

# MENA1001: LABORATORIEØVELSE 2:

## UORGANISK MATERIALSYNTESE:

### SUPERLEDEREN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ OG NANOPARTIKLER AV GULL

Fremmøte: ØU14 i Kjemibygningen.

Husk labfrakk! Beskyttelsesbriller får du utdelt på laben.

I denne labøvelsen skal du lære litt om syntese av uorganiske, avanserte materialer, å skrive reaksjonslikninger og enkle prinsipper ved kjemiske likevekter. Mesteparten av tiden vil du bruke på å lage superlederen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ("YBCO"), men du skal også lage nanopartikler av gull. Du vil lære at de optiske egenskapene til slike nanopartikler varierer med størrelsen på dem, og på denne måten få et innblikk i hva slags muligheter nanoteknologien representerer.

#### PRE-LAB FOR LAB 2

Du skal i Øvelse 2a lage det komplekse oksidet  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  som til slutt – ved oksidasjon – skal bli til vår superleder  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO).

Les Øvelse 2a frem til «5. Pressing av tablett».

Utgangsstoffene vi skal bruke er:

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (yttriumacetat tetrahydrat)

$\text{BaCO}_3$  (bariumkarbonat)

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (kobberacetat hydrat)

Videre bruker vi oksalsyre for å felle ut alle kationoksalatene:

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oksaltsyre dihydrat)

Og endelig bruker vi en sterk syre og en base for å justere  $p\text{H}$  gjennom prosessen:

6M  $\text{HNO}_3$  (salpetersyre)

6M  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (ammoniakk-løsning)

Alle anionene er valgt slik at de avgis som gasser under syntesen eller tilslutt under oppvarming i luft, der oksidproduktet dannes.

Utgangsstoffene skal veies inn slik at kationene kommer i riktig 1:2:3-forhold. For dette skal vi fylle ut tabellen nedenfor og overføre den til journalen.

I kolonnen for molar masse  $M_w$  er fylt ut to tall. Kontrollér at de er riktige. Regn deretter ut de to gjenstående. Sammenlign og diskuter med andre, og søk eventuelt hjelp av veileder. Husk å ta hensyn til krystallvann (hydrat).

Utgangsstoffene skal veies inn slik at resultatet blir ca. 2 g YBCO. Molmassen for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  er 666,2 g/mol. Dette gir ca.  $2 \text{ g} / 666,2 \text{ g/mol} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . Det er ikke

viktig eksakt hvor mange mol vi lager, men det er viktig at forholdene mellom kationene er helt eksakt 1:2:3. Hvis vi velger å lage  $3 \cdot 10^{-3}$  mol YBCO (ca. 2 g), trenger vi eksakt  $3 \cdot 10^{-3}$  mol Y og da eksakt  $9 \cdot 10^{-3}$  mol Cu. Hvor mange mol Ba trenger vi? Fyll ut i tabellen.

Når kationene er løst opp sammen, skal de sammen felles ut som tungløselige oksalater. For dette skal det tilsettes et overskudd av oksalsyre. Regn ut hvor mange mol oksalsyre som trengs ved å bruke reaksjonsligningene 5, 6 og 7 i teori-delen lenger nede. Før inn i tabellen. Sammenlign med andre og sjekk med veileder.

Regn nå ut alle massene som skal veies inn med minst 3 gjeldende sifre. (Gjeldende sifre er ikke det samme som antall desimaler!). Før inn i tabellen.

Oksalsyre skal tilsettes med 5% overskudd. Regn ut dette også og skriv inn.

Husk at  $M_w = m/n$ , der  $M_w$  er molar masse (g/mol),  $m$  er masse (g) og  $n$  er stoffmengde (mol). Vi har også  $c = n/V$ , der  $c$  er konsentrasjon (mol/l) og  $V$  er volum (l).

Tabell 1: Beregning av stoffmengder som skal veies ut.

Utgangsstoff	$M_w$ (g/mol)	$n$ (mol)	$m$ (g)
$Y(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	338,1	$3 \cdot 10^{-3}$	
$\text{BaCO}_3$			
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$9 \cdot 10^{-3}$	
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07		Med 5% overskudd:

Overfør tabellen til journalen.

Hvis dere har tid under Pre-lab:

Diskutér hvilke gasser som kan bli avgitt fra alle utgangsstoffene, bufferen, og syren og basen før oksidet er dannet. Noen av svarene står i reaksjonsligningene under, men ikke alle... Er noen av gassene av en slik art at det er grunn til å arbeide i avtrekk?

Vi har bare beregnet forholdet mellom kationene, men ikke oksygenet i sluttproduktet. Hvorfor ikke? Diskutér.

Les resten av Laboratorieøvelse 2 før du kommer på laboratoriet.

## Øvelse 2a: Syntese av superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

### Innledning

En superleder leder elektrisk strøm uten motstand. Denne egenskapen ble først oppdaget i kvikksølv ved temperaturer nær det absolutte nullpunkt - flytende helium måtte benyttes som kjølemiddel. Oppdagelsen ble gjort av Onnes i 1911, bare tre år etter at flytende helium ble fremstilt for første gang. Senere er superledning funnet i mange metaller og enkelte ikke-metalliske stoffer, men alltid ved svært lave temperaturer. I 1986 oppdaget Müller og Bednorz ved IBMs forskningslaboratorier i Zürich at Ba-dopet  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ble superledende ved mye høyere temperaturer enn i metaller. De fikk umiddelbart Nobel-prisen for dette,<sup>1</sup> og mange andre kastet seg inn i forskningsfeltet. Allerede 1987 ble det vist at  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ("YBCO") er superledende ved enda høyere temperaturer – over temperaturen til flytende nitrogen, 77 K – et stort hopp oppover i temperatur. At flytende nitrogen kan brukes som kjølemedium i stedet for helium er et tilsvarende stort sprang ned i kostnad for å bruke en slik superleder.

I øvelse 2a skal vi se eksempel på syntese av YBCO, som er et avansert keramisk funksjonelt materiale<sup>2</sup>. Det er avansert fordi det har en bemerkelsesverdig fysikalsk egenskap (superledning), fordi det er komplisert oppbygd både med hensyn på struktur og sammensetning, og fordi det må lages helt rent og med velkontrollert støkiometri for at de superledende egenskapene skal være tilstede ved så «høy» temperatur som i flytende nitrogen.

