

4 Acetaat-citraatroutte voor de synthese van BiT en BLT poeders

Met behulp van de in hoofdstuk 3 beschreven Ti^{4+} precursor wilden we een multimetaalion precursor bereiden voor de synthese van BiT en BLT poeders. Hiertoe werd gezocht naar geschikte, wateroplosbare precursoren voor Bi^{3+} en La^{3+} . Bovendien werd hun vermogen tot geleren onderzocht. Er werd gekozen voor werken met afzonderlijke monometaalion precursoren omdat dit de eenvoudigste manier is om BLT met variërende La^{3+} -substitutie te bereiden.

4.1 Synthese en gelering van waterige Bi^{3+} en La^{3+} precursoren

De vereisten die aan alle monometaalion precursoren gesteld worden, zijn de volgende:

- 1 Het startproduct moet oplosbaar zijn in water in een voldoende hoge concentratie,
- 2 De bekomen waterige oplossingen moeten stabiel zijn tegen precipitatie gedurende voldoende lange tijd,
- 3 Bij evaporatie moet een gel gevormd kunnen worden, zodat precipitatie en dus fase-segregatie vermeden wordt,
- 4 Het tegenion of ligand dat het metaalion vergezelt, moet volledig verwijderd kunnen worden uit de precursor, aangezien het anders de zuiverheid en de eigenschappen van het bekomen oxide kan beïnvloeden. Dit geldt overigens ook voor basen en zuren die gebruikt worden om de pH in te stellen.

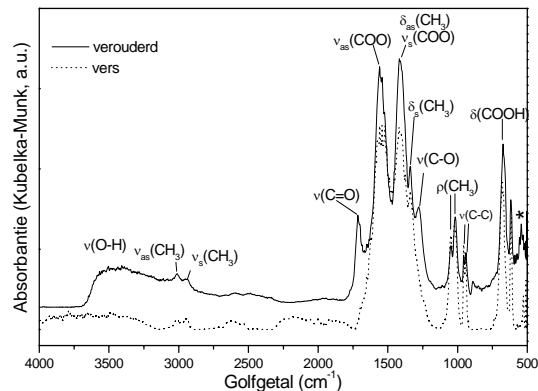
4.1.1 Monometaalion-oplossingen

Als uitgangspunt voor Bi^{3+} werd gekozen voor het acetaat. Het voldoet aan de vereiste dat het tegenion niet achterblijft in het oxide eindproduct aangezien het acetaat tijdens de thermische behandeling volledig ontbonden kan worden. Bovendien was het nut van deze precursor al aangetoond voor de waterige synthese van $SrBi_2Ta_2O_9$ door Nelis et al. [1].

Het startproduct $Bi(CH_3COO)_3$ is evenwel onderhevig aan hydrolyse onder invloed van de luchtvochtigheid [2]. Dit leidt tot de vorming van $BiO(CH_3COO)$ en azijnzuur, zoals aangetoond wordt in de volgende DRIFT spectra van het verse en verouderde startproduct (Figuur 1). In het spectrum van het verouderde product zien we een brede band tussen 3000 en 3500 cm^{-1} ($\nu(O-H)$) en pieken bij ca. 1715 ($\nu(C=O)$) en 1280 cm^{-1} ($\nu(C-O)$) die duiden op de aanwezigheid van een geprotoneerde zuurgroep en een piek bij 543 cm^{-1}

(zie *) die karakteristiek is voor bismutylzouten [3]. Deze slecht oplosbare zouten bestaan uit afwisselende lagen van het polykation $(Bi_2O_2^{2+})_n$ en de anionen [3]. Geen van de pieken hierboven vermeld, wordt teruggevonden in het spectrum van het verse acetaat.

Het is ten gevolge van deze hydrolyse niet mogelijk om bismutacetaat af te wegen voor combinatie met de Ti^{4+} en eventueel La^{3+} precursoren, aangezien op deze manier geen goede controle over de stoichiometrie kan uitgeoefend worden. Daarom is het beter een waterige monometaalion-oplossing te bereiden, waarvan de concentratie exact bepaald kan worden, en nadien het juiste volume ervan te combineren met de Ti^{4+} en La^{3+} precursoren. Bismutacetaat hydrolyseert echter in water tot het basisch acetaat, maar is oplosbaar in azijnzuur [2]. Het werd aldus opgelost in ijsazijn (CH_3COOH) door roeren en verwarmen tot 60°C. Empirisch werd gevonden dat de minimale hoeveelheid azijnzuur voor het bekomen van een heldere oplossing gelijk is aan 6 ml per gram $BiAc_3$. Zodra een oplossing bekomen is, wordt water toegevoegd aan de warme oplossing terwijl het roeren en verwarmen voortgezet wordt. Nadien wordt de tot kamertemperatuur afgekoelde oplossing verdund tot het gewenste volume in een maatkolf. Omwille van de hydrolysegevoeligheid van Bi^{3+} is de volgorde van de bewerkingen van groot belang voor het verkrijgen van een heldere oplossing. De concentratie van deze oplossingen was steeds ca. 0.03-0.05 mol/l, en werd exact bepaald met behulp van ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atoom emissie spectroscopie), en zij bleken stabiel te zijn gedurende minstens enkele maanden.



Figuur 1 DRIFT spectrum van vers (—) en verouderd (...) bismutacetaat

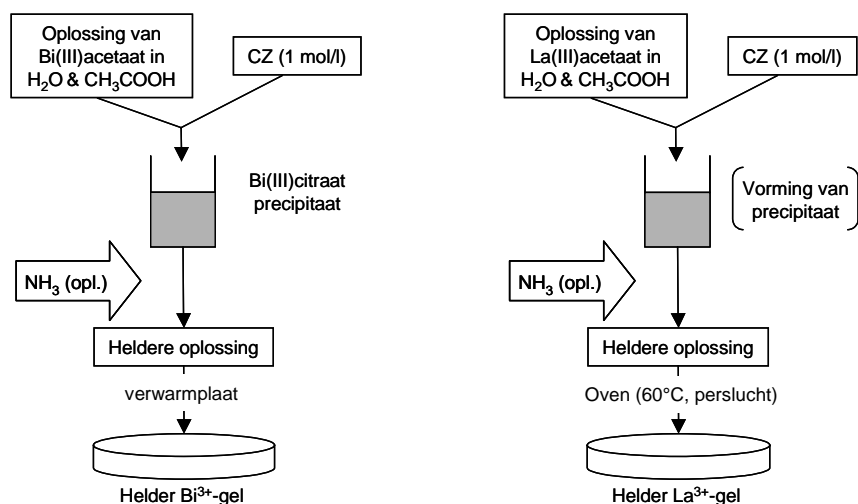
Naar analogie met de Bi^{3+} precursor, werd ook voor La^{3+} geopteerd voor het acetaat ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) als uitgangspunt. Ook dit kan niet als dusdanig afgewogen worden aangezien de hoeveelheid hydraatwater variabel is. La^{3+} is echter veel minder hydrolysegevoelig dan Bi^{3+} en bijgevolg werd een waterige oplossing ervan eenvoudig bereid door roeren en verwarmen van het acetaat in water waaraan enkele druppels azijnzuur toegevoegd waren. De concentratie van de oplossingen werd telkens bepaald met ICP-AES en was steeds ca. 0.01 mol/l. Ook deze oplossing vertoonde een langdurige stabiliteit jegens precipitatie.

4.1.2 Monometalion-gels

Acetaationen zijn voor de bereiding van een gel meestal niet voldoende aangezien zij slechts één functionele groep bezitten die met de metaalionen coördineert, zodanig dat de vorming van een netwerk moeilijker wordt. Daarom werd aan de Bi^{3+} - en La^{3+} -acetaat-oplossingen citroenzuur toegevoegd om de gelvorming te vergemakkelijken. Voor het verkrijgen van een gel is het raadzaam om een snelle evaporatie van het solvent, water, te bewerkstelligen aangezien op deze manier de eventuele vorming van precipitaten kinetisch verhinderd kan worden. Daarom wordt een dun laagje van de oplossingen uitgedampt in een Petri-schaal. Op deze manier bekomt men immers een grote oppervlakte/volume verhouding en door de lage wanden wordt condensatie en terugvloeien van een gedeelte van de verdampte vloeistof (reflux) voorkomen.

Wanneer aan de Bi^{3+} -acetaatoplossing citroenzuur toegevoegd wordt, ontstaat een wit precipitaat, behalve voor de hoogste verhouding $\text{HAc}:\text{BiAc}_3$ (15ml/0.55 g, zie verder). Het werd geïdentificeerd als bismutcitraat ($\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) door vergelijking van het FTIR spectrum met het spectrum van commercieel bismutcitraat en op basis van het thermogram (niet getoond). Het gevormde bismutcitraat kan opnieuw in oplossing gebracht worden door toevoegen van NH_3 [4]. Ammonia werd in dit proefschrift steeds gebruikt voor pH-instelling omdat het volledig verwijderd kan worden uit de precursor tijdens de thermische behandeling, wat noodzakelijk is voor het verkrijgen van een zuiver oxideproduct.

Het bleek onmogelijk om een helder Bi^{3+} -gel te bekomen door evaporeren van de oplossing in een met lucht doorstroomde oven (60°C) ondanks zorgvuldige variatie van een aantal variabelen met een invloed op de gelvorming. De factoren die gevarieerd werden, waren de molaire verhouding $\text{CZ}:\text{Bi}^{3+}$ (1:1, 1.5:1, ..., 3.5:1 bij pH ~ 3, 13ml/g BiAc_3), de pH (3.3, 5, 7 bij $\text{CZ}:\text{Bi}^{3+}=2:1$ en HAc 13 ml/g) en de hoeveelheid azijnzuur gebruikt in de bereiding van de Bi^{3+} -oplossing (9 ml/g, 18 ml/g en 27 ml/g, CZ 1:1 tot 4:1 en pH ~ 3). Het was daarentegen wel mogelijk om een helder gel te bekomen wanneer de Bi^{3+} -oplossing zeer snel werd geëvaporeerd in een Petri-schaal op een hete verwarmplaat, vanaf een molaire verhouding $\text{CZ}:\text{Bi}^{3+}=2:1$ bij pH~3 (6 ml/g HAc). Er werd slechts net voldoende NH_3 toegevoegd om het neergeslagen citraat terug op te lossen. Deze methode wordt geschematiseerd weergegeven in Figuur 2a. Met deze zogenaamde [5] flash-pyrolysemethode wordt de vorming van een neerslag kinetisch verhinderd: de viscositeit van de oplossing neemt zeer snel toe, zodat diffusie en nucleatie niet mogelijk zijn. Een gelijkaardige vaststelling werd gedaan voor loodmagnesiumniobaat-gels met EDTA waarin een Pb_2EDTA_2 neerslag ontstond bij indampen van de oplossing [5].



