

Syntese av lavvalent kompleksfluorider

Salah Bra Amedi

Uorganisk kjemi og materialkjemi
60 studiepoeng

Kjemisk institutt
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet





Perfekte
prøver



Nesten
perfekte prøver

© Salah Bra Amedi – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,

Universitetet i Oslo

2023

Syntese av lavvalent kompleksfluorider

Salah Bra Amedi

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Denne masteroppgaven i Uorganisk kjemi og materialkjemi, har vært gjennomført hos NAFUMA på UiO. Arbeidet gjennomført under masteroppgaven ble gjort i tidsrommet august 2021 og februar 2023.

Først og fremst så er det ikke ord som beskriver min takknemlighet for alt min hovedveileder Helmer Fjellvåg har bidratt med både før og under masteroppgaven. Selv med en fulltimeplan der det går fra møte til forelesning også tilbake til møte, var døren alltid åpen for raske og gode diskusjoner mellom kaoset. Jeg vil også takke medveileder Øystein Slagtern Fjellvåg for gode diskusjoner under møter og sørge for at det konstant var framgang, spesielt mot slutten.

I tillegg så må min midlertidige veileder (på grunn av tekniske feil) Asbjørn Slagtern Fjellvåg bli nevnt, for gode kaffepauser gjennom årene og for å bidra med gode diskusjoner på kontoret.

Sist men ikke minst så vil jeg takke alle på NAFUMA for gode minner siden bachelor oppgaven fra august 2018.

Sammendrag

Komplekse fluorider er ofte syntetisert med kerammetoden og solvotermisk syntese. Kermanmetoden bruker ofte dyre kjemikaler som ikke er lett tilgjengelig, og er tid- og energikrevende ettersom det kreves lange varmebehandlinger. Solvotermisk syntese inkluderer ofte bruk av HF, og er derfor ikke er gunstig med tanke på sikkerhetsaspekter.

Denne masteroppgaven har derfor fokusert på milde våtkjemiske synteser av lav-valente innskuddsmetall fluorid-kryolitter med sammensetning A_3BF_6 ($A = Na, K, NH_4$; $B = V, Ti$). Metoden baserer seg på utfellinger av et mindre løselig sluttprodukt enn forløperne fra løsninger. For utfelling av komplekse fluorider ble alkalifluoridsalter brukt som A-kation og F-anion kilde. Kloridsalter av vanadium(III) og titan(III) ble brukt som B-kation kilde. I arbeidet ble flere parametere utforsket som inkluderer løsningsmiddel, temperatur, valg av forløper og konsentrasjoner.

Før syntese av kryolitter ble forskjellige forløpere for vanadium og titan utforsket. For disse utfellingsreaksjonene var det nødvendig å finne B-kation forløpere som er lett løselige og ikke reaktive i vann. Etter testing var kommersiell VCl_3 brukt om forløper for vanadium systemet, ettersom det tilfredsstilte kravene. Derimot var det ingen kommersielle forløpere for titan i oksidasjonstrinn +3 som tilfredsstilte kravene og $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ ble syntetisert på laben som forløper. $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ ble syntetisert ved oppløsning av titanmetall i HCl under inerte betingelser, etterfulgt av tørking av denne løsningen for å danne pulver av kloridsaltet.

For syntese av disse kryolittprøvene har både varm og kald injeksjon blitt utforsket og evaluert. Optimalisering av sluttproduktet med tanke på renhet har vært en viktig del av oppgaven for å bekrefte syntesemetodens effektivitet og anvendelse. Røntgendiffraksjon har vært den viktigste måleteknikken under arbeidet for å studere renhet til prøvene og krystallstruktur til kryolittene. Fargen til vanadium prøvene er grønn, og titan prøvene er lilla. Det ble gjennomført optiske målinger av disse prøvene med refleksjonsgeometri for å studere optiske absorpsjoner, og det ble funnet at absorpsjonene bølgelengden øker med ioneradius for A-kationet.

Arbeidet ble videre utvidet til å inkludere fluorid perovskitter med sammensetningen $AB_{1-x}B_xF_3$ ($A = K$; $B = Ni, Co, Mn$). Disse prøvene ble fremstilt med samme syntesemetode som kryolittprøvene. Dette systemet inkluderer 12 prøver med varierende forhold mellom nikkel, kobolt og mangan. Celleparametere fra røntgendiffraksjonsanalyser, ble brukt for å få en tilnærming på det reelle forholdet mellom B-kationene i prøvene der substitusjon var gjennomført.

Forkortelser

mg- Milligram

kg-Kilogram

°C- Grader celsius

K -Kelvin

HMS- Helse, miljø og sikkerhet

K_{sp} -Løselighetsprodukt

nm-Nanometer

UV-VIS- Ultrafiolett-synlig lys

XRD – Røntgendiffraskjon

SEM- Sveip elektronmikroskop

SE- Sekundærelektroner

BSE- Tilbakespredte elektroner

RPM- Spin per minutt

Ar- Argon

MeOH- Metanol

Λ - Bølgelengde

Å- Ångstrøm

Innholdsfortegnelse

Forord	5
Sammendrag	7
Forkortelser	9
1. Introduksjon	15
1.1 Bakgrunn.....	15
1.2 Perovskitt og kryolittstrukturen.....	15
1.3 Fluorider	19
1.3.1 Elektronegativitet til fluor.....	19
1.3.2 Faren ved Fluor	19
1.3.3 Anvendelser av fluoridmaterialer	20
1.4 Litteratur om Ti(III) og V(III) fluorider	21
1.4.1 Vanadium(III) fluorider.....	21
1.4.2 Titan(III) fluorider.....	22
1.5 Motivasjon	23
2. Teori og metode	25
2.1 Syntese	25
2.1.1 Kerammetoden, en faststoff metode	25
2.1.2 Våt-kjemiske metoder	26
2.1.2.1 Solvotermisk syntese.....	26
2.1.2.2 Utfellings-basert syntese.....	27

2.1.2.3 Varm injeksjon («hot injection»)	29
2.1.2.4 Kald injeksjon	29
2.1.2.5 Nukleering og krystallvekst	29
2.2 Optiske egenskaper	32
2.2.1 Elektromagnetisk stråling	32
2.2.2 Om farge	32
2.2.3 Lysabsorpsjon i faste stoffer	33
2.2.4 Målinger av lysabsorpsjon til faste stoffer	35
2.3 Røntgendiffraksjon	37
2.4 Sveip elektronmikroskop	39
2.4.1 Prinsippet for og oppbygningen av et skanning elektronmikroskop	40
3.Eksperimentelt	43
3.1 Syntese	43
3.1.1 Utgassing av løsningsmiddel	43
3.1.2 Dekantering og vasking	43
3.1.3 Syntese av $\text{TiCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	44
3.1.4 Varm injeksjon («hot injection»)	45
3.1.5 Kald injeksjon	46
3.1.6 Syntetiserte prøver	47
3.1.7 Oppbevaring av kjemikalier	48
3.1.8 Fluorider og sikkerhet	48

3.2 Instrumentering for syntese og karakterisering	49
3.2.1 Schlenklinje	49
3.2.2 Pulverrøntgendiffraksjon	49
3.2.3 Sveip elektronmikroskopi	53
3.2.4 Optiske målinger	54
4. Resultater	55
4.1 Vanadium og titan kryolitter	55
4.1.1 Syntese av vanadium- og titan fluorider	55
4.1.2 Karakterisering av morfologi til vanadium og titan kryolitter	93
4.1.3. Optiske egenskaper til vanadium og titan kryolitter	96
4.2 Fluorid perovskitter	99
4.2.1 Syntese av kalium fluorid perovskitter	100
4.2.2 Røntgendiffraksjon og struktur til kalium fluorid perovskitter	101
4.2.3 Optiske data for kalium fluorid perovskitter	105
5. Diskusjon	107
5.1 $TiCl_3 \times 6H_2O$ syntese	107
5.2 Løselighet av kryolittfasene	107
5.3 Dannelsen av $K_2VF_5 \times H_2O$	108
5.4 Varm og kald injeksjon	108
5.5 Strukturdata til kryolitt prøvene	109
5.6 Stabiliteten av kryolittene	110

5.7 Perovskitt fluorider.....	110
6. Konklusjon.....	113
7. Perspektiv.....	115
8. Kilder	117
Appendiks.....	125
Figur tabell.....	155

1. Introduksjon

1.1 Bakgrunn

Dagens samfunn beveger i retning av mer miljøvennlige og bærekraftige teknologiske løsninger, og er det nødvendig med nye materiale som imøtekommer disse kravene. For å lage disse materialene så er det nødvendig å forstå de komplekse strukturene og relasjoner mellom struktur og egenskaper. Hvordan disse materialene blir produsert har stor betydning, der det ofte er snakk om energikrevende prosesser som ofte blir brukt. Det er derfor nødvendig med nye syntesemetoder, som er effektive, mindre energikrevende og mer bærekraftig enn tidligere for å produsere brukbare materialer for fremtiden.

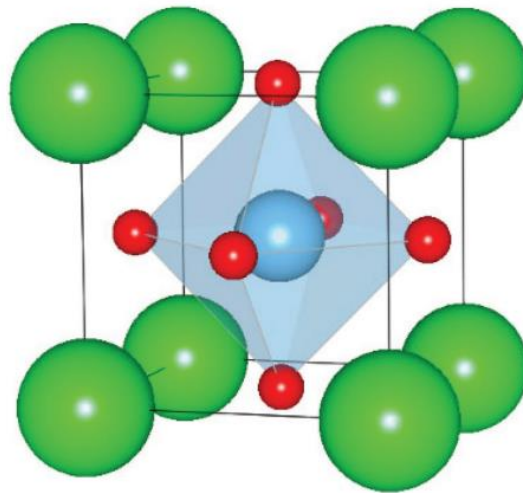
Et godt eksempel på dette er innsatsen på bygging av batterifabriker i Norge, der produksjonen ofte er energikrevende. I Norge er strømmen rimeligere enn mange deler av Europe, spesielt i Nord-Norge er strømmen billig. Ved bruk av nye og mindre energikrevende syntesemetoder for materialer så vil kraftbehovet for batteriindustri og lignende bli redusert.

Hovedtema for denne oppgaven er utvikling og optimalisering av våtkjemiske syntesemetoder for fremstilling av lavvalente titan(III) og vanadium(III) fluorider. Dette kapitlet starter med å introdusere relevante strukturtyper, etterfulgt av generell informasjon om risikomomenter ved fluor og fluorid forbindelser, før relevant litteratur blir presentert. Til slutt blir det gjort rede for motivasjonen til oppgaven.

1.2 Perovskitt og kryolittstrukturen

Perovskitt er et fellesbegrepet som blir brukt på flere materialer som har lik eller lignende atomær struktur som mineralet CaTiO_3 . Den generelle formelen for en perovskitt er ABX_3 , der A ofte er et stor kation som er et alkali, jordalkali eller en lantanoider. B er ofte et innskuddsmetall og er mindre enn A kationet. X er et anion, som oftest oksygen eller et halogen. A kationet er 12 koordinert og B kationet er 6 koordinert. Ved å variere A, B og X, det vil si sammensetningen til perovskitten, vil egenskapene til perovskitten variere. Dette er grunnen til at perovskittmaterialer har flere bruksområdet, som for eksempel katalysatorer, edel metall fangst, og batteri materialer.

Av alle de perovskittmaterialene som har blitt oppdaget og syntetisert så er SrTiO_3 omtalt som den ideelle perovskitten. Dette er fordi strukturen SrTiO_3 har ingen deformasjoner og krystalliserer i den kubiske romgruppen Pm-3m . I Figur 1 så er enhetcellen til SrTiO_3 vist. Enhetcellen er bygd opp av TiO_6 oktaederet som deler hjørner. Hulrommet som blir dannet mellom disse oktaedrene er posisjonen som Sr opptar i strukturen.



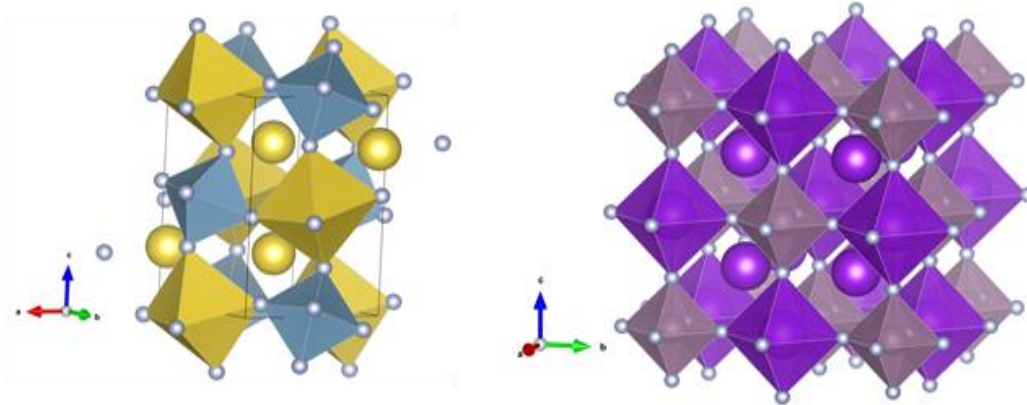
Figur 1: Illustrasjon av krystalstrukturen til SrTiO_3 . Grønne kuler representerer Sr, blå kule representerer Ti, rød kule representerer oksygen. Lyseblå som er bygd opp av de røde og den blå kule representerer TiO_6 oktaedret

En undergruppe av perovskitter er dobbelperovskitten som har den generelle formel A_2BBX_6 , der A, B og X er tilsvarende elementer som for den vanlige perovskitten. Om B-kationene er ganske like med tanke på størrelse og ladning så vil de homogent være fordelt i strukturen. Ved tilfeller der B-kationene er forskjellige så vil disse ordne seg hvor de kan enten være fordelt i lag, eller okkupere annenhver oktaeder plass.

I kryolitt strukturen har den generelle formel A_3BF_6 og kan bli skrevet som A_2ABF_6 , som ligner den generellere formelen for dobbelperovskitten. Her er A-kationet et monovalet ion, som et alkalimetall eller ammonium, og B er et treverdige kation. Siden kryolitter er bygd opp av oktaedre som består av A- og B-kationer som har forskjellige størrelse og ladning vil disse ha en ordning.

De aller fleste kryolittene krystalliserer seg i enten den kubiske Fm-3m eller den monokline $\text{P2}_1/\text{n}$ romgruppen, det er noen unntak nevnt lengre nede. Det som bestemmer hvilke av disse strukturene kryolitten inntar er ionestørrelse. For å kompensere for størrelse forskjellen mellom oktaedrene vil de tilte og strukturene vil gå fra kubisk til monoklinisk.

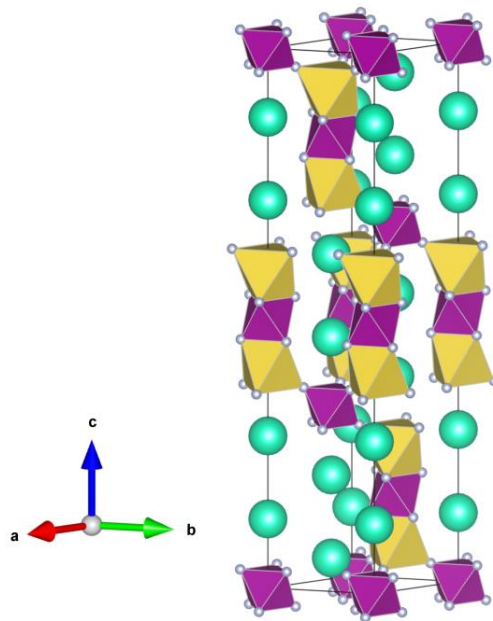
I Figur 2 er den monokliniske kryolitten Na_3AlF_6 [1] vist, der Na- og Al-oktaedrene er tiltet for å kompensere for størrelse forskjellene. I samme figur er også den kubiske K_3MoF_6 [2], der oktaedrene ikke er tiltet for å kompensere for forskjellen i ioneradius



Figur 2: Til venstre strukturen til den monokline kryolitten Na_3AlF_6 , der gule kuler og oktaedre viser natrium og blå oktaedre viser aluminium. Til høyre strukturen til den kubiske K_3MoF_6 , kalium er vist med lilla kuler og oktaedre, mens de grålilla oktaedrene viser molybden.

Det finnes også andre dobbelperovskitt varianter som inneholder andre halogener enn Fluor, disse blir referert til som elpasoliter. Oppbygningn av disse er veldig lik som kryolittene, der de fleste av disse materialene inntar de samme monokliniske og kubiske skrukutrene nevnt over.

Det er også noen unntakk for kryolitter og elpasoliter som, Cs_2NaMF_6 for $M=\text{Fe},\text{Mn},\text{Co}$ og Ni . Disse strukturene er en-dimensjonale, og er i trigonale med romgruppen $R\bar{3}m$, der oktaedrene deler flater og hjørner. Et eksempel på denne stukturen er vist i Figur 3. I Tabell 1 er noen flere eksempler på kryolitter/elpasoliter gitt, med varierende kationer, anioner og strukturer.



Figur 3: Struktur av Cs_2NaMF_6 for $M = \text{Fe, Mn, Co}$ og Ni . Cs er vist med turkise kuler, Na er vist med gule oktaedre, M er vist som lilla oktaedre og F er vist med grå kuler.

Tabell 1: Tabell med et utvalg av forskjellige kryolitter/elpasoliter, der struktur og romgruppe for hver av sammensetningene er gitt

Sammensetning	Stuktur	Romgruppe	Kilde
Cs_3LaI_6	Tetragonal	$P4_2/m$	[3]
$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[4]
Na_3YBr_6	Monoklinisk	$P2_1/n$	[4]
Na_3SmBr_6	Trigonal	$R\bar{3}$	[5]
$\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[4]
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[4]
Na_3HoCl_6	Monoklinisk	$P2_1/n$	[6]
Na_6TiCl_6	Monoklinisk	$P2_1/c$	[7]
K_3TiCl_6	Monoklinisk	$P2_1/n$	[7]
$\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$	Tetragonal	$I4/mmm$	[8]
$\text{Cs}_3\text{AgAuCl}_6$	Tetragonal	$I4/mmm$	[8]
K_2NaScF_6	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[9]
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[10]
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	Kubisk	$Fm\bar{3}m$	[10]

Na_3ScF_6	Monoklinisk	$P2_1/n$	[11]
$\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$	Trigonal	R-3m	[12]
$\text{Cs}_2\text{NaMnF}_6$	Trigonal	R-3m	[13]
$\text{Cs}_2\text{NaCoF}_6$	Trigonal	R-3m	[14]
$\text{Cs}_2\text{NaNiF}_6$	Trigonal	R-3m	[15]

1.3 Fluorider

I dette delkapitlet blir først elektronegativitet til fluor og betydningen der gir presentert. Videre blir risikoen med fluor og fluoridforbindelser tatt opp, etterfulgt av bruksområder av forskjellig fluorider.

1.3.1 Elektronegativitet til fluor

Av alle grunnstoffene i periodesystemet så er fluor det mest elektronegative grunnstoffet[16]. Elektronegativitet er et mål på et atoms evne til å trekke til seg elektroner når atomet lager bindinger. Faktorer som bidrar til elektronegativitet til et atom er atomnummer og avstanden mellom valenselektronene og kjernen. Forskjellen i elektronegativitet mellom to atomer kan gi et kvantitet estimat på bindingsenergien og polariteten til materialet. På grunn av fluors høye elektronegativitet er fluoridsalter veldig ioniske.

1.3.2 Faren ved Fluor

HF og fluoridsalter danner F^- ioner ved oppløsning i vann. Sammenlignet med andre syrer som HCl så er HF en svakere syre på grunn av den sterke elektronegativitet til F^- ionet. Selv om HF er en svakere syre så penetrer HF raske og lengre ned i muskelvev som fører til store skader fram til nøytralisering[17]. Der fluorid ioner bryter ned cellemembraner fram til det treffer bein. En av de få metodene å nøytralisere det sterkt reaktive F^- ionet er ved reaksjon med kalsium ettersom CaF_2 er et tungtløselig salt. Dette er spesielt vanskelig etter at ionet har penetrert dypt i muskelvevet.

For en dødelig dose av fluorid ioner er nede på 1mg/kg for mennesker. Det er også rapportert ved flere anledninger at selv med rask behandling at etter uhell har ført til død, amputasjoner og langvarige skader.[18]

For arbeid med fluorider så er det viktig å gjøre forberedende tiltak ved uhell. Et av de viktigste er å kalsiumklorid løsning, kalsiumkarbonatpulver og/eller kalsiumglutamat krem for å raskt nøytralisere F^- , ved overflaten av det eksponerte området. Andre tiltak er å kontakte helsepersonale så fort som mulig etter man har begynt nøytralisering, der alvorlige symptomer av kan ta flere timer får de blir synlige. Forebyggende tiltak er også viktig ved mistanke om eksponering ettersom det kan ta tid før symptomer vises.

1.3.3 Anvendelser av fluoridmaterialer

I dette delkapitlet blir fluormaterialer sine bruksområder presentert.

I batteriteknologi så blir der forsket på nye materialer, som er mer miljøvennlige og bærekraftige. I dagens teknologi blir det ofte brukt metaller som kommer fra land med dårlig arbeidsforhold. På grunn av fluor sin høye elektronegativitet så har fluoridmaterialer blitt forsket for bruk innen batteriteknologi. Under sykling av disse batteriene så gir fluoridmateriel høy spenning, og derfor høyt teoretisk energitetthet, sammenlignet med andre batterimaterialer[19]. Det her også blitt forsket på fluordionbatterier[20], der F^- anionet erstatter Li^+ kationet som det aktive ionet under sykling av batterier. Fordelen med F^- er at anionet er veldig stabilt ettersom det har høy elektronegativitet og er i edelgass konfigurasjon, der elektronskallet er fylt opp.

Fluoridmaterialer er brukt innen spektroskopi, lasersystemer[21] og solceller[22] for sine optiske egenskaper. Dette kommer av at båndgapet til fluoridmaterialer kan variere ut ifra hvilke kationer som er til stede i krystallstrukturen. En viktig egenskap av fluoridmaterialer er opp og nedkonvertering av lys. Materialer som $KMnF_3$ dopet med et lantanoid er et eksempel på fluoridmaterialer som kan bli brukt for oppkonvertering av lys Oppkonvertering er prosessen der det innkommende lys med lavt energi bli konvertert til lys med høyere energi. Nedkonvertering tar lys med høy energi og gjør det om til lys med lavere energi.

Innen aluminiumproduksjon blir Na_3AlF_6 brukt som fluks for å senke smeltepunktet til aluminiumoksid i malm. Uten bruk av fluks så må malmen vares til over 2000°C for å smelte ut aluminiumoksidet. Med kryolitt og eutektiske smelter kan aluminiumoksidet løses i smelten ved 1050°C [23]. Ved å redusere smeltepunktet så er prosessen mer energieffektiv ettersom det skjer på lavere temperaturer. Det er også vist at fluorider kan bli brukt som fluks for produksjon av andre metaller som Lantanoider[24].

For å konkludere, så har fluoridmaterialer flere egenskaper som er viktig for dagens og framtidens teknologiske problemer.

Tabell 2: Oversikt over noen fluoridmaterialer og bruksområder

Materiale	Bruksområder	Kilde
KFeF_3 , NH_4FeF_3	Katodemateriale i batterier	[19]
LiF	Faststoff elektrolytt	[25]
Fluorid-ion batterier	Erstatning av litium som ladningsoverfører i batterier	[20]
Yb/Er dopet KMnF_3	Oppkonvertering av lys	[26]
Nd dopet CaF_2	Laser applikasjoner	[21]
Na_3AlF_6 FeF_3 ZnF_3	Fluks for metall produksjon	[24, 27]

1.4 Litteratur om Ti(III) og V(III) fluorider

1.4.1 Vanadium(III) fluorider

1.4.1.1 Na_3VF_6 og NaVF_4

Na_3VF_6 har blitt syntetisert med både solvotermiske[28] og kerammetoden[29]. Strukturen som begge artiklene forslår for Na_3VF_6 monokline romgruppen $\text{P2}_1/\text{n}$. I artikkelen[30] er det nevnt at en våtkjemisk utfellings metode ble brukt for syntetisere Na_3VF_6 ved bruk av V-acac. På grunn av dårlig løselighet til NaF i MeOH så var det ikke vellykket.

I artikkelen [28] har magnetiske egenskaper blitt dokumentert der Na_3VF_6 er vist til å være antiferromagnetisk. For Na_3VF_6 er også en stukturovergang rapportert ved $683,5^\circ\text{C}$, der den strukturen går fra monoklin til kubisk[1].

NaVF_4 har blitt syntetisert ved kerammetoden beskrevet i artikkelen[31], fargen til pulveret var rapportert til å være grønn.

1.4.1.2 K_3VF_6 og KVF_4

K_3VF_6 har tidligere blitt syntetisert ved våtkjemisk utfelling[30] og ved kerammetoden[32]. Strukturen som er dokumentert denne prøven i disse artiklene er den monokline.

Fra artikkelen[33] blir en kubisk, monoklin og tetragonal struktur brukt for strukturanalyser. Der konklusjonen er at strukturen passer best med den monokline, men at tetragonal celle også gir en god tilpasning. Fra artikkel[34] så er det vist at strukturen har tre monokline former med små variasjoner i enhetcelle parametere. Der det ble observert en overgang fra monoklin til den tetragonal på 298K(25°C) etter nedkjøling av prøven etter prøven har vært varmet opp til 483K(210°C).

KVF_4 har blitt syntetisert ved bruk av solvetermiske[35] metoder. Resultatet fra denne syntesen var brune krystaller. Disse krystallene ble rapportert til å være i den ortorombiske romgruppen Pmcn. Der strukturen er lagdelte, der de forskjellige lagene består av et lag med hjørne delenende vanadium oktaedre og et med kalium.

4.1.2.3 $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ og $(\text{NH}_4)_2\text{NaVF}_6$

$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ og $(\text{NH}_4)_2\text{NaVF}_6$ har blitt tidligere syntetiser med solvotermisk syntese[28, 36], der sluttproduktet har vært enkrystaller. Strukturen rapportert for disse prøvene er kubiske i romgruppen $\text{Fm}3\text{m}$. Fargen for disse fasene er ikke nevnt i artikkelen, men i artikkelen[28] så en forurensing fasen $(\text{NH}_4)_2\text{NaVOF}_5$ nevnt som blå krystaller.

1.4.2 Titan(III) fluorider

1.4.2.1 NaTiF_4

NaTiF_4 har tidligere blitt syntetisert ved bruk av fluksmetoden[37], der MnCl_2 og NaCl har blitt brukt som fluks. Her ble binærfluoridene av natrium og titan blandet sammen med kloridene nevnt over. Innholdet ble varmet opp til 800°C i en platina digel. Enkrystallene

som ble syntetisert var i form av lysebrune plater. Strukturen er rapportert til å være ortorombisk med romgruppe Pbcn.

1.4.2.2 KTiF₄

KTiF₄ har tidligere blitt syntetisert ved fluksmetoden[38] med tilsvarende metode brukt som for NaTiF₄ utenom at NaF ble byttet med KF . Fargen på krystallene etter syntese var rapportert til å være rødbrune. Strukturen er rapportert til å være ganske lik som like som NaTiF₄, prøven er ortorombisk men romgruppe er Pcmn.

1.4.2.3 CsTiF₄

I artikkelen[39] så har CsTiF₄ blitt syntetisert ved fluksmetoden. Her ble CsCl brukt som fluks og forløperne har vært CsF og TiF₃. I artikkelen så er det rapportert at krystallene fra syntesen er rødbrune flak. Strukturen prøven krystalliserer seg i er tetragonal i romgruppen P4/nmm.

1.4.2.4 BaTiF₅ og CaTiF₅

BaTiF₅ og CaTiF₅ har blitt syntetisert ved bruk av Czochralski og Bridgman metoder[40], som er metoder for å gro enkrytaller fra smelter. Fargen til krystallene av BaTiF₅ ble rapportert til å være mørk lilla, mens for CaTiF₅ så var krystallen svak grønn eller rødbrun ut ifra vinkelen brukt for å se på prøven.

1.5 Motivasjon

Forskningsgruppen NAFUMA har lenge vært i forskningsfronten innen funksjonelle materialer og siden slutten av 80-tallet har forskningsgruppen arbeidet med funksjonelle oksider. Dette fokuset var motivert av oppdagelsen av superledning i perovskitt relaterte forbindelser med kritisk temperatur på ca 35 K, etterfulgt av nye forbindelser med superledning helt opp til 91 K i YBa₂Cu₃O₇ [41] og ytterligere høyere deretter. NAFUMA har spesialisert seg innen syntese av slike forbindelser, mer generelt innen nye forbindelser og materialer, og detaljerte studier av atomarrangement. Det har videre vært viktig for forskningsgruppen å forstå relasjonen mellom krystallstruktur og funksjonelle egenskaper som magnetiske, elektroniske, katalytiske og ionelede egenskaper.

Med tanke på strukturtyper, så har forbindelser med perovskittstruktur og lagdelte varianter, slik som Ruddlesden Popper type forbindelser, hatt et stort fokus. Grunnen til dette er at disse strukturtypene viser tradisjonelt sett mange funksjonelle egenskaper, samt at en bred gruppe ulike sammensetninger er mulig for disse strukturtypene. I hovedsak har fokuset vært på oksider, men de siste årene har forskningen ekspandert til å også omfatte fluoridperovskitter.

Søkelyset på fluorider startet med doktorgradsoppgaven til Fabian Bernal. I det arbeidet var målet å fremstille Cr(II) fluorider på grunn av en interessant Jahn-Teller aktiv elektronkonfigurasjon. Dette viste seg vanskelig å oppnå ved faststoffsyntese ettersom Cr(II) disproporsjonerte ved høy temperatur. Løsningen ble å bruke våtkjemiske metoder og arbeide under inerte betingelser på en Schlenk linje. Metoden som ble utviklet viste seg å være svært anvendelig og en rekke fluoridperovskitter kan fremstilles ved hjelp av denne.

Dette arbeidet er en forlengelse av forskningen på Cr(II) fluorider, med et mål om å ekspandere til andre lavvalente fluorider ved våtkjemiske metoder. Valget i denne oppgaven falt på titan(III) og vanadium(III) fluorider, som vil ha d^2 og d^1 elektronkonfigurasjon, noe som betyr at de vil potensielt kunne ha eksotiske elektroniske og magnetiske egenskaper. Fokus er å optimalisere syntesemetoder og betingelser for å oppnå faserene prøver. For evaluering av prøvene er røntgendiffraksjon og Rietveldtilpasninger det viktigste verktøyet.

2. Teori og metode

2.1 Syntese

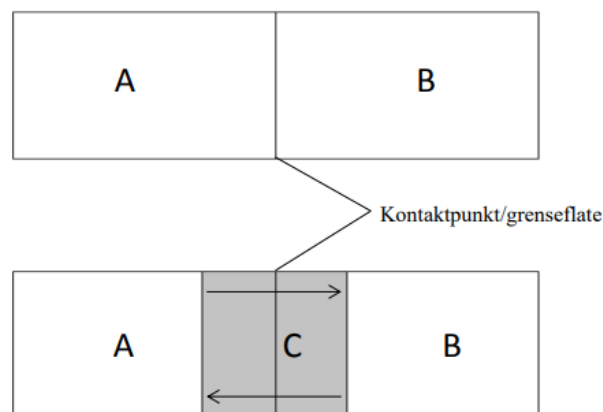
Syntese av uorganiske materialer kan bli gjort med flere forskjellige metoder. I korte trekk kan vi dele de inn i to hovedkategorier, faststoff reaksjoner og vår kjemiske metoder.

I litteraturen har begge metoder blitt brukt for å danne komplekse fluorider. Hver av metoden har sine fordeler og ulemper som blitt tatt opp under hvert delkapittel nedenfor.

2.1.1 Kerammetoden, en faststoff metode

En av de mest brukte metodene for å fremstille uorganiske forbindelser er kerammetoden[42]. I kerammetoden vil man at startmaterialene skal direkte reagere med hverandre for å danne ønsket sluttprodukt ved hjelp av varmebehandling ved høy temperatur (typisk over 800°C). Alternativt kan startmaterialene dekomponere under varmebehandling, for eksempel hvis karbonater brukes som startmateriale, og dermed bidra til økt reaktivitet

Kerammetoden har blitt brukt mye i fagfeltet faststoff kjemi på grunn av høy kontroll på støkiometri og enkelthet av fremgangsmetode. I kerammetoden blandes faste stoffer, typisk oksider (evt. karbonater eller nitrater), med hverandre, mortres sammen og presses til en pellet. Denne varmes så ved høy temperatur for å danne ønsket produkt. Vi er dermed avhengig av at produkt er termodynamisk stabilt. En generell ulempe med kerammetoden er diffusjonsbegrensning av reaktantene A og B gjennom produktet C for å reagere. Dette er skissert i Figur 4. For at ønsket sluttprodukt C skal bli dannet, må start materialet A eller B diffundere gjennom C i form av ioner. Ved start vil reaksjonfarten være høy, men vil fort bli lavere ettersom diffusjonslengden blir større. Denne diffusjonen er kinetisk begrenset, der det kreves mye energi for å flytte ionene mellom atomene i produkt C. Det krever lange varmebehandling for at alt skal ha tid for å reagere og danne et faserent produkt. I noen tilfeller blir derfor prøven mortret til fint pulver, presset til pellet og varmebehandlet på nytt, for å oppnå bedre diffusjon. Sammenlignet med våtkjemiske syntese metoder som sitratmetoden der alt er blandet til et atomært nivå før varmebehandling, bidrar dette til å redusere diffusjon lengden og dermed reaksjonstiden.



Figur 4: Skisse av kerammetoden der start materialene er A og B, det grå området markert med C viser sluttproduktet av reaksjonen mellom A og B. Pilene indikerer diffusjon av A og B gjennom C. Figuren er tatt fra [43]

Kerammetoden for syntese av fluorider har sine ulemper. Årsaker er at innskuddsmetall fluorid salter ikke alltid er tilgjengelig kommersielt, kommersielle produkter er ofte urene, og man trenger spesialbygd utstyr/ovner for å lage disse i laboratoriet. Det trengs også digler lagd av ikke reaktive metaller som platina eller gull for å unngå reaksjon med forløperne under varmebehandling. Dette er ikke gjort i dette arbeidet og fokus har i stedet vært på våtkjemiske syntese. For å gjøre slike syntese mer tilgjengelig, på generell basis, ble det valgt å utvikle en mer generell metode som kan bli gjennomført med enkelt utstyr.

2.1.2 Våt-kjemiske metoder

2.1.2.1 Solvotermisk syntese

I litteraturen er solvotermisk (solvothetmal) syntese[42] ofte brukt for dannelse av kompleksfluorider. Denne syntesemetoden innebærer å ha forløperne i en autoklav, som typisk har et teflon innlegg. Autoklaven oppfører seg som en trykkoker og forløperne reagerer ved en temperatur over kokepunktet til løsningsmidlet som brukes. Dette er for å oppnå en høyere løselighet av forløperne enn det som er mulig ved atmosfærisk trykk. Ved nedkjøling vil det kunne dannes komplekse fluorider.

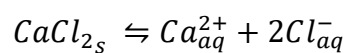
Solvotermal syntese benytter mindre spesialbygd og billigere utstyr, i delvis også rimeligere kjemikalier enn kerammetoden, og benyttes ved lave til moderate temperaturer. Det er derimot en høyere HMS-risiko ved metoden på grunn av syntesen

blir gjort med høyt trykk i en beholder. Ved uhell vil man risikere å komme i kontakt med gass av løsemiddelet. For fluorider vil gassen som slippes ut ved et uhell inneholde HF damp og dette representerer et åpenbart faremoment.

2.1.2.2 Utfellings-basert syntese

For syntese i denne oppgaven ble det bestemt at metoden som skulle bli brukt var utfellings synteser. Utfellingsreaksjoner involverer dannelsen av et uløselig eller mindre løselig fast stoff, et bunnfall, ut fra to løselige forbindelser. Dette skjer når de positivt og negativt ladede ionene fra de to forbindelsene kombineres for å danne en ionisk forbindelse som har begrenset løselighet i løsningsmidlet brukt. Drivkraften for reaksjonen er ofte dannelsen av en mer stabil ionisk (polarkovalent) forbindelse. Et godt eksempel på dette er dannelsen av sølvklorid. Når en løsning av sølvnitrat blir pipettert i en løsning av natrium klorid, vil det fort bli dannet sølvklorid som blir felt ut mens natriumnitrat blir igjen i løsning. Dette er fordi sølvnitrat, natriumklorid og natriumnitrat er lett løselig, mens sølvklorid er tungt løselig.

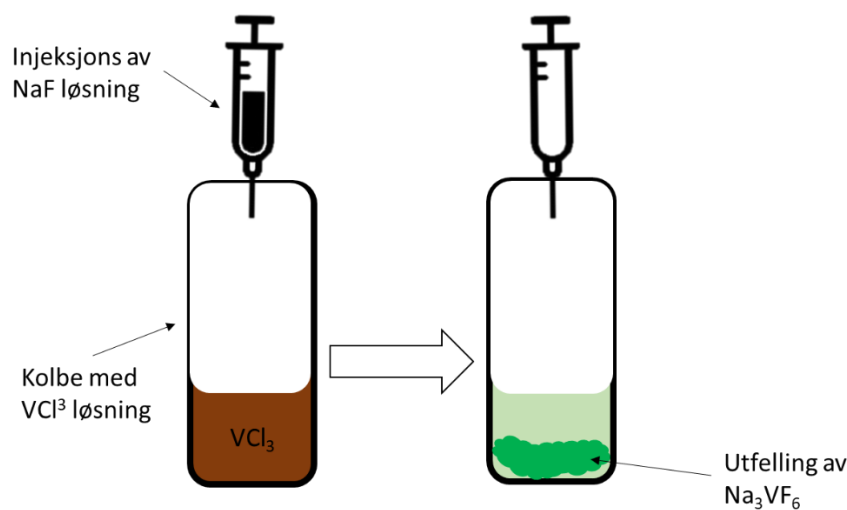
Det som beskriver løseligheten til et fast materialet er løselighetsproduktet. Løselighetsprodukt er ofte forkortet som K_{sp} (ligning under visser et eksempel på dette), og er et mål på likevekten mellom et fast stoff og de korresponderende ionene i løsning. Det er definert som produktet av konsentrasjonene av ionene i løsning opphøyd i deres støkiometriske koeffisienter i den balanserte kjemiske ligningen for faststoffet (ligning under). Løselighetsproduktet er bestemt av de generelle (termodynamiske) egenskapene til det faste stoffet, samt kjemisk binding og reaksjoner med løsemiddelet som brukes. Løselighetsproduktet for vanlige stoffer finnes i tabeller.



$$K_{sp} = [Ca^{2+}][Cl^{-}]^2$$

Denne likevekten mellom et fast stoff og ionene i løsning kan bli påvirket med av Le Chateliers prinsipp. Le Chateliers prinsipp sier at et system i likevekt, utsatt for en endring i konsentrasjon eller temperatur, vil motvirke endringen for å nå en ny likevektstilstand. Med andre ord så vil likevekten mellom det faste stoffe og ionene i løsning bli forskjøvet i en av de retningene ut ifra hva man tilsetter.

For syntese av komplekse fluorider i denne oppgaven ble det brukt en løsning av et alkali fluorid som fluoridkilde og et innskuddsmetal klorid som kationkilde. Både natrium-, kalium- og ammoniumfluorid er lett tilgjengelig kommersielt og det samme gjelder de fleste innskuddsmetal-kloridene. Ved å bruke prinsippene til løselighet og Le Chatelier, så kan man felle ut komplekse fluorider ved øke fluoridkonsentrasjonen. Dette kan gjøres ved å injisere en fluoridløsning i kloridløsningen. I fluoridløsningen er alkalifluoridet, mens innskuddsmetallet er i kloridløsningen. Når konsentrasjonen av fluorid blir tilstrekkelig høy så må noe fluorid felle ut, og som oftest vil det være mest gunstig å felle ut et materialet der flere fluoridioner er til stede, støkiometrisk sett. Dette er årsaken til at ternære fluorider ofte felles ut, altså de forbindelsene vi er ute etter, f.eks. A_3BF_6 . I Figur 5 er det visst et eksempel på utfelling av et kompleks fluorid ved injisering av et binært fluorid i en klorid løsning



Figur 5: Illustrasjon av utfellingsreaksjon av kompleks fluoridet Na_3VF_6 ved injisering av NaF løsning med bruk av sprøyte i en løsning av VCl_3 .

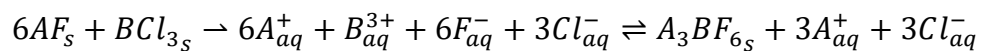
Ulempen med denne metoden for å danne komplekse fluorider er mangel på kontroll med tanke på støkiometri av produktet. Om fluoridene man feller ut kan ha flere forskjellige støkiometrier som eksempel A_3BF_6 , A_2BF_5 og ABF_4 , så vil fortrinnsvis den mest stabile og minst løselige av disse bli dannet. I tillegg kan andre dannes samtidig i små mengder og man vil da ikke få et faserent produkt.

2.1.2.3 Varm injeksjon («hot injection»)

Varm injeksjon har blitt brukt for å lage de fleste av prøvene i dette arbeidet. Ved at løsning av fluoridet og løsning av klorid er varmet opp vil bidra til økt løselighet av saltene. Dette vil føre til høyere konsentrasjoner som vil påvirke likevekten etter injisering til å felle ut kompleks fluoridene ved å bruke prinsippene nevnt over. Dette har også en HMS risiko knyttet til seg, der håndtering av varme fluorid løsninger med nåler kan føre til alvorlige etseskader ved søl eller uhell. Et påkrevd HMS tiltak er bruk av HF resistente kjemikaliehansker.

2.1.2.4 Kald injeksjon

Kald injeksjon ble brukt hovedsakelig for syntese av ammonium kryolittene. Denne metoden er tryggere enn varm injeksjon på grunn av det ikke blir gjort en injisering av en varm fluorid løsning. For denne metoden blir fluorid og klorid saltene plassert i samme kolbe, etterfulgt av injisering av et løsningsmiddel. Utfelling med kald injisering kan bli beskrevet som er oppsummert i reaksjons ligningen under.



I det første steget, rett etter injisering, blir fluorid og klorid saltene løst, mens i steg to skjer dannelsen av kompleksfluoridet fra de løste ionene. Denne metoden egner seg spesielt for syntese der begge start materialene har en veldig høy løselighet.

2.1.2.5 Nukleering og krystallvekst

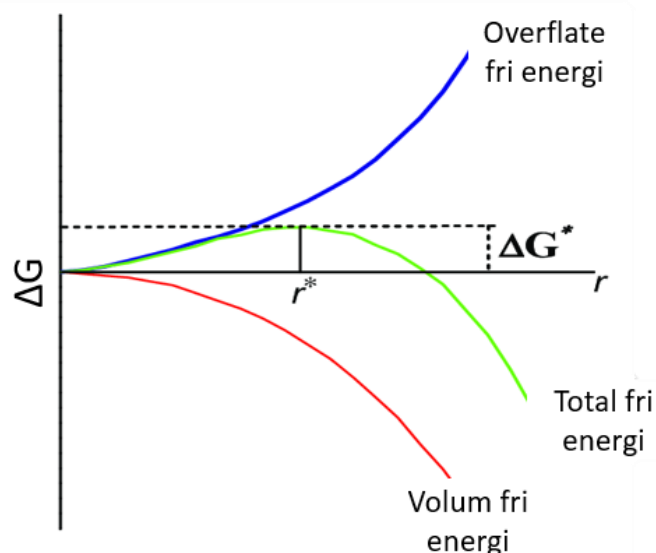
Nukleering[42] er prosessen hvor en ny fase blir dannet i et medium, eksempel på dette kan være gassbobler som blir dannet i karbonert vann. Nukleering av et fast stoff i en væskefase oppstår ved oppnå en overmetning i løsningen. Under nukleeringen vil det bli dannet kim av et faststoff når konsentrasjonene av de korresponderende ionene til det faststoffet overstiger løselighetsproduktet. Deretter kan kimene fortsette å vokse til større partikler.

Den spontane nukleering av det faststoffet kan bli beskrevet fra termodynamikk, der reduksjonen av Gibbs fri energi er drivkraften. Total energien for sfæriske partikler med

radius r er summen av to ledd slik vist i ligningen under. I ligningen er det første leddet bulkenergien (gitterenergien) og det andre leddet i ligningen uttrykker overflateenergien til den dannede partikkelen.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

I Figur 6 er Gibbs fri energi plottet som funksjon av radiusen for en partikkel. I figuren så ser vi hvordan leddene og den totale ligningen endrer seg funksjon av r . Overflateenergien er alltid positiv og øker kvadratisk som funksjon av radius. Overflate energien er alltid positiv siden det krever energi for å lage overflater. Bulkenergien er alltid negativ og synker kubisk som funksjon av radius. Plottet av disse funksjonene sammenlagt viser den totale Gibbs fri energi. Dette kan bli brukt for å finne den kritiske Gibbs fri energien markert som ΔG^* i Figur 6. ΔG^* er energibarrieren som må passeres for nukleeringen. Om radiusen til partikkelen er mindre enn r^* som er radiusen ved ΔG^* , er det mer energigunstig at dannede kim løses opp. Om radiusen er større en r^* så er partikkelen stabil og kan vokse ettersom ΔG er negativ.

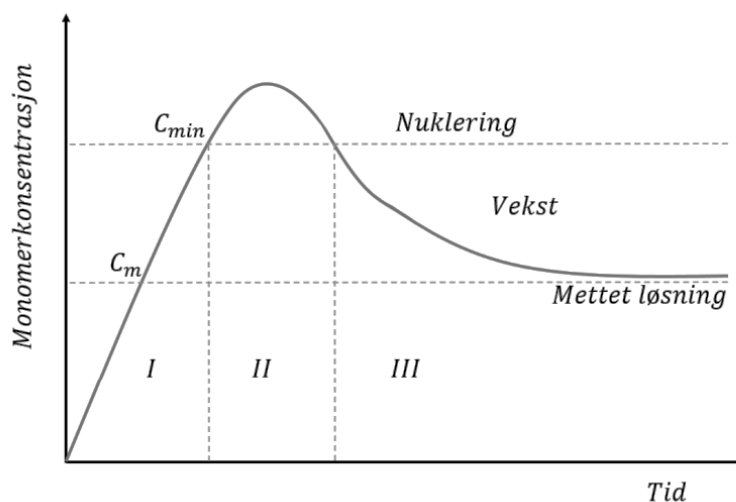


Figur 6: Endring i Gibbs fri energi som funksjon av radius plottet med grønn linje og er summen av overflate fri energi plottet med blå og volum fri energi plottet i rødt. Figuren er bearbeidet fra [44]

Krystallvekst kan bli forklart med bruk av LaMer-teori. LaMer-modellen er en teoretisk modell som beskriver nukleering og krystallvekst av partikler i en løsning. Det ble foreslått av L. J. LaMer på 1940- og begynnelsen av 1950-tallet

Modellen antar at partikler dannes spontant fra den overmettede løsningen, og at de vokser ved absorpsjon av ioner fra løsningen på overflaten. LaMer-modellen gir et nyttig rammeverk for å forstå dannelsen og veksten av partikler. Det har vært mye brukt i både eksperimentelle og teoretiske studier av partikkeldannelse og vekst, og har bidratt til å fremme vår forståelse av disse prosessene.

I Figur 7 er et LaMer diagrammet illustrert. Diagrammet er delt inn i tre deler, I, II og III. I det første området I, øker monomerkonsentrasjonen i løsningen over tid, og ved C_m blir løsningen mettet. På dette tidspunktet er konsentrasjonen fortsatt for lav til at nukleering av partikler oppstår. Når løsningen når minimum konsentrasjonen for nukleering gitt som C_{min} begynner nukleering i som er indikert i området II. I dette området blir partikler dannet og konsentrasjonen av monomer vil etter hvert reduseres. Dermed vil de nukleerte (dannende) partiklene fra område II vokse i størrelse, slikt indikert for område III. Partiklene vokser ved at monomer i løsningen diffunderer til de dannede partiklene og bidrar til ytterligere vekst.