I løpet av øvelsen vil du bruke en del kjemisk apparatur og kjemiske arbeidsmetoder. Videre vil du bruke eksemplene som øvelse i beregninger, særlig i forbindelse med innveining og likevekter. Du skal så sintre det syntetiserte materialet ved høy temperatur til en håndterbar prøve. I senere oppgaver i kurset skal du måle oksygentallet for Cu og oksygeninnholdet i prøven din, og deretter karakterisere den med fysikalske målemetoder. Hvis vi får tid og anledning, skal vi også vise hvordan stoffet og dets struktur kan karakteriseres med avanserte instrumenter som benyttes i materialforskningen ved Universitetet i Oslo.

### Teori

#### *Litt om superledere*

Superledere har en del parametere som viktige for praktiske anvendelser. Den mest åpenbare er den kritiske temperaturen ( $T_c$ ), som er den høyeste temperaturen der materialet er superledende. I tillegg er det også et kritisk magnetfelt ( $H_c$ ) og en kritisk strømtetthet ( $J_c$ ). Det vil si at selv om temperaturen er lav nok vil den superledende egenskapen brytes ned om prøven blir utsatt for en for sterk strømstyrke eller et for sterkt magnetfelt. Disse parameterne er avhengige av hverandre slik at for eksempel vil den kritiske temperaturen være lavere jo sterkere magnetfelt materialet utsettes for.

Superledere frastøter magnetiske felt. Superledende materialer av Type 1 frastøter feltet nærmest fullstendig. Materialer av Type 2 vil derimot fange og låse enkelte magnetlinjer gjennom materialet. Dette kalles Meissner-effekten og gjør at det er mulig

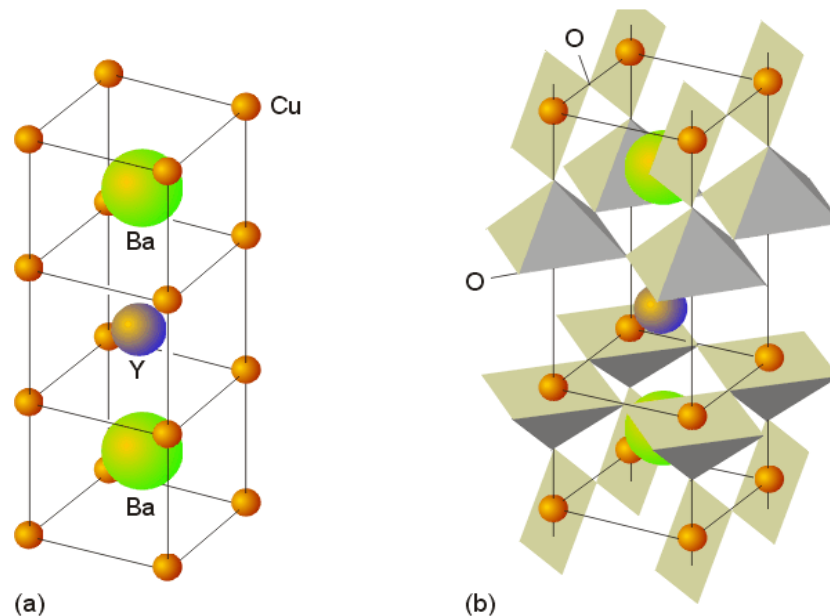
<sup>1</sup> [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1987/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/press.html)

<sup>2</sup> R.S. Liu, C.T. Chang, P.T. Wu, "Homogeneous Coprecipitation as a Means toward High- $T_c$  and Sharp-Transition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Superconducting Oxides", *Inorg. Chem.* **28** (1989) 154-56.

å få en liten permanent magnet til å sveve over en superledende prøve. YBCO er en Type 2 superleder. Vi skal i senere laboratorieøvelse kontrollere om materialet vi lager er superledende nettopp ved å prøve Meissner-effekten, i tillegg til å måle den elektriske ledningsevnen.

### $YBa_2Cu_3O_7$

YBCO har en struktur – en romlig organisering av atomene – som er relatert til perovskitt-strukturen,  $ABO_3$ . Vi kan si at Y og Ba sitter på A-plassene, mens Cu sitter på B-plassene. For YBCO blir antall A = antall B = 3, noe som skulle gi antall O =  $3 \times 3 = 9$ . Men vi ser at  $YBa_2Cu_3O_7$  bare har besatt 7 av 9 mulige oksygen-plasser i perovskittstrukturen; YBCO er altså en defekt perovskitt. Derfor finner vi plane  $CuO_4$ -enheter og kvadratiske  $CuO_5$ -pyramider i strukturen, i motsetning til  $CuO_6$ -oktaedere som ville vært vanlig for en perovskitt. Y- og Ba-atomene er ordnet i plan og det samme er oksygenatomene; YBCO har mao. en lagdelt perovskitt-relatert struktur.



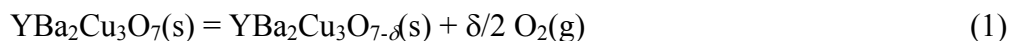
Figur 1. Strukturen til  $YBa_2Cu_3O_7$ . (a) viser bare metallatomene. (b) viser oksygen som hjørner i polyedre; kvadratisk pyramidale og plankvadratiske.

YBCO er metallisk ved romtemperatur; delokaliserte elektroner befinner seg i halvfulle bånd i spesielle plan i strukturen.

Oksidasjonstallet til kobberatomene i YBCO er uvanlig. Oftest har kobberioner oksidasjonstrinnet +2, enkelte ganger +1 under reduserende betingelser eller høy temperatur. Hvis vi antar vanlige oksidasjonstrinn for yttrium, barium og oksygen (henholdsvis +3, +2 og -2) får kobber gjennomsnittlig +2,33 som formelt oksidasjonstall i  $YBa_2Cu_3O_7$ . Mekanismen for superledning ser ut til å innebære bevegelse av elektroner mellom to- og treverdige kobber og det er derfor viktig at prøven er oksidert, dvs. at oksygeninnholdet er nær 7.

