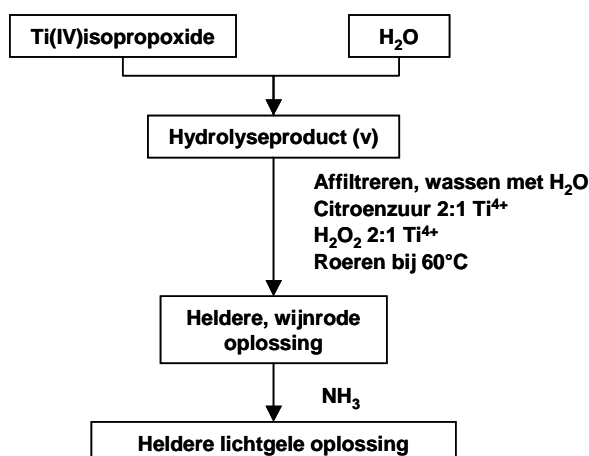


### 3 Een waterige citratoperoxo-Ti(IV) precursor

Zoals uit hoofdstuk 2 duidelijk is geworden, is het niet vanzelfsprekend om een waterige precursoroplossing voor een hoogvalent ion als  $Ti^{4+}$  te synthetiseren. Het vierwaardig positieve metaalion is erg gevoelig voor hydrolyse en de daaropvolgende condensatie zou leiden tot de precipitatie van een hydroxide, dat echter niet stabiel is maar omzet tot het oxide door dehydratatie in de vaste fase (zie hoofdstuk 2). Om  $Ti^{4+}$  te stabiliseren moet het gecomplexed worden met een sterk elektrononderend ligand. In de literatuur vindt men dat wateroplosbare complexen van  $Ti^{4+}$  kunnen bekomen worden door complexatie met waterstofperoxide en een chelaterend ligand [1].

#### 3.1 Synthese van de waterige $Ti^{4+}$ precursor

De synthese van een waterige  $Ti^{4+}$  precursor werd in dit doctoraat oorspronkelijk uitgevoerd naar analogie met de methode die gebruikt werd door Van Werde et al [2] in de waterige oplossing-gel synthese van loodzinkniobaat-bariumtitanaat (PZN-BT). Een schematisch overzicht van de hele synthesesweg wordt weergegeven in Figuur 1. In deze synthesesmethode kunnen een drietal stappen onderscheiden worden.



Figuur 1 Schematische weergave van de  $Ti^{4+}$  precursorsynthese

Als startproduct voor  $Ti^{4+}$  werd het vloeibare Ti(IV)isopropoxide gebruikt ( $Ti(OiPr)_4$ ). Dit is een alkoxide, maar behoort tot de minder dure. Een geschikte hoeveelheid van het isopropoxide wordt in een tienvoudig volume water gebracht, waardoor er ogenblikkelijk hydrolyse en condensatie plaatsvindt, wat leidt tot de vorming van een wit precipitaat. Dit neerslag wordt vervolgens afgefilterd en gewassen met een ruime hoeveelheid water.

In een volgende stap wordt aan het verse, ongedroogde precipitaat een mengsel van citroenzuur (CZ, 1 mol/l in water) en waterstofperoxide (35% g/g) toegevoegd, in zulke hoeveelheid dat van elk een molaire ratio van 2:1 ten opzichte van het aanwezige  $Ti^{4+}$  bekomen wordt. Het mengsel wordt geroerd bij 60°C, wat na verloop van een korte tijd een heldere, wijnrode oplossing oplevert. Gezien de vrij grote hoeveelheid citroenzuur heeft

deze oplossing een sterk zure pH (~1). Ook wanneer citroenzuur in een molaire verhouding van 1:1 ten opzichte van  $Ti^{4+}$  toegevoegd wordt, kan een oplossing bekomen worden. Een hogere concentratie van het ligand, kan echter het complexatie-evenwicht naar rechts verschuiven, zodanig dat de vrije-metaalion-concentratie voldoende laag is om ook tijdens gelaten precipitatie door hydrolyse en condensatie te vermijden. Bovendien leidt de aanwezigheid van meer citroenzuur tot een hogere viscositeit en een snellere toename hiervan tijdens indampen van de oplossing, zodanig dat de sol-gel transitie sneller optreedt en weerom fasesegregatie makkelijker te vermijden is [3]. Verder bleek het van belang te zijn dat het hydrolyseproduct snel verder verwerkt wordt. Indien dit precipitaat te lang bewaard wordt, wordt oplossen immers onmogelijk.

In de derde stap wordt er druppelsgewijs  $NH_3$  toegevoegd aan de warme oplossing om de pH te verhogen. Dit gaat gepaard met heftig bruisen door gasontwikkeling en een stijging van de temperatuur van de oplossing. Vervolgens wordt de oplossing afgekoeld tot kamertemperatuur op een ijsbad en de pH exact ingesteld tot de gewenste waarde, wat gecontroleerd wordt met een pH-meter. Tijdens deze derde stap neemt men een sterke gasontwikkeling in de oplossing waar en ondertussen verandert haar kleur van wijnrood naar geel. Van Werde et al. bezigden een pH van 8.5 bij de synthese van PZN-BT omdat bij lagere pH's loodcitraat neerslaat. Voor de synthese van BiT en BLT werd echter een pH van 7 gekozen, omdat deze voldoende is om de carbonzuren groepen van citroenzuur te deprotoneren ( $pK_{a3}=6.40$ ), wat verwacht werd een gunstige invloed te hebben op de complexatie.

Op deze manier werden laag geconcentreerde oplossingen (0,1 mol/l) bereid. Later ontstond echter de nood aan sterker geconcentreerde oplossingen. Daarom werden eveneens oplossingen tot 1 mol/l bereid. Het bleek dan echter slechts mogelijk een heldere oplossing te bekomen bij verlagen van de molaire ratio  $H_2O_2/Ti^{4+}$  tot 1,1:1.

### 3.2 Reacties tijdens de vorming van de oplossing

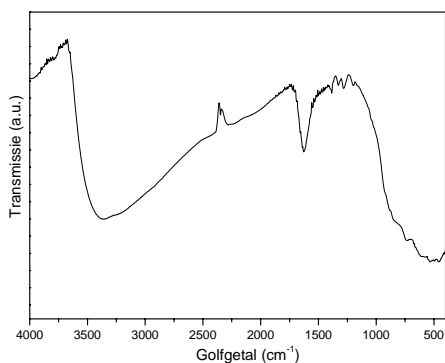
In deze paragraaf zal getracht worden een beeld te schetsen van de chemische processen die optreden in de verschillende stappen van de waterige  $Ti^{4+}$  precursorsynthese.

#### *Iste stap: Hydrolyse van $Ti(OiPr)_4$ in water*

Het hydrolyseproduct, dat bekomen wordt in de eerste stap, werd gedroogd in een met lucht doorstroomde oven bij  $60^\circ C$  en vervolgens gekarakteriseerd met FTIR (fourier transformatie infra-rood) spectrometrie (Figuur 2). Hieruit bleek dat er naast absorptiebanden die toe te wijzen zijn aan Ti-O rekvibraties ( $<1000\text{ cm}^{-1}$ ), eveneens O-H groepen en/of water ( $3700-2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ) in voorkomen, alsook nog een kleine hoeveelheid isopropanol (C-H en O-H deformatietrillingen,  $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ ) [4].

Tijdens de opname van een TG (thermogram,  $10^\circ C/min$ , 100ml/min droge lucht) van dit product bleek dat het gewicht ervan voortdurend afneemt, zelfs al bij kamertemperatuur. Dit kan te wijten zijn aan het verdampen van het restant isopropanol, dat vluchtig is, maar ook aan het optreden van de dehydratatiereactie van het  $Ti^{4+}$ -hydroxide waardoor dit omgezet wordt tot een oxide (oxolatie), gevolgd door verdampen van het ontstane  $H_2O$ . Dit verklaart eveneens het voorkomen van de waterbanden in het FTIR spectrum. Het grootste gewichtsverlies tijdens opwarmen aan  $10^\circ C/min$  trad op beneden  $100^\circ C$ , waarna er nog een zeer kleine, geleidelijke gewichtsafname van enkele procenten gebeurde tot ca.  $250 - 300^\circ C$ . Wanneer het poeder langer in de oven bij  $60^\circ C$  verbleef, nam het gewicht niet meer af bij kamertemperatuur. Het bekomen poeder bleek echter onoplosbaar geworden te

zijn bij toevoegen van waterstofperoxide en citroenzuur. Ook wanneer gestart werd van commercieel  $\text{TiO}_2$  werd geen oplossing bekomen. Hieruit kan men besluiten dat het nodig is het neerslag in oplossing te brengen vooraleer de oxolatiereactie in de vaste fase te ver gevorderd is en dus voordat teveel oxobridgen tussen de metaalionen gevormd zijn.

