

**MASTER**

**Thermogravimetrie-onderzoek aan 3d-overgangsmetaaloxiden met gemengde valenties**

Verheijen, A.A.

*Award date:*  
1988

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Vaste Stof

**Thermogravimetrie-onderzoek  
aan 3d-overgangsmetaaloxiden  
met gemengde valenties**

**A.A. Verheijen**

Verslag van een afstudeeronderzoek  
in de groep Coöperatieve Verschijn-  
selen van de Vakgroep Vaste Stof

Begeleiding: Dr.ir. V.A.M. Brabers  
Dipl.ing.phys. A.D.D. Broemme  
Prof.dr.ir. W.J.M. de Jonge  
(afstudeerhoogleraar)

januari 1988

*Met dank aan alle mensen van de groep  
Coöperatieve Verschijnselen voor de  
geweldige sfeer waarin ik mijn  
afstudeerwerk heb kunnen doen*

## Samenvatting

Thermogravimetrie is een analysetechniek die onder andere gebruikt kan worden om oxidatie- en reductieprocessen te bestuderen. Tijdens de afstudeerperiode zijn drie 3d-overgangsmetaaloxiden onderzocht met behulp van thermogravimetrie.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $6 \leq x \leq 7$ , is een hoge- $T_c$  supergeleider waarbij de zuurstofinhoud van wezenlijk belang is voor de supergeleidende eigenschappen. De thermodynamica en kinetica van de zuurstofopname in deze stof zijn met thermogravimetrie onderzocht.

Bij oplopende temperatuur wordt er een continu gewichtsverlies gemeten dat toeneemt bij afnemende zuurstofdruk van het omringende gas. Uit het opgestelde fase-diagram is de reactie-enthalpie voor de oxidatie cq reductie bepaald. Bestudering van de kinetica van de oxidatie heeft geleid tot een lage waarde voor de diffusieactiveringsenergie waardoor oxidatie optreedt bij lage temperaturen in een kort tijdsbestek.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $1.0 \leq x \leq 1.5$ , zijn verbindingen met een spinelstructuur waarvan het elektrisch geleidingsmechanisme wordt bestudeerd. Met thermogravimetrie zijn de zuurstofinhoud en het verloop van faseovergangen onderzocht.

Metingen aan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  geven geen informatie over een eventueel zuurstofoverschot in verzadigde samples en leveren zo geen grote bijdrage aan het onderzoek naar de elektrische geleiding. De metingen hebben wel informatie gegeven over de faseovergang  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CoO}$ . Uit het opgestelde fase-diagram volgt een waarde voor de reactie-enthalpie. Verder is het voorkomen van een hysteresis in de overgang aangetoond. Een poging om  $\text{Co}_2\text{O}_3$  aan te tonen is niet gelukt, waarmee de grote twijfels omtrent het bestaan van de verbinding blijven bestaan.

Aan  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  zijn experimenten gedaan om extra informatie te krijgen over het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur. Voor de verbindingen met  $x=1.0$ ,  $x=1.1$  en  $x=1.5$  zijn fase-diagrammen opgesteld waaruit reactie-enthalpieën volgen voor enkele overgangen in het Cu-Mn-O-systeem. Om de fase-diagrammen te voltooien zijn nog metingen nodig aan samples met  $x > 1.1$ .

## Inhoudsopgave

	blz.
1 Algemene inleiding	1
2 Thermogravimetrie	2
2.1 Meetmethode	2
2.2 Opstelling	2
2.3 Metingen	6
3 Thermogravimetrie-experimenten aan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	7
3.1 Inleiding	7
3.2 Theorie	9
3.3 Preparatuur	10
3.4 Experimenten en discussie	11
3.5 Conclusies	18
4 Thermogravimetrie-experimenten aan $\text{Co}_3\text{O}_4$	19
4.1 Inleiding	19
4.2 Thermokrachtmetingen en interpretatie	20
4.3 Theorie	22
4.4 Literatuuroverzicht	24
4.5 Preparatuur	26
4.6 Resultaten en discussie	27
4.7 Conclusies	32
5 Thermogravimetrie-experimenten aan $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$	33
5.1 Inleiding	33
5.2 Preparatuur	33
5.3 Resultaten en discussie	35
5.4 Conclusies	41
6 Algemene conclusies	43
Literatuurlijst	44

## 1 Algemene inleiding

In de groep Coöperatieve Verschijnselen van de vakgroep Vaste Stof wordt onder andere onderzoek gedaan aan 3d-overgangsmetaaloxiden met gemengde valenties.

In het kader hiervan is een promotie-onderzoek gaande naar het elektrisch geleidingsmechanisme in bepaalde 3d-overgangsmetaaloxiden met een spinelstructuur. Enkele verbindingen die onderzocht worden zijn  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $1.0 \leq x \leq 1.5$ .

Sinds de ontdekking van hoge- $T_c$ -supergeleiders door Bednorz en Müller wordt er tevens onderzoek verricht aan het 3d-overgangsmetaaloxide  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $6.0 \leq x \leq 7.0$ .

In alle genoemde verbindingen komen metaalionen voor met gemengde valenties. Dit heeft grote invloed op de elektrische geleiding en in het geval van de supergeleider op de supergeleidende eigenschappen. De gemengde valenties ontstaan door intrinsieke reacties en door oxidatie- en reductieprocessen.

Thermogravimetrie biedt uitstekende mogelijkheden om oxidatie- en reductieprocessen te bestuderen. Verder kunnen met deze techniek faseovergangen onderzocht worden, waardoor het mogelijk wordt om fase-diagrammen op te stellen en reactie-enthalpieën uit te rekenen. In dit verslag worden de resultaten beschreven van thermogravimetrie-experimenten aan  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ .

## 2 Thermogravimetrie

### 2.1 Meetmethode

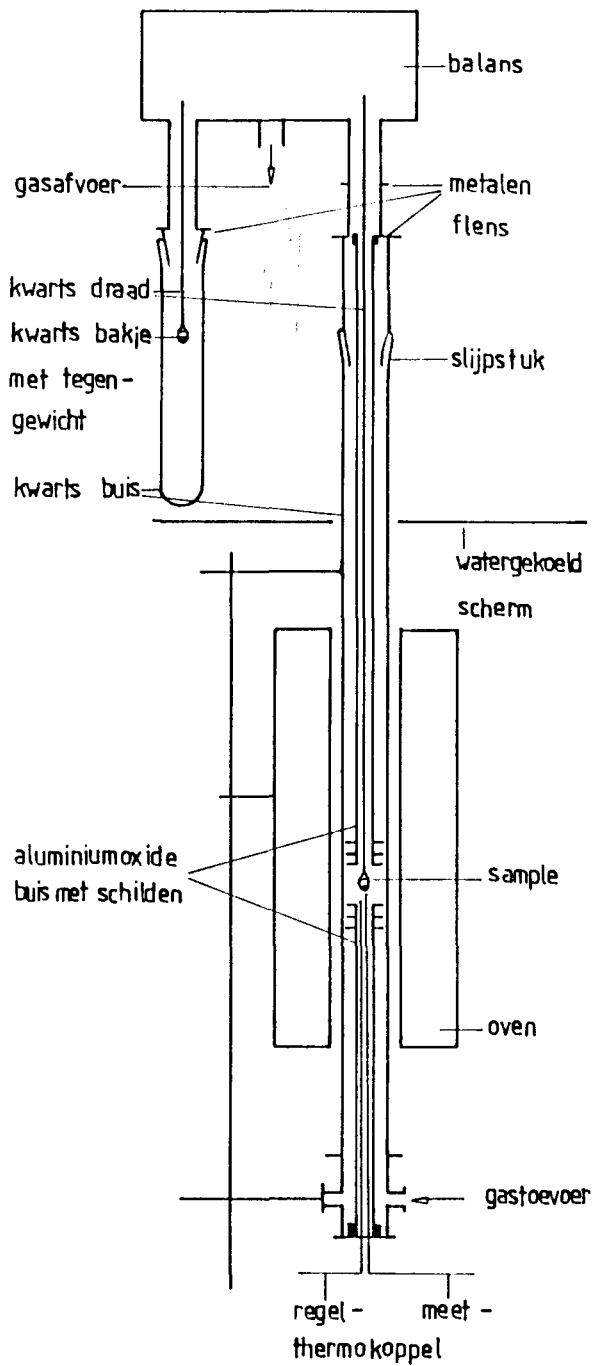
Thermogravimetrie is een analyse-techniek die gebruikt kan worden voor onderzoek van hoge temperatuurreacties waarin de gasfase een actieve rol speelt, bijvoorbeeld oxidatie en reductie, absorptie en desorptie.

Met behulp van een thermogravimetrie-opstelling of thermobalans kan de gewichtsverandering van stoffen bepaald worden als functie van de temperatuur en gasatmosfeer. Deze gewichtsverandering moet dan veroorzaakt worden door opname of afgifte van gassen. De sample-grootte bij deze metingen is beperkt omdat naast een homogene sampletemperatuur een snelle evenwichtsinstelling gewenst is. Een kleine samplegrootte maakt het belangrijk om kleine gewichtsvariaties te kunnen meten. Dat wordt gerealiseerd door een elektronische microbalans. Een nadeel van een grote gevoeligheid is dat storende krachten een groot effect hebben. Het gevolg hiervan is dat naast de werkelijke gewichtsveranderingen van het sample ook schijnbare gewichtsveranderingen worden gemeten. Voor deze schijnbare gewichtsveranderingen kan gecorrigeerd worden met behulp van een blanco meting.

### 2.2 Opstelling

Een thermogravimetrie-opstelling bestaat in principe uit een gevoelige balans, een systeem om de temperatuur te variëren (een oven), een registratiemogelijkheid en een systeem om de atmosfeer bij het sample te variëren. Een schematische tekening van de balans en de oven is gegeven in figuur 2.1. De gebruikte balans is een elektronische Sartorius vacuummicrobalans, type 4411.

Gewichtsveranderingen worden met behulp van een inductieve sensor gemeten. De gevoeligheid van de balans is 1 microgram, de maximale gewichtsverandering die gemeten kan worden is 1.4 gram en het maximale gewicht van een sample is 25 gram.

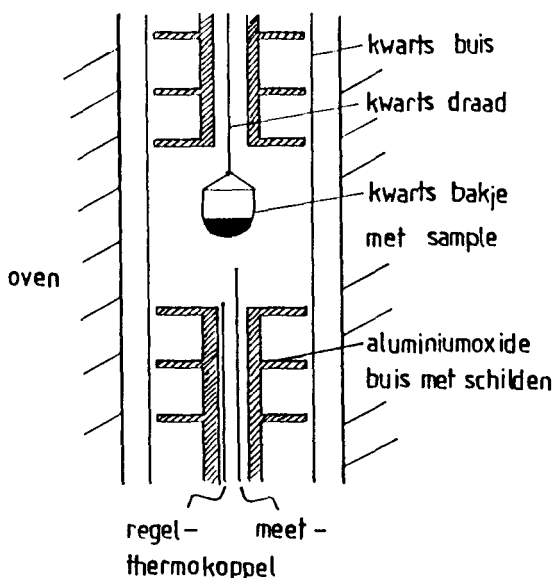


*Figuur 2.1 Balans en oven van de thermogravimetrieopstelling*

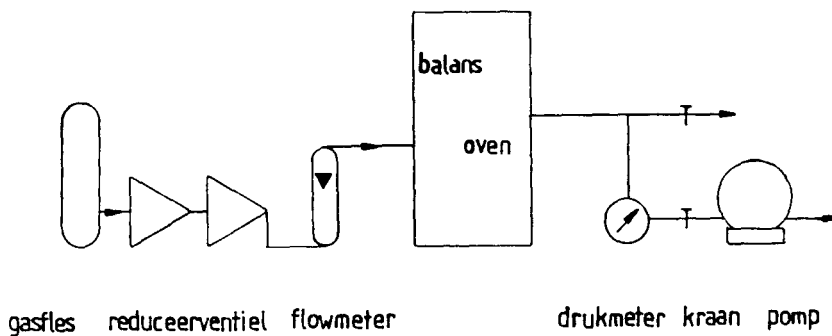


Met behulp van een oven wordt de temperatuur van het sample gevarieerd. De oven en het onderste deel van de kwartsbuis kunnen op en neer bewogen worden zodat het sample gemakkelijk uit te wisselen is. Het sample zit ingesloten tussen twee aluminiumoxide buizen waaraan aluminiumoxide schilden zijn bevestigd, zie figuur 2.2. Deze schilden reduceren turbulente gasstromingen rond het sample die ontstaan ten gevolge van temperatuurgradienten in de opstelling. Dankzij deze constructie blijft de ruis beperkt tot ongeveer 10  $\mu\text{g}$ . In de schilden zitten openingen om een eventuele gasstroom door te laten stromen. De dunne buis waaraan de schilden bevestigd zijn beschermt de kwarts draad waaraan het sample hangt tegen de turbulente stromingen en beperkt tevens het ontstaan van wervels. De onderste aluminiumoxide buis bevat twee thermokoppels. Allereerst een Pt-Pt10%Rh-regelthermokoppel dat verbonden is met een proportionele Honeywell regeling waarmee de temperatuur van de oven geregeld wordt. Het tweede thermokoppel is een Ni-NiCr-meetthermokoppel waarmee de temperatuur van het sample gemeten wordt. Dit thermokoppel is verbonden met de X-ingang van een X-Y-schrijver. De balans is met de Y-ingang verbonden, zodat de gewichtsverandering als functie van de temperatuur geregistreerd wordt. Omdat de balans bij kamertemperatuur moet werken is er tussen de balans en de oven een watergekoeld scherm aangebracht.

