

5 Citraatroute voor de synthese van BiT en BLT poeders

Zoals uit de thermische analyse van de acetaat-citraatgels duidelijk werd, zijn de acetaationen hierin slechts zwak (of zelfs niet) gebonden aan de metaalionen vergeleken met de acetaatzouten van Bi^{3+} en La^{3+} (zie hoofdstuk 4, §4.3.2 en 4.3.3). Bovendien had de hoeveelheid azijnzuur in de precursoroplossing geen invloed op de mogelijkheid tot vormen van een multimetaalion-gel (zie §4.2). Daarenboven werd vastgesteld dat bij toevoegen van citroenzuur aan de bismutacetaatoplossing, bismutcitraat precipiteerde (§4.1.2).

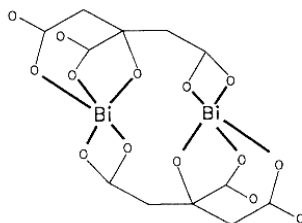
Op basis van deze gegevens stelden wij ons de vraag of het aanwezige acetaat wel nodig was in het gel en of het eventueel kon vermeden worden. Daarom werden nieuwe precursoroplossingen bereid, gebaseerd op citraatzouten van Bi^{3+} en La^{3+} . De oorspronkelijke citratoperoxotitanaat(IV)-oplossing werd behouden als Ti^{4+} -precursor. Deze nieuwe route wordt in wat volgt de citraatroute genoemd.

5.1 Synthese en gelering van waterige Bi^{3+} - en La^{3+} -citraat precursoroplossingen [1]

De vereisten die aan deze precursoren zijn vanzelfsprekend dezelfde als die welke reeds vermeld werden in §4.1.

5.1.1 Bi^{3+} -citraat precursoroplossing

Bismutcitraat ($\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) is commercieel verkrijgbaar. Het is gemakkelijk op te lossen in water door toevoegen van NH_3 [2]. Dit kan te wijten zijn aan deprotonatie van de alcoholfunctie van citroenzuur, die in commercieel bismutcitraat nog geprotoneerd is, wat blijkt uit de scherpe $\nu(\text{O-H})$ band bij 3452 cm^{-1} in het FTIR spectrum (niet getoond), maar ook aan eventuele complexatie met NH_3 . De bekomen oplossing is echter slechts stabiel gedurende zeer beperkte tijd. Er ontstaat een neerslag dat niet meer oplosbaar is met ammoniak. Mogelijk gaat het om een ammoniumbismutcitraat, waarin eventueel ook oxo-, hydroxo- of aqualiganden aanwezig zijn. In de literatuur werden talrijke verschillende structuren beschreven, gaande van dinucleair (zie Figuur 1) tot dodecanucleair, waarbij de citraten optreden als bruggen tussen de Bi^{3+} -ionen [3-9].



Figuur 1 Schematische voorstelling van de dinucleaire bouwsteen in bismutcitraat-complexen, uit [9]

Volgens Gu et al. [10] is het mogelijk om een Bi^{3+} precursoroplossing ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ opgelost in azijnzuur) te stabiliseren door toevoegen van monoëthanolamine ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, ETA), dat met het Bi^{3+} zou complexeren. Op die manier werd hydrolyse van het Bi^{3+} ion en precipitatie van BiONO_3 voorkomen. Monoëthanolamine staat bekend als een bidentaat ligand, waarbij zowel de $-\text{NH}_2$ als de $-\text{OH}$ functie, de laatste al dan niet gedeprimeerd, kunnen coördineren aan een metaalion met vorming van een stabiele chelaat-vijfing tot gevolg [11-13].

Uitgaande van deze gegevens werd nagegaan of monoëthanolamine ook in staat zou zijn een bismutcitraatoplossing te stabiliseren. Voor het bekomen van een bismutcitraatoplossing met een concentratie van ca. 1 mol/l werd empirisch bepaald dat de minimale hoeveelheid toe te voegen monoëthanolamine 1.5:1 Bi^{3+} bedraagt, bij toevoegen van ammoniak tot pH ~ 7 . De modus operandi voor het bereiden van de Bi^{3+} -citraat precursoroplossing wordt schematisch weergegeven in Figuur 3. Na mengen van het $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ met water, worden aan de bekomen slurry monoëthanolamine in de molaire verhouding van 1.5:1 ten opzichte van Bi^{3+} en vervolgens NH_3 toegevoegd. Na roeren overnacht en affiltreren van onopgeloste onzuiverheden en stof wordt een heldere oplossing bekomen met een pH ~ 7 . Deze oplossing blijft stabiel gedurende tenminste enkele maanden [1].

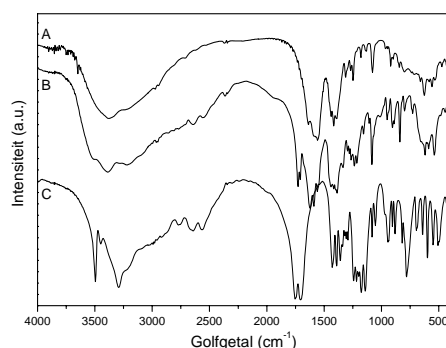
De Bi^{3+} -citraatoplossing is als dusdanig echter niet geleerbaar: er ontstaat een neerslag bij evaporatie in een Petri-schaal in een oven (60°C , met lucht doorstroomd). Wanneer extra CZ in een molaire verhouding van tenminste 1:1 tegen Bi^{3+} wordt toegevoegd, zodanig dat de totale hoeveelheid citraat gelijk is aan tenminste 2:1 Bi^{3+} , wordt na verhogen van de pH tot pH=7 met NH_3 wel een helder gel bekomen. Dit kan verklaard worden doordat de overmaat citroenzuur zorgt voor crosslinking tot een driedimensioneel netwerk, waarin precipitatie voorkomen wordt door een snel stijgende viscositeit tijdens de evaporatie van de precursoroplossing (kinetisch effect). Anderzijds kan hier ook een bijdrage zijn van een thermodynamisch effect, met name dat de aanwezigheid van een overmaat citroenzuur het complexvormingsevenwicht naar rechts doet verschuiven.

5.1.2 La^{3+} -citraat precursoroplossing

Lanthaancitraat is bij mijn weten niet commercieel verkrijgbaar. Het kan echter gesynthetiseerd worden uit een wateroplosbaar La^{3+} -zout, zoals het nitraat of het chloride, door reactie met Na_3Cit , of uit lanthaanacetaat door reactie met citroenzuur [14]. In het eerste geval worden echter ionen geïntroduceerd (Na^+ en eventueel Cl^-) die verwijderd moeten worden aangezien zij de eigenschappen van het bekomen elektrokeramisch materiaal zullen beïnvloeden. Er werd vooropgesteld dat de nieuwe precursoroplossing geen acetaat mocht bevatten, omdat er op die manier eventueel overbodig materiaal in de precursor geïntroduceerd wordt, zodat ook de tweede synthesemethode niet aangeraden is. Het verwijderen van de tegenionen (of azijnzuur), indien mogelijk, zou een bijkomende stap in de synthese van de La^{3+} precursor betekenen, waardoor deze moeilijker en langer wordt. Om dit te vermijden werd hier een andere werkwijze aangewend. Tegelijkertijd wordt ook het afscheiden van een vast lanthaancitraat overgeslagen.

De synthese vertrekt van lanthaanoxide, dat gemengd wordt met een minimale hoeveelheid water. Hieraan wordt citroenzuur (oplossing in water, 3 mol/l) toegevoegd in een molaire verhouding van 3:1 ten opzichte van La^{3+} . Het bekomen mengsel wordt gerefluxt bij verhoogde temperatuur (95°C , 1-1,5 h), waarbij reactie optreedt tot een vast, grotendeels amorf lanthaan(III)citraat, zoals aangetoond werd met behulp van XRD (niet getoond) en

FTIR (Figuur 2). In Figuur 2 wordt het spectrum van lanthaancitraat, bereid uit natriumcitraat en lanthaannitraat (A), vergeleken met dat van het reactieproduct van La_2O_3 en citroenzuur (B) en met het spectrum van citroenzuur (C) zelf. Hieruit blijkt voor product B duidelijk de afwezigheid van lanthaanoxide banden (644 (zwak) en 415 cm^{-1} (sterk en breed) [15]), en de aanwezigheid van onder andere de carboxylaatbanden bij posities die overeenkomen met die van lanthaancitraat (spectrum A). Verschillen in de spectra A en B kunnen worden toegeschreven aan verschillen in hydratatie en kristalliniteit [14], maar ook aan de aanwezigheid van een overmaat vrij citroenzuur. Die aanwezigheid blijkt uit het voorkomen van de $\nu(\text{C}=\text{O})$ van een zuurgroep bij ca. 1725 cm^{-1} . Uit de afwezigheid van een piek of schouder bij 3495 cm^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{H})$ van de alcoholfunctie in citroenzuur) in het spectrum van product A, blijkt dat hierin de alcoholfunctie in citroenzuur niet langer geprotoneerd is.



Figuur 2 FTIR spectra van A) Lanthaancitraat uit natriumcitraat en lanthaannitraat, B) Lanthaancitraat uit La_2O_3 en citroenzuur in overmaat, C) citroenzuur

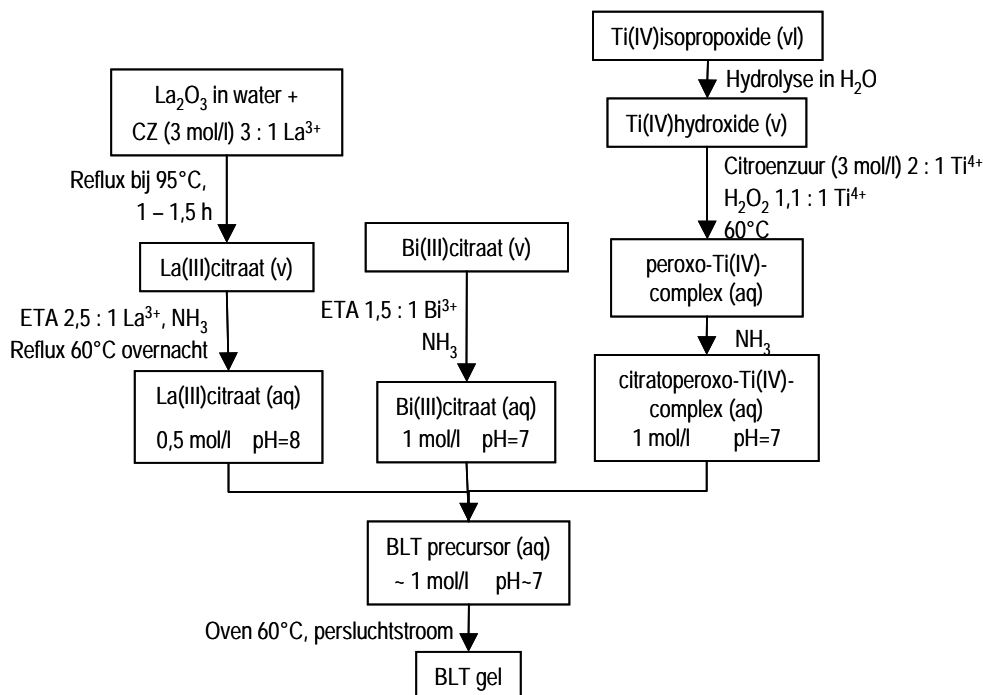
Het bekomen citraat wordt niet afgescheiden, er wordt rechtstreeks monoëthanolamine (2,5:1 La^{3+}) en ammoniak toegevoegd aan het mengsel na afkoelen tot 60°C . Na refluxen overnacht bij 60°C en affiltreren van onoplosbare deeltjes, levert dit een heldere oplossing op (ca. 0.5 mol/l, pH ~ 8). Indien enkel NH_3 wordt toegevoegd, kan geen oplossing bekomen worden bij dezelfde pH.

Door de aanwezigheid van een overmaat citroenzuur in de precursoroplossing, kunnen La^{3+} -citraatgels bekomen worden door eenvoudigweg uitdampen in de oven (60°C , luchtstroom).

5.2 Synthese en gatering van waterige precursoroplossingen voor BiT en BLT

Na bepaling van de exacte metaalion-concentratie in de monometaalion-oplossingen met behulp van ICP-AES, kunnen zeer stabiele precursoroplossingen voor BiT en BLT bereid worden door eenvoudig samenvoegen van de monometaalion precursoren. Na evaporatie van de bekomen oplossingen (pH ~ 7) in een oven (60°C , luchtstroom) bleek de vorming van heldere gels mogelijk, zelfs zonder toevoegen van bijkomend citroenzuur. De molaire verhoudingen van citroenzuur en monoëthanolamine ten opzichte van de metaalionen bedragen respectievelijk 1,6:1 en ca. 1:1 in een precursorogel voor $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

De syntheseroute voor een BLT-citraatgel wordt schematisch weergegeven in Figuur 3. Een BiT-gel wordt op analoge wijze bereid met uitzondering van het toevoegen van de La^{3+} -oplossing.



Figuur 3 Schematische weergave van de syntheseroute voor een BLT-citraatgel [1]

5.3 Structuur van het citraatgel [16]

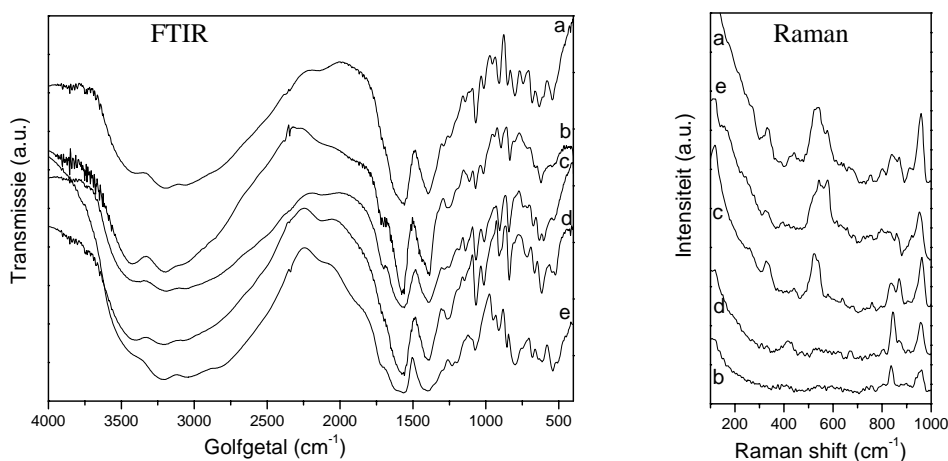
Gezien de amorfe natuur van gels, is structuuropheldering via X-stralen diffractie niet mogelijk. FT-Raman en FTIR spectra kunnen daarentegen wel informatie hieromtrent verschaffen. Voor de FTIR spectra werden KBr-pastilles bereid met 2% g/g staal, terwijl voor het bekomen van de FT-Raman spectra de tot poeder gemalen, gedroogde gels werden gemeten. Vibratoire spectra van metaalvrije, monometalaal- en multimetalaal-gels werden opgenomen (Figuur 4). De metaalvrije gels waren een ammoniumcitraatgel, bereid uit citroenzuur geneutraliseerd met NH_3 tot $\text{pH}=7$, en een ethanolammonium-ammoniumcitraatgel, bereid uit citroenzuur en monoëthanolamine, in dezelfde verhouding als in het BLT-gel (CZ 1,6:1 ETA) en verder geneutraliseerd met NH_3 tot $\text{pH}=7$. Het spectrum van het ammoniumcitraatgel wordt niet getoond omdat het nagenoeg identiek is aan dat van het ETA-ammoniumcitraatgel.

De FTIR spectra van al deze gels vertonen gelijkaardige karakteristieken, die ook teruggevonden werden in de spectra van de acetaat-citraatgels. De extreem brede band van $3730 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ kan worden toegeschreven aan O-H, N-H en C-H rekvibraties, die verbreed zijn door sterke waterstofbrugvorming. In enkele spectra is een schouder bij $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ aanwezig, afkomstig van de $\nu(\text{C}=\text{O})$ van een citroenzuur $-\text{COOH}$ groep, mogelijk ontstaan door verdamping van ammoniak tijdens gelvorming in de oven. Rond

1580 en 1400 cm^{-1} worden respectievelijk de asymmetrische en symmetrische rekvibraties van een carboxylaatgroep teruggevonden. Het verschil in golfgetal tussen de ν_{as} en $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, Δ , is voor elk van deze gels ca. 175 cm^{-1} , wat volgens Nakamoto kan wijzen op de aanwezigheid van brugvormende carboxylaatcomplexen [17]. De Δ waarden voor brugvormende complexen zijn echter dicht bij de waarden voor ionaire interactie gelegen, wat geïllustreerd wordt door vergelijken met het FTIR spectrum van het metaalvrije gel. Bijgevolg geven de FTIR spectra geen uitsluitsel. De band bij 1250 cm^{-1} kan worden toegewezen aan de $\nu(\text{C-O})$ van een $-\text{COOH}$ of aan een CH_2 “wag”-vibratie. De absorptieband bij $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ wordt toegewezen aan de C-O rekvibratie van een alcohol- of alkoxidefunctie [17]. Uit de analogie van hun vibrationele spectra, wordt het duidelijk dat de metaalionbevattende gels een structuur hebben die sterk gelijk op die van de metaalvrije gels.

De citraatgels blijken dus te bestaan uit metaalion-citraatcomplexen die gebonden zijn in een driedimensionele structuur, opgebouwd uit gecrosslinkte ammoniumcitraaten. De cross-linking is mogelijk door de vorming van waterstofbruggen en coördinatieve bindingen en mogelijk ook ionaire interacties [18,19].

Om informatie te verkrijgen omtrent de metaalion-complexen zelf, is de regio beneden 1000 cm^{-1} het interessantst, aangezien hier vibraties van bindingen met metaalionen verwacht worden. In het FTIR spectrum van het BLT- en het Ti^{4+} -gel kan de band bij 800 cm^{-1} toegewezen worden aan de gecoördineerde peroxogroep $\nu(\text{O}_2)$ van het Ti^{4+} -complex [17,20] (zie ook §3.4). FT-Raman spectra van de gels worden getoond in het interval van 100-1000 cm^{-1} . Voor het Ti^{4+} -gel worden de banden bij 540, 580 en 800 cm^{-1} toegeschreven aan de karakteristieke peroxovibraties, $\nu_{\text{as}}(\text{TiO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{TiO}_2)$ en $\nu(\text{O}_2)$. De intensiteit van de laatste band is echter laag.



Figuur 4 FTIR en FT-Raman spectra van a) BLT-(3.5-0.5-3)-citraatgel, b) ETA-ammoniumcitraatgel, c) Bi^{3+} -citraatgel, d) La^{3+} -citraatgel, e) citratoperoxo- Ti^{4+} -gel

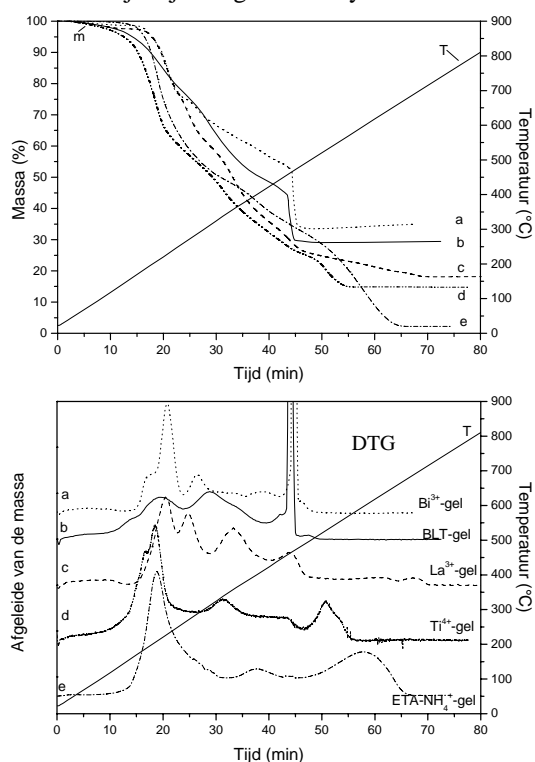
Het spectrum van het Bi^{3+} -gel wordt gekenmerkt door banden bij ~ 330 , 440 en 530 cm^{-1} . Het La^{3+} -gel heeft een band bij 420 cm^{-1} . Het metaalvrije gel vertoont geen banden bij deze golfgetallen. Daarom worden zij toegeschreven aan M-N en M-O rekvibraties [13,21]. De Bi^{3+} - en La^{3+} -gels bevatten mogelijk metaalion-complexen met zowel citroenzuur als monoëthanolamine, die beide chelaterende liganden zijn. Er werd immers vastgesteld dat

het enkel mogelijk is de La^{3+} -citraat precursoroplossing te bekomen door toevoegen van monoëthanolamine, terwijl met NH_3 alléén geen oplossing bekomen werd bij dezelfde pH. Verder was monoëthanolamine noodzakelijk voor het stabiliseren van de Bi^{3+} -citraat precursoroplossing tegen precipitatie [1]. Op basis van deze vaststellingen en op basis van de FTIR en FT-Raman spectra, kan gesuggereerd worden dat zowel monoëthanolamine als citroenzuur aan het Bi^{3+} en La^{3+} gecoördineerd zijn.