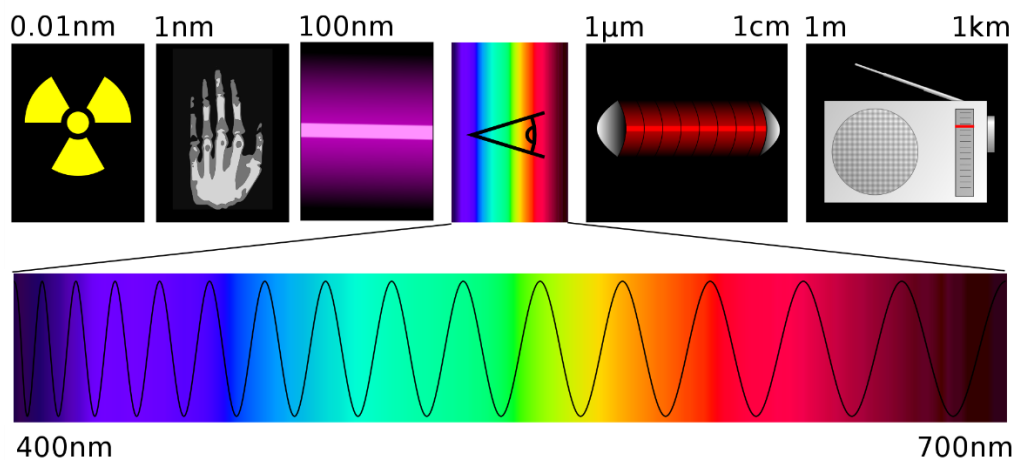


Figur 7: Illustrasjon av LaMer diagram. I området I blir monomerer dannet. Område II dannes det partikler og område III vokser disse partiklene. Punktet merket med C_{min} er område der konsentrasjonen er høy nok for dannelse av partikler. Figuren er bearbeidet fra [45]

2.2 Optiske egenskaper

2.2.1 Elektromagnetisk stråling

Elektromagnetisk stråling er en bølge med både en magnetisk og en elektrisk komponent, og som dekker et vidt bølgelengdeintervall. Bølgelengden bestemmer energien, og dermed anvendelser og analyser I Figur 8 er det elektromagnetiske spektret skissert. Som figuren viser så har de forskjellige energiene forskjellige bruksområder. Området fra 400 til 700nm utgjør synlig lys.



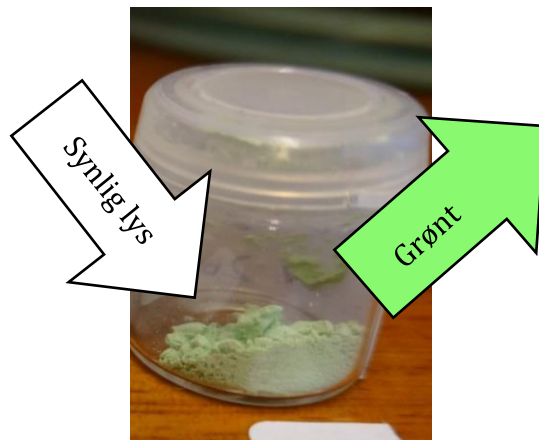
Figur 8: Skisse av elektromagnetisk stråling, fra venstre til høyre har vi gamma, røntgen, UV, synlig lys, infrarød, og radio stråling. Synlig lys spektret er zoomet under, der bølge lengden og korosponderende farge er mer synelig.

2.2.2 Om farge

En bestemt bølgelengde i det synlige lyset brukes til å eksitere elektron mellom d-orbitalenerginivåer eller mellom ligand og sentralatom. Det lyset som ikke brukes til eksitasjonen, er lyset vi ser. Ergo ser vi komplementærfargen til lyset som brukes tileksitasjonen.

Når et fast (3d-basert) materiale fremstår som grønt, så betyr dette at stoffet har absorbert energi i den synlige spektret til å eksitere elektroner mellom d-orbitalenerginivåer (eller mellom ligand og d-kation; «charge transfer»). Den delen av «lyset» som ikke brukes til eksitasjonene, utgjør det lyset vi ser med øyet. Vi ser altså komplementærfargen til lyset (fotonene) som brukes til eksitasjonene. I Figur 9 så er dette eksemplet skissert. For å finne komplementær fargen så benyttes en fargesirkel som

er vist i Figur 10. Komplementærfargene er på motsatt side av hverandre i fargesirkelen. Et gitt fluoridkompleks kan ha flere absorpsjoner (eksitasjoner) i det synlige lysområdet.



Figur 9: Na_3VF_6 kryolitt prøve som har blitt syntetisert under arbeidet. Pilene indikerer lys som blir sent på prøven og reflekter fra prøven.

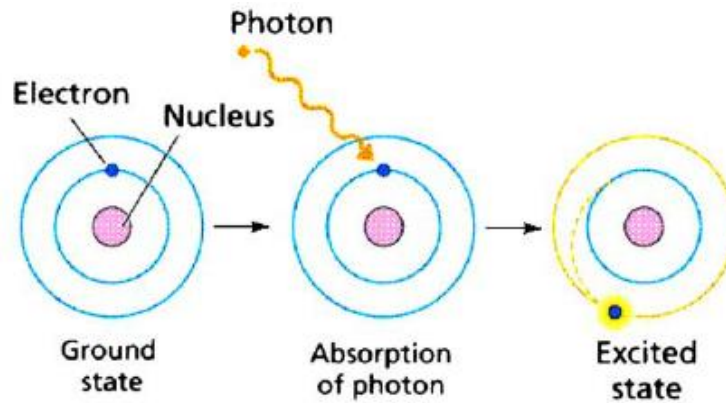


Figur 10: Farge sirkel, trekanten i midten som inneholder segmenter som er rød, blå og gul representerer primærfargene. De lilla, grønn og lilla på sidene av trekanten er sekundærfargene som er en kombinasjon av primærfargene. Sirkelen på utsiden representerer tertiar farger som for ved å kombinere primær og sekundær farger i forskjellige forhold.

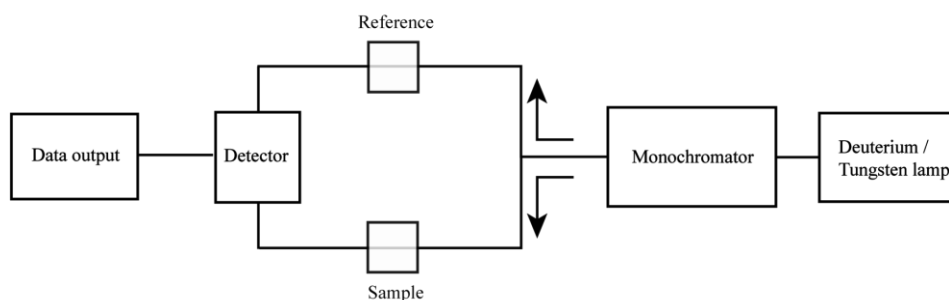
2.2.3 Lysabsorpsjon i faste stoffer

Når lys absorberes av et materiale kan energien fra lyset overføres til materialet. Dette skjer i form av eksitasjon der et elektron fra et lavt energi nivå hopper opp til et tomt nivå med høyere energi[46], som er vist i Figur 11. For å analysere denne eksitasjonen benyttes spektroskopi (transmisjon eller refleksjon), skissert i Figur 12. Typisk sendes lys i form av ultrafiolett (UV) og synlig lys, UV-VIS, gjennom prøven og en referanse prøve.

Forskjellen mellom spektrene viser absorpsjonen som kan bli regnet ut til energi. Transmisjon målinger blir som oftest gjort på løsninger. For faste stoffer bruker det oftest refleksjonsmålinger, som beskrevet nedenfor.



Figur 11: Skisse av et atom der elektromagnetisk stråling/foton eksiterer et elektron. Kjernen er visst i rosa, energi nivåer er gitt ved sirkelen rundt kjernen og elektronet er den blå sirkelen. Figuren er tatt fra en forskningsartikkel[47]



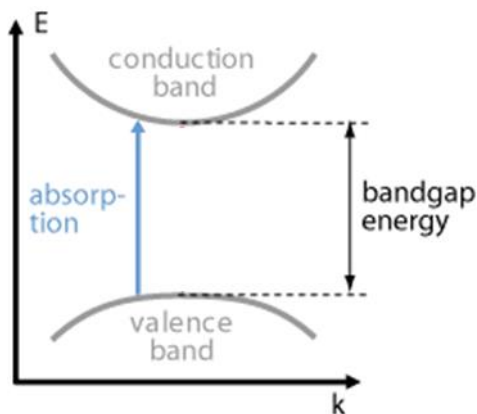
Figur 12: Skisse av transmisjon spektroskopi. Helt til høyre er lyskilden som går gjennom en monokromator. Monokromatoren sørger for at lyset som blir sendt mot prøven er monokromatisk, der bare en bølgelengde om gangen blir sent. I midten av figuren har vi prøven og referanse prøven. Lyset som blir transmittert gjennom prøven og referanseprøven blir så detektert av detektoren.

Faste stoffer deles ofte i kategorier ut ifra størrelsen på båndgapet. Båndgap er energien som kreves for å flytte et elektron fra det øverste fylte båndet (valensbåndet) til det nederste tomme båndet (ledningsbåndet) i et materiale som er vist i

Figur 13. Dette båndgapet avgjør i stor grad et fast materiales optiske og elektriske egenskaper.

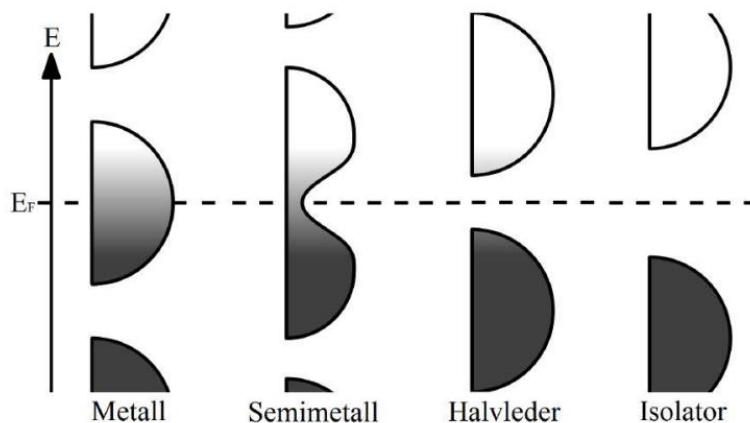
Elektroner kan eksiteres over båndgapet, også fra nivåer med lav energi lede i valensbåndet, til høyere energi oppe i ledningsbåndet. Det betyr at lys med høyere energi enn båndgapet kan absorberes, men ikke lys med lavere energi. Det kan også være

overganger med større energi, fra langt nede i valensbåndet til langt oppe i ledningsbåndet, utover størrelsen av selve båndgapet.



Figur 13: Illustrasjon som viser absorpsjon fra valensbåndet til ledning båndet vist i med en blå pill. Energien som krever for å flytte på elektronet er bånd gap energien som er vist til høyere i figuren. Figuren er tatt fra nettsiden [48]

De tre hoved kategoriene av fastestoffer er: isolatorer, halvledere og metaller. Disse materialtypene har varierende størrelse i båndgapet sitt. Båndgap til disse material typene er vist Figur 14. Isolatorer har et stort båndgap, noe som krever mye energi for å flytte et elektron fra valensbåndet til ledningsbåndet. Halvledere har et båndgap som ligger mellom isolatorer og metaller, og metallene har ikke et båndgap.

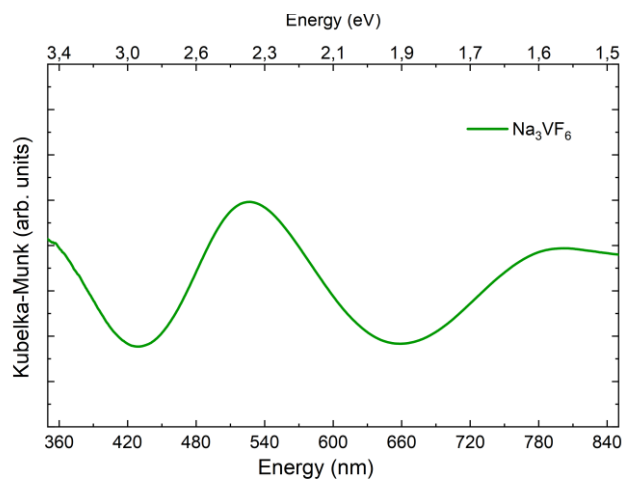


Figur 14: Båndgapet til forskjellige material typer. Der metaller er visst til venstre med ingen båndgap til isolatorer med høyest båndgap til høyre, figuren er tatt fra tidligere masteroppgave[43]

2.2.4 Målinger av lysabsorpsjon til faste stoffer

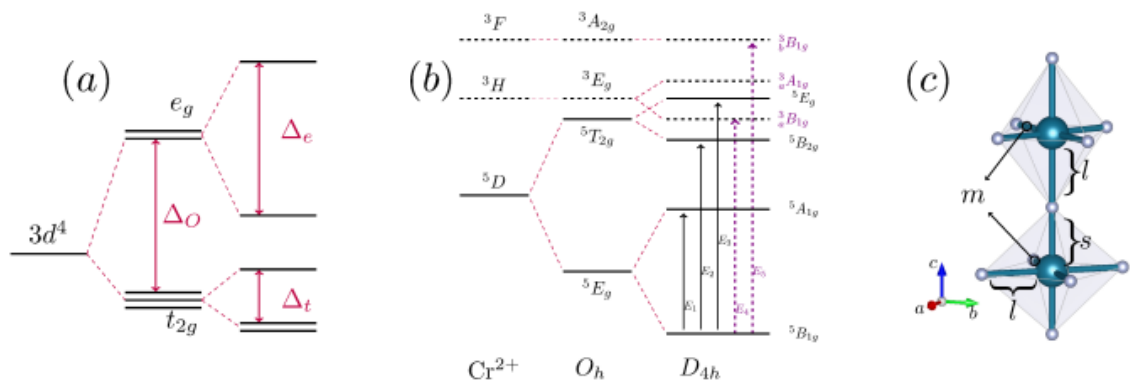
For å måle lysabsorpsjonen til faste stoffer blir det brukt refleksjon målinger, som er visst i Figur 30 I refleksjon målinger blir synlig lys i området fra 400nm til 700nm sendt mot

prøven fra en lyskilde. Lyset blir reflektert fra overflaten til prøven og sendt til en detektor, som måler intensiteten til den reflekterte strålen. Bare lys som reflekteres fra prøvens overflate blir sent til detektoren. Dataene som blir innsamlet gir dermed informasjon om absorberte fotoner, et eksempel på data er vist i Figur 15. Fra figuren ser vi at det er to absorpsjoner, der prøven absorberer for bølgelengdene på 420nm som tilsvarer lilla og 650nm som tilsvarer rød. Om vi ser på fargesirkelen i Figur 10, så ser vi mellom lilla og rød har vi en rosa farge. Komplementær fargen til rosa er da en lys grønn. Denne fargen stemmer godt med fargen til pulveret som er vist i Figur 9.



Figur 15:. Eksempel på en refleksjon måling av Na₃VF₆ pulver gjort med synlig lys. Målingen er gjort i refleksjonsgeometri.

Ved hjelp av mer avanserte modeller og beregninger så kan disse absorpsjonene bli knyttet til energien til spesifikke bånd/molekylorbitaler for forbindelsen. Eksempel på dette er vist i Figur 16, hentet fra et arbeid på Jahn-teller deformerte Cr(II) fluorider[49]. I figuren vises mulige eksitasjoner som er knyttet til ulike energinivåer i materialet med d⁴ elektronkonfigurasjon. Man kan dermed klarlegge sammenheng mellom absorberte bølgelengder (eksperiment) og energier for antatte nivåer (spektroskopiske termer). Dette er ansett som avanserte beregninger, og krever svært nøyaktig strukturmodeller og gode beregningsmetoder, som density functional theory(DFT)[50]. DFT er en beregningbasert kvantemekanisk modelleringsmetode, som blir brukt å forstå og beregner elektroniske strukturer.

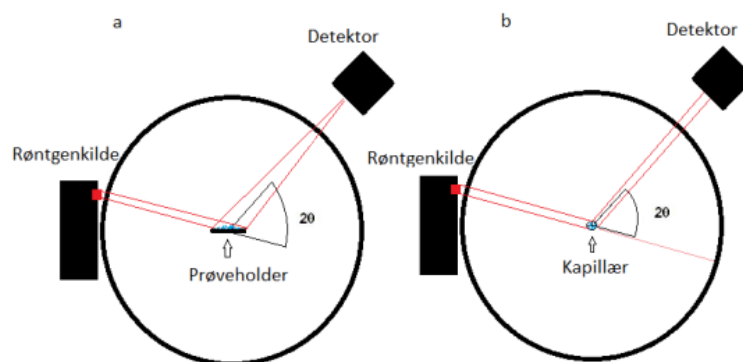


Figur 16: Eksempel på energi beregninger for å eksitere et elektron fra et lavt til høyt energi nivå. Dette eksempelet viser forskjellige eksitasjoner for Cr^{2+} som er vist med svarte piller markert med E_x . [49]

2.3 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon (XRD) er en teknikk som brukes til å bestemme krystallstrukturen til et materiale [51]. I XRD blir røntgenstråler rettet mot en prøve, og måten røntgenstrålene spres av prøven, brukes til å forstå den atomære strukturen til prøven.

Laboratorieinstrumenter deles ofte opp i to instrumenter typer. Den ene er refleksjon (Bragg-Brentano) og den andre er transmisjon (Debye-Sherrer) i Figur 17 er begge oppsette skissert. Begge instrument typene baserer seg på samme prinsipp, som er forklart under.



Figur 17 skjematisk vising av a) Bragg-Brentano geometri og b) Debye-Sherrer geometri. Figuren er hentet fra [52]

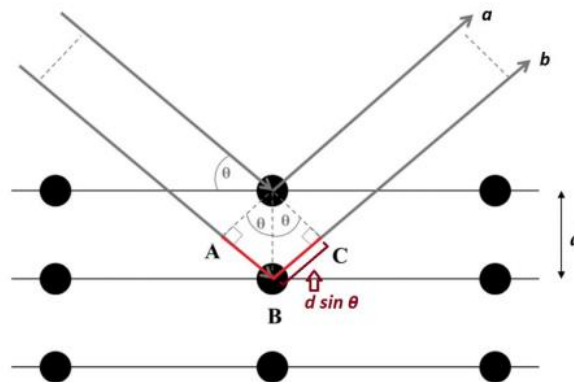
Røntgenstrålene som brukes i XRD-eksperimenter har en veldig kort bølgelengde, størrelsesorden 1 \AA . Dette gjør det mulig å undersøke strukturen på atomærskala for en

krystall. Når røntgenstråler rettes mot en prøve, så er det elektronene som sprer røntgenstrålene. Spredningsstyrken til et atom er proporsjonalt med antall elektroner, altså proporsjonalt med atom nummer. Spredt intensitet er proporsjonal med kvadratet av antall elektroner. For prøver som inneholder hydrogen, for eksempel prøver med ammonium kationer, så vil det derfor være vanskelig å bestemme hydrogenposisjoner med XRD. Derfor bruker man heller nøytrondiffraksjon for prøver som inneholder hydrogen og andre lette grunnstoffer ettersom det er andre faktorer (kjernen) som bestemmer spredningsstyrken til et atom for nøytrondiffraksjon.

Grunnprinsippet for diffraksjon kan i enkle trekk forklares med Braggs lov (figur2 og ligningen under). Prinsippet bak Braggs lov er konstruktiv og destruktiv interferens av røntgenstråler som har blitt spredt av atomene i gitteret. Vi får konstruktiv interferens når bølgelengden til strålen passer med avstanden mellom gitterplanene(d) og den innfallene vinkelen(θ) som vist i Figur 18. Kravet for å oppnå konstruktive interferensen er når Braggs lov er oppfylt (ligning under).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

hvor n er et heltall, λ er bølgelengden til røntgenstrålene, d er avstanden mellom atomplanene i prøven, og θ er vinkelen mellom den innkommende røntgenstrålen og den spredte strålen.

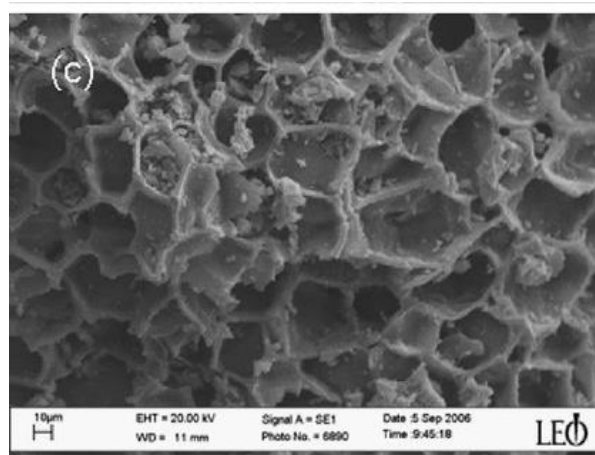


Figur 18: Skjematisk framstilling av Braggs lov for plane innkommende bølger. Hvor d er avstanden mellom plana i enhetcellen, λ er bølgelengden til røntgenstrålene, θ er inn og utgangsvinkelen til bølgen. Figuren er tatt fra [52]

For å analysere XRD data så kan man gjøre en Rietveld analyse. I en Rietveld analyse regnes et teoretisk XRD diffraktogram ut fra strukturdata og instrument informasjon. For å finne den riktige strukturinformasjon til prøven som undersøkes, endres strukturmodellen i en minste-kvadrater-tilpasning slik at det beregnede diffraktogramet blir mest mulig likt det eksperimentelle diffraktogrammet. Typisk tilpasses celleparametere, atomposisjoner, bakgrunn og krystallitt størrelse. For denne oppgaven ble programpakken Topas brukt for Rietveldtilpassninger.

2.4 Sveip elektronmikroskop

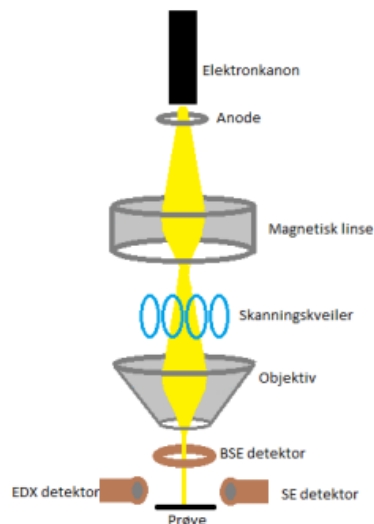
Elektronmikroskop er et verktøy for analyse og avbildning av prøver, og dekker en rekke instrumenter, inkludert transmisjon elektronmikroskop (TEM), sveip elektronmikroskop (SEM), og skanning transmisjons elektronmikroskop (STEM). I denne oppgaven er fokuset på skanning elektronmikroskopi, ofte forkortet til SEM. SEM er et metode som bruker en fokusert elektronstråle til å skanne en overflate og danne et bilde av overflaten. Dette bildet har en oppløsning på nanometer nivå avhengig av instrumentet. SEM kan brukes til å analysere mange typer prøver, inkludert pulver-prøver, nanopartikler og tynnfilmer, men prøven må være elektrisk ledende for å gi skarpe bilder. Prøver med lav ledningsevne kan dekket med et overflatelag av gull eller grafitt. Figur 19 viser et bilde av kvernet kaffe. Dette er et (uvanlig) eksempel på hvor nyttig SEM kan være for å studere morfologien til små prøver.



Figur 19: SEM bilde av kvernet kaffe, bildet er hentet fra[53]

2.4.1 Prinsippet for og oppbygningen av et skanning elektronmikroskop

SEM[54] er et type mikroskop som bruker elektroner i stedet for lys for å danne et bilde av et objekt. Det gir dermed langt høyere oppløsning enn tradisjonelle mikroskop som bruker lys og gir muligheten for å få et mer detaljert bilde av overflaten til materialet, i Figur 20 er oppsettet til et SEM mikroskop skissert.



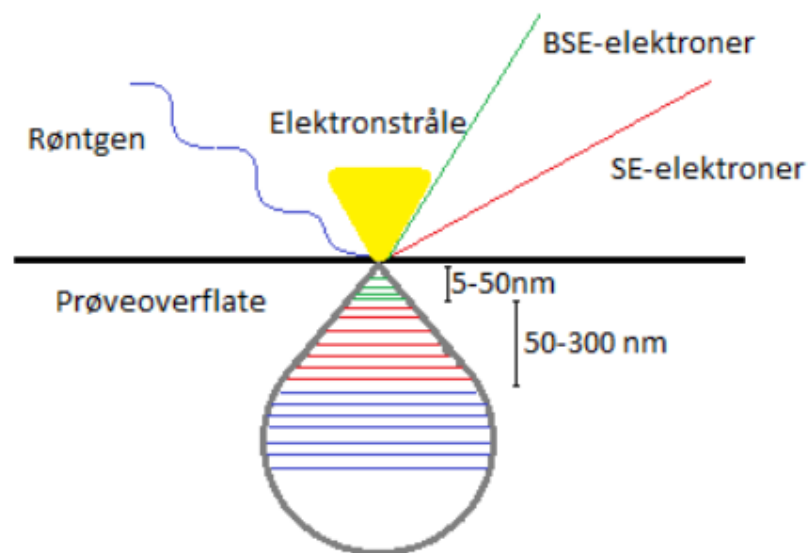
Figur 20: Øverst i illustrasjonen er elektronkilden, som sender elektroner gjennom flere linser. Disse fokuserer strålen, lignende som et lysmikroskop gjør med lys. Nederst er prøven, og detektorene er plassert ovenfor prøven og til siden for den. Hentet fra[52]

Når en elektronstråle treffer en prøve, vekselvirker elektronene med den. Elektronene kan blant annet overføre sin energi til sekundærelektroner (SE), eller bli tilbakespredt (BSE). Disse elektronene er blant flere signaltyper som kan detekteres.

Sekundære elektroner brukes først og fremst for å studere topologien til prøven. Disse elektronene har lav kinetisk energi og dannes på overflaten av prøven gjennom uelastisk spredning på grunn av Coulomb-frastøting. Ut ifra topografien til prøven så vil kontrasten i et bilde variere. I områder der elektronene er konsentrert i en dal vil få sekundær elektroner bli detektert på grunn av utilstrekkelig kinetisk energi, det motsatte gjelder for topper (forhøyninger) på prøven. Variasjonen i hvor mange elektroner som treffer detektoren gir varierende intensitet. Og det er denne intensitet som gir lyskontrast for bilder av overflaten til en prøve.

Tilbakespredte elektroner, også kjent som refleksjonselektroner, har høyere energi og trenger derfor dypere inn i prøven. Detektoren fanger opp reflekterte elektroner fra elektronstrålen. Disse elektronene kan både spre seg elastisk og uelastisk og ha høyere spredningsvinkel enn sekundære elektroner. I tillegg til topografi gir disse elektronene informasjon om elektrontetthet til prøven. Elektrontettheten kan bli brukt for å skille mellom forskjellige atomer, siden tyngre atomene har flere elektroner.

I tillegg kan prøven absorbere elektroner som fører til oppladning hvis prøven ikke er elektrisk ledende. De vanligste detektorene som benyttes i SEM instrumentet gir informasjon for sekundærelektroner (SE), tilbakespredte elektroner (BSE) og energispesifikke røntgendetektorer (EDX, EDS). De forskjellige signalene kommer fra hvor dypt strålen penetrerer prøven som er visst i Figur 21.



Figur 21: Skisse som viser hvor de forskjellige elektronene som kan bli detektert stammer fra med tanke på prøvedybde.

3. Eksperimentelt

I dette kapitlet blir de eksperimentelle sidene ved masteroppgaven beskrevet. I første del av kapitlet er syntesemetoder og andre aspekter relevant for syntese presentert. Andre del av kapitlet beskriver instrumentering benyttet innen karakteriseringsarbeidet.

3.1 Syntese

3.1.1 Utgassing av løsningsmiddel

For å unngå uønsket oksidasjon, hovedsakelig av V^{3+} og Ti^{3+} , så ble alle løsningsmidler for syntese og vasking utgasset. Hovedformålet med utgassing er å fjerne oksygen som er løst opp i løsningsmiddelet. For å gjøre dette ble det ønskete løsningsmidlet overført til rundkolber og forseglet med silikonseptum. Videre ble nåler brukt for å boble argon gjennom løsningsmidlet. Når argon bobler gjennom løsningen blir det over tid mindre oksygen i løsning, og oksygenet går ut av løsningen og blir fraktet men argongassen ut av kolben. Løsningene ble generelt utgasset for 30 minutter, og i 10 minutter før bruk dersom den ikke har stått mer enn 48 timer.

3.1.2 Dekantering og vasking

Under er prosedyre for vasking og dekantering av prøve beskrevet.

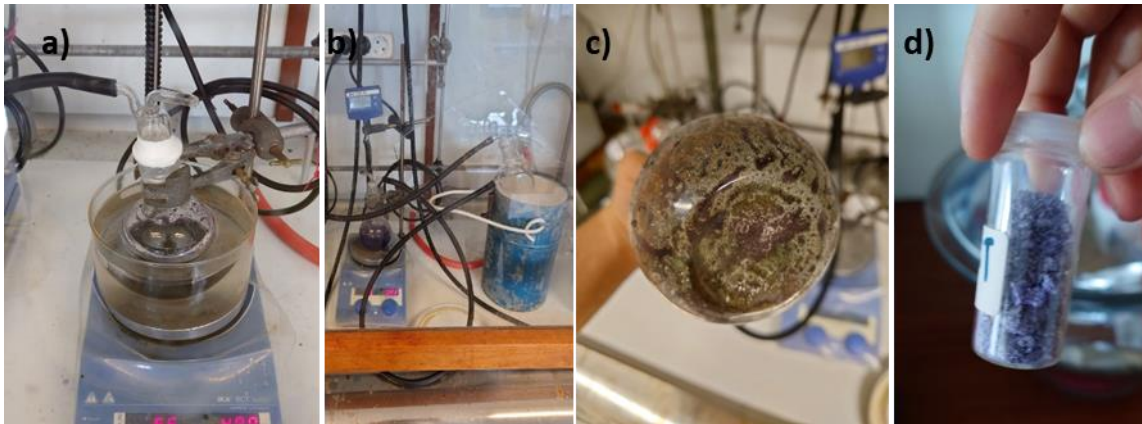
1. Separasjon av utfellingen og løsningsmidlet
 - a. La utfellingen synke til bunns (sedimentere) av seg selv
 - b. Bruke en sentrifuge for å skille utfellingen
 - Ta av nålene fra kolben (benyttet for utgassing)
 - Sett kolben i sentrifugen på 1000-1500 RPM i et minutt
 - Ta kolben ut og koble den tilbake på Schlenklinje
2. Sug opp løsningsmiddel med sprøyte og overfør det til en kalsiumklorid/kalsiumhydroksid løsning for å nøytralisere fluorider
3. Tilsett mer løsning og skru på røring
4. Gjenta steg 1 til 3 ved behov

3.1.3 Syntese av $\text{TiCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

$\text{TiCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ble syntetisert fra titanmetal løst i utgasset 30% HCl under inerte betingelser ved reaksjonen $2\text{Ti}_s + 6\text{HCl}_{\text{aq}} = 2\text{TiCl}_{3(\text{aq})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$. [55] Oppsett for syntesen er vist i

Figur 22

1. Titanmetal i form av biter med størrelse på 3-5 mm og utgasset HCl ble tilsatt i en rundkolbe
2. En glasstopper med argongjennomstrømning fra Schenk-linjen ble satt på kolben
 - Stopperen ble pakket inn med teflonteip
3. Rundkolben ble så plassert i et oljebad og varmet opp til 80 °C
4. Når alt av titanmetallet var løst opp, gikk løsningen i rundkolben fra å være svak gul til sterk lilla, som er et kjennetegn for $[\text{Ti}(\text{III})\text{Cl}_6]^{-3}$ komplekset i en vandig løsning [56]
5. Kolben ble løftet midlertid løftet ut fra oljebadet
6. Utgangen for argongjennomgangen fra stopperen ble så forseglet ved bruk av en flamme, for å stoppe argongjennomgangen og gjøre det klart for å pumpe vakuum.
7. Gasstrømmen fra Schlenk linjen ble skrudd av og vakuum fra vakuumpumpe ble skrudd på
 - Mellom vakuumpumpen og Ti-løsningen ble det benyttet en kjølefelle med flytende nitrogen for å fange opp flyktige specier
8. Løsningen begynner å boble aggressivt under vakuum og roer seg ned etter en stund
9. Løsningen ble så plassert i oljebadet på nytt, med temperatur på 60 °C.
10. Når H_2O og HCl var ekstrahert og det bare er pulver tilbake i kolben, ble kolben løftet fra oljebadet og koblet av Schlenklinjen
11. Det lilla pulveret som var dannet ble skrapet ut av beholderen og plassert i et drammeglass. Dette pulver produktet av titantrikloridheksahydrat reagerer ikke raskt direkte med oksygen, men med fuktig luft. Det er derfor stabilt nok at dette kan bli gjort utenom en inert atmosfære[57]
12. Drammeglasset ble så plassert i en Ar-fyllt hanskeboks for videre bruk.



Figur 22 Syntese prosessen for å lage $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a) løsning av Ti i HCl. b) vakuum tørking av løsningen c) innholdet i kolben etter avdamping, d) slutt produktet som ble samlet ved slutt

Første syntese av titantriklorid-heksahydrat ble gjort som beskrevet i prosedyren over, med unntak av bruk av teflonteip. Under første syntese var utbyttet under 10%. Dette er trolig på grunn av dannelse av flyktige titankomplekser som dampet av løsningen.

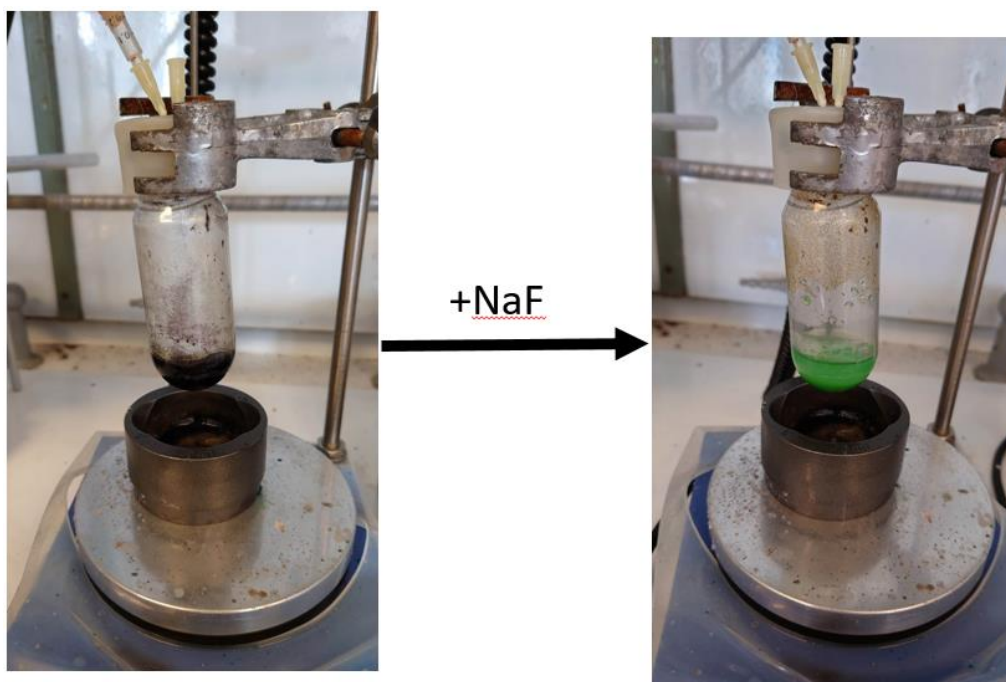
Under andre forsøk på syntese av titantrikloridheksahydrat, ble teflonteip brukt for å sikre at alle kolbinger var tette. Dette visste seg å hjelpe betydelig og utbyttet var rundt 95%. Bortsett fra dette steget var resten av syntesen gjennomført slik som i første forsøk.

3.1.4 Varm injeksjon («hot injection»)

Varm injeksjon metoden er en mulig synteseveiene for fluorider og er beskrevet punktvis under. To kobler i polykarbonat, her kalt A og B, ble brukt for syntesen. Figur 23 viser en forenklet bilde som viser kolbe B før og etter injisering.

1. Alkalifluorid ble veid inn og overført til kolbe A
2. Metallklorid ble veid inn og overført til kolbe B (foretatt i en hanskeboks for V og Ti forbindelsene)
3. En magnet ble plassert i hver kolbe som ble forseglet med et silikonseptum
4. Kolbene ble montert på Schlenklinje i avtrekkskap over oljebadene som er forvarmet til 70°C
5. Nåler for argongjennomstrømning ble satt inn gjennom silikonseptumet
 - Nålene og sprøytene ble utgasset før bruk ved å gjennomstrømme argon fra en beholder og sprøytet ut i avtrekket
 - Dette ble gjentatt tre ganger

6. Kolbe A og B fikk hver sin mengde løsningsmiddel innsprøytet gjennom septum og ble deretter senket ned i oljebadet. Det ble tilsatt løsemiddel til å fullstendig løse forbindelsene.
7. Løsningen i kolbe A som inneholder alkaliflorid løsningen ble sprøytet inn i kolbe B
 - Magneten i kolbe B ble satt på maks under injiseringen for at blandingen skal være så homogen som mulig
 - Utfelling blir observert rett etter overføring
 - MeOH brukt for å promotere utfelling
8. Utfellingen ble så vasket som forklart over
9. Utfellingen ble vakuumpfiltrert med bruk av vannstrålepumpe
 - Både en absorpsjonspute og et membranfilter ble brukt
10. Pulveret ble samlet i drammeglass og videre vakuomtørket med pumpe i en eksikkator.
11. Etter tørking over natten ble prøven lagret i en eksikkator over silikagel



Figur 23: Eksempel på en varm injeksjon syntese. I kolben til venstre er kolbe B med VCl_3 i løsning, etter injisering av NaF løsning fra Kolbe A (ikke vist) så blir løsning grønn farget og et utfelling er observert. Figuren er ikke representativ for en faktisk syntese, ettersom Kolbe B er i oljebadet fram til filtrering, men tatt opp for at fargene skal være mer tydelige.

3.1.5 Kald injeksjon

Kald injeksjon metoden også benyttet som syntesevei for fluorider og er som følger

1. Alkalifluorid ble veid inn og overført til kolbe A

2. Metalklorid ble veid inn og overført til kolbe A
 - For vanadium og titan ble kolben med alkalifluoridet tatt inn i hanskeboks for innveining av metalkloridet
3. Kolben fikk en magnet og et silikon septum ble satt på enden
4. Nåler for argongjennomstrømning fra ble satt inn gjennom silikon septum
 - Nålene og sprøytene ble utgasset før bruk ved å suge opp argon fra en beholder og sprøytet ut i avtrekket
5. Løsningen ble injisert under røring, og det ble observert en fargeendring og raskt deretter utfelling
6. Utfellingen ble så filtrert under vakuum ved bruk av vannstrålepumpe
 - Både en absorpsjonspute og et membran filter ble brukt
7. Pulveret ble samlet i drammeglass og videre vakuum tørket med en vakuum pumpe i en eksikkator.
8. Etter tørking over natten ble prøven lagret i en eksikkator over silikagel

3.1.6 Syntetiserte prøver

Prøvene som ble syntetisert i dette arbeidet er oppsummert i Tabell 3. Benyttet syntesemetode er indikert i tabellen.

Tabell 3: oversikt over prøver og syntesemetode

Prøve	A-kation	B-kation	Syntesemetode
$(\text{NH}_4)_3\text{BF}_6$	NH_4	V/ Ti	Kald injeksjon
A_3BF_6	Na/K	V/Ti	Varm injeksjon*
NaBF_3	Na	Ni/Co/Mn	Varm injeksjon*
KBF_3	K	Ni/Co/Mn	Varm injeksjon

* MeOH ble brukt for å promotere utfelling av natrium prøver

3.1.7 Oppbevaring av kjemikalier

I dette arbeidet ble alkalifluorider oppbevart i en eksikator for å hindre absorpsjon av vann. En eventuell vannabsorpsjon vil lett føre til at hydrater blir dannet, som vil gi unøyaktige utveiinger. Vanadium triklorid og titan triklorid heksahydrat ble begge oppbevart i hanskeboks for å hindre oksidasjon.

Hydratene av nikkell(II), kobolt(II) og mangan(II) klorid er stabile i luft, uten fare for oksidasjon og ble derfor oppbevart i kjemikalieskap

3.1.8 Fluorider og sikkerhet

Løsninger av fluorider inneholder HF, som er en svak, men likevel en svært farlig syre, noe som medfører gode prosedyrer og sterke HMS krav. Dette skyldes det sterkt reaktive F⁻ anionet som kan penetrere dypt inn i muskelvev og kan føre til nekrose[18]. Dette betyr at dersom HF ved et hull skulle bli sølt på huden, så stopper ikke reaksjonen før det blir nøytralisert. Ved små konsentrasjoner kan det gå dager før man oppdager synlige skader.

Alt av utstyr brukt under syntese av fluorider er laget av HF resistente materialer. Under dette arbeidet så har alle kolber vært laget av polykarbonat. Om utstyret ikke er HF resistent så vil det over tid bli svekket og kan begynne å sprekke under syntese. Det vil på det verste føre til søling av HF i avtrekkskap, utstyr, bakken eller på seg selv.

Før synteser ble startet var det derfor viktig å ha kalsium klorid og kalsium hydroksid løsninger klare for å nøytralisere eventuelt søl. Kalsiumløsninger egner seg veldig godt siden kalsiumfluorid er veldig tungt løselig og er effektivt for å fjerne fluorid fra løsninger. Kalsiumkloridløsning er primært for bruke på hud, mens kalsiumhydroksidet benyttes for å nøytralisere løsninger som inneholder HF. Under overføring av en fluoridløsning ble også HF resistente hansker av neopren gummibelagt lateks brukt, for å minimalisere skade ved uhell.

Før forsøk på laben kunne bli gjennomført, ble SOP og SJA laget, vurdert og godkjent. SOP og SJA bidro til å få påkrevd helhetlig overblikk over risiko momentene knyttet til lab arbeidet og hvordan disse skulle unngås.

3.2 Instrumentering for syntese og karakterisering

3.2.1 Schlenklinje

En Schlenklinje ble brukt i dette arbeidet for å ha muligheten til å kontrollere atmosfæren under syntesene. Dette er et vanlig verktøy innen kjemi for å jobbe under inerte betingelser. Figur 24 viser den benyttede Schlenklinjen med markering av de ulike komponentene. Som alternativ til å bruke et flowmeter for å ha kontrollere argongjennomstrømningen, så har muligheten til å skifte til vakuüm uten å introdusere luft i systemet (syntesekolben). En annen fordel med Schlenklinje er at den har en rekke tilkoblingspunkter, noe som gjør at både vakuüm og argongjennomstrømning kan bli brukt samtidig på de forskjellige utgangene.



Figur 24 Schlenklinje oppsett; a= gass inntak, b= barometer, c= teflonventil for gass, d= teflonventil for vakuüm, e= kjølefelle, f= vakuüm pumpe kobling, g= overtrykk ventil

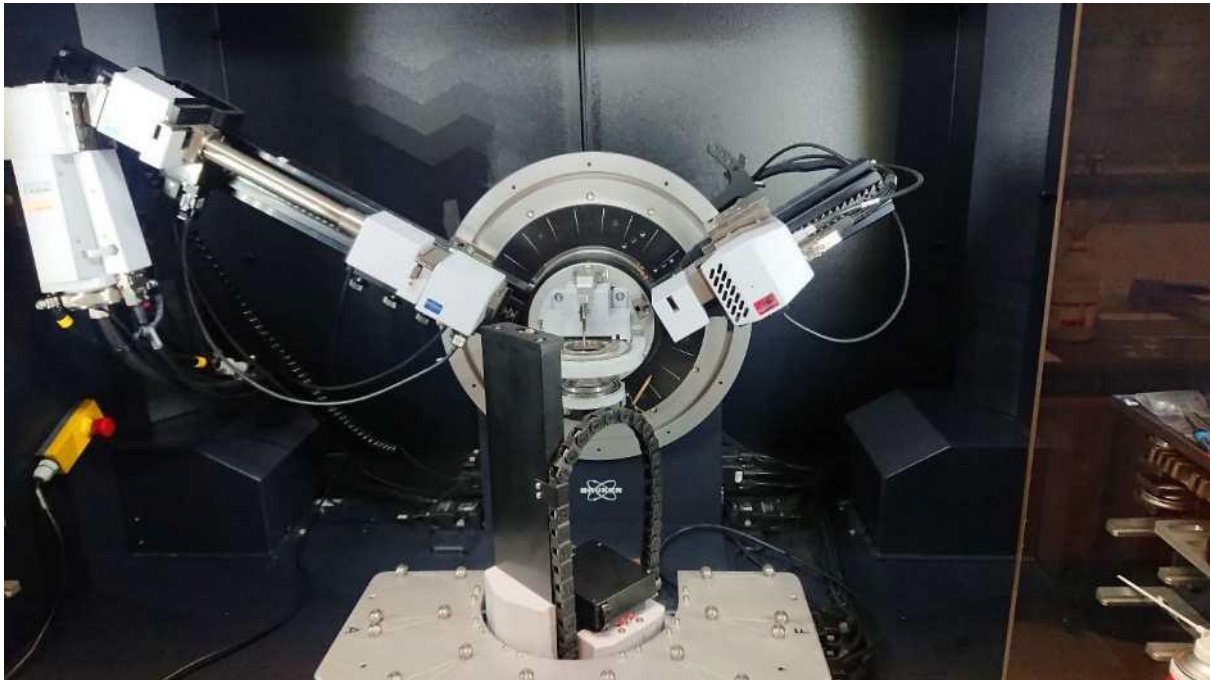
3.2.2 Pulverrøntgendiffraksjon

I dette arbeidet ble to ulike røntgendiffraksjons-instrumenter brukt. Den ene var et Bruker D8 Discover instrument med Ge(111) monokromator, $\text{CuK}_{\alpha-1}$ stråling med $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ og en Lynxeye detektor. Det andre instrumentet som ble brukt var et Bruker D8 A25 instrument med fokuserende speil, MoK_{α} stråling; $\lambda_{\alpha 1} = 0,7093$ og $\lambda_{\alpha 2} = 0,7136 \text{ \AA}$ og

en Dectris Eiger 500R 2D detektor. I Tabell 4 viser oversikt over hvilket instrument som er brukt for prøvene.

Målinger på Bruker D8 Discover instrumentet ble gjort i Bragg-Brentano geometri i Figur 25 så er oppsettet til instrument vist. Det ble også benyttet elektroniske detektorinnstillinger for å redusere fluorescens fra kobolt og mangan.

Prøvepreparering for målinger gjort i Bragg-Brentano geometri gikk som følgende. Prøveholder som er vist i Figur 26, ble vasket med isopropanol. Ettervasking ble et tynt lag med vakuulfett smurt på og prøven ble så drysset over vakuulfettet. Ekstra pulver ble banket for å forsikre seg en jevn og flat overflate.

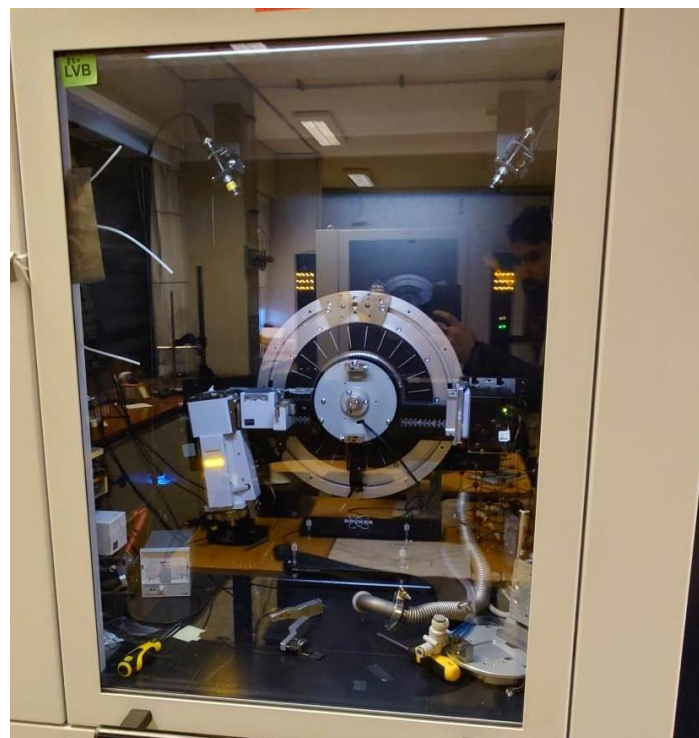


Figur 25: Oppsettet for instrumentet brukt for målinger gjort i Bragg-Brentano geometri

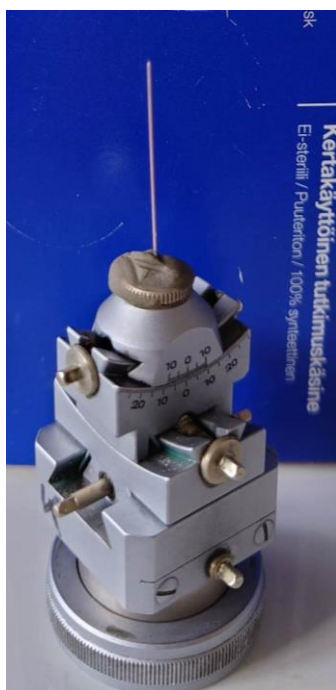


Figur 26: Eksempel på prøveholder brukt for røngendiffraksjon målinger gjort i Bragg-Brentano geometri

Målinger på Bruker D8 A25 instrumentet ble gjort i Debye-Scherrer geometri. Instrumentet brukt er vist i Figur 27. Målingene ble gjort i 0,5mm glasskapillær for å unngå oksidasjon av prøvene før og under målingen. I Figur 28 er et fylt og forseglet kapillær vist, montert på et goniometer som blir brukt for at prøven skal være linjert med røntgen strålene



Figur 27: Instrumentet brukt for målinger gjort i Deby-Scherrer geometri



Figur 28: Goniometer og kapillær brukt for målinger i Deby-Scherrer geometri.