Figuur 2.2  
Ovengedeelte van  
de thermogravi-  
metrieopstelling



De atmosfeer bij het sample kan gevarieerd worden met behulp van een gasdoorvoersysteem. Het verloop van de gasstroom door de opstelling is getekend in figuur 2.3. Er worden gasflessen met de gewenste samenstelling gebruikt. Twee reduceerventielen zorgen ervoor dat het debiet dat met een ROTA-meter wordt gemeten konstant blijft. Dit is nodig, omdat een variërende gasstroomsterkte in de opstelling schijnbare gewichtsveranderingen teweeg brengt die ongewenst zijn. Door het aanleggen van een gasstroom wordt het bakje met het sample namelijk omhoog geduwd waardoor er een gewichtsvermindering wordt geregistreerd. Zolang de gasstroom konstant is, is daarvoor een correctie mogelijk, bij een variërende gasstroom is dit niet mogelijk.

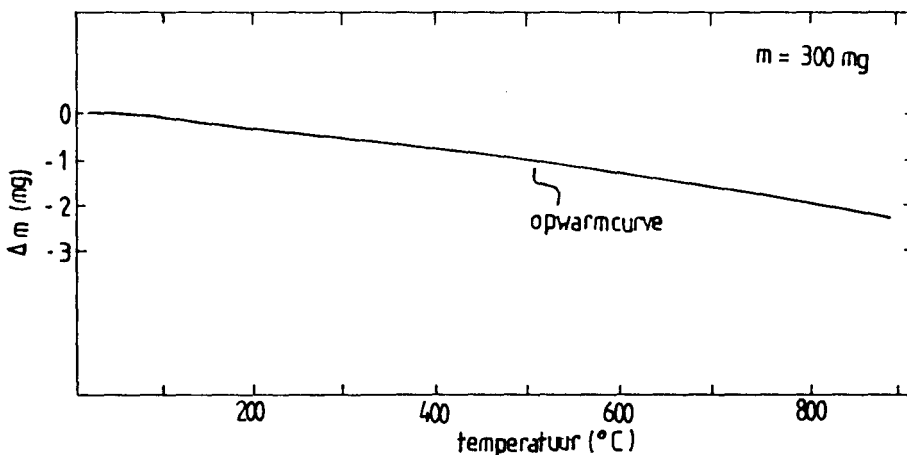


*Figuur 2.3 Verloop van de gasstroom door de opstelling*

Via kraan 1 verlaat het gas de opstelling weer. Om de juiste gasatmosfeer te kunnen opleggen kan de opstelling tot een druk van ongeveer 0.05 mbar leeggepompt worden, waarna de opstelling weer gevuld kan worden tot 1 atm met het gewenste gas. De ervaring leert dat hierbij soms een gedeelte van het poedervormig sample weggeblazen wordt. Er dient dus met grote oplettendheid gewerkt te worden. Om dit risico te vermijden is het ook mogelijk om de juiste gasatmosfeer op te leggen door het gas gedurende een bepaalde tijd door de opstelling te laten stromen.

### 2.3 Metingen

In de hoofdstukken drie, vier en vijf van dit verslag worden de resultaten beschreven van thermogravimetrie-experimenten aan verschillende stoffen. Het gaat hierbij om oxidatie- en reductieprocessen. Om de evenwichtstoestand te kunnen beschrijven zijn de gewichtsveranderingen gemeten bij continu oplopende of dalende temperatuur. De snelheid van temperatuurverandering is  $110\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ . Dit experiment kan worden herhaald bij verschillende zuurstofdrukken van het omringende gas. Om te kunnen corrigeren voor schijnbare gewichtsveranderingen zijn er metingen gedaan met een inert sample. Hiervoor is aluminiumoxide genomen. Uit deze metingen blijkt dat de zuurstofdruk van het omringende gas en de massa van het sample geen invloed hebben op de gemeten ijkcurve. In de totale massa van kwarts draad, kwarts bakje en sample zat een variatie van ongeveer 300 mg en de zuurstofdruk is gevarieerd van 0.001 tot 1 atm. De aangelegde gasstroom is ongeveer 500 ml/min. De schijnbare gewichtsveranderingen zijn uitgezet in figuur 2.4. Deze schijnbare gewichtsveranderingen reproduceren zeer goed, dus de curve in figuur 2.4 kan voor alle metingen als referentiecure gebruikt worden.



Figuur 2.4 Referentiecure: schijnbare gewichtsveranderingen als functie van de temperatuur

Om de kinetiek van een oxidatieproces te kunnen volgen worden de gewichtsveranderingen geregistreerd als functie van de tijd bij een vastgestelde temperatuur en zuurstofdruk. Bij deze metingen hoeft er niet gecorrigeerd te worden voor schijnbare gewichtsveranderingen, omdat die bij een vaste temperatuur in principe nul moeten zijn.

### 3 Thermogravimetrie-experimenten aan $YBa_2Cu_3O_x$

#### 3.1 Inleiding

Sinds de ontdekking van hoge  $T_C$ -supergeleiding in bepaalde koperoxideverbindingen door Bednorz en Müller is de belangstelling voor supergeleiding enorm toegenomen. Dit leidde in het begin van 1987 tot de ontdekking van supergeleiding met een  $T_C$  van ongeveer 90 K in een Y-Ba-Cu-O-verbinding.

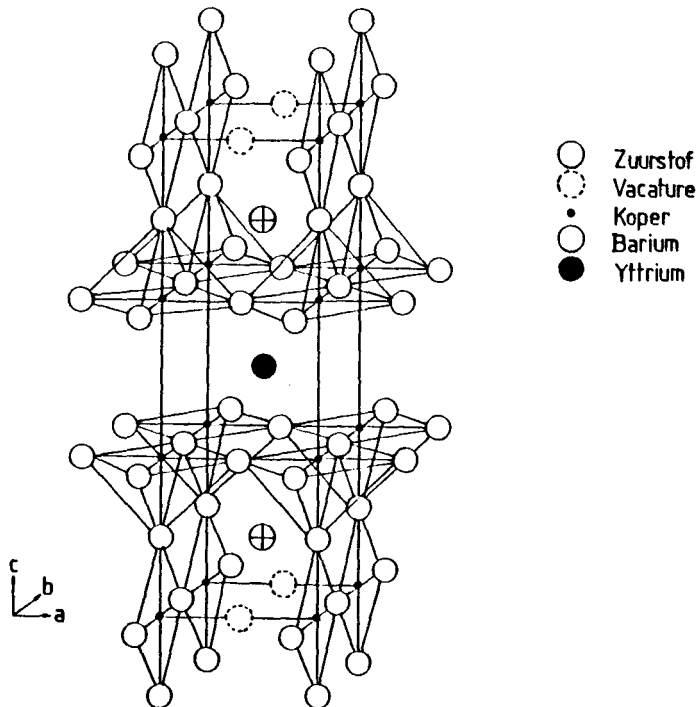
Het voorkomen van een weerstandsloze toestand boven 77 K, het kookpunt van vloeibare stikstof, wordt als een grote doorbraak beschouwd. Dit is een van de redenen dat er op veel plaatsen een onderzoek is gestart naar de eigenschappen van deze verbinding.

De structuur van de supergeleidende fase in deze verbinding is gekarakteriseerd als een zuurstof-defecte perovskietstructuur. De formule luidt als volgt:  $YBa_2Cu_3O_x$ . De verbinding met  $x=7$  is weergegeven in figuur 3.1.

Figuur 3.1  
Eenheidscel  
van  $YBa_2Cu_3O_7$

[BEE87]

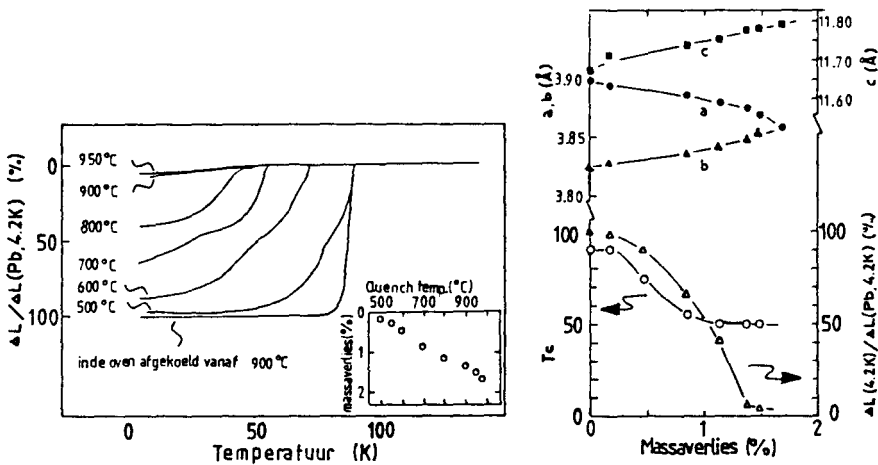
[ODA87]



De structuur is orthorhombisch met roosterparameters  $a \approx 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3.88 \text{ \AA}$  en  $c \approx 11.66 \text{ \AA}$ . Het vlak waar het  $Y^{3+}$  is gelocaliseerd,  $(0,0,\frac{1}{2})$ , bevat geen zuurstofatomen. De andere zuurstofvacatures zijn gelocaliseerd op de  $(\frac{1}{2},0,0)$ -plaatsen. In het grondvlak komen dus Cu-O-ketens voor in de b-richting. Wanneer  $x \approx 6.5$  is er een overgang naar een tetragonale structuur met roosterparameters  $a \approx 3.86 \text{ \AA}$  en  $c \approx 11.83 \text{ \AA}$ . Met toenemende zuurstofvacatureconcentratie is er een disordening ontstaan in de vacatureverdeling in het grondvlak. De vacatures zijn verdeeld over de  $(\frac{1}{2},0,0)$ - en  $(0,\frac{1}{2},0)$ -plaatsen. De verbinding  $YBa_2Cu_3O_6$  waar alle  $(\frac{1}{2},0,0)$ - en  $(0,\frac{1}{2},0)$ -plaatsen onbezet zijn is niet meer supergeleidend.

Hieruit blijkt dat de hoeveelheid zuurstof in de verbinding en eventueel het voorkomen van de Cu-O-ketens - dat in verband staat met de hoeveelheid zuurstof - een duidelijke invloed hebben op het al dan niet supergeleidend zijn van de verbinding.

De zuurstofstoichiometrie blijkt ook invloed te hebben op de breedte van de supergeleidende overgang, de waarde van de overgangstemperatuur  $T_c$  en de roosterparameters zoals in bovenstaand verhaal al werd aangeduid. Dit wordt geïllustreerd door figuur 3.2.



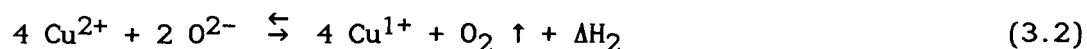
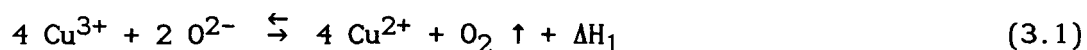
Figuur 3.2 Supergeleidende overgang,  $T_c$  en de roosterparameters van  $YBa_2Cu_3O_x$  als functie van het massaverlies wat een maat is voor de zuurstofinhoud  $x$  [KUB87]

De zuurstofinhoud wordt bepaald door de manier van prepareren en nabehandelen. Dit betekent dat het belangrijk is om het hoge-temperatuurgedrag (300-1200 K) van de Y-Ba-Cu-O-verbinding te kennen zodat het mogelijk is om een goed supergeleidend materiaal te maken. Een methode om het hoge-temperatuurgedrag te onderzoeken is thermogravimetrie. Deze techniek maakt het mogelijk om de verandering van de zuurstofinhoud te bepalen als functie van de temperatuur, de tijd en de zuurstofdruk van het omringende gas.

### 3.2 Theorie

In  $YBa_2Cu_3O_x$  kunnen de ionen de volgende valenties hebben :  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{1+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^{3+}$  en  $O^{2-}$ . We zien hier af van een eventuele afwijkende valentie van zuurstof:  $O^-$  wat in feite neerkomt op de combinatie  $Cu^{3+} \leftrightarrow O^-$ . De valentie van de koperionen is afhankelijk van de hoeveelheid zuurstof. De gemiddelde valentie van koper loopt van 2.33 naar 1.67 als  $x$  gaat van 7 naar 6.

De oxidatie cq reductie van de supergeleider en de daarmee gepaard gaande valentieverandering van het koper wordt beschreven door vergelijking 3.1 en 3.2.



$\Delta H_1$  en  $\Delta H_2$  zijn de bijbehorende reactie-enthalpieën.

De reactie-enthalpie volgt uit de temperatuur en zuurstofdruk van de omgeving, zie vergelijking 3.3. [CUC59]

$$d \ln P_{O_2} / d 1/T = - \Delta H / k \quad (3.3)$$

$\Delta H$  is hier de reactie-enthalpie per molecuul zuurstof en  $k$  is de konstante van Boltzmann.

Deze vergelijking is afgeleid onder de voorwaarde dat er thermodynamisch evenwicht is. Onder de aanname dat zuurstof vrij in en uit het sample kan diffunderen wil dit zeggen dat de zuurstofinhoud

van het sample niet met de tijd verandert als temperatuur en zuurstofdruk van de omgeving konstant gehouden worden.

Door een sample in een niet-evenwichtsituatie te brengen kan de kinetiek van de oxidatie bestudeerd worden. Bij de oxidatie van een sample zijn er verschillende stappen te onderscheiden die elk snelheidsbepalend kunnen zijn.

De eerste stap is het binnendiffunderen in het rooster. Door het ontbreken van zuurstofionen in het Y-vlak, het  $(0,0,\frac{1}{2})$ -vlak, is de structuur daar erg open en is de kans het grootst dat de zuurstof via het Y-vlak het rooster binnendiffundeert.