Figuur 2 Stroomschema's voor de synthese van a) een Bi^{3+} -acetaat-citraatgel, b) een La^{3+} -acetaat-citraatgel

Aan de LaAc_3 oplossing werd eveneens CZ (1 mol/l) in verschillende molaire verhoudingen tot La^{3+} (1:1, 2:1 ... 6:1) toegevoegd, gevolgd door pH-verhoging met NH_3 . Toevoegen van citroenzuur aan de La(III)acetaat oplossing leidt alleen in het geval van 1:1 CZ:La tot de vorming van een neerslag dat kan opgelost worden met NH_3 . Een helder gel wordt slechts bekomen vanaf toevoegen van een molaire verhouding van CZ: $\text{La}^{3+} = 3:1$ (pH = 9.5). De standaard evaporatiewijze in de met perslucht doorstroomde oven (60°C) bleek voor La^{3+} wel te volstaan. Het stroomschema wordt weergegeven in Figuur 2b.

4.2 Synthese en gatering van waterige precursoroplossingen voor BiT en BLT

Door mengen van de monometalion precursoroplossingen met exact gekende concentratie, in de juiste stoichiometrie, kan op eenvoudige wijze een multimetalion-oplossing bereid worden. De pH en de verhoudingen van CZ: M^{n+} en eventueel ook azijnzuur: M^{n+} moeten echter geoptimaliseerd worden om een helder gel te bekomen.

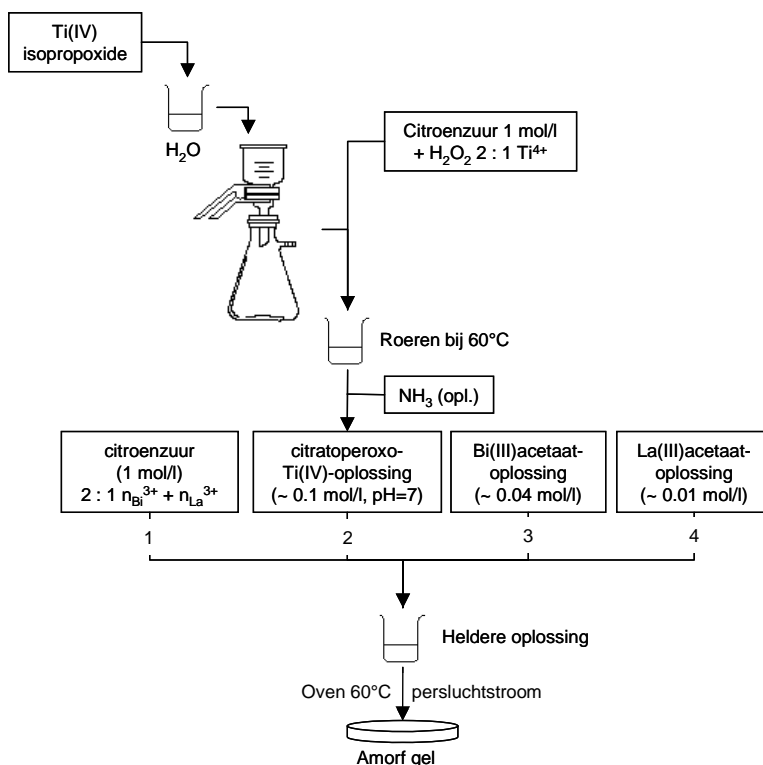
De optimalisatie van de gatering van een BiT oplossing werd uitgevoerd door middel van een volledig factorieel ontwerp (zie ook hoofdstuk 5) waarin de gevarieerde factoren de hoeveelheid HAc gebruikt voor de bereiding van de Bi(III)acetaat oplossing, de molaire ratio CZ: Bi^{3+} en de pH waren. De resultaten worden samengevat in Tabel 1. Slechts in zes gevallen werd een helder gel bekomen. De invloed van de hoeveelheid azijnzuur in de precursor op het gateringsgedrag blijkt verwaarloosbaar te zijn. Daarom lijkt het aangewezen steeds oplossingen met de minimale hoeveelheid azijnzuur te gebruiken. Een voldoende hoge citroenzuur concentratie (minimaal CZ: $\text{Bi}^{3+} = 3:1$) en een voldoende lage pH (3-4) zijn noodzakelijk voor het bekomen van een helder, amorf BiT-acetaat-citraatgel. Er wordt geen bijkomend NH_3 toegevoegd, het neerslag van bismutcitraat gaat terug in oplossing dankzij de ammoniak die aanwezig is in de Ti^{4+} -oplossing. De geleerbare oplossingen moeten echter onmiddellijk geëvaporeerd worden aangezien ze niet meer dan enkele dagen stabiel bleken te zijn tegen precipitatie. Dit fenomeen in de oplossing werd bestudeerd met cryo-transmissie elektronenmicroscopie, een elektronenmicroscopische techniek die toegepast wordt op ultrasnel ingevroren stalen waarvan de structuur goed overeenstemt met die van de oplossing [6]. Hieruit bleek dat enkele uren na samenvoegen van de oplossingen reeds deeltjes van 3-5 nm diameter in de oplossing aanwezig waren. Na een week werd een neerslag vastgesteld met het blote oog, dat na karakterisatie met EDX en elektronendiffractie tijdens een cryo-TEM studie van de aanwezige metaalionen enkel Bi^{3+} bleek te bevatten en amorf was.

	<i>BiAc₃-opl. 1</i>	<i>BiAc₃-opl. 2</i>	<i>BiAc₃-opl. 3</i>
--	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

CZ:Bi	6 ml HAc per g BiAc ₃		10 ml HAc per g BiAc ₃		15 ml HAc per g BiAc ₃	
	pH	Resultaten	pH	Resultaten	pH	Resultaten
	4,4	X	3,8	X	4,0	X
	7	X	8	X	7	X
	9	X	9	X	9	X
	4,6	X	3,6	X	3,7	X
	7	X	8	X	7	X
	9	X	9	X	9	X
	3,8	Helder	3,6	Helder	3,0	Helder
	7	X	7	X	7	X
	9	X	9	X	9	X
	3,9	Helder	3,4	Helder	3,0	Helder
	7	X	7	X	7	X
	9	X	9	X	9	X

Tabel 1 Optimalisatie van CZ:Bi³⁺, HAc:Bi³⁺ en pH voor de gelering van een BiT oplossing

Heldere BLT-gels konden eveneens bereid worden door evaporeren van oplossingen waaraan citroenzuur was toegevoegd tot $n_{CZ} : (n_{Bi} + n_{La}) = 3:1$ en met $pH = 3.5$ ($n =$ aantal mol). Wanneer CZ slechts in een molaire verhouding van 2:1 ten opzichte van $(n_{Bi} + n_{La})$ werd toegevoegd, werd een opaak gel bekomen dat echter toch nog amorf was, zoals werd aangetoond met XRD. Als voorbeeld wordt in Figuur 3 een overzicht gegeven van heel de syntheroute die leidt tot de vorming van een BLT-acetaat-citraatoplossing en -gel. Met de hierin weergegeven volgorde van samenvoegen, kon de vorming van een neerslag van bismutcitraat vermeden worden.



Figuur 3 Stroomschema voor de synthese van een BLT-acetaat-citraatgel

4.3 Thermische ontbinding

De thermische ontbinding van het gel is noodzakelijk om de organische componenten te verwijderen en aldus de transformatie naar een oxide mogelijk te maken. Uit de studie van de thermische ontbinding kan echter ook informatie gehaald worden omtrent de structuur van het gel, zoals later zal blijken. De chemische reacties die plaatsgrijpen tijdens de thermische ontbinding werden bestudeerd met TGA-FTIR, TGA-MS en HT-DRIFT. Zowel TGA-FTIR als TGA-MS laten toe de tijdens de ontbinding vrijkomende gassen te bestuderen, maar ze worden hier gebruikt als complementaire technieken. In TGA-FTIR worden de moleculen als zodanig gedetecteerd, wat hun identificatie vergemakkelijkt. Maar doordat de infraroodpieken vaak overlappen, kan het voorkomen dat bepaalde pieken over het hoofd gezien worden. In TGA-MS daarentegen worden de gasmoleculen gefragmenteerd tijdens de ionisatie, wat de interpretatie van de spectra bemoeilijkt, maar er is een grotere kans om een ion aan te treffen dat niet spectraal geïnterfereerd is. Bovendien heeft TGA-MS een lagere detectielimiet. Zo kan water bijvoorbeeld gemakkelijk gedetecteerd worden als het ion met $m/z=18$ in TGA-MS, terwijl het in FTIR enkel brede banden vertoont in de gebieden tussen 2200-1200 en 4000-3400 cm^{-1} , waar nog vele andere absorptiebanden gelegen zijn. Om fragmentatie van H_2O tot OH ($m/z = 17 = \text{NH}_3$) te vermijden en interferentievrije detectie van NH_3 mogelijk te maken, kan de ionisatie-energie ingesteld worden op 20 eV. Tenslotte is het een belangrijk voordeel van MS dat ook IR niet-actieve moleculen, zoals O_2 , gedetecteerd kunnen worden.

Met HT-DRIFT werden de chemische wijzigingen in de vaste fase bestudeerd tot een temperatuur van 400°C in droge lucht (gedroogd over een Chrompack gas clean moisture filter) en tot 700°C in inerte atmosfeer (Ar). Hogere temperaturen zijn niet mogelijk, aangezien zij tot beschadiging van het HT-DRIFT compartiment zouden leiden. Daarom worden de gels opgewarmd tot hogere temperaturen in een TG-oven waarna een DRIFT spectrum van het bekomen product wordt opgenomen bij kamertemperatuur.

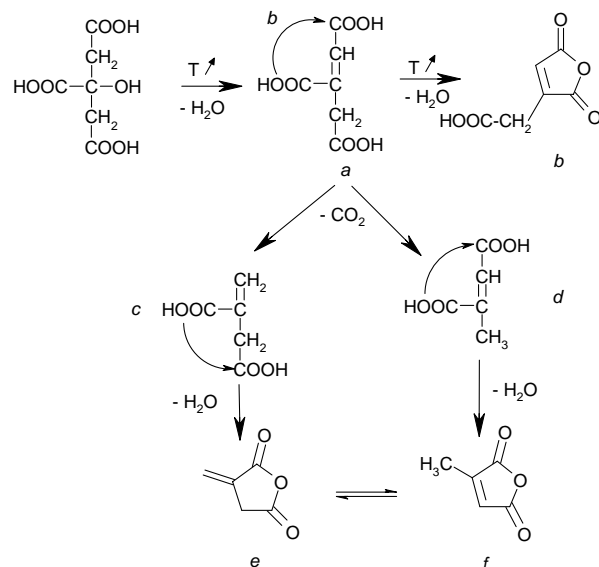
Een Bi^{3+} -, een La^{3+} -, een Ti^{4+} - (zie §3.5.1), een BiT- en een BLT-(acetaat-)citraatgel alsook een metaalvrij ammoniumcitraatgel bij pH=3.5 werden bestudeerd. Ook bismutacetaat en lanthaanacetaat werden opgemeten ter vergelijking. Al deze acetaat-citraatgels, zowel metaalvrij gel, monometalaal- als multimetalaal- gels, bleken een sterk gelijkend decompositiemechanisme te vertonen, wat wordt toegeschreven aan de sterke overeenkomsten in hun samenstelling. Om niet in herhaling te vallen, zal hier enkel wat dieper ingegaan worden op de thermische ontbinding van het BLT-acetaat-citraatgel, liever dan systematisch elk gel tot in detail te bespreken. Opmerkelijke afwijkingen van het BLT-ontbindingspatroon die werden vastgesteld voor de andere gels zullen echter wel aangestipt worden. De ontbinding van een ammoniumcitraat gel bij pH=8.5 werd uitvoerig besproken door K. Van Werde [7,8].

