

Syntese og karakterisering av hydridoksider

Hallvard Rise Tollin



Masteroppgave ved Kjemisk Institutt

60 studiepoeng

Matematisk-naturvitenskapelig fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Mars 2021

«Obsession, obsessive, obsessed, abscess»

Between the buried and me

Colors

Foam Born: (B) The Decade of Statues

© Hallvard Rise Tollin – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,

Universitetet i Oslo

2021

Syntese og karakterisering av hydridoksider

Hallvard Rise Tollin

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

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Denne masteroppgaven er utført hos forskningsgruppa NAFUMA på Universitetet i Oslo. Oppgaven utgjør halvparten av studiepoengene på mastergraden på studieprogrammet i Kjemi ved Universitetet i Oslo. Arbeidet på denne oppgaven er utført mellom august 2019 og mars 2021.

Jeg vil spesielt takke min hovedveileder Anja O. Sjøstad for all hjelpen og tålmodighet hun har vist, og for å gi meg en utfordrende og spennende masteroppgave. Jeg vil også takke min medveileder Øystein Slagtern Fjellvåg for gode diskusjoner, hjelp på laben og en alltid åpen kontordør. I tillegg vil jeg takke Helmer Fjellvåg for konstruktive diskusjoner på møtene.

En spesiell takk går også til min samboer Mari Torsholt og datteren vår Hedvig Torsholt Tollin som kom til verden i løpet av mastergraden.

Jeg vil også takke kaffemaskinen på Ø132 og hele forskningsgruppa NAFUMA.

Sammendrag

Denne masteroppgaven har fokus på syntese og karakterisering av hydridoksidene med sammensetningen Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$), Sr substituert La_2LiHO_3 , $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ og HoHO.

Motivasjonen for valg av de nevnte hydridoksidsystemene er som følgende: Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) er velstudert og derfor en god kandidat for å få mekanistisk innsikt i hvordan hydridoksider nukleerer og gror i en saltfluks. Sr substituert La_2LiHO_3 har potensiale som et ioneledende materiale med mobilitet av hydridaniont, mens for HoHO er ikke trend for ordning av anioner forstått relativt til Ln -ioneradius ($Ln < Nd$ gir uordnet aniongitter) og dette må verifiseres. $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ er interessant som hydridoksid da det aldri tidligere er rapportert hydridoksid inneholdende det 3d redoks-aktive jern-kationet, eller som inntar RP3-struktur.

Systemene Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) og Sr substituert La_2LiHO_3 , ble syntetisert med fluksmetoden. Det ble også utviklet metodikk for *in situ* pulver-røntgendiffraksjon studier av nukleering og vekst av Nd_2LiHO_3 . $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ ble syntetisert ved topotaktisk ionebytte og HoHO med kerammetoden. Strukturanalyse ble gjort med røntgendiffraksjon, og i tillegg ble det foretatt termisk stabilitetsanalyser med TGA-DSC. Forbindelsene $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ og HoHO ble studert med nøytrondiffraksjon.

For første gang er Sr substituert La_2LiHO_3 fremstilt med fluksmetoden. Sr-substitusjonsgraden er lavere enn forventet (ca. 20 % av nominell sammensetning), men det foreligger gode bevis for at en Sr-rik tetragonal fase stabiliseres i fluks ved høy konsentrasjon av Sr ($x + y > 0,5$ i $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+2y}O_{3-(x/2)-y}$). For ortorombisk Sr substituert La_2LiHO_3 er substitusjonsmekanismen aliovalent anionsubstitusjon. HoHO tar en *F-43m* type struktur og er anion-ordnet med identisk bindingsavstand for Ho-O og Ho-H. Basert på TGA-DSC, strukturanalyse fra nøytrondata og BVS er hydridoksidet $LaSr_3Fe_3H_{1,07}O_{8,6}$ fremstilt. Det er allikevel usikkerhet knyttet til det faktum at forbindelsen er et hydridoksid, så dette må verifiseres.

Forkortelser

Rwp – Overensstemmelsefaktorer

In-situ – Å studere noe under endring eller påvirkning

Ex-situ – Sort boks studie

Atm = atmosfæretrykk (enhet)

a, b, c – gitterkonstanter / retning i rommet

h, k, l – resiproke gitterkonstanter. Miller-indekser.

λ – bølgelengde til røntgenstråle

m – masse

θ – røntgen-/nøytronstrålens vinkel

z – ladning

cif – Krystallografiskinformasjonsfil

DFT – Tetthetsfunksjonalteori (Density Functional Theory)

DSC – differensiell skanning kalorimetri (differential scanning calorimetri)

ISIS - ISIS Neutron and Muon Source

FOXHOUND – Functional oxides through holistic understanding

K – Kelvin

nm – nanometer

mL – milliliter

°C – grader Celsius

BVS - bindingsvalsensum

Ln – lantanoide

min – minutter

NAFUMA – Forskningsgruppen for Nanostrukturer og Funksjonelle materialer

Å – ångstrøm

osv – og så videre

F.eks – for eksempel

RECX – Research Center for X-rays

RP – Ruddlesden-Popper

SEM – skannelektronmikroskop

TG – termisk gravimetri

TGA – termisk gravimetrianalyse

UiO – Universitetet i Oslo

GPa – gigapascal

XRD – røntgendiffraksjon

ca. – omtrent

Innholdsfortegnelse

Sammendrag.....	VII
Forkortelser	IX
Innholdsfortegnelse	XI
1. Introduksjon.....	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Perovskitt-strukturen og dens forbindelser	1
1.3 Lagdelte perovskitter.....	4
1.4 Fluorittstruktur.....	5
1.5 Hydrogen i faste stoffer.....	6
1.6 Hydridoksider.....	7
1.6.1 Ln_2LiHO_3	9
1.6.2 $LnHO$	12
1.6.3 $LaSr_3Fe_3O_{10}$	14
1.7 Motivasjon.....	14
2. Teori og metode.....	17
2.1 Syntese.....	17
2.1.1 Fluksmetoden.....	18
2.1.2 Topotaktisk ionebytting.....	20
2.1.3 Høytrykk-syntese	21
2.1.4 Komplekseringsmetoden - Sitratmetoden.....	22
2.2 Kalibrering med termisk ekspansjon av sølv	24
2.3 Diffraksjonsteknikker	24
2.3.1 Røntgendiffraksjon	24
2.3.2 Nøytrondiffraksjon.....	30
2.3.3 Analyse av diffraksjonsdata.....	32
2.4 Termisk analyse.....	33

2.4.1	TGA og DSC.....	34
2.4.2	Prøvepreparering	36
2.5	Skanning elektronmikroskop	37
2.5.1	Prinsipp og oppbygning av skanning elektronmikroskop.....	38
3.	Eksperimentelt.....	41
3.1	Forbehandling og standardisering av kjemikalier.	41
3.2	Synteser.....	43
3.2.1	Kompleksdannelse av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	44
3.2.2	Varmebehandling $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	44
3.2.3	Topotaktisk hydridisering av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	45
3.2.4	Flukksyntese av Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$)	46
3.2.5	Sr-substitusjon av La_2LiHO_3	46
3.2.6	Kerammetode for syntese av HoHO	48
3.2.7	Vasking i metanol og NH_4Cl	48
3.3	Karakterisering	50
3.3.1	Faseidentifikasjon og strukturanalyse	50
3.3.2	<i>In-situ</i> Røntgendiffraksjon	52
3.3.3	TGA-DSC	53
3.3.4	SEM.....	53
4.	Resultater	55
4.1	Metodeutvikling – <i>in-situ</i> pulver røntgendiffraksjon for nukleering og vekst av Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) i fluks.....	55
4.1.1	Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) – <i>ex-situ</i> studier	55
4.1.2	Skanning elektronmikroskopi, morfologi av Nd_2LiHO_3	62
4.1.3	Nd_2LiHO_3 – <i>in situ</i> pulver-røntgendiffraksjonsstudier.....	66
4.2	Syntese av Sr-substituerte La_2LiHO_3	75
4.2.1	Innledede studier på Sr-substituerte La_2LiHO_3	75
4.2.2	Effekt av vasking på enhetscellen i Sr-substituerte La_2LiHO_3	82
4.2.3	Effekt av varmebehandlingstid for inkorporering av Sr i La_2LiHO_3	84
4.2.4	Kjemisk sammensetning.....	87

4.3	Syntese og bestemmelse av anionordning for HoHO	90
4.3.1	Syntese og karakterisering	91
4.3.2	Strukturanalyse basert på nøytrondiffraksjonsdata.....	94
4.4	Syntese og karakterisering av potensiell $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$	98
4.4.1	Syntese av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ som forløper til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$	98
4.4.2	Hydridisering av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	100
4.4.3	Mulig versifisering av H ⁻ inkorporering i $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	102
5.	Diskusjon	113
5.1	In situ røntgendiffraksjon for å studere nukleering og vekst av hydridoksider 114	
5.2	Grad av substitusjon og mekanisme for Sr-substituert La_2LiHO_3	116
5.3	Karakterisering av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ basert på nøytrondiffraksjon og TGA	120
5.4	Generell problematikk assosiert med syntese og karakterisering	122
6.	Konklusjon	125
7.	Perspektiv	127
8.	Referanser	131
	Appendiks A.....	139
	Appendiks B.....	147
	Appendiks C	153

1. Introduksjon

1.1 Bakgrunn

I dagens samfunn står teknologi sentralt, og det jages etter nye og bedre forbindelser som kan brukes til for eksempel energi, katalyse, og informasjonsteknologi. Multi-anion forbindelser er en mindre utforsket underklasse av materialer som har potensiale til å løse mange av utfordringene assosiert med teknologisk nyvinning. Ved å utvide kunnskapen om komplekse strukturer som multi-anion forbindelser dannes en ny katalog av funksjonelle materialer. Hydridoksider tilhører underklassen multi-anion forbindelser. De fleste av disse er avledet av kjente oksider med krystallstrukturtyper som perovskitt, Ruddlesden-Popper og fluoritt. Disse oksidene har godt forståtte og ofte nyttige kjemiske og fysikalske egenskaper. Ved å forandre på anionene forandres de elektroniske egenskapene og potensialet for nye interessante egenskaper oppstår. Det er per i dag rapportert ca. 55-60 hydridoksider [1, 2]. Av disse har særlig Sr substituert La_2LiHO_3 fått oppmerksomhet på grunn av dens rapporterte egenskaper som ioneleder for hydridanioner [3].

Hovedtema for denne masteroppgaven er syntese, strukturelle studier og termiske egenskaper til hydridoksidene Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), Sr substituert La_2LiHO_3 , $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ og HoHO . Dette kapitlet innledes med å presentere relevante strukturtyper for oppgaven. Deretter vil relevante hydridoksidsystemer bli presentert før det blir gjort rede for oppgavens motivasjon.

1.2 Perovskitt-strukturen og dens forbindelser

Mineralet perovskitt ble oppdaget i de russiske Uralfjellene i 1839 av Gustav Rose, og mineralet ble oppkalt etter den russiske mineralogen Levalekseevich Perovskii [4]. Det opprinnelige perovskittmineralet som ble oppdaget av Rose hadde den kjemiske formelen CaTiO_3 . Alle forbindelser med en atomær struktur som er relatert til perovskittmineralet kaller vi perovskitter, og de har den generelle kjemiske formelen

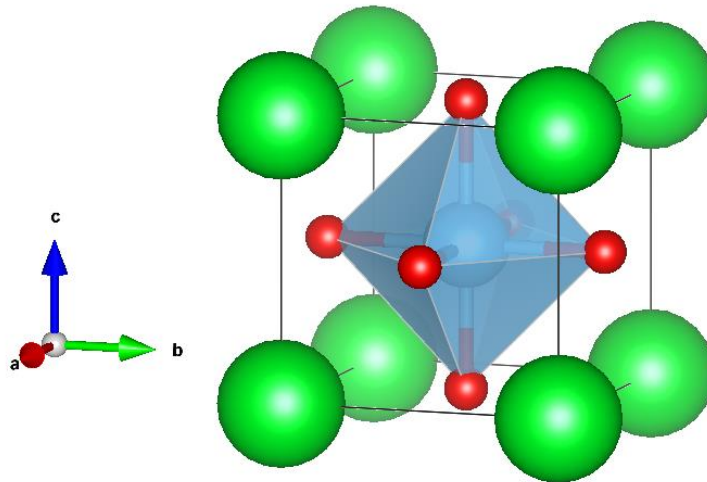
ABX_3 . Typisk er A et stort og basisk kation, ofte et alkali- eller jordalkalimetall eller en lantanoider, B er et mindre kation, oftest et innskuddsmetall, og X er et anion, oftest et oksygenanion eller et halogenid. I tillegg finnes det også inverse perovskitter hvor A og B er anioner og X er et kation, et eksempel er Li_3OBr . Perovskitter er veldig allsidige funksjonelle materialer som viser et bredt spekter av funksjonelle egenskaper, som indikert i Tabell 1

Tabell 1 Oversikt over noen få funksjonelle oksider med perovskittstruktur.

Egenskaper	Bruksområde	Forbindelse
Protonkonduktivitet	Elektrolyttmateriale	$BaCeO_3$, $SrCeO_3$, $BaZrO_3$ [5, 6]
Ionisk konduktivitet	Faststoff elektrolytt	$(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ [7]
Ferroelektrisitet/ piezoelektrisitet	Pizeoelektriske energiomformere, termistor, aktuator	$BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb(Mg,Nb)O_3$ [8]
Katalyse	Katalysator	$LaFeO_3$, $La(Ce,Co)O_3$ [9]
Elektrisitet/ dielektrisitet	Flerlags-kondensator, dielektrisk resonator, tynnfilm resistor	$BaTiO_3$, $BaZrO_3$ [10]
Magnetisme	Magnetisk minne, ferromagnetisme	$GdFeO_3$, $LaMnO_3$ [11]
Superledning	Superleder	$Ba(Pb,Bi)O_3$, $(Ba,K)BiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$ [12]
Optikk	Elektrooptisk modulator, laser	$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$, $YAlO_3$, $KNbO_3$ [13]

$SrTiO_3$ blir ofte omtalt som den ideelle perovskitten og forbindelsen inntar den kubiske romgruppen $Pm-3m$. Figur 1 inneholder en illustrasjon av enhetscellen til $SrTiO_3$, og vi ser at A kationet er 12-koordinert, B kationet er 6-koordinert og X

anionet er 6-koordinert. Vi kan beskrive strukturen som oppbygget av hjørnedelende oktaedre av TiO_6 med Sr i rommene mellom oktaedrene. Perovskittstrukturen kan også avledes fra kulepakkingsprinsippet, hvor vi har « SrO_3 » lag pakket som kubiske tettteste kulepakking med Ti i en fjerdedel av oktaederhullene.



Figur 1 Illustrasjon av krystallstrukturen til den kubiske perovskitten SrTiO_3

Størrelsesforholdet mellom atomene er avgjørende for om atomene kan pakkes på den ideelle kubiske måten, eller om strukturen blir deformert på grunn av størrelsesforholdet mellom atomene. Derfor finnes det mange perovskitter som ikke har en kubisk symmetri. Faktisk er noe av det spesielle med perovskittstrukturen at veldig mange forbindelser tar denne strukturen på grunn av det store spekteret av sammensetninger og størrelsesforhold som tar perovskittstrukturen. På bakgrunn av dette har vi Goldschmidts toleransefaktor, som er et verktøy man kan bruke for å forutsi om en forbindelse kan ta perovskittstruktur:

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)}$$

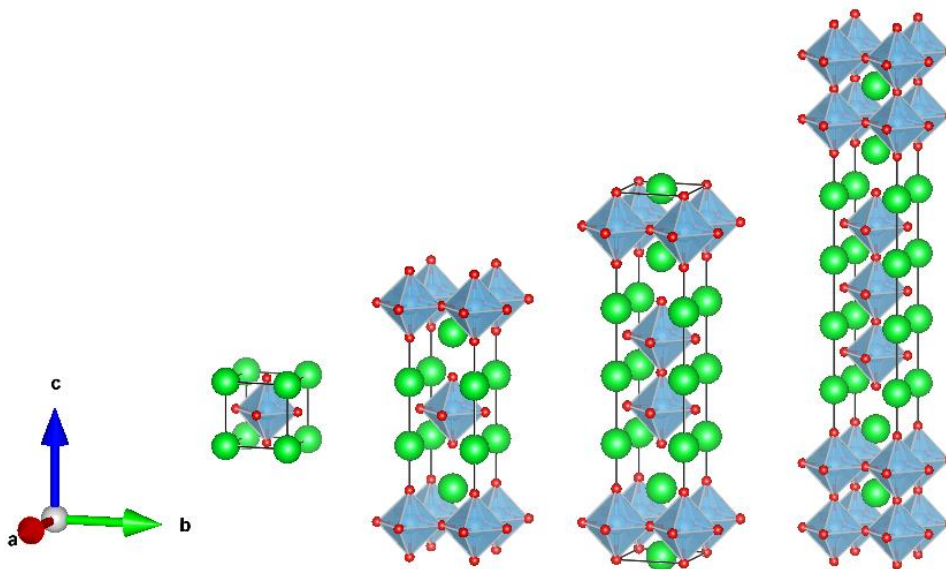
Likning: 1

Symbolene r_A , r_B og r_X er ioneradiusen for henholdsvis A , B og X atomene i ABX_3 . En perfekt kubisk struktur vil ha $t = 1$ [4], men det finnes perovskitter som har toleransefaktor i området 0,7-1,1 [14]. Det må nevnes at toleransefaktoren ikke alltid er egnet for å forutsi perovskittstrukturen, da det er en rekke faktorer som avgjør hva slags struktur en perovskitt tar. Dette kan være faktorer som kjemisk binding, uorden i strukturen i form av oktaeder-tilting, støkiometri og spesielle effekter som Jahn-Teller uorden.

1.3 Lagdelte perovskitter

Lagdelte materialer kan vise spennende egenskaper på grunn av redusert dimensjonalitet. Tradisjonelt blir materialer som grafitt og MoS_2 omtalt som lagdelte. Lagene i disse materialene blir holdt sammen av dispersjonskrefter som gjør at de egner seg godt som for eksempel smøremidler, eller til interkalering. Lagdelte materialer kan også dannes ved kombinasjon av forskjellige krystallstrukturer i en superstruktur. Ved å kombinere perovskitt med en annen krystallstruktur kan man danne lagdelte perovskitter. De mest kjente lagdelte perovskittene er Aurivillius-, Dion-Jacobsen- og Ruddlesden-Popper faser. Disse materialene har i motsetning til grafitt og MoS_2 sterke kjemiske bindinger mellom lagene. I den videre teksten redegjøres det noe mer på Ruddlesden-Popper (RP) faser, da disse fasene er relevante for denne oppgaven.

Ruddlesden-Popper faser er basert på perovskitt strukturen, som er blitt ekspandert med et halvt AX (NaCl -struktur) lag, se Figur 2. Den generelle strukturen til RP-faser er $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ hvor A , B og X generelt er de samme ionene som man finner i perovskitt, og n er antall perovskittblokker mellom AX lagene. Når $n = \infty$ oppnår vi en perovskitt ettersom ingen AX -lag er til stede i strukturen.



Figur 2 Illustrasjon av Ruddlesden-Popper faser for $n = \infty$, $n = 1$ (RP1), $n = 2$ (RP2) og $n = 3$ (RP3).

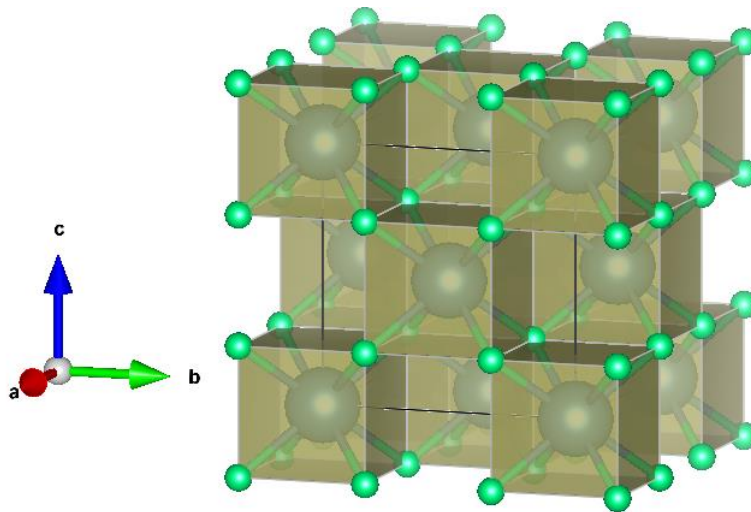
Den lagdelte naturen til RP fasene sammen med blokker av perovskittenheter fører til et bredt spekter av funksjonelle egenskaper. Dette kan illustreres med blant annet superledende kuperater, et eksempel er $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ som er en superleder med en kritisk temperatur på 36 K [15].

Aniontransport i perovskitter skjer i hovedsak gjennom defekter i form av vakanser. Det er lite rom for interstitiell bevegelse på grunn av tetteste kulepakking i aniongitteret. I RP-faser finnes det interstitielle plasser i tomme tetraedrene i NaCl-struktur laget, som gjør at både defekter og interstitielt anioner kan bidra til migrasjon gjennom strukturen.

1.4 Fluorittstruktur

Fluorittstruktur er som perovskitt en felles betegnelse for en klasse forbindelser med samme eller lignende krystallstrukturer. Generelt beskrives denne strukturen med formelen AX_2 . Navnet på strukturen kommer fra CaF_2 , som har romgruppe $Fm-3m$.

Fluorittstrukturen kan beskrives som bygget opp av kubisk tettste kulepakking av kationet A , med X i alle tetraederhullene. Det følger da at X er 4-koordinert, mens A er 8-koordinert. Koordinasjonspolyederet til A er en kube, Figur 3. Det finnes mange uorganiske forbindelser som inntar fluorittstruktur blant annet kubisk ZrO_2 og CeO_2 . En invers struktur finnes også, antiferitt, og Na_2O er et eksemplet på en forbindelse som inntar denne strukturen [16]. I dette tilfellet er anionet (O^{2-}) pakkekulen.



