

**BEREIDING VAN KERAMISCHE OXIDEN DOOR MIDDEL VAN
DE OXALAAT-COPRECIPITATIEMETHODE**

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad van

Doctor in de Wetenschappen

Richting Scheikunde

aan het Limburgs Universitair Centrum

te verdedigen door

ANN VOS

Promotor : Prof. Dr. L.C. Van Poucke

Copromotoren : Prof. Dr. J. Mullens

Prof. Dr. J. Yperman

Diepenbeek 1994

940327



24 FEB. 1994

546

VOS

1994

u.bib.Limburg

11.11.10

11.11.10

11.11.10

**BEREIDING VAN KERAMISCHE OXIDEN DOOR MIDDEL VAN
DE OXALAAT-COPRECIPITATIEMETHODE**

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

ANN VOS

940327



Promotor : Prof. Dr. L.C. Van Poucke
Copromotoren : Prof. Dr. J. Mullens
Prof. Dr. J. Yperman

Diepenbeek 1994

24 FEB. 1994

DANKWOORD

Het moeilijkste gedeelte van dit werk was zonder enige twijfel het schrijven van dit dankwoord.

De moeilijkheid betreft niet zozeer het bedanken van al diegenen van wie ik hulp en raadgevingen heb gekregen, maar wel het vinden van de juiste bewoordingen om mijn erkentelijkheid uit te drukken.

De laatste richtlijnen inzake sociale - dus niet-wetenschappelijke - taalvaardigheid welke ik mocht ontvangen, dateren immers van de colleges der eerste kandidatuur, waar men de cursus Wetenschap en Samenleving nog steeds met brio doceert ten overstaan van de kandidaten scheikunde - biologie.

Op het gevaar af bepaalde personen te vergeten, en onder een enorme tijdsdruk (de drukpersen te Leuven lopen immers reeds warm), is het voor mij een bijzonder genoeg hier bepaalde personen in de bloemetjes te zetten.

Prof. Dr. Lucien Van Poucke bedank ik voor zijn wetenschappelijke begeleiding, voor zijn goede en vaak originele ideeën, precies op die momenten waarop de doorsnee-scheikundige de moed dreigt te verliezen.

Prof. Dr. Jules Mullens voor het vertrouwen en de aanmoedigingen, niet alleen bij het maken van deze thesis, maar ook ter gelegenheid van mijn deelname aan de thermische analyseprijs en het schrijven van de publikaties.

Prof. Dr. Jan Yperman wens ik te danken voor zijn opmerkingen, vooral naar precisie en puntelijkheid toe, bij het uitvoeren der verschillende experimenten en het uitschrijven van artikels en van deze thesis.

Verder gaat mijn dank uit naar Dr. Robert Carleer en Guy Reggers, bij wie ik altijd terecht kon voor problemen i.v.m. AAS en thermische analyse. Hun hulp vormde voor mij vaak een praktische steun welke mijn werkzaamheden vergemakkelijkte.

De sporadische technische defekten werden opgevangen door electronicus Koen Van Vinckenroy, terwijl glasblazer Jos Caelen de gebroken stukken weer aan elkaar lijmden. Christel Rappoort dank ik voor de hulp bij de bestellingen, en het secretariaat SBG voor het typewerk. H. Willems en Hilde Pellaerts, medewerkers van het IMO, voor de XRD- en SEM-metingen.

An en Martine ben ik dankbaar voor de hulp bij de TG + FTIR en TG + MS-metingen. Deze samenwerking verliep zeer vlot, niet alleen op het wetenschappelijk vlak.

Voor Lizette was geen inspanning teveel, noch bij het uittypen der voor haar onbegrijpelijke teksten en dito formules, noch bij het verzorgen der lay-out, vaak tot in de late uurtjes en op onmogelijke dagen (ook wel zaterdagen en zondagen genoemd).

Anniek, Wanda, Ingrid, Frank, Dino, Sonja, Monique, Inge, Kristien en de FTO-medewerkers ... stonden garant voor een aangename werksfeer, terwijl Ivan, Raf, Ben en Harald tijdens de (squash)middagpauze mijn conditie op peil hielden.

Eros Ramazzotti daarentegen zorgde voor de muzikale begeleiding.

Mijn ouders wens ik in het bijzonder te danken, en wel voor de studiemogelijkheden, maar vooral voor hun nimmer aflatende morele steun.

René voor zijn suggesties bij het schrijven van dit dankwoord en voor het vinden van een gaatje in zijn drukke agenda op de voor mij meest kwade dagen.

Tenslotte al de niet-genoemden, van wie ik steun mocht ontvangen in zowel de wetenschappelijke als de niet-wetenschappelijke sfeer.

Het is prettig wanneer men zich gesteund voelt in zijn streven.

Ann Vos

INHOUD

Hoofdstuk I	: Perovskietverbindingen	1
Hoofdstuk II	: Synthese en karakterisatie van de oxalaatprecursoren	25
Hoofdstuk III	: De thermische ontbinding van oxalaten	67
Hoofdstuk IV	: Synthese en karakterisatie van de oxiden PbTiO_3 en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$	101
Samenvatting en algemene conclusies		153
Summary and general conclusions		155
Lijst der publikaties en wetenschappelijke prijs		157

Hoofdstuk I

PEROVSKIETVERBINDINGEN

1.	Inleiding	2
2.	Structuur van perovskieten	2
2.1	Titanaten	2
2.2	Supergeleiders	3
3.	Nut van perovskieten	6
3.1	Algemene toepassingen	7
3.2	Supergeleiding	8
3.2.1	Geschiedenis	9
3.2.2	Kenmerkende eigenschappen	10
3.2.3	Toepassing	13
4.	Synthese van keramische oxiden	14
4.1	Droge weg methode	14
4.2	Natte weg methode	15
4.2.1	Sol-gel	15
4.2.2	Coprecipitatie	17
4.2.3	Methoden gebaseerd op verwijdering van het solvent	18
4.3	Oxidatie van een metallisch precursor	18
5.	Oxalaatmethode	18
6.	Besluit	20
7.	Referenties	21

1. INLEIDING

Omwillen van het groeiend aantal toepassingen van perovskietachtige materialen, is de vraag naar bereidingsmethoden, die leiden tot kwalitatief goede eindprodukten, groot. In dit eerste hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de structuur, de toepassingen en de mogelijke bereidingsmethoden van perovskietverbindingen.

2. DE STRUCTUUR VAN PEROVSKIETVERBINDINGEN

2.1. De titanaten (1)

De meeste verbindingen met de algemene formule ABO_3 worden gekenmerkt door een perovskietstructuur (fig. 1). In deze structuur zijn de A-metaalkationen door 12 O-atomen en de B-metaalkationen door 6 O-atomen omringd. Vandaar dat de A-atomen normaal iets groter zijn dan de B-atomen.

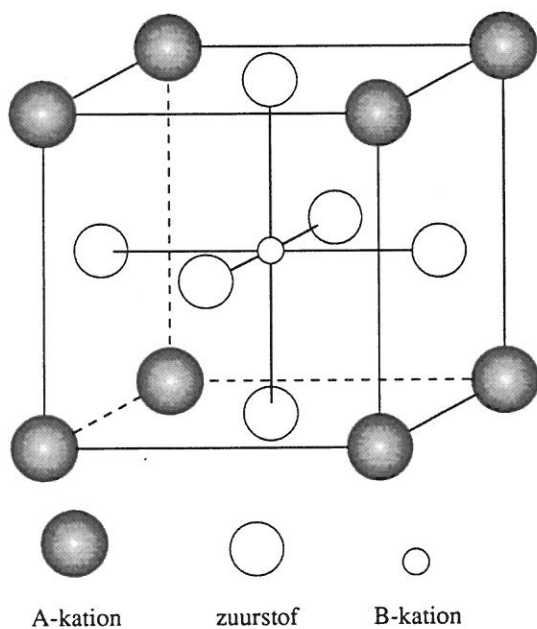


Fig. 1 : De perovskietstructuur.

Deze ternaire oxiden kunnen onderverdeeld worden in $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$, O- en kationdeficiënte typen en complexe $A(B'_x B''_y)O_3$ -verbindingen.

Het grootst aantal perovskietcomponenten wordt beschreven door de algemene formule $A^{2+}B^{4+}O_3$, waarbij de A-kationen aardalkali, Cd of Pb en de B-kationen Ce, Fe, Pr, Pu, Sn, Th, Hf, Ti, Zr, Mo of U kunnen zijn. De meest bekende verbindingen zijn de titanaten omdat de atoomverplaatsingen in de structuur van $BaTiO_3$ en $PbTiO_3$ ferro-electrische eigenschappen veroorzaken.

2.2. Supergeleidende verbindingen

De meeste hoge temperatuur supergeleiders hebben geen echte perovskietstructuur, maar zijn er tot op zekere hoogte verwant mee.

De supergeleiders kunnen naargelang hun kristalstructuur worden onderverdeeld in verschillende groepen (2,3) :

* De bismuthoxiden

$BaBiO_3$ (fig. 2) heeft een kubische perovskietstructuur ($SrTiO_3$) welke het basiselement vormt van alle supergeleiders. Bi is octaëdrisch gecoördineerd door O-atomen, terwijl in alle andere supergeleiders Cu als het centrale element aanwezig is.

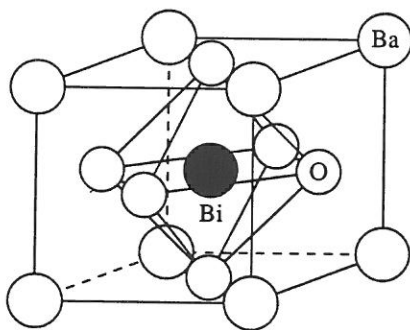


Fig. 2 : De structuur van $BaBiO_3$.

Zuiver BaBiO_3 is een isolator, maar gedeeltelijke vervanging van Ba door Pb of K geeft supergeleidend materiaal (4).

* La_2CuO_4

Zuiver La_2CuO_4 (fig. 3a) is een isolator met een orthorombische structuur ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, waarbij de waarden a, b en c overeenkomen met de eenheids-translatie-afstanden volgens de x, y en z assen en α , β en γ de hoeken tussen deze assen aangeven). Wanneer 15% La vervangen wordt door Ba, Ca of Sr heeft deze verbinding een tetragonale K_2NiF_4 structuur ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

De Cu-atomen zijn door zes O-atomen omringd, die een uitgerekte octaëder vormen. Deze geleidende enkelvoudige perovskietlagen worden door isolerende LaO of SrO vlakken gescheiden.

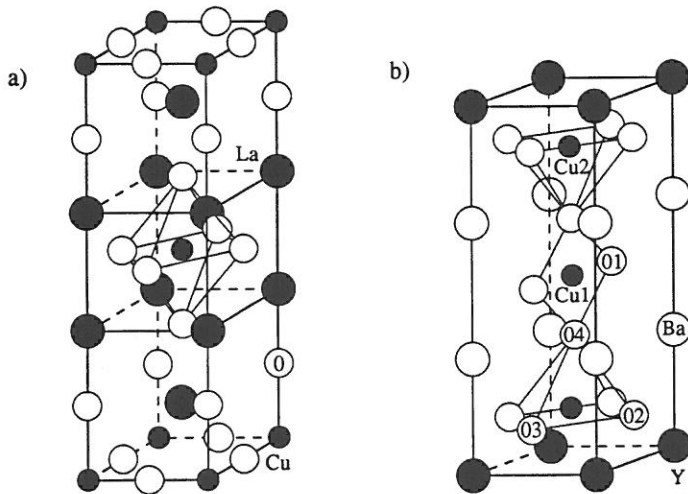


Fig. 3 : a) De structuur van La_2CuO_4 .
b) De structuur van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

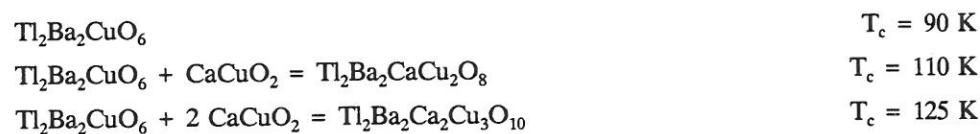
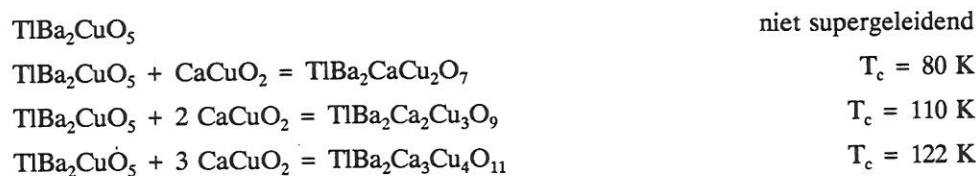
De eenheidscel is opgebouwd uit drie perovskietcellen (fig. 3b). $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kristalliseert uit in een orthorombische structuur met twee niet-equivalente koperatomen :

Cu1 is viervoudig gecoördineerd. De O-atomen in de x-richting, die een octahedrische omringing zouden vervolledigen, ontbreken. O1 kan gemakkelijk verloren worden bij temperatuurstijging. Cu2 vormt met O2 en O3 lagen CuO_2 die essentieel zijn voor de supergeleidende eigenschappen. Het O4-atoom, in de top van de pyramide, vervolledigt de vijfvoudige coördinatie.

* $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ (5)

Deze verbindingen zijn opgebouwd uit n (n = 1, 2, 3, 4) CuO-lagen met daartussen telkens een Ca-laag. Boven en onder het geheel van CuO-lagen bevindt zich een BaO-laag. Dit alles wordt tenslotte omgeven door een TlO-laag (monolaag voor m = 1 of dubbellaag voor m = 2).

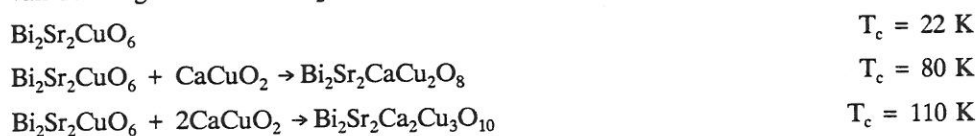
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ en $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ vormen de fundamentele bouwstenen waarmee de andere leden van de serie kunnen opgebouwd worden.



* $\text{Bi}_m\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ (5)

Voor de Bi-reeks zijn verschillende componenten gekend met een analoge structuur als de Tl-componenten, waarbij Tl en Ba vervangen zijn door Bi en Sr.

De supergeleider $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ vormt de basiseenheid van de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ -reeks. De twee volgende leden van deze familie worden bekomen door toevoegen van de halfgeleider CaCuO_2 aan de basiseenheid.

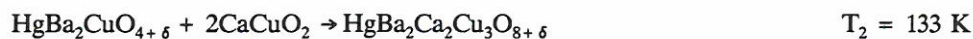
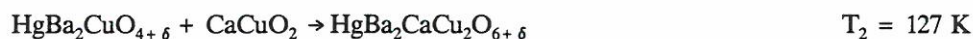


* $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (6)

De Hg-familie is de derde component met algemene formule $\text{A}_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($\text{A} = \text{Tl, Bi, Hg}$; $\text{M} = \text{Ba, Sr}$). Deze verbindingen hebben een analoge structuur als hun Tl- en Bi-voorgangers. De opeenvolging van de verschillende lagen kan voorgesteld worden door :

... $\text{BaO-HgO}_6\text{-BaO-CuO}_2\text{-(Ca-CuO}_2\text{)}_{n-1}\text{-BaO-HgO-BaO}$ Eigen aan de Hg-reeks is de variabele zuurstofstoichiometrie die het gevolg is van de partiële zuurstofbezetting van de Hg-lagen.

Ook hier worden de verschillende leden van de reeks gevonden door toevoegen van de halfgeleider CaCuO_2 aan de basiseenheid $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$



De componenten met een groter aantal CuO-lagen ($n = 4,5$) werden tot hiertoe niet in zuivere toestand gesynthetiseerd, maar enkel als defecten in multifasisch materiaal aangetroffen.

* $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (7)

In deze verbindingen vertoont koper een viervoudige coördinatie. De CuO_2 -lagen vormen de essentiële structuureenheid (fig. 4a), er is geen vijfde of zesde O-atoom rond Cu aanwezig zoals in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (met CuO octaheders, fig. 4b) of in $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ (met CuO pyramiden, fig. 4c).

3. NUT VAN PEROVSKIETMATERIALEN

De ontdekkingen gedurende de laatste jaren op het vlak van de supergeleiding hebben ertoe geleid dat de interesse in perovskietverbindingen enorm toegenomen is. Nochtans werden deze verbindingen reeds geruime tijd bestudeerd voor verschillende toepassingen. In deze paragraaf zal eerst een opsomming gegeven worden van de verschillende toepassingen. Daarna zal uitgebreid aandacht besteed worden aan de, in het kader van dit werk, belangrijke toepassing, nl. supergeleiding.

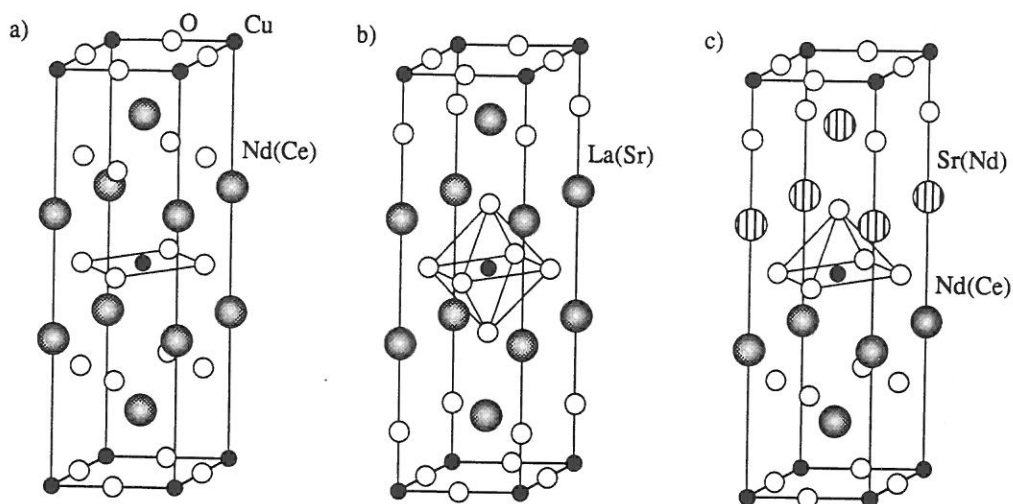


Fig. 4 : Kristalstructuur van a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en c) $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$.

3.1. Algemene eigenschappen

3.1.1. Ferro-electriciteit (1, 8)

Een ferro-electrisch materiaal wordt gedefinieerd als een diëlectricum met een spontane polarisatie die kan worden omgekeerd onder invloed van een extern elektrisch veld.

Deze materialen worden gebruikt in condensatoren, en als diëlectrische versterkers. Omwille van hun hysteresislus, kunnen deze materialen ook gebruikt worden voor de informatie opstapeling in computers.

3.1.2. Piëzo-electrische eigenschappen

Verschillende perovskieten vertonen piëzo-electrische eigenschappen d.w.z. dat elektrische polarisatie optreedt wanneer deze materialen onderworpen worden aan mechanische druk en omgekeerd dat ze mechanisch vervormen bij onderwerping aan een elektrisch veld.

Piëzo-electrische materialen worden gebruikt voor het meten van druk en kracht.

Ze worden ook gebruikt voor geluidsoverdracht en -ontvangst en bij ultrasone zuiveringsmethoden (1).

3.1.3. Ferromagnetisme

In 1967 meldde Bobeck (9) dat cilindrische gebieden (bubbles) in dunne kristallen konden worden gebruikt voor informatie opstapeling (10).

Deze kristallen bevatten gebieden van magnetisatie gericht in tegengestelde richting. Wanneer een magnetisch veld wordt aangelegd, ontstaan beweegbare "bubbles" die in één richting georiënteerd zijn. Door een elektrische stroom te sturen door een geleider, die als lus op het kristal wordt aangelegd, kan de beweging van de bubbles gecontroleerd worden. Deze bubbles kunnen gedetecteerd en vervolgens gedecodeerd worden.

3.1.4. Optische eigenschappen

Er is ook onderzoek verricht naar perovskieten als laser gastheer. Zo blijkt b.v. LaAlO_3 een uitstekend gastheer te zijn voor de studie van samenwerkende effecten tussen zeldzame aarden en transitietaalionen omdat beiden over een groot concentratiegebied kunnen vervangen worden. Murphy (11) rapporteerde de energieovergang tussen het 3d-niveau van Cr^{3+} en het 4f-niveau van Nd^{3+} in

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$.

Hij stelde vast dat er Nd^{3+} fluorescentielicht waarneembaar was indien de golflengte van het exciterende licht lag in het gebied waar enkel Cr^{3+} absorbeert.

3.1.5. Katalyse (12)

Perovskieten worden ook onderzocht als vervangmiddel voor edele metalen in katalysatoren bij de omzetting van CO, OH en CH afkomstig van de uitlaat van auto's (13) en als electrodes in batterijen (14).

3.2. Supergeleiding

Vermits de aandacht in deze thesis vooral gericht is op de synthese en karakterisatie van supergeleidende materialen, wordt hier eerst een historisch overzicht gegeven.

Vervolgens worden de kenmerkende eigenschappen en mogelijke toepassingen van supergeleiding op een rij gezet.

3.2.1. Geschiedenis (15, 16)

Het verhaal van de supergeleiding start in 1911 toen Kamerlingh Onnes ontdekte dat de elektrische weerstand in kwik beneden 4.16 K plotseling verdween. Supergeleiding of het verlies van alle elektrische weerstand bij een welbepaalde kritische temperatuur leek heel aantrekkelijk om toe te passen, maar het grote probleem vormde de temperatuur (-269 °C) die nodig was om supergeleiding waar te nemen. De supergeleidingsopstelling moest met vloeibaar He gekoeld worden. Een duur en moeilijk proces. Vandaar dat men over de hele wereld op zoek ging naar supergeleidende materialen met hogere kritische temperaturen. De aandacht was oorspronkelijk vooral gericht naar verbindingen, zoals NbN en Nb₃Ge met kritische temperaturen van 15 K, respectievelijk 23.3 K (fig. 5), en minder naar oxide supergeleiders zoals Ba(Pb,Bi)O₃ (4) en LiTi₂O₄ met een T_c waarde van 13 K.

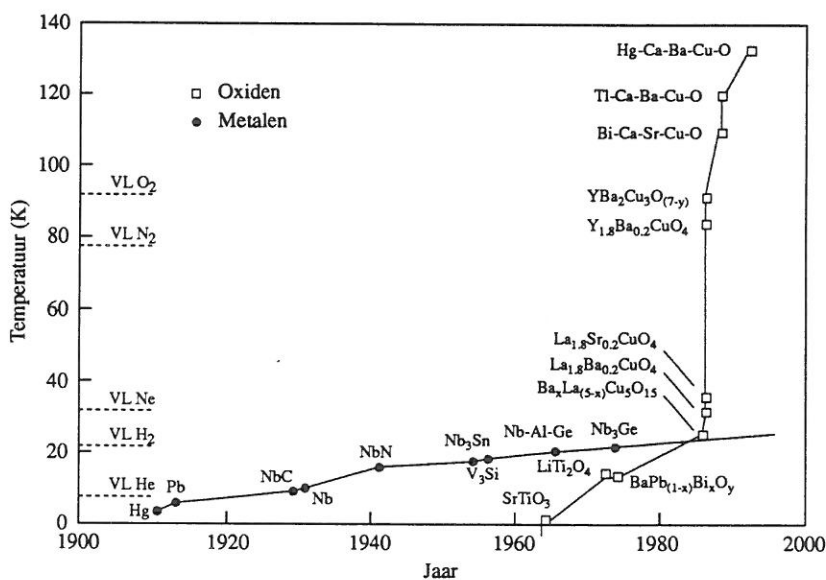


Fig. 5 : Kritische temperatuur van verschillende supergeleidende materialen in functie van hun ontdekkingsjaar.

De grote doorbraak kwam in 1986 toen G. Bednorz en A. Müller een artikel publiceerden waarin de proeven met $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_4$ beschreven werden (17). Deze stof vertoonde een duidelijke daling van de elektrische weerstand bij 30 K.

Een paar weken later synthetiseerden medewerkers van AT&T Bell Telephone een $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ verbinding met een T_c van 40 K en ontdekte de groep van Chu dat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ supergeleidend werd bij 93 K (18).

Dit resultaat was enorm belangrijk omdat deze kritische temperatuur boven de kooktemperatuur van vloeibaar N_2 lag, zodat het kostbare He voor de koeling kon vervangen worden door het goedkopere vloeibare N_2 .

In 1988 werden een aantal componenten uit de BiSrCaCuO - en TlBaCaCuO -reeksen gesynthetiseerd met maximale T_c -waarden gelijk aan 110 K en 125 K voor

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ en $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (19, 20).

Rond diezelfde periode slaagde men er ook in twee andere componenten uit de $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm}$ familie te synthetiseren, nl. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ met een constante $T_c = 80$ K en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ met een maximale $T_c = 95$ K.

Verschillende leden (6, 21) van de $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ -familie werden gesynthetiseerd in de beginjaren '90. Deze componenten bezitten een duidelijk hogere T_c -waarde dan hun Bi- en Tl-analogen. Tot hier toe is $\text{HgBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_3\text{O}_{8+\delta}$ met een $T_c = 133$ K bij normale druk en een $T_c = 156$ K bij verhoogde druk, de verbinding met de hoogste T_c -waarde uit deze Hg-reeks.

3.2.2. Kenmerkende eigenschappen van supergeleiding (22)

*** Oneindige geleidbaarheid (3)**

Bij afkoelen van een supergeleidend materiaal zal bij een welbepaalde kritische temperatuur (T_c) alle elektrische weerstand verdwijnen (fig. 6).

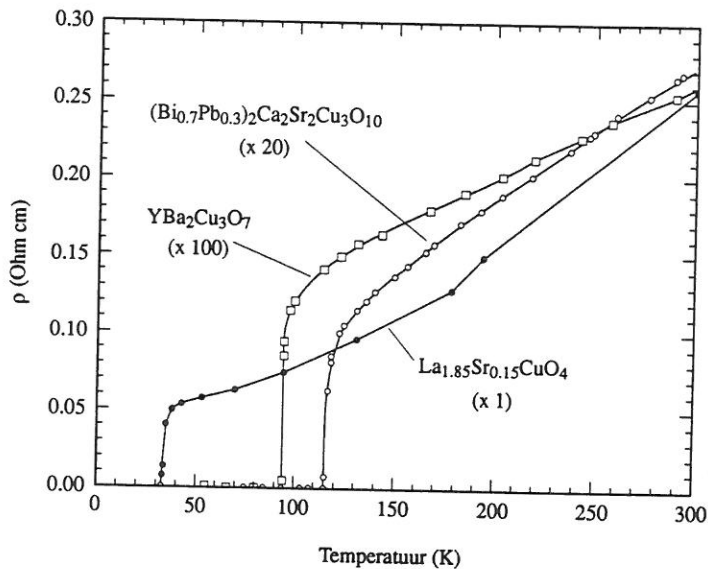


Fig. 6 : Weerstand van drie supergeleiders in functie van de temperatuur.

* Meissner effect

In 1933 vonden W. Meissner en R. Ochsenfeld dat een supergeleider, geplaatst in een extern magnetisch veld en afgekoeld beneden zijn kritische temperatuur, dit magnetisch veld uitstootte.

* (B,C,S) theorie (23)

In 1957 ontwikkelden J. Bardeen, L. Cooper en J. Schrieffer een theorie die de microscopische uitleg voor supergeleiding bij metalen gaf. Volgens deze theorie bewegen de geleidingselectronen als (Cooper)paren door het rooster.

Electronen vormen deze paren omwille van hun interactie met fononen, dit zijn mechanische vibraties in het kristalrooster die resulteren in een aantrekkende kracht tussen de electronen. Deze interacties zijn sterk temperatuurafhankelijk.

Boven de kritische temperatuur zullen thermische golvingen de Cooperparen vernietigen en dus ook de supergeleidende toestand. Deze theorie is echter niet toepasbaar op de keramische supergeleiders.

*** Coherentielengte en penetratiediepte**

Het mechanisme van paarvorming bepaalt 2 belangrijke microscopische afstandsschalen in een supergeleider.

De coherentielengte is de afstand tussen twee electronen in een Cooperpaar. Het is de kleinste afstand waarover elektronische eigenschappen, zoals de plaatselijke weerstand, kunnen veranderen. In supergeleiders varieert de coherentielengte van enkele honderden tot enkele duizenden angström.

De tweede microscopische karakteristieke lengte staat in verband met de sterkte van het Meissner effect of dus de mogelijkheid om magnetische velden uit te stoten.

Wanneer een klein magnetisch veld aangelegd wordt, ontstaan aan het oppervlak van de supergeleider stromen. Deze stromen creëren een magnetisch veld dat het uitwendige veld precies compenseert zodat beide materialen elkaar opheffen. De grootte van deze geïnduceerde stromen neemt exponentieel af met toenemende afstand van het oppervlak van de supergeleider. De afstand waarover dit verval plaatsgrijpt noemt men de magnetische penetratiediepte. Het is de kortste afstand waarover het magnetisch veld kan veranderen in de supergeleider. De penetratiediepte varieert van enkele honderden tot enkele tienduizenden angström.

*** Type (I, II) supergeleiders**

De twee microscopische grootheden, coherentielengte en penetratiediepte, bepalen twee categoriën supergeleiders.

In type I supergeleiders is de coherentielengte groter dan de penetratiediepte. Wanneer het magnetisch veld een bepaalde waarde bereikt, dringt het de verbinding binnen en vernietigt de supergeleidende toestand.

In type II supergeleiders is de penetratiediepte groter dan de coherentielengte. Deze supergeleiders worden door 2 kritische veldsterkten gekarakteriseerd. Wanneer het magnetisch veld een waarde bereikt die groter is dan de eerste kritische veldsterkte, dringt het de supergeleider binnen. Toch zal de supergeleider nog stroom geleiden zonder weerstand totdat het magnetisch veld de waarde van het tweede kritische veld overstijgt.

*** Kritische stroomdichtheid**

Niet alleen het aanleggen van een groot magnetisch veld zal supergeleiding vernietigen, maar ook het passeren van een grote stroom door het materiaal kan een supergeleider naar zijn normale toestand doen terugkeren.

De hoeveelheid stroom die het materiaal kan geleiden terwijl het supergeleidend blijft, noemt men de kritische stroomdichtheid.

3.2.3. Toepassingen van supergeleiding (24)

Er zijn momenteel een drietal verschillende toepassingsgebieden voor supergeleiding, te weten de micro-elektronica, het transport van elektriciteit en magneettoepassingen.

*** Electriciteitstransport**

Door weerstandsverlies gaat bij het huidige electriciteitstransport heel wat energie verloren. Een probleem bij het gebruik van supergeleidende draden voor het electriciteitstransport is de beperkte stroomdichtheid die deze materialen kunnen dragen. Vandaar dat men op zoek is naar materialen met een hoge stroomdichtheid om de efficiëntie van het electriciteitstransport te verhogen.

*** Micro-electronica**

Door gebruik te maken van supergeleidend materiaal in geïntegreerde circuits van elektrische apparaten kunnen warmteverstrooiing en magnetische interferentie geëlimineerd worden, waardoor deze circuits dichter gepakt kunnen worden wat resulteert in snellere werkingstijden.

Voor de micro-electronica werd de eerste toepassing al duidelijk toen B. Josephson de naar hem genoemde "Josephson junction" ontdekte.

Het gaat hierbij om elektronenparen die van het ene supergeleidende materiaal oversteken naar het andere supergeleidende materiaal, door een tunnel van isolerend materiaal. De Josephson junction kan als schakelelement gebruikt worden in snelle elektronische instrumenten, computers en communicatiesystemen. Op deze ontdek-

king zijn de SQUID's gebaseerd (Superconducting Quantum Interference Device). Zij bestaan uit twee Josephson junctions gekoppeld in een ring, en worden gebruikt om zeer kleine magneetvelden te meten.

* **Magneettoepassingen**

In de wetenschap worden supergeleidende electromagneten gebruikt in deeltjesversnellers, om zo meer te weten te komen over de krachten die elementaire deeltjes samenhouden; in fusiereacties, waarbij lichte atomen zich verenigen tot een zwaarder atoom onder vrijlating van energie; in magnetische separatoren, die mineralen en andere materialen scheiden op basis van hun dichtheid en magnetische eigenschappen.

Een belangrijke toepassing van supergeleiding in de geneeskunde is MRI (magnetic resonance imaging), een methode waarbij de binnenzijde van de mens kan bekeken worden.

Verder kunnen supergeleidende magneten gebruikt worden bij het verwekken en opslaan van energie, bij het transport (zwevende treinen), en bij allerlei militaire toepassingen (motoren, lasers, sensoren ...).

4. DE BEREIDING VAN KERAMISCHE OXIDEN

Op basis van de wijze waarop precursormateriaal bekomen wordt, kan men de bereiding van keramische oxiden opdelen in :

- * droge weg methode
- * natte weg methode : - sol - gel
 - coprecipitatie
 - vries-/spuitdrogen
- * oxidatie van metaallegeringen.

De bekomen precursoren worden vervolgens aan een thermisch proces onderworpen om zo tot de overeenkomstige oxiden te komen.

4.1. Droge weg methode (2, 6, 25)

De meest algemene methode voor de synthese van anorganische vaste stoffen is de droge weg of keramische methode. Hierbij vertrekt men van oxiden, carbonaten of nitraten die in de juiste stoichiometrische verhouding gemengd worden en vervolgens voldoende lang verwarmd worden totdat de reactie voltooid is.

Inhomogene startmengsels resulteren in meerdere opwarmingen tot hoge temperatuur en herhaaldelijk hermengen omdat de metaalionen zich moeten verplaatsen over grote diffusieafstanden wanneer de deeltjesgrootte enkele micron bedraagt.

4.2. Natte weg methoden

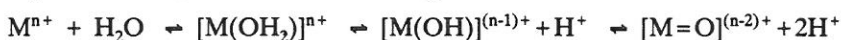
Voor het bekomen van een homogene verdeling van de deeltjes, een hogere reactiviteit van de produkten, een verlaging van de synthese- en annealingstemperatuur, een hogere dichtheid van het eindprodukt, en een kleinere deeltjesgrootte werden verschillende natte weg methoden ontwikkeld.

4.2.1 De sol-gel methode (26, 27)

Men maakt een onderscheid tussen :

- * aqua-gebaseerde processen die vertrekken van een waterige oplossing van een metaalzout.
- * alcohol-gebaseerde processen waarbij de uitgangsprogramten metaalalkoxiden zijn.
 - * aqua-gebaseerde processen

stap 1 : solvorming : metaalkationen zullen in water gesolvateerd worden door H₂O-moleculen, zodat één van de volgende evenwichten zich instelt :

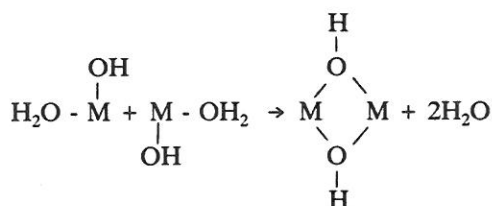
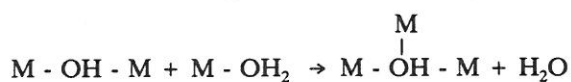
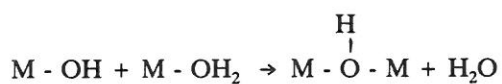


stap 2 : gelvorming : via een nucleofiele substitutie- of additiereactie, afhankelijk van de coördinatie van het metaal.

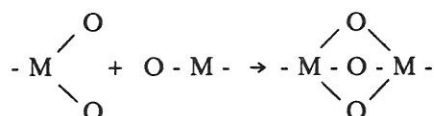
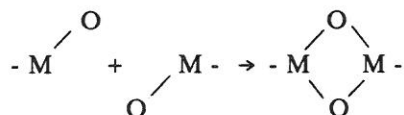
Men maakt onderscheid tussen :

- Olatie; een condensatieproces waarbij een hydroxybrug (-OH-) tussen twee metalen gevormd wordt.

Wanneer geen rekening gehouden wordt met de lading van het metaal, kan dit proces voorgesteld worden door volgende evenwichten :



- Oxolatie; een condensatiemechanisme waarbij een oxobrug (-O-) gevormd wordt tussen twee metaalcentra. Wanneer de coördinatie van het metaal onverzadigd is, treedt oxolatie op via een nucleofiele additiereactie :



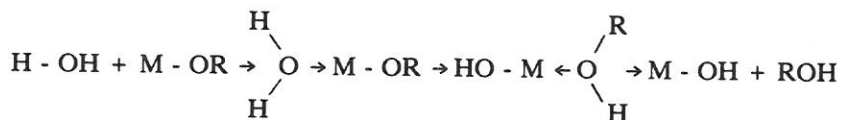
Bij een verzadigde coördinatie van het metaal, treedt oxolatie op via een nucleofiele substitutiereactie



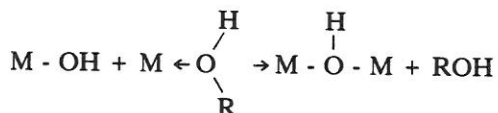
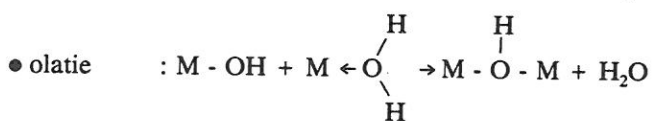
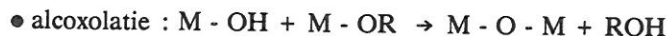
* alcohol-gebaseerde processen

Hier is er geen afzonderlijke solvormingsstap, maar een gelijktijdige (hydrolyse, condensatie)reactie die leidt tot het gel.

- hydrolyse



- condensatie



De sol-gel methode biedt ten opzichte van de klassieke droge weg methode vier belangrijke voordelen :

- verhoogde chemische homogeniteit;
- hoog oppervlaktegebied wat leidt tot een lage sinteringstemperatuur;
- grote zuiverheid omdat herhaaldelijk mengen van het produkt niet noodzakelijk is;
- de mogelijkheid om een grote variëteit aan produkten te synthetiseren in de vorm van draden, poeders en filmen uitgaande van eenvoudige oplossingen.

4.2.2. Coprecipitatie

Karakteristiek voor de coprecipitatiemethode is :

- een gelijktijdige en gecontroleerde precipitatie van alle componenten, oorspronkelijk aanwezig in de vorm van opgeloste kationen, in een welbepaalde verhouding door toevoegen van een geschikt neerslagvormend reagens;
- een reproduceerbaar syntheseproces;
- een mogelijkheid tot de synthese van een zuiver, homogeen en fijnkorrelig poeder via één enkele calcinatiestap zonder hermenging.

De coprecipitatiemethode werd succesvol toegepast voor het neerslaan van metaalkationen als citraten (28), carbonaten (28, 29), hydroxiden (30, 31), hydroxy-carbonaten (32) en oxalaten. De oxalaatmethode zal in een volgende paragraaf uitgebreid besproken worden.

4.2.3. Methoden gebaseerd op de verwijdering van het solvent

*** Vriesdrogen**

Bij het vriesdrogen wordt een nitraatoplossing verstoven in vloeibaar stikstof waardoor elke druppel onmiddellijk befrist. Het oplosmiddel wordt via vacuümdestillatie verwijderd (33).

*** Spuitdrogen (34)**

Bij deze techniek wordt een nitraatoplossing verstoven in een kolf. Verdamping van het solvent kan gebeuren door rotatie in een warm oliebad of verhitting via IR-lampen of kwarts-verwarmers.

4.3. Oxidatie van een metallische precursor (35, 36)

Een legering met een welbepaalde metaalverhouding wordt boven haar smelttemperatuur gebracht en daarna langzaam afgekoeld. Deze legering wordt dan voorzichtig geoxideerd om te komen tot een zuurstofrijk produkt met de gewenste stoichiometrie.

5. DE OXALAATMETHODE

In de oxalaatmethode vertrekt men van een oplossing van metaalnitraten waaraan een oplossing van oxaalzuur en/of ammoniumoxalaat wordt toegevoegd. Dit leidt tot de precipitatie van een complex oxalaat, homogeen op submicron niveau; of tot een mengsel van verschillende oxalaten, homogeen op moleculair niveau. In beide gevallen bekomt men een startmateriaal dat meer uniform is dan het precursormateriaal bekomen via de keramische methode. Er treedt een verbetering van de homogeniteit op zowel qua deeltjesgrootte, als qua samenstelling. Dit leidt tot een meer reactief produkt dat in één enkele stap kan worden omgezet tot het oxide-eindprodukt.

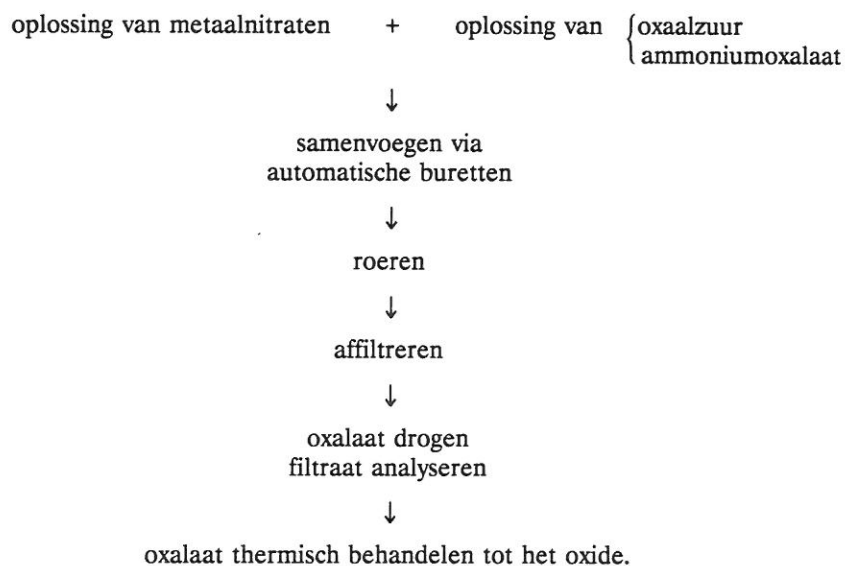
Er zijn enkele problemen aan deze methode verbonden die op eenvoudige wijze kunnen opgelost worden. De verschillende oplosbaarheid van de oxalaten verhindert de synthese van een stoichiometrisch produkt. Door te werken in een organisch solvent verlaagt men de oplosbaarheid van de verschillende oxalaten (37, 38). Bariumoxalaat slaat enkel kwantitatief neer in basisch milieu. Men voegt meestal organische basen toe, zoals triëthylamine of ureum, omdat deze produkten kunnen geëlimineerd worden tijdens het calcinatiëproces, zodat overvloedig wassen niet nodig is (39, 40).