4.3.1 Opname van referentieverbindingen met TGA-MS [9]

Alvorens aan de interpretatie van de gelontbinding te beginnen, was het aangewezen om een aantal referentieverbindingen op te meten met TGA-MS om gemakkelijker het voorkomen van bepaalde massafragmenten in het massaspectrum te relateren aan de producten waarvan zij afkomstig zijn. Natuurlijk bestaan er databanken, zoals NIST Chemistry Webbook [10], met daarin de massaspectra van sommige van deze producten, maar deze worden meestal opgenomen bij een ionisatie-energie van 70 eV. Een spectrum opgenomen bij 20 eV zal hiervan verschillen onder andere omwille van een verschillende fragmentatie.

De eerste referentieverbinding die werd opgenomen was azijnzuur. Azijnzuur is vluchtig, zodat het mogelijk was een massaspectrum op te nemen bij kamertemperatuur door een open flesje ervan voor het MS capillair te houden. Hieruit werd besloten dat uit azijnzuur door fragmentatie ionen met $m/z = 15$ (CH_3^+), 42 (CH_2CO^+), 43 (CH_3CO^+), 45 (COOH^+), 59 (CH_3COO^+) en 60 (CH_3COOH^+) geproduceerd worden.

De thermische ontbinding van citroenzuur is reeds beschreven in de literatuur [11,12]. Ze blijkt te verlopen via een reeks decarboxylerings- en dehydratatiereacties (Figuur 4). Als intermediären komen onder andere aconitisch zuur (*a*), aconitisch anhydride (*b*), itaconisch zuur (*c*) en citraconisch zuur (*d*) als ook de respectievelijke anhydrides (*e* en *f*) voor.



Figuur 4 Thermisch ontbindingsmechanisme voor citroenzuur [6,7]

Daarom werden zowel citroenzuur als de vijf vernoemde intermediairen opgewarmd in He (100 ml/min) in de TGA aan dezelfde opwarmingsnelheid als het BLT-gel (10°C/min) en simultaan werden massaspectra van de evoluerende gassen opgenomen. Al deze massaspectra waren zeer gelijkaardig, wat begrijpelijk is aangezien gedeeltelijke ontbinding plaatsvindt tijdens opwarmen in de TGA. Citroenzuur en al zijn onderzochte intermediairen gaven vijf dezelfde ionen (zie Tabel 2) waarvan 39 en 68 de meest intense waren. Citroenzuur zelf en de carbonzuurintermediairen gaven nog aanleiding tot vrijstelling van water ($m/z = 18$) en CO_2 ($m/z = 44$), wat zijn oorsprong vindt in de thermische ontbinding ervan door dehydratatie en decarboxylering. Voor alle carbonzuren werd eveneens het COOH^+ ($m/z = 45$) fragment gedetecteerd terwijl het fragment met $m/z = 43$ werd gemeten voor alle zuren behalve citraconisch zuur (d). Dit is waarschijnlijk te wijten aan het ontbreken van een $-\text{CH}_2\text{COOH}$ groep in dit laatste.

	39	C_3H_3^+
	40	C_3H_4^+
	41	$^{13}\text{C}_3\text{H}_4^+$ of C_3H_5^+
	68	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$
	112	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3^+$ (= e of f)
	18	H_2O^+
	44	CO_2^+
	45	COOH^+
Alle carbonzuren, behalve d	43	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$

Tabel 2 Toewijzing van massafragmenten gedetecteerd voor citroenzuur en zijn ontbindingsintermediairen in TGA-MS

Twee conclusies kunnen getrokken worden uit deze experimenten. Ten eerste kunnen de ionen met $m/z = 39$ and 68 beschouwd worden als indicatoren voor de ontbinding van citroenzuur. Ten tweede is het onmogelijk gebleken om met behulp van TGA-MS een onderscheid te maken tussen citroenzuur en de diverse intermediairen ervan, te wijten aan decompositie. Ook in TGA-FTIR van acetaatbevattende gels is de identificatie van deze zuren en cyclische anhydriden haast onmogelijk omwille van de interferentie met azijnzuurvibraties die de hele regio tussen 1400 en 960 cm^{-1} innemen en ook door interferentie met de azijnzuur $\text{C}=\text{O}$ stretch (1785 cm^{-1}).

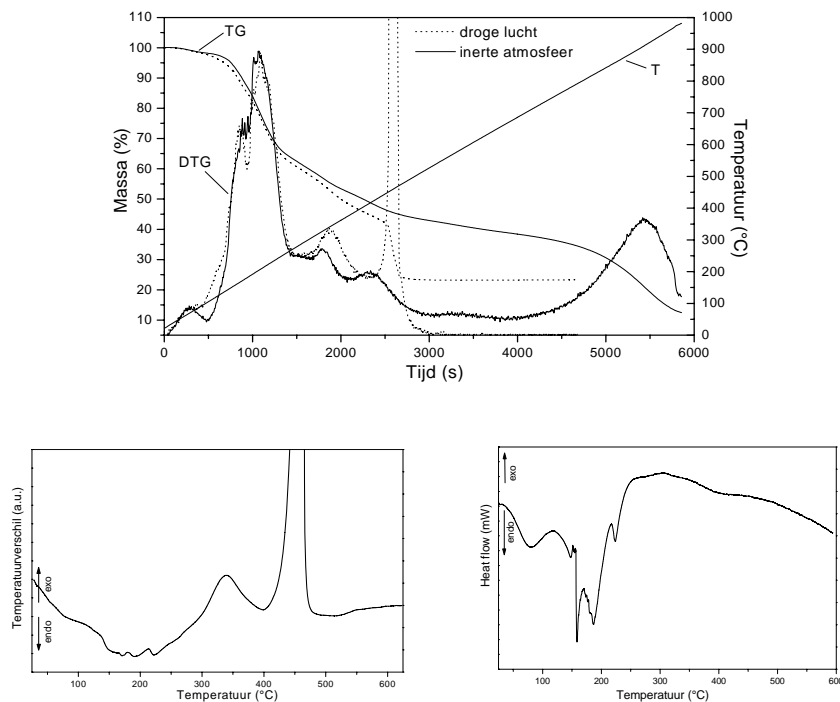
4.3.2 Thermische ontbinding van een BLT-acetaat-citraatgel [9]

Het gel waarvan de thermische ontbinding bestudeerd werd, was bereid uit een bismutacetaat oplossing met 8 ml azijnzuur per gram bismutacetaat, de lanthaanacetaat oplossing en de citratoperoxo-Ti(IV)-oplossing. Citroenzuur werd in een 2:1 molaire verhouding ten opzichte van de som van Bi^{3+} en La^{3+} toegevoegd.

Uit het HT-DRIFT spectrum van het BLT-gel bij kamertemperatuur (zie Figuur 6) kan informatie gehaald worden omtrent de gelstructuur. Het gel kan bestaan uit

citrato-(peroxo-) en eventueel acetato- of aqua-, oxo- en hydroxo-complexen van de metaalionen, die in de holten zitten van een matrix van ammoniumcitraat en ammoniumacetaat, aan elkaar gebonden door middel van waterstofbruggen met NH_4^+ [5]. Hiervoor vindt men de volgende aanwijzingen. Het gebied rond 3000 cm^{-1} vertoont één extreem brede band, die toegewezen wordt aan de rekvibraties van via waterstofbruggen gebonden O-H groepen van residuele H_2O solventmoleculen (rond 3500 cm^{-1}), aan de aanwezigheid van ammoniumgroepen (N-H rek, $3300\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$) en aan de O-H rekvibraties van carbonzuren ($3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$). Natuurlijk zijn ook de C-H rekvibraties van de citraat en acetaat ionen in deze regio gesitueerd (rond 2900 cm^{-1}). Een tweede, belangrijk golfgetalinterval is dat tussen 1830 en 1500 cm^{-1} , waar de carbonylrekvibratie van carbonzuren en carboxylaatrekvibraties aangetroffen worden. De banden bij 1575 cm^{-1} (ν_{as}) en 1400 cm^{-1} (ν_{s}) worden toegeschreven aan de carboxylaatfuncties van acetaat en citraat ionen die ionair gebonden kunnen zijn aan ammonium of metaalionen ofwel kunnen coördineren aan de metaalionen. De absorptieband bij 1080 cm^{-1} wordt toegeschreven aan de alcohol of alkoxide C-O rekvibratie van citroenzuur (C-OH of C-OM respectievelijk). De banden bij 800 en 650 cm^{-1} worden toegewezen aan de $\nu(\text{O-O})$ van het peroxoligand en de $\nu(\text{M}<\text{O}_2)$ [13].

Alle thermische analyses werden uitgevoerd aan een opwarm snelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in een gasdebiet van $100\text{ ml}/\text{min}$ (droge lucht, D.L., een synthetisch mengsel van 20% O_2 en 80% N_2 dat gedroogd wordt over een Chrompack gas clean moisture filter, of inert gas, zijnde Ar of He).



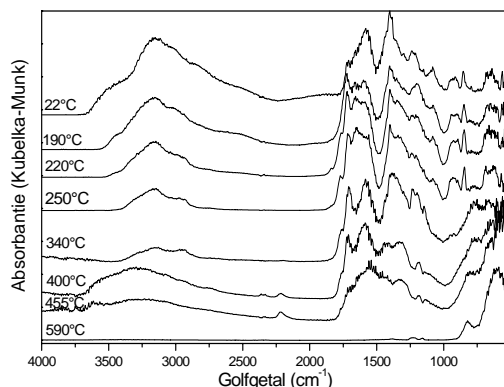
Figuur 5 a) TGA en DTG van het BLT-acetaat-citraatgel ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$ droge lucht of He), b) DTA in droge lucht, c) DSC in inerte atmosfeer

4.3.2.1 Thermo-oxidatieve ontbinding in droge lucht

De TGA en DTG opgenomen in droge lucht worden getoond in Figuur 5a. De BLT-gelontbinding gebeurt

in vier “stappen” die een maximale snelheid hebben bij 80, 190, 340 en 455 °C. Uit een DTA (Differentiële Thermische Analyse) meting (Figuur 5b) blijkt dat de eerste twee stappen endotherm verlopen, terwijl de twee volgende stappen exotherm zijn. De tweede stap is erg breed en lijkt twee maximale snelheden te omvatten in de DTG. Dit is een aanwijzing dat er verschillende overlappende processen plaatsvinden. De laatste twee stappen worden in inerte atmosfeer niet teruggevonden bij exact dezelfde temperatuur wat erop wijst dat O₂ uit het omgevende gas hierin een rol speelt.