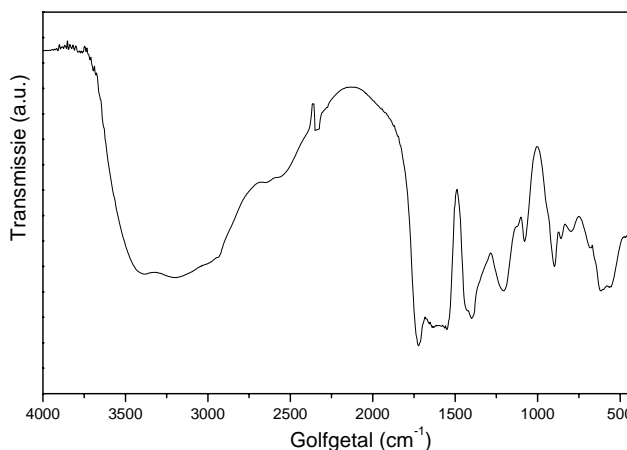


Golfgetal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Toewijzing
3700-2500	O-H (en C-H) strek
1500-1000	C-H en O-H deformatie
1595	$\text{H}_2\text{O}$ buigingsvibratie
1000-500	Ti-O strekvibraties

Figuur 2 FTIR spectrum van het hydrolyseproduct van  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  in water

### 2<sup>de</sup> stap: oplossen in een mengsel van $\text{H}_2\text{O}_2$ en citroenzuur

Door reactie van het precipitaat met  $\text{H}_2\text{O}_2$  bij verhoogde temperatuur ontstaat een wijnrode oplossing met  $\text{pH} \sim 1$ . De kleur wijst op complexatie van het  $\text{Ti}^{4+}$  met  $\text{O}_2^{2-}$ . Volgens Mühlebach et al. [1] zal beneden  $\text{pH} = 1$   $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$  in de oplossing aanwezig zijn, dat ontstaat door deprotonatie van waterstofperoxide en hydrolyse van een hypothetisch  $\text{Ti}^{4+}$  aqua ion, gevolgd door complexatie. Er kan dus verondersteld worden dat deze mononucleaire species in de wijnrode oplossing aanwezig is, indien het citroenzuur bij deze  $\text{pH}$  nog niet zou optreden als ligand.



Figuur 3 FTIR spectrum van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel bij  $\text{pH} \sim 1$

Om dit na te gaan werd het FTIR spectrum opgenomen van een gel dat ontstond door evaporatie van de zure oplossing (Figuur 3). In dit spectrum kunnen naast de  $\text{C}=\text{O}$  rekvibratie van  $-\text{COOH}$  groepen bij  $1725 \text{ cm}^{-1}$  ook asymmetrische carboxylaatrekvibraties teruggevonden worden tussen  $1623$  en  $1547 \text{ cm}^{-1}$  en symmetrische  $\text{COO}^-$  rekvibraties bij

1400  $\text{cm}^{-1}$ . Deze wijzen op een coördinatie van een gedeelte van de carboxylaatgroepen van citroenzuur met het  $\text{Ti}^{4+}$  ion, zelfs bij deze lage pH.

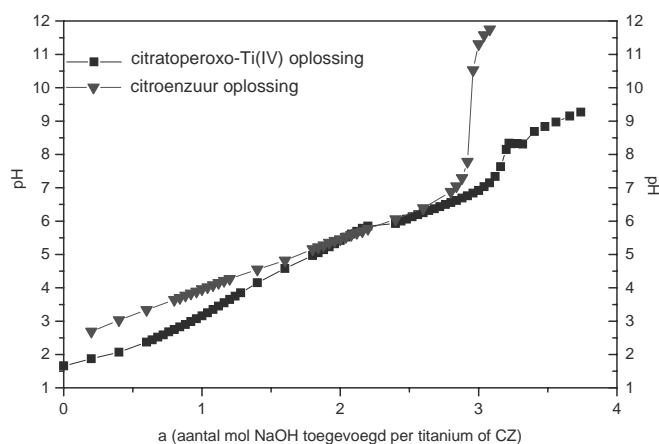
### 3<sup>de</sup> stap: pH-verhoging met $\text{NH}_3$

Tijdens de pH-verhoging met  $\text{NH}_3$  treden verschillende chemische processen op.

Het meest opvallende is de katalytische ontbinding van  $\text{H}_2\text{O}_2$  tot  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$  in aanwezigheid van  $\text{NH}_3$ . Dit geeft aanleiding tot het waargenomen bruisen en de exotherme natuur van deze reactie leidt tot de waargenomen temperatuursstijging [5,6].

De chemische reacties die het  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$  species ondergaat bij verhoging van de pH werden beschreven door Mühlebach et al. [1]. Zij stelden vast dat bij  $1 < \text{pH} < 3$  in afwezigheid van liganden condensatie tot een dinucleair species  $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})]^+$  optreedt dat verdere hydrolyse kan ondergaan tot  $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  of kan condenseren tot polykationen of een precipitaat, gepaard gaand met een pH-daling. De condensatie gebeurt traag, en leidt uiteindelijk tot de vorming van amorf, vast  $\text{TiO}_3\text{.aq}$  (peroxotitaniumhydraat). Bij  $3 < \text{pH} < 9$  leidt doorgedreven hydrolyse tot de vorming van dimere anionen  $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{(x-2)-}$  ( $x > 2$ ) die kunnen condenseren tot polyanionen, gepaard gaand met een pH-stijging, en eveneens tot het amorfe vaste peroxotitaniumhydraat,  $\text{TiO}_3\text{(aq)}$ . In aanwezigheid van een ligand zoals dipicolinezuur gebeurt tijdens de pH-verhoging complexatie met het dinucleaire  $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ . Wanneer echter een quadridentaat of hexadentaat ligand zoals nitrilotriazijnzuur of EDTA gebruikt werd, stelde men voor dat de complexatie optrad door reactie van  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$  en het ligand. Een analoge reactie kan verwacht worden wanneer citroenzuur aanwezig is in de oplossing, aangezien dit eveneens een chelaterend ligand is.

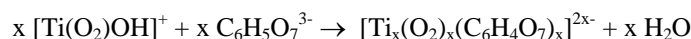
Het pH-gebied waarin een enkele species aanwezig is, kan bepaald worden door alkalimetrische titratie. Om dit na te gaan voor onze precursor, werd een alkalimetrische titratie uitgevoerd van een 0.1 mol/l citratoperoxo-Ti(IV)-oplossing, bereid met molaire ratio's  $\text{CZ}:\text{Ti}^{4+} = 1:1$  en  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ti}^{4+} = 1.1:1$ , met  $\text{NaOH}$  (0.1 mol/l). Ter vergelijking werd eveneens een oplossing die enkel 0.1 mol/l citroenzuur bevatte, getitreerd. In Figuur 4 wordt het verloop van de pH weergegeven in functie van a, het aantal mol NaOH per mol  $\text{Ti}^{4+}$  of per mol CZ.