Figur 3 Illustrasjon av krystallstrukturen til CaF_2

1.5 Hydrogen i faste stoffer

Hydrogen er et grunnstoff som har et fleksibelt oksidasjonstall (-I, 0, +I). Sammen med oksygen er det vanlig å finne hydrogen som +I, som for eksempel i H^+ , OH^- eller H_2O . Sammen med alkali- og jordalkalimetaller vil hydrogen opptre som hydrid (-I) på grunn av disse metallenes lave elektronegativitet, i eksempelvis LiH og CaH_2 . Hydrogen kan også være i oksidasjonstall 0, som H_2 gass eller sammen med d- og f-orbital-metaller, f.eks. TiH_2 og UH_3 .

1.6 Hydridoksider

Hydridoksider er multi-anion forbindelser som inneholder både O^{2-} og H^- i aniongitteret. Multi-anion forbindelser har nylig blitt lansert som en ny strategi for å designe materialer med funksjonelle egenskaper. Dette på bakgrunn av at ulike anioner har ulike egenskaper med tanke på størrelse, elektronegativitet, ladning og polarisabilitet, og ulike kombinasjoner gjør det mulig å justere egenskaper. I motsetning til oksider og hydrider er det kun studert en håndfull hydridoksider. Tabell 2 inneholder en oversikt over tidligere arbeid på hydridoksider. Man kan observerer at de fleste etablerte hydridoksidene tar perovskitt, Ruddlesden-Popper eller fluorittstruktur, som er typisk for ioniske forbindelser.

Tabell 2 Oversikt over hydridoksider

Forbindelse	Struktur	Syntese Metode	Referanse
$LaSrCoH_{0,7}O_3$	RP1	CaH_2	[17]
$NdSrCoH_{0,80}O_{3,08}$	RP1	CaH_2	[18]
$LaSrCoH_{0,58}O_{3,21}$	RP1	CaH_2	[18]
$PrSrCoH_{0,68}O_{3,16}$	RP1	CaH_2	[18]
$Sr_3Co_2H_{0,84}O_{4,33}$	RP2	CaH_2	[19]
$ATiH_xO_{3-x}$ ($A = Ca, Sr, Ba$)	P	CaH_2	[20]
$EuTiH_xO_{3-x}$	P	CaH_2	[21]
$Sr_2TiD_{0,14}O_{3,91}$	RP1	CaD_2	[22]
$Sr_3Ti_2H_{0,12}O_{6,20}$	RP2	CaH_2	[22]
$SrVHO_2$	P	CaH_2	[23]
$SrV_{1-x}Ti_xH_{1,5}O_{1,5}$	P	CaH_2	[24]
Sr_2VHO_3	RP1	HT	[23]
$SrCrHO_2$	P	HT	[25]
$NdNiH_yO_x$	CaF_2	CaH_2	[26]
$LaSrMnH_{0,7}O_{3,3}$	RP1	HT	[27]

BaScHO ₂	P	HT	[28]
Ba ₂ ScHO ₃	RP1	HT	[29]
LaSr ₃ NiRuH ₄ O ₄	RP1	CaH ₂	[30]
<i>Ln</i> HO* (<i>Ln</i> = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	CaF ₂	KM	[31-34]
Sr _{3-x} A _x AlO ₄ H (<i>A</i> = Ca, Ba; <i>x</i> = 0, 1)	Cs ₃ CoC ₁₅	KM	[35]
Ba ₂ YHO ₃	RP1	HP	[36]
<i>Ln</i> ₂ LiHO ₃ (<i>Ln</i> = La, Ce, Pr, Nd)	RP1	Fluks	[37]
<i>Ln</i> ₂ LiHO ₃ (<i>Ln</i> = La, Ce, Nd)	RP1	HT	[38]
LaSrLiH ₂ O ₂	RP1	KM	[39]
Ba ₃ AlHO ₃	P	KM	[40]
Sr ₂₁ Si ₂ H _{12+x} O ₅	Z	KM	[41]
Ba ₂₁ Ge ₂ H ₂₄ O ₅	Z	KM	[42]
La _{2-x-y} Sr _{x+y} LiH _{1-x+y} O _{3-y}	RP1	HT	[1]

KM = kerammetode, *HT* = høytrykkssyntese, *CaH₂* = topotaktisk ionebytting, *fluks* = fluksmetoden. *RP1* = Ruddlesden-Popper, *Z* = Zintl-fase, *P* = Perovskitt, *CaF₂* = kalsiumfluorid-struktur

Hydridoksider er kompliserte å syntetisere på grunn av hydrogens reduserende karakter. I en sterkt reduserende atmosfære vil mange oksiderte metaller omdannes til sin elementære form, og det er ofte relativt små vinduer med tanke på temperatur og trykk hvor faser av hydridoksider nukleerer og kan vokse uten at hydridoksidet eller reaktantene dekomponerer. På bakgrunn av dette finnes det kun en håndfull metoder som kan brukes for å fremstille hydridoksider som kort blir presentert her.

Kerammetoden er etablert teknikk for faststoffsynteser. I denne metoden benyttes faste reaktanter eller forløpere og høy temperatur. Diffusjon og nukleering kan være problematisk, som ofte blir løst ved å minimere partikkelstørrelsen til forløperne og øke kontaktoverflatene ved å presse forløperne sammen til en pellet [43]. Den høye temperaturen er også en utfordring ved syntese av hydridoksider.

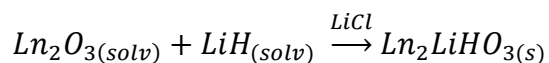
Høytrykksyntese er en annen etablert teknikk som er spesielt egnet for syntese av hydridoksider. Metoden utføres på tilsvarende måte som kerammetoden, med man bruker i tillegg høyt trykk (1-5GPa). Det høye trykket påvirker likevekten og stabilisere faser som ellers ville dekomponert, for eksempel hydrider som ofte dekomponere ved høye temperaturer.

Topotaktisk ionebytting er også velegnet for syntese av hydridoksider. Denne teknikken unngår problematikken med nukleering ved å utnytte at atomarrangementet til forløperen er delvis likt ønsket produkt, og hvor den nye forbindelsen fremkommer ved ionebytting på ionegitteret. For hydridoksider byttes oksygen mot hydrogen, og atomarrangementet til forløperen samsvarer med produktet.

Fluksmetoden er en mindre brukt metode for denne typen syntese. Tanken er her å øke diffusjon ved å solvatisere reaktantene i en saltsmelte. Typiske saltsmelter kan for eksempel være LiCl. Dette fører til økt ione-mobilitet som igjen gjør at man kan senke reaksjonstemperaturen.

1.6.1 Ln_2LiHO_3

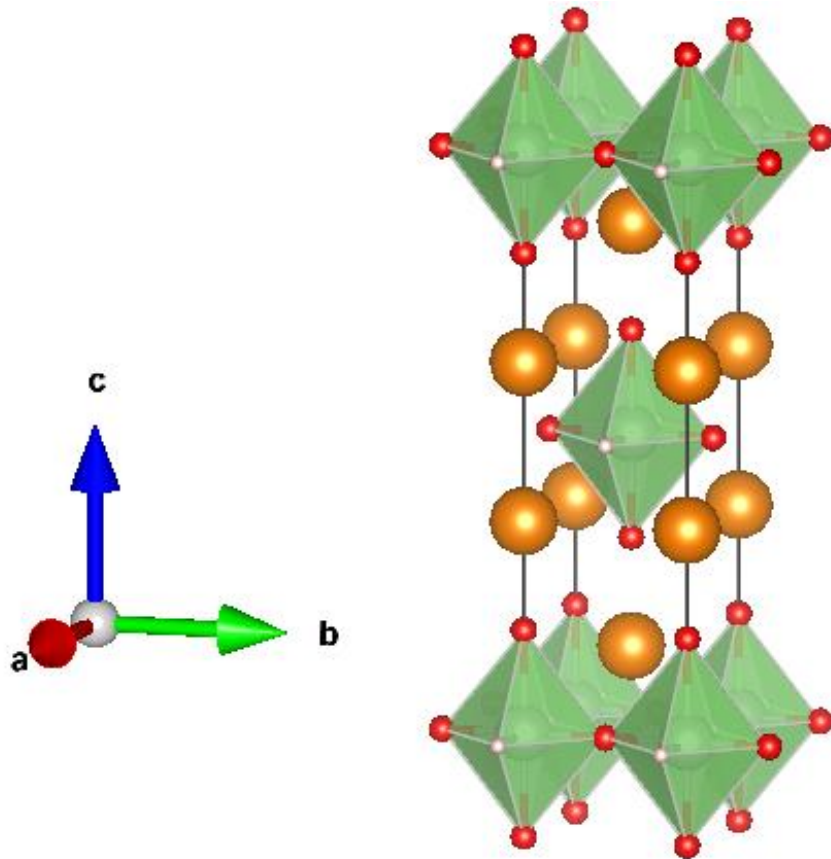
Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$) ble første gang rapportert av Schwarz i hans PhD oppgave i 1991 [37]. Hydridoksidet inntar en ortorombisk $Immm$ RP1 struktur med ordning av hydrid- og oksid-anionene i basalplanet til oktaederet som omgir Li. Figur 4 viser krystallstrukturen til Ln_2LiHO_3 som er isostrukturell i serien La, Ce, Pr, Nd. Enhetscellen får redusert størrelse fra La til Nd som er forventet på grunn av redusert størrelse på lantanoidene ved økt atomnummer (Z). Schwarz gjorde syntesen i en LiCl saltfluks som vist med reaksjonslikningen:



Likning: 2

Med 1:4 molforhold mellom oksid og hydrid og 750 °C i 2 dager ble produktet faserent for $Ln = La$.

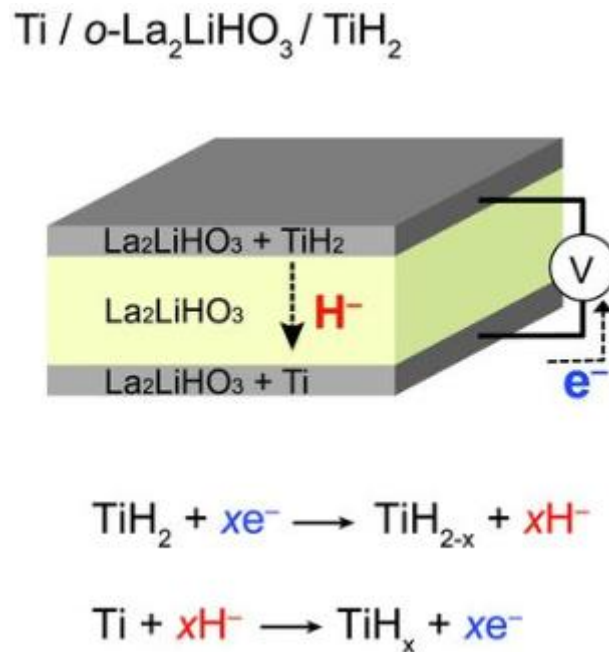
Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Pr, Nd$) er også fremstilt ved høytrykkssyntese. Betingelsene som ble brukt var 650 °C og 2 GPa [38]. $LaSrLiH_2O_2$ er også fremstilt ved bruk av høytrykkssyntese ved 650 °C i H_2 -atmosfære [39].



Figur 4 Illustrasjon av krystallstrukturen til Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$).

Det har det blitt rapportert to polymorfe RP1 faser med formelen $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ som krystalliseres enten i en ortorombisk ($Immm$) struktur eller en tetragonalt ($I4/mmm$) struktur avhengig av verdiene til x og y [3]. Forskjellen mellom strukturene er at i den ortorombiske fasen er anionene ordnet i basalplanet til litiumoktaederet, mens i den tetragonale fasen er anionene uordnet i dette planet. Den tetragonale polymorfe har anionvakanser med nominell sammensetning

$\text{La}_2\text{Li}(\text{H}_{0,53}\text{O}_{1,21}\square_{0,26})\text{O}_2$ og den ortorombiske forbindelsen er støkiometrisk (La_2LiHO_3). Disse har fått mye oppmerksomhet da de har vist seg å være hydridledere og kan ha applikasjon innen elektrokjemi. Et faststoffbatteri basert på redokspotensialet Ti/TiH_2 hvor La_2LiHO_3 ble brukt som elektrolytt er konstruert for å vise at materialet leder hydridanioner Figur 5.



Figur 5 Skisse av faststoffbatteri som ble konstruert for å vise at La_2LiHO_3 leder hydridanioner. [3]

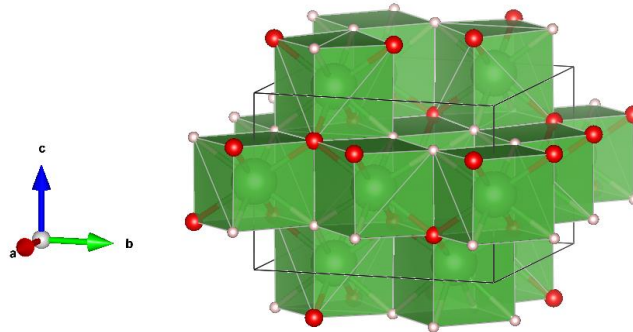
For å oppnå atomistisk forståelse av hvordan hydridanionene beveger seg gjennom krystallstrukturen til La_2LiHO_3 , er beregningsmetoder om density functional theory (DFT) og *ab initio* molekyl dynamikk simulasjon (AIMD) metoder benyttet i litteraturen. Fra DFT er det funnet at det er fordelaktig for hydridanionene å bevege seg i perovskittlag, det vil si via vakanser i basalplanet til Li-oktaedret [44]. Det er videre ikke fordelaktig for hydridanionene å bevege seg gjennom LaO -laget i strukturen da dette området i strukturen er dominert av mer kovalent binding som hindrer forflytning av hydridanioner [44]. Eksperimentelle forsøk med

nøytronspektroskopi viser at hydridmobilitet er fraværende i støkiometrisk La_2LiHO_3 , og at en større konsentrasjon av vakanser er nødvendig for å oppnå hydridanionmobilitet [45]. Dette er i godt samsvar med AIMD beregninger som viser at oksygen blokkerer hydrogenmobiliteten [46]. Dette konseptet er beskrevet i mer detalj for $\text{BaTiH}_x\text{O}_{3-x}$, hvor det er vist at anionmobiliteten er svært korrelert for materialer som har to mobile anioner i samme aniongitter [47].

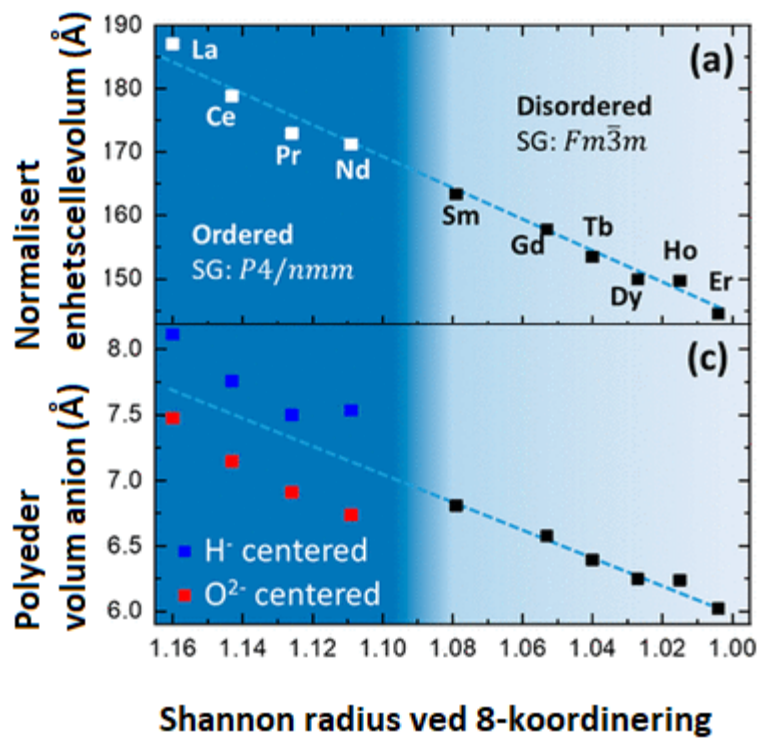
1.6.2 LnHO

LaHO ble i 1982 det første rapporterte hydridoksidet [34]. LaHO inntar tetragonal $P4/nmm$ som kan beskrives som tetragonal fluorittstruktur med ordning mellom hydrid og oksidanion som vist i Figur 6. Videre har det blitt rapportert hydridoksider på formen LnHO med $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ og Y . Som vist i Figur 7 skifter krystallstrukturen fra tetragonal $P4/nmm$ til kubisk $Fm-3m$ for lantanoider større enn Nd . I den kubiske romgruppen er det ikke ordning mellom hydrid og oksidanionene slik som i den tetragonale fasen [31]. Det må i denne sammenheng nevnes at røntgendiffraksjon ble brukt i denne studien, og anionordning fortsatt kan være til stede. I den kubiske fasen er bindingsavstanden mellom hydridanioner og kation lik som avstanden mellom oksidanioner og kation. Dette i kontrast til den tetragonale fasen hvor det er kortere avstand mellom oksidanioner og kation enn mellom hydridanioner og kation. Drivkraften til faseovergangen fra kubisk til tetragonal rettfærdiggjøres ved at for de store lantanoidene er det for lite positiv ladning rundt oksidanionene i den kubiske strukturen og strukturen endrer seg

derfor for å få kortere oksidanioner til kation bindingslengde og da større bindingsvalens for oksygen.



Figur 6 Illustrasjon av krystallstrukturen til LaHO med ordning av hydrid og oksidanionet ($P4/nmm$).



Figur 7 Variasjon av (a) enhetscellevolum, (c) polyeder volum rundt anion for $LnHO$. (Bearbeidet fra [31])

1.6.3 LaSr₃Fe₃O₁₀

LaSr₃Fe₃O₁₀ tar den velkjente RP3 fase med romgruppe *I4/mmm* som er illustrert i Figur 2. Med det redoks-aktive jernkationet er det mulig å skape oksygen ikke-støkiometri i forbindelsen ved reduksjon. Det er beskrevet i litteraturen at NbO i dette tilfellet fungerer som reduksjonsmiddel eller «oksygengetter». Man kan da fremstille LaSr₃Fe₃O_{10-x}, som har et tofaseområde mellom LaSr₃Fe₃O_{10-x} og LaSr₃Fe₃O₉ for (0.51 < x < 0.85) [48]. Den reduserte LaSr₃Fe₃O₉ har en RP3 lignende struktur med tetraedre istedenfor oktaedre i det midterste oktaederlaget, som gjør at strukturen minner om en lagdelt Brownmilleritt. LaSr₃Fe₃O₉ kan også inkludere vann i strukturen og danne LaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O [49]. Det har blitt foreslått av Fjellvåg et al. at den reduserte LaSr₃Fe₃O₉ kan inkorporere hydrid i strukturen og danne et hydridoksid ved reaksjon med CaH₂ mellom 400 og 450 °C [1].

1.7 Motivasjon

I NAFUMA forskningsgruppen har det vært jobbet med funksjonelle oksider siden slutten av 1980-tallet. Forskingen på fagområdet ble trigget av at Bednorz og Muller i 1986 oppdaget at den oksygenvakante forbindelsen LaBa₂Cu₃O₇ fremviste superledning ved ca. 35 K [50], og kort tid senere (i 1987) ble det rapportert at YBa₂Cu₃O₇ var superledende helt opp til 91 K [51]. I NAFUMA gruppen har det vært stort fokus på å fremstille nye og faserene oksidbaserte forbindelser, for deretter å korrelerer atomarrangement og kjemisk binding til funksjonelle egenskaper som magnetisme, elektrisk ledning, ionetransport så vel som katalytisk aktivitet. De studerte oksidene har typisk en krystallstruktur som er relatert til perovskitt, Ruddlesden-Popper, spinell eller ilmenitt. De funksjonelle egenskapene til forbindelsene er da ofte styrt av hvilke kationer som inngår i kationgitteret. En alternativ måte å justere en funksjonell egenskap på er å manipulere aniongitteret; det vil si å fremstille forbindelser som har et aniongitter bestående av to eller flere ulike anioner. En liten, og relativt ny materialklasse i denne kategorien er hydridoksidene, med mindre enn 60 rapportert kjente forbindelser [2]. I NAFUMA har det vært jobbet

systematisk med denne materialklassen de siste fem til seks årene i for eksempel FOXHOUND prosjektet, og nye aktiviteter på tema er i etableringsfasen.

Denne masteroppgaven er motivert av FOXHOUND prosjektet og at hydridoksidene er lite studert, samt vanskelig å fremstille. Hovedtema i dette prosjekter er derfor syntese og karakterisering av hydridoksider. Siden hydridoksider er svært vanskelig å fremstille er første delmål i prosjektet å etablere metodikk som muliggjøre studier av nukleering og vekst av hydridoksid ved hjelp av *in-situ* pulver røntgendiffraksjon. Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) er valgt som modellsystem og forbindelsene gros i en LiCl saltfluks.

I andre del av prosjektet stilles det spørsmål ved hvorvidt Sr kan substituere for La i La_2LiHO_3 i en LiCl fluks syntese, og eventuelt hvordan den aliovalent kationsubstitusjonen ladningskompenseres med en tilsvarende aliovalent anionsubstitusjon ($O^{2-} \rightarrow H^-$) eller om ladningen kompenseres med anionvakansdannelse. Viktige parametere å undersøke i disse studiene er endringer i enhetscelledimensjoner, mengde Sr inkorporert samt hydrogeninnhold i forbindelsene. Hvilken substitusjonsmekanisme som er den dominerende vil kunne gi indikasjoner på eventuell hydridionetransport. Dokumentert Sr inkorporering i La_2LiHO_3 vil være en eventuell første suksessfull syntese i saltsmelte.

Videre er det et mål for oppgaven å opparbeide mer innsikt i strukturelle aspekter for hydridoksider med sammensetning $LnHO$ ($Ln =$ lantanoide). Det er rapportert at $LnHO$ har et ordnet aniongitter for store lantanoider (for eksempel lantan) og uordnet for mindre lantanoider (for eksempel holmium). På bakgrunn av størrelse og landingsforskjell på hydrid- og oksidanionene er ikke vi overbevist om at dette er riktig konklusjon, og for å belyse temaet ønsker vi å utforske strukturen til $HoHO$.