Tabell 4 Oversikt over hvilket diffraktometer som er brukt for målinger av de ulike prøvene

Prøve	A-kation	B-kation	Instrument/geometri
A₃BF₆	NH ₄ /Na/K	V/Ti	Bruker D8 A25 Debye-Scherrer
ABF₃	Na/K	Ni/Co/Mn	Bruker D8 Discover Bragg-Brentano
TiCl₃ × 6H₂O			Bruker D8 A25 Debye-Scherrer

Fase identifisering og strukturanalyse ble gjennomført med hjelp av programvarene DIFFRAC.EVA og TOPAS[58]. EVA ble brukt for fase identifisering og TOPAS for strukturanalyse ved bruk av Rietveldtilpassninger og en kvantitativ analyse av faser. I EVA ble «crystallographic open database» (COD) og PDF4+ brukt for hjelp til å identifisere kjente faser i de målte diffraktogrammene. ICSD ble brukt for nedlastning av

«Crystallographic Information File» (CIF) som ble brukt som strukturell basis i TOPAS for Rietveld tilpasninger av data.

3.2.3 Sveip elektronmikroskopi

Morfologi til prøvene ble undersøkt ved bruk av sveip elektronmikroskopi (SEM). Instrumentet som ble brukt er en Hitachi SU8230 ultra high resolution cold-field emission scanning electron microscope, instrument er vist i Figur 29.



Figur 29: Bilde av SEM instrumentet brukt i dette arbeidet

Prøvene ble montert på karbonteip som var festet på en prøveholder av metall. Opptil seks prøveholdere kunne bli montert på prøveholderen om gangen og plassert inn i instrumentet.

3.2.4 Optiske målinger

De optiske målingene i dette arbeidet ble gjort med oppsettet vist i Figur 30. Lyskilden var en glødelampe som ble sendt via glassfiber ledninger til måleområdet. Prøven var fylt i brønnen til en plastbeholder som var tilpasset for optiske målinger. Lyskilden ble reflektert fra bunnen av prøveholderen til en annen glassfiberledning som var koblet til et FLAME-S spektrometer fra OceanOptics. Spektrometeret var videre koblet til en PC med programmet OceanView for å kommunisere med spektrometer.

Før hver måling av en prøve ble det gjort kalibreringer. Dette ble gjort ved å plassere en bariumsulfatprøve i målområdet, etterfulgt av målinger med og uten lyskilde. Dette var for å kalibrere for bakgrunnslys fra rommet og siden bariumsulfat er transparent (hvitt) så blir dette også benyttet til å definere nullpunkt for målingen av prøvene.



Figur 30 Oppsett brukt for måling av optiske egenskaper, a= lyskilde, b=lys inn mot prøve, c=prøven, d=inntak for lys reflektert fra prøven, e=detektor, f=PCen spektrometeret er koblet til.

4. Resultater

I dette kapitlet blir resultatene oppgaven presentert. Første delfokuserer på syntesene av de ulike fluoridsystemene og optimalisering av disse. I den andre delen av kapitlet blir resultater fra de forskjellige karakteriseringsmetodene presentert.

4.1 Vanadium og titan kryolitter

Målet med denne delen av oppgaven var å utvikle metodologi for syntese av lavvalente vanadium- og titanfluorider med våtkjemiske metoder. Lavvalente fluorider av vanadium(III) og titan(III) vil ha d^2 og d^1 elektronkonfigurasjon, noe som betyr at de vil ha potensielt eksotiske elektroniske og magnetiske egenskaper. Fordelen med å benytte våtkjemiske metoder er at prøver kan fremstilles i store mengder, og ved milde betingelser. Luftsensitiviteten til lavvalente vanadium og titanfluorider setter imidlertid begrensende rammer som gjør at det må arbeides under inerte betingelser, noe som er mulig med våtkjemi. Dette er i kontrast til f.eks. kerammetoden hvor det er termodynamisk stabilitet ved syntesebetingelser (temperatur, trykk, partialtrykk) som bestemmer hvilken fase som er stabil, mens det er løseligheten som bestemmer hvilken fase som felles ut i våtkjemi. I tillegg spiller forløperkjemien også en viktig rolle. Våtkjemisk syntese kan videre gi metastabile produkter, som et resultat av reaksjonskinetikk (og forløperkjemi; strukturelle byggesteiner).

4.1.1 Syntese av vanadium- og titan fluorider

Det første steget er å identifisere egnede forløpere med god løselighet og riktig oksidasjonstrinn. Syntesearbeidet startet derfor med å evaluere og teste flere forløpere for å finne egnede kandidater.

4.1.1.1 Testing av forløpere for syntese av vanadiumforbindelser

For syntese av vanadiumfluorider ble ulike tilgjengelige vanadium(III)forbindelser evaluert. Først ble vanadiumtrifluorid (VF_3) funnet til å være uaktuell grunnet lav løselighet. Vanadiumtrifluorid ville derimot kunne være egnet for syntese med kerammetoden. Videre ble vanadiumtriklorid (VCl_3) og vanadium acetylacetonat (V-acac) evaluert. Den viktigste egenskapen for en god forløper for dette arbeidet er løselighet.

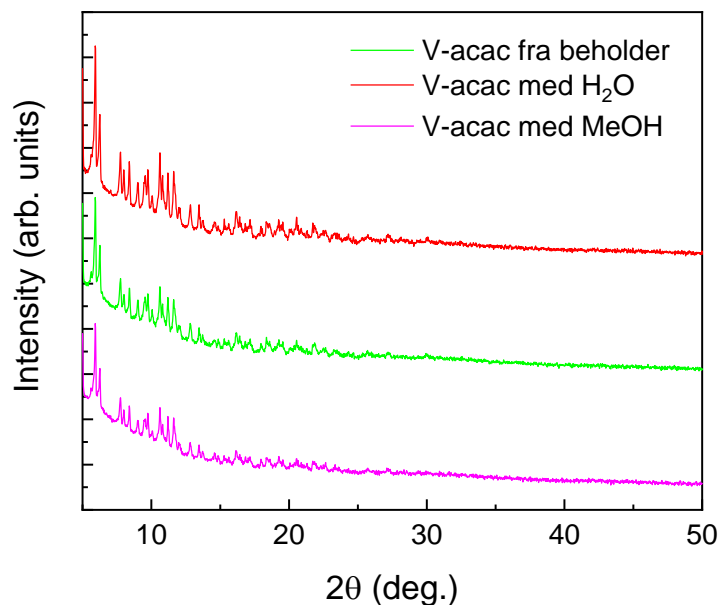
Løseligheten ble dermed testet for å finne hvilken som var best egnet til syntese av vanadiumfluorider.

Både VCl_3 og V-acac er tilgjengelig kommersielt, og ble kjøpt inn og lagret i hanskeboks for å unngå at forbindelsene skulle dekomponere grunnet oksidasjon eller reaksjon med luft og vann. SDS(safety data sheet) for VCl_3 indikerer en kraftig reaksjon med vann kan forventes. Derfor startet testene med å evaluere hvor voldsom reaksjonen var med en liten mengde VCl_3 . En liten mengde av VCl_3 på rundt 0,1g ble overført til en kolbe og plassert i et isbad for å holde det nedkjølt under injeksjon av H_2O . Vannet som ble injisert var degasset og avkjølt. 3ml H_2O ble injektet, der saltet løste seg opp og dannet en brun løsning. Det var ikke tegn til at noen voldsom reaksjon og det ble konkludert med at det ikke var behov for spesielle sikkerhetstiltak for å arbeide med VCl_3 .

For å utforske mulig utfelling ved tilsetning av alkalifluorid ble en svak løsning av NaF injisert i kolben med VCl_3 . Raskt etter injisering endret fargen seg fra brun til en lys grønn farge, men ingen utfelling ble observert. Det ble derfor antatt at løsningen var for fortynnet for å få en utfelling. Fargeendringen som ble observert støttet at VCl_3 er en god forløper der fargeendringen indikerer et ligandbytte. At løsningen ble grønn skyldes at klorid ligander har blitt byttet til H_2O ligander og dannet $V(H_2O)_6^{3+}$ [59]. I litteraturen er fargen til VF_3 rapportert til å være grønn i pulverform[60]. Det er også rapportert at VF_3 er uløselig i de fleste løsemidler, noe som tilsier at fargeendringen ikke kommer fra dannelsen av et vanadium-fluor kompleks.

V-acac er en metallorganisk forbindelse og ble testet med vann og metanol som løsemiddel. Metanol ble testet som løsemiddel fordi slike metallorganiske forbindelser ofte er mer løselige i polare organiske løsemiddel sammenlignet med vann; fordi de er mindre polare. V-acac ble funnet til å ha veldig lav løselighet i vann og dannet en brun uklar løsning. På samme måte som for VCl_3 , ble utfelling testet ved at en vandig løsning av NaF ble injisert. Ulikt VCl_3 ble ingen fargeendring observert, derimot ble det observert en utfelling når røringen ved hjelp av magnet ble skrudd av. Presipitatet ble dekantert og videre analysert med XRD. Forsøket på å løse V-acac i metanol ga en tilsvarende brun og blakket løsning. Det ble i tillegg injisert en svak løsning av NaF i kolben. Det ble ikke observert noen fargeendring, men utfelling ble observert. Presipitatet ble dekantert og analysert XRD.

Figur 31 viser pulverrøntgendiffraktogrammer for produktene etter injisering av NaF løsning i V-acac løsninger, samt for rent V-acac fra beholderen. Visuell inspeksjon viser at alle tre diffraktogrammene er svært like. Dette antyder at V-acac ikke løste seg som først antatt før NaF ble injisert. Fra forsøkene konkluderes at løseligheten til V-acac i H₂O eller MeOH ikke er høy nok for våtkjemisk syntese og disse ble derfor ikke brukt til videre synteser. Konklusjonen fra teting av forløpere for syntese av vanadiumforbindelser er dermed at VCl₃ er egnet, mens V-acac og VF₃ ikke er egnet.



Figur 31: Pulverrøntgendiffraktogram av presipitat fra synteser med V-acac som forløper. Målinger gjort med Mo K α_1 og K α_2 stråling. Den grønne kurven tilsvarer V-acac testet rett fra beholderen. Rød kurve viser resultatet etter syntese der V-acac ble løst i H₂O. Lilla kurve viser V-acac etter syntese der MeOH ble brukt som løsningsmiddel.

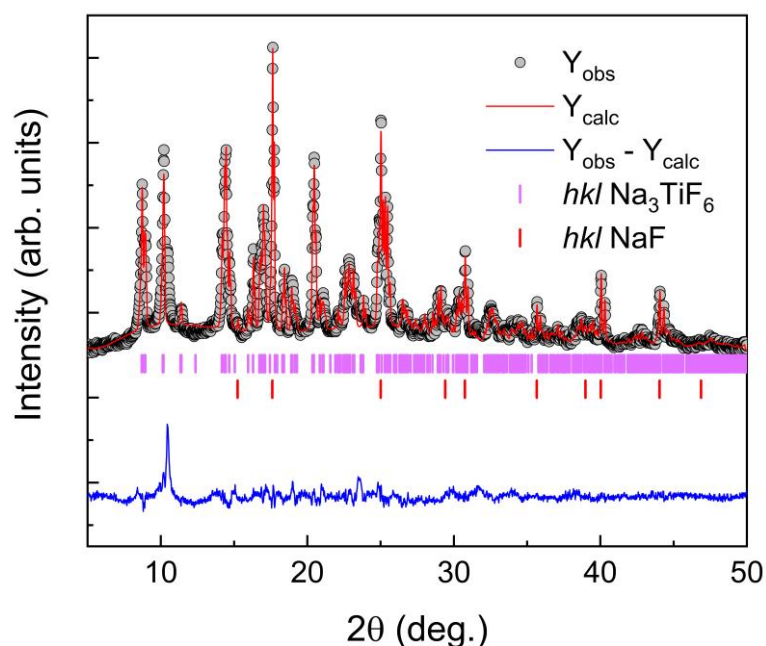
4.1.1.2 Testing av forløpere for syntese av titanforbindelser

For syntese av titan(III)forbindelser via våtkjemiske metoder er det viktig å arbeide med forløpere med riktig oksidasjonstrinn og god løselighet. Av mulige titan(III)forløpere som er kommersielt tilgjengelig finner vi TiF₃ og TiCl₃ i HCl-løsning med en konsentrasjon på 10-20%. Det ble først gjort tester TiF₃ som forløper.

For første test av TiF₃ som forløper ble det gjennomført en varm injeksjon ved 70°C. I den ene kolben var det laget en løsning av NaF der det ble brukt 0,6g NaF og 2ml H₂O. I den andre kolben var det laget en TiF₃ løsning av 0,2g TiF₃ og 5ml H₂O, som har en dyp lilla farge. TiF₃ har dårlig løselighet og men løste seg i løpet av noen minutter, mens VCl₃ ble

løst langt fortere på isbad. Det ble ikke observert noen fargeendring under injeksjon av NaF løsningen, men et lilla bunnfall ble dannet. Innholdet i kolben ble så filtret og tørket med en vannstrålepumpe.

Etter tørking ble det gjort en røntgendiffraksjon av pulveret etterfulgt av en Rietveld analyse som er vist i Figur 32. Denne analysen viser at pulveret er en blanding av 73,76% Na_3TiF_6 og 26,24% NaF, gitt i masseprosent. Det benyttede forholdet mellom Na og Ti var på 7:1. Dette er relativt høyt, men studiet ga viktig informasjon om at titan kryolitt kunne bli dannet ved hjelp av varm injeksjon metoden.



Figur 32: Røntgendiffraksjon og Rietveldtilpasning av synteseprodukt basert på reaksjon med TiF_3 . Målingen er gjort med $\text{Mo K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer beregnet diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, lilla vertikale linjer viser spredningsvinkel for hkl plan fra Na_3TiF_6 og røde vertikale linjer viser hkl plan for NaF

TiF_3 sin relativ dårlige løselighet, noe høye pris og de ekstra fluorid atomene som vil bidra til å øke F⁻ konsentrasjonen i kolben gjør det til en ikke optimal forløper. I tillegg til dette så er det ikke hensiktsmessig å bruke to binære fluorider som start materiale for å lage fluorider våtkjemisk. I mangelen på kommersielle forløpere var derfor nødvending å velge (lage) en egnet forløper og TiCl_3 ble identifisert som en god kandidat.

Syntese av TiCl_3 , uten krystallvann, må gjøres under strengt vannfrie og inerte betingelser. Den vanligste metoden i litteraturen er reduksjon av TiCl_4 med hydrogengass

ved 1000°C i en spesiallagd reaktor av stål[61]. Denne metoden har vi ikke instrumentering til å gjennomføre, i tillegg er det flere risikofaktorer med metoden, som for eksempel HCl gassen som blir dannet. Et alternativ er å fremstille TiCl_3 fra reaksjon mellom TiCl_4 og aluminium metal[62]. Siden TiCl_4 reagerer med luft og danner HCl gass og TiO_2 , så må dette bli gjort under inerte betingelser og ettersom TiCl_4 er en væske, er det utfordrende. Sluttproduktet etter reduksjonen er en blanding av TiCl_3 og AlCl_3 . Disse må da bli separert enten ved destillasjon eller ved å felle ut $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ ved bruk av tetrahydrofuran[62].

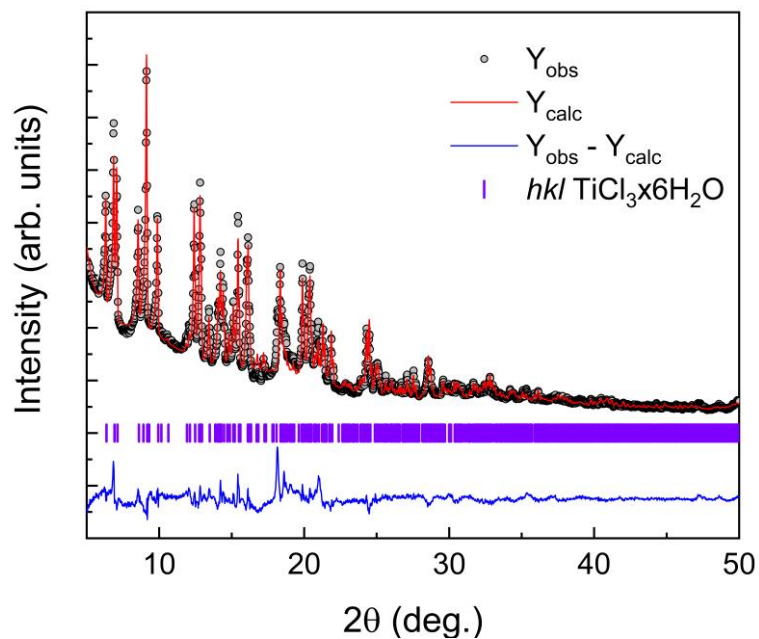
Siden syntesene skulle bli gjort med våtkjemiske metoder var det ikke nødvendig å benytte vannfritt TiCl_3 , uten krystallvann. Det ble derfor valgt å syntetisere $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ved å løse titan metall i HCl som og tørke løsningen. Dette er en mild syntesevei og gjennomførbart med tilgjengelig utstyr.

4.1.1.3 Syntese av $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

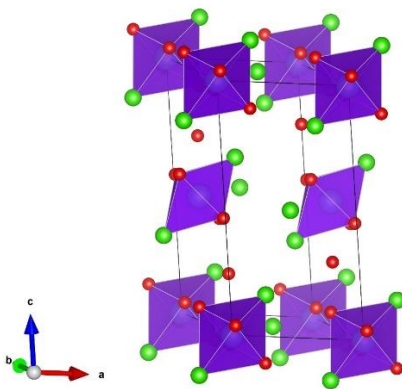
$\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ble fremstilt med metoden beskrevet i Eksperimentelt. Første synteseforsøk ga veldig lavt utbytte, noe som ble tilskrevet flyktigheten til titanoksykloridforbindelser. Dette indikerte at syntesen ikke var blitt gjennomført under tilstrekkelig inerte betingelser. I andre synteseforsøk ble det gjort tiltak i form av mer vakuum fett og teflonteip mellom alle koblinger for å gjøre betingelse mer inerte. Dette resulterte i et mye høyere utbytte.

For å bekrefte at produktet var $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, og for å vurdere om uønskete faser også var blitt dannet, ble prøven karakterisert med XRD, etterfulgt av database sammenligning («fingerprint» analyse) og Rietveld analyse. Det ble funnet at den største intensitetskomponenten i diffraktogrammet var fra $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Forbindelsen $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ krystalliserer i romgruppen $P12_1/c1$ i det monokline krystallsystemet. Strukturen er vist i Figur 34. Krystallstrukturen er bygd opp av oktaedre med titan bundet til fire oksygen og to klor atomer. Hydrogenatomene er ikke vist i figuren. Titanoktaedrene er plassert i hvert hjørne og (to) på flaten av enhetcellen. Oktaedrene er deler ingen atomer mellom seg og er strukturelt isolerte. Mellom oktaedrene has klor anioner og krystallvann. Rietveldtilpasningen av XRD dataene er vist i Figur 33[63].

Fra de skarpe Bragg-reflekene så kan vi konkludere at pulveret er godt krystallinsk og har relativt store partikler. Enhetscelleparameterene i Tabell 5 er i god overensstemmelse med verdier fra litteraturen[63]. XRD analysen viser at prøven er relativ faseren, med unntak av et par mindre reflekser ved $2\Theta = 6^\circ$ og i området rundt 20° . Det var ikke mulig å identifisere opphavet til disse refleksene. Renheten til det fremstilte $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ produktet ble ansett å være tilstrekkelig for videre våtkjemisk syntese, og $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ er derfor benyttet som forløper.



Figur 33: Rietveldtilpassning av XRD data for $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Målingene er gjort med Mo stråling med $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$. Grå sirlene er eksperimentelle data, rød linje er kalkulert profil, blå linje viser forskjellen mellom eksperimentell og kalkulert data, og rosa linjer er hkl-indekser som er tillat for $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$.



Figur 34: Krystallstrukturen til $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, der grønne kuler er klor atomer, røde kuler er oksygen atomer og i sentre for de lilla oktaedrene foreligger titan atomer

Tabell 5: Enhetscelle parametere og atom posisjon til $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ der tallene i parentes er beregnet usikkerhet (fra TOPAS) knyttet til verdien.

Enhetscelle parametere

Romgruppe	P12 ₁ /c1
a	6,4708 (4) Å
b	6,5274 (4) Å
c	11,9176 (6) Å
beta	99,404 (4)°

Atom posisjoner

atom	x	y	z
O1	0,0847 (19)	0,2381 (15)	0,4396 (9)
O2	0,1959 (15)	0,6466 (13)	0,4149 (9)
O3	0,2119 (12)	0,502 (3)	0,1953 (7)
Cl1	0,2712 (6)	0,0354 (9)	0,1600 (3)
Cl2	0,5	0	0,5
Ti1	0	0	0

4.1.1.4 Testing av $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ som forløper for syntese av titanforbindelser

Det ble så undersøkt om $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ var egnet som forløper for syntese av fluorider. I en rundkolbe med argongass gjennomstrømning ble en spatelspiss av pulveret løst i et par ml med degasset vann. Det løste seg fort og dannet en tilsvarende lilla farge som ble observert når titanmetall ble løst i HCl. Deretter ble en vandig løsning av NaF injisert. Det skjedde ingen fargeendring for løsningen, men det ble felt ut et pulver med en svak lilla farge. Pulvermengden var ikke stor nok for å kunne gjøre en XRD analyse. Ut ifra testen ble det konkludert med at $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ kan brukes som forløper for syntese av titan(III)fluorider.

4.1.1.5 Initiale synteseer av kryolitter

Dette delkapitlet beskriver i detalj hvordan de første syntesene av kryolittene ble gjennomført, samt karakteriseringsresultater for disse.

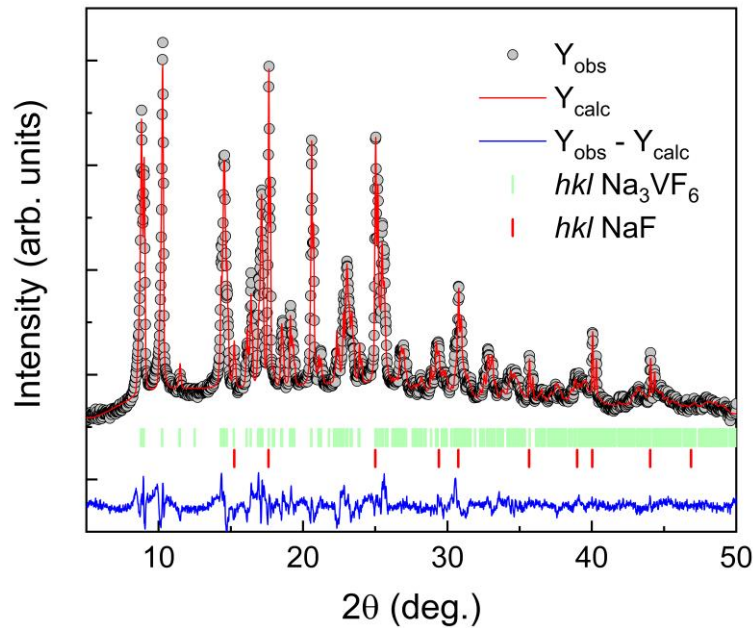
4.1.1.5.1 Identifikasjon av produkter

Ved starten av dette masterprosjektet var det uklart hvilke faser som ville bli dannet ved våtkjemisk syntese. I litteraturen er flere A-B fluorider rapportert [35, 64] for $B=\text{Ti(III)}$ og $V(\text{III})$. De mest relevante forbindelsene er ABF_4 , $\text{A}_2\text{BF}_5(\text{H}_2\text{O})$, A_3BF_6 , og $\text{A}_5\text{V}_3\text{F}_{14}$. Disse forbindelsene ble hovedsakelig blitt syntetisert ved solvotermisk reaksjoner. Det første steget i denne masteroppgaven var derfor å utforske hvilke faser som kan dannes gjennom våtkjemisk syntese. Ved starten av prosjektet ble det derfor gjort tester med VCl_3 kombinert med NaF, KF, NH_4F , RbF og CsF for å se hvilken fase som ble felt ut. Syntesene med NaF, KF og NH_4F førte til kryolitt varianten, A_3BF_6 . Dette er med noen unntak beskrevet nedenunder for KF. Kryolittfasene har forskjellig symmetri, der natrium-kryolitten er monoklinisk, mens kalium og ammonium variantene er kubiske. Synteser gjennomført med RbF og CsF som start materialer sammen med VCl_3 ga produkter som ikke ikke var kjent i tilgjengelige databaser. Basert på dette ble fokuset satt på kryolittfaser med Na^+ , K^+ og NH_4^+ .

4.1.1.5.2 Initielle synteser av natrium-kryolitter med vanadium og titan som B-kation

Etter at aktuelle forløpere og produkter var identifisert gjennom forstudiene, startet arbeidet med optimalisering av synteser med mål om å oppnå fase-rene prøver. Blant reaktantene, så har KF og NH₄F bedre løselighet enn NaF. Mengden løsemiddel er begrensende for mengde utfelling av produkt. Optimale betingelser ble bestemt for syntese av Na₃VF₆ og deretter benyttet for syntese av K₃VF₆ og (NH₄)₃VF₆, med mindre tilpasninger. Disse betingelsene ble deretter videreført til synteser av titanfluorider, under antagelsen at de syntesebetingelsene bør være relativt like.

Første syntese som ble gjort etter testing av vanadiumforløpere er angitt som prøve 4 i Tabell 15. Syntesen ble gjennomført med løsninger lagd fra 1,5g NaF i tre ml H₂O og 0,5g VCl₃ i seks ml H₂O. Dette tilsvarer en veldig konsentrert løsning av NaF og molforholdet mellom Na:V var på 11,26. Forholdet som ble brukt var valgt for å gi overskudd av natrium og fluor. Ved injeksjon av NaF løsningen i VCl₃ løsningen ble det observert tydelig grønn utfelling og fargeendring på løsningen fra brun til grønn. Etter utfellingen, ble presipitatet filtrert og tørket under vakuum fra en vannstrålepumpe. Pulveret ble deretter analysert med XRD for fase-analyse. Faseidentifikasjon viser at både Na₃VF₆ og NaF er tilstede i produktet. Mengdeforholdet mellom Na₃VF₆ og NaF ble bestemt til å være 79,22% Na₃VF₆ og 20,78% NaF i masseprosent fra Rietveld tilpasning, som er vist i Figur 35. Denne syntesen viser at varm injeksjon er egnet for å fremstille komplekse fluorider, men metoden må optimaliseres for å gi faserene prøver.



Figur 35: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 4 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na₃VF₆ og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for NaF. Prøven består av 79,22% Na₃VF₆ og 20,78% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 14.892%.

For å optimalisere syntesen av Na₃VF₆ med tanke på faserenhet, ble tre synteser gjennomført med varm injeksjon metoden der løsningene av NaF og VCl₃ ble holdt på på 70°C før injisering, mens mengde H₂O ble variert. Forholdet mellom Na:V ble redusert til 3,75 for alle tre prøvene og det ble brukt 0,5g NaF og 0,5g VCl₃ per syntese. Dette var en stor reduksjon sammenlignet med prøve 4 som hadde et forhold på 11,26. Ved å variere mengden H₂O og holde resten av parameterne konstante, så kunne forholdet i masseprosent mellom NaF og Na₃VF₆ kartlegges som funksjon av ml H₂O. Dette ble senere brukt for å videre optimalisere syntesebetingelsene.

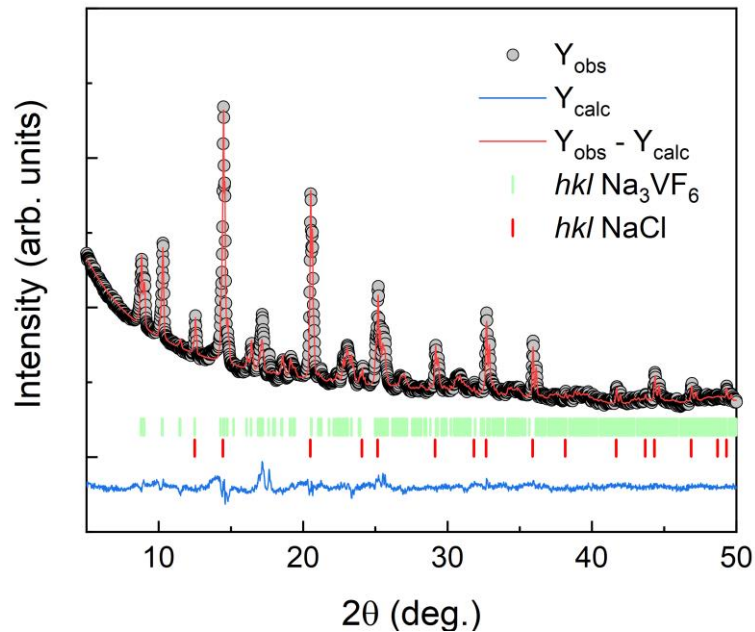
Resultater for prøve 6, 7 og 10 er oppsummert i Tabell 15. For disse syntesene ble startmengden av NaF og VCl₃ holdt konstant og det ble brukt 0,5g NaF og 0,5g VCl₃ for alle tre syntesene. Parameteren som endrer for disse forsøkene var mengde løsemiddel for de to forskjellige løsningene. Mengde H₂O for NaF løsningene var 3ml for prøve 6, 2ml for prøve 7 og 1ml for prøve 10. For løsningene av VCl₃ det brukt henholdsvis 3ml, 3ml og 2ml for prøve 6, 7 og 10. For alle prøvene ble NaF løsningen injisert ved 70°C i kolben med kloridløsningen. Det ble ikke observert utfelling i noen av forsøkene, noe som tyder på for

lave konsentrasjoner. Problematikken ble videre utforsket ved å bruke MeOH for å få ned løseligheten til kryolitten, se 4.1.1.5.3 Utfelling og vasking med MeOH

Kald injeksjon ble utført for å avklare om lavere temperatur vil ha utslagsgivende effekt på løselighetene, for reaktantene, men spesielt for det ønskes kryolitt produktet. Syntesen er beskrevet prøve 12 i Tabell 15. Her ble 0,5g NaF og 0,5g VCl₃ plassert i samme kolbe og 2 ml med H₂O injisert på 25°C/romtemperatur. Forholdet mellom Na:V er lik 3,75, det vil si tilsvarende de tre syntesene uten utfelling med varm injeksjon,.

Løsningen som ble dannet under injisering var først brun og ble fort grønn løsning og fikk en limegrønn utfelling tilsvarende som angitt for prøve 4. Utfellingen ble filtret og rundt en teskje med vått pulver ble samlet inn og tørket under vakuum.

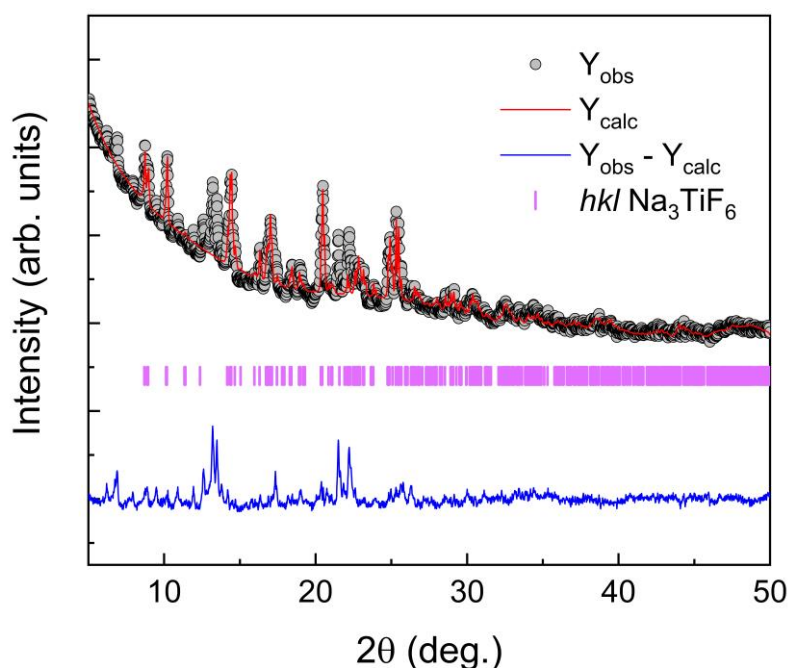
Figur 36 viser pulverrøntgendiffraksjonsdata og resultater fra Rietveld analyse. Analysen viste at pulveret besto av 64,92% Na₃VF₆ og 35,08% NaCl i masseprosent. I motsetning til de ovenfor beskrevne synteser av Na-kryolitt ved varm injeksjon der NaF forelå som forurensingsfase, så ble i dette tilfellet NaCl felt ut sammen med kryolitten. Kald injeksjon metoden virker derfor lovende, selv om sluttproduktet inneholdte større mengder forurensingsfase enn tidligere. En serie forsøk ble deretter foretatt for å redusere mengden av den uønskede NaCl fasen, se nedenunder.



Figur 36: Røntgendiffraksjonsdata av prøve 12 med resultater fra Rietveld analyse. Eksperimentet er gjort med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na₃VF₆ og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for NaCl. Prøven består av 64,92% Na₃VF₆ og 35,08% NaCl, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 6,841X%.

Kald injeksjon metoden ble deretter brukt for å syntetisere titan varianten av kryolitten. Prøven er angitt som prøve 13 i Tabell 15. Her ble det benyttet 0,3g NaF og 0,3g TiF₃, om tilsvarer et molforhold mellom Na:Ti på 2,33. Det ble tilsatt 4,5ml H₂O til kolben med pulveret, og det ble dannet en brun-lilla og ugjennomsiktig løsning. Siden alt skjedde i ett steg var det ikke åpenbart at en reaksjon hadde forgått. Innholdet i kolben ble filtret og et svakt brun-lilla pulver ble samlet inn; mengden var rundt en halv teskje. Pulveret minnet ikke direkte om fargen til TiF₃, og hadde en sterkere lilla farge.

Pulveret ble videre studert med pulverrøntgendiffraksjon etterfulgt av Rietveld analyse, se Figur 37. Analysen viser at flere av Bragg-refleksene kan tilskrives Na₃TiF₆, men det forelå en ukjent forurensingsfase som vanskeliggjorde en detaljert analyse. Det var dermed heller ikke mulig å bestemme massprosent utfelt kryolitten. Fra datasettet så ser man at de ukjente toppene har høy intensitet. Dette tyder på at det er en relativ stor mengde av forurensingsfasen.



Figur 37: Røntgendiffraksjonsdata av prøve 13 med (delvis) Rietveld analyse. Eksperimentet er gjort med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, lilla vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 .

4.1.1.5.3 Utfelling og vasking med MeOH

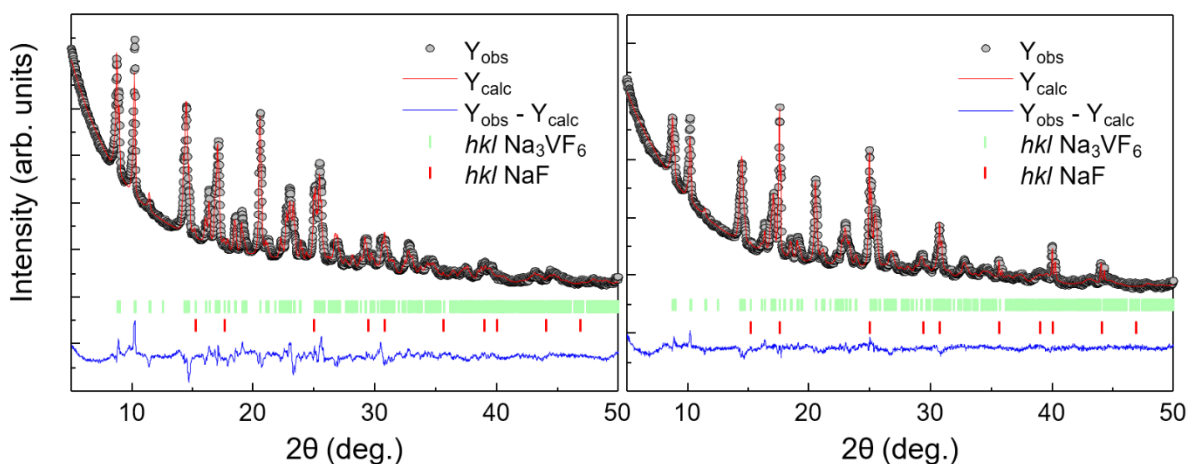
De ulike innledende syntesene med bde varm og kald injeksjon metodene, ga en god basis for bedre forståelse av systemene. Kryolitt fasen ser ut til å være den stabile fasen som blir dannet under utfelling ved alle betingelser, med biprodukter av hovedsakelig natrium salter. For å sikte mot prosedyrer som vil gi faserene prøver ble det videre utforsket om hvordan valg av løsningsmidlet vil påvirke utfellingen av kryolitten og av bifaser.

Som beskrevet ovenfor så ble det ikke observert utfelling for prøvene 6, 7 og 10. Det ble derfor vurdert om det var mulig å tvinge frem en utfelling ved å tilsette et løsningsmiddel hvor produktet forventelig har en lavere løselighet. Løsningsmiddel som ble testet i første omgang var 80% MeOH og 20% H_2O . Syntesen er angitt som prøve 16 i Tabell 15. Syntesen ble utført ved like betingelser som for prøve 6 med unntak at injeksjonen ble gjort ved $80^\circ C$ og vannmengden for å lage VCl_3 løsningen ble redusert fra 3ml til 2,5ml. Etter injisering av NaF løsningen inn i VCl_3 løsningen, ble det observert fargeendring slik som i tidligere forsøk, der løsningen av VCl_3 går fra brun til grønn. Det ble heller ikke nå observert noen utfelling.

Det ble så injisert 10ml MeOH og H₂O i kolben som nå inneholdt en blanding av Na⁺, V³⁺, F⁻ og Cl⁻. Det et ble fort dannet en utfelling av et limegrønt pulver, som sedimenterte raskt. Dette pulveret ble så filtrert og vakuamtørket. Det ble videre gjennomført røntgendiffraksjon og Rietveld analyse, se Figur 38. Fra analysen ble det funnet at pulveret består av 97,36% Na₃VF₆ og 2,64% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Til nå er dette prøven med høyest renhet.

Før neste syntese, prøve 20 i Tabell 15, ble det gjort to endringer fra syntesen for prøve 16. Mengden NaF ble økt fra 0,5g til 0,6g, og mengden H₂O brukt for å lage NaF løsningen økt fra 3 til 6ml. Hensikten med endringene var muligens å få redusert mengden NaF i sluttproduktet. Utenom de to endringene ble resten av syntesene gjennomført som for prøve 16. Etter injeksjon av NaF løsningen i kolben med VCl₃ ble det observert samme fargeendringen, der VCl₃ løsningen gikk fra brun til grønn. Deretter ble det observert en utfelling når MeOH og H₂O blandingen ble injisert.

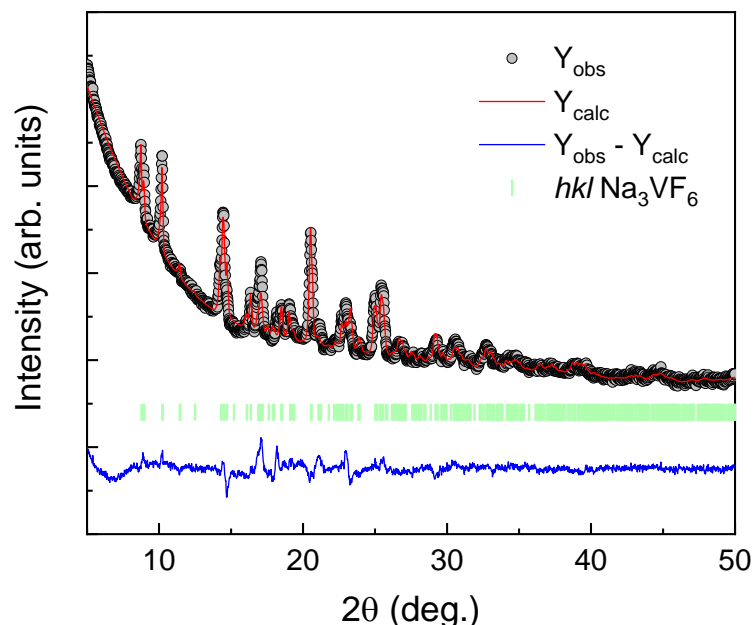
Det ble videre gjennomført røntgendiffraksjon og Rietveld analyse som er visst i Figur 38. Fra analysen så ble det konkludert at pulveret som ble dannet var en blanding av 75,73% Na₃VF₆ og 24,27% NaF, prosentene er gitt i masseprosent.



Figur 38: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 16 til venstre og prøve 20 til høyre. Prøvene er målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvareer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvareer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na₃VF₆ og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøve 16 består av 97,36% Na₃VF₆ og 2,64% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 10,521%. Prøve 20 består av 75,73% Na₃VF₆ og 24,27% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 9,823%.

Etter syntesene med varm injeksjon, der MeOH ble brukt for å promotere utfelling, ble det sett på mulighetene å bruke MeOH for å vaske bort forurensinger. NaF har vært forurensingen i de fleste syntesene, utenom prøve 12 der kald injeksjon metoden ble brukt, og denne istedet hadde NaCl forurensinger. NaF har lav løselighet i MeOH, mens NaCl har god løselighet i MeOH. Det ble da forsøkt å gjennomføre en kald injeksjon syntese tilnærmet slik som for prøve 12, der siste steg var vasking med en løsning som består av 80% MeOH og 20% H₂O. Syntesen er angitt i Tabell 15 som prøve 24. I kolben med 0,4g NaF og 0,8g VCl₃, der molforholdet mellom Na:V 1,88, som så ble injisert med 5ml H₂O. Den limegrønne utfellingen ble så vasket med løsningen av MeOH og H₂O, etterfulgt av en filtrering og tørking.

Det ble igjen utført pulverrøntgendiffraksjon og Rietveld analyse som vist i Figur 39. Fra analysen, har renheten sammenlignet med prøve 12, økt betraktelig. Ved 17° i Figur 39 er ikke overensstemmelsen mellom simulert og beregnet profil god. Det er i dette området at også NaF og NaCl har refleksjoner. Selv med intensitet problemet til tilpasning, så er det rimelig å anta at prøven har en høy renhet av Na₃VF₆ sammenlignet med den mulige forurensingen.



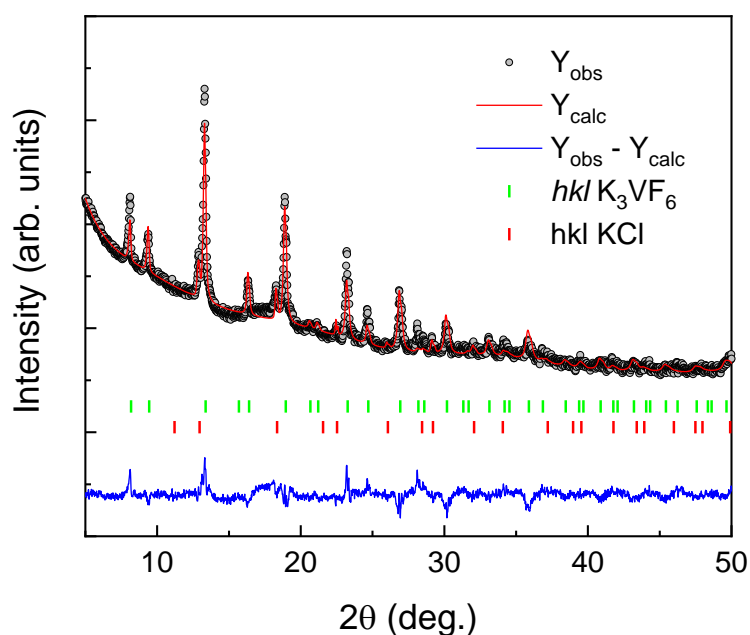
Figur 39: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 24 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulert diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na₃VF₆. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 16.4%.

4.1.1.5.4 Initiale forsøk på syntese av kalium og ammonium kryolitter med vanadium som B-kation

I arbeidet ovenfor har hovedfokuset vært syntese av natrium kryolitt. Fokuset ble deretter flyttet til forsøk på å syntetisere kryolitter med kalium og ammonium som A-kation. Både KF og NH_4F har høyere løselighet enn NaF. Det ble da gjort en antagelse at kryolitt variantene av kalium og ammonium også vil ha en høyere løselighet enn natrium varianten. Syntese betingelse ble derfor tilpasset for å tilpasse seg den antagelige høyere løseligheten ved å bruke mer av fluorid saltet for å nå en høy nok fluorid konsentrasjon for å få utfelling under syntese.

Første forsøk for å syntetisere K_3VF_6 er angitt som prøve 21 i Tabell 16 Syntese metoden som ble brukt var varm injeksjon der temperaturen var 70°C . Tilsvarende som for natrium kryolittene, ble det lagd to løsninger, en av KF og en av VCl_3 . KF løsningen ble lagd ved å løse 1,6g KF i 6ml H_2O og VCl_3 løsningen ble lagd ved å løse 0,5g VCl_3 i 3 ml H_2O . Ved injeksjon av KF løsning i VCl_3 kolben ble det fort observert en farge endring, den brune VCl_3 løsningen ble grønn og et grønt pulver ble felt ut. Bunnfallet ble filtret og videre vakuum tørket med en vannstrålepumpe. Pulveret hadde tilsvarende grønn farge som produktet for natrium prøven, noe som antyder at kryolitten K_3VF_6 trolig hadde blitt dannet.

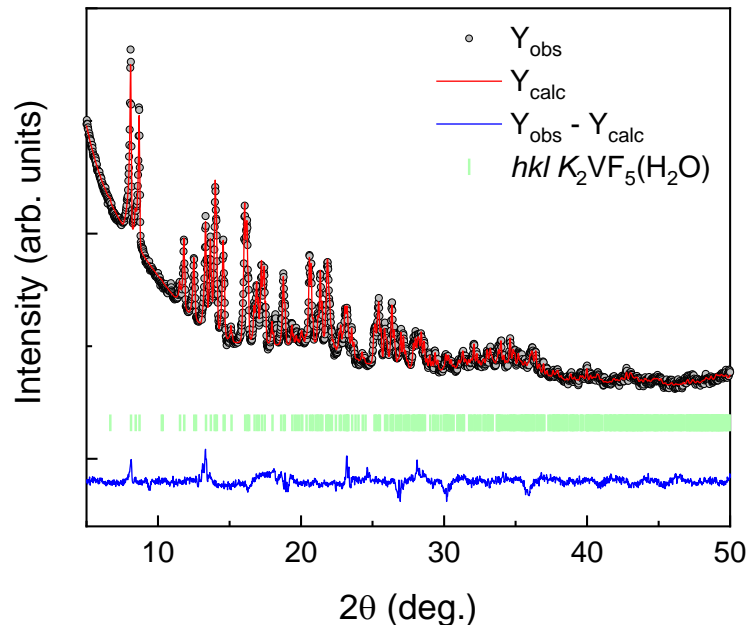
Dette ble bekreftet ved pulverrøntgendiffraksjon og Rietveld analyse. Resultater er vist i Figur 40. Analysen viser at pulveret er en blanding av 94,89% K_3VF_6 og 5,11% KCl, prosentene er gitt i masseprosent. Dette tyder på at parameterne brukt for synten var nær optimale betingelse for å får dannet faseren K_3VF_6 . Siden urenheten i prøven var KCl, så ble det gjort et forsøk på vaske det bort, lovende resultat var tidligere oppnådd for fjerning av NaCl



Figur 40: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 21 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for KCl. Prøven består av 94,89% K_3VF_6 og 5,11% KCl. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 9,13%.