Som alle oksider har YBCO den egenskapen at oksygeninnholdet kan forandre seg avhengig av temperatur og oksygeninnholdet i atmosfæren rundt prøven – i YBCO er muligheten for endring relativt stor. Vi kan generelt skrive formelen som  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , der vi altså ønsker at  $\delta$  er så liten som mulig slik at  $7-\delta$  er nærmest mulig 7. Når  $7-\delta$

avtar vil også den kritiske temperaturen avta og for  $7-\delta < 6,4$  blir superledningsevnen helt borte. Reaksjonen der oksidet avgir oksygen kan skrives:



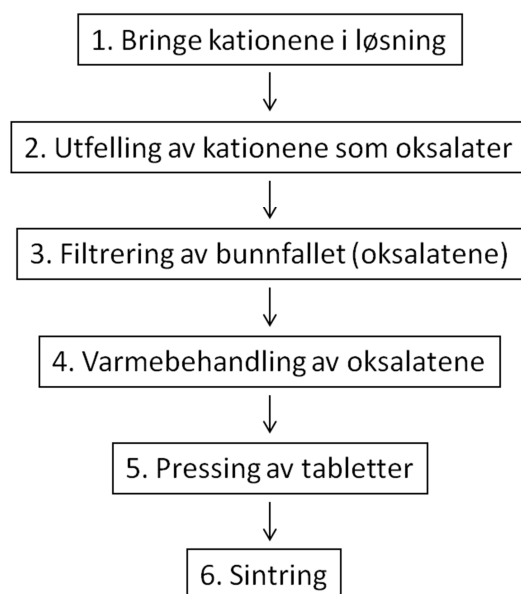
En faktor som påvirker oksygeninnholdet i prøven er temperatur. Reaksjon 1 innebærer bryting av bindinger. Vi kan derfor anta at reaksjonen der YBCO spalter av oksygen krever energi, en endoterm reaksjon. En endoterm reaksjon vil drives mer mot produktsiden med økende temperaturer. Siden vi ikke vil at reaksjon 1 skal skje (vi vil beholde oksygeninnholdet så nært 7 som mulig) vil det derfor ikke være gunstig å utsette prøven for høye temperaturer. Samtidig er vi nødt til å være over en viss temperatur for å danne YBCO og for å sintre prøven tett. Vi må derfor finne en balanse i temperaturen; høy nok for reaksjon og sintring, men samtidig lav nok til å bremse reaksjon 1.

En annen faktor som påvirker oksygeninnholdet i YBCO er oksygeninnholdet i atmosfæren rundt prøven. I reaksjon 1 spaltes oksygen av YBCO. Dette gjør at oksygentrykket øker etter hvert som reaksjon 1 går. For å bremse reaksjon 1 kan vi øke oksygentrykket under dannelsen og sintringen av YBCO. Reaksjon 1 blir dermed forskjøvet mer mot reaktantsiden og vi spalter av mindre oksygen.

### *Synteseprosessen*

Det finnes mange forskjellige metoder for å syntetisere materialer, alle med sine fordeler og ulemper. Ofte syntetiserer vi oksider ved å blande sammen utgangsstoffene og varmebehandle dem ved høy temperatur (såkalt faststoffsyntese). Generelt for en faststoffsyntese er det ofte to faktorer som har betydning for synteseprosessen. Den ene faktoren er diffusjon; atomene som skal danne den ønskede forbindelsen må diffundere til hverandre for å reagere. Diffusjon krever mye energi og dermed høy temperatur for å skje. Den andre faktoren som er viktig for synteseprosessen er energibarrieren for selve reaksjonen. Stort sett er energien som kreves for diffusjon mye høyere enn reaksjonsenergien, og vi sier at diffusjonen er hastighetsbestemmende fordi det er den tregeste faktoren. En ulempe ved å syntetisere YBCO på denne måten er at de temperaturene som kreves for å syntetisere en tett prøve av YBCO er så høye at de kan gjøre det vanskeligere å beholde de kation-forholdene og det oksygeninnholdet som er nødvendig for å bevare superledningsevnen. I denne øvelsen skal vi derfor benytte en annen syntesemetode; nemlig en våtkjemisk metode. Ved å felle ut kationene som oksalater får vi blandet alle kationene så godt at diffusjonslengden for kationene blir kraftig redusert. Siden det er diffusjonssteget i faststoffmetoden som krever mye energi (og høy temperatur) kan vi dermed utføre syntesen ved en mye lavere temperatur ved å bruke en våtkjemisk metode, og vi kan slik bevare de forholdene mellom atomene som er nødvendig for superledningsevnen.

Synteseprosessen kan grovt deles inn i 6 steg:

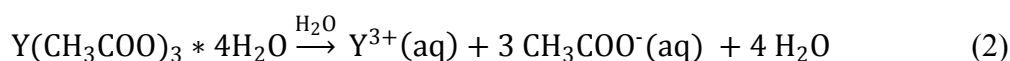


Figur 2: Stegene i syntesen av YBCO

I denne oppgaven er det steg 1-3 du kommer til å utføre på laben. Det du ender opp med til slutt er altså en fin blanding av kation-oksalater, mens det ferdige produktet (YBCO) ikke dannes før under varmebehandlingen som utføres senere av labpersonalet. De presser også tabletter (steg 5), og sintrer disse ved enda høyere temperatur.

### 1. Bringe kationene i løsnig

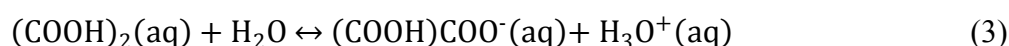
Det første steget i synteseprosessen er å få kationene på ioneform i løsnig, altså  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Y}^{3+}(\text{aq})$  og  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . Utgangsstoffene våre er yttriumacetat ( $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), kobberacetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) og bariumkarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ). Yttrium- og kobberacetat er løselige i vann, og vi får dermed disse kationene på ioneform ved å tilsette oppveid pulver i et begerglass med rent vann:

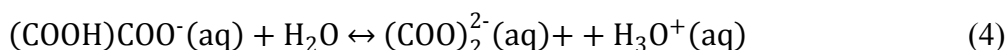


$\text{BaCO}_3$  er derimot ikke løselig i vann og må varmes i syre for at vi skal få Ba i ioneform. Når vi løser  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{HNO}_3$  (som er en sterk syre) får vi dannet  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , og denne forbindelsen er løselig i vann. Vi får også dannet  $\text{CO}_2$ -gass, som du vil se som brusing mens du varmer løsningen.