De interessantste HT-DRIFT spectra worden getoond als functie van de temperatuur in Figuur 6.



Figuur 6 HT-DRIFT spectra van het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Een selectie van bepaalde ionabundanties en geïntegreerde absorpties van karakteristieke IR vibraties wordt getoond als functie van de tijd in Figuur 7 en 8. De TGA-FTIR integraties werden berekend voor de volgende golfgetalintervallen: 2268-2395 cm⁻¹ (asymmetrische rekvibratie van CO₂), 2217-2137 cm⁻¹ (koolstofmonoxidevibratie), 1840-1723 cm⁻¹ (carbonylrekvibratie ν (C=O) van azijnzuur) en 940-913 cm⁻¹ (NH₃ rocking). De toewijzing van de belangrijkste massafragmenten en IR banden gedetecteerd in respectievelijk TGA-MS en TGA-FTIR wordt samengevat in Tabel 3, samen met de temperaturen waarbij de betrokken verbindingen pieken.

Eerste (25-110°C) en tweede ontbindingsstap (110-260°C)

Rond 80°C wordt enkel water gedetecteerd ($m/z=18$) in TGA-MS. Het massaverlies in wat de eerste ontbindingsstap genoemd werd, moet aldus toegeschreven worden aan het verdampen van residueel solvent (H₂O) uit het staal.

Wanneer het brede temperatuurgebied rond 200°C, wat hier de “tweede stap” genoemd wordt, onder de loep genomen wordt, wordt het duidelijk dat hier verschillende, overlappende processen plaatsgrijpen.

Bij 150°C wordt een eerste piek van NH₃ waargenomen in zowel TGA-MS als -FTIR. Dit wordt toegewezen aan de ontbinding van ammoniumcitraat en -acetaat, die gevormd werden uit het ammonium aanwezig in de Ti⁴⁺ precursoroplossing en de overmaat citroenzuur of het azijnzuur dat in de Bi³⁺- en La³⁺-oplossingen aanwezig was. Hierdoor wordt ammoniak en het vrije carbonzuur gevormd. Het ontstane ammoniak ($m/z = 17$) wordt onmiddellijk vrijgesteld, direct gevolgd door azijnzuur (zie Figuur 7 en 8) aangezien zijn kookpunt (118°C) bij 150°C reeds overschreden is. Enkel de curve van $m/z = 60$ wordt weergegeven in Figuur 7, maar ook andere fragmenten (15, 42, 43, 45, 59, 60) werden gedetecteerd en toegewezen aan azijnzuur bij deze temperatuur. Er wordt geen azijnzuur gedetecteerd boven 230°C, wat erop wijst dat de acetaatgroepen niet of slechts heel zwak, met andere woorden niet-coördinatief, gebonden waren aan de metaalionen. Hierbij moet opgemerkt worden dat in de ontbinding van bismutacetaat, azijnzuur gedetecteerd werd tot 320°C en voor lanthaanacetaat werd het zelfs nog gedetecteerd rond 370°C (TGA-FTIR). Ook in het HT-DRIFT spectrum (Figuur 6) bij 190°C komt het drogen van het staal en het verdwijnen van ammoniak naar voren in de intensiteitsafname van de brede band rond 3500 cm⁻¹. De daaropvolgende vorming van vrije carbonzuren wordt duidelijk uit de vanaf 190°C toenemende intensiteit van de C=O rekvibratie bij ca. 1720 cm⁻¹.

Figuur 7 Geselecteerde ionabundanties in functie van de tijd opgemeten met TGA-MS aan het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100ml/min D.L.)

Figuur 8 Geselecteerde geïntegreerde absorpties in functie van de tijd opgemeten met TGA-FTIR aan het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Bij 205°C wordt water vrijgesteld, te samen met de massafragmenten 39 ($C_3H_3^+$) en 68 ($C_4H_4O^+$, Figuur 7). De laatste twee vertonen hetzelfde profiel in functie van de tijd, waaruit kan afgeleid worden dat ze fragmenten zijn van eenzelfde molecule. Deze gasvormige reactieproducten tonen aan dat bij 205°C het citroenzuur, gevormd uit ammoniumcitraat, is begonnen te ontbinden. Dehydratatie tot aconitisch zuur is hierbij de eerste stap.

TGA-MS			
m/z	Fragment(en)	Pieken in D.L. bij temperatuur (°C):	Pieken in He bij temperatuur (°C):
15	CH ₃	185 – 340 – 455	180 – 330 – 430
17	NH ₃	150 – 240 – 455	200 (broad) – 440
18	H ₂ O	80 – 205 – 340 – 455	80 – 220 – 330
30	NO, CH ₂ NH ₂	455	195 – > 480
39	C ₃ H ₃ (*)	205	210 – 255
41	fragment van CH ₃ COOH C ₃ H ₃ (*) C ₂ H ₃ N	185 – 290 – 340 – 455	185 – 295 – 345 – 410
42	CH ₂ CO	185	180
43	CH ₃ CO	185 – 340 – 455	180 – 350
44	CO ₂	225 – 340 – 455	> 200
45	¹² COOH	185 – 340 – 455	180
46	NO ₂ ¹³ COOH (*, CH ₃ COOH)	185 – 340 – 455	180
60	CH ₃ COOH	185	180
68	C ₄ H ₄ O (*)	205 – 250	210 – 255
111	3-methyl-maleïmide C ₅ H ₅ NO ₂	215 – 255	215 – 255
TGA-FTIR			
Golfgetal / cm ⁻¹ :	Toewijzing:	Pieken in droge lucht bij temperatuur (°C):	Pieken in Ar bij temperatuur (°C):
667, 2330, 3615, 3715	CO ₂	225 – 340 – 455	225 – 320 – 420 – 590 – 870
2110, 2180	CO	340 – 455	> 720
930, 964, 1623, 3330	NH ₃	150 – 240 – 455	150 – 230 – 440 – 585
995, 1070, 1180, 1270, 1390, 1785, 3580	CH ₃ COOH	185	185

Tabel 3 Piektuetoewijzing en voorkomen van massafragmenten en IR banden in TGA-MS en TGA-FTIR van het BLT-gel in droge lucht en inerte atmosfeer, met (*) worden fragmenten van (ontbindingsintermediären van) citroenzuur aangeduid

Bij 225°C wordt een eerste maximum in de CO₂ evolutie gedetecteerd (Figuur 7 en 8), maar de vrijstelling ervan begon reeds rond 190°C. De oorsprong van CO₂ is in dit geval geen verbranding aangezien hetzelfde fenomeen wordt waargenomen in inerte atmosfeer (zie §4.3.2.2) en aangezien het proces endotherm verloopt. Het ontstaan van CO₂ wordt hier toegeschreven aan decarboxyleringsreacties die aconitisch zuur bijvoorbeeld kunnen omzetten tot itaconisch zuur of citraconisch zuur, die verder kunnen dehydrateren tot de overeenkomstige anhydrides (zie Figuur 4). In HT-DRIFT (Figuur 6) worden van 220-250°C twee zeer zwakke pieken gezien bij 1765 en 1840 cm⁻¹. Deze pieken worden toegeschreven aan deze cyclische anhydriden.

Samengevat kunnen we stellen dat tussen 200 en 275°C de ongecoördineerde overmaat citroenzuur

ontbindt met de vorming van H₂O, CO₂ en andere ontbindingsproducten tot gevolg. Tegelijk kunnen ook de ongecomplexeerde carboxylaatgroepen van citroenzuurliganden ontbinden, zoals duidelijk werd uit de ontbinding van het Ti⁴⁺-complex (§3.5.1).

Het ion met m/z = 111, dat in TGA-MS (Figuur 7) gedetecteerd werd rond 235°C, is echter geen fragment van citroenzuur, noch van zijn ontbindingsintermediaren. Dit ion zou

3-methyl-maleïmide (C₅H₅NO₂) kunnen zijn, een cyclisch imide met een structuur analoog aan die van citraconisch anhydride. De mogelijkheid bestaat immers dat een ammoniumcarboxylaat dehydrateert bij verwarmen, wat leidt tot de vorming van een amide [7]. De gevormde amides kunnen dezelfde reacties ondergaan als hun citroenzuuranaloo, zoals een cyclisatie tot het vernoemde product. De vorming van amides kan ook een verklaring zijn voor het verschijnen van een tweede maximum in de NH₃ evolutie bij 240°C. Het is immers mogelijk dat de gevormde amides hier gedeeltelijk gehydrolyseerd worden door het water dat gelijktijdig vrijgesteld wordt. Rond 290°C piekt een fragment met m/z = 41. Hetzelfde fenomeen wordt waargenomen wanneer een ammoniumcitraatgel (pH = 3,5) ontbonden wordt (10°C/min, 100 ml/min D.L.). De oneven massa kan erop wijzen dat dit fragment een oneven aantal stikstofatomen bevat, dus mogelijk gaat het om C₂H₃N⁺ ([CH₂=C=N-H]⁺) gevormd door McLafferty omlegging uit een nitrile [14], dat ontstond uit een amide door dehydratatie.

Derde ontbindingsstap (260-420°C)

Rond 340°C vindt de derde stap in de thermo-oxidatieve ontbinding van het BLT-gel plaats. De fragmenten en verbindingen die gedetecteerd werden in TGA-MS en/of TGA-FTIR (Figuur 7 en 8) zijn CH₃⁺, CH₂NH₂⁺ of NO⁺, C₃H₅⁺ of C₂H₃N⁺, CH₃CO⁺, COOH⁺ of ¹³CO₂⁺, H₂O⁺, CO en CO₂. Deze fragmenten tonen aan dat er nog steeds stikstofbevattende organische verbindingen bestaan bij deze temperaturen, die verbranden of decarboxyleren en dehydrateren, in tegenstelling tot de referentiezuuren en -anhydrides die reeds volledig ontbonden en verdampt waren bij temperaturen beneden 250°C (opgewarmd aan 10°C/min in 100 ml/min D.L.). In HT-DRIFT (Figuur 6) verdwijnt de band bij 1080 cm⁻¹ (ν(C-O)) in de loop van de derde ontbindingsstap en de carboxylaatbanden bij 1575 en 1400 cm⁻¹ verminderen eveneens sterk in intensiteit. Dit is te wijten aan de decompositie van de citraatliganden die aan de metaalionen gecoördineerd waren. Na het breken van de C-O binding, worden dus de brokstukken van de voormalige liganden ontbonden. Helemaal aan het begin van de derde ontbindingsstap, met name bij 280°C, verdwijnt de ν(O-O) van het peroxoligand, net zoals in de ontbinding van het kristallijne Ti⁴⁺-complex (§3.5.1). Tegelijk worden er in de regio beneden 1000 cm⁻¹ nieuwe brede banden waargenomen, die sterker worden rond 400°C. Zij kunnen toegeschreven worden aan M-O vibraties.