Figuur 4 Alkalimetrische titratie van een citratoperoxo-Ti(IV)- (■) en een citroenzuuroplossing (▼)

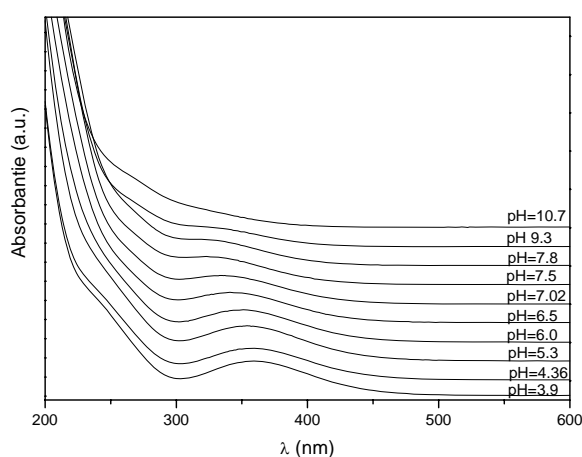
Het eerste dat opvalt, is dat de pH van een 0.1 mol/l citroenzuur oplossing hoger is dan die van de meest zure  $\text{Ti}^{4+}$ -oplossing. Dit kan verklaard worden door de zure reacties van het

waterstofperoxide en het metaalion die optreden bij de vorming van  $[\text{TiO}_2(\text{OH})]^+$ . Indien er reeds complexatie optreedt met citroenzuur, zal ook ten gevolge van het effect van het complexatie-evenwicht, dat het dissociatie-evenwicht van citroenzuur sterker naar rechts doet verschuiven, de pH lager zijn. Het geleidelijke verloop van de pH beneden  $\text{pH} = 7$  van de citratoperoxo-Ti(IV)-oplossing wijst erop dat een aantal bufferregio's doorlopen worden. Het is echter moeilijk uit te maken of het om de deprotonatie van citroenzuur of om de hydrolyse en condensatie van  $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{(2-x)+}$  of om beide processen tegelijk gaat. Uit de pH-sprong blijkt dat in een klein pH-gebied tussen  $\text{pH} 7$  en  $8$  één enkele species in de oplossing voorkomt, vermits er hier geen bufferwerking is. Deze species zou dan overeenstemmen met het citratoperoxo-Ti(IV)-complex. In tegenstelling tot Mühlebach et al. kunnen wij echter op basis van de waarde van  $\alpha$  bij de pH-sprong geen besluiten trekken omtrent de reagerende species in deze complexatiereactie, aangezien het niet bekend is hoeveel  $\text{OH}^-$  groepen bijvoorbeeld er op het gehydrolyseerde precipitaat aanwezig zijn. We kunnen echter wel vermoeden op basis van de quadridentate natuur van citroenzuur dat een reactie analoog aan die met NTA of EDTA zal optreden. Citroenzuur zal echter niet met de vier functionele groepen aan éénzelfde metaalion binden, maar eerder optreden als brugvormer tussen verschillende metaalionen, zoals bijvoorbeeld het geval is voor citratoperoxo-complexen van  $\text{Nb}^{5+}$  [6] en  $\text{V}^{5+}$  [7]. Vermits bij de betreffende pH de drie carboxylaatgroepen van CZ gedeprimeerd zijn, kunnen we dus schrijven als mogelijke complexatiereactie:



Het is echter zeer waarschijnlijk dat de complexatie geleidelijk aan gebeurt tijdens de pH-verhoging. Bij  $\text{pH} > 8$  was het moeilijk een stabiele pH-uitlezing te bekomen. De pH daalde voortdurend zeer traag. Dit kan wijzen op verdamping van  $\text{NH}_3$ , of ook op de trage instelling van een evenwichtsreactie waarin  $\text{H}^+$  vrijgesteld of  $\text{OH}^-$  verbruikt worden, zoals bijvoorbeeld hydrolyse, waarbij het gevormde complex ontbonden wordt. In de oplossing met  $\text{pH} = 9.3$  ontstond overnacht een lichtgeel neerslag, wat kan wijzen op condensatie met de vorming van amorf peroxotitaniumhydraat tot gevolg.

Vanaf  $\text{pH}=6.8$  werd een snelle kleurverandering van oranje naar geel waargenomen, wat eveneens een indicatie vormt voor een verandering in de complexatie.



Figuur 5 UV/Vis spectra van citratoperoxo-Ti(IV)-oplossingen in functie van de pH

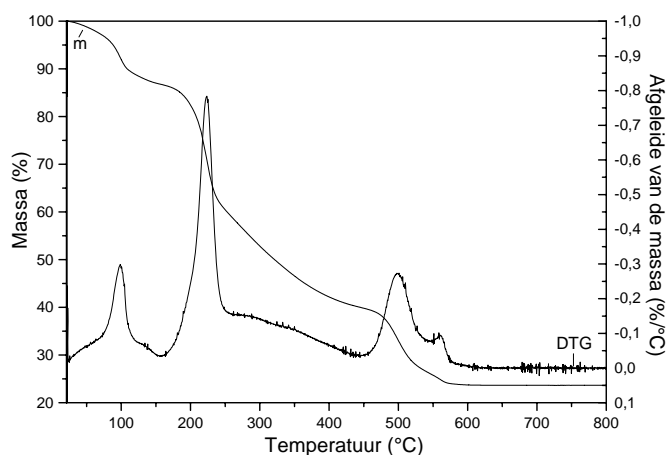
De kleurverandering van de oplossing werd bestudeerd in functie van de pH met UV/Vis spectrometrie (Figuur 5). Voor een verhoogde leesbaarheid werden de spectra verschoven langs de ordinaat. Er kunnen twee banden onderscheiden worden, één zwakke bij 368 nm en één bij ca. 250 nm die gesuperponeerd is op een stijgende achtergrond. De band bij 368 nm wordt toegeschreven aan een  $\pi^*_v \rightarrow d$  LMCT band, terwijl de band bij hogere energie geassocieerd kan worden met de  $\pi^*_h \rightarrow d\sigma^*$  LMCT transitie, in overeenstemming met de toewijzingen van Dakanali et al. [8]. Bij verhoging van de pH treden verschuivingen van de LMCT banden naar lagere golflengtes en een afname van de absorptie op. Dit is een aanwijzing voor een verandering in de compositie van de complexen van  $Ti^{4+}$  [1].

### 3.3 Studie van een kristallijn citratoperoxo-Ti(IV)-complex

Na verloop van tijd ontstaat er in de meest geconcentreerde  $Ti^{4+}$ -oplossingen ( $\sim 1$  mol/l) een neerslag van oranje kristallen. Deze kristallen werden afgezonderd van het moederloog door filtratie en gewassen met ethanol. Zij bleken zeer goed oplosbaar te zijn in water. Hun precipitatie wordt daarom gerelateerd aan een oververzadiging van het citratoperoxo-Ti(IV)-complex in de oplossing, eerder dan aan een anorganische condensatiereactie. De bekomen kristallen werden gekarakteriseerd met TGA (thermogravimetrische analyse) gekoppeld aan massaspectrometrie (TGA-MS), FTIR en FT-Raman spectrometrie en met XRD (X-stralen Diffractie).

#### 3.3.1 Thermogravimetrische analyse

Het thermogram werd opgenomen in 60 ml/min droge lucht aan een opwarmingssnelheid van  $10^\circ C/min$  (Figuur 6). De ontbinding wordt opgesplitst in drie grote gebieden met een maximale ontbindingssnelheid rond  $100^\circ C$ ,  $225^\circ C$  en  $500^\circ C-560^\circ C$ .



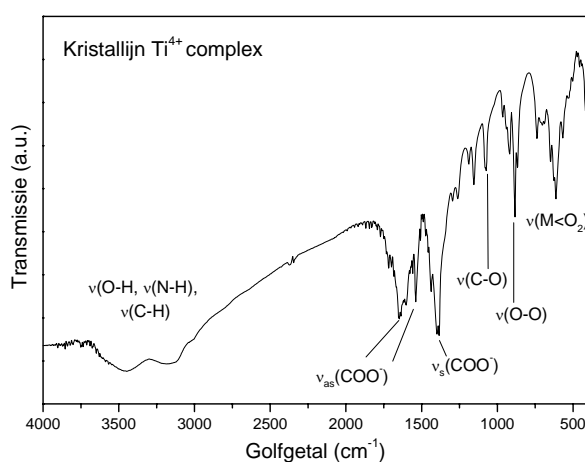
Figuur 6 TGA en DTG van het kristallijn  $Ti^{4+}$ -complex (60 ml/min droge lucht,  $10^\circ C/min$ )

Om de vrijgestelde gassen te karakteriseren, werd TGA-MS uitgevoerd. Hiermee werd aangetoond dat in de eerste ontbindingsstap rond  $100^\circ C$  water en ammoniak vrijkomen. Hieruit blijkt dat het complex een gehydrateerd ammoniumzout is. Na afloop van het experiment bleef 23.6% over. Ervan uitgaand dat het restproduct  $TiO_2$  (MG = 80) is, heeft het complex een molecuulgewicht van 339. Het complex kan dus per titanium (AG = 48)

één citroenzuur ligand (met alle zuurfuncties en ook de alcoholfunctie gedeprimeerd,  $MG = 188$ ) en één peroxogroep ( $MG = 32$ ) omvatten. De overige  $71 \text{ g/mol}$  zou bij benadering kunnen bestaan uit een totaal van vier watermoleculen ( $MG = 18$ ) en ammoniumionen ( $MG = 18$ ). Om een neutraal geladen complex te verkrijgen moeten er twee ammoniumgroepen en twee waters aanwezig zijn. Een mogelijke samenstelling van het complex is dus  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

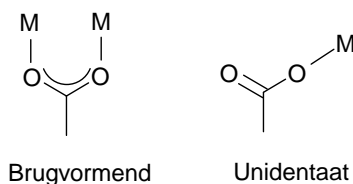
### 3.3.2 FTIR en FT-Raman spectrometrie

De bekomen kristallen werden gemalen en een FTIR (KBr-pastille, Figuur 7) en FT-Raman spectrum (Figuur 9) werd ervan opgenomen.