Een te hoge pH waarde van de oplossing veroorzaakt echter nevenreacties, zoals de vorming van oxalaatcomplexen, waardoor de metaalverhouding in de startoplossing niet meer gelijk is aan deze van het neerslag. Vandaar dat moet gezocht worden naar een compromiswaarde voor de pH.

Om er zeker van te zijn dat het vast produkt dezelfde samenstelling heeft als de oplossing, dampte Clark (41) het solvent af na samenvoegen van de metaalnitraatoplossing en de oxaalzuuroplossing.

Wij hebben een methode ontwikkeld waarbij het mogelijk is verschillende metaalionen gelijktijdig neer te slaan in verschillende verhoudingen en omstandigheden (42).

De bereiding van het precursormateriaal en het overeenkomstige oxide gebeurt volgens onderstaand schema :



De berekening van de startconcentraties van de verschillende metaalionen gebeurt via een computerprogramma zoals Solgaswater (43). De wijze van berekenen wordt besproken in het volgende hoofdstuk.

6. BESLUIT

Vooraleer materialen hun toepassing vinden in het dagelijkse leven is een grondig fundamenteel onderzoek naar de synthesesmogelijkheden en de eigenschappen van deze materialen noodzakelijk.

In dit eerste hoofdstuk werd een summier overzicht gegeven van de eigenschappen, de synthesesmethoden en de toepassingsmogelijkheden van perovskietachtige materialen, en meer in het bijzonder van supergeleidende verbindingen.

In dit werk lag de klemtoon vooral op de optimalisatie van de synthese van de perovskietachtige materialen PbTiO_3 en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ en hun chemische karakterisatie.

7. REFERENTIES

1. F. Galasso, Perovskites and High T_c Superconductors, Gordon and Breach Science Publishers, 1990.
2. G. Paterno, Materials Chemistry and Physics, 23 (1989) 365-388.
3. K. Schwarz, Mikrochim. Acta [Wien] 1990, II, 149-160.
4. A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt, Solid State Communications, 17 (1975) 27-28.
5. P. Fung, W. Kwok, J. Supercond., 4 (1991) 415-422.
6. E. Antipov, S. Loureiro, C. Chaillout, J. Capponi, P. Bordet, J. Tholence, S. Putlin, M. Marezio, Physica C, 215 (1993) 1-10.
7. Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, Nature, 337 (1989) 345-347.
8. M. Yonczawa, Ceramic Bulletin, 62 (1983) 1375.
9. A.H. Bobeck, H.E.D. Scovil, Scientific American, 224 (1971) 78-90.
10. J.W. Nielsen, Metallurgical Transactions, 2 (1971) 625-633.
11. J. Murphy, R.C. Ohlmann, R. Mazelsky, Physical Review Letters, 13 (1964) 135-137.
12. R.J.H. Voorhoeve, D.W. Johnson Jr., J.P. Remuka, P.K. Gallagher, Science, 195, (1977) 827-832.
13. W.F. Libby, Science, 171 (1971) 499-450.
14. D.B. Meadowcroft, Nature, 226 (1970) 847-848.
15. K.A. Müller, Physica C, 198-189 (1991) 3-10.
16. R. Griessen, Natuur en Techniek, 55, 9 (1987) 710-721.
17. J.G. Bednorz, K.A. Müller, Zeitsch. Phys. B, 64 (1986) 189-193.
18. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 908.
19. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 4 (1988) L209.

-
20. Z. Sheng, A. Hermann, *Nature*, 332 (1988) 55.
 21. S. Putelin, I. Bryntse, E. Antipov, *Mat. Res. Bull.*, 26 (1991) 1299-1307.
 22. D.J. Bishop, P.L. Gammel, D.A. Huse, *Scientific American*, (feb. 1993) 24-31.
 23. J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108 (1957) 1175-1204.
 24. Superconductivity, The threshold of a new technology, J.L. Mayo, Tab. Books Inc., USA 1988.
 25. P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 995-1006.
 26. C.W. Turner, *Ceramic Bulletin*, 70 (1991) 1487-1490.
 27. H. Murakami, J. Nishino, S. Yaegashi, Y. Shiohara, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 98 (1990) 624-633.
 28. S. Hirano, T. Hayashi, *Thermochimica Acta*, 174 (1990) 169-183.
 29. A.M. Kini, U. Geiser, H.J. Kao, K.D. Carlson, H.H. Wang, M.R. Monogham en J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 26 (1989) 1834.
 30. B.S. Khurana, R.B. Tripathi, S.M. Khullar, R.K. Kotnala, S. Singh, K. Jain, B.V. Reddi, C. Goel, B.K. Das, *Journal of Materials Science Letters*, 8 (1989) 234-236.
 31. P. Barboux, I. Campion, J. Livage, *Ann. Chim. Fr.*, 16 (1991) 447-451.
 32. D. Morgan, M. Maric, D. Luss, J.T. Richardson, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 3557-3561.
 33. P. Barboux, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull, B.G. Bagley, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 2725.
 34. S. Hoste, H. Vlaeminck, P.H. De Ryck, F. Persyn, R. Mouton, G.P. Van der Kelen, *Supercond. Sci. Techn.*, 1 (1989) 239-241.
 35. G. Yurek, J. Vander Sande, W. Wang, D. Rudman, Y. Zhang, M. Matthiesen, *Metallurg. Transact.* 18A (1987) 1813-1817.
 36. G. Grader, D. Johnson Jr., *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 239-251.
 37. J.C. Bernier, S. Vilminot, S. El. Hadigui, T. Dupin, R. Barral, G. Bouzat, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121 (1988) 831-838.

-
38. K.Kellner, S.Z. Wang, G. Gritzner, D. Bäuerle, *Physica C*, 173 (1991) 208-212.
 39. P. Pramanik, S. Biswas, C. Singh, D. Bhattacharya, T.K. Dey, D. Sen, S.K. Ghatak, K.L. Chopra, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 1693-1698.
 40. M.H. Kayser, B. Borglum, G. Antony, S.G. Shyu, R.C. Buchanan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 99 (1988) 159-164.
 41. R.J. Clark, L.L. Harrison, S.A. Skirius, W.J. Wallace, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 184 (1990) 377-381.
 42. A. Vos, R. Carleer, J. Mullens, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 657-662.
 43. G. Eriksson, *Anal. Chim. Acta*, 112 (1979) 375.

Hoofdstuk II

SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN DE OXALAATPRECURSOREN

1.	Experimentele gegevens	26
1.1	Oxalaatprecipitatie	26
1.2	Analysetechnieken	26
1.2.1	Atomaire absorptie spectrometrie	26
1.2.2	Infrarood-spectroscopie	32
1.2.3	X-stralendiffractie	33
1.2.4	Deeltjesgroottemetingen	35
1.2.5	Rasterelectronenmicroscopie	35
2.	Beschrijving van de oxalaatmethode	37
2.1	Het Y,Ba,Cu-systeem	37
2.2	Het Pb,Ti-systeem	46
3.	Synthese en karakterisatie van de afzonderlijke oxalaten	47
3.1	Synthese	47
3.2	Karakterisatie	49
4.	Synthese en karakterisatie van de binaire oxalaten	55
4.1	Synthese	55
4.2	Karakterisatie	58
5.	Synthese en karakterisatie van de ternaire oxalaten	60
5.1	Synthese	60
5.2	Karakterisatie	62
6.	Besluit	63
7.	Referenties	64

1. EXPERIMENTELE GEGEVENS

1.1. Oxalaatprecipitatie

Voor de synthese van de oxalaatprecursoren werden volgende producten gebruikt :

* **Het Y,Ba,Cu-systeem**

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck, p.a.)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.5%), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, p.a.) en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, extra puur). Omwille van de grote gevoeligheid van $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ voor H_2O , werden stockoplossingen van kopernitraat bereid. Via jodometrische titratie werd de exacte concentratie aan Cu^{2+} bepaald (jodometrie, zie hoofdstuk IV).

* **Het Pb,Ti-systeem**

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Janssen Chimica, p.a.), $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ werd bereid vertrekkende van TiCl_4 (Janssen Chimica, 99.9%), NH_3 (U.C.B., p.a.) en HNO_3 (Merck, p.a.)

1.2. Analysetechnieken

1.2.1. Atomaire absorptie spectrometrie (1, 2)

* Principe

Een oplossing, die het te bepalen element bevat, wordt verstoven in de vlam zodat het element omgezet wordt tot een atomaire damp. Sommige atomen worden thermisch geëxciteerd, maar de meeste atomen blijven in de grondtoestand. De grondtoestand-atomen kunnen de straling absorberen, afgegeven door een speciale bron gemaakt van het te onderzoeken element.

De golflengte van het licht afgegeven door de bron komt overeen met de golflengte geabsorbeerd door de atomen. De hoeveelheid licht geabsorbeerd is recht evenredig met de concentratie van de atomaire damp in de vlam en met de padlengte in de vlam (wet van Beer). Wanneer de weglengte constant gehouden wordt, kan de concentratie van de atomaire damp bepaald worden door het meten van de hoeveelheid geabsorbeerde straling.

* Apparaat

Voor de atomaire absorptie-analyses werd gebruik gemaakt van de Perkin-Elmer 703 AAS. De experimentele opstelling kan schematisch weergegeven worden door de volgende figuur :

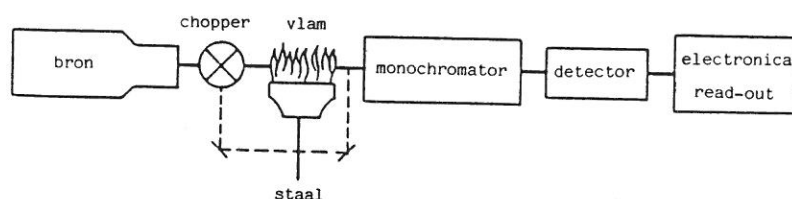


Fig. 1 : AAS-opstelling.

De meetapparatuur bestaat uit :

- 1) excitatiebron
- 2) optisch systeem
- 3) atomisatiecel
- 4) optisch systeem om de doorgelaten straling te focuseren op de monochromator
- 5) detectie/read-out systeem.

■ Bronnen

De belangrijkste stralingsbronnen voor AAS zijn de holle kathodelamp en de electrodeleze ontladingslamp.

De holle kathodelamp is een scherpe lijnbron die licht uitzendt met een specifieke golflengte. De basisconstructie wordt gegeven in fig. 2.

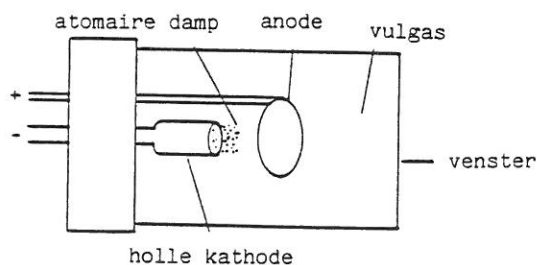


Fig. 2 : De holle kathodelamp.

Ze bestaat uit een cilindrisch holle kathode, gemaakt van het te onderzoeken element of een legering ervan, en een anode. De kathode en anode zijn ingesloten in een glazen buis die afgesloten is door een kwartsvenster. De buis is gevuld met een inert gas (Ne/He) onder gereduceerde atmosfeer.

Door een elektrische potentiaal aan te leggen tussen de anode en de kathode worden sommige atomen van het vulgas geïoniseerd aan de anode. De positief geladen ionen botsen met de negatief geladen kathode waardoor metaalatomen loskomen in een proces genaamd "sputtering". Gesputterde metaalatomen komen in aangeslagen toestand door botsing met de hoge energie gasionen. Wanneer de elektronen van het metaal naar de grondtoestand terugkeren, wordt een specifiek spectrum uitgezonden. Deze lijnen worden door de vlam gestuurd en gedeeltelijk geabsorbeerd door de atomen in de vlam.

De electrodeuze ontladingslamp bestaat uit een kleine kwartsbuis waarin een kleine hoeveelheid metaal of metaaliodide en een inert gas onder gereduceerde druk aanwezig zijn. Het geheel is geplaatst in een keramische cylinder waarrond een spiraalvormige resonator gewikkeld is. Wanneer een microgolf radiofrequentieveld aangelegd wordt, zullen de aangeslagen elektronen, geproduceerd door ionisatie van het inerte gas, botsen met de metaalatomen waardoor een intens spectrum ontstaat.

☛ Atomisatiecel

In de meeste commerciële apparaten wordt een brander met een voormengkamer gebruikt (fig. 3).

Het brandstof- en draaggas worden gemengd voor het branderhoofd, waar ze ontbranden. De oplossing wordt aangezogen via een capillair en bereikt de vlam met behulp van het draaggas dat een Venturi-beweging maakt.

De grote druppels condenseren en worden afgevoerd. De fijne druppels mengen met het gas en komen in de vlam.

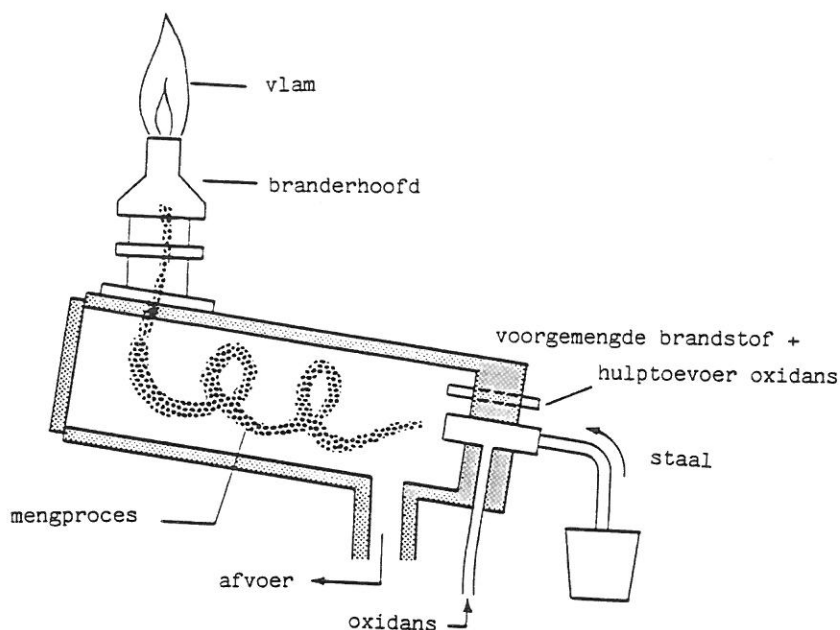


Fig. 3 : Het brandersysteem.

Vlammen

De meest gebruikte vlammen voor AAS zijn de lucht-acetyleen vlam ($T_{\max} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$) en de N_2O -acetyleen vlam ($T_{\max} = 2900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Deze laatste wordt gebruikt wanneer thermisch stabiele oxiden aanwezig zijn en om chemische interferentie te vermijden die kan optreden bij vlammen met een lagere temperatuur.

Interferenties

- Chemische interferentie : wanneer het te analyseren staal een thermisch stabiele component bevat, welke niet volledig ontbonden wordt door de energie van de vlam, dan zal het aantal atomen, dat in staat is licht te absorberen, verlagen. Het probleem kan verholpen worden door toevoegen van bepaalde reagentia aan de oplossing of door gebruik te maken van een vlam met een hogere temperatuur.

- Ionisatie-interferentie : wanneer de vlamtemperatuur genoeg energie heeft om een electron van het atoom te verwijderen, zal een ion gevormd worden. Dit fenomeen kan vermeden worden door aan standaarden en staal een gemakkelijk te ioniseren element toe te voegen.
- Matrixinterferentie : wanneer de fysische karakteristieken van staal en standaarden verschillend zijn omdat verschillende concentraties, solventen of temperaturen gebruikt werden voor staal en standaarden. Zoveel mogelijk dezelfde matrixcomponenten gebruiken en verdunnen van de oplossingen zijn mogelijke oplossingen voor dit probleem.
- Emissie-interferentie : bij hoge analytische concentraties, kan de atomaire absorptie soms een lage analytische precisie geven wanneer elementen aanwezig zijn die een emissiesignaal geven dat binnen het gebruikte spektrale gebied ligt. Door het verlagen van de slitbreedte, verhogen van de lampstroom, verdunnen van het staal en verlagen van de vlamtemperatuur kan gecompenseerd worden voor deze interferentie.
- Spektrale interferentie : wanneer een ander element dezelfde golflengte absorbeert. Een kleinere slitbreedte of een andere golflengte zijn mogelijke oplossingen.
- Achtergrondabsorptie : is het gevolg van lichtverstrooiing door deeltjes in de vlam en van moleculaire absorptie van licht door moleculen in de vlam. De meest algemene methode om te compenseren voor deze interferentie is gebruik maken van een achtergrondkorrekter, nl. een continue bron, die licht uitzendt over een breed spectrum van golflengten. Wanneer afwisselend licht van de specifieke en continue bron uitgezonden wordt, kan door de absorptie van de continue bron af te trekken van de absorptie van de specifieke bron, het effect van de achtergrondabsorptie geëlimineerd worden.

* Reagentia (3, 4)

- Voor de bepaling van de verschillende concentraties van de metaalionen werd een ijklijn opgesteld vertrekkende van Y-, Ba-, Cu-, Pb- en Ti-standaardoplossingen (Merck).

- De ionisatie van Y, Ba en Ti werd gecontroleerd door toevoegen van KCl (Merck, suprapuur).
- De oxalaatneerslagen en oxideprodukten werden opgelost in gedeïoniseerd H₂O waaraan een bepaalde hoeveelheid HCl (Baker, suprapuur) en/of HNO₃ (Baker, suprapuur) toegevoegd werd.

* Meetvoorwaarden

Element	Standaarden	Additieven	Lamp	Vlam	Golflengte (nm)	Spleetbreedte (nm)
Y	5-20 ppm	KCl	HKL	N ₂ O/Ac	324.8	0.2
Ba	5-20 ppm	KCl	HKL	N ₂ O/Ac	553.6	0.4
Cu	1-4 ppm	/	HKL	lucht/Ac	410.2	0.7
Pb	1-10 ppm	/	EDL	lucht/Ac	283.3	0.7
Ti	5-20 ppm	HCl + KCl	HKL	N ₂ O/Ac	364.3	0.2

HKL : holle kathodelamp

EDL : electrodeloze ontladingsbuis.

* Procedure

• Moederloog

Van de moederloog, bekomen door het affiltreren van het oxalaatneerslag, werden verdunningen gemaakt zodanig dat de concentratie van elk element in het lineaire meetbereik lag. Vermits de concentratie van yttrium in de startoplossing zodanig gekozen werd dat yttrium praktisch volledig als oxalaat neersloeg, kon de concentratie van yttrium bepaald worden met behulp van de ijklijn bekomen door het meten van de yttrium-standaardoplossingen waaraan enkel KCl toegevoegd werd.

- Oxalaat en oxide

Oxalaat : ± 100 mg oplossen in gedeïoniseerd H_2O , 10 ml HCl toevoegen en aanlengen tot 250 ml.

Oxide : ± 100 mg oplossen in gedeïoniseerd H_2O , 5 ml HNO_3 en 1 ml HCl toevoegen en aanlengen tot 250 ml.

Vermits het yttriumsignaal beïnvloed werd door de aanwezigheid van barium en koper, moest eerst de concentratie van beide laatste ionen bepaald worden. De concentratie van yttrium werd bepaald door het meten van de Y-standaarden die eenzelfde hoeveelheid HCl, KCl, Ba en Cu bevatten als de onbekende oplossing.

1.2.2. Infrarood spectroscopie (3)

* De interactie van elektromagnetische straling met materie

De interne energie van een molecule kan in een eerste benadering gescheiden worden in drie additieve componenten die geassocieerd worden met :

- de rotatie van het ganse molecule
- de vibratie van de samenstellende atomen
- de beweging van de electronen in het molecule.

De basis van deze scheiding ligt in het feit dat de beweging van de electronen veel sneller gebeurt dan de vibratie van de kernen, welke op zijn beurt sneller gebeurt dan de rotatiebeweging van het molecule.

Vermits de verschillende vormen van interne energie gekwantiseerd zijn, zullen er enkel energie-overgangen plaatsgrijpen indien voldaan is aan de wet van Bohr :

$\Delta E = h\nu$, waarbij ΔE gelijk is aan het energieverschil tussen twee gekwantiseerde toestanden. Omdat rotatieniveaus relatief dicht bij elkaar liggen, gebeurt de overgang tussen twee niveaus bij lage frequentie. Zuiver rotatiespektra verschijnen in een gebied tussen 1 cm^{-1} en 10^2 cm^{-1} (microgolf + ver IR).

Wanneer de energie toeneemt, kunnen vibrationele overgangen plaatsgrijpen naast rotatie-overgangen, waarbij verschillende combinaties van vibratie/rotatie-overgangen mogelijk zijn. Vibratiespektra (al dan niet met een rotatiefijnstructuur) worden waargenomen bij een frequentie gelijk aan 10^2 cm^{-1} tot 10^4 cm^{-1} (midden en dicht IR).

Absorptie van IR-straling gebeurt enkel wanneer er een verandering van het dipoolmoment van het molecuule optreedt tijdens de vibratie.

Bij nog hogere energiewaarden kunnen overgangen tussen verschillende elektronische niveaus plaatsgrijpen (zichtbaar en UV-gebied).

* Apparaat

De vibratiespektra van de verschillende oxalaten werden opgenomen met een Philips Pye Unicam SP-300.

1.2.3. X-stralendiffractie (4)

* Het principe

De X-stralen worden geproduceerd in een X-stralenbuis die bestaat uit een electronenbron en twee metaalelectroden. Het hoge voltage, onderhouden tussen de twee elektroden, trekt de electronen snel naar de anode of target, waar ze inslaan met zeer hoge snelheid. Het grootste gedeelte van de kinetische energie van de electronen wordt omgezet in warmte, slechts één procent ervan wordt omgezet in X-stralen, die een mengsel van golflengten bezitten. De curve die de intensiteit weergeeft in functie van de golflengte van de X-stralen vertoont naast een continu spectrum ook bepaalde karakteristieke lijnen vanaf een bepaald buisvoltage. Het continue spectrum is het gevolg van de snelle vertraging van de electronen wanneer deze op het target inslaan, waarbij energie (in één stap of in meerdere fracties) uitgezonden wordt.

Wanneer een electron invalt met een voldoende hoge energie, zodat een electron uit een bepaalde schil kan gestoten worden, zal een electron uit een hogere schil deze vrije plaats innemen met uitzending van energie. Dit geeft aanleiding tot de karakteristieke (K, L, M)-lijnen, afhankelijk van de schil ($n = 1, 2, 3$) waaruit een electron gestoten wordt. Enkel de K-lijnen worden in XRD-analyses gebruikt omdat hogere golflengten gemakkelijk geabsorbeerd worden.

Wanneer X-stralen invallen op een vlak van het kristal, zullen deze stralen gereflecteerd worden met een reflectiehoek gelijk aan de invalshoek. De gereflecteerde stralen zijn in fase en interfereren opbouwend wanneer aan de wet van Bragg,

$n\lambda = 2d \sin\Theta$ (d : afstand tussen 2 vlakken, Θ : Bragghoek, λ : golflengte) voldaan is. Vermits de atoomposities in het kristal, de intensiteit van de diffractiestraal beïnvloeden, kan door meting van deze intensiteit in functie van de invalshoek Θ , de kristalstructuur bepaald worden.

* Apparaat

Een Siemens D5000 diffractiemeter werd gebruikt om de XRD-spektra op te nemen. Het XRD-apparaat is voorzien van een hoge temperatuureenheid HTK10 zodat spektra kunnen worden opgenomen tot 1600 °C. De monsters werden in poedervorm gemeten.

Een schematische voorstelling van het apparaat wordt gegeven in fig. 4.

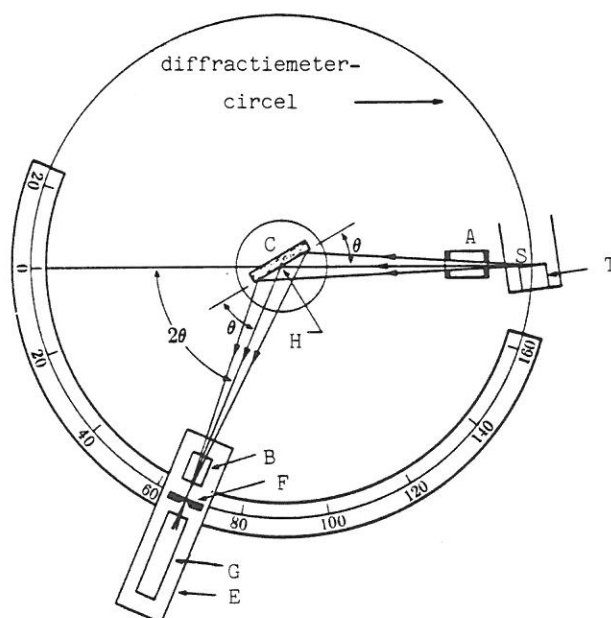


Fig. 4 : Belangrijkste componenten van een diffractiemeter.

Een staal C wordt gedragen door een tafel H, welke kan roteren over een hoek Θ .

X-stralen, afkomstig van de anode T, divergeren vanuit de bron S en worden afgebogen door het staal om een convergente diffractiestraal te vormen, die via een spleet F de teller G bereikt. A en B zijn speciale spleten die de invallende en uittredende stralen afbakenen en richten.

Het geheel van spleten en teller wordt gedragen door een slede E, welke mechanisch gekoppeld wordt met de staaldrager H zodat de rotatie van E over een hoek 2Θ automatisch gekoppeld wordt met de rotatie van H over een hoek Θ .

1.2.4. Deeltjesgroottemetingen via laserdiffractie

* Principe en apparaat

Wanneer licht, afkomstig van een He-Ne laser, invalt op een suspensie van bolvormige deeltjes, zal dit licht verstrooid worden in alle richtingen. De diffractie-energie, zichtbaar als een serie van concentrische lichte en donkere ringen met diameters evenredig met de diameter van de deeltjes, kan gemeten worden op een geschikte detector en via de gepaste software omgezet tot deeltjesgrootte-distributiecuren. Vermits de gevormde oxalaten niet allen bolvormig zijn, zal de meting met een Malvern Mastersizer/E slechts een benadering geven van de werkelijke deeltjesgrootte. De metingen werden uitgevoerd in een water- of ethanoloplossing, waaraan $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ of CaCl_2 werd toegevoegd als dispersiehulpstof.

1.2.5. Rasterelectronenmicroscopie (5, 6)

* Principe

De combinatie van hoge resolutie, een uitgebreid vergrotingsgebied en een grote scherptediepte maken van de rasterelectronenmicroscopie een uniek toestel voor de studie van oppervlakken. Het specimen in een rasterelectronenmicroscopie wordt gerasterd ("gescanned") met een gefocusseerde elektronenbundel volgens een lijnpatroon. De door de interactie met de elektronen in het specimen opgewekte straling wordt gedetecteerd en versterkt tot een signaal dat gebruikt wordt om de helderheid van een elektronenbundel op een beeldscherm te moduleren. Deze

bundel rastert synchroon met de bundel op het specimen en volgens hetzelfde lijnpatroon. De essentie van de techniek is de eenduidige korrespondentie tussen een punt op het specimen en op het gevormde beeld.

* Apparaat

De SEM-metingen werden uitgevoerd door het IMO met behulp van een rasterelectronenmicroscop Philips SEM-535-M.

Een schematische voorstelling ervan wordt gegeven in fig. 5.

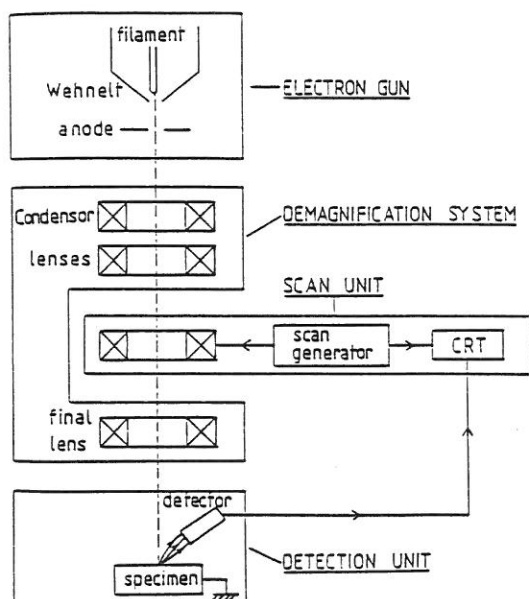


Fig. 5 : Principe van de rasterelectronenmicroscop.

De electronenbron bestaat uit een filament (kathode), W of LaB_6 , dat electronen genereert en zich bevindt op een negatieve potentiaal, uit een doorboorde afscherming met een licht positieve potentiaal en uit een anode met een hoge positieve potentiaal t.o.v. het filament. De electronen worden gegenereerd door een stroom door het filament te sturen en het te verhitten tot een temperatuur waar de spanningsgradiënt tussen filament en anode electronen lostrekt uit het filament. Na versnellen van de electronenbundel in een hoogspanningsveld passeert deze

electronenstroom een stel electromagnetische lenzen en wordt tot een bundel van aangepaste grootte gecollimeerd. De bundeldiameter (spotsize) is één van de belangrijkste parameters voor optimale beeldvorming. Een artefact dat kan ontstaan, wanneer bij elektrisch niet-geleidende monsters de spotsize te groot is, is oplading. Dit manifesteert zich als streepvorming of flitsen op het scherm. Het effect kan geëlimineerd of gereduceerd worden door de monsters te bedekken met een dunne film metaal of koolstof. Het monster dient eveneens geaard te worden door middel van een geleidend adhesief (zilverlak, koolstofcement).

De interactie tussen de primaire electronen en de materie geeft aanleiding tot een aantal fysische processen. Elastische botsingen van de electronen met de atoomkernen van het monster produceren teruggestrooide electronen. Bij inelastische botsingen wordt energie van de inkomende electronen geabsorbeerd door het specimen. De atomen van het monster keren naar de grondtoestand terug door het uitzenden van discrete energiekwanten in de vorm van secundaire electronen, X-stralen, lichtfotonen en fononen (warmte). Door de grootte van deze signalen te meten met geschikte detectoren, kan informatie bekomen worden over de topografie en de samenstelling van het oppervlak.

In de optische kolom en de specimenruimte heerst een toestand van hoogvacuüm om verstrooiing van de electronenbundel door residuele gasatomen, versnelde oxidatie van het filament, willekeurige elektrische ontladingen langs de optische as en contaminatie van het monster te vermijden.

Het te onderzoeken monster werd met behulp van een koolstoflaag gefixeerd op de monsterhouder. De niet-geleidende oxalaten werden vervolgens met een dunne goudlaag bedekt om oplading te vermijden.

2. BESCHRIJVING VAN DE OXALAATMETHODE

2.1. Het Y,Ba,Cu-systeem (9)

De precipitatie werd uitgevoerd in een gethermostatiseerde kast, door het samenbrengen van twee oplossingen via twee computergestuurde buretten. De eerste oplossing bevatte $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Door de verhouding van de concentraties van beide

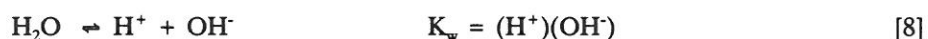
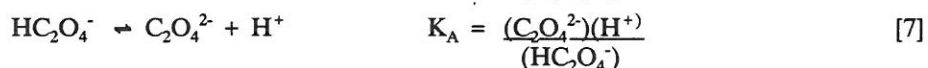
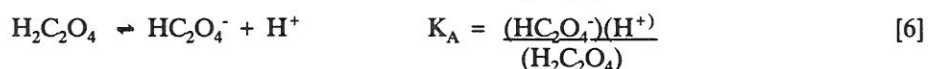
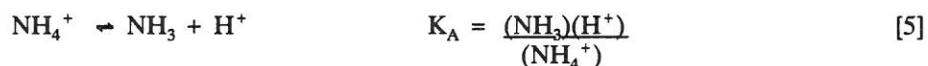
produkten te variëren, kon de precipitatie uitgevoerd worden bij verschillende pH-waarden.

De tweede oplossing bevatte, afhankelijk van het oxalaat dat moest bekomen worden, een of meerdere metaalnitraten. Voor een systeem dat de drie metaalionen bevat kunnen volgende reacties beschouwd worden :

- ionisering :

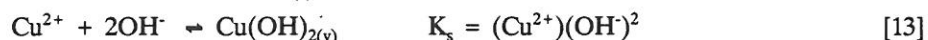
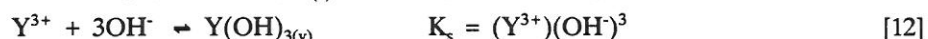
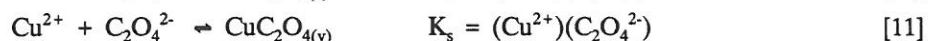
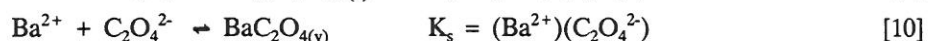
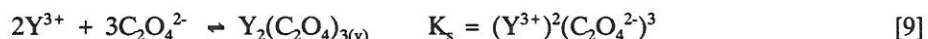


- reacties met water

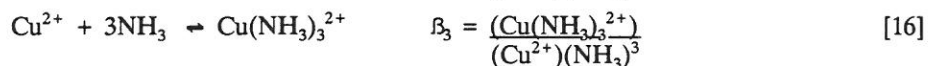
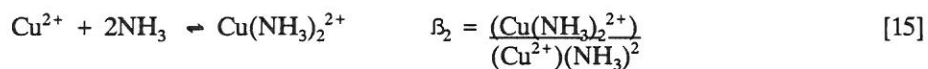
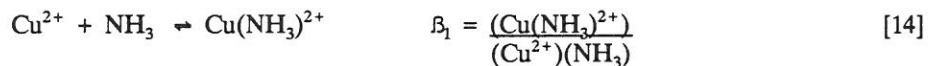


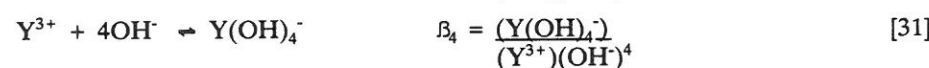
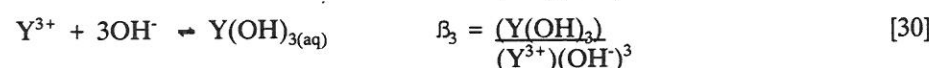
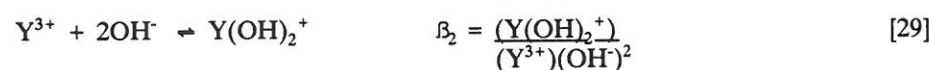
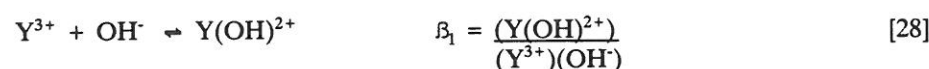
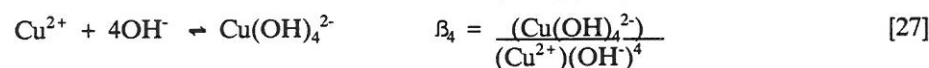
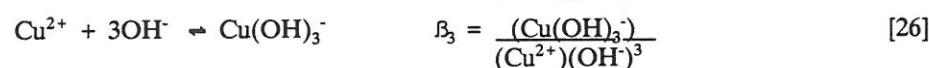
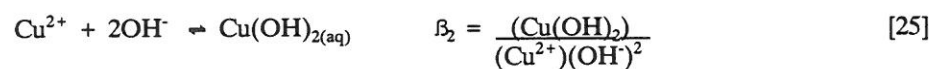
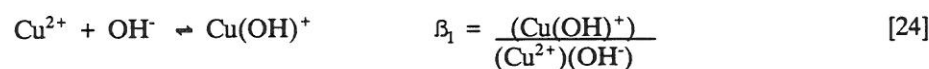
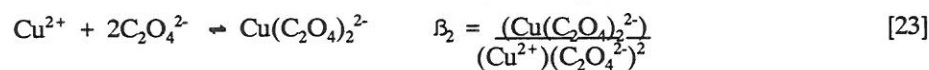
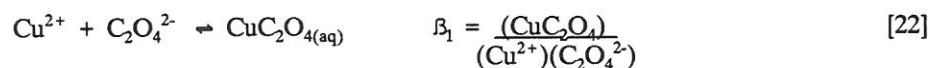
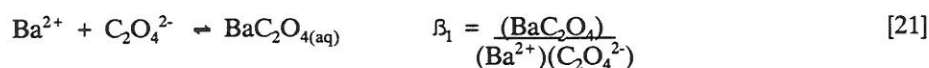
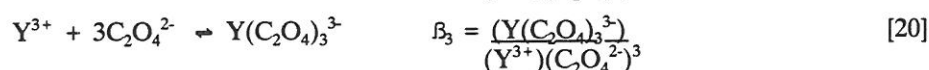
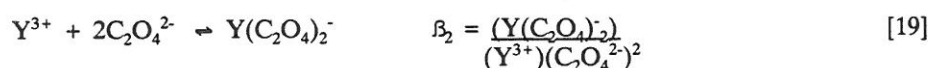
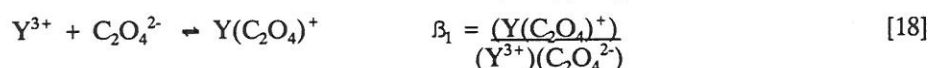
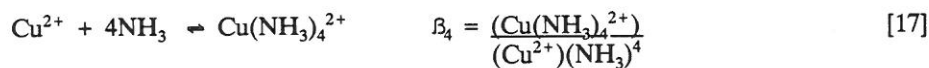
- reacties van de verschillende species onderling

* neerslagvorming



* complexvorming





Er wordt geen rekening gehouden met de hydrolyse van Cu^{2+} en Y^{3+} in zuur milieu. Deze hydrolyse bestaat maar de hydrolyseproducten zijn verwaarloosbaar t.o.v. de oxalaatcomponenten.

Vandaar dat volgende species in het eindsysteem beschouwd worden :

H^+ , Y^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , $C_2O_4^{2-}$, NH_3 , OH^- , NH_4^+ , $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $Y_2(C_2O_4)_{3(v)}$, $BaC_2O_{4(v)}$, $CuC_2O_{4(v)}$, $Y(OH)_{3(v)}$, $Cu(OH)_{2(v)}$, $Cu(NH_3)^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Y(C_2O_4)^+$, $Y(C_2O_4)_2^-$, $Y(C_2O_4)_3^{3-}$, $BaC_2O_{4(aq)}$, $CuC_2O_{4(aq)}$, $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$, $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_{2(aq)}$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Y(OH)^{2+}$, $Y(OH)_2^+$, $Y(OH)_{3(aq)}$, $Y(OH)_4^-$.

In deze opsomming wordt er een onderscheid gemaakt tussen een chemisch species en een chemische substantie. Zo zijn vb. $BaC_2O_{4(aq)}$ en $BaC_2O_{4(v)}$ dezelfde chemische substanties, maar verschillende chemische species.

In de opsomming ontbreken twee species : H_2O en NO_3^- . NO_3^- is echter bij geen enkel chemisch evenwicht betrokken en kan daarom fysicochemisch als een inerte stof beschouwd worden. Vermits enkel verdunde oplossingen gebruikt worden, mag ook water, het oplosmiddel, uit de opsomming weggelaten worden.

Voor elk 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 werden, zoals zeer gebruikelijk in dit soort problemen, H^+ , Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , $C_2O_4^{2-}$ en NH_3 gekozen.

Elk niet-fundamenteel species in de oplossing kan dan beschouwd worden als samengesteld uit meerdere fundamentele componenten (tabel 1, kolommen 1 en 3).

De evenwichtsconstanten, gekoppeld aan deze reacties werden overgenomen van F. Caillaud en Martell & Smith (10, 15) (tabel 1, kolom 2).

De andere gegevens, nodig voor de berekeningen, zijn de analytische of totale concentraties aan $H_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $Y(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ (tabel 2).

Deze totale concentraties kunnen vrij gekozen worden, daarom worden ze onafhankelijke eigenschappen van het systeem genoemd.

Andere eigenschappen, zoals de pH van de eindoplossing, zijn afhankelijke eigenschappen. Twee verschillende systemen kunnen dezelfde pH hebben. Maar

twee oplossingen met dezelfde onafhankelijke eigenschappen zijn thermodynamisch identisch.

Met behulp van de vormingsconstanten en de hoeveelheden produkt, gebruikt voor de bereiding van de oplossingen, kan dan de concentratie van elk species berekend worden via een computerprogramma zoals Solgaswater (11, 12) of Gibbs.

Een systeem waarin Y, Ba en Cu aanwezig zijn, wordt beschreven door vijf onafhankelijke eigenschappen of door vier onafhankelijke en één afhankelijke eigenschap. Door bijkomende voorwaarden wordt het aantal vrije concentraties gereduceerd. Voor een YBaCu-oxalaat in een welbepaalde Y/Ba/Cu-verhouding is de vrije keuze tot drie gedaald.

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 moest toegepast worden.

Er werd berekend welke totale concentraties nodig zijn om een neerslag met een welbepaalde Y/Ba/Cu-verhouding te verkrijgen.

Dan werd het neerslag gesynthetiseerd en daarna geanalyseerd via AAS-metingen van de moederloog. Met behulp van de analyseresultaten werden de oplosbaarheidsprodukten van de oxalaten aangepast en nieuwe startconcentraties berekend. De procedure werd herhaald totdat het neerslag met de gewenste samenstelling bekomen werd.

Als voorbeeld wordt het resultaat van de laatste berekeningsstap van het $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 6CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ vertrekkende van een 0.1 M $H_2C_2O_4$, 0.3 M $(NH_4)_2C_2O_4$ en 0.04 M $Y(NO_3)_3$ voorgesteld (tabel 1 - 3).