Prøven ble så vasket under inerte betingelser med en blanding av 80% MeOH og 20% H_2O . Pulveret ble så filtret og tørket ved samme prosedyre som etter syntese. Det ble ikke observert en endring i farge på pulveret etter vasking, filtret og tørking.

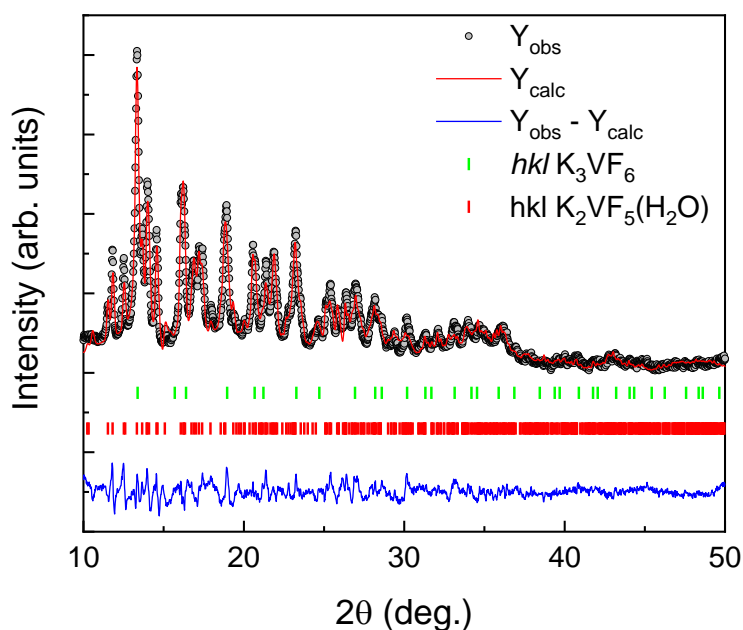
Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av pulveret etter vasking er visst i Figur 41. Fra analysen er det tydelig at KCl er vasket bort, men også kryolitten har reagert under vaskeprosessen. Pulveret besto nå av fasen $K_2VF_5(H_2O)$, som er en fase som ikke ble observert under syntese av natrium kryolittene. Dette tyder på at under vasking ble K_3VF_6 omdannet til $K_2VF_5(H_2O)$ og KF. Dette impliserer at fasen K_3VF_6 må bli dannet direkte under utfelling, siden eksponering for H_2O over tid kan føre til at $K_2VF_5(H_2O)$ dannes.



Figur 41: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 25 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $K_2VF_5(H_2O)$. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 5,03%.

Basert på erfaringene, ble en ny syntese gjennomført, se prøve 31 i Tabell 16. Her ble varm injeksjon metoden benyttet, med samme parametere som for prøve 21, men KF mengden ble redusert fra 1,6 gram til 1,3 gram. Ved å redusere mengden KF brukt så ville det føre til en lavere konsentrasjon av K^+ ioner etter injeksjon, noe som kan redusere utfellingen av KCl.

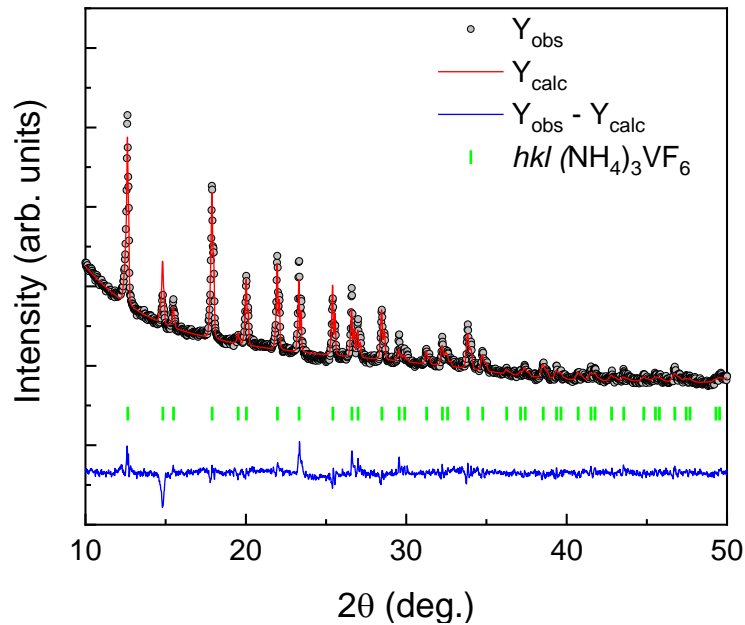
Syntesen ble gjennomført med samme prosedyre som for prøve 21, der sluttproduktet hadde tilsvarende grønn farge. Etter syntesen ble det gjort røntgendiffraksjon etterfulgt av Rietveld analyse, se Figur . Analysen viste at pulveret besto av 56,38% K_3VF_6 og 43,62% $K_2VF_5(H_2O)$, prosentene er gitt i masseprosent. Dette antyder at konsentrasjonen av KF muligens har en større påvirkning på kalium-vanadium systemet enn natrium-vanadium systemet. Resultatet kan også bli påvirket av tiden mellom injisering og filtrering, der K-kryolitten overtid kan løse seg opp og danne $K_2VF_5(H_2O)$. Ved at flere stabile faser kan bli dannet under utfelling ved lav KF konsentrasjon og KCl/KF forurensing kan opptre ved høye konsentrasjoner, så vil optimaliseringen være mer komplisert der øvre og nedre konsentrasjonsgrenser må bli funnet, sammenlignet med natrium-vanadium systemet, der bare øvre NaF konsentrasjon må bli funnet.



Figur 42: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 31 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for $K_2VF_5(H_2O)$. Prøven består av av 56,38% K_3VF_6 og 43,62% $K_2VF_5(H_2O)$, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 10,23%.

Basert på erfaringene med Na- og Kkryolittene, ble det videre gjort forsøk på syntese av $(NH_4)_3VF_6$. Benyttede betingelser for prøve 23 er oppsummert i Tabell 17. For første forsøk ble det gjort en varm injeksjon syntese på $70^\circ C$, der det ble brukt 1,5g NH_4F løst i 6ml H_2O og 0,5g VCl_3 løst i 5ml H_2O . Når NH_4F løsningen ble injisert i kolben med VCl_3 løsningen, ble det på samme vis som for Na-V og K-V syntesene observert en rask farge endring fra brun til grønn. Det ble dannet en grønn utfelling som ble filtrert og tørket ved bruk av vannstrålepumpe. Fargen på pulveret etter tørking var tilsvarende som for de tidligere syntetiserte kryolittene av Na-V og K-V.

Pulveret ble så preparert for pulverrøntgendiffraksjons analyse, og målte datasett er vist i Figur 43 sammen med Rietveld tilpasningen. Fra analysen konkluderes at pulveret er faserent $(NH_4)_3VF_6$. Det var derfor ikke nødvendig med videre optimalisering. Det ble bestemte at systemet skulle utforsket senere for å se om kald injeksjons metoden kunne bli brukt og se om det fantes andre stabile faser som kunne bli dannet slik som det ble observert for kalium-vanadium systemet. Dette er beskrevet i 4.1.1.6.3 Videre utforsking av $(NH_4)_3VF_6$ og syntese av faseren $(NH_4)_3VF_6$



Figur 43: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 23 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra (NH₄)₃VF₆. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 7,62%.

Etter gjennomføring av syntesene av kalium og ammonium kryolittene, ble resultatene vurdert som lovende. Kalium-systemet trenger mer optimalisering, mens ammonium systemet hadde gitt faserent ved første forsøk. Optimalisering av kalium systemet og videre utforskning av ammonium systemet er beskrevet nedenfor.

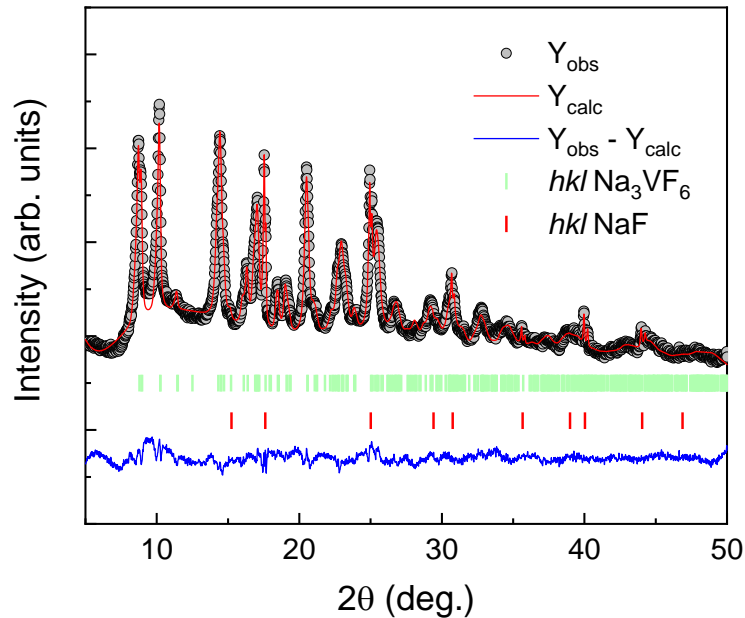
4.1.1.6 Optimalisering og syntese av faserene prøver

Dette delkapitlet beskriver optimalisering av syntese betingelser for hver enkelt kryolitt, etterfulgt av struktur detaljer om de faserene prøvene.

4.1.1.6.1 Videre optimalisering og faseren Na₃VF₆

I kald injeksjonsyntesene av natrium-vanadium kryolitter så har det til nå bare blitt brukt H₂O som løsemiddel. Det var derfor ønskelig å studere hvordan en blanding av 50/50 MeOH og H₂O ville påvirke utfellingen av Na₃VF₆ ved bruk av kald injeksjon metoden. Syntese av prøve 38 ble gjennomført på samme vis som tidligere kald injeksjon syntese av Na₃VF₆ og er oppsummert i Tabell 15.

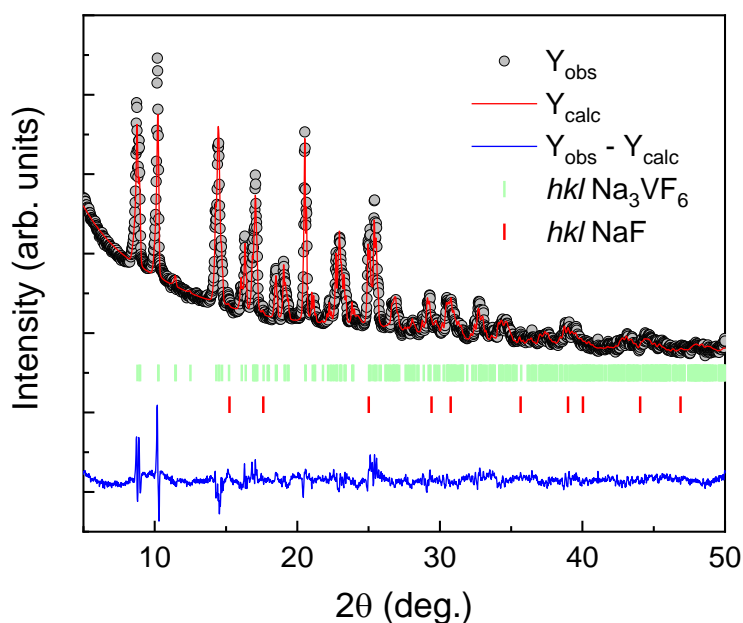
Resultater etter røntgendiffraksjon og Rietveld analyse er vist i Figur 44. Det ble funnet at pulveret besto av 88,84% Na_3VF_6 og 11,16% NaF , prosentene er gitt i masseprosent. Dette er den første kald injeksjon syntesen av natrium-vanadium som har gitt NaF som et biprodukt, mens tidligere synteser har gitt kryolitt og NaCl .



Figur 44: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 38 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF . Prøven består av 88,84% Na_3VF_6 og 11,16% NaF , prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 8,249%.

Ved tidligere synteser av natrium-vanadium kryolitt ved varm injeksjons-metoden så har en løsning av 80/20 av MeOH og H_2O blitt brukt for å promotere utfelling etter injeksjon av NaF løsning i VCl_3 løsning. Det ble nå gjort en endring av løsningsmidlet til å være en 20/80 blanding av MeOH og H_2O . Ved å bruke et løsningsmiddel som inneholder mindre MeOH enn tidligere synteser kunne det være mulig å felle ut kryolitten uten at NaF ble felt ut samtidig. Dette skyldes at NaF har dårlig løselighet i MeOH , og at en løsning med mer H_2O dermed vil bidra til å øke løseligheten av NaF .

Syntesebetingelser for prøve 44 er oppsummert i Tabell 15 og er gjennomført med varm injeksjonsmetoden ved 60°C . Under syntesen ble det gjort tilsvarende observasjoner som tidligere synteser med samme fremgangsmetode. I Figur 45 viser røntgendiffraksjon og Rietveld analyse. Prøven inneholder 93,26% Na_3VF_6 og 6,74% NaF , i masseprosent.



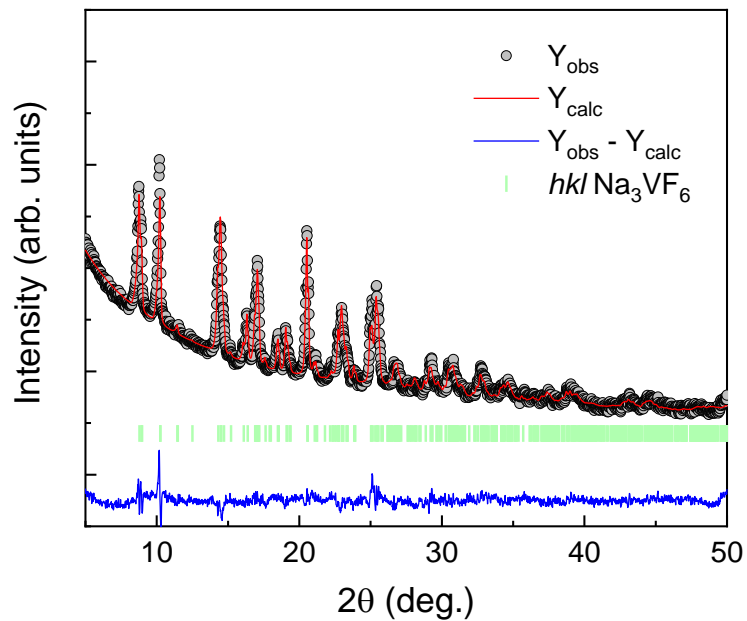
Figur 45: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 44 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 93,26% Na_3VF_6 og 6,74% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 12,536%.

Det ble gjort en sammenligning av resultatene i natrium-vanadium systemet. Verken kald eller varm injeksjonsmetoden har gitt et faserenn produkt. Alternativene som kunne bli videre utforsket var å prøve å vaske bort NaCl som hovedsakelig hadde blitt dannet under kald injeksjonen. NaCl kunne bli vasket bort med å finne et optimal forhold mellom MeOH og H₂O, der kryolitten blir minimalt løst opp. Det andre alternativet var å bruke varm injeksjonsmetoden, men da med konsentrasjonene av løsningene av NaF og VCl₃ redusert.

Av alternativene så ble det besluttet at videre forsøk med varm injeksjons metoden skulle studeres videre. Dette er på grunn av temperaturen vil bidra til å hindre dannelse av biprodukter ettersom at løseligheten av disse vil øke med temperatur.

Syntesebetingelsene av prøve 50, Na_3VF_6 er beskrevet i Tabell 15. Kort oppsummert, besto løsningene av 0,6g NaF løst i 9ml H₂O og 0,4g VCl₃ løst i 8ml H₂O, temperaturen for begge løsningene var 70°C. Syntesen ble gjennomført slik som beskrevet tidligere for varm injeksjonsynteser, der slutt produktet var et grønt pulver etter tørking. Resultat fra røntgendiffraksjon og Rietveld analyse vist i Figur 46. Det er ikke indikasjoner på

forurensinger ettersom at differanse linjen er relativt flat. Det ble dermed konkludert at prøven besto av faserent Na_3VF_6 .



Figur 46: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 50 målt med Mo $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 7,830%.

I Tabell 6 er struktur parametere for prøve 50, Na_3VF_6 vist. Forskjellen mellom litteraturverdier og verdier fra tilpasningen er signifikante og blir tatt opp i diskusjonskapitlet.

Tabell 6: Struktur parametere for prøve 50, Na₃VF₆ basert på egen analyse og litteratur verdier

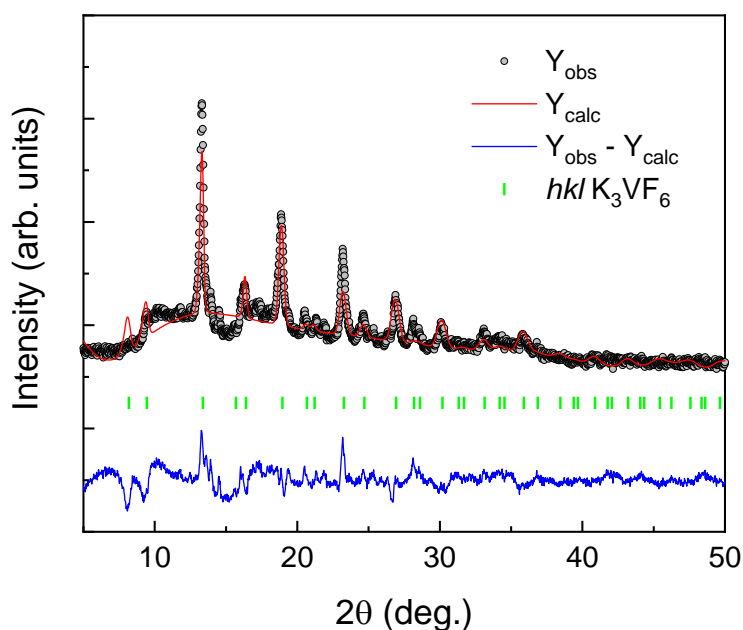
Enhet celle parameter	Fra litteratur [28]			Fra tilpasning		
a	5.510(6)			5,557(2)		
b	5,725(8)			5,693(2)		
c	7,948(6)			7.969(6)		
β	90.410(8)			90.196(6)		
Fra litteratur[65]				Fra tilpasning		
Atom posisjon	x	y	z	x	y	z
V	0	0	0	0	0	0
Na₁	0	0	1/2	0	0	1/2
Na₂	-0.0060 (8)	0.4448(2)	0.2586 (9)	-0.0045 (3)	0.4460(4)	0.2590(1)
F₁	0.0826(6)	0.2987(5)	-0.0130 (1)	0.0822(4)	0.2992(5)	-0.0113 (8)
F₂	0.0843(7)	0.0913(8)	0.2175 (9)	0.0846(4)	0.0919(1)	0.2185(3)
F₃	0.8078(7)	0.6298(4)	0.4942 (0)	0.8076(2)	0.6293(3)	0.4944(5)

4.1.1.6.2 Optimalisering og syntese av faseren K₃VF₆

Fra syntesene gjennomført tidligere så ble det funnet at K₂VF₅(H₂O) blir felt ut sammen med kryolitten eller blir dannet under påfølgende vasking av kryolitten. Det ble så gjort forsøk å syntetisere prøven med kald injeksjonsmetoden ved å bruke et løsningsmiddel av MeOH og H₂O. KCl er også løselig i MeOH, som var forurensingen ved første syntese av kalium-vanadium kryolitten. MeOH vil kunne bidra til å unngå dannelse av K₂VF₅(H₂O) siden kryolitten ikke blir løst like lett opp.

Syntese av prøve 39 ble så gjennomført med kald injeksjonsmetoden. Det ble brukt 1,8g KF, 0,4g VCl₃ og 8ml av en 80/20 blanding av MeOH og H₂O. Syntesen ble gjennomført som for en vanlig kald injeksjon syntese, slik beskrevet tidligere.

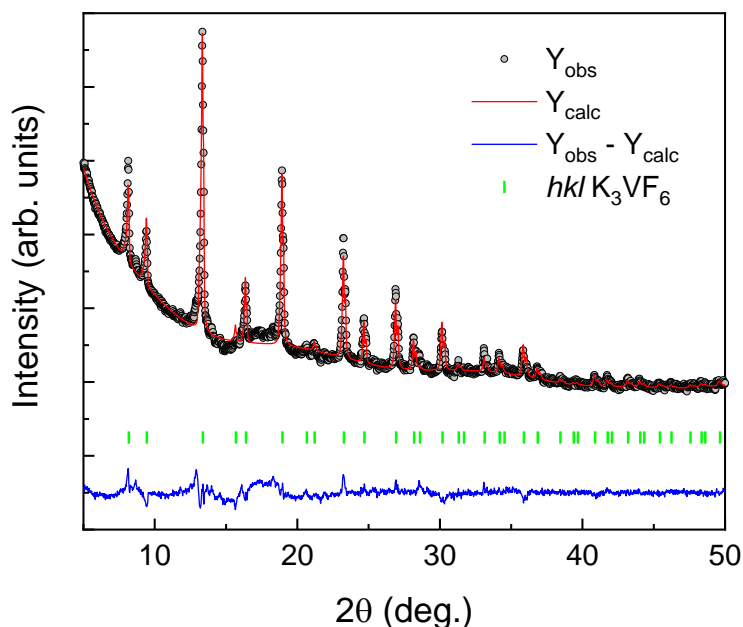
Ut fra analysen av røntgendiffraksjon dataene som er vist i Figur 47, er det klart at K₃VF₆ er dannet, men en ukjent fase er også til stede. Denne ukjente fasen er verken K₂VF₅(H₂O) eller KCl, slik som observert tidligere og heller ikke en av forløperne. På grunn av den ukjente urenheten var det ikke mulig å beregne masseprosenten av K₃VF₆ i sluttproduktet



Figur 47: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 39 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 18,68%.

Det ble derfor valgt å gå tilbake til betingelsene for de første syntese av K₃VF₆, som ga et produkt med 94,89% K₃VF₆, der de siste 5% var KCl, prosentene er gitt i masseprosent. For å unngå at prøven inneholdt KCl, ble konsentrasjonen til VCl₃ løsningen redusert. Syntese av prøve 48 er oppsummert i Tabell 16. Kort oppsummert ble varm injeksjon metoden brukt, der begge løsningene var på 70°C. Løsningene besto av 1,8g KF i 6ml H₂O og 0,4g VCl₃ løst i 5ml H₂O. Utenom disse endringene ble syntesen gjennomført slik som den første syntesen av K₃VF₆ som var prøve 21, beskrevet tidligere i kapitlet.

Fra diffraksjonsdataene i Figur 48 er det ikke tegn til forurensingsfaser. Det observerte diffraktogrammet stemmer godt overens med det beregnede diagrammet for K_3VF_6 , og det konkluderes at prøven er faseren.



Figur 48: Röntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 48 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3VF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 9,12%.

Tabell 7: Struktur data for K_3VF_6 (prøve 48) fra pulverröntgendiffraksjonsanalyse og litteratur verdier

Enhet celle parameter	Fra litteratur [33]			Fra tilpasning		
a=b=c	8,7			8.6777(2)		
	Fra litteratur[65]*					
Atom posisjon	x	y	z	x	y	z
V	0	0	0	0	0	0
N₁ / K₁	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
N₂ / K₂	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
F₁	0.2205	0	0	0.2066(3)	0	0

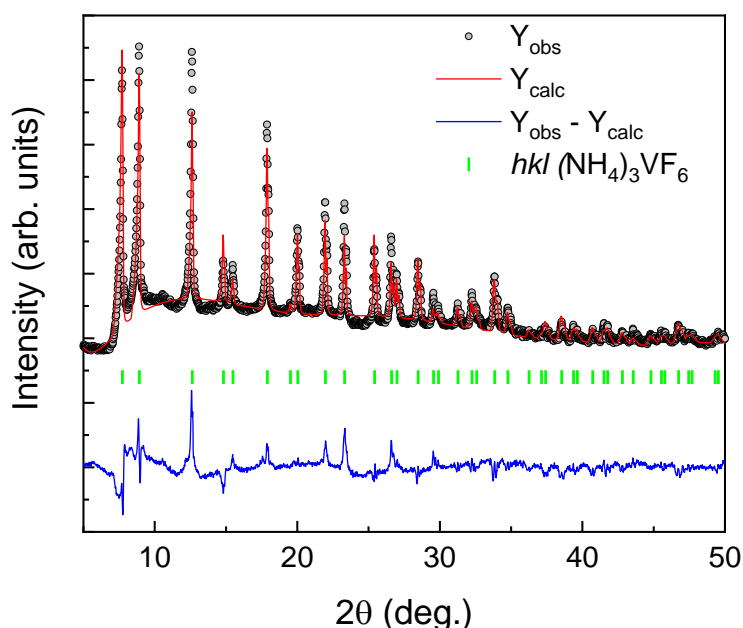
*atomkoordinatene referer seg til strukturen for $(NH_4)_3VF_6$.

4.1.1.6.3 Videre utforskning av $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ og syntese av faseren $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$

Ammonium kryolitten ble syntetisert fase rent ved første forsøk ved varm injeksjon metoden, se over. Systemet trenger ikke mer optimalisering med tanke på prøve renhet. Det som var ønskelig var å utforske betydningen av forskjellige syntese betingelser og se hvordan forskjellige parametere påvirket utfellingen.

Første syntese som ble gjennomført for videre utforskning var en kald injeksjonsyntese oppsummert i Tabell 17 som prøve 33. I reaksjonskolben var det overført 1,5g NH_4F og 0,5g VCl_3 , det ble så injisert 10ml H_2O . Det grønne bunnfallet som ble samlet etter injiseringen ble så analysert med røntgendiffraksjon slik vist i Figur 49.

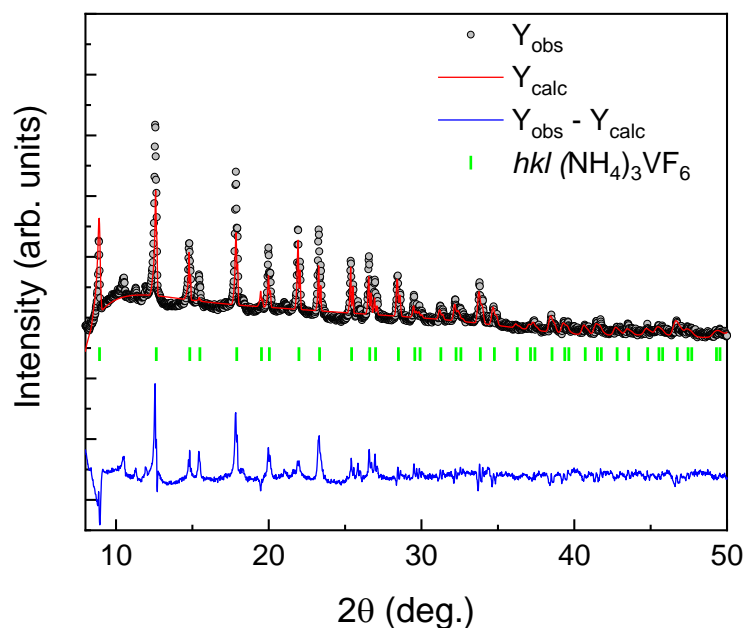
Utenom enkelte tilpasningsproblemer som er synlig fra differanse plottet vist i blått, så er sluttproduktet av syntesen et faserent produkt. Denne syntesen er generelt HMS messig mer trygg på grunn av man ikke håndterer eller injiserer varme fluorid-løsninger. På grunn av det vellykkete forsøket med denne metoden var det ønskelig også å utforske kald injeksjon ytterligere.



Figur 49: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 33 målt med Mo $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 13,54%.

Det som var ønskelig å se mer på med tanke på syntese av $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ med kald injeksjon var hvordan løsemiddel valget påvirker utfellingen. Løsemidlet var en 50/50 blanding av MeOH og H_2O . Syntesebetingelsene for prøve 40 er oppsummert i Tabell 17 og ble gjennomført med samme prosedyre og mengde forløper i reaksjonskolben som for prøve 33 nevnt over. Endringen var at løsningsmidlet ble byttet fra 10ml H_2O til 12ml av en 50/50 blanding av MeOH og H_2O . Sluttproduktet hadde tilsvarende farge som prøve 33.

Resultatet av røntgendiffraksjon og Rietveld-analysen for prøve 40 er vist i Figur 50. Analysen viser at noe ikke stemmer i tilpasningen. Flere av toppene har intensitet problemer og i området rundt 10° så er det tydelig at det eksisterer en svak topp som ikke tilhører noen av de mulige *hkl* refleksjonene til ammoniumkryolitten. Dette tyder på at prøven inneholder en forurensing, men noe kan muligens skyldes dårlig prøveparering (foretrukken orientering, muligens).



Figur 50: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 40 målt med Mo $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 15,86%.

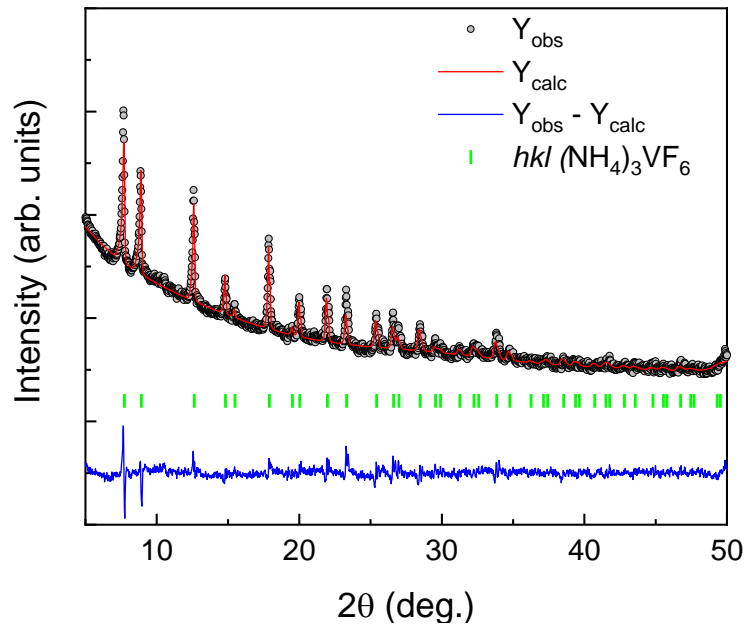
Syntese av ammonium kryolitten har generelt vært uproblematisk, med unntak av prøve 40 nevnt over. Basert på de relativt få syntesene gjennomført i ammonium-vanadium systemet, så har ikke de forskjellige parameterene hatt stor betydning for sluttresultatet.

I motsetning til natrium og kalium systemet, så har ikke forskjellen mellom varm og kald injeksjon syntese gitt forskjellig resultat.

En siste syntese ble gjort av $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ for å gi en prøve til videre karakteriseringsmålinger. Kald injeksjonsyntese ble brukt. Metoden ble brukt hovedsakelig for enkelheten og tryggheten av syntesen, sammenlignet med varm injeksjon. Som nevnt over så var resultatet av begge syntesene metodene veldig like, så det burde ikke påvirke resultatet.

Denne syntesen, av prøve 49, er oppsummert i Tabell 17. Syntesen ble gjennomført som tidligere kald injeksjon synteser, der forløpermengdene var 1,5g NH_4F og 0,5g VCl_3 . Det ble injisert 12ml H_2O , der det rett etter injisering ble det dannet et grønt bunnfall. Sammenlignet med første syntese av ammonium-vanadium kryolitten med kald injeksjon, så ble det brukt 2ml mer H_2O for å være sikker det ikke er biprodukter i sluttpulveret.

Røntgendiffraksjon av prøven er vist i Figur 51 sammen med data fra Rietveldanalyse. Fra analysen så var er det ikke tegn til urenheter og prøven konkluderes å være faseren.



Figur 51: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 49 målt med Mo $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 5,18%.

Tabell 8: Struktur data for prøve 49, $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$, basert på Rietveld analyse samt litteratur verdier

Enhet celle parameter	Fra litteratur [65]			Fra tilpasning		
a=b=c	9.0901			9.1380(5)		
	Fra litteratur[65]			Fra tilpasning		
Atom posisjon	x	y	z	x	y	z
V	0	0	0	0	0	0
N1	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
N2	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
F1	0.2205	0	0	0.2066(1)	0	0

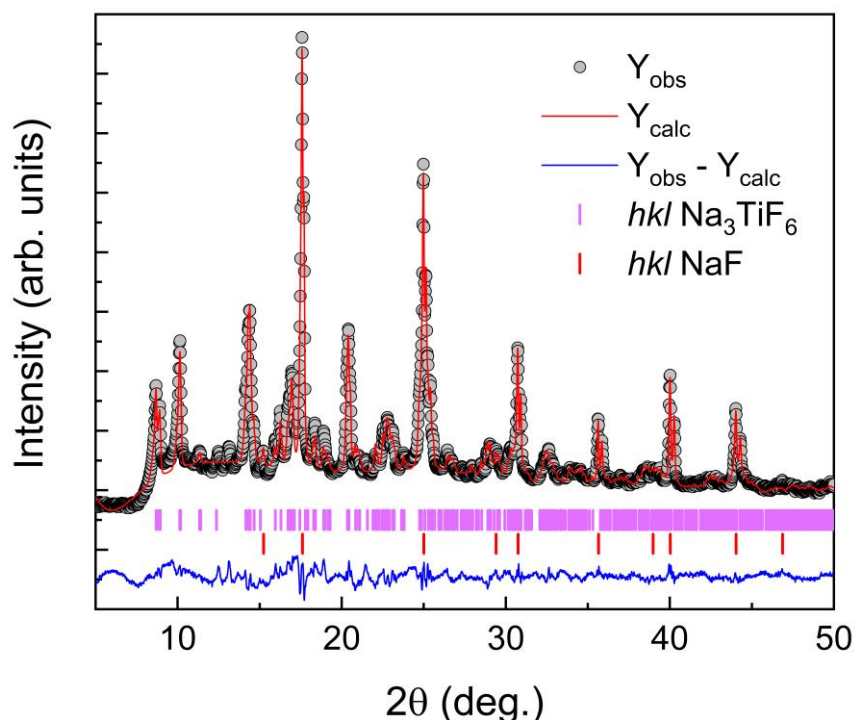
4.1.1.6.4 Optimalisering og syntese av faseren Na_3TiF_6

Syntese av Na_3TiF_6 ble planlagt gjennomført med samme betingelser som benyttet for faseren Na_3VF_6 , prøve 50. Det ble antatt at $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ville ha like egenskaper som VCl_3 . Før en varm injeksjon syntese kunne bli gjennomført, var det flere ting som skulle testes. Det aller viktigste var om kryolitten i det hele tatt ble dannet. Det ble derfor gjort en rask kald injeksjons syntese, der utfellingen også vandlig stabilitet til $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ kunne bli testet

Første syntese med $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ som forløper er oppsummert i Tabell 15, angitt som prøve 37. 1g NaF og 0,6g $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ble overført til reaksjonskolben etterfulgt av injisering av 4ml H_2O . Etter injisering så vble et svakt lilla bunnfall dannet, etter tørking hadde pulveret tilsvarende lilla farge som syntesen gjennomført med TiF_3 , beskrevet i 4.1.1.2. Fra røntgendiffraksjon og den etterfulgte analysen vist i Figur 52, ble det kalkulert at prøven inneholdt 48,68% Na_3TiF_6 og 51,32% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Selv om mengde kryolitt er under 50%, så ble dette vurdert som et lovende resultat.

Det er positivt at den ønskelige kryolitten ble dannet og det er ikke var tegn til $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ oksiderte under oppløsning. Før forsøket var det usikkert om hvordan $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ville oppføre seg under oppløsning, da det er en viss mulighet for at Ti^{3+} ionet vil kunne reagere med H_2O og danne TiO_2 og H_2 . Fra dataene Figur 52 er det ikke tegn på TiO_2 . Det kalkulerte diffraktogrammet passer ganske bra med de målet data.

For de første syntesene av Na_3TiF_6 ved bruk av $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ som forløper, ble først kald injeksjons metoden brukt. Tester med TiF_3 viste at det var kryolitten som ble felt ut, men dette var noe som ikke var garantert ved å bruke $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Kald injeksjons synteser for natrium-vanadium kryolittene har på samme vis heller ikke trengt MeOH for å promotere utfelling.



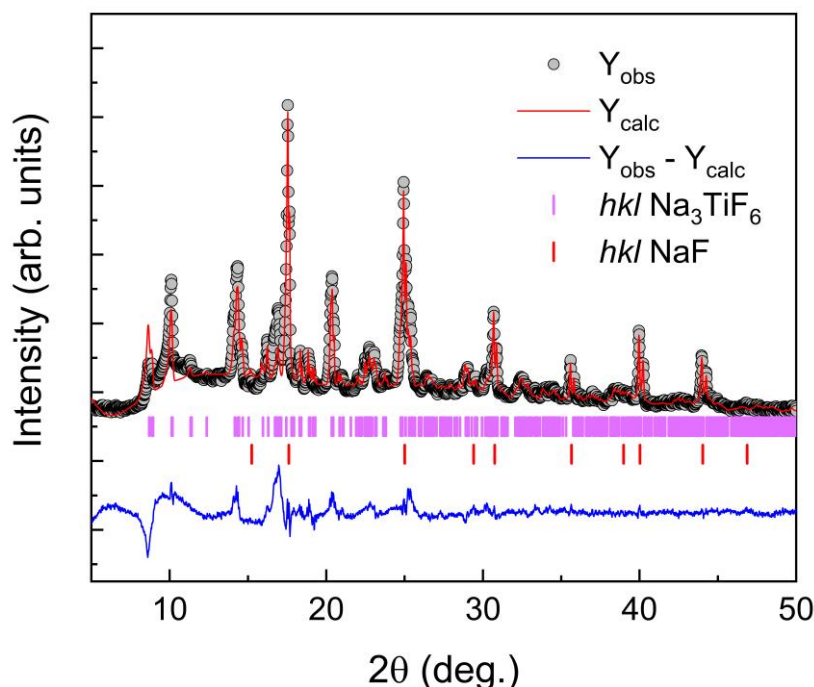
Figur 52: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 37 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 48,68% Na_3TiF_6 og 51,32% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 13,83%.

For Na_3VF_6 prøvene syntetisert med varm injeksjon, så har det en løsning av MeOH og H_2O , blitt brukt for å promotere utfelling etter injisering, slik som er beskrevet i 4.1.1.5.3. Dette var mest sannsynlig også nødvendig for titan-kryolitten, og $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ blir ofte brukt som reduksjonsmiddel for organiske molekyler[66]. Selv om MeOH ikke kan bli redusert, så kan OH-gruppen muligens reagere med Ti^{3+} , noe som ikke vil være ønskelig.

Syntesebetingelsene og resultatene oppnådd for prøve 41 er oppsummert i Tabell 15. Som for prøve 37 nevnt over, så ble kald injeksjon metoden brukt, der 0,7g NaF og 0,5g $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ble overført til reaksjonkolben. 12ml av en 50/50 blanding av MeOH og H_2O ble så injisert. Det som ble observert under syntesen var tilsvarende som prøve 37; det ble dannet en svak lilla utfelling og løsningen ble fort lilla. Etter 10 minutter med røring var ikke tegn til at Ti^{3+} ionene hadde reagert med MeOH, siden fargen på løsningen fortsatt var lik og det ikke hadde blitt felt ut mer pulver.

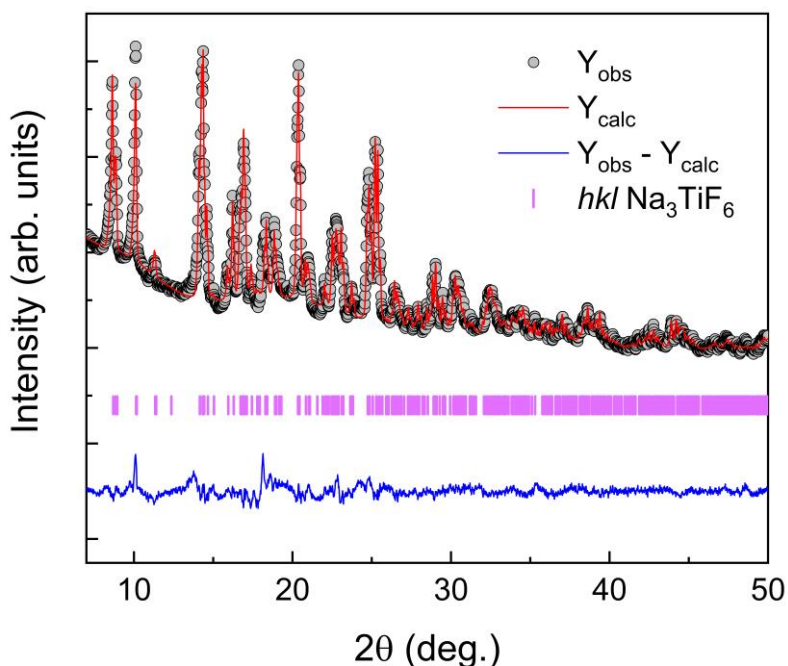
For å fastslå at det ikke hadde blitt dannet noen uønskede faser mellom Ti-species og MeOH, ble innholdet i kolben filtrert og tørket, og røntgendiffraksjon gjennomført på det

faste stoffet. Resultatet av diffraksjons- og Rietveldanalysen er vist i Figur 53. Selv om tilpasningen ikke er spesielt god, så er det imidlertid ikke tegn til andre faser enn Na_3TiF_6 og NaF.



Figur 53: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 41 målt med Mo $\text{K}\alpha_1$ og $\text{K}\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 45,45% Na_3TiF_6 og 54,55% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 10.563%.

Syntesebetingelser for prøve 77, Na_3TiF_6 er oppsummert i Tabell 15. Betingelsene og prosedyren som ble brukt var de samme som for prøve 50 (Na_3VF_6). For denne syntesen ble varm injeksjon metoden brukt. Det ble lagd to løsninger, en av NaF og en av $\text{TiCl}_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$. Løsningen av NaF ble lagd med 0,6g NaF løst i 9ml H_2O , og løsningen av $\text{TiCl}_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$ ble lagd med 0,4g $\text{TiCl}_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$ med 8ml H_2O . Når begge løsningene hadde nådd 70°C ble NaF løsningen injisert i kolben med $\text{TiCl}_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$ løsningen. Løsningen av $\text{TiCl}_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$ som hadde en sterk lilla farge endret ikke synlig farge etter injisering, og det ble heller ikke observert en utfelling. For å promotere utfelling ble rundt 10ml av 20% MeOH i H_2O tilsatt. Det ble da observert en lilla utfelling. Innholdet i kolben ble så filtret og tørket. Det tørkede pulver hadde en svak lilla farge. Det ble gjennomført røntgendiffraksjonanalyse av pulveret slik vist i Figur 54 sammen med Rietveld analyse. Disse analysens bekreftet at produktet var faserent Na_3TiF_6 .



Figur 54 Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 77 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 6,80%.

Tabell 9: Struktur data for prøve 77, Na_3TiF_6 basert på røntgendiffraksjonanalyse samt relevante litteratur verdier

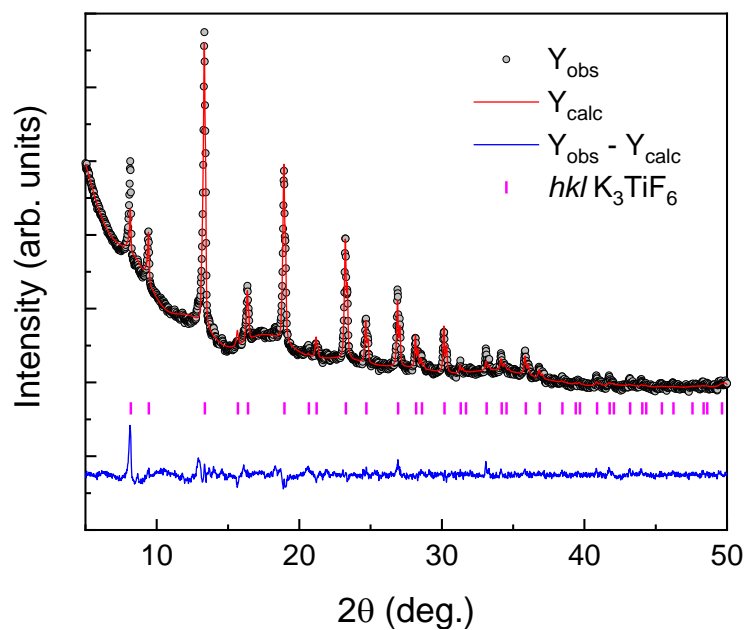
Enhetscelle parameter	Fra litteratur[1]	Fra tilpasning				
a	5.543	5,559(5)				
b	5.748	5,751(3)				
c	8.002	8.027(4)				
beta	90.29	90.196(6)				
	Fra litteratur[28]*			Fra tilpasning		
Atom	x	y	z	x	y	z
Ti	0	0	0	0	0	0
Na1	0	0	1/2	0	0	1/2
Na2	-0.0060(8)	0.4448(2)	0.2586(9)	-0.0044(2)	0.4463(1)	0.2590(1)
F1	0.0826(6)	0.2987(5)	-0.0130(1)	0.0823(4)	0.2992(6)	-0.0113(8)
F2	0.0843(7)	0.0913(8)	0.2175(9)	0.0850(9)	0.0916(2)	0.2185(3)
F3	0.8078(7)	0.6298(4)	0.4942(0)	0.8070(8)	0.6296(4)	0.4944(5)

* Atomposisjoner var ikke tilgjengelig i litteratur. Angitte atom posisjoner er for Na_3VF_6

4.1.1.6.5 Faseren K_3TiF_6

For syntesen av prøve 76 (K_3TiF_6) ble det brukt samme framgangsmetode som for prøve 48 (K_3VF_6). Dette er oppsummert i Tabell 16. For syntesen av kalium-titan kryolitten ble varm injeksjon metoden brukt. Løsningen av NaF ble lagd med 1,8g NaF løst i 6ml H_2O og løsningen av $TiCl_3 \cdot 6(H_2O)$ ble lagd med 0,4g $TiCl_3 \cdot 6(H_2O)$ løst i 5ml H_2O . Når begge løsningene hadde nådd $70^\circ C$ ble NaF løsningen injisert i $TiCl_3 \cdot 6(H_2O)$ løsningen. Den lille $TiCl_3 \cdot 6(H_2O)$ løsningen viste ingen fargeendring under eller etter injeksjon, men det ble dannet en lilla utfelling. Innholdet i kolben ble så filtrert og tørket. Sluttproduktet var et svakt lilla pulver med relativ lik farge som for Na_3TiF_6 prøven.

Det ble gjennomført røntgen diffraksjon på pulveret slik vist i Figur 55 sammen med Rietveld analyse. Dette bekreftet at prøven var faserent K_3TiF_6 .



Figur 55 Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 76 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3TiF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 5,26%.

Tabell 10: Struktur data for prøve 76, K_3TiF_6 basert på røntgendiffraksjonanalyse samt relevante litteratur verdier

Enhet celle parameter	Fra litteratur [33]*			Fra tilpasning		
a=b=c	8,7			8.713 (6)		
	Fra litteratur[65]**			Fra tilpasning		
Atom posisjon	x	y	z	x	y	z
V	0	0	0	0	0	0
N ₁ / K ₁	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
N ₂ / K ₂	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
F ₁	0.2205	0	0	0.2037(1)	0	0

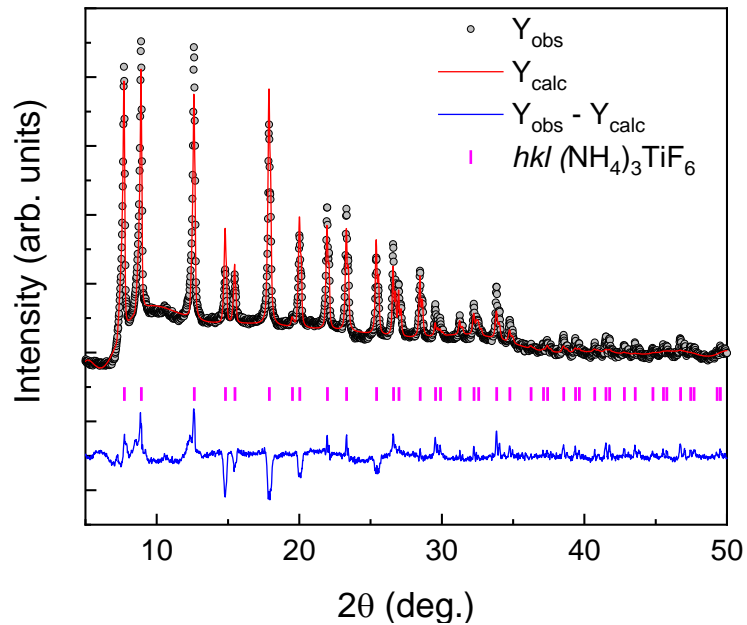
*litteratur verdier gjelder fra strukturen til K_3VF_6 .