De tweede stap is het diffunderen van zuurstof door het rooster en de laatste stap is het opvullen van vacatures op de  $(\frac{1}{2},0,0)$ - of  $(0,\frac{1}{2},0)$ -plaatsen in het grondvlak. Dit gebeurt volgens de vergelijkingen 3.1 en 3.2.

Voor het diffusieproces is een diffusiecoëfficiënt  $D$  te definiëren volgens vergelijking 3.4. [MRO80]

$$D = D_0 \exp ( -E_D / kT ) \quad (3.4)$$

Hierin is  $E_D$  de diffusieactiveringsenergie. De voorfactor  $D_0$  is onder meer afhankelijk van het mechanisme van diffusie en de roosterstructuur. De tijd die nodig is voor de oxidatie, met andere woorden de tijd die verstrijkt voordat er een thermodynamisch evenwicht is ingesteld is ook in de vorm van een Arrheniusvergelijking te schrijven.

$$t = t_\infty \exp ( E_D / kT ) \quad (3.5)$$

Een aantekening die hierbij gemaakt moet worden is dat dit alleen geldt als de diffusie door het rooster de snelheidsbepalende stap is.

### 3.3 Preparatuur

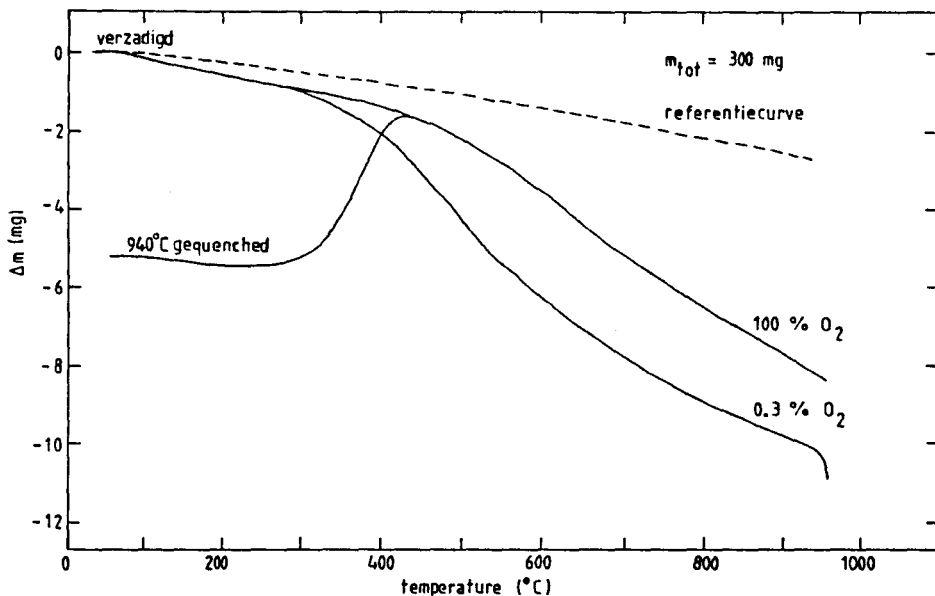
Polykristallijn  $YBa_2Cu_3O_x$  wordt gemaakt door de juiste hoeveelheden  $CuO$ ,  $BaCO_3$  en  $Y_2O_3$  af te wegen, te mengen, te persen en voor te



sinteren op 940 °C in zuurstof gedurende 16 uur. Tijdens het voor-sinteren wordt de zuurstof-deficiënte perovskietstructuur al gevormd. Het sample wordt vervolgens gemalen en in de gewenste vorm geperst, waarna het nogmaals 16 uur in zuurstof wordt gesinterd bij 940 °C. De wijze van afkoeling is afhankelijk van het gewenste sample. Wordt een sample met een lage zuurstofinhoud gewenst, dan wordt het sample vanaf 940 °C gequenched in vloeibare stikstof. Wordt een sample met een hoge zuurstofinhoud ( $x \approx 7$ ) gewenst, dan wordt het sample langzaam afgekoeld in zuurstof waarna het nog 24 uur bij  $\sim 350$  °C (dit volgt uit figuur 3.3) in zuurstof wordt nabehandeld. Met behulp van röntgendiffractiemetingen worden de samples vervolgens gecontroleerd op eenfasigheid en kristalstructuur.

### 3.4 Experimenten en discussie

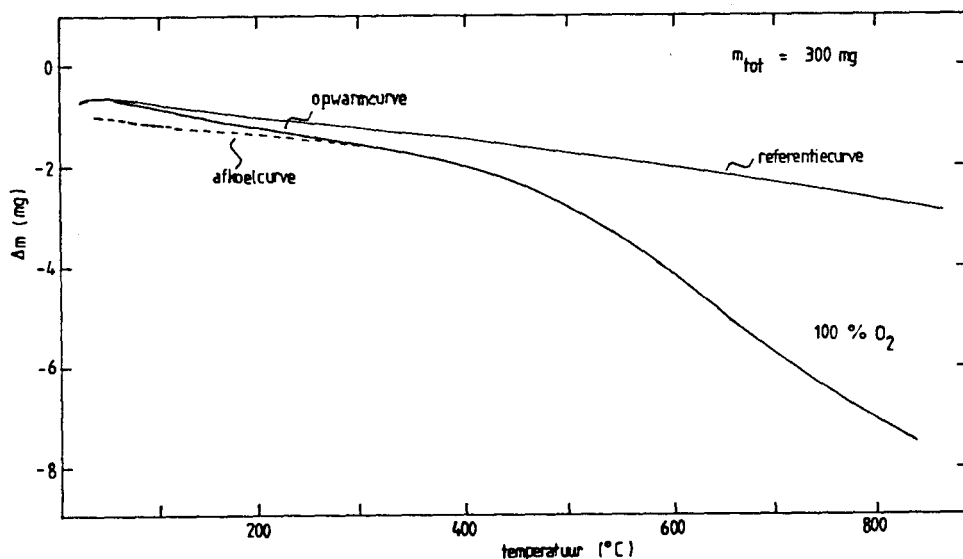
Om het hoge-temperatuurgedrag van  $YBa_2Cu_3O_x$  te bepalen zijn er thermogravimetrie-experimenten gedaan aan verzadigde samples ( $x=7$ ) en aan samples die gequenched zijn vanaf 940 °C ( $x \approx 6.4$ ). In figuur 3.3 zijn enkele curves gegeven.



Figuur 3.3 Thermogravimetrie-curves van  $YBa_2Cu_3O_x$

De gebruikte samples waren in poedervorm met een korrelgrootte kleiner dan  $10 \mu\text{m}$ .

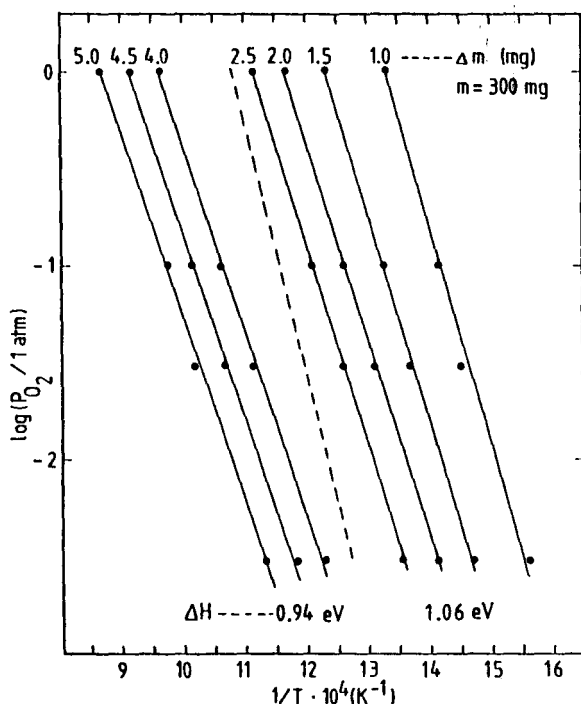
De curves tonen de gewichtsverandering als gevolg van oxidatie en reductie bij oplopende temperatuur. De curve van het gequenched sample laat een toename in gewicht zien tussen 300 en 400 °C. Vanaf 400 °C valt de curve binnen de meetnauwkeurigheid samen met de curve van het met zuurstof verzadigde sample. De curve van het verzadigde sample toont een continu gewichtsverlies dat toeneemt met afnemende zuurstofdruk van het omringende gas. Het gewichtsverlies is vrijwel reversibel zoals uit figuur 3.4 blijkt. Tussen 300 en 950 °C is er geen verschil te zien tussen de opwarm- en afkoelcurve van een verzadigd sample. Dit betekent dat het sample in evenwicht is met de zuurstofatmosfeer.



Figuur 3.4 Reversibiliteit van de oxidatie van  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

De thermogravimetrieresultaten beschrijven dus thermodynamisch evenwicht. Dit maakt het mogelijk om de reactie-enthalpie voor de oxidatie cq reductie te bepalen. Dit is als volgt gedaan. Er is één batch met zuurstof verzadigd  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  genomen ( $x=7$ ). Van deze batch zijn samples genomen voor thermogravimetrie-experimenten in

verschillende zuurstofdrukken. Voor elke zuurstofdruk is bij een bepaalde waarde van de gewichtsverandering de temperatuur bepaald. Voor een gegeven constante samenstelling van de vaste fase komen er zo een aantal datapunten die de evenwichtszuurstofdruk als functie van de temperatuur beschrijven. De resultaten zijn uitgezet in figuur 3.5.



*Figuur 3.5  
Evenwichtszuurstofdruk  
als functie van de  
reciproke temperatuur  
bij verschillende  
gewichtsverschillen*

Uit de figuur blijkt dat  $\log P_{O_2}$  lineair afhangt van de reciproke temperatuur volgens :

$$\log P_{O_2} = - A / T + C \tag{3.6}$$

Uit A kan met behulp van vergelijking 3.3 rechtstreeks de reactie--enthalpie berekend worden. Het resultaat is gegeven in tabel 3.1. Hier is de reactie-enthalpie, uitgedrukt in eV per atoom zuurstof, gegeven als functie van de gewichtsverandering  $\Delta m$ .  $\Delta m$  is de gewichtsverandering per 300 mg sample. Uit  $\Delta m$  is de zuurstofinhoud  $x$  van het sample te berekenen, er geldt  $x = 7-\delta$ .

$\Delta m$ (mg)	$\delta$	$A \cdot 10^4$	C	$\Delta H$ (eV)
1.0	0.14	1.13	15.00	1.12
1.5	0.21	1.08	13.22	1.07
2.0	0.28	1.05	12.04	1.02
2.5	0.35	1.05	11.72	1.05
4.0	0.56	0.95	9.12	0.94
4.5	0.62	0.94	8.51	0.93
5.0	0.69	0.95	8.23	0.94

Tabel 3.1 Reactie-enthalpie voor de reductie van  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Tabel 3.1 laat twee sets van waarden zien voor de reactie-enthalpie. Bij hoge zuurstofinhoud,  $\delta < 0.5$ , is de gemiddelde reactie-enthalpie gelijk aan  $1.06 \pm 0.04$  eV/at.O. Bij lage zuurstofinhoud,  $\delta > 0.5$ , is de gemiddelde waarde gelijk aan  $0.94 \pm 0.04$  eV/at.O. In de verbinding met  $\delta = 0.5$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  hebben de koperionen formeel de valentie 2+. Als  $\delta < 0.5$  zijn er formeel ook  $Cu^{3+}$ -ionen aanwezig, is  $\delta > 0.5$  dan zijn er  $Cu^{1+}$ -ionen. De reductie loopt dan respectievelijk via vergelijking 3.1 en 3.2.

Het verschil in reactie-enthalpie van 0.12 eV/at.O (= 0.06 eV/at.Cu) dat optreedt bij het passeren van  $\delta = 0.5$  kan formeel beschouwd worden als het verschil tussen  $\Delta H_1$  en  $\Delta H_2$  uit de vergelijkingen 3.1 en 3.2. Deze energie is dan een maat voor de interne oxidatie, dat wil zeggen voor de reactie :



Aangezien de waarde van 0.06 eV/at.Cu vergelijkbaar is met de thermische energie ( $kT = 0.08$  eV bij  $650^\circ C$ ) kan deze interne oxidatie gemakkelijk plaatsvinden. Er mag dan geconcludeerd worden dat in  $YBa_2Cu_3O_x$  de koperionen in gemengde valenties voorkomen, dus 1+, 2+ en 3+ ook als  $x=6.5$ . Dit betekent dat de gemiddelde valentie niets zegt over de valenties die in werkelijkheid voorkomen.

In de inleiding is al genoemd dat er een faseovergang optreedt van een orthorhombische (o) naar een tetragonale (t) structuur wanneer de zuurstofinhoud  $x \approx 6.5$  of  $\delta \approx 0.5$  is. Gallagher et al. plaatsen deze overgang in lucht bij een temperatuur tussen 550 en 700 °C. ( $6.56 \leq x \leq 6.73$ ). Zij zien verder een knik in de thermogravimetrie-curve in lucht bij  $x \approx 6.6$  wat zij toeschrijven aan de o → t-faseovergang, [Gal87].