Figuur 7 FTIR spectrum van een KBr-pastille van het kristallijn  $\text{Ti}^{4+}$ -complex

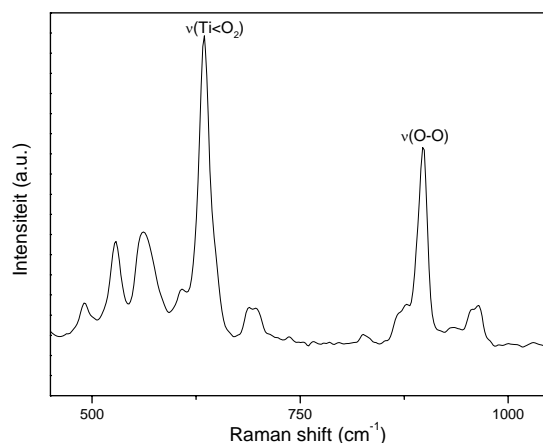
De IR absorptiebanden in het gebied tussen  $3700$  en  $2750 \text{ cm}^{-1}$  worden veroorzaakt door O-H, N-H en C-H rekvibraties [4]. De absorpties bij  $1645$  en  $1539 \text{ cm}^{-1}$  worden toegewezen aan asymmetrische carboxylaatrekvibraties. De band bij  $1390 \text{ cm}^{-1}$  wordt toegewezen aan de symmetrische rek van een carboxylaatfunctie. Het verschil tussen de golfgetallen van de symmetrische en asymmetrische rekvibratie ( $\Delta$ ) is volgens Nakamoto gerelateerd aan de aard van de carboxylaatcoördinatie met het metaalion [9]. Een  $\Delta$  van ca.  $255 \text{ cm}^{-1}$  duidt op unidentaat coördinatie, terwijl een  $\Delta$  van  $150 \text{ cm}^{-1}$  duidt op een ionaire of brugvormende interactie van de  $\text{COO}^-$  met het  $\text{Ti}^{4+}$  (zie Figuur 8). Uit het IR spectrum blijkt bijgevolg dat er mogelijk twee op verschillende wijze coördinerende carboxylaatgroepen in het complex bestaan.



Figuur 8 Verschillende types van carboxylaatcoördinatie aan een metaalion

Bij  $1075\text{ cm}^{-1}$  wordt de C-O rekvibratie van de alcoholfunctie van citroenzuur teruggevonden. Het koppel van pieken bij  $865$  en  $883\text{ cm}^{-1}$  kan worden toegeschreven aan de O-O rekvibratie van de coördinerende peroxogroep. Tussen  $736$  en  $500\text{ cm}^{-1}$  worden een groot aantal pieken teruggevonden. Deze kunnen niet allemaal exact worden toegeschreven, maar in dit gebied worden de asymmetrische en symmetrische rekvibraties van de  $\text{TiO}_2$  groep verwacht [10]. Op basis van een vergelijking met het FTIR spectrum van ammoniumcitraat (zie §3.4) kan men de pieken bij  $565\text{ cm}^{-1}$  en  $613\text{ cm}^{-1}$  hieraan toewijzen. Het is echter niet mogelijk uit te maken welke van deze twee banden overeenstemt met de symmetrische en welke met de asymmetrische  $\nu(\text{TiO}_2)$  aangezien in verschillende bidentate peroxocomplexen, nu eens de  $\nu_{\text{as}}$  het hoogste golfgetal heeft en dan weer de  $\nu_{\text{s}}$  [11]. De overige absorptiebanden kunnen waarschijnlijk toegeschreven worden aan  $\text{CH}_2$ -vibraties.

Het FT-Raman spectrum wordt getoond van  $450$ - $1050\text{ cm}^{-1}$  (Figuur 9). Hier kunnen eveneens de vibraties die resulteren uit de bindingen tussen  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{O}_2^{2-}$  onderscheiden worden. De opsplitsing van de O-O rekvibratie, kan volgens Dakanali et al. worden toegeschreven aan een mechanisch koppelingseffect afkomstig van de aanwezigheid van  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{H}_2\text{O}$  in het rooster [8]. Eén  $\text{TiO}_2$  rekvibratie ( $634\text{ cm}^{-1}$ ) kan gemakkelijk toegewezen worden, maar het is niet zeker welke van de banden tussen  $600$  en  $530\text{ cm}^{-1}$  met de andere  $\text{TiO}_2$  rekvibratie overeenstemt.



Figuur 9 FT-Raman spectrum van het kristallijn  $\text{Ti}^{4+}$ -complex

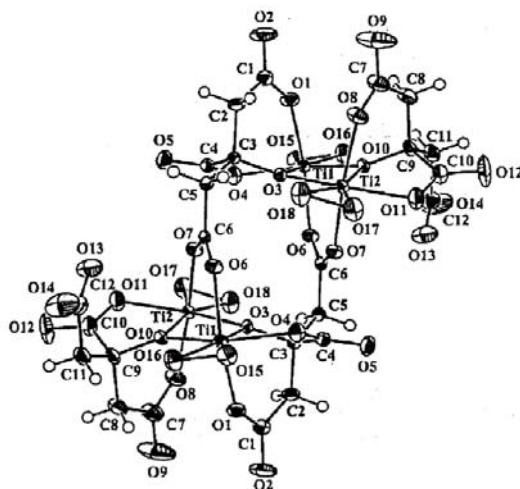
### 3.3.3 X-stralen diffractie

De tot poeder vermalen kristallen werden onderworpen aan poederdiffractie. Het spectrum wordt verderop weergegeven in Figuur 20. Hieruit werd afgeleid door dr. G. Vanhoyland dat het kristallijne complex een monokliene eenheidsceel heeft met een volume van  $2600\text{ \AA}^3$ . De eenheidsceelparameters die berekend werden, zijn  $a = 14.271(5)\text{ \AA}$ ,  $b = 17.554(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.235(4)\text{ \AA}$  en  $\beta = 100.45(3)^\circ$ . Het bleek echter eveneens dat de bekomen kristallen niet fasezuiver waren, aangezien er twee pieken (bij  $12.08$  en  $12.48^\circ 2\theta$ ) moesten genegeerd worden om tot indexering te kunnen komen.



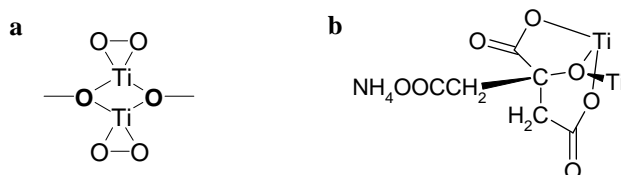
### 3.3.4 Structuur van het complex

De verzamelde gegevens werden vergeleken met de enige twee bekende citratoperoxotitanaat(IV)-complexen, die zeer recent in de literatuur verschenen [8,12]. Uit de goede overeenkomst van FT-Raman en XRD gegevens bleek dat het hier bekomen kristallijne complex identiek is aan het  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dat gesynthetiseerd werd door Kakihana et al. [12]. Vandaar dat de structuurbepaling hier niet meer herhaald werd. Het voorkomen van verschillende soorten carboxylaattoördinaties, dat wij vaststelden aan de hand van FTIR, is in overeenstemming met de door Kakihana op basis van XRD voorgestelde structuur (Figuur 10).