Het BLT spectrum kan beschouwd worden als het resultaat van de overlap van de spectra van al de afzonderlijke monometaalion-gels. Het BLT-citraatgel zou bijgevolg kunnen bestaan uit monometaalion-complexen die homogeen verdeeld en gecrosslinkt zijn in een matrix van ammoniumcitraat-moleculen, maar de aanwezigheid van heterometallische complexen kan niet uitgesloten worden.

5.4 Thermo-oxidatief ontbindingsmechanisme [16]

Net zoals dat voor alle carboxylaatzels het geval is, moeten ook de citraatzels aan een thermische behandeling onderworpen worden om de organische verbindingen te ontbinden en uiteindelijk het kristallijne oxide te bekomen. Om een homogeen, fasezuiver oxide te verkrijgen is het steeds erg belangrijk dat de intieme menging van de metaalionen in de multimetaalion-gels bewaard blijft tijdens gelthermolyse.



Figuur 5 TGA en DTG (10 °C/min, 100 ml/min D.L.) van a) Bi^{3+} -citraatgel, b) BLT-citraatgel, c) La^{3+} -citraatgel, d) citratoperoxo- Ti^{4+} -gel, e) ETA-ammoniumcitraatgel

De thermo-oxidatieve ontbinding van de metaalvrije, monometaalion- en multimetaalion-gels werd bestudeerd met TGA (10 °C/min, 100 ml/min droge lucht) zoals wordt

weergegeven in Figuur 5. Hieruit blijkt dat de gelontbinding kan onderverdeeld worden in verschillende gebieden (“stappen”) waarin een toegenomen ontbindingssnelheid wordt waargenomen (Tabel 1). Enkel voor het Bi³⁺-gel (a) wordt een continue gewichtstoename geobserveerd bij temperaturen boven 490°C.

De vrijgestelde gassen werden geïdentificeerd met behulp van on-line aan de TGA gekoppelde FTIR- of massaspectrometrie tijdens het opwarmen van de gels. HT-DRIFT metingen werden uitgevoerd om de structurele veranderingen in de vaste fase te bestuderen tijdens gelontbinding.

Gel	Stap 1	Stap 2	Stap 3	Stap 4	Stap 5
ETA-NH ₄ ⁺ -citraat	160-310°C	350-475°C	475 -680°C		
Bi ³⁺	160-260°C	260-325°C	445-510°C		
La ³⁺	160-250°C & 250-310°C	310-425°C	425-500°C	550-660°C	660-725°C
Ti ⁴⁺	120-260°C	300-400°C	400-500°C	500-595°C	
BLT	150-260°C	260-415°C	415 -510°C		

Tabel 1 Overzicht van TGA (10°C/min, 100ml/min D.L.), onderverdeling in verschillende stappen

5.4.1 Ontbinding van het metaalvrije ethanolammonium-ammoniumcitraatgel

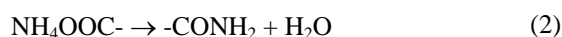
De ontbinding van een metaalvrij ethanolammonium-ammoniumcitraatgel (ETA-NH₄⁺-citraatgel) werd bestudeerd ter vergelijking met de metaalionbevattende gels. De ontbinding van ammoniumcitraat zelf werd reeds beschreven door Van Werde et al. [22].

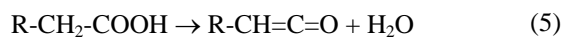
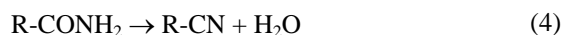
De complexiteit van de ontbinding van het metaalvrije gel, wijst op het voorkomen van verschillende types van chemische reacties.

Bij relatief lage temperatuur (rond 200°C) droogt het staal en ontbindt het (ethanol)ammoniumcitraat met vrijstelling van verschillende vluchtige producten zoals ammoniak, water, koolstofdioxide en ontbindingsproducten van citroenzuur (m/z=68 [23], zie ook §4.3.1), te wijten aan reactie (1) en voorgezette reactie (zie hfst. 4, figuur 4) van het gevormde citroenzuur.



In tegenstelling tot dit metaalvrije gel zal citroenzuur zelf reeds volledig ontbonden zijn bij ca. 220°C (opwarmingsnelheid 10°C/min), met vorming van aconitisch zuur en itaconisch en citraconisch zuur en anhydride (zie §4.3.1). Andere reacties naast (1) en de ontbinding van citroenzuur moeten bijgevolg optreden. Eén mogelijke reactie is de vorming van amides door dehydratatie van het ammoniumcarboxylaat (reactie 2). Bij hogere temperatuur zouden deze amides verder kunnen ontbinden tot NH₃ en een carbonzuur of dehydrateren tot nitriles (reacties 3 en 4). Nog een ander mechanisme, dat nog niet zeer goed begrepen wordt, maakt de vorming van HCN mogelijk [24]. Mogelijke voortgezette dehydratatie- en decarboxyleringsreacties van de gevormde carbonzuren zijn reacties (5) en (6).





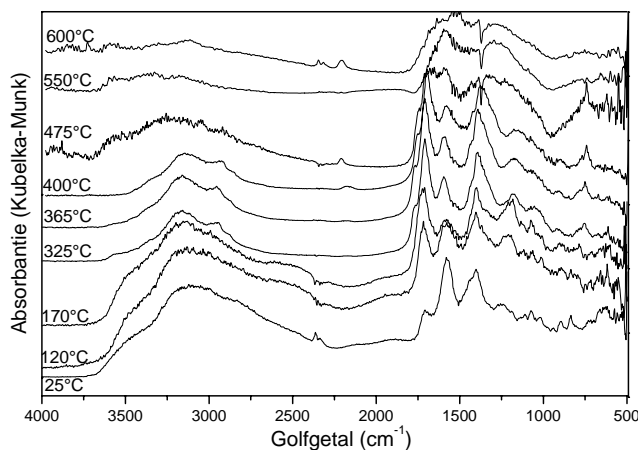
Het voorkomen van deze reacties werd bevestigd door de gekoppelde TGA-EGA metingen zoals verderop besproken zal worden. In Tabel 2 en de eerste kolom van Tabel 3 wordt een toewijzing van massafragmenten en absorptiepieken en een overzicht van de vrijgestelde gassen per stap gegeven. De HT-DRIFT spectra worden getoond in Figuur 6 en de resultaten uit de TGA-FTIR en -MS worden weergegeven in Figuur 7.

Product of massa-fragment	M/z gedetecteerd in TGA-MS	Golfgetal van absorptie in TGA-FTIR (cm ⁻¹)
NH ₃	17	3330, 1623, 964, 930
H ₂ O	18	-
CO ₂	44	3715, 3615, 2330, 667
HCN	26, 27	3275, 3335
R-C≡N	41 (C ₂ H ₃ N ⁺)	2250
CO		2175, 2110
CH ₃ ⁺	15	2930
Decompositieproducten van citroenzuur	68 (C ₄ H ₄ O ⁺ , cyclisch anhydride) 55 (C ₃ H ₃ O ⁺ , CH ₂ =CH-C≡O ⁺ , typisch voor citraconisch anhydride en itaconisch zuur)	1730 (ν _{C=O} α-β onverzadigd carboxylaat bv. aconitisch zuur)
Decompositieproduct van ammonium-citraat	111 (C ₅ H ₅ NO ₂ , 3-Methyl- maleïmide)	-
NO	30	-
Monoëthanolamine	30 (CH ₂ NH ₂ ⁺)	2880 en 2940
Onverzadigde organische stof	-	3015 (ν(H-C=))
Verzadigde organische stof	-	2920 (ν(H-C-))

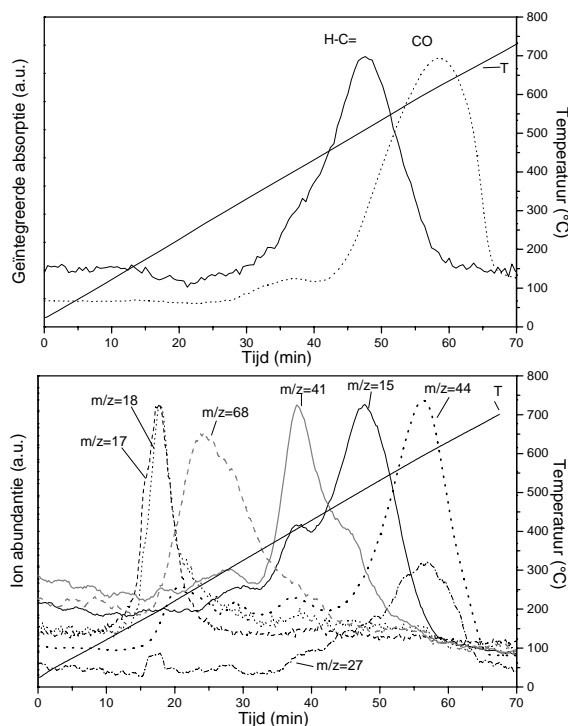
Tabel 2 Toewijzing van massafragmenten en IR-banden gedetecteerd in respectievelijk TGA-MS en TGA-FTIR van de gels

Het *eerste ontbindingsgebied* (160-310°C) wordt gekarakteriseerd door de evolutie van hoofdzakelijk H₂O en NH₃, wat verklaard wordt door het verder drogen van het gel, reactie 1 en ook door reactie 2 en 3. Terzelfdertijd worden in HT-DRIFT banden bij 1710 cm⁻¹ (ν(C=O)) en 1250 cm⁻¹ (ν(C-O)) sterker, ten gevolge van de vorming van carbonzuren (reactie 1). De band bij 1250 cm⁻¹ verschuift tegelijk naar lagere golfgetallen bij toenemende temperatuur. De vrijstelling van CO₂, dat aanwezig is tijdens heel de ontbinding, begint eveneens in deze lage temperatuur regio. Dit wordt toegeschreven aan

de decarboxylering van carbonzuren in dit temperatuurgebied (reactie 6). Deze reacties worden onmiddellijk gevolgd door de vrijstelling van een massafragment met $m/z = 68$, dat een indicator is voor de ontbinding van citroenzuur, zoals reeds eerder werd vermeld (§4.3.1). In HT-DRIFT verschijnt een schouder bij 1765 cm^{-1} , die aan de vorming van onverzadigde cyclische anhydrides zou kunnen toegewezen worden. De verwachte piek bij 1850 cm^{-1} wordt verondersteld te zwak te zijn om gedetecteerd te worden.

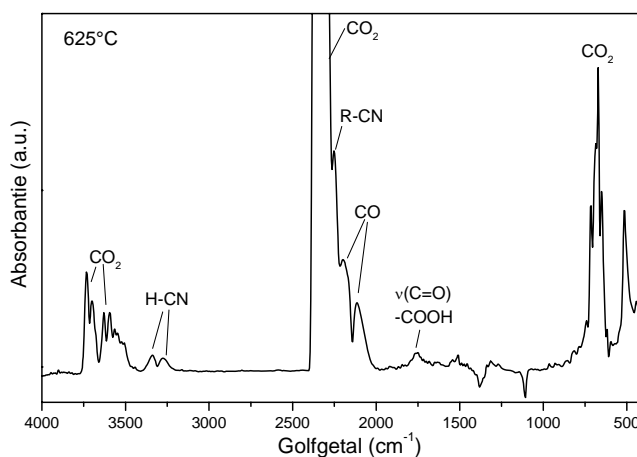


Figuur 6 HT-DRIFT van het ethanolammonium-ammoniumcitraatgel ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$ D.L.)



Figuur 7 Geselecteerde geïntegreerde absorpties en ionabundanties in functie van de tijd opgemeten met TGA-FTIR en TGA-MS respectievelijk ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$ D.L.)

Het *tweede ontbindingsgebied* (350-475°C) wordt gekenmerkt door de detectie van CH_3^+ ($m/z=15$) en $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ ($m/z=41$) in TGA-MS (Figuur 7). Deze kunnen afkomstig zijn van een nitrile gevormd in reactie 4. In TGA-FTIR wordt de vorming van nitriles bevestigd door de aanwezigheid van een schouder bij 2250 cm^{-1} . Verder wordt in dit temperatuursinterval eveneens de aanzet waargenomen tot de vrijstelling van blauwzuur (HCN , $m/z=27$) en CO_2 ($m/z=44$) (Figuur 7). CO_2 zou hier gevormd kunnen zijn in reactie 2, maar waarschijnlijk wordt het grotendeels voortgebracht door verbrandingsreacties waarbij O_2 uit de atmosfeer betrokken is. Deze verbrandingsreacties kunnen in dit temperatuursinterval eveneens aanleiding geven tot de vorming van H_2O . CO kan gevormd zijn door onvolledige oxidatie van de organische verbindingen of door pyrolyse. In TGA-FTIR (Figuur 7) wordt een absorptiepiek bij 3015 cm^{-1} waargenomen, die typisch is voor onverzadigde organische stoffen die gevormd kunnen zijn door dehydratatiereacties. Een kleine hoeveelheid keteen ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, $m/z=42$) wordt gedetecteerd in TGA-MS aan het eind van stap 1 en ook tijdens stappen 2 en 3, wat het optreden van reactie 5 bevestigt.



Figuur 8 FTIR spectrum opgenomen bij 625°C tijdens TGA-FTIR van het metaalvrij gel ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ml}/\text{min}$ D.L.)

Tijdens de *laatste decompositiestap* ($475\text{-}680^\circ\text{C}$) wordt de vrijstelling van CO , CO_2 en HCN waargenomen in TGA-FTIR (Figuur 8) en TGA-MS (Figuur 7). Deze laatste stap wordt verondersteld een verbrandingsreactie te zijn. De vorming van CO en andere gedeeltelijk geoxideerde producten wordt toegeschreven aan de O_2 -deficiëntie die hier optreedt ten gevolge van de hoge snelheid van de zuurstofconsumerende reacties. Net als voor de acetaat-citraatgels werd het verbruik van O_2 aangetoond door de afname van de intensiteit van $m/z=32$ (O_2^+) beneden de achtergrondwaarde van droge lucht. In deze laatste stap wordt eveneens de vorming van nitriles aangetoond in TGA-FTIR (2250 cm^{-1} , reactie 4, Figuur 8). Na opwarmen van het gel tot 475 en 600°C wordt in de DRIFT spectra (Figuur 6) de typische absorptiepiek van een nitrile waargenomen bij 2220 cm^{-1} . Vanaf 680°C is het gel volledig ontbonden.

Stap	ETA-ammonium-citraatgel	Bi ³⁺ -gel	La ³⁺ -gel	Ti ⁴⁺ -gel	BLT-gel
1	NH ₃ H ₂ O CO ₂ C ₂ H ₃ ⁺ CH ₃ ⁺ C ₄ H ₄ O ⁺	NH ₃ H ₂ O CO ₂ C ₄ H ₄ O ⁺ C ₃ H ₃ O ⁺ Aconitisch zuur 3-Methyl-maleïmide Monoëthanolamine (30 & FTIR)	NH ₃ H ₂ O CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₃ H ₃ O ⁺ Aconitisch zuur 3-Methyl-maleïmide Monoëthanolamine (30)	NH ₃ H ₂ O CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₄ H ₄ O ⁺ 3-Methyl-maleïmide	NH ₃ H ₂ O CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₄ H ₄ O ⁺ 3-Methyl-maleïmide
2	H ₂ O CO ₂ C ₂ H ₃ N ⁺ CH ₃ ⁺ C ₄ H ₄ O ⁺ Aanvang vrijstelling van HCN CO H-C=	H ₂ O CO ₂ C ₄ H ₄ O ⁺ CO	NH ₃ H ₂ O CO ₂ C ₂ H ₃ N ⁺ CH ₃ ⁺ CO	H ₂ O CO ₂ C ₂ H ₃ N ⁺ HCN CO	H ₂ O CO ₂ C ₂ H ₃ N ⁺ CH ₃ ⁺ C ₄ H ₄ O ⁺ CO
3	H ₂ O CO HCN H-C= CO ₂ CH ₃ ⁺ (zwak) C ₂ H ₃ N ⁺ (zwak)	NH ₃ H ₂ O CO HCN H-C= CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₂ H ₃ N ⁺ NO	NH ₃ H ₂ O CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₂ H ₃ N ⁺ NO	CO HCN CO ₂	NH ₃ H ₂ O CO H-C= CO ₂ CH ₃ ⁺ C ₂ H ₃ N ⁺ NO
4		/	CO ₂ NO	CO ₂ NO H ₂ O CO HCN	/
5		/	CO ₂	/	/

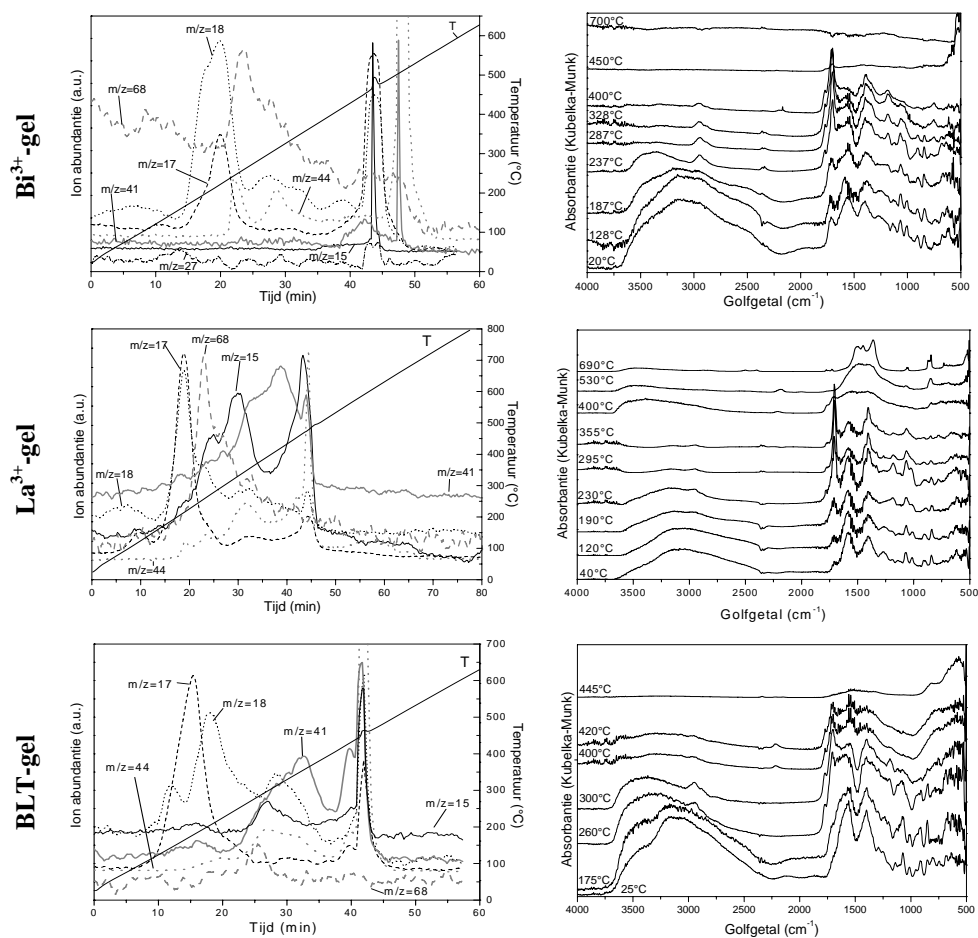
Tabel 3 Overzicht van evoluerende gassen gedetecteerd in TGA-MS en TGA-FTIR (10°C/min, 100 ml/min D.L.) geordend per gel en per stap

5.4.2 Ontbinding van de Mⁿ⁺- en BLT-citraatgels

Zoals aangetoond in §5.3 kunnen de metaalionbevattende gels beschouwd worden als zijnde opgebouwd uit metaalion-complexen gebonden in een organische ruggengraat, die bestaat uit citraationen gecrosslinkt door waterstofbruggen met (ethanol)ammonium tegenionen. Ze hebben bijgevolg een structuur die sterk lijkt op die van het metaalvrije gel. Daarom is het begrijpelijk dat, zoals verderop zal blijken, de metaalionbevattende gels ontbinden volgens een ontbindingspatroon analoog aan dat van de metaalvrije gels. Verschillen in de ontbinding van de verschillende mono- en/of multimetaalion-gels zullen te wijten zijn aan verschillen in de natuur van de metaalionen en de complexen die zij vormen, en aan reacties die kunnen optreden met vrijgestelde gassen.