### 2. Utfelling av kationene som oksalater

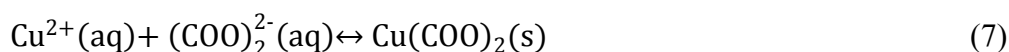
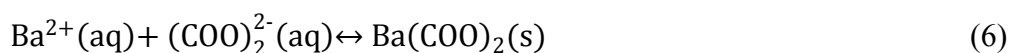
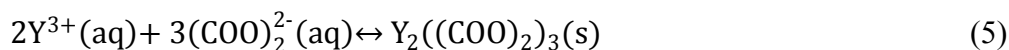
Det neste steget i synteseprosessen er å felle kationene,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  og  $\text{Cu}^{2+}$ , som oksalater. For å få den fint fordelte blandingen av kationer vi er ute etter bringer vi kationene i samme løsnig slik at alle oksalatene felles sammen. Oksalationer,  $(\text{COO})_2^{2-}$ , får vi ved å løse oksalsyre i vann:



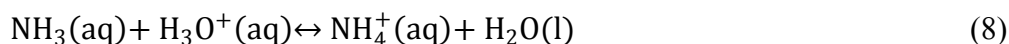


Vi får dermed oksalationer i en sur løsning, ettersom oksalsyren har avgitt  $\text{H}^+$ -ioner da den ble løst i vann.

Med både kationer og oksalationer i løsning får vi felt ut oksalater:



Kobber- og yttrium-oksalat ( $\text{Cu}(\text{COO})_2$  og  $\text{Y}_2((\text{COO})_2)_3$ ) er tungtløselige og felles derfor raskt ut når du tilsetter oksalationene (kobberoksalat er mest tungtløselig og felles ut først). Bariumoksalat ( $\text{Ba}(\text{COO})_2$ ) er mer lettløselig og felles dermed ikke ut i stor nok grad. Vi kan felle ut mer bariumoksalat ved å øke pH i løsningen. Dette gjør vi ved å tilsette ammoniakk,  $\text{NH}_3$ :



$\text{Ba}(\text{COO})_2$  felles ut i høy nok konsentrasjon når pH er rundt 4.

Siden bariumoksalat er relativt lettløselig i forhold til kobber- og yttriumoksalat, kreves en større konsentrasjon av oksalationer for å felle ut bariumoksalat enn hva som kreves for å felle ut kobber- og yttriumoksalat. Når vi øker pH forskyver vi likevektene i reaksjon 3 og 4 mer mot produktsiden (Le Chatelier's prinsipp) og vi får dermed en høyere konsentrasjon av oksalationer i løsningen.

Det er viktig at pH ikke blir for høy, da får du nemlig dannet det vannløselige kobberkomplekset,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ . Dannelse av kobberkomplekset fører til at det blir et underskudd av kobber i bunnfallet i forhold til det kationforholdet vi ønsker i YBCO. Samtidig er det viktig at pH er høy nok til å felle ut  $\text{Ba}(\text{COO})_2$  i tilstrekkelig grad (pH rundt 4), ellers får vi underskudd av barium. Dersom kationforholdet i bunnfallet avviker mye fra det kationforholdet vi ønsker i  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  kan vi risikere å få dannet en annen fase enn det vi ønsker (som ikke er superledende), eller at kationforholdet påvirker oksygeninnholdet (noe som kan resultere i at prøven ikke blir superledende).

### 3. Filtrering av bunnfallet

Dersom steg 1 og 2 er gjort tilstrekkelig nøyaktig vil du ved steg 3 ha alle kationene utfelt som oksalatene  $\text{Cu}(\text{COO})_2$ ,  $\text{Y}_2((\text{COO})_2)_3$  og  $\text{Ba}(\text{COO})_2$ , og en klar væske som består av  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $(\text{COO})_2^{2-}(\text{aq})$ ,  $(\text{COOH})_2(\text{aq})$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ , og  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ , dvs. ionene vi har hatt i løsningen under synteseprosessen. Det er den fint fordelte blandingen av utfelte kationoksalater vi skal bruke videre i synteseprosessen, og vi filtrerer derfor blandingen vår med et finmasket filter slik at vi sitter igjen med bare bunnfallet.

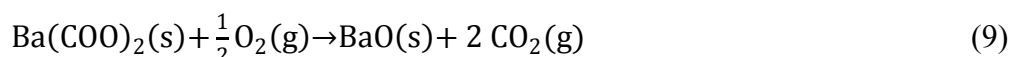
Filtreringen kan påvirkes av kornstørrelsen. Er kornene store kan de helt eller delvis tette for filteret slik at filtreringen går tregt eller stopper opp. Er kornene derimot for små kan de passere rett gjennom filteret slik at vi mister noe av bunnfallet vårt. I steg 2 blir kobberoksalat utfelt først som svært små partikler. Partikler av yttriumoksalat felles ut oppå partikler av kobberoksalat, og partikler av bariumoksalat felles ut oppå disse partiklene. Denne veksten av partikler blir best dersom bariumoksalat felles ut sakte, det er derfor en fordel å øke pH i steg 2 ved å tilsette ammoniakk sakte og kontrollert.

Når bunnfallet er filtrert én gang, tilsetter vi isopropanol, rører litt og filtrerer en gang til. Dette kalles vasking av bunnfallet og gjøres for å fjerne rester av løsningen fra bunnfallet. Ideelt skal bunnfallet kun bestå av kationoksalatene.

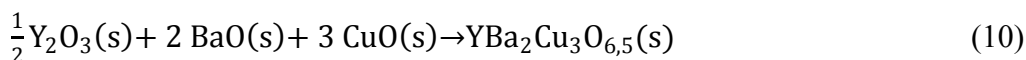
#### 4. Varmebehandling av oksalatene

Under varmebehandlingen av oksalatene skjer det to ting: Oksalatene brennes først til oksider, deretter reagerer oksidene til sluttproduktet.