Figuur 10 Structuur van het tetranucleair ammoniumcitratoperoxotitanaat(IV)-complex, uit [12]

Het complex is een tetranucleair anion dat bestaat uit twee binucleaire fragmenten, die met elkaar verbonden zijn door middel van een brugvormende carboxylaatgroep van een citroenzuurligand. Het  $\text{Ti}^{4+}$  ion heeft coördinatiegetal 7 en bevindt zich in een pentagonale bipyramidale omringing. De alcoholgroepen van de citroenzuren zijn gedeprotoneerd en vormen een brug tussen de twee  $\text{Ti}^{4+}$  ionen van één binucleair fragment (Figuur 11a). Er zijn een aantal versmolten vijf- en zes chelaatringen aanwezig (Figuur 11b). Deze zorgen voor een sterke stabilisatie van het gevormde complex. In het complex zijn eveneens twee niet-gecoördineerde carboxylaatgroepen aanwezig [12]. Wij veronderstellen dat deze een belangrijke rol spelen voor de synthese van een amorf gel uitgaande van de  $\text{Ti}^{4+}$  precursor oplossing, doordat zij beschikbaar zijn voor de vorming van crosslinks tussen complexen aan de hand van  $\text{NH}_4^+$ -O waterstofbruggen.



Figuur 11 Structurele elementen in het citratoperoxotitanaat(IV)-complex

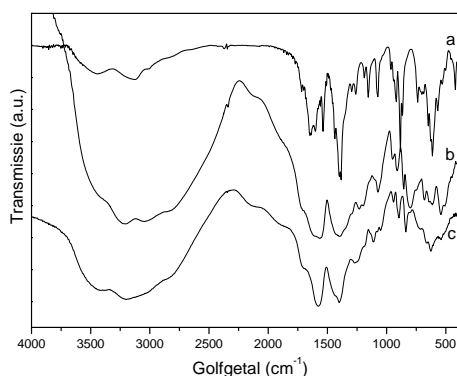
De complexatie met zowel citroenzuur als peroxogroepen zorgt ervoor dat verdere polymerisatie van het tetramere complexe anion niet optreedt, doordat alle actieve sites

voor nucleofiele aanval bezet zijn. Doordat het complex een negatieve lading draagt, wordt het oplosbaar in water [12]. De afwezigheid van een  $\text{O}_2\text{>Ti-O-Ti<O}_2$  eenheid in dit complex, bevestigt het vermoeden van §3.2 dat de complexvormingsreactie gebeurt tussen citraationen en  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$ .

### 3.4 $\text{Ti}^{4+}$ -gelvorming en -structuur

Uit de  $\text{Ti}^{4+}$  precursoroplossing bereid zoals in §3.1 kan op zeer eenvoudige wijze een glasachtig, amorf gel gesynthetiseerd worden. De oplossing wordt uitgegoten in een Petri-schaal en ingedampt in een oven ( $60^\circ\text{C}$ , luchtstroom). Na enkele uren drogen is de oplossing getransformeerd tot een gel. Bij afkoelen tot kamertemperatuur ondergaat het een glastransitie. Ten gevolge van de spanningen die dit veroorzaakt, ontstaan er scheurtjes in het gel die het een opaak uitzicht geven.

De structuur van het bekomen gel werd bestudeerd met FTIR spectrometrie en vergeleken met de structuur van de citratoperoxo-Ti(IV)-kristallen (zie §3.3.2) en een ammoniumcitraatgel. Dit laatste werd bekomen door evaporatie van een met  $\text{NH}_3$  tot  $\text{pH} \sim 7$  geneutraliseerde citroenzuuroplossing in de oven ( $60^\circ\text{C}$ , persluchtstroom) (zie Figuur 12 a, b en c).



Figuur 12 FTIR spectra van a) de citratoperoxo-Ti(IV)-kristallen, b) het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel, c) het ammoniumcitraatgel ( $\text{pH} = 7.2$ )

Zowel het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel als ammoniumcitraat absorberen sterker in de regio tussen  $3700$  en  $2500\text{ cm}^{-1}$  dan het kristallijne complex. Deze sterkere absorptie wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van een groter aantal via waterstofbruggen gebonden O-H, N-H en C-H groepen. Bij ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  wordt een C=O rekvibratie van een carbonzuur onderscheiden [4]. Deze band wordt toegewezen aan de aanwezigheid van geprotoneerde zuurfuncties van citroenzuur, die mogelijk gevormd werden door verdampen van  $\text{NH}_3$ , uit een  $\text{NH}_4^+\text{OOC}$  groep, in de oven tijdens de gelvorming. De opsplitsing van de banden van de symmetrische en asymmetrische carboxylaatrekvibratie ( $\Delta$ ) is voor het ammoniumcitraatgel ca.  $170\text{ cm}^{-1}$ , wat een typische waarde is voor ionair interagerende carboxylaatgroepen [9]. Deze banden zijn erg breed in het spectrum van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel door superponering van carboxylaatbanden van het complex en ionaire  $\text{NH}_4^+\text{---OOC-}$  interacties. In het gel komt immers ook ongecomplexiseerd ammoniumcitraat voor, afkomstig van de aanwezigheid van een overmaat citroenzuur (CZ) in de  $\text{Ti}^{4+}$ -oplossing. Door de breedte van de banden is het moeilijker om conclusies te trekken omtrent de aard van de carboxylaatcoördinatie, maar het is mogelijk dat er nog steeds zowel unidentate als brugvormende carboxylaatgroepen

aanwezig zijn. Het  $Ti^{4+}$ -gel vertoont bij  $1075\text{ cm}^{-1}$  net als de kristallen een scherpe piek die kan toegeschreven worden aan de  $\nu(C-O)$  van de al dan niet gedeprotoneerde en gecomplexeerde alcoholfunctie in het citraat [4]. Voor de absorptiepiek bij  $800\text{ cm}^{-1}$  wordt geen overeenkomstige band teruggevonden in het ammoniumcitraatgel. Daarom wordt deze band toegeschreven aan de  $\nu(O-O)$  van de coördinerende peroxogroep [10]. Hij is verschoven naar een lager golfgetal vergeleken met de citratoperoxo-Ti(IV)-kristallen ( $883$  en  $865\text{ cm}^{-1}$ ), wat een indicatie kan zijn voor een wijziging in de coördinatie van de peroxogroep. Mogelijk bestaan er in het gel brugvormende peroxogroepen (Ti-O-O-Ti). Brugvormende peroxogroepen hebben over het algemeen banden tussen  $790$  en  $890\text{ cm}^{-1}$ , terwijl men voor de side-on coördinatie ( $M<O_2$ ) banden verwacht tussen  $800$  en  $930\text{ cm}^{-1}$  [13]. Gezien de grote overlap tussen de beide gebieden, kan men bijgevolg geen zekerheid hieromtrent verkrijgen op basis van het IR spectrum.

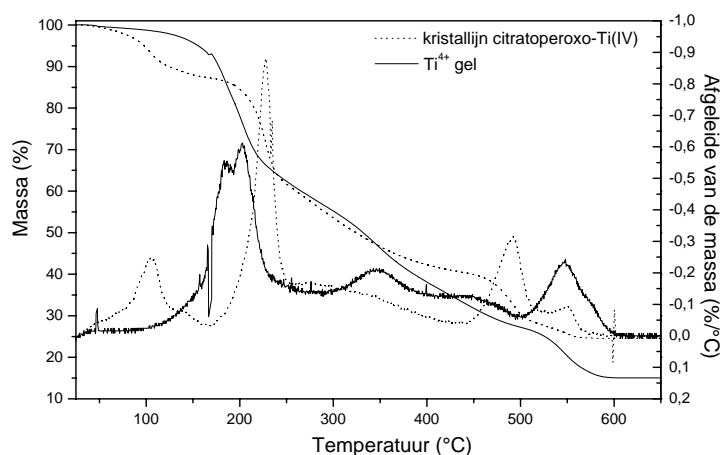
De structuur van het  $Ti^{4+}$ -gel blijkt opgebouwd te zijn uit waterstofbrugvormende ammoniumcitraatmoleculen, die een netwerk opbouwen, waarin de metaalion-complexen verdeeld zijn. De structuur van de  $Ti^{4+}$ -complexen zou in het gel licht kunnen verschillen van die in het kristallijne complex.

### 3.5 Thermische ontbinding en oxidevorming

De thermische ontbinding van het  $Ti^{4+}$ -gel en het kristallijne citratoperoxo-Ti(IV)-complex werd bestudeerd. De gassen die tijdens de thermische ontbinding vrijgesteld worden, kunnen geïdentificeerd worden met behulp van TGA-EGA (thermogravimetrische analyse, on-line gekoppeld aan massaspectrometrie (TGA-MS) of FTIR spectrometrie (TGA-FTIR)), terwijl chemische veranderingen in de vaste fase *in-situ* gevolgd kunnen worden tijdens opwarmen met behulp van HT-DRIFT (Hoge Temperatuur - Diffuse Reflectie Infrarood spectrometrie via Fourier Transformatie). De ontbinding werd bestudeerd in droge lucht ( $100\text{ ml/min}$ , gedroogd over een Chrompack gas clean moisture filter) aan een opwarmingsnelheid van  $10^\circ\text{C/min}$ . De oxidevorming werd bestudeerd aan de hand van hogetemperatuur - X-stralen diffractie (HT-XRD). Met deze techniek is het mogelijk om poeder diffractiepatronen *in-situ* op te nemen tijdens het opwarmen van het monster ( $10^\circ\text{C/min}$ , statische lucht).