** atomposisjoner er litteratur verdier for $(NH_4)VF_6$

4.1.1.6 Faseren $(NH_4)_3TiF_6$

For syntesen av prøve 75, $(NH_4)_3TiF_6$, ble kald injeksjon metoden brukt med samme mengde forløper og løsningsmiddel som for prøve 49, $(NH_4)_3VF_6$. Syntesebetingelser er oppsummert i Tabell 17. Det ble brukt 1,5g NH_4F og 0,5g $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. forløperne ble overført til en kolbe der 12ml H_2O ble tilsatt. Det ble dannet en lilla løsning og en lilla utfelling. Innholdet i kolben ble så filtrert og tørket. Prøven hadde samme farge som kalium og natrium kryolittene av titan.

Det ble gjennomført røntgendiffraksjonmålinger på pulver, med resultater slik vist i Figur 56 sammen med Rietveld analyse. Disse bekreftet at prøven var faserent $(NH_4)_3TiF_6$.



Figur 56: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 75 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $(NH_4)_3TiF_6$. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 8,36%.

Tabell 11: Struktur data for prøve 75, $(NH_4)_3TiF_6$ basert på røntgendiffraksjonanalyse samt relevante litteratur verdier

Enhet celle paramter	fra litteratur [65]*			Fra tilpasning		
a=b=c	9.0901			9.2089(1)		
	Fra litteratur[65]*			fra tilpasning		
atom posisjon	x	y	z	x	y	z
V	0	0	0	0	0	0
N₁ / K₁	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
N₂ / K₂	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
F₁	0.2205	0	0	0.1968(3)	0	0

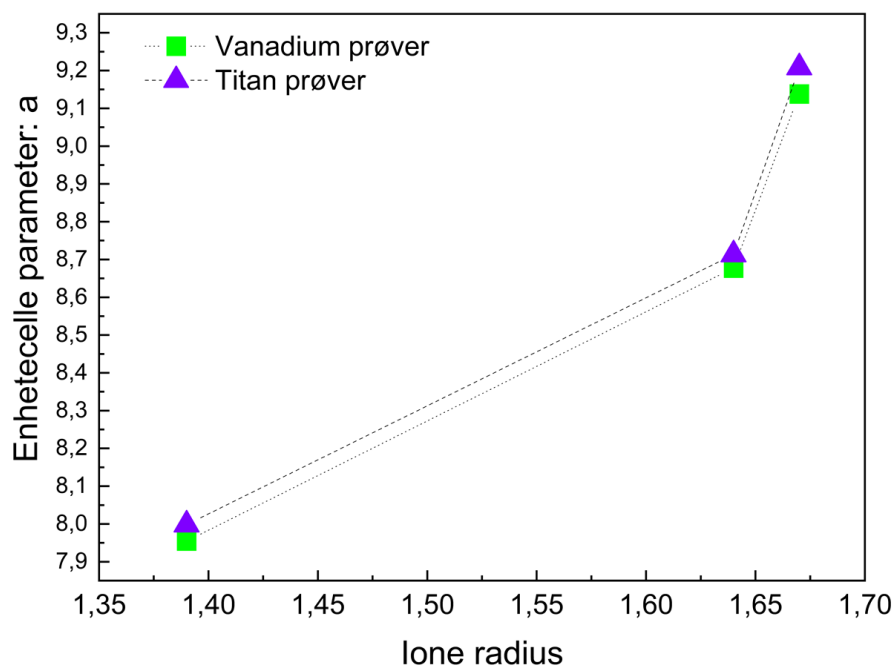
*litteratur data kommer fra strukturen til $(NH_4)_3VF_6$.

4.1.1.7 Trender for enhetscelleparametere

I Figur 57 er celleparameterne til kryolitt-prøvene plottet mot ioneradiusen til A-kationet. For å lettere sammenligne prøvene med hverandre, ble celleparameterne til de monokline prøvene regnet om til en pseudokubisk celle ved bruk av ligningen under [67].

$$a_{pseudo\ kubisk} = \sqrt{(a_{monoklin}^2 + b_{monoklin}^2)}$$

Ioneradius til natrium, kalium, vanadium, titan og ammonium ble hentet fra tabellen oppgitt i [68] og [69]. Blant de ulike kryolittene som er studert i denne oppgaven, er celleparameteren til titankryolittene større enn for vanadiumkryolittene. Dette stemmer godt med tanke på at ioneradiusen til V^{3+} er $0,64 \text{ \AA}$ mens Ti^{3+} er noe større, $0,67 \text{ \AA}$. Det samme gjelder for A-kationene. Økende ioneradius for A-kationet har stor betydning for enhetscellens størrelse. Bemerk, det er tre A kationer per B kation i krystallstrukturen. Forskjellen mellom ioneradiusen til K^+ og NH_4^+ er $0,03 \text{ \AA}$, mens forskjellen i for lengden av a-aksen i enhetcellen mellom de tilhørende kryolittene er rundt $0,4 \text{ \AA}$.

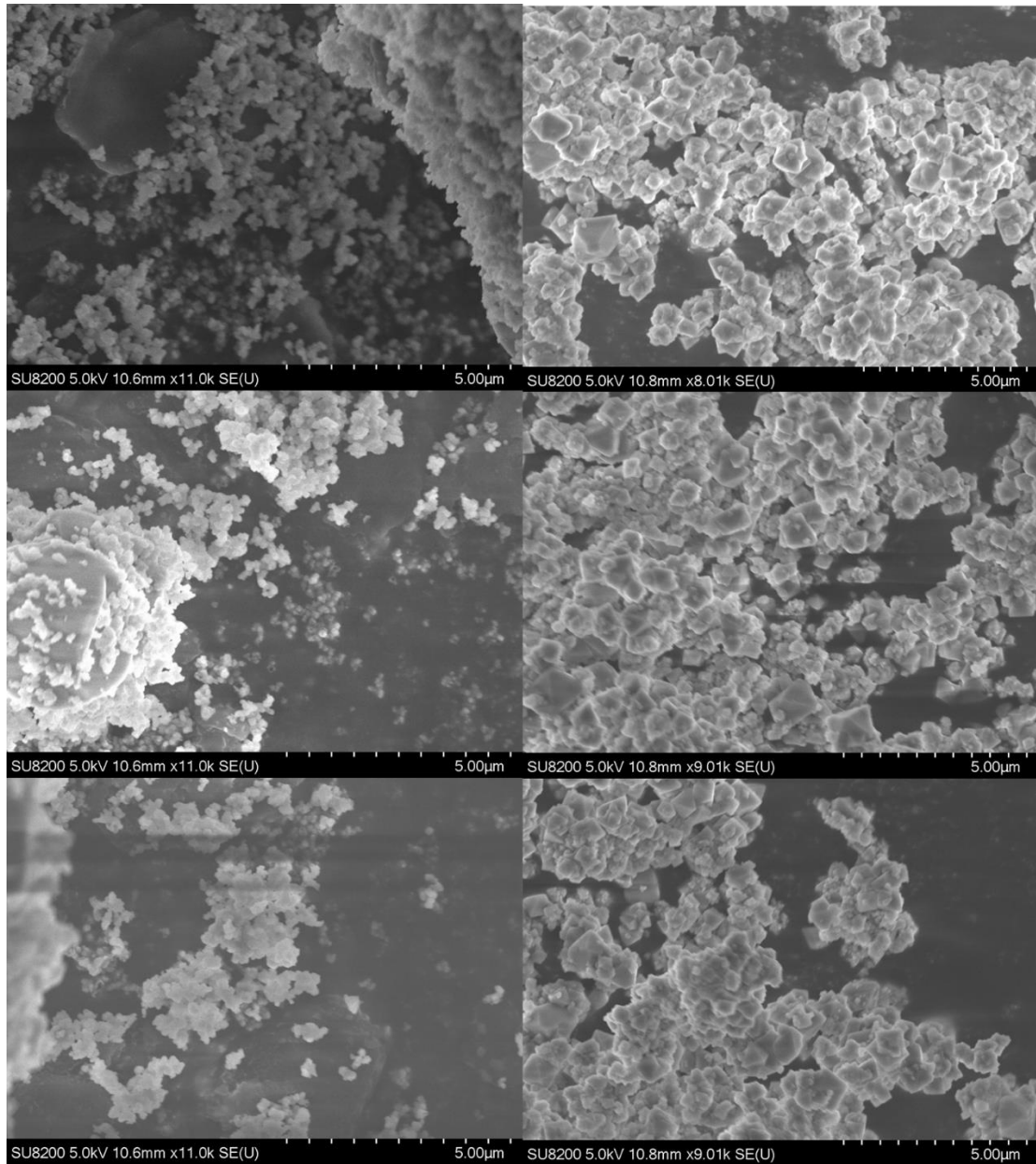


Figur 57: Ioneradius mot lengden a i enhetcellen, I plottet i plottet så har vi ved 1,39 natrium, ved 1,64 har vi kalium kryolittene, og ved 1,67 har ammonium kryolittene. Vanadium prøvene for hvert A kation er vist med grønne firkanter, og for titan er disse vist med lilla trekantene.

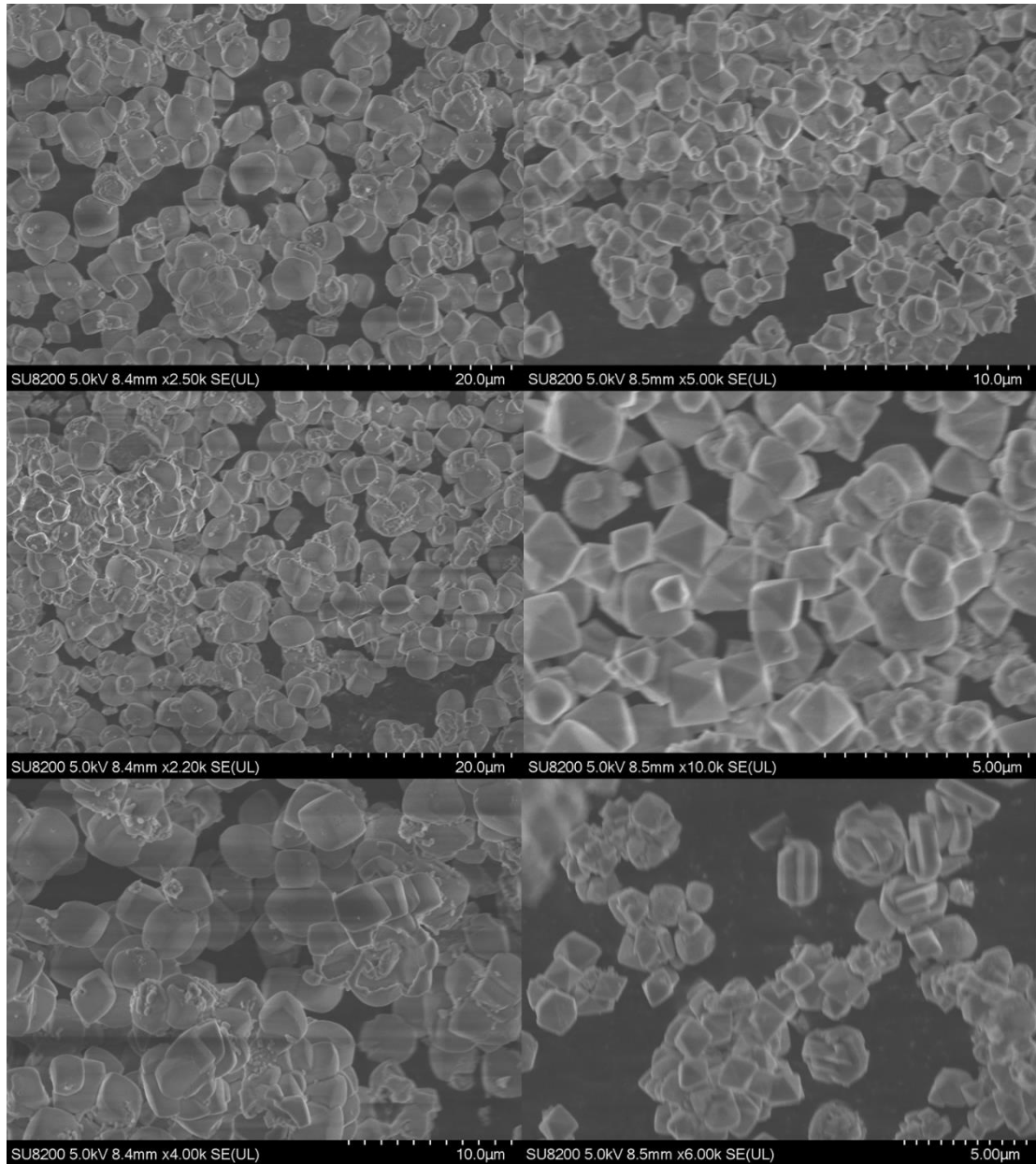
4.1.2 Karakterisering av morfologi til vanadium og titan kryolitter

I Figur 58 er SEM bilder av vanadium prøver og Figur 59 er SEM bilder av titan prøver. I bildene for kalium prøvene for vanadium og titan så ser man oktaedre i begge prøvene. Kalium-vanadium prøven har den del mindre partikler gjevt fordelt i prøven. I det nederste bilde til høyere for Figur 59 så er det observert noen plater som ikke var forventet for kalium-titan.

Natrium-vanadium prøven ser ut til å være veldig små partikler, med noen større spredt rundt. Dette kan ha vært fra dårlig prøveprep, men nytt forsøk for å ta bilder ble ikke gjennomført. Natrium-titan prøven ser ut til å være homogen med tanke på partikkel størrelse, men formene på partiklene er ikke like uniforme.



Figur 58: SEM bilder av vanadium kryolitten. Bildene til venstre er for natrium varianten og bildene til høyere er for kalium varianten



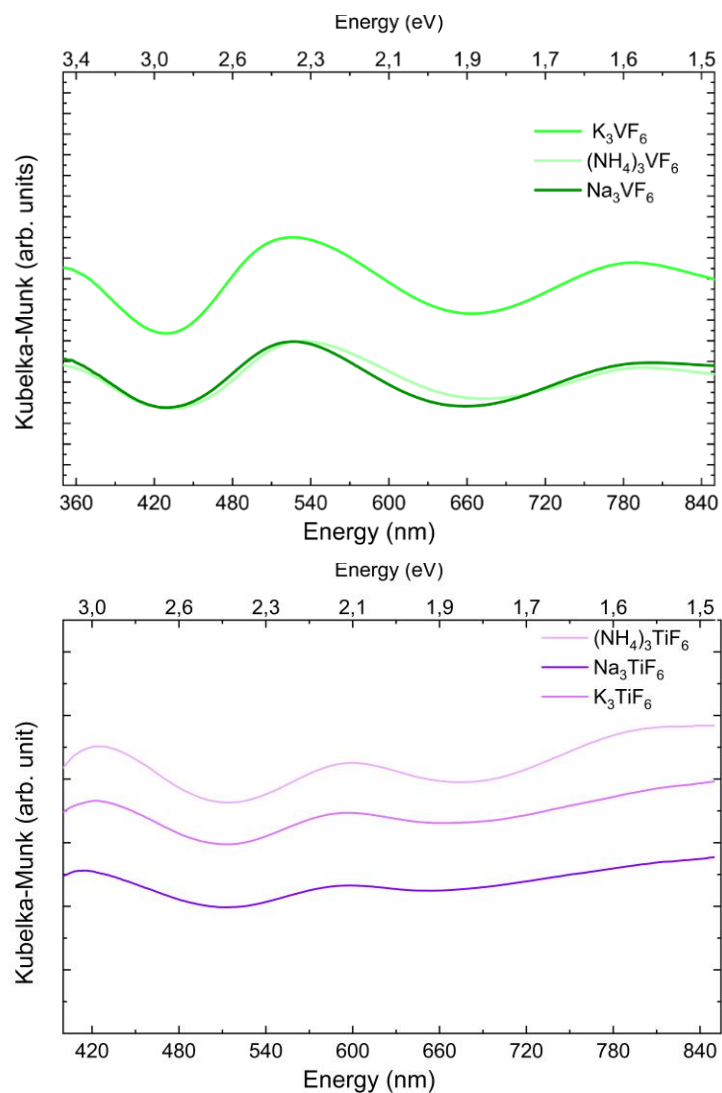
Figur 59: SEM bilder av titan kryolitten. Bildene til venstre er for natrium varianten og bildene til høyere er for kalium varianten

4.1.3. Optiske egenskaper til vanadium og titan kryolitter

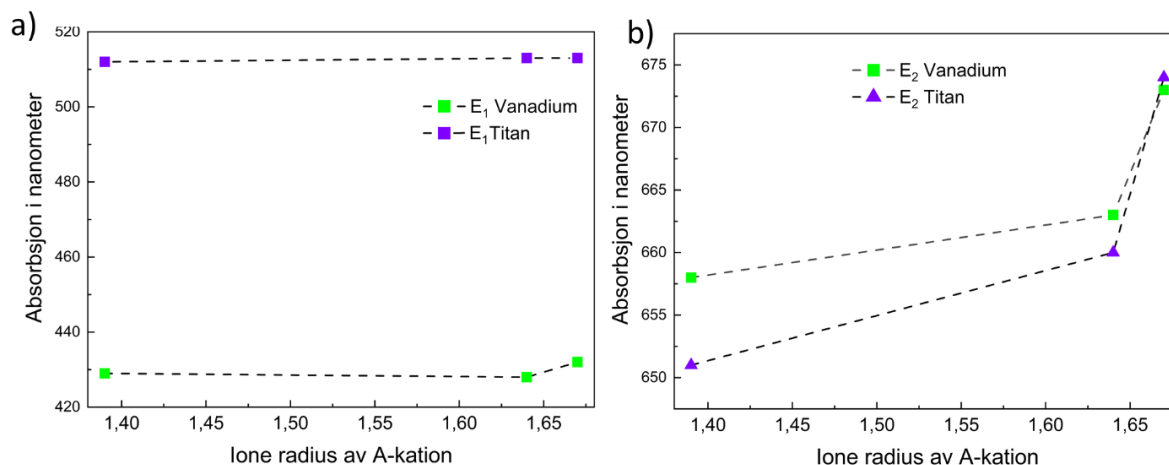
I Figur 60 viser optiske spektre til de seks syntetiserte kryolittene. Plottene viser absorpsjon plottet som funksjon av bølgelengde/energi. Lav bølgelengde tilsvarer høy energi.

Tabell 12 oppsummerer data fra disse figurene, med absorpsjonsenergier. For vanadium-kryolittene ser vi to hovedabsorpsjoner ved $\sim 430\text{nm}$ og $\sim 660\text{nm}$, og vi betegner disse for E_1 og E_2 , se Tabell 12. Vi observerer noe lignende for titan kryolittene. For titan-kryolittene er $E_1 \sim 512\text{nm}$ og $E_2 \sim 660\text{nm}$.

I Figur 61 er E_1 og E_2 plottet som funksjon av A-kationets ioneradius. Fra figuren ser vi at E_1 for titan-kryolittene og vanadium-kryolittene følger samme trend. Det er ikke er markerte forskjeller, men titan prøvene har absorpsjon ved litt høyere bølgelengder som tilsvarer lavere energi, enn tilsvarende for vanadium-kryolittene med samme A-kation. E_2 følger samme trend for begge systemene med at bølgelengden som blir absorbert øker med økende A-kation størrelse. For prøver med samme A-kation, men med forskjellig B-kation så er E_2 absorpsjonen til titan-kryolittene ved høyere energi (kortere bølgelengde) sammenliknet med Na- og K-kryolittene.



Figur 60: I plottet over er optisk spekter av Na_3VF_6 , K_3VF_6 $(NH_4)_3VF_6$, mens i plottet under er spektrene for Na_3TiF_6 , K_3TiF_6 og $(NH_4)_3TiF_6$ vist. Datasettet har blitt utjevnet for å redusere bakgrunn. Legg merke til at fargen i plottet ikke representerer den reelle fargen til prøven, alle vanadium prøvene omtrent samme grønn-farge og titan prøvene har omtrent samme lilla farge.



Figur 61: Karakteristiske absorpsjonen målt spektroskopisk for kryolitt prøvene a) absorpsjonen E₁ som funksjon av A-kation radius og b) absorpsjonen E₂ som funksjon av A-kations størrelse; der ione radius 1,39Å gjelder for natrium kryolittene, ved 1,64Å tilsvarer kalium kryolittene, og ved 1,67Å tilsvarer ammonium kryolitte

I Tabell 12 har vi oversatt absorberte bølgelengder for prøvene til de korresponderende farger. Videre er komplementærfargen også gitt. E₁ absorpsjonen for vanadium og titan kryolittene tilsvarer fargen lilla og turkis. Komplementær fargen for disse fargene er gul og oransje. E₂ absorpsjonene for kryolittene tilsvarer rødt, der grønn er komplementærfargen. Komplementærfargen for E₁+E₂ for vanadium prøvene blir rosa, mens for titan prøvene blir komplementær fargen for E₁+E₂ gul. Begge disse komplementær fargene stemmer godt overens med reell farge for kryolittene. Der vanadium kryolittene har en lys grønn farge og titan variantene har en lilla farge. I Figur 62 så er de syntetiserte kryolittprøven avbildet, der man kan se fargen på disse prøvene.

For målinger under området 400nm ikke vektlagt, på grunn av at detektoren som ble brukt ikke er optimal for dette energi-området..

Tabell 12: Oppsummering av optisk data bearbeidet fra spektre for kryolitt prøvene, E₁ tilsvarer den første dalen i hvert spekter, E₂ tilsvarer den andre dalen i hvert spekter. I kolonnen til høyere for E₁ og E₂ tilsvarer fargen på bølgelengden som ble absorbert og i kolonnen til høyere for det er komplementær fargen gitt. De siste to kolonnene i tabellen er komplementær fargen for E₁ + E₂, den siste kolonnen er fargen til prøven gitt.

prøve	E ₁ i nm	Tilsvarende farge	Komp. farge E1	E ₂ i nm	Tilsvarende farge	Komp. farge E2	Komp. Farge E1 + E2	reel farge på prøven
Na ₃ VF ₆	429	lilla	gul	658	rød	grønn	rosa	lys grønn
K ₃ VF ₆	428	lilla	gul	663	rød	grønn	rosa	lys grønn
(NH ₄) ₃ VF ₆	432	lilla	gul	673	rød	grønn	rosa	lys grønn
Na ₃ TiF ₆	512	turkis	oransje	651	rød	grønn	gul	lilla
K ₃ TiF ₆	513	turkis	oransje	660	rød	grønn	gul	lilla
(NH ₄) ₃ TiF ₆	513	turkis	oransje	674	rød	grønn	gul	lilla



Figur 62: Kryolitt prøvene syntetisert. Fra venstre til høyre har vi (NH₄)₃TiF₆, Na₃TiF₆, K₃TiF₆, K₃VF₆, (NH₄)₃VF₆ og Na₃VF₆

4.2 Fluorid perovskitter

Utgangspunkt for syntese og målinger av kalium-baserte perovskitt er studier av tilsvarende natrium perovskitter med samme B-kation elementer og støkiometri. Synteseoppsumering, røntgendiffraksjon og de optiske datasettene er i Appendiks.

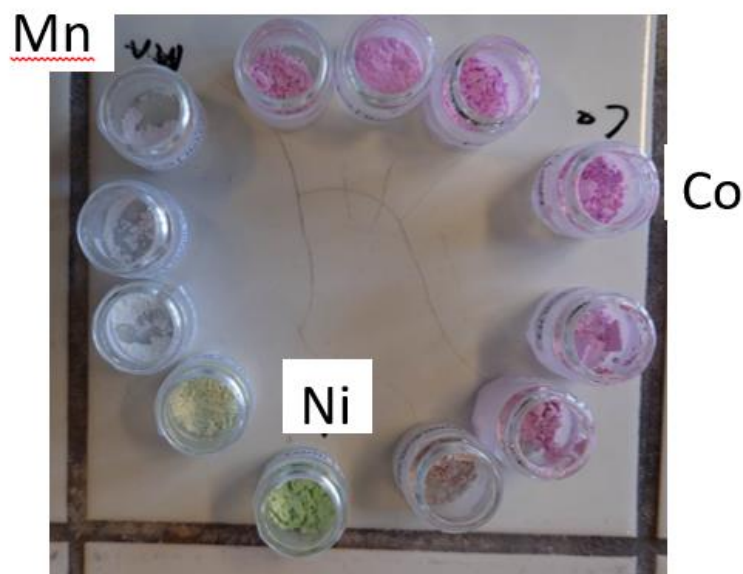
Optiske datasett er vist fra Figur 89 til Figur 100 og røntgendiffraskjon er vist fra Figur 101 til Figur 112

I dette kapitlet blir syntese, strukturen og sammenligning av celleparametere til kalium perovskitter beskrevet etterfulgt av optiske data.

4.2.1 Syntese av kalium fluorid perovskitter

I dette arbeidet var det spesielt ønskelig å se på syntese av fluorid-perovskitter med to B-kationer, med mulighet enten for fast oppløselighet eller for dannelse av dobbeltperovskitter. Slike prøver er tidligere ofte syntetisert med kerammetoden, der støkiometri er lettere å kontrollere enn ved utfellinger. Hensikten med å gjøre dette med våtkjemisk utfelling, var for å se hvor nærme det er mulig å komme til ønsket forhold mellom B-kationene ved denne metoden. Prøvene som skulle bli syntetisert var planlagt å bli fastoppløselighetsfaser av nikkell, kobolt og mangan med formelen $KB_{1-x}B_xF_3$ for B= Ni, Co og Mn, der $x=0, 0.2, 0.5, 0.7$.

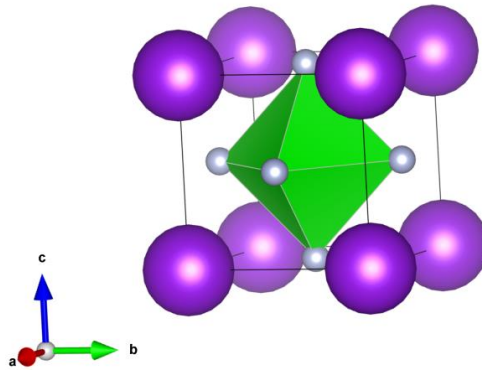
Syntesebetingelser av kalium prøvene er oppsummert i Tabell 18. For syntese av disse prøvene ble varm injeksjons metoden brukt. Syntesene ble gjennomført ved å lage to løsninger, en med KF og en klorid løsning der en eller to klorider ble løst opp sammen. Kloridene brukt for disse løsningene er $CoCl_2 \times 6H_2O$, $MnCl_2 \times 4H_2O$ og $NiCl_2 \times 6H_2O$. Når løsningene nådde $70^\circ C$ ble KF løsningen injisert i klorid -løsningen. Fargen på løsningen og bunnfallet varierte med kloridene og mengden av disse brukt. Innholdet i kolben ble så filtrert og tørket. I Figur 63 så er alle prøvene avbildet, der man kan se farge variasjon mellom sammensetningene.



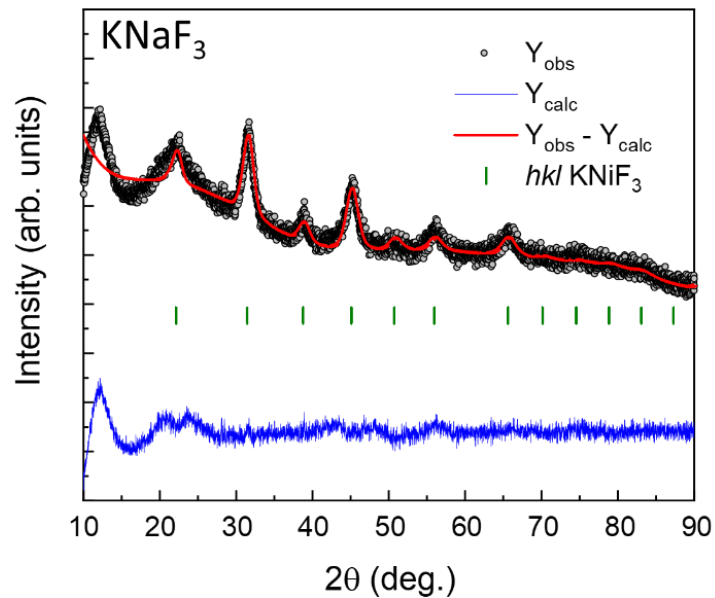
Figur 63 Bilder av Kalium-baserte fluorid-perovskitter syntetisert i dette arbeidet. Bildet viser hvordan fargen til prøven endrer seg med sammensetningen på B-plass i perovskitten.

4.2.2 Røntgendiffraksjon og struktur til kalium fluorid perovskitter

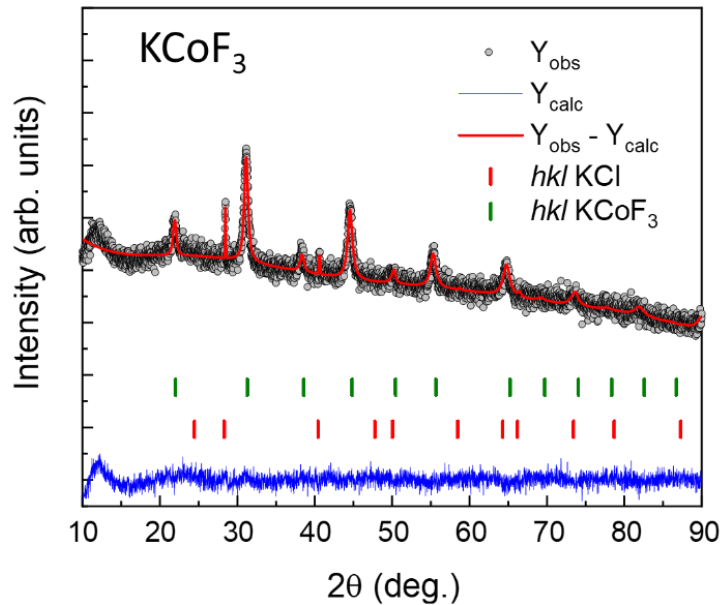
Alle produktene er kubiske og krystalliserer i romgruppen $Pm-3m$, slik vist i Figur 64, der forskjellen mellom de forskjellige prøvene kun er atomet i midten av oktaedret. Vi forventet derfor ganske like diffraktogrammer fra alle prøvene, dvs med de samme toppene, men kun forskjøvent ut ifra enhetcellens størrelse som varierer ut ifra B-kationet. Perovskitt prøvene viser høyere bakgrunn i røntgendiffraktogrammet enn kryolittene. I Figur 65, Figur 66 og Figur 67 er prøvene uten substitusjon vist, de resterende diffraktogrammene er vist i Appendiks fra Figur 71 til Figur 79. Bakgrunnen skyldes i stor grad fluorescens fra kobolt og mangan. Selv om det ble brukt detektor innstillinger for å redusere dette, så er det fortsatt en del bakgrunn. Det andre som er ganske tydelig ved disse diffraktogrammene, er (halvverdi)bredden på toppene. Sammenlignet med kryolitt prøvene så er bredden på toppene større. Dette kan være på grunn av at forskjellige instrumenter ble brukt, men mest trolig på grunn av partikkel størrelse, der perovskitt partiklene er mindre.



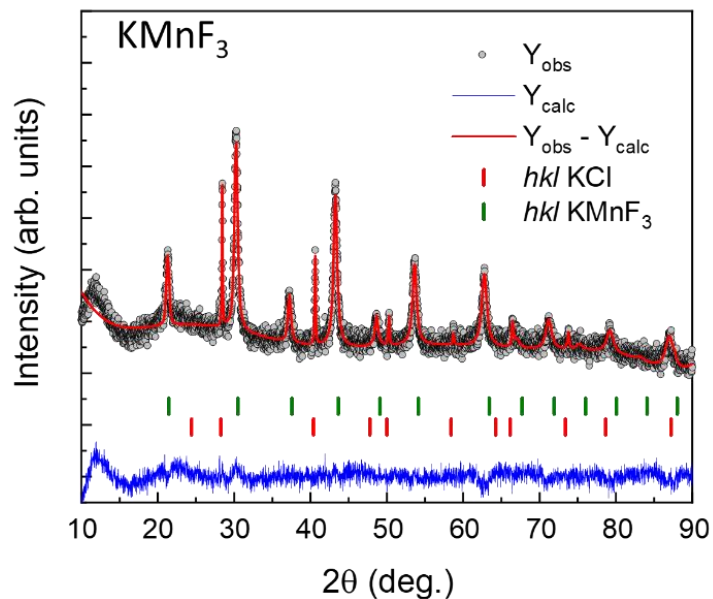
Figur 64: Strukturen til en kubiske perovskitt, romgruppen $Pm\bar{3}m$. Dette eksempel viser KNiF_3 , der det grønne oktaederet har nikkell atomet i midten, store lilla kuler i hjørnene er kalium, og grå små kuler er fluor.



Figur 65: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KNiF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KNiF_3 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 13,89%.



Figur 66: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KCoF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KCoF_3 og rød vertikale linjer viser hkl plan fra KCl. Prøven inneholder 94,75% KCoF_3 og 4,25% KCl, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 7,96%.



Figur 67: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KMnF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerede diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KMnF_3 og rød vertikale linjer viser hkl plan fra KCl. Prøven inneholder 90,80% KCoF_3 og 9,20% KCl, prosentene er gitt i masseprosent, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 14,456%.

Tabell 13 viser lengden på enhetscelleparameter a for alle sammensetningene. Sammenlignet med litteratur verdier så stemmer disse godt overens, med noe større avvik for KNiF_3 prøven.

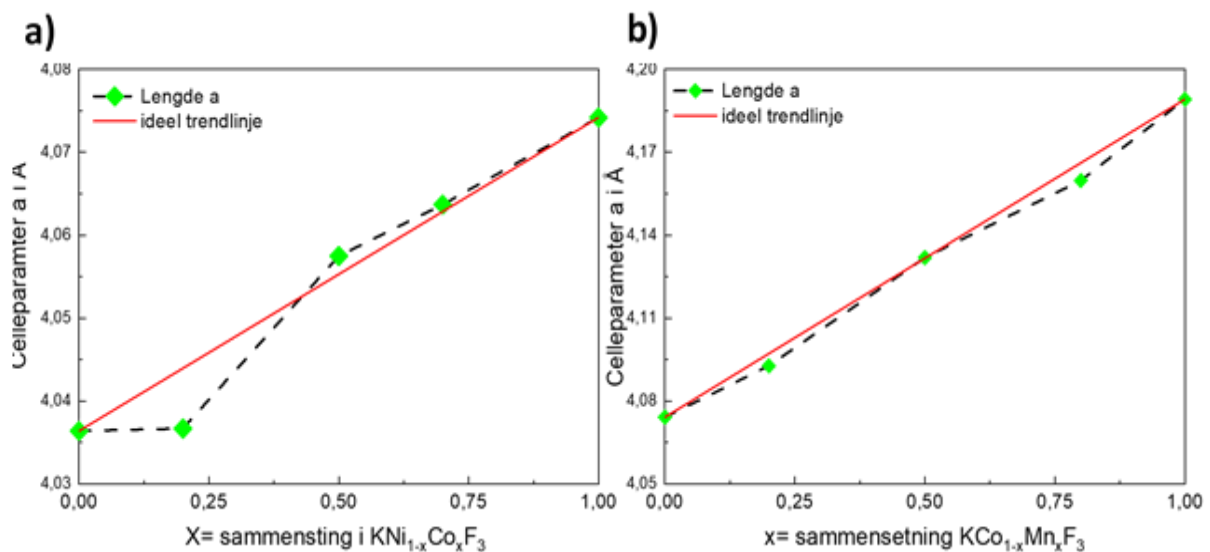
Som nevnt over så er det vanskelig å kontrollere støkiometrien ved utfelling. For å få en tilnærming på innholdet av de forskjellige B-kationene så er enhetscellelengden plottet som funksjon av substitusjonsgrad i Figur 68. Dette ble gjort for nikkell-kobolt og kobolt-mangan systemene. For nikkell-mangan var det fase-separasjon under syntesen som gjør denne tilnærmingen dårlig egnet.

I plottet for nikkell-kobolt systemet ser vi at prøven som skulle være $\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$, har veldig lik celleparameter som prøven med bare nikkell. Dette antyder at den inneholder veldig lite kobolt, for de resterende prøvene i dette systemet stemmer bra med den ideelle trendlinjen. I plottet for kobolt-mangan systemet stemmer alle prøvene godt med den ideelle trendlinjen.

Tabell 13 Cellelengde a i Å for hver av de syntetiserte kalium perovskittene. Tallene i parentes er usikkerheten fra tilpasningen. I kolonnene til høyere er celleparametere fra litteratur for prøvene med bare et B-kation

Prøve	Celleparameter a i Å	Prøve	Celleparameter a i Å
KNiF_3	4,0364(3)	KMnF_3	4,1892(4)
$\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$	4,0367(4)	$\text{KNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3^*$	
$\text{KNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$	4,0575(3)	→ KNiF_3	4,0361(3)
$\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$	4,0637(3)	→ KMnF_3	4,1528(2)
KCoF_3	4,0742(1)	$\text{KNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3^*$	
$\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	4,0928(2)	→ KNiF_3	4,0865(9)
$\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	4,1319(3)	→ KMnF_3	4,1700(3)
$\text{KCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	4,1598(4)	$\text{KNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	4,1798(7)
Prøve	Litteratur verdi i Å[70]		
KMnF_3	4,1894		
KNiF_3	4,0257		
KCoF_3	4,0755		

* Syntese av disse prøvene ga fase-separasjon, og det er derfor gjort Rietveld tilpasninger av de to endefasene for disse prøvene.

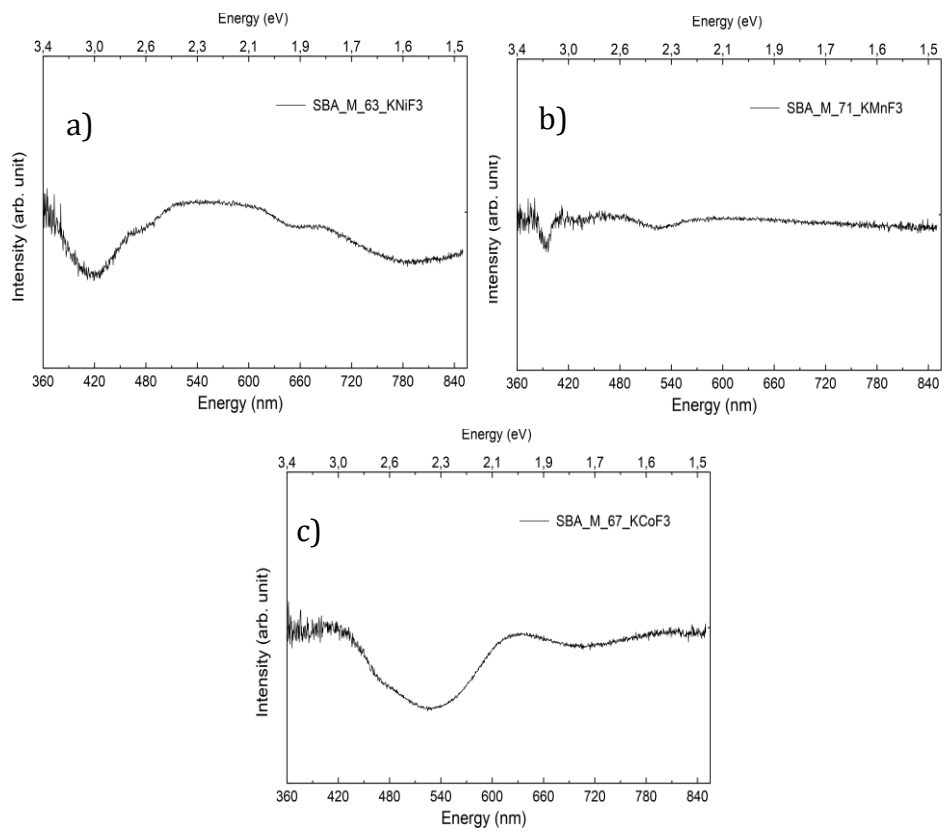


Figur 68 a) celleparameter a som funksjon av kobolt substitusjon i KNiF₃ og b) celleparameter a som funksjon av mangan substitusjon i KCoF₃

4.2.3 Optiske data for kalium fluorid perovskitter

Det ble gjenopført optiske målinger på disse prøvene på lik linje som kryolittene. Disse optiske spektrene har mindre veldefinert struktur og er mer kompliserte. I Figur 69 så er de optiske spektrene for KNiF₃, KCoF₃ og KMnF₃ vist. De resterende spektrene for prøvene der det er gjort substitusjon er i Appendiks fra Figur 80 til Figur 88. Fra spektrene så kan vi se at alle prøvene absorberer ved forskjellige bølgelengder som er forventet med tanke på at de har forskjellige (3d-kationer og) farger som vist i Figur 63. Hver av disse prøvene har også forskjellig antall svake absorpsjoner, noe som bidrar til kompleksiteten for analyse av disse.

Detaljert analyse er ikke gjennomført, men vi legger likevel merke til at KNiF₃ har en absorpsjon rundt 420 nm og KCoF₃ rundt 535 nm. Komplementærfargen er omtrent grønn og rosa-lilla, noe som stemmer godt med Figur 63. De resterende spektrene med substitusjon er vanskelige å tyde.



Figur 69 Optiske absorpsjon spektre for a) KNiF_3 , b) KMnF_3 og c) KCoF_3

5. Diskusjon

5.1 $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ syntese

Under første synteseforsøk av $\text{TiCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ var utbytte overraskende lavt, med tanke på syntesemetoden brukt. Stegene var gjennomført i samme kolbe, uten at noen av koblingene ble byttet underveis. Etter at titan var løst opp, ble det byttet fra argongjennomstrømming til vakuum, samtidig som at utgangen for argon ble smeltet igjen før vakuumpumpen ble skrudd på. Etter tørking var det ikke tegn til at noe av trikloridet var i kjølefellen, og isen som ble dannet var ikke farget. Etter isen ble tinet, var det ikke indikasjoner for titanoksid, som eventuelt kunne ha blitt dannet fra titantetraklorid ved oksidasjon av titantriklorid. I oljen og filteret til vakuumpumpen var det heller ikke indikasjoner at pulver eller lignende.

Det lave utbyttet kan skyldes av dannelse av flyktige titanoksiklorider. Det er mulig at oksygen har blitt introdusert i kolben under avdamping av løsningen under vakuumpumping. Det mest realistiske stedet for oksygen inntak er mellom kolben og adapteret brukt for gjennomstrømming og vakuum. Under andre syntese forsøk, ble mer vakuumfett og teflonteip brukt mellom kolbe og adapter. Dette så ut til å løse problemet, ettersom utbyttet økte betraktelig, men med samme hovedprosedyre. Denne hypotesen er dog ikke en god forklaring ettersom det ikke hadde kommet i kjølefellen som var på samme temperatur som flytende nitrogen, ca -195°C .

En annen mulig forklaring er at titantetraklorid, titantriklorid eller titanoksiklorid ble dannet under oppløsning av titan i HCl, og at argongjennomstrømming kan ha fraktet disse ut av kolben og videre inn til avtrekket.

5.2 Løselighet av kryolittfasene

Løseligheten til de syntetiserte kryolittfasene er ukjent, ettersom dette ikke ble testet i dette studiet og at litteratur ikke har angitt løselighetsdata for disse forbindelsene. Vi vet fra litteratur at NH_4F har bedre løselighet enn KF som igjen er mer løselig enn NaF. Vi kan anta at løseligheten til kryolittene til å være mindre enn for det aktuelle alkalifluoridet for syntesen av prøvene. Vi kan begrunne dette med at for å utfelling av kryolitten, må løseligheten være mindre enn for de brukte forløperne. På dette grunnlaget så er det

mulig at ammonium baserte kryolitter er mer løselige enn natrium kryolittene, men det foreligger ikke data eller forsøk som kan understøtte dette.

Det som kan sies med sikkerhet er at Na_3VF_6 er løselig i vann med tanke på syntese 6, 7, og 10. Under disse syntesene ble det ikke observert utfelling, noe som tyder på konsentrasjonen av løsningene ikke var tilstrekkelige for å nå metningspunktet.

5.3 Dannelsen av $\text{K}_2\text{VF}_5 \times \text{H}_2\text{O}$

Under syntese av K_3VF_6 ble det oppdaget at K_2VF_5 ble dannet, enten som produkt direkte i syntesen eller under vasking av prøven. Tilsvarende forbindelse ble ikke observert for de øvrige prøvene. Dette kan mulig bli forklart at løseligheten til $\text{A}_2\text{VF}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ fasen for natrium og ammonium, er langt større enn tilsvarende for kryolitt fasene. K_2VF_5 fasen har trolig tilsvarende grønnfarge som kryolitten, da det under vasking ikke ble observert farge endring i pulveret. Dessverre hadde prøven dekomponert før optiske målinger kunne bli gjennomført.

Siden K_3TiF_6 ble syntetisert en gang ut ifra tilsvarende betingelser som ga faserenn K_3VF_6 , så er det uklart om også $\text{K}_2\text{TiF}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ kan bli dannet eller om dette bare gjelder kalium-vanadium systemet.

5.4 Varm og kald injeksjon

Kald injeksjon ga gode resultater for ammonium prøvene, men for natrium og kalium har metoden ikke blitt helt optimalisert enda. Grunnen til at kald injeksjon metoden har vært vellykket for ammonium prøvene skyldes hovedsakelig NH_4F sin høye løselighet i vann. For syntese av natrium-vanadium og kalium-vanadium fluorider med kald injeksjon metoden, så har kryolitt fasen blitt dannet, men med forurensinger tilstede. Dette skyldes trolig dårlig løselighet av startmaterialer, siden reaksjonene alt skjer ved romtemperatur.

Selv med disse forurensingene så er metoden anvendbar for rask utprøving av om mulige kompleksfluoridfaser kan bli dannet for et gitt system; det vil si ved at et alkalifluorid og et kloridsalt fort kan bli blandet sammen, filtrert, tørket og analysert. Metoden er trygg å gjennomføre ettersom fluorid holdige løsninger ikke trenger å bli overført ved bruk av nåler for løsninger som er forhåndsvarmet. Denne metoden ser ut til å egne seg bedre for

synteser der de brukte forløperne er veldig lettløselige, ettersom disse holder seg i løsning og bare ønsket produkt felles ut

Varm injeksjon har blitt brukt for å syntetisere de fleste av kryolitt prøvene i dette arbeidet. En fordel er at forløperne er mer løselige ved høyere temperaturer. Dette gir løsninger med høyere konsentrasjoner enn ved kald injeksjon metoden, noe som bidrar til lettere å nå utfellingspunktene for kryolitt fasene. Metoden har vist seg å gi faserene produkter. Men det var nødvendig med en serie av forsøk for å optimalisere betingelsene for å oppnå dette. Denne metoden har mer fareaspekter enn kald injeksjon, ettersom varme fluoridholdige løsninger må bli injisert med nåler. Synteseblandingen i kolben må dessuten bli filteret med samme temperaturer som ble brukt for syntesen, ettersom at nedkjøling kan medføre at start reaktantene felles ut igjen.

5.5 Strukturdata til kryolitt prøvene

Generelt finner vi for kryolitt prøvene at enhetscelleparametere er signifikant forskjellige fra litteratur verdier. Disse forskjellene kan bli forklart med mulige defekter eller forurensinger.

Siden vanadium(III) og titan(III) er relativt ustabile oksidasjonstrinn (i oksygenholdig atmosfære) så kan disse lett bli oksidert til vanadium(IV/V) og titan(IV). Dette kan muligens føre til dannelse av oksyfluorider, mens det er mindre sannsynlig at oksidasjonene blir kompensert med at mer fluor inntar i strukturen. Dette av plassmessige (strukturelle) årsaker.