Hieruit kan besloten worden dat tijdens de derde ontbindingsstap de citraatliganden, of de brokstukken ervan, ontbonden worden met behoud van bestaande en eventueel de vorming van nieuwe M-O bindingen tot gevolg.

Vierde ontbindingsstap (420-500°C)

De laatste ontbindingsstap heeft plaats rond 455°C. In TGA-MS wordt een sterke afname van het signaal bij m/z = 32 (O₂⁺, niet getoond) waargenomen tot ver beneden het achtergrondniveau van droge lucht (mengsel van 20% O₂ in N₂). Dit wijst op zuurstofconsumerende reacties. Als resultaat van het tijdelijke gebrek aan zuurstof ontstaan decompositieproducten zoals NH₃, organische verbindingen (C₃H₅⁺ of C₂H₃N⁺, CH₃⁺, CH₃CO⁺, COOH⁺), en gedeeltelijk geoxideerde verbrandingsproducten, zoals NO en CO, die tesamen met de volledige verbrandingsproducten CO₂, H₂O en NO₂ vrijgesteld worden. De stikstofbevattende verbindingen kunnen voortkomen uit de amides die in het gel gevormd worden tijdens de thermische behandeling, zoals hierboven beschreven. In de HT-DRIFT spectra (Figuur 6) bij 400 en 455°C is er een absorptieband bij ca.

2215 cm⁻¹ die kan toegeschreven worden aan koolmonoxide dat in dit temperatuursinterval vrijgesteld wordt (zie TGA-EGA) en geadsorbeerd is aan de vaste fase [7] of in de atmosfeer binnen het HT-DRIFT staalcompartiment aanwezig is. In tegenstelling tot het BLT-gel, zal een ammoniumcitraatgel (pH = 3.5) slechts ontbonden zijn bij ca. 650°C. Dit kan wijzen op een katalytisch effect van de metaalionen. In het HT-DRIFT spectrum bij 590°C worden geen absorpties van organische stoffen meer aangetroffen. Er zijn enkel twee banden bij 820 en 590 cm⁻¹ die toegeschreven kunnen worden aan de Ti-O rekvibraties in octaëdrale TiO₆²⁻ groepen, in overeenstemming met bismuttitanaatbanden bij 810 en 580 cm⁻¹ [15].

De laatste stap wordt bijgevolg beschouwd als de exotherme verbranding van alle organisch materiaal dat

nog in het gel overblijft, maar niet meer coördinatief gebonden is aan de M^{n+} .

4.3.2.2 Thermische ontbinding in inerte atmosfeer

De ontbinding gebeurt in inerte atmosfeer zeer geleidelijk. Het thermogram en de DTG van het BLT-gel in inerte atmosfeer wordt getoond in Figuur 5a. De ontbinding in inerte atmosfeer kan opgedeeld worden in zes stappen met een maximale ontbindingssnelheid bij 70, 200, 330, 420, 590 en 910°C respectievelijk, maar ze zijn niet goed afgelijnd. Uit een DSC (Differentiële Scanning Calorimetrie) meting bleek dat alle stappen endotherm verlopen (Figuur 5c) in tegenstelling tot de thermo-oxidatieve ontbinding.

De chemische transformaties in de vaste fase kunnen afgeleid worden uit de HT-DRIFT meting (Figuur 9). De resultaten van de TGA-MS en TGA-FTIR metingen in He en Ar respectievelijk worden samengevat in Tabel 3 en getoond in Figuur 10 en 11.

Figuur 9 HT-DRIFT spectra van het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100 ml/min Argon)

Eerste, tweede en derde ontbindingsstap (25-375°C)

De ontbinding in inerte atmosfeer vertoont in het lage-temperatuurgebied (25-375°C) dezelfde drie stappen als degene die in droge lucht waargenomen werden. Rond 70°C wordt residueel water ($m/z=18$) uit het gel verwijderd. Tussen 100 en 300°C worden een groot aantal fragmenten en verbindingen gedetecteerd. NH_3 komt vrij in twee stappen, wat duidelijk te zien is in de TGA-FTIR meting (Figuur 11). In de eerste wordt het onmiddellijk gevolgd door azijnzuur (FTIR en MS $m/z = 60$; Figuur 10 en 11), terwijl het in de tweede stap gevolgd wordt door verschillende fragmenten van (ontbindingsintermediären van) citroenzuur (H_2O , CO_2 , C_3H_3^+ , C_3H_5^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$) en door

3-methyl-maleïmide ($m/z=111$). Hieruit blijkt dat de ontbinding van ammoniumacetaat voorafgaat aan die van ammoniumcitraat. Tussen kamertemperatuur en 200°C is ook in HT-DRIFT (Figuur 9) het verzwakken van de O-H en N-H rekvibraties duidelijk, wat eveneens wijst op het ontbinden van NH_4OOC -groepen. Van 220°C tot 250°C worden weerom cyclische anhydrides vastgesteld in HT-DRIFT. Tussen 305 en 355°C worden CO_2 , H_2O , C_3H_5^+ of $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$, CH_3^+ en CH_3CO^+ gedetecteerd, wat te wijten is aan de ontbinding van de citraatliganden. Gezien het ontbreken van zuurstof in de atmosfeer, worden deze liganden niet verbrand vlak na loskomen van de metaalionen. Desondanks wordt CO_2 vrijgesteld, wat aantoont dat er inderdaad decarboxyleringsreacties optreden, maar er blijven nog carboxylaatrekvibraties bij 1575 en 1400 cm^{-1} aanwezig, wat erop wijst dat de decarboxylering niet volledig gebeurt. De band bij 1080 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$) verdwijnt in de loop van de derde ontbindingsstap rond 330°C.

Figuur 10 Geselecteerde ionabundanties in functie van de tijd opgemeten met TGA-MS aan het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100ml/min He)

Figuur 11 Geselecteerde geïntegreerde absorpties in functie van de tijd opgemeten met TGA-FTIR aan het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100 ml/min Argon)

Vierde en verdere ontbindingsstappen (375-950°C)

De ontbindingsstappen bij hogere temperaturen verschillen wel van de thermo-oxidatieve ontbinding. Rond 420°C worden CO_2 , NH_3 , CH_3^+ en C_3H_5^+ of $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ gedetecteerd (zie figuur 10 en 11), wat eveneens werd vastgesteld voor een ammoniumcitraatgel (pH=3.5) in de TGA-MS. Het detecteren van ammoniak bij deze hoge temperatuur, kan verklaard worden door de ontbinding van amides of nitriles. Ook de vrijstelling van HCN ($m/z= 27$, niet getoond) werd gedetecteerd tussen 375 en 650°C). Boven 400°C beginnen alle banden in het HT-DRIFT spectrum (Figuur 9) aan intensiteit te verliezen, wat wijst op een graduele ontbinding (pyrolyse) van het organisch residu. Er verschijnen echter geen oxidebanden beneden 750 cm^{-1} bij temperaturen lager dan 700°C. Bij erg hoge temperaturen (> 750°C) wordt een toename van het CO signaal gedetecteerd in FTIR (Figuur 11). Als het gel verder wordt verwarmd tot 1000°C, wordt na een isothermale periode van een half uur bij deze temperatuur een wit residu bekomen. Het DRIFT spectrum (niet getoond) hiervan vertoont enkel een brede band gecentreerd rond 595 cm^{-1} , wat erop wijst dat er geen organische componenten meer overblijven. Het gevormde product heeft echter niet de Aurivilliusstructuur. Dit kan toegeschreven worden aan de verdamping van Bi_2O_3 bij deze hoge temperatuur. Anderzijds kan niet worden uitgesloten dat er metaalcarbiden of -nitriden gevormd zijn.

Er kan geconcludeerd worden dat boven 400°C een zeer trage en geleidelijke ontbinding van de (stikstofbevattende) residuele organische verbindingen plaatsgrijpt, die niet volledig is tot 1000°C.

4.3.3 Monometaalion-gelontbinding

4.3.3.1 Bi^{3+} -acetaat-citraatgelontbinding

Thermo-oxidatieve ontbinding van bismutacetaat

Bismutacetaat zelf is reeds volledig ontbonden bij 340°C (1.5 h flushtijd, daarna 10°C/min, 100 ml/min D.L.). De ontbinding ervan verloopt via het basisch acetaat, $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{COO})$, dat gevormd is bij

250°C [2]. Dit werd bevestigd in onze TGA-EGA (Figuur 12a) en HT-DRIFT metingen. Vermits in TGA-MS beneden 250°C enkel fragmenten met m/z= 15, 42, 43, 45 en 60 gedetecteerd worden, moet het hier gaan om vrijstelling van azijnzuur via hydrolyse volgens reactie (1). Het vereiste water kan uit de omgeving afkomstig zijn, aangezien in TGA-MS een daling van het ion met m/z=18 (H₂O) beneden de achtergrondwaarde van “droge” lucht werd waargenomen (Figuur 13).

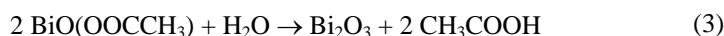
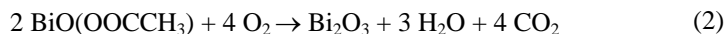


Figuur 12 TGA-FTIR van BiAc₃: a) TGA en DTG (10 °C/min, 100 ml/min D.L.),
b) gasfase FTIR spectrum bij 270°C

Het ontstane azijnzuur ontbindt gedeeltelijk tot keteen (CH₂=C=O), wat blijkt uit de aanwezigheid van m/z=42 in TGA-MS en de absorptieband bij 2144 cm⁻¹ (uit-faserekvibratie) in TGA-FTIR bij 270°C (Figuur 12b) [16].

Figuur 13 Ionabundantie van H₂O (m/z=18) in functie van de tijd (TGA-MS van BiAc₃)

Vervolgens ontbindt het gevormde basisch acetaat verder tot het oxide met vrijstelling van water, aceton, koolstofdioxide en azijnzuur (niet getoond). Bovendien wordt een sterke daling van de O₂-druk (m/z = 32) beneden de achtergrondwaarde van droge lucht waargenomen in TGA-MS, wat wijst op een verbruik van zuurstof en dus op een verbranding, die kan leiden tot de vorming van water en CO₂ (reactie 2). Het ontstane water kan reageren met het basisch acetaat tot vorming van azijnzuur (reactie 3). Een mogelijke ontbindingsreactie die leidt tot de vorming van aceton is reactie (4).



Thermo-oxidatieve ontbinding van het Bi³⁺-acetaat-citraatgel

De ontbinding van elk monometaalion-gel wordt vergeleken met die van het BLT-gel in Figuur 14. De DTG's zijn verschoven en op verschillende schalen weergegeven langs de ordinaat om de leesbaarheid te vergroten.