#### 3.5.1 Thermische ontbinding van het $Ti^{4+}$ -gel en het kristallijne citratoperoxo-Ti(IV)-complex

De ontbinding van zowel het  $Ti^{4+}$ -gel als het kristallijne  $Ti^{4+}$ -complex kan ingedeeld worden in een drietal grote gebieden (zie Figuur 13). Het eerste gebied loopt van kamertemperatuur tot ca.  $250^\circ\text{C}$ , het tweede van  $250$ - $450^\circ\text{C}$  en het laatste van  $450$ - $600^\circ\text{C}$ .



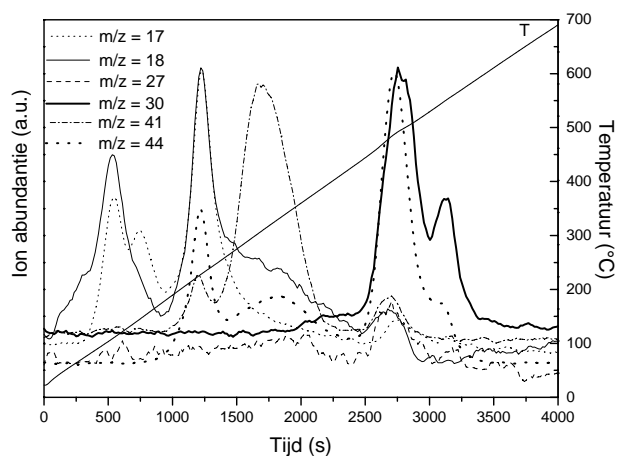
Figuur 13 Thermogrammen en differentiële thermogrammen van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel (—) en de citratoperoxo-Ti(IV)-kristallen (····)

#### Kamertemperatuur – 250°C

In het eerste ontbindingsgebied is er een groot verschil tussen het gel en de kristallen. In de stap bij ca. 100°C van het kristallijne complex komt enkel water en ammoniak vrij, wat aangetoond werd door middel van TGA-MS (Figuur 14, Tabel 1). Dit is afkomstig van hydraatwater en ammonium tegenionen zoals reeds werd aangegeven in §3.3.1. Deze stap komt echter niet voor in de ontbinding van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel. Een mogelijke verklaring is dat in het gel de ammonium ionen waterstofbruggen vormen met carboxylaatgroepen, waardoor zij de carboxylaatcomplexen crosslinken met elkaar en met vrije citraatgroepen. Mogelijk is deze binding sterker dan die in het kristalrooster van het citratoperoxo-Ti(IV), zodanig dat  $\text{NH}_3$  pas bij hogere temperatuur uit het gel wordt vrijgesteld.

M/z	Golfgetal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Toewijzing
17	3330, 1623, 964, 930	$\text{NH}_3$
18	-	$\text{H}_2\text{O}$
26, 27	3275, 3335	HCN
30	-	NO
41	-	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ of $\text{C}_3\text{H}_5^+$
43	-	$\text{CH}_3\text{CO}^+$
44	3715, 3615, 2330, 667	$\text{CO}_2$
68	1760	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ (cyclische anhydrides of carbonzuren, ontbindingsproducten van citroenzuur)
28 (ook $\text{N}_2$ )	2175, 2110	CO

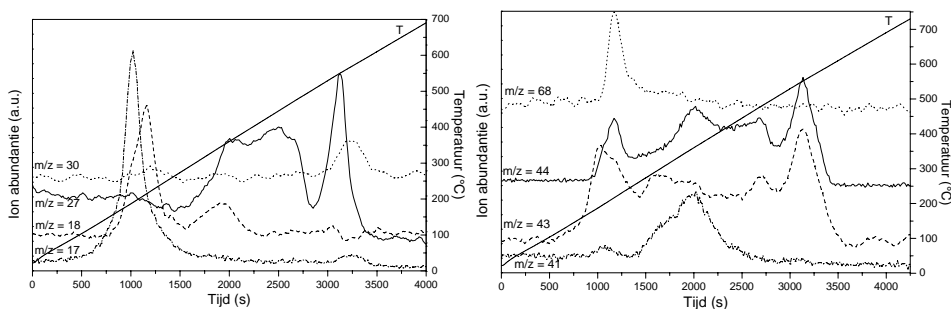
Tabel 1 Toewijzing van massafragmenten en absorptiebanden gemeten in TGA-MS en TGA-FTIR respectievelijk



Figuur 14 Geselecteerde ionabundanties in functie van de tijd opgemeten in TGA-MS van het kristallijn citratoperoxo-Ti<sup>4+</sup>-complex (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

In de stap rond 225°C van de kristallen komen daarentegen dezelfde verbindingen vrij als in de stap bij 200°C van het Ti<sup>4+</sup>-gel (Figuur 15), namelijk NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> en een massafragment met m/z=41, dat kan toegeschreven worden aan CH<sub>2</sub>=C=NH<sup>+</sup> afkomstig van een alifatisch nitrile door McLafferty omlegging [14], of aan C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> [15].

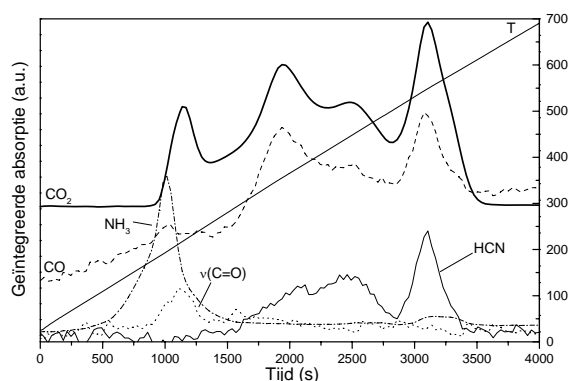
Voor het Ti<sup>4+</sup>-gel bestaat deze stap (200°C) in feite uit de opeenvolging van een aantal verschillende chemische processen. Het eerste is de ontbinding van het niet-gecomplexeerde ammoniumcitraat tot citroenzuur en ammoniak, dat onmiddellijk vrijkomt. De vrije carbonzuurgroepen zijn zichtbaar vanaf 185°C in de HT-DRIFT spectra (Figuur 17) bij 1720 cm<sup>-1</sup> (ν(C=O)). Andere mogelijke ontbindingsproducten van ammoniumcitraat zijn amides, die ontstaan door dehydratatiereacties. Deze amides zouden door de hoge temperatuur kunnen verder dehydrateren tot nitriles, wat het voorkomen van m/z=41 in MS zou verklaren.



Figuur 15 Geselecteerde ionabundanties in functie van de tijd opgemeten in TGA-MS van het Ti<sup>4+</sup>-gel (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Het citroenzuur zelf zal echter in dit temperatuurgebied eveneens ontbinden via dehydratie- en decarboxyleringsreacties, wat aanleiding geeft tot de vorming van water en koolstofdioxide, die eveneens vrijgesteld worden, en cyclische anhydriden [16] waarvan de typische absorptiebanden bij 1840 en 1768 cm<sup>-1</sup> kunnen onderscheiden worden in HT-DRIFT (Figuur 17) bij 225°C, bij sterke vergroting. In TGA-MS wordt eveneens het ion

$C_4H_4O^+$  ( $m/z = 68$ ) gedetecteerd, dat typisch is voor de ontbinding van citroenzuur, en afkomstig is van de gevormde cyclische anhydriden [17]. Ook het ion  $CH_3CO^+$  ( $m/z=43$ ) wijst op ontbinding van citroenzuur. In TGA-FTIR (Figuur 16) van het  $Ti^{4+}$ -gel werd eveneens de vrijstelling van een carbonylgroep bevattende verbinding vastgesteld, aangezien er een absorptieband voorkomt bij  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ). Mogelijk gaat het ook hier om een cyclisch anhydride, waarvan de tweede absorptieband bij ca.  $1850\text{ cm}^{-1}$  te zwak is om detecteerbaar te zijn. Het is echter meer waarschijnlijk dat het gaat om een evaporerend carbonzuur, dat in de gasfase een  $\nu_{C=O}$  heeft tussen  $1800$  en  $1740\text{ cm}^{-1}$  [4].