Det andre alternative som er mer sannsynlig, er innføring av enten OH^- eller Cl^- ioner på fluor plassene i strukturen. Prøvene er lagd med våtkjemiske metoder i H_2O så det er høy sannsynlighet for at dannede partikler har overflatevann til stede etter syntese. Under syntese kan H_2O reagere med F^- for å så danne $\text{HF} + \text{OH}^-$. Disse OH^- ionene kan så binde seg til B kationet under utfelling. Det samme gjelder for Cl^- ettersom at B-kation forløperen er et kloridsalter. En mulighet for å sjekke om det er klor i prøven kan bli gjort ved målinger med EDX. Det kunne også ha blitt undersøkt gjennom titrering med AgNO_3 . Det vil si, etter syntese så kunne man ta litt av prøven og løse den opp i vann, og hvis prøven inneholdt klorid ville dette bli felt ut som hvitt AgCl .

Det at andre anioner går inn i strukturen, kan være en mulig forklaring på at K_3VF_6 syntetisert i dette arbeidet var kubisk og ikke monoklin. I artikkelen[30] ble K_3VF_6 syntetisert våtkjemisk ved romtemperatur, og løsningsmidlet som ble brukt var MeOH og med V-acac som forløper. Artikkelen angit at strukturen fra deres tilpasning er monoklin. Så det er sterk indikasjon at valg av løsningsmiddel, temperatur og forløper har en sammenheng med kjemisk sammensetning på produktet og dermed på strukturen. Uten videre studier er det ikke mulig å si noe om det er hydroksid og/eller klorid forurensinger eller om det er på grunn av temperaturen, som har gitt den kubiske strukturen for denne prøven.

Nøytron eller synkrotronrøntgenstudier vil være et viktig verktøy for å få mer informasjon om strukturene og eventuelle forurensinger av prøvene.

5.6 Stabiliteten av kryolittene

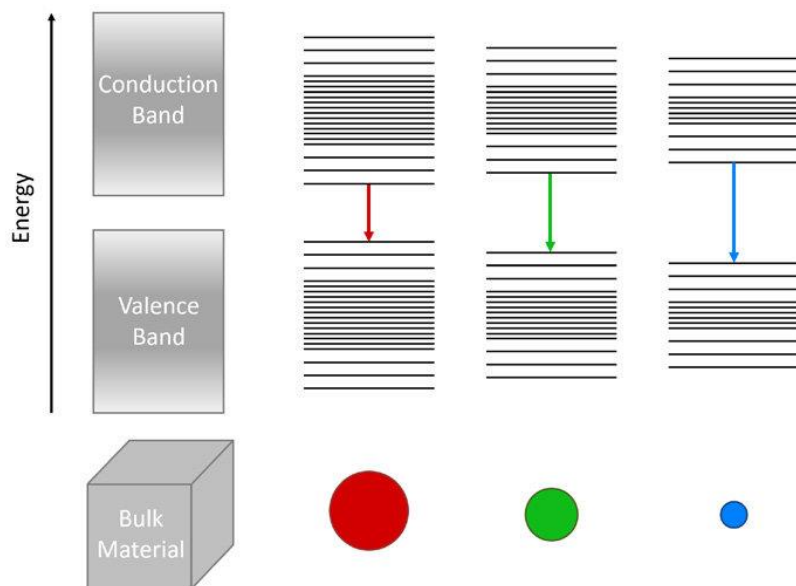
Lagringen av prøvene har vært noe utfordrende. Mange av prøvene dekomponerte eller reagerte selv om de var oppbevart i hanskeboks, med oksygen og vann nivåer på under 1ppm. Dette kan muligens skyldes at det er overflate- eller krystallvann i prøven. Disse kildene til vann (oksygen) kan over tid reagere med vanadium og titan i prøvene, og føre til oksidasjon. Av alle prøvene som har blitt syntetisert i vanadium systemene, ser det ut som natrium prøvene er minst sensitive og ammonium er de mest sensitive. Dette er ikke bekreftet med målinger, men fra farge endring som har blitt observert over tid. For at dette skal bli minimert så er en forbedret tørkemethodene trolig påkrevd.

5.7 Perovskitt fluorider

Perovskitt syntesene for kalium-systemene var generelt vellykket, med tanke på å danne fastoppløslighetsfaser med multi B-kationer. Det er noen unntak, for eksempel for $KNi_{0,8}Co_{0,2}F_3$ som ikke samsvarte med den ideelle trendlinjen. For $KNi_{0,8}Mn_{0,2}F_3$ og $KNi_{0,5}Mn_{0,5}F_3$ ble det observert fra røntgendiffraskjon at disse ikke dannet en fast oppløsning, men i stedet var separert i to ulike faser. Fra Rietveld analyser gjennomført så er det varierende mengde med KCl forurensinger i de aller fleste av prøvene. Dersom det hadde vært inkludert et ekstra vaskesteg etter filtrering eller mer H_2O var tilsatt under syntese, så ville disse ikke ha vært til stede i sluttproduktet.

Generelt sett, så har alle prøvene ganske brede topper fra røntgendiffraksjon, noe som tilskrives liten partikkel størrelse fra fellingsreaksjonene. Ved bruk av røntgendiffraksjon så er tommelfinger reglen at mindre partikkelstørrelse gir bredere topper. Dette gjør at strukturanalysene som er gjennomført ikke nødvendigvis gir helt korrekte enhetscelleparametere dersom toppene skulle overlappe for mye. Men både nikkel og kobolt perovskittene er funnet å ha ganske lik celleparameter (a) som angitt i litteratur. Mangan prøven derimot viser en signifikant forskjell i celleparameteren a. Det ble ikke tatt SEM bilder av disse prøvene ettersom de viste mye oppladning. EDX ville vært en nyttig måleteknikk for å bestemme forholdet mellom B-kationene i blandfasene.

Partikkel størrelse vil kunne påvirke de optiske målingene, ettersom størrelse og båndgap kan være sterk relatert, for nanomaterialer. Figur 70 viser hvordan båndgapet endrer som funksjon av størrelse. I figuren ser man at mindre partikler av samme materiale vil ha et større båndgap. Om perovskitt prøvene har dannet små partikler at slike nanoeffekter får betydning, så vil dette blåsskiftet påvirke de foretatte målingene.



Figur 70: Figur som viser hvordan bulk materiale til mindre partikler og hvordan båndgapet er relatert til størrelsen, der båndgapet blir større. Figuren er hentet fra [71]

Det er en rekke fordeler med den benyttede syntesemetoden. Komplekse fluorider kan lett bli dannet med milde betingelser, noe som egner seg bra for lav-valent metaller ioner. Dette gjelder spesielt tilfeller der produkter med kerammetoden muligens ville dekomponere på grunn av den høye temperaturen som ville vært nødvendig for å få tilstrekkelig diffusjon. Metoden ser også ut til å være suksessfull for å lage multi B-kation prøver. Dette kan også bli gjennomført med kerammetoden, men prøvene ville trolig ikke være atomært homogene på samme nivå, som man får ved våtkjemiske metoder, uten gjentatte knusinger og varmebehandlinger over relativt lang tid. Kerammetoden vil gi bedre krystallinitet som er en fordel med tanke på struktur analyser og optiske målinger.

Perovskitt prøvene som ble syntetisert, har vært oppbevart i laboratoriet, og viser ikke tegn til dekomponering. Dette betyr at nikkell(II), kobolt(II) og mangan(II) fluorid perovskittene er stabile i luft i motsetning til kryolittene. Dette gir mening ettersom at alle de nevnte innskudsmetallene er stabile i oksidasjonstrinn 2+. Men også her er det usikkerheter med tanke på Cl⁻ eller OH⁻ forurensninger i krystallittene.

6. Konklusjon

I denne masteroppgaven har kompleksfluorider i med kryolitt og perovskitt krystall struktur blitt syntetisert ved milde våtkjemiske utfellingssynteser og blitt karakterisert med XRD og optiske målinger (VIS).

Kryolitt prøvene A_3BF_6 ($A=Na, K$ $B=V,Ti$) ble syntetisert ved varm injeksjon ved bruk av løsninger av NaF eller KF og VCl_3 eller $TiCl_3 \times 6H_2O$. Sistnevnte forløper var selv syntetisert på lab ettersom kommersielle forløpere av titan(III) ikke passet med valg av syntesebetingelser, for eksempel ved at de ikke hadde høy nok løselighet, noe som var tilfellet for TiF_3 . Kommersielle $TiCl_3$ løsninger er tilgjengelig, men har enten for lav konsentrasjonen eller inneholder aluminium, noe som vil bidra til mulige forurensinger i sluttproduktet.

Na_3BF_6 ($B=V,Ti$) krystalliserer i den monokline romgruppen $P2_1/n$, noe som stemmer med litteraturen for disse fasene. K_3BF_6 ($B=V,Ti$) krystalliserer ut ifra gjennomførte tilpasninger i den kubiske $Fm\bar{3}m$ romgruppen. K_3BF_6 ($B=V,Ti$) er dokumentert i litteraturen både i den kubiske og monokline strukturen, men fra tilpasninger gjennomført var det den kubiske varianten som er oppnådd i syntesene.

Kryolitt prøvene $(NH_4)_3BF_6$ ($B=V,Ti$) ble syntetisert ved kald injeksjon der ammoniumfluoridet og kloridsaltet av enten vanadium eller titan ble brukt som forløper. Begge prøvene krystalliserer i den kubiske romgruppen $Fm\bar{3}m$ ut ifra røntgendiffraksjon analyser.

Selv om kald injeksjon ble brukt for å syntetisere kryolitter med natrium og kalium, var ikke disse like vellykkede med tanke på renhet. Dette skyldes løsligheten av forløpere og sluttprodukt. Med mer optimalisering av kald injeksjonsmetoden for disse systemene, så virker det lovende at dette kan være en mulig syntesemetode. Kryolitten ble dannet i disse forsøkene med natrium og kalium, men inneholdt foruresninger.

Fra trendlinjen for enhetcelledimensjonene til de forskjellige prøvene, observeres at enhetcellene endres både som funksjon av B-kation og A-kation ioneradius. Titan prøvene har litt større enhetcelle enn vanadium prøvene for alle A-kationer, noe som er forventet

ettersom Ti^{3+} har større ioneradius enn V^{3+} . Enhetscellen øker også fra Na^+ til K^+ til NH_4^+ grunnet økende A-kation størrelse.

Ut ifra de optiske dataene som har blitt innsamlet for kryolitt prøvene, ser vi en trend. De to energi absorpsjonene for kryolitt stemmer med forventet farge av prøven. Alle prøvene følger tilsvarende trend, der E_1 ikke ser ut til å være påvirket av B kationet. Alle prøvene i vanadium systemet har E_1 absorpsjon på ca 430 nm, mens titan-prøvene har sin E_1 absorpsjon på ca 513 nm. For E_2 så følger begge systemene samme trend, der E_2 øker ettersom A-kationet blir større.

Perovskitt prøvene for kalium som A-kation og Ni, Co, Mn som B-kation, ble syntetisert med varm injeksjonsmetoden. Fra røntgendiffraksjon analyse av enhetscellen til disse prøvene observeres at celleparameteren a endrer seg som funksjon av substitusjonsnivå i de forskjellige systemene Ni-Co, Co-Mn og Mn-Ni.

For systemet av $\text{KCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3$, for $X= 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1$, observeres at alle bestemte verdier for enhetscellen stemmer godt med den ideelle trendlinjen for celleparameteren a . Vi ser en linær økning for enhetscelleparameteren a som funksjon av substitusjon, noe som er forventet ettersom mangan har større ioneradius enn kobolt. For systemet Ni-Co, så ser vi en tilsvarende linær økning, men de fleste datapunktene avviker mer fra den lineære trendlinjen enn i Co-Mn systemet. For Ni-Mn systemet så opptrer en fase-separasjon for to av tre prøver med substitusjon.

Dette arbeidet viser at syntesemetoden varm-injeksjon kan bli brukt for å lage perovskitter som inneholder flere B-kationer, og er spesielt vist med kalium som A-kation. Resultater fra røntgenanalyse er påkrevd for å sammenligne data for prøvene med de for endefasene, slik at man kan vurdere at ønsket støkiometri er oppnådd. For en vellykket syntese er det viktig at løsligheten og ioneradiusen til begge B-kationene må være relativt like for å oppnå et faserent produkt uten at fase-separasjon finner sted.

7. Perspektiv

Det er flere åpne spørsmål knyttet til krystallstrukturene for de fremstilte kryolittene. Dette er muligens på grunn av en kombinasjon av årsaker; at andre anioner enn fluor er bygget inn i strukturen som ligander, at dette eventuelt er knyttet til oksidasjon av små mengder vanadium(III) og/eller titan(III) og eventuelt på grunn av overflate og/eller krystallvann. Mer grundige strukturstudier ved bruk av nøytrondiffraksjon og/eller synkrotronrøntgendiffraksjon vil være svært nyttig, ettersom nøytrondiffraksjon har en annen spredningskontrast for atomene og er element sensitiv på et annet vis enn røntgen. Slike avklaringer er påkrevd som basis for eventuell mer detaljert fysikalsk karakterisering. For et likt formål kan fornyet syntese være ønskelig, med sterkere fokus på mulighetene for å få anion-utskiftning. Det er også metoder som mer enkelt kan bli gjennomført, slik som titrering med AgNO_3 for å beregne klorid innhold. Kjemisk ICP analyse er vil også gi viktig informasjon. Termogravimetrisk målinger gjennomført på temperaturer opp til 100°C i inertgass kan bidra til å se om prøver inneholder vann, ved å kartlegge massetap.

Nye synteser, der andre forløpere, løsningsmidler og temperaturer blir utforsket kan bidra til å verifisere/avkrefte om prøven inneholder de nevnte forurensingene. En hovedutfordring vil være å finne forløpere som ikke inneholder klor og har høy løselighet i andre løsningsmidlet enn vann. Dette er for å unngå klorid og hydroksid forurensinger i prøvene.

En dypere forståelse for de optiske dataene for kryolittene krever analyse basert på krystallstruktur data og lokale forhold for 3d-kationene. Dette kan støttes gjennom bruk av avanserte teoretiske metoder slik som DFT, tidligere nevnt i 2.2.4 Målinger av lysabsorpsjon til faste stoffer. Absorpsjonene målt har ikke blitt knyttet til spesifikke eksitasjoner i dette masteroppgave arbeidet. Det er opplagt svært nyttig informasjon å beskrive eksitasjoner og mekanismene bak disse.

For perovskittprøvene er det nødvendig å utvikle syntesemetodikk som gir mer krystallinske prøver. De brede toppene fra røntgendiffraksjon skyldes mest sannsynlig liten partikkelstørrelse. Dette gjør strukturanalyser og optiske analyser mer komplisert. Det er flere metoder som kan bli brukt for å øke krystalliniteten. Metoder som mild

varmebehandling etter syntese og saktere og mer kontrollert utfelling kan hjelpe for å få større partikler. Siden disse fluoridperovskitt prøvene ikke oksiderer på grunn av allerede høy stabilitet i luft, så kan muligens enkrystaller kunne bli dannet ved krystallvekst metoder. En enkel mulighet er langsom avdamping av løsningen. Dette vil bidra til å kunne få ekstremt gode strukturdata ved bruk av enkrystalldiffraksjon.

Et naturlig videre steg i dette arbeidet blir å anvende syntesemetodene til å lage elpasoliter, A_3BX_6 , der X kan være klorid, bromid og jodid. Siden disse anionene er større enn fluorid, så må også A- og B-kationene være større for å gi strukturene stabilitet. Dette åpner opp en mulighet for å lage komplekshalogen materialer som har lantanoider som B-kation. Derigjennom kan f-elektronene muligens gi interessante, eksotiske optiske egenskaper. Slike forbindelser er tidligere bare blitt syntetisert med kerammetoden[3, 6].

8. Kilder

1. Pistorius, C.W.F.T., *Polymorphism and stability of some sodium cryolites to high pressures*. Journal of Solid State Chemistry, 1975. **13**(3): p. 208-214.
2. Toth, L.M., G.D. Brunton, and G.P. Smith, *Structure and spectrum of potassium hexafluoromolybdate(III)*. Inorganic Chemistry, 1969. **8**(12): p. 2694-2697.
3. Gundiah, G., et al., *Structure and scintillation properties of Ce³⁺-activated Cs₂NaLaCl₆, Cs₃LaCl₆, Cs₂NaLaBr₆, Cs₃LaBr₆, Cs₂NaLaI₆ and Cs₃LaI₆*. Journal of Luminescence, 2014. **149**: p. 374-384.
4. Reber, C., et al., *Optical spectroscopic and structural properties of vanadium(3+)-doped fluoride, chloride, and bromide elpasolite lattices*. Inorganic Chemistry, 1989. **28**(16): p. 3249-3258.
5. Wickleder, M.S. and G. Meyer, *Ternäre Halogenide vom Typ A₃MX₆. III [1, 2]. Synthese, Strukturen und Ionenleitfähigkeit der Halogenide Na₃MX₆ (X = Cl, Br)*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1995. **621**(3): p. 457-463.
6. Böcker, M., N. Gerlitzki, and G. Meyer, *Crystal structure of trisodium holmium(III) hexachloride, Na₃HoCl₆*. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 2001. **216**(1-4): p. 19-19.
7. Hinz, D., T. Gloger, and G. Meyer, *Kristallstrukturen von Na₃TiCl₆ und K₃TiCl₆*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2000. **626**(4): p. 822-824.
8. Elliott, N. and L. Pauling, *The Crystal Structure of Cesium Aurous Auric Chloride, Cs₂AuAuCl₆, and Cesium Argentous Auric Chloride, Cs₂AgAuCl₆*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(8): p. 1846-1851.

9. Schneider, S. and R. Hoppe, *Über neue Verbindungen Cs₂NaMF₆ und K₂NaMF₆ sowie über Cs₂KMnF₆*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1970. **376**(3): p. 268-276.
10. Pauling, L., *THE CRYSTAL STRUCTURES OF AMMONIUM FLUOFERRATE, FLUO-ALUMINATE AND OXYFLUOMOLYBDATE*. Journal of the American Chemical Society, 1924. **46**(12): p. 2738-2751.
11. Carlson, S., Y. Xu, and R. Norrestam, *Single-Crystal High-Pressure Studies of Na₃ScF₆*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **135**(1): p. 116-120.
12. Babel, D. and R. Haegele, *Strukturen cäsiumhaltiger Fluoride, III. Die Kristallstrukturen der hexagonalen Elpasolithe: 12 L-Cs₂NaCrF₆, 12 L-Cs₂NaFeF₆ und 2 L-Cs₂LiGaF₆*. Journal of Solid State Chemistry, 1976. **18**(1): p. 39-50.
13. Massa, W., *Polymorphie von Cs₂NaMnF₆. Die Kristallstrukturen der Hochdruck- und der Hochtemperaturmodifikation*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1982. **491**(1): p. 208-216.
14. Alter, E. and R. Hoppe, *Neue Elpasolithvertreter mit ColIII: Cs₂KCoF₆, Rb₂KCoF₆, Rb₂NaCoF₆ (mit einer Notiz über Cs₂NaCoF₆)*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1974. **407**(3): p. 313-318.
15. Alter, E. and R. Hoppe, *Über Fluoroniccolate (III): Cs₂KNiF₆, Cs₂NaNiF₆, Rb₂KNiF₆, Rb₂NaNiF₆ und K₂NaNiF₆*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1974. **405**(2): p. 167-175.
16. Pritchard, H. and H. Skinner, *The concept of electronegativity*. Chemical Reviews, 1955. **55**(4): p. 745-786.
17. Kirkpatrick, J.J.R., D.S. Enion, and D.A.R. Burd, *Hydrofluoric acid burns: a review*. Burns, 1995. **21**(7): p. 483-493.

18. Schwerin, D.L. and J.D. Hatcher, *Hydrofluoric Acid Burns*, in *StatPearls*. 2022, StatPearls Publishing

Copyright © 2022, StatPearls Publishing LLC.: Treasure Island (FL).

19. Martin, A., et al., *Reversible Insertion in $AFeF_3$ ($A = K^+, NH_4^+$) Cubic Iron Fluoride Perovskites*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(36): p. 33132-33139.

20. Gschwind, F., et al., *Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes*. Journal of Fluorine Chemistry, 2016. **182**: p. 76-90.

21. Doualan, J.L., et al., *Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF_2 for laser applications*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(4): p. 459-464.

22. Wan, Y., et al., *Magnesium Fluoride Electron-Selective Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(23): p. 14671-14677.

23. Watanabe, K., Y. Sumiyoshi, and I. Sunagawa, *Growth mechanism of corundum crystals from cryolite (Na_3AlF_6) flux*. Journal of Crystal Growth, 1977. **42**: p. 293-298.

24. Abbasalizadeh, A., et al., *Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals in Molten Fluorides: Conversion of Rare Earth Oxides into Rare Earth Fluorides Using Fluoride Additives*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2017.

25. Fan, X., et al., *Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery*. Science Advances, 2018. **4**(12): p. eaau9245.

26. Wang, J., et al., *Single-Band Upconversion Emission in Lanthanide-Doped $KMnF_3$ Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(44): p. 10369-10372.

27. Lee, Y., J.K. Yang, and J.H. Park, *Thermodynamics of fluoride-based molten fluxes for extraction of magnesium through the low temperature solid oxide membrane (LT-SOM) process*. Calphad, 2018. **62**: p. 232-237.
28. He, L., et al., *Hydrothermal syntheses, structures, and magnetic properties of (NH₄)₂NaVF₆ and Na₃VF₆*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(8): p. 2208-2212.
29. Alter, E. and R. Hoppe, *Über Hexafluorovanadate(III). Cs₂MVF₆ und Rb₂MVF₆ (M = Ti, K und Na); mit einer Bemerkung über Na₃VF₆*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1975. **412**(2): p. 110-120.
30. Nagarajan, R., et al., *Spectroscopic, thermal, magnetic and structural characterization of K₃VF₆ prepared at room temperature*. Polyhedron, 2011. **30**(8): p. 1425-1429.
31. Peschel, B. and D. Babel, *Die Kristallstrukturen der Vanadium-Weberite Na₂MIIIVIIIIF₇ (MII = Mn, Ni, Cu) und von NaVF₄*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1997. **623**(10): p. 1614-1620.
32. Becker, R. and W. Sawodny, *Notizen: Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von Kalium-hexafluoro-vanadaten / Vibrational Spectra and Force Constants of Potassium-hexafluoro-vanadates*. Zeitschrift für Naturforschung B, 1973. **28**(5-6): p. 360-362.
33. Zavodyannyi, V., *CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF K₃VF₆ COMPOUND*. EUREKA: Physics and Engineering, 2020. **2**: p. 71-82.
34. Koichiro, K., et al., *Indexing of X-Ray Powder Diffraction Data for Potassium Hexafluorovanadate(III)*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1984. **57**(8): p. 2311-2312.
35. Aldous, D.W. and P. Lightfoot, *Crystallisation of some mixed Na/V and K/V fluorides by solvothermal methods*. Solid State Sciences, 2009. **11**(2): p. 315-319.

36. *Hydrothermal Synthesis, Structure Characterization and Magnetic Studies of Perovskite-type Fluorides K_2NaVF_6 and $(NH_4)_3VF_6$* . 高等学校化学研究(英文版), 2012(03): p. 371-374.
37. Omalý, J., et al., *Structure cristalline de $[\alpha]$ - $NaTiF_4$* . Acta Crystallographica Section B, 1976. **32**(7): p. 2106-2110.
38. Sabatier, R., et al., *La structure cristalline du fluorotitanate de potassium $KTiF_4$* . Acta Crystallographica Section B, 1979. **35**(6): p. 1333-1336.
39. Sabatier, R., et al., *Structural and magnetic studies of cesium fluorotitanate ($CsTiF_4$)*. Materials Research Bulletin, 1982. **17**(3): p. 369-377.
40. Eicher, S.M. and J.E. Greedan, *Crystal structures and magnetic properties of $BaTiF_5$ and $CaTiF_5$* . Journal of Solid State Chemistry, 1984. **52**(1): p. 12-21.
41. Wu, M.K., et al., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical Review Letters, 1987. **58**(9): p. 908-910.
42. Schubert, U.S. and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. 2019: Wiley.
43. Fjellvåg, A.S., *Struktur-egenskapsrelasjoner til perovskittoksidene $LaNi_{1-x}M_xO_3$, $M = Rh, Pt$ og deres funksjon som katalysator for dekomponering av lystgass*, in Fysisk institutt. 2016, UiO.
44. Gautam, A., et al., *Recent Trends in Noble Metal Nanoparticles for Colorimetric Chemical Sensing and Micro-Electronic Packaging Applications*. Metals, 2021. **11**: p. 329.
45. Geonmonond, R., A. Marques da Silva, and P. Camargo, *Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2018. **90**.

46. Tilley, R.J.D., *Understanding Solids: The Science of Materials*. 2005: Wiley.
47. Streeter, J., L. De Taboada, and U. Oron, *Mechanisms of action of light therapy on acute myocardial infarction and stroke*. Mitochondrion, 2004. **4**: p. 569-76.
48. paschotta, R. *Band Gap*. Available from: https://www.rp-photonics.com/band_gap.html.
49. Bernal, F.L.M., et al., *Jahn-Teller active fluoroperovskites $\text{A}(\text{CrF})_3$ ($\text{A}=\text{Na}^+, \text{K}^+$): Magnetic and thermo-optical properties*. Physical Review Materials, 2021. **5**(6): p. 064420.
50. Bagayoko, D., *Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice*. AIP Advances, 2014. **4**(12): p. 127104.
51. Chauhan, A. and P. Chauhan, *Powder XRD technique and its applications in science and technology*. J Anal Bioanal Tech, 2014. **5**(5): p. 1-5.
52. Tollin, H.R., *Syntese og karakterisering av hydridoksider*, in *Kjemisk institutt 2021*, UiO.
53. Oliveira, L.C., et al., *Preparation of Activated Carbons from Coffee Husks Utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as Activating Agents*. Journal of hazardous materials, 2008. **165**: p. 87-94.
54. Mohammed, A. and A. Abdullah. *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018.
55. Bodner, J.J., *Dissolution of titanium in hydrochloric acid*, in *Chemical Engineering*. 1964, University of Windsor.

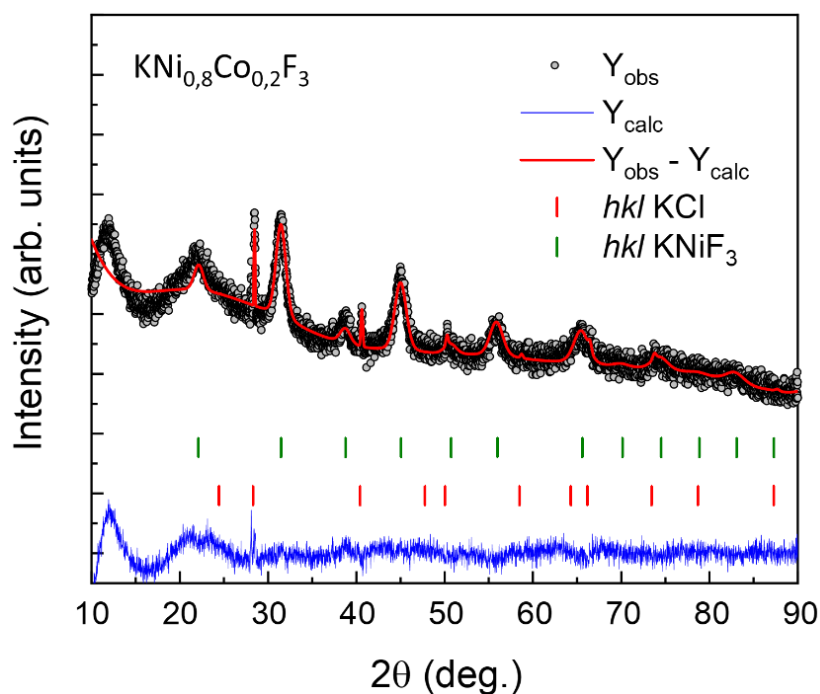
56. Gruen, D.M. and R.L. McBeth, *Absorption Spectra of the D-State Ions $TiCl_6^{3-}$, $TiCl_4^-$, $CrCl_4^{2-}$, $FeCl_4^{2-}$ and $CuCl_4^{2-}$ in Chloride Melts*. *Nature*, 1962. **194**(4827): p. 468-468.
57. Richard P. Pohanish, S.A.G., in *Wiley Guide to Chemical Incompatibilities*. 2009. p. 1010.
58. Coelho, A., *TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++*. *Journal of Applied Crystallography*, 2018. **51**(1): p. 210-218.
59. Donovan, W.F. and P.W. Smith, *Crystal and molecular structures of aquahalogenovanadium(III) complexes. Part I. X-Ray crystal structure of trans-tetrakis-aquadibromo-vanadium(III) bromide dihydrate and the isomorphous chloro-compound*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1975(10): p. 894-896.
60. Sturm, B.J., et al., *Vanadium(III) Fluoride*, in *Inorganic Syntheses*. 1963. p. 87-92.
61. Sherfey, J.M. and R.B. Johannesen, *Titanium(III) Chloride and Titanium(III) Bromide*, in *Inorganic Syntheses*. 1960. p. 57-61.
62. Jones, N.A., et al., *Titanium(III) Alkoxy-N-heterocyclic Carbenes and a Safe, Low-Cost Route to $TiCl_3(THF)_3$* . *Organometallics*, 2007. **26**(3): p. 755-757.
63. *[$TiCl_2(H_2O)_4$]Cl·2H₂O ($TiCl_3[H_2O]_6$) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials*
(https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1709278), P. Villars and K. Cenzual, Editors., Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

64. Hoppe, R. and C. Hebecker, *Fluorothallate(III): NaTlF₄ und LiTlF₄*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1965. **335**(1-2): p. 85-95.
65. Li-jie, H., et al., *Hydrothermal Synthesis, Structure Characterization and Magnetic Studies of Perovskite-type Fluorides K₂NaVF₆ and (NH₄)₃VF₆*. Chemical Research in Chinese Universities, 2012. **28**: p. 371-374.
66. Clerici, A., N. Pastori, and O. Porta, *Facile Reduction of Aromatic Aldehydes, Ketones, Diketones and Oxo Aldehydes to Alcohols by an Aqueous TiCl₃/NH₃ System: Selectivity and Scope*. European Journal of Organic Chemistry, 2002. **2002**(19): p. 3326-3335.
67. Gao, G.-Y., et al., *The thickness evolution of orthorhombic lattice distortions in heteroepitaxial La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/NdGaO₃(110)O_r observed by x-ray reciprocal space mapping*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**: p. 152001.
68. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
69. Sidey, V., *On the effective ionic radii for ammonium*. Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials, 2016. **72 Pt 4**: p. 626-33.
70. Wang, S.L., et al., *Crystal structure and electrical transport property of KMF₃ (M = Mn, Co, and Ni)*. Powder Diffraction, 2013. **28**(S1): p. S3-S6.
71. Thomson, S., *Photophysical Characterisation of Perovskite Quantum Dots*. 2018.

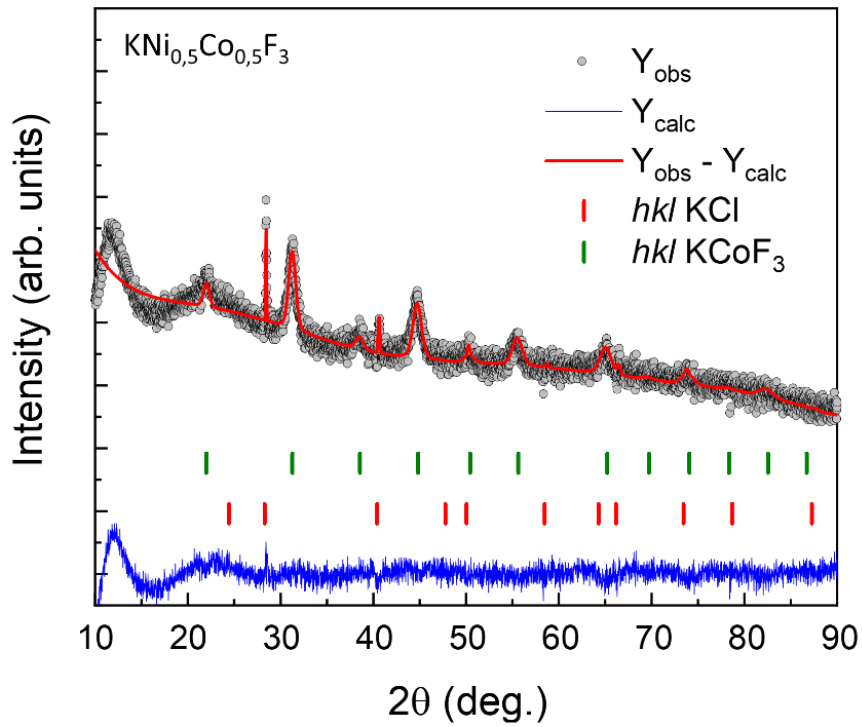
Appendiks

Tabell 14: Oversikt over kjemikalier brukt i dette arbeidet

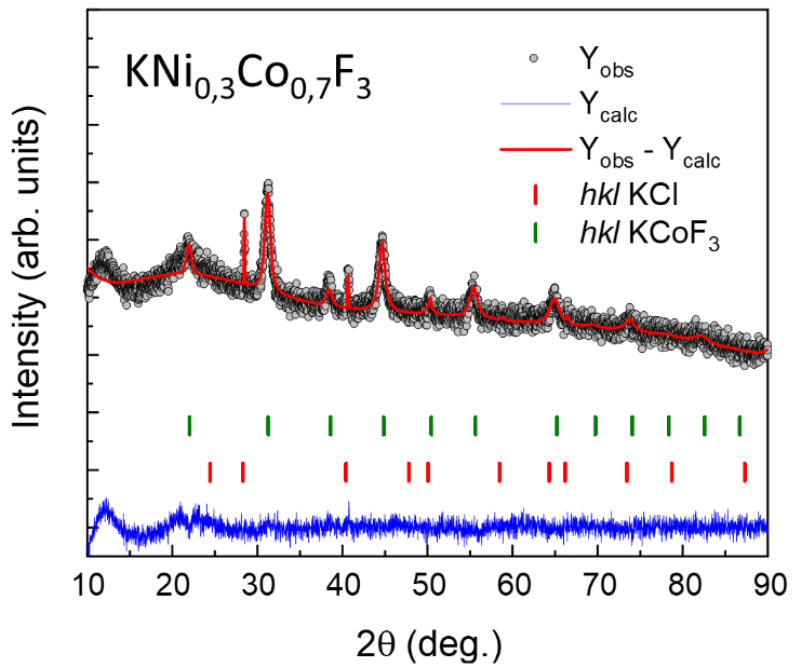
kjemikalier	renhet	leverandør
NaF	99,99%	Sigma Aldrich
KF	>99,5	Sigma Aldrich
NH ₄ F	>99.99%	Sigma Aldrich
VCl ₃	97%	Sigma Aldrich
Titan svamp(2-12mm)	99,5%	Sigma Aldrich
HCl 37%		Fisher Chemical
CoCl ₂ ×6H ₂ O	-	-
NiCl ₂ ×6H ₂ O	BioReagent	Sigma Aldrich
MnCl ₂ ×4H ₂ O	>99,0%	Fluka Chemika
Metanol	100%	VWR
Argon	5 ultra	Nippon gases



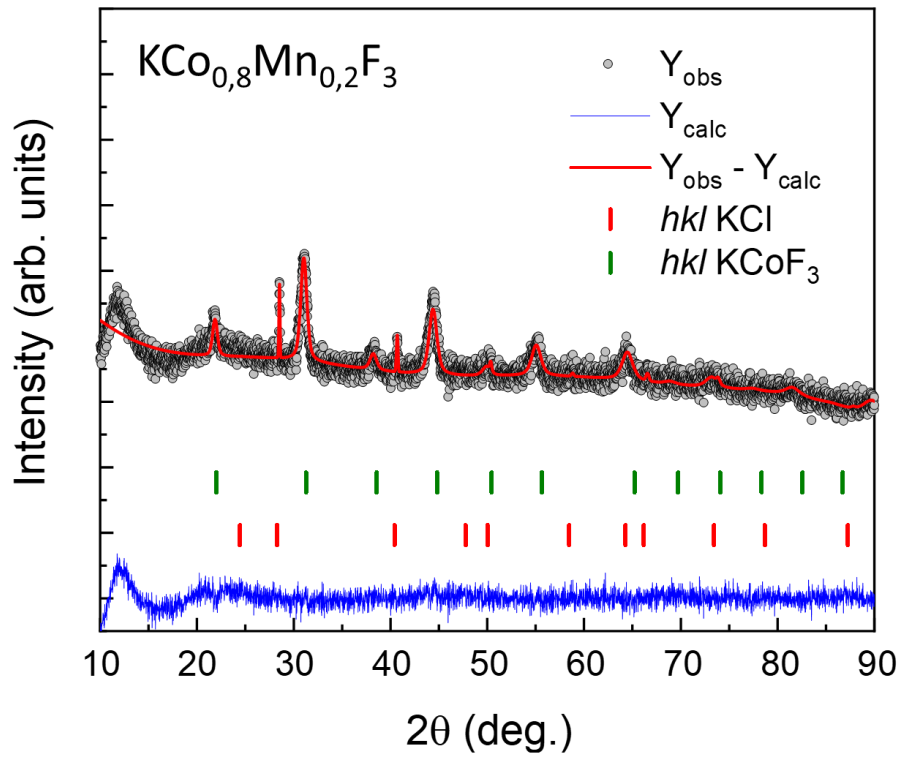
Figur 71: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



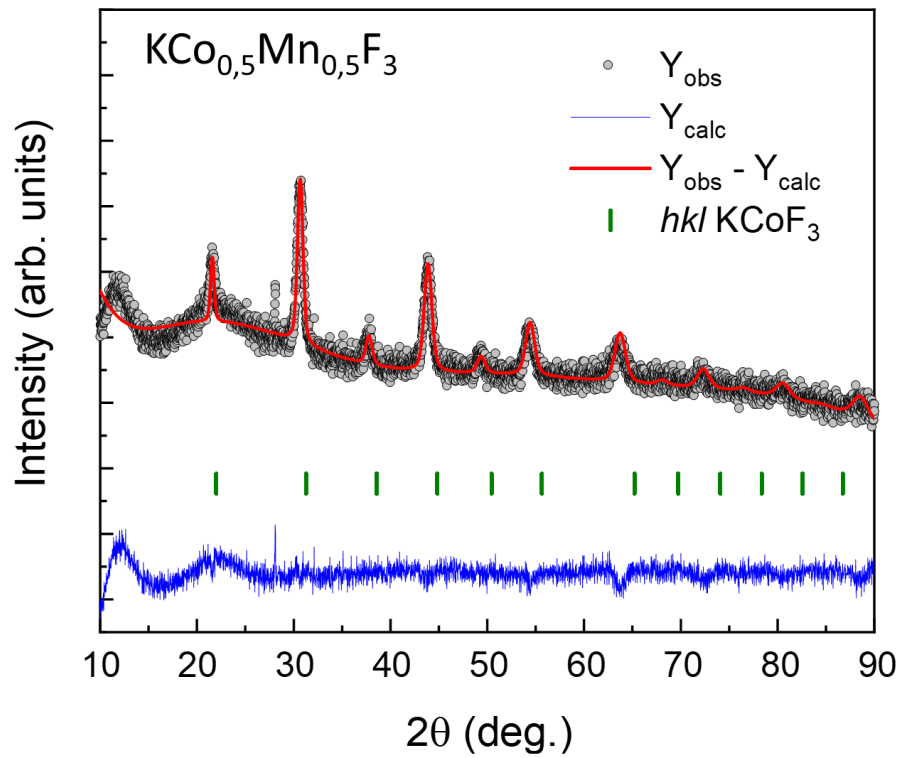
Figur 72: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



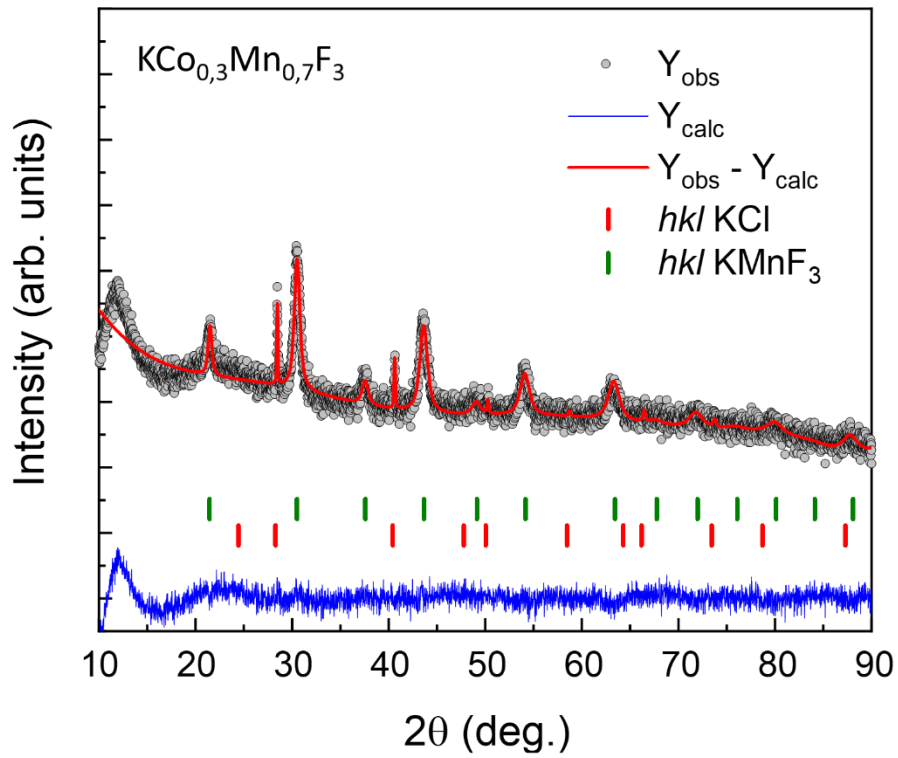
Figur 73: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



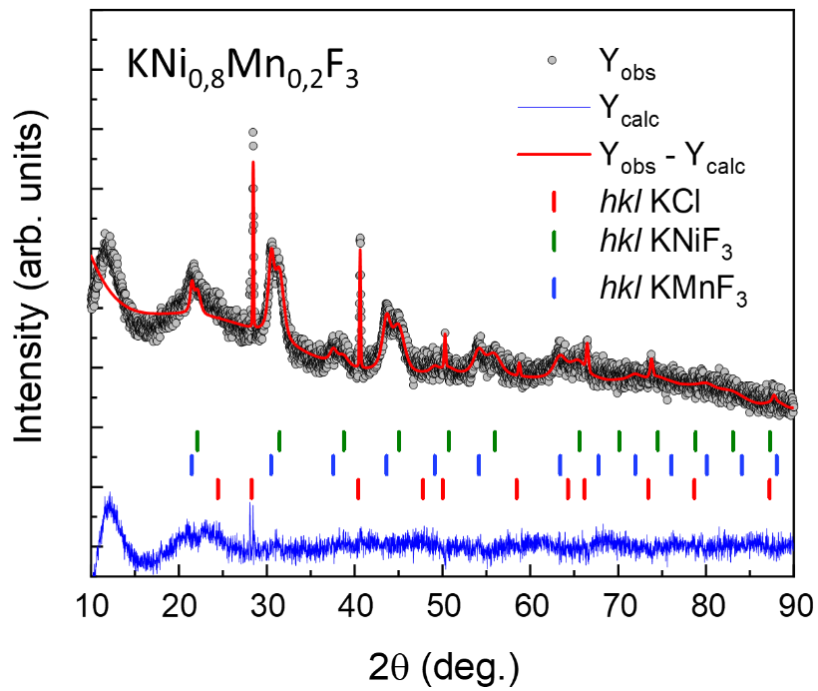
Figur 74: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



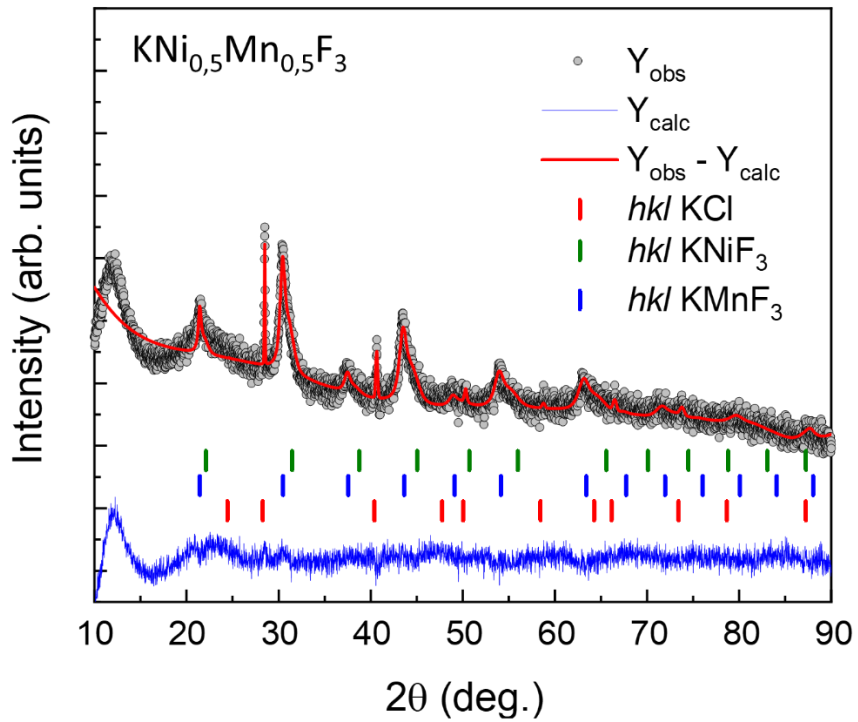
Figur 75: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



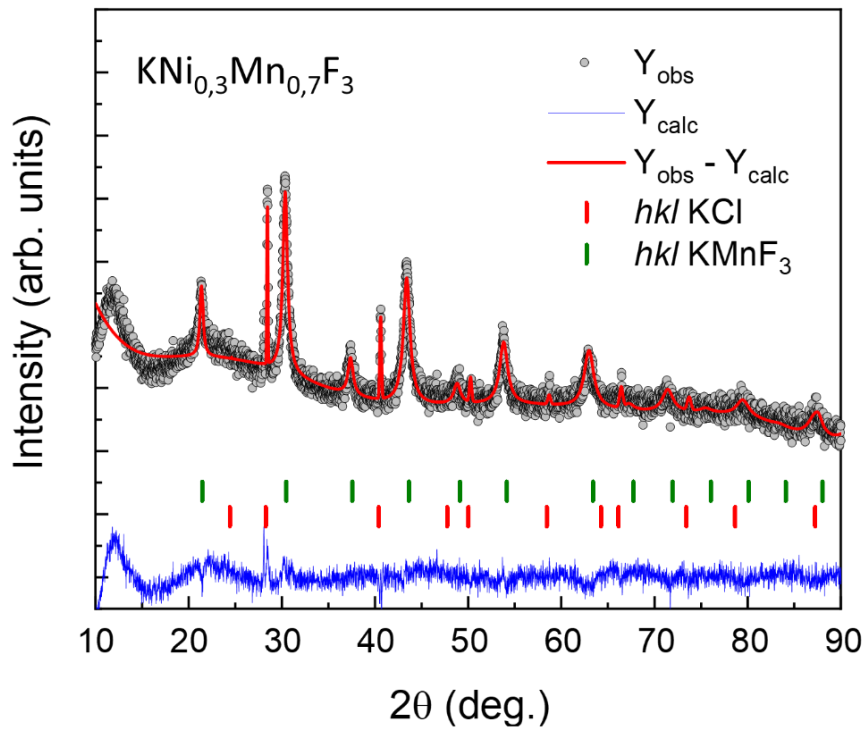
Figur 76: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