For å brenne oksalatene til oksider varmebehandles de i en ovn med høyt oksygentrykk:



Oksidene reagerer deretter til sluttproduktet:



Avgivelsen av  $\text{CO}_2$  under avbrenningen gjør at oksidene blir svært reaktive slik at de i stor grad reagerer med hverandre som en del av spaltningen av oksalatene. Dette er nettopp et av poengene med denne syntesen. Det er viktig å oppnå atomær blanding av kationene for å få riktig sammensetning og struktur overalt, og derfor er det nødvendig med liten kornstørrelse og god blanding i utgangspunktet før avbrenningen. Dette er noe vi oppnår ved å benytte en våtkjemisk syntesemetode.

#### 5. Pressing av tablett

Nå presses produktet vårt (som er i pulverform) til en tablett. Dette gjøres for å bringe kornene nærmere hverandre slik at de får kortere diffusjonsvei, og for å redusere volumet av porer i prøven. Dette gir den etterfølgende sintringen et godt utgangspunkt for å danne en tett prøve.

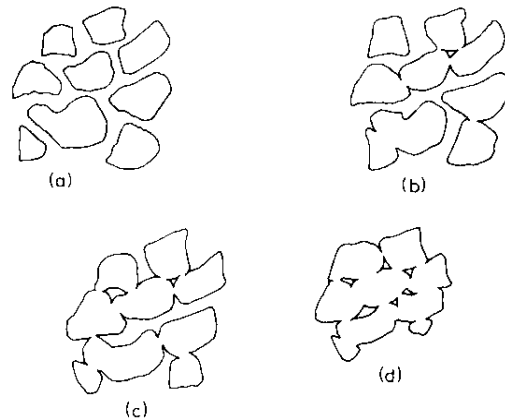
#### 6. Sintring

Sintring er en fortetnings-prosess der små partikler i direkte kontakt med hverandre gror nærmere sammen, reduserer porevolumet, og danner et fast legeme. Drivkraften for sintring i et homogent krystallinsk materiale er reduksjonen i den frie energien på grunn av reduksjonen i overflateareal når partiklene vokser sammen. Det er derfor viktig å ha små partikler. I tillegg er det viktig å ha en fordeling av partikkelstørrelser for å kunne presse en tablett med minst mulig hulrom i utgangspunktet. I krystallinske



materialer skjer diffusjonen (bevegelsen av atomene/ionene) langs kornrensener, på overflater og inni kornene (bulk).

Sintringsprosessen kan deles inn i tre hovedstadier. Det første stadiet er begynnende sintring, der vi får nakkedannelse i kontaktpunktene mellom kornene, men kornene fremdeles er atskillbare. I det andre stadiet vokser nakkene og det dannes et porøst tredimensjonalt nettverk av sammenkoplete partikler. I det tredje og avsluttende stadiet dannes et fast materiale med isolerte porer. Alternativt kan porene transporteres til overflaten og forsvinne avhengig av utgangsmaterialets tetthet og formen på kornene. De ulike stadiene i sintringen er illustrert i figuren under.



Figur 3: Illustrasjon av de ulike stadiene i sintringsprosessen. Fra løst pakket pulver (a), gjennom nakkedannelse (b), og porøst tredimensjonalt nettverk (c) til et fast materiale med isolerte porer (d).

#### Andre syntesemetoder

En annen våtkjemisk rute er utviklet av forskere ved Universitetet i Oslo. I denne brukes sitronsyre i stedet for oksalsyre – noe som har den fordel at ingen kationer felles ut som separat fase før andre. Vi har derved atomær blanding av kationene hele veien. Dette muliggjøres bl.a. ved at sitronsyre er en treprotisk syre, mens oksalysuren er toprotisk. Du får anledning til å prøve denne metoden på et senere kurs i synteseteknikker.

### Beskrivelse av enkelte apparaturenheter og metoder

#### Veiing

Når vi skal lage YBCO og andre sammensatte forbindelser må vi ofte måle ut utgangsstoffene med stor nøyaktighet. I denne øvelsen, som ofte i industrien, skal vi bruke vekter til å måle ut utgangsstoffene.

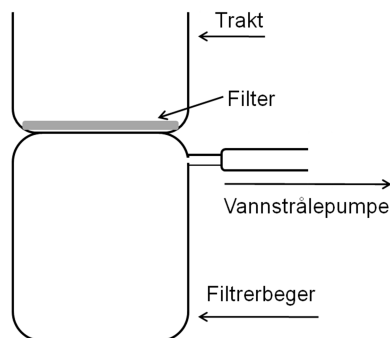
Vi skal bruke to ulike vekter i denne oppgaven. De har omtrent samme virkemåte, men ulik nøyaktighet. Vekter med måleusikkerhet på mindre enn 1 mg kalles *analysevekter*. De har et glassbur rundt seg for å dempe vibrasjoner og luftstrømmer og redusere støvmengden. Analysevekten er et dyrt og følsomt instrument og det er viktig å behandle den riktig. Ta den tiden du trenger og bruk rolige bevegelser. Unngå søl av kjemikalier på vekta. Kjemikalier veies alltid i et veieskip eller liknende, aldri rett på vekta. Lukk døra til vekta når du skal lese av det endelige resultatet.

Når vi skal veie inn stoffene til denne oppgaven bruker vi *kvantitativ overføring*. Dette vil si at vi setter veieskipet på vekta og nullstiller den. Deretter fyller vi veieskipet med riktig mengde stoff og overfører alt til bestemmelsesstedet og skyller så ut av veieskipet med et egnet løsnings- eller skyllemiddel.

*Grovvekt* brukes til veiinger som krever mindre nøyaktighet. Disse vektene har ikke et glassbur rundt seg. Veiingene gjøres i vår øvelse på tilsvarende måte som for analysevektene.