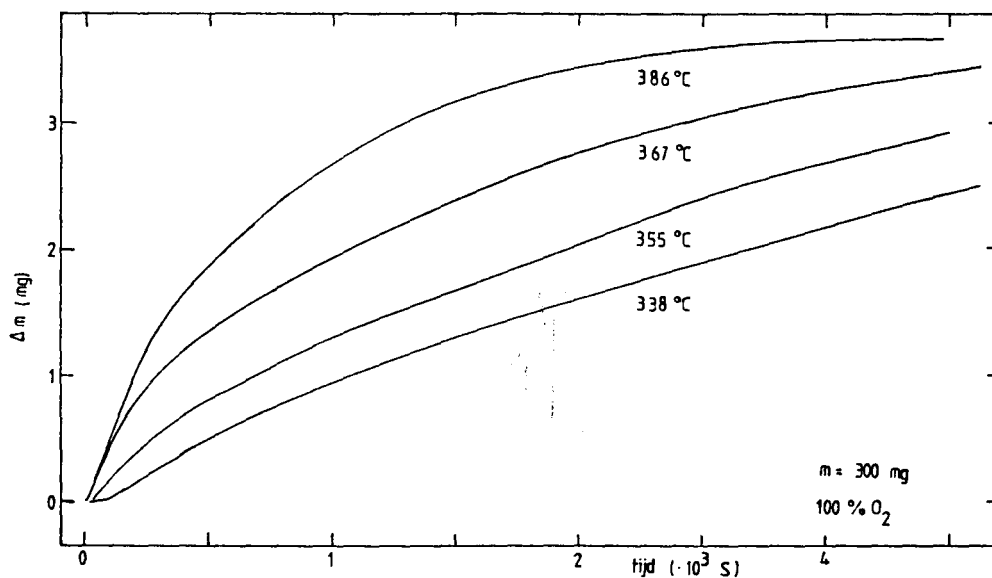
Bij de thermogravimetrie-experimenten aan verzadigde samples is ook een knik waargenomen. De temperatuur en zuurstofinhoud waarbij dit gebeurt is afhankelijk van de zuurstofdruk, zie tabel 3.2. De waarden uit deze tabel zijn uitgezet in figuur 3.5 door middel van een stippellijn.

$P_{O_2}$ (atm)	T (°C)	$\delta$
0.003	516	0.51
0.03	556	0.44
0.1	595	0.44
1	656	0.41

Tabel 3.2 Temperatuur en zuurstofinhoud bij de knik in de thermogravimetrie-curves van  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

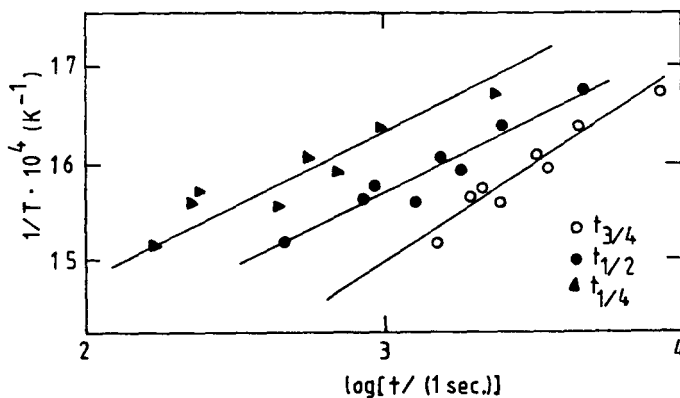
Het veranderen van de reactie-enthalpie, de knik in de thermogravimetrie-curves en de o → t-faseovergang komen allen voor bij een zuurstofinhoud van ongeveer 6.5 daar waar de formele valentie van de koperionen 2+ is!

De kinetika van de oxidatie is bestudeerd met behulp van thermogravimetrie-experimenten aan samples die gequenched zijn. De zuurstofinhoud is ongeveer 6.4. Samples van 300 mg poedervormig materiaal, korrelgrootte  $\leq 10 \mu m$ , zijn binnen tien minuten naar een vastgestelde temperatuur tussen 300 en 400 °C gebracht. Daarna is de gewichtstoename als functie van de tijd geregistreerd bij een vaste temperatuur in zuurstof, zie figuur 3.6.



Figuur 3.6 Oxidatie van gequenched  $YBa_2Cu_3O_x$  bij verschillende temperaturen

De totale gewichtstoename is voor alle temperaturen vrijwel gelijk en bedraagt bijna 4.0 mg. De tijd die nodig is voor een gewichtstoename van 25%, 50% en 75% van het totaal is uitgezet tegen de temperatuur, zie figuur 3.7.



Figuur 3.7 Logaritme van de tijd nodig voor het bereiken van een oxidatieniveau van 25%, 50% en 75% als functie van de reciproke temperatuur

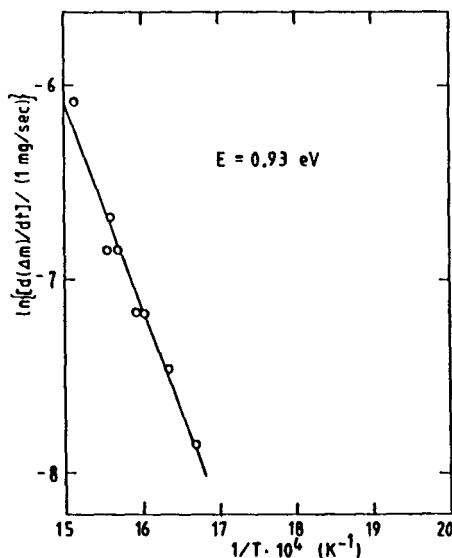
Uit de figuur blijkt dat de logaritme van de tijd lineair afhangt van de reciproke temperatuur. Stel de diffusie van zuurstof door het rooster is de snelheidsbepalende stap voor de oxidatie. Dan geldt volgens vergelijking 3.5 :  $t = t_{\infty} \exp ( E_D / kT )$ . De diffusieactiveringsenergie is dan te berekenen met behulp van figuur 3.7. Voor een oxidatieniveau van 25% en 50% geldt  $E_D = 1.3 \pm 0.1$  eV, voor een oxidatieniveau van 75% geldt  $E_D = 1.0 \pm 0.1$  eV.

Een andere manier om de diffusieactiveringsenergie te berekenen is door de reactiesnelheid tegen de reciproke temperatuur uit te zetten bij een vast oxidatieniveau. De reactiesnelheid is evenredig met  $d\Delta m/dt$  en dit is de helling van de curves in figuur 3.6.

De reactiesnelheid is evenredig met de diffusiecoëfficiënt waarvoor een exponentiële afhankelijkheid van de temperatuur geschreven kan worden volgens vergelijking 3.4. Voor de diffusieactiveringsenergie bij een oxidatieniveau van 50% volgt nu  $E_D = 0.93 \pm 0.04$  eV. Bij een oxidatieniveau van 75% is  $E_D = 0.86 \pm 0.05$  eV. De gevonden activeringsenergieën zijn klein in verhouding met andere metaaloxides [MRO80]. Dit verklaart de snelle oxidatie van de  $YBa_2Cu_3O_x$ -verbinding. Het afnemen van de energie bij toenemend oxidatieniveau heeft wellicht iets te maken met de ordening van de zuurstof-vacatures. Om hier diepergaande conclusies aan te verbinden moet er onderzoek gedaan worden naar het mechanisme van diffusie in de  $YBa_2Cu_3O_x$ -verbinding.

Figuur 3.8

Logaritme van de reactiesnelheid bij een oxidatieniveau van 50% als functie van de reciproke temperatuur



### 3.5 Conclusies

Thermogravimetrie-experimenten aan  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  laten een continu gewichtsverlies zien bij oplopende temperatuur dat toeneemt bij afnemende zuurstofdruk van het omringende gas.

De reactie-enthalpie voor de oxidatie cq reductie van  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  bedraagt  $1.06 \pm 0.04$  eV/at.O voor  $x > 6.5$  en  $0.94 \pm 0.04$  eV/at.O voor  $x < 6.5$ . Wanneer de verbinding een zuurstofinhoud  $x$  van ongeveer 6.5 heeft bereikt vindt de verandering in reactie-enthalpie plaats en is er een knik in de thermogravimetrie-curves te zien die wellicht duidt op een orthorhombisch  $\rightarrow$  tetragonale-faseovergang.

Bestudering van de kinetica van de oxidatie heeft geleid tot een waarde voor de diffusieactiveringsenergie van ongeveer 1 eV. Als gevolg van deze lage waarde treedt de oxidatie op bij lage temperaturen, 300 - 400 °C, in een kort tijdsbestek.

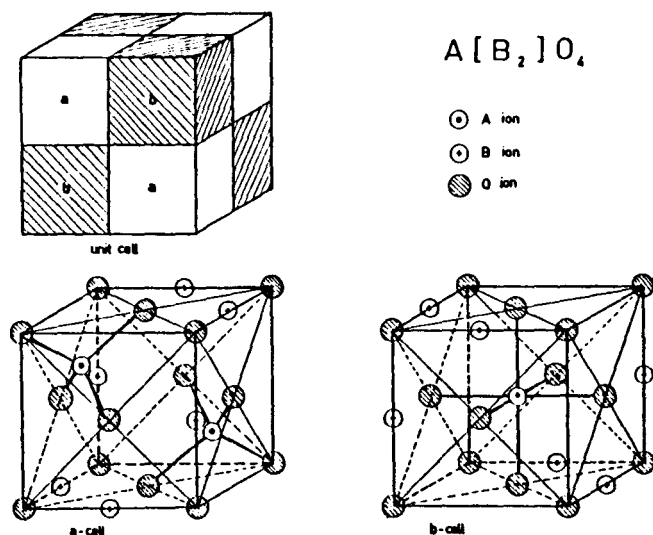


## 4 Thermogravimetrie-experimenten aan $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 4.1 Inleiding

In de vakgroep Vaste Stoffysica wordt onder andere onderzoek gedaan naar de elektrische geleidingsmechanismen in 3d-overgangsmetaaloxiden met een spinelstructuur. Een van de stoffen die onderzocht worden is  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{Co}_3\text{O}_4$  heeft een spinelstructuur, genoemd naar het mineraal spinel,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . De eenheidscel bestaat uit 32  $\text{O}^{2-}$ -ionen die een kubisch dichtste bolstapeling vormen (f.c.c.). Binnen deze bolstapeling bevinden zich 64 tetraederholten en 32 octaederholten. Hiervan zijn er 8 respectievelijk 16 bezet door metaalionen. Een metaalion in een tetraederholte wordt omringd door 4 zuurstofionen, een metaalion in een octaederholte door 6 zuurstofionen. Een bezette tetraederholte wordt een A-plaats genoemd en een bezette octaederholte een B-plaats. De structuurformule wordt als volgt geschreven:  $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ , dus met de ionen op de B-plaatsen tussen rechte haken. In de eenheidscel zijn er twee deelcellen te onderscheiden, A- en B-cellen, die langs de assen om en om gerangschikt zijn, zie figuur 4.1.



Figuur 4.1 Schematische weergave van de spinelstructuur

Heeft een spinel de configuratie  $X^{2+}[Y^{3+}Y^{3+}]O_4^{2-}$  waarin X en Y al dan niet verschillende metaalionen zijn dan heet het een normaal spinel. Een invers spinel heeft de configuratie  $Y^{3+}[X^{2+}Y^{3+}]O_4^{2-}$  en een gemengd spinel  $X_{1-i}^{2+} Y_i^{3+}[X_i^{2+} Y^{3+} Y_{1-i}^{3+}]O_4^{2-}$  waarin i de inversiegraad is. Bij kamertemperatuur is  $Co_3O_4$  een normaal spinel. Het heeft dus de configuratie:  $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4^{2-}$ .

Voor het geleidingsmechanisme van deze verbinding is een model gevormd, zie paragraaf 4.2 en [BOE86]. Hierin wordt onder andere gesteld dat in  $Co_3O_4$  de geleiding bij lage temperaturen bepaald wordt door ladingsdragers die ontstaan zijn ten gevolge van kationvacatures. Om meer inzicht te krijgen in de kationvacatureconcentratie in  $Co_3O_4$  is het nuttig om thermogravimetrie-experimenten te verrichten. Naast inzicht in het mogelijke zuurstofoverschot kunnen deze experimenten ook informatie verschaffen over de faseovergang van  $Co_3O_4$  naar  $CoO$ .

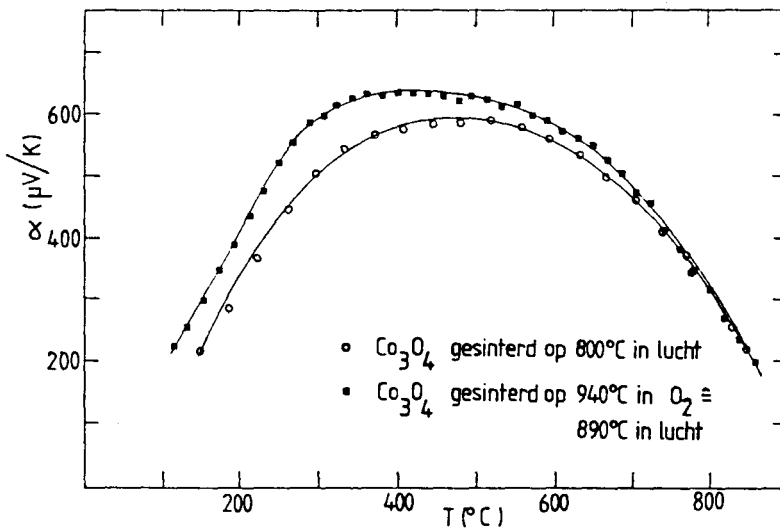
#### 4.2 Thermokrachtmetingen en interpretatie

Voor het geleidingsmechanisme van  $Co_3O_4$  is een model gevormd gebaseerd op enkele experimentele gegevens. Een van de experimenten die aan  $Co_3O_4$  zijn verricht zijn thermokrachtmetingen, zie [BOE86]. De thermokracht, ook Seebeckcoëfficiënt genoemd, is gedefinieerd als het geïnduceerde spanningsverschil over een sample gedeeld door het aangelegde temperatuurverschil in stroomloze toestand:

$\alpha = -(\Delta V/\Delta T)_{I=0}$ . In figuur 4.2 staan enkele metingen uitgezet.