Den siste aktiviteten i prosjektet er dedikert syntese og bestemmelse av atomarrangement av en hydridanion derivert $LaSr_3Fe_3O_{10}$ RP3 fase. Aktiviteten har sitt utspring i PhD arbeidet til Øystein Slagtern Fjellvåg, der det ble konkludert at en hydridbasert analog av RP3 fasen kunne muligens eksistere. Fasen skal fremstilles ved topotaktisk O^{2-}/H^- ionebytting i $LaSr_3Fe_3O_{10}$ etterfulgt av strukturanalyser.

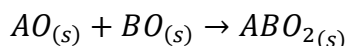
I masterprosjektet blir metoder som hanskeboks, flukssyntese i autoklaver og topotaktisk ionebytting i ampuller benyttet for inert syntese. Pulver-røntgendiffraksjon blir brukt til faseidentifikasjon, enhetscelledimensjonsberegninger samt til *in-situ* studier for nukleering og vekst av hydridoksider. Kombinert termogravimetri-differensiell kalorimetri brukes til å evaluere termisk stabilitet, oksidasjonsreaksjoner samt indikator for tilstedeværelse av hydrogen i form av hydridanioner. Pulver-nøytrondiffraksjon brukes til strukturanalyse og bindingsvalenssum beregninger (BVS) nyttiggjøres i bestemmelse av oksidasjonstall til 3d redoks-aktive kationer.

2. Teori og metode

Dette kapittelet beskriver teorien som ligger bak de eksperimentelle metodene som er brukt i oppgaven. Kapittelet er delt i to deler, der det i første del redegjøres for syntesemetodene og i andre del beskrives karakteriseringsmetodene.

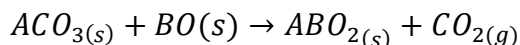
2.1 Syntese

En forbindelses termiske stabilitet og reaktivitet er med på å bestemme hvordan den skal fremstilles i laboratoriet sammen med eventuelle krav til homogenitet av produktet. Den enkleste måten for å fremstille uorganiske forbindelser på er kerammetoden. Denne angis ofte som «shake and bake» metoden[43]. Prinsippet bak kerammetoden er å reagere startmaterialene direkte til ønsket kjemisk sammensetning gjennom varmebehandling:



Likning: 3

Alternativt oppnås sammensetningen ved at en eller flere av forløperne dekomponerer under varmebehandlingen:



Likning: 4

Hovedutfordringene med metoden er at ioner og atomer transporteres langsomt i faste materialer, som gjør det utfordrende å oppnå en homogen blanding av startmaterialene på atomært nivå. Videre kan nukleering av riktig fase være utfordrende sammen med at det ofte må benyttes høy temperatur for at reaktantene skal kunne reagere. Høy reaksjonstemperatur kan medføre at reaktantene og/eller produktet kan reagere med digelmaterialet, som igjen resulterer i at forurensninger

introduseres. På grunn av dette har det blitt utviklet modifiserte og alternative syntesestrategier som ekskludere noen av de overnevnte utfordringene.

I dette prosjektet har syntese av hydridoksider og oksider med Ruddlesden-Popper type struktur stått sentralt. Hydridoksider fremstilles vanligvis ikke med kerammetoden da forbindelsene har moderat termisk stabilitet (typisk 400-600 °C i luft og 500-800 °C i en LiCl saltsmelte). I litteraturen [1] (Se Tabell 2, **1.6**) rapporteres det metoder som fluksmetoden og topotaktisk ionebytting sammen med høytrykk-syntese for hydridoksider. Sammensatte oksider med Ruddlesden-Popper type struktur synteses vanligvis med en sol-gel komplekseringsmetode når man har høyt krav til faserenhet og homogenitet.

I det følgende vil det gis en kort redegjørelse for prinsippene bak fluksmetoden, topotaktisk ionebytting, høytrykks-syntese samt sol-gel komplekseringsmetoden. Høytrykksynteser er ikke gjort i arbeidet, men inkluderes da ette er en metode som ofte brukes for å fremstille hydridoksider; se Tabell 2, **1.6**.

2.1.1 Fluksmetoden

Som nevnt over kan ionemobilitet i faststoffreaksjoner (kerammetoden) være en utfordring. Fluksmetoden baseres på at reaktantene løses i en saltsmelte, og fordi reaksjonsmediumet er i smeltefase vil ionemobiliteten øke. Dette medfører at reaksjonstemperaturen for syntesen kan reduseres. For hydridoksider, som har en moderat termisk stabilitet (400-600 °C i luft, 500-800 °C i LiCl saltsmelte) er dette spesielt gunstig [1]. Tradisjonelt har fluksmetoden vært utført over smeltepunktet til saltet/saltblandingen, men Fjellvåg et al. rapportere nylig-at fluksen ikke trenger å være i smeltefase for at reaksjonen skal finne sted [1]. Det ble i deres arbeid vist at Nd₂LiHO₃ ble fremstilt faseren i en fluks av LiCl ved 500 °C, når smeltepunktet til LiCl er 610 °C. En kan også merke seg at eutektisk blandinger av salter ofte brukes som fluks, da disse er karakterisert til å ha et lavere smeltepunkt enn komponentene som inngår i blandingen. I Tabell 3 finnes en oversikt over noen salter som typisk brukes

som fluks, og deres smeltepunkt. I dette arbeidet er LiCl brukt da saltet har smeltepunkt i det temperaturområdet hvor hydridoksider tidlig har blitt rapportert syntetisert i litteraturen (Se Tabell 2, 1.6). I tillegg inngår Li allerede i de aktuelle forbindelsene for flukssyntese i dette arbeidet slik at forurensninger ikke blir et problem.

Tabell 3. Smeltetemperaturer for salter/saltblandinger [52].

Salt	Smeltepunkt
KCl	771 °C
LiCl	610 °C
Eutektisk blanding LiCl/KCl (59/41 mol%)	352 °C

Hva som mekanistisk foregår i en hydridoksid flukssyntese er ikke godt forstått. Man antar at reaktantene løses i fluksen som solvatiserte ioner, eller som større klustere. Dette øker ionetransporthastigheten og gir mulighet for nukleering og vekst av ønsket fase. Alternativt kan man se for seg at reaktantene delvis løses opp og at nukleering og vekst starter på delvis oppløste partikler.

Hydridoksider og hydrogenkilden i syntesen (for eksempel LiH, CaH₂) er ustabile i oksiderende atmosfære; det vil si atmosfærer inneholdende oksygen og vann. Det er derfor viktig å gjøre prøveopparbeidelsen og lagring av de hydrogeninnholdene startmaterialene under inerte omgivelser som en hanskeboks gir, samt at den påfølgende varmebehandlingen foregår i forseglede oksygenfrie ampuller eller under vakuum. Videre må man evaluere valg av digelmateriale med hensyn til reaktivitet overfor fluks samt planlagte reaksjonstemperaturer. I dette arbeidet har LiCl vært brukt som fluks, og syntesene er utført i temperaturintervallet 400-650 °C. Basert på dette kunne ikke digelmaterialet inneholde SiO₂, da dette reagerer med Li og danner silikater. Det blir derfor brukt metall digeler av tantal/niob. Disse er ikke reaktive med reaktantene og fluksen, og tåler temperaturområdet til syntesen godt. Tantal/niobdiglene er forseglet inne i en stålautoklav, som typisk tåler temperaturer

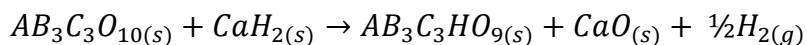
opp til 800 °C. Basert på dette er den maksimale syntesetemperaturen styrt av temperaturen stålautoklaven tåler.

Etter endt syntese foreligger ønsket produkt i en matriks av fluks og eventuelt overskudd av hydrid reaktanten. For å oppnå et rent produkt, må disse komponentene vaskes ut. Vaskemedium må ikke reagere med produktet, samtidig som det bringer de ønskede komponentene i løsning. I litteraturen brukes også 50:50 blanding av metanol og vann [37]. I dette arbeidet er det brukt ren metanol for å redusere oksidasjon av det dannede hydridoksidet. Videre løses LiCl (fluks) og hydridkilden (LiH) godt i det relativt polare løsningsmidlet. I synteser hvor CaO eller andre basiske oksider fremkommer som biprodukter kan NH₄Cl tilsettes for å øke løseligheten av disse. NH₄⁺ er en syre som reagerer med basiske oksider og danner lett løselige produkter.

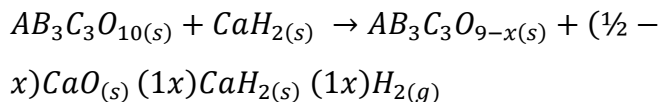
2.1.2 Topotaktisk ionebytting

Topotaktisk ionebytte er en annen etablert metode for å fremstille hydridoksider [1]. Metodikken er basert på å lette produkt dannelsen ved at et av startmaterialene har et atomarrangement som samsvarer i stor utstrekning med ønsket produkt. Dersom det finnes startforbindelser som tilfredsstiller dette kravet, vil problematikken rundt nukleering unngås. Dette er en tilnærming som har vært utnyttet i syntese av hydridoksider (Tabell 2, 1.6). Sluttproduktet vil som en konsekvens av metoden, ha en kjemisk sammensetning og atomarrangement som likner på startforbindelsen som omdannes.

I første trinn fremstilles oksidet, her illustrert med $AB_3C_3O_{10}$ som for eksempel kan lages med komplekseringsmetoden (se under). $AB_3C_3O_{10}$ har et kation-gitter som strukturelt samsvarer med det ønskede produktet. Derimot ønsker man å bytte ut enkelte av oksygenatomene i aniongitteret. O²⁻ ionebyttes med H⁻ (Likning: 5), eller H⁻ inkorporerer i vakanser i anion-gitteret (Likning: 6) med transport fra reaktanten. Merk at oksidasjonstallet til redoks-aktive kationer kan endres i disse prosessene.



Likning: 5



Likning: 6

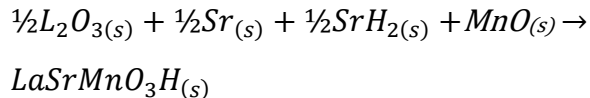
Reaksjonen foregår i evakuert forseglet kvartsampulle, eller i inert atmosfære i lukket ampulle. Kalsiumhydrid og oksid startforbindelsen knuses til fint pulver og presses til pellet for å øke kontaktoverflate. Temperaturintervallet som brukes er ofte 400-600 °C. Dette er en forholdsvis lav temperatur for en faststoffreaksjon [53], men vi utnytter at ingen nye faser skal nukleeres og at kun enkelte ioner skal inkorporeres eller byttes ut. En utfordring med topotaktisk ionebytte er overreduksjon av reaktantene til metaller eller binære oksider på grunn av de reductive egenskapene til hydridkilden.

Etter endt reaksjon må biprodukter og overskudd av CaH₂ vaskes bort på samme måte som for flukssyntesen.

2.1.3 Høytrykksyntese

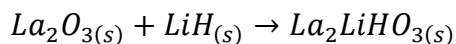
Høytrykksyntese er en mye rapportert metode for syntese av hydridoksider [27, 38]. Dette er en faststoff metode som likner på keram-metoden, men som i tillegg bruker høyt trykk i giga-pascal området (1-5 GPa) og temperatur i intervallet 650-1100 °C [27]. Relativt høy temperatur og høyt mekanisk trykk fremmer stabilisering av faser som hydridoksider. Den høye temperaturer gjør at fast-stoff ionetransporten forenkles. Trykket påvirker likevekten og gjør at produktet ikke dekomponerer ved temperaturer hvor det ellers ville dekomponert. Dette gjør det mulig å lage hydridoksider ved faststoffsreaksjon. En utfordring med metoden er at man kun danner små mengder produkt per syntese (100 mg), og at den krever store mengder energi med hensyn på trykk og temperatur. Metoden krever også i høyere grad spesialisert utstyr sammenliknet med de andre metodene som blir beskrevet her.

Et eksempel på høytrykk-synteser gjort ved 900-1100 °C og et trykk på ca. 5 GPa er gitt i likningen:



Likning: 7

Videre eksempel på høytrykk-synteser gjort ved 650 °C og ca. 2GPa:



Likning: 8

Denne syntesen har også blitt gjennomført med fluksmetoden i dette arbeidet.

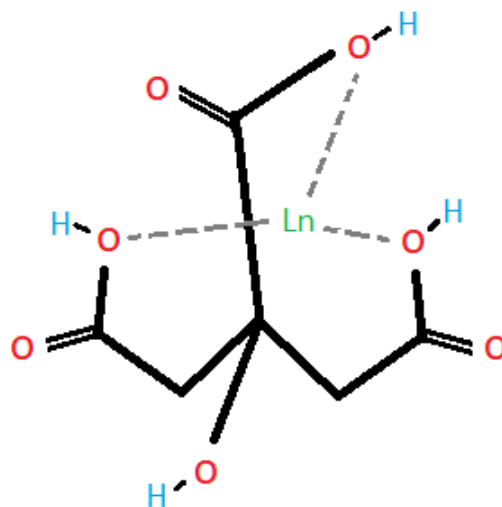
2.1.4 Komplekseringsmetoden - Sitratmetoden

Et alternativ til kerammetoden er å bruke en såkalt komplekseringsmetode. I syntese av sammensatte oksider velges ofte en slik tilnærming. Ved bruk av en komplekseringsmetode unngår man problemet med at reaktantene foreligger i ulike krystallitter. Prinsippet bak komplekseringsmetoden er at salter inneholdende de ønskede kationene bringes i løsning i riktig molforhold relativt til oksidet som skal lages, og at ionene deretter kompleksbindes ved hjelp av organiske anioner (for eksempel sitrater), som igjen kan polymerisere. Gjennom komplekseringen og den etterfulgte polymeriseringen er de ulike kationene allerede blandet på atomært nivå. Det organiske templatet kan deretter fjernes ved varmebehandling og ønsket produkt oppnås ved riktig valg av varmebehandlingstemperatur og atmosfæresammensetning. Sitratmetoden som er brukt i dette arbeidet, er en komplekseringsmetode som er godt etablert innen metalloksid syntese.

Metoden går ut på å løse metall-forløpere, ofte nitrater i vann sammen med sitronsyre i overskudd. Mengde sitronsyre avhenger av fremgangsmåte, men tommelfingerregelen er 50-100 g per gram produkt. En modifisert versjon av

sitratmetoden, Pechini metoden bruker støkiometrisk mengde sitronsyre sammen med etylenglykol. Her er mengde sitronsyre typisk 4g per gram produkt. For å sette i gang geleringsprosessen/polymeriseringen dampes vannet av sammen med nitrøse gasser, og sitronsyren kompleksere kationene som vist i Figur 8. Under polymeriseringen bindes kompleksionene sammen og kondenserer ut H₂O og CO₂. Dette er en våtkjemisk metode, som danner en sol. En *sol* er definert som en stabil suspensjon av faste partikler in en væske, og en *gel* er et kontinuerlig 3D nettverk av polymerisk karakter i en væske. I sitratmetoden er det sitronsyre som danner det polymeriske nettverket av sammenbundet komplekserte sitrationer (gelen).

Etter gelen er dannet gjennomføres flere varmebehandlinger. Ved 180°C tørkes gelen og væsken fordamper helt til det dannes en aerogel. Nettverket som sitronsyren laget er intakt og metall-kationene er tilfeldig fordelt i dette nettverket. Denne tilfeldige fordelingen av ioner gjør at man omgår hovedproblemet i faststoffreaksjoner, nemlig blanding av ionene på atomært nivå. Videre kalsineres aerogelen ved 450°C, og her dekomponerer sitronsyren og man sitter igjen med et atomært blandet amorft pulver av metalloksid. Siste steg er å sintre pulvere ved høy temperatur i en kontrollert gassatmosfære for å fremme krystallvekst av riktig fase[43, 54].



Figur 8 Illustrasjon av hvordan *Ln* bindes til sitrat.

2.2 Kalibrering med termisk ekspansjon av sølv

Ved *in-situ* oppvarmingseksperimenter er termisk ekspansjon av sølv godt etablert som kalibreringsmetode. Ved å måle enhetscelleparameterne til sølv ved bestemte temperaturer og sammenlikne med litteraturverdi kan man estimere temperatur med god nøyaktighet. Funksjonen brukt til sammenlikning er som følgende:

$$T = 20,06939 + 0,05216\epsilon - 4,63693 * 10^{-7} \epsilon^2 + 1,07258 * 10^{-12} \epsilon^3 \quad \text{Likning: 9}$$

Hvor ϵ er definert som

$$\epsilon = \frac{a - a_{20}}{a_{20}} \quad \text{Likning: 10}$$

Og a er celleparameteren til sølv ved den aktuelle temperaturen, mens a_{20} er celleparameteren til sølv ved 20 °C [55].

2.3 Diffraksjonsteknikker

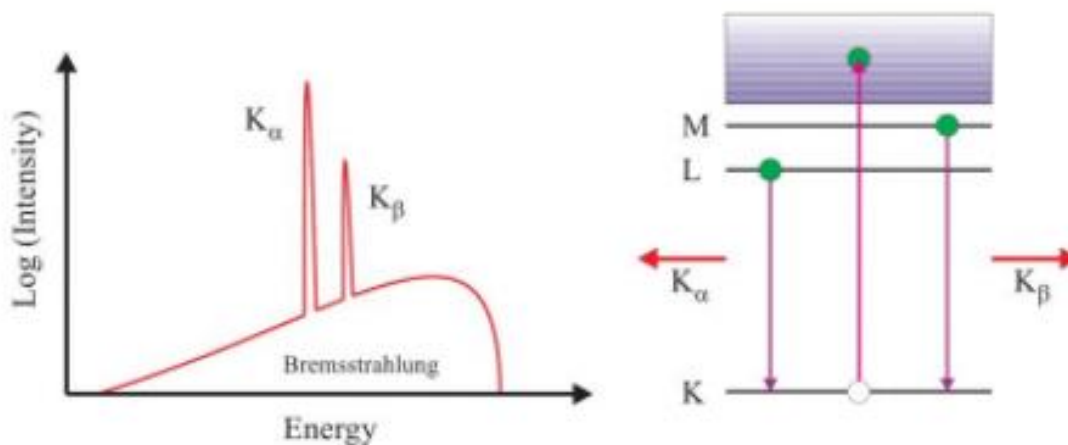
Diffraksjon er metoder som gir informasjon om strukturen til materialer på et atomært nivå. Metoden egner seg godt til faseidentifikasjon, kvantitative bestemmelser av mengdeforhold, krystallittstørrelse samt til å utføre strukturforfininger eller å bestemme helt nye krystallstrukturer. I dette arbeidet blir diffraksjonsteknikkene røntgendiffraksjon og nøytrondiffraksjon benyttet. Det blir derfor gitt en kort teoretisk oppsummering av disse teknikkene her.

2.3.1 Røntgendiffraksjon

I krystallinske materialer er avstanden mellom atomer noen få Ångstrøm (Å). Denne avstanden samsvarer med bølgelengden til røntgenstråler 0,1 - 5 Å. Dette gjør at røntgenstrålen er godt egnet til karakterisering av materialer med et periodisk atomarrangement (krystallinske forbindelser). Røntgendiffraksjon brukes både for

pulver og énkrystaller, og er en teknikk som egner seg godt i hjemmelaboratoriet samt i tilknytning til synkrotronanlegg, som for eksempel ved European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) i Grenoble i Frankrike eller ISIS pulsed neutron and muon source i Oxfordshire Storbritannia.

I hjemmelaboratoriet blir røntgenstråler generert i et røntgenrør. Et røntgenrør er et vakuum, og består av katode (filament) og en anode (metallplate) i et påsatt spenningsfelt typisk 30-50 kV [56]. Røntgenstrålene genereres ved at katoden (filamentet) varmes opp, en spenning settes på som akselereres elektroner mot anodematerialet. På anoden slås elektroner fra de indre elektronskallene (K og L) ut, og gjennom relaksasjon fra utenforliggende elektronskall genereres karakteristisk elektromagnetisk stråling avhengig av materialet anoden er laget av (Figur 9). I Siegbahn notasjon betegnes disse relaksasjonene: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ og $K\beta_1$, $K\beta_3$ $L\alpha_1$ osv. I tillegg genereres hvit stråling som bakgrunnsstråling kjent som Bremsstrahlung[57].



Figur 9 Illustrasjon $K\alpha$ og $K\beta$ stråling samt Bremsstrahlung (bakgrunnsstråling) generert i et røntgenrør [57].

Vanlig anodematerialer er Cu, Mo, Fe, Cr, Ag og Mo [56]. Som nevnt over vil bølglengden på den karakteristiske røntgenstrålen avhenger av anodematerialet. Eksempelvis vil et Cu-røntgenrør ha $K\alpha_1$ bølglengden 1,5406 Å og Mo-røntgenrør har $K\alpha_1$ 0,7093 Å. For å få en monokromatisk røntgenstråle kreves det at

røntgeninstrumentet har installert en monokromator. Alternativt brukes speil for å fokusere røntgenstrålen

Atomene sprer røntgenstråler primært gjennom vekselvirkning med elektronene. I de fleste tilfellene kanselleres bølgene, men når betingelsene i Braggs lov er oppfylt vil bølgene gi konstruktiv interferens. Konstruktiv interferens oppstår når to bølger interagerer i fase med gitterplan i ordnede strukturer. Vi får konstruktiv interferens når linjestykke $ABC = n\lambda$ hvor n er et heltall i Figur 10. Dette kan beskrives med Braggs lov i én-dimensjon:

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta \qquad \text{Likning: 11}$$

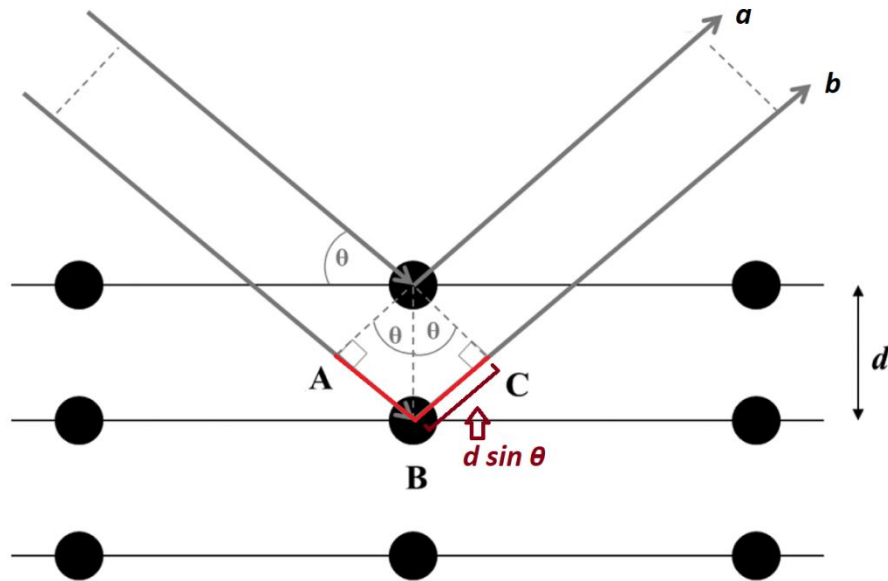
Hvor λ er bølgelengden til røntgenstrålen, d er gitterplanavstanden, h, k, l er Millerindekser og n er et heltall. Videre kan man fra Bragg lov beregne størrelsen og formen på enhetscellen ut fra d -verdien eller θ . I en kubisk enhetscell er celleparameterene $a = b = c$ og alle vinkler er 90° . Relasjonen mellom celleparameter og d blir da:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \text{Likning: 12}$$

Fra vinkelen θ blir uttrykket:

$$\sin \theta = \frac{\lambda n \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \qquad \text{Likning: 13}$$

Ved å kombinere Likning: 11 og Likning: 12. Tilsvarende relasjoner finnes for alle 7 krystallsystemer. I høy symmetriske systemer som kubisk får man flere plan med ekvivalente Bragg-reflekser, som fører til at man vil observere periodiske og få Bragg-reflekser. For krystaller med lav symmetri som triklin vil det ofte være motsatt.