Voor de hydroxide-complexen werden de reacties [24 - 31] herschreven tot :



Vandaar dat in tabel 1 (kolom 3) de waarde +1 staat voor de fundamentele component Cu^{2+} of Y^{3+} en de waarde -n voor de fundamentele component H^+ .

De bijkomende vormingsconstanten worden gegeven door de uitdrukkingen :

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{(\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n})(\text{H}^+)^n}{(\text{Cu}^{2+})} \\
 &= \frac{(\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n})(\text{H}^+)^n(\text{OH}^-)^n}{(\text{Cu}^{2+})(\text{OH}^-)^n} \\
 &= \beta_n \cdot K_w^n
 \end{aligned}
 \quad [24 - 27]$$

en

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{(\text{Y}(\text{OH})_n^{3-n})(\text{H}^+)^n}{(\text{Y}^{3+})} \\
 &= \frac{(\text{Y}(\text{OH})_n^{3-n})(\text{H}^+)^n(\text{OH}^-)^n}{(\text{Y}^{3+})(\text{OH}^-)^n} \\
 &= \beta_n \cdot K_w^n
 \end{aligned}
 \quad [28 - 31]$$

Omwille van de aanwezigheid van K_w in de uitdrukking van de vormingsconstante van de hydroxide-complexen, wordt een negatieve waarde voor $\log K$ gevonden (tabel 1, kolom 2).

Tabel 1

Fundamentele en samengestelde species	log (vormingsconstanten)	Opbouw van de samengestelde componenten in functie van de fundamentele species.					
		Y ³⁺	H ⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cu ²⁺	NH ₃
Y ³⁺	0.00000	1	0	0	0	0	0
H ⁺	0.00000	0	1	0	0	0	0
C ₂ O ₄ ²⁻	0.00000	0	0	1	0	0	0
Ba ²⁺	0.00000	0	0	0	1	0	0
Cu ²⁺	0.00000	0	0	0	0	1	0
NH ₃	0.00000	0	0	0	0	0	1
OH ⁻	-14.0000	0	-1	0	0	0	0
NH ₄ ⁺	9.20000	0	1	0	0	0	1
BaC ₂ O _{4(aq)}	2.30000	0	0	1	1	0	0
CuC ₂ O _{4(aq)}	6.70000	0	0	1	0	1	0
Cu(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻	10.2000	0	0	2	0	1	0
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	4.20000	0	0	0	0	1	1
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	7.80000	0	0	0	0	1	2
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	10.8000	0	0	0	0	1	3
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	13.0000	0	0	0	0	1	4
HC ₂ O ₄ ⁻	4.26000	0	1	1	0	0	0
H ₂ C ₂ O ₄	5.51000	0	2	1	0	0	0
Y(OH) ₂ ²⁺	-7.70000	1	-1	0	0	0	0
Y(C ₂ O ₄) ⁺	6.50000	1	0	1	0	0	0
Y(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	10.9000	1	0	2	0	0	0
Y(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	11.4000	1	0	3	0	0	0
Y(OH) ₂ ⁺	-16.4000	1	-2	0	0	0	0
Y(OH) _{3(aq)}	-26.0000	1	-3	0	0	0	0
Y(OH) ₄ ⁻	-36.5000	1	-4	0	0	0	0
Cu(OH) ⁺	-7.90000	0	-1	0	0	1	0
Cu(OH) _{2(aq)}	-16.2000	0	-2	0	0	1	0
Cu(OH) ₃ ⁻	-27.0000	0	-3	0	0	1	0
Cu(OH) ₄ ²⁻	-40.1000	0	-4	0	0	1	0
Y(OH) _{3(v)}	-18.0000	1	-3	0	0	0	0
Cu(OH) _{2(v)}	-8.70000	0	-2	0	0	1	0
Y ₂ (C ₂ O ₄) _{3(v)}	26.5000	2	0	3	0	0	0
BaC ₂ O _{4(v)}	6.33000	0	0	1	1	0	0
CuC ₂ O _{4(v)}	9.40000	0	0	1	0	1	0

Tabel 2 : gegevens in verband met de samenstelling van beide oplossingen.

		oplossing 1	oplossing 2
volume		50 ml	50 ml
totale concentratie aan	Y^{3+}	0.040 M	-
	H^{+}	-	0.800 M
	$C_2O_4^{2-}$	-	0.400 M
	Ba^{2+}	0.087 M	-
	Cu^{2+}	0.126 M	-
	NH_3	-	0.600 M

Met het oog op de wederzijdse verdunning werden de concentraties van de startoplossingen verdubbeld. Op die manier was de totale concentratie constant gedurende de hele procedure en mocht verwacht worden dat ook het neerslag een constante samenstelling had. Om dit te controleren werd het precipitaat afgefiltreerd en geanalyseerd telkens nadat één derde van de oplossingen samengevoegd werd. Er werden geen opvallende verschillen gevonden tussen de verschillende neerslagen, wat ook een aanwijzing is dat de neerslagvorming thermodynamisch gecontroleerd is.

Na toepassen van het Solgaswater programma met behulp van de gegevens uit tabel 1 en 2, werden de volgende resultaten (tabel 3) bekomen.

Tabel 3 : resultaten verkregen met het Solgaswater programma.

		Concentratie (mol/l) startoplossing	Concentratie (mol/l) na samenvoegen
TC van	Y^{3+}	0.04000	0.02000
	Ba^{2+}	0.08700	0.04350
	Cu^{2+}	0.12600	0.06300
	$C_2O_4^{2-}$	0.40000	0.20000
C van	$Y_2(C_2O_4)_3(v)$	-	0.00997
	$BaC_2O_4(v)$	-	0.04025
	$CuC_2O_4(v)$	-	0.06007
	Y^{3+}	0.03998	0.00000
	Ba^{2+}	0.08700	0.00316
	Cu^{2+}	0.12597	0.00000
	$BaC_2O_4(aq)$	-	0.00009
	$CuC_2O_4(aq)$	-	0.00200
	$Cu(C_2O_4)_2^{2-}$	-	0.00094
	$Y(OH)^{2+}$	0.00002	0.00000
	$Cu(OH)^+$	0.00003	0.00000

TC = totale concentratie

C = concentratie

Naast 0.00997 M $Y_2(C_2O_4)_3$, 0.04025 M BaC_2O_4 en 0.06007 M $Cu(NO_3)_2$, zijn ook nog een bepaalde hoeveelheid Ba^{2+} , $CuC_2O_4(aq)$ en $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$ in de eindoplossing aanwezig.

De term mol/l verwijst bij de oxalaatneerslagen naar de hoeveelheid (mol) neerslag gevormd bij samenvoegen van 500 ml metaalnitraatoplossing (tabel 2, oplossing 1) en 500 ml oxalaatoplossing (tabel 2, oplossing 2).

Voor de synthese van de enkelvoudige en binaire oxalaten werd bij de berekeningen

een concentratie gelijk aan nul ingevuld voor de metaalnitraten die in de oplossing ontbraken. Verder verliepen de berekeningen op analoge wijze als voor de ternaire oxalaten.

2.2. Het Pb,Ti-systeem (13)

De loodtitanyl-oxalaatprecursor werd bereid door een oplossing die $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bevatte, te mengen met een oplossing van $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$.

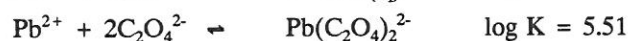
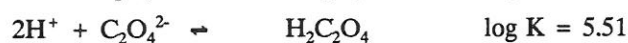
Een stabiele $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing werd gesynthetiseerd vertrekkende van een waterige TiCl_4 -oplossing (14). Een gelatineus neerslag van $\text{Ti}(\text{OH})_4$ werd gevormd door aan deze TiCl_4 -oplossing, geplaatst in een ijsbad, een NH_3 -oplossing onder voortdurend roeren, toe te voegen. Het gevormde $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -neerslag werd afgefiltreerd en overvloedig gewassen tot het chloride-vrij was. $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ werd bekomen door het vers bereide $\text{Ti}(\text{OH})_4$ langzaam op te lossen in een 7 N HNO_3 -oplossing, die in een ijsbad geplaatst was.

De $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing werd bewaard in de ijskast. De exacte Ti-concentratie werd bepaald via AAS.

Omdat $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ enkel oplosbaar was in een sterk zuur milieu, was de oplosbaarheid van de oxalaatneerslagen hoog. Vandaar dat de samenstelling van het neerslag niet dezelfde was als de samenstelling van de startoplossing, zodat ook hier een iteratieve aanpassingsmethode moest toegepast worden.

De volgende evenwichten en bijhorende evenwichtsconstanten (15) werden in rekening gebracht :

* In oplossing



* Neerslag



Vorming van $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ en $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{v})}$ werd niet beschouwd omdat in sterk zuur milieu gewerkt werd.

Vandaar dat volgende species in het systeem beschouwd werden : TiO^{2+} , H^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Pb^{2+} , NO_3^- , OH^- , $\text{PbC}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, HC_2O_4^- , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{TiOC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$, $\text{PbC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$.

Met behulp van de verschillende evenwichtconstanten en de gebruikte hoeveelheden produkt kon dan de concentratie van elk species berekend worden via het Solgas-water programma.

3. SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN DE ENKELVOUDIGE OXALATEN

3.1. Synthese

* Yttriumoxalaat

Onafhankelijk van de verhouding $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ werd steeds $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bekomen (tabel 4), zoals kan worden afgeleid uit het totale gewichtsverlies bij een TGA-experiment (Hoofdstuk III).

Tabel 4 : Eindprodukt in functie van $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ -verhouding.

nummer oplossing	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (mol/l)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	eindprodukt
1	0.04	0.4	0.4	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2	0.04	$\frac{1}{3} \times 0.8$	$\frac{2}{3} \times 0.8$	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
3	0.04	$\frac{2}{3} \times 0.8$	$\frac{1}{3} \times 0.8$	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

De hoeveelheid $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ werd in alle experimenten zodanig gekozen dat Y^{3+} bijna kwantitatief neersloeg. Vertrekkende van een 0.04 M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ oplossing, werd 0.0997 M $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gevonden.

* Bariumoxalaat

De aard van het produkt, gevormd bij het samenvoegen van een $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing en een oxalaatoplossing, was afhankelijk van de verhouding $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ of m.a.w. van de pH van de startoplossing.

In overmaat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ werd zuiver BaC_2O_4 gevormd. Bij gelijke hoeveelheden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ sloeg naast het neutrale BaC_2O_4 , ook de zure vorm $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ neer. Naarmate de hoeveelheid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ t.o.v. de hoeveelheid $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ steeg, werd relatief meer $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gevormd. De aard van het eindproduct werd afgeleid van de gewichtspercentages en van de gevormde gassen bekomen bij het opwarmen van het oxalaat tijdens een TGA-experiment (Hoofdstuk III).

Tabel 5 : Eindproduct in functie van de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ -verhouding.

nummer oplossing	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (mol/l)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	eindproduct
1	0.08	0.00	0.80	BaC_2O_4
2	0.08	0.26	0.54	BaC_2O_4
3	0.08	0.40	0.40	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,10\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
4	0.08	0.54	0.26	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,85\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
5	0.08	0.80	0.00	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,93\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Vertrekkende van oplossing nummer drie, werd experimenteel 0.03858 M BaC_2O_4 gevonden. Via het Solgaswater programma werd een pK_s -waarde gelijk aan 5.59 gevonden. Deze waarde ligt beduidend lager dan de pK_s van 6.50 die door Caillaud (10) gebruikt werd. Uit de berekeningen volgt dat, indien er 0.03858 M $\text{BaC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$ neerslag gevormd wordt, er 0.0009 M Ba^{2+} en 0.00051 M $\text{BaC}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ in oplossing aanwezig blijft.

* Koperoxalaat

Zoals voor de synthese van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, was de aard van het eindproduct, gevormd door het samenvoegen van een oplossing van $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enerzijds en een oxalaatoplossing anderzijds, onafhankelijk van de pH van de startoplossing. Toepassen van het Solgaswater programma gaf volgend resultaat (tabel 6).

Tabel 6

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol/l)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mol/l)	pK_s	hoeveelheid theoretisch (mol/l)	neerslag experimenteel (mol/l)
0.12	0.4	0.4	7.5	/	0.05563
			9.50	0.05182	
			9.80	0.05563	

Caillaud gebruikte voor zijn berekeningen een pK_s -waarde gelijk aan 7.5. Volgens onze berekeningen slaat dan geen $\text{CuC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$ neer, maar blijft koper als $\text{CuC}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ en $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ in de oplossing aanwezig.

Invullen van de experimenteel gevonden hoeveelheid $\text{CuC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$ in het solgas-water programma geeft een pK_s -waarde gelijk aan 9.80. Naast 0.05563 M $\text{CuC}_2\text{O}_{4(\text{v})}$ zijn 0.00079 M $\text{CuC}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ en 0.00358 M $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ aanwezig.

* Titanyloxalaat

Samenvoegen van een $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing en een $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oplossing geeft geen neerslag. TiOC_2O_4 werd verkregen door in een waterige TiCl_4 -oplossing, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ op te lossen. Aan deze oplossing werd zeer langzaam een halve volumehoeveelheid (t.o.v. de hoeveelheid TiCl_4 -oplossing) ethanol toegedruppeld, zonder roeren. Na één nacht staan, kon TiOC_2O_4 afgefiltreerd worden (16).

* Loodoxalaat

PbC_2O_4 werd gevormd door het samenvoegen van een 0.1885 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing en een 0.7 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -oplossing.

3.2. Karakterisatie

* Infrarood-spectroscopie

De toewijzing van de IR-banden is gebaseerd op de normaalcoördinaatanalyse, toegepast op moleculaire modellen van 1 : 1 oxalaatcomplexen, beschreven door Fujita (17).

Tabel 7 : IR-pieken (cm^{-1}) van de afzonderlijke oxalaten.

$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	BaC_2O_4	CuC_2O_4	TiOC_2O_4	PbC_2O_4	bandtoewijzing
3480		3450	3400(b)		$\nu(\text{OH})$
3190					
3090					
2890	2900	2980 2930		2940	combinatie banden (18)
1750					
1600(breed)	1600(b)	1670(b)	1665	1600(b)	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$
1445	1470	1425	1400	1360	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$
1365	1400	1360	1355	1320	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
1320	1305	1320	1305	1280	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
	1295		1245		
805	770	825	840	780	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{MO})$
800	755			770	
500	520	505	525	525	ring.def., $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
				500	
380	400	390	465	395	$\nu(\text{MO})$, ring def.
	340	320	405	370	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CC})$

Volgens Fujita zijn de krachtconstanten van $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ en $\nu(\text{M}-\text{O})$ vergelijkbaar qua grootte en is er een sterke koppeling van de vibraties omdat de symmetrie van de chelaatring laag is.

* X-stralen diffractie

Het aantal watermoleculen gebonden op Y-oxalaat is afhankelijk van de synthese-omstandigheden. XRD-referentiespektra van Y-oxalaat met 2, 6 en 10 H_2O -moleculen zijn in de literatuur gegeven. Het XRD-spektrum (fig. 6) van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, gevormd onder onze synthesevoorwaarden, vertoont een aantal scherpe pieken met maximale d-waarden van 6.1085, 5.9854 en 4.2806.

XRD geeft verschillende spektra voor de oxalaten gevormd bij verschillende $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ -verhoudingen. Voor zuiver BaC_2O_4 komt het experimentele XRD-spektrum overeen met het referentiespektrum gegeven door Marta (19). Voor $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ werd een complex XRD-spektrum gevonden; na verwarmen van het produkt tot 300°C werd het spektrum van BaC_2O_4 teruggevonden.

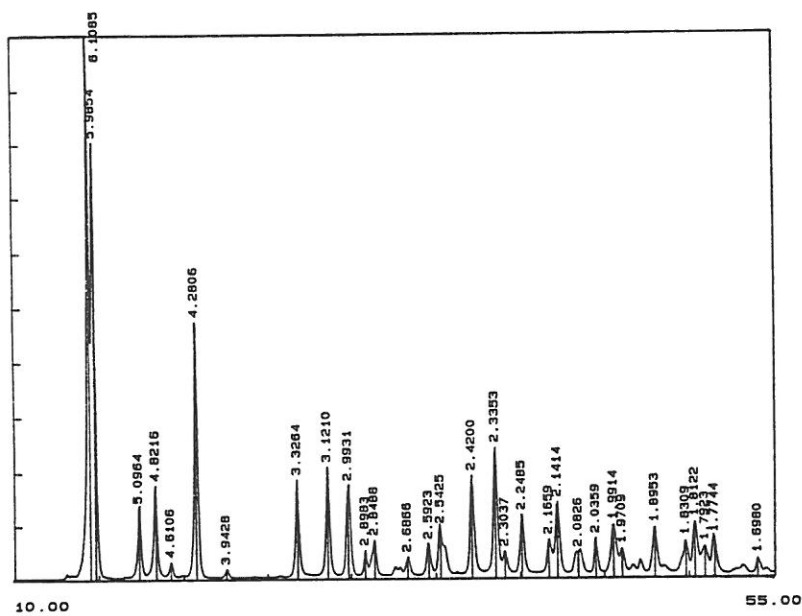


Fig. 6 : XRD-spectrum van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ (met bijhorende d-waarden).

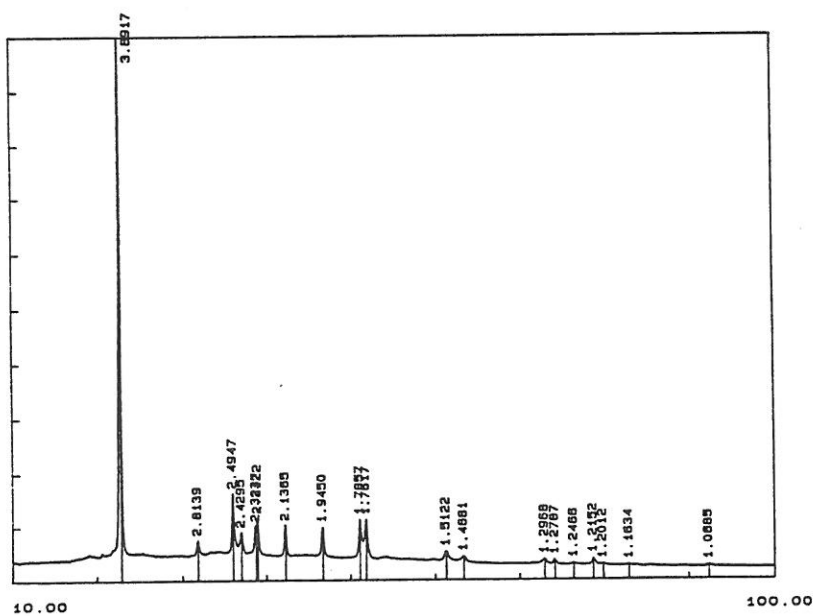


Fig. 7 : XRD-spectrum van $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$ (met bijhorende d-waarden).

Het XRD-spektrum (fig. 7), met een maximale piek bij $d=3.8917$, komt overeen met het referentiespektrum van $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ met $0 < n < 1$ (20).

De amorfe aard van het TiOC_2O_4 neerslag wordt bewezen door het diffuse XRD-spektrum. Slechts na opwarmen van het produkt worden scherpe pieken, karakteristiek voor TiO_2 , gevonden.

Voor PbC_2O_4 komt het experimenteel gevonden XRD-spektrum (fig. 8) overeen met het referentiespektrum (21).

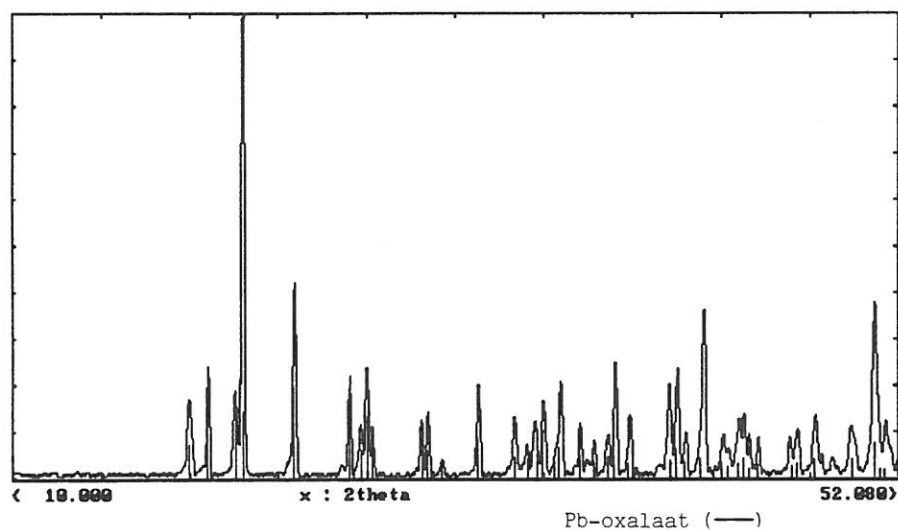


Fig. 8 : XRD-spektrum van PbC_2O_4 .

* Scanningelectronmicroscopie en deeltjesgrootte

Yttriumoxalaat is opgebouwd uit rechthoekige kristallen van de grootte-orde $0.7 - 2.0 \mu\text{m}$ (fig. 9a). Dit is in overeenstemming met de resultaten van Clark (22). De deeltjesgrootte-distributiecurve toont een eerste (klein) maximum bij $0.6 \mu\text{m}$ en een tweede maximum bij $2.7 \mu\text{m}$ (fig. 9b).

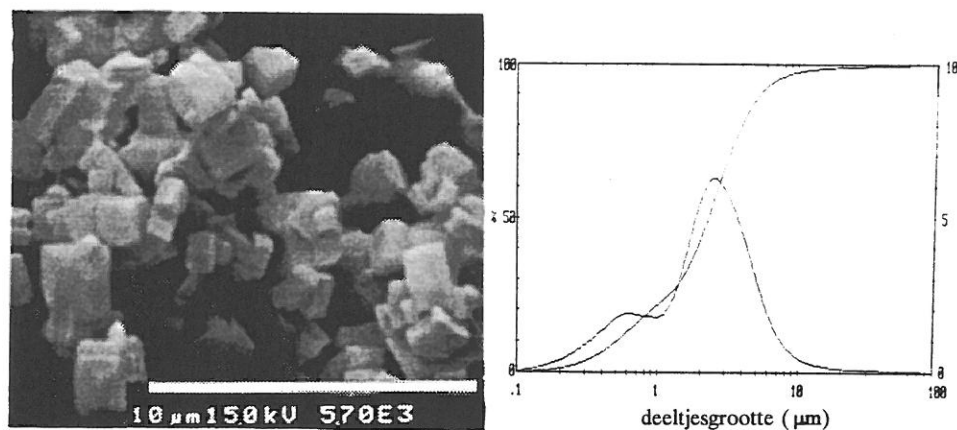


Fig. 9 : a) SEM- en b) deeltjesgrootte-metingen van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$.

BaC_2O_4 bestaat uit platte staafjes met een lengte variërend tussen 6.5 en 25 μm (fig. 10a). Het zure $Ba(HC_2O_4)_2$ daarentegen bestaat uit grotere klompjes met een dwarsdoorsnede van 20-35 μm en een lengte van 50 μm (fig. 10b).

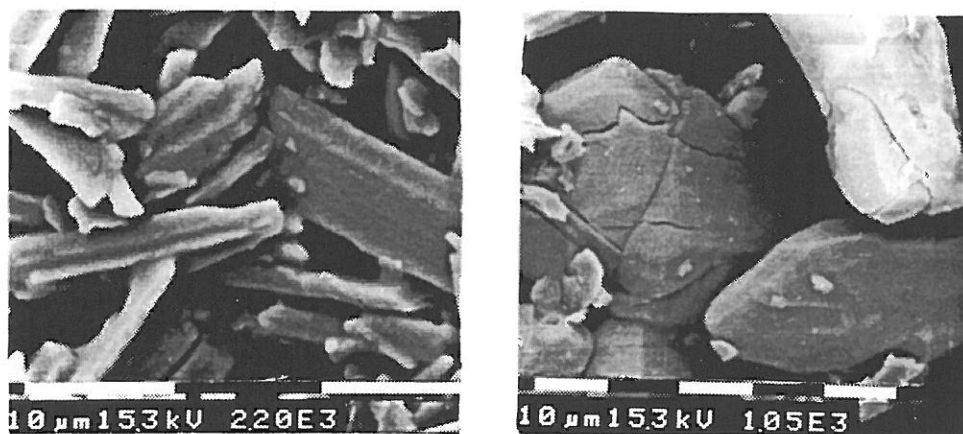


Fig. 10 : SEM-foto's van a) BaC_2O_4 en b) $Ba(HC_2O_4)_2$.

Deeltjesgrootte-metingen geven voor BaC_2O_4 een maximum bij 20-22.5 μm. $Ba(HC_2O_4)_2$ is duidelijk groter met een maximum bij 45-54 μm en een distributie hoofdzakelijk tussen 20-100 μm.

Dirksen (23) veronderstelt op basis van de morfologie van CuC_2O_4 dat de deeltjes gevormd worden via een aggregatieproces. SEM-foto's (fig. 11a) tonen inderdaad

submicron groei-eenheden die samen de aggregaatbolletjes vormen. Fig. 11b toont voor CuC_2O_4 een nauwe distributiecure met een maximum bij 14-16 μm . Deze waarde komt overeen met de grootte van de aggregaatbolletjes en niet met de afzonderlijke groei-eenheden.

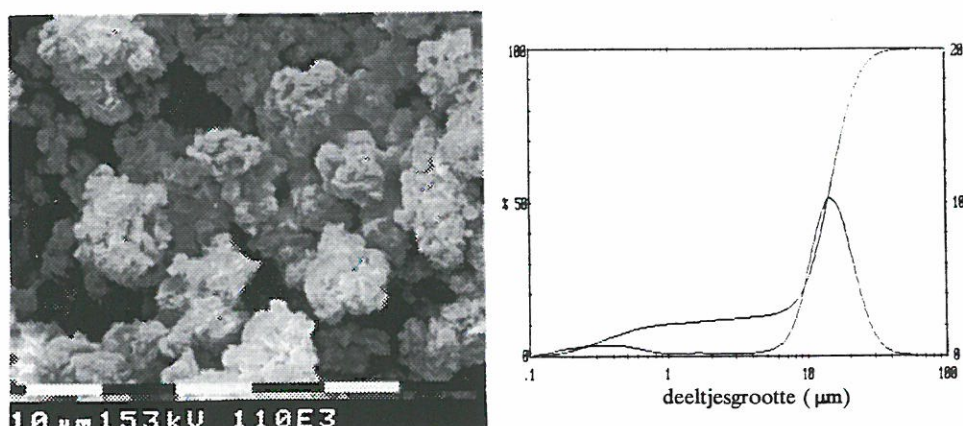


Fig. 11 : a) SEM- en b) deeltjesgrootte-meting van CuC_2O_4 .

Grases (24) bestudeerde de kristalgroei van PbC_2O_4 . Hij concludeerde dat hoofdzakelijk de snelheid waarmee de loodnitraatoplossing en de oxalaatoplossing gemengd werden de vorm van de kristallen bepaalde. De temperatuur, de ionische sterkte en de lood- en oxalaatconcentratie beïnvloeden slechts in geringe mate de vorm van de kristallen. Na korte mengtijden (2 uur) werden naaldvormig vertakte kristallen bekomen, na langere mengtijden (24 uur) werden veelhoekige kristallen gevormd. Onder onze syntheseomstandigheden werden veelhoekige kristallen gevormd die qua vorm en grootte vergelijkbaar zijn met deze bekomen door Grases na lange mengtijden (fig. 12).

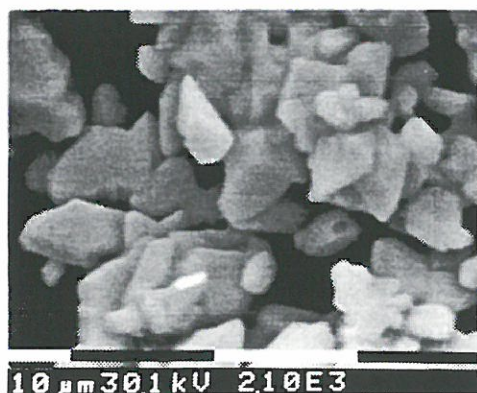


Fig. 12 : SEM-opname van PbC_2O_4 .

Zoals het XRD-spectrum van TiOC_2O_4 doet vermoeden, toont de SEM-opname geen afzonderlijk gevormde kristallen, maar een amorfe produktmassa.

4. DE SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN BINAIRE OXALATEN

4.1. Synthese

*** Het Y,Ba,Cu-systeem**

Alvorens de ternaire oxalaatneerslagen, als precursoren voor de supergeleidende oxiden, te synthetiseren, werd nagegaan welke concentraties nodig waren om de binaire oxalaten, met ongeveer dezelfde metaalverhouding als de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ supergeleider, te bereiden.

Voor de binaire oxalaten werden de berekeningen uitgevoerd voor twee systemen bij verschillende pH. De concentratie van $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ en één van beide metaalnitraten werd vrij gekozen. De concentratie van het andere metaalnitraat werd iteratief bepaald. De concentraties aan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ waren 0.4 M, 0.4 M enerzijds en 0.1 M, 0.3 M anderzijds.

De eerste neerslagen werden gevormd vertrekkende van nitraatoplossingen waarin de verhouding van de metalen Y/Ba, Y/Cu en Ba/Cu gelijk waren aan 1/2, 1/3 en 2/3.

Dit leverde echter oxalaten met een andere metaalverhouding (tabel 8 + 9).

Volgende bereidingen werden uitgevoerd, alvorens tot de oxalaten met gewenste metaalverhouding te komen :

Tabel 8 : Systeem : 0.4 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.4 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.Startconcentraties (mol/l)

Y	Ba	Y	Cu	Ba	Cu
0.04	0.0800	0.04	0.1200	0.08	0.1200
0.04	0.0823	0.04	0.1316	0.08	0.1360
0.04	0.0864	0.04	0.1289	0.08	0.1324
0.04	0.0844	0.04	0.1290	0.08	0.1337

Hoeveelheid neerslag gevormd (mol/l)

Y	Ba	Y	Cu	Ba	Cu
0.02	0.03795	0.02	0.05350	0.03850	0.04846
0.02	0.03885	0.02	0.06105	0.03835	0.06800
0.02	0.04135	0.02	0.05880	0.03830	0.05615
0.02	0.04005	0.02	0.06025	0.03800	0.05738

Verhouding in het neerslag

Y/Ba	Y/Cu	Ba/Cu
1/1.90	1/2.67	2/2.51
1/1.94	1/3.05	2/3.13
1/2.07	1/2.94	2/2.93
1/2.00	1/3.01	2/3.02

Tabel 9 : Systeem : 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.Startconcentraties (mol/l)

Y	Ba	Y	Cu	Ba	Cu
0.04	0.0777	0.04	0.1171	0.808	0.1349
0.04	0.0801	0.04	0.1365		
		0.04	0.1309		

Hoeveelheid neerslag gevormd (mol/l)

Y	Ba	Y	Cu	Ba	Cu
0.02	0.0382	0.02	0.04845	0.03925	0.05885
0.02	0.0394	0.02	0.06395		
		0.02	0.05910		

Verhouding in het neerslag

Y/Ba	Y/Cu	Ba/Cu
1/1.91	1/2.42	2/3.00
1/1.97	1/3.20	
	1/2.91	

Om tot de gewenste $Y/Ba = 1/2$, $Y/Cu = 1/3$ en $Ba/Cu = 2/3$ metaalverhoudingen te komen, is er een overmaat nodig van het metaal dat in de noemer van de breuk staat. Dit kan verklaard worden door het optreden van allerlei nevenreacties, zoals complexvorming en het feit dat bariumoxalaat alleen in een meer basisch milieu kwantitatief neerslaat.

*** Het Pb,Ti-systeem**

$PbC_2O_4 \cdot TiOC_2O_4 \cdot xH_2O$ werd bereid door het samenvoegen van een 0.7 M $H_2C_2O_4$ -oplossing en een oplossing die $TiO(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ en 3 M HNO_3 bevat. HNO_3 is afkomstig van de synthese van $TiO(NO_3)_2$, waarbij $Ti(OH)_4$ opgelost werd in een overmaat HNO_3 (zie 2.2.).

De volgende experimenten werden uitgevoerd :

Startconcentraties (mol/l)		Hoeveelheid neerslag (mol/l)		Verhouding Pb/Ti
Pb	Ti	Pb	Ti	
0.09805	0.09805	0.045525	0.043380	1.05/1
0.09200	0.09805	0.042155	0.043660	1/1.04
0.09425	0.09805	0.042895	0.043415	1/1.01

Het enkelvoudige TiOC_2O_4 werd niet gevormd wanneer $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ en oxaalzuur gemengd werden. In aanwezigheid van Pb bekomt men wel $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vertrekkende van Pb^{2+} , TiO^{2+} en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Er was een kleine overmaat $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ nodig om het oxalaat in de $\text{Pb/Ti} = 1/1$ verhouding te bekomen.

4.2. Karakterisatie

* Het Y,Ba,Cu-systeem

IR-spectroscopie : De IR-pieken van de binaire oxalaten komen overeen met deze gevonden voor de afzonderlijke oxalaten.

XRD en SEM : De curve die de verstrooide intensiteit in functie van de hoek 2θ weergeeft voor een vast kristallijn produkt, is praktisch overal gelijk aan nul, behalve bij welbepaalde hoeken waar scherpe maxima voorkomen, welke overeenkomen met de diffractiestralen.

Amorfe vaste produkten hebben een structuur gekarakteriseerd door een praktisch volledig gebrek aan periodiciteit. Het begrip orde verwijst naar het feit dat deze atomen behoorlijk dicht samengepakt zitten en een statistische voorkeur bezitten voor een bepaalde interatomaire afstand, met als gevolg een XRD-spektrum dat enkel één of twee brede maxima vertoont (6).

De XRD-spektra van de binaire oxalaten vertonen allen één of meerdere brede maxima die verwijzen naar het amorfe karakter van deze produkten.

Het XRD-spektrum van het Ba,Cu-oxalaat toont boven op de amorfe bult nog scherpe pieken die overeenkomen met de diffractielijnen van het afzonderlijke Ba- en Cu-oxalaat. Op de SEM-foto's zijn de grote bariumoxalaatstaven, ingebed in een amorfe massa van kleinere deeltjes, zichtbaar.

Ook voor het Y,Cu-oxalaat zijn scherpe diffractielijnen karakteristiek voor de afzonderlijke Y- en Ba-oxalaten zichtbaar boven een amorf achtergrond. De SEM-foto's tonen een amorf mengeling van polymorfe deeltjes van de grootteorde 3 - 6 μm . De typische rechthoekige vorm van de Y-oxalaten en de bolvorm van de Cu-oxalaataggregaten worden niet meer teruggevonden.

Het XRD-spektrum van Y,Ba-oxalaat vertoont enkel drie brede maxima; er zijn geen scherpe diffractielijnen aanwezig. Op de SEM-foto's zijn de grote kristallen, typisch voor Ba-oxalaat, verdwenen en is er enkel een amorf verdeling van polymorfe deeltjes zichtbaar.

Uit de SEM-foto's van Y,Cu- en Y,Ba-oxalaat kan besloten worden dat de aanwezigheid van yttrium de deeltjesgrootte van Cu-oxalaat en vooral van Ba-oxalaat verkleint.

* Het Pb,Ti-systeem

IR : Het IR-spektrum van het binaire Pb,Ti-oxalaat komt overeen met het spektrum gevonden door Van de Velde (19) en toont de pieken karakteristiek voor de vibraties tussen de verschillende atomen van de oxalaatgroep enerzijds en het metaal en de oxalaatgroep anderzijds.

XRD en SEM : Het XRD-spektrum van Pb,Ti-oxalaat vertoont een amorf achtergrond met daarboven enkele pieken bij 2θ -waarden die niet teruggevonden worden bij de afzonderlijke Pb- of Ti-oxalaten.

Deeltjesgrootte-metingen geven 2 maxima in de curve van de deeltjesgrootte in functie van de populatie. Een eerste klein maximum bij 0.26 - 0.30 μm en een tweede bij 7.75 - 9 μm .

SEM toont bolvormige aggregaten waarvan de grootte overeenkomt met het tweede maximum in de deeltjesgrootte-curve.

Uit deze gegevens kan besloten worden dat, in het geval van Pb,Ti-oxalaat, er een complex oxalaat en niet een mengsel van de afzonderlijke oxalaten, gevormd werd.

5. SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN DE TERNAIRE OXALATEN

5.1. Synthese

Ook voor het ternaire $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 6CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ werden de berekeningen uitgevoerd bij twee pH-waarden. De concentraties van $H_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ en $Y(NO_3)_3$ werden vrij gekozen en waren gelijk aan 0.4 M, 0.4 M, 0.04 M voor het ene systeem en 0.1 M, 0.3 M, 0.04 M voor het andere. De concentraties van $Ba(NO_3)_2$ en $Cu(NO_3)_2$ werden experimenteel bepaald. De resultaten van deze bewerkingen worden samengevat in onderstaande tabel.

Tabel 10: Startconcentraties van Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} voor het bekomen van een $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 6CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ neerslag.

* Systeem 1 : 0.4 M $H_2C_2O_4$ -0.4 M $(NH_4)_2C_2O_4$

Metaalion	Beginconcentraties (mol/l)	pK_s	hoeveelheid neerslag	
			theoretisch (mol/l)	experimenteel (mol/l)
Y	0.0400	26.5	0.02000	0.02000
Ba	0.0863	6.11	0.03996	0.03993
Cu	0.1275	9.30	0.05921	0.05922

* Systeem 2 : 0.1 M $H_2C_2O_4$ -0.3 M $(NH_4)_2C_2O_4$

Metaalion	Beginconcentraties (mol/l)	pK_s	hoeveelheid neerslag	
			theoretisch (mol/l)	experimenteel (mol/l)
Y	0.0400	26.5	0.02000	0.02000
Ba	0.0870	6.33	0.04025	0.04029
Cu	0.1260	9.40	0.06007	0.05926

Een grotere $pK_{s,Ba}$ -waarde voor systeem 2 kan verklaard worden door het minder zure karakter van deze oplossing. Ook voor de ternaire systemen zal, omwille van de complexvorming en de oplosbaarheid van het bariumoxalaatneerslag, een grotere

hoeveelheid $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ moeten toegevoegd worden dan op basis van de Y/Ba/Cu-verhouding verwacht wordt.

Naast het '123'-oxalaat werden nog verschillende andere ternaire oxalaten met een welbepaalde Y/Ba/Cu-verhouding gesynthetiseerd. De resultaten van de experimentele bereidingen en bijhorende berekeningen voor het 0.4 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 0.4 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ systeem zijn samengevat in onderstaande tabel.

Tabel 11 : Startconcentraties voor de bereiding van ternaire oxalaten met een welbepaalde Y/Ba/Cu-verhouding.

Metaal-ion	Beginconcentratie (mol/l)	pK_s	Hoeveelheid neerslag		Verhouding
			Theoretisch (mol/l)	Experimenteel (mol/l)	
Y	0.04000	26.5	0.01988	0.01983	1
Ba	0.08500	6.12	0.04130	0.03960	2
Cu	0.10896	9.37	0.04743	0.04988	2.51
Y	0.04000	26.5	0.02000	0.02000	1
Ba	0.08772	6.12	0.04002	0.04014	2.01
Cu	0.14722	9.37	0.07008	0.06997	3.50
Y	0.04000	26.5	0.02000	0.02000	1
Ba	0.08958	6.12	0.04003	0.04033	2.02
Cu	0.16654	9.37	0.08002	0.07988	3.99
Y	0.04000	26.5	0.01980	0.01980	1
Ba	0.09110	6.16	0.04006	0.03999	2.02
Cu	0.18690	9.26	0.08958	0.08956	4.52
Y	0.04000	26.5	0.01982	0.01922	1
Ba	0.09382	6.17	0.04019	0.04038	2.03
Cu	0.20512	9.44	0.09798	0.10012	5.01

Na de synthese van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in 1986, konden enkele jaren later ook $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ bereid worden door thermische behandeling van het precursormateriaal bij één atmosfeer. Na dit succes werd geprobeerd ook andere componenten uit de $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$ -reeks te synthetiseren.

Tot op heden is men er niet in geslaagd deze produkten in zuivere toestand te synthetiseren bij één atmosfeer. Thermische ontbinding van de oxalaatprecursoren $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot (6+n)CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ met $n = -1, 3, 4$ gaf niet de overeenkomstige oxiden.

In de volgende hoofdstukken zal daarom de aandacht vooral uitgaan naar de synthese en karakterisatie van $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$ -oxiden met $n = 0, 1$ en 2 .

5.2. Karakterisatie

- IR : De 123-, 247- en 124-oxalaten geven hetzelfde IR-spektrum (tabel 12).
De golfgetallen (cm^{-1}) van de verschillende IR-pieken komen overeen met de waarden gegeven door Liu (26).

Tabel 12 : IR-pieken (cm^{-1}) van de ternaire oxalaten.

n = 0	n = 1	n = 2	bandtoewijzing
3500 (breed)	3500 (breed)	3500 (breed)	$\nu(OH)$
1700 - 1600	1700 - 1600	1700 - 1600	$\nu(OH)$, $\nu(C=O)$
1460	1440	1450	$\nu(CO)$, $\nu(CC)$
1360	1360	1365	$\nu(CO)$, $\nu(O-C=O)$
1320	1310	1320	$\nu(CO)$, $\nu(O-C=O)$
825	820	825	$\delta(O-C=O)$, $\nu(MO)$
795	790	795	ringdef., $\delta(O-C=O)$
505	500	505	$\nu(MO)$, ringdef.
385	375	385	$\delta(O-C=O)$, $\nu(CC)$

- XRD en SEM : Het XRD-spektrum toont dat de ternaire oxalaten een lagere kristalliniteit bezitten dan de individuele oxalaten, gesynthetiseerd onder dezelfde omstandigheden (27). Opnieuw zijn, zoals voor de binaire oxalaten, de XRD-pieken karakteristiek voor barium- en koperoxalaat zichtbaar boven op een amorf achtergrondspektrum (fig. 13).

SEM toont afzonderlijke kristallen ingebed in een amorse produktmassa. De deeltjes, verschillend van vorm, zijn van de grootte-orde 3 - 7 μm ; waarden die duidelijk lager zijn dan deze bekomen voor de afzonderlijke Ba- en Cu-oxalaten.