Algemeen geldt dat de ontbinding bestaat uit verschillende stappen, die echter sterk overlappen omdat de ontbinding zeer geleidelijk verloopt (zie Figuur 5). In Tabel 3 worden

de belangrijkste gasvormige ontbindingsproducten opgesomd per gel en per stap. In Figuur 9 wordt een overzicht gegeven van de HT-DRIFT metingen en de belangrijkste ionabundanties opgemeten met behulp van TGA-MS in functie van de tijd, voor de Bi^{3+} -, La^{3+} - en BLT-citraatgels. De TGA-FTIR resultaten stemmen zeer goed overeen met de TGA-MS metingen en worden daarom niet meer getoond. Let wel, voor nagaan van de vrijstelling van CO was enkel TGA-FTIR van nut, aangezien in TGA-MS interferentie optreedt met N_2 (eveneens $m/z=28$) uit de atmosfeer (droge lucht). Voor de resultaten van de studie van de thermische ontbinding van het Ti^{4+} -gel wordt verwezen naar §3.5.1.



Figuur 9 Overzicht van geselecteerde ionabundanties gemeten in functie van de tijd met TGA-MS en HT-DRIFT spectra voor de Bi^{3+} -, La^{3+} - en BLT-citraatgels ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$ droge lucht)

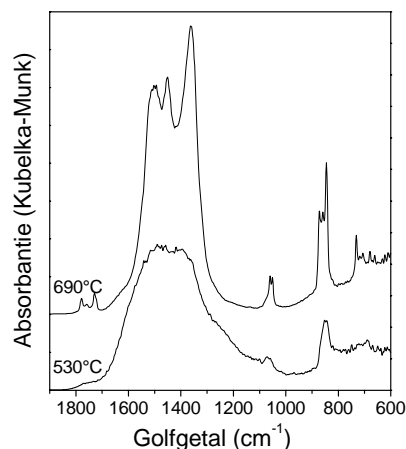
In de eerste stap, bij relatief lage temperaturen, lijkt de ontbinding sterk op die van het metaalvrije gel, wat de hypothese ondersteunt dat in deze regio ongecomplexeerde organische verbindingen ontbinden. Aldus ontbindt het vrije (ethanol)ammoniumcitraat volgens de reacties uit §5.4.1, leidend tot de vrijstelling van water, NH_3 en decompositieproducten van citroenzuur zoals CO_2 , aconitisch zuur en cyclische anhydriden (piek bij 1730 cm^{-1} in TGA-FTIR; CH_3^+ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$ en $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ in TGA-MS (Figuur 9)). Voor de Bi^{3+} - en La^{3+} -gels werd in de eerste ontbindingsstap $m/z = 30$ gedetecteerd in TGA-MS

wat wijst op de vrijstelling van monoëthanolamine. In HT-DRIFT (Figuur 9) wordt in dit temperatuursinterval een afname van de intensiteit tussen 3500 en 2500 cm^{-1} ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$) waargenomen, waardoor de detectie van de $\nu(\text{C-H})$ bij 2920 cm^{-1} mogelijk wordt. Tegelijkertijd neemt de intensiteit bij 1720 cm^{-1} toe, wat de vorming van carbonylen aantoont. Bij lichtjes hogere temperaturen verschijnen zwakke pieken bij ca. 1840 (zeer zwak) en 1775 cm^{-1} (medium), wat de vorming van cyclische anhydriden aantoont. Verder wordt voor het Ti^{4+} - en BLT-gel de intensiteit rond 1660 cm^{-1} merkbaar sterker, wat te wijten zou kunnen zijn aan de vorming van amides ($\nu(\text{C=O})$). Voor al de monometaal-ionen werd 3-methyl-maleïmide ($m/z=111$) gedetecteerd, wat de mogelijkheid tot amidevorming bevestigt (zie §4.3.2.1). Voor het Ti^{4+} -complex werd aangetoond dat de ongecomplexeerde $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$ groepen van de citraatliganden reeds in dit temperatuursinterval ontbinding ondergaan (zie §3.5.1).

In de tweede stap, bij hogere temperaturen, worden de metaalion-complexen onstabiel, zodat de oorspronkelijk coördinerende liganden worden ontbonden. Dit leidt tot de vrijstelling van dezelfde producten als degene die in de eerste stap vrijkomen (hoofdzakelijk CO_2 en H_2O). Een indicator voor de afbraak van de metaalion-citraatcomplexen is het verdwijnen van de C-O(-M of H) rekvibratie bij ca. 1080 cm^{-1} uit het HT-DRIFT spectrum aan het eind van de tweede stap, wat het behoud van een M-O binding impliceert [22,23]. Dit gebeurt voor het Bi^{3+} -, La^{3+} - en BLT-gel rond 350°C en voor het Ti^{4+} -gel rond 325°C. De peroxovibraties verdwijnen uit het spectrum van het BLT-gel rond 300°C, wat ongeveer overeenkomt met het Ti^{4+} -gel (zie §3.5.1). De vorming van metaaloxiden wordt vanaf nu mogelijk. Tegelijk wordt de gedeeltelijke ontbinding van amides en andere ontbindingsintermediairen, resulterend uit de organische ruggengraat van het gel, waargenomen onder de vorm van $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$, HCN, CO en H-C≡, die werden gedetecteerd in TGA-FTIR en -MS (Figuur 9). Verschillen in de temperaturen waarbij de diverse gassen vrijgesteld worden, kunnen waarschijnlijk toegeschreven worden aan de invloed van het metaalion. Een afname van de absorptie-intensiteit over heel het golfgetalgebied tussen 4000 en 1000 cm^{-1} in HT-DRIFT (Figuur 9) wijst eveneens op een doorgedreven afbraak van de organische componenten. Beneden 1000 cm^{-1} ontstaan nieuwe banden die toegeschreven worden aan M-O vibraties in de gevormde oxiden.

In de volgende stap(pen) wordt alle stikstofbevattend organisch materiaal dat nog in de poeders aanwezig is, volledig afgebroken en verwijderd. Dit gaat gepaard met de detectie van NO, CH_3^+ , HCN, CO, CO_2 , H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ en onverzadigde organische verbindingen (piek bij 3012 cm^{-1}) in TGA-FTIR en TGA-MS en ook met de voorgezette afname van de absorptie in de HT-DRIFT spectra. Tenslotte blijven enkel nog de oxide(s) achter.

Net zoals dat het geval was voor het La^{3+} -acetaat-citraatgel, gebeurt ook tijdens de ontbinding van het La^{3+} -citraatgel een reactie met het vrijkomende CO_2 . Dit werd aangetoond in de DRIFT meting. Eerst wordt het dioxymonocarbonaat $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ van type I gevormd bij 530°C, dat bij 690°C omgezet is tot type IA (uitvergroting in Figuur 10) [25]. Een neveneffect hiervan is het rekken van de thermische ontbinding tot hogere temperaturen in vergelijking met de andere gels, uitgezonderd het metaalvrije gel.



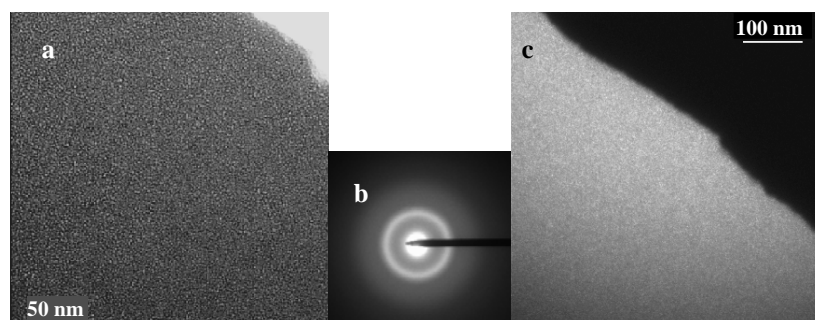
Figuur 10 DRIFT spectra van het La^{3+} -gel na opwarmen in een TG-oven tot 530°C en 690°C (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

De ontbinding van het BLT-gel blijkt niet uit een achtereenvolgend ontbinden van de diverse monometalaal-ion-complexen te bestaan, wat een indicatie vormt voor het voorkomen van heterometallische complexen. Het BLT-gel is zelfs ontbonden bij een lagere temperatuur dan elk ander gel hier bestudeerd. Mogelijk gaat het hier om een katalytische werking van de combinatie van metaal-ionen.

5.5 Homogeniteit en fasevorming tijdens thermolyse van het BLT-citraatgel: TEM studie [1]

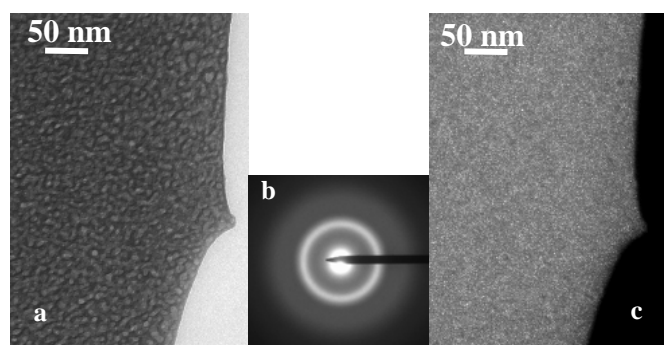
Om na te gaan of de homogeniteit van het BLT-citraatgel behouden blijft tijdens de thermische ontbinding en op welk ogenblik de kristallisatie begint, werden vrijstaande dunne filmen bereid voor TEM analyse, op de manier beschreven in §4.4. Een Au TEM grid met daarop de precursorfilm werd verwarmd in een TG-oven (10°C/min, 100ml/min droge lucht) tot de gewenste temperaturen. Op deze manier is het mogelijk de homogeniteit tijdens elke stap van de ontbinding na te gaan. Hier ging de aandacht echter vooral naar het temperatuurinterval rond de laatste ontbindingsstap. Aldus werden de grids opgewarmd tot 290, 410 en 500°C en vervolgens gequencht. Eén grid werd opgewarmd tot 500°C gevolgd door een isothermale periode van 20 minuten, en een laatste grid werd opgewarmd tot 550°C, gevolgd door een 2 minuten durende isothermale periode. Helder veld (BF, bright field) en donker veld (DF, dark field) beelden als ook diffractiepatronen werden opgenomen met de transmissie elektronenmicroscop.

Bij 290°C was er geen structuur herkenbaar in de film en uit SAED (Selected Area Electron Diffraction) bleek dat hij nog volledig amorf was.



Figuur 11 a) BF beeld, b) diffractiepatroon en c) DF beeld van een vrijstaande dunne BLT-citraatfilm opgewarmd tot 410°C (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

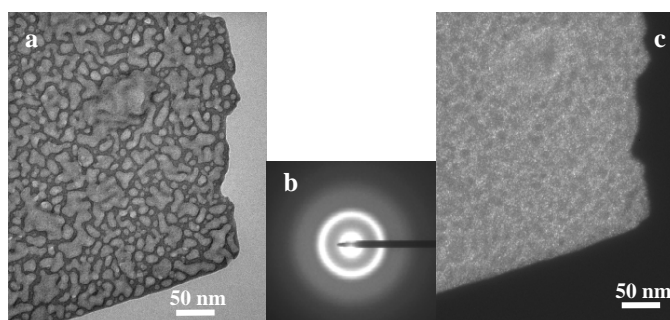
Hetzelfde resultaat werd bekomen voor de film opgewarmd tot 410°C. Het helder veld beeld van deze vrijstaande dunne film vertoont geen korrelstructuur (Figuur 11a). Het diffractiepatroon vertoont enkel een diffuse amorse ring (Figuur 11b), er is bijgevolg geen enkele aanwijzing dat er kristallijn materiaal in de film aanwezig is. Wanneer een donker veld beeld wordt opgenomen op een positie in de diffuse ring licht de volledige film op (Figuur 11c). Hieruit kan besloten worden dat heel de film amorf is. De puntjes die men eventueel zou kunnen onderscheiden in het beeld, bleken ruis te zijn.



Figuur 12 a) BF beeld, b) diffractiepatroon en c) DF beeld van een vrijstaande dunne BLT-citraatfilm opgewarmd tot 500°C (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Bij 500°C kunnen in het helder veld beeld van de vrijstaande dunne film bellen onderscheiden worden, waardoor de film een opgeblazen uiterlijk heeft (Figuur 12a). Dat het gaat om bellen werd bevestigd door opname van onderfocus en overfocus beelden waarin de randen van de bellen van zwart naar wit verkleurden. Ze worden waarschijnlijk veroorzaakt door het ontsnappen van gasvormige reactieproducten tijdens de laatste ontbindingsstap. Het diffractiepatroon toont enkele zeer diffuse ringen, die typisch zijn voor amorfe stoffen (Figuur 12b). In het donker veld beeld (Figuur 12c) lichten desondanks toch kristallen kleiner dan 5 nm op. Deze oplichtende puntjes zijn echter van dezelfde grootteorde als de ruis.

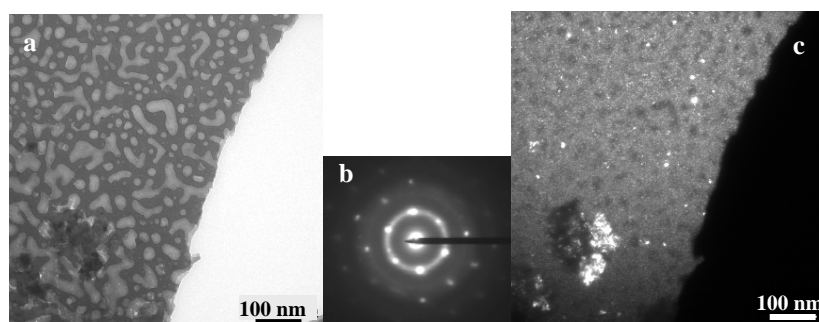
Om te bevestigen dat het inderdaad kristallieten zijn, werd een grid bestudeerd dat 20 minuten isothermaal gehouden werd bij 500°C, waarbij verwacht werd dat dit zou leiden tot een toename in de kristallietgrootte.



Figuur 13 a) BF beeld, b) diffractiepatroon en c) DF beeld van een vrijstaande dunne BLT-citraatfilm opgewarmd tot 500°C, 20 min isothermaal (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

De morfologie van de vrijstaande dunne film wordt nog steeds gekarakteriseerd door gasbellen, zoals blijkt uit het helder veld beeld (Figuur 13a). Het diffractiepatroon van dit grid vertoont nog steeds diffuse ringen, die eventueel toegeschreven kunnen worden aan een amorfe fase (Figuur 13b). In het donker veld beeld (Figuur 13c) werden echter een groter aantal van dezelfde oplichtende “puntjes” teruggevonden, die bovendien iets groter zijn dan in het gequenchte staal bij 500°C. Dit bevestigt de conclusie dat reeds bij 500°C zeer kleine kristallieten aanwezig zijn. Tenslotte komen in het DF beeld 10-15 nm grote donkere zones voor, waarvan de positie overeenkomt met de bellen in het BF beeld. Bijgevolg kunnen ze toegeschreven worden aan de aanwezigheid van een kleinere hoeveelheid diffracterend materiaal doordat de film hier dunner is.

De film op het grid dat opgewarmd was tot 550°C en 2 minuten isothermaal gehouden werd, is sterk samengetrokken en vertoont in de dikkere gebieden een korrelige structuur. In de dunne gebieden heeft de film nog dezelfde morfologie als de stalen die opgewarmd werden tot 500°C. De opgeblazen morfologie die bij 500°C zichtbaar was, is hier geëvolueerd naar een structuur met grotere bellen (let op de schaalverandering van Figuur 13 naar Figuur 14).

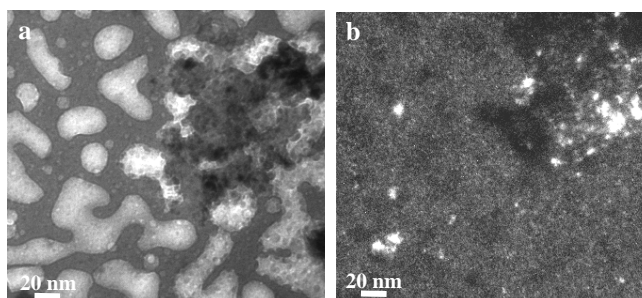


Figuur 14 a) BF beeld, b) diffractiepatroon en c) DF beeld van een vrijstaande dunne BLT-citraatfilm opgewarmd tot 550°C, 2 min isothermaal (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Er worden in het BF beeld kristalaggregaten teruggevonden die 100 nm en groter zijn (Figuur 14a). Deze bestaan uit zeer kleine kristallieten, wat blijkt uit het DF beeld (Figuur 14c). In DF zien we dat er ook in het dunne gedeelte van de film zeer kleine, vrijliggende kristallijne deeltjes aanwezig zijn, naast de grote aggregaten. Ook uit de superponering van diffractiespots op diffuse ringen in het diffractiepatroon blijkt dat er kristallen aanwezig

zijn naast amorf materiaal (Figuur 14b). Op basis van een bepaling van de d-waarden uit het diffractiepatroon, werd aangetoond dat de kristallijne fase die gevormd is, overeenkomt met de gelaagde perovskietfase van BLT en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 35-0795 [26]). Door middel van dynamische dark field werd aangetoond dat de film nagenoeg volledig kristallijn is. Punt EDX analyses op kristalaggregaten en op de dunnere zones toonden aan dat de film homogeen is.

Tenslotte werden van hetzelfde grid beelden opgenomen bij sterkere vergroting. Hierin zijn de individuele kristallieten in een aggregaat zichtbaar (Figuur 15).



Figuur 15 a) BF beeld en b) DF beeld van een vrijstaande dunne BLT-citraatfilm opgewarmd tot 550°C, 2 min isothermaal (10°C/min, 100 ml/min D.L.)

Uit deze TEM studie kan besloten worden dat het gel dat gevormd wordt bij evaporatie van de BLT precursoroplossing, homogeen blijft doorheen de hele thermo-oxidatieve ontbinding. Slechts bij ca. 500°C, wanneer heel de organische matrix verwijderd is (10°C/min in 100 ml/min D.L.), begint de kristallisatie. Oorspronkelijk zijn er zeer kleine kristallen aanwezig (<5 nm), die echter groeien in aantal en grootte na een isothermale periode van 20 minuten bij 500°C. Bij hogere temperatuur (550°C) werd kristallijn materiaal bestaand uit deeltjes van rond 10 nm teruggevonden. Op basis van het diffractiepatroon werd aangetoond dat het gaat om de gelaagde Aurivilliusfase, met dezelfde structuur als BiT. Uit EDX bleek dat ook La^{3+} aanwezig is in de kristallieten, zodat de substitutie van Bi^{3+} door La^{3+} succesvol kan genoemd worden.

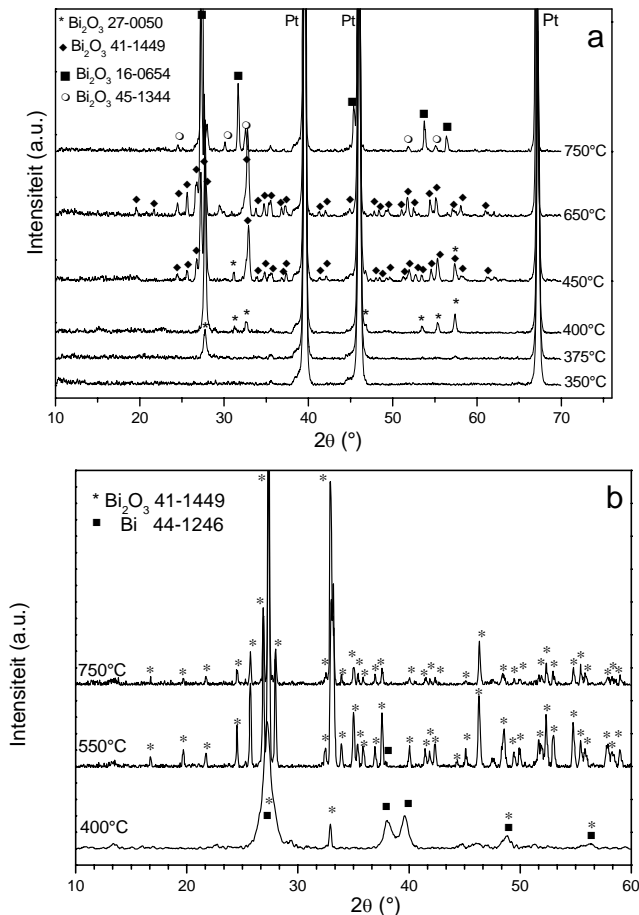
5.6 In-situ studie van de vorming van kristallijne fase(n) [1,16]

De vorming van kristallijne fasen uitgaande van de monometalaal- en multimetalaal-citraatgels werd bestudeerd door middel van hoge temperatuur - X-stralen diffractie (HT-XRD) in statische lucht. De opwarmingsnelheid was 10°C/min, om vergelijking met de thermische ontbinding (§5.4.2) en TEM studie van de fasevorming van BLT (§5.5) mogelijk te maken. Er werd steeds gewerkt met ongeveer 10 mg precursor. Pt-pieken in de HT-XRD spectra zijn afkomstig van de staalhouder.

