuur 4.18: XRD-spectra van de hydroxideprecursor gecalcineerd bij 900°C onder O₂.

In figuur 4.18 worden enkel pieken waargenomen van gemengde oxides. Na 5 uur calcineren is de dominerende fase het bariumcupraat. De 123-fase is slechts in kleine hoeveelheid aanwezig. Wanneer langer gecalcineerd wordt, neemt men waar dat de relatieve intensiteiten van de supergeleidende fase toenemen, terwijl deze voor de groene en 011-fase afnemen.

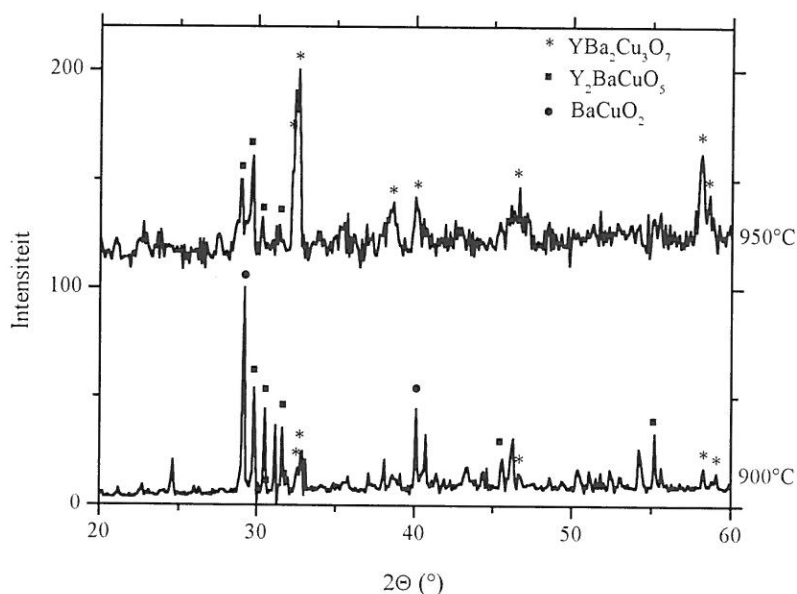
Bij 940°C wordt na 1 uur de 011-, 211-, 123-fase en CuO gevormd. Zoals bij 900°C is de 011-fase de dominerende fase. Na 10 uur calcineren is de belangrijkste fase de YBa₂Cu₃O_{6-x}. Hoe langer men calcineert hoe meer supergeleidende fase er na annealen gevormd wordt.



Figuur 4.19: XRD-spectra van de hydroxideprecursor gecalcineerd bij 940°C in O_2 .

4.4.3.2. Invloed van de calcinatietemperatuur op de vorming van de supergeleidende fase

De calcinatietemperatuur speelt een belangrijke rol bij de vorming van de verschillende fasen. In figuur 4.20 worden de XRD-spectra weergegeven van n05900' (5 uur gecalcineerd bij 900°C in O_2) en n05950' (5 uur gecalcineerd bij 950°C in O_2). Het spectrum van n05900' toont aan dat de 123-fase slechts in kleine hoeveelheid aanwezig is. De intensiteiten van de pieken te wijten aan de 011- en 211-fase zijn veel groter. Bij 950°C is de belangrijkste fase de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Pieken te wijten aan $BaCuO_2$ en Y_2BaCuO_5 komen nog voor, maar zijn minder intens. Wil men op korte tijd een supergeleider maken is het noodzakelijk om te werken bij hogere temperatuur.