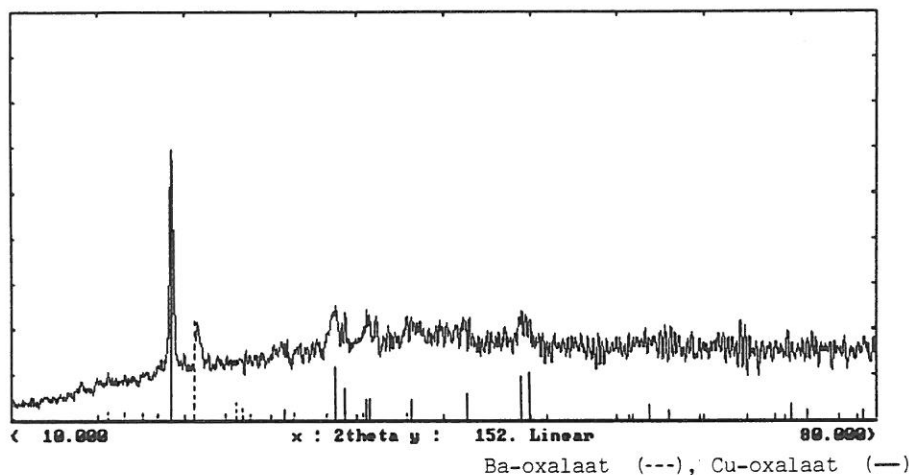


Fig. 13 : XRD-spektrum van Y,Ba,Cu-oxalaat.

6. BESLUIT

De oxalaatmethode is een geschikte methode voor de aanmaak van precursoren voor de synthese van allerlei perovskietverbindingen.

Daar waar de afzonderlijke oxalaten (behalve titanyloxalaat) kristallijne produkten zijn, vertonen de binaire en ternaire oxalaten eerder een amorf karakter.

Voor het Y,Ba,Cu-systeem blijkt uit SEM-metingen dat er een verlaging van de deeltjesgrootte is opgetreden voor de binaire en ternaire oxalaten en dat de typische kristalvormen, aanwezig in de afzonderlijke oxalaten, grotendeels verdwenen zijn in de binaire en ternaire oxalaten, behalve voor het Ba,Cu-oxalaat. In het XRD-spektrum zijn wel nog pieken, karakteristiek voor de verschillende afzonderlijke oxalaten, boven op een amorse achtergrond zichtbaar.

Voor het Pb,Ti-systeem is er geen overeenkomst meer tussen het XRD-spektrum van de afzonderlijke en de samengestelde oxalaten en tonen de SEM-foto's andere kristalvormen voor de afzonderlijke en binaire oxalaten.

7. REFERENCES

1. G. Christian, Analytical Chemistry, J. Wiley & Sons, New York, 1980.
2. Handleiding Perkin-Elmer 703 AAS, (1982).
3. V.P. Shaburova, I.G. Yudelevick, Zhurnal Analit Khimii, 43 (1987) 603-605.
4. E.S. Zolotovitskaya, V.G. Potapova, T.V. Druzenko, Zhurnal Analit Khimii, 45 (1990) 1213-1217.
5. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley & Sons, New York, 1970.
6. B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley publ. comp. USA, 1978.
7. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981.
8. M. D'Olieslaeger, handleiding postacad. reeks seminars over niet destructief testen, IMO-Diepenbeek (1993).
9. A. Vos, R. Carleer, J. Mullens, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (1991) 657-662.
10. F. Caillaud, J.F. Baumard, A. Smith, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 1273-1283.
11. G. Eriksson, Acta Chemica Scandinavica, 25 (1971) 2651-2658.
12. G. Eriksson, Analytica Chemica Acta, 112 (1979) 375-383.
13. A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, D. Franco, L.C. Van Poucke, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30 (1993), 829-841.
14. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist, J. Res. Nat. Bur. Std., 56 (1956) 289-291.
15. A.E. Martell, R.M. Smith, Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, 1977.
16. G.M.H. Van de Velde, S. Harkema, P.J. Gellings, Inorg. Chim. Acta, 11 (1974) 243-252.
17. J. Fujita, A.E. Martell, K. Nakamoto, J. Chem. Phys., 36 (1962) 324-331.
18. S.M. Dharmapragash, P. Mohan Rao, Cryst. Res. Technol., 23 (1988) K143-K147.

19. L. Marta, J. Therm. Anal., 28 (1983) 175.
20. R. Clark, I. Williams, Mineral. Mag., 50 (1986) 295.
21. De Wolff, Technisch Physische Dienst, Netherlands, JCPDS Grant-in-Aid Report.
22. R.J. Clark, L.L. Harrison, S.A. Skirius, W.J. Wallace, M.L. Sullivan, J. Rebstock, J. Mat. Sci. 126 (1991) 5883-5887.
23. J.A. Dirksen, S. Benjelloun, T.A. Ring, Colloid & Polym Sci., 268 (1990) 864-876.
24. F. Grases, J. Ruiz, A. Costa-Bauzá, J. Colloid and Interface Science, 155 (1993) 265-270.
25. G.M.H. Van de Velde, P.J.D. Oranje, Thermochemica Acta, 14 (1976) 269-278.
26. R.S. Liu, C.T. Chang, P.T. Wu, Inorg. Chem. 28 (1989) 154-156.
27. C. Krüger, H. Langbein, H. Scheber, J. Mat. Sci., 27 (1992) 3254-3258.

Hoofdstuk III

DE THERMISCHE ONTBINDING VAN OXALATEN

1.	Experimentele gegevens	68
2.	De ontbinding van de individuele oxalaten	69
3.	De ontbinding van de binaire oxalaten	81
4.	De ontbinding van de ternaire oxalaten	92
5.	Invloed van NH_4NO_3 op het ontbindingsgedrag van ternaire oxalaten	97
6.	Besluit	99
7.	Referenties	100

1. EXPERIMENTELE GEGEVENS

De ontbinding van de oxalaten werd bestudeerd met behulp van de volgende technieken :

- * TGA gekoppeld met FTIR (1) en TGA gekoppeld met MS (1): deze technieken geven gelijktijdig informatie over de verandering van het gewicht in functie van de temperatuur én over de vrijgekomen gassen.

Het TGA-apparaat is een Du Pont-TA Instruments TGA 951-2000; de FTIR-spektra werden opgenomen met een Bruker IFS48. FTIR (Fourier Transform Infra Rood) heeft, ten opzichte van dispersieve (prisma of rooster) IR-toestellen, het grote voordeel dat het gebruik van een interferometer toelaat het ganse IR-spektrum (± 400 tot ± 4000 cm^{-1}) meerdere keren volledig af te scannen binnen een seconde. De koppeling tussen TGA en FTIR vereist een verwarmde (± 200 °C) transportlijn en een gascel (± 20 ml) met geschikte (KBr, ZnSe) vensters. Men gebruikt een snelle detector zoals een door vloeibaar stikstof gekoelde (Hg-Cd-Te, 4800-600 cm^{-1}) detector. Alle courante voor TGA gebruikte spoelgassen zijn transparant voor IR-straling en kunnen dus als draaggas functioneren om snel transport tussen TGA en FTIR mogelijk te maken, zodat er slechts een klein tijdsverschil is tussen het vrijkomen van het gas uit het TGA-apparaat en de detectie via FTIR. Het IR-spektrum wordt opgenomen in transmissie waarbij de achtergrond met het draaggas, net vóór het opstarten van het experiment, als referentie dient.

De quadrupoolmassaspektrometer is een Fisons-VG Thermolab instrument. De koppeling tussen TGA en MS vereist een speciaal tussenstuk, gezien TGA onder normale omstandigheden bij atmosferische druk werkt en MS een extreem vacuüm vereist van ongeveer 10^{-6} bar. De overgang wordt verwezenlijkt door slechts een klein gedeelte van de gassen die de TGA verlaten, via een verwarmd keramisch (inert) kapillair en met behulp van het draaggas de MS binnen te brengen; de rest wordt afgevoerd. Het principe van de massaspektrometer is als volgt : de inkomende gassen worden in de ionenkamer gebombardeerd met electronen. Hierdoor worden de gasmoleculen opgebroken in verschillende positieve ionfragmenten. Deze positieve ionen worden op basis van hun verhouding massa/lading

gescheiden. Door het aantal impacten, die in feite stroompjes voorstellen, te meten, bekomt men een intensiteit in functie van de verhouding massa/lading.

* DTA meet het verschil in temperatuur tussen het monster en het referentiestaal.

Via DSC wordt het verschil in warmte-input, nodig om het monster en het referentiestaal isotherm te houden, gemeten in functie van de temperatuur. Voor DTA en DSC werd als referentie een leeg kwarts (DTA) of aluminium (DSC) pannetje gebruikt. Voor dit werk werd gebruik gemaakt van een DTA 1600-2000 en een DSC 910-2000 van Du Pont-TA Instruments.

Bij alle experimenten bedraagt de gasstroom 60 ml/min en de opwarmingssnelheid 10 °C/min, tenzij anders vermeld wordt.

2. DE ONTBINDING VAN DE INDIVIDUELE OXALATEN (2)

2.1. Yttriumoxalaat

Uit de literatuur is bekend dat afhankelijk van de precipitatieomstandigheden $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ bekomen wordt waarbij x kan gelijk zijn aan 2, 4, 6, 9, 10 (3).

Uit het gewichtsverlies kan berekend worden dat onder de omstandigheden aangegeven in hoofdstuk II, 3.1, yttriumoxalaat uitkristalliseert met 9 watermoleculen.

Het resultaat van een TGA- en DTA-experiment is weergegeven in fig. 1.

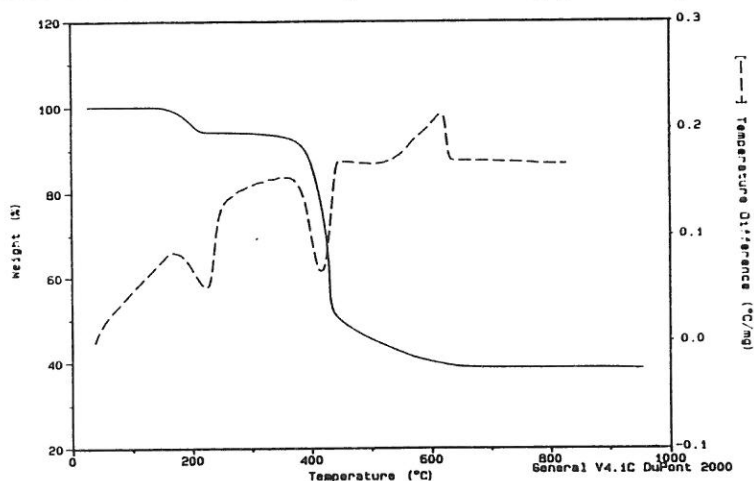


Fig. 1 : TGA (—) en DTA (---) van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ in lucht.

Het eerste endotherme gewichtsverlies komt overeen met de afsplitsing van twee watermoleculen (exp. : 93.9%, theor. : 94.0%). De tweede gewichtsdaaling kan verklaard worden door de afsplitsing van de resterende zeven watermoleculen en de ontbinding van $Y_2(C_2O_4)_3$ tot Y_2O_3 (exp. : 37.2%, theor. : 37.4%). Verschillende auteurs hebben de ontbinding van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ beschreven. Volgens Wendlandt (4) en Agarwala (5) worden bij het eerste gewichtsverlies zeven watermoleculen afgesplitst bij een opwarmsnelheid van 5 °C/min. Een kleine knik in de tweede gewichtsdaaling komt overeen met $Y_2(C_2O_4)_3$. Peshev associeert de eerste gewichtsdaaling met het verlies van acht watermoleculen. De ontbinding van het oxalaat verloopt via verschillende stappen waarbij het oxycarbonaat als tussenprodukt gevormd wordt. Een driedimensionele FTIR-plot van de vrijgekomen gassen (fig. 2) bevestigt dat H_2O wordt verwijderd rond 160 °C en tussen 390-440 °C (pieken bij 3500-3600 cm^{-1} en 1500-1600 cm^{-1}). In een breed temperatuurgebied tussen 210 °C en 650 °C komen pieken bij 2300-2400 cm^{-1} en 600-700 cm^{-1} voor. Deze waarden corresponderen met de asymmetrische stretching (2349 cm^{-1}) en deformatie (667 cm^{-1}) van CO_2 . Rekening houdend met het feit dat de spektra de P- en Q-banden tonen, wordt een goede waarde van ν_0 bekomen bij het minimum tussen de twee pieken. Tussen 390-440 °C zijn kleine piekjes (2100-2300 cm^{-1}) karakteristiek voor CO waarneembaar. Rond 400 °C is het endotherme karakter van de waterafplitsing groter dan het exotherme karakter van de $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ reactie. Wanneer alle H_2O verwijderd is, wordt een exotherme piek die overeenkomt met de oxidatie van CO waarneembaar (fig. 1).

2.2. Bariumoxalaat

Bariumoxalaat bestaat in twee verschillende vormen. Het neutrale $BaC_2O_4 \cdot xH_2O$ (6) met x meestal 0.5, maar ook 1, 2 of 3 en het zure zout $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (7). Het hydraatwater wordt afgesplitst rond 120 °C voor het neutrale zout en tussen 80 °C en 180 °C voor het zure zout. De produkten werden gedroogd bij 150 °C, vandaar dat geen hydratiewater meer aanwezig is.

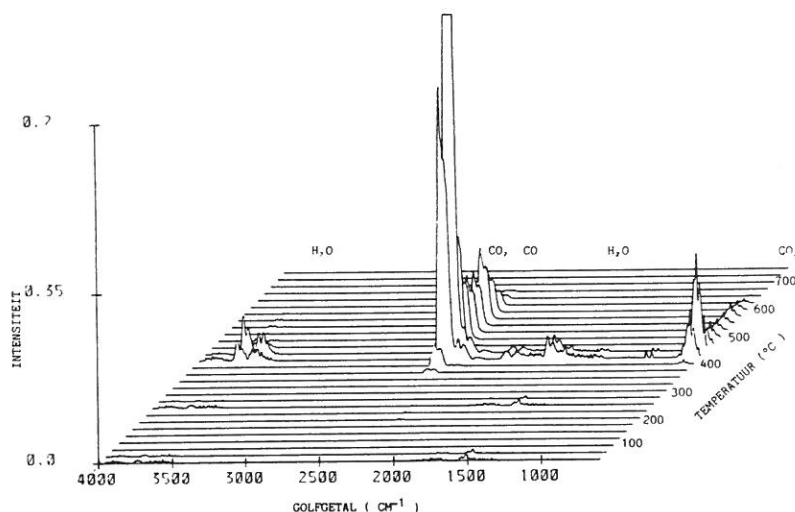
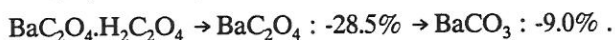


Fig. 2 : FTIR-spectrum van de vrijgekomen gassen bij verwarmen van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Welk van de beide vormen gesynthetiseerd wordt, is afhankelijk van de concentratie aan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Tabel 1 geeft een overzicht van de startconcentraties van $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ en van de gewichtsverliezen die optreden wanneer de gevormde oxalaten aan een TGA-experiment (fig. 3) onderworpen worden. Uit deze gewichtsverliezen kan berekend worden welk produkt er gevormd wordt. Theoretisch zijn de gewichtsverschillen :



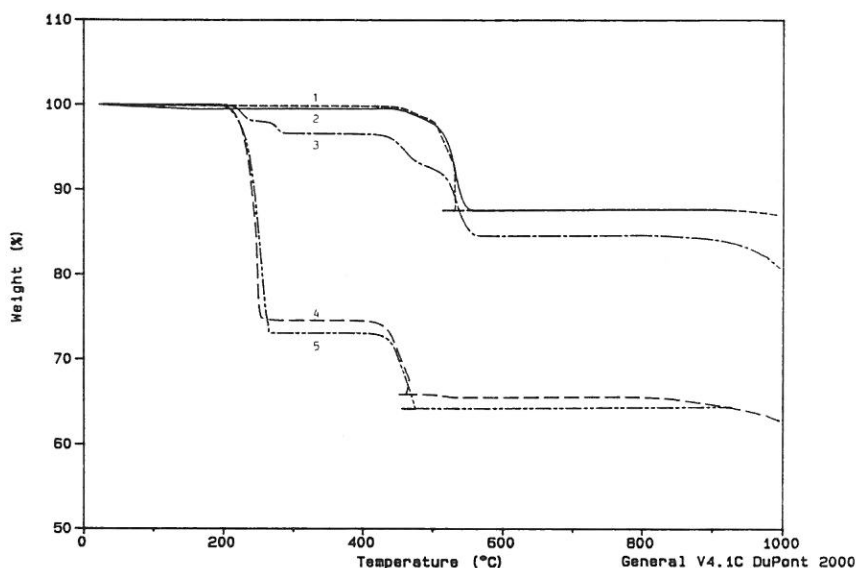


Fig. 3 : TGA van produkten 1-5 in lucht.

Tabel 1

	Startconcentraties (mol/l)		% gewichtsverlies bij		produkt na drogen bij 150 °C
	H ₂ C ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	200 °C	450 °C	
1	0.00	0.80	0.0	12.7	BaC ₂ O ₄
2	0.27	0.54	0.0	12.7	BaC ₂ O ₄
3	0.40	0.40	4.0	11.8	BaC ₂ O ₄ ·0.10H ₂ C ₂ O ₄
4	0.54	0.27	25.7	9.2	BaC ₂ O ₄ ·0.85H ₂ C ₂ O ₄
5	0.80	0.00	27.1	9.0	BaC ₂ O ₄ ·0.93H ₂ C ₂ O ₄

Bij een overmaat (NH₄)₂C₂O₄ wordt zuiver BaC₂O₄ gevormd, dat in één exotherme stap tot BaCO₃ ontbindt (fig. 3 + 4a). Bij gelijke hoeveelheden H₂C₂O₄ en (NH₄)₂C₂O₄ en bij overmaat H₂C₂O₄ wordt een mengsel van BaC₂O₄ en BaC₂O₄·H₂C₂O₄ gevormd, voorgesteld door de algemene formule BaC₂O₄·xH₂C₂O₄.

De eerste endotherme gewichtsdaling bij 200 °C is groter naarmate x stijgt (fig. 3 + 4). De exotherme ontbinding tot BaCO_3 begint bij 450 °C. De DTA-opname van beide produkten vertoont nog endotherme pieken bij 820 °C en 973 °C welke overeenkomen met de $\gamma \rightarrow \beta$ en $\beta \rightarrow \alpha$ fase-overgangen (8) van BaCO_3 . De brede endotherm vanaf 1000 °C komt overeen met de ontbinding van BaCO_3 tot BaO .

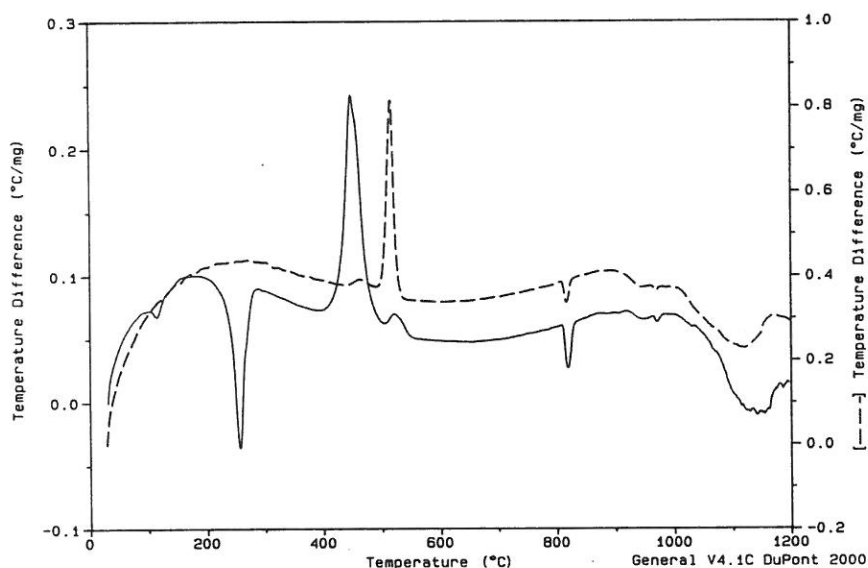
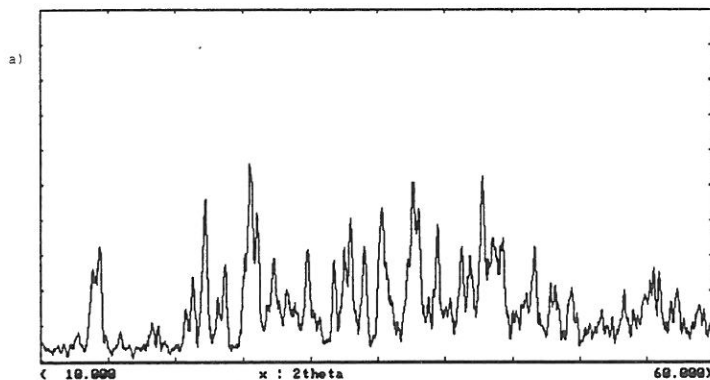


Fig. 4 : DTA van BaC_2O_4 (---) en $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (—) onder lucht.

Opwarming van $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in een hoge temperatuur XRD-toestel geeft volgende spektra :



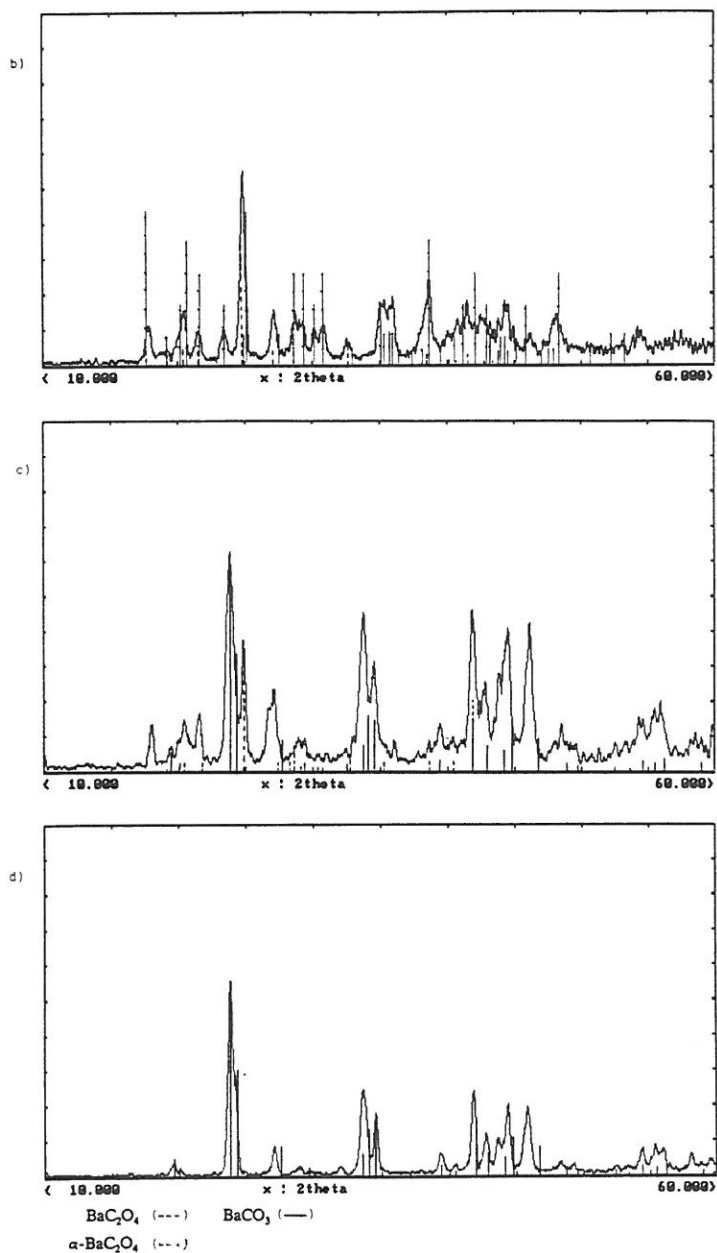


Fig. 5 : XRD van de producten bekomen bij opwarming van $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tot
a) 25 °C, b) 300 °C, c) 450 °C en d) 600 °C.

$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ is bij 300°C omgezet tot het neutrale BaC_2O_4 . Het XRD-spektrum bij 450°C toont zowel pieken karakteristiek voor BaC_2O_4 , als ook reeds voor BaCO_3 . Bij 600°C is BaC_2O_4 volledig ontbonden tot BaCO_3 .

2.3. Koperoxalaat (9)

Na de afsplitsing van hydraatwater (2%), ontbindt koperoxalaat in één stap bij 285°C tot een mengsel van Cu_2O en CuO (fig. 6, exp. : 48.4%; theor. : Cu_2O : 46.2%, CuO : 51.3%). De gewichtstoename bij verder verwarmen van het produkt is het gevolg van de omzetting van Cu(I) naar Cu(II) , omdat Cu_2O in dit temperatuurgebied niet stabiel is.

Opwarming van barium- en yttriumoxalaat onder argon geeft hetzelfde verloop als onder lucht. Koperoxalaat daarentegen ontbindt onder argon tot metallisch koper (exp. : 41.8%, theor. : 41.9%) in plaats van een mengsel van Cu_2O en CuO (fig. 6).

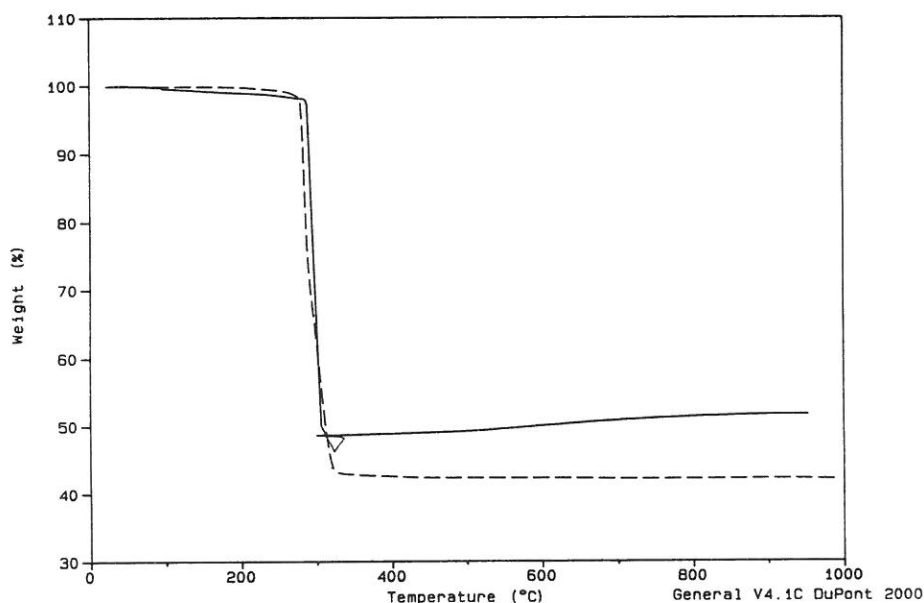


Fig. 6 : TGA en $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht (→) en argon (---).

Oorspronkelijk gaf de ontbinding van CuC_2O_4 onder argon hetzelfde verloop als onder lucht, zelfs wanneer het TGA-toestel voor de aanvang van het experiment 30 minuten met argon gespoeld werd. Dit kon verklaard worden door het feit dat het dood volume aan de linkerzijde van de balans niet volledig zuurstof-vrij was tijdens het experiment.

Dit probleem werd opgelost door de oorspronkelijke gasinvoer te sluiten en te vervangen door een nieuwe gasinlaat dewelke zodanig geplaatst werd dat de gasstroom iedere ruimte van het TGA-toestel spoelde (fig. 7). Op de plaats van de gasinvoer werd langs de binnenzijde een kap geplaatst zodat het gas zich beter kan verspreiden en tevens om te verhinderen dat het instromende gas het tegengewicht beïnvloedt. CuC_2O_4 blijkt dus een interessant materiaal te zijn om de inerte werking van TA-apparatuur te testen (10).

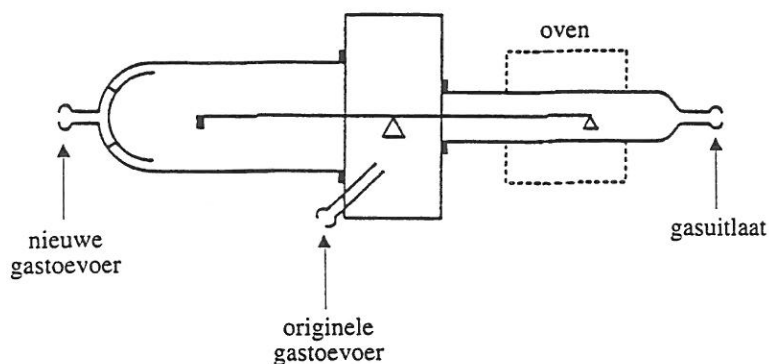


Fig. 7 : Oude en nieuwe TGA-opstelling.

2.4. Loodoxalaat

Het resultaat van een TGA-experiment uitgevoerd op een PbC_2O_4 -staal onder zuurstof en argon wordt getoond in fig. 8.

Het experimentele gewichtsverlies onder O_2 bij 360°C bedraagt 24.4% en correspondeert met de volgende ontbindingsreactie (theor. : 24.4%) : $\text{PbC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO} + \text{CO} + \text{CO}_2$, waarbij CO oxideert tot CO_2 .

Het resultaat bekomen onder Ar komt overeen met de volgende reactie (exp. : 26.4%, theor. : 26.2%) : $3\text{PbC}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{Pb} + 2\text{CO} + 4\text{CO}_2$, waarbij naast PbO ook Pb gevormd wordt. De vorming van Pb wordt toegeschreven aan de reductie van PbO door CO en werd bevestigd door XRD.

Wanneer het staal opgewarmd wordt aan $1^\circ\text{C}/\text{min}$ onder O_2 , zal na de ontbinding van PbC_2O_4 , het gevormde PbO oxideren tot Pb_3O_4 . De oxidatie van PbO tot Pb_3O_4 is een trage reactie die enkel waargenomen wordt bij lage opwarmsnelheden. Bij een opwarmsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$ is soms een kleine gewichtstoename zichtbaar na 360°C , maar bij de meeste TGA-experimenten wordt Pb_3O_4 niet gevormd en blijft het gewicht constant tussen 400°C en 800°C .

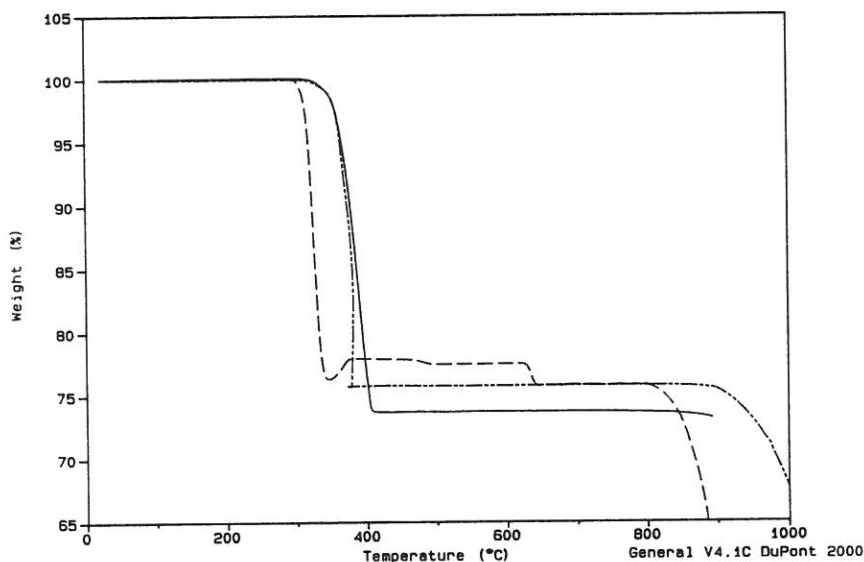


Fig. 8 : TGA van PbC_2O_4 onder Ar, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (—); O_2 , $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (---); O_2 , $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (-·-·-).

Van PbO zijn twee kristallijne vormen gekend. Bij ontbinding van PbC_2O_4 wordt het roodgekleurde, tetragonale PbO (litharge) gevormd, dat bij verder verwarmen omzet tot het geelgekleurde, orthorombische PbO (massicot). Vermits deze fasetransitie geen gewichtsverandering voor gevolg heeft, is ze niet zichtbaar via TGA.

Bij 30 °C/min, een opwarm snelheid waarbij de oxidatie en reductie van PbO kinetisch niet kan plaatsgrijpen, zoals aangetoond werd door TGA, toont de DTA-opname (fig. 9) naast een exotherme PbC_2O_4 -ontbindingspiek bij 320 °C, een endotherme piek bij 500 °C die correspondeert met de faseovergang, tetragonaal $\rightarrow$ orthorombisch, van PbO.

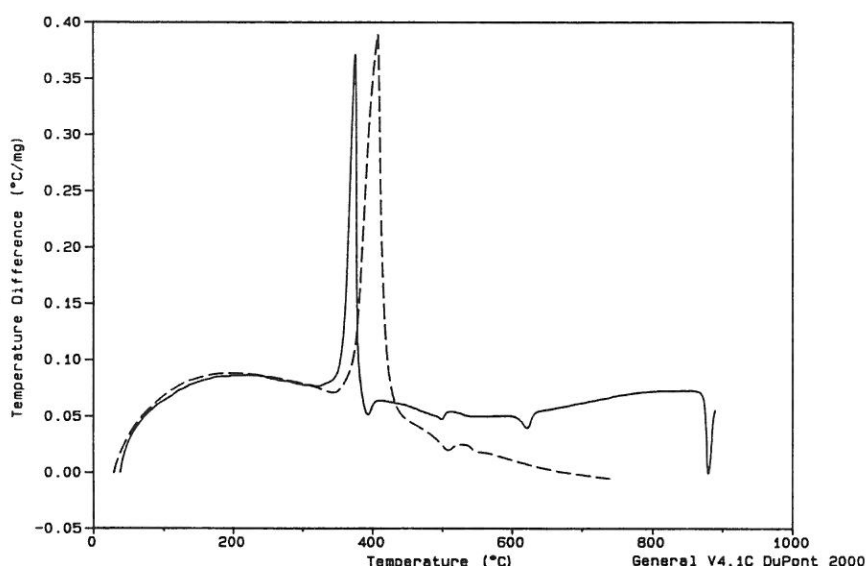


Fig. 9 : DTA-opname van PbC_2O_4 onder O_2 bij 30 °C/min (---) en 5 °C/min (—).

Bij een opwarm snelheid van 5 °C/min, volgt onmiddellijk na de PbC_2O_4 -ontbinding een brede exotherm die overeenkomt met de oxidatie van PbO tot Pb_3O_4 . Het niet geoxideerde PbO ondergaat de $\text{T} \rightarrow \text{O}$ faseovergang bij 500 °C. De endotherme reductiepiek in de DTA-opname valt samen met de gewichtsvaling te wijten aan de reactie $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{PbO} + 1/2 \text{O}_2$ in de TGA-opname rond 620 °C.

Het smelten en verdampen van PbO tenslotte wordt weergegeven door de endotherme piek bij 890 °C in het DTA-spectrum en door de gewichtsvaling vanaf 800 °C (5 °C/min) en vanaf 910 °C (10 °C/min) in de TGA-opname.

2.5. Titanyloxalaat

Het oxalaatproduct dat aan een TGA- en DSC-experiment onderworpen werd, werd vooraf gedroogd bij 80 °C. Vermits $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ reeds H_2O verliest vanaf 60 °C (12), zal reeds een groot gedeelte van het water afgesplitst zijn. Rekening houdende met het totale gewichtsverlies tussen 25 °C en 600 °C, kan berekend worden dat na drogen bij 60 °C nog 0.5 mol H_2O aanwezig is per mol TiOC_2O_4 . Koppeling van FTIR aan TGA geeft volgende resultaten (fig. 10 + 11).

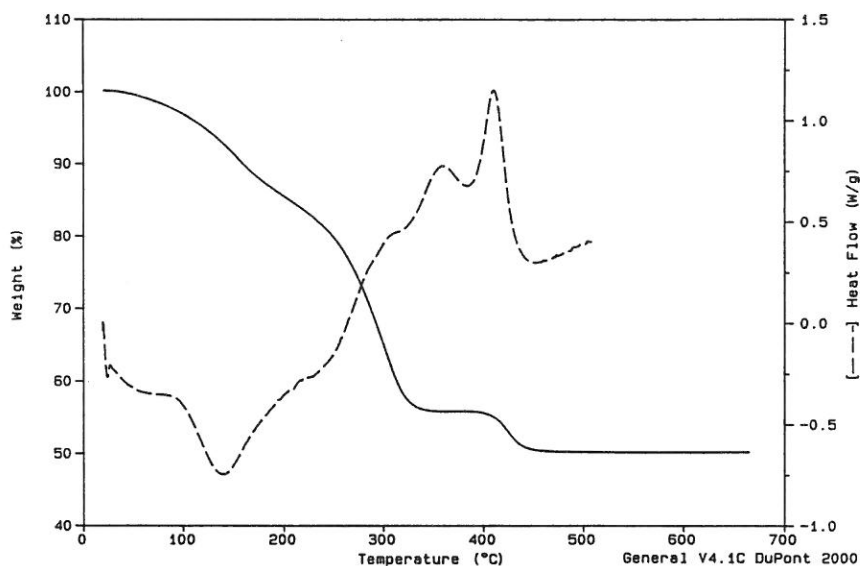
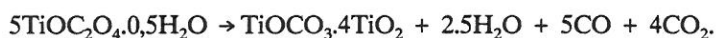


Fig. 10 : TGA- en DSC-opname van $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder O_2 .

Er is een continue gewichtsvaling tussen 50-350 °C. Bij lage temperatuur is het endotherm karakter van de waterafsplitting groter dan het exotherm karakter van de oxidatie van CO, afkomstig van de oxalaatontbinding. Wanneer het water volledig verdampt is en het FTIR-spectrum (fig. 11) enkel pieken karakteristiek voor CO en CO_2 toont, wordt een exotherme DSC-piek waargenomen. Uit de gewichtsvaling tussen kamertemperatuur en 350 °C volgt dat de volgende reactie plaatsgrijpt :



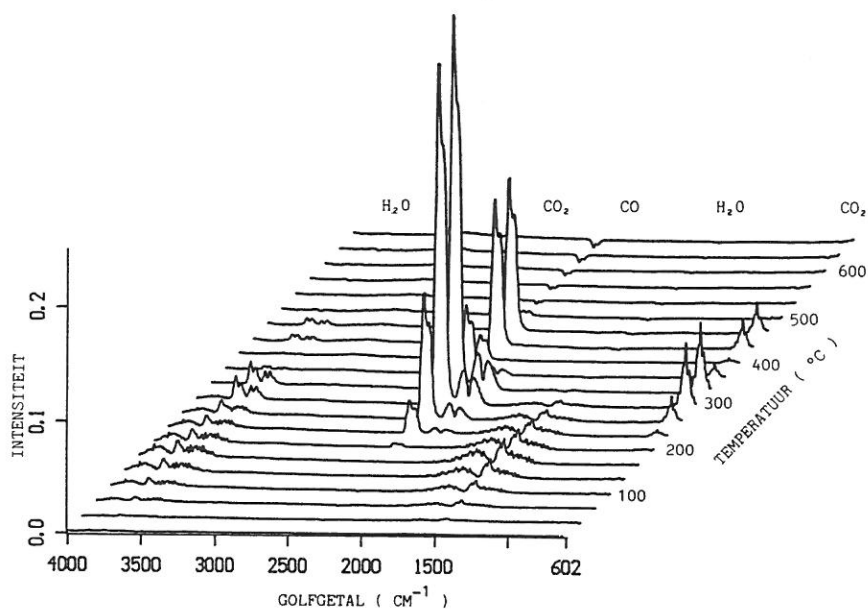


Fig. 11 : FTIR-spektrum van de vrijgekomen gassen bij verwarmen van $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder O_2 .

Nair (12) vond dat bij de ontbinding van titanyloxalaat, Ti_3CO_8 (of $\text{TiOCO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$) als tussenprodukt gevormd werd bij 330°C .

De tweede gewichtsdaling gaat gepaard met de afgave van CO_2 en is het gevolg van de reactie : $\text{TiOCO}_3 \cdot 4\text{TiO}_2 \rightarrow 5\text{TiO}_2 + \text{CO}_2$.

3. DE THERMISCHE ONTBINDING VAN DE BINAIRE OXALATEN

Men kan zich afvragen of voor de binaire oxalaten de verschillende ontbindingen van de individuele oxalaten teruggevonden worden of dat er nieuwe overgangen bij andere temperaturen plaatsgrijpen.

Omdat de hoeveelheid hydraatwater gebonden aan de oxalaten niet precies gekend is, is het moeilijk de exacte gewichtspercentages vooraf te berekenen en te vergelijken met de experimenteel gevonden waarden.

3.1. $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

De ontbindingstemperaturen voor het afzonderlijke koper- en bariumoxalaat bedragen 285°C en 450°C . Fig. 12 toont de TGA-opname van het (Ba,Cu)-oxalaat onder lucht en argon.

Onder lucht ontbinden Cu- en Ba-oxalaat in één stap in een klein temperatuurgebied tussen $260\text{--}290^\circ\text{C}$. De ontbinding van bariumoxalaat in dit gebied is mogelijk omdat door het exotherme karakter van de CuC_2O_4 -ontbinding de temperatuur tijdelijk tot boven de ontbindingstemperatuur van BaC_2O_4 stijgt. De omzetting van BaCO_3 tot BaO in aanwezigheid van CuO begint reeds bij 800°C . Zuiver BaCO_3 daarentegen ontbindt slechts boven 1000°C .

Onder argon gebeurt de ontbinding van het binaire oxalaat in twee stappen tussen $260\text{--}500^\circ\text{C}$, waarbij eerst koperoxalaat en daarna bariumoxalaat ontbindt. Een lager gewichtspercentage na de tweede ontbindingsstap wordt verklaard door de vorming van metallisch koper onder argon in plaats van CuO zoals onder lucht. De ontbinding van BaCO_3 onder argon grijpt plaats bij een hogere temperatuur dan onder lucht.