De ontbinding van het Bi³⁺-acetaat-citraatgel verloopt veeleer analoog aan de ontbinding van het BLT-gel. De achtereenvolgende ontbindingsstappen vinden plaats in ongeveer dezelfde temperatuurgebieden en met vrijstelling van dezelfde gasvormige producten. Ook in de vaste fase werden analoge transformaties gedetecteerd met HT-DRIFT. In de ontbindingsstap rond 320°C van het Bi³⁺-gel wordt echter nog NH₃ en 3-methylmaleïmide gedetecteerd in TGA-MS en/of -FTIR, in tegenstelling tot het BLT-gel (1^{ste} NH₃ evolutie van 100-275°C). De TGA-MS van ammoniumcitraat (pH=3.5) toont aan dat ook hier geen NH₃ meer vrijkomt bij deze temperaturen, wat erop wijst dat in dit temperatuursgebied het ammoniumacetaat en -citraat reeds volledig ontbonden zijn tot zuren en amiden. Eén hypothese is dat ammoniak coördineert met het Bi³⁺ wanneer het geprecipiteerde bismutcitraat terug in oplossing gebracht wordt met NH₃ (zie §4.1.2), waardoor een complex ontstaat waarin NH₃ thermisch stabiel is tot deze hoge temperaturen. Een andere mogelijke verklaring is dat hier de hydrolyse van een specifiek amide plaatsgrijpt, onder invloed van water, dat in dit temperatuurgebied eveneens vrijgesteld blijkt te worden.

Figuur 14 Vergelijking van TGA's en DTG's van monometaalion-acetaat-citraatgels met het BLT-acetaat-citraatgel (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

4.3.3.2 La³⁺-acetaat-citraatgelontbinding

Thermo-oxidatieve ontbinding van lanthaanacetaat

De thermo-oxidatieve ontbinding van lanthaanacetaat werd in de literatuur beschreven door Hussein [17]. Volgens Hussein verloopt de ontbinding als volgt. In een eerste stap bij 130°C (20°C/min in lucht) zal La(CH₃COO)₃·1.5H₂O een halve molecule water verliezen, leidend tot de vorming van La(CH₃COO)₃·H₂O. Dit zal bij 180°C volledig ontwateren tot La(CH₃COO)₃. Vervolgens (210°C) treedt er een structurele verandering op, waarbij geen gewichtsverlies optreedt, maar wel een significante vermindering van de kristalliniteit. Bij 310°C wordt azijnzuur vrijgesteld, wat toegeschreven werd aan de hydrolyse van acetaationen aan de oppervlakte. Tussen 340 en 450°C treden een aantal sterk overlappende processen op. Een hypothetische reactie leidend tot de vorming van een niet aangetoond La₂(CO₃)₃ zou volgens Hussein de oorzaak zijn van de vrijstelling van aceton. De vorming van een kristallijn dioxymonocarbonaat, La₂O₂CO₃, werd wel aangetoond bij 600°C door middel van IR en XRD spectra. Tenslotte gebeurt de ontbinding van het dioxymonocarbonaat tot het oxide bij 700°C. De resultaten van Hussein stemmen zeer goed overeen met de eigen thermische analyse (Figuur 15).

Figuur 15 TGA en DTG van LaAc₃ (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Thermo-oxidatieve ontbinding van het La³⁺-acetaat-citraatgel

De thermische ontbinding van het La³⁺-gel verloopt echter analoog aan de ontbinding van het BLT-gel (zie Figuur 14), althans tot ca. 450°C.

Figuur 16 Geïntegreerde absorptie van CO₂ (2330 cm⁻¹) uit TGA-FTIR en ionabundantie bij m/z=30 (NO) uit TGA-MS van een La³⁺-acetaat-citraatgel in functie van de tijd (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Boven 450°C volgen echter nog twee zeer kleine gewichtsverliezen bij 570 en 650°C. Uit de EGA blijkt dat er in het eerste gebied rond 570°C CO₂ en NO (m/z=30) vrijgesteld worden, terwijl in het tweede gebied enkel nog CO₂ vrijkomt (Figuur 16). Dit wijst respectievelijk op een verbranding van een stikstofbevattend organisch materiaal en de ontbinding van een (oxy)carbonaat tot een oxide.

De organische verbindingen en het gevormde lanthaandioxymonocarbonaat werden geïdentificeerd door middel van DRIFT metingen bij kamertemperatuur van stalen die waren opgewarmd in een TG-oven (Figuur 17). In het spectrum bij 455°C herkent men nog C-H, N-H en O-H rekvibraties (ca. 3000 cm⁻¹) alsook carboxylaatrekvibraties (1550 en 1400 cm⁻¹). Hier is er dus nog een rest van de organische gelmatrix over. In de spectra bij hogere temperaturen (530-625°C) daarentegen verdwijnen deze vibraties. Er komen echter wel nog absorptiebanden bij 2175, 2000 en 1940 cm⁻¹ voor. Deze zouden kunnen worden toegewezen aan cyanides, ketenen (>C=C=O) en CO dat geadsorbeerd kan zijn aan het vaste staal, of in gasvormige toestand in het DRIFT compartiment aanwezig is [7,16]. Bovendien herkent men bij 530°C, 580 en 625°C de dubbel opgesplitste carbonaatbanden (ca. 1460 en 1360 cm⁻¹) van La₂O₂CO₃ type I. Bij 660°C is dit omgezet tot La₂O₂CO₃ van het type IA, dat gekarakteriseerd wordt door een drievoudige opsplitsing van zijn IR carbonaatbanden (1505, 1450 en 1360 cm⁻¹). In de literatuur vindt men dat er drie polymorfe kristallijne vormen bestaan van La₂O₂CO₃, die alle gelaagde structuren zijn, opgebouwd uit afwisselende lagen van (La₂O₂²⁺)_n polykationen en CO₃²⁻ groepen. Type I is pseudo-tetragonaal, type IA een monokliene distortie van type I en type II heeft een hexagonale eenheidscel. De opsplitsing van de carbonaatbanden wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van niet-equivalente carbonaatgroepen in de structuur [18].

Figuur 17 DRIFT spectra van het La³⁺ acetaat-citraat gel na opwarmen in een TG-oven (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

4.3.4 Besluit

De thermische ontbinding van het BLT-acetaat-citraatgel kan beschouwd worden als een typevoorbeeld voor de ontbinding van alle (acetaat-)citraat gels (zie ook hoofdstuk 3 en 5). De ontbinding kan steeds opgesplitst worden in dezelfde stappen. De decompositie begint met een droogstap, gevolgd door een stap waarin de overmaat ammoniumcitraat en -acetaat en ook de ongecomplexeerde functionele groepen van de liganden ontbinden. Vervolgens worden de (brokstukken van de voormalige) liganden ontbonden, nadat de C-OM binding verbroken wordt. Tenslotte zal in droge-luchtatmosfeer steeds een exotherme verbrandingsreactie plaatsgrijpen bij relatief hoge temperatuur (rond 450°C voor het BLT acetaat-citraatgel) waarin zeer snel de resterende organische verbindingen uit de precursor verwijderd worden. De meeste stappen (1, 2 en 4) kunnen bijgevolg beschouwd worden als onafhankelijk van het metaalion, met uitzondering van een eventueel katalytisch effect in stap 4. In stap 3 en bij temperaturen boven 450°C worden echter verschillen vastgesteld in de ontbinding van de diverse monometaalion- en multimetaalion-gels.

Ondanks dat zowel in droge lucht als in inerte atmosfeer de volledige decompositie van de organische gelmatrix bekomen kan worden, is het toch aangewezen enkel te werken in zuurstofbevattende atmosferen. Bij afwezigheid van zuurstof, wordt de decompositie immers uitgerokken tot zeer hoge temperaturen, wat een nadeel is vanuit economisch standpunt. Hierdoor wordt bovendien de gewenste oxidefase niet meer gevormd ten gevolge van o.a. Bi_2O_3 verdamping en het gebrek aan zuurstof, wat een reden te meer is om inerte atmosferen tijdens gelthermolyse voortaan te vermijden.

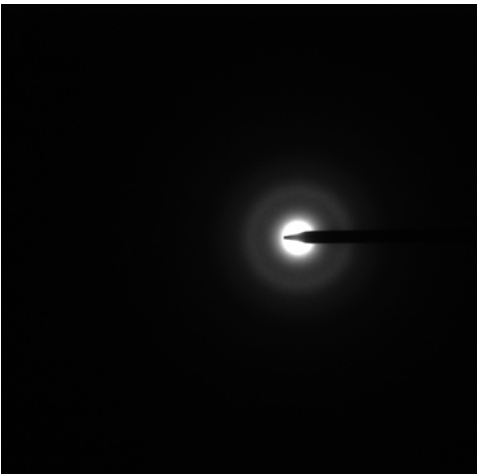
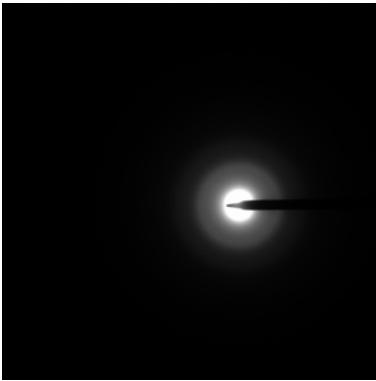
4.4 Homogeniteit tijdens de thermische ontbinding van een BiT- acetaat-citraatgel [19]

Zoals in §2.1.3.2.3 reeds werd uiteengezet is de synthese van een homogeen, amorf gel geen garantie voor het bekomen van een fasezuiver oxide eindproduct. Ook tijdens de thermische ontbinding en de daaropvolgende kristallisatie kan nog chemische fasesegregatie optreden. Zelfs fasesegregatie op nanometerniveau kan aanleiding geven tot slechte resultaten betreffende fasezuiverheid en eigenschappen. Om homogeniteit op deze schaal te kunnen bestuderen, is het noodzakelijk gebruik te maken van transmissie elektronenmicroscopie (TEM). Hiervoor zijn echter stalen nodig die voldoende dun zijn om de elektronenbundel door te laten. Daarom worden van de te bestuderen oplossing vrijstaande dunne filmen gemaakt, volgens de volgende werkwijze. Op een koper TEM grid wordt een druppel oplossing aangebracht. Om het teveel aan oplossing te verwijderen, wordt gedept met filtreerpapier zonder contact te maken met het grid zelf. De vloeistof vormt hierna een zeer dunne film in elke graat van het grid. Het grid kan gedroogd worden in een oven bij 60°C (persluchtstroom) en vervolgens onderworpen worden aan een thermische behandeling tot de gewenste temperatuur in een TG-oven. Het wordt geklemd in een staalhouder om contact met mogelijke contaminanten te vermijden [8].