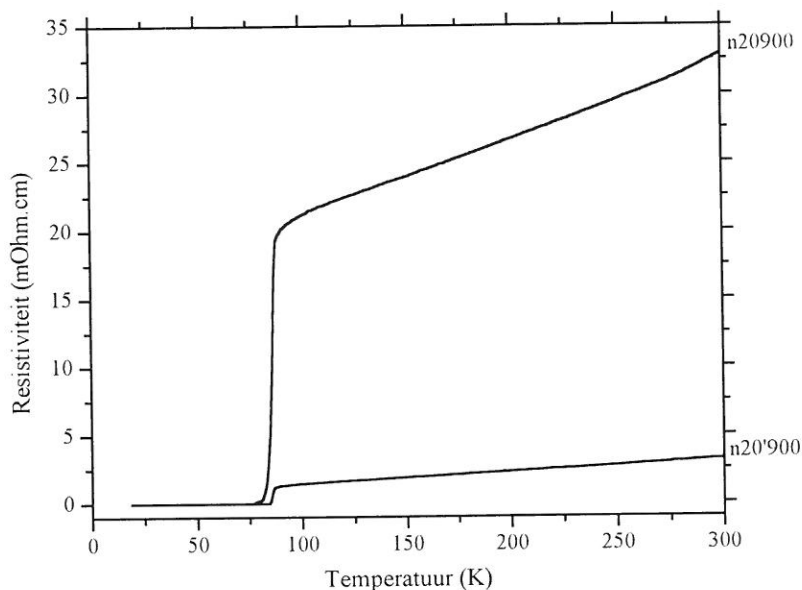


Figuur 4.20: XRD-spectra met aanduiding van de voornaamste pieken van de precursor gecalcineerd gedurende 5 uur bij 900 en 950°C in O_2 .

4.4.4. Invloed van het malen tijdens de calcinatie op de supergeleidende eigenschappen

Om de invloed na te gaan van het malen tijdens de calcinatie worden 2 stalen bereid. Het eerste monster, n20900, wordt bekomen door de precursor gedurende 10 uur onder O_2 te calcineren op 900°C. Na afkoelen wordt er een pellet geperst, die gesinterd wordt op 900°C en geannealed wordt op 400°C, gedurende telkens 10 uur in O_2 . n20'900 wordt op dezelfde manier bekomen, doch tijdens het calcineren wordt er tussentijds gemalen. Na 5 uur calcineren wordt het poeder gemalen in een agaten mortier, waarna het opnieuw gedurende 5 uur wordt gecalcineerd. De T_c -curven van beide stalen worden weergegeven in figuur 4.21. Alhoewel $T_{c,\text{onset}}$ en $T_{c,\text{midden}}$, voor beide stalen dezelfde zijn, namelijk 91K en 86K, vindt men voor $T_{c,0}$ verschillende waarden. De kritische temperatuur bij weerstand 0 is voor n20900 78K en voor n20'900 84K. De transitiebreedte bij n20'900 is dus smaller dan bij n20900. Er

wordt dus minder onzuiverheidsfase gevormd. Het malen heeft dus een invloed op de vorming van de verschillende fase en bijgevolg ook op de supergeleidende eigenschappen.



Figuur 4.21: resistiviteitsmeting in functie van de temperatuur van n20900 en n20'900.

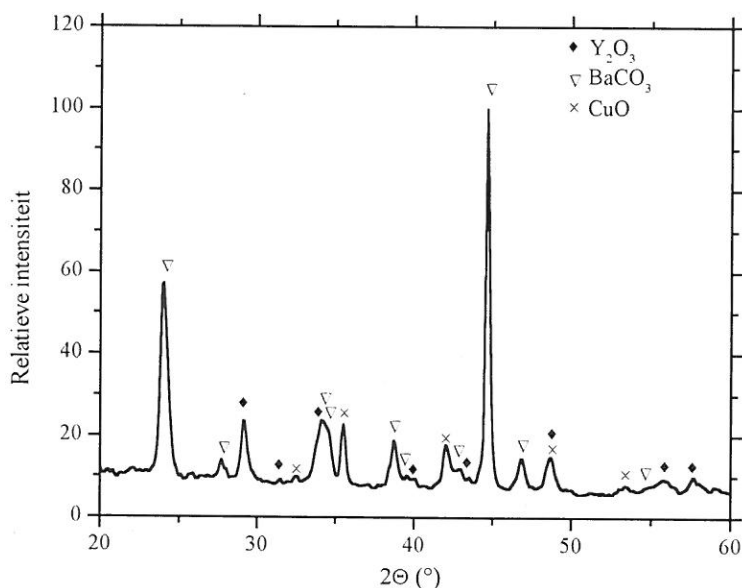
4.5. Vergelijking tussen de droge en hydroxide co-precipitatie methode