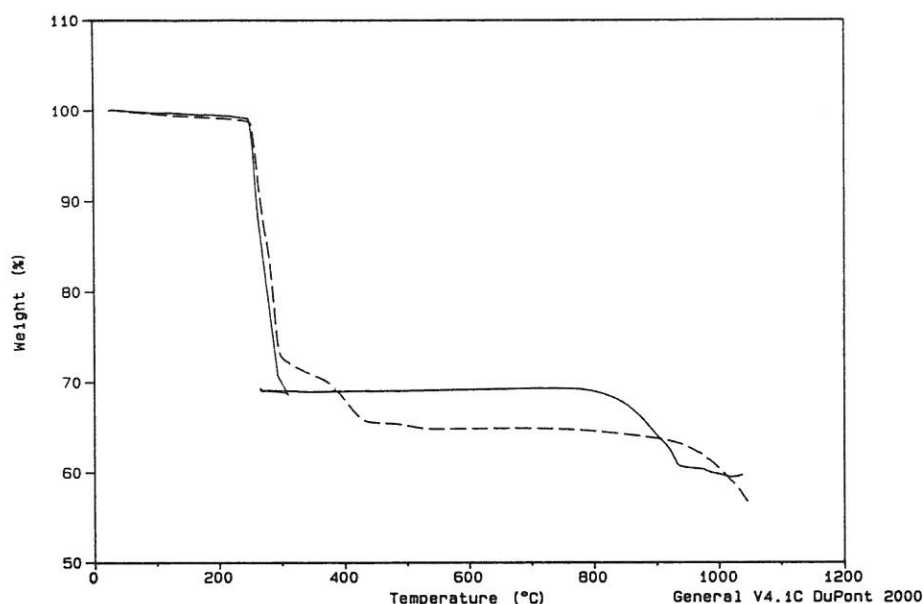


Fig. 12 : TGA van $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{CuC}_2\text{O}_4$ onder lucht (—) en argon (---).

De DTA-opname onder lucht (fig. 13) toont vanaf 250 °C een aantal exotherme pieken die overeenkomen met de oxidatie van CO afkomstig van de oxalaatontbinding. Hoewel onder lucht de gewichtsveranderingen boven 300 °C gering zijn, is er toch een kleine exotherme piek rond 500 °C, welke kan geassocieerd worden met de ontbinding van een resthoeveelheid BaC_2O_4 . De gewichtsdaling die met deze ontbinding overeenkomt, wordt mogelijk gecompenseerd door een gewichtstoename ten gevolge van de oxidatie van Cu_2O . De oxidatie van Cu_2O tot CuO tussen 300 °C en 900 °C werd bevestigd via een jodometrisch titratie-experiment.

De endotherme pieken bij 810 °C en 940 °C kunnen toegewezen worden aan de faseovergangen $\gamma \rightarrow \beta$ en $\beta \rightarrow \alpha$ van BaCO_3 . Een (Ba, Cu)-staal opgewarmd tot 1040 °C is gesmolten, vandaar dat de scherpe endotherme piek bij 1010 °C te wijten is aan het smelten van het produkt.

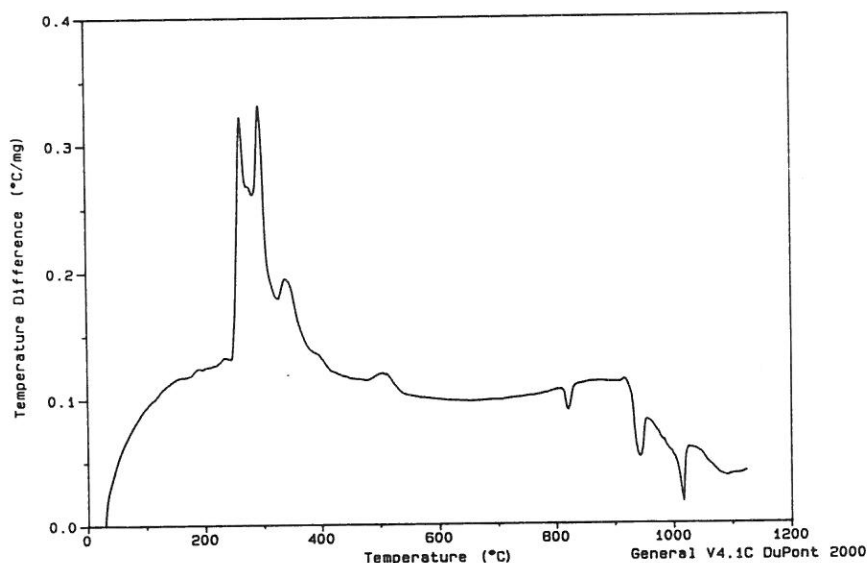
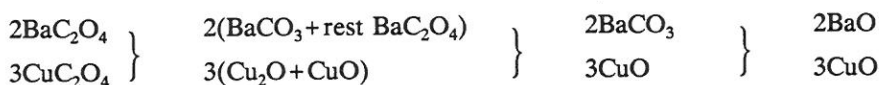


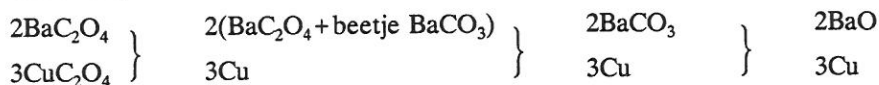
Fig. 13 : DTA van $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht.

Samengevat kan volgend ontbindingsschema opgeschreven worden :

☛ Onder lucht :



☛ Onder argon :



3.2. $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Voor yttriumoxalaat zijn er gewichtsdalingen bij 200 °C en 400 °C, voor koperoxalaat bij 285 °C. Deze overgangen worden teruggevonden in het TGA- en DTA-verloop (fig. 14 + 15) van (Y,Cu)-oxalaat. De eerste endotherme gewichtsdaling bij 200 °C is het gevolg van waterafsplitsing van het oxalaat. Onder lucht ontbindt reeds een gedeelte van het yttriumoxalaat gelijktijdig met koperoxalaat bij 300 °C. Het overblijvende $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ontbindt vanaf 360 °C. De twee exotherme pieken bij 300 °C en

400 °C komen overeen met deze oxalaatontbindingen. De endotherme piek bij 1050 °C is te wijten aan de omzetting $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ (13).

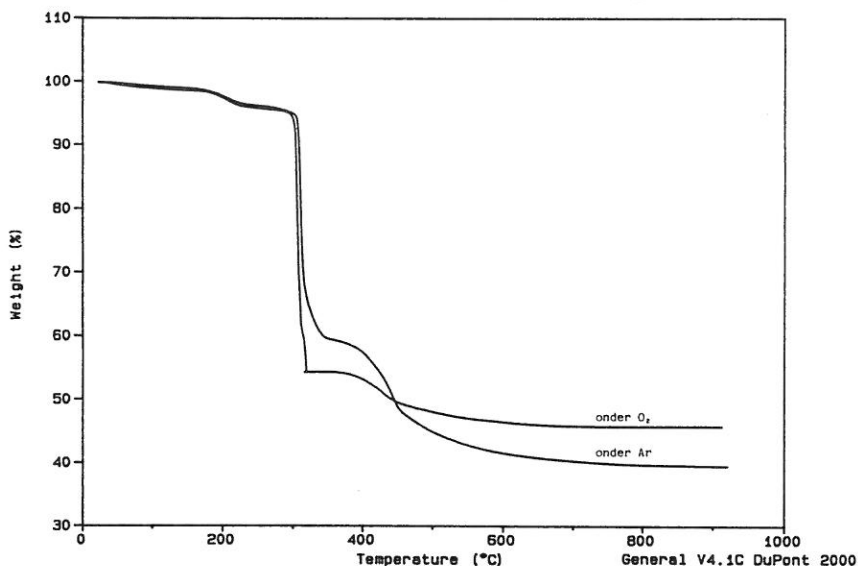


Fig. 14 : TGA van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht en argon.

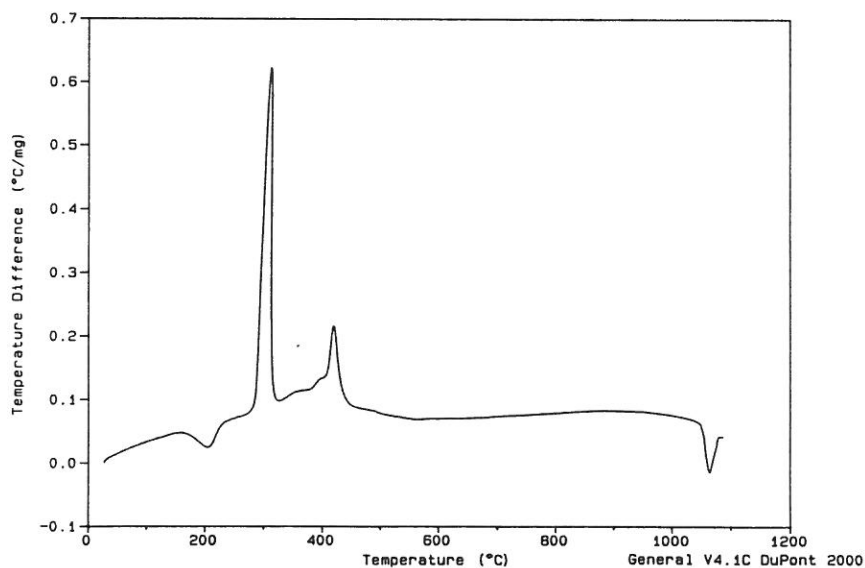
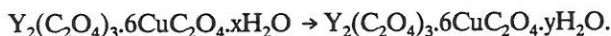
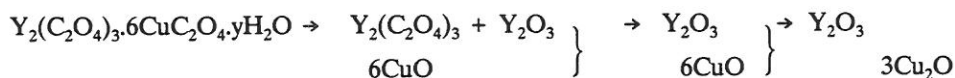


Fig. 15 : DTA van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht.

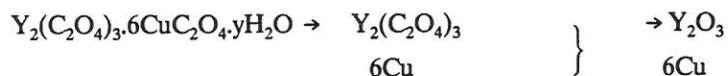
Voor het binaire (Y,Cu)-oxalaat geldt volgend ontbindingsschema :



☞ Onder lucht

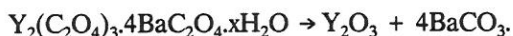


☞ Onder argon



3.3 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot xH_2O$

Op basis van de TGA-opnamen van de individuele oxalaten, verwachten we gewichtsdalingen bij 200 °C en 400 °C voor yttriumoxalaat en bij 450 °C bij bariumoxalaat. De opwarming van (Y,Ba)-oxalaat levert dezelfde ontbindingsprodukten onder argon en onder lucht. Tussen 200 °C en 750 °C wordt een continue gewichtsdaling waargenomen, die kan geassocieerd worden met de overgang :



De omzetting van $BaCO_3$ naar BaO begint rond 900 °C. De DTA-opname (fig. 16) geeft een opeenvolging van relatief kleine endotherme en exotherme pieken die samengevat worden in volgende tabel :

Tabel 2 : DTA-pieken voor Y-, Ba- en (Y,Ba)-oxalaat onder lucht; de aangegeven temperaturen komen overeen met het piekmaximum.

Y-oxalaat	Ba-oxalaat	(Y,Ba)-oxalaat
200°C, 415°C : 2 endothermen -H ₂ O		210°C, 300°C, 380°C : 3 endothermen -H ₂ O
610°C : exotherm CO + ½O ₂ → CO ₂	480°C, 525°C : 2 exothermen CO + ½O ₂ → CO ₂	410°C, 430°C, 540°C, 595°C : 4 exothermen CO + ½O ₂ → CO ₂
	810°C : endotherm γ → β BaCO ₃	820°C : endotherm γ → β BaCO ₃
	970°C : endotherm β → α BaCO ₃	970°C : endotherm β → α BaCO ₃
	> 1000°C : endotherm BaCO ₃ → BaO + CO ₂	> 1000°C : endotherm BaCO ₃ → BaO + CO ₂

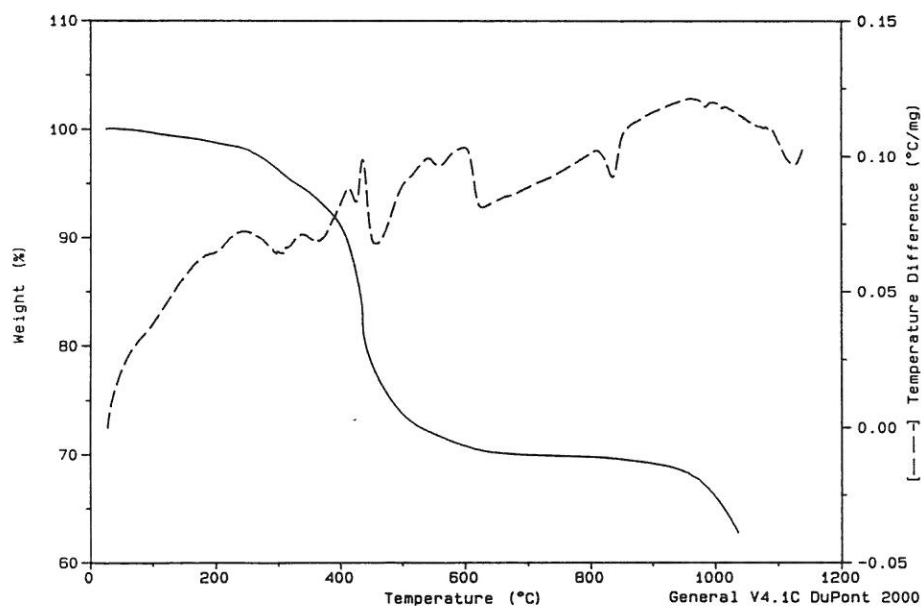


Fig. 16 : TGA (—) en DTA (---) van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot xH_2O$ onder lucht.

3.4. $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (14)

Fig. 17 toont de TGA-opname van (Pb,Ti)-oxalaat onder zuurstof, lucht en argon. In functie van de temperatuur kunnen drie gebieden onderscheiden worden.

Het eerste gebied start bij kamertemperatuur en eindigt bij 200 °C. FTIR-spektra (fig. 19) van de vrijgekomen gassen tonen pieken bij 3600-3500 cm^{-1} en 1600-1500 cm^{-1} . Deze waarden komen overeen met de stretching, resp. deformatievibratie van H_2O . Deze reactie geeft een brede endotherme DSC-piek tussen kamertemperatuur en 200 °C (fig. 18).

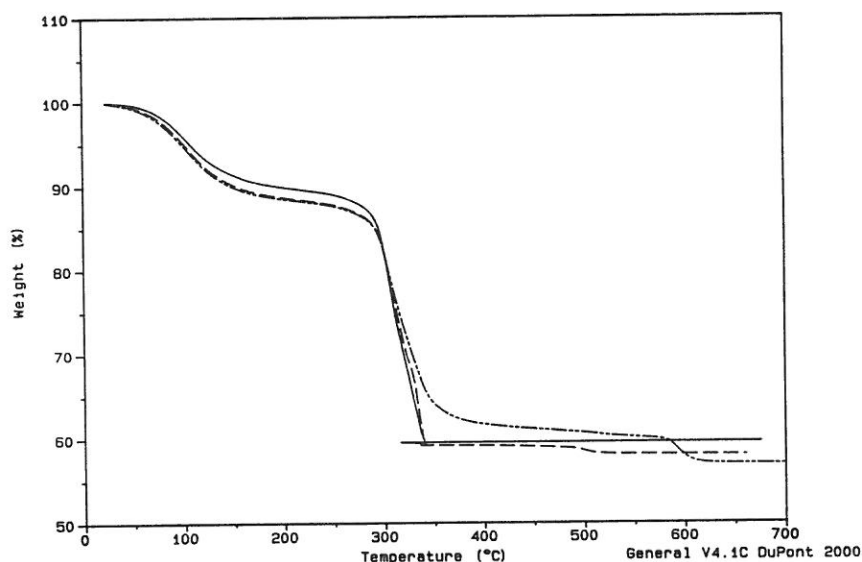


Fig. 17 : TGA van $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder O_2 (—), lucht (---) en argon (— · —)

De kleine verschillen in het eindpercentage zijn te wijten aan de voorbehandeling (drogen bij 60 °C) van het produkt, waardoor de hoeveelheid water gebonden aan het oxalaat niet constant is.

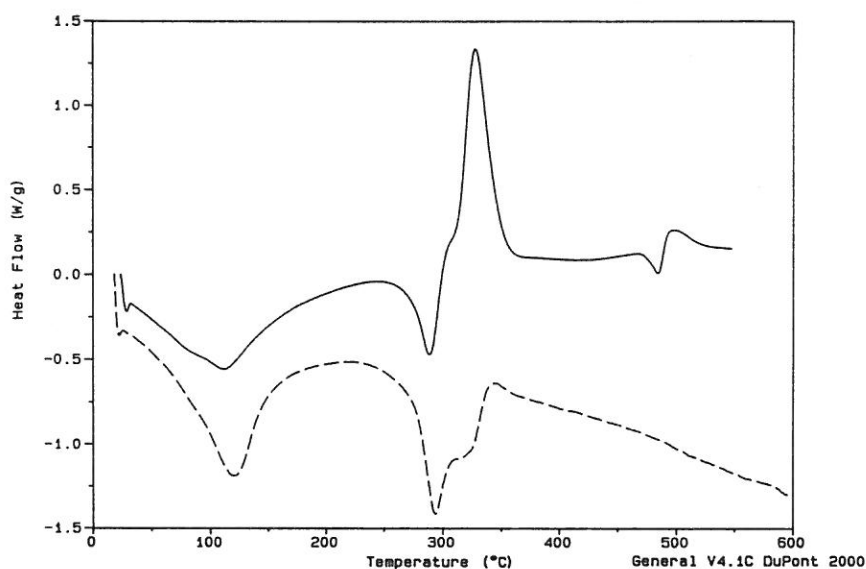
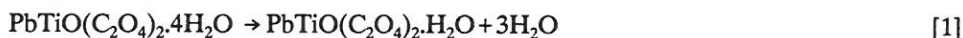


Fig. 18 : DSC van $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht (—) en argon (---).

Over het algemeen wordt het oxalaat voorgesteld met vier moleculen H_2O (15, 16), zodat de eerste gewichtsdeling overeenkomt met :



In zuiver O_2 gebeurt de totale ontbinding van het oxalaat tussen 250°C en 370°C . Het FTIR-spektrum toont niet alleen H_2O -banden, maar ook pieken bij $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ en $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, waarden karakteristiek voor CO_2 . De kleinere pieken in het gebied $2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ zijn karakteristiek voor CO (2143 cm^{-1}). Het tweede gedeelte van de gewichtsdeling is endotherm en is het gevolg van de reactie :



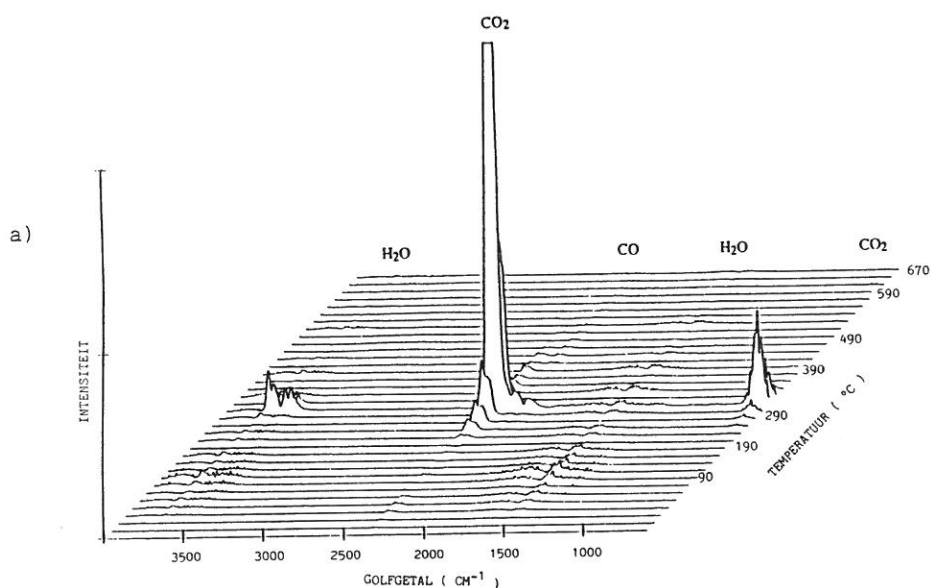
Ondertussen start ook de ontbinding van het oxalaat, waarbij CO en CO_2 afgegeven worden :



De exotherme piek, met maximum bij 330°C , in de DSC-opname kan geassocieerd worden met de reactie :



Het produkt, verwarmd tot 370 °C, toont via IR-spektroskopie nog kleine piekjes karakteristiek voor carbonaat. Vermits er boven 350 °C geen zichtbare gewichtsveranderingen meer optreden, zal de hoeveelheid carbonaat eerder gering zijn. Hoge temperatuur XRD toont aan dat dit produkt amorf is en de faseovergang, amorf → kristallijn, plaatsgrijpt rond 500 °C. De piek in de DSC-opname die endotherm inzet maar bij 500 °C exotherm wordt, komt overeen met de ontbinding van een sporehoeveelheid carbonaat en de vorming van het zuivere kristallijne geelgekleurde PbTiO_3 .



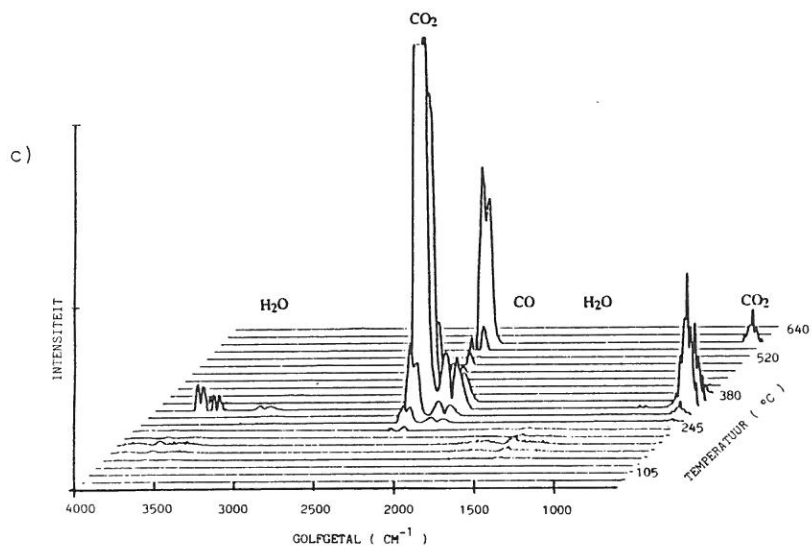
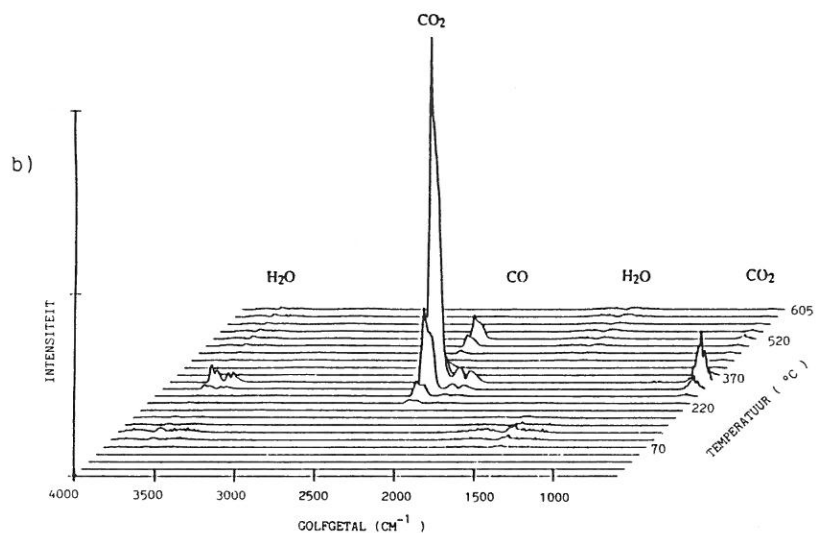


Fig. 19 : FTIR van de vrijgekomen gassen bij verwarming van $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder a) O_2
 b) lucht
 c) argon.

De ontbinding in lucht verschilt van deze in zuurstof door een kleiner gewichtsverlies beneden 300 °C en een bijkomende gewichtsverandering bij 460 °C. Het IR-spektrum van het produkt opgewarmd tot 320 °C toont de drie IR-actieve carbonaatbanden. De relatieve intensiteit van de CO-banden in het FTIR-spektrum van de vrijgekomen gasen gedurende de ontbindingsperiode (280-320 °C) is groter onder lucht dan onder zuurstof. De ontbindingssnelheid onder lucht is iets trager dan onder zuurstof. Naast de reacties die optreden onder O₂, zal er ook een carbonaatvormende stap optreden :

$$\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{PbTiO}_{3-x}(\text{CO}_3)_x + 2\text{CO} + (2-x)\text{CO}_2 \quad [5]$$

De CO₂-banden in het FTIR-spektrum onder lucht bij 460 °C zijn het gevolg van de reactie :



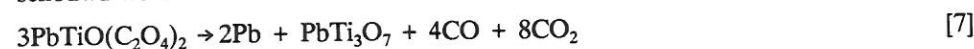
Uit het XRD-spektrum kan afgeleid worden dat bij 500 °C zuiver PbTiO₃ gevormd wordt zonder de aanwezigheid van Pb of PbTi₃O₇ zoals vermeld bij Gopalakrishna (15).

De tweede ontbindingsfase is trager onder stikstof dan onder lucht of zuurstof.

Het IR-spektrum van het produkt, opgewarmd tot 350 °C toont duidelijk de aanwezigheid van carbonaat en het XRD-spektrum toont nu wel de aanwezigheid van Pb en PbTi₃O₇.

De oxalaatontbinding is endotherm (fig. 19) onder N₂ omdat reactie [4] niet plaatsgrijpt.

Naast de reacties [1], [2], [3] en [5] moet onder N₂ dus ook de volgende reactie beschouwd worden :



Bij 580 °C is er nog een gewichtsverlies waarbij CO₂ vrijkomt. Dit kan verklaard worden door reactie [6]. Het eindprodukt is grijs gekleurd en is zeker niet het zuivere PbTiO₃. Het totale gewichtsverlies is groter dan verwacht, waarschijnlijk omwille van de gedeeltelijke verdamping van Pb. Uit het XRD-spektrum kon bevestigd worden dat Pb en ook PbTi₃O₇ in het eindprodukt aanwezig zijn.

4. DE THERMISCHE ONTBINDING VAN DE TERNAIRE OXALATEN

Door aanpassing van de startconcentraties van de metaalnitraten, werden oxalaatprecursoren met een verschillende samenstelling gesynthetiseerd (Hoofdstuk II). Deze verbindingen kunnen worden voorgesteld door de algemene formule

$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot mCuC_2O_4 \cdot xH_2O$ met m variërend van 5 tot 10. Deze producten vertonen allen hetzelfde ontbindingspatroon. Als voorbeeld wordt in fig. 20 de ontbinding van het ternaire oxalaat met $m = 8$ voorgesteld (17).

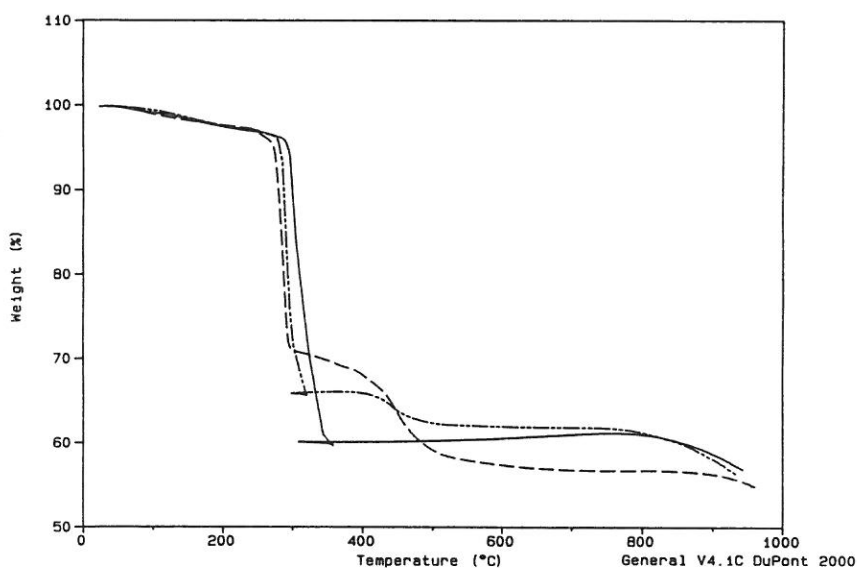


Fig. 20 : TGA van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 8CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ onder argon (—), lucht (— — —) en O_2 (---).

Onder argon ontbindt de precursor tot Y_2O_3 , $BaCO_3$ en Cu tussen 250 °C en 700 °C. BaO wordt gevormd vanaf 800 °C. Via FTIR-spectroscopie (fig. 24) wordt naast H_2O ($3600-3800\text{ cm}^{-1}$, $1400-1600\text{ cm}^{-1}$) en CO_2 ($2300-2400\text{ cm}^{-1}$, $600-700\text{ cm}^{-1}$) ook CO (2140 cm^{-1}) waargenomen.

Onder lucht zijn er drie ontbindingsgebieden.

Bij 250 °C zet CuC_2O_4 om tot Cu_2O en CuO. Bij deze temperatuur ontbinden $Y_2(C_2O_4)_3$ en BaC_2O_4 ook reeds gedeeltelijk tot Y_2O_3 en $BaCO_3$ omwille van de

plotse temperatuurstijging, veroorzaakt door de exotherme oxidatie van het vrijgekomen CO.

Het massaspektrum (fig. 21) van de vrijgekomen gassen toont het verbruik van O_2 voor de reactie $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ bij $300^\circ C$ en het ontstaan van CO en vooral CO_2 in de drie ontbindingsgebieden van het oxalaat.

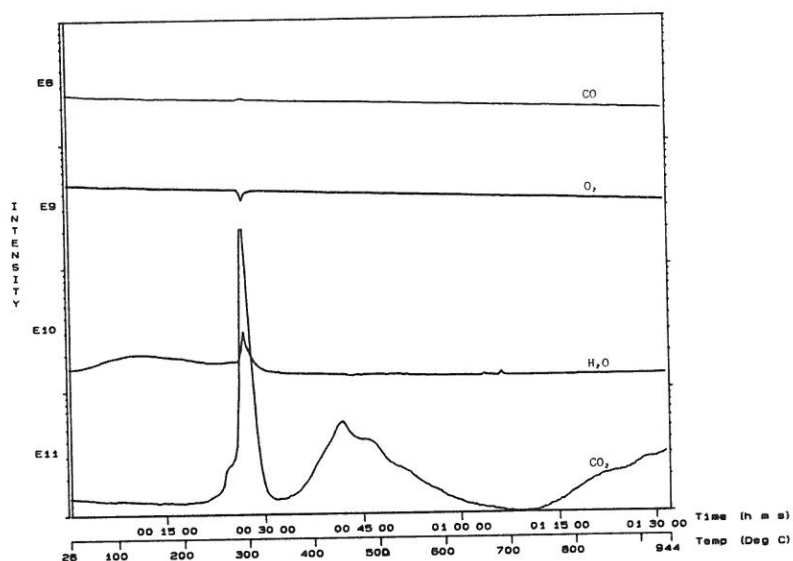


Fig. 21 : Massaspektrum van de vrijgekomen gassen bij verwarming van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 8CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ onder lucht.

Jodometrische titratie van het ternaire produkt verwarmd tot $300^\circ C$ en $900^\circ C$ bevestigt de aanwezigheid van Cu (I) en Cu (II) bij lage temperatuur en van Cu (II) en Cu (III) bij hoge temperatuur.

Het overschot aan BaC_2O_4 en $Y_2(C_2O_4)_3$ ontbindt vanaf $350^\circ C$ en BaO wordt gevormd vanaf $800^\circ C$.

Het ontbindingspatroon van de ternaire oxalaten hangt uiteraard niet alleen af van het gebruikte gas, maar ook van de opwarmsnelheid. Fig. 22 toont de ontbinding van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 6CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ in lucht bij twee verschillende opwarmsnelheden.

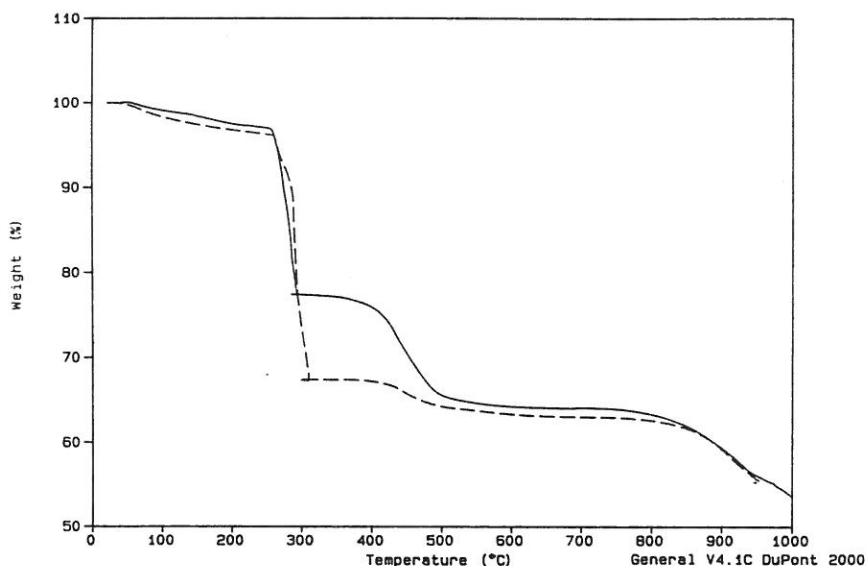


Fig. 22 : TGA van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 6CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ in lucht; opwarmsnelheid : $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ (—), $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ (---).

Bij een opwarmsnelheid van $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ ontbindt enkel CuC_2O_4 in de eerste stap, bij een opwarmsnelheid van $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ ontbindt naast CuC_2O_4 ook reeds een gedeelte van $Y_2(C_2O_4)_3$ en BaC_2O_4 .

De DTA-opname (fig. 23) van het ternaire oxalaat onder lucht vertoont exotherme pieken in de temperatuurgebieden waar de ontbinding van het oxalaat plaatsgrijpt (vanaf $250\text{ }^\circ\text{C}$ en $350\text{ }^\circ\text{C}$). Verder zijn, zoals bij het zuivere BaC_2O_4 , de faseovergangen $\gamma \rightarrow \beta$ en $\beta \rightarrow \alpha$ $BaCO_3$ zichtbaar als endotherme pieken bij $810\text{ }^\circ\text{C}$ en $940\text{ }^\circ\text{C}$. Het smelten van het ternaire oxide wordt aangegeven door de endotherme piek met maximum bij $1030\text{ }^\circ\text{C}$.

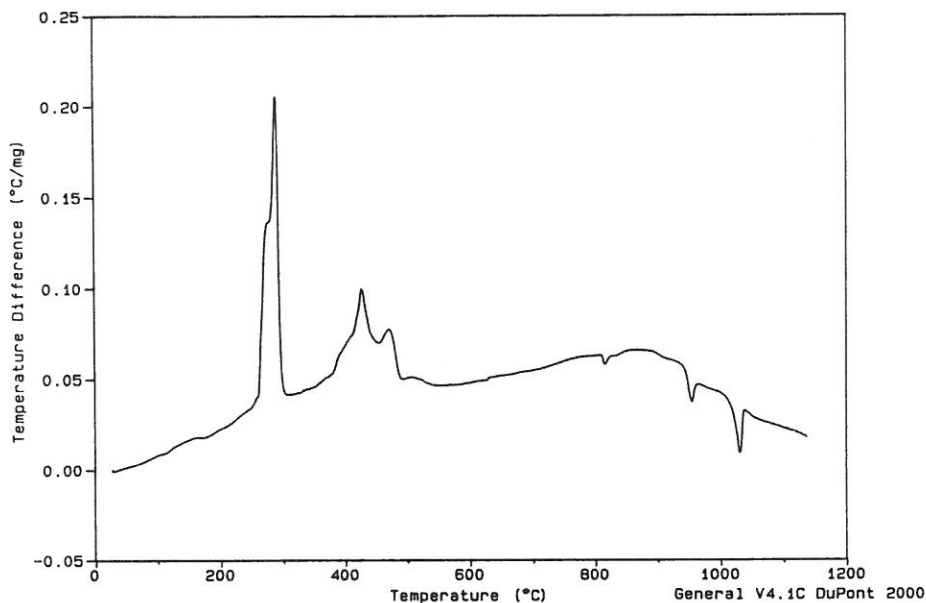


Fig. 23 : DTA van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder lucht.

Onder zuurstof ontbinden de drie oxalaten gelijktijdig bij 300 °C. Bij deze temperatuur toont het FTIR-spektrum (fig. 24) grote pieken voor CO_2 (alle CO reageert met O_2 tot CO_2) en voor H_2O . De kleine gewichtstoename is het gevolg van de omzetting van Cu (I) en Cu (II) tot Cu (II) en Cu (III). Vanaf 800 °C bewijst de toenemende CO_2 piek de vorming van BaO.

De gewichtspercentages zijn moeilijk toe te wijzen omwille van de oxidatie van koper en, zoals FTIR aantoont, de gelijktijdige vorming van CO (onder Ar), CO_2 en H_2O rond 330 °C.

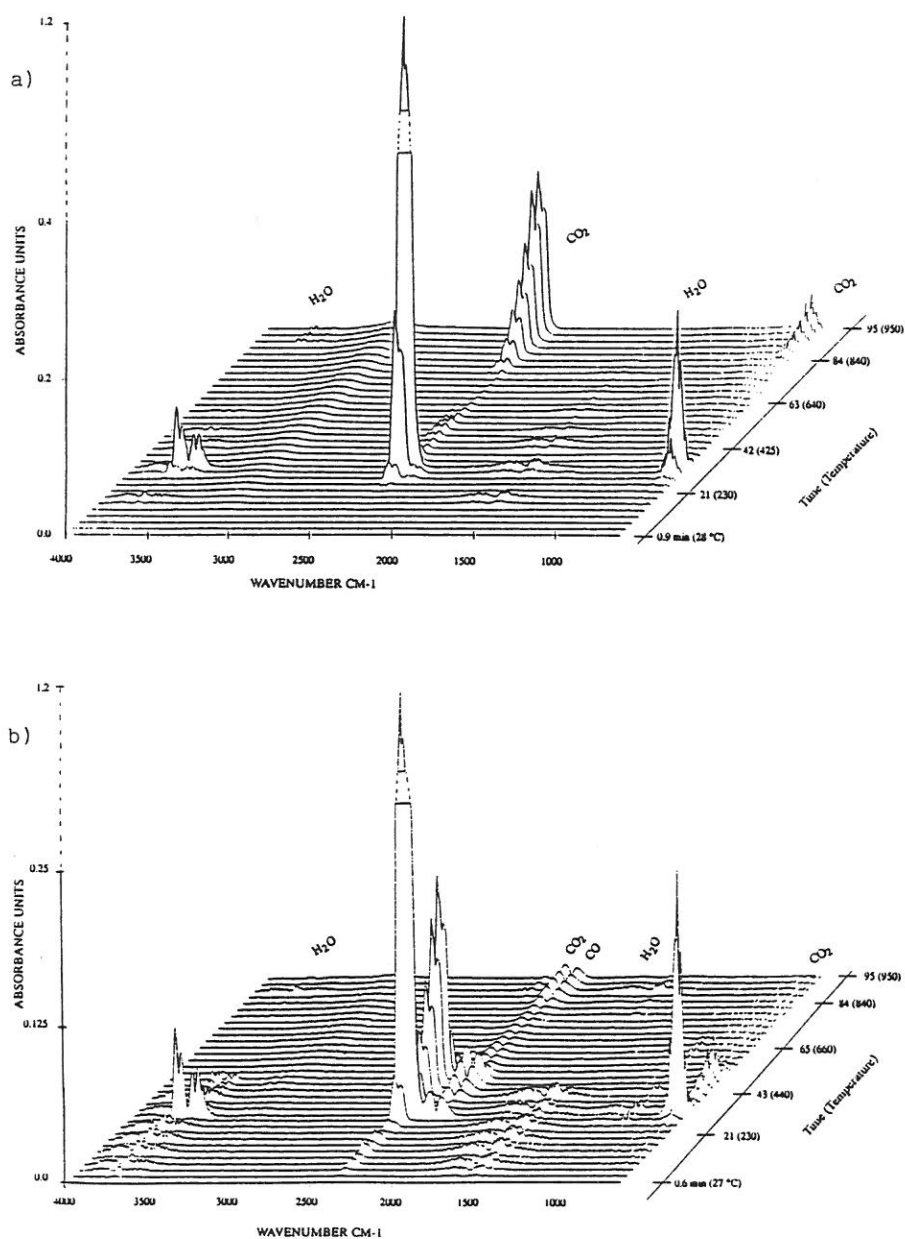


Fig. 24 : FTIR van de vrijgekomen gassen bij verwarming van $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 4BaC_2O_4 \cdot 8CuC_2O_4 \cdot xH_2O$ onder a) argon, b) O_2 .

5. INVLOED VAN NH_4NO_3 OP HET ONTBINDINGSGEDRAG VAN TERNAIRE OXALATEN

Door het mengen van een ternair oxalaat met NH_4NO_3 werd geprobeerd de temperatuur, waarbij de supergeleidende fase gevormd wordt, te verlagen.

De DSC-opname (fig. 25) van zuiver NH_4NO_3 toont drie endotherme pieken bij 56°C , 91°C en 131°C die overeenkomen met veranderingen in de kristalstructuur (18). Bij 172°C smelt het product en start de ontbinding van NH_4NO_3 . De ontbinding is eerst traag, maar naarmate de temperatuur stijgt, wordt ze explosief en bij 285°C is het gewichtspercentage tot 0% teruggevallen.

Een mengsel van $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en NH_4NO_3 toont een eerste gewichtsvaling vanaf 240°C , die endotherm inzet maar overgaat in een exotherme piek en een tweede kleinere gewichtsvaling vanaf 340°C (fig. 26). Het FTIR-spektrum (fig. 27) van de gassen toont voor beide gewichtsvalingen pieken karakteristiek voor H_2O , CO_2 , NO (1880 cm^{-1}) en NO_2 (1318 cm^{-1} , 1610 cm^{-1}). Het XRD-spektrum van het product verwarmd tot 350°C toont dat bij deze reacties Y_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en CuO gevormd worden.