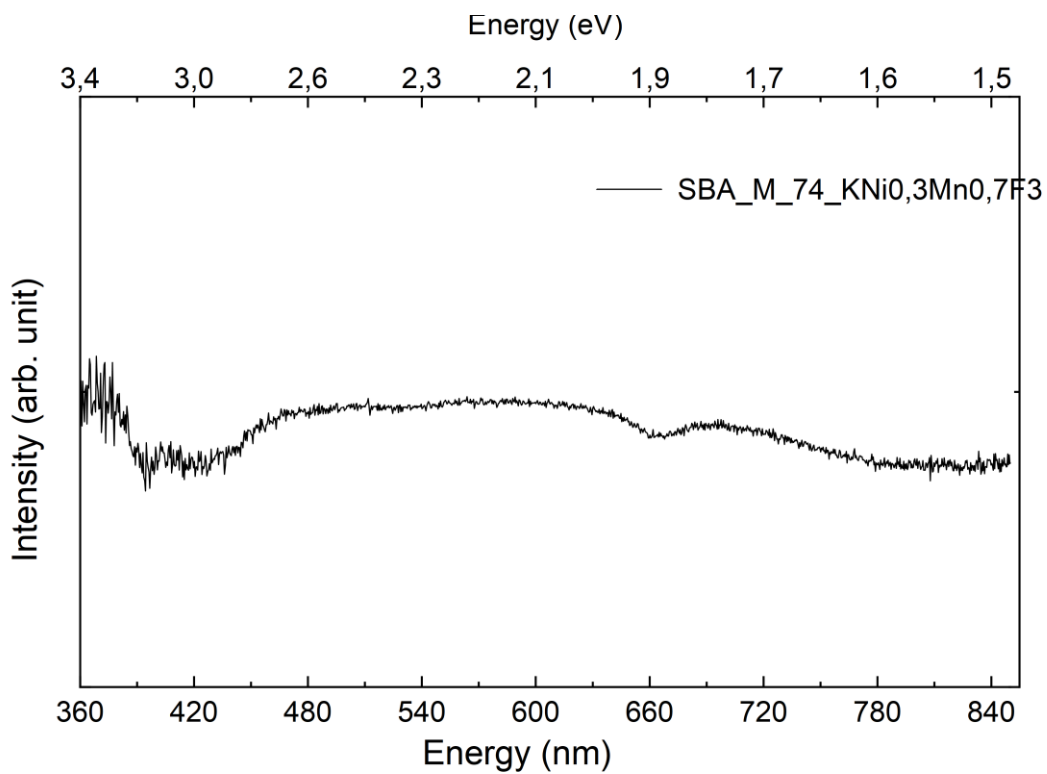
Figur 77: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



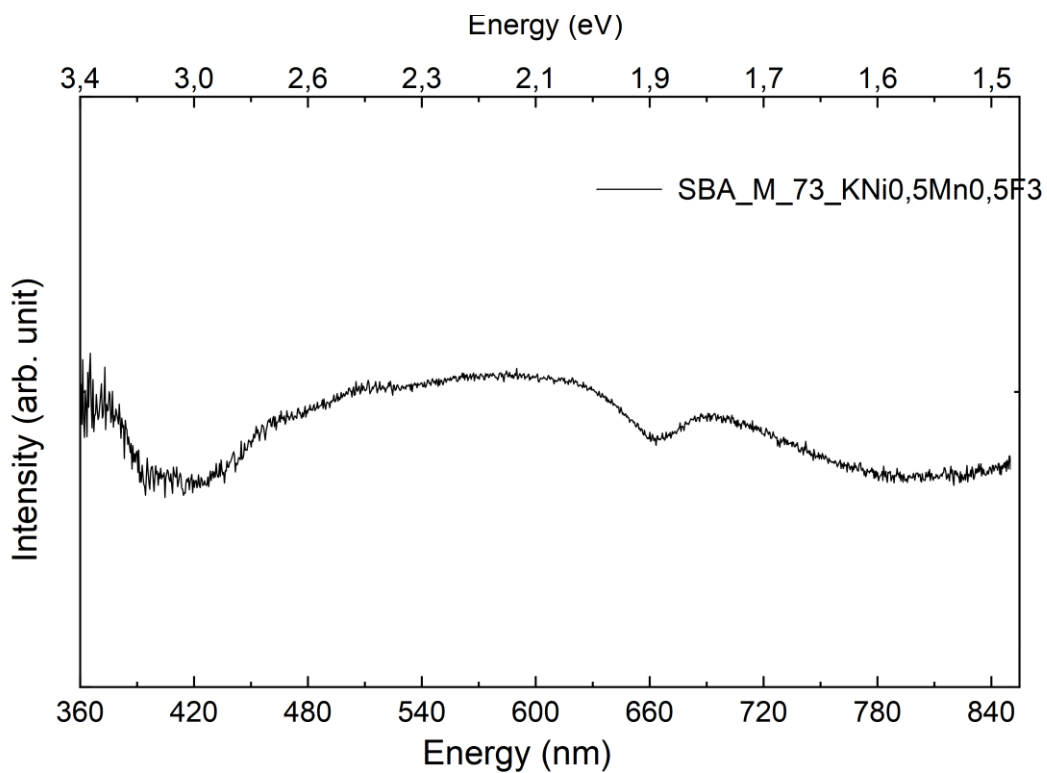
Figur 78: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



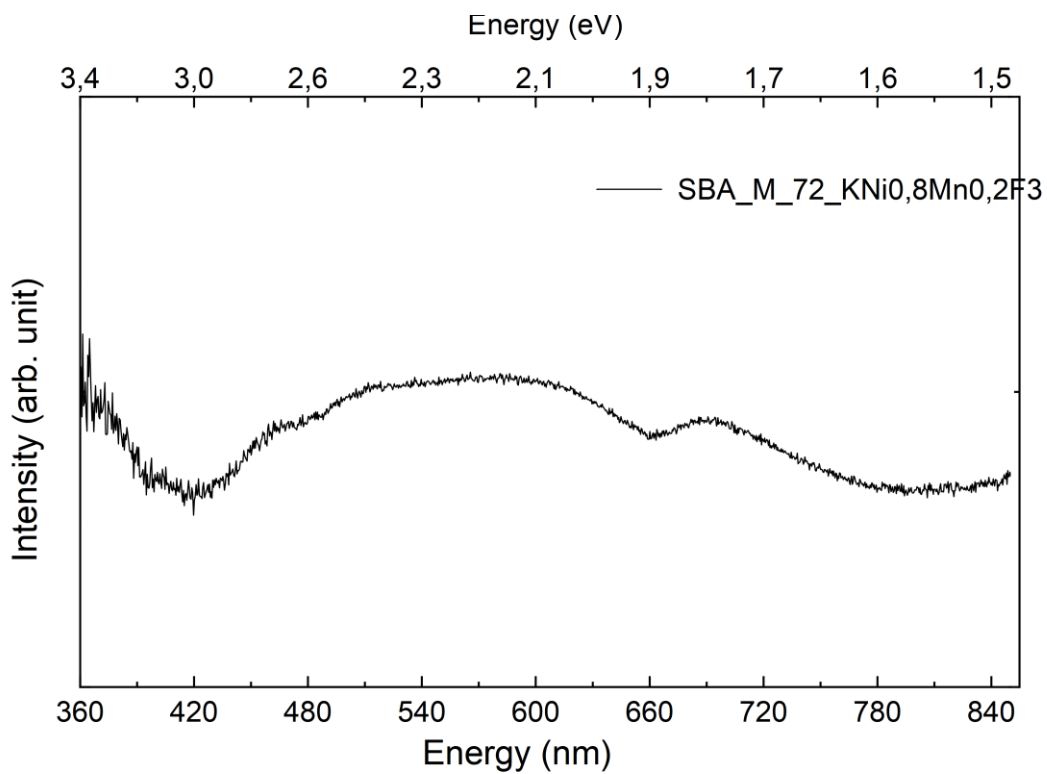
Figur 79: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling



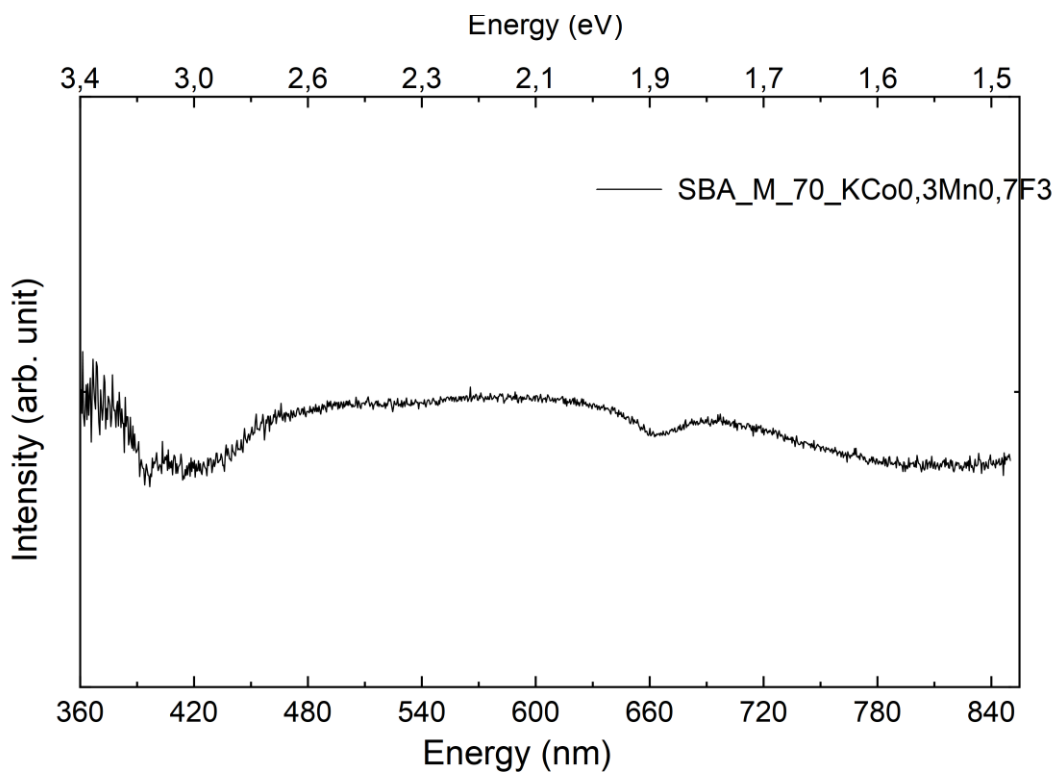
Figur 80: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{F}_3$



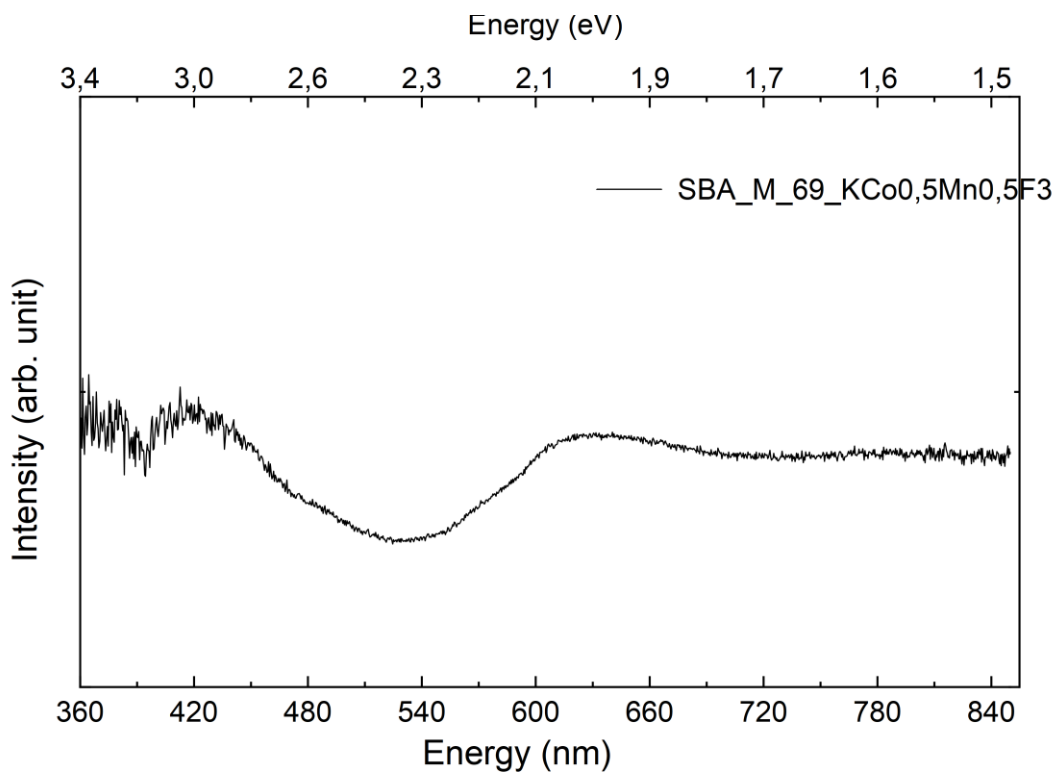
Figur 81: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_3$



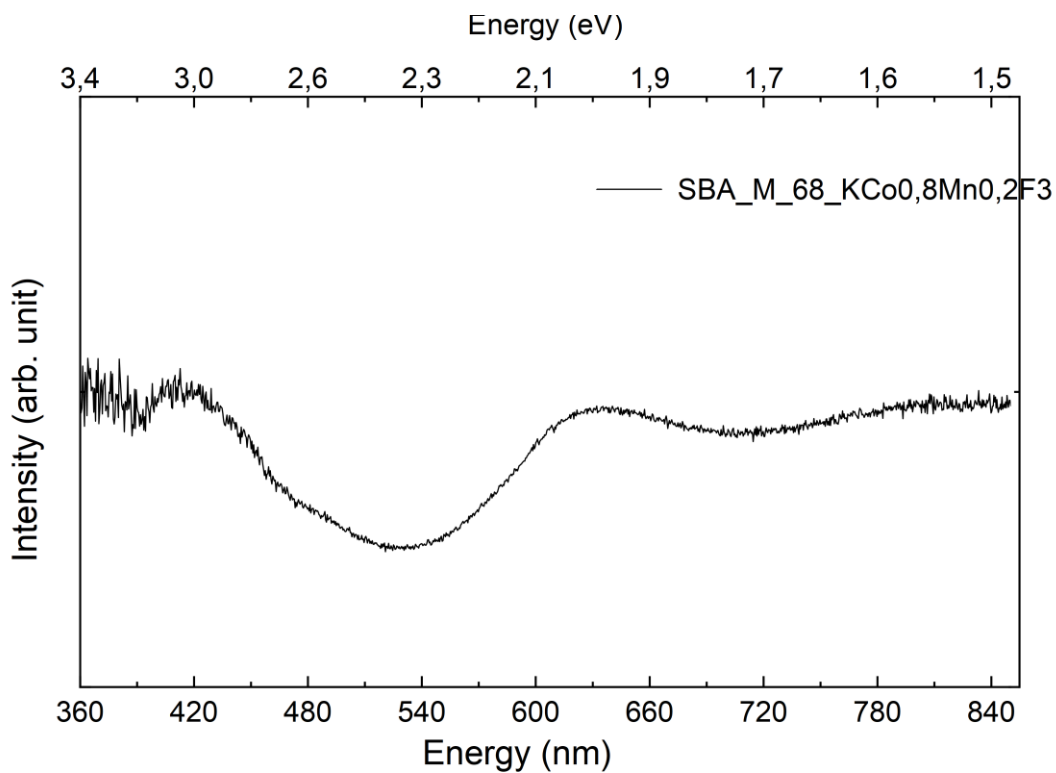
Figur 82: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{F}_3$



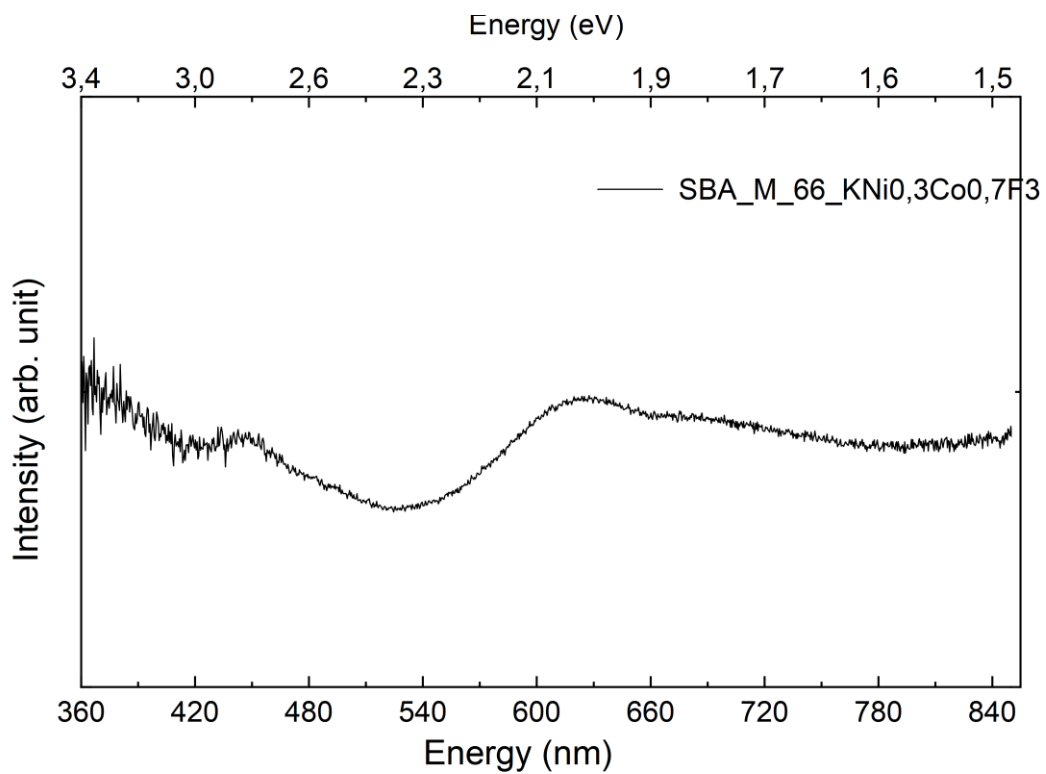
Figur 83: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{F}_3$



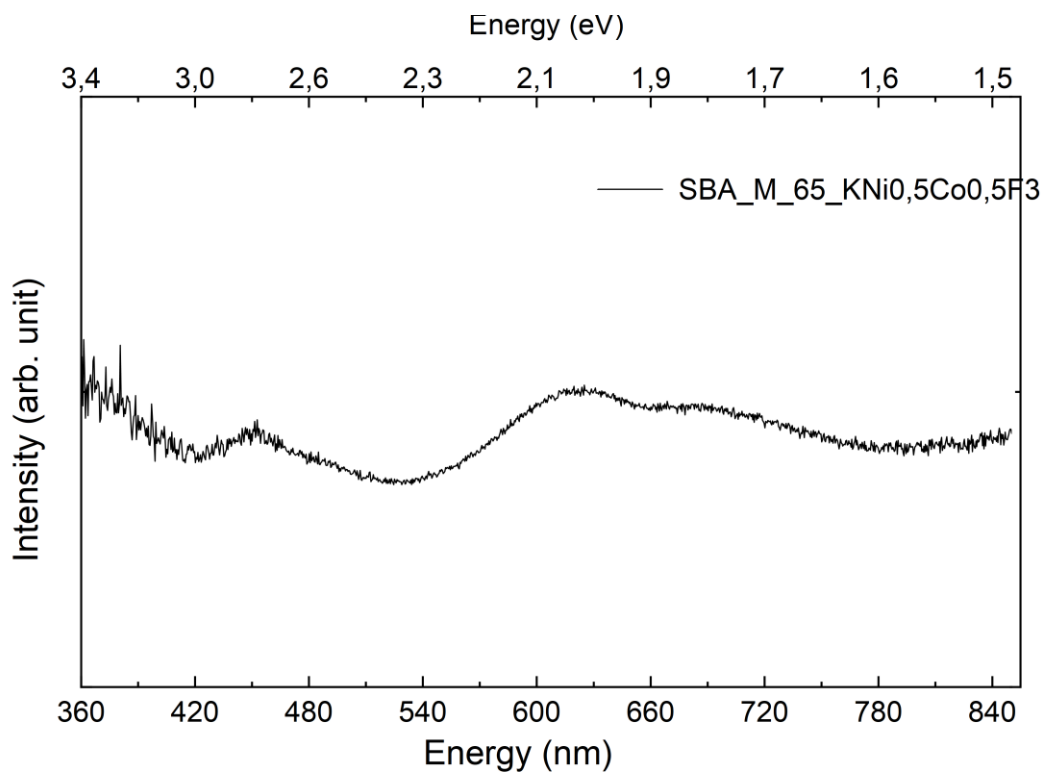
Figur 84: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$



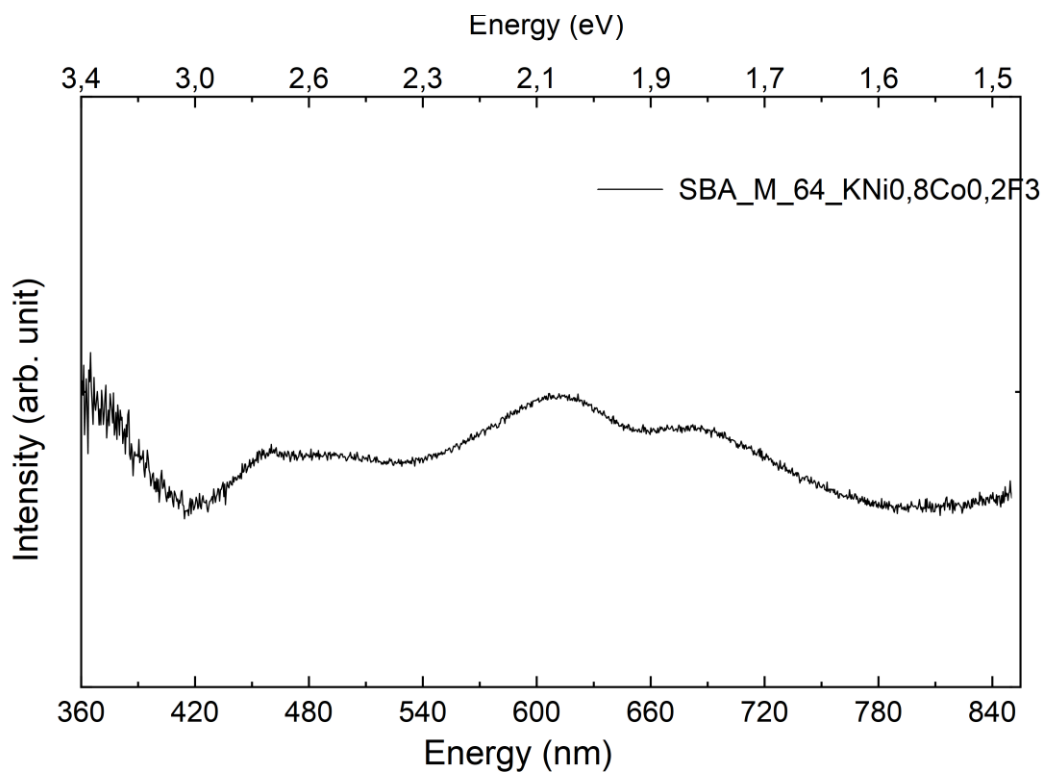
Figur 85: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$



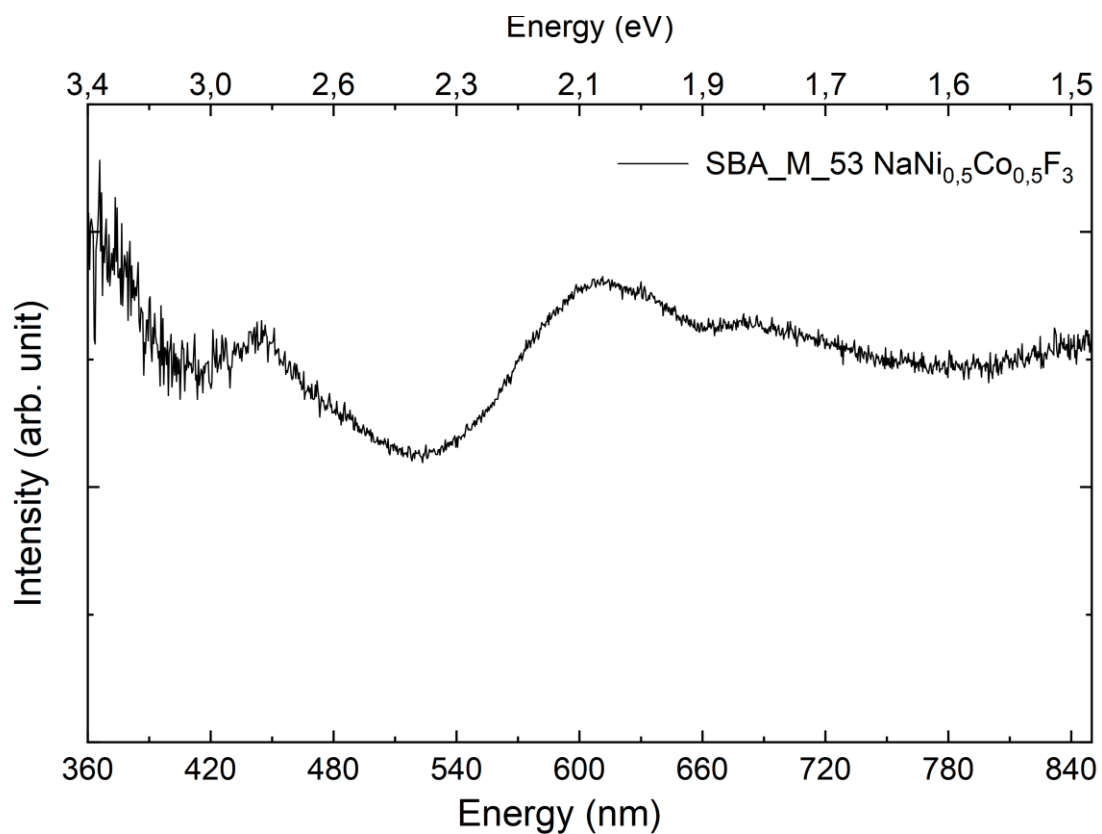
Figur 86: Optisk spekter av KNi_{0.3}Co_{0.7}F₃



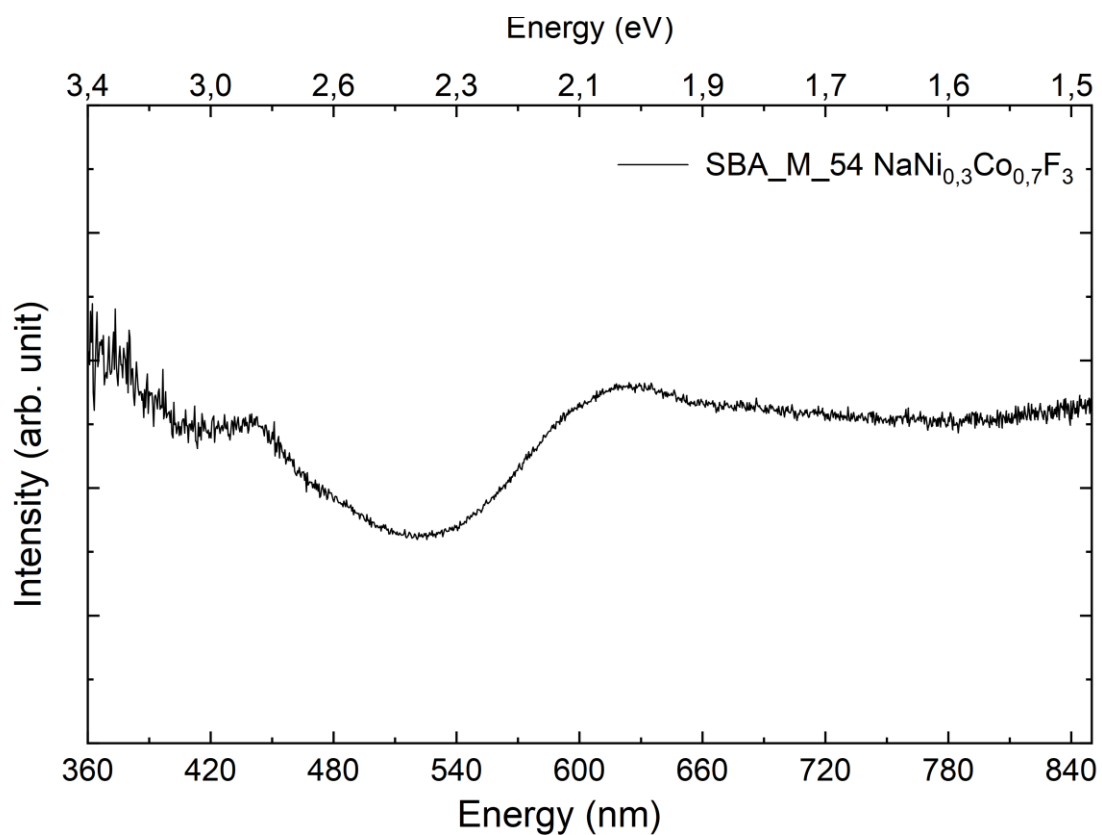
Figur 87: Optisk spekter av KNi_{0.5}Co_{0.5}F₃



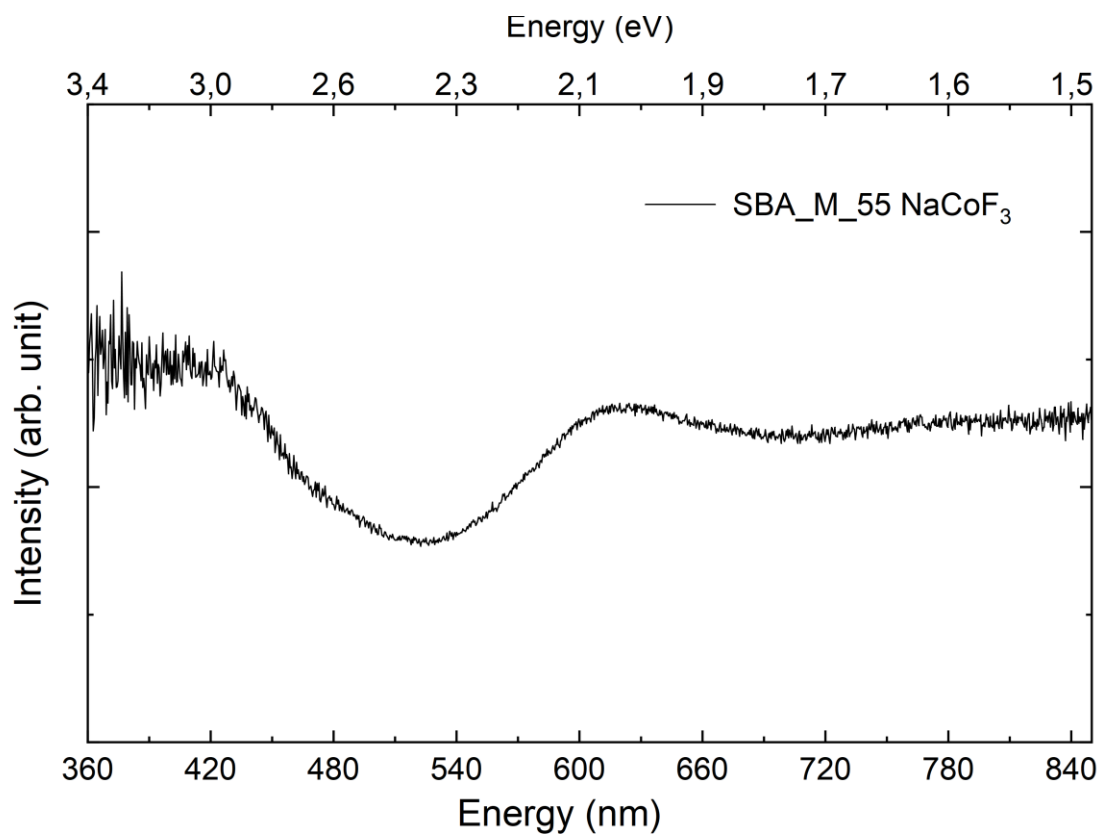
Figur 88: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_3$



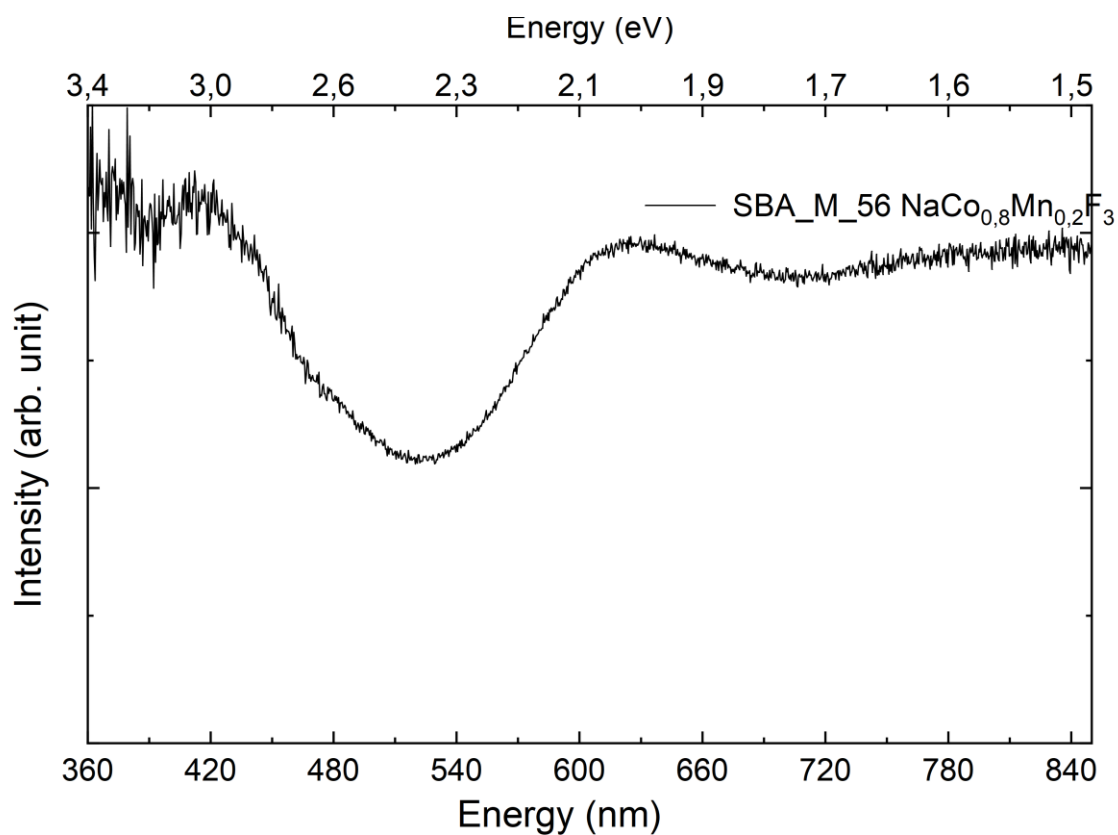
Figur 89: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{F}_3$



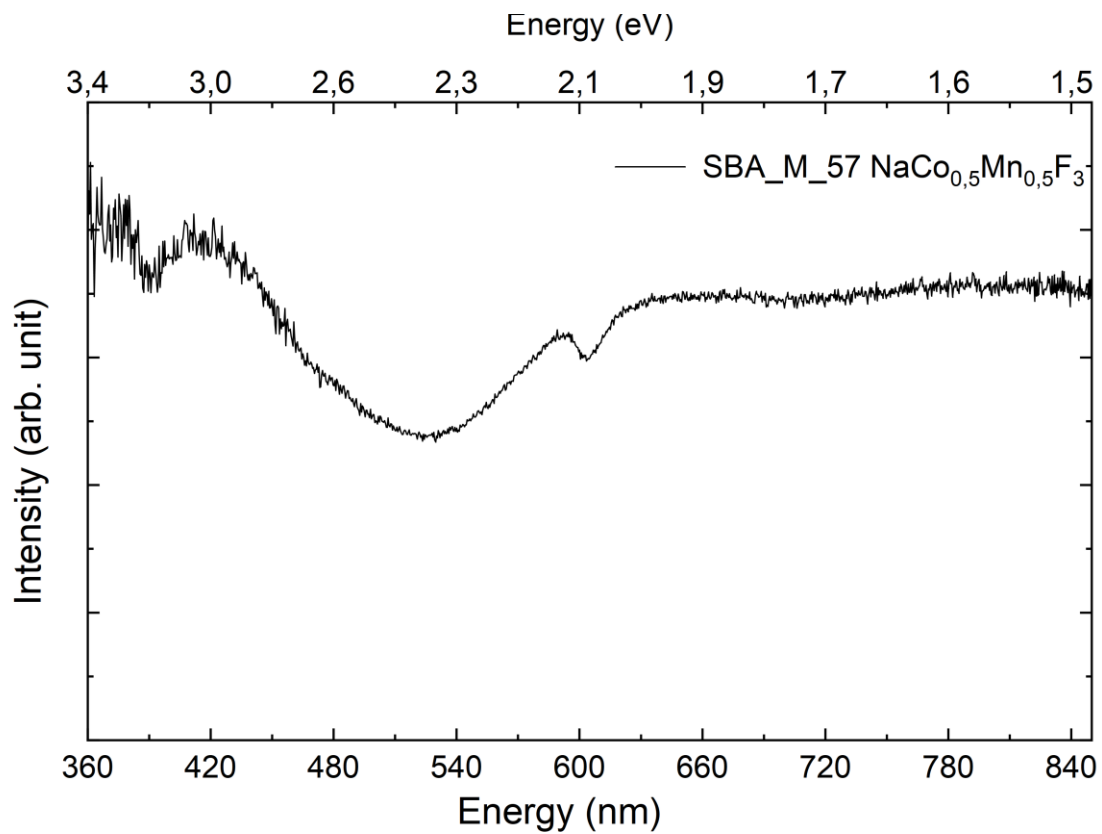
Figur 90: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{F}_3$



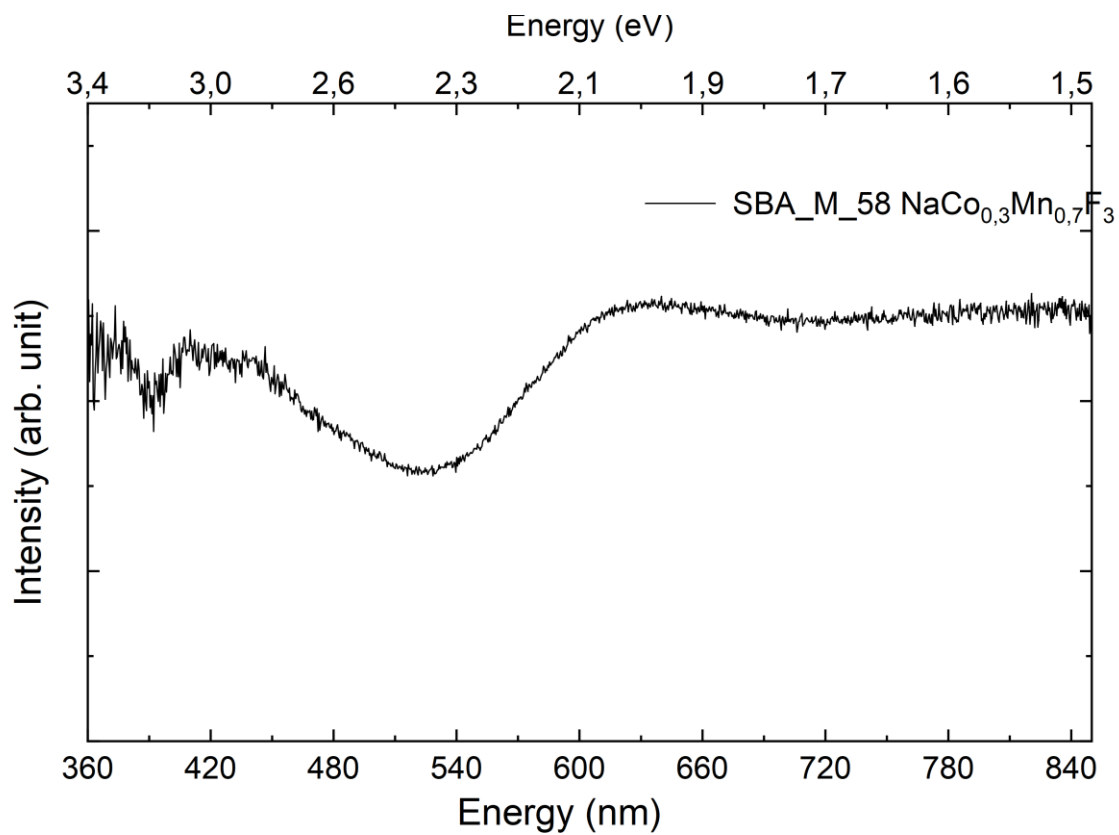
Figur 91: Optisk spekter av NaCoF₃



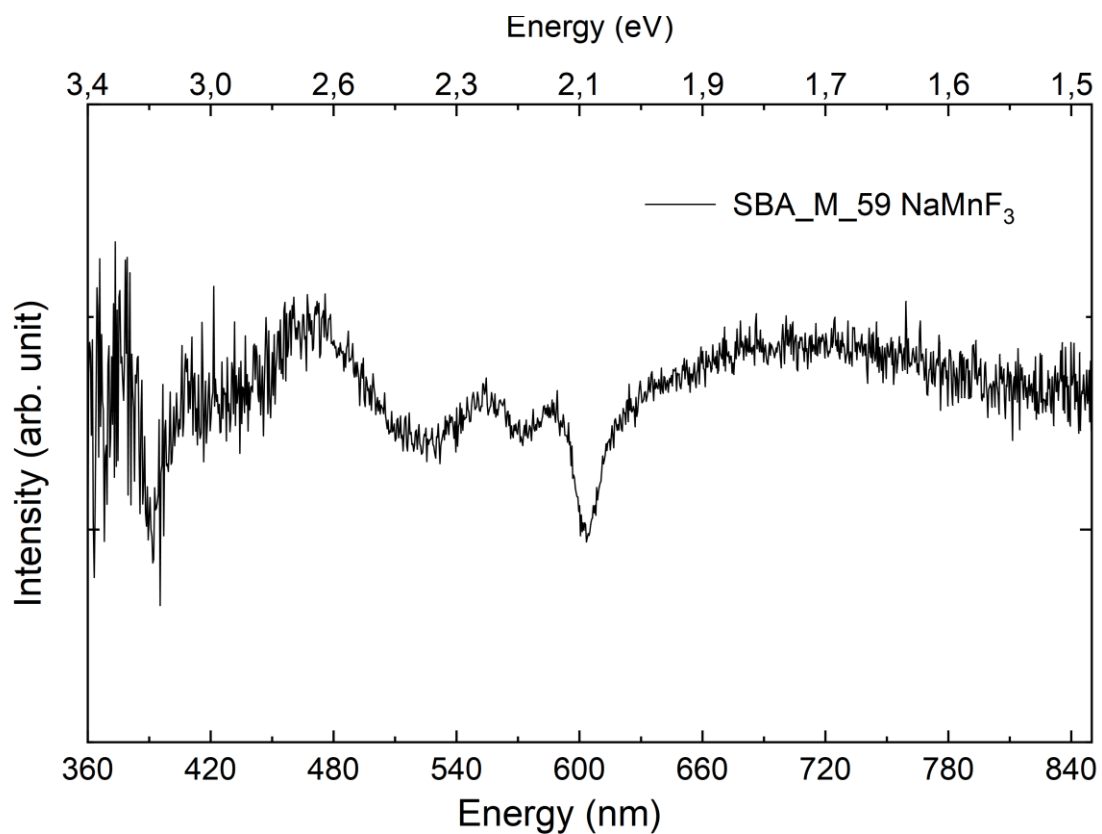
Figur 92: Optisk spekter av NaCo_{0.8}Mn_{0.2}F₃



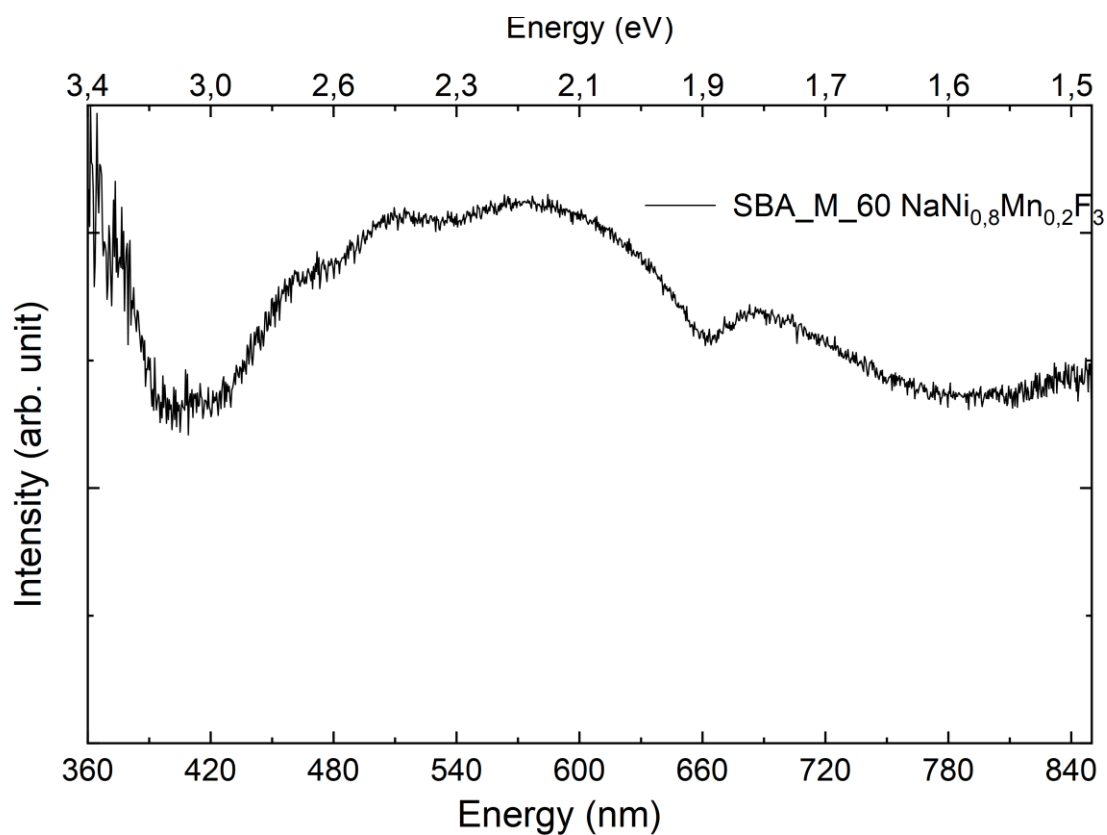
Figur 93: Optisk spekter av $\text{NaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_3$



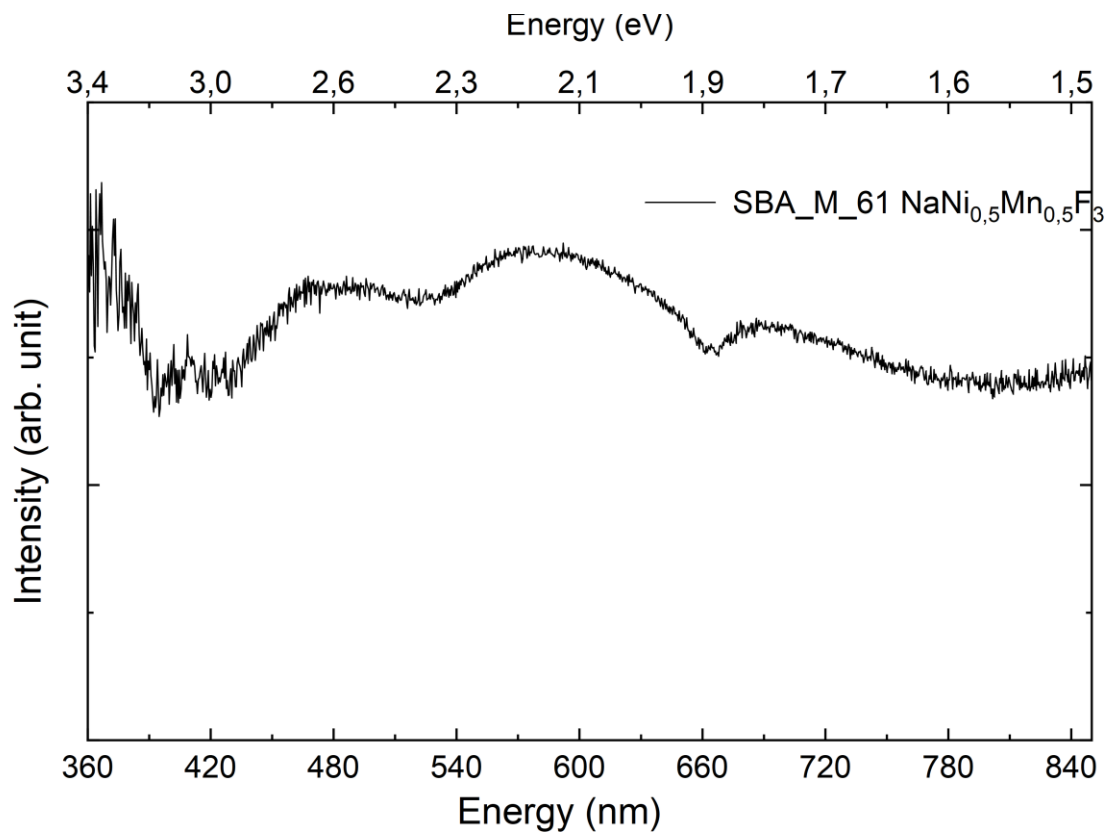
Figur 94: Optisk spekter av $\text{NaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{F}_3$