### *Filtrering*

Det finnes flere mer eller mindre avanserte oppsett for filtrering. I denne oppgaven skal vi bruke et oppsett med et veldig finmasket filter på grunn av den lille kornstørrelsen produktet vårt har når vi filtrerer. Filteret, som er plassert i bunnen av en trakt støttes av en plate laget av en polymer. Vi bruker også et filtrerbeger og vannstrålepumpe. Filtreringen tar litt tid, men det er viktig å være tålmodig og ikke suge for hardt på begeret da støtteplaten til filteret kan bli ødelagt og filtreringen vil gå enda tregere. Oppsettet ser omtrent ut som skissen i figuren under.

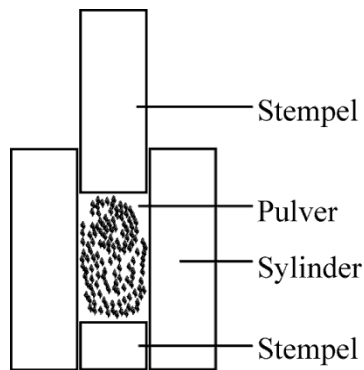


*Figur 4: Skisse av filtrerbeger og filtertrakt.*

Vasking av bunnfallet skal gjøres i trakten. Det gjøres ved å tilsette det du skal vaske med (i dette tilfellet isopropanol), røre forsiktig slik at alt produktet kommer i kontakt med isopropanolen, men uten å være borti filteret. Det er best å ikke suge bunnfallet helt tørt før man begynner å vaske.

### *Pressing av tabletter*

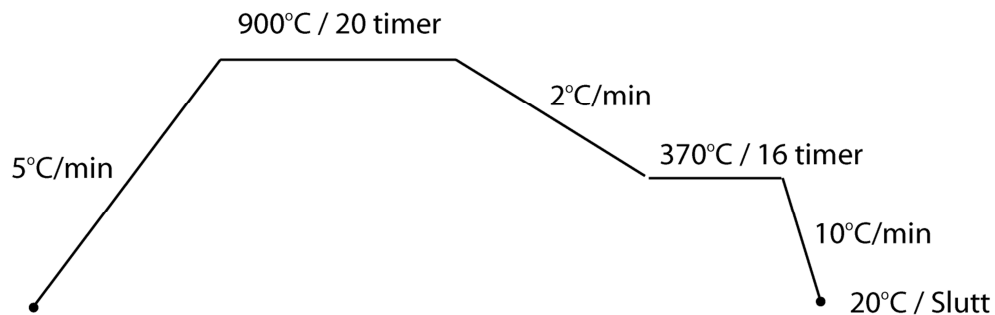
Pressing av tabletter gjøres i en tablettpresse som illustrert i figuren under. Tablettpressen består av en metallsylinder og to stempler. Pulveret plasseres mellom stemplene og presses sammen til en tablett ved hjelp av en hydraulisk presse eller liknende.



Figur 5: Skisse av tablettpresse med pulver

### Sintringsprogrammet

I denne oppgaven sintres prøven i oksygenatmosfære med temperaturprogrammet som er vist i figuren under. Dette steget har to funksjoner. Det første er å få laget en tett tablett som vi kan gjøre forsøk med og det andre er å øke oksygeninnholdet i prøven.



Figur 6: Temperaturprogram for sintring i oksygenatmosfære.

## Eksperimentelt

### ”Oppvarmingsforsøk” med kobberforbindelser

For at du lettere skal forstå hva som skjer med kobberet i de ulike trinnene i syntesen, skal du først gjøre noen mindre oppgaver som illustrerer hvilke kjemiske likevekter kobber deltar i under syntesen av YBCO, og hvordan disse påvirkes av pH. Du finner noe av teorien bak dette forsøket i kapittel 6 i læreboka.

Til en 0,05 M vandig løsning av kobber(II)nitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tilsettes dråpevis *litt* (2 – 5 dråper) 1 M  $\text{NH}_3$ -løsning, som kan representeres som  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Rist på reagensglasset. Hva skjer?

Tilsett mer  $\text{NH}_3$ . Rist (sideveis) på reagensglasset. Hva skjer? Hvilken farge har løsningen?

Tilsett dråpevis 1 M salpetersyre  $\text{HNO}_3$  inntil alt er løst. Hva skjer?

Tilsett litt oksalsyre  $(\text{COOH})_2$  løsning Hva skjer?

Tilsett til slutt mer  $\text{NH}_3$ . Hva skjer og hvilken farge får løsningen?

Beskriv det du observerer og skriv reaksjonsligninger for alle reaksjonene. Når du har forstått disse reaksjonene, er du forberedt for å begynne på syntesen av YBCO. Diskuter gjerne det du observerer med en av veilederne!

### Syntese av YBCO (første dag)

Under denne øvelsen kommer du til å jobbe med syrer og baser. Noen av løsningene skal også varmes og kan støtkoke. Vær derfor påpasselig med å bruke verneutstyr (briller, labfrakk, hansker) og jobb i avtrekk.

#### Utgangsstoffer:

$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	(yttriumacetat tetrahydrat)
$BaCO_3$	(bariumkarbonat)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	(kobberacetat hydrat)
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	(oksalsyre dihydrat)
6M $HNO_3$	(salpetersyre, fortynnet til 6M)
6M $NH_3$ ( $NH_4OH$ )	(ammoniakk-løsning)

Du har på pre-lab regnet ut de nødvendige tallene for innveilingen syntesen og fylt inn i tabell 1 (over).

#### Oppløsning av kationene

Under oppløsning av kationene skal det *arbeides i avtrekk og brukes vernebriller*. Kationforbindelsene veies ut på analysevekt.

Løs først yttriumacetatet i 30 ml destillert vann, deretter løses kobberacetatet i samme løsning (start gjerne med en liten mengde av vannet i en erlenmeyerkolbe og bruk resten av vannet til å skylle pulverrestene ned i glasset). Dersom oppløsningen går tregt kan løsningen varmes *forsiktig*. Dersom løsningen varmes for kraftig kan eddiksyre fordampe og  $CuO$  felles ut på glasset.

For å løse opp  $BaCO_3$  blandes først det oppveide pulveret i en erlenmeyerkolbe med 10 ml vann (skyll gjerne pulveret ned i erlenmeyerkolben med vannet). Tilsett så 3 ml 6M  $HNO_3$  og varm forsiktig til alt er løst.