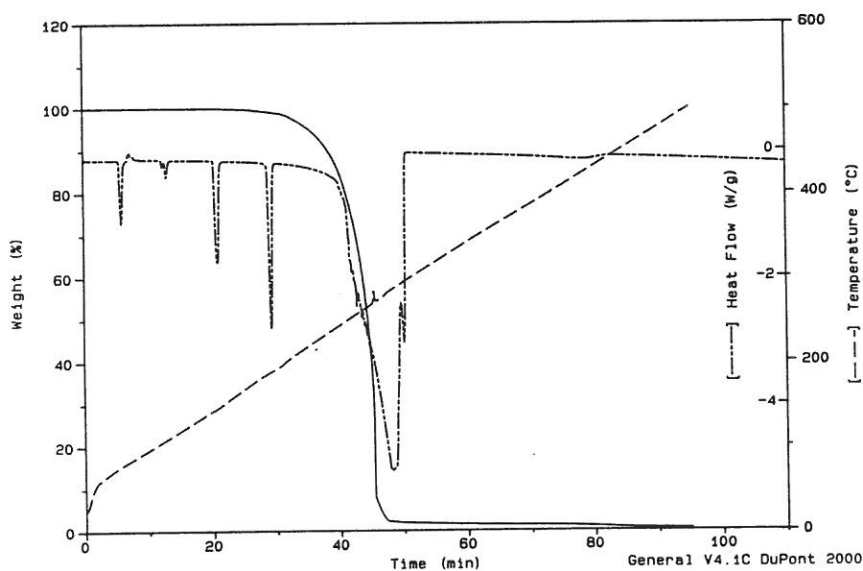


Fig. 25 : TGA- en DSC- opname van NH_4NO_3 , opwarmingsnelheid : $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

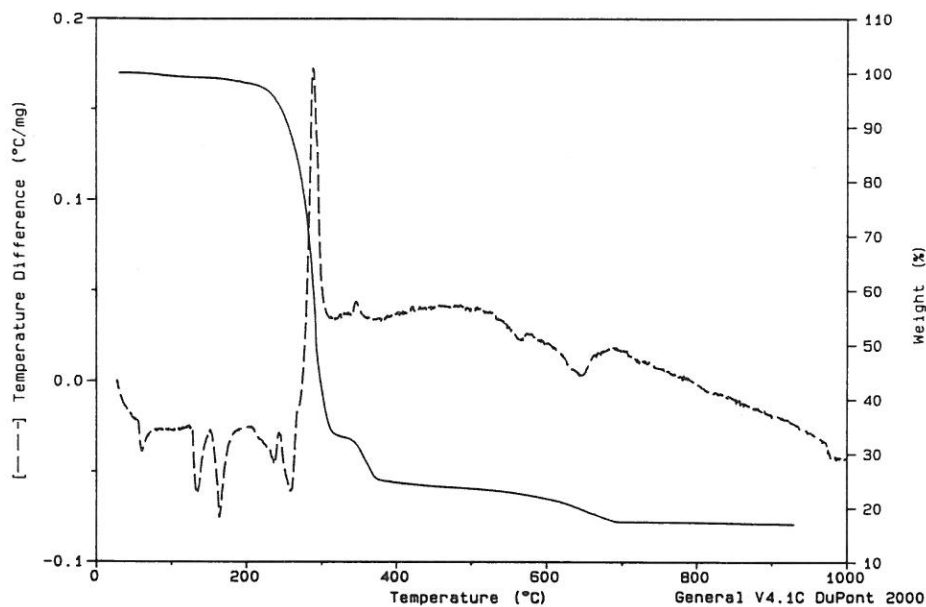


Fig. 26 : TGA- en DTA-opname van een mengsel van (Y,Ba,Cu)-oxalaat en NH_4NO_3 .

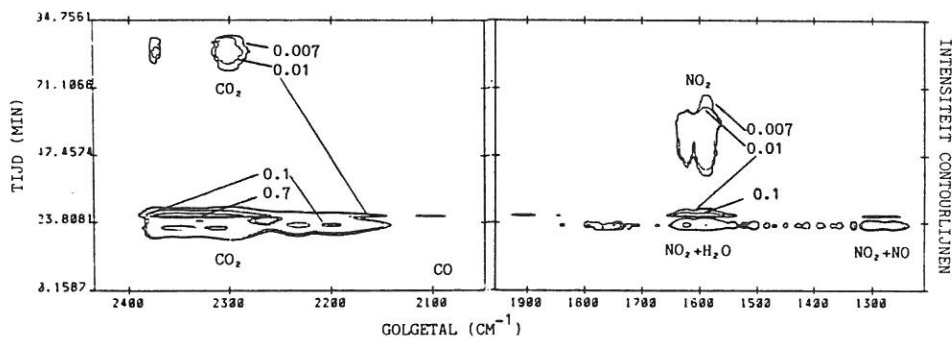


Fig. 27 : FTIR-spektrum van de gassen vrijgekomen bij verwarmen van een mengsel van (Y,Ba,Cu)-oxalaat en NH_4NO_3 .

In plaats van BaCO_3 dat ontbindt vanaf 900°C , wordt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gevormd dat ontbindt vanaf 600°C zoals blijkt uit FTIR gekoppeld aan TGA.

Hoewel er boven 700°C geen zichtbare gewichtsveranderingen meer optreden, blijkt uit het XRD-spektrum opgenomen bij deze temperatuur dat er gedurende de opwarming sporen BaCO_3 gevormd worden, door combinatie van BaO en CO_2 afkomstig van de oxalaatontbinding. Dit heeft voor gevolg dat toch dezelfde hoge temperaturen nodig zijn als bij het zuivere ternaire oxalaat om tot de supergeleidende fase te komen, zodat mengen van het oxalaat met NH_4NO_3 geen verlaging van de syntheses temperatuur van het ternaire oxide voor gevolg heeft.

6. BESLUIT

De TGA-curve van de samengestelde (Y,Ba,Cu)-oxalaten is gelijk aan de som van de afzonderlijke oxalaten op twee verschillen na. Door een tijdelijke temperatuurverhoging kan reeds een gedeelte van het yttrium- en bariumoxalaat samen met koperoxalaat ontbinden en in aanwezigheid van yttrium- en koperoxide ontbindt BaCO_3 bij een opmerkelijk lagere temperatuur dan wanneer het in zuivere toestand aanwezig is.

Het (Pb,Ti)-oxalaat ontbindt in één exotherme stap onder O_2 , zonder de vorming van een tussenprodukt, zoals voor het zuivere $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Onder lucht is er wel een carbonaatvormende tussenstap aanwezig.

7. REFERENTIES

1. J. Mullens, TGA on-line en off-line gekoppeld aan FTIR en MS, LUC Diepenbeek, (1993).
2. A. Vos, J. Mullens, R. Carleer, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, Bull. Soc. Chim. Belg., 101 (1992) 187-192.
3. P. Peshev, G. Gyurov, I. Khristova, K. Petrov, D. Kovacheva, Ya. Dimitriev, N. Nencheva, E. Vlahov, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 1765.
4. W.W. Wendlandt, Anal. Chem., 30 (1958) 58-61.
5. R.P. Agarwala, M.C. Naik, Anal. Chim. Acta, 24 (1961) 128-133.
6. A.S. Bhatti, D. Dollimore, B. Armstrong, Thermochim. Acta, 79 (1984) 217-230.
7. A.S. Bhatti, D. Dollimore, A. Fletcher, Thermochim. Acta, 78 (1984) 63-70.
8. P. Krishan, L.K. Nagpaul, S.N. Chatterjee, Solid State Comm., 65 (1988) 1019-1021.
9. Duval, Inorganic thermog. analysis, Elsevier Publ. Comp., (1963) 386.
10. J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman, L.C. Van Poucke, Thermoch. Acta, 207 (1990) 337.
11. M. Munson, R. Riman, J. Thermal. Anal., 37 (1991) 2555-2566.
12. K. Nair, V. Sreerajan, V. Nayar, C. Nair, Thermoch. Acta, 39 (1980) 253-266.
13. T. Sugai, G. Oya, S. Indi, Jap. Journ. Appl. Phys., 28 (1989) 341-345.
14. A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, D. Franco, L.C. Van Poucke, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30 (1993) 829-841.
15. H.S. Gopalakrishna Murthy, M. Subba Rao, T.R. Narayanan Kutty, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 417-419.
16. G.M.H. Van De Velde, P.J.D. Oranje, Thermochim. Acta, 14 (1976) 269-278.
17. J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman, L.C. Van Poucke, Journ. Therm. Anal., 40 (1993) 303-311.
18. L. Erdey, S. Gal, G. Liptay, Talanta, 11 (1964) 913-940.

Hoofdstuk IVSYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN DEOXIDEN PbTiO_3 en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$

DEEL I : PbTiO_3	103
1. Synthese en karakterisatie	104
2. Referenties	108
DEEL II : $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$	109
1. Experimenteel	110
2. Synthese en karakterisatie	113
2.1 Inleiding	113
2.2 De $n = 0$ component : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	113
2.2.1 Synthese	113
2.2.2 Structuur en zuurstofstabiliteit	115
2.3 De $n = 2$ component : $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	120
2.3.1 Synthese	120
2.3.2 Structuur en zuurstofstabiliteit	121
2.3.3 Fasestabiliteit	124
2.4 De $n = 1$ component : $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15 \pm x}$	127
2.4.1 Synthese	127
2.4.2 Structuur, zuurstof- en fasestabiliteit	127
3. Bepaling van de zuurstofinhoud van $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ supergeleiders	130
3.1 Verschillende methoden ontwikkeld voor de bepaling van de hoeveelheid zuurstof	130
3.2 Automatische jodometrische bepaling van de hoeveelheid Cu^+ , Cu^{2+} en Cu^{3+} in YBaCuO verbindingen	131

3.2.1	Inleiding	131
3.2.2	Reagentia en apparatuur	132
3.2.3	Titratieprocedure en vergelijkingen	134
3.2.4	Eindpuntbepalingen	135
3.2.5	Titratie van YBaCuO-staal	140
3.3	De reductie van $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$ in H_2 -Ar	143
3.3.1	Reductie van de afzonderlijke oxiden	144
3.3.2	Reductie van $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$	144
4.	Besluit	148
5.	Referenties	149

DEEL I : PbTiO_3

DEEL I : SYNTHESIS EN KARAKTERISATIE VAN PbTiO_3 **1. SYNTHESIS EN KARAKTERISATIE**

Het geel gekleurde PbTiO_3 wordt bekomen uit de oxalaatprecursor

$\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na één enkele calcinatiestap bij 500°C gedurende vijf uren, onder lucht of zuurstof bij 1 atmosfeer.

Het XRD-spektrum (fig. 1) van dit kristallijne produkt geeft een aantal scherpe pieken die overeenkomen met het spektrum gevonden door Swanson (1).

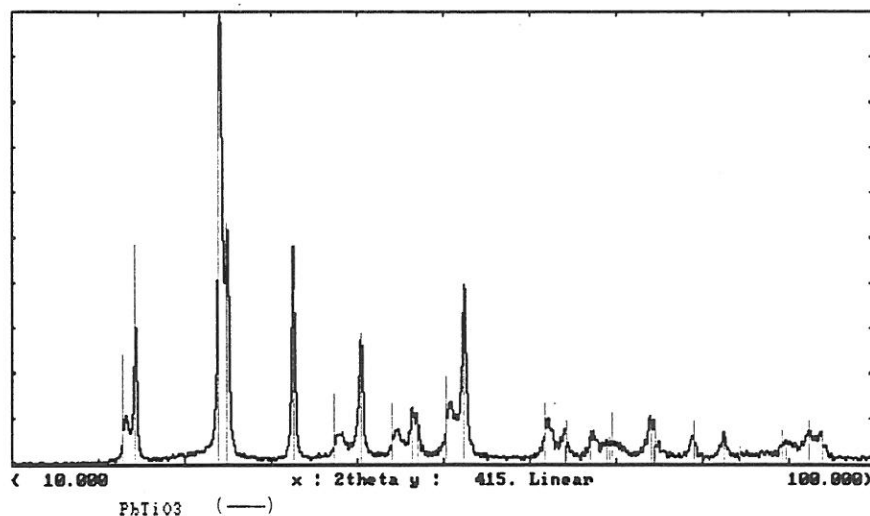


Fig. 1 : XRD-spektrum van PbTiO_3 .

Onder N_2 moet $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgewarmd worden tot minimaal 600°C vooraleer een carbonaatrovrij produkt bekomen wordt. Het resultaat van de opwarming van de oxalaatprecursor onder N_2 tot 600°C wordt getoond in fig. 2.

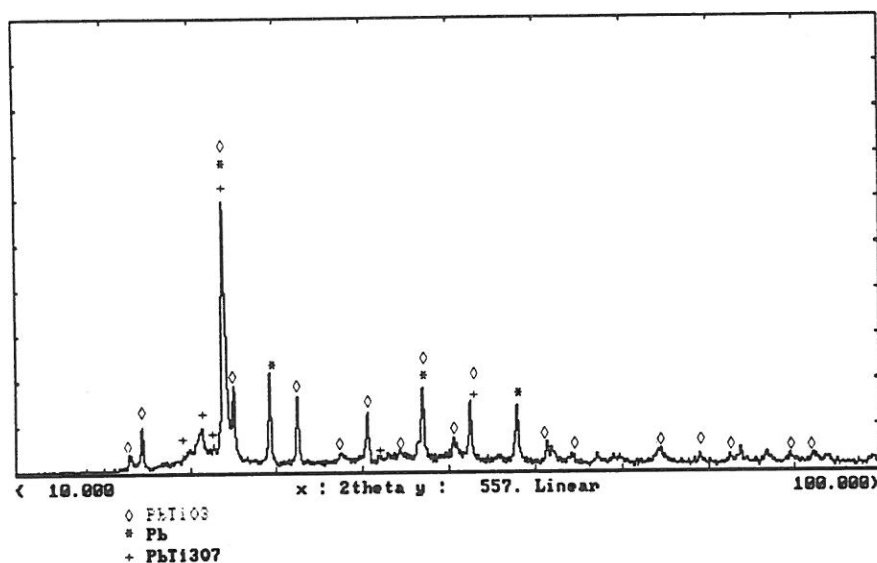


Fig. 2 : XRD-spektrum van het produkt bekomen na opwarmen van $\text{PbTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onder N_2 .

Naast pieken karakteristiek voor PbTiO_3 , zijn ook pieken karakteristiek voor Pb (2) en PbTi_3O_7 (3) aanwezig.

Vermits PbTiO_3 niet oplost in water, kunnen deeltjesgroottemetingen uitgevoerd worden in water waaraan $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wordt toegevoegd als dispersiehulpstof.

Zoals de oxalaatprecursor, vertoont ook PbTiO_3 twee maxima in de deeltjesgroottepopulatiecurve (fig. 3a). Een klein maximum wordt bij 0.29-0.36 μm teruggevonden, een groter maximum bij 7-8.6 μm .

SEM-metingen tonen aggregaten met een diameter vergelijkbaar met de resultaten gevonden bij de deeltjesgroottemetingen (fig. 3b). Dit geeft aan, zoals ook bij Van De Velde en Oranje (4) vermeld wordt, dat de deeltjesgrootte en het uitzicht van het produkt niet veel veranderen gedurende de dehydratatie en de ontbinding van het oxalaat.

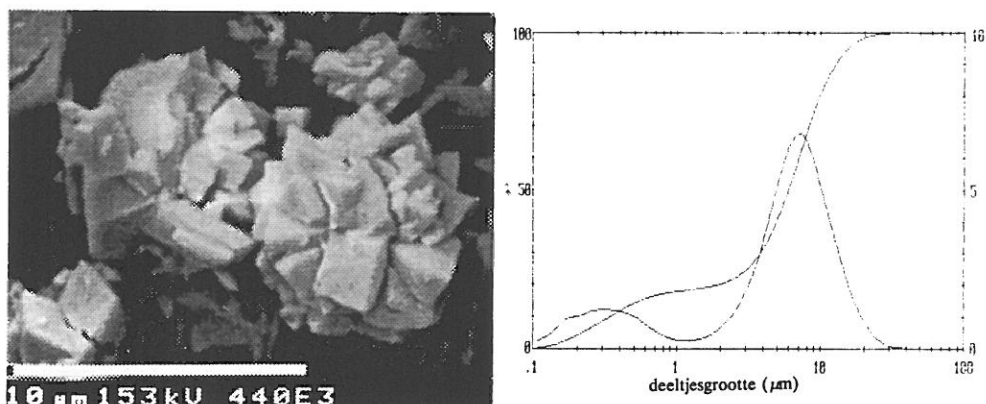


Fig. 3 : a) Deeltjesgrootte-distributiecurve, b) SEM-meting van PbTiO_3 .

Zoals in hoofdstuk I aangegeven, wordt een ferro-electrisch materiaal gedefinieerd als een diëlectricum met een spontane polarisatie welke van teken kan veranderen. Het materiaal moet daarom een polaire structuur bezitten zonder symmetriecentrum.

PbTiO_3 is een ferro-electrisch materiaal met een tetragonale distorsie van de perovskietstructuur. Shirane en Pepinsky (5) bestudeerden de structuur via X-stralen- en neutrondiffractie en vonden dat het Ti-ion over $0.30\text{\AA}$ en het Pb-ion over $0.47\text{\AA}$ verplaatst zijn langs de c-as.

De structuur van deze materialen wordt minder vervormd bij temperatuurstijging en onvervormd bij en boven de Curie-temperatuur. De overgang van een tetragonale naar een kubische structuur bij opwarming van PbTiO_3 wordt aangegeven door een endotherme piek, met een maximum bij 482°C , in de DSC-opname. Bij afkoelen van het staal neemt PbTiO_3 terug de tetragonale structuur aan via een exotherm proces (fig. 4).

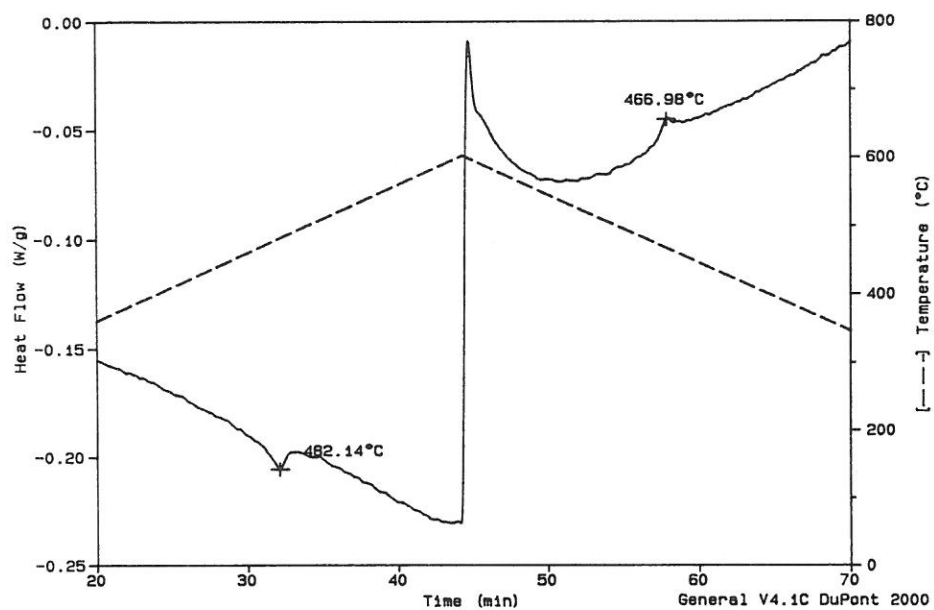


Fig. 4 : DSC-opname van PbTiO_3 .

2. REFERENTIES

1. Swanson, Natl. Bur. Stand., 5 (1955) 39.
2. Swanson, Natl. Bur. Stand., Circ. 539, 1 (1953) 34.
3. Aykan, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 577.
4. Van De Velde G., Oranje P., Thermochim. Acta, 14 (1976) 269-278.
5. G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev., 97 (1955) 1179.

DEEL II : $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$

DEEL II : DE SYNTHESE EN KARAKTERISATIE VAN $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ SUPERGELEIDENDE OXIDEN

1. EXPERIMENTEEL

Naast de technieken vermeld in de vorige hoofdstukken, werden volgende analysemethoden gebruikt :

Electronenmicroscopisch onderzoek werd verricht in het laboratorium voor electronenmicroscopie (RUCA, Prof. Dr. G. Van Tendeloo) met een CM 20T of een 4000 EX electronenmicroscop.

Men kan een onderscheid maken tussen twee belangrijke typen van electronenmicroscopen (1). In beide technieken wordt een bron gebruikt om een versnelde electronenstraal, via een aantal concentrerende lenzen, naar het staal te sturen.

In TEM (transmissie-electronenmicroscopie) vergroten de lenzen na het dunne staal het beeld dat gezien wordt op een fluorescerend scherm en dat meestal opgenomen wordt door rechtstreekse electronenbestraling van een fotografische plaat.

In TEM worden enkel de electronen, die geen belangrijke hoeveelheid energie in het staal verloren hebben, gebruikt en het hele beeld wordt simultaan getoond.

In SEM wordt het beeld gemaakt door signalen die achtereenvolgens verzameld worden wanneer een fijne straal het bulkstaal afscaant (hoofdstuk II). In deze techniek zijn er geen lenzen achter het staal. De scanningprincipes kunnen ook gebruikt worden voor dunne stalen in transmissie (STEM). De veelzijdigheid van beide SEM-technieken berust op de grote variëteit aan signalen die kan gebruikt worden, onafhankelijk van de aard van het staal.

Oorspronkelijk werden de vierpuntsweerstandsmetingen uitgevoerd in het laboratorium voor algemene en anorganische scheikunde (RUG, Prof. Dr. S. Hoste). De metingen gebeurden met een aangepast Oxford model 20 compressiecryostaat gebruikmakende van een programmeerbare Keithley 199 scanner en 244 stroombron. Bij de vierpuntsmethode worden op het specimen vier kontaktpunten op rij aangebracht (met zilverpasta of indium). Op elk van deze kontaktpunten wordt een Cu-draad gehecht. Tussen de buitenste kontaktpunten wordt een stroom van 10 mA gestuurd. Het potentiaalverschil gemeten tussen de binnenste kontaktpunten wordt,

na correctie voor optredende kontaktpotentialen en rekening houdend met de afstand tussen de kontaktpunten, gebruikt om via de wet van Ohm, de weerstand te berekenen. Onder het specimen, wordt een Pt-weerstand aangebracht voor de temperatuurkontrolle.

Later werden de T_c -waarden bepaald via de kontaktloze methode (2) (fig. 1) in ons eigen laboratorium. Deze methode berust op het principe van de serieresonantie, waarbij een condensator (C) en een spoel (L) in resonantie, d.w.z. $1/\omega C = \omega L$ ($\omega C = 2\pi f C$, $\omega L = 2\pi f L$), gehouden worden door het aanleggen van een spanning met frequentie: $f = 1/2\pi\sqrt{LC}$ (fig. 2).

Wanneer in functie van de temperatuur de relatieve permeabiliteit van het supergeleidende staal, geplaatst in de spoel, verandert, zal dit op zijn beurt een verandering van $L = \mu_0 \mu_r AN^2/l$ (μ_0 = absolute permeabiliteitsfactor, μ_r = relatieve permeabiliteitsfactor, A = oppervlakte van de kern, N = aantal windingen, l = lengte van de spoel) teweegbrengen, zodat niet meer voldaan is aan de gelijkheid $1/\omega C = \omega L$.

Wanneer beiden niet meer in resonantie zijn, treedt er een faseverschil op tussen de spanning en de stroom, welke kan gedetecteerd worden en tegengewerkt wordt door de frequentie te veranderen. Bij het uitzetten van de frequentie (Mhz) in functie van de temperatuur stelt men vast dat deze frequentie sterk verandert zodra het staal supergeleidend wordt.

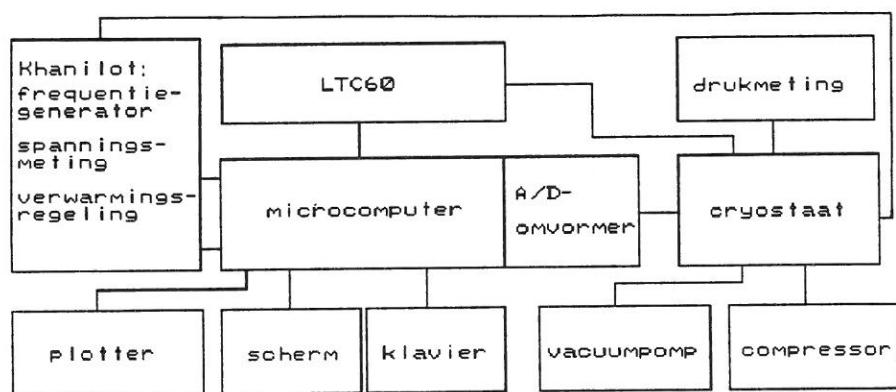


Fig. 1 : Schematische voorstelling van de opstelling voor de kontaktloze T_c -meting.

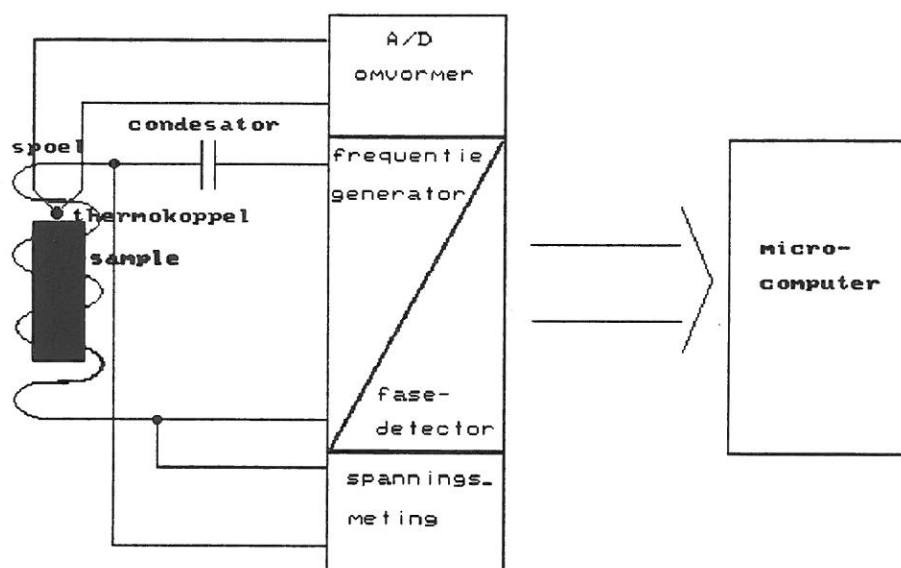


Fig. 2 : Positie van het staal in T_c -meetapparatuur.

Naast de frequentie, wordt ook de kwaliteitsfactor $Q = \omega L/R = 2\pi f L/R$ uitgezet in functie van de temperatuur. Wanneer bij temperatuurdaling, f en L veranderen, zal ook Q een andere waarde aannemen.

Ideale meetomstandigheden zijn deze waarbij Q maximaal is of, vermits $Q = E_L/E$ (E_L = spanning van spoel, E = aangelegde spanning = constant), waarbij E_L maximaal is.

Uit metingen van E_L in functie van de frequentie volgt dat de spanning over de spoel maximaal is wanneer de frequentie gelijk is aan de resonantiefrequentie, m.a.w. meten bij maximale Q -waarde heeft voor gevolg dat precies op de resonantiefrequentie gemeten wordt.

De bereiding van de supergeleidende oxiden, door thermische behandeling van de oxalaatprecursoren, gebeurde in een Heraeus buisoven, type ROF 7/75 en ROF 4/25, onder stromend O_2 -gas.

2. SYNTHESE EN KARAKTERISATIE

2.1. Inleiding

Na de ontdekking van de nu welbekende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123, $n = 0$), konden ook $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124, $n = 2$) en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15 \pm x}$ (247, $n = 1$), twee andere componenten uit de $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ -familie, gesynthetiseerd worden (3).

In dit hoofdstuk zal hun bereiding uitgaande van oxalaatprecursoren en hun karakterisatie besproken worden.

Verschillende auteurs melden verder het bestaan van de componenten $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_9$ ($n = 4$) (4, 5, 6) en $\text{YBa}_2\text{Cu}_6\text{O}_{10}$ ($n = 6$) (7). Deze componenten konden tot op heden niet als zuivere fasen bekomen worden, maar zijn als geïsoleerde defekten aanwezig in 123- en 124-verbindingen.

Hoewel men de laatste jaren vooral inspanningen geleverd heeft om carbonaadvrije supergeleiders te bekomen, vindt men nu in de literatuur dat ook oxycarbonaten eventueel als hoge T_c supergeleiders kunnen optreden (8).

Alhoewel recent gestart, blijkt het onderzoek naar koper-oxycarbonaten een beloftevolle richting te zijn voor de synthese van nieuwe hoge T_c supergeleiders van het type $(\text{Y,Ca})_n(\text{Ba,Sr})_{2n}\text{Cu}_{3n-1}\text{CO}_3\text{O}_{7n-3}$.

2.2. De $n = 0$ component : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

2.2.1. Synthese

De familie van supergeleiders ontdekt door Bednorz en Müller is gebaseerd op de chemische modifikatie van La_2CuO_4 .

La_2CuO_4 is zelf geen supergeleider omwille van de interactie tussen de electronen van de buitenste schillen van de naburige koperatomen (9). Elke Cu-atoom geeft twee electronen aan zuurstof zodat het negen electronen in de buitenste schil bezit. Elke electron heeft een magnetisch moment. De energie, afkomstig van de interactie tussen de magnetische momenten, is minimaal wanneer acht van de negen electronen zich ordenen in paren met tegengestelde magnetische momenten. De interactie tussen de ongepaarde electronen op de naburige atomen leidt tot een oriëntatie van de magnetische momenten in tegengestelde richting (antiferromagnetisme). Deze schikking hecht de electronen aan het kristalrooster zodat de mogelijkheid van

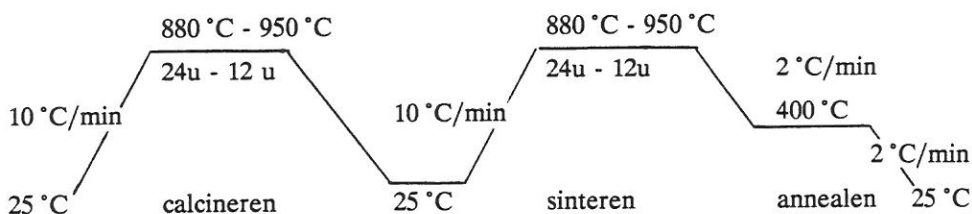
supergeleiding uitgesloten wordt.

De kristalstructuur van La_2CuO_4 kan gewijzigd worden zodat antiferromagnetisme uitgestoten wordt en supergeleiding mogelijk is. Bednorz en Müller vormden hun beroemde hoge temperatuur supergeleider door een aantal La-atomen te vervangen door Ba-atomen. Ladingsneutraliteit blijft behouden wanneer in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ voor ieder La-atoom dat vervangen is door barium, een koperatoom wordt geoxideerd van +2 naar +3. Het extra electron gegeven door koper is niet gelokaliseerd, maar gaat naar de conductieband. Wanneer de Cu-atomen een gemiddelde valentie gelijk aan 2.2 bereiken ontstaat supergeleiding. Eenzelfde redenering geldt voor de verbinding $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

In 1987 ontdekten Chu en Wu dat wanneer men de druk op $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ verhoogde, ook de kritische temperatuur een hogere waarde aannam.

Hetzelfde effect kon ook verkregen worden door een verhoging van de interne druk, bekomen door de vervanging van het La-ion door een kleiner ion zoals b.v. het Y-ion. Zo ontstond in april 1987 de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -verbinding door het mengen en thermisch behandelen van de overeenkomstige oxiden in de juiste stoichiometrische verhouding. In de jaren die volgden werd een groot aantal synthesesmethoden ontwikkeld met het oog op een verlaging van de syntheses temperatuur en -tijd, en het bekomen van meer homogeen en zuiverder supergeleidend materiaal.

Via de oxalaatmethode kan zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bekomen worden door ontbinding van de overeenkomstige oxalaatprecursor. Uit thermische analysegegevens blijkt dat de ontbinding moet gebeuren tussen 800 °C en 1013 °C. Beneden 800 °C is de ontbinding van het aanwezige BaCO_3 zeer traag en uit het fasesdiagram (10) volgt dat langdurig verwarmen beneden 760 °C bij 1 atmosfeer O_2 aanleiding geeft tot de vorming van 124 i.p.v. 123. Temperaturen groter dan 1013 °C leiden tot het smelten van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -supergeleider. Uit XRD-studies blijkt dat monofasisch materiaal bekomen wordt wanneer volgend temperatuurprogramma gevolgd wordt :



Het gebruik van hogere calcinatië- en sinteringstemperaturen (950 °C) levert sneller (2x12u) zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dan werken bij lagere temperatuur (880 °C - 2x24u).

Annealen van het oxide blijkt noodzakelijk voor het bekomen van supergeleidend materiaal, gekenmerkt door een scherpe daling van de weerstand in functie van de temperatuur.

Werken bij lagere temperaturen (< 880 °C) of kortere oventijden (< 2 x 12 u) leidt tot onzuiverheden in het eindmateriaal.

2.2.2. Structuur en zuurstofstabiliteit

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ heeft één van de meest zuurstofdeficiënte perovskietstructuren (11).

Indien men ervan uitgaat dat de structuur is opgebouwd uit drie perovskieten volgens de c-richting, dan zou de samenstelling van de stoechiometrische triperovskiet gelijk zijn aan $(\text{Ba}, \text{Y})_3\text{Cu}_3\text{O}_9$ en zou de opeenvolging van de lagen overeenkomen met :

...- CuO_2 -BaO- CuO_2 -YO- CuO_2 -BaO- CuO_2 - De werkelijke $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -structuur is afgebeeld in fig. 3a. De opeenvolging van de verschillende lagen in de c-richting kan voorgesteld worden door :-CuO-BaO- CuO_2 -Y- CuO_2 -BaO-CuO....

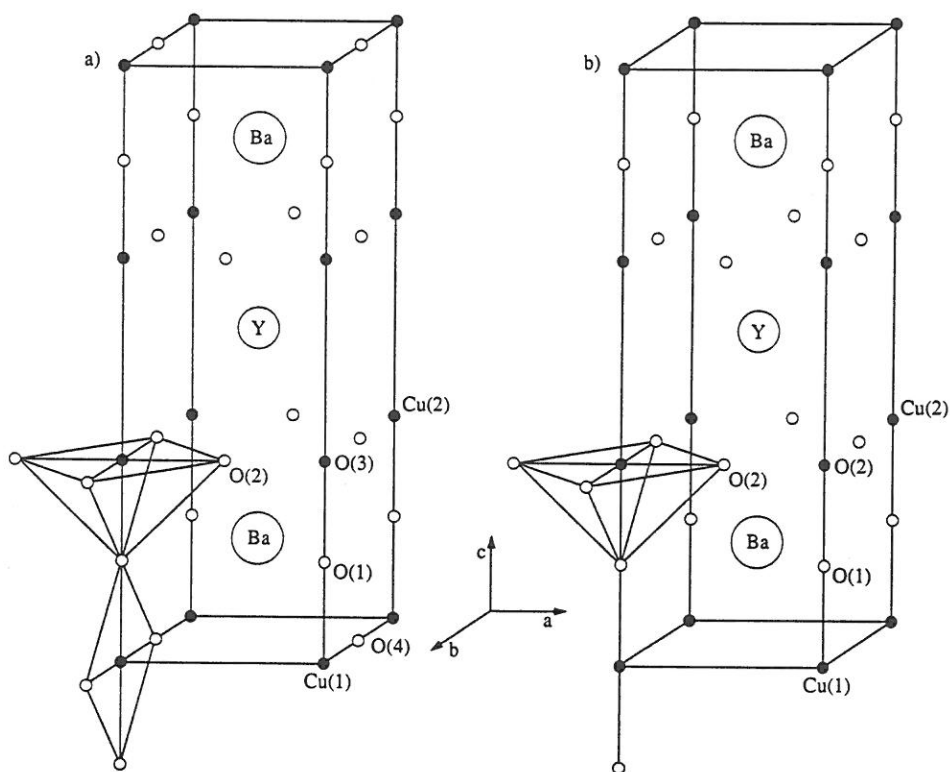


Fig. 3 : Structuur van a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Vergelijken van de lagen in de triperovskiet en in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ geeft volgende verschillen : de yttriumlagen bevatten geen zuurstof en in één van de koperlagen, nl. CuO_{1-x} is slechts de helft van de zuurstof aanwezig. In deze lagen zijn de zuurstofatomen gerangschikt in $\text{Cu-O-Cu-O}...$ kettingen parallel met de b-as. Dit geeft aanleiding tot een orthorombische symmetrie met $a = 0.382 \text{ nm}$, $b = 0.389 \text{ nm}$ en $c = 1.168 \text{ nm}$. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zijn zowel de Cu-atomen uit de basisvlakken van de pyramiden als uit de kettingen geoxideerd tot ongeveer dezelfde valentie, die gemiddeld gelijk is aan 2.33.

Uit structuuronderzoek blijkt dat de zuurstofatomen uit de CuO-kettingen gekenmerkt worden door een grote vibrationele amplitude loodrecht t.o.v. het (b,c)-vlak. Dit wijst erop dat, omwille van het lage coördinatiegetal (=2) van de zuurstof, er een

zekere onstabiliteit in de CuO-kettingen bestaat. Als gevolg hiervan zal bij verhoging van de temperatuur deze zuurstof uitgestoten worden. Dit zuurstofverlies gaat gepaard met een structurele faseverandering waarbij de a en c parameters toenemen en de b parameter afneemt, zodat de orthorombische fase overgaat naar de tetragonale niet-supergeleidende fase ($a = 0.386 \text{ nm}$, $c = 1.182 \text{ nm}$), zodra het zuurstofgehalte tot ongeveer 6.35 gedaald is (12).

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (fig. 3b) zijn de CuO-vlakken parallel met de b-as vervangen door CuO-staafjes. De staafjes vormen een stabiele coördinatiegeometrie voor koper in de valantietoestand +1. De zuurstofverlaging beïnvloedt niet direct de structuur van de CuO-pyramiden, maar tellen van de ladingen toont dat de Cu-atomen van de pyramiden een valentie gelijk aan +2 moeten bezitten. In deze toestand zijn de elektronen gelokaliseerd door het effect van antiferromagnetisme zodat supergeleiding niet mogelijk is.

Bij een zuurstofinhoud gelijk aan 6.35, bestaat de structuur uit geordende gebieden van staafjes en vlakken. Bij deze zuurstofinhoud zijn er voldoende O-atomen aanwezig die elektronen uit de CuO-basisvlakken kunnen wegtrekken zodat supergeleiding opnieuw kan waargenomen worden.

Een typische TGA-opname van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ onder O_2 wordt gegeven in fig. 4.

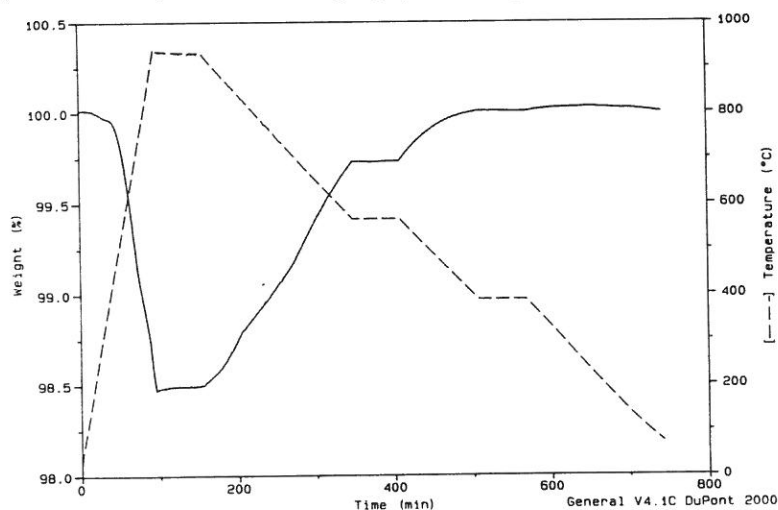


Fig. 4 : TGA-opname van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ onder O_2 , opwarmingssnelheid : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, afkoelingsnelheid : $2^\circ\text{C}/\text{min}$, met constante temperatuurplateaus bij 560°C en 400°C .

Bij opwarmen van het staal is er een sterke gewichtsdeling vanaf 425 °C. Wanneer de temperatuur constant gehouden wordt bij 950 °C, zal ook het gewicht constant worden na enkele minuten. Bij deze temperatuur is het gewichtspercentage 98.5% wat overeenkomt met een zuurstofinhoud gelijk aan 6.37, in de veronderstelling dat bij een gewichtspercentage van 100%, de zuurstofinhoud gelijk is aan zeven.

Bij afkoelen van het staal zal opnieuw zuurstof opgenomen worden totdat het staal zijn oorspronkelijk gewicht bekommt. Wanneer de temperatuur constant gehouden wordt, is er geen gewichtsverandering meer na enkele minuten. Blijkbaar wordt gedurende de isotherme perioden het thermodynamische evenwicht $O_2(\text{gas}) \rightleftharpoons O_2(\text{vast})$ bereikt (13, 14).

De faseovergang kan ook via hoge temperatuur XRD gevolgd worden. Bij $2\theta = 32^\circ$, 46° en 58° is er een omkering van de intensiteit van de pieken en bij $2\theta = 28^\circ$ verdwijnt de splitsing wanneer de kristalstructuur verandert rond 600 °C (15) (fig. 5).