Uit de figuur blijkt dat  $\alpha$  positief is wat inhoudt dat er overheersend p-type geleiding is. Verder blijkt dat  $\alpha$  toeneemt tussen 100 en 500 °C wat kan betekenen dat het aantal positieve ladingsdragers in dat temperatuurtraject afneemt. Figuur 4.2 geeft een aanwijzing dat het aantal positieve ladingdragers afhangt van de zuurstofinhoud van het sample. De zuurstofinhoud van een sample wordt namelijk bepaald door de sintertemperatuur en de zuurstofdruk van het gas waarin gesinterd wordt. Bij een vaste zuurstofdruk neemt de zuurstofinhoud af met toenemende sintertemperatuur. Bij het sinteren bereikt het sample thermodynamisch evenwicht met de

omgeving. Dit wil zeggen dat de thermodynamische potentiaal van de zuurstof in en buiten het sample gelijk is. Wanneer de temperatuur van het sample nu verhoogd wordt neemt de thermodynamische potentiaal van het zuurstof in het sample toe. Wil er weer evenwicht ontstaan dan zal er zuurstof uit het sample gaan, zodat de potentiaal van het zuurstof daar weer afneemt. Twee samples die bij verschillende temperaturen zijn gesinterd hebben dus een verschillende zuurstofinhoud en hebben volgens figuur 4.2 een verschillend verloop van de Seebeckcoëfficiënt.



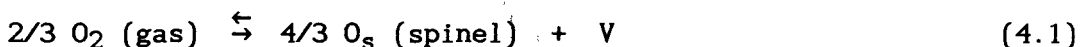
Figuur 4.2 Thermokracht als functie van de temperatuur voor verschillende samples [BOE86]

Het gereduceerde sample heeft een hogere Seebeckcoëfficiënt wat duidt op een lager aantal positieve ladingsdragers. De toename van de Seebeckcoëfficiënt tussen 100 en  $500^{\circ}\text{C}$  en de mogelijke afname van het aantal positieve ladingsdragers kan dan verklaard worden door een reductie van het sample. Aangezien zuurstofafgifte, dus reductie gepaard gaat met een gewichtsverandering, kan de verklaring voor het verloop van de Seebeckcoëfficiënt geverifieerd worden met behulp van thermogravimetrie vooropgesteld dat de gewichtsveranderingen met de bestaande opstelling gedetecteerd kunnen worden.

### 4.3 Theorie

Een zuurstofoverschot in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gaat gepaard met disorder in het spinel. Omdat in een spinel interstitiële zuurstofatomen niet te verwachten zijn kan de aanname gemaakt worden dat een zuurstofoverschot cobaltvacatures tot gevolg heeft.

De oxidatiereactie van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is gegeven in vergelijking 4.1:



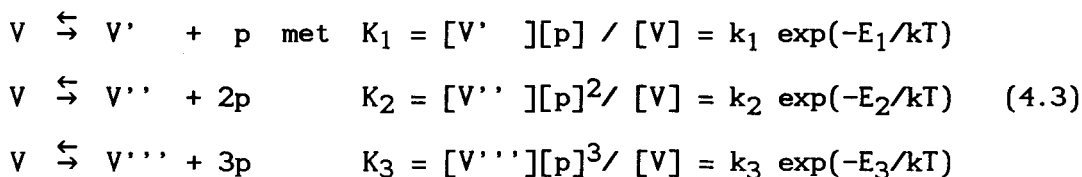
De evenwichtskonstante voor deze reactie is :

$$K_o = [V] [\text{O}_s]^{4/3} / P_{\text{O}_2}^{2/3} = k_o \exp(-\Delta G/kT) \quad (4.2)$$

$[V]$  is de concentratie cobaltvacatures. Wanneer deze klein is mag voor de concentratie zuurstof in het spinel,  $[\text{O}_s]$ , 1 genomen worden.

$\Delta G$  is de vormings-vrije-enthalpie van een vacature.

Een cobaltvacature kan twee of drie maal ioniseren afhankelijk van de plaats van de vacature in het spinel.



In vergelijking 4.3 is  $p$  een gat, dit wil zeggen een  $\text{Co}^{4+}$ -ion op een octaederplaats of een  $\text{Co}^{3+}$ -ion op een tetraederplaats.  $V'$  is een cobaltvacature die 1 negatieve lading heeft. De energie die nodig is om een vacature eenmaal te ioniseren is  $E_1$ ; analoog voor  $V''$ ,  $E_2$  en  $V'''$ ,  $E_3$ .

De totale concentratie gaten is gelijk aan :

$$[p] = [V'] + 2[V''] + 3[V'''] \quad (4.4)$$

Stel dat de cobaltvacatures voornamelijk op de octaederplaatsen zitten. De octaederplaatsen zijn bezet door  $\text{Co}^{3+}$ -ionen. De meeste vacatures zullen dan drie maal geïoniseerd zijn.

Dan geldt  $[V'''] \gg [V], [V'], [V'']$  en dus :

$$\begin{aligned}
 [V'''] &= 1/3 [p] \quad \text{en} \quad K_3 = 1/3 [p]^4 / [V] \\
 K_3 &= 1/3 [p]^4 / K_o P_2^{2/3} \\
 [p] &= (3K_o K_3)^{1/4} P_2^{1/6}
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Dit betekent dat de concentratie vacatures, hier  $[V''']$  evenredig is met de zuurstofdruk tot de macht 1/6. Zijn er voornamelijk vacatures op de tetraederplaatsen dan geldt analoog :

$$[V''] = 1/2 [p] \quad \text{en} \quad [p] = (2K_o K_2)^{1/3} P_2^{2/9}
 \tag{4.6}$$

De vacatureconcentratie is evenredig met het zuurstofoverschot. Wanneer het zuurstofoverschot met behulp van thermogravimetrie te bepalen is kan uit de afhankelijkheid van de gewichtsverandering van de zuurstofdruk de ionisatiegraad van de vacatures en dus ook de plaats van de vacatures bepaald worden. [ISM68]

In het systeem Co - O zijn meerdere verbindingen te onderscheiden. De spinelstructuur gaat onder afgifte van zuurstof over in CoO en bij opname van zuurstof wellicht over in  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Over het bestaan van deze laatste verbinding bestaan echter grote twijfels. De fase-overgang van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  naar CoO gaat via de volgende reactie :



De overgang van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  naar  $\text{Co}_2\text{O}_3$  kan met de volgende reactie beschreven worden:



De reactie-enthalpie behorende bij deze reactie volgt uit de vergelijking van van het Hoff, zie ook vergelijking 2.3.

$$d \ln P_{O_2} / d 1/T = - \Delta H / k \quad (4.9)$$

$\Delta H$  is hier de reactie-enthalpie per molecuul  $O_2$ ,  $k$  de konstante van Boltzmann,  $T$  de temperatuur en  $P_{O_2}$  is de partiele zuurstofdruk.

#### 4.4 Literatuuroverzicht

Over het spinel  $Co_3O_4$  en eventuele afwijkingen in de stoichiometrie is zeer weinig gepubliceerd. Voor bulk materiaal is geen rapportering van een afwijking in de zuurstofinhoud gevonden, voor films echter wel.

Belova et al. maken melding van grote afwijkingen in de zuurstofinhoud van  $Co_3O_4$ -films in de grootteorde van 5%. Het zuurstofoverschot heeft volgens Belova drie-waardige cobaltvacatures en  $Co^{4+}$ -ionen op de octaederplaatsen tot gevolg. Bij verhitting van deze films in lucht verdwijnt het overschot zuurstof en daarmee ook het aantal cobaltvacatures al bij temperaturen van ongeveer 300 °C. De thermokracht in deze films blijkt een soortgelijk verloop te tonen als in figuur 4.2. De geleidingsmetingen aan films tonen eveneens een afhankelijkheid van de zuurstofdruk. [BEL78], [BEL80]

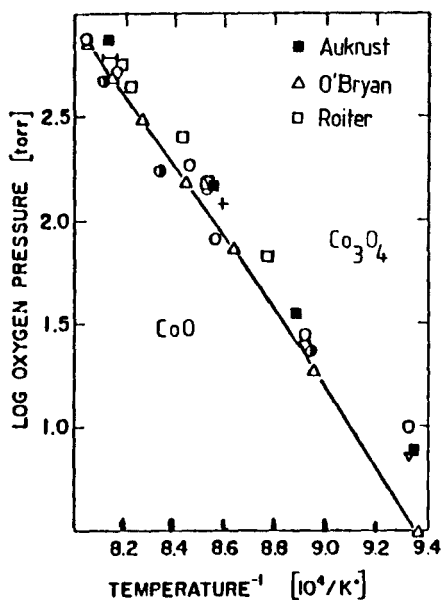
Daar echter verschillende auteurs voor bulk materiaal geleidingsmetingen rapporteren waarbij geen afhankelijkheid van de zuurstofdruk is gevonden moet worden geconcludeerd dat bovenstaande resultaten betreffende  $Co_3O_4$ -films niet zonder meer gelden voor bulk materiaal.

Over de faseovergang van  $Co_3O_4$  naar  $CoO$  is meer bekend. De reactie-enthalpie en het fasediagram horende bij de reactie in vergelijking 4.7 zijn veelvuldig gemeten. In tabel 4.1 staan enkele waarden voor de reactie-enthalpie vermeld met de bijbehorende referentie.

referentie	$\Delta H$ (kcal/mol $\text{Co}_3\text{O}_4$ )	$\Delta H$ uit :
[OBR65]	$40.9 \pm 0.5$	eigen meting
[OBR65]	38.8	referentie
[OBR65]	$43.8 \pm 3$	referentie
[ROI62]	37.7	eigen meting
[ROI62]	38.4	berekening

Tabel 4.1 Literatuurwaarden voor de reactie-enthalpie voor de overgang  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CoO}$

O'Bryan en Parravano, [OBR65] hebben in hun artikel een fase-diagram geplaatst waarin hun eigen resultaten vergeleken worden met die van anderen. Dit fase-diagram wordt gegeven in figuur 4.3.



Figuur 4.3  
Fase-diagram voor het Co-O-systeem uit [OBR65] aangevuld met de waarden van Aukrust [AUK64]

Zij signaleren een reactiehysterese bij de overgang  $\text{Co}_3\text{O}_4$  -  $\text{CoO}$ . Dit wil zeggen dat bij konstante zuurstofdruk er een temperatuurverschil is tussen het begin van de reductie van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en het begin van de oxidatie van  $\text{CoO}$ . Zij wijten dit verschijnsel aan een nucleatiebarriere van de spinelfase bij de oxidatie van  $\text{CoO}$ .

Zij concluderen dit op grond van metingen van de kinetica van reductie en oxidatie van cobaltoxide. In paragraaf 4.6 wordt hier op teruggekomen. Deze reactiehysterese wordt door meer auteurs vermeld, zie [KNO68] en [MO074], maar er wordt geen verklaring voor gegeven.

#### 4.5 Preparatuur

De uitgangsstof voor de bereiding van polykristallijn  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is cobaltnitraat,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Dit wordt opgelost in gedestilleerd water en gemengd met een oxaalzuuroplossing waarna cobaltoxalaat,  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ , neerslaat. Het gedroogde oxalaat wordt vervolgens ontleed in een zuurstofrijke omgeving bij temperaturen tussen 200 en 250 °C. Hierbij komt  $\text{CO}_2$  vrij. Dit ontleedproces duurt enkele dagen.

De cobaltoxideverbinding die er overblijft wordt geperst en gesinterd. Om een stoichiometrisch  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -sample te verkrijgen wordt er gesinterd bij een temperatuur die dicht bij de fasegrens van  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CoO}$  ligt. Op grond van het fase-diagram van Aukrust, [AUK64], is er gekozen voor een sintertemperatuur van 890 °C in lucht. Om een sample te verkrijgen met eventueel een overmaat zuurstof is een stoichiometrisch sample nabehandeld in zuurstof bij 500 °C.

Met behulp van röntgendiffractiemetingen worden de samples gecontroleerd op eenfasigheid en kristalstructuur.

De gebruikte samples met batchnummer en sintercondities zijn gegeven in tabel 4.2.

Preparaat	batchnummer	sintercondities
$\text{Co}_3\text{O}_4$	B 513	890 °C in lucht
$\text{Co}_3\text{O}_{4+\delta}$	B 514	500 °C in zuurstof

Tabel 4.2 Cobaltoxidesamples voor thermogravimetrie

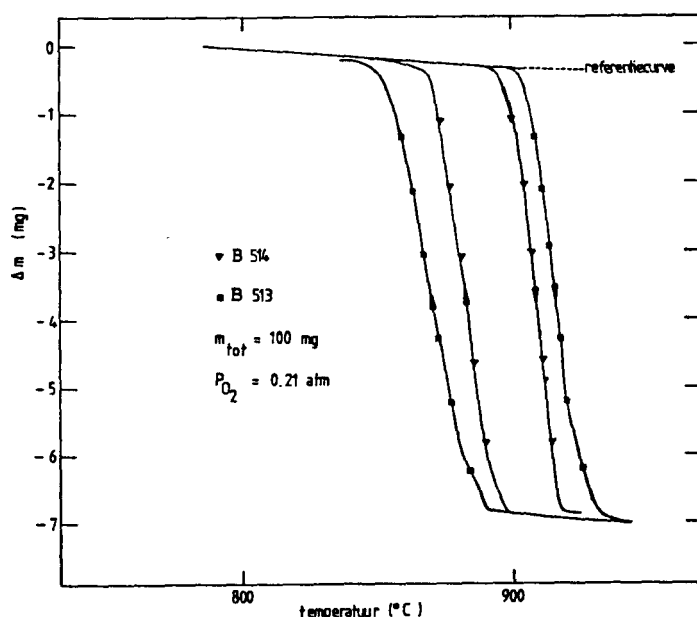


#### 4.6 Resultaten en discussie

Om inzicht in de zuurstofinhoud van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en de faseovergangen in het Co-O-systeem te verkrijgen zijn er thermogravimetrie-experimenten gedaan aan verschillend geprepareerde samples.