5.6.1 Kristallisatie van de Bi^{3+} -citraatgel precursor

De HT-XRD meting (Figuur 16a) van het Bi^{3+} -citraatgel toont aan dat de kristallisatie reeds begint tussen 350°C en 375°C, met de vorming van een fase waarvan het diffractiepatroon goede overeenkomst vertoont met $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 27-0050 [26]). Vanaf 450°C tot 725°C wordt een tweede fase onderscheiden, die geïdentificeerd werd als $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS

41-1449 [26]). Tussen 725°C en 750°C treedt een abrupte fasetransformatie op tot een mengsel van een metastabiel γ - Bi_2O_3 (JCPDS 45-1344 [26]) en een vlakgecentreerd kubisch Bi_2O_3 (JCPDS 16-0654 [26]). Deze resultaten stemmen overeen met die welke bekomen werden voor het Bi^{3+} -acetaat-citraatgel, behalve dat de temperaturen lichtjes afwijken.



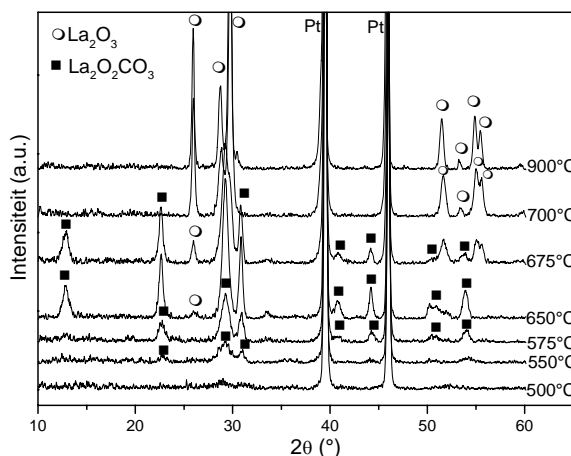
Figuur 16 a) HT-XRD meting van het Bi^{3+} -citraatgel (10°C/min, lucht),
 b) XRD meting bij kamertemperatuur na opwarmen van het Bi^{3+} -citraatgel
 tot de aangegeven temperaturen in een TG-oven (10°C/min, 50ml/min D.L.)

Stalen die bekomen werden na volledige ontbinding van de Bi^{3+} -citraatgel precursor, bevatten echter naast de geel gekleurde bismutoxide korreltjes, eveneens zilvergrijze partikels. Op basis van deze waarneming werd verondersteld dat, naast het oxide, eveneens metallisch bismut gevormd werd. Dit kan niet waargenomen worden door middel van HT-XRD bij temperaturen boven 271.4 °C, aangezien dit het smeltpunt is. Om Bi toch aan te tonen werden XRD spectra opgenomen bij kamertemperatuur. Stalen die in een TG-oven opgewarmd waren tot 400°C, 550°C en 750°C (10°C/min, 50 ml/min droge lucht) werden bestudeerd (Figuur 16b). Het is duidelijk dat bij 400 en 550°C metallisch bismut aanwezig is naast α - Bi_2O_3 . De α -fase is de thermodynamisch stabiele lage-temperatuurfase van bismutoxide. Bijgevolg wordt het steeds gevormd bij afkoelen, wat het verschil verklaart

tussen de HT-XRD resultaten en de XRD metingen bij kamertemperatuur. Het ontstaan van metallisch bismut kan verklaard worden door een reductie van het Bi^{3+} ofwel rechtstreeks door het organisch materiaal aanwezig in het gel, ofwel door CO dat bij deze temperaturen ontstaat uit de organische componenten van het gel, zoals bleek uit de TGA-FTIR meting (zie Tabel 3). Het verdwijnen van het metallisch bismut bij 750°C kan worden toegeschreven aan oxidatie door de zuurstof aanwezig in de droge lucht atmosfeer. De oxidatie van het gevormde metallisch bismut verklaart eveneens de continue toename van de massa bij temperaturen boven 490°C , die werd waargenomen in de TGA meting van het Bi^{3+} -gel (zie Figuur 5).

5.6.2 Kristallisatie van de La^{3+} -citraatgel precursor

De kristallisatie van het La^{3+} -gel (Figuur 17) begint tussen 525 en 550°C , met de vorming van een fase die geïdentificeerd werd als lanthaandioxymonocarbonaat, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 23-0320 [26], type I). Dit is in overeenstemming met de HT-DRIFT meting (Figuur 10).



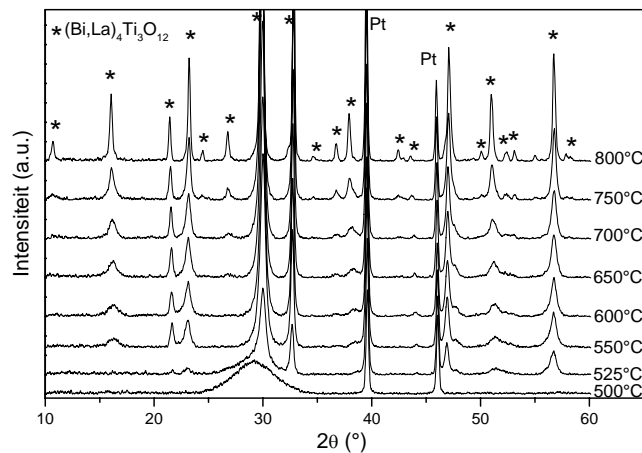
Figuur 17 HT-XRD meting van het La^{3+} -citraatgel ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, lucht)

Vanaf 650°C verschijnt een diffractiepiek bij $26^\circ 2\theta$, die het begin van de ontbinding van het oxycarbonaat tot lanthaanoxide (La_2O_3 , JCPDS 05-0602 [26]) aangeeft. Bij 700°C en hoger is het oxycarbonaat volledig ontbonden en blijft enkel nog fasezuiver La_2O_3 aanwezig. Type IA lanthaandioxymonocarbonaat (JCPDS 23-0322 [26]) werd weerom niet geobserveerd in XRD, net zoals voor het La^{3+} -acetaat-citraatgel (zie §4.5.2). Dit zou echter te wijten kunnen zijn aan verschillen in staalhoeveelheid en opwarmnelheid (zie ook §4.5.2) of aan de sterke gelijkenis van de diffractiepatronen van type I en type IA, ten gevolge van hun gelijkenis in structuur, waardoor de twee types moeilijk te onderscheiden zijn met XRD.

De kristallisatie van het La^{3+} -citraatgel stemt eveneens zeer sterk overeen met de kristallisatie van de achtereenvolgende fasen vanuit het acetaat-citraat La^{3+} gel.

5.6.3 Kristallisatie van de BLT-citraatgel precursor

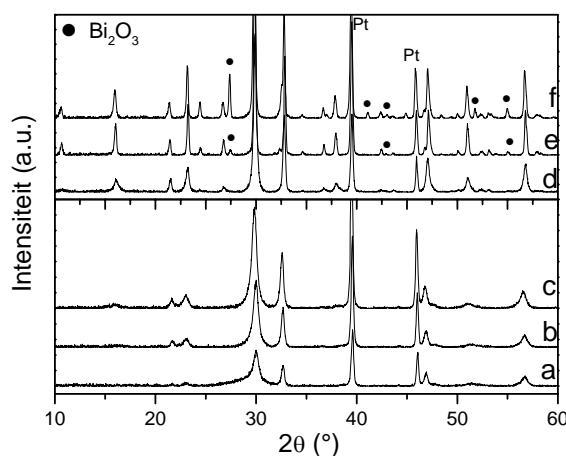
De HT-XRD spectra van een stoichiometrische citraat precursor voor BLT ($\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) worden getoond in Figuur 18.



Figuur 18 HT-XRD spectra van een stoichiometrisch BLT-citratogel ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, lucht)

Het gel blijft amorf tot 500°C . In het spectrum bij 500°C wordt echter een zeer brede band waargenomen rond $29.3^{\circ}2\theta$, die zou kunnen wijzen op de aanwezigheid van een nanokristallijne fase, wat in overeenstemming is met de TEM metingen. Vanaf 525°C begint de kristallisatie van de gelaagde perovskietfase. De piekposities van de gevormde fase stemmen zeer goed overeen met die van BiT (*, JCPDS 35-0795 [26]) en dus kan geconcludeerd worden dat de substitutie van bismut door lanthaan succesvol was. De diffractiepieken worden intenser en scherper ten gevolge van een toename in kristallietgrootte bij toenemende temperatuur. Fasesegregatie van afzonderlijke monometaloxiden of andere nevenfasen blijkt efficiënt vermeden te worden. Bijgevolg kan besloten worden dat de citraatroute een goede methode is om bij relatief lage temperaturen zuiver BLT met de Aurivilliusstructuur te synthetiseren. De resultaten van deze HT-XRD meting en die van de TEM studie (§5.5) stemmen zeer goed overeen.

Bijkomende HT-XRD metingen werden uitgevoerd om na te gaan of het mogelijk is de kristallisatietemperatuur nog verder te verlagen door toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de precursor (zie ook §4.5.3). De bestudeerde stalen bevatten 10 mol% en 25 mol% overmaat aan bismut. De diffractiepiekintensiteit bleek toe te nemen met toenemende hoeveelheid Bi^{3+} bij eenzelfde temperatuur. Dit wordt bijvoorbeeld geïllustreerd door Figuur 19a, b en c, waar de spectra bij 525°C worden vergeleken voor de drie precursoren. Voor de precursor met 25 mol% overmaat aan bismut werd overigens reeds bij 500°C een diffractiepatroon opgemeten dat gelijkaardig was aan datgene dat bij 525°C werd opgemeten van de stoichiometrische precursor. Hieruit kan besloten worden dat toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de BLT precursor leidt tot een iets lagere kristallisatietemperatuur en een toegenomen kristallietgroeï van de gewenste Aurivilliusfase. Bij hogere temperaturen kristalliseert de overmaat bismut echter uit als $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (●, JCPDS 45-1344 [26]), zoals duidelijk wordt uit vergelijken van Figuur 19d, e en f. Bij 825°C verdween het Bi_2O_3 uit de diffractiepatronen ten gevolge van smelten.



Figuur 19 HT-XRD spectra van de
 a) stoichiometrische, b) 10% Bi-exces en c) 25% Bi-exces BLT-citraat precursor bij 525°C en van de
 d) stoichiometrische, e) 10% Bi-exces en f) 25% Bi-exces BLT-citraat precursor bij 750°C

5.7 Optimalisatie van de kristallisatie van fasezuiver BLT [27]

In tegenstelling tot de goede resultaten die bekomen werden in HT-XRD en voor vrijstaande dunne filmen, bleek het soms moeilijk om BLT met gelaagde perovskietstructuur fasezuiver te bereiden in een conventionele oven onder dynamische atmosfeer. Een nevenfase, die geïdentificeerd werd als $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (JCPDS 34-0079 [26]) door middel van XRD analyse, werd regelmatig gevormd. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ heeft een lichaamsgecentreerde, kubische structuur die de Sillenietstructuur genoemd wordt. Het is dezelfde structuur als die van $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [28].

Volgens Narendar en Messing [29] gebeurt de fasevorming van multimetaaloxiden door middel van calcinatie van metaalion-carboxylaatzel precursoren via gecompliceerde mechanismen die beïnvloed worden door onder meer de snelheid waarmee warmte vrijgesteld wordt en waarmee ze zich verspreidt doorheen het staal, de beschikbaarheid van zuurstof en de chemische kinetiek van de ontbindingsreacties.

Om de invloed van factoren op een welbepaalde respons te bestuderen, kunnen verschillende methoden aangewend worden. Eén mogelijkheid is de één-variabele-tegelijk-methode, waarin men telkens één factor laat variëren, terwijl alle andere constant gehouden worden. Hierbij gaat men er echter van uit dat de effecten van de diverse factoren onafhankelijk zijn van of “niet interageren met” de waarden (“niveaus”) van alle andere factoren. Een andere manier om de invloed te bestuderen is het zogenaamde factorieel experimenteel ontwerp. Het voordeel hiervan is dat men niet langer veronderstelt dat het effect van de onderzochte factor onafhankelijk is van het niveau van de andere factoren of dat de factoren niet interageren. Bij een factorieel experimenteel ontwerp zal men alle mogelijke combinaties van alle niveaus van de diverse factoren experimenteel uitvoeren. Dit leidt echter zeer snel tot een zeer groot aantal experimenten. Wanneer voor elke factor slechts twee niveaus onderzocht worden, zullen 2^k experimenten vereist zijn voor het onderzoeken van de invloed van k factoren. Er werd echter aangetoond [30] dat uit een volledig factorieel ontwerp een overbodige hoeveelheid informatie beschikbaar is, wanneer het aantal factoren dat bestudeerd wordt, matig groot is. Het laat immers niet alleen toe de

hoofdeffecten en twee-factor interacties te berekenen, maar ook alle hogere orde interacties. Deze laatsten zijn echter vaak verwaarloosbaar. Daarom is het mogelijk het aantal experimentele proeven sterk te reduceren, terwijl toch de cruciale informatie behouden blijft, door slechts een goed gekozen fractie van het volledig factorieel ontwerp uit te voeren. Fractioneel factoriële ontwerpen laten nog steeds de identificatie toe van sommige interacties tussen factoren, die leiden tot een non-additief effect van de betrokken factoren op de respons [30]. De DOE (design of experiments) aanpak werd desondanks nog maar sporadisch toegepast voor de synthese van multimetaaloxiden [31,32].

Om op een systematische en toch economische manier het effect van de vele factoren die betrokken zijn bij de BLT fasevorming te bestuderen, werd een fractioneel factorieel experimenteel ontwerp volgens Box et al. angewend [30]. De keuze van de te onderzoeken factoren, van het uit te voeren experimenteel ontwerp en de meting van de responsen worden hieronder achtereenvolgens toegelicht. Daarna wordt de dataverwerking uiteengezet en een interpretatie van de resultaten gegeven.

5.7.1 Keuze van factoren met eventuele invloed op de fasezuiverheid

Op basis van preliminaire experimenten en literatuur werden verschillende factoren met betrekking tot de gel precursor, calcinatie- en kristallisatieomstandigheden verondersteld een invloed te hebben op de fasezuiverheid van het oxide dat bekomen wordt na gelthermolysen.

Vanzelfsprekend werd verwacht dat het Bi^{3+} -gehalte in de precursor een grote invloed zou hebben. Stoichiometrische precursoren en precursoren met 10 mol% Bi overmaat werden gebruikt. De opwarmingsnelheid (5 of 20°C/min), O_2 -partieeldruk (20 of 100%) en het gasdebiet (15 of 50 ml/min) tijdens calcinatie kunnen een invloed hebben op het verloop van de gelontbinding en de kinetiek van de thermolysereacties. De kristallisatie-atmosfeer (N_2 of O_2), -temperatuur (550 of 750°C) en -tijd (20 of 90 min) kunnen mogelijk een invloed hebben op de transformatie van eventuele intermediaire nevenfasen tot de gewenste Aurivilliusfase. Tenslotte werd de afkoelingsnelheid eveneens in rekening gebracht. Deze factoren en hun niveaus worden samengevat in Tabel 4.

In de praktijk werd gekozen voor een precursor voor $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ omwille van de relevantie van deze samenstelling voor de fabricage van FeRAM [33]. De calcinaties, volgens de omstandigheden gedicteerd door het experimenteel ontwerp (zie §5.7.2), werden uitgevoerd in een TG-oven, omdat deze de mogelijkheid biedt tot zeer goede controle over temperatuur, opwarmingsnelheid en atmosfeer. Een nadeel van het gebruik van de TG-oven is echter dat de staalhoeveelheid beperkt is. Voor elke warmtbehandeling kon hierdoor slechts 50 mg precursor gebruikt worden. De oven werd gespoeld met het gewenste gas vóór de start van het opwarmingsschema zodat de correcte calcinatieatmosfeer (D.L. of O_2) aanwezig was vanaf opstarten van de opwarmingssequentie. De omschakeling van calcinatie- naar kristallisatie-atmosfeer gebeurde, indien nodig, zodra het gewicht stabiel bleef.

Factor	Laag niveau (-)	Hoog niveau (+)
1 Stoichiometrie	stoichiometrisch	10mol% Bi-exces
2 Opwarm snelheid	5°C/min	20°C/min
3 Calcinatie-atmosfeer	Droge lucht (80% N ₂ , 20% O ₂)	O ₂
4 Gasdebiet	15 ml/min	50 ml/min
5 Kristallisatietemperatuur	550°C	750°C
6 Kristallisatietijd	20 min	90 min
7 Kristallisatie-atmosfeer	N ₂	O ₂
8 Afkoelsnelheid	Traag in de oven	Quench tot 25°C

Tabel 4 Samenvattend overzicht van de onderzochte factoren en hun niveaus

5.7.2 Keuze van het experimenteel ontwerp: fractioneel factorieel ontwerp

Zoals reeds duidelijk werd uit de inleiding tot §5.7, laten fractioneel factoriële ontwerpen toe een groot aantal factoren te screenen en de belangrijkste eruit te pikken. Voor de huidige studie werd een fractioneel factorieel ontwerp van resolutie IV gekozen. Dit vereist voor de studie van acht factoren slechts zestien experimenten, en laat toe de hoofdeffecten van de acht factoren, vrij van twee-factor interacties, en de effecten van zeven sets van vier verstrengelde (Eng. confound) twee-factor interacties te schatten [30].

De instellingen tijdens deze zestien experimenten, zoals voorgeschreven door het ontwerp, worden samengevat weergegeven in de ontwerpmatrix (Tabel 5) [34]. In de eerste kolom wordt de standaard volgorde van de experimenten weergegeven. Om echter invloeden van oncontroleerbare variabelen, zoals tijdeffecten, uit te schakelen, werd de feitelijke volgorde van de experimenten gerandomiseerd, zoals weergegeven in de tweede kolom. Eén experiment komt overeen met een rij uit de matrix. Tijdens een experiment worden de factoren dus ingesteld op de niveaus die geassocieerd zijn met de tekens in de respectievelijke factorkolommen (- = laag niveau, + = hoog niveau). De twee-factor interactiekolommen krijgen pas betekenis tijdens de dataverwerking, en kunnen tijdens het uitvoeren van de experimenten genegeerd worden. Alle drie-factor en hogere orde interacties worden beschouwd als verwaarloosbaar, zodat zij ook niet weergegeven worden in de ontwerpmatrix.

		Factoren en set van verstrengelde interacties															
Stand- daard volg- orde	Ran- dom volg- orde	1	2	3	4	12	13	14	15	16	17	5	6	7	8	18	K.I.
						35	25	26	23	24	28					27	
						46	47	37	48	38	34					36	
						78	68	58	67	57	56					45	
1	3	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	0,00
2	8	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	0,00
3	16	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	0,33
4	2	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	0,37
5	14	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	0,00
6	9	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	0,00
7	12	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	0,20
8	1	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	0,52
9	4	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	0,094
10	5	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	0,047
11	7	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	0,48
12	10	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	0,63
13	13	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	0,00
14	6	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	0,17
15	11	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	0,47
16	15	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,44
Σ K.I. / 8		0,18	0,24	0,038	0,20	0,25	0,22	0,24	0,25	0,21	0,21	0,25	0,25	0,26	0,24	0,28	0,23
Σ K.I.+ / 8		0,29	0,22	0,43	0,27	0,22	0,25	0,23	0,22	0,25	0,26	0,22	0,22	0,21	0,23	0,19	
Geschat effect		0,11	-0,021	0,39	0,074	-0,025	0,036	-0,015	-0,027	0,040	0,045	-0,031	-0,031	-0,044	-0,013	-0,084	

Tabel 5 Resolutie IV fractioneel factorieel ontwerp matrix, opgemeten kwaliteitsindicatoren en geschatte effecten

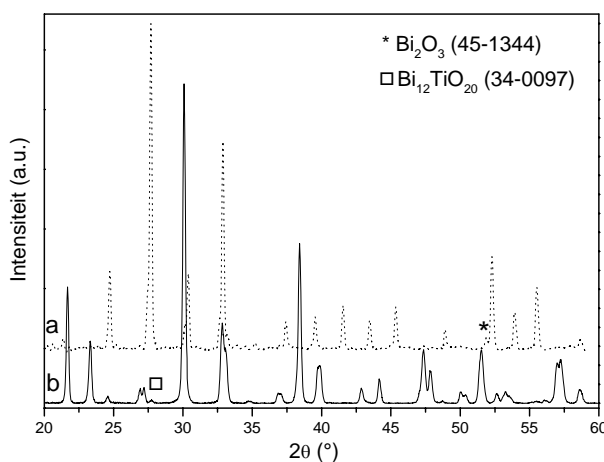
18 duidt de interactie aan tussen de factoren 1 en 8, enz.

5.7.3 Responsbepaling door poederkarakterisatie met XRD – Definitie van een kwaliteitsindicator

Voor responsbepaling, namelijk bepalen van de fasezuiverheid van de multimetaaloxide eindproducten, werd poederdiffractie aangewend. De diffractiepatronen werden opgenomen in een interval van 10 tot $35^\circ 2\theta$ (Cu $K\alpha$ straling). De poeders werden door middel van een zeef als een dunne laag aangebracht op een Si(100) staalhouder bedekt met siliconenvet. Op deze manier kon misinterpretatie ten gevolge van oriëntatie van de poeders, die optreedt bij aandrukken in een standaard staalhouder, vermeden worden. Tegelijk werd een goede adhesie tijdens de θ - 2θ goniometer beweging verzekerd. De stalen werden tenslotte nog gespind om de telstatistieken te verbeteren.