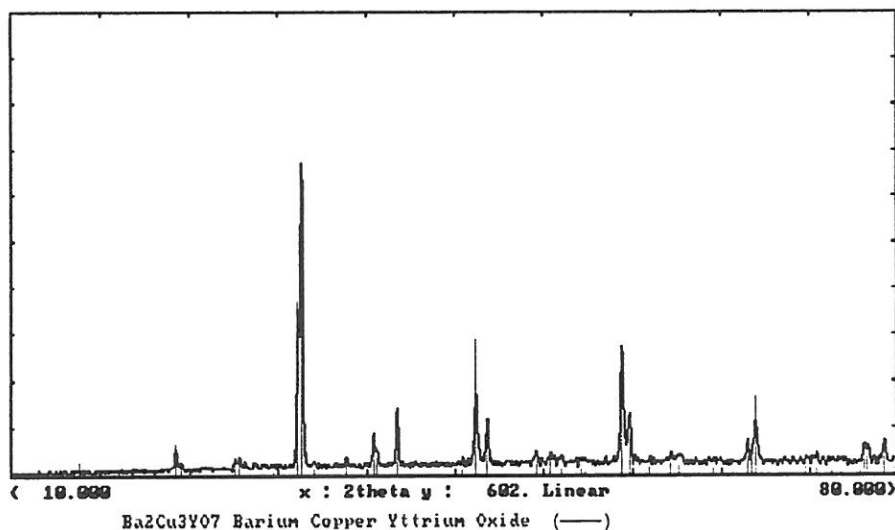
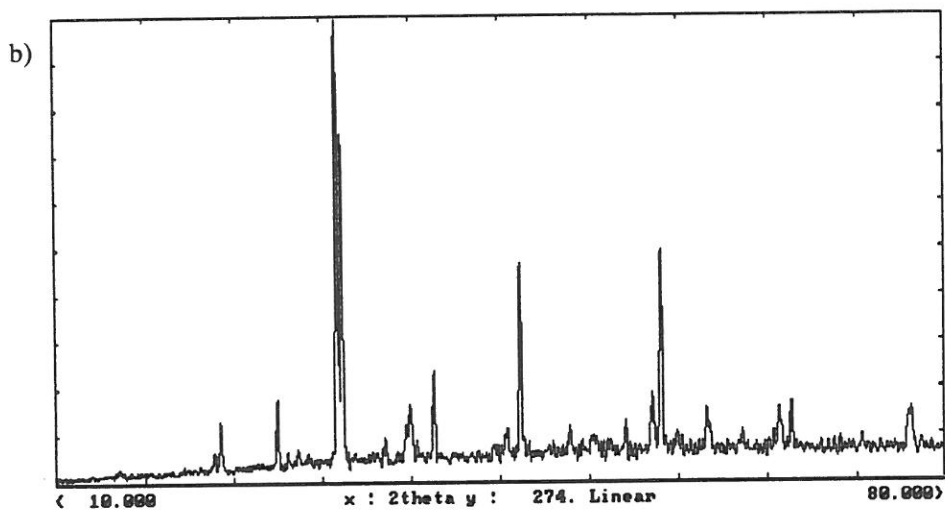


Fig. 5 : XRD-spektrum van de a) orthorombische en b) tetragonale $YBa_2Cu_3O_x$ -fase.



Bij verder opwarmen (fig. 6) smelt het $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -staal vanaf 1015°C (endotherme DTA-piek) en wordt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ omgezet tot de groengekleurde Y_2BaCuO_5 -fase en een smelt. Boven 1200°C wordt Y_2BaCuO_5 op zijn beurt omgezet tot Y_2O_3 en een vloeibare fase (16).

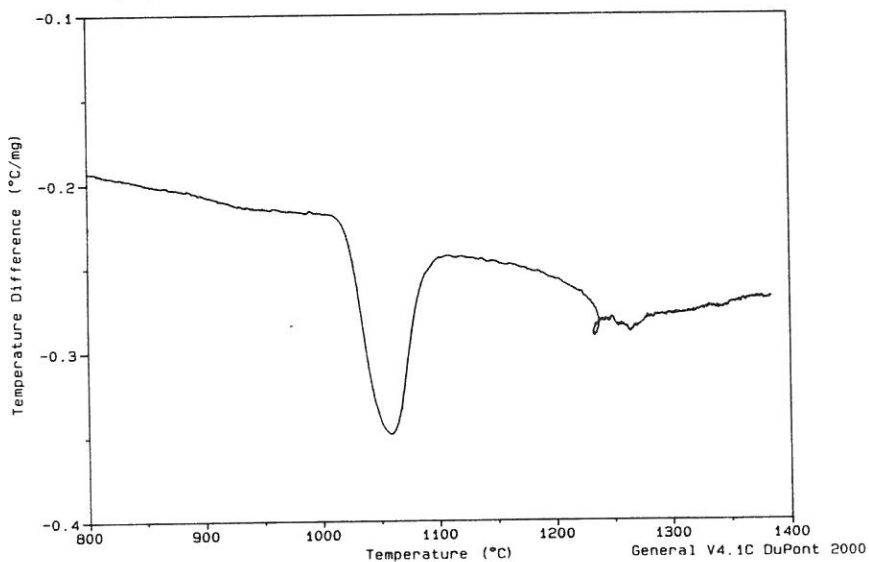


Fig. 6 : DTA van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ onder O_2 .

Uit SEM-metingen blijkt dat de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -korrels een onregelmatige, schaalvormige structuur bezitten en sponsachtige agglomeraten vormen (fig. 7) (17).

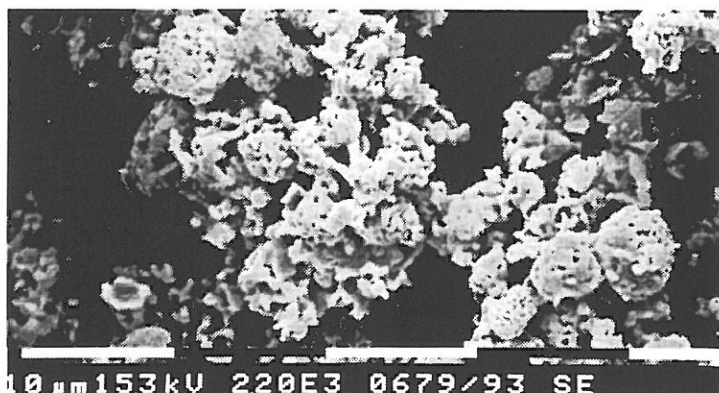


Fig. 7 : SEM-beeld van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (vergroting 2 200).

De curve die de verandering van de kritische temperatuur in functie van de zuurstofinhoud van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -supergeleider aangeeft, vertoont twee plateau's (18). Voor $0 < x < 0.15$ is de T_c -waarde maximaal en gelijk aan $92 \pm 2\text{K}$, een waarde die ook teruggevonden wordt voor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -stalen gesynthetiseerd via de oxalaatmethode. Tussen $0.15 < x < 0.45$ daalt de T_c -waarde naar 56K . Na het tweede plateau, voor $0.45 < x < 0.55$, daalt de kritische temperatuur zeer snel om nul te worden bij $x = 0.65$. Hoewel de diffusie van zuurstof een reversibel proces is, zoals TGA aantoont, blijkt de overgang, orthorombisch $\rightleftharpoons$ tetragonaal, schadelijk te zijn voor het structuuronderzoek omwille van de vorming van hoge concentraties aan twins (3, 11).

De twin-operatie kan beschreven worden als een spiegeloperatie t.o.v. het $\{110\}$ -vlak of als een rotatie van 90° rond de c-as zodat de CuO-kettingen afwisselend volgens de a- en b-as aangetroffen worden.

2.3. De $n = 2$ component : $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

2.3.1. Synthese

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ werd voor het eerst waargenomen als defect in gedeeltelijk ontbonden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -poeders (19) en dunne filmen (20).

Karpinski rapporteerde de synthese van bulkmateriaal bij hoge O_2 -druk (400 bar en 1040°C) (21). Naarmate de kennis over de verschillende bereidingstechnieken steeg, daalde de druk nodig voor de synthese van zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Uiteindelijk slaagde men (22, 23) erin deze verbinding ook bij 1 atmosfeer O_2 te bereiden met of zonder reactieversneller. Op dit moment worden verscheidene bereidingstechnieken bij 1 atmosfeer O_2 aangewend om $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ te synthetiseren : sol-gel (24), vriesdrogen van nitraten (25), anionische oxidatie-reductie reacties (26) en de in ons werk toegepaste oxalaatmethode (27).

Uit XRD- en HREM-metingen blijkt dat via de oxalaatmethode zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ kan bekomen worden indien de oxalaatprecursoren onder een O_2 -stroom aan volgend temperatuurprogramma onderworpen worden :

	tijd	temperatuur
calcineren	24 u	$800 - 825^\circ\text{C}$
sinteren	24 u	$800 - 825^\circ\text{C}$

2.3.2. Structuur en zuurstofstabiliteit

De structuur van de 124-component is nauw verwant met de structuur van de 123-component. Het grote verschil met 123 is de aanwezigheid van een dubbele CuO-laag parallel met de b-as. Het tussenvoegen van een tweede CuO-keten veroorzaakt een verschuiving van de CuO-pyramiden over een afstand $b/2$ parallel met de b-richting. Daarom is een verdubbeling van de eenheidscel langs de c-as noodzakelijk, wat leidt tot een grote roosterconstante $c = 2.72 \text{ nm}$ (fig. 8)

De $a = 0.384 \text{ nm}$ en $b = 0.387 \text{ nm}$ waarden leiden tot een orthorombische structuur. Maar de orthorombiciteit $(b/a)-1$ is kleiner voor 124 (0.004) dan voor 123 (0.009) (28).

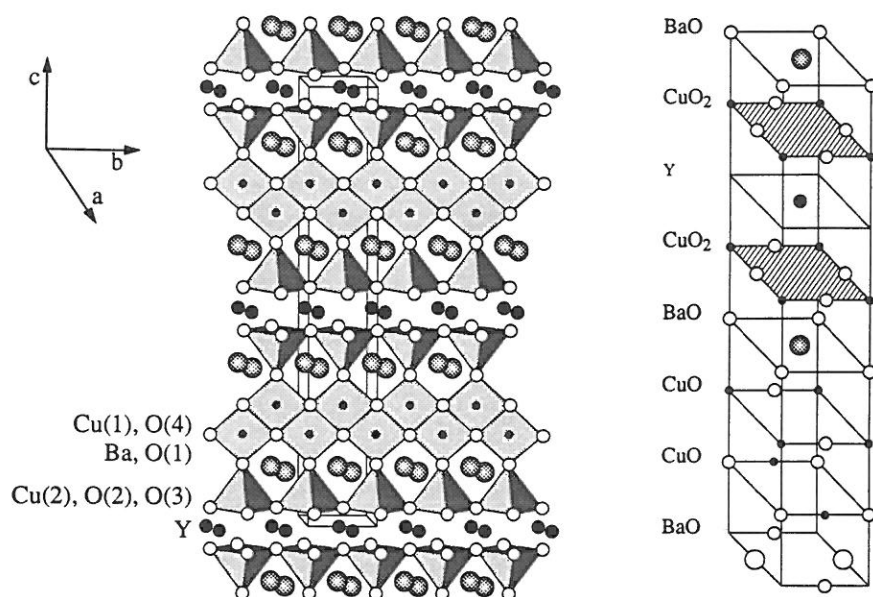


Fig. 8 : Structuur van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

De introductie van een tweede CuO-keten leidt tot een coördinatiegetal gelijk aan drie voor zuurstof. Het verhoogd aantal koperatomen heeft een betere orbitaaloverlaping als gevolg, wat op zijn beurt resulteert in een sterkere binding.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ heeft vier belangrijke voordelen t.o.v. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$:

1. Een hogere zuurstofstabiliteit (29, 30) : de zuurstof van de CuO-dubbellagen is stabiel tot 890°C in O_2 en tot 830°C in lucht zoals fig. 10 aan toont.
2. Omwille van de constante zuurstofstoichiometrie zal de 124 ongevoelig zijn voor de methode van afkoelen. Opname van zuurstof gedurende de afkoeling is niet nodig vermits de zuurstof reeds bij hoge temperatuur in de verbinding aanwezig is.
3. Voor de 123-verbinding is de kritische temperatuur afhankelijk van de zuurstofinhoud van de supergeleider. Vermits voor de 124-component de zuurstofinhoud constant is, zal deze verbinding gekenmerkt worden door een constante T_c -waarde. De kritische temperatuur van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ligt iets lager dan deze van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

De meeste auteurs noteren een T_c -waarde gelegen tussen 77 K en 82 K (3, 22, 23,

25, 27). In fig. 9 worden de spanningsfrequentie [f (MHz)] en de kwaliteitsfactor [Q (mV)] uitgezet in functie van de temperatuur van het staal. Beide grootheden veranderen sterk in waarde zodra het staal zijn kritische temperatuur bereikt en supergeleidend wordt. Voor het $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -staal gemaakt via de oxalaatmethode wordt een kritische temperatuur gelijk aan 82 K gevonden.

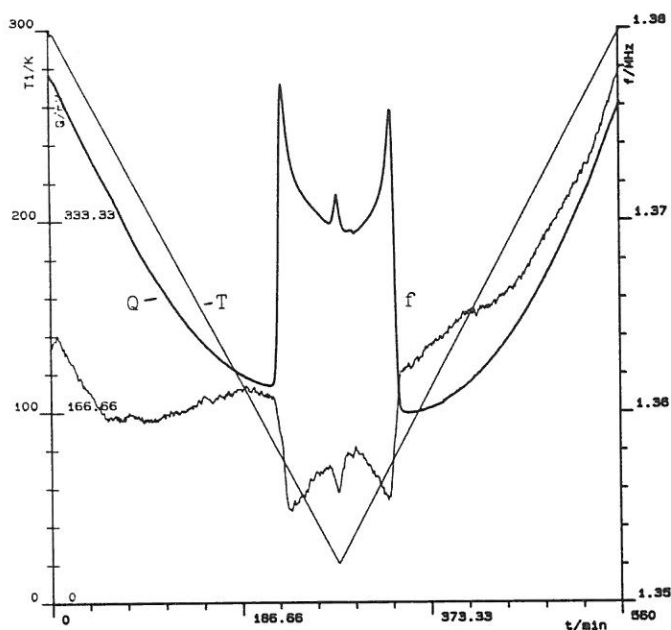


Fig. 6 : T_c -meting van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (kontakeloos).

Typisch voor de 124-fase is de sterke drukafhankelijkheid van de kritische temperatuur. De T_c -waarde van 124 stijgt naar 108K wanneer zeer hoge hydrostatische drukken op het supergeleidende staal angewend worden (31). Een stijging van de T_c wordt eveneens bekomen wanneer bepaalde kationen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ vervangen worden door atomen van verschillende grootte zodat een interne druk gecreëerd wordt. Gedeeltelijk vervangen van Y door Ca verhoogt de T_c -waarde naar 90K (32, 33).

4. Als gevolg van de grote zuurstofstabiliteit zal de 124-fase geen fasetransitie ondergaan beneden zijn ontbindingstemperatuur. Volgens Krekels (28) zullen er daarom geen twins gevormd worden ten gevolge van een fasetransitie (omdat die er ook niet is), toch kunnen er 90° -rotatietwins aanwezig zijn die waarschijnlijk

het gevolg zijn van groeifouten. HREM-metingen, uitgevoerd op onze $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ stalen, tonen het bestaan van deze twins op enkele plaatsen aan.

2.3.3. Fasestabiliteit

- TGA

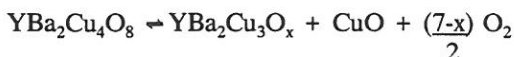
De invloed van de verschillende atmosferen op de thermische stabiliteit van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ wordt gedemonstreerd in fig. 10. De 124-stalen werden aan volgend temperatuurprogramma onderworpen in atmosferen met een verschillend zuurstofpercentage :

- 25 °C → 800 °C aan 10 °C/min
- 30 min isotherm
- 800 °C → 70 °C aan 2 °C/min
- 25 °C → 950 °C aan 10 °C/min

Vooraleer het temperatuurprogramma doorlopen werd, werden de stalen opgewarmd (tot 800 °C) en afgekoeld onder O_2 , zodat geen H_2O - of CO_2 -adsorptie aan het oppervlak aanwezig was.

Omwille van de zeer kleine gewichtsverschillen (zie ordinaat in fig. 10) die optreden bij deze experimenten, was uiterste nauwkeurigheid vereist. Daarom werd van elk experiment een blanco-experiment afgetrokken via een geschikt software-pakket. Bij het blanco-experiment doorliep een inert mengsel van Al_2O_3 en Pt, met hetzelfde gewicht en volume als de supergeleider, het bovenvermelde temperatuurprogramma.

* Onder O_2 (lijn 2 in fig. 10) en onder lucht (lijn 3 in fig. 10) is er geen belangrijke gewichtsverandering van de 124-verbinding zolang de temperatuur beneden 800 °C blijft. Bij hogere temperaturen, bereikt tijdens de tweede opwarming, ontbindt de 124 plots zeer sterk vanaf 890 °C in O_2 en vanaf 830 °C in lucht tot 123 en CuO . Afhankelijk van de waarde van x voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, kunnen de verschillende gewichtspercentages berekend worden :



100%	x = 7	100%
	x = 6.5	98.93%
	x = 6	97.86%

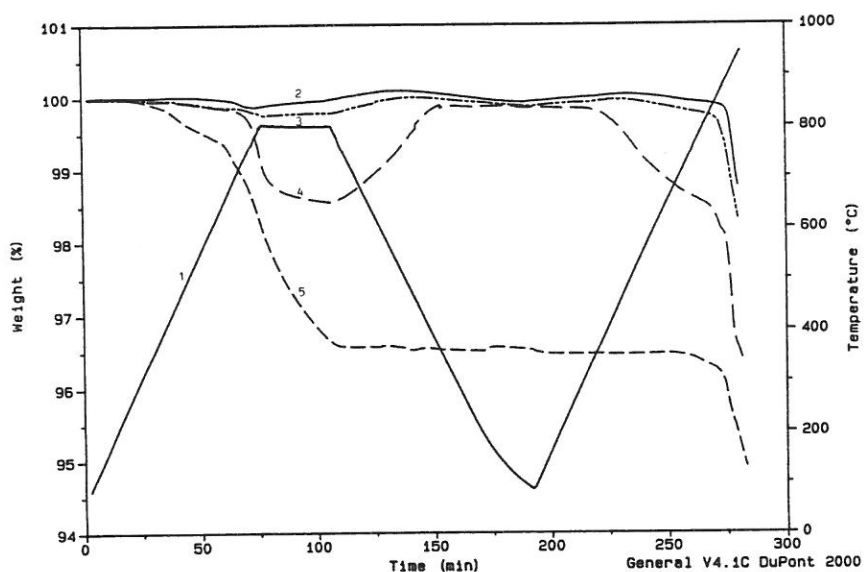


Fig. 10 : Thermische stabiliteit van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$:

1) Temperatuurprogramma, TGA onder 2) O_2 , 3) lucht, 4) 1 vol% O_2 -99 vol% N_2 , 5) N_2 .

- * In een atmosfeer met een lager zuurstofgehalte, zoals een mengsel van 1 vol% O_2 - 99 vol% N_2 (lijn 4 in fig. 10), start de ontbinding van de 124-supergeleider reeds bij 670 °C. Het gewichtsverlies is opnieuw het gevolg van de vorming van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ met $x < 7$ en van CuO . Omwille van het reversibele karakter van de zuurstofuitwisseling van de 123-supergeleiders, keert het gewicht terug naar 100% bij afkoelen van het staal.

Bij de tweede opwarming start het gewichtsverlies reeds bij 350 °C als gevolg van het zuurstofverlies van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, gevormd tijdens de eerste opwarming. Vanaf 800 °C is er een grote gewichtsvaling omwille van de verdere ontbinding van het resterende $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

- * Onder zuiver N_2 (lijn 5 fig. 10) is het gewichtsverlies tijdens de eerste opwarming groter dan onder het mengsel O_2 - N_2 . Tijdens het afkoelen is er geen gewichtstoename als gevolg van zuurstofopname mogelijk.

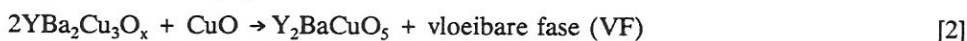
Tijdens de tweede opwarming is er opnieuw een gewichtsvaling boven 800 °C, als gevolg van de verdere 124-ontbinding, die vergelijkbaar is met het gewichtsverlies waargenomen onder de atmosfeer waarin nog zuurstof aanwezig is.

- DTA

Naast de endotherme piek die kan geassocieerd worden met de reactie



zijn in de DTA-opname van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ nog vier endotherme pieken aanwezig tussen 900 °C en 1300 °C. (fig. 11). Deze pieken kunnen toegewezen worden aan de volgende reacties (16) :



De temperatuur (T_{max}), waarbij de verschillende reacties optreden, daalt wanneer de atmosfeer een lager zuurstofgehalte bevat, zoals blijkt uit onderstaande tabel :

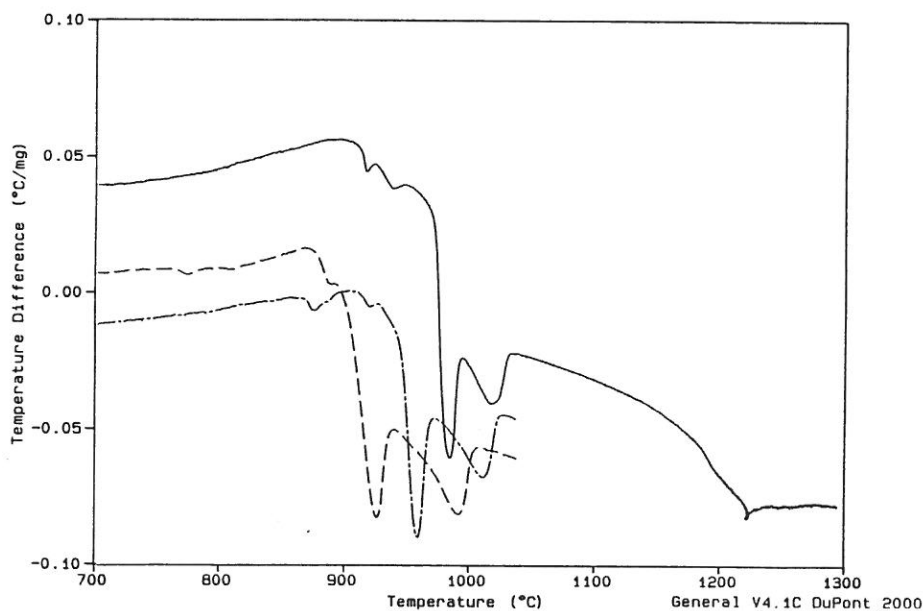


Fig. 11 : DTA-opname van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ onder a) O_2 (—), b) lucht (---), c) N_2 (---).

atmosfeer	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
N ₂	775 °C	890 °C	927 °C	993 °C	
lucht	877 °C	920 °C	960 °C	1013 °C	
O ₂	918 °C	938 °C	985 °C	1020 °C	1230 °C

2.4. De $n = 1$ component : $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$

2.4.1. Synthese

Karpinski ontdekte in het najaar van 1987 de $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$ component in multifasisch materiaal met 123 samenstelling (34). Oorspronkelijk gebeurde de synthese bij zuurstofdrukken van 100 tot 200 bar, maar dan werd aangetoond dat de 247-component thermodynamisch stabiel was en kon bereid worden bij drukken variërend van 11-35 bar (35, 36). Vervolgens toonden Tallon en Pooke aan dat een smal stabiliteitsgebied tussen 850 °C en 870 °C de synthese van zuiver 247 bij 1 bar O₂ met of zonder reactieversneller toeliet (37). Verschillende auteurs beschrijven nu de synthese van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ bij één atmosfeer (38, 39). In de meeste gevallen wordt praktisch zuiver 247 bekomen met eventueel kleine hoeveelheden 123, 124, CuO, Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ of $Ba_2Cu_3O_5$ als onzuiverheid. Ook via de oxalaatmethode konden we $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ synthetiseren onder 1 bar O₂ door de precursor te verwarmen bij 830 °C - 850 °C gedurende 4 dagen, met tussendoor mengen van het staal (27).

Een probleem bij de synthese van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$ blijkt uit het fasediagram (3). Bij afkoeling van de stalen komt men door het stabiliteitsgebied van $YBa_2Cu_4O_8$, welke dan als onzuiverheid kan gevormd worden. Quenching zou een mogelijke oplossing zijn, maar dat introduceert niet-evenwicht defecten in het staal. Annealen bij lage temperatuur zou de concentratie van deze defecten verminderen.

2.4.2. Structuur, zuurstof- en fasestabiliteit

De structuur van de 247-fase bestaat uit afwisselend 123- en 247-eenheden in de c-richting. Omdat in de structuur de opeenvolgende 123-blokken over een afstand $b/2$ verschoven zijn in de b-richting is een verdubbeling van de c-as noodzakelijk. Dit

leidt tot een zeer lange c-as = 5.05 nm. De $a = 0.384$ nm en $b = 0.388$ nm parameters verklaren de orthorombische symmetrie (fig. 12). De eenheidscel, telkens opgebouwd uit twee 123- en twee 124-blokken, heeft vier verschillende koperplaatsen, met een klein verschil tussen de Cu(2)- en Cu(3)-atomen in het vlak van de pyramide en een opmerkelijk verschil tussen het Cu(1)-aatom van de enkelvoudige lagen en het Cu(4)-aatom van de dubbellagen (40).

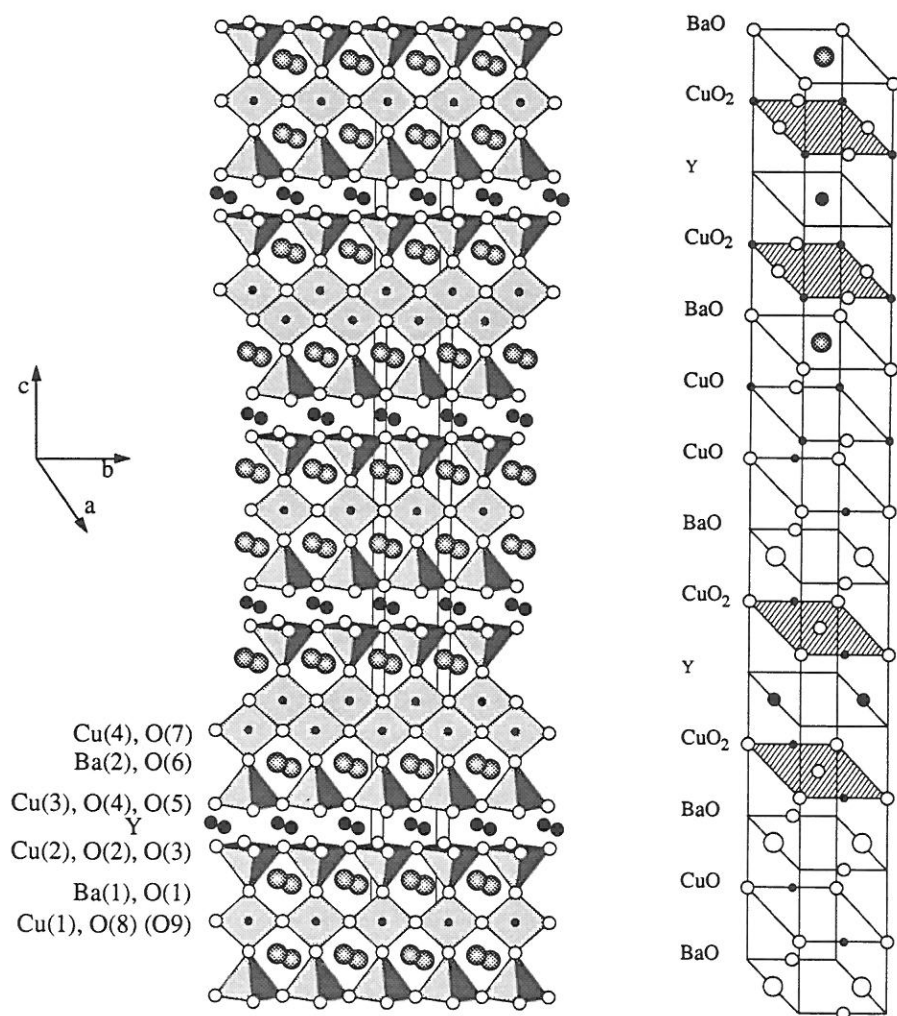


Fig. 12 : De structuur van $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15 \pm x}$.

In de 247-verbinding gesynthetiseerd volgens de oxalaatmethode zijn er afwijkingen van de perfecte 123/124-opeenvolging aanwezig. HREM-metingen tonen aan dat er meermaals stapelingen aanwezig zijn die meer complex zijn dan de normale 123/124-opeenvolging. SEM-foto's tonen dat de verschillende $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ -verbindingen sponsachtige agglomeraten vormen. Uit HREM-metingen blijkt dat de individuele korrels een grootte gelijk aan 1-2 μm hebben.

De TGA-opname (fig. 13) van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$ onder O_2 toont een gewichtsvaling vanaf 570 °C tot ongeveer 850 °C die het gevolg is van de uitstoot van zuurstof uit de enkelvoudige CuO-lagen. Omwille van de aanwezigheid van CuO-dubbellagen met een constante zuurstofstoechiometrie in de 247-verbinding is het procentuele gewichtsverlies kleiner voor 247 dan voor 123 (35). Vanaf 880 °C, de ontbindingstemperatuur van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$, is er een sterke gewichtsvaling die het gevolg is van de reactie : $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x} \rightarrow 2YBa_2Cu_3O_{7-y} + CuO + yO_2$.

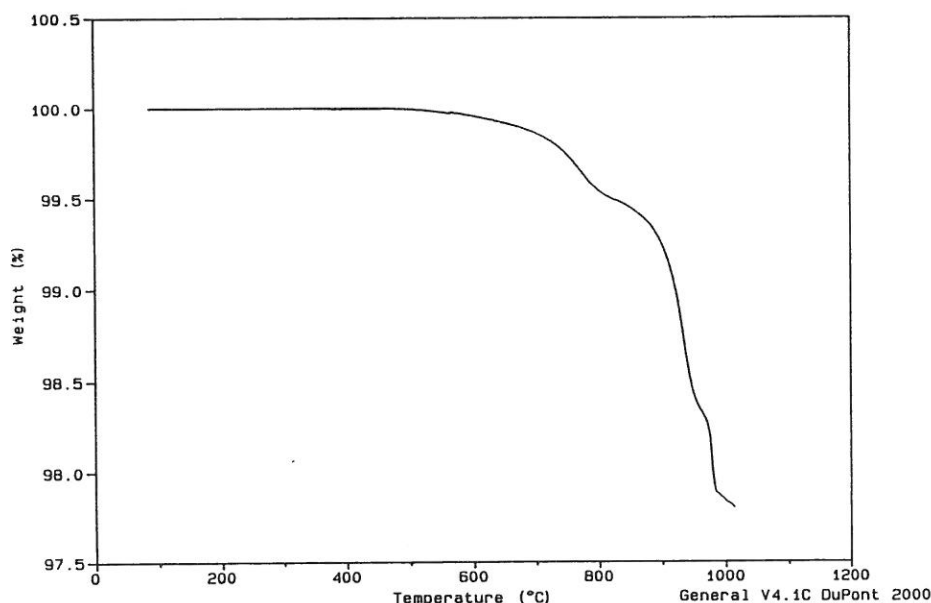


Fig. 13 : TGA-opname van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15 \pm x}$

Omwillen van de variabele zuurstofinhoud van $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15 \pm x}$ kan deze verbinding verschillende T_c -waarden bezitten. Nadat Karpinski aangetoond had dat de T_c -waarde lineair veranderde met de zuurstofhoeveelheid in het T_c -gebied van 14K tot 68K (3), toonden Tallon (37) en Genoud (41) dat dit gebied uitgebreid kon worden tot resp. 92K en 95K. Oorspronkelijk dacht men dat de hoge T_c -waarden te wijten waren aan een zuurstofoverstoichiometrie. Karpinski (42) verklaarde daarna dat de lage T_c -kristallen niet alleen een lagere elektronenbezetting van de O(8)- en O(9)-plaatsen (zuurstofstoichiometrie) vertonen, maar ook van de Cu(1)- en O(1)-plaatsen (koperinstoichiometrie). Deze defecten worden verklaard door een opname van aluminium (afkomstig van Al_2O_3 -kroesjes) of van carbonaat (wanneer BaCO_3 als precursor gebruikt wordt) of door het onbezet zijn van de Cu(1)-positie. Zij hebben een verkeerde oriëntatie van de enkelvoudige CuO-lagen in de 123-eenheden voor gevolg, terwijl de 124-eenheden niet beïnvloed worden door vervormingen over het totale T_c -gebied.

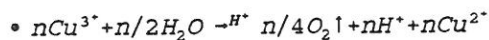
Omwillen van de aanwezigheid van de CuO-dubbellagen zal deze verbinding geen orthorombisch $\leftrightarrow$ tetragonale faseovergang ondergaan. In bepaalde 247-verbindingen werd een klein percentage twinning opgemerkt die, zoals voor de 124, waarschijnlijk het gevolg is van de lokale druk ontwikkeld gedurende de korrelgroei, onafhankelijk van de structurele transformatie, orthorombisch $\leftrightarrow$ tetragonaal.

3. BEPALING VAN DE ZUURSTOFINHOUD VAN SUPERGELEIDENDE



3.1. Verschillende methoden ter bepaling van de hoeveelheid zuurstof

De elektrische en magnetische eigenschappen van hoge T_c -supergeleiders zijn afhankelijk van hun zuurstofinhoud. Vermits in deze verbindingen enkel koper een variabele oxidatietrap heeft, bestaat er een direct verband tussen de $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ -verhouding en de zuurstofstoichiometrie. Er werden verschillende methoden ontwikkeld om met een grote precisie de zuurstofinhoud van supergeleidende materialen te bepalen, op voorwaarde dat de juiste hoeveelheid aan Y en Ba en de zuiverheid van het materiaal gekend zijn :



De hoeveelheid O_2 die vrijkomt tijdens het oplossen van de YBaCuO-supergeleider in zuur milieu kan volumetrisch bepaald worden (43).

- Coulometrische bepaling gebaseerd op de reactie met het Br_2/Br^- -redoxsysteem in zuur milieu (44).
- TPR (temp. program. reduction) :
Metten van de hoeveelheid H_2 verbruikt wanneer het staal opgewarmd wordt in een H_2 -stroom (45).
- Spectroscopische methoden : via X-stralen-, neutron- en electrondiffractie kunnen de ionposities en de O-bezetting nagegaan worden.
Via X-stralen fluorescentie kan het emissiespektrum afkomstig van Cu en O gemeten worden (46).
- Titrimetrische methoden gebaseerd op jodometrie (47, 48, 49, 50), bromometrie (51) of het ijzer (II)/chromaat-redoxsysteem (52).
- Thermische analyse : de zuurstofhoeveelheid kan bepaald worden uit de gewichtstoename (of afname) bij afkoelen (opwarmen) van het staal of uit de gewichtsdaaling bij reductie in een H_2 -Ar stroom (30, 53, 54, 55).

In ons laboratorium werden de jodometrische titratie en de reductie in een H_2 -Ar stroom uitgebreid onderzocht voor de bepaling van de hoeveelheid zuurstof in supergeleidend materiaal.

3.2. Automatische jodometrische bepaling van de hoeveelheid Cu^+ , Cu^{2+} en Cu^{3+} in YBaCuO-verbindingen (48)

3.2.1. Inleiding

Het jodide-ion is een sterk reducerend reagens dat kan gebruikt worden voor de analyse van oxidantia. Verschillende produkten hebben een potentiaal groter dan jood ($\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$, $E_0 = 0,54\text{V}$) en zijn in staat het jodide-ion te oxideren tot jood. Het gebrek aan een goede methode om het eindpunt te bepalen, maakt directe titratie van het oxidans door oplossingen van het jodide-zout onmogelijk. Vandaar dat altijd de indirecte jodometrische methode gebruikt wordt. Dit veronderstelt

reduktie met een overmaat jodide en titratie van het vrijgekomen jood, equivalent in hoeveelheid met het oxidans dat bepaald wordt, met een standaardoplossing van een reducerend reagens zoals $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Bij klassieke titratietechnieken wordt het equivalentiepunt meestal bepaald door de potentiaal E uit te zetten in functie van het toegevoegde volume reagens V.

In de buurt van het equivalentiepunt treden relatief grote veranderingen van de potentiaal op. Deze potentialen zijn vaak onstabiel wat leidt tot minder accurate bepalingen van het eindpunt indien dit gebeurt op basis van de eerste of tweede afgeleide van een niet erg grote potentiaalsprong.

In 1950 stelde Gran (56) een methode voor om de functie $\Delta E / \Delta V$ in functie van V te lineariseren tot twee rechten die elkaar in de x-as snijden bij het equivalentiepunt. Deze methode laat toe het eindpunt te bepalen met meetpunten die een eind voor of na het equivalentiepunt liggen. Deze punten zijn beter gedefinieerd en meer nauwkeurig en indien aan alle voorwaarden (hoge ionische sterkte en constante temperatuur) voldaan zijn, kan het equivalentiepunt berekend worden door gebruik te maken van de welbekende Gran-plots (57).

3.2.2. Reagentia en apparatuur

Alle reagentia zijn van analytische kwaliteit. Gedeïoniseerd, dubbel gedestilleerd water wordt gebruikt voor de bereiding van stockoplossingen van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KBrO_3 , KI en HCl.

De stabiliteit van de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing wordt beïnvloed door de concentratie en de pH van de oplossing, de aanwezigheid van microorganismen en onzuiverheden, en de blootstelling aan licht en atmosferische zuurstof. De stabiliteit is maximaal bij een pH gelijk aan 8-9, vandaar dat een kleine hoeveelheid base (Na_2CO_3) wordt toegevoegd. De bacteriegroei wordt verhinderd door toevoeging van enkele druppels chloroform. De KI-oplossing wordt in een donkere fles bewaard omdat de lucht-oxidatie van het jodide-ion ($4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) gekatalyseerd wordt door licht.

In de door ons gebruikte potentiometrische opstelling zijn de verschillende componenten van het meetsysteem ingesloten in een gethermostatiseerde kast bij 20 °C (fig.

14). Als elektroden worden een Pt-indicatorelectrode en een Ingold Argenthal referentie-electrode, gevuld met een verzadigde KCl elektrolietoplossing en geplaatst in een tweede functiekamer met een keramisch tussenschot en gevuld met 1.5 M KNO_3 , gebruikt. Het potentiaalverschil wordt gemeten met een Radiometer PHM 84 digitale potentiometer. Een zuurstofvrije stikstofstroom zorgt voor een inerte werkatmosfeer. De 0.03 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.7 M KI en 2.0 M HCl oplossingen worden toegevoegd via drie motorgestuurde Schott T100 buretten. De verschillende titratiebekers staan op een Metrohm 624.0030 staalwisselaar en worden beurtelings naar de meetpositie geroteerd. Het geheel wordt gestuurd door een Apple IIGS microcomputer. Hiervoor werd de nodige software geschreven om de bepalingen zo gebruiksvriendelijk mogelijk aan te bieden en zo exact en reproduceerbaar mogelijk uit te voeren.

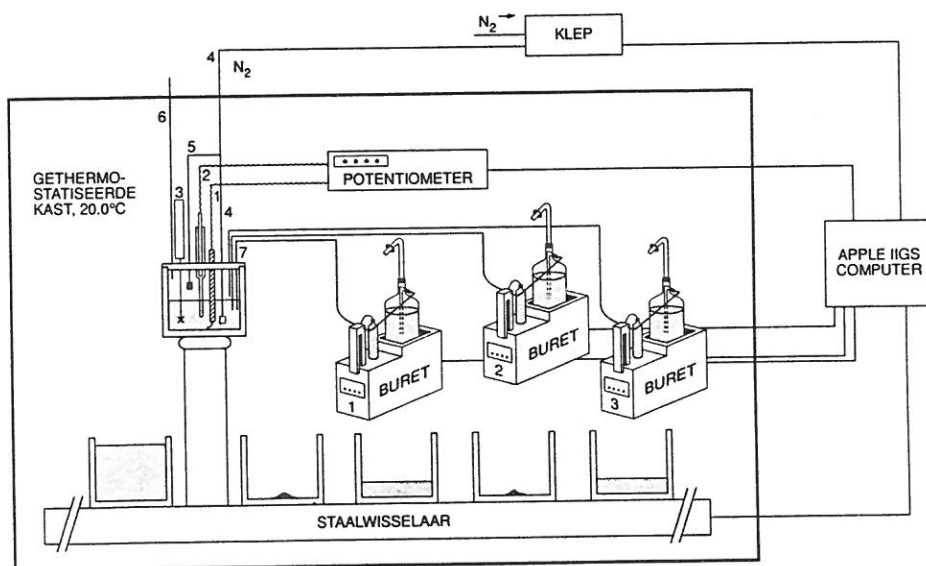


Fig. 14 : Opstelling voor de jodometrische bepaling :

- 1) Pt-electrode, 2) referentie-electrode, 3) mechanische roerder, 4) en 5) N_2 -gasinlaat, 6) gasuitlaat, 7) buretpunten. Buretinhoud : 1) ± 0.03 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2) 0.7 M KI, 3) 2.0 M HCl.

3.2.3. Titratieprocedure en vergelijkingen (58)

Voor elk staal kan de hoeveelheid Cu^+ , Cu^{2+} of Cu^{3+} en de totale koperinhoud bepaald worden door gebruik te maken van twee verschillende titratieomstandigheden.

Methode A :

- Ongeveer 25 mg YBaCuO-verbinding wordt opgelost in 20 ml 0.7 M HCl door het staal 10 minuten te koken, hierbij treedt volgende reactie op :



- Na afkoeling van de oplossing wordt HCl toegevoegd tot het oorspronkelijke volume bereikt is.
- Zodra de beker automatisch naar de meetpositie gebracht is, wordt 20 ml 0.7 M KI toegevoegd; volgende reactie grijpt plaats : $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_3^-$ [2]
- Terwijl de oplossing geroerd wordt en na evenwichtinstelling van het electrodepaar, wordt de titratie met $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ automatisch gestart :



Methode B :

- Aan 20 mg YBaCuO worden achtereenvolgens 30 ml 0.7 M KI en 20 ml 2.0 M HCl toegevoegd. Dit geeft aanleiding tot volgende reacties :



- Na oplossen van het staal en evenwichtinstelling van de electrodes, start automatisch de titratie met $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. [3]

Indien i.p.v. Cu^{3+} , Cu^+ aanwezig is, gebeurt voor methode A de volgende reactie i.p.v. [1] :



Voor methode B moet i.p.v. reactie [4], de volgende reactie beschouwd worden :



Volgens de reacties [4] en [6] wordt een verschillende hoeveelheid $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ verbruikt zodat een onderscheid kan gemaakt worden tussen de twee verschillende oxidatietrapen van koper.