Synthese van een precursor via de hydroxide co-precipitatie methode, geeft na thermische behandeling een supergeleider. Deze behandeling kan kort zijn indien men werkt bij optimale calcinatië- en sintertemperaturen. Indien te lage calcinatië- en sintertemperaturen worden gebruikt, bekomt men ook een supergeleider, doch deze bevat een grote hoeveelheid onzuiverheid. Zijn deze resultaten inderdaad beter dan deze bekomen met een klassieke precursor, zoals algemeen in de literatuur wordt beweerd?

Synthese en karakterisering

De klassieke precursor (droge precursor) wordt bekomen met de droge methode. Hierbij worden metaaloxides en -carbonaten (1.5068 g Y_2O_3 , 5.2642 g BaCO_3 en 3.1840 g CuO) in de balmolen gemengd. De samenstelling van het aldus bekomen grijze poeder wordt bepaald met ICP en bedraagt 1.00:2.01:2.99.

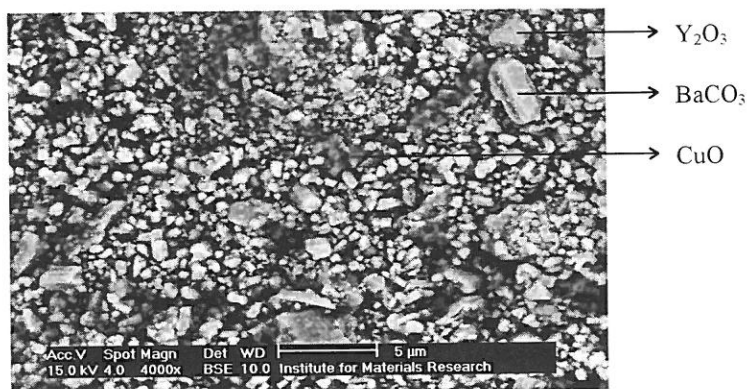
Het XRD-spectrum (figuur 4.22) is eenvoudiger dan dit van de precursor bekomen via de co-precipitatie (natte precursor). Alle pieken kunnen toegewezen worden aan Y_2O_3 , BaCO_3 en CuO . Andere pieken zijn niet aanwezig.



Figuur 4.22: XRD-spectrum van de droge precursor.

Een SEM-foto van de droge precursor wordt weergegeven in figuur 4.23. In tegenstelling tot de hydroxideprecursor, waar een agglomeraat van allemaal kleine deeltjes werd bekomen, is de klassieke precursor samengesteld uit allemaal kleine korrels. De verschillende chemische stoffen, zoals yttriumoxide, bariumcarbonaat en koperoxide kunnen

met EDAX worden geïdentificeerd. De droge precursor is dus samengesteld uit allemaal aparte korreltjes van de startproducten.



Figuur 4.23: SEM-foto van de droge precursor.