*Du har nå fått dannet lettløselig  $Ba(NO_3)_2$  (aq), og løsningen er på dette tidspunktet sur. En løsning som er for sur kan gi oss problemer når vi senere skal felle ut bariumoksalat, derfor er det viktig å koke ut all syren før vi fortsetter. Ved videre koking av løsningen felles det ut fast  $Ba(NO_3)_2$ , men siden  $Ba(NO_3)_2$  er løselig i vann vil du kunne løse opp bunnfallet med vann (utfelling av  $Ba(NO_3)_2$  vil dermed ikke gi oss problemer senere i syntesen).*

Kok løsningen med  $Ba(NO_3)_2$  til den er nesten tørr. Vær oppmerksom på at løsningen støtkoker like etter at det er dannet bunnfall!

Når løsningen er kokt nesten tørr fjernes den fra varmekilden og tilsettes 11 ml destillert vann.

Bland løsningen av  $Ba(NO_3)_2$  sammen med løsningen av yttrium- og kobberioner og fyll opp med vann til 50 ml.

### *Utfelling av oksalater*

Under utfelling av oksalatene skal det *arbeides i avtrekk og brukes vernebriller*.

Mål ut 6 ml 6M NH<sub>4</sub>OH (NH<sub>3</sub>(aq) ).

Vei ut oksalsyre med 5 mol% overskudd på grovvekt og løs dette i 20 ml vann. Sett oksalsyreløsningen til relativt kraftig røring i en erlenmeyerkolbe.

Tilsett løsningen med kationer til oksalsyreløsningen. Kobberoksalat og noe yttriumoksalat vil nå felles ut.

Tilsett forsiktig ammoniakkløsningen slik at pH blir 4. Etter hvert som pH øker vil også bariumoksalat og mer yttriumoksalat felles ut.

*Etter hvert som vi tilsetter mer ammoniakkløsning risikerer vi å miste noe av kobberet ved at noe kobberoksalat løses som et kompleks, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>(aq). Dette komplekset har en sterk mørkeblå farge. Dersom vi mister mye av kobberet til vannløsningen kan dette påvirke kationforholdet i det ferdige produktet så mye at YBCO-prøven vår ikke blir superledende. Vi tilsetter derfor kun den mengden ammoniakk som er nødvendig for å felle ut bariumoksalat. Dette er også grunnen til at det var viktig å koke ut all syren da vi løste BaCO<sub>3</sub> i HNO<sub>3</sub>. Dersom det hadde blitt igjen for mye syre i Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-løsningen måtte vi nemlig senere ha tilsatt mer ammoniakkløsning for å oppnå en pH på rundt 4 (som er nødvendig for å felle ut nok bariumoksalat), og med en så høy konsentrasjon av ammoniakk i løsningen ville mer kobberoksalat blitt løst som kompleks.*

La blandingen røre i en halv time. La så blandingen stå enda en halv time uten røring.

Mens utfellingen av oksalatene foregår skal dere gjøre øvelse 2b: Syntese av nanopartikler av gull.

### *Filtrering av bunnfallet*

Overfør blandingen til filtrertrakten med membranfilteret (2 µm 47 mm GH Polypro). La det stå et par minutter slik at bunnfallet får lagt seg før du forsiktig setter på vannstrålepumpen. Like før alt filtratet er gått gjennom, vask bunnfallet med 10 ml isopropanol og filtrer videre til det er tørt. Løsne så trakten fra filtreringsoppsettet og sett den på et filterpapir. Press ut filteret og filterkaken og overfør filterkaken til en aluminadigel.

Filterkaken skal nå tørkes i varmeskap ved 120-150 °C før videre varmebehandling.

## **Videre behandling av det syntetiserte YBCO-materialet**

### *Varmebehandling*

Den tørkede filterkaken skal nå kalsineres (varmebehandles). Som forklart i teoridelen gjøres dette for å dekomponere oksalatene slik at vi ender opp med et oksid. Ved høy temperatur brenner vi vekk karbonet som CO<sub>2</sub>. Temperaturbehandlingen vil også gi oss et mer homogent produkt. Kalsineringen gjøres i en muffelovn ved 900°C i 16 timer sammen med prøvene fra de andre gruppene.

Senere knuses prøven i en morter og pulveret presses til en tablett. Denne tablett settes i et aluminaskip og sintres i oksygenatmosfære med temperaturprogrammet i figur 6. Sintringen sørger for en tett tablett vi kan gjøre forsøk med og for å øke oksygeninnholdet i prøven.

### *Veiting og jodometrisk titrering av prøven (del av Laboratorieøvelse 3)*

Etter sintring skal du veie prøven. Regn ut utbyttet av hele prosessen (syntesen og prøvefremstillingen) som mengde produkt i forhold til beregnet mengde produkt, i %. Dette oppgis i rapporten til Lab 3. I Lab 3 skal du videre bestemme oksygeninnholdet og oksidasjonstallet for Cu ved jodometrisk titrering.

### *Test av superledende egenskaper (del av Laboratorieøvelse 4)*

Til slutt skal vi se om prøvene er superledende. Til dette trenger vi flytende nitrogen, en passende beholder og en liten, sterk magnet. Dersom magneten svever over prøven når prøven ligger i flytende nitrogen, er den superledende ved 77 K!

## **Resultater og diskusjon**

Beskriv først de separate forsøkene med kobberforbindelser ved hjelp av reaksjonslikninger og farger for alle stegene i forsøket.

I denne rapporten skal minimum følgende inkluderes under "Innledning" og "Teori":

Beskriv materialet YBCO.

Beskriv kort og konsist syntesen av YBCO, inkluder reaksjonslikninger for oppløsningen av et av saltene og utfelling av ett av oksalatene.

Presenter resultater som fargeendringer og utfellinger oversiktlig i tabeller. Forklar hvorfor oksalatene av yttrium og barium dannes gradvis mens kobberoksalat felles ut med en gang. Forklar også hvorfor noe av kobberet løses igjen etter hvert som pH øker.