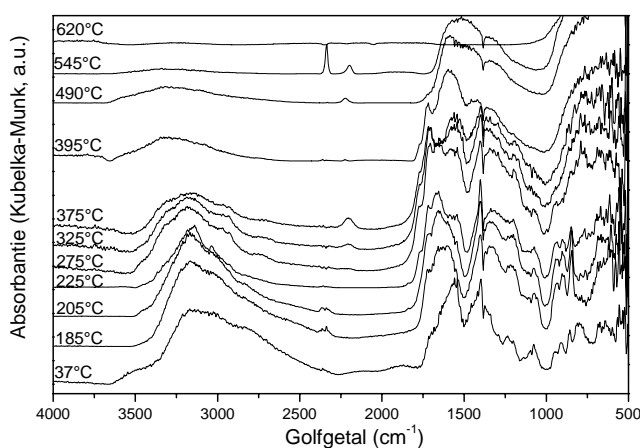


Figuur 16 Geïntegreerde absorpties in functie van de tijd opgemeten in TGA-FTIR van het  $Ti^{4+}$ -gel ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $100\text{ ml}/\text{min D.L.}$ )

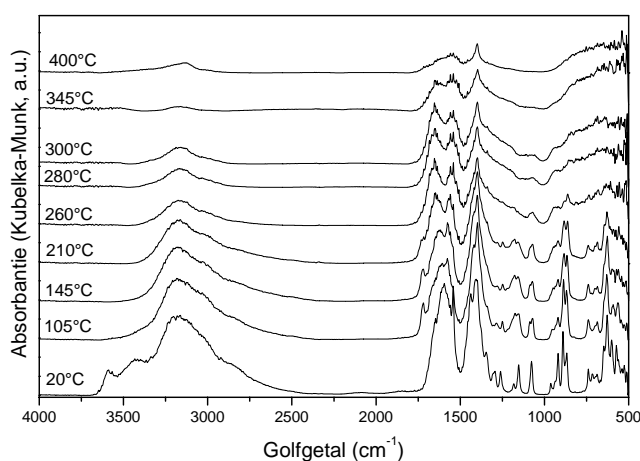
Voor de  $Ti^{4+}$ -kristallen worden dezelfde producten vrijgesteld ondanks de afwezigheid van een overmaat ammoniumcitraat. Dit toont aan dat niet alleen de ongecomplexeerde overmaat aan citraten ontbindt in dit lage temperatuursinterval, in tegenstelling tot wat eerder werd aangenomen door Narendar et al. in de studie van een waterige citratoperoxo-Nb(V)-gel [3]. Voor de  $Ti^{4+}$ -kristallen wordt daarom hier deze observatie toegeschreven aan de ontbinding van de ongecomplexeerde carboxylaatgroepen van de citraatliganden. In de tetranucleaire structuur zoals voorgesteld door Kakihana et al. [12], komen immers twee zulke  $-CH_2COONH_4$  groepen voor. Dezelfde verklaring als boven geldt voor de vorming van ammoniak. In HT-DRIFT (Figuur 18) wordt eveneens de  $C=O$  rek van een carbonzuur waargenomen tot  $210^\circ\text{C}$ , wat wijst op de decompositie van een ammoniumcarboxylaatgroep.  $CO_2$  kan ontstaan door decarboxylering van de gevormde  $-COOH$  groep, met de vorming van een  $-CH_3$  groep tot gevolg. Verdere ontbinding tot cyclische anhydriden blijkt echter onmogelijk aangezien er geen  $C_4H_4O^+$  waargenomen werd in TGA-MS in tegenstelling tot het gel. Dit is een aanwijzing dat het citraatligand gebonden blijft aan het metaalion in dit temperatuursinterval. Dit blijkt ook uit het aanwezig blijven van de  $C-O$  rekvibratie bij  $1075\text{ cm}^{-1}$  van de brugvormend gebonden alkoxidegroep (Figuur 18). Dat de complexatie met de peroxoliganden eveneens nog stabiel is, blijkt uit het aanwezig blijven van de peroxorekvibratie bij  $883$  en  $865\text{ cm}^{-1}$ . De veranderingen in de banden tussen  $1720$  en  $1500\text{ cm}^{-1}$  kunnen wijzen op een verandering van de carboxylaatcoördinatie, maar door de overlap met de  $C=O$  rekvibraties tussen  $1700$  en  $1630\text{ cm}^{-1}$  van amides, die gevormd worden tijdens het opwarmen, kan hieromtrent geen zekerheid bestaan. De vrijstelling van water (Figuur 14,  $m/z=18$ ) kan verklaard worden door het ontbinden van de  $-CH_2COONH_4$  groep tot het overeenkomstig amide en ook door dehydratatie van het gevormde amide tot een nitrile. Dit laatste zou de observatie van  $m/z = 41$ ,  $C_2H_3N^+$ , kunnen verklaren.

*250-450°C*

Tussen 250°C en 450°C wordt zowel voor de kristallen als voor het gel heel geleidelijk H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (m/z = 41) vrijgesteld (Figuur 14 en 15). Uit TGA-FTIR van het gel (Figuur 16) blijkt dat ook CO vrijgesteld wordt. In HT-DRIFT (Figuur 17 en 18) duidt het verdwijnen van de peroxorekvibratie bij 853 (voor het gel) en 880 cm<sup>-1</sup> (voor de kristallen) vanaf ca. 280°C en het verdwijnen van de C-O stretch bij 1075 cm<sup>-1</sup> bij 325°C op de afbraak van bindingen binnen de aanwezige complexen. Het is duidelijk dat het complex bij deze temperaturen ontbonden wordt. Het doorbreken van de C-O binding houdt het behoud van een Ti-O binding in. Deze geven aanleiding tot vibraties beneden 1000 cm<sup>-1</sup> [18], wat in HT-DRIFT waargenomen wordt als een stijging van de intensiteit in heel dit golfgetalgebied.



Figuur 17 HT-DRIFT meting van het Ti<sup>4+</sup>-gel (10°C/min, 100 ml/min D.L.)



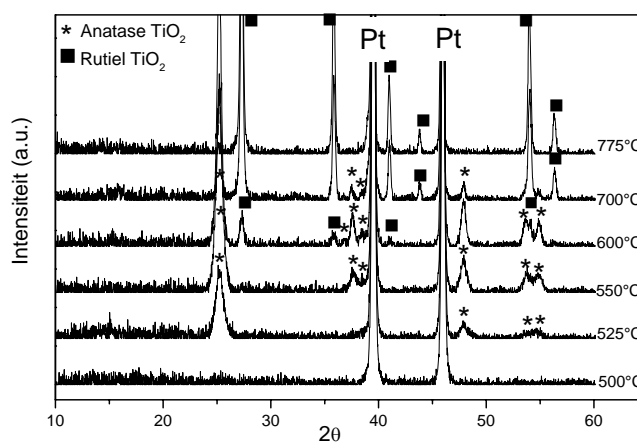
Figuur 18 HT-DRIFT meting van het kristallijne citratoperoxo-Ti(IV)-complex (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

#### 450-600°C

De laatste ontbindingsstap (450-600°C) wordt gekenmerkt door het vrijkomen van CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ),  $m/z = 27$  (HCN, bevestigd in TGA-FTIR),  $m/z = 41$  (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup> of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 30$  (NO of CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O (zie Figuur 14-16). Bovendien blijkt uit de daling van de intensiteit van het O<sub>2</sub><sup>+</sup> ion ( $m/z=32$ , niet getoond) tot onder de achtergrondwaarde van droge lucht in de massaspectra, dat er zuurstof verbruikt wordt. In DRIFT (Figuur 17) wordt een algemene afname van de absorptie boven 1000 cm<sup>-1</sup> waargenomen, gepaard gaand met een toename van de intensiteit beneden 1000 cm<sup>-1</sup>. Dit proces wordt beschouwd als de thermo-oxidatieve ontbinding van alle thermisch relatief stabiele, stikstofbevattende organische producten die bij lagere temperaturen gevormd werden, met achterblijven van oxidespecies tot gevolg.