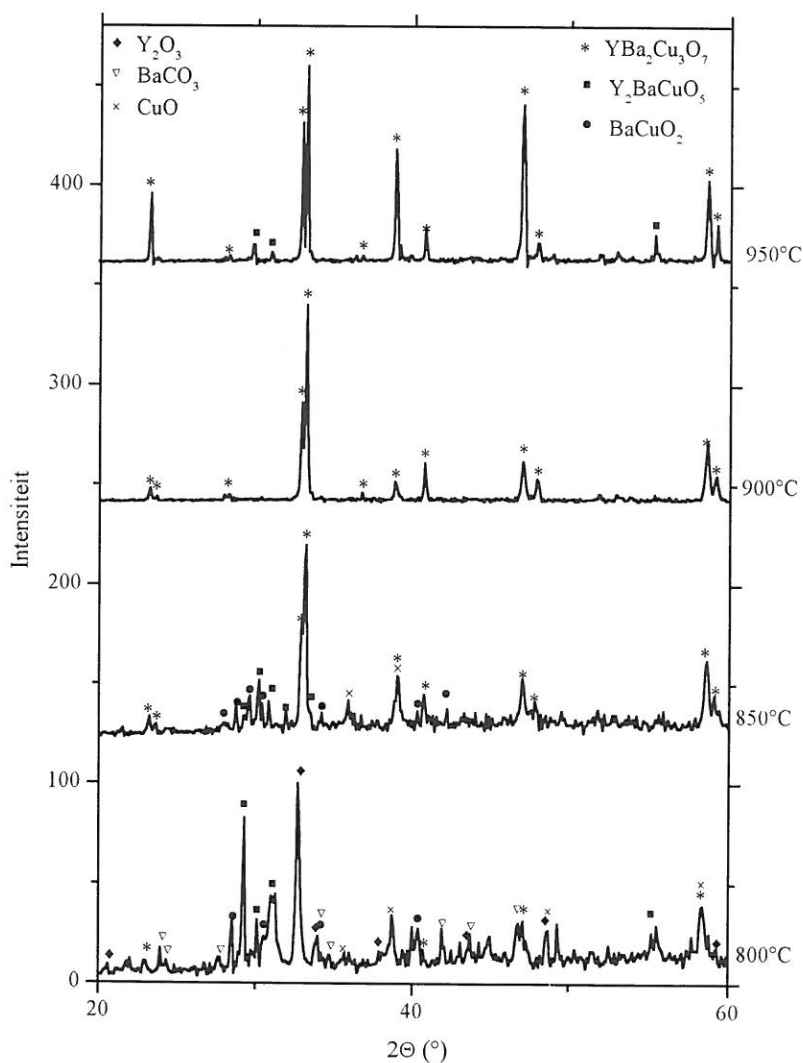
Thermische behandeling.

Om een vergelijking te kunnen maken met de hydroxideprecursor, wordt dezelfde temperatuurbehandeling gevolgd. Tabel 4.13 geeft een overzicht van de uitgevoerde proeven.

Tabel 4.13: uitgevoerde thermische behandelingen in O_2 .

Naam monster	Calcineren	Sinteren	Annealen
d60800	30u op 800°C	30u op 800°C	10u op 400°C
d65800	30u op 800°C	35u op 800°C	10u op 400°C
d70800	30u op 800°C	40u op 800°C	10u op 400°C
d60850	30u op 850°C	30u op 850°C	10u op 400°C
d65850	30u op 850°C	35u op 850°C	10u op 400°C
d70850	30u op 850°C	40u op 850°C	10u op 400°C
d60900	30u op 900°C	30u op 900°C	10u op 400°C
d65900	30u op 900°C	35u op 900°C	10u op 400°C
d70900	30u op 900°C	40u op 900°C	10u op 400°C
d60950	30u op 950°C	30u op 950°C	10u op 400°C
d65950	30u op 950°C	35u op 950°C	10u op 400°C
d70950	30u op 950°C	40u op 950°C	10u op 400°C

De aanwezige fasen worden geïdentificeerd met XRD. Daar de sintertijd geen invloed heeft op de vorming van de fasen, wordt in figuur 4.24 per behandelde temperatuur maar 1 spectrum weergegeven.



Figuur 4.24: XRD-spectra van eindproducten, verkregen door de droge precursor te behandelen bij verschillende temperatuur.

Bij 800°C hebben niet alle startproducten zich omgezet tot gemengde oxides: koperoxide, bariumcarbonaat en yttriumoxide zijn nog aanwezig. Er is slechts een zeer kleine fractie supergeleidend materiaal gevormd. Bij 850°C wordt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als belangrijkste fase gevormd. Andere fasen zoals de 211 en de 011 zijn nog aanwezig. Het spectrum is gelijkaardig met dit van de hydroxideprecursor bij 850°C. Wanneer de droge precursor bij 900°C behandeld wordt, wordt alleen de 123-fase waargenomen. Onzuiverheden zijn niet aanwezig in het XRD-spectrum. Bij hogere temperatuur, namelijk 950°C wordt naast $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ opnieuw de groene fase gevormd. Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat bij 950°C een smelt wordt gevormd, waarbij de 123-fase ontbindt met vorming van de 211-fase en een koper- en bariumrijke fase. Deze fasen werden ook teruggevonden bij de natte precursor behandeld bij dezelfde temperatuur (figuur 4.8, figuur 4.9).