Omdat in [BOE86] geconcludeerd wordt dat het aantal vacatures in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  konstant blijft bij oplopende temperatuur is er gesteld dat een eventuele overmaat zuurstof bij de faseovergang van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  naar CoO vrijkomt. Mede daarom is deze faseovergang nader bestudeerd.

Van beide samples is de faseovergang onderzocht in verschillende zuurstofdrukken. In figuur 4.4 staat de meting uitgezet die in lucht is gedaan. Bij lagere zuurstofdrukken, van 0.1 tot 0.001 atm, vindt deze overgang bij lagere temperaturen plaats en is de overgang minder steil. Dit laatste is waarschijnlijk een gevolg van de kleinere beweeglijkheid van de ionen bij lagere temperaturen waardoor de overgang langer duurt. De oxidatie van CoO duurt bij de laagste zuurstofdrukken,  $<0.01$  atm, veel langer dan de reductie van  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , omdat bij lage zuurstofdruk de aanvoer van zuurstof kleiner is.



Figuur 4.4 Thermogravimetrie-curves in lucht van twee verschillende samples  $\text{Co}_3\text{O}_4$

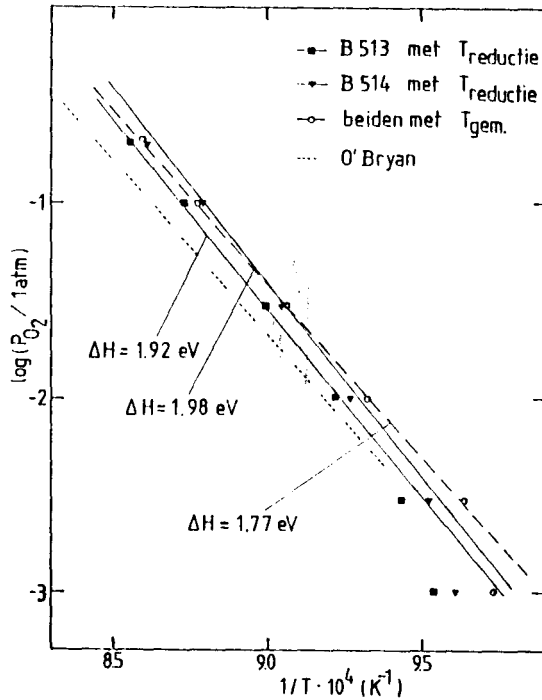
Het gemeten gewichtsverschil is voor beide samples  $6.5 \pm 0.1$  mg. Het berekende gewichtsverschil voor stoichiometrisch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is gelijk aan  $6.67 \pm 0.01$  mg per 100 mg sample. De gemeten gewichtsverandering wijkt dus 2.5% af. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat  $\text{CoO}$  een overschot aan zuurstof kan hebben,  $\text{CoO}_{1+\delta}$  met  $\delta < 0.003$  [ERO68].

Aangezien beide samples dezelfde gewichtsverandering tonen is er geen aanwijzing voor een verschil in zuurstofinhoud. Uit de gevoeligheid van de meting kan een maximaal verschil in zuurstofinhoud tussen beide samples berekend worden. Een gevoeligheid van 0.1 mg geeft een maximale overmaat van  $\delta = 0.02$ , waarbij  $\delta$  de hoeveelheid extra zuurstofatomen is per molecuul  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Om te controleren of een eventuele overmaat zuurstof al voor de faseovergang vrijkomt is het sample B 514 vanaf  $500^\circ\text{C}$  langzaam afgekoeld in zuurstof om het maximaal te verzadigen met zuurstof waarna het vanaf kamertemperatuur weer langzaam is opgewarmd in zuurstof. Tot aan de faseovergang naar  $\text{CoO}$  is er geen gewichtsverandering waargenomen. De meetcurve kwam binnen de meetnauwkeurigheid overeen met de referentiecurve. Hieruit moet geconcludeerd worden dat een eventueel verschil in zuurstofinhoud tussen een verzadigd sample en een stoichiometrisch sample met de bestaande opstelling niet te detekteren is. De maximale overmaat, indien mogelijk, is 0.02 atomen O per molecuul  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (0.5%).

Voor de faseovergang  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$  kan een fasediagram opgesteld worden door de overgangstemperatuur uit te zetten tegen de zuurstofdruk. Uit figuur 4.4 blijkt echter dat er een verschil is tussen de temperatuur waarbij de reductie van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  begint en de temperatuur waarbij de oxidatie van  $\text{CoO}$  begint. In figuur 4.5 zijn voor beide samples faselijnen uitgezet met behulp van het gemiddelde van deze twee temperaturen,  $T_g$ , en de temperatuur waar de reductie begint,  $T_r$ .

Uit de helling van de lijn kan de reactie-enthalpie bepaald worden met behulp van vergelijking 4.9. Wanneer deze berekend wordt met behulp van  $T_g$  is  $\Delta H = 1.77 \pm 0.05$  eV/at.O of  $\Delta H = 41 \pm 2$  kcal/mol  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Berekend met  $T_r$  is  $\Delta H = 1.95 \pm 0.05$  eV/at.O of  $\Delta H = 45 \pm 2$  kcal/mol  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Binnen de meetnauwkeurigheid is er geen verschil tussen beide samples. Ter vergelijking is de faselijns van



Figuur 4.5 Fasediagram voor het Co-O systeem

O'Bryan uit figuur 4.3 in figuur 4.5 bijgetekend. Bovengenoemde waarden voor de reactie-enthalpie komen goed overeen met waarden uit de literatuur, zie tabel 4.1, echter er blijft een grote discrepantie bestaan tussen alle gerapporteerde waarden.

Het verschil tussen de faselijn uitgezet met  $T_g$  en met  $T_r$  kan verklaard worden door het feit dat er een hysteresis in de overgang is, hier wordt nog op teruggekomen.

In figuur 4.5 is te zien dat de meetpunten bij lage temperaturen en lage zuurstofdrukken afwijken van de getekende faselijn. Een reden hiervoor kan zijn dat de aangelegde zuurstofdruk niet de werkelijke zuurstofdruk bij het sample was. Een tweede reden kan zijn dat de reactie-enthalpie groter wordt naarmate de temperatuur lager wordt. Dit wordt ook door O'Bryan gesignaleerd, hij vindt echter niet zo'n grote afwijking als in figuur 4.5.

Zoals al vermeld is, is er een hysteresis in de faseovergang  $Co_3O_4-CoO$  waargenomen. De grootte van de hysteresis neemt toe met afnemende zuurstofdruk en dus ook met afnemende temperatuur. De hysteresis bij B 514 is kleiner dan bij B 513, zie tabel 4.3.

$P_{O_2}$ (atm)	$\Delta T$ B 513 ( $^{\circ}C$ )	$\Delta T$ B 514 ( $^{\circ}C$ )
0.21	-4 $\pm$ 4	11 $\pm$ 4
0.10	-1	12
0.03	4	11
0.01	16	21
0.003	25	43
0.001	27	42

Tabel 4.3 Grootte van de hysteresis  
bij de overgang  $Co_3O_4-CoO$

De grootte van de hysteresis,  $\Delta T$  is gedefinieerd als  $T_r - T_o$  waarbij  $T_o$  de temperatuur is waarbij de oxidatie van  $CoO$  begint.

Het verschil tussen de beide samples wordt misschien veroorzaakt door een verschil in korrelgrootte. Dit zou aangetoond kunnen worden met röntgendiffractiemetingen. Deze geven echter een gelijk resultaat voor beide samples, zodat een korrelgrootteverschil met röntgendiffractie niet waarneembaar is.

Een verklaring voor de hysteresis wordt gegeven door O'Bryan en Parravano, [OBR65]. De hysteresis wordt volgens hun veroorzaakt door een energiebarriere die aanwezig is bij de vorming van de spinelfase in  $CoO$ . Er moet een oververzadiging in de zuurstofdruk optreden voordat er spinelkernen in het  $CoO$ -rooster kunnen bestaan. Uit hun resultaten volgt dat de temperatuur of zuurstofdruk behorende bij de univariante faseovergang corresponderen met de temperatuur en zuurstofdruk waarbij de reductie van  $Co_3O_4$  begint. Het toenemen van de grootte van de hysteresis bij afnemende temperatuur is een gevolg van de lagere beweeglijkheid die de vorming van de spinelfase nog extra tegenwerkt. Er worden twee redenen gegeven waarom de energiebarriere zo groot is. De ene is de grote mismatch tussen de roosterstructuren van  $Co_3O_4$  en  $CoO$  (5%). Een tweede reden is de lage vacatureconcentratie in  $CoO$ . Vacatures in het rooster kunnen als een soort katalysator werken voor de vorming van de spinelstructuur. Bij  $Fe_3O_4-FeO$  is de mismatch veel kleiner (2%) en is de vacatureconcentratie in  $FeO$  veel groter. Hier wordt dan ook geen hyste-

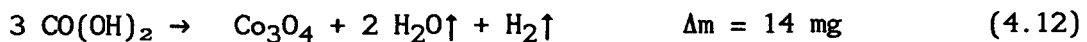
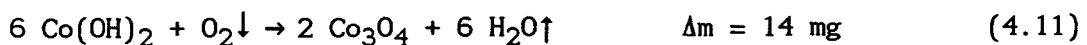
rese gemeten. Hierbij dient opgemerkt te worden dat FeO alleen voorkomt met een overmaat zuurstof en dus geschreven moet worden als FeO<sub>1.06</sub>.

Er is geprobeerd om de twijfels die er zijn omtrent het voorkomen van de verbinding Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te doen verdwijnen. Daartoe is met een electrochemische methode cobalhydroxide gemaakt. Met thermogravimetrie is geprobeerd om vast te stellen of het cobalt-di-hydroxide, Co(OH)<sub>2</sub>, of cobalt-tri-hydroxide, Co(OH)<sub>3</sub>, of een mengsel van de twee was.

Cobalt-tri-hydroxide zou op het voorkomen van Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kunnen duiden. De verbinding wordt ook als zodanig weergegeven in de tabellenboeken, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Essentieel is dat de cobaltionen driewaardig moeten zijn om Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te verkrijgen.

Het gedroogde cobalhydroxide is in de thermogravimetrieopstelling langzaam opgewarmd tot ongeveer 800 °C in stikstof. Het eindproduct was CoO, wat met een röntgendiffractiemeting is geverifieerd. De thermogravimetrieresultaten laten zien dat er Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is gevormd dat bij hogere temperatuur is omgezet in CoO. Uit het gemeten gewichtsverschil bij deze overgang is de hoeveelheid gevormd Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> te berekenen.

De mogelijke reactievergelijkingen om van cobalhydroxide over te gaan naar Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en de daarbij horende gewichtsverschillen voor een 100 mg sample zijn :



De hoeveelheid gevormd Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wijst op reactie 4.11 of 4.12. Het gemeten gewichtsverschil, Δm ≈ 13 mg, wijst eveneens op deze reacties. Reactie 4.11 is echter uit te sluiten omdat er in stikstof gemeten is. Deze reactie zou wel in samenhang met reactie 4.10 kunnen plaatsvinden. Ook dit leidt niet tot het gemeten gewichtsverschil.

De conclusie moet zijn dat met de gebruikte electrochemische methode cobalt-di-hydroxide is gemaakt. Er is dus geen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  aangetoond. Dit betekent dat de twijfels rond het voorkomen van deze verbinding nog niet zijn opgeheven.

#### 4.7 Conclusies

Thermogravimetrie-experimenten aan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  geven geen informatie over een eventueel zuurstofoverschot in de samples. Zij vormen dus geen extra bijdrage aan het onderzoek naar de elektrische geleiding. De experimenten hebben wel informatie gegeven over de faseovergang  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$ . De gewichtsverandering die gepaard gaat met de overgang is  $6.5 \pm 0.1$  mg per 100 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dit is 2.5% lager dan de theoretische waarde. De reactie-enthalpie voor de reductie van  $\text{Co}_3\text{O}_4$  naar  $\text{CoO}$ , berekend uit de faselijn die bepaald is uit  $T_r$ , is  $\Delta H = 45 \pm 2$  kcal/mol  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Er is een hysteresis waargenomen in de overgang die verklaard kan worden door een energiebarriere in de nucleatie van de spinelfase in  $\text{CoO}$ .

Een poging om  $\text{Co}_2\text{O}_3$  aan te tonen is niet gelukt. Er blijven grote twijfels omtrent het bestaan van deze verbinding.

## 5 Thermogravimetrie-experimenten aan $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$

### 5.1 Inleiding

Evenals aan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wordt aan samples uit de mengreeks  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $1 \leq x \leq 1.5$ , onderzoek verricht naar het elektrische geleidingsmechanisme.  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  kristalliseert in de spinelstructuur. Het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur is bekend in lucht, echter niet in andere zuurstofdrukken. Met thermogravimetrie-experimenten kan het stabiliteitsgebied van het spinel bepaald worden in verschillende zuurstofdrukken. Verder kan er mede met behulp van röntgendiffractie-experimenten worden onderzocht welke verbindingen er ontstaan wanneer dit stabiliteitsgebied wordt overschreden.

Deze experimenten zouden extra informatie kunnen leveren over het systeem Cu-Mn-O en tevens een hulp kunnen zijn bij de preparatie van samples met de spinelstructuur. Ook kunnen ze informatie opleveren die nuttig is bij de interpretatie van thermokracht- en geleidingsmetingen die aan de mengreeks zijn verricht.

### 5.2 Preparatuur

Als uitgangspunt voor de bereiding van polykristallijn  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  wordt het fase-diagram genomen dat in figuur 5.1 is weergegeven. Hieruit blijkt dat het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur beperkt is.