Figuur 18 TGA en DTG van een BiT-acetaat-citraatgel (10 °C/min, 100 ml/min D.L.)

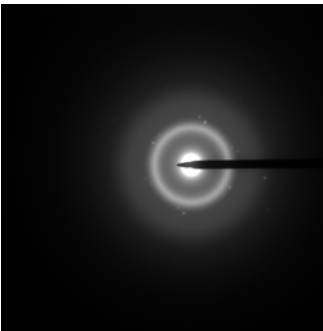
De homogeniteit van een BiT-acetaat-citraatgel werd onderzocht op verschillende tijdstippen of temperaturen in zijn thermo-oxidatieve ontbinding [19]. De temperaturen werden gekozen tussen de diverse ontbindingsstappen in het thermogram en worden hierop aangeduid met verticale lijnen (Figuur 18). De gebruikte grids (Cu en Al) bleken niet bestand tegen temperaturen boven die van de laatste ontbindingsstap.

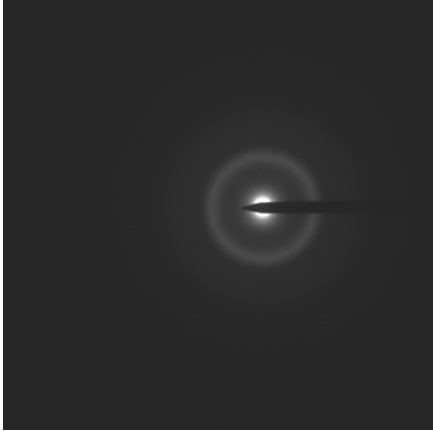
Na drogen bij 60°C en na de eerste ontbindingsstap, bij 280°C, is de vrijstaande gelfilm amorf en homogeen tot op ca. 3-5 nm, zoals blijkt uit Figuur 19 waar een helder veld (bright field, BF) beeld en elektronendiffractiepatroon van elk van deze films getoond wordt. De lichtere vlekken die in het beeld van de bij 60°C gedroogde film verschijnen, zijn te wijten aan dikteverschillen.



Figuur 19 BF en elektronendiffractiepatroon van een vrijstaande dunne BiT precursorfilm opgewarmd tot a) 60°C, b) 280°C (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Bij 390°C is de film nog steeds voor het grootste deel amorf (Figuur 20a). Door het ontsnappen van gassen heeft de film hier en daar een opgeblazen uiterlijk gekregen. Op enkele plaatsen in de film werden echter ook deeltjes onderscheiden, zoals getoond in Figuur 20b. Deze bleken kristallijn te zijn, maar konden niet geïdentificeerd worden op basis van de d-waarden uit het diffractiepatroon. Uit EDX (Energie Dispersieve X-stralen puntanalyse) bleek dat de samenstelling van de deeltjes gelijk was aan die van het omringende amorf materiaal. Hieruit wordt besloten dat er geen scheiding van de metaalionen optreedt. Mogelijkerwijs gaat het hier om de vorming van de allereerste bismut-titaniumoxide nucleï.





Figuur 20 BF en elektronendiffractiepatroon van een vrijstaande dunne BiT precursorfilm opgewarmd tot 390°C (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

4.5 Vorming van kristallijne fasen

De vorming van kristallijne fasen uit de gesynthetiseerde gels kan het best bestudeerd worden met HT-XRD in statische lucht. Vanzelfsprekend zal de fasevorming voor alle hierboven besproken gels op een andere manier verlopen, gezien zij uit verschillende metaalionen bestaan. Daarom zullen hier voor elk gel afzonderlijk, met uitzondering van het Ti^{4+} -gel (zie §3.5.2), de resultaten besproken worden. De Pt-pieken die in de spectra voorkomen zijn afkomstig van de staalhouder.

4.5.1 Kristallisatie van bismutoxides uit de Bi^{3+} -acetaat-citraatgel precursor

Het Bi^{3+} -gel blijft amorf tot 325°C. Vervolgens begint bij 350°C de kristallisatie van een bismutoxide (Figuur 21).

Figuur 21 Fasevorming vanuit een Bi^{3+} -acetaat-citraatgel (10°C/min, statische lucht)

De kristallisatie van het Bi^{3+} -acetaat-citraatgel begint met de vorming van een fase (*) die goed overeenkomt met referentie 29-0236 uit de JCPDS databank [20]. Het blijkt te gaan om het $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, dat metastabiel is [21,22]. Vanaf 450°C is dit nagenoeg volledig getransformeerd tot $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de thermodynamisch stabiele lage-temperatuurfase (♦, JCPDS 41-1449 [20]). Vanaf 725°C worden twee nieuwe fasen onderscheiden, die goede overeenkomst vertonen met de referentiepatronen JCPDS 45-1344 (○) en 16-0654 (■). Het eerste is het metastabiele $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, terwijl het tweede een hoge-temperatuurfase is met een vlakgecentreerde kubische structuur. De eenheidsceelparameter hiervan is echter wat groter dan die van de thermodynamisch stabiele hoge-temperatuurfase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, zoals beschreven door Medernach en Snyder [21], maar de JCPDS referentie werd bij 750°C opgemeten, terwijl de gegevens van Medernach en Snyder bij kamertemperatuur verzameld werden op een staal dat gequencht was vanuit gesmolten Bi_2O_3 . Daarom gaat het eventueel toch in beide gevallen om dezelfde δ -fase. Bij verwarmen boven 825°C smelt Bi_2O_3 , zodat de diffractiepieken verdwijnen. Het bevoordelen van de vorming van de β -fase bij lage temperatuur boven de vorming van de thermodynamisch meer stabiele α -fase is mogelijk te wijten aan een hogere nucleatiesnelheid [5]. Het is duidelijk uit vergelijking met de thermogravimetrische analyse (zie §4.3.3.1) dat de vorming van het oxide in dit geval plaatsgrijpt voordat de volledige organische matrix verwijderd is uit het staal. Dit is mogelijk doordat reeds in de ontbindingsstap bij 320°C de C-O(M) bindingen van de citroenzuurliganden doorbroken worden.

4.5.2 Kristallisatie van lanthaandioxymonocarbonaat en lanthaanoxide uit de La³⁺-acetaat-citraatgel precursor

Het La³⁺-acetaat-citraatgel blijft amorf tot 500°C. De kristallisatie begint met de vorming van een dioxymonocarbonaat, La₂O₂CO₃, geheel in overeenstemming met de DRIFT metingen (§4.3.3.2). Zoals reeds vermeld bestaan er drie polymorfe kristallijne vormen van La₂O₂CO₃, met name type I, type IA en type II [18]. Er kan bij verwarmen transformatie optreden van type I tot type IA en vervolgens tot type II. Op basis van vergelijking met referentiepatroon 23-0320 (JCPDS [20]), blijkt in het geval van het La³⁺-acetaat-citraatgel het type I dioxymonocarbonaat als eerste uit te kristalliseren (aangegeven met ■). Type IA noch type II werden in HT-XRD onderscheiden. Dit verschil met de HT-DRIFT meting kan worden toegeschreven aan verschillen in staalhoeveelheid en opwarmingsnelheid, in navolging van Turcotte et al. [18]. De transformatiesnelheid van type I naar type II wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van koolstof en de deeltjesgrootte, wat mogelijk kan verklaren waarom type II door ons niet waargenomen werd.

Figuur 22 Fasevorming vanuit een La³⁺-acetaat-citraatgel (10°C/min, statische lucht)

Vanaf 675°C begint het dioxymonocarbonaat te ontbinden tot La₂O₃ (○, JCPDS 05-0602 [20]) wat duidelijk wordt uit het verschijnen van onder andere de hoofdpijk van lanthaanoxide bij 29.8°2θ. Vanaf 700°C is enkel nog dit oxide aanwezig. Turcotte et al. rapporteren een ontbindingstemperatuur van 915°C, maar zij geven ook aan dat factoren zoals opwarmingsnelheid, deeltjesgrootte en koolstofinhoud een invloed hebben op de ontbindingstemperatuur. Zo werd ook in de ontbinding van lanthaanacetaat door Hussein vastgesteld dat het dioxymonocarbonaat ontbindt tot het oxide bij 700°C.

4.5.3 Kristallisatie van BiT uit de acetaat-citraatgel precursor [19]

De kristallisatie van BiT werd *in-situ* bestudeerd, voor acetaat-citraatgel precursoren (CZ:Bi = 3:1, pH = 3.5) met verschillende samenstelling. Naast een stoichiometrisch gel werden ook een gel met 20 mol% overmaat aan Bi³⁺ en een gel met 15 mol% overmaat aan Ti⁴⁺ gesynthetiseerd, om te onderzoeken welke invloed dit had op de fasevorming. De resultaten worden getoond in de figuren 23, 24 en 25.

Het stoichiometrisch gel blijft amorf tot 400°C, waar een zeer brede piek wordt waargenomen, die te wijten kan zijn aan de aanwezigheid van een nanokristallijne fase, in overeenstemming met de TEM resultaten (zie §4.4). Vanaf 500°C kristalliseert de gelaagde perovskietfase (*, Bi₄Ti₃O₁₂, JCPDS 35-0795 [20]) te samen met een parasitaire pyrochloorfase (♦, Bi₂Ti₂O₇ [23]). In de literatuur vindt men dat pyrochloor een metastabiele, intermediaire fase is in de kristallisatie van Bi₄Ti₃O₁₂ vanuit de amorfe fase [24,25]. Pyrochloor bismuttitanaat diffracteert bij 14.63, 29.54, 34.23, 49.29 en 58.60 °2θ [26]. Deze fase verdwijnt tussen 600 en 650°C, zodanig dat bij 650°C nog enkel de gewenste Aurivilliusfase overblijft. Deze temperatuur is nog steeds veel lager dan die vereist in de vaste stof bereiding (ca. 850-1100°C [27-29]). Bij verwarmen boven 850°C ontstaat echter opnieuw een nevenfase (aangeduid met een pijl in Figuur 23), wat toegeschreven wordt aan het verdampen van bismut uit de structuur [30]. Om hiervoor te compenseren kan een overmaat Bi³⁺ toegevoegd worden aan de precursor.

Figuur 23 Fasevorming vanuit een stoichiometrisch BiT-acetaat-citraatgel (10°C/min, statische lucht)

Het aanwenden van een overmaat Bi³⁺ in onze precursoroplossing heeft een gunstige invloed op de kristallisatie van de gewenste fase, zoals duidelijk wordt uit Figuur 24. Vanaf 500°C wordt nu de zuivere Aurivilliusfase gevormd. De overmaat Bi³⁺, of alleszins een gedeelte ervan, kristalliseert echter in de vorm van γ-Bi₂O₃, wat zichtbaar wordt in het XRD patroon vanaf 575°C. Het verdwijnt pas uit het diffractiepatroon tussen

850 en 875°C, wat natuurlijk te wijten is aan smelten en dus niet effectief wijst op de verwijdering van de nevenfase. Het is opmerkelijk dat in het BiT-gel de overmaat Bi³⁺ pas kristalliseert bij 575°C, terwijl voor

een monometaalion-Bi³⁺-gel al kristallisatie optreedt vanaf 350°C. Dit moet gerelateerd zijn aan de aanwezigheid van de andere metaalions. Door de zeer homogene menging van de metaalions wordt de diffusieafstand die de Bi³⁺ ionen moeten afleggen groter, zodat de kristallisatie van het monometaaloxide uitgesteld wordt. Mogelijk kan deze vaststelling een indicatie zijn voor het bestaan van heterometallische complexen in de BiT precursor.