XRD wordt beschouwd als één van de meest geschikte karakteriseringstechnieken om de chemische identiteit van verschillende kristallijne fasen in een mengsel te onderscheiden en om hun precieze gehalte te bepalen. In de literatuur worden diverse methoden beschreven om een kwantitatieve analyse uit te voeren, bijvoorbeeld de Rietveld methode [35]. Om conclusies te trekken uit een statistisch ontworpen experiment, volstaat het echter om een *relatieve* schatting te maken van de fasezuiverheid. Hiermee kunnen dan de verschillende behandelingen vergeleken en trends afgeleid worden.

De relatieve methode die hier gebruikt werd, is gebaseerd op de relatie tussen de geïntegreerde piekintensiteit in het diffractiepatroon en de hoeveelheid van de kristallijne fase, aanwezig in het mengsel. Dit verband is echter slechts lineair in een beperkt interval door het optreden van X-straal absorptie-effecten. Niet-lineariteit kan bijgevolg optreden indien er een verschil bestaat in de lineaire absorptiecoëfficiënt van fasen, bijvoorbeeld doordat zij sterk verschillen in compositie, zoals de Silleniet- en Aurivilliusfasen. Om de lineariteit voor deze mengsels na te gaan, werd een ijklijn opgesteld. Commerciële BiT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) en $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ poeders (Alfa Aesar) werden gemengd in welbepaalde verhoudingen en een XRD patroon werd van elk van de mengsels opgenomen. BLT werd vervangen door BiT omdat het zelf niet commercieel verkrijgbaar was. BiT heeft immers dezelfde kristalsymmetrie als BLT voor kleine hoeveelheden gesubstitueerd La^{3+} [36] en een weinig verschillende absorptiecoëfficiënt.

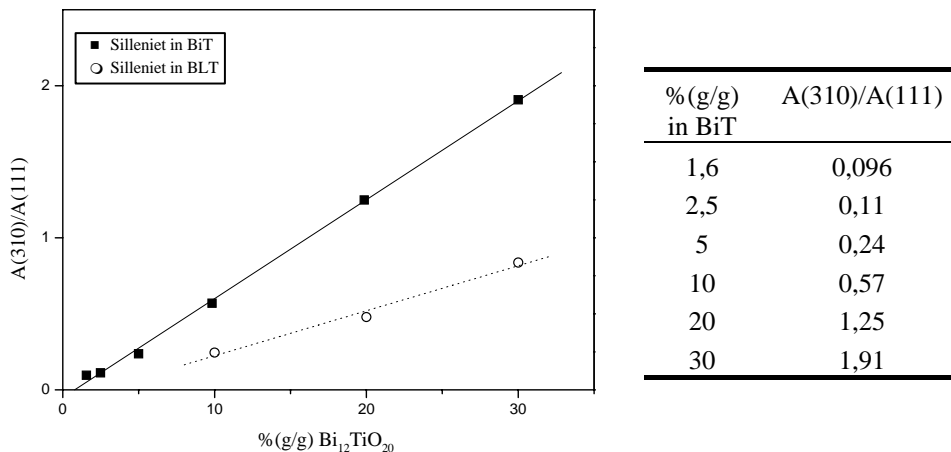


Figuur 20 XRD spectra van commercieel a) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ en b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT)

De commerciële poeders bevatten echter onzuiverheden, wat bleek uit opname van hun XRD patronen. Het BiT (JCPDS 35-0795 [26]) bleek een kleine fractie $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (JCPDS 34-0097 [26]) te bevatten, terwijl in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ additioneel $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 45-1344 [26]) aanwezig was (Figuur 20). Dit zal natuurlijk een invloed hebben op de ligging van de ijklijn, maar het zal de vorm ervan niet veranderen, zodat het nog steeds mogelijk zal zijn om een interval van lineariteit te bepalen.

In plaats van rechtstreeks de geïntegreerde intensiteit van een welbepaalde diffractiepiek van $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ te beschouwen en die te vergelijken met een calibratiecurve, werd de verhouding genomen met de geïntegreerde piekintensiteit van een specifieke Bragg piek van de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fase. Op deze manier kunnen eventuele instrumentele effecten, te wijten aan het meten van de verschillende stalen over een zekere tijdspanne, gecompenseerd worden. De (310) Sillenietpiek bij $27.7^\circ 2\theta$ en de (111) Aurivilliuspiek bij $23.3^\circ 2\theta$ werden geselecteerd. Zij overlappen niet met mekaar andere pieken en zijn gepositioneerd in elkaars nabijheid in het diffractiepatroon, zodanig dat fouten te wijten aan verschillen in diffractievolume kunnen vermeden worden.

Aldus wordt in de ijklijn de verhouding $A(310)_{\text{Silleniet}}/A(111)_{\text{Aurivillius}}$ uitgezet in functie van het gewichtspercentage van ongezuiverd $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ in BiT (Figuur 21). A is hier de geïntegreerde piekintensiteit, berekend door het fitten van een pseudo-Voigt functie aan de geselecteerde diffractiepieken.



Figuur 21 Ijklijn: $A(310)/A(111)$ in functie van %(g/g) Silleniet $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ in BiT (■) of BLT (○)

Het is duidelijk dat een lineaire respons bekomen wordt van 0 tot (tenminste) 30 % Silleniet $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Aangezien alle poeders die bereid werden in het fractioneel factorieel ontwerp in deze regio ($A(310)/A(111) = 0 - 0,63$) gesitueerd waren (zie §5.7.4), kan een kwaliteitsindicator gedefinieerd worden als vergelijking (1). Deze kwaliteitsindicator (K.I.) is recht evenredig met de hoeveelheid nevenfase aanwezig in het staal, en zal in het ideale geval van een fasezuiver staal gelijk zijn aan nul. Op basis van deze K.I. zullen alle verdere berekeningen uitgevoerd worden.

$$K.I. = A(310)_{\text{Silleniet}}/A(111)_{\text{Aurivillius}} \quad (1)$$

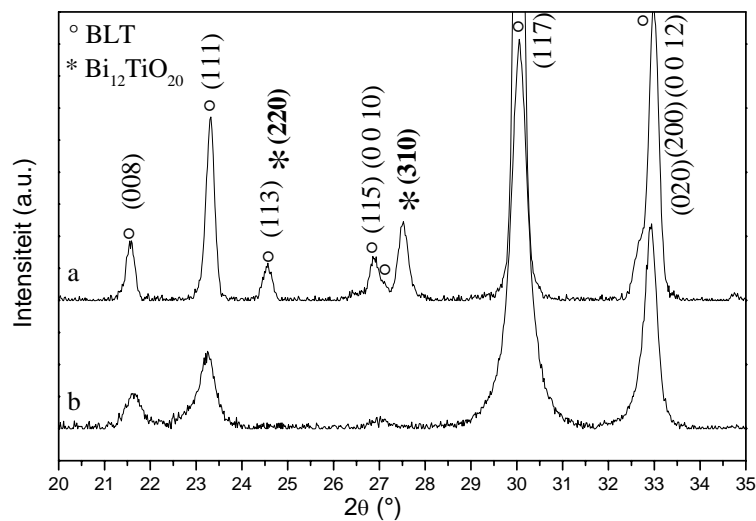
Na optimalisatie van de warmtebehandeling van het BLT precursorgel, werd het mogelijk om fasezuiver BLT te bereiden. Commercieel Silleniet $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ werd gemengd met dit

poeder om de veronderstelling van gelijkaardig gedrag voor BiT en BLT die hierboven gemaakt werd, te bevestigen. De resultaten worden in Figuur 21 weergegeven door middel van de stippellijn. Het kan opnieuw geconcludeerd worden dat de lineariteit verzekerd is tot (tenminste) 30 % $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ en dus was de veronderstelling geoorloofd.

5.7.4 Dataverwerking - Identificatie van factoren bepalend voor de fasezuiverheid

Na onderwerpen van het stoichiometrische of Bi-exces BLT precursorgel aan de thermische behandelingen uit het fractioneel factorieel ontwerp, werd van de bekomen producten een XRD patroon opgenomen. Hieruit werden de kwaliteitsindicatoren berekend volgens vergelijking (1). De resultaten worden samengevat in de laatste kolom van Tabel 5. In de laatste rij is de gemiddelde K.I. (0.23) weergegeven.

In Figuur 22 worden enkele representatieve XRD spectra getoond. Het eerste spectrum (a) werd opgenomen van het product uit experiment 8 (in de standaard volgorde). Uit de smalle piekbreedte blijkt dat het staal goed gekristalliseerd is, maar het is niet fasezuiver. Het tweede spectrum (b) werd opgenomen van het product uit experiment 2, dat minder grote kristallieten bevat, maar wel fasezuiver is. Telkens wanneer de hoeveelheid nevenfase beneden de detectielimiet van het XRD apparaat viel, werd de K.I. gelijk gesteld aan nul.



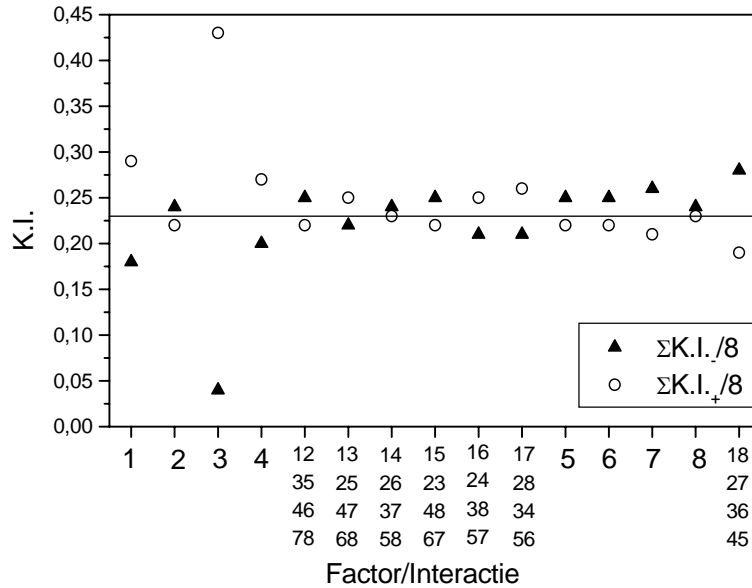
Figuur 22 XRD patronen voor de oxiden bekomen uit a) experiment 8, b) experiment 2

5.7.4.1 Berekening van effecten – schatten van de impact van de factoren en groepen van interacties op de fasezuiverheid

Het effect van een factor wordt gedefinieerd als de verandering in respons wanneer het niveau van de betrokken factor verandert van laag (-) naar hoog (+). Dit wordt mathematisch uitgedrukt in vergelijking 2 [30]. $\Sigma(K.I.)_+$ is de gemiddelde respons bij het hoge niveau van de betrokken factor, analoog voor $\Sigma(K.I.)_-$.

$$\text{Geschat effect} = l = (\Sigma(K.I.)_+ - \Sigma(K.I.)_-) / 8 \quad (2)$$

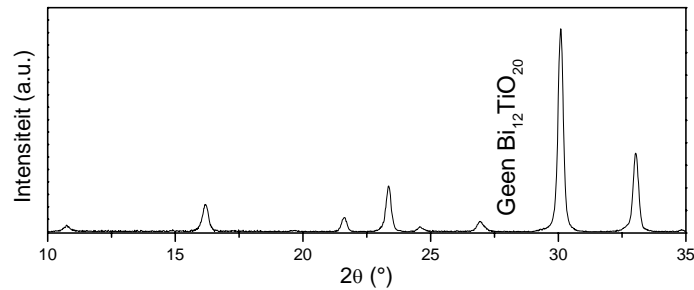
De aldus berekende effecten worden per factor of groep van interacties weergegeven in de laatste rij van Tabel 5. Een grafische weergave hiervan wordt gegeven in de grafiek van geschatte effecten (Figuur 23) [34]. Hierin worden voor elke factor of interactieset (abscis) de gemiddelde respons bij het hoge niveau ($\Sigma(K.I.)_+/8$, \circ) en de gemiddelde respons bij het lage niveau ($\Sigma(K.I.)_-/8$, \blacktriangle) uitgezet in de ordinaat. Een grote verticale afstand tussen de punten duidt dus op een groot effect van de betrokken factor of interactie.



Figuur 23 Grafiek van de geschatte effecten

Uit de grafiek van de geschatte effecten (Figuur 23) wordt het duidelijk dat de grootste veranderingen in kwaliteitsindicatoren optreden wanneer de factoren 3 (calcinatie-atmosfeer), 1 (Bi^{3+} -gehalte) en 4 (gasdebit), alsook de groep van vier verstrengelde interacties 18, 27, 36, 45 overgaan van hun respectievelijke lage naar hoge niveaus. Tegelijk kan ook afgeleid worden uit deze grafiek dat de beste instellingen om de fasezuiverheid te optimaliseren en dus een minimale K.I. (= 0) te bekomen, voor de acht factoren x_i gelijk is aan $(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8) = (-, +, -, -, +, +, +, +)$. Dit betekent dat een stoichiometrisch BLT-gel moet opgewarmd worden aan $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in 15 ml/min droge lucht tot 750°C , gevolgd door een 90 minuten durende isothermale periode in zuurstof. Tenslotte moet het gevormde oxide gequencht worden tot kamertemperatuur.

Om na te gaan of deze thermische behandeling, die als zodanig niet voorkomt in de 16 experimenten van het uitgevoerde ontwerp, inderdaad fasezuiver BLT oplevert, werden bevestigingsexperimenten uitgevoerd. De optimale thermische behandeling werd drie maal uitgevoerd op verschillende partijen van het precursorgel. In elk van deze experimenten werd een $\text{K.I.}=0$ gevonden, zoals geïllustreerd wordt in Figuur 24 voor één ervan, wat de reproduceerbare vorming van fasezuiver BLT door middel van deze instellingen bevestigt.

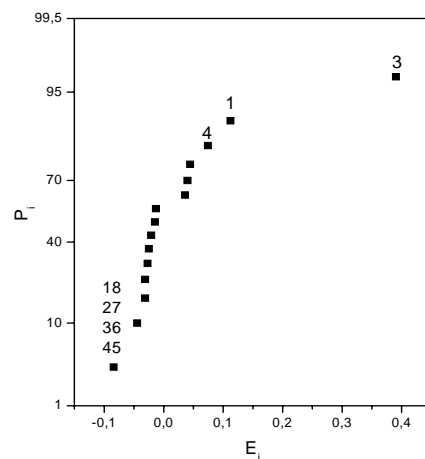


Figuur 24 XRD spectrum van fasezuiver BLT, een product bekomen uit het bevestigingsexperiment

5.7.4.2 Significantie van de geschatte effecten

Uit de schatting van de effecten konden de instellingen voor het bekomen van fasezuiver BLT afgeleid worden. Echter, niet alle factoren hebben een significant effect. Het is daarom interessant om eveneens te bepalen welke factoren een verwaarloosbare invloed hebben op de fasezuiverheid, om zo tot een soepeler of economischer productieproces te komen.

Om te bepalen welke effecten en bijhorende factoren werkelijk van belang zijn, ondanks dat het experimenteel ontwerp slechts éénmaal uitgevoerd werd, kan een normaalgrafiek geconstrueerd worden [30,34]. Deze grafische analysetechniek is gebaseerd op de normaalverdeling. In een grafiek wordt de procentuele probabiliteit $P_i = 100(i - \frac{1}{2})/m$ ($i = 1, 2, \dots, m$) uitgezet op een probabiltiteitschaal in functie van het effect E_i , berekend uit de experimenten volgens vergelijking (2). Hierbij slaat i op de i -de factor na ordenen van klein naar groot effect E_i , en is m het aantal factoren en groepen van interacties die afzonderlijk geschat kunnen worden, in ons geval 15. Als de berekende effecten louter te wijten zijn aan random variatie rond een vast gemiddelde, dus aan de experimentele fout, en een verandering van niveau van de betrokken factoren geen reëel effect had op de respons, dan zullen de bijhorende P_i op een rechte liggen. Effecten zijn significant als zij afwijken van de rechte. De normaalgrafiek van de data die hier verzameld werden, wordt weergegeven in Figuur 25.



Figuur 25 Normalgrafiek van geschatte effecten

Er kunnen een viertal punten onderscheiden worden die afwijken van de groep, namelijk zij die overeenkomen met de factoren 1 (stoichiometrie), 3 (calcinerings-atmosfeer) en 4 (gasdebiet), en met de groep van interacties 18, 27, 36, 45. Men kan dus veronderstellen dat het effect dat berekend werd voor alle andere factoren en groepen van interacties te wijten is aan de experimentele fout.

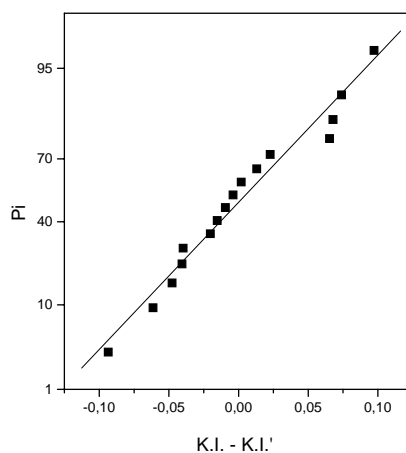
Indien elke respons verondersteld wordt het resultaat te zijn van de additionele effecten van de significante factoren en interacties, kan een model opgesteld worden waarmee de verwachte respons (voorgesteld door K.I.) kan berekend worden in functie van het ingestelde niveau van de beschouwde factoren en interacties. Dit wordt weergegeven in de factoriële representatie (vergelijking (3)), waarin x_i ($i=1, 3, 4, 18$) de waarde -1 of $+1$ aanneemt overeenkomstig de kolommen van tekens in Tabel 5. Hierbij is $x_{18} = x_{27} = x_{36} = x_{45}$.

$$K.I.' = 0.23 + (0.11/2)x_1 + (0.39/2)x_3 + (0.074/2)x_4 + (-0.084/2)x_{18} \quad (3)$$

Om nogmaals te controleren of dit model en de besluiten omtrent de significante factoren correct zijn, kan een normaalgrafiek van residuen opgesteld worden [30,37]. De residuen zijn in feite het verschil tussen de respons die experimenteel bekomen wordt en de respons die voorspeld wordt door vergelijking (3), zoals wordt uitgedrukt in vergelijking (4).

$$\text{Residuele} = K.I. - K.I.' \quad (4)$$

De punten van de residuele normaal grafiek (Figuur 26) liggen allemaal dicht bij een rechte lijn, wat bevestigt dat de experimenteel vastgestelde afwijkingen van het model enkel te wijten zijn aan random variatie.



Figuur 26 Normalgrafiek van de residuen

Er werden bijkomende experimenten uitgevoerd, waarbij de bepalende factoren (1, 3 en 4) ingesteld werden op hun optimale niveau, dat telkens het lage niveau was, en waarbij voor de overige vijf factoren een arbitraire waarde gekozen werd tussen het hier onderzochte lage en hoge niveau. Aldus werd een stoichiometrisch BLT-gel opgewarmd in 15 ml/min droge lucht. Als opwarmingsnelheid werd $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gekozen en na een isothermale periode van 55 minuten bij 625°C in zuurstof, werd het staal traag afgekoeld in de oven. In deze experimenten werd eveneens fasezuiver BLT gevormd, wat de conclusies betreffende significantie van factoren niet bewijst, maar alleszins wel ondersteunt.

5.7.5 Ontwarren van verstrengelde interacties

Uit het fractioneel factorieel ontwerp werd duidelijk dat het effect van de set van verstrengelde twee-factor interacties 18, 27, 36, 45 allen tesamen berekend, niet verwaarloosbaar is. Om de effecten van deze vier interacties apart te kunnen schatten, en op die manier een dieper inzicht in het proces te verkrijgen, werden bijkomende experimenten uitgevoerd volgens een vergrotende (Eng. augmenting) ontwerpmatrix, naar Box et al. [30].

De condities tijdens deze tests worden samengevat in de 4-run ontwerpmatrix die getoond wordt in Tabel 6. In dit ontwerp worden de factoren 1 en 3, die de grootste geschatte effecten hadden, gevarieerd in een volledig factorieel ontwerp en, wat belangrijker is, het laat de afzonderlijke schatting van de zogenaamd belangrijke interacties toe. De factoren en hun niveaus zijn dezelfde als in het fractioneel factorieel ontwerp (zie Tabel 4). Na uitvoeren van de thermische behandelingen konden uit de XRD spectra van de bekomen producten de kwaliteitsindicatoren berekend worden. De resultaten worden weergegeven in de laatste kolom van Tabel 6.