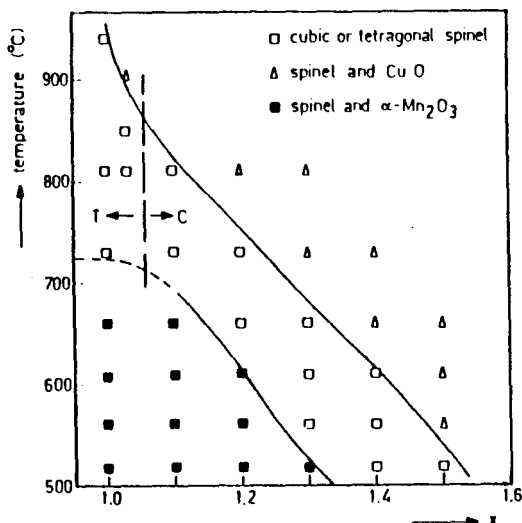
Bij de koperarme samples,  $x < 1.2$ , kunnen hoge sintertemperaturen gebruikt worden. Bij de bereiding van deze preparaten wordt de oxidenmethode gebruikt. Hierbij worden CuO en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in de gewenste Cu-Mn-verhouding afgewogen en vervolgens gemalen en gemengd. Het poeder wordt gedurende drie dagen voorgestookt in lucht bij een temperatuur onder in het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur. Tijdens dit voorstoken neemt het sample zuurstof op en wordt de spinelstructuur al gevormd. Daarna wordt het sample gemalen, geperst en gesinterd. Dit sinteren gebeurt in zuurstof bij een temperatuur hoog in het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur. Door

in zuurstof te sinteren wordt de sintertijd verkleind, omdat er bij een hogere temperatuur gesinterd kan worden. Na het sinteren wordt het sample in water gequenched om  $Mn_2O_3$ -uitscheidingen door  $Mn^{3+}$ -clustering te voorkomen. [VAN73]

Bij de bereiding van koperrijke samples,  $x \geq 1.2$ , wordt de oxalatenmethode gebruikt. De uitgangsprодукten zijn  $CuC_2O_4$  en  $MnC_2O_4$ . De oxalaten worden afgewogen, gemalen en gemengd. Het gemengde oxalaat wordt dan ontleed in een zuurstofrijke omgeving bij temperaturen tussen 100 en 300 °C. Dit duurt enkele dagen. De kopermangaanoxide-verbinding die dan overblijft wordt gemalen, geperst en gesinterd. Dit sinteren gebeurt weer bij temperaturen hoog in het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur.

De koperrijke verbindingen worden ook uit coprecipitatie van koper- en mangaansulfaat gemaakt, omdat de oxalatenmethode binnen aanvaardbare sintertijden geen eenfasige samples opleverd.  $CuSO_4$  en  $MnSO_4 \cdot H_2O$  worden opgelost in water, waaraan overmaat KOH wordt toegevoegd. Koper- en mangaanhydroxide slaan dan neer. De neerslag wordt afgefilterd, gedroogd, gemalen en geperst. Het mengsel dat dan verkregen is wordt gesinterd in zuurstof zodat de spinelstructuur ontstaat.

Na het sinteren wordt het sample in lucht gequenched. De verbinding  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  wordt niet gequenched maar langzaam in de oven afgekoeld. Dit om een 1:3-ordening tussen de koper- en mangaanionen op het octaederrooster te bevorderen. [VAN73]



Figuur 5.1  
stabiliteitsgebied van de  
spinelstructuur in lucht in  
het Cu-Mn-O-systeem [VAN73]



Het kleine stabiliteitsgebied van de spinelstructuur levert problemen op bij het maken van eenfasige samples. Een te hoge sintertemperatuur geeft CuO-uitscheidingen, een te lage sintertemperatuur of onvoldoende quenchen geeft Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-uitscheidingen. De samples worden dan ook altijd gecontroleerd op eenfasigheid en kristalstructuur met röntgendiffractiemetingen.

De gebruikte samples met batchnummer, bereidingsmethode, sintertemperatuur  $T_s$  in zuurstof en de resultaten van de röntgendiffractiemetingen zijn gegeven in tabel 5.1. Het sample met batchnummer B522 had koperinhoud 1.2 moeten hebben en is daarom ook met de oxalatenmethode gemaakt. Bij het inwegen is echter een fout gemaakt.

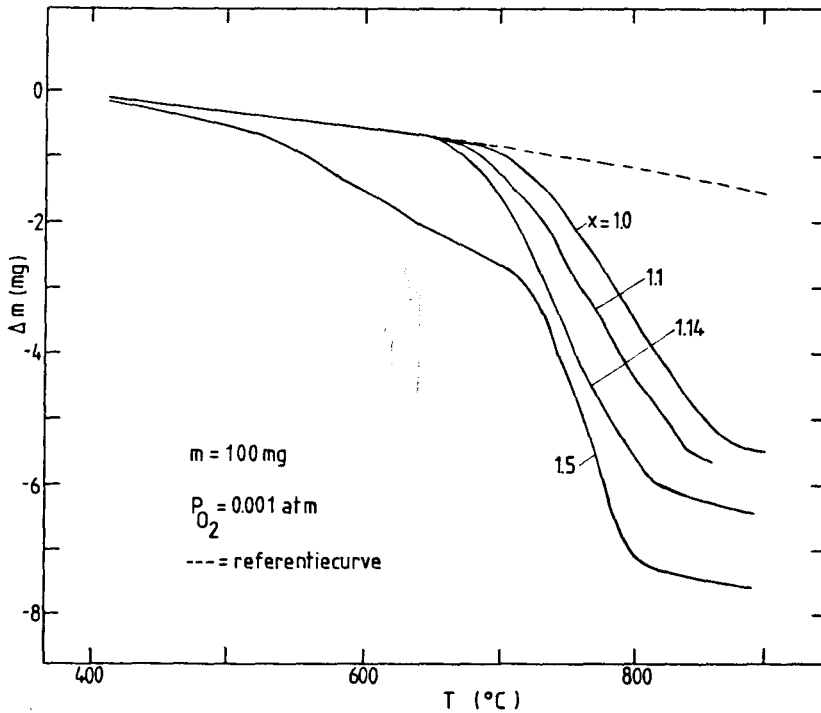
Preparaat	batch	bereiding	$T_s$ (°C)	röntgen
Cu <sub>1.0</sub> Mn <sub>2.0</sub> O <sub>4</sub>	B520	oxidenmethode	990	eenfasig
Cu <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	B521	oxidenmethode	920	eenfasig
Cu <sub>1.14</sub> Mn <sub>1.86</sub> O <sub>4</sub>	B522	oxalatenmethode	830	eenfasig
Cu <sub>1.5</sub> Cu <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	--	coprecipitatie	540	bevat CuO

Tabel 5.1 Kopermangaanoxidesamples voor thermogravimetrie

### 5.3 Resultaten en discussie

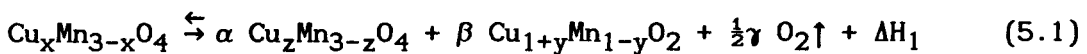
Om meer inzicht te krijgen in het Cu-Mn-O-systeem zijn er thermogravimetrie-experimenten uitgevoerd aan enkele Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>-samples. De metingen zijn bij continu oplopende temperatuur in verschillende zuurstofdrukken gedaan. De snelheid van temperatuurstijging was 110 °C/h.

In figuur 5.2 zijn de meetcurves gegeven van vier samples. De metingen zijn uitgevoerd in 0.001 atm zuurstof. De koperarme samples,  $x \leq 1.14$ , laten een duidelijke overgang zien, waarbij het spinel overgaat in een verbinding met een hausmannietstructuur en een verbinding met een crednerietstructuur. Dit is vastgesteld met röntgendiffractiemetingen aan de eindprodukten die in stikstof zijn afgekoeld.



Figuur 5.2 Thermogravimetrie-curves van  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  in  $0.001 \text{ atm O}_2$

De verbinding met een hausmannietstructuur is  $\text{Cu}_z\text{Mn}_{3-z}\text{O}_4$  met  $0 \leq z \leq 0.25$ . [DRI67] De verbinding met een crednerietstructuur is  $\text{Cu}_{1+y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  met  $y=0$  of  $y \approx 0.13$ . [DRI67] Bij kamertemperatuur heeft de verbinding met  $y \approx 0.13$  dezelfde structuur als credneriet,  $\text{CuMnO}_2$  en deze zijn dus met röntgendiffractiemetingen bij kamertemperatuur niet van elkaar te onderscheiden. Het bestaan van de verbinding met  $y \approx 0.13$ , de verbinding wordt aangeduid met delafossiet of "A-fase", is aangetoond met hoge-temperatuur-röntgendiffractie. [DRI67] Bij de overgang van het spinel in bovengenoemde verbindingen komt zuurstof vrij, zie vergelijking 5.1.

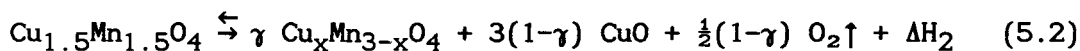


Hierin zijn  $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  functies van  $x$ ,  $y$  en  $z$ .

De verbinding met  $x=1.5$  laat een ander verloop zien. Er zijn drie gebieden te onderscheiden.

Van 350 tot 520 °C is er een kleine gewichtsdaling van 0.3 mg. Een mogelijke verklaring hiervoor is een zuurstofoverschot in het spinel. Een gewichtsverandering van 0.3 mg zuurstof geeft een zuurstofoverschot van  $\delta \approx 0.05$  in  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4+\delta}$ . Een mogelijk zuurstofoverschot in het spinel met  $x=1.5$  is een belangrijk gegeven wat gebruikt kan worden voor de interpretatie van thermokracht en geleidingsmetingen die gedaan zijn aan het spinel.

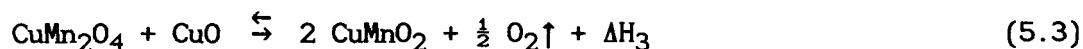
Van 520 tot 700 °C is er een continu gewichtsverlies tengevolge van de volgende reactie:



met  $x = 3(2\gamma-1)/2\gamma$  en  $1 \leq x \leq 1.5$ . [JAR80]

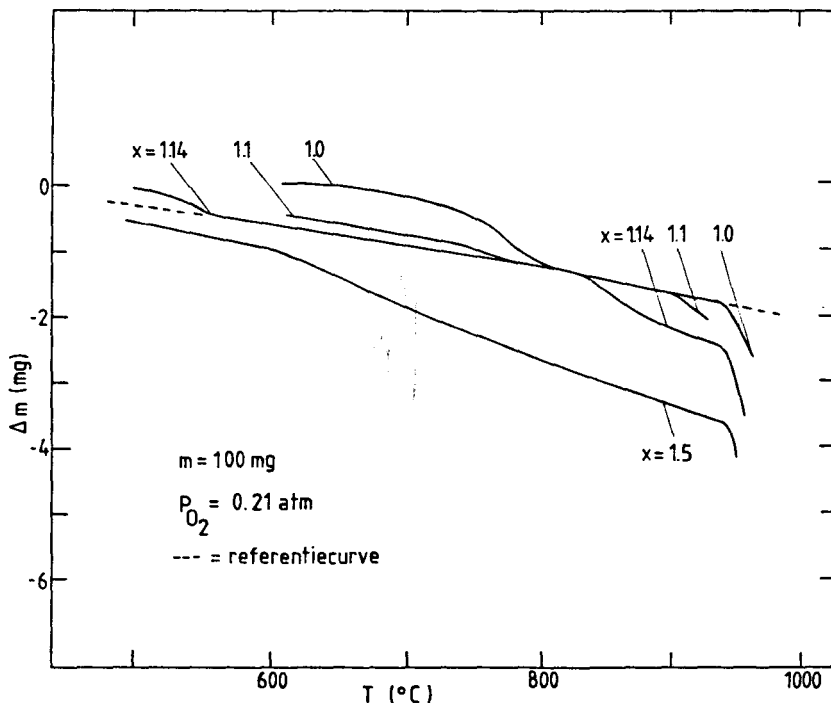
De gewichtsverandering voor een 100 mg sample is  $\Delta m = 1.5 \pm 0.1$  mg. Dit komt ongeveer overeen met de waarde die verwacht wordt als  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  overgaat in  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\Delta m = 1.65 \pm 0.01$  mg, wanneer in aanmerking wordt genomen dat het sample niet eenfasig was maar  $\text{CuO}$  bevatte. Uit het verschil tussen gemeten en berekende waarde kan de hoeveelheid  $\text{CuO}$  en de werkelijke koperinhoud in het spinel afgeschat worden. Er volgt dan  $x \approx 1.46$  en de maximale hoeveelheid  $\text{CuO}$  in het sample is  $\sim 3$  massa%.

Vanaf 700 °C is er een scherpe overgang te zien tengevolge van de reactie [JAR80] :



Röntgendiffractiemetingen van het eindprodukt tonen één verbinding die de crednerietstructuur heeft. Dit is een bevestiging voor bovenstaande reactie. Het gemeten gewichtsverschil is  $4.2 \pm 0.1$  mg. De verwachte gewichtsdaling is  $4.94 \pm 0.01$  mg. Het verschil is te verklaren door aan te nemen dat credneriet een overmaat zuurstof kan hebben. Het wordt dan geschreven als  $\text{CuMnO}_{2+\delta}$  met  $\delta \approx 0.07$ .

In figuur 5.3 zijn de overgangen te zien in lucht. Voor  $x=1.5$  geldt in lucht hetzelfde als in 0.001 atm zuurstof met uitzondering van vergelijking 5.3.