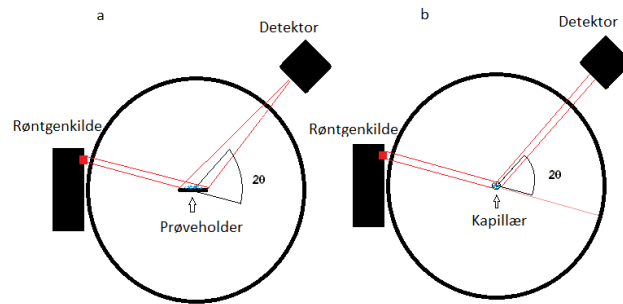
Figur 10 Illustrasjon Braggs lov. Bearbeidet fra [58].

På hjemmelaboratorium deles pulver-røntgendiffraksjon inn i to metoder, transmisjon (Debye-Sherrer) og refleksjon (Bragg-Brentano) Figur 11. Det fysiske prinsippet bak de to metodene er det samme, det som skiller dem er instrumentets oppsett. I Bragg-Brentano geometri blir strålen reflektert fra prøven før den treffer detektoren. Dette gjøres enten ved at prøven og detektoren roteres mens røntgenkilden holdes fast, eller ved at prøven holdes fast mens røntgenkilden og detektoren roteres. Strålen er fokusert med en fast radius fra prøven.

I Debye-Scherrer geometri sendes røntgenstrålen gjennom prøven. Her roteres prøveholderen så alle krystallinske plan kan spre strålen og for å kansellere mulig effekter fra preferert orientering av krystallittene. Prøven for denne metoden pakkes i kapillær eller på flat plate-prøveholder. Detektoren roteres som i Bragg-Brentano geometri. Absorpsjon av røntgenstrålene kan være et problem i transmisjonsgeometri. Det kan løses ved å redusere tykkelsen på kapillæret eller prøvemengde på platen, eller ved å tynne prøven med f.eks. amorf Al_2O_3 eller MgO .

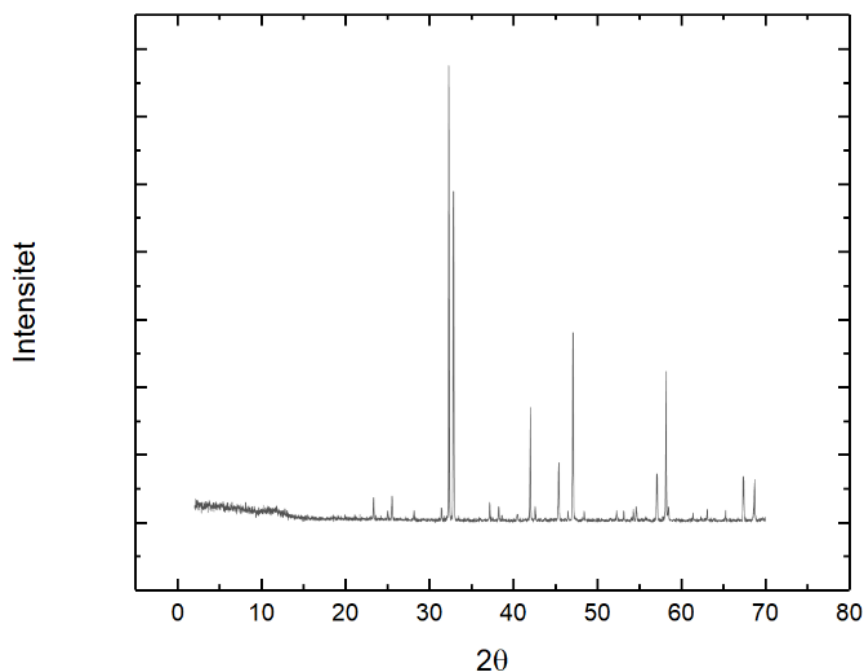
In situ refererer til studier som gjøres mens det skjer en kjemisk reaksjon eller ekstern stimuli blir brukt (temperatur, trykk, magnetfelt). For røntgendiffraksjon blir

in situ forsøk gjerne gjennomført i kapillærer i Debye-Scherrer geometri. Kapillær egner seg godt til oppvarmingsforsøk med F.eks. varmepistol. De kan også forsegles i kontrollert atmosfære, eller det kan sendes gass gjennom. Ved oppvarming er kalibrering viktig som beskrevet i (2.2).



Figur 11 Illustrasjon av (a) Bragg-Brentano og (b) Debye-sherrer geometri

Diffraksjonssignalet vil bli målt som et utsnitt av Scherrer-konene som dannes når et krystallinsk materiale sprer røntgenstråler. Posisjonene til ringene inneholder d -avstand som gir informasjon om celleparameter og symmetri, i tillegg gir intensitet informasjon om okkupasjon, posisjon og atomtype. Instrumentene på hjemmelaboratorium bruker gjerne 1D-linjedetektor. Denne typen detektor beveger seg langs tverrsnittet til «Scherrer-ringene» og detekterer intensiteten (vilkårlig enhet, ofte angitt som signal per sekund) og posisjon (vinkelen til signalet). I et diffraktogram blir dette vist som intensitet til spredt stråle på y aksen og vinkel 2θ på x aksen. Figur 12 viser et eksempel diffraktogram fra et krystallinsk materiale.



Figur 12 Diffraktogram av et krystallisk materiale. 2θ plottet mot intensitet.

Bragg-refleksene i målte diffraktogrammer inneholder forberedning og asymmetri sammenlignet med teoretisk generert diffraktogrammer. Dette kan komme av blant annet instrumentet, stablefeil og krystallittstørrelse, og det er viktig å være bevisst på dette under analyse av data. Alle instrumenter har en maksimal oppløsning som vil påvirke forberedningen av Bragg-refleksene. Det er parameter som geometri, monokromator, goniometer radius osv. Disse parameterne er forskjellig fra instrument til instrument.

I strukturer med distinkte lag vil stablefeil kunne oppstå. Dette er en type defekt i ordningen av krystallen. Dette kan føre til asymmetri i Bragg-refleksene og bredere Bragg-reflekser.

Krystallittstørrelsen har også en effekt på bredden til Bragg-refleksene. Bragg-reflekser har ideelt sett opphav i «uendelig» antall strukturerte atomer, krystaller på nano-nivå har et endelig antall strukturerte atomer. Dette fører til bredere reflekser som funksjon av krystallittstørrelsen (mindre strukturer → bredere Bragg-reflekser).

I tillegg kan enhetscellen til nanostrukturer være inhomogen i størrelse. på grunn av attraksjons/repulsjons forhold og en slik inhomogenitet fører til forberedning av reflekser da d-verdien er i direkte sammenheng med størrelsen på enhetscellen.

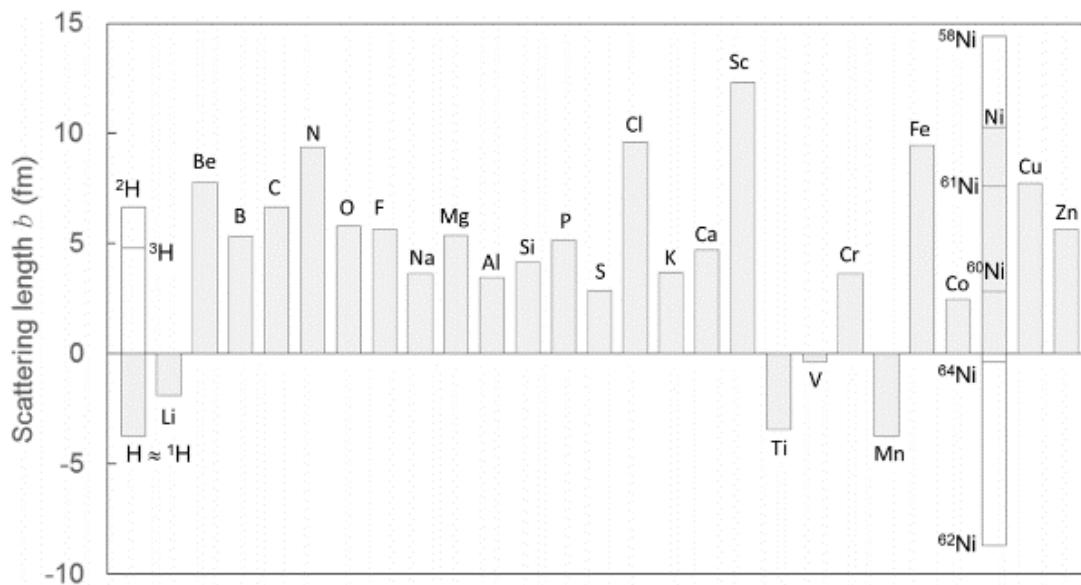
Atomer absorberer røntgen avhengig av bølgelengden til strålen og atomnummeret. Generelt vil grunnstoff med høyt atomnummer absorbere sterkere enn de med lavt på grunn av røntgens sin interaksjon med elektroner, flere elektroner gir mer interaksjon. Det vil være diskrete energier som samsvarer med eksitasjonsenergien til orbitalene i grunnstoff som gir høyest absorpsjon. Disse energien kalles absorpsjonskanter. Stor absorpsjon av røntgenstråler påvirker analysen negativt da de fører til lav intensitet. Det er derfor en fordel å velge bølgelengde som ikke havner midt på en absorpsjonskant.

Røntgenstråling fra synkrotronkilde kan også benyttes for diffraksjonseksperimenter. Datakvaliteten overgår det man kan forvente på hjemmelaboratoriet og teknikken egner seg særlig godt for *in-situ* da tidsskalaen er betraktelig redusert i forhold til hjemmelaboratorium på grunn av høyere røntgenflux. Bølgelengden til strålen kan også justeres så man unngår absorpsjonskanter.

2.3.2 Nøytrondiffraksjon

Nøytroner er subatomære partikler uten ladning med spinn $\frac{1}{2}$. Til forskjell fra røntgen som spres av elektroner, spres nøytroner av atomkjernen. Spredningen er også isotopavhengig og varierer usymmetrisk gjennom periodesystemet, og Figur 13 viser en oversikt over spredningslengden til noen grunnstoffer[1, 59]. Dette gjør at nøytrondiffraksjon egner seg godt til å skille f.eks. hydrogen og deuterium. Man kan også oppnår ypperlig kontrast mellom elementer som er naboer i periodesystemet, og man har generelt god kontrast mellom tunge og lette elementer i periodesystemet. Typisk blir nøytrondiffraksjon benyttet for å bestemme atomposisjoner for oksygen

nøyaktig i forbindelser med oksider av tunge grunnstoffer da man har manglende kontrast for oksygen med røntgenstråling. Nøytroners spinn gjør det også i stand til å måle magnetiske struktur, men da spres nøytronene av det magnetiske momentet til elektronene og ikke atomkjernen.



Figur 13 Spredningslengde or noen elementer.[59]

Produksjon av nøytronstråler krever mer infrastruktur enn røntgenstråler. Generelt produseres nøytroner enten ved nøytronreaktorer, slik som JEEP-II på Kjeller eller ILL (Institut Laue-Langevin) i Grenoble, eller spallasjonskilder slik som «ISIS pulsed neutron and muon source». I nøytronreaktorer produseres nøytronene fra høy anriket uran slik som i kjernekraftverk, mens i spallasjonskildene produseres nøytronene ved at en protonstråle skytes i et tungt metall (f.eks. wolfram eller kvikksølv) som henfaller og slipper løs nøytroner. Nøytronene blir så moderert for å få en passende bølglengde. Instrumenter for nøytrondiffraksjon bygges etter enten konstant-bølglengde prinsippet eller flyvetidprinsippet.

2.3.3 Analyse av diffraksjonsdata

Analyse av diffraksjonsdata gjøres digitalt med ulike programvarer. Enkel visuell analyse og innledende faseidentifikasjon gjøres med F.eks. programvaren EVA som er koblet mot databaser med kjente strukturer. I EVA kan man finne refleksposisjon og intensitetsforhold. En etablert metode for grundigere faseidentifikasjon er Rietveld-tilpasning i programvarer som TOPAS og jana2006 [60, 61].

Rietveld-tilpasning er en minste kvadraters metode. Metoden sammenlikner teoretisk generert diffraktogram med reelt diffraktogram og minimerer differansen mellom disse med uttrykket:

$$M = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

Likning: 14

Hvor w_i er vekten i punkt i , y_{io} er observert intensitet i punkt i og y_{ic} er beregnet intensitet i punkt i . y_{ic} blir beregnet fra:

$$y_{ic} = s \sum_k m_k l_k |F_k| 2\varphi(2\theta_i^k) P_k A + y_{ib}$$

Likning: 15

hvor s er en skalarfaktor, K er Miller-indeksene, $h k l$, for en Bragg-refleks, m_k er multiplisitet, L_k er Lorentz polarisasjonsfaktor, F_k er strukturfaktor, $\varphi(2\theta_i^k)$ er profilmaksjonen, P_k er foretrukket orientering-funksjonen, A er en absorpsjonsfaktor og y_{ib} er bakgrunn i punkt i . Strukturfaktoren gir spredningsbidrag til refleksene fra atomene som er til stede og uttrykkes:

$$F_k = \sum_j s_j o_j e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\frac{B_j^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Likning: 16

Hvor s_j er formfaktor, o_j er okkupasjon, B_j er Debye-Waller faktor, λ er bølgelengde og x_j, y_j, z_j er koordinater til atomet j .

Kvaliteten på tilpasningen evalueres med R-faktoren R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

Likning: 17

En lav R_{wp} verdi gir tilsynelatende god tilpasning. Utregningene er numerisk og programmet har som mål å minimere R_{wp} . Lav R_{wp} er ikke alltid ensbetydende med god tilpasning. Man kan oppnå et godt globalt minimum, men bomme på lokale deler av diffraktogrammet. Visuell inspeksjon er ekstremt viktig for å vurdere kvaliteten på en tilpassing.

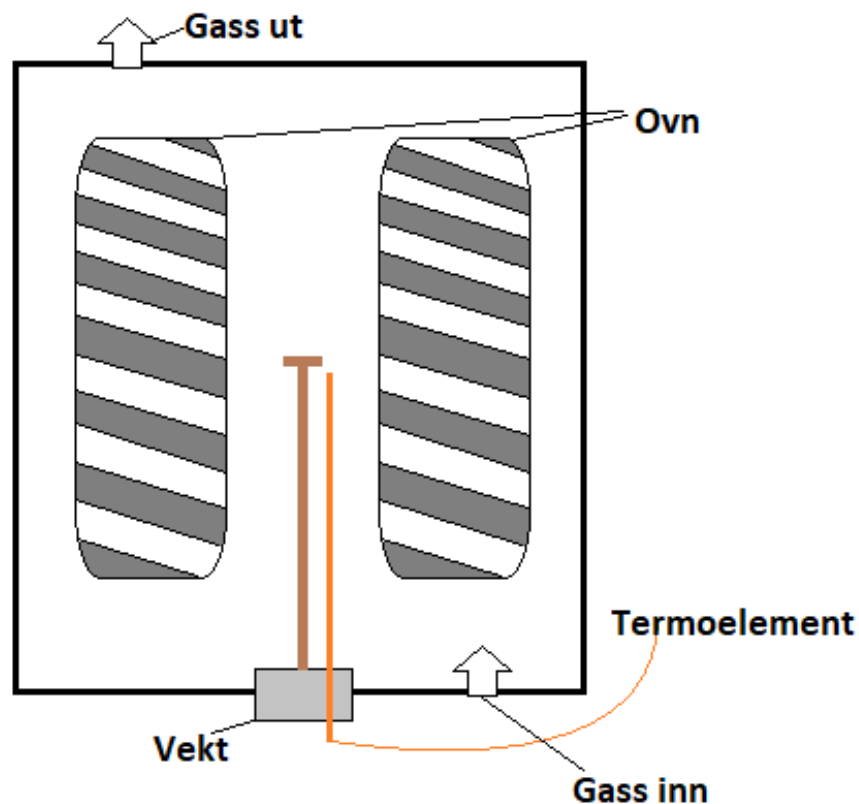
2.4 Termisk analyse

Termiskanalyse kan defineres som en rekke godt etablerte kvantitative analyseteknikker som brukes til å bestemme egenskaper til en prøver som funksjon av tid og temperatur i en kontrollert atmosfære. Et termisk analyseinstrument har en presis sensor som måler spesifikke parameter og en ovn som kan programmeres. Nesten alle termiske analysemetoder bruker et konseptuelt instrument som vist i Figur 14 [62].

Eksempler på termiske analyseteknikker er termogravimetri (TGA) som brukes til å bestemme vektendring i en prøve. Differensielle skanning kalorimetri (DSC) brukes

til å måle varmeendring i en prøve, endoterm og eksoterme reaksjoner samt varmekapasitet.

Videre skal det gis en kort redegjørelse for prinsippene og instrumentene TGA og DSC. I tillegg skal noen aspekter ved prøve preparering og digelmaterialer beskrives.



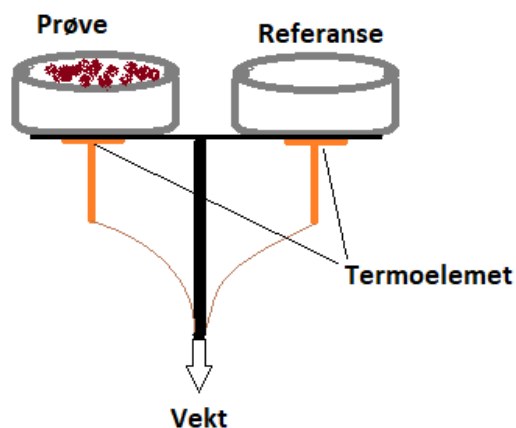
Figur 14 Konseptuelt instrument for termisk analyse.

2.4.1 TGA og DSC

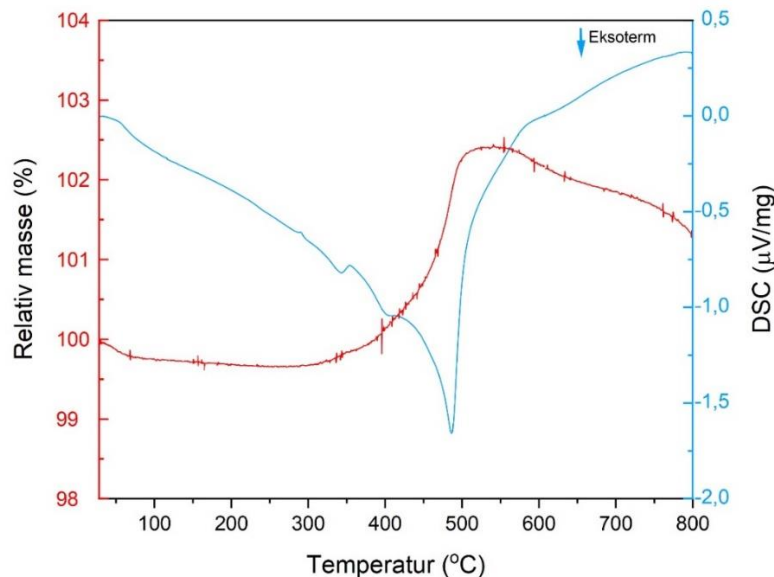
I TGA måles masseendring som funksjon av temperatur i en kontrollert atmosfære med formålet å studere kjemisk reaksjoner som prøvens dekomponeringsforløp. Sensoren i denne teknikken er en vekt. Under oppvarming detekteres masseendring ved F.eks. at prøven dehydreres eller hydratiseres, oksideres, reduseres eller karbonatiseres. Vekten er sentral i et TGA instrument. Avanserte instrument benytter

en modifiserte analysevekt med oppløsning ned til 0.1 μg [63]. Vekt er følsom for temperaturforandring og må beskyttes mot korroderende gasser. Det benyttes ofte derfor inerte beskyttelsesgass som argon eller nitrogen. Hvordan gassen strømmer gjennom instrumentet, og hvordan oven varmer kammeret til prøven kan forårsaket oppdrift på grunn av gass-strøm eller en temperaturgradient inne i instrumentet. Denne må korrigeres for. Dette blir gjort ved å kjøre programmet to ganger, engang med prøve og engang uten prøve.

I DSC måles temperaturendring. Dette gjøres ved å varme prøven parallelt med en referanse hvor et termoelement er i varmeledende kontakt med digelen til prøve og referansen Figur 15. Ved en endoterm eller eksoterm reaksjon vil varmeendringen kunne måles. Avhengig av hvordan instrumentet er kalibrert vil en eksoterm reaksjon vises som en topp eller en bunn, det er derfor viktig å informere om retningen i dataene. Man kan også se på tiden det tar for å varme eller avkjøle prøven mot referansen for å målevarmekapasiteten. Karakteristisk data fra TGA og DSC vises i Figur 16.