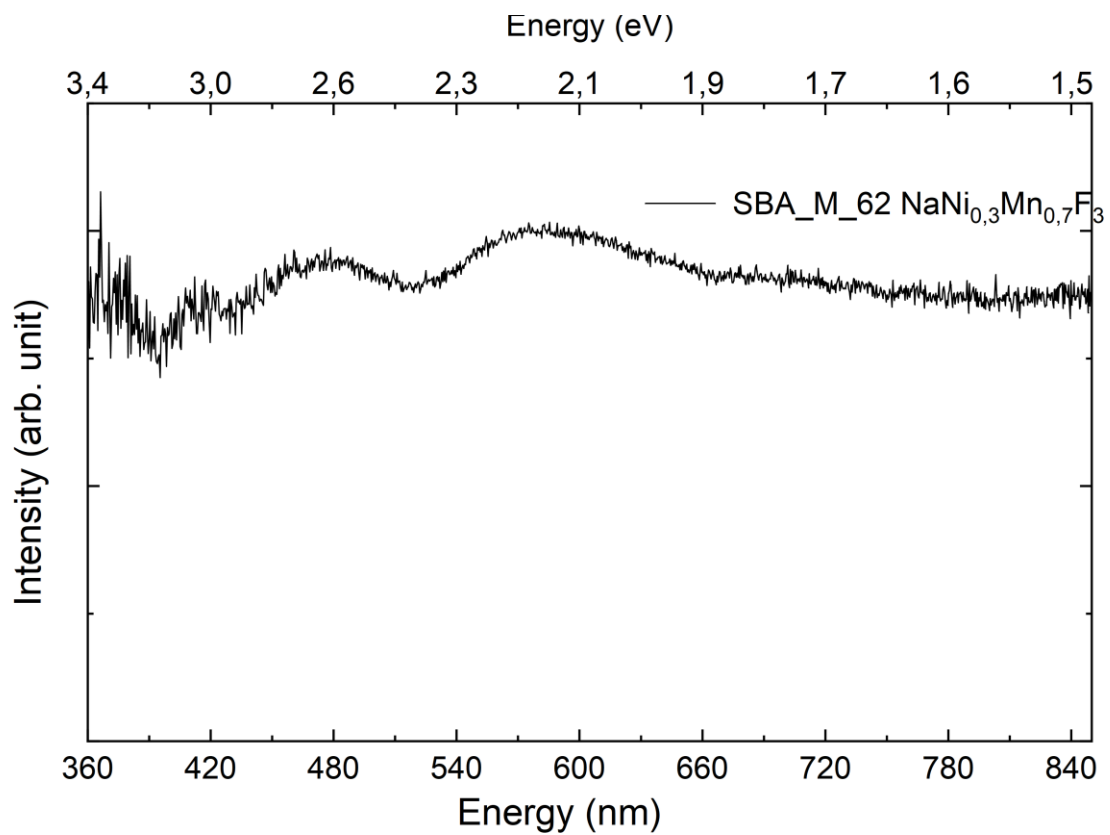
Figur 95: Optisk spekter av NaMnF₃



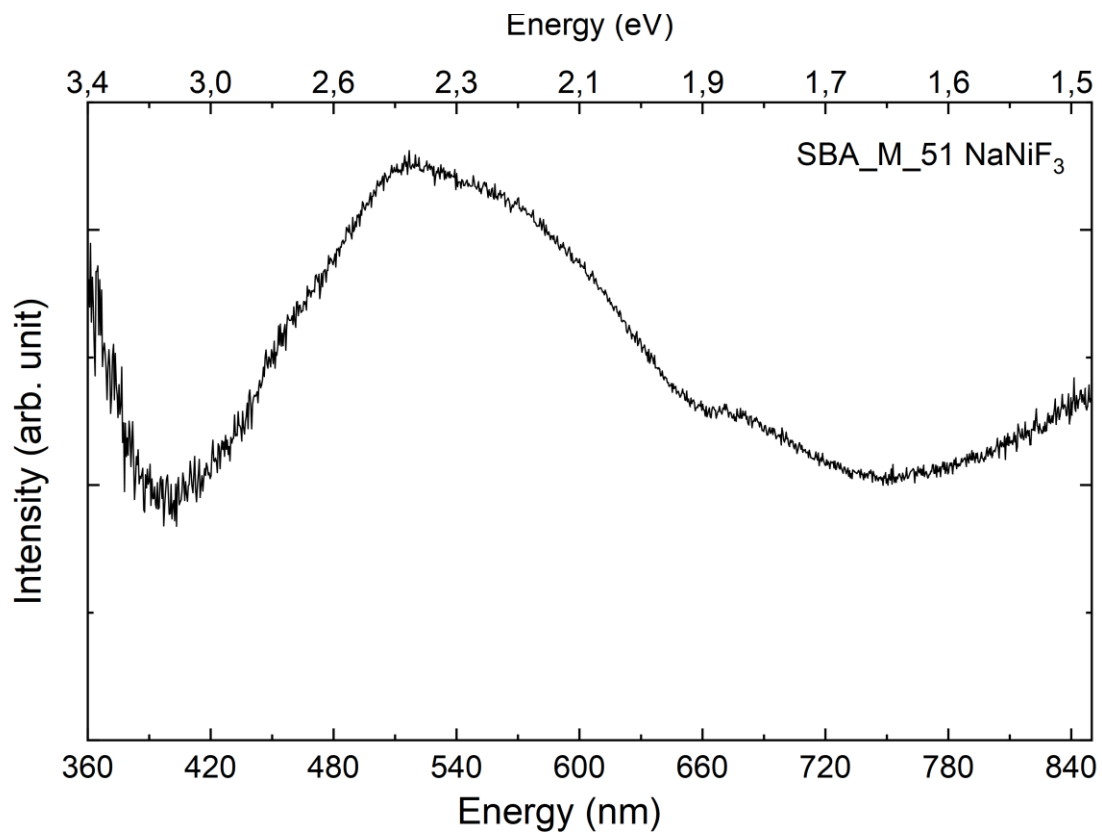
Figur 96: Optisk spekter av NaNi_{0.8}Mn_{0.2}F₃



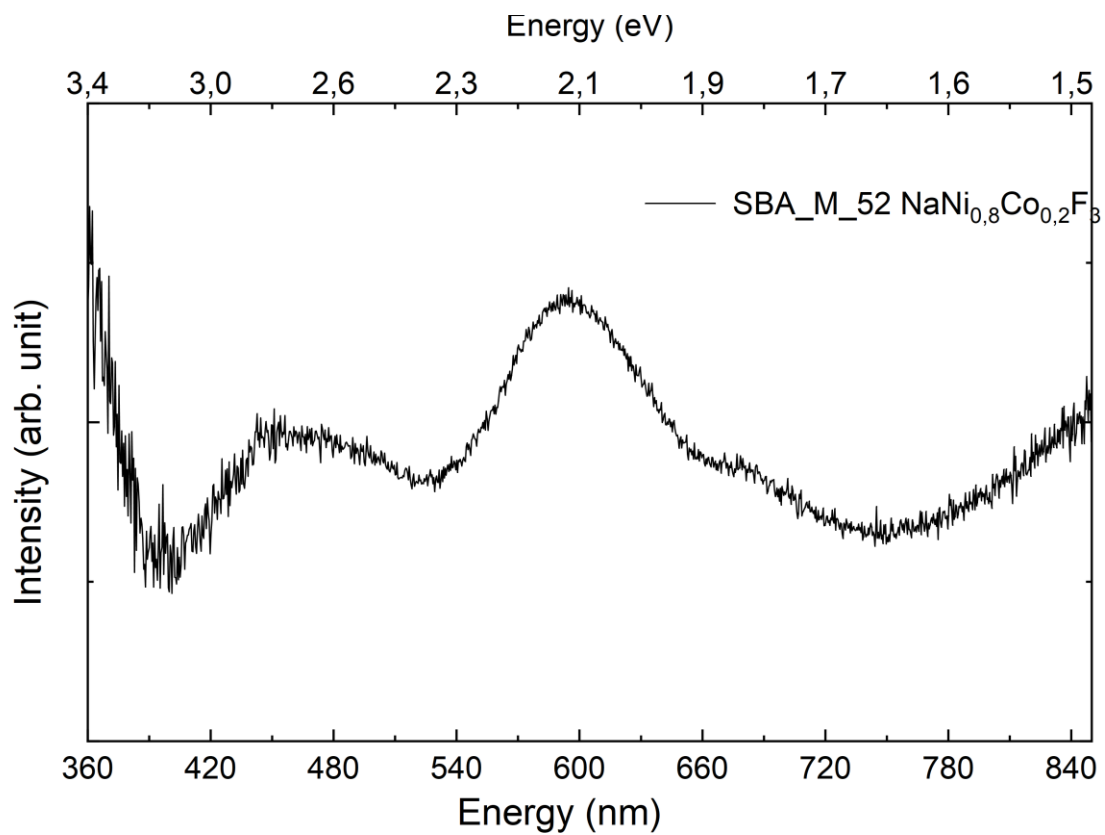
Figur 97: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_3$



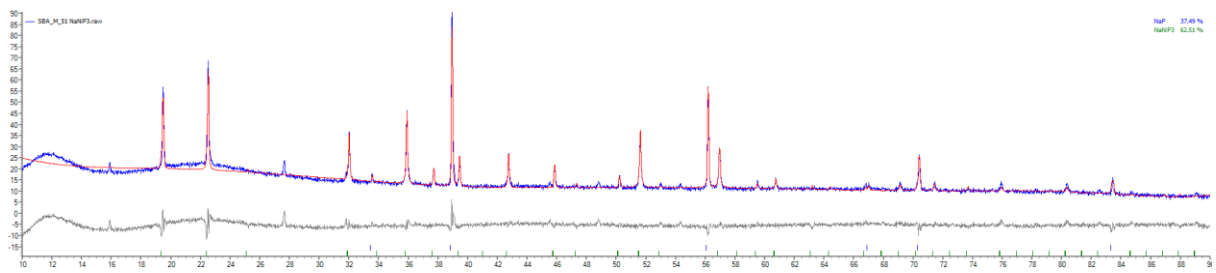
Figur 98: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{F}_3$



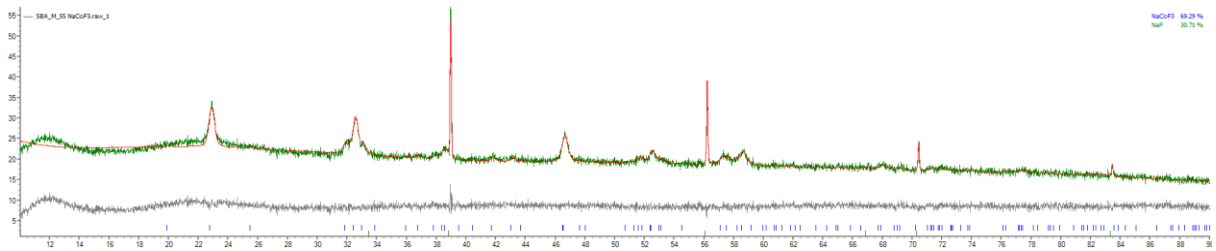
Figur 99: Optisk spekter av NaNiF_3



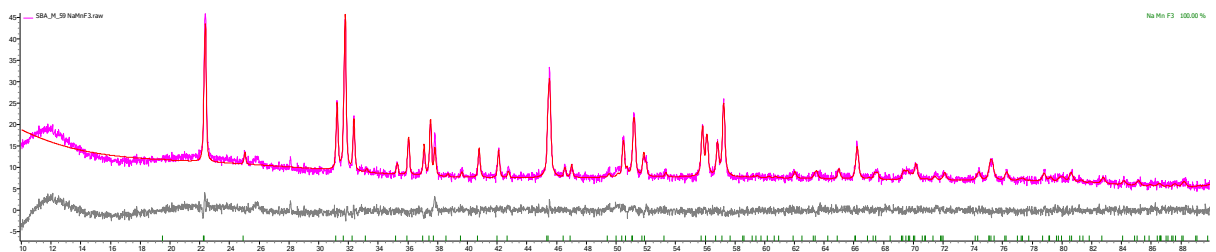
Figur 100: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_3$



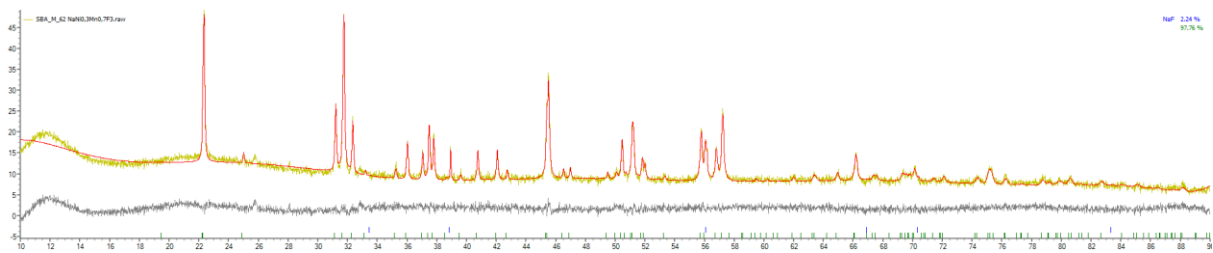
Figur 101: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaNiF_3



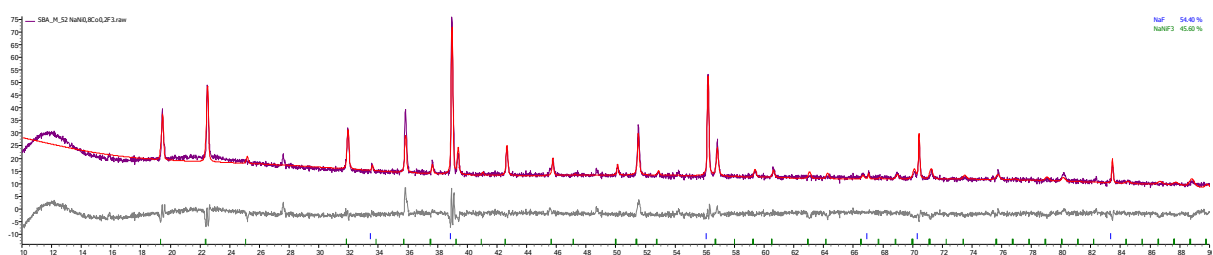
Figur 102: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaCoF_3



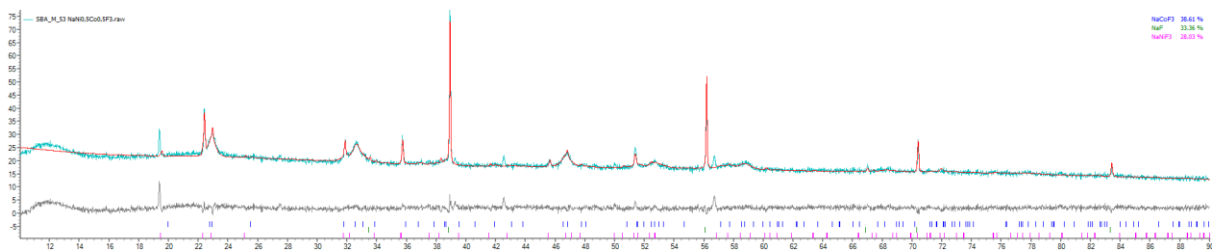
Figur 103: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaMnF_3



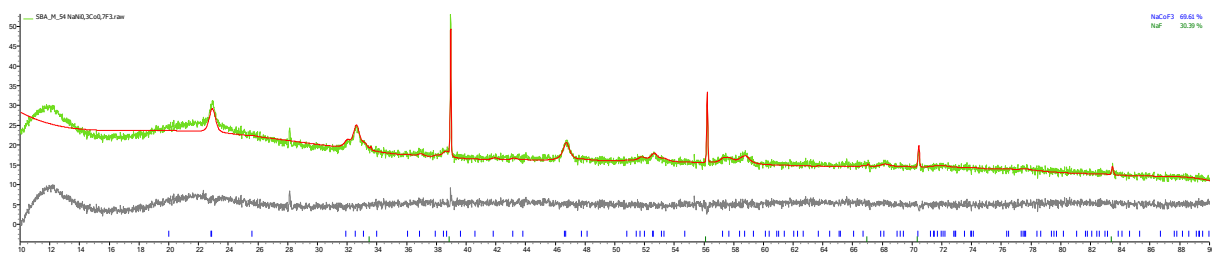
Figur 104: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$



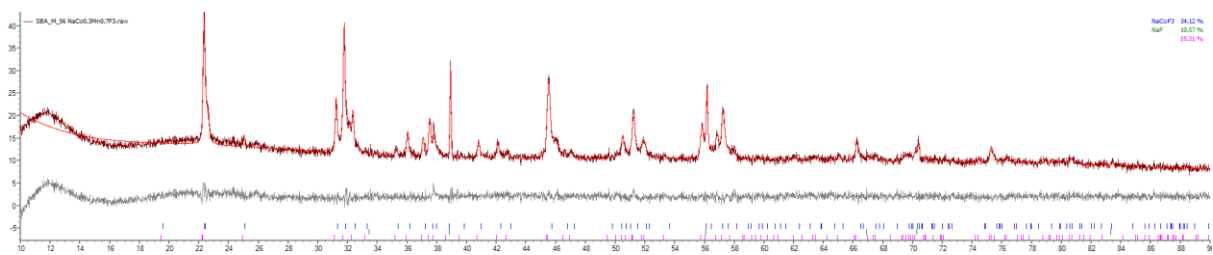
Figur 105: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$



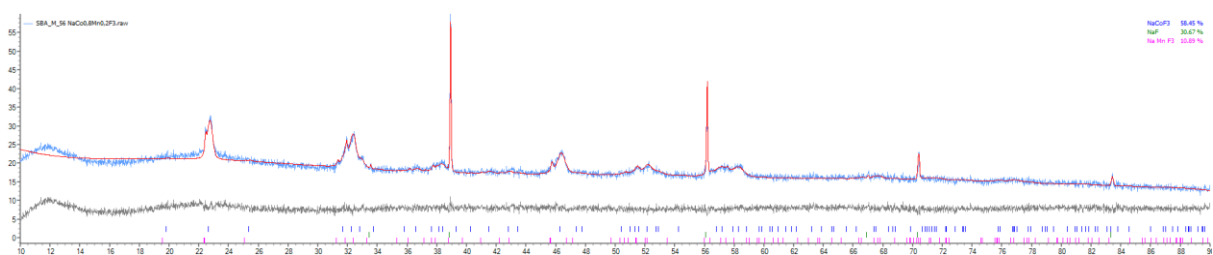
Figur 106: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$



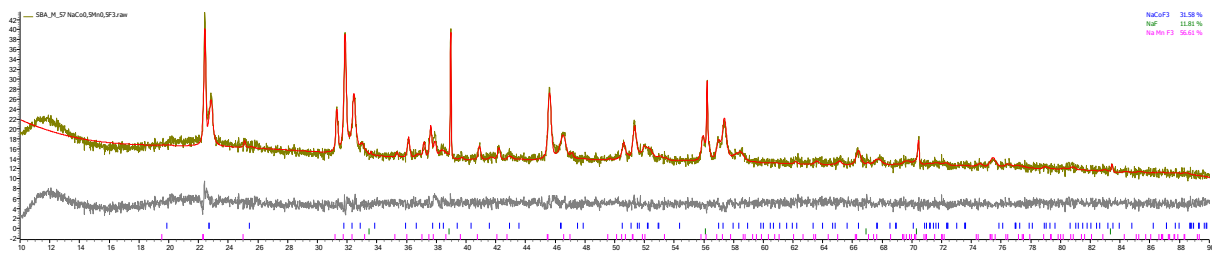
Figur 107: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$



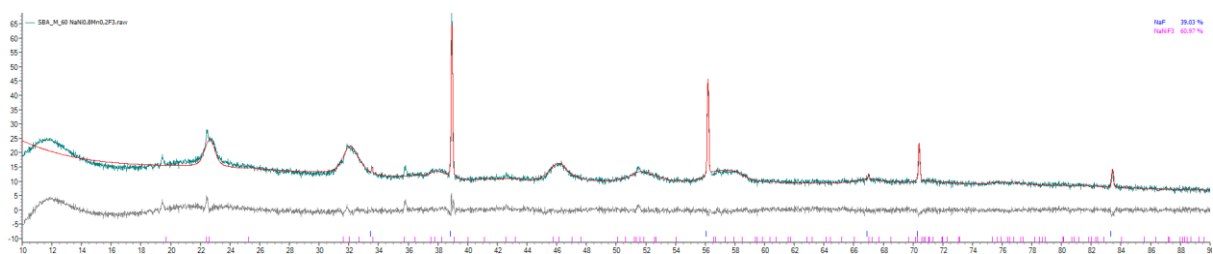
Figur 108: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$



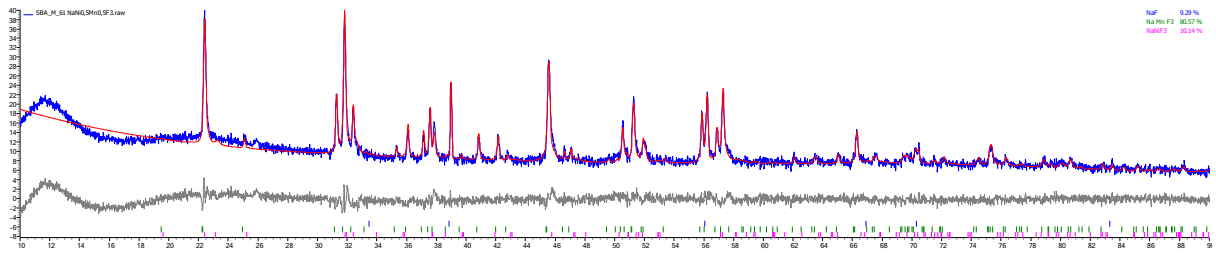
Figur 109: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$



Figur 110: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$



Figur 111: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$



Figur 112: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_3$

Tabell 15 syntese oppsummering av Na₃BF₆ prøver. VI står for varm injeksjon, KI står for kald injeksjon

Prøve Nummer	V/Ti	metode	NaF (g)	V/Ti forløper	Molforhold Na/B	Løsningsmiddel NaF	Løsningsmiddel V/Ti	Temperatur (°C)	Vasking	Resultat
1	V	VI	0,03	0,09g VCl ₃	1,25	1ml H ₂ O	2ml H ₂ O	50	-	Ingen utfelling
2	V	VI	0,06	0,5 g V-acac	-	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	70	MeOH	V-acac
3	V	VI	1	0,5 g V-acac	-	2ml MeOH	6ml MeOH	70	MeOH	V-acac
4	V	VI	1,5	0,5 g VCl ₃	11,26	3 ml H ₂ O	6 ml H ₂ O	70	-	Na ₃ VF ₆ (79,22%) NaF (20,78%)
5	Ti	VI	0,6	0,2 g TiF ₃	7	2 ml H ₂ O	5 ml H ₂ O	70	-	Na ₃ TiF ₆ (73,76%) NaF (26,24%)
6	V	VI	0,5	0,5 g VCl ₃	3,75	3 ml H ₂ O	3 ml H ₂ O	70	-	Ingen utfelling
7	V	VI	0,5	0,5 g VCl ₃	3,75	3ml H ₂ O	2 ml H ₂ O	70	-	Ingen utfelling
10	V	VI	0,5	0,5 g VCl ₃	3,75	1ml H ₂ O	2 ml H ₂ O	70	-	Ingen utfelling

12	V	KI	0,5	0,5 g VCl ₃	3,75	2 ml H ₂ O		25	-	Na ₃ VF ₆ (64,92%) NaCl (35,08%)
16	V	VI	0,5	0,5 g VCl ₃	3,75	3 ml H ₂ O	2,5 ml H ₂ O	80	MeOH/ H ₂ O (80/20)	Na ₃ VF ₆ (97,36%) NaF (2,64%)
20	V	VI	0,6	0,5 g VCl ₃	4,51	6 ml H ₂ O	2,5 ml H ₂ O	80	MeOH/ H ₂ O (80/20)	Na ₃ VF ₆ (75,73%) NaF (24,27%)
24	V	KI	0,4	0,8 g VCl ₃	1,88	5ml H ₂ O		25	MeOH/ H ₂ O (80/20)	Na ₃ VF ₆ NaCl
30	V	VI	0,2	0,3 g VCl ₃	2,50	3 ml H ₂ O	1 ml H ₂ O	70	-	Na ₃ VF ₆ (62,55%) NaF (37,45%)
37	Ti	KI	1	0,6 g TiCl ₃ x6H ₂ O		4ml H ₂ O		25	-	Na ₃ TiF ₆ (48,68%) NaF (51,32%)
38	V	KI	0,7	0,4 g VCl ₃	6,57	8 ml MeOH/H ₂ O(50/50)		25	MeOH/ H ₂ O (50/50)	Na ₃ VF ₆ (88,84%) NaF (11,16%)

41	Ti	KI	0,7	0,5 g TiCl ₃ x6H ₂ O		12ml MeOH/H ₂ O(50/50)		25	-	Na ₃ TiF ₆ (45,45%) NaF (54,55%)
44	V	VI	0,7	0,4 g VCl ₃	6,57	5 ml H ₂ O	8 ml H ₂ O	60	MeOH/ H ₂ O (20/80)	Na ₃ VF ₆ (93,26%) NaF (6,74%)
50	V	VI	0,6	0,4g VCl ₃	5,63	9 ml H ₂ O	8 ml H ₂ O	70	MeOH/ H ₂ O (20/80)	Na ₃ VF ₆
77	Ti	VI	0,6	0,4g TiCl ₃ x6H ₂ O		9 ml H ₂ O	8 ml H ₂ O	70	MeOH/ H ₂ O (20/80)	Na ₃ TiF ₆

Tabell 16 syntese oppsummering av K_3BF_6

Prøve Nummer	V/Ti	metode	KF (g)	V/Ti forløper	Løsningsmiddel KF	Løsningsmiddel V/Ti	Temperatur (°C)	Vasking	Resultat
21	V	VI	1,6	0,5 VCl_3	6ml H_2O	3 ml H_2O	70	-	K_3VF_6 94,89% KCl 5,11
25	V	-	-	-	-	-	-	SBA21 vasket i 10 ml MeOH/ H_2O	$K_2VF_5(H_2O)$)
31	V	VI	1,3	0,5 VCl_3	6 ml H_2O	3 ml H_2O	70	-	K_3VF_6 56,38% $K_2VF_5(H_2O)$) 43,62%
39	V	KI	1,8	0,4 $gVCl_3$	8 ml MeOH/ H_2O		25	-	K_3VF_6 ukjent

48	V	VI	1,8	0,4g VCl ₃	6ml H ₂ O	5ml H ₂ O	70	-	K ₃ VF ₆
76	Ti	VI	1,8	0,4g TiCl ₃ X6(H ₂ O)	6ml H ₂ O	5ml H ₂ O	70	-	K ₃ TiF ₆

Tabell 17 syntese oppsummering av $(\text{NH}_4)_3\text{BF}_6$

Prøve Nummer	V/Ti	metode	NH_4F (g)	V/Ti forløper	Løsningsmiddel NH_4F	Løsningsmiddel V/Ti	Temperatur (°C)	Vasking	Resultat
23	V	VI	1,5	0,5 VCl_3	6 ml H_2O	5ml H_2O	70	-	$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$
33	V	KI	1,5	0,5 VCl_3	10 ml		25	-	$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$
40	V	KI	1,5	0,5g VC_3	12 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}(50/50)$		25		$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ intensitet problemer
49	V	KI	1,5	0,5g VCl_3	12 ml H_2O		25	-	$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$
75	Ti	KI	1,5	0,5g $\text{TiCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	12ml H_2O		25	-	$(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$

Tabell 18 syntes oppsummering av KBF_3 prøver

Prøve	Sammensetning	KF (g)	H ₂ O brukt for NaF løsning (ml)	NiCl ₂ (g)	CoCl ₂ (g)	MnCl ₂ (g)	H ₂ O brukt for klorid løsning (ml)	Resultat
63	KNiF_3	2,5	4	2,31			4	KNiF_3
64	$\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$	2,5	4	1,84	0,46		4	KBF_3 95,10% KCl 4,90%
65	$\text{KNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$	2,5	4	1,15	1,15		4	KBF_3 92,35% KCl 7,65%
66	$\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$	2,5	4	0,69	1,61		4	KBF_3 95,55% KCl 4,45%
67	KCoF_3	2,5	4		2,30		4	KCoF_3 95,75% KCl 4,25
68	$\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	2,5	4		1,85	0,39	4	KBF_3 94,52% KCl 5,48%
69	$\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	2,5	4		1,17	0,97	4	KBF_3
70	$\text{KCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	2,5	4		0,70	1,37	4	KBF_3 93,64% KCl 6,36%
71	KMnF_3	2,5	4			1,97	4	KMnF_3 90,80% KCl 9,20%
72	$\text{KNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	2,5	4	1,85		0,39	4	KMnF_3 41,58% KNiF_3 48,90% KCl 9,52%
73	$\text{KNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	2,5	4	1,17		0,97	4	KMnF_3 55,27% KNiF_3 38,96% KCl 5,78%

74	$\text{KNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	2,5	4	0,70		1,37	4	KBF_3 92,17% KCl 7,83%
-----------	---	-----	---	------	--	------	---	---

Tabell 19 mengde av klorid og NaF brukt for å lage natrium perovskitt fluorider

Prøve	Sammensetning	NaF (g)	H ₂ O brukt for NaF løsning (ml)	NiCl ₂ (g)	CoCl ₂ (g)	MnCl ₂ (g)	H ₂ O brukt for klorid løsning (ml)	Resultat
51	NaNiF ₃	0,5	8	0,86			3	NaNiF ₃ 62,51% NaF 37,49%
52	NaNi _{0,8} Co _{0,2} F ₃	0,5	8	0,69	0,17		3	NaBF ₃ 47,88% NaF 52,12%
53	NaNi _{0,5} Co _{0,5} F ₃	0,5	8	0,43	0,43		3	NaNiF ₃ 28,03% NaCoF ₃ 38,61% NaF 33,36%
54	NaNi _{0,3} Co _{0,7} F ₃	0,5	8	0,26	0,60		3	NaBF ₃ 69,59% NaF 30,41%
55	NaCoF ₃	0,5	8		0,86		3	NaCoF ₃ 69,29% NaF 30,71%
56	NaCo _{0,8} Mn _{0,2} F ₃	0,5	8		0,69	0,14	3	NaCoF ₃ 58,04% NaMnF ₃ 11,18% NaF 30,77%
57	NaCo _{0,5} Mn _{0,5} F ₃	0,5	8		0,43	0,36	3	NaCoF ₃ 31,65% NaMnF ₃ 56,50% NaF 11,85%
58	NaCo _{0,3} Mn _{0,7} F ₃	0,5	8		0,26	0,51	3	NaCoF ₃ 34,35% NaMnF ₃ 55,11% NaF 10,54%
59	NaMnF ₃	0,5	8			0,73	3	NaMnF ₃

60	$\text{NaNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	0,5	8	0,69		0,14	3	NaBF ₃ 61,13% NaF 38,87%
61	$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	0,5	8	0,43		0,36	3	NaNiF ₃ 10,14% NaMnF ₃ 80,57% NaF 9,29%
62	$\text{NaNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	0,5	8	0,26		0,51	3	NaBF ₃ 97,73% NaF 2,27%

Figur tabell

- Figur 1: Illustrasjon av krystallstrukturen til SrTiO_3 . Grønne kuler representerer Sr, blå kule representerer Ti, rød kule representerer oksygen. Lyseblå som er bygd opp av de røde og den blå kule representerer TiO_6 oktaedret..... 16
- Figur 2: Til venstre strukturen til den monokline kryolitten Na_3AlF_6 , der gule kuler og oktaedre viser natrium og blå oktaedre viser aluminium. Til høyre strukturen til den kubiske K_3MoF_6 , kalium er vist med lilla kuler og oktaedre, mens de grå lilla oktaedrene viser molybden..... 17
- Figur 3: Struktur av Cs_2NaMF_6 for $M = \text{Fe, Mn, Co}$ og Ni . Cs er vist med turkise kuler, Na er vist med gule oktaedre, M er vist som lilla oktaedre og F er vist med grå kuler. 18
- Figur 4: Skisse av kerammetoden der start materialene er A og B, det grå området markert med C viser sluttproduktet av reaksjonen mellom A og B. Pilene indikerer diffusjon av A og B gjennom C. Figuren er tatt fra [43] 26
- Figur 5: Illustrasjon av utfellingsreaksjon av kompleks fluoridet Na_3VF_6 ved injisering av NaF løsning med bruk av sprøyte i en løsning av VCl_3 28
- Figur 6: Endring i Gibbs fri energi som funksjon av radius plottet med grønn linje og er summen av overflate fri energi plottet med blå og volum fri energi plottet i rødt. Figuren er bearbeidet fra [44] 30
- Figur 7: Illustrasjon av LaMer diagram. I området I blir monomerer dannet. Område II dannes det partikler og område III vokser disse partiklene. Punktet merket med C_{min} er område der konsentrasjonen er høy nok for dannelse av partikler. Figuren er bearbeidet fra [45] 31
- Figur 8: Skisse av elektromagnetisk stråling, fra venstre til høyre har vi gamma, røntgen, UV, synlig lys, infrarød, og radio stråling. Synlig lys spektret er zoomet under, der bølge lengden og korresponderende farge er mer synelig. 32
- Figur 9: Na_3VF_6 kryolitt prøve som har blitt syntetisert under arbeidet. Pilene indikerer lys som blir sent på prøven og reflekter fra prøven..... 33
- Figur 10: Farge sirkel, trekanten i midten som inneholder segmenter som er rød, blå og gul representerer primærfargene. De lilla, grønn og lilla på sidene av trekanten er sekundærfargene som er en kombinasjon av primærfargene. Sirkelen på utsiden representerer tertiær farger som for ved å kombinere primær og sekundær farger i forskjellige forhold. 33

Figur 11: Skisse av et atom der elektromagnetisk stråling/foton eksiterer et elektron. Kjernen er visst i rosa, energi nivåer er gitt ved sirkelen rundt kjernen og elektronet er den blå sirkelen. Figuren er tatt fra en forskningsartikkel[47]	34
Figur 12: Skisse av transmisjon spektroskopi. Helt til høyre er lyskilden som går gjennom en monokromator. Monokromatoren sørger for at lyset som blir sendt mot prøven er monokromatisk, der bare en bølgelengde om gangen blir sent. I midten av figuren har vi prøven og referanse prøven. Lyset som blir transmittert gjennom prøven og referanseprøven blir så detektert av detektoren.....	34
Figur 13: Illustrasjon som viser absorpsjon fra valensbåndet til ledning båndet vist i med en blå pill. Energien som krever for å flytte på elektronet er bånd gap energien som er vist til høyre i figuren. Figuren er tatt fra nettsiden [48]	35
Figur 14: Båndgapet til forskjellige material typer. Der metaller er visst til venstre med ingen båndgap til isolatorer med høyest båndgap til høyre, figuren er tatt fra tidligere masteroppgave[43].....	35
Figur 15: Eksempel på en refleksjon måling av Na_3VF_6 pulver gjort med synlig lys. Målingen er gjort i refleksjonsgeometri.....	36
Figur 16: Eksempel på energi beregninger for å eksitere et elektron fra et lavt til høyt energi nivå. Dette eksempelet viser forskjellige eksitasjoner for Cr^{2+} som er vist med svarte piller markert med E_x .[49] ...	37
Figur 17 skjematisk vising av a) Bragg-Brentano geometri og b) Debye-Sherrer geometri. Figuren er hentet fra [52]	37
Figur 18: Skjematisk framstilling av Braggs lov for plane innkommende bølger. Hvor d er avstanden mellom plana i enhetcellen, λ er bølgelengden til røntgenstrålene, ϑ er inn og utgangsvinkelen til bølgen. Figuren er tatt fra [52]	38
Figur 19: SEM bilde av kvernet kaffe, bildet er hentet fra[53]	39
Figur 20: Øverst i illustrasjonen er elektronkilden, som sender elektroner gjennom flere linser. Disse fokuserer strålen, lignende som et lysmikroskop gjør med lys. Nederst er prøven, og detektorene er plassert ovenfor prøven og til siden for den. Hentet fra[52]	40
Figur 21: Skisse som viser hvor de forskjellige elektronene som kan bli detektert stammer fra med tanke på prøvedybde.	41
Figur 22 Syntese prosessen for å lage $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a) løsning av Ti i HCl. b) vakuum tørking av løsningen c) innholdet i kolben etter avdamping, d) slutt produktet som ble samlet ved slutt	45

Figur 23: Eksempel på en varm injeksjon syntese. I kolben til venstre er kolbe B med VCl_3 i løsnings, etter injisering av NaF løsnings fra Kolbe A(ikke vist) så blir løsnings grønn fort og et utfelling er observert. Figuren er ikke representativ for en faktisk syntese, ettersom Kolbe B er i oljebadet fram til filtrering, men tatt opp for at fargene skal være mer tydelige.....	46
Figur 24 Schlenklinje oppsett; a= gass inntak, b= barometer, c= teflonventil for gass, d= teflonventil for vakuu, e= kjølefelle, f= vakuu pumpe kobling, g= overtrykk ventil	49
Figur 25: Oppsettet for instrumentet brukt for målinger gjort i Bragg-Brentano geometri.....	50
Figur 26: Eksempel på prøveholder brukt for røngendiffraksjon målinger gjort I Bragg-Brentano geometri...	51
Figur 27: Instrumentet brukt for målinger gjort i Deby-Scherrer geometri	51
Figur 28: Goniometer og kapillær brukt for målinger i Deby-Scherrer geometri.	52
Figur 29: Bilde av SEM instrumentet brukt i dette arbeidet.....	53
Figur 30 Oppsett brukt for måling av optiske egenskaper, a= lyskilde, b=lys inn mot prøve, c=prøven, d=inntak for lys reflektert fra prøven, e=detektor, f=PCen spektrometeret er koblet til.....	54
Figur 31: Pulverrøntgendiffraktogram av presipitat fra syntese med V-acac som forløper. Målinger gjort med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Den grønne kurven tilsvarer V-acac testet rett fra beholderen. Rød kurve viser resultatet etter syntese der V-acac ble løst i H_2O . Lilla kurve viser V-acac etter syntese der MeOH ble brukt som løsningsmiddel.	57
Figur 32: Røntgendiffraksjon og Rietveldtilpassning av synteseprodukt basert på reaksjon med TiF_3 . Målingen er gjort med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer beregnet diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, lilla vertikale linjer viser spredningsvinkel for hkl plan fra Na_3TiF_6 og røde vertikale linjer viser hkl plan for NaF	58
Figur 33: Rietveldtilpassning av XRD data for $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Målingene er gjort med Mo stråling med $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$. Grå sirklene er eksperimentelle data, rød linje er kalkulert profil, blå linje viser forskjellen mellom eksperimentell og kalkulert data, og rosa linjer er hkl-indekser som er tillat for $TiCl_3 \cdot 6H_2O$	60
Figur 34: Krystallstrukturen til $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, der grønne kuler er klor atomer, røde kuler er oksygen atomer og i sentre for de lilla oktaedrene foreligger titan atomer	61
Figur 35: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 4 målt med Mo $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram	

fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for NaF. Prøven består av 79,22% Na_3VF_6 og 20,78% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 14.892%. 64

Figur 36: Røntgendiffraksjonsdata av prøve 12 med resultater fra Rietveld analyse. Eksperimentet er gjort med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for NaCl. Prøven består av 64,92% Na_3VF_6 og 35,08% NaCl, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 6,841X%. 66

Figur 37: Røntgendiffraksjonsdata av prøve 13 med (delvis) Rietveld analyse. Eksperimentet er gjort med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, lilla vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na_3TiF_6 67

Figur 38: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 16 til venstre og prøve 20 til høyre. Prøvene er målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for NaF. Prøve 16 består av 97,36% Na_3VF_6 og 2,64% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 10.521%. Prøve 20 består av 75,73% Na_3VF_6 og 24,27% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 9,823%. 68

Figur 39: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 24 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulert diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra Na_3VF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 16.4%. 69

Figur 40: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 21 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser *hkl* plan fra K_3VF_6 og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for KCl. Prøven består av 94,89% K_3VF_6 og 5,11% KCl. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 9,13%. 71

- Figur 41: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 25 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $K_2VF_5(H_2O)$. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 5,03%..... 72**
- Figur 42: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 31 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3VF_6 og rød vertikale linjer viser *hkl* plan for $K_2VF_5(H_2O)$. Prøven består av av 56,38% K_3VF_6 og 43,62% $K_2VF_5(H_2O)$, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 10,23%..... 73**
- Figur 43: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 23 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $(NH_4)_3VF_6$. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 7,62%..... 74**
- Figur 44: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 38 målt med Mo Ka1 og Ka2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 88,84% Na_3VF_6 og 11,16% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en Rwp-verdi på 8,249%. 75**
- Figur 45: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 44 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 93,26% Na_3VF_6 og 6,74% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 12,536%. 76**
- Figur 46: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 50 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3VF_6 . Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 7,830%. 77**

Figur 47: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 39 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 18,68%. 79

Figur 48: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 48 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 9,12%. 80

Figur 49: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 33 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra (NH₄)₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 13,54%. 81

Figur 50: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 40 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra (NH₄)₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 15,86%. 82

Figur 51: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 49 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra (NH₄)₃VF₆. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 5,18%. 84

Figur 52: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 37 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na₃TiF₆ og rød vertikale linjer viser hkl plan for NaF. Prøven består av 48,68% Na₃TiF₆ og 51,32% NaF, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp}-verdi på 13,83%. 86

Figur 53: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 41 målt med Mo Ka₁ og Ka₂ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert

- diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 og rødt vertikale linjer viser hkl plan for NaF . Prøven består av 45,45% Na_3TiF_6 og 54,55% NaF , prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 10.563%. 87
- Figur 54 Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 77 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rødt linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra Na_3TiF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 6,80%. 88
- Figur 55 Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 76 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rødt linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra K_3TiF_6 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 5,26%. 89
- Figur 56: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av prøve 75 målt med Mo Ka_1 og Ka_2 stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rødt linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 8,36%. 91
- Figur 57: Ioneradius mot lengden a i enhetcellen, I plottet i plottet så har vi ved 1,39 natrium, ved 1,64 har vi kalium kryolittene, og ved 1,67 har ammonium kryolittene. Vanadium prøvene for hvert A kation er vist med grønne firkanter, og for titan er disse vist med lilla trekkanter. 92
- Figur 58: SEM bilder av vanadium kryolitten. Bildene til venstre er for natrium varianten og bildene til høyere er for kalium varianten 94
- Figur 59: SEM bilder av titan kryolitten. Bildene til venstre er for natrium varianten og bildene til høyere er for kalium varianten..... 95
- Figur 60: I plottet over er optisk spekter av Na_3VF_6 , K_3VF_6 $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$, mens i plottet under er spektrene for Na_3TiF_6 , K_3TiF_6 og $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ vist. Datasettet har blitt utjevnet for å redusere bakgrunn. Legg merke til at fargen i plottet ikke representerer den reelle fargen til prøven, alle vanadium prøvene omtrent samme grønn-farge og titan prøvene har omtrent samme lilla farge. 97
- Figur 61: Karakteristiske absorpsjonen målt spektroskopisk for kryolitt prøvene a) absorpsjonen E_1 som funksjon av A-kation radius og b) absorpsjonen E_2 som funksjon av A-kations størrelse; der ione radius 1,39Å gjelder for natrium kryolittene, ved 1,64Å tilsvarer kalium kryolittene, og ved 1,67Å tilsvarer ammonium kryolitte 98

Figur 62: Kryolitt prøvene syntetisert. Fra venstre til høyre har vi $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$, Na_3TiF_6 , K_3TiF_6 , K_3VF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ og Na_3VF_6	99
Figur 63 Bilder av Kalium-baserte fluorid-perovskitter syntetisert i dette arbeidet. Bildet viser hvordan fargen til prøven endrer seg med sammensetningen på B-plass i perovskitten.....	101
Figur 64: Strukturen til en kubiske perovskitt, romgruppen P m-3m. Dette eksempel viser KNiF_3 , der det grønne oktaederet har nikkeltomet i midten, store lilla kuler i hjørnene er kalium, og grå små kuler er fluor.	102
Figur 65: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KNiF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KNiF_3 . Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 13,89%.	102
Figur 66: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KCoF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KCoF_3 og rød vertikale linjer viser hkl plan fra KCl. Prøven inneholder 94,75% KCoF_3 og 4,25% KCl, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 7,96%.	103
Figur 67: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av KMnF_3 målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling. Grå sirkler tilsvarer datapunkter fra eksperimentelle målinger, heltrukket rød linje tilsvarer kalkulerte diffraktogram fra Rietveld analysen, blå heltrukket linje viser forskjellen i intensitet mellom eksperimentelt og kalkulert diffraktogram, grønne vertikale linjer viser hkl plan fra KMnF_3 og rød vertikale linjer viser hkl plan fra KCl. Prøven inneholder 90,80% KCoF_3 og 9,20% KCl, prosentene er gitt i masseprosent, prosentene er gitt i masseprosent. Tilpasningen har en R_{wp} -verdi på 14,456%.	103
Figur 68 a) celleparameter a som funksjon av kobolt substitusjon i KNiF_3 og b) celleparameter a som funksjon av mangan substitusjon i KCoF_3	105
Figur 70 Optiske absorpsjon spektr for a) KNiF_3 , b) KMnF_3 og c) KCoF_3	106
Figur 70: Figur som viser hvordan bulk materiale til mindre partikler og hvordan båndgapet er relatert til størrelsen, der båndgapet blir større. Figuren er hentet fra [71].....	111
Figur 71: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	125
Figur 72: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	126

Figur 73: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	126
Figur 74: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	127
Figur 75: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	127
Figur 76: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	128
Figur 77: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	128
Figur 78: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	129
Figur 79: Røntgendiffraksjon og Rietveld analyse av $\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$ målt med $\text{CuK}\alpha_1$ stråling	129
Figur 80: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	130
Figur 81: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	130
Figur 82: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	131
Figur 83: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	131
Figur 84: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	132
Figur 85: Optisk spekter av $\text{KCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	132
Figur 86: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$	133
Figur 87: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$	133
Figur 88: Optisk spekter av $\text{KNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$	134
Figur 89: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$	135
Figur 90: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$	135
Figur 91: Optisk spekter av NaCoF_3	136
Figur 92: Optisk spekter av $\text{NaCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	136
Figur 93: Optisk spekter av $\text{NaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	137
Figur 94: Optisk spekter av $\text{NaCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	137
Figur 95: Optisk spekter av NaMnF_3	138

Figur 96: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	138
Figur 97: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	139
Figur 98: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	139
Figur 99: Optisk spekter av NaNiF_3	140
Figur 100: Optisk spekter av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$	140
Figur 101: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaNiF_3	141
Figur 102: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaCoF_3	141
Figur 103: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av NaMnF_3	141
Figur 104: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	142
Figur 105: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{F}_3$	142
Figur 106: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$	142
Figur 107: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{F}_3$	142
Figur 108: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{F}_3$	143
Figur 109: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	143
Figur 110: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	143
Figur 111: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{F}_3$	143
Figur 112: Røntgen diffraksjon og Rietveld analyse av $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{F}_3$	144