Figuur 24 Fasevorming vanuit een 20 mol% Bi³⁺-exces BiT-acetaat-citraatgel
(10°C/min, statische lucht)

Toevoegen van 15 mol% Ti⁴⁺ overmaat aan de precursor, heeft daarentegen een negatief effect op de vorming van de gelaagde perovskietfase (Figuur 25). De kristallisatie begint nu bij 525°C met een zuivere pyrochloorfase, in tegenstelling tot het mengsel met de Aurivilliusfase dat bekomen werd voor de stoichiometrische precursor. Pas bij 600°C worden meerdere diffractiepieken van de Aurivilliusfase gedetecteerd. De pyrochloorfase blijft bovendien hardnekkig aanwezig zelfs na opwarmen tot 1000°C. Ook Radosavljevic et al. [23] stelden vast dat het toevoegen van een overmaat Ti⁴⁺ de stabilisatie van de pyrochloorfase bewerkstelligde.

Figuur 25 Fasevorming vanuit een 15 mol% Ti⁴⁺-exces BiT-acetaat-citraatgel
(10°C/min, statische lucht)

Uit bovenstaande experimenten wordt besloten dat het toevoegen van een overmaat Bi³⁺ aan een BiT precursorgel enerzijds leidt tot het vermijden van pyrochloorvorming, maar anderzijds eveneens leidt tot de vorming van een bismutoxide nevenfase bij hogere temperaturen. Het toevoegen van een overmaat Ti⁴⁺ heeft daarentegen nefaste gevolgen, aangezien het leidt tot de vorming van een blijvende pyrochloorfase.

4.5.4 Kristallisatie van BLT uit de acetaat-citraatgel precursor

Voor de studie van de kristallisatie van BLT werd gekozen voor de samenstelling Bi_{3,5}La_{0,5}Ti₃O₁₂, omwille van het feit dat deze zeer goede eigenschappen vertoont voor toepassing in FeRAM [31]. De fasevorming vanuit een stoichiometrische acetaat-citraatgel precursor (CZ:(Bi+La)=2:1, pH=3.5) verloopt zeer eenvoudig zoals duidelijk wordt uit Figuur 26. Vanaf 525°C wordt de zuivere Aurivilliusfase gevormd. De piekposities zijn nagenoeg gelijk aan die van BiT. De gelaagde perovskietfase blijft aanwezig als enige fase tot tenminste 800°C. Er wordt op geen enkel moment La₂O₃ of andere nevenfasen gedetecteerd. Hieruit kan besloten worden dat de La³⁺ ionen oplossen in het gelaagde perovskietrooster. Het overslaan van de pyrochloorfase in aanwezigheid van La³⁺ werd eveneens vastgesteld door Chon et al. in de preparatie van dunne filmen [32,33].

Figuur 26 Fasevorming vanuit een acetaat-citraatgel precursor voor Bi_{3,5}La_{0,5}Ti₃O₁₂
(10°C/min, statische lucht)

De acetaat-citraatgel precursor voor BLT blijkt op zeer efficiënte wijze de fase-segregatie van de afzonderlijke monometaalions te voorkomen, ondanks het verschil in kristallisatie-temperaturen van de monometaalion-gels, met de grootste afwijking voor het Bi³⁺-gel.

4.6 Samenvatting en besluit

Door mengen van de waterige citratoperoxo-Ti(IV)-oplossing met stabiele oplossingen van Bi³⁺- en La³⁺-acetaat werden BiT- en BLT-acetaat-citraat precursoroplossingen bereid. Ondanks de instabiliteit van deze multimetaalion-oplossingen konden toch amorfe, homogene gels gesynthetiseerd worden door snelle evaporatie in Petri-schalen, wat werd aangetoond door middel van TEM. De thermo-oxidatieve ontbinding van zowel monometaalion- als multimetaalion-gels bleek te verlopen volgens een mechanisme analoog aan

dat van de Ti^{4+} -gelontbinding (zie hoofdstuk 3). De ontbinding van de multimetaalion-gels kende een geheel eigen verloop, in plaats van te bestaan uit een superponering van ontbindingen van de diverse metaalion-complexen. Dit werd vooral duidelijk uit de verschillen in thermische ontbinding bij hoge temperatuur ($> 450^{\circ}C$). Tijdens de ontbinding blijft de homogene verdeling van de metaalionen in een multimetaalion-gel behouden, wat werd aangetoond voor een BiT precursor door een TEM studie op gedeeltelijk ontbonden vrijstaande dunne filmen. De kristallisatie van de multimetaalion-gels verloopt zonder afzonderlijk uitkristalliseren van de monometaaloxiden. Voor een stoichiometrisch BiT-gel werd wel een intermediaire pyrochloorfase gedetecteerd, die echter volledig omzette in de gewenste Aurivilliusfase. Het toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de BiT-precursor bleek een middel om deze intermediaire fase over te slaan, maar leidde eveneens tot vorming van een bismutoxide nevenfase. Toevoegen van Ti^{4+} in overmaat, had nefaste gevolgen voor de fasezuiverheid van het gevormde oxide. BLT kristalliseerde daarentegen meteen uit in de gewenste Aurivilliusfase.

Aldus werd aangetoond dat de acetaat-citraatgelroute zeer geschikt is voor de synthese van complexe multimetaaloxiden. De hoge graad van homogeniteit in de precursor leidt tot een aanzienlijke verlaging van de kristallisatietemperatuur in vergelijking met de vaste-stofsynthese.

Referenties

1. D. Nelis, K. Van Werde, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens en L.C. Van Poucke; Synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) by means of a soluble Ta(V) precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, **2001**, 21, 2047.
2. G. Gattow en H. Schwank; Untersuchungen über acetate von elementen der V. Hauptgruppe des periodensystems. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1971**, 382, 49.
3. R. Bonnaire; Spectroscopie moléculaire - Etude des spectres d'absorption infrarouge des halogénures de bismuthyle: BiOCl , BiOBr et BiOI . *C.R. Acad. Sc. Paris série B*, **1968**, 266, 1415.
4. R.C. Weast en M.J. Astle; *CRC Handbook of Chemistry and Physics - 59th edition*; Chemical Rubber Publishing Company, 1979
5. Y. Narendar. In *Regulating oxide crystallization from Pb, Mg, Nb-carboxylate gels - Thesis in materials science and engineering*, Pennsylvania State University, 1996.
6. D. Mondelaers; *De synthese en karakterisering van ZnO nanopoeiders en dunne films bereid vanuit waterige oplossing - Doctoraatsthesis*: Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, België, 2003
7. K. Van Werde, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, D. Nelis, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, B. Van der Veken en H.O. Desseyen; Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO. *Journal of Materials Science*, **2002**, 37, 81.
8. K. Van Werde; *Realisatie en optimalisering van de waterige oplossing-gel methode voor de bereiding van perovskiet PZN en gedopeerde PZN verbindingen - Doctoraatsthesis*: Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek, België, 2003
9. 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 $(\text{Bi,Lu})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by means of TGA-FTIR, TGA-MS and HT-DRIFT. *Thermochimica Acta*, **2003**, 397, 143.
10. cited 2004, NIST. [Available online from <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.]
11. J. Fischer, L.H. Merwin en R.A. Nissan; NMR investigation of the thermolysis of citric acid. *Applied Spectroscopy*, **1995**, 49, 120.
12. M.M. Barbooti en D.A. Alsammerrai; Thermal decomposition of citric acid. *Thermochimica Acta*, **1986**, 98, 119.
13. 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
14. T.A. Lee; *A beginner's guide to mass spectral interpretation*; Wiley, 1998
15. O. Yamaguchi, N. Maruyama en K. Hirota; The formation and characterization of alkoxy-derived $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Brit. Ceram. T. J.*, **1991**, 90, 111.
16. N.B. Colthup, L.H. Daly en S.E. Wiberley; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Third edition ed.; Academic Press: San Diego, 1990
17. G.A.M. Hussein; Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. *Journal of Thermal Analysis*, **1994**, 42, 1091.
18. R.P. Turcotte, J.O. Sawyer en L. Eyring; On the rare earth dioxy monocarbonates and their decomposition. *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 238.
19. A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens en L.C. Van Poucke; The formation of ferroelectric bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) from an aqueous metal-chelate gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2003**, 26, 1103.
20. JCPDS; Powder diffraction file of inorganic phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore. **1997**.
21. J.W. Medernach en R.L. Snyder; Powder diffraction patterns and structures of bismuth oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, **1978**, 61, 494.

22. D. Risold, B.G. Hallstedt, L.J. , H.L. Lukas en S.G. Fries; The bismuth oxygen system. *Journal of Phase Equilibria*, **1995**, 16, 223.
23. I. Radosavljevic, J.S.O. Evans en A.W. Sleight; Synthesis and structure of pyrochlore-type bismuth titanate. *Journal of Solid State Chemistry*, **1998**, 136, 63.
24. M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono en D.A. Payne; Synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin-films by sol-gel processing. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **1993**, 32, 4158.
25. S. Kojima, A. Hushar, F.M. Jiang, S. Hamazaki, M. Takashige, M.S. Jang en S. Shimada; Crystallization of amorphous bismuth titanate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 293, 250.
26. A.Q. Jiang, Z.X. Hu en L.D. Zhang; Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration. *Journal of Applied Physics*, **1999**, 85, 1739.
27. C.H. Hervoches en P. Lightfoot; A variable temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3359.
28. B. Aurivillius; Mixed bismuth oxides with layer lattices II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Arkiv för Kemi*, **1949**, 1, 499.
29. E.C. Subbarao; Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions. *Physical Review*, **1961**, 122, 804.
30. M. Sedlar en M. Sayer; Structural and electrical properties of ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by the sol gel method. *Ceramics International*, **1996**, 22, 241.
31. S.D. Bu, B.S. Kang, B.H. Park en T.W. Noh; Composition dependence of the ferroelectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films grown by using pulsed-laser deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, **2000**, 36, L9.
32. U. Chon, M.K. Cho, G.G. Hong, S.K. Lee, S.U. Kim en B.H. Park Growth and ferroelectric properties of highly c-axis oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates. In *RIST journal of R&D*, 2001; pp 137.
33. U. Chon, H.M. Jang, S.H. Lee en G.C. Yi; Formation and characteristics of highly c-axis-oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates. *Journal of Materials Research*, **2001**, 16, 3124.