Figur 15 DSC diagram. En digel inneholder prøve, en annen er tom som referanse. Begge diglene er koblet til termoelement og står på samme vekt.



Figur 16 TGA-DSC eksempel figur. Fra figuren ser man en masseøkning sammen med et eksoterm utslag på DSC-signalet. Dette er typisk for en oksidasjon.

2.4.2 Prøvepreparering

For å sikre best mulig data er god prøvepreparering viktig for de fleste analyseteknikker. Dette gjelder også for termiske analyser. I termisk analyse er det særlig fem faktorer som er viktig, *prøve*, *digel*, *oppvarmingsrate*, *atmosfære* og *mengde*.

- *Prøven* bør være et homogent representativt pulver av materialet.
- Det er viktig at *digel* tåler temperaturen prøven skal varmes til, og at den ikke reager med atmosfæren i instrumentet. Digelens varmeledningsevne er også viktig særlig i forbindelse med DSC.
- *Oppvarmingsraten* i termiskanalyse varierer fra 1-100 K/min. Vanligvis brukes 5-10 K/min. Ved høy rate beveger man seg bort fra likevekten, og observert dekomponering vil avvike fra likevekts studier.
- *Atmosfæren* har mye å si for varmeoverføringen og kan påvirke likevekten til reaksjonen som skal måles. Generelt har små molekyl- og monoatomiske

gasser høyere varmeoverføringsevne enn store, F.eks. har He åtte ganger høyere varmeoverføring enn CO₂.

- Når det gjelder *mengde* prøve påvirker dette signalet som måles. Mye prøve gir høyt signal, men kan også potensielt føre til at signaler overlapper hvis det er flere termiske effekter skal måles.

Hvis man skal lage serier av prøver er det også viktig å behandle prepareringen likt for alle prøvene.

2.5 Skanning elektronmikroskop

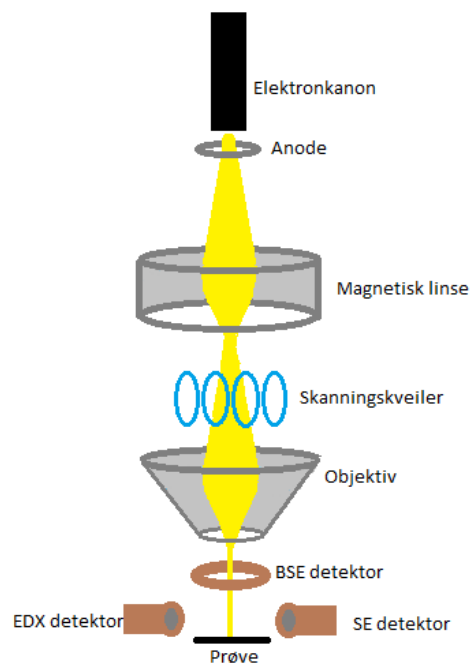
Elektronmikroskop er en rekke ulike karakteriseringsverktøy som brukes til analyse og avbildning av topologi, identifikasjon og sammensetning av prøver. Paraplybetegnelsen elektronmikroskop dekker forskjellige instrumenter, transmisjons elektronmikroskop (TEM), skanning elektronmikroskop (SEM), skanning transmisjons elektronmikroskop (STEM) og skanning tunnelering elektronmikroskop (STM). Her vil det fokuseres på SEM, da det er benyttet i denne oppgaven.

SEM er et instrument som skanner en overflate med en fokusert elektronstråle. Interaksjonen mellom elektronstrålen og prøven danner et signal som detekteres og forstørres til et bilde. Avhengig av instrumentet kan man oppnå oppløsning bedre enn 1 nm. Til sammenlikning har et lysmikroskop en maksimal oppløsning på ca. 200 nm [56].

Det er mange typer prøver som kan analyseres med SEM. Disse prøvene kan være bulk materialer, pulver, nanopartikler, tynnfilmer og biologiske materialer. For at en prøve skal gi skarpe bilder må den være elektrisk ledende. Prøver med lav ledningsevne kan behandles med F.eks. gull eller grafitt for å øke ledningsevnen. Et annet problem som kan oppstå er at prøven dekomponere i elektronstrålen, biologiske prøver kan F.eks. dehydreres for å unngå dette.

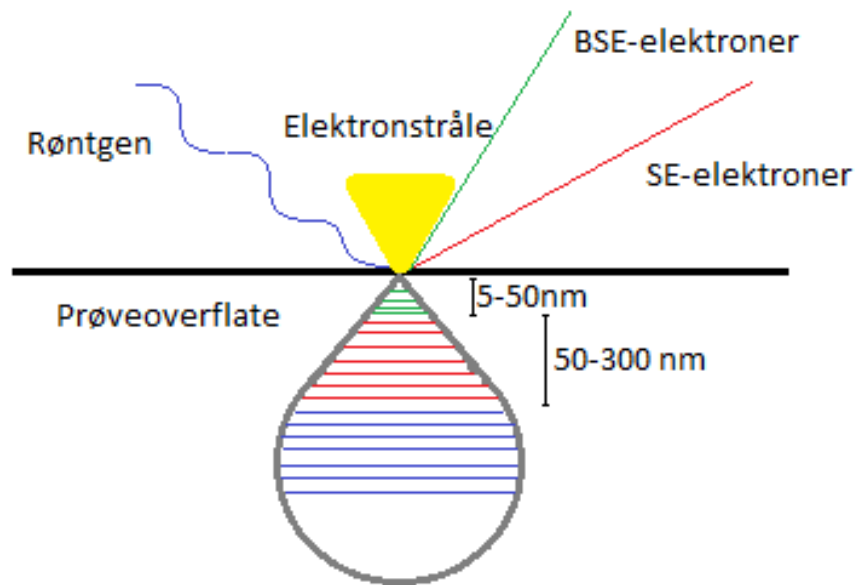
2.5.1 Prinsipp og oppbygning av skanning elektronmikroskop

Et SEM-instrument består i hovedsak av en kolonne, et prøvekammer og detektorer. Systemet operer i vakuum. Figur 17 viser en prinsippskisse av et SEM-instrument. På toppen av kolonnen sitter en elektronkanon som produserer en elektronstråle. Det finnes tre typer elektronkanon, feltemisjon-, Schottky-, og termisk elektronkanon. I moderne instrumenter brukes gjerne feltemisjonskanonen på grunn av høy oppløsning og god lysstyrke [56]. I en feltemisjonskanon blir et kraftig elektrisk felt konsentrert på en énkrySTALL av wolfram som resulterer i at elektroner emittert via tunneleringseffekten. Videre finner man komponenter som fokuserer og styrer strålen. Dette foregår gjerne i fire trinn. Strålen akselereres fra elektronkanonen mot en anode med en akselerasjonsspenning i området 1-40 kV [56]. Så blir strålens diameter redusert med elektromagnetiske kondensasjonslinser. I skanningskveiler justeres området som blir skannet i x og y retning. Til slutt fokuseres elektronstrålen på nytt i en objektivlinse før den treffer prøven.



Figur 17 Prinsippskisse av SEM kolonne. Bearbeidet fra [64]

Når strålen treffer prøven vil vekselvirking mellom prøve og elektroner føre til flere typer signal som kan detekteres. I tillegg kan prøven absorberer elektroner som fører til oppladning hvis prøven ikke er elektrisk ledende. De vanligste detektorene er sekundær elektron- (SE), tilbakespredte elektron- (BSE) og energi-dispersiv røntgendetektor (EDX, EDS) [64]. De forskjellige signalene oppstår fra ulike steder i prøven. I Figur 18 vises interaksjonssonene til forskjellige typer elektroner og karakteristisk røntgen.



Figur 18 Illustrasjon av interaksjonssoner for forskjellige elektroner og karakteristisk røntgen. Bearbeidet fra [56].

Sekundærelektroner klarlegger i hovedsak topologien til prøven. Disse elektronene har lav kinetisk energi og dannes ved overflaten av prøven via uelastisk spredning gjennom Coulomb repulsjon. Spredningen foregår ved lav vinkel og fanges av detektoren som er utstyrt med energifilter. Hvis topografien til prøven er en dal vil få sekundærelektroner unnsnippe og fanges av detektoren, på en topp vil mange unnsnippe og detekteres. Lyskontrasten mellom høy intensitet og lav lager et bilde av overflaten.

Tilbakespredte elektroner også kjent som refleksjons elektroner har høyere energi og penetrere derfor dypere inn i prøven. Detektoren fanger opp reflekterte elektroner fra elektronstrålen. Disse kan både spres elastisk og uelastisk og har høyere spredningsvinkel enn sekundærelektronene. I tillegg til topografi har disse elektronene informasjon om elektrontetthet, og derfor atomisk komposisjon av prøven.

Karakteristisk røntgen oppstår når innkommende elektroner kolliderer med og eksiterer lavenergi elektroner i prøven og relaksjon fra utenforliggende elektronskall generer grunnstoff-spesifikk røntgen som beskrevet i **2.3.1**. For å eksitere kjerneelektroner må elektronstrålen ha høyere energi enn energien til disse elektronene.

3. Eksperimentelt

I dette kapitlet blir det eksperimentelle arbeidet utført i denne masteroppgaven beskrevet. Først beskrives kjemikaliene benyttet og hvordan disse blir forbehandlet. Deretter beskrives syntesemetodene etterfulgt av karakteriseringsmetodene.

3.1 Forbehandling og standardisering av kjemikalier.

Alle kjemikaliene benyttet i denne oppgaven er listet opp i Tabell 4. Oksidene, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , SrO og saltet LiCl ble glødet for å fjerne eventuelt vann, hydroksid og karbonat. La_2O_3 , Nd_2O_3 , Ho_2O_3 , SrO ble glødet på $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i muffelovn i over 8 timer før de ble transportert direkte fra ovnen på $1000\text{ }^\circ\text{C}$ til en argonfylt hanskeboks av typen Mbraum labmaster pro. Dette er for å hindre opptak av vann, hydroksid og karbonat. Samme prosedyre ble brukt for LiCl , men glødetemperaturen var lavere, $580\text{ }^\circ\text{C}$ da LiCl har lavere smeltepunkt enn oksidene. LiH og CaH_2 ble plassert, rett fra leverandør, i en argonfylt hanskeboks vist i Figur 19.



Figur 19 Argonfylt hanskeboks benyttet I dette arbeidet av typen Mbraun Labmaster pro.

Av nitratsaltene $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (s), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (s) og $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (s) ble det laget nitratløsninger for å enklere kunne forsikre seg om ønsket støkiometrisk mengde ved innviing. Dette er fordi hydratiseringen av saltene vil variere med temperatur og luftfuktighet dette påvirker vekten. I nitratløsning er hydratiseringen konstant. Prosedyren starter med å løse saltene i vann etterfulgt av bestemmelse av konsentrasjon [mol/g] som blir gjennomført på følgende måte.

- Porselensdigler blir tørket over natten ved 800 °C.
- Tørket digel blir veid med og uten nitratløsning på en vekt av typen Mettler AT200.
- Varmebehandling: Romtemperatur → 90 °C med 0,5 °C stigning per min. Isoterm ved 90 °C i en time, deretter økes temperaturen med 0,2 °C stigning per min → 110 °C med isoterm i en time, dette gjøres for å unngå sprutkoking av løsningen. Til slutt økes temperaturen til 800 °C for Fe-løsning og 1000 °C for Sr- og La-løsning med stigning på 5 °C/min.

Diglene blir tatt ut av ovnen på maks-temperatur og avkjølt i eksikkator. Når diglene når romtemperatur veies de og man kan beregne konsentrasjonen på løsningen. Det blir også tatt røtgendiffraksjon for å sjekke dekomponeringsproduktet. Ønsket dekomponeringsprodukt er henholdsvis Fe_2O_3 , SrO , og La_2O_3 .

Tabell 4 Liste over kjemikalier med renhet og leverandør benyttet i dette arbeidet

Reaktant	Navn	Renhet (%)	Leverandør
Ar(g)	Argongass	99,9990	Praxiar
O ₂ (g)	Oksyngengass	99,9990	Praxiar
N ₂ (g)	Nitrogengass	99,9990	Praxiar
C ₆ H ₈ O ₇ (s)	Sitronsyre	≥ 99,5	Sigma- Aldrich
CH ₃ OH (l)	Metanol	Analar normapur	Sigma- Aldrich
HNO ₃ (l) 65 %	Salpetersyre	Analar normapur	VWR BDH Chemicals

La_2O_3 (s)	Lantanoksid	99,99	
Nd_2O_3 (s)	Neodymoksid	99,99	Sigma- Aldrich
Ho_2O_3 (s)	Holmiumoksid	99,99	Sigma- Aldrich
SrO (s)	Strontiumoksid	≥ 98	Fluka Chemika
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s)	Lantannitrat heksahydrat	≥ 99	Sigma- Aldrich
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (s)	Jern(III)nitrat monohydrat	≥ 99	Sigma- Aldrich
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ (s)	Strontiumnitrat	≥ 99	Sigma- Aldrich
LiCl (s)	Litiumklorid	99,99	Sigma- Aldrich
LiH (s)	Litiumhydrid	99,99	Sigma- Aldrich
CaH_2 (s)	Kalsiumhydrid	95	Sigma- Aldrich
NH_4Cl (s)	Ammoniumklorid	$\geq 99,5$	Sigma- Aldrich
Al_2O_3 (s)	Aluminiumoksid	99,5	Alfa Aesar

3.2 Synteser

I dette arbeidet er det benyttet flere syntesemetoder, kompleksdannelse med sitratmetode, flukssyntese, topotaktisk ionebytte og kerammetoden. Eksperimentelle detaljer for disse metodene samt varmebehandlingen av prøvene vil bli presentert her.

3.2.1 Kompleksdannelse av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$

Støkiometriske mengder av nitratløsningene ble innveid og blandet i et begerglass under røring. Parallelt blir 100 g sitrat per gram produkt veid ut i en porselensskål og varmet til en smelte før nitratløsningene tilsettes. Vannet fordamper og nitrat dekomponerer til nitrøse gasser som også fordamper under røring. Etter vannet og nitrattet er fordampet inneholder porselensskålen en sort gel av sitrat og metallkationene. Skålen dekkes så av aluminiumsfolie med hull og settes til tørk i en ovn på 180 °C over natten.

3.2.2 Varmebehandling $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$

Etter kompleksdannelsen er prøven et sort materiale som vist i Figur 20. Dette knuses til pulver med en pistill før kalsinering. Kalsineringen foregår i en stor grunn porselensskål, (samme porselensskål som vist i Figur 20). Det ble sørget for at pulveret var godt fordelt i et tynt lag i bunnen av skålen for å sikre fullstendig forbrenning av organiske materiale. Etter kalsinering ble prøven knust med morter og pistill før første og andre sintring. I Tabell 5 finnes en oversikt over oppvarmings-, avkjølingshastighet, temperatur og tid for varmebehandlingene. Prøvene ble så karakterisert med røntgendiffraksjon (som beskrevet 3.3.1) før neste steg.



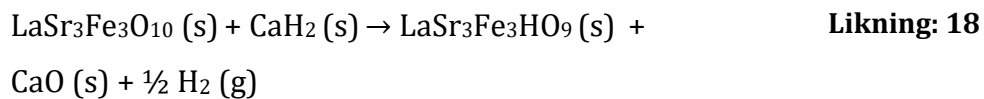
Figur 20 Sitratmetode, reaksjonsblandingen til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ før kalsinering.

Tabell 5 *Oversikt over varmebehandlinger gjort for fremstilling av LaSr₃Fe₃O₁₀. Alle trinn gjort i muffelovn i standard atmosfære.*

	Oppvarmings- / avkjølingshastighet (°C/min)		Temperatur (°C)	Tide (timer)
Kalsinering	5	5	450	12
1. sintring	5	3	900	12
2. sintring	5	2,5	1300	12

3.2.3 Topotaktisk hydridisering av LaSr₃Fe₃O₁₀

Forløperen LaSr₃Fe₃O₁₀ ble så fraktet til en argonfylt hanskeboks. I hanskeboksen ble pulver av LaSr₃Fe₃O₁₀ blandet grundig med CaH₂ med morter og pistill med et mol forholdet mellom LaSr₃Fe₃O₁₀ og CaH₂ på 1:4. Det antas at reaksjonen følger reaksjonslikningen:



Innveingene ble foretatt på en analysevekt av typen Mettler AT261 DeltaRange.

Deretter ble ca. 0,3 g av pulverblandingen presset til pellet. Pellet ble plassert i et kvartsrør, fraktet ut av hanskeboksen med kork, evakuert og forseglet med hydrogenflamme. Etter dette ble kvartsrøret med prøven varmet i en stående rør ovn ved ønsket temperatur (400 °C og 450 °C) i 7 dager med en oppvarmings-, avkjølingshastighet på 2 °C/min. Etter varmebehandling ble prøven vasket som beskrevet i 3.2.7.

3.2.4 Flukssyntese av Ln_2LiHO_3 ($Ln = Nd, La$)

Forbindelsene Ln_2LiHO_3 ($Ln = Nd, La$) syntetiseres *ex-situ* gjennom flukssyntese med LiCl som fluksmedium. I en argonfylt hanskeboks ble reaksjonsblandingen som inneholder støkiometriske mengde Ln_2O_3 ($Ln = Nd, La$) blandet med 1:4 mol LiH og LiCl tilsvarende massen til $Ln_2O_3 + LiH$ i g, det vil si 100 vektprosent. Reaktantene ble knust til pulver og blandet med morter og pistill. Blandingen ble så overført til en tantal- eller niobdigel og forseglet i autoklav av syrefast stål med kobberpakning som vist til høyere i Figur 21. Skrulokket til autoklaven ble smurt med kobberpasta for å enklere åpne autoklaven etter varmebehandling.

Autoklaven ble så fraktet ut av hanskeboksen og varmebehandlet i en stående rør ovn. Varmebehandlingen for prøvene er rapportert i Tabell 6.

Tabell 6 Varmebehandling for *ex-situ* prøver av Ln_2LiHO_3 ($Ln = Nd, La$). Utført i stående rørovn i stålautoklaver.

	Oppvarmings- / avkjølingshastighet (°C/min)		Temperatur (°C)	Tide (timer)
La_2LiHO_3	2,5	2,5	650	0, 6, 12, 24, 36, 58
La_2LiHO_3	2,5	2,5	500	0, 3, 6, 12, 24
Nd_2LiHO_3	2,5	2,5	500	0, 3, 6, 12, 24

Etter varmebehandlingen ble autoklaven åpnet i hanskeboksen og prøven ble karakterisert med røntgendiffraksjon (som beskrevet 3.3.1) før lagring i hanskeboksen.

3.2.5 Sr-substitusjon av La_2LiHO_3

Innveiling av Sr-substitusjon av La_2LiHO_3 ble gjort med samme fremgangsmåte som Ln_2LiHO_3 ($Ln = Nd, La$) med unntak av at reaksjonsblandingen innehold støkiometrisk

mengde Sr (tilsvarende redusert mengde La) for å danne ønsket konsentrasjon. Under varmebehandlingen ble en ny type autoklav benyttet, vist til venstre i Figur 21. Den kunne håndtere flere prøver av gangen, og ble benyttet der flere synteser med samme reaksjonstid og temperaturprogram, men innholdet forskjellig mengde Sr. I Tabell 7 rapporteres varmebehandlinger for de forskjellige nominelle sammensetningene og tidene, samt hvilken autoklav som er benyttet. Etter varmebehandling ble prøven vasket som beskrevet i 3.2.7.



Figur 21 Autoklaver, morter og pistill. Til venstre vises en ubrukt multi-autoklav med prøveholder, skruer og kobberpakning. Til Høyere vises singel og multi-autoklav etter varmebehandling.

Tabell 7 Varmerbehandling for prøver av $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$. Utført i stående rørovn i stålautoklaver. Multi og singel refereer til autoklaver som vist i Figur 21. Kolonne mengde Sr henviser til x i nominell formel $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$.

	Oppvarmings- / avkjølingshastighet (°C/min)	Temperatur (°C)	Tide (timer)	Mengde Sr, x	Autoklav
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x$ LiH_yO_z	2,5	2,5	24	0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 og 1,0	Multi
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x$ LiH_yO_z	2,5	2,5	24	0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 og 1,0	Multi
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x$ LiH_yO_z	2,5	2,5	24, 48, 96, 140	0,5	Singel

3.2.6 Kerammetode for syntese av HoHO

I argonfylt hanskeboks ble Ho_2O_3 og CaH_2 støkiometrisk med 1:2 molforhold blandet med morter og pistill. Blandingen ble presset til pellet med en totalvekt på ca. 0.5 g og overført til en kvartsampulle. Ampullen ble så lukket med kork og fraktet ut av hanskeboksen, hvor den ble evakuert og forseglet med hydrogenflamme. Prøven ble varmebehandlet på 650 °C i 48 timer. Etter varmebehandling ble prøven vasket som beskrevet i 3.2.7.

3.2.7 Vasking i metanol og NH_4Cl

Prøvene av hydridisert $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, og HoHO ble vasket i 0,1M NH_4Cl i metanol. For hydridisert $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ og HoHO ble kvartsrøret åpnet og pelleten ble direkte

overført til begerglasset med vaskeløsningen. Pelleten ble knust med en glasstav og satt til røring i 4-5 timer før metanolen ble dekantert. For prøver av Sr substituerte La_2LiHO_3 ble autoklavene åpnet og prøven ble direkte overført til vaskeløsning. På grunn av at prøven satt fast i diglen ble en stålspatel benyttet for å skrape ut prøve etter hvert som den ble porøs når LiCl løst seg opp i metanolen. I Tabell 8 finner man oversikt over prøvene som ble vasket. Det ble i løpet av arbeidet med Sr substituert La_2LiHO_3 oppdaget at en runde med vasking ikke var nok til å fjerne alle forurensninger. For prøven syntetisert etter dette ble det derfor benyttet to vask som standard.

Etter vask ble prøven overført til et dramsglass, tørket i vakuumkammeret til hanskebokens, karakterisert med røntgendiffraksjon (som beskrevet 3.3.1), så lagret i en argonfylt hanskeboks.