Diskuter hvordan likevekten i reaksjon 1 og derved  $\delta$  forskyves som funksjon av temperatur og oksygenpartialtrykk (bruk gjerne Le Chateliers prinsipp). Bør vi varmebehandle prøvene i høyt eller lavt oksygenpartialtrykk for å oppnå den ønskede støkiometri?

Tror du entropiendringen for reaksjon (1) er positiv eller negativ?

Ved hvilket oksygeninnhold i materialet har Cu formelt oksidasjonstall +2?

Utbyttet, samt karakterisering av materialet skal først beskrives i rapporten til Øvelse 3.

### *Programmeringsøvelse (frivillig):*

Skriv i et programmeringsspråk (for eksempel Python) en funksjon  $p(H)$  for beregning av pH;  $y = p(H) = -\log(H)$ . Funksjonen kan selvfølgelig også brukes til  $pOH$ ,  $pK_a$ , osv. Bruk funksjonen i et program som ber om og leser inn  $K_a$  for en syre, og så beregner  $pK_a$ ,  $pK_b$  for korresponderende base, samt  $pH$  og  $pOH$  i en 1 M løsning av syren og i en buffer bestående av syre og base i like mengder. (Ettersom hvordan du velger å regne kan du bruke funksjonen få eller mange ganger. Prøv gjerne begge ☺.)

## Øvelse 2b: Syntese av nanopartikler av gull

De fysikalske og kjemiske egenskapene til materialer kan forandre seg når partiklene som bygger opp materialet blir små, og nærmer seg størrelsen til et atom. I denne oppgaven skal vi fremstille partikler av gull som har en diameter omkring 13 nm.

### Innledning

Du skal senere i kurset lære mer om hva som kjennetegner nanoteknologi og få noen innblikk i hvilke muligheter dette representerer. Ett kjennetegn på nanoteknologi er at egenskapene til et materiale forandrer seg og blir størrelsesavhengig når det blir lite nok. Hvor lite det må bli avhenger både av hvilket materiale og hvilken egenskap vi er interessert i. Typisk må vi ned i nanometerområdet for at et materiale skal få egenskaper som skiller seg fra hvordan materialet oppfører seg ved større (og vanlige) dimensjoner. Et eksempel på hva som kan skje med et materiale når dimensjonene blir tilstrekkelig små er vismut (Bi), som går fra å være en metallisk leder til halvleder når det fremstilles som nanotråder med diameter omkring 50 nm.

### Teori

Fargen til en løsning fylt med nanopartikler er blant annet bestemt av størrelsen og geometrien til partiklene. Selv om en stor prøve av gull er guldfarget, kan vi lage helt andre farger hvis vi klarer å kontrollere størrelsen på nanopartiklene.

I denne oppgaven skal vi stabilisere sfæriske nanopartikler av gull ved hjelp av sitratanioner ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$ , som kan avledes fra treprotisk sitronsyre). Vi syntetiserer nanopartiklene fra en løsning som inneholder treverdige gull ( $\text{Au}^{3+}$ ) ved å bruke et mildt reduksjonsmiddel (hva tror du fungerer som reduksjonsmiddel?) som gir metallisk gull. Nanopartiklene får en diameter omkring 13 nm, og dette gjør løsningen rød.

Partikler som bringes i løsning vil som regel slå seg sammen til større enheter. Dette er energetisk gunstig fordi overflateenergien reduseres. Det kan derfor være vanskelig å lage stabile nanopartikler, ettersom de heller vil slå seg sammen til enda større partikler. Et mye brukt triks er å "sette" elektrisk ladde partikler (f.eks. ioner) på overflaten av nanopartiklene vi ønsker å stabilisere, slik at nanopartiklene frastøter hverandre og ikke slår seg sammen. Disse overflateionene består ofte av lange kjeder av hydrokarboner. Desto flere ioner på overflaten, desto sterkere frastøtes nanopartiklene hverandre og desto mindre partikler kan vi fremstille.

Omvendt kan vi gjøre frastøtningskreftene mellom nanopartiklene mindre ved å tilsette en løsning som inneholder positive ioner som bindes til partiklene. Dermed vokser nanopartiklene, og fargen på løsningen forandrer seg.

Vi skal til slutt nevne at fargen til løsningen skyldes et fenomen som kalles overflate-plasmoner. Frekvensen (og dermed fargen) til disse overflate-plasmonene er avhengig av diameteren på nanopartikkelen. Du vil kanskje lære mer om overflate-plasmoner i senere kurs på universitetet.

### Eksperimentelt

1. Varm opp 20 mL 0,5 mM  $\text{HAuCl}_4$  (aq) i en erlenmeyerkolbe til kokepunktet. I kolben legges også en magnetrører som settes i bevegelse umiddelbart.

2. Til den kokende løsningen tilsettes 2 mL av en natriumcitratløsning (34 mM). Hva skjer?
3. La løsningen koke til den får en dyp rød farge. Notér hva som skjer. Etter ca 5 minutter er reaksjonen ferdig, og kolben dras av varmen.
4. Kontrollér om løsningen inneholder nanopartikler av gull ved å la en stråle laserlys passere gjennom løsningen. Sammenlign med hvordan laserlyset passerer gjennom en løsning med  $\text{HAuCl}_4$  (aq). Veilederne hjelper til med dette.
5. Fordel løsningen fra erlenmeyerkolben over i to reagensglass.
6. Tilsett dråpevis og sakte 1 M NaCl til det ene glasset. Notér hva som skjer og sammenlign med det andre glasset.

### Resultater og diskusjon

Hva observerte du da du lot lysstrålen fra laserlyset passere gjennom løsningen med nanopartikler av gull? Sammenlikn med hva du observerte da du lot laserlyset passere gjennom en løsning med  $\text{HAuCl}_4$  (aq). Forklar forskjellen.

Hint: Hvordan spres lys av faststoffpartikler i forhold til en homogen vandig løsning?

I denne syntesen har natriumcitrat to funksjoner. Hvilke?

Når vi tilsetter NaCl (aq) til den røde løsningen forandrer fargen seg. Hvorfor?

Hint: Hvilke ioner er tilstede i en vandig NaCl-løsning?