De droge precursor behandeld bij 800°C vertoont geen supergeleidende eigenschappen. De resistiviteit stijgt bij dalende temperatuur. Vanaf 850°C wordt de weerstand wel nul wanneer de temperatuur afneemt. De resultaten worden weergegeven in tabel 4.14. De waarden die teruggevonden worden bij de droge precursor zijn vergelijkbaar met deze van de overeenkomende natte precursor (tabel 4.10).

Tabel 4.14: T_c -resultaten van de thermisch behandelde droge precursor.

Naam monster	$T_{c,\text{onset}}$	$T_{c,\text{midden}}$	$T_{c,0}$
d60800	-	-	-
d65800	-	-	-
d70800	-	-	-
d60850	90	83	78
d65850	91	82	77
d70850	91	83	78
d60900	90	84	82
d65900	90	82	75
d70900	91	85	83
d60950	91	85	83
d65950	91	86	82
d70950	90	86	84

Het grote verschil tussen de droge en natte precursor bij lange calcinatie- en sintertijden, is de temperatuur waarbij de supergeleidende fase wordt gevormd. Bij de hydroxideprecursor krijgt men reeds bij 750°C een supergeleider, terwijl bij de oxide-carbonaat precursor de supergeleider pas gevormd wordt bij 850°C. Vanaf 850°C is er zo goed als geen verschil meer tussen de twee precursoren.

Geeft een kortere thermische behandeling van de precursoren (nat en droog) een groter verschil in supergeleidende eigenschappen? Om een antwoord op deze vraag te geven worden beide precursoren gedurende korte tijd behandeld bij 900°C. Bij de thermische behandeling wordt de precursor onder O₂ 10 uur gecalcineerd, 10 uur gesinterd en vervolgens 10 uur geanneald bij 400°C. Hierbij wordt d20900 en n20900 gevormd. De supergeleidende eigenschappen worden nagegaan door de weerstand in functie van de temperatuur te meten. De resultaten worden gegeven in tabel 4.15. De behandeling van de droge precursor gedurende kortere tijden geeft een product met dezelfde supergeleidende eigenschappen als dit van de natte precursor. Een kortere behandeltijd geeft dus geen groter verschil tussen de supergeleidende eigenschappen van de behandelde droge of natte precursor.

Tabel 4.15: T_c-resultaten van de thermisch behandelde hydroxideprecursor.

Naam monster	T _{c,onset}	T _{c,midden}	T _{c,0}
n20900	92	86	79
d20900	91	83	81

4.6. Besluit

In dit hoofdstuk werd de synthese van de hydroxideprecursor uitgaande van metaalperchloraten en natriumhydroxide besproken. Er worden betere resultaten behaald dan bij de nitraten. Wanneer 1M NaOH gebruikt wordt, slaat er niet genoeg barium neer: de Ba:Y verhouding van 2:1 wordt niet bereikt. Verhogen van de natriumhydroxide concentratie geeft de vorming van een metastabiele toestand van barium. Deze toestand tracht men op te heffen

door de syntheseroute op verschillende manieren aan te passen (toevoegen van kiemen, krassen, werken in een ultrasoonbad, werken bij een andere temperatuur). Enkel de verlaging van de temperatuur tot 0°C geeft een positief resultaat. Bovendien is het noodzakelijk om een bepaalde tijd te wachten na de synthese alvorens het neerslag af te filtreren. In dit hoofdstuk wordt ook nagegaan welke filter men bij het affiltreren het best kan gebruiken en welk wassolvent geschikt is om het precipitaat te wassen.