Standaard volgorde	Random volgorde	1	2	3	4	5	6	7	8	K.I.
17	18	-	-	+	+	+	-	+	-	0,38
18	17	-	+	-	+	-	+	+	-	0,00
19	20	+	-	-	+	-	-	+	+	0,00
20	19	+	+	+	+	+	+	+	+	0,31

Tabel 6 Vergrotende ontwerpmatrix en berekende kwaliteitsindicatoren

Om nu een schatting te bekomen van de gewenste interactie-effecten, worden de gegevens uit het nieuwe ontwerp gecombineerd met deze uit het vorige 16-run ontwerp. Hierbij gaat men ervan uit dat de verwachte respons, wanneer een bepalende factor of interactie op het + niveau staat, gelijk is aan het gemiddelde *plus* de helft van het effect van die factor of interactie en analoog is de verwachte respons gelijk aan het gemiddelde *min* de helft van het effect van die factor of interactie als hij op het – niveau staat. De factoren die in rekening gebracht worden, zijn de 3 significante factoren die in het eerste ontwerp geïdentificeerd werden. Tevens worden ook elk van de vier interacties uit de significante set in rekening gebracht, namelijk 18, 27, 36 en 45. Op die manier kunnen vier vergelijkingen opgesteld worden voor de verwachte responsen van het vergrotende ontwerp (zie ook §5.7.4.2, berekening van K.I.). Deze 4 vergelijkingen zijn geschematiseerd als de rijen in Tabel 7. M is het gemiddelde uit het tweede blok. L_1 , L_3 en L_4 zijn de geschatte hoofdeffecten van de factoren 1, 3 en 4, en zijn gekend uit de eerste 16 runs. Het geschatte effect van de verstrengelde interacties 18+27+36+45 werd reeds berekend in het eerste ontwerp (uit de laatste kolom) en wordt geplaatst in de laatste rij van Tabel 7. De waarden van $1/2l_1$, $1/2l_3$ en $1/2l_4$ kunnen ingevuld worden in de vergelijkingen die de rijen 17 tot en met 20 in Tabel 7 vormen, en daarna kan M geschat worden uit het verschil van vergelijking 20 en 21. Hieruit bekomt men $M = 0.066$. Door de waarde van M in de vergelijkingen van rijen 17 tot en met 20 in te vullen, wordt Tabel 8 bekomen. Door onderlinge combinatie van de vergelijkingen die de rijen van Tabel 8 vormen, kunnen de volgende individuele waarden voor de geschatte interactie-effecten bekomen worden: $l_{18} = 0.13$, $l_{27} = -0.035$, $l_{36} = -0.15$

en $l_{45} = -0.035$. Hieruit blijkt dat enkel de interacties 18 en 36 een belangrijke invloed hebben op de fasezuiverheid van het bekomen BLT.

Standaard volgorde	M	$1/2 l_1 =$ 0,056	$1/2 l_3 =$ 0,19	$1/2 l_4 =$ 0,037	$1/2 l_{(18)}$	$1/2 l_{(27)}$	$1/2 l_{(36)}$	$1/2 l_{(45)}$	K.I.
17	+	-	+	+	+	-	-	+	0,38 K.I. ₁₇
18	+	-	-	+	+	+	-	-	0 K.I. ₁₈
19	+	+	-	+	+	-	+	-	0 K.I. ₁₉
20	+	+	+	+	+	+	+	+	0,31 K.I. ₂₀
21					+	+	+	+	-0,042 $1/2 l_{(18+27+36+45)}$

Tabel 7 Vergelijkingen voor de verwachte responsen waarin enkel significante factoren en interacties in rekening gebracht worden, combinatie van 16-run en 4-run ontwerpen

$1/2 l_{(18)}$	$1/2 l_{(27)}$	$1/2 l_{(36)}$	$1/2 l_{(45)}$	
+	-	-	+	0,14
+	+	-	-	0,14
+	-	+	-	0,028
+	+	+	+	-0,042

Tabel 8 Combinatie van 16-run en 4-run ontwerpen na substitueren van de bekenden

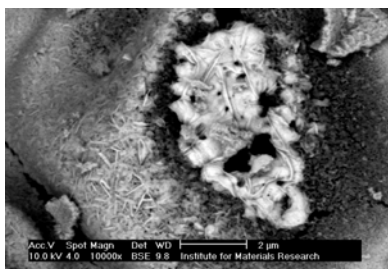
5.7.6 Interpretatie van de resultaten

5.7.6.1 Het effect van het gasdebiet

Het gasdebiet had het kleinste van de belangrijke effecten op de fasezuiverheid. Bij het hoogste gasdebiet nam de hoeveelheid nevenfase toe in vergelijking met het laagste debiet. Dit effect is mogelijk gerelateerd aan hetzelfde mechanisme dat de invloed van de zuurstofpartiedruk tijdens calcinatie bepaalt, aangezien zowel een hoger gasdebiet als een hogere pO_2 leiden tot een toegenomen zuurstofbeschikbaarheid. Het gasdebiet is echter niet systematisch gerelateerd aan de geldecompositiesnelheid, in tegenstelling tot de pO_2 (zie §5.7.6.3).

5.7.6.2 Het effect van precursorstoichiometrie

Het gebruik van een precursor waarin 10% overmaat Bi^{3+} aanwezig was, had duidelijk een negatieve invloed op de fasezuiverheid van het oxide, wat evident is. Het is hieruit duidelijk dat bismutoxide niet (volledig) vervluchtigt bij de gekozen kristallisatietemperaturen en -tijden, zodat de overmaat Bi^{3+} in de precursor aanwezig blijft. In experiment 13 werd echter een precursor met een overmaat aan Bi^{3+} gebruikt, maar desalniettemin werd een K.I = 0 gevonden in XRD. De overmaat bismut(III) werd niet teruggevonden als een kristallijne nevenfase. Door middel van SEM, gecombineerd met EDX, werd echter de aanwezigheid van een relatief bismutrijke nevenfase, die evenwel ook Ti^{4+} bevatte, wel aangetoond (Figuur 27). Het bismutrijke gedeelte verschijnt in de beelden als de helderste zone.



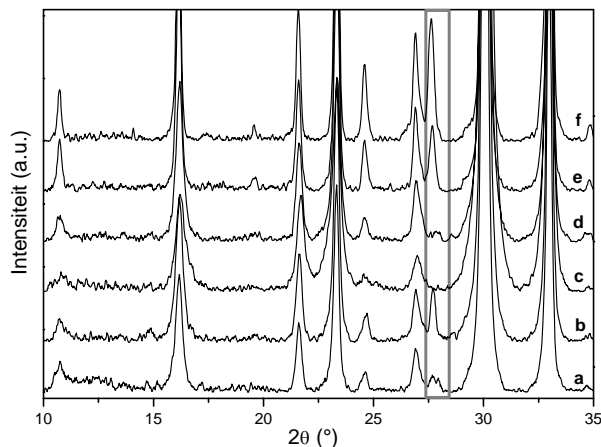
Figuur 27 SEM BSE beeld van Bi^{3+} -rijke nevenfase in het staal uit run 13

Men kan dus vermoeden dat ook hier de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Sillenietfase gevormd is. De schijnbare tegenstelling tussen de XRD en SEM resultaten wordt toegeschreven aan de korte kristallisatietijd bij lage temperatuur en de hoge afkoelsnelheid, die in dit specifieke geval blijkbaar leidden tot onvolledig ontwikkelde en/of amorfes fasen. Het spreekt vanzelf dat deze laatste in XRD niet gedetecteerd worden.

5.7.6.3 Het effect van de calcinatie-atmosfeer

De invloed van de zuurstof-partieeldruk ($p(\text{O}_2)$) tijdens geldecompositie is het grootst van allemaal. Het gebruik van pure zuurstof leidt onvermijdelijk tot de vorming van de nevenfase. Wanneer de ontbinding van het precursorgel echter in droge lucht uitgevoerd wordt, ontstond slechts in die gevallen een nevenfase, waarbij vertrokken werd van een precursorgel met een overmaat Bi^{3+} .

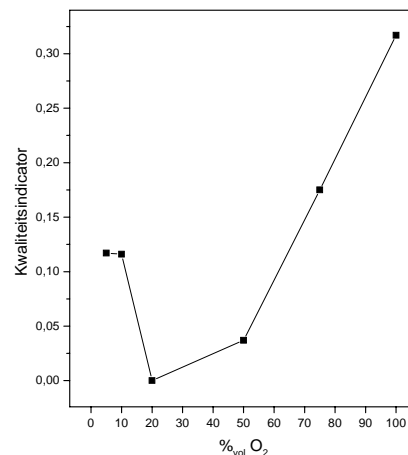
Om de impact van de calcinatie-atmosfeer op de fasezuiverheid grondiger te onderzoeken, werd een groter aantal samenstellingen aangewend. De geselecteerde niveaus waren 100, 75, 50, 20, 10 en 5% zuurstof in stikstof. Zuivere stikstof werd niet gebruikt aangezien de organische bestanddelen van het gel niet volledig ontbinden bij redelijke temperaturen in een inerte atmosfeer (zie ook §4.3.2.2). Het gasdebiet werd steeds ingesteld op 15 ml/min, behalve voor het experiment in 5% O_2 , waar het 20 ml/min was omwille van technische beperkingen. Een stoichiometrisch precursorgel werd opgewarmd aan $20^\circ\text{C}/\text{min}$, gevolgd door een kristallisatie gedurende 55 min bij 625°C in zuurstof.



Figuur 28 XRD spectra in functie van $\%_{\text{vol}}(\text{O}_2)$ a) 5, b) 10, c) 20, d) 50, e) 75 en f) 100 %

De XRD patronen van de bekomen oxiden worden getoond in Figuur 28. Hieruit blijkt dat enkel in 20% O₂, de samenstelling van droge lucht, fasezuiver BLT werd gevormd (c). Met hogere zowel als lagere zuurstofconcentraties werd een nevenfase gevormd, waarvan de enige zichtbare piek wordt aangeduid door middel van het grijze kader in Figuur 28. Uit de XRD spectra van de bekomen oxiden werden weerom de kwaliteitsindicatoren berekend.

In Figuur 29 wordt een grafiek van de K.I. in functie van het %_{vol}(O₂) getoond. De hoeveelheid nevenfase neemt monotoon toe met het %_{vol}(O₂) boven 20%. Het is duidelijk dat het optimum 20% is.

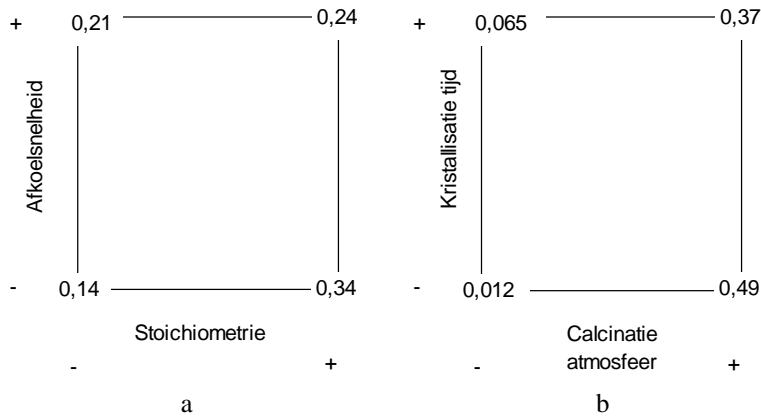


Figuur 29 K.I. als functie van %_{vol}(O₂) in de calcinatie-atmosfeer

Het geobserveerde effect zou kunnen gerelateerd zijn aan een verandering in het ontbindingsmechanisme van het gel bij een verandering van de calcinatie-atmosfeer. Er werd immers een toegenomen ontbindingssnelheid vastgesteld bij toenemende zuurstofdruk. De invloed van de calcinatie-atmosfeer wordt verderop diepgaander besproken (§5.8).

5.7.6.4 Interacties

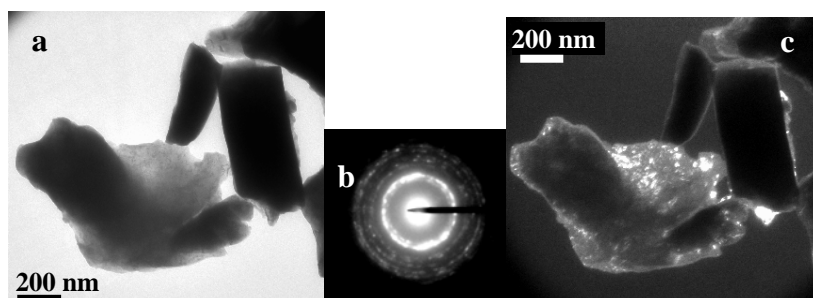
De interacties tussen de factoren 1 en 8 en die tussen 3 en 6 werden significant bevonden. Zij kunnen geïnterpreteerd worden door middel van twee-wegs (Eng. two-way) tabellen. Deze worden weergegeven in Figuur 30, en werden geconstrueerd met de gegevens uit de originele 16 runs. Op de hoeken van de vierkanten worden de gemiddelde responsen van de runs met de gespecificeerde instellingen van elk van de interagerende factoren gezet.



Figuur 30 Twee-wegs tabellen van interagerende factoren a) afkoelsnelheid en stoichiometrie, b) kristallisatietijd en calcinatie-atmosfeer

Uit Figuur 30a blijkt dat bij een lage afkoelsnelheid (factor 8) de gevoeligheid van de fasezuiverheid voor een verandering in Bi^{3+} -stoichiometrie (factor 1) veel groter is dan bij quenchen. Dit kan verklaard worden door de vorming van slecht uitgekristalliseerde of amorfe Bi^{3+} -rijke nevenfasen wanneer het staal tot kamertemperatuur gequencht wordt, die moeilijk of niet detecteerbaar zijn met XRD.

Wanneer een korte kristallisatietijd (factor 6) gekozen wordt, is de gevoeligheid voor een verandering in calcinatie-atmosfeer (factor 3) groter dan wanneer een lange kristallisatietijd wordt toegepast. Dit is begrijpelijk aangezien een langere kristallisatietijd zal toelaten dat een grotere hoeveelheid van de bismutrijke nevenfase transformeert tot de Aurivilliusfase door reactie in de vaste fase met een titaniumrijke fase. Een dergelijke fase moet immers aanwezig zijn in alle stalen waarbij vertrokken werd van een stoichiometrisch precursorgel, zelfs al werd ze niet geïdentificeerd in de XRD patronen. De aanwezigheid van rutiel TiO_2 (JCPDS 21-1276 [26], 100% piek bij $27.44^\circ 2\theta$ in XRD) werd inderdaad aangetoond door middel van elektronendiffractie (Selected Area Electron Diffraction, SAED) in een TEM studie van het oxideproduct uit experiment 3. De BF en DF beelden en het SAED patroon worden getoond in Figuur 31a, c en b respectievelijk.



Figuur 31 TEM studie van oxideproduct uit experiment 3 a) helder veld beeld, b) elektronendiffractiepatroon, c) donker veld beeld van een kristallijne TiO_2 nevenfase

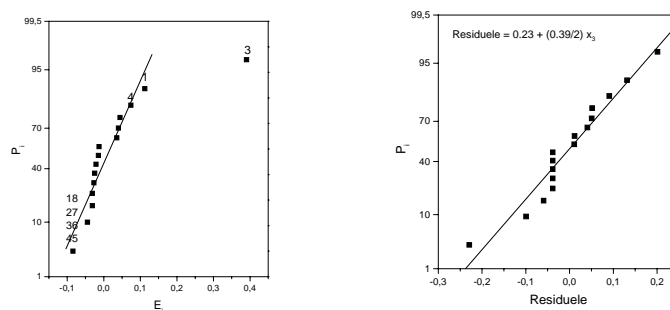
Het feit dat deze fase niet gedetecteerd werd met XRD is waarschijnlijk te wijten aan het verschil in diffractiecontrast tussen TiO_2 en Silleniet $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, de kleine kristallietgrootte van het TiO_2 (< 100 nm) wat leidt tot piekverbreding, de lage concentratie van TiO_2 en gedeeltelijke piekoverlap met de Sillenietpiek bij $27.7^\circ 2\theta$. Een schatting van de hoeveelheid van deze fase zou bijgevolg zeer moeilijk geweest zijn, wat de reden is dat de Sillenietfase een beter criterium is voor fasezuiverheid. Daarenboven volstaat het om enkel de relatieve hoeveelheid Silleniet $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ te berekenen, aangezien indien er geen fasesegregatie is van Bi^{3+} , er ook geen Ti^{4+} -rijke fase gevormd zal worden.

5.7.7 Beperkingen

Uit bovenstaande paragrafen is duidelijk geworden dat er een aantal moeilijkheden opraden tijdens de optimalisatie van de kristallisatie van fasezuiver BLT.

De keuze van de factoren en hun niveaus is zeer belangrijk. Wanneer de niveaus te dicht bij elkaar gekozen worden, kan het voorkomen dat het lijkt of de factor geen invloed heeft op de bestudeerde respons. Te grote intervallen leveren een omgekeerd probleem op. Alle besluiten die kunnen getrokken worden uit een experimenteel ontwerp zijn bijgevolg beperkt door het bestudeerde interval van niveaus.

Aangezien de doelstelling het bekomen van een voldoende experimentele zuinigheid was, werd het experimenteel ontwerp niet herhaald. Dit houdt de veronderstelling in dat de reproduceerbaarheid van de experimenten voldoende groot is en dus de experimentele fout voldoende klein. Bovendien moest hierdoor een grafische analysemethode gebruikt worden om de significantie van de bekomen effecten te bepalen. Experiment 20 was echter identiek aan experiment 16 en toch werden verschillende K.I.'s berekend op basis van het XRD patroon (0.44 tegen 0.31). Het verschil is zelfs groter dan de effecten van de factoren stoichiometrie (0.11), gasdebiet (0.074) en de groep van interacties $18+27+36+45$ (0.084). Men zou hieruit kunnen besluiten dat enkel de calcinatie-atmosfeer nog een significant effect heeft op de fasezuiverheid. Men kan de normaalgrafiek van de effecten dus ook interpreteren zoals weergegeven in Figuur 32. Het enige punt dat hier niet op de rechte valt is factor 3 (calcinatie-atmosfeer), terwijl alle andere effecten niet boven de "ruis" uitkomen. De normaalgrafiek van de residuen wordt eveneens getoond in Figuur 32. Ook hier liggen alle punten op een rechte lijn, zodat zou kunnen besloten worden dat een model dat enkel de calcinatie-atmosfeer in rekening brengt, responsen voorspelt met een normaalverdeelde afwijking van de experimentele resultaten. Het blijkt echter uit experimenten 9, 10 en 14 dat de invloed van de precursorstoichiometrie desondanks toch niet verwaarloosd mag worden. Hieruit blijkt dat de interpretatie van de significantie van effecten met de nodige omzichtigheid dient te gebeuren.



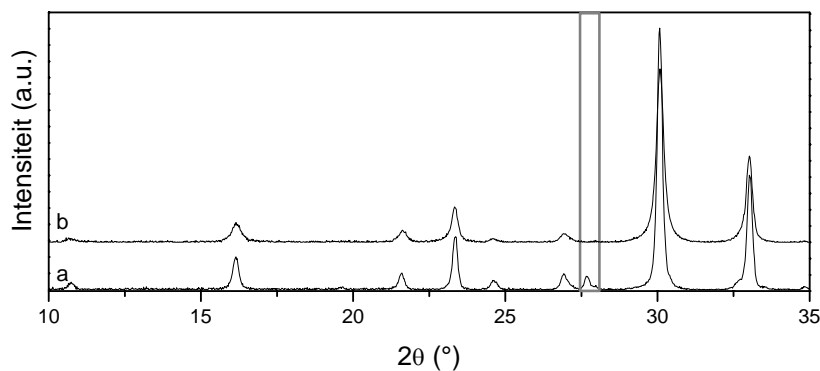
Figuur 32 Normaalgrafieken van de geschatte effecten en residuen

De detectiemethode die gebruikt werd voor het meten van de respons, namelijk XRD voor bepaling van de fasezuiverheid, vertoont eveneens een aantal nadelen. Zo kunnen amorfe nevenfasen niet gedetecteerd worden, en bijgevolg zullen stalen die eventueel niet fasezuiver zijn, toch als dusdanig gecatalogeerd worden. De kwantificering, zelfs maar relatief, van amorfe fasen is onmogelijk. Bijgevolg is de optimalisatie beperkt tot het bekomen van BLT zonder *kristallijne* nevenfasen.

Het gebruik van een TG-oven bood vele voordelen voor deze studie, maar leidde ook tot de beperking dat het effect van de hoeveelheid staal op de fasezuiverheid van het bekomen oxide niet kon onderzocht worden. De maximale hoeveelheid gel precursor was immers nodig om voldoende oxide te bekomen voor XRD analyse. Verminderen van de staalhoeveelheid was dus onmogelijk omwille van beperkingen van het XRD apparaat, terwijl vergroten van de staalhoeveelheid onmogelijk was omwille van beperkingen van het staalcompartiment in de TG-oven. Een beperkte upscaling, uitgevoerd in een buisoven, wordt daarom besproken in de volgende paragraaf (§5.7.8).