Figuur 5.3 Thermogravimetrie-curves van  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  in lucht

De reactie die daar beschreven staat loopt in lucht waarschijnlijk niet af. Dit houdt hier in dat niet alle spinel overgaat in credne-riet maar dat er ook andere verbindingen ontstaan, omdat er andere reacties zullen plaatsvinden, waaronder:



Volgens Jarrige, [JAR80], is er in het derde gebied in lucht naast spinel ook  $Cu_2O$ ,  $CuMnO_2$ ,  $Cu$  en  $Mn_3O_4$  te vinden. De vorming van deze stoffen gebeurt echter bij temperaturen van  $1000^\circ C$  en hoger en deze temperaturen zijn in de bestaande opstelling niet te bereiken. De bewering van Jarrige is met de huidige opstelling dus niet te controleren.

In figuur 5.3 is te zien dat ook de verbinding met  $x=1.14$  overgang-en kent die te vergelijken zijn met de overgangen van het sample

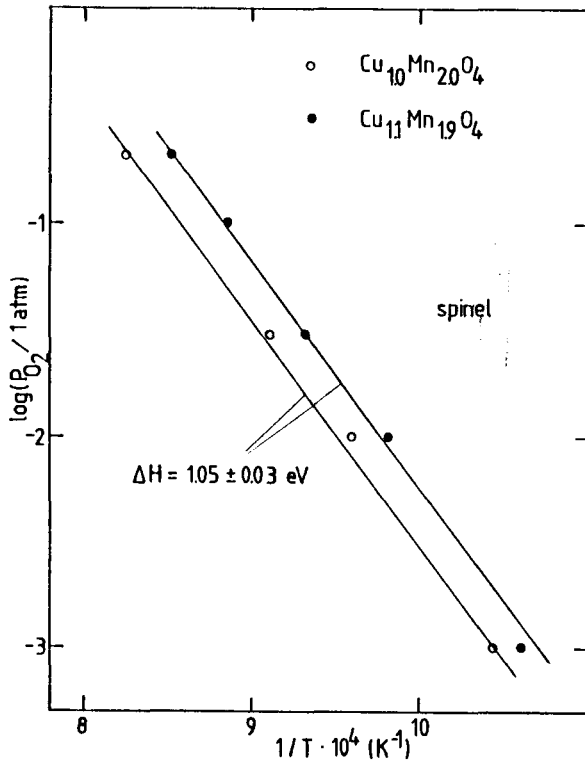
met  $x=1.5$ . Allereerst gaat het spinel over naar een koperarmer spinel analoog aan vergelijking 5.2. Daarna gaat het spinel over in allerlei stoffen zoals ook voor  $x=1.5$  beschreven.

De verbindingen met  $x=1.0$  en  $x=1.1$  geven dezelfde overgang in lucht als in 0.001 atm zuurstof, echter ook hier geldt dat er andere stoffen gevormd kunnen worden.

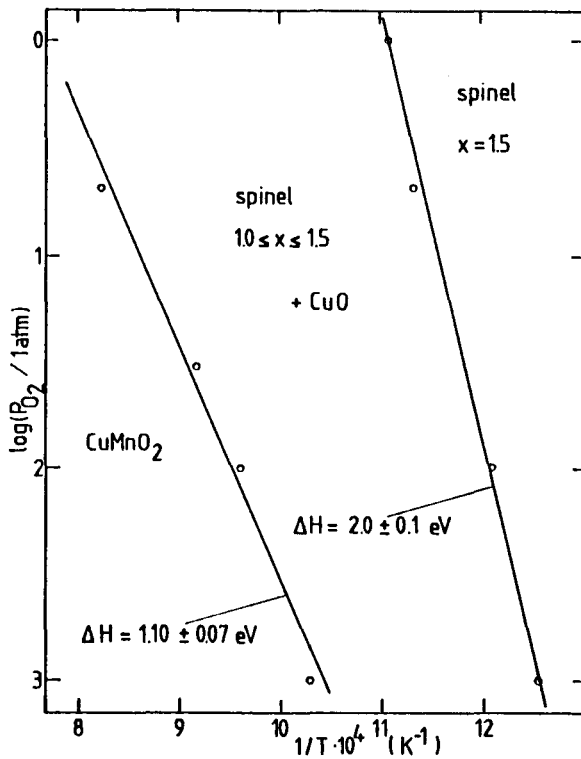
In lucht is bij lage temperaturen bij de koperarme verbindingen een gewichtsverandering gemeten die bij 0.001 atm ontbrak. Dit is een gewichtsdaling ten gevolge van het oplossen van  $Mn_2O_3$  in het spinel wat gepaard gaat met zuurstofafgifte.  $Mn_2O_3$  ontstaat tijdens de meting tussen 300 en 500 °C, afhankelijk van de koperinhoud, door clustering van  $Mn^{3+}$ -ionen en zuurstofopname.  $Mn^{3+}$ -ionen zijn Jahn-Teller ionen. Dit houdt in dat ze het zuurstofrooster deformereren. Door clustering van deze ionen ontstaat een aaneenschakeling van gedeformeerde octaeders, waardoor de elastische energie van het kristal wordt gereduceerd. De clustering wordt niet alleen veroorzaakt door oxidatie, het is ook een intrinsiek effect. In een zuurstofrijke omgeving wordt er zoveel zuurstof opgenomen dat dit ontstaan en oplossen van  $Mn_2O_3$  in de thermogravimetrie-curves waarneembaar is. [VAN73]

Voor de verbinding met  $x=1.0$  en  $x=1.1$  is een fase-diagram gemaakt voor de overgang beschreven in vergelijking 5.1. Deze overgang is in verschillende zuurstofdrukken gemeten, zie figuur 5.4. De fase-lijn geeft de bovengrens van het stabiliteitsgebied van de spinel-structuur aan. De reactie-enthalpie voor de reactie in vergelijking 5.1 is voor beide verbindingen:  $\Delta H_1 = 1.05 \pm 0.03$  eV/at.0.

Voor de verbinding met  $x=1.5$  is eveneens een fase-diagram gemaakt. Ook hier staat de bovengrens van de spinelstructuur aangegeven. De reactie-enthalpie voor de reactie in vergelijking 5.2, het koperarmer worden van het spinel, is  $\Delta H_2 = 2.0 \pm 0.1$  eV/at.0. In het fase-diagram is eveneens het gebied aangegeven waarin de spinelstructuur, met  $1.5 \geq x \geq 1.0$ , samen met CuO stabiel is. De reactie-enthalpie voor de overgang van  $CuMn_2O_4$  en CuO naar  $CuMnO_2$ , zie vergelijking 5.3, is  $\Delta H_3 = 1.10 \pm 0.07$  eV/at.0. Deze waarde komt overeen met de reactie-enthalpie die volgt uit het fase-diagram van de verbinding met  $x=1.0$ .

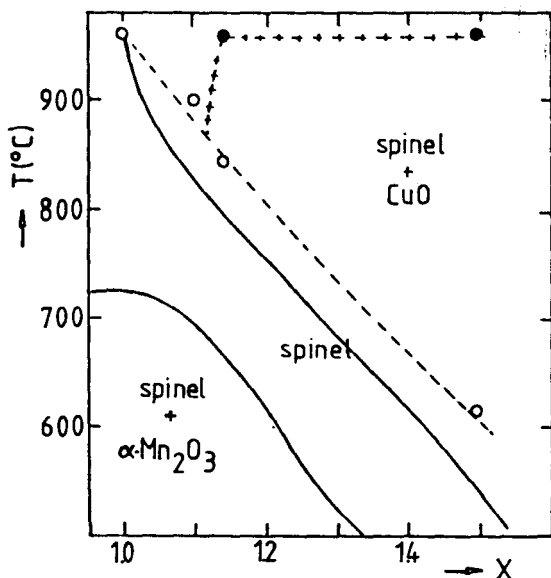


Figuur 5.4  
Fasediagram van  
 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  voor  
 $x=1.0$  en  $x=1.1$



Figuur 5.5  
Fasediagram van  
 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

De resultaten van de metingen aan de vier samples die in lucht zijn gedaan kunnen vergeleken worden met het fasediagram uit figuur 5.1 [VAN73]. Dit fasediagram is bepaald met röntgendiffractiemetingen. Met thermogravimetrie-experimenten kan de fasegrens nauwkeuriger worden bepaald. Hierbij moet worden vermeld dat er veel meer metingen nodig zijn om het fasediagram voldoende betrouwbaar te kunnen aanpassen.



Figuur 5.6  
Stabiliteitsgebieden in het Cu-Mn-O-systeem in lucht volgens [VAN73] en eigen metingen, o en •  
o = Bovengrens stabiliteitsgebied spinel  
• = Bovengrens stabiliteitsgebied spinel + CuO

#### 5.4 Conclusies

In paragraaf 5.3 zijn resultaten gegeven van thermogravimetrie-experimenten aan  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ . Voor de koperarme samples  $x=1.0$  en  $x=1.1$  is de bovengrens van de spinelstructuur vastgelegd voor verschillende zuurstofdrukken. De reactie-enthalpie voor de overgang van het spinel in verbindingen met de hausmanniet- en crednerietstructuur is:  $\Delta H_1 = 1.05 \pm 0.03$  eV/at.O.

De verbinding met  $x=1.14$  vertoont een verschillend gedrag bij lage en hoge zuurstofdrukken. In 0.001 atm zuurstof is het verloop van de thermogravimetrie-curve vergelijkbaar met de koperarme samples,  $x \leq 1.1$ . In lucht is het verloop vergelijkbaar met het sample  $x=1.5$ .

Bij dit sample is er in lucht eerst een uitscheiding van  $\text{CuO}$ , in overeenstemming met het fasediagram van Vandenberghe et al. De reactie-enthalpie hiervoor is  $\Delta H_2 = 2.0 \pm 0.1 \text{ eV/at.O}$ . Wanneer  $x=1.0$  is er een overgang waarbij credneriet wordt gevormd. De reactie-enthalpie hiervoor is  $\Delta H_3 = 1.10 \pm 0.07 \text{ eV/at.O}$ .

Om meer over de overgangen te kunnen zeggen en om het stabiliteitsgebied van de spinelstructuur beter af te kunnen bakenen moeten er meer experimenten gedaan worden. Hiervoor zijn eenfasige samples nodig met een koperinhoud  $x$  die groter is dan 1.14. Deze zijn echter nog niet voorhanden vanwege problemen met de preparatuur.



## 6 Algemene conclusies

Uit de resultaten die in de vorige hoofdstukken zijn beschreven zijn enkele algemene conclusies te trekken.

Ten eerste kan geconcludeerd worden dat de thermogravimetrieopstelling die voor het eerst gebruikt werd voor experimenten zeer goede resultaten heeft opgeleverd.

Het onderzoek aan de supergeleider  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  heeft informatie opgeleverd over de thermodynamica en de kinetica van de zuurstofinhoud van de verbinding. Deze informatie wordt onder andere gebruikt bij de preparatuur van de supergeleider.

Het onderzoek aan het spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  heeft inzicht gegeven in de fase-overgang  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$ . Verder is er een bovengrens aangegeven voor een eventueel zuurstofoverschot.

Tot slot is het spinel  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  onderzocht. Hiervan zijn enkele fasediagrammen opgesteld. Om het stabiliteitsgebied van het spinel volledig vast te leggen in verschillende zuurstofdrukken zijn echter nog meer metingen nodig.

Literatuurlijst

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>:

- [BEE87] F. Beech, S. Miraglia, R.S. Roth,  
Phys. Rev **B35** (1987) 8778
- [BRA87] V.A.M. Brabers, W.J.M. de Jonge, L.A. Bosch, C. vd Steen,  
A.M.W. de Groote, A.A. Verheijen, C.W.H.M. Vennix  
accepted for Mat. Res. Bull. (1987)
- [GAL87] P.K. Callagher, H.M. O'Bryan, S.A. Sunshine,  
D.W. Murphy, Mat. Res. Bull. **22** (1987) 995
- [GUC59] Thermodynamics  
E.A. Guggenheim, North Holland p.c. Amsterdam, 1959
- [KUB87] Y. Kubo, T. Yoshitake, J. Tabuchi, Y. Nakabayashi,  
A. Ochi, K. Utsumi, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L768
- [MRO80] Defects and diffusion in solids, an introduction  
S. Mrowec, Elsevier Amsterdam, 1980
- [ODA87] M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto, M. Suzuki,  
Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L804

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

- [AUK64] E. Aukrust, A. Muan, Trans. Met. Soc. AIME **230** (1964) 378
- [BEL78] I.D. Belova, V.V. Shalaginov, B.Sh. Galyamov,  
Yu.E. Roginskaya, D.M. Shub,  
Russ. J. Inorg. Chem. **23** (1978) 161
- [BEL80] I. D. Belova, Yu.E. Roginskaya, V.V. Shalaginov,  
D.M. Shub, Russ. J. Phys. Chem. **54** (1980) 1016
- [BOE86] J.P.P.A. Boerekamps, afstudeerverslag TUE (1986)
- [ERO68] N.G. Eror, J.B. Wagner, Jr.,  
J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 1597
- [ISM68] Intern Rapport Sectie Materiaalkunde 68-1
- [KNO68] O. Knop, K.I.G. Reid, Sutarno, Y. Nakagawa,  
Canad. J. Chem. **46** (1968) 3463

- [MOO74] R.J Moore, J. White, J. Mat. Sci. **9** (1974) 1393  
[OBR65] H.M. O'Bryan, Jr., G. Parravano uit Reactivity of Solids  
ed. G.M. Schwab, Elsevier Amsterdam, 1965, blz. 256  
[ROI62] B.D. Roiter, A.E. Paladino,  
J. Am. Ceram. Soc. **45** (1962) 128

$\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ :

- [DRI67] F.C.M. Driessens, G.D. Rieck,  
Z. anorg. allg. Chem. **351** (1967) 43  
[JAR80] J. Jarrige, J Mexmain,  
Bull. Soc. Chim. Fr. **9-10** (1980) I363  
[VAN73] R.E. Vandenberghe, G.G. Robbrecht, V.A.M. Brabers,  
Mat. Res. Bull. **8** (1973) 571