Het gevormde precipitaat wordt onderworpen aan verschillende temperatuurprogramma's. Er wordt via XRD telkens nagegaan welke fasen er gevormd worden. De supergeleidende eigenschappen worden getest via een vierpuntsmeting. Bij lange behandelzeiten wordt gevonden dat reeds bij een temperatuur van 750°C een supergeleider wordt gevormd. Het verkregen product is niet zuiver, een grote hoeveelheid onzuiverheid is aanwezig. Verhoging van de temperatuur geeft steeds betere supergeleiders. Bij kortere behandelzeiten wordt ook een supergeleider gevormd, doch een minimale calcineringszeit is noodzakelijk. De supergeleidende eigenschappen worden bovendien verbeterd door tussentijds malen tijdens de calcinatie. Daar er met een lichte overmaat aan koperoxide wordt gewerkt, ontstaat er bij 940°C reeds een smelt. Werken bij hogere temperatuur kan aanleiding geven tot barsten, waardoor de supergeleidende eigenschappen slechter kunnen worden of in het ergste geval kunnen verdwijnen.

Wanneer een vergelijking wordt gemaakt tussen de 'droge' precursor en de hydroxideprecursor ziet men een aantal verschillen. De droge precursor is samengesteld uit allemaal aparte korreltjes, die gekarakteriseerd worden als CuO, Y₂O₃ en BaCO₃. De hydroxideprecursor daarentegen is samengesteld uit agglomeraten, bestaande uit zeer kleine deeltjes. Het XRD-spectrum van de natte precursor is zeer ingewikkeld, in tegenstelling tot deze van de droge precursor. Men kan enkel besluiten dat CuO, BaCO₃, Ba(OH)₂, Cu(OH)₂ en Y(OH)₃ aanwezig zijn, doch alle pieken kunnen niet toegewezen worden. Bij de thermische behandeling van de twee precursoren worden vanaf 850°C ongeveer dezelfde waarnemingen vastgesteld. Het grote verschil is dat de droge precursor geen supergeleider geeft na behandeling bij 750°C, terwijl deze, bij dezelfde temperatuur, wel bekomen wordt bij de natte precursor.

4.7. Referenties

- [1] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd edition, (1971), The Chemical Rubber Co., Ohio.
- [2] I. Schildermans, M. Van Bael, E. Knaepen, J. Yperman, J. Mullens and L.C. Van Poucke, *Physica C*, **278** (1997) 55.
- [3] P.-Y. Chu and R.C. Buchanan, *J. Mater. Res.*, **8** 9 (1993) 2134.
- [4] H.-L. Choi, N. Enomoto and Z. Nakagawa, *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 3239.
- [5] G.S. Khurana and R.B. Tripaki, *J. Mater. Science Lett.*, **8** (1991) 268.
- [6] Y.G. Metlin and Y.D. Trtyakov, *J. Mater. Chem.*, **4** 11 (1994) 1659.
- [7] M. Ausloos, C. Laurent, H.W. Vanderschueren, A. Rulmont and P. Tarte, *Solid State Communications*, **68** 6 (1988) 539.
- [8] L. Ciontea, V. Boffa, T. Petrisor, R. Bruzzese, E. Perte and C. Alvani, *Physica C*, **257** (1996) 304.
- [9] P. Barboux, I. Campion, S. Daghighi and J. Livage, *J. Non-Cryst. Sol.*, **147&148** (1992) 704.
- [10] C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Second & Revised Edition(1963), Elsevier Publishing Compagny, Amsterdam-London-New York.
- [11] T. Sato, S. Imaea and K. Sato, *Thermochim. Acta*, **133** (1988) 79.
- [12] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Fushimi, *Solid State Ionics*, **17** (1985) 107.
- [13] M. Marezio, *Acta Cryst.*, **A47** (1991) 640.