5.7.8 Opschaling

In eerste instantie werden de optimale omstandigheden, die uit het statistisch ontwerp naar voren kwamen, toegepast in een buisoven. Door technische beperkingen was het minimale gasdebiet echter 100 ml/min, dat dan ook aangewend werd. Door de verschillen in ovengeometrie zouden echter zelfs indien de waarde van 15 ml/min overgenomen kon worden, nog niet dezelfde omstandigheden heersen in de buisoven als in de TG-oven. Bovendien is de geometrie van de staalhouder verschillend in beide ovens. In de TG-oven wordt een kwarts pannetje gebruikt dat tot de rand gevuld wordt en vrij hangt in de gasstroom, terwijl in de buisoven een alumina schuitje gebruikt wordt dat slechts gedeeltelijk gevuld is en op de bodem van de buis rust.



Figuur 33 XRD patronen van poeders bekomen in upscaling van BLT kristallisatie
a) zonder, b) met malen bij 275°C

Een stoichiometrisch BLT precursorgel (1.5 g) werd opgewarmd aan 20°C/min in 100 ml/min droge lucht tot 700°C, gevolgd door een 2 uur durende isothermale periode. Uit het XRD spectrum bleek echter dat er een vrij grote hoeveelheid nevenfase gevormd was (zie Figuur 33a). De nevenfase werd voornamelijk binnenin het staal teruggevonden, terwijl aan het oppervlak meer van de gewenste fase aanwezig was. Mogelijk speelt het smelten van de gels bij relatief lage temperatuur (200-300°C) hierbij een rol. Het leidt immers tot een hoge dichtheid, zodat zuurstof dat nodig is voor de ontbindingsreacties, slechter kan

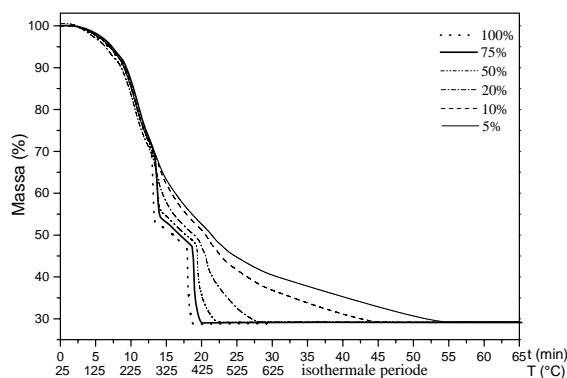
diffunderen. Een tweede factor is de ontwikkeling en het verspreiden van warmte doorheen het staal. De exotherme ontbindingsreacties rond 450°C geven immers aanleiding tot een plotse opwarming van het staal, die aan het oppervlak makkelijker afgevoerd kan worden, dan in het binnenste van het staal. Ook dit effect kan een rol spelen in de vorming van de nevenfase.

Als oplossing hiervoor werd een maalstap ingevoerd nadat het densifiëren van het staal opgetreden is, maar voordat de zuurstofverbruikende, exotherme reacties starten. Aldus werd in het opwarmingsschema een isothermale periode van 30 minuten bij 275°C ingebouwd, waarna het poeder gequencht en gemalen werd. Vervolgens werd verder opgewarmd tot 600°C, gevolgd door een isothermale periode van 1,5 uur. Dit bleek wél een succesvolle manier om fasezuiver BLT te vormen (zie Figuur 33b).

5.8 Invloed van de calcinatie-atmosfeer op gelthermolyse en fasevorming

5.8.1 Invloed van de zuurstof-partieeldruk op gelthermolyse

Gezien het belangrijke effect van de calcinatie-atmosfeer op de fasezuiverheid van het bekomen oxide (zie §5.7.6.3) werd de thermo-oxidatieve ontbinding van het BLT-gel bestudeerd voor verschillende zuurstof-partieeldrukken (5, 10, 15, 20, 50, 75, 100 % O₂ in N₂) door middel van TGA. Het gel werd opgewarmd aan 20°C/min in 15 ml/min gas (20 ml/min voor 5% O₂) tot 625°C gevolgd door een isothermale periode van 55 min. De thermogrammen worden getoond in Figuur 34.



Figuur 34 TGA studie van de invloed van de zuurstof-partieeldruk in de calcinatie-atmosfeer op de BLT-gelthermolyse (20°C/min, 15 of 20 ml/min gas)

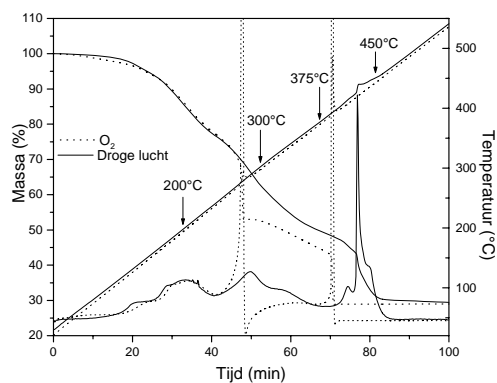
De ontbinding verliep steeds via een gelijk aantal stappen. De eerste ontbindingsstap is dezelfde voor alle samenstellingen van de calcinatie-atmosfeer, aangezien de thermogrammen samenvallen tot ca. 275°C. Het is daarentegen duidelijk dat de reactiesnelheden van de tweede en de derde stap toenemen met toenemend %_{vol}(O₂). Dit is verklaarbaar door het feit dat zuurstof één van de reagentia is in de optredende reacties tijdens deze stappen, zodat een toename van zijn concentratie zal leiden tot een toename van de reactiesnelheid. De exotherme natuur van deze reacties zal tevens leiden tot een toename van de eigenlijke staaltemperatuur boven de geprogrammeerde temperatuur. Dit effect wordt sterker naarmate de zuurstofconcentratie in de atmosfeer toeneemt. Op zijn beurt zal de temperatuursverhoging de verbrandingsreacties nog meer doen versnellen. De

reactie vertraagt pas als alle materiaal dat reactief is bij de specifieke temperatuur verbrand is. Uiteindelijk bereikt het gewichtspercentage een stabiele waarde bij 425°C in zuurstof en pas bij 600°C in droge lucht (20°C/min). Bij nog lagere volumepercentages O₂ strekt de ontbinding zich tenslotte uit tot in de isothermale periode bij 625°C.

Uit deze waarnemingen kunnen de volgende conclusies getrokken worden. In de lage-temperatuurregio (<250°C) treden zuurstofafhankelijke decarboxylerings- en dehydratatiereacties van (ongecomplexeerde) ammoniumcitraatmoleculen op. Bij de hogere temperaturen speelt zuurstof duidelijk wel een belangrijke rol. Daarnaast is het belangrijk gebleken voor het bekomen van een fasezuiver oxideproduct, dat de tweede ontbindingsstap, tijdens welke bindingen binnenin de metaalion-complexen verbroken worden, vrij geleidelijk gebeurt. De laatste ontbindingsstap daarentegen moet abrupt gebeuren. Inderdaad, als de tweede stap plots gebeurt, zoals het geval is in 100, 75 en 50% O₂, en als de derde stap te geleidelijk gebeurt en nog voortduurt tijdens de isothermale periode, zoals het geval is in 5 en 10 % zuurstof, wordt de Silleniet nevenfase gevormd. Wanneer het gel opgewarmd werd aan 50°C/min in droge lucht (niet getoond) verliep de derde ontbindingsstap eveneens zeer geleidelijk en ook hier werd de nevenfase gevormd. Er bestaat dus een duidelijk verband tussen het reactieverloop van de tweede en derde ontbindingsstap en de fasezuiverheid van het bekomen oxideproduct.

5.8.2 Studie van het mechanisme van de fase segregatie in zuurstof

Om te weten te komen op welk moment tijdens de gelthermolyse in zuurstof de fase segregatie van het Silleniet Bi₁₂TiO₂₀ gebeurt, werd het BLT-gel opgewarmd in de TG-oven aan 5°C/min in 15 ml/min O₂ tot verschillende temperaturen, gekozen overeenkomstig het thermogram (zie Figuur 35) en vervolgens gequencht. Ter vergelijking werd hetzelfde gel eveneens opgewarmd in droge lucht (15 ml/min, 5°C/min). De bekomen poeders werden gekarakteriseerd door middel van FTIR (KBr pastilles; 200, 300, 375, 450°C) en FT-Raman spectrometrie (450 en 750°C) en hun microstructuur, chemische samenstelling en kristalstructuur werden bestudeerd door middel van raster en transmissie elektronenmicroscopie.

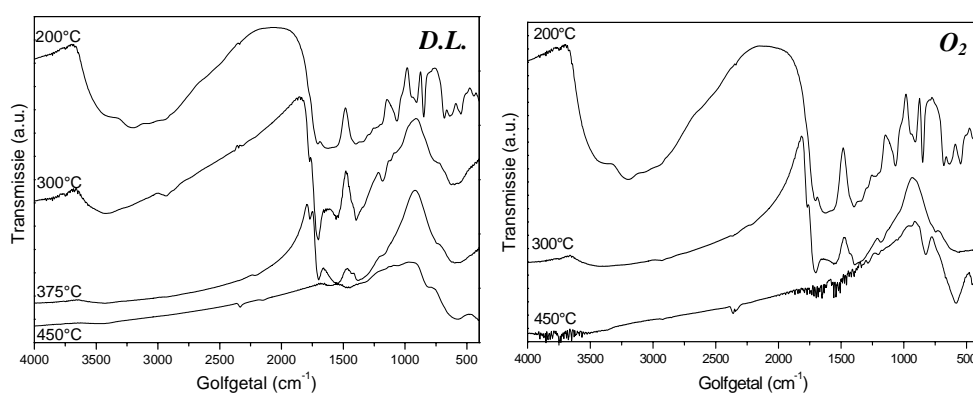


Figuur 35 TGA en DTG van BLT-citraatgel in droge lucht en in zuurstof (5°C/min, 15 ml/min)

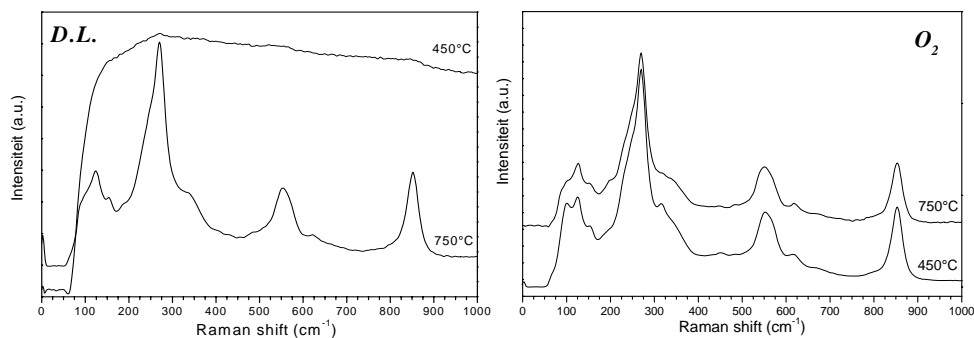
5.8.2.1 Vibratoire spectra

De FTIR spectra worden getoond in Figuur 36. Hieruit blijkt dat dezelfde ontbindingsintermediären aanwezig zijn, onafhankelijk van het percentage O₂ in de calcinatie-atmosfeer, maar dat de ontbinding sneller gebeurt in zuurstof. Bij 300°C is de

$\nu_{\text{C-O}}$ (1075 cm^{-1}) nagenoeg verdwenen in zuurstof, terwijl hij duidelijker aanwezig blijft in droge lucht. In droge lucht is de $\nu_{\text{C-O}}$ pas na opwarmen tot 375°C nagenoeg verdwenen uit het FTIR spectrum. Dit resultaat stemt overeen met de HT-DRIFT meting aan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in $100 \text{ ml}/\text{min}$ droge lucht (zie § 5.4.2). Bij 450°C is er na opwarmen in droge lucht nog steeds een kleine hoeveelheid organisch materiaal aanwezig in het poeder, terwijl in zuurstof bij deze temperatuur alle organisch materiaal reeds volledig ontbonden is. De FT-Raman spectra (Figuur 37) toonden de vorming van de BLT Aurivilliusfase aan bij 450 en 750°C in zuurstof [38,39]. In droge lucht daarentegen kon de Aurivilliusfase niet met zekerheid geïdentificeerd worden bij 450°C ten gevolge van de aanwezigheid van materiaal met sterke fluorescentie, dat waarschijnlijk overeenkomt met het organische materiaal dat met FTIR nog gedetecteerd werd. BLT bleek echter wel duidelijk gevormd te zijn bij 750°C in droge lucht.



Figuur 36 FTIR spectra van het BLT-citratgel na opwarmen aan $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in droge lucht en O_2 ($15 \text{ ml}/\text{min}$) tot de aangegeven temperaturen

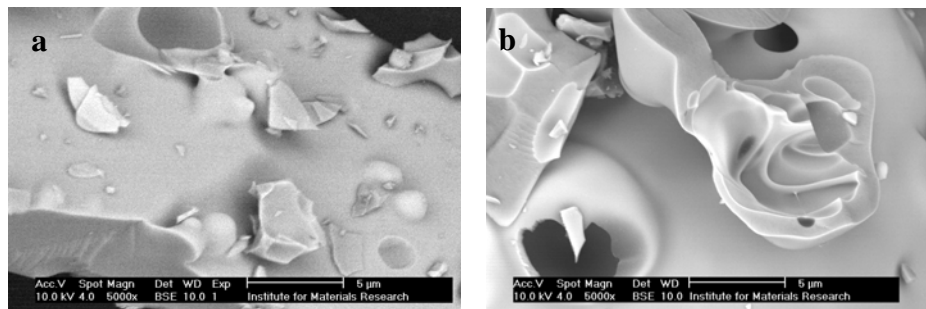


Figuur 37 FT-Raman spectra van het BLT-citratgel na opwarmen aan $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in droge lucht en O_2 ($15 \text{ ml}/\text{min}$) tot 450 en 750°C

5.8.2.2 Raster elektronenmicroscopie

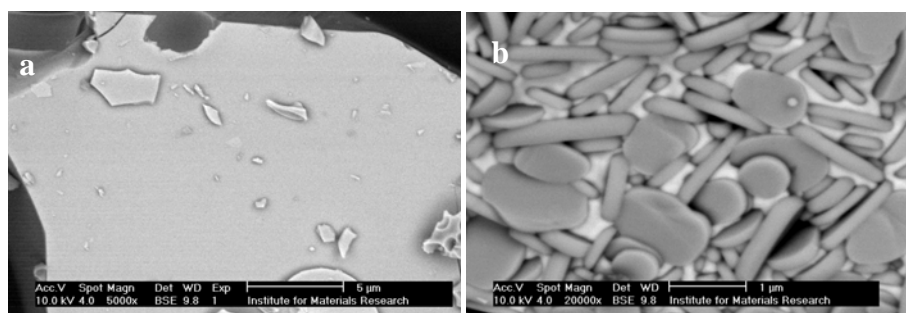
Uit de SEM (raster elektronenmicroscopie) studie van de poeders die opgewarmd werden tot 200°C en 300°C bleek dat de morfologie van de poeders bereid in zuurstof en droge lucht identiek is. De grote precursordeeltjes hebben een zeer glad voorkomen, er werd geen korrelstructuur in teruggevonden. In Figuur 38 wordt een BSE (back scatter electron) beeld

getoond van een staal opgewarmd in droge lucht (a) en in zuurstof (b) tot 300°C. Hieruit blijkt dat beide poeders nog volledig homogeen zijn, er is geen fase segregatie opgetreden.



Figuur 38 SEM BSE beelden van het BLT-gel opgewarmd tot 300°C in a) droge lucht, b) zuurstof

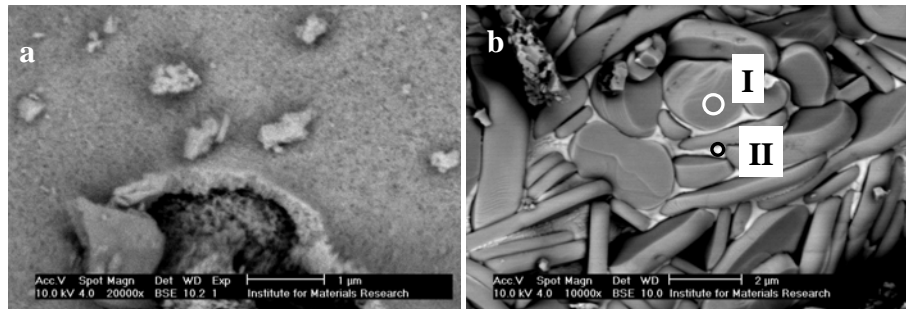
Bij 400°C verschillen de poeders bekomen in zuurstof en in droge lucht sterk, zoals aangetoond in de SEM beelden van Figuur 39. In droge lucht is nog steeds dezelfde gladde morfologie aanwezig als deze die bij 200 en 300°C bestond. Dit kan gerelateerd worden aan de aanwezigheid van organisch materiaal en dus van een nog gedeeltelijk intacte gelstructuur in het poeder, zoals blijkt uit de FTIR spectra (Figuur 36). In zuurstof is het gel bij deze temperatuur volledig ontbonden, tengevolge van de exotherme verbrandingsreactie die onmogelijk halverwege bleek gestopt te kunnen worden. Uit het BSE beeld blijkt duidelijk dat er korrels met een verschillende chemische samenstelling voorkomen. Door middel van een EDX puntanalyse werd bepaald dat de witte deeltjes aangerijkt zijn aan bismut in vergelijking met de grijze deeltjes. Er is echter zowel Bi als Ti aanwezig in de witte zones. Daarom werd besloten, in combinatie met de resultaten uit XRD, dat de witte deeltjes die hier werden aangetroffen, overeenkomen met de Sillenietfase ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), terwijl de grijze deeltjes de Aurivilliusfase ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) moeten zijn.



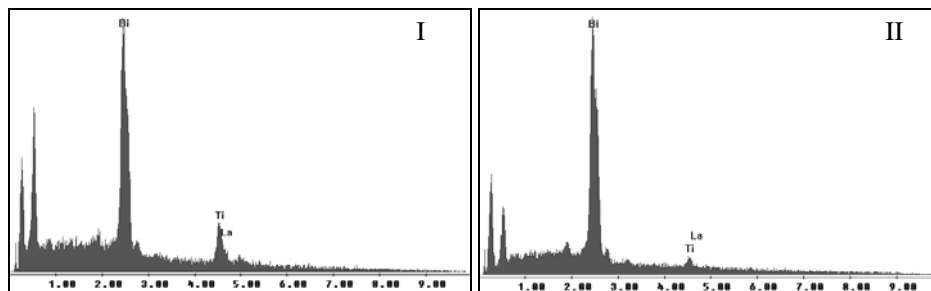
Figuur 39 SEM BSE beelden van het BLT-gel opgewarmd tot 400°C in a) droge lucht, b) zuurstof

Vanaf 450°C, een temperatuur voorbij de laatste ontbindingsstap, verandert ook de gladde morfologie van de poeders opgewarmd in droge lucht in een zeer fijnkorrelige structuur. Dit wijst op de vorming van een kristallijne fase. Er treedt klaarblijkelijk geen

fasesegregatie op in droge lucht, aangezien enkel deeltjes met eenzelfde grijswaarde in BSE teruggevonden worden. Voor de poeders die opgewarmd werden in zuurstof, wordt nog steeds een mengsel van fasen aangetroffen. De EDX spectra die bekomen werden van respectievelijk een grijze (I) en een witte (II) zone, die zijn aangeduid in Figuur 40, worden ter illustratie weergegeven in Figuur 41. Hieruit blijkt dat in de witte zone meer bismut aanwezig is relatief ten opzichte van Ti en La dan in de grijze zone.

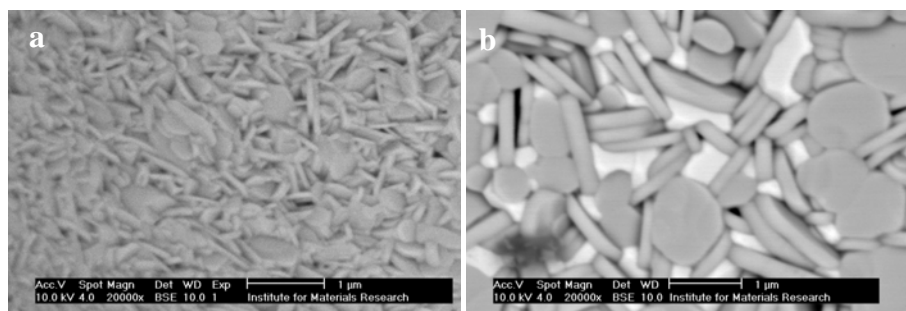


Figuur 40 SEM BSE beelden van het BLT-gel opgewarmd tot 450°C in a) droge lucht, b) zuurstof



Figuur 41 EDX analyse van I) grijze en II) witte zones (aangeduid in Figuur 40) in het poeder opgewarmd tot 450°C in zuurstof

Bij 750°C (Figuur 42) vertoont het poeder opgewarmd in droge lucht korrelgroei in vergelijking met 450°C, terwijl voor het product gevormd in zuurstofatmosfeer nog steeds dezelfde besluitten getrokken kunnen worden als bij 400 en 450°C.