Tabell 8 Oversikt over prøver som ble vasket i 0,1M NH_4Cl i metanol med antall vask som standard for prøven.

Prøve som ble vasket	Antall vask som standard.	Vaskeløsning
Hydridisert $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$	2	0,1M NH_4Cl i metanol
Sr substituert La_2LiHO_3	1	0,1M NH_4Cl i metanol
HoHO	2	0,1M NH_4Cl i metanol

3.3 Karakterisering

I dette arbeidet har det blitt benyttet flere karakteriseringsmetoder, røntgendiffraksjon, nøytrondiffraksjon, termogravimetrisk analyse og skannelektronmikroskop. Eksperimentelle detaljer for disse blir presentert her.

3.3.1 Faseidentifikasjon og strukturanalyse

Det er brukt to røntgendiffraksjonsinstrumenter i dette arbeidet, Bruker D8 Discover-instrument Cu $K_{\alpha-1}$ stråling med $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ og Bruker D8 A25 Powder Diffraktometer med Mo $K_{\alpha-2}$ stråling med $\lambda = 0,7093$ og $0,7136$, vist i Figur 22. D8 Discover-instrumentet er kun benyttet for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ og er for plate-prøveholder med Bragg-Brentano geometri. D8 A25 Powder Diffraktometer er brukt på alle hydridoksidene og er i kapillærmodus med Debye-Scherrer geometri. Hydridoksider ble målt i kapillær da prøvene er luftensitive, og kapillær forseglet i hanskeboks gjør at prøven oppbevart under inerte betingelser under eksperimentet. På grunn av mye absorpsjon av Sr, La, Sr og Ho, ble målingene utført med Mo stråling da kort bølgelengde reduserer absorpsjonen. På D8 Discover-instrument ble det benyttet et program som undertrykker fluorescens fra jern (på grunn av jern i $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$) og skanner fra $10-60 2\theta$. Med D8 A25 Powder Diffraktometer instrumentet ble et program som scannet fra $5-50 2\theta$ benyttet, med unntak av *in-situ* hvor et egen program ble laget. Dette scannet fra $5-25 2\theta$. Ved mye bakgrunnsstøy ble flere scan gjennomført og lagt sammen.

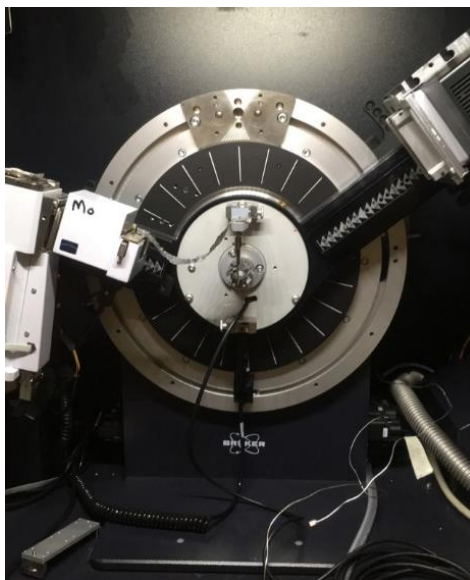
Faseidentifikasjon og strukturkarakterisering ble gjennomført med Rietveld-tilpasning i programvaren TOPAS [61]. Krystall-informasjonsfiler (cif) ble hentet fra ICSD [65]. For en typisk tilpasning ble skalafaktor, bakgrunnspolynom, enhetscelleparametere, nullpunktsfeil og Thompson-Cox-Hastings profilfunksjon tilpasset. I tillegg kunne atomposisjoner for tyngre grunnstoffer og temperaturfaktor (felles eller for grupper av grunnstoffer) bli tilpasset. For estimering av krystallittstørrelse ble integralbredden fra Lorentziske og Gaussiske komponenter

benyttet i samsvar med hva som er fysisk meningsfullt og TOPAS manualen (LVol-IB i TOPAS).

Prøver av HoHO og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ ble analysert med nøytrondiffraksjon. Disse ble sendt til ISIS Neutron and Muon Source for nøytrondiffraksjon på POLARIS instrumentet. Dataene ble analysert av Øystein Slagtern Fjellvåg i Jana2006 [60]. Enhetscelleparametere, atomkoordinater, temperaturfaktorer og okkupasjoner ble tilpasset for faser inkludert i tilpasningene. I tillegg ble profil- og instrumentparametere tilpasset som gitt i Tabell 9.

Tabell 9 Profil- og instrumentparametere for tilpasningen av nøytrondata.

Parameter	Antall
Skala	4×1
Bakgrunn	4×8
DIFA	4×1
DIFC	3×1
Profil	4×4



Figur 22 Instrument oppsett for røntgendiffraksjon i kapillærmodus, D8 A25 Powder Diffraktometer med Mo-stråling.

3.3.2 *In-situ* Røntgendiffraksjon

Dannelse av Nd_2LiHO_3 ble forsøkt studert *in-situ* med røntgendiffraksjon. Instrumentet D8 A25 Powder Diffraktometer med Mo kilde (beskrevet 3.3.1) ble benyttet til formålet. Reaksjonsblandingen ble forberedt i argonfylt hanskeboks som beskrevet 3.2.4, men istedenfor tantaldigel i autoklav ble blandingen pakket i safirkapillær ved å presse blandingen inn med en ståltråd. I de første eksperimentene fylte reaksjonsblandingen ca. 1 cm av kapillæret, resten var fylt med kvartsull i første forsøk, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i andre forsøk og kun reaksjonsblanding i tredje forsøk. Begge endene på kapillæret ble limt igjen med to-komponent lim, i siste forsøk ble den ene enden forseglet med hydrogenflamme. Kapillæret ble også limt fast i et messingrør som kunne festes i goniometeret til røntgeninstrumentet. Se Figur 23. Safirkapillæret ble montert i røntgeninstrumentet og varmet med en kalibret varmepistol, (detaljer i resultater 4.1.3 og 2.2 i teori).



Figur 23 Safirkapillær fylt med sølv (øverst) og reaksjonsblanding (de to nederste). Montert på messingstav som passer i Debye-Scherrer geometri.

3.3.3 TGA-DSC

For termisk analyse ble det i dette arbeidet benyttet kombinert TGA-DSC. Instrumentet er Netzsch STA 449 F1 Jupiter.

Før alle eksperiment med hydridoksidprøve ble diglene først varmet til 800 °C etterfulgt av en korreksjonsrunde. Så ble prøvene knust med morter og pistill før den ble plassert i alumina-digel med en tom alumina-digel som referanse. Alle prøvene veide $12,0 \pm 2,0$ mg. Atmosfæregassen var en blanding av oksygen (20 mL/min) og nitrogen (50 mL/min), og beskyttelsesgass var nitrogen (25 mL/min). Oppvarmingshastigheten var 10 °C/min fra romtemperatur til 800 °C etterfulgt av nedkjøling til romtemperatur.

3.3.4 SEM

Morfologien til Nd_2LiHO_3 og HoHO ble studert med skannelektronmikroskop. Instrumentet er av typen Hitachi SU8230 ultra-high resolution cold-field emission scanning electron microscope med akselerasjonsspenning fra 0,1 til 30 kV. Instrumentet har detektorer for sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner. Detektoren for sekundærelektroner ble benyttet for bildene I dette arbeidet. Instrumentet har også EDX som ble benyttet, men på grunn av tekniske problemer med instrumentet var det ikke mulig å lagre EDX spektrene.

For prøvemontering ble en liten mengde prøven ble lagt på karbonteip som var festet til prøveholderen til instrumentet Figur 24. Prøveholderen ble så satt inn i instrumentet og prøven ble studert under 1-2 kV akselerasjonsspenning.



Figur 24 Prøveholder til SEM med karbonteip og prøve.

4. Resultater

I det følgende kapitlet blir resultatene fra dette arbeidet presentert. Resultatseksjonen har fire deler hvor hver del tar for seg syntese og karakterisering av følgende forbindelser: Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$), Sr-substituert La_2LiHO_3 , $HoHO$ og $LaSr_3Fe_3H_xO_y$.

4.1 Metodeutvikling - *in-situ* pulver røntgendiffraksjon for nukleering og vekst av Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) i fluks

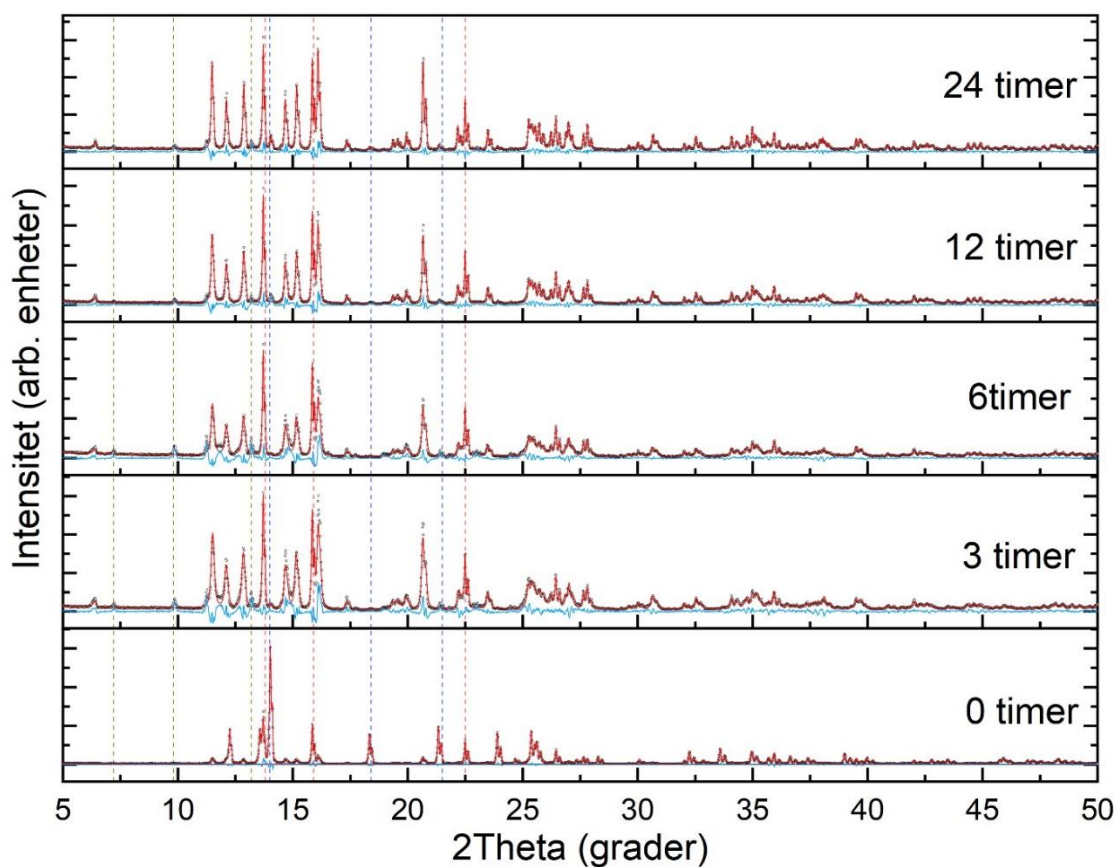
Målet for denne delen av oppgaven er å opparbeide en metodikk for å studere dannelsen av hydridoksider i en LiCl fluks ved hjelp av *in-situ* pulver røntgendiffraksjon. For å oppnå dette skal det jobbes i to trinn. I trinn en vil det gjøres standard autoklavsynteser, som avsluttes etter varierende reaksjonstid etterfulgt av en pulver-røntgen analyse (*ex-situ*). I trinn to vil syntesen utføres i et safirkapillær og dannelsen av ønsket produkt følges direkte som funksjon av tid og temperatur ved hjelp av pulver-røntgendiffraksjon (*in-situ*). Resultatene fra de to delene vil deretter sammenliknes. Syntese av Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) ved henholdsvis 500 og 650 °C brukes som modellsystem.

4.1.1 Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) – *ex-situ* studier

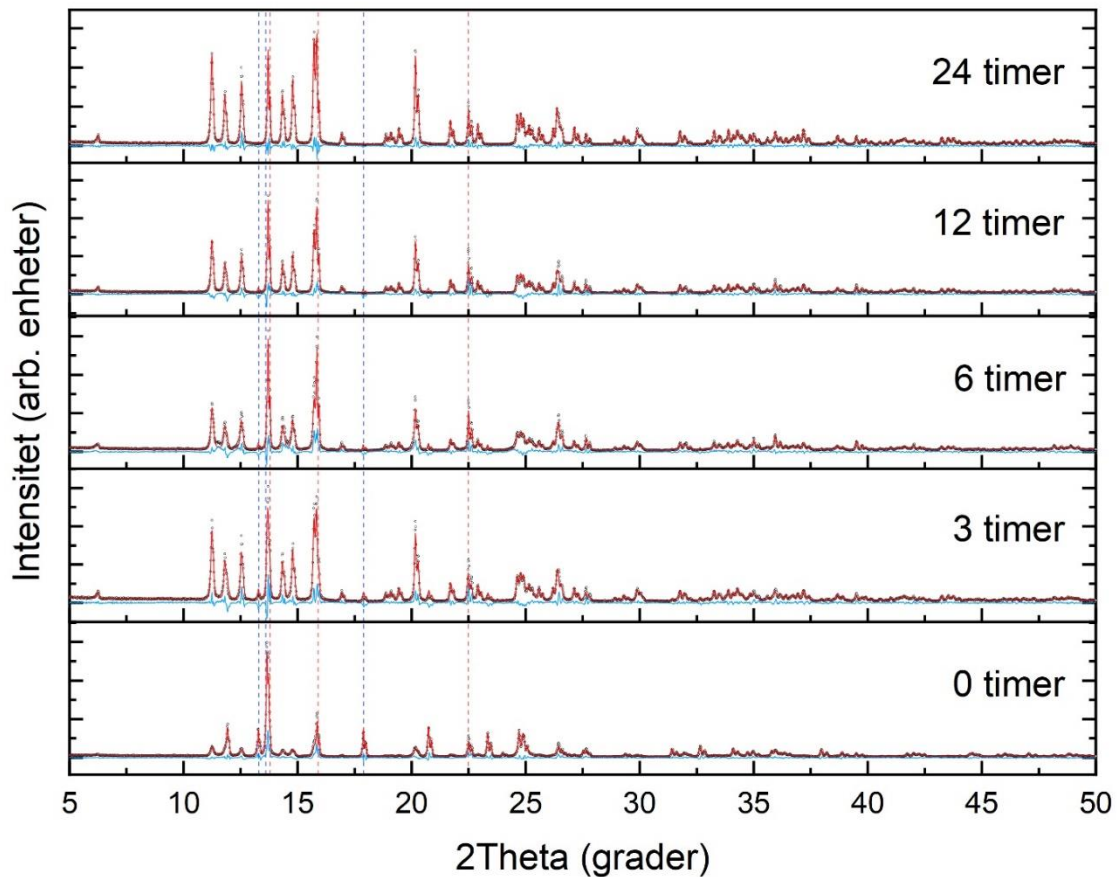
Synteser av henholdsvis La_2LiHO_3 og Nd_2LiHO_3 ble gjennomført etter standard prosedyre som beskrevet i Eksperimentelt. Reaktantmatriks for fremstilling av lantan-hydridoksid ble varmet til henholdsvis 500 °C og 650 °C, mens reaktantmatriksen for neodym-hydridoksid ble varmet til 500 °C. I alle eksperimentene ble det brukt stålautoklaver. Nd_2LiHO_3 ble ikke forsøkt fremstilt ved 650 °C, da tidligere arbeid viser at forbindelsen ikke er termisk stabil ved de angitte reaksjonsbetingelsene[1] Etter oppvarming til gitt temperatur ble ovnen hold ved ønsket temperatur i henholdsvis 0, 3, 6, 12, og 24 timer. Oppvarming og nedkjølingstiden var på fem timer hver. Prøvene ble ikke vasket for å fjerne fluks, før

røntgendiffraksjonsundersøkelse, for å simulere de påfølgende *in-situ* studiene på en bedre måte.

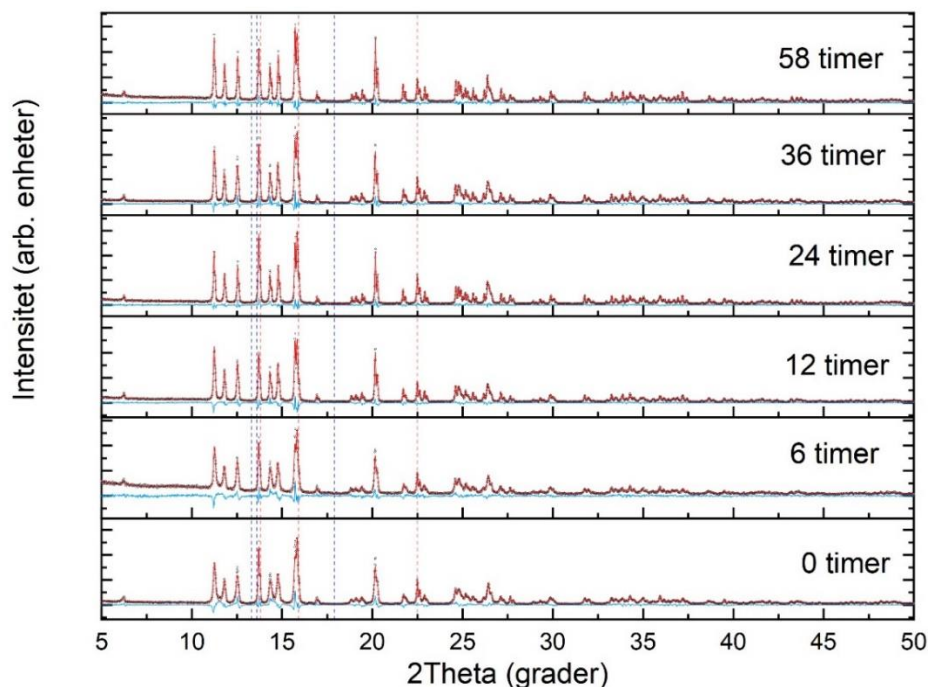
Etter endt syntese ble prøvene studert med røntgendiffraksjon for å identifisere hvilken faser som var til stede i prøvene, se Figur 25 og Figur 26 for henholdsvis Nd_2LiHO_3 og La_2LiHO_3 ved 500 °C. Figur 27 viser La_2LiHO_3 syntese ved 650 °C. Fra Figur 25 og Figur 26 observeres dannelse av hovedfasen, Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) over tid. Reflekser fra LiCl fluksen er til stede for alle prøvene (rød stiplede linjen). I Figur 25 og Figur 26 kan man se allerede ved 3 timer at mesteparten av Ln_2O_3 har reagert, og refleksene til hovedfasen er blitt dannet. I Nd-systemet ble det identifisert reflekser som korresponderer med LiNdO_2 (gul stiplede linjer). Denne fasen er ikke rapportert for tilsvarende syntese i litteraturen [1], noe som kan komme av at systemet i disse tilfellene er studert etter vasking. Denne urenheten forekommer ikke i La-systemet selv om tilsvarende forbindelse eksisterer (LiLaO_2) [66]. I Figur 27 er refleksene fra hovedfasen (La_2LiHO_3) til stede allerede fra 0 timer og La_2O_3 refleksene er helt borte. Input filen til Topas som er benyttet for strukturanalysen er angitt i **Appendiks A**.



Figur 25: Pulver-røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) med tilhørende faseidentifikasjon og Rietveld-tilpasning av uvasket syntese batcher av Nd_2LiHO_3 etter 0, 3, 6, 12 og 24 timer ved 500°C . Blå heltrukne linjer viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Rød stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser fra LiCl , blå stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser av Nd_2O_3 , gul stiplede vertikale linjer viser LiNdO_2 .



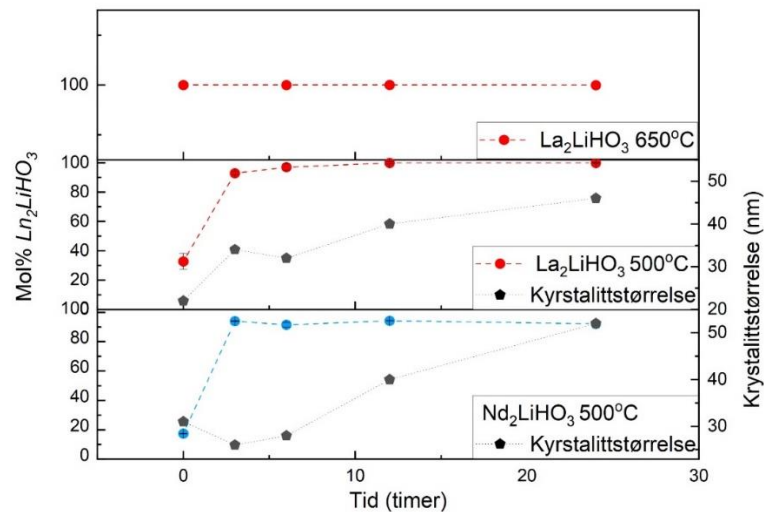
Figur 26: Pulver-røntgendiffraktogram (Mo-stråling $\text{K}\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) med tilhørende faseidentifikasjon og Rietveld-tilpasning av uvasket syntese batcher av La_2LiHO_3 etter 0, 3, 6, 12 og 24 timer ved 500°C . Blå heltrukne linjer viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Rød stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser fra LiCl og blå stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser av La_2O_3 .



Figur 27: Pulver-røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) med tilhørende faseidentifikasjon og , Rietveld-tilpasning av uvasket syntese batcher av La_2LiHO_3 etter 0, 6, 12 og 24, 36 og 58 timer ved 650°C . Blå heltrukne linjer viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Rød stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser fra LiCl og blå stiplede vertikale linjer viser utvalgte Bragg-reflekser av La_2O_3 , Fra figuren kan man se at allerede ved 0 timer er all La_2O_3 reagert.

For å følge utviklingen i reaksjonsforløpet ble det gjort Rietveld-tilpasninger av røntgendiffraktogrammene presentert i Figur 25, Figur 26, og Figur 27 med det formål å evaluere relativ mengde La_2LiHO_3 dannet som funksjon av tid, samt krystallittstørrelse til ønsket produktfase. I den semi-kvantitative analysen (**Appendiks A**) ble Rietveld tilpassinger gjort med fasene LiCl, La_2O_3 og La_2LiHO_3 for La-systemet og for Nd-systemet LiCl, Nd_2O_3 , LiNdO_2 og Nd_2LiHO_3 . Topas beregner masseprosent av de ulike fasene. Disse verdiene ble konvertert til mol-prosentsen ved bruk av enhetscellemassen og antall formelenheter til de ulike fasene (**Appendiks A**).

I Figur 28 er beregnede mol-prosent produkt Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) versus temperatur (500 °C, 650 °C) der reaktanter og produktet som inneholder Ln (La, Nd) er tatt med, mens $LiCl$ er ikke med i beregningene for mol-prosent. Profilparameterene til $LiCl$, Ln_2O_3 , $LiNdO_2$ ble satt til å innta samme verdi i tilpasningen for å unngå at profilen til faser med liten eller ingen tilstedeværelse skulle bli veldig bred og gi en kunstig forhøyet massefraksjon. I tillegg viser Figur 4 krystallittstørrelsen til Ln_2LiHO_3 -fasen som funksjon av reaksjonstid. Krystallittstørrelsen er beregnet i Topas ved hjelp av den integrerte LVol-IB funksjonen som bruker integral bredden for å beregne krystallittstørrelsen ved bruk av Lorentzisk og Gaussisk komponenter. Denne funksjonen ble valgt da verdien er fysisk meningsfull ifølge brukermanualen til Topas [61].



Figur 28: Venstre y-akse: Mol% av produktet Ln_2LiHO_3 etter 0, (3), 6, 12 og 24 timer i autoklav ved 500°C og 650°C. $Ln = Nd$ og La . Høyere y-akse: Krystallittstørrelse (nm). Mol % produkt og krystallittstørrelse er hentet fra Rietveld-forfining av røntgendiffraktogrammene rapportert i Figur 25, Figur 26 og Figur 27.

Av Figur 28 kan man se at begge systemene danner Ln_2LiHO_3 allerede ved 0 timer (Nd_2LiHO_3 17% og La_2LiHO_3 32%) ved 500 °C. Derimot for La_2LiHO_3 syntetisert ved 650 °C fremkommer faserent produkt allerede ved 0 timer.

Det må bemerkes at når systemet har en syntnesetid på 0 timer, er den fortsatt varmet opp til syntesetemperaturen (over 5 timer). Det at produkt observeres dannet allerede ved 0 timer ved syntesetemperaturen indikerer at fasen dannes raskt eller at den dannes i oppvarmingsperioden.

Neodym systemet når 94% etter 3 timer, holdes relativt stabilt ($\pm 2\%$) ut serien. I systemet forekommer urenheten LiNdO_2 og ureagert Nd_2O_3 fra 3 timer reaksjonstid. Mengden LiNdO_2 og Nd_2O_3 er stabil på henholdsvis ca. 3-4% og ca 2-3% fra 3 timer reaksjonstid til 24 timer reaksjonstid. Lantan-systemet konvergerer mot 100% etter 12 timer (99,9% konversjon ved 12 timer). Lantan-systemet når en høyere konvertering enn neodym-systemet da det ikke forekommer urenheter i lantan-systemet og La_2O_3 reagerer fullstendig.

Resultatene fremkommet i disse *ex-situ* eksperimentene gir viktig informasjon relatert til planlegging og gjennomføring av *in-situ* røntgendiffraksjonseksperimenter. Det er positivt å se at selv ved 500 °C er dannelsen av hydridoksidet relativt raskt. Dette er ny kunnskap, da reaksjonstid ikke er en undersøkt parameter i tidligere arbeid [1]. I tidligere eksperimenter har standarden reaksjonstid vært 48 timer [1]. Videre kan man merke seg, som forventet, at reaksjonshastigheten øker med økende temperatur. La_2LiHO_3 dannes raskt i LiCl ved 650 °C, da fluksen er i smeltefase som gir ekstra høy ionemobilitet. Til sist kan det påpekes dannelse av LiNdO_2 , som ikke er observert i standard synteser, da røntgendiffraksjon først er gjort etter vasking, og det antas at LiNdO_2 vaskes ut.

Vi observerer også i Figur 28 at krystallittstørrelsen vokser med økende reaksjonstid for begge systemene. Dette er forventet da lenger tid gir krystallittene tid til å gro. Det må bemerkes at størrelsen er mindre enn forventet. Det ble ikke gjort korreksjonen for instrumentforbredning og det påvirke den beregnete krystallittstørrelsen. Selv om instrumentforbredningen ikke ble tatt høyde for anser vi det som fornuftig å sole på trenden.

4.1.2 Skanning elektronmikroskopi, morfologi av Nd_2LiHO_3

Som en videre forberedelse til *in-situ* røntgendiffraksjons eksperimentene ble skanning elektronmikroskopi ble brukt til å få et innblikk i morfologien og krystallittstørrelsen til Nd_2LiHO_3 som funksjon av reaksjonstid ved 500 °C i autoklav (*ex-situ*).

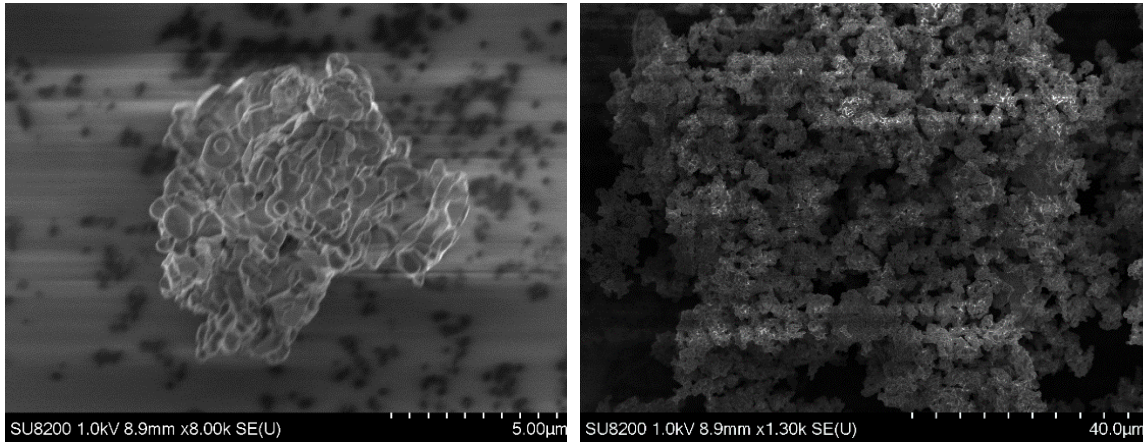
Figur 29 til Figur 34 viser representative bilder fra SEM. Det er tatt bilder av prøver fra alle reaksjonstidene med målestokk 5 μm og 40 μm , for å få et oversiktsbilde og et detaljert bilde. Siden Nd_2LiHO_3 er elektrisk isolerende, er bildekvaliteten noe forringet grunnet oppladning. Oppladningen sees som horisontale streker i bildene.

I tillegg er det bilder av henholdsvis ureagert LiCl, NH_4Cl rester fra vasking og en fasettert en-krystall (Figur 34).

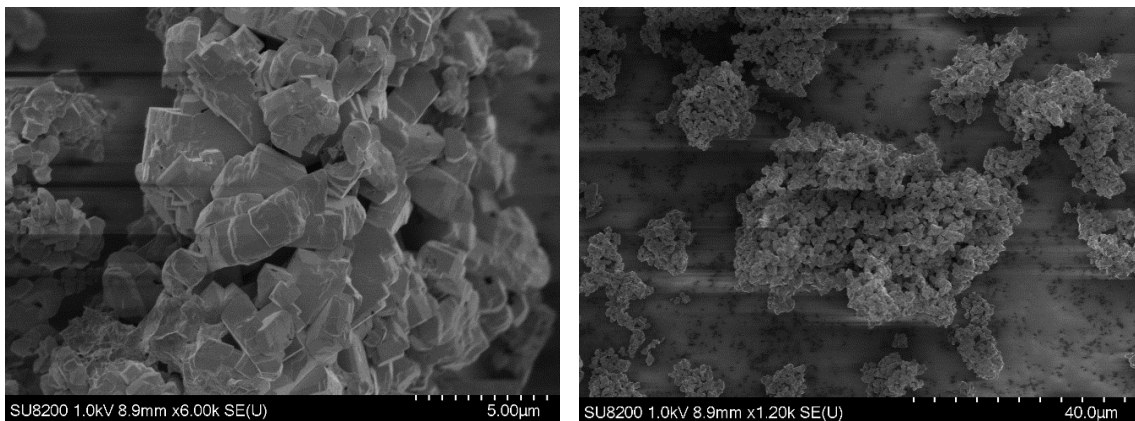
For alle prøvene observeres det stor variasjon i krystallittstørrelsene. Det forekommer små krystaller ved lang reaksjonstid (Figur 33 reaksjonstid 24 timer) og store krystaller ved kort reaksjonstid (Figur 30 reaksjonstid 0 timer), men likevel ser det ut til å være en generell trend at partikkelstørrelsen øker med økende reaksjonstid. For å bekrefte det visuelle inntrykket, ble det estimert en gjennomsnittlig partikkelstørrelse for hver av syntesene. Programvaren ImageJ ble brukt i analysen og diameteren til 50 partikler ble målt for hver prøve [67]. Resultatene fra analysen, som er oppsummert i Tabell 10, bekrefter at Nd_2LiHO_3 partiklene vokser når reaksjonstiden øker ($t = 0$ timer gir 0,62 μm , $t = 24$ timer gir 1,9 μm).

De gjennomsnittlige partikkelstørrelsene bestemt med SEM er langt større enn de korresponderende krystallittstørrelsene som rapporteres for Nd_2LiHO_3 , bestemt med røntgendiffraksjon, se Figur 28 (30-50 nm). røntgendiffraksjon gir informasjon om krystallittstørrelse mens SEM gir informasjon om partikkelstørrelse. Fra SEM bildene ser det ut til at partiklene utvikler seg til store fasetterte krystaller (Figur 34), slik at det er lite sannsynlig at partiklene er polykrystallinske. Det faktum at

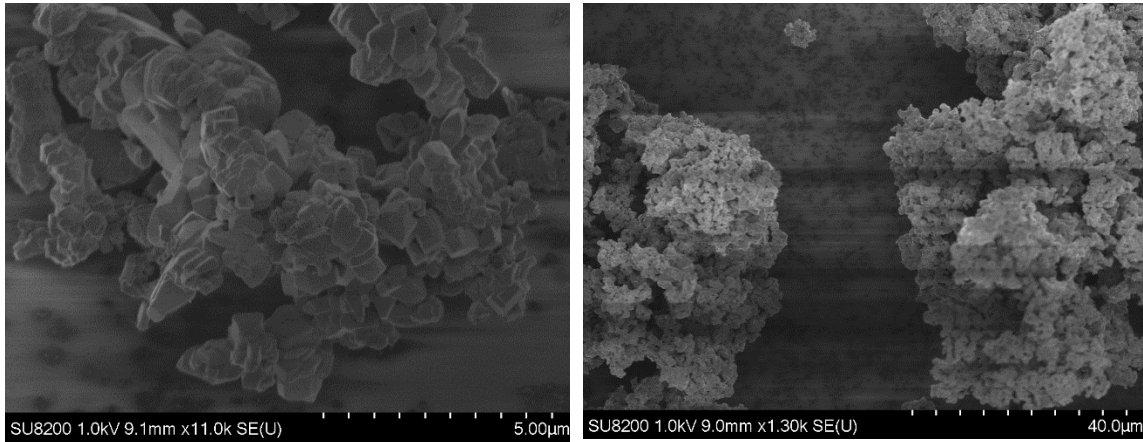
røntgendiffraksjon gir signifikant mindre krystallstørrelse enn hva som observeres med SEM tyder på at det er andre faktorer som bidrar til linjeforbredningen i røntgendiagrammene. Som nevnt ble ikke gjort korreksjonen for instrumentforbredning og det påvirke den beregnede krystallittstørrelsen i røntgendiffraksjon. Dette antas å være årsaken til avviket.



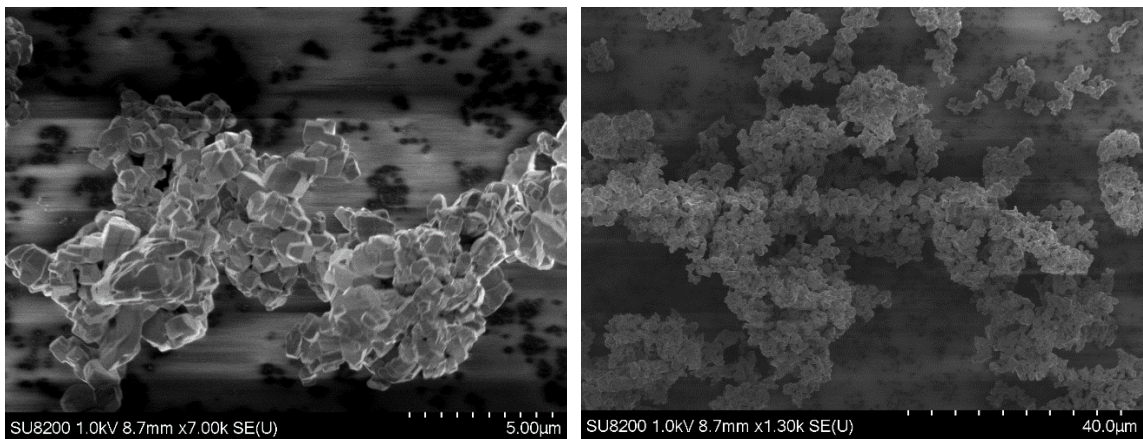
Figur 29: Representative SEM bilder av Nd_2LiHO_3 krystaller syntetisert ved 500 °C i 0 timer.



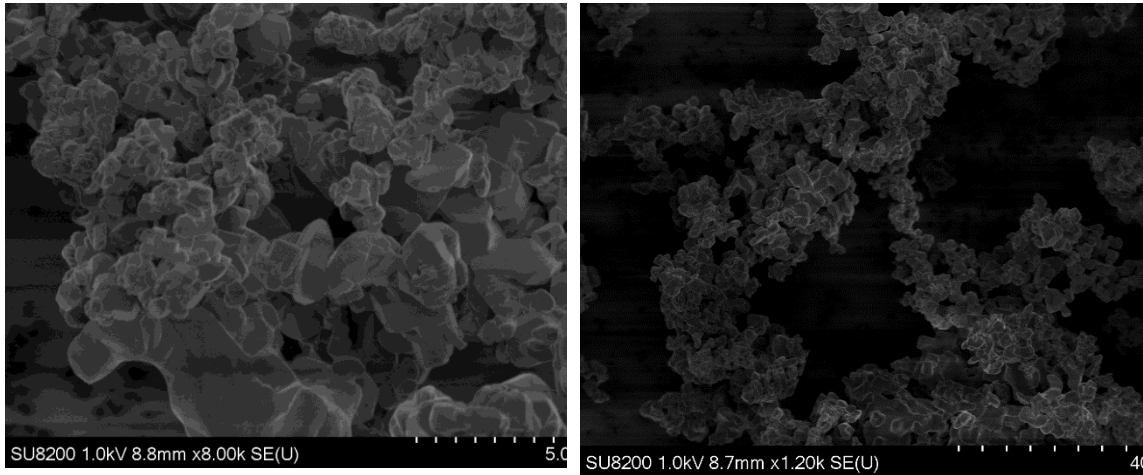
Figur 30: Representative SEM bilder av Nd_2LiHO_3 krystaller syntetisert ved 500 °C i 3 timer.



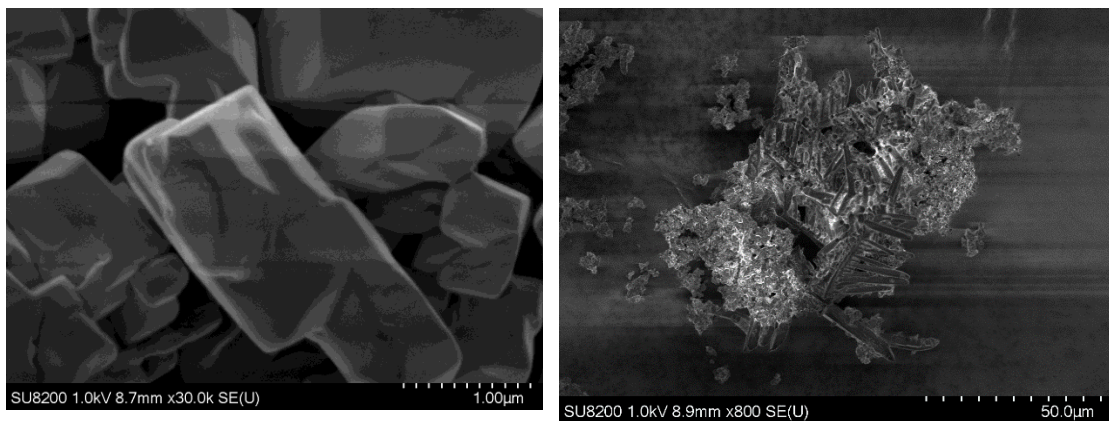
Figur 31: Representative SEM bilder av Nd_2LiHO_3 krystaller syntetisert ved 500 °C i 6 timer.



Figur 32: Representative SEM bilder av Nd_2LiHO_3 krystaller syntetisert ved 500 °C i 12 timer.



Figur 33: Representative SEM bilder av Nd_2LiHO_3 krystaller syntetisert ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ i 24 timer.



Figur 34: Venstre: Enkel krystall, reaksjonstid 12timer. Høyre rester av NH_4Cl , reaksjonstid 0 timer.

Tabell 10: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse (μm) til Nd_2LiHO_3 observert i SEM som funksjon av reaksjonstid ved 500 °C. ImageJ [67] er brukt i databehandlingen, og gjennomsnittlige størrelser er estimert ved å måle diameteren til 50 partikler for hver prøve.

Reaksjonstid (timer)	Krystallittstørrelse SEM/ μm
0	0,62
3	0,83
6	1,03
12	1,1
24	1,9

4.1.3 Nd_2LiHO_3 – *in situ* pulver-røntgendiffraksjonsstudier

Det ble bestemt at neodym-systemet var best egnet for *in-situ* pulver-røntgendiffraksjonsstudier da både lantan og neodym-systemene oppfører seg ganske likt på lav temperatur (500 °C) som vist i 4.1.1, og tidligere studier [1] som viser at Nd_2LiHO_3 dannes faserent (allerede 500 °C). I tillegg er dannelsen av bi-fasen (LiNdO_2) i neodymsystemet interessant. Temperatur er en viktig faktor her, da oppvarmingsmetoden for *in-situ* XRD var en varmepistol med begrenset reell maksimaltemperatur (750 °C).

Reaktantmatrisen, bestående av Nd_2O_3 , LiH (molforhold 1:4) og LiCl [1 x (massen Nd_2O_3 + LiH)] ble blandet godt og pakket i 1.2mm (ytre diameter) safirkapillær før montering i røntgen-instrumentet. Oppvarming ble gjort med en varmepistol, og det ble gjort en temperaturkalibrering. se Eksperimentelt for detaljer. I det følgende vil resultater for temperaturkalibreringene presenteres, valg av optimalt 2θ -område i

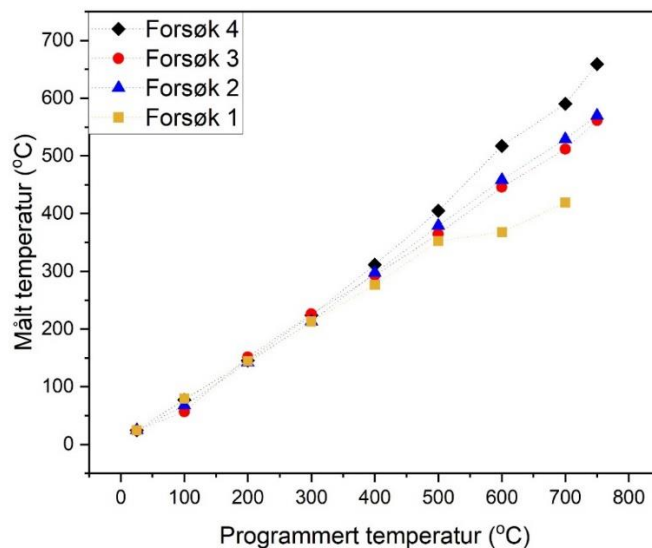
røntgendiffraktogrammene som bør studeres før *in-situ* syntesestudiene beskrives. Det ble gjort flere forsøk med forskjellig prøveopparbeidelse, og disse er oppsummert i Tabell 11.

Tabell 11: Oppsummering av safirkapillær prøveopparbeidelse. Reaktantmatrisen er Nd₂O₃, LiH med molforhold 1:4 og LiCl 1x masse Nd₂O₃ + LiH. Start temperatur for samtlige forsøk er romtemperatur.

#	Oppvarmings hastighet (°C/min)	T _{Programmert} (°C)	T _{Målt} (°C)	Holdetid ved T _{maks} (minutter)	2θ (°)	Kommentarer
1	-	25-700	25-420	-	-	Innledende testforsøk: Kalibrering
2	5,5	25-750	25-570	100	5-25	Reaktantblanding fylt i området varmepistolen treffer. Resten av kapillær fylt med kvartsull.
3	2,5	25-750	25-560	200	5-25	Byttet kvartsull med γ -Al ₂ O ₃ Mistanke om reaksjon mellom kvartsull og reaktanter. Senket oppvarmingshastighet. Økt holdetid ved makstemperatur. Ny oppvarming til makstemperatur, og holdt over natten.
4	6,5	25-750	25-650	300	5-25	Halvert lengden på kapillæret (forseglet med H ₂ /O ₂ flamme), hele fylt med reaktantblanding. Forsøker med høyere temperatur. Økt holdetid ved makstemperatur.

T_{programmert} = programmert temperatur; T_{målt} = målt temperatur og T_{maks} = maksimum temperatur; Mo-stråling K α , 1 og 2 λ = 0.709, 0.731 Å

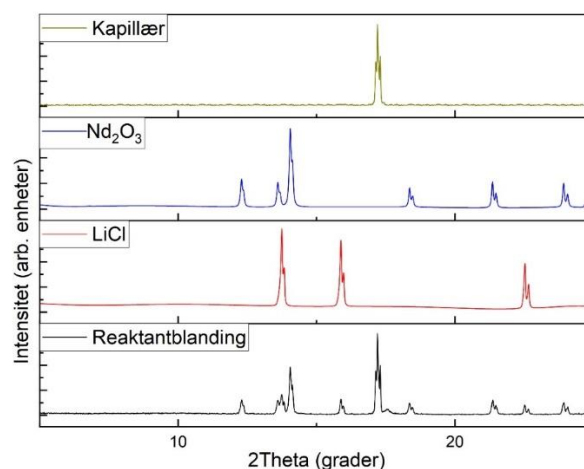
Plassering og kalibrering av varmepistol i røntgendiffraktometeret er veldig viktig. For å utføre kalibreringen ble et safirkapillær pakket med sølv-pulver i varmesonen istedenfor reaktantene. Ved hjelp av Rietveld-tilpasning ble celleparameteren til sølvfasen ved de programmerte temperaturene 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 og 750 °C bestemt. Den termiske ekspansjonen til enhetscellen til sølv er avhengig av temperatur, og ved hjelp av den rapporterte termiske ekspansjonen til sølv ble målt temperatur estimert [68]. Kalibreringskurvene, som viser korrelasjonen mellom programmert og målt temperatur i eksperimentene 1- 4 er vist i Figur 35 og en mer detaljert beskrivelse av kalibreringsprosedyren er gitt i Teori (2.2). Av Figur 35 ser man at det er betydelig forskjeller på programmert og målt temperatur for de fire forsøkene. Dette viser nødvendigheten av å kalibrere temperaturen. I forsøk 1, som var et innledende test-eksperiment, ser man det største avviket. Temperaturforskjellen påvirkes av plasseringen til varmepistolen relativt til kapillæret prøven er i, så det er viktig at oppsettet står statisk gjennom hele eksperimentet. Alle forsøkene startet derfor med en temperaturkalibrering.



Figur 35: Kalibreringskurver for varmepistol i forsøkene 1 - 4. Temperaturen er kalibrert ved å studere den termiske utvidelsen til sølv.

Neste trinn i å etablere metodikk for *in-situ* røntgendiffraksjon var å bestemme over hvilket 2θ -området det skulle samles inn data for. I programvaren til instrumentet ble et program som skannet fra 5-25 2θ laget (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731$ Å). I dette området finner man karakteristiske Bragg-reflekser for reaktanten (Nd_2O_3), fluksen (LiCl) og ønsket produkt (Nd_2LiHO_3). I tillegg vil observerbare reflekser fra forurensningsfasen LiNdO_2 forekomme i området ($2\theta = 9,9$ og $13,2$). Røntgendiffraktogram av reaktantblandingen og de individuelle komponentene er vist i Figur 36. LiH har for lav intensitet til å være synlig i røntgendiffraksjon på hjemme instrumentet på grunn av for lavt atomnummer både for kation og anion. Man observerer kun en refleks fra kapillæret, selv om man forventer flere i området 5-25 2θ . Dette er fordi safirkapillæret er en énkrystall som fører til kanselering av de andre refleksene på grunn av orientering.

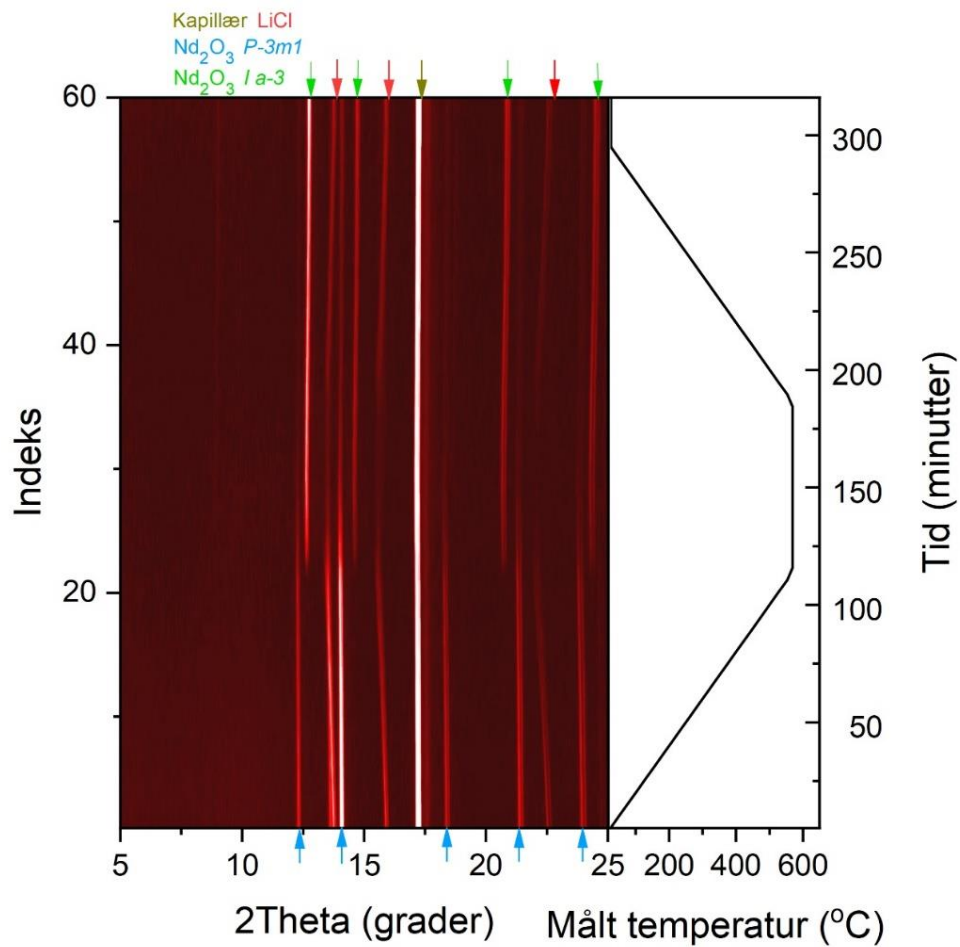
I tillegg til å kunne identifisere hvilke faser som er til stede til enhver tid gjennom eksperimentet, er det ønskelig med mange med rask diffraktogram, for å kunne følge progresjonen i nukleeringstrinnet og den etterfulgte veksten. Programmet ble justert til å bruke ca. 5 minutter per skann som tilsvarer et skann per 1°C for forsøk 2 og 4, og $0,5^\circ\text{C}$ for forsøk 3.



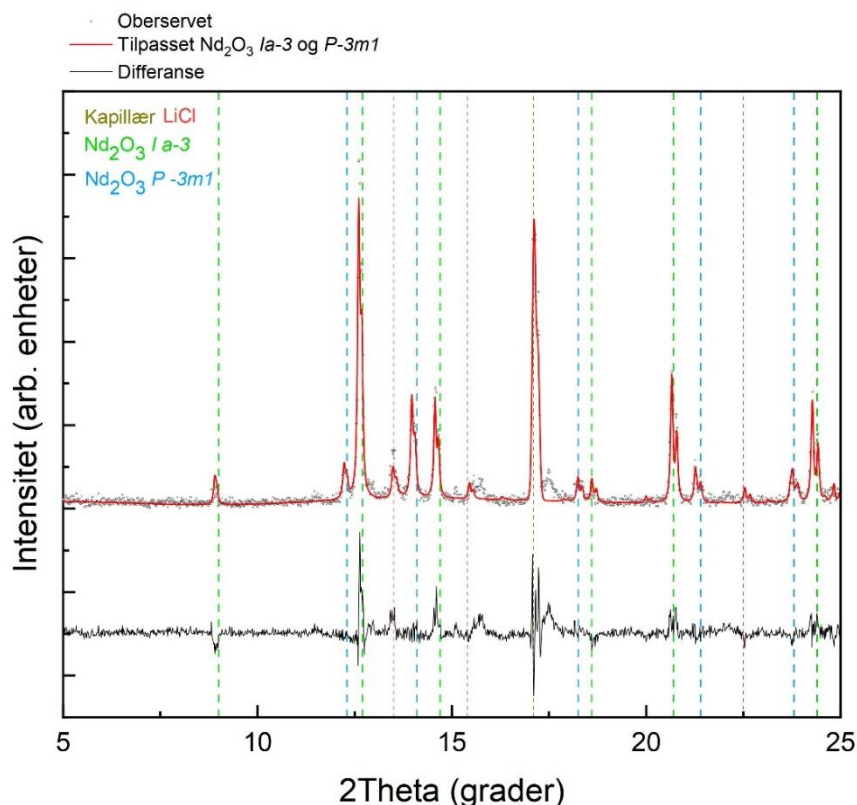
Figur 36: Reaktanter og kapillær før oppvarming (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731$ Å)

I det følgende presenteres resultatene fra de tre forsøkende (angitt som 2, 3 og 4 i Tabell 11) som ble utført for å studere nukleering og vekst av Nd_2LiHO_3 .

Figur 37 viser konturplott av forsøk 2 sammen med målt temperatur mot tid. Refleksene til de forskjellige reaktantene og produktet er fargekodet og angitt i figuren med piler. Fokuserer man på fluksen (LiCl, angitt med røde piler) ser man en gradvis forflytning mot lavere d -verdier, som er et resultat av termisk ekspansjon. Når temperaturen går over ca. 500 °C ser man at signalet forsvinner som tyder på at fluksen blir amorf/smelter. Kalibreringen viser at maksimal målt temperatur i dette forsøket er ca. 570 °C, smeltepunktet til ren LiCl er 605 °C. Tap av signalstyrke tyder på tap av krystallinitet nær fluksens smeltepunkt. LiCl og LiH danne en eutektisk [69] så smeltepunktet til LiCl forventes å være senket. Under avkjøling kommer signalet tilbake. Refleksene fra reaktanten, trigonal $P-3m1$ Nd_2O_3 (blå pil) ser man forsvinne gradvis ved samme temperatur som signalet fra LiCl begynner å forsvinne. Men man kan også observere nye reflekser i nærheten av der $P-3m1$ Nd_2O_3 gradvis forsvinner, disse refleksene tilhører kubisk $Ia-3$ Nd_2O_3 (angitt med grønn pil) som stabiliseres i fluksen ved høy temperatur. Dette vises i Figur 38 hvor en Rietveld-tilpasning av trigonal ($P-3m1$)-, kubisk ($Ia-3$) Nd_2O_3 , LiCl og Al_2O_3 (kapillær) ble gjort på et diffraktogram hentet ved 570 °C i *in-situ* forsøket. Det var forventet at Nd_2LiHO_3 skulle krystallisere, men det er ikke observert tegn til reflekser fra denne fasen.



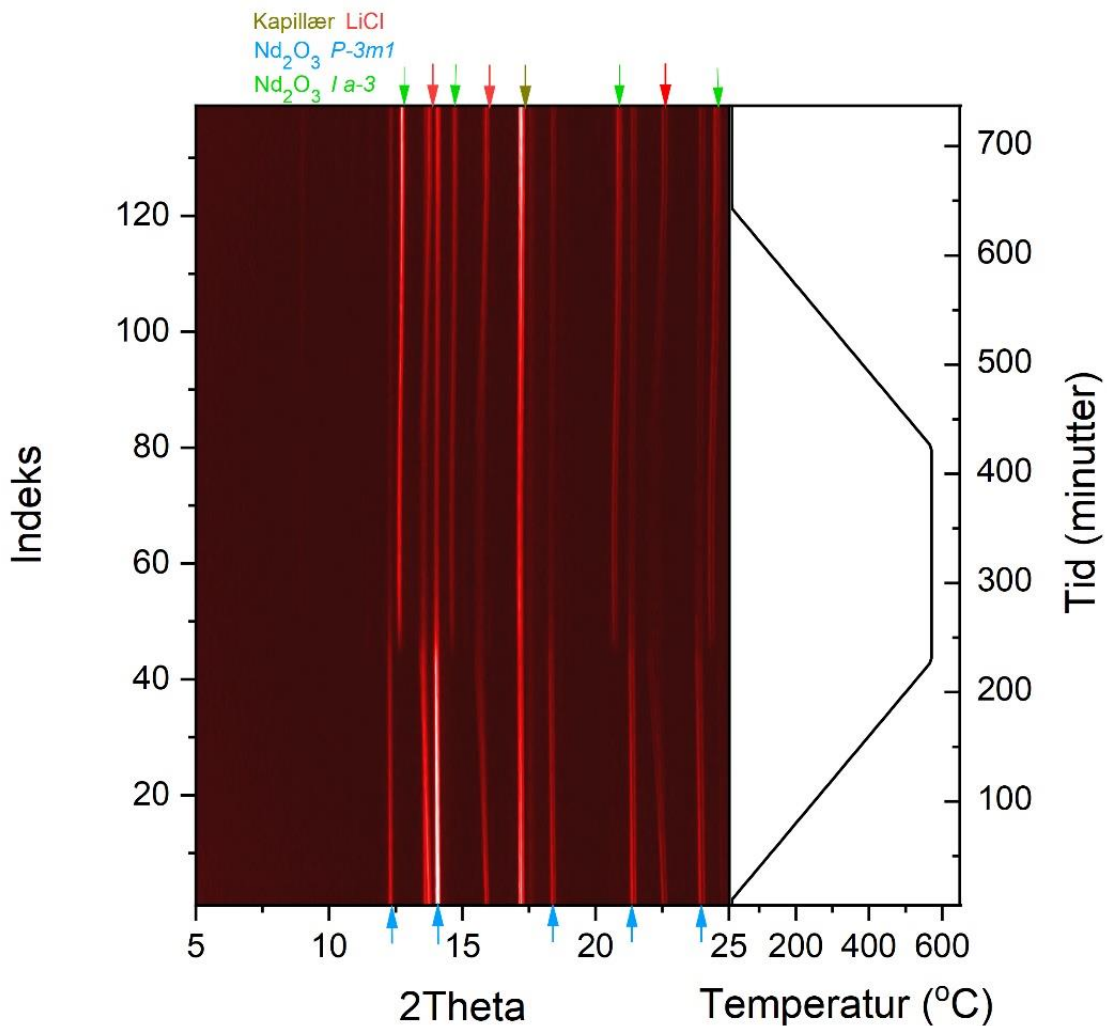
Figur 37: Venstre side: Konturplott av in-situ oppvarmingsforsøk 2. Reaktantblanding og produkt er angitt med fargekodede piler. Blå pil angir trigonal *P-3m1* Nd_2O_3 , grønn pil angir kubisk *Ia-3* Nd_2O_3 , rød pil angir LiCl og gul pil angir safirkapillær. Høyre side vises temperatur og tid. Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$



Figur 38: Rietveld tilpasning av trigonal ($P-3m1$) Nd_2O_3 grønne vertikale stiplede linjer og kubisk ($I a-3$) Nd_2O_3 blå vertikale stiplede linjer. I tillegg er kapillært og LiCl markert med henholdsvis gul og røde vertikale stiplede linjer. Røntgendiffraktogrammet er hentet fra forsøk 2 etter ca. 150 minutter ved ca. 570 °C. (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$)

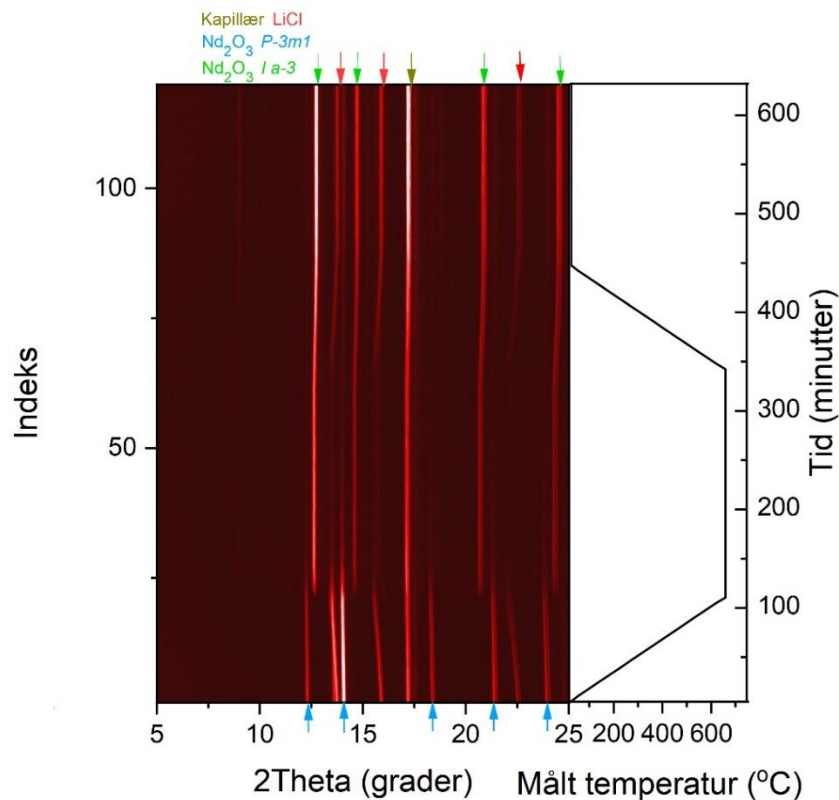
På grunn av mistanke om reaksjon mellom kvartsull og reaksjonsblandingen ble det bestemt at forsøket skulle gjøres på nytt (Forsøk 3). Kvartsull ble byttet med $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ da det mistenkes at LiCl reagerer med SiO_2 til litiumsilikat. I tillegg ble holdetiden ved makstemperatur økt, dette for å forsikre at hele reaksjonsblandingen ble varmet helt gjennom. Figur 39: viser konturplott av Forsøk 3 sammen med målt temperatur mot tid. Oppvarmingshastigheten ble også redusert for å få høyere oppløsning. Man kan se at refleksen fra fluksen (LiCl, rød pil) ikke taper like mye intensitet som i Forsøk 2. Kalibrering av Forsøk 3 viser at temperaturen var 10 °C lavere (570 og 560 °C) enn i

forsøk 2. Etter nedkjøling ble kapillæret varmet opp igjen og holdt ved maks temperatur over natten for å utelukke reaksjonstid som begrensende faktor. Det ble ikke tatt kontinuerlig diffraktogram over natten. Isteden ble det skannet ved makstemperatur på kvelden og morgenen. Begge diffraktogrammen var tilnærmet identiske med Figur 38. Observasjonen er helt like som i Forsøk 2. Kubisk Nd_2O_3 stabiliseres og det er ingen tegn til nukleering av Nd_2LiHO_3 .



Figur 39: Venstre side: Konturplott av in-situ oppvarmingsforsøk 3. Reaktantblanding og produkt er angitt med fargekodede piler. Blå pil angir trigonal *P-3m1* Nd_2O_3 , grønn pil angir kubisk *Ia-3* Nd_2O_3 , rød pil angir LiCl og gul pil angir safirkapillær. Høyre side vises temperatur og tid. Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$

Som et siste forsøk (Forsøk 4) ble det bestemt å øke reaksjonstemperaturen og holdetiden ved makstemperatur enda Lenger. I tillegg ble den ene enden av kapillæret forseglet med H₂/O₂ flamme, istedenfor lim, som en forsikring om at alt var tett. Kapillæret ble fylt av kun reaktantblandingen for å utelukke uønskede reaksjoner med fyllstoff. Figur 40: viser konturplott av Forsøk 4 sammen med temperatur mot tid. I dette forsøket ble temperaturen økt til ca. 650 °C ved å sette varmpistolens så nærme kapillæret som mulig. Man ser effekten av høyere temperaturen ved at signalet fra fluksen (rød pil) forsvinner før maks temperatur er oppnådd. Videre er observasjonen like som i Forsøkene 2 og 3. Kubisk Nd₂O₃ stabiliseres, og det er ingen tegn til nukleering av Nd₂LiHO₃.



Figur 40: Venstre side: Konturplott av in-situ oppvarmingsforsøk 4. Reaktantblanding og produkt er angitt med fargekodede piler. Blå pil angir trigonal *P-3m1* Nd₂O₃, grønn pil angir kubisk *Ia-3* Nd₂O₃, rød pil angir LiCl og gul pil angir safirkapillær. Høyre side vises temperatur og tid. Mo-stråling K α , 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731$ Å

In-situ forsøkene 2-4, er alle gjort ved 560-650 °C, med en reaksjonstid på 100-300 minutter som skulle tilsi at ønsket fase (Nd₂LiHO₃) skulle dannes. Isteden stabiliseres kubisk (*Ia-3*) Nd₂O₃. For å sjekke om denne fasen stabiliseres av temperaturen og ikke fluksen ble en prøve med fasen Nd₂O₃ varmet i muffelovn til 550 °C og hold isotermt på denne temperaturen i 5 timer uten fluks. Dette resulterte ikke i kubisk Nd₂O₃ som kan tyde på at fluksen stabiliserer nukleering av kubisk Nd₂O₃. Denne observasjonen er interessant, da den viser at reaktantene har en interaksjon med fluksen.

Videre må det bemerkes at ingen av forsøkene har vist indikasjoner på at Nd₂LiH₃ dannes. Dette er overaskende, da både *ex-situ* resultater rapportert i seksjon 4.1.1 og av Fjellvåg et al. skulle tilsi at forbindelsen skulle stabiliseres [1]. Fra *ex-situ* forsøkene observeres tilnærmet 95 % Nd₂LiHO₃ allerede etter 3 timer ved 500 °C. Videre indikerer Fjellvåg et al. at Nd₂LiHO₃ er stabil i LiCl fluksen i temperaturområdet 500-550 °C. Dette vil behandles i mer detalj i Diskusjonen, del kapitel 5.1.

4.2 Syntese av Sr-substituerte La₂LiHO₃

I denne delene av oppgaven blir det presentert innlednede studier på å substituere La delvis med Sr i La₂LiHO₃, og substitusjonen beskrives foreløpig med formelen La_{2-x}Sr_xLiH_yO_z. Substitusjoner gjøres for $x = 0,1 - 1$. Prøven med $x = 0,5$ blir i tillegg studert mer i detalj. Effekten av vasking med 0,1M NH₄Cl i metanol blir også undersøkt.