Indien de hoeveelheid I_3^- gevormd volgens methode A gelijk is aan a mol en volgens

methode B gelijk is aan b mol, dan is

$$a = \text{totaal aantal mol Cu}/2.$$

Indien enkel Cu^{2+} en Cu^{3+} aanwezig zijn, dan geldt :

$$b = \text{mol Cu}^{2+}/2 + \text{mol Cu}^{3+}$$

zodat de hoeveelheid Cu^{2+} en Cu^{3+} gegeven wordt door :

$$\text{mol Cu}^{2+} = 2(2a-b)$$

$$\text{mol Cu}^{3+} = 2(b-a)$$

Indien enkel Cu^+ en Cu^{2+} aanwezig zijn, dan geldt :

$$b = \text{mol Cu}^{2+}/2$$

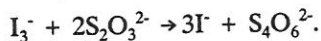
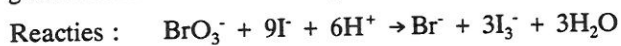
zodat de hoeveelheid Cu^+ en Cu^{2+} gegeven wordt door :

$$\text{mol Cu}^{2+} = 2b$$

$$\text{mol Cu}^+ = 2(a-b)$$

Indien zowel Cu^{3+} , Cu^{2+} als Cu^+ aanwezig zijn, levert deze methode enkel het verschil tussen Cu^{3+} en Cu^+ op.

Voor en na de analyse van de koperstalen wordt de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -oplossing automatisch gestandaardiseerd met KBrO_3 in zuur milieu.



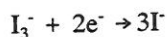
Tussen beide bepalingen wordt geen verschil in $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentraties gevonden, hoewel de analyse van alle stalen uren kan duren.

Tenslotte kan nog vermeld worden dat het programma voor de automatische analyse van de YBaCuO-stalen zo geschreven werd dat tussen elke analyse een spoelbeker aangevoerd wordt zodat het meetsysteem overvloedig met water gespoeld wordt en contaminatie vermeden wordt.

3.2.4. Eindpuntbepalingen

* Bepaling van de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -concentratie

Vóór het equivalentiepunt wordt de potentiaal van de Pt-electrode bepaald door de halfcelreactie :



(1)

Het is belangrijk deze deelreactie te beschouwen en niet : $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ (A).

Op basis van de waarde van de evenwichtsconstante voor : $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ (B), is het duidelijk dat I_3^- dient beschouwd te worden en niet I_2 . Dit wordt ook bevestigd in de verdere afleiding; indien vergelijking (A) gebruikt wordt, bekomt men op geen enkel moment lineaire Gran-plots.

$$\begin{aligned}
 E &= E_{I_3^-/I^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-}^3} \right) + E_j \\
 &= E_{I_3^-/I^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{f_{I_3^-}}{f_{I^-}^3} \right) + E_j \\
 &= E' + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) \qquad \qquad \qquad <2>
 \end{aligned}$$

$$\text{met } E' = E_{I_3^-/I^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_{I_3^-}}{f_{I^-}^3} + E_j$$

$f_{I_3^-} f_{I^-}$ = activiteitscoëfficiënten

$E_{I_3^-/I^-}^{\circ}$ = reductiepotentiaal onder standaardvoorwaarden

E_j = diffusiepotentiaal

Daar gewerkt wordt in overmaat I^- , kunnen de correcties voor het weggereageerde I^- in eerste instantie verwaarloosd worden. Het blijkt dat, indien wel rekening gehou-

den wordt met de hoeveelheid weggereageerde I^- , geen verandering in het bekomen resultaat optreedt. Op ieder moment geldt dan :

$$[I^-] = \frac{C_{o,I^-} V_{I^-}}{V_o + V} \quad <3>$$

met V_{I^-} = toegevoegd volume KI via buret n° 2

$$V_o = V_{I^-} + V_{BrO_3^-} + V_{H_2SO_4}$$

$V_{BrO_3^-}$ = gepipetteerde volume standaardoplossing BrO_3^-

$V_{H_2SO_4}$ = gepipetteerde volume verdund H_2SO_4

V = toegevoegd volume $S_2O_3^{2-}$

$$[I_3^-] = \frac{C_{o,I_3^-} V_o}{V_o + V} - 2 \frac{C_{o,S_2O_3^{2-}} V}{V_o + V} \quad <4>$$

met C_{o,I_3^-} = molaire startconcentratie van I_3^-

$C_{o,S_2O_3^{2-}}$ = molaire concentratie van $S_2O_3^{2-}$ via buret n° 1

Bij het equivalentiepunt geldt :

$$C_{o,I_3^-} V_o = 2C_{o,S_2O_3^{2-}} V_{eq} \quad <5>$$

met V_{eq} = equivalentievolume

Invullen van <5> in <4> geeft :

$$[I_3^-] = 2C_{o,S_2O_3^{2-}} \frac{V_{eq} - V}{V_o + V} \quad <6>$$

Vermits $C_{o,S_2O_3^{2-}}$ de onbekende is, moet vergelijking <6> uitgedrukt worden in functie van C_{o,BrO_3^-} . Omdat :

$$3C_{o,BrO_3^-} V_{BrO_3^-} = C_{o,I_3^-} V_o = 2C_{o,S_2O_3^{2-}} V_{eq}$$

kan <6> vervangen worden door de volgende uitdrukking :

$$[I_3^-] = \frac{3C_{o,BrO_3^-} V_{BrO_3^-}}{V_o + V} \left(1 - \frac{V}{V_{eq}}\right) \quad <7>$$

Invullen van <3> en <7> in <2> resulteert, na herschikking, in volgende vergelijking :

$$\frac{3C_{o,BrO_3^-} V_{BrO_3^-} \left(1 - \frac{V}{V_{eq}}\right) (V_o + V)^2}{(C_{o,I^-} V_I)^3} = \exp[2F(E - E')/RT]$$

of :

$$\frac{\exp(2FE/RT)}{Q(V_o + V)^2} = \exp(2FE'/RT) - \frac{V}{V_{eq}} \exp(2FE'/RT) \quad <8>$$

$$\text{met } Q = \frac{3C_{o,BrO_3^-} V_{BrO_3^-}}{(C_{o,I^-} V_I)^3}$$

Deze uitdrukking, een typische Gran-plot vergelijking, is van de vorm $y = b - ax$. Uitzetten van $\exp(2FE/RT) / Q(V_o + V)^2$ in functie van V geeft een rechte die de x-as snijdt wanneer $V = V_{eq}$. Zo kan door lineaire extrapolatie, gebruik makende van een aantal titratiepunten voor het equivalentiepunt, het equivalentievolume afgeleid worden. Vergelijking (8) kan gebruikt worden om het equivalentievolume te schatten, gebruikmakend van twee titratiepunten. Indien deze punten overeenkomen met (E_1, V_1) en (E_2, V_2) , kan vergelijking (8) herwerkt worden tot volgende uitdrukking :

$$V_{eq} = \frac{R_2 V_1 - V_2 R_1}{R_2 - R_1} \quad <9>$$

$$\text{met } R_i = \frac{\exp(2FE_i/RT)}{[Q(V_o + V_i)^2]}$$

$$i = 1, 2$$

Deze schatting van het equivalentievolume is nodig in het kader van de efficiëntie van de automatisatie van deze titratietechniek. Hierdoor is het mogelijk de titratie tijdig te stoppen, d.i. nog vlak voor het equivalentiepunt bereikt wordt.

* Methode A en B

De uitdrukkingen voor $[I^-]$ en $[I_3^-]$ worden gegeven door volgende vergelijkingen :

$$[I^-] = \frac{C_{oI^-} V_{I^-}}{V_o + V} \quad <10>$$

$$\text{met } V_o = V_{KI} + V_{HCl}$$

$$V = V_{S_2O_3^{2-}}$$

V_{KI} = toegevoegd volume KI via buret n° 2

V_{HCl} = toegevoegd volume HCl via buret n° 3.

$$[I_3^-] = 2C_{o,S_2O_3^{2-}} \frac{V_{eq} - V}{V_o + V} \quad <11>$$

Invullen van <10> en <11> in <2> geeft :

$$\frac{(C_{o,I^-} V_I)^3}{2C_{o,S_2O_3^{2-}} (V_o + V)^2} \exp(2FE/RT) = V_{eq} \exp(2FE/RT) - V \exp(2FE/RT) \quad <12>$$

Opnieuw wordt een lineaire vergelijking van de vorm $y = b - ax$ gevonden. Uitzetten van y in functie van V geeft $y = 0$ voor $V = V_{eq}$.

3.2.5. Titratie van een $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$ -staal

* Stellen van $Na_2S_2O_3$ op $KBrO_3$

Tabel 1 geeft de experimentele resultaten van de standaardisatie van $Na_2S_2O_3$:

Tabel 1 : titratie van BrO_3^- met $S_2O_3^{2-}$.

Titratie 1				Titratie 2		
Titratie-punt	ml $S_2O_3^{2-}$ toegevoegd	E (mV)	$V_{eq}^{\pm}$ (ml)	$S_2O_3^{2-}$ (ml)	E (mV)	$V_{eq}^{\pm}$ (ml)
0	0.00	-332.0	-	0.00	-330.5	-
1	5.00	-326.8	-	5.00	-325.6	-
2	7.50	-319.4	10.15	7.50	-318.1	10.14
3	7.90	-317.2	9.89	7.90	-316.0	9.89
4	8.30	-314.6	9.94	8.30	-313.3	9.90
5	8.70	-311.2	9.94	8.70	-309.8	9.90
6	9.10	-306.4	9.93	9.10	-304.9	9.92
7	9.50	-298.1	9.92	9.50	-296.5	9.91
8	9.90	-261.8	9.92	9.90	-252.6	9.91

De eerste twee volumes zijn vrij groot. De eerste twee titratiepunten kunnen niet gebruikt worden voor het schatten van V_{eq} omdat geen lineair verband gevonden wordt binnen dit volumegebied. De volgende titratiepunten geven een goede schatting van V_{eq} via vgl. (9), met uitzondering van deze berekend met titratiepunten 2 en 3. De reden hiervoor dient nog steeds gezocht te worden in het niet-optimaal lineaire gedrag vgl. <8> (analoog voor vgl. <12>) in dit gebied.

Met behulp van vgl. (8) en de laatste vijf titratiepunten wordt V_{eq} bepaald. Dit geeft volgend resultaat :

Titratie A : $V_{eq} = 9.93$ ml Corr. coëff. : 0.999849 $C_{S_2O_3^{2-}} : 0.03022M$

Titratie B : $V_{eq} = 9.91$ ml Corr. coëff. : 0.999852 $C_{S_2O_3^{2-}} : 0.03027M$

Alhoewel slechts vijf titratiepunten gebruikt werden voor V_{eq} , werd met analoge titraties aangetoond dat een verdubbeling van het aantal titratiepunten [of dus toevoegen van 0.20 ml $S_2O_3^{2-}$ i.p.v. 0.40 ml $S_2O_3^{2-}$ (tabel 1)] of zelfs een verviervoudiging van het aantal meetpunten [of dus toevoegen van 0.10 ml $S_2O_3^{2-}$ i.p.v. 0.40 ml $S_2O_3^{2-}$ (tabel 1)] geen ander V_{eq} bekomen werd. In het kader van de automatisatie, het aantal uit te voeren titraties en de efficiëntie werd het aantal titratiepunten tot een strikt minimum herleid zonder verlies aan nauwkeurigheid. Uit tabel 1 blijkt anderzijds duidelijk dat het met nog veel minder titratiepunten kan (b.v. 2). Voor alle veiligheid werd toch nog een voldoende aantal titratiepunten opgenomen.

* Bepaling van de hoeveelheid Cu^{2+} en Cu^{3+} in $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$

Als voorbeeld wordt de titratie van een $YBa_2Cu_4O_8$ -staal gegeven. Tabel 2 geeft een overzicht van de experimentele titratiedata volgens methode A en B.

Tabel 2 : Titratiegegevens van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Methode		Titratie 1		Titratie 2		Titratie 3	
A	hoeveelheid staal (mg) →	25.0 mg		25.3 mg		25.9 mg	
B		20.2 mg		20.7 mg		19.5 mg	
Methode	hoev. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ toegevoegd (ml)	E (mV)	$V_{\text{eq}} \pm$ (ml)	E (mV)	$V_{\text{eq}} \pm$ (ml)	E (mV)	$V_{\text{eq}} \pm$ (ml)
A	0.00	-305.3	-	-307.8	-	-306.4	-
	1.50	-300.8	-	-303.4	-	-302.1	-
	2.00	-298.6	4.32	-301.2	4.34	-300.1	4.50
	2.40	-296.4	4.32	-299.2	4.43	-298.1	4.47
	2.80	-293.8	4.40	-296.7	4.50	-295.7	4.58
	3.20	-290.5	4.45	-293.6	4.54	-292.7	4.61
	3.60	-285.9	4.46	-289.5	4.57	-288.8	4.62
	4.00	-278.3	4.47	-283.1	4.59	-283.0	4.66
	4.40	-256.5	4.48	-269.7	4.61	-271.7	4.67
B	0.00	-290.5	-	-290.2	-	-289.9	-
	1.50	-286.1	-	-286.0	-	-285.4	-
	2.00	-284.0	4.53	-284.0	4.66	-283.2	4.41
	2.40	-281.9	4.46	-282.0	4.56	-281.0	4.38
	2.80	-279.3	4.48	-279.6	4.60	-278.3	4.37
	3.20	-275.9	4.42	-276.5	4.57	-274.6	4.33
	3.60	-271.0	4.42	-272.1	4.52	-269.2	4.32
	4.00	-262.5	4.41	-264.9	4.51	-258.9	4.31
	4.40	-223.2	4.42	-247.5	4.53	-	-

Tabel 3 geeft de resultaten van de analyse van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Tabel 3 : Bepaling hoeveelheid Cu^{2+} en Cu^{3+} per mg $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Staal	Cu^{2+} (mmol)	Cu^{3+} (mmol)	Cu_{tot} (mmol)	O : Cu verhouding	O_{totaal} (per mol)
1	0.004117	0.001187	0.005304	1.11	7.95
2	0.004248	0.001123	0.005371	1.10	7.92
3	0.004054	0.001265	0.005319	1.12	7.97
Gemiddeld	0.00414	0.00119	0.00533	1.11	7.95
Standaard deviatie	0.00006	0.00007	0.00004	0.01	0.03

De experimenteel gevonden koperhoeveelheid, 0.00533 ± 0.00004 mmol Cu per mg staal, is in goede overeenkomst met de theoretisch berekende waarde 0.00536. Omwille van inhomogeniteiten in het supergeleidende materiaal en het onvolledig oplossen van het te onderzoeken staal worden er nog verschillen in de hoeveelheid Cu^{3+} , Cu^{2+} en Cu_{tot} gevonden. Toch is de fout op de verhouding O:Cu, een grootte die meestal in de literatuur gegeven wordt, relatief klein.

De totale hoeveelheid zuurstof per mol $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ wordt berekend door de experimenteel bekomen hoeveelheid Cu^{2+} en Cu^{3+} per mg staal te herleiden naar de hoeveelheid Cu^{2+} en Cu^{3+} per mol staal. Dit geeft b.v. voor staal 1 (tabel 3) de volgende resultaten :

* per mg : 0.004117 mmol Cu^{2+} → per mol : 3.105 mol Cu^{2+}
 0.001187 mmol Cu^{3+} 0.895 mol Cu^{3+}

* in de veronderstelling dat het staal een perfecte 1/2/4-verhouding heeft, wordt de totale hoeveelheid zuurstof gevonden door per Y^{3+} , 2 Ba^{2+} , 3.105 Cu^{2+} en 0.895 Cu^{3+} ; resp. 1.5 O^{2-} , 2 O^{2-} , 3.105 O^{2-} en 1.3425 O^{2-} te beschouwen.

3.3. De reductie van $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ in H_2 -Ar milieu

De reductie in 5% H_2 -95% Ar kan gebruikt worden voor de bepaling van de zuurstofinhoud van YBaCuO-supergeleiders.

3.3.1. Reductie van afzonderlijke oxiden

Een TGA-plot van de reductie van CuO in 5% H₂-95% Ar wordt getoond in fig. 15. De reductie van CuO start bij 200 °C en is afgelopen bij 600 °C. Het gewichtsperscentage bij 350 °C komt overeen met de vorming van Cu₂O. In tegenstelling tot de reductiecurve voorgesteld in (59) die een geleidelijke gewichtsdaling toont boven 700 °C, blijft het gewicht constant boven 600 °C.

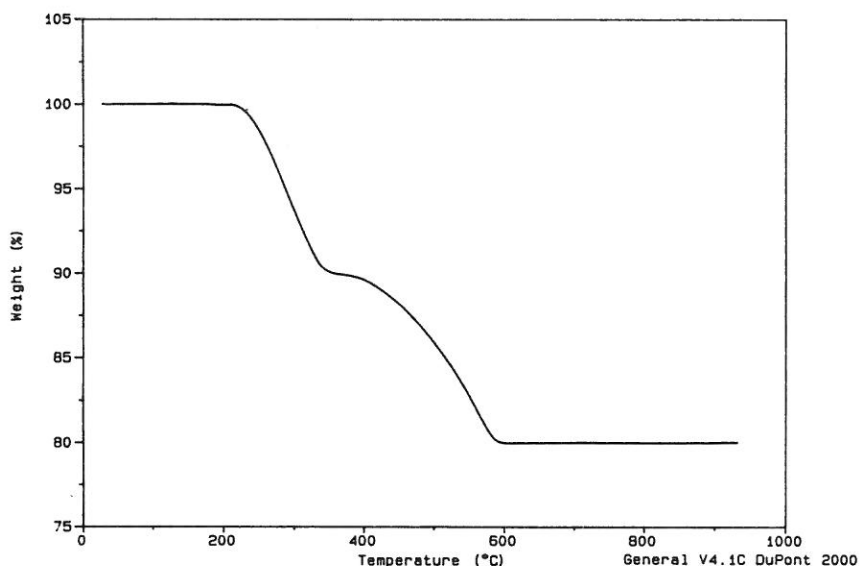


Fig. 15 : Reductie van CuO in 5 vol% H₂- 95 vol% Ar, opwarmsnelheid : 20 °C/min.

BaO en Y₂O₃ vertonen geen gewichtsverlies bij opwarming in een reducerend milieu tot 1000 °C. Omwille van de grote gevoeligheid van BaO voor H₂O en CO₂, moet het reducerend milieu volledig vrij zijn van deze gassen.

3.3.2. Reductie van Y₂Ba₄Cu_{6+n}O_{14+n±x}

Er bestaat enige discussie over de eindtemperatuur van het reductie-experiment. Sommige auteurs stellen 700 °C voor als eindtemperatuur omdat boven deze temperatuur koper zou verdampen (59, 60), anderen (53, 54, 55) bepalen de zuurstofinhoud boven 900 °C omdat er een laatste reductiestap vanaf 800 °C plaatsgrijpt.

Vermits de reductiecurve van CuO geen gewichtsdaaling vertoont boven 700°C en het FTIR-spektrum van de gassen, vrijgekomen bij de reductie, nog H_2O -banden vertoont boven 800°C , wordt de zuurstofhoeveelheid bepaald na opwarmen van het staal tot 950°C en constant houden van de temperatuur gedurende één uur. Alvorens het reductie-experiment start, wordt het staal opgewarmd tot 800°C onder O_2 zodat geen H_2O of CO_2 aan het oppervlak van het staal aanwezig is.

Een typische reductiecurve voor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -supergeleider wordt getoond in fig. 16.

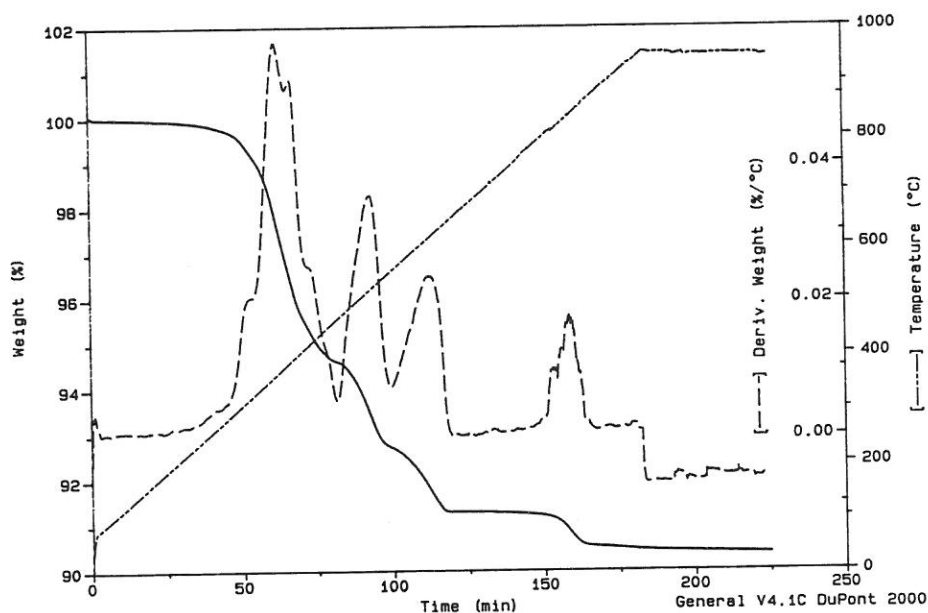


Fig. 16 : Reductie van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in 5 vol% H_2 - 95 vol% Ar, opwarmingsnelheid : $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

De reductiecurve kan worden opgedeeld in tenminste vier stappen. De eerste stap kan nog verder worden onderverdeeld zoals het DTG- en DTA-verloop (2 exotherme pieken, fig. 17) tonen.

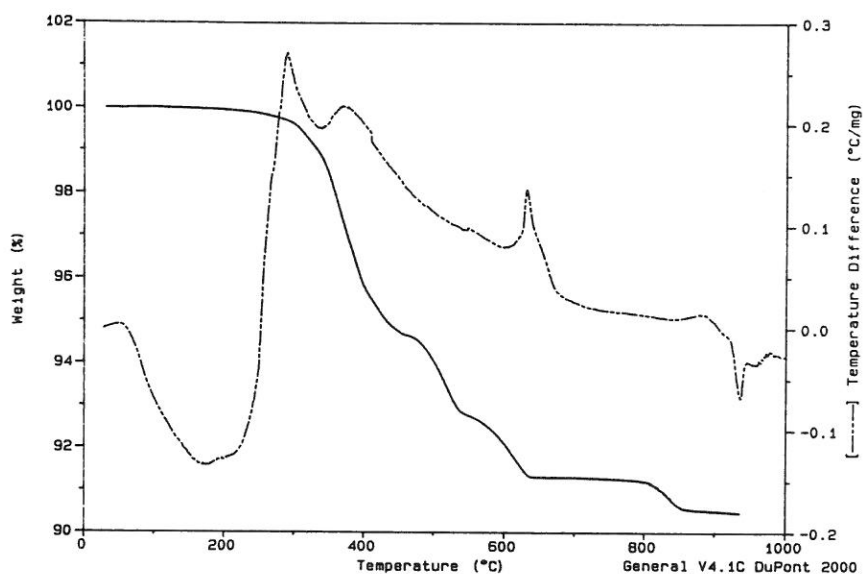
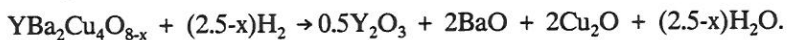


Fig. 17 : TGA (—) en DTA (---) van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in 5 vol% H_2 - 95 vol% Ar, opwarmingsnelheid : $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

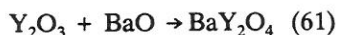
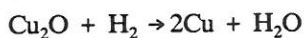
XRD en jodometrische titratie-experimenten werden uitgevoerd op stalen opgewarmd tot 950°C en vervolgens afgekoeld tot kamertemperatuur onder H_2 -Ar. Jodometrische titratie van een staal, opgewarmd tot 300°C onder H_2 -Ar, toont de aanwezigheid van Cu^+ en Cu^{2+} , maar geen Cu^{3+} . In het XRD-spektrum van dit staal zijn nog geen diffractiepieken karakteristiek voor metallisch koper zichtbaar. Dit resultaat is in overeenstemming met vroegere bevindingen voor de 123-supergeleider (53) waar stalen met een verschillende zuurstofinhoud het verlies van zuurstof uit de CuO -ketens aantonen beneden 420°C met vorming van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Jodometrie kan enkel toegepast worden op stalen verwarmd beneden 450°C , omdat de stalen verwarmd boven deze temperatuur enkel gedeeltelijk oplosbaar zijn. Vandaar dat informatie over de gemiddelde kopervalentie van stalen verwarmd boven 450°C enkel kan worden afgeleid uit de gewichtspercentages bekomen via de TGA-experimenten. Een gewichtspercentage gelijk aan 94.6% bij 450°C komt overeen met de algemene formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{5.5}$ of een gemiddelde kopervalentie gelijk aan één.

Bij deze temperatuur zijn pieken voor Y_2O_3 , Cu_2O en $BaCO_3$ (omwille van de CO_2 -absorptie van BaO) waarneembaar in een complex XRD-spektrum. De globale reactie gedurende de eerste stap wordt gegeven door volgende vergelijking :



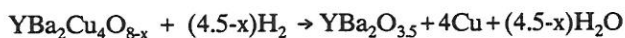
Bij 550 °C kan de algemene formule, afgeleid van het gewichtspercentage, geschreven worden als $YBa_2Cu_4O_{4.7}$. Dit betekent dat naast Cu^+ , ook metallisch koper aanwezig moet zijn. XRD bewijst dat volgende reacties gebeurd zijn :



Gedurende de derde exotherme reactiestap stijgt de hoeveelheid metallisch koper tot een Cu^+/Cu verhouding gelijk aan 1/3 bij een gewichtspercentage van 91.42%, of een algemene formule $YBa_2CuO_4 + 3Cu$.

De laatste endotherme reductiestap start bij 775 °C en leidt tot een mengsel van minimaal drie produkten : Cu , BaY_2O_4 en $Ba_4Y_2O_7$.

Samengevat kan de algemene reductiereactie voorgesteld worden door de volgende vergelijking :



(waarbij $YBa_2O_{3.5}$ staat voor een mengsel van BaY_2O_4 en $Ba_4Y_2O_7$).

Het experimenteel restgewichtspercentage van 90.37% komt goed overeen met het theoretische gewichtsverlies van 9.65% berekend rekening houdend met de globale reductiereactie. Uit het experimentele gewichtspercentage wordt een zuurstofgehalte gelijk aan $x = 7.99$ gevonden voor het $YBa_2Cu_4O_x$ -staal.

4. BESLUIT

Via de oxalaatmethode kunnen $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$ -supergeleiders met een verschillende samenstelling gesynthetiseerd worden.

Voor $n=0$ en $n=2$ worden de monofasische oxiden, $YBa_2Cu_3O_7$ en $YBa_2Cu_4O_8$, bekomen na thermische ontbinding van de overeenkomstige oxalaatprecursoren bij 1 atmosfeer O_2 . Voor $n=1$ zijn er nog afwijkingen van de ideale structuur van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ aanwezig na synthese bij 1 atmosfeer O_2 . Voor $n = 3$ en $n = 4$ werd een mengsel van minstens 123, 124 en CuO gevonden en konden de overeenkomstige $Y_2Ba_4Cu_9O_{17}$ en $YBa_2Cu_5O_9$ niet gesynthetiseerd worden bij 1 atmosfeer O_2 .

Voor de bepaling van de zuurstofinhoud van supergeleidende materialen werden de jodometrische titratie en de reductiemethode uitgewerkt. Bij de jodometrische titratie moet vooral aandacht besteed worden aan het goed oplossen van het staal door aanpassing van het roersysteem, de concentratie van het oplosmiddel en de oplostijd; en aan het zuiveren van de elektroden en buretpunten tussen twee opeenvolgende metingen door overvloedig wassen en vervolgens drogen. Via de reductiemethode worden reproduceerbare resultaten bekomen indien het staal vooraf opgewarmd wordt onder een zuurstofatmosfeer zodat geadsorbeerde gassen verwijderd worden; een blanco-experiment afgetrokken wordt van het reductie-experiment en gewerkt wordt in aluminiumkroesjes in plaats van platinapannetjes omwille van de snelle vorming van Ba_4PtO_6 . Vergelijken van beide methoden toont dat voor de reductie in H_2 -Ar meestal iets hogere waarden voor de zuurstofhoeveelheid van supergeleiders bekomen worden.

5. REFERENTIES

1. J.A. Venables, Developments in Electron Microscopy and Analysis, Acad. Press Inc., London, (1976).
2. V. Mühlhaus, Y. Kanh, Rev. Sci. Instrum., 62 (1991), 2465-2468.
3. E. Kaldis, J. Karpinski, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 27 (1990) 145-190.
4. R. Ramesh, S. Jin, S. Nakahara, T.H. Tiefel, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1458-1460.
5. B. Domengès, M. Hervieu, B. Raveau, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (1991) 1079-1090.
6. H.W. Zandbergen, Physica C., 193 (1992) 371-384.
7. M.A. Señaris-Rodriguez, A.M. Chippindale, A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco, Physica C. 172 (1991) 477-480.
8. B. Raveau, M. Huvé, A. Maignan, M. Hervieu, C. Michel, B. Domengès, C. Martin, Physica C, 209 (1993) 163-166.
9. R.J. Cava, Scient. Am., 262 (1990) 42-49.
10. H. Murakami, T. Suga, T. Noda, Y. Shiohara, S. Tanaka, Jap. Journ. Applied Physics, 29 (1990) 2720-2724.
11. S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, Solid State Ionics, 39 (1990) 37-47.
12. J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok, Physical Review B, 41 (1990) 1863-1877.
13. K. Leroy, J. Mullens, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, Thermochem. Acta, 136 (1988) 343-346.
14. T. Ozawa, A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto, H. Ihara, Thermochem. Acta, 124 (1988) 147-156.
15. E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yokino, T. Tanaka, K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L665.
16. T. Aselage, K. Keefer, J. Mater. Res., 3 (1988) 1279-1291.

17. J.H. Suh, D.Y. Yoon, J. Mat. Sci. Lett., 11 (1992) 1117-1120.
18. A.W. Hewat, P. Fischer, E. Kaldis, E.A. Hewat, E. Jilek, J. Karpinski, S. Rusiecki, Journ. Less Common Metals, 164&165 (1990) 39-49.
19. H.W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas, Nature, 331 (1988) 596-601.
20. A.F. Marshall, R.W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R.H. Hammond, S.S. Laderman, Phys. Rev. B, 37 (1988) 9353.
21. J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher, Nature, 336 (1988) 660-662.
22. R. Cava, J. Krajewski, W. Peck, B. Batlogg, L. Rupp, R. Fleming, A. James, P. Marsh, Nature, 338 (1989) 328-330.
23. D. Pooke, R. Buckley, M. Presland, J. Tallon, Phys. Rev. B, 41 (1990) 6616-6620.
24. S. Fujihara, H. Zhuang, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, J. Mater. Res., 7 (1992) 2355-2359.
25. E. Brosha, E. Sanchez, P. Davies, N. Coppa, A. Thomas, R. Salomon, Physica C, 184 (1991) 353-361.
26. K. Kourtakis, M. Robbins, P.K. Gallagher, T. Tiefel, J. Mater. Res., 4 (1989) 1289-1291.
27. A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, R. Carleer, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, T. Krekels, G. Van Tendeloo, F. Persijn, I. Van Driessche, S. Hoste, Supercond., ed. Raveau e.a.; Technol. Transfer Series, I.I.T.T.-I.C.M.A.S., Parijs (1991) 85.
28. T. Krekels, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, D.M. De Leeuw, M. De Kraan, Physica C, 169 (1990) 457-463.
29. H. O'Bryan, J. Graebner, W. Rhodes, S. Jin, R. Fastnacht, Chem. Mater., 3 (1991) 309-312.
30. J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman, L.C. Van Poucke, Journ. Therm. Anal., 40 (1993) 303-311.
31. E.N. van Eenige, R. Griessen, R. Wijngaarden, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. Jilek, Physica C, 168 (1990) 482.
32. Y. Matsui, F. Izumi, K. Yanagisawa, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kodama, Physica C, 185-189 (1991) 533-534.

33. T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanake, *Nature*, 341 (1989) 41.
34. J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldis, A. Wisard, E. Jilek, *Physica C*, 153-155 (1988) 660.
35. D. Morris, N. Asmar, J. Nickel, R. Sid, J. Wei, J. Post, *Physica C* 159 (1989) 287-294.
36. J.Y. Genoud, T. Graf, G. Triscone, A. Junod, J. Muller, *Physica C*, 192 (1992) 137-146.
37. J. Tallon, D. Pooke, R. Buckley, M. Presland, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 7220-7223.
38. C. Rao, G. Subbana, R. Nagarajan, A. Ganguli, L. Ganapathi, R. Vijayaraghavan, S. Bhat, A. Raju, *J. Solid State Chem.*, 88 (1990) 163-176.
39. J. Liang, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 2142-2144.
40. P. Bordet, C. Chaillout, J. Chevenas, J. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis, *Nature*, 334 (1988) 596-598.
41. J.Y. Genoud, T. Graf, A. Junod, D. Sanchez, G. Triscone, J. Muller, *Physica C*, 177 (1991) 315-329.
42. H. Schwer, E. Kaldis, J. Karpinski, C. Rossel, *Physica C*, 211 (1993) 165-178.
43. K. Conder, S. Rusiecki, E. Kaldis, *Mat. Res. Bull.*, 24 (1989) 581-587.
44. P. Podhájecký, F. Dousek, *Physica C*, 173 (1991) 99-102.
45. I. Halasz, H.W. Jen, A. Brenner, M. Shelef, S. Kao, K. Ng, *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 327-338.
46. Z. Dankhazi, A. Szasz, J. Kojnok, H. Kirchmayr, H. Müller, L. Watson, M. Gal, K. Torkos, K. Solymos, *J. Supercond.*, 4 (1991) 219-225.
47. H. Vlaeminck, H. Goossens, R. Mouton, S. Hoste, G. Van der Kelen, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 863-866.
48. J. Yperman, A. De Backer, A. Vos, D. Franco, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 511-519.
49. A.I. Nazzal, V.Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura, J.B. Torrance, *Physica C*, 153-155 (1988) 1367.
50. P. Lanza, G. Rossi, *Anal. Chim. Acta*, 244 (1991) 253-258.

-
51. S. Bruckenstein, P.K. Wrona, *Anal. Chim. Acta*, 237 (1990) 421-428.
 52. M. Oku, J. Kimura, M. Hosoya, K. Takada, K. Hirokawa, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 332 (1988) 237-241.
 53. H. Vlaeminck, D. Depla, S. Hoste, *Proceedings ISTEC*, Tokyo 1991.
 54. P.K. Gallagher, H. O'Bryan, G. Grader, *Thermochimica Acta*, 137 (1989) 373.
 55. A. Kulpa, A. Chaklader, G. Roemer, D. Williams, W. Hardy, *Supercond. Sic. Technol.*, 3 (1990) 483-489.
 56. G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 559.
 57. F. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 375.
 58. D. Harris, M. Hills, T. Hewston, *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 847.
 59. E.M. Vogel, G. Hull, J. Tarascon, *Mat. Lett.*, 6 (1988) 269-273.
 60. E. Takayama, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987) L1156-1158.
 61. W. Kwestroo, H. Van Hal, C. Langereis, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974) 1631-1638.

SAMENVATTING EN ALGEMENE CONCLUSIES

In dit werk lag de klemtoon vooral op het optimaliseren van de synthese van de perovskietachtige materialen PbTiO_3 en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n \pm x}$ en hun chemische karakterisatie.

Voor de bereiding van het precursormateriaal werd de oxalaat-coprecipitatiemethode aangewend. Achtereenvolgens werden de afzonderlijke, binaire en ternaire oxalaten gesynthetiseerd en geanalyseerd.

Voor het (Y,Ba,Cu)-systeem bleek dat er een verlaging van de deeltjesgrootte opgetreden was voor de binaire en ternaire oxalaten en dat de typische kristalvormen, aanwezig bij de individuele oxalaten, grotendeels vervangen werden door een amorphe produktmassa. In het XRD-spektrum waren wel nog de pieken, karakteristiek voor de afzonderlijke oxalaten, boven op een amorf achtergrondspektrum zichtbaar.

Voor het (Pb,Ti)-systeem was er geen overeenkomst meer tussen het XRD-spektrum en de kristalvormen van de afzonderlijke en de samengestelde oxalaten.

De ontbinding van de oxalaatprecursoren werd bestudeerd via TGA + FTIR, TGA + MS, DSC en DTA onder verschillende atmosferen.

De TGA-curve van de samengestelde (Y,Ba,Cu)-oxalaten was gelijk aan de som van de ontbindingscurven van de individuele oxalaten op twee verschillen na. Door een tijdelijke temperatuurverhoging kon reeds een gedeelte van het yttrium- en bariumoxalaat samen met het koperoxalaat ontbinden en in aanwezigheid van yttrium- en koperoxide ontbond BaCO_3 bij een opmerkelijk lagere temperatuur dan wanneer het in zuivere toestand aanwezig was.

De ontbinding van (Pb,Ti)-oxalaat gebeurde onder O_2 in één stap en was voltooid beneden 400°C , maar opwarming tot 500°C was noodzakelijk voor de omzetting van het amorphe PbTiO_3 naar zijn kristallijne vorm.

Uit de $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n \pm x}$ -reeks werden $YBa_2Cu_3O_7$ en $YBa_2Cu_4O_8$, gekarakteriseerd door een T_c -waarde gelijk aan 92 K, resp. 82 K, in zuivere toestand bereid.

Daar waar men oorspronkelijk dacht dat voor de synthese van $YBa_2Cu_4O_8$ hoge drukken noodzakelijk waren, werd in dit werk aangetoond dat de component met $n = 2$ via de oxalaatmethode kon bereid worden bij 1 atmosfeer O_2 .

Voor $n = 1$ waren er nog afwijkingen van de ideale structuur van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ aanwezig na synthese bij 1 atmosfeer O_2 .

Voor $n = 3$ en $n = 4$ konden de overeenkomstige oxiden $Y_2Ba_4Cu_9O_{17}$ en $YBa_2Cu_5O_9$ niet bereid worden door de ontbinding van de oxalaatprecursoren bij 1 atmosfeer O_2 .

Voor de bepaling van T_c -waarden werd de kontaktloze methode ontwikkeld en voor de bepaling van de zuurstofinhoud werden de automatische jodometrische titratiemethode en de reductiemethode in $Ar-H_2$ uitgewerkt.

SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS

The purpose of this work was the optimalization of the synthesis of the perovskite-type compounds PbTiO_3 and $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n\pm x}$ and their chemical characterization.

The precursor compounds were made by the oxalate coprecipitation method. The individual, binary and ternary oxalates were successively synthesized and analysed.

For the (Y,Ba,Cu)-system, there was a reduction of the particle size of the binary and ternary oxalates compared with the individual oxalates. The crystal shapes, typical for the individual compounds, were for the greater part replaced by an amorphous product mass. The XRD-spectrum of the ternary oxalate showed some peaks, characteristic for the individual oxalates, above an amorphous background spectrum.

There was no similarity between the XRD-spectrum and crystal shape of the individual Pb- and Ti-oxalate and the binary (Pb,Ti)-oxalate.

The decomposition of the different oxalate precursors was studied by TGA + FTIR, TGA + MS, DSC and DTA under different atmospheres. The TGA curve of the ternary (Y,Ba,Cu)-oxalates was the sum of the decomposition curves of the individual oxalates except two differences. Because of a sudden temperature rise Ba- and Y-oxalate decomposed already partially with Cu-oxalate and in the presence of yttrium- and copperoxide BaCO_3 decomposed at a remarkable lower temperature than when it was in a pure state.

The decomposition of (Pb,Ti)-oxalate took place in a single step below 400 °C, but heating to 500 °C was necessary to accomplish the conversion of the amorphous PbTiO_3 to the crystalline product.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, with a T_c value of 92 K, resp. 82 K were made as pure oxides. Although the synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ initially needed high pressures, we proved that this compound could be made by the decomposition of the oxalate precursor at one atmosphere O_2 .

For $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$, there were some deviations of the ideal structure present after synthesis at one atmosphere O_2 .

$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_9\text{O}_{17}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_9$ couldn't be made by the decomposition of the corresponding oxalate precursors at one atmosphere oxygen pressure.

The contactless method was developed for the measurement of the critical temperature and for the determination of the oxygen content the automated iodometric titration method and the reduction method in Ar-H_2 were worked out.

LIJST DER PUBLIKATIES

- J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman, L.C. Van Poucke, *Thermoch. Acta, The decomposition of copper oxalate to metallic copper is well suited for checking the inert working conditions of TA equipment*, 207 (1990) 337.
- A. Vos, R. Carleer, J. Mullens, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, *A general route for the preparation of high temperature superconductor precursors using the oxalate method*, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 657-662.
- A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, R. Carleer, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, T. Krekels, G. Van Tendeloo, F. Persijn, I. Van Driessche, S. Hoste, *The preparation of $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ en $YBa_2Cu_4O_8$ high T_c superconducting materials using the oxalate precipitation route*, *Superconductivity*, ed. Raveau et al., Technology Transfer Series, I.I.T.T.-I.C.M.A.S., (Paris 1991) 85-88.
- A. Vos, J. Mullens, R. Carleer, J. Yperman, J. Vanhees, L.C. Van Poucke, *The use of thermal analysis for the study of the calcination process of oxalate precursors for the synthesis of high T_c superconductors*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 101 (1992) 187-192.
- J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman, L.C. Van Poucke, *The decomposition of the oxalate precursor and the stability and reduction of the $YBa_2Cu_4O_8$ superconductor studied by TG coupled with FTIR and by XRD*, *J. Therm. Anal.*, 40 (1993) 303-311.
- A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, D. Franco, L.C. Van Poucke, *The preparation of $PbTiO_3$ using the oxalate coprecipitation method*, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30 (1993) 829-841.
- J. Yperman, A. De Backer, A. Vos, D. Franco, J. Mullens, L.C. Van Poucke, *Automated iodimetric determination of Cu^+ , Cu^{2+} and Cu^{3+} in the superconductor YBCO using a modified Gran plot technique*, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 511-519.

Wetenschappelijke prijs

- Thermische analyse prijs voor jonge onderzoekers in Nederland en Vlaanderen, 1992, uitgereikt door de thermische analyse werkgroep Nederland.