Figuur 42 SEM BSE beelden van het BLT-gel opgewarmd tot 750°C in a) droge lucht, b) zuurstof

In de BSE beelden van poeders opgewarmd tot 400 en 450°C in zuurstof, lijkt het alsof de bismutrijke fase een gestolde vloeistof is. Eén mogelijke hypothese die dit kan verklaren, is dat Bi^{3+} segregereert onder de vorm van bismutoxide dat smelt tijdens de laatste ontbindingsstap van het gel. De temperatuur binnenin het poederstaal kan zijn opgelopen tot het smeltpunt van bismutoxide ($T_{\text{sm}} = 825^\circ\text{C}$) door de exotherme natuur van deze ontbindingsstap. Vervolgens heeft het gereageerd met Ti^{4+} zodat na afkoelen de Sillenietfase ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) gevormd wordt. Een tweede mogelijkheid is dat $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ rechtstreeks gevormd werd uit de amorf fase en eveneens zou kunnen gesmolten en terug gestold zijn ($T_{\text{sm}} = 875^\circ\text{C}$ [40]).

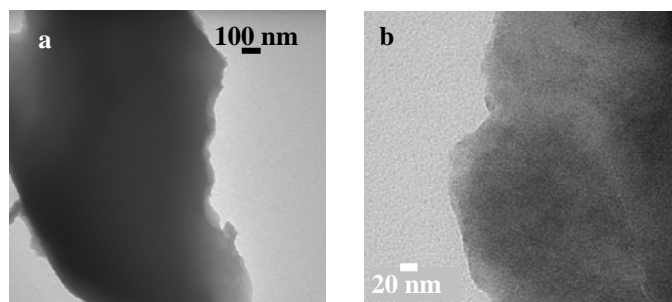
Uit de resultaten van deze SEM studie kan besloten worden dat de fase-segregatie plaatsgrijpt tijdens de laatste ontbindingsstap.

5.8.2.3 Transmissie elektronenmicroscopie

Een monometalaal ion Bi^{3+} -gel kristalliseert reeds tussen 350-375°C onder de vorm van het oxide en metallisch Bi (zie §5.6.1). Het is mogelijk dat een gelijkaardig proces optreedt in het BLT-gel tijdens de thermische behandeling, maar dat dit over het hoofd werd gezien in de SEM studie doordat de intervallen hier vrij groot gekozen waren. Om de processen die optreden in het temperatuurinterval tussen 300 en 400°C tijdens de ontbinding van het BLT-gel nauwkeuriger te bestuderen, werd een TEM studie uitgevoerd. De resolutie van deze techniek is immers hoger dan die van SEM en bovendien is het mogelijk om kristallijne fasen te identificeren door middel van elektronendiffractie.

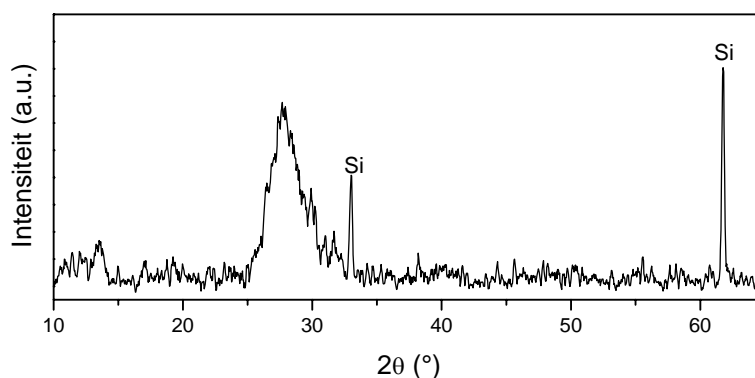
Poederstalen werden bereid door opwarmen aan 5°C/min in zuivere zuurstof tot 310, 350 en 375°C in een TG-oven. Ter vergelijking werd eveneens een poeder opgewarmd in droge lucht tot 375°C. De staalvoorbereiding voor de TEM studie gebeurde volgens een standaard methode. De bekomen poeders werden hierbij ultrasoon gedispergeerd in methanol. Een druppel van de bekomen dispersie werd vervolgens op een laagje water in een Petri-schaal gelegd zodat met een formvar TEM grid het staal opgeschept kon worden. Na drogen kan de TEM studie gebeuren.

Bij 310 en 350°C in zuurstof is het resulterende product amorf, zoals bleek uit SAED (selected area electron diffraction, niet getoond). Van elk van beide stalen wordt een helder veld beeld getoond in Figuur 43. Het is onmogelijk om ook maar enige korrelstructuur te herkennen.

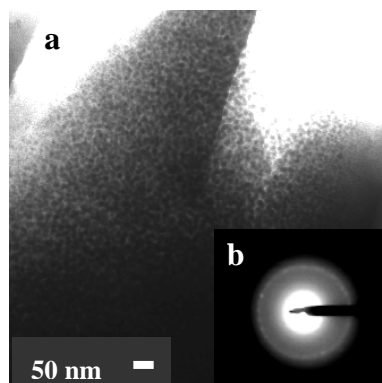


Figuur 43 Helder veld beeld van BLT-citratgel opgewarmd tot a) 310°C, b) 350°C in zuurstof

Na opwarmen tot 375°C in zuurstof werd in het XRD spectrum één zeer brede piek waargenomen, naast twee pieken van de silicium staalhouder, die wijst op de aanwezigheid van een nanokristallijne fase (Figuur 44). Uit de TEM studie van dit poeder bleek dat er nog amorfes zones zonder structuur voorkomen, maar op andere posities zijn er zeer kleine partikels (10-20 nm) aanwezig binnenin een zeer gladde matrix (Figuur 45a). Door middel van SAED werd aangetoond dat deze korreltjes kristallijn zijn. Er is slechts één ring van diffractiepunten zichtbaar in het SAED patroon, maar de d-waarde hiervan kan toegeschreven worden aan de meest intense diffractiepiek (117) van de Aurivilliusfase ($d=2.9685$). Hieruit kan geconcludeerd worden dat in zuurstofatmosfeer de gewenste fase gevormd wordt, vooraleer de organische componenten van het gel volledig ontbonden zijn. Het is mogelijk dat de temperatuur van het staal zo sterk stijgt dat de kristallisatietemperatuur van BLT tijdens de tweede ontbindingsstap overschreden wordt. Deze temperatuurstijging is het gevolg van de exotherme natuur van de optredende reacties. In zuurstof treden zij sneller op dan in droge lucht, zodanig dat de warmte vrijkomt in een kleiner tijdsinterval, wat leidt tot een grotere temperatuurstijging. Een Bi^{3+} -rijke nevenfase kon echter niet aangetoond worden.

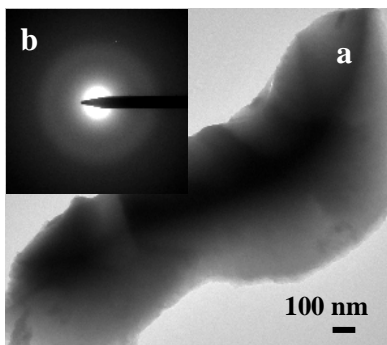


Figuur 44 XRD patroon van het BLT-citratgel na opwarmen tot 375°C in zuurstof



Figuur 45 a) Helder veld beeld en b) SAED patroon van het BLT-gel na opwarmen tot 375°C in zuurstof

Om na te gaan of dit verschijnsel van BLT kristallisatie vóór volledige ontbinding van het gel altijd optreedt ofwel werkelijk gerelateerd is aan de calcinatie-atmosfeer, in casu O_2 , werd het gel eveneens opgewarmd in droge lucht tot 375°C. Er wordt enkel structuurloos, amorf materiaal teruggevonden, zoals weergegeven in het helder veld beeld en het elektronendiffractiepatroon in Figuur 46. Bijgevolg wordt besloten dat in droge lucht geen kristallisatie van Aurivillius- of andere fasen optreedt vooraleer alle organische verbindingen verwijderd zijn uit de precursor.



Figuur 46 a) Helder veld beeld en b) SAED patroon van het BLT-citratgel na opwarmen tot 375°C in droge lucht

De waargenomen starttemperaturen van de kristallisatie van het BLT kunnen gerelateerd worden aan het verdwijnen van de ν_{C-O} uit de FTIR spectra (Figuur 36), die gebruikt wordt als indicator voor de coördinatie van de liganden aan de metaalionen. Slechts nadat bepaalde bindingen in de metaalion-complexen doorbroken zijn, gepaard gaand met het behoud van de M-O bindingen, kan de kristallisatie van de oxiden beginnen. In zuurstof gebeurt dit doorbreken bij lagere temperatuur (ca. 300°C) dan in droge lucht (375°C), wat leidt tot een lagere kristallisatietemperatuur in zuurstof.

In geen enkele van de stalen kon echter een nevenfase aangetoond worden door middel van TEM. Hieruit wordt besloten dat, ook al kristalliseert een Bi^{3+} -gel onder de vorm van metallisch Bi en Bi_2O_3 reeds bij 375°C, toch de Bi^{3+} -segregatie niet optreedt bij deze temperatuur tijdens de ontbinding van het BLT-citratgel. De fasesegregatie heeft plaats tijdens de laatste ontbindingsstap (ca. 400-450°C), wat ook besloten werd uit de SEM

studie. De vorming van de Bi^{3+} -rijke nevenfase uit de amorfe precursor bij een temperatuur hoger dan die waarbij Bi_2O_3 gevormd wordt uit een gel waarin enkel Bi^{3+} -complexen aanwezig zijn, kan een aanwijzing zijn voor de aanwezigheid van heterometallische complexen in het BLT-gel.

5.8.2.4 Besluit

Op basis van de waarnemingen die uiteengezet werden, stellen we voor dat de vorming van de Silleniefase in zuurstof, te wijten is aan een combinatie van twee effecten. Ten eerste leidt de verhoogde reactiesnelheid tijdens de exotherme, tweede ontbindingsstap tot een sterkere opwarming van het staal, waardoor de bindingen in de metaalion-complexen sneller breken, zodat het complex eerder wordt ontbonden. Het vermoedelijk aanwezige heterometallisch complex dat Bi^{3+} bevat, wordt bijgevolg eveneens vlugger afgebroken. Daarenboven leidt de sterkere ontwikkeling van warmte tijdens de laatste ontbindingsstap in zuurstof vergeleken met droge lucht, tot een hogere Bi^{3+} -mobiliteit. Die kan resulteren in een lokaal verhoogde Bi^{3+} -concentratie, wat de kristallisatie van een Bi^{3+} -rijk oxide bevoordeelt.

5.9 Samenvatting en besluit

Er werden stabiele, waterige Bi^{3+} - en La^{3+} -citraatoplossingen bereid uitgaande van de citraatzouten, door toevoegen van NH_3 en monoëthanolamine. Deze oplossingen werden vervolgens gebruikt om, door combinatie met de waterige Ti(IV) -precursor, precursoren voor BLT en BiT te synthetiseren. De bekomen BLT- en BiT-oplossingen bleken zeer stabiel te zijn in tegenstelling tot de analoge acetaat-citraatoplossingen. Dit wordt toegeschreven aan een stabiliserend effect van monoëthanolamine. Waar de azijnzuur-acetaatoplossing van Bi^{3+} een vrij lage pH had, is de pH van de Bi^{3+} - en La^{3+} -citraatoplossingen beter in overeenstemming met de pH van de citratoperoxotitanaat(IV) precursoroplossing, wat mogelijk eveneens een gunstig effect heeft op de stabiliteit van de oplossingen. De oplossingen konden tevens in vrij hoge concentraties bereid worden, wat belangrijk wordt in het volgende hoofdstuk 6. Gelvorming bleek zeer eenvoudig te zijn.

De citraatgelstructuur en het verloop van de thermische ontbinding van de mono- en multimetaalion-citraatgels bleken zeer analoog aan die van de acetaat-citraatgel. Dit wordt toegeschreven aan het feit dat de gelstructuur hoofdzakelijk bepaald wordt door de organische componenten, die voor beide gels gelijk waren, uitgezonderd het al dan niet aanwezig zijn van azijnzuur/acetaat en monoëthanolamine. Ook de metaalion-complexen zijn vergelijkbaar voor beide gels. Het Ti^{4+} -complex is volledig identiek, terwijl ook in de acetaat-citraatgels citraatcomplexen gevormd worden met Bi^{3+} en La^{3+} , wat bleek uit de identificatie van het neerslag dat ontstaat wanneer citroenzuur wordt toegevoegd aan de acetaatoplossing. Het belangrijkste verschil is de rol die het monoëthanolamine mogelijk speelt als ligand.

Een TEM studie van vrijstaande dunne films van het BLT-citraatgel toonde aan dat dit gel homogeen is en blijft gedurende heel de thermische ontbinding in droge lucht. Ook de kristallisatietemperatuur werd vastgesteld en bleek zeer goed in overeenstemming met de resultaten die bekomen werden in HT-XRD (in statische lucht). De kristallisatie begint pas nadat alle organisch materiaal verdwenen is uit het gel. De kristallisatie van BLT kan bevorderd worden door toevoegen van een overmaat Bi^{3+} aan de precursor, maar dit leidt eveneens tot de vorming van een bismutoxide nevenfase bij hogere temperaturen.

Verder bleek dat bij kristallisatie van het BLT-citraatgel in een conventionele oven een nevenfase ontstond, die geïdentificeerd werd als $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, een fase met Sillenietstructuur. Om te onderzoeken wat hiervan de oorzaak was, werd eerst een statistisch ontworpen experimentele matrix gebruikt. Op basis van de resultaten die hieruit voortkwamen, werd besloten dat de calcinatie-atmosfeer de belangrijkste factor was voor het vermijden van fase-segregatie. Optimaal heeft deze de samenstelling van droge lucht (20% O_2 , 80% N_2), zodat fasezuiver BLT bereid kon worden in een TG-oven en later ook in een buisoven.

Om een inzicht te verwerven in de chemische of fysische processen die zich afspelen tijdens de vorming van de nevenfase werden bijkomende experimenten uitgevoerd. Op basis hiervan werd besloten dat het belangrijk is de Bi^{3+} -mobiliteit tijdens de laatste ontbindingsstap te beperken. In droge lucht verloopt deze stap immers geleidelijker dan in zuurstof, zodat de warmtevrijstelling ten gevolge van de optredende exotherme reacties eveneens geleidelijker gebeurt en de temperatuur binnenin het staal minder sterk oploopt.

De citraatgelroute is bijgevolg een efficiënte manier gebleken voor de synthese van fasezuiver BLT bij lage temperatuur, onder de juiste calcinatie-omstandigheden.

Referenties

1. A. Hardy, D. Mondelaers, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, G. Vanhoyland en J. D'Haen; Synthesis of $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by a new aqueous solution-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, *24*, 905.
2. R.C. Weast en M.J. Astle; *CRC Handbook of Chemistry and Physics - 59th edition*; Chemical Rubber Publishing Company, 1979
3. P. Barrie, M.I. Djuran, M.A. Mazid, P. M., P.J. Sadler, I. Scowen en H. Sun; Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance investigations of bismuth citrate complexes and crystal structure of $\text{Na}_2(\text{Bi}_2(\text{Cit})_2) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, *12*, 2417.
4. G.E. Tobon-Zapata, S.B. Etcheverry en E.J. Baran; Vibrational spectrum of $\text{KBi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the most simple species present in colloidal bismuth subcitrate. *Acta Farmaceutica Bonaerense*, **1997**, *16*, 145.
5. E. Asato, K. K., M. Mikuriya, T. Fujii en J. Reedijk; Isolation of a unique hexanuclear $(\text{Bi}_6\text{O}_4\text{OH}(\text{cit})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^{3-}$ cluster from the bismuth containing ulcer healig agent "colloidal bismuth subcitrate (CBS)". *Chemistry Letters*, **1992**, 1967.
6. E. Asato, K. Katsura, M. Mikuriya, U. Turpeinen, I. Mutikainen en J. Reedijk; Synthesis, structure and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster $(\text{NH}_4)_{12}[(\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8)](\text{H}_2\text{O})_{10}$. *Inorganic Chemistry*, **1995**, *34*, 2447.
7. W. Herrmann, E. Herdtweck en L. Pajdla; Colloidal bismuth subcitrate (CBS): isolation and structural characterization of the active substance against helicobacter pylori, a causal factor of gastric diseases. *Inorganic Chemistry*, **1991**, *30*, 2579.
8. E. Asato, W.L. Driessen, R.A.G. de Graaff, F.B. Hulsbergen en J. Reedijk; Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds: 1: Crystal structures of $\text{K}_{5-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}_2(\text{cit})_2(\text{HCit})](\text{H}_2\text{O})_y$ ($x=0.25$, $y = 13$) and $(\text{NH}_4)_8[\text{Bi}_2(\text{cit})_2(\text{Hcit})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$. *Inorganic Chemistry*, **1991**, *30*, 4210.
9. E. Asato, C.M. Hol, F.B. Hulsbergen, N.T.M. Klooster en J. Reedijk; Synthesis, structure and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds, Part II: Comparison between crystal structures of solid bismuth citrates and commercial CBS, using thermal and spectroscopic methods. *Inorganica Chimica Acta*, **1993**, *214*, 159.
10. H. Gu, P. Chen, Y. Zhou, M. Zhao, A. Kuang en X. Li; Reactions in preparing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ultrafine powders by sol-gel process. *Ferroelectrics*, **1998**, *211*, 271.
11. E. Casassas, L.o.L. Gustems en R. Tauler; Spectrophotometric study of complex formation in copper(II) mono-, di-, and tri-ethanolamine systems. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1989**, 569.
12. D.G. Brannon, R.H. Morrison, J.L. Hall, G.L. Humphrey en D.N. Zimmerman; Spectra and bonding for copper(II)-aminoalcohol complexes I. The I.R. spectra of complexes of mono-, di- and triethanolamine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1971**, *33*, 981.

13. V.T. Yilmaz, O. Andac, A. Karadag en W.T.A. Harrison; A hydrogen-bonded dimer of a novel Co(II) complex of monoethanolamine with thiocyanate: synthesis, spectra, thermal behaviour and crystal structure. *Journal of Molecular Structure*, **2002**, 641, 119.
14. Z.M. Babeshkina, L.I. Martynenko en A.I. Grigor'ev; Hydrates of rare-earth element citrates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **1966**, 11, 685.
15. N.T. McDevitt en W.L. Baun; Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm^{-1}). *Spectrochimica Acta*, **1964**, 20, 799.
16. A. Hardy, G. Vanhoyland, E. Geuzens, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke en J. D'Haen; Gel structure, gel decomposition and phase formation mechanisms in the aqueous solution-gel route to lanthanum substituted bismuth titanate. **2003**, Submitted.
17. 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
18. Y. Narendar. In *Regulating oxide crystallization from Pb, Mg, Nb-carboxylate gels - Thesis in materials science and engineering, Pennsylvania State University*, 1996.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. J.N. Leichtnam, D. Schwartz en R. Gadiou; The behaviour of fuel-nitrogen during fast pyrolysis of polyamide at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2000**, 55, 255.
25. R.P. Turcotte, J.O. Sawyer en L. Eyring; On the rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 238.
26. JCPDS; Powder diffraction file of inorganic phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore. **1997**.
27. A. Hardy, G. Vanhoyland, M.K. Van Bael, J. Mullens en L.C. Van Poucke; A statistical approach to the identification of determinant factors in the preparation of

- phase pure $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from an aqueous citrate gel. *Journal of the European Ceramic Society*, **2003**, in press.
28. S.M. Efendiev, T.Z. Kulieva, V.A. Lomonov, M.I. Chiragov, M. Grandolfo en P. Vecchia; Crystal structure of bismuth titanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. *Physica Status Solidi A*, **1981**, 74, K17.
 29. Y. Narendar en G.L. Messing; Kinetic analysis of combustion synthesis of lead magnesium niobate from metal carboxylate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**, 80, 915.
 30. G.E.P. Box, W.G. Hunter en J.S. Hunter; *Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model building*; John Wiley and Sons: New York, 1978
 31. M. Viviani, J. Lemaitre, M.T. Buscaglia en P. Nanni; Low-temperature aqueous synthesis (LTAS) of BaTiO_3 ; a statistical design of experiment approach. *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**, 20, 315.
 32. I. Van Driessche, F. Persyn, L. Fiermans en S. Hoste; A statistical Plackett-Burman design of the thermal process in the synthesis of the Bi-2223 HTSC. *Supercond. Science and technology*, **1996**, 9, 843.
 33. 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.
 34. R.H. Lochner en J.E. Matar; *Designing for quality - An introduction to the best of Taguchi and western methods of statistical experimental design*; Chapman and Hall: London, 1990
 35. H.P. Klug en L.E. Alexander; *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*; John Wiley and Sons: New York, 1974
 36. R.W. Wolfe en R.E. Newnham; Rare earth bismuth titanates. *Journal of the Electrochemical Society: Solid state Science*, **1969**, 116, 832.
 37. C. Daniel; *Applications of statistics to industrial experimentation*; John Wiley and Sons: New York, 1976
 38. P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra en J.G. Thompson; The Raman modes of the Aurivillius phases - Temperature and polarization dependence. *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, 114, 112.
 39. M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe en M. Funakubo; Cation distribution and structural instability in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **2001**, 40, 5572.
 40. T.M. Bruton; Study of liquidus in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, **1974**, 9, 173.