- [14] V. Sridharan, D. Ravichandran, S. Srinivasan, S. Sivasankaran, L. Giridharan, K. Suresh and T. Nagarajan, *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 4483.
- [15] A. Bhargava, J.A. Alarco, I.D.R. Mackinnon and T. Yamashita, *Mater. Lett.*, **24** (1995) 181.
- [16] M. Chopra, S.-W. Chan, R.L. Meng and C.W. Chu, *J. Mater. Res.*, **11** 7 (1996) 1616.
- [17] A. Conde-Gallardo, M. Jergel, C. Falcony, S. Chromik and J.G.C. Moreno, *J. Supercond.*, **9** 1 (1996) 101.
- [18] L. Ciontea, T. Petrisor and V. Boffa, *Superlattices and Microstructures*, **21** 3 (1997) 273.
- [19] P. Majeewski, B. Hettich, N. Rüffer and F. Aldinger, *J. Elec. Mater.*, **22** 10 (1993) 1259.
- [20] A. Kulpa, A.C.D. Chaklader and G. Roemer, *Physica C*, **190** (1992) 219.
- [21] D.S. Misra, S.K. Singh and S.B. Palmer, *Solid State Communications*, **96** 10 (1995) 775.
- [22] K. Przybylski, T. Brylewski and M. Bucko, *J. Therm. Anal.*, **45** (1995) 1099.
- [23] C.-J. Kim, K.-B. Kim, I.-H. Kuk and G.-W. Hong, *Physica C*, **255** (1995) 95.
- [24] J. Plewa, A. Dibenedetto, H. Altenburg, G. Eber, O. Kugeler and G.J. Schmitz, *J. Therm. Anal.*, **48** (1997) 1011.

Samenvatting en algemeen besluit

De synthesesmethode van keramische supergeleiders is zeer bepalend voor de supergeleidende eigenschappen. De laatste jaren zijn er reeds veel syntheseswegen via sol-gel, droge methode, co-precipitatie,... ontwikkeld. Het probleem bij de meeste syntheses van de supergeleiders van het Y-Ba-Cu-O systeem, is dat bij de thermische behandeling het thermisch stabiele bariumcarbonaat wordt gevormd, dat slechts ontbindt bij zeer hoge temperatuur. In dit onderzoek wordt de klemtoon gelegd op de synthese van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ via de hydroxide co-precipitatie methode, waarbij de vorming van BaCO_3 zoveel mogelijk wordt vermeden.

Metaalnitraten en natriumhydroxide worden gebruikt als uitgangproducten. In eerste instantie worden de enkelvoudige systemen onderzocht en geanalyseerd. In het $\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$ systeem wordt, afhankelijk van de gebruikte verhouding, het basisch kopernitraatzout, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, gevormd of het gehydrateerd koper(II)oxide. Stabiel koperhydroxide wordt pas neergeslagen wanneer eerst amminecomplexen worden gevormd, alvorens het natriumhydroxide wordt toegevoegd. Met behulp van TGA-FTIR en TGA-MS is het ontbindingsmechanisme van het basisch zout duidelijk geworden.

Samenvoegen van yttriumnitraat en NaOH geeft, onafhankelijk van de gebruikte verhouding, het basisch yttriumnitraatzout. In de literatuur zijn verschillende samenstellingen gekend van $\text{Y}_2(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. In dit werk worden x, y en z, via IC, AAS, potentiometrische titraties en thermogravimetrische analyse, bepaald als respectievelijk 5, 1 en 2.5. Alhoewel ook hier een basisch zout wordt gevormd, gebeurt de ontbinding volledig anders dan bij het basisch kopernitraatzout.

In het $\text{Ba}^{2+}/\text{OH}^-$ systeem wordt, zelfs wanneer er gewerkt wordt in volledig inerte atmosfeer (gesloten reactievat, CO_2 -vrije oplossingen, stikstofkast), geen neerslag gevormd. Daarom wordt rechtstreeks overgestapt naar het ternair systeem.

Bij het $\text{Y}^{3+}\text{-Ba}^{2+}\text{-Cu}^{2+}/\text{OH}^-$ systeem worden een aantal aangepaste syntheses uitgewerkt, zoals werken bij een hogere temperatuur, neerslaan via een oververzadigde $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -oplossing en een yttrium- en koper-bevattende oplossing, en co-precipitatie met een verzadigde $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oplossing. De gewenste Ba:Y verhouding, namelijk 2:1, wordt bij geen enkele synthese benaderd, daar de oplosbaarheid van bariumnitraat van dezelfde grootteorde is als deze van bariumhydroxide.

Daar het niet mogelijk is om de bariumconcentratie in de startoplossingen te verhogen, wordt overgestapt naar een ander bariumzout, waarvan de oplosbaarheid groter is dan deze van bariumnitraat. Als bariumzout wordt gekozen voor bariumperchloraat.

In eerste instantie wordt het ternair metaalperchloraat-hydroxide systeem vertrekkende van een metaaloplossing en een 1M NaOH oplossing, onderzocht. Er slaat meer barium neer, doch de 2:1 verhouding wordt niet bereikt. Verhogen van de bariumconcentratie in de startoplossing resulteert in een vermindering van de hoeveelheid barium in het neerslag.

Verhoging van de natriumhydroxideconcentratie (4M) leidt tot de vorming van een metastabiele toestand van barium. Verschillende synthese-aanpassingen, zoals toevoegen van kiemen, krassen, werken in een ultrasoonbad en werken bij andere temperatuur, worden uitgevoerd opdat de metastabiele toestand zou worden opgeheven. Enkel de verlaging van de temperatuur tot 0°C geeft een positief resultaat, waarbij tevens de vooropgestelde Y:Ba:Cu verhouding bereikt wordt. Er wordt dan ook verder een speciale opstelling ontwikkeld om te kunnen werken in inerte atmosfeer bij 0°C . Daar het affiltreren op een A4-filter lang duurt en water niet gebruikt kan worden als waswater, wordt in dit werk na een grondige evaluatie overgestapt op een P4-filter en op een mengsel aceton/water om het precipitaat te wassen.

Het bekomen precipitaat wordt verder geanalyseerd met IC, ICP, XRD, TGA en SEM.

Het gevormde neerslag wordt onderworpen aan een aantal temperatuurprogramma's, waarbij telkens gecalcineerd, gesinterd en geanneald wordt onder zuurstof. Via XRD wordt

nagegaan welke fasen er gevormd worden, terwijl de supergeleidende eigenschappen worden getest via een vierpuntsmeting. Om accurate resultaten te bekomen was het eveneens noodzakelijk om de ovens te calibreren en de T_c -meting te optimaliseren.

Er wordt gevonden dat na een lange behandeling (60uur) bij 750°C reeds een supergeleider wordt gevormd. Het verkregen product bevat echter nog een grote hoeveelheid onzuiverheidsfasen. Naargelang de behandeltemperatuur (max. 950°C) stijgt, bekomt men een supergeleider met steeds hogere $T_{c,0}$ (84K) en kleinere transitiebreedte (7K).

Bij kortere behandelzeiten wordt eveneens een supergeleider gevormd, doch een minimale calcinatietijd blijkt noodzakelijk te zijn, daar nog niet-ontbonden precursor tijdens het sinteren aanleiding geeft tot barsten, waardoor de supergeleidende eigenschappen slechter kunnen worden of in het ergste geval kunnen verdwijnen. De minimale calcinatietijd is afhankelijk van de temperatuur: hoe hoger de temperatuur, hoe kleiner de minimale calcinatietijd. In dit onderzoek werd waargenomen dat wanneer er een lichte overmaat aan koper aanwezig is in de precursor, de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en CuO vanaf 940°C met elkaar reageren met vorming van de groene fase en een barium- en koperrijke fase. Deze laatste geeft aanleiding tot weak-links en barsten, waardoor bij 950°C geen supergeleidende eigenschappen meer worden waargenomen.

In dit werk wordt er ook een vergelijking gemaakt tussen de 'droge' en 'natte' precursor. Het grote verschil tussen deze twee precursoren is dat met de 'nat' bereide hydroxideprecursor een supergeleider bekomen wordt wanneer de precursor behandeld wordt bij 750°C, terwijl bij de 'droog' bereide oxide-carbonaat precursor pas een supergeleider gevormd wordt na een thermische behandeling bij 850°C.

Men kan concluderen dat de hydroxide co-precipitatie methode uitgaande van perchloraten en natriumhydroxide, een geschikte methode is voor de synthese van een precursor, die slechts een kleine hoeveelheid bariumcarbonaat bevat en die reeds na een thermische behandeling bij 750°C de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ supergeleider geeft. Wil men een zuivere supergeleider bekomen is het echter noodzakelijk om te werken bij hogere temperaturen.