### 3.5.2 Kristallisatie van TiO<sub>2</sub> vanuit de Ti<sup>4+</sup> precursor

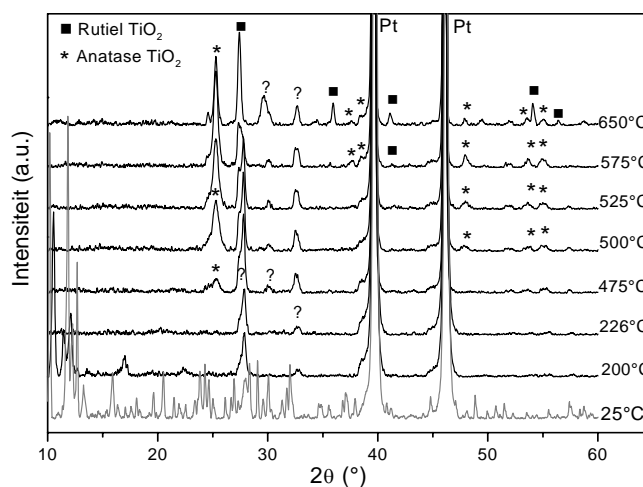
De HT-XRD meting van het Ti<sup>4+</sup>-gel toonde aan dat de kristallisatie start tussen 500 en 525°C (Figuur 19). Uit vergelijking met de resultaten van de thermische ontbinding van het gel, blijkt dat de kristallisatie optreedt voordat de volledige stikstofbevattende organische matrix verwijderd is. De eerste fase die gevormd wordt is anatase TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1272 [19]). Dezelfde fase werd geïdentificeerd, op basis van de karakteristieke Ti-O vibratie bij 152 cm<sup>-1</sup>, in het FT-Raman spectrum van een precursorgel dat was opgewarmd tot 500°C en vervolgens gequencht. Tussen 575 en 600°C begint de transformatie van anatase naar rutiel (JCPDS 21-1276 [19]). Vanaf 775°C is fasezuiver rutiel TiO<sub>2</sub> aanwezig. De Pt-pieken zijn afkomstig van de staalhouder.



Figuur 19 HT-XRD meting van het Ti<sup>4+</sup>-gel

Tijdens de ontbinding van het kristallijne complex, neemt het aantal diffractiepieken eerst sterk af en worden niet geïdentificeerde, kristallijne fasen gevormd tot 475°C (aangeduid door middel van ?). Vanaf 475°C kan men anatase TiO<sub>2</sub> diffractiepieken herkennen en ook hier begint de transformatie naar rutiel tussen 600 en 625°C (Figuur 20).





Figuur 20 HT-XRD meting van de citratoperoxo-Ti(IV)-kristallen

### 3.6 Samenvatting en besluit

Een geleerbare, waterige precursoroplossing voor  $\text{Ti}^{4+}$  werd gesynthetiseerd door complexatie met sterke elektronendonoren, namelijk peroxy- en citraatliganden, uitgaande van het hydrolyseproduct van  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ . Uit de studie van de structuur van het kristallijne complex, dat bekomen werd uit geconcentreerde oplossingen, bleek dat de coördinatie van  $\text{Ti}^{4+}$ -ion op deze manier volledig verzadigd is, waardoor het afgeschermd wordt van het solvent, water. Daardoor wordt hydrolyse en condensatie, met precipitatie tot gevolg, vermeden. De gelering van de oplossing steunt op de vorming van ammoniumbruggen tussen carboxylaatgroepen van de complexen en van de overmaat citraat die toegevoegd werd. Hierdoor wordt een driedimensionaal netwerk opgebouwd, waarin de metaalionen geïmmobiliseerd zijn. De studie van de thermische decompositie van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel en de citratoperoxytitaanaat(IV) kristallen, door middel van gekoppelde thermische analyse, liet toe een ontbindingsmechanisme voor te stellen. Bij temperaturen beneden  $250^\circ\text{C}$  treedt in het gel de ontbinding van het ongecomplexeerde ammoniumcitraat op. Voor de kristallen treden bij deze temperaturen twee afzonderlijke stappen op. De eerste stap werd toegeschreven aan de verwijdering van kristalwater en ammonium tegenionen (als  $\text{NH}_3$ ), terwijl de tweede werd toegeschreven aan de ontbinding van de ongecomplexeerde carboxylaatgroepen van de citraatliganden. Dit laatste proces kan ook optreden in het gel. Tussen  $250$  en  $450^\circ\text{C}$  gebeurt de decompositie van het complex, echter met behoud van M-O bindingen, en ontstaat een organische restfractie. De relatief thermisch stabiele, organische restfractie wordt tenslotte ontbonden in het temperatuursinterval tussen  $450^\circ\text{C}$  en  $600^\circ\text{C}$ , met achterblijven van enkel oxide(n). De transformatie van het  $\text{Ti}^{4+}$ -gel en het kristallijne citratoperoxy-Ti(IV)-complex tot  $\text{TiO}_2$  werd bestudeerd met behulp van HT-XRD. Hieruit bleek in beide gevallen dat rond  $500^\circ\text{C}$  de metastabiele anatase  $\text{TiO}_2$  fase gevormd wordt, die omzet naar rutiel tussen  $600$  en  $625^\circ\text{C}$ .

De gesynthetiseerde precursor zal omwille van bovenstaande eigenschappen zeer geschikt zijn als  $\text{Ti}^{4+}$ -bron in de waterige oplossing-gel synthese van BiT en BLT.

### Referenties

1. J. Mühlebach, K. Müller en G. Schwarzenbach; The peroxo complexes of titanium. *Inorganic Chemistry*, **1970**, 9, 2381.
2. K. Van Werde, G. Vanhoyland, D. Nelis, D. Mondelaers, M.K. Van Bael, J. Mullens en L.C. Van Poucke; Phase formation of ferroelectric perovskite  $0.75 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.25 \text{BaTiO}_3$  prepared by aqueous solution-gel chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 1192.
3. Y. Narendar. In *Regulating oxide crystallization from Pb, Mg, Nb-carboxylate gels - Thesis in materials science and engineering, Pennsylvania State University*, 1996.
4. N.B. Colthup, L.H. Daly en S.E. Wiberley; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Third edition ed.; Academic Press: San Diego, 1990
5. W.C. Schumb, C.N. Satterfield en R.L. Wentworth; *Hydrogen peroxide*; Reinhold Publishing Corporation: New York, 1955
6. Y. Narendar en G.L. Messing; Synthesis, decomposition and crystallization characteristics of peroxo-citrato-niobium: an aqueous Niobium precursor. *Chemistry of Materials*, **1997**, 9, 580.
7. C. Djordjevic, M. Lee en E. Sinn; Oxoperoxo(citrato)vanadates(V) and dioxo(citrato)vanadates(V) - Synthesis, spectra, and structure of a hydroxyl oxygen bridged dimer,  $\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry*, **1989**, 28, 719.
8. M. Dakanali, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos en A. Salifoglou; A new dinuclear Ti(IV)-peroxo-citrate complex from aqueous solutions. Synthetic, structural and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium(IV)-peroxo-citrate speciation. *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 4632.
9. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; 5th edition ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997
10. W.P. Griffith; Studies on Transition-metal Peroxy-complexes. Part III. Peroxy-complexes of Groups IVa, Va and VIa. *Journal of the Chemical Society*, **1964**, 5248.
11. W.P. Griffith en T.D. Wickins; Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part VI. Vibrational Spectra and Structure. *Journal of the Chemical Society (A), Inorg. Phys. Theor.*, **1968**, 397.
12. M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada en Y. Nakamura; Structure and stability of water soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40, 891.
13. N.N. Greenwood en A. Earnshaw; *Chemistry of the elements*; Pergamon Press, 1984
14. T.N. Sorrell; *Interpreting spectra of organic molecules*; University Science Books: Mill Valley, 1988

15. T.A. Lee; *A beginner's guide to mass spectral interpretation*; Wiley, 1998
16. J. Fischer, L.H. Merwin en R.A. Nissan; NMR investigation of the thermolysis of citric acid. *Applied Spectroscopy*, **1995**, 49, 120.
17. A. Hardy, K. Van Werde, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens en L.C. Van Poucke; Study of the decomposition of an aqueous metal-chelate gel precursor for  $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  by means of TGA-FTIR, TGA-MS and HT-DRIFT. *Thermochimica Acta*, **2003**, 397, 143.
18. N.T. McDevitt en W.L. Baun; Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ( $700\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ ). *Spectrochimica Acta*, **1964**, 20, 799.
19. JCPDS; Powder diffraction file of inorganic phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore. **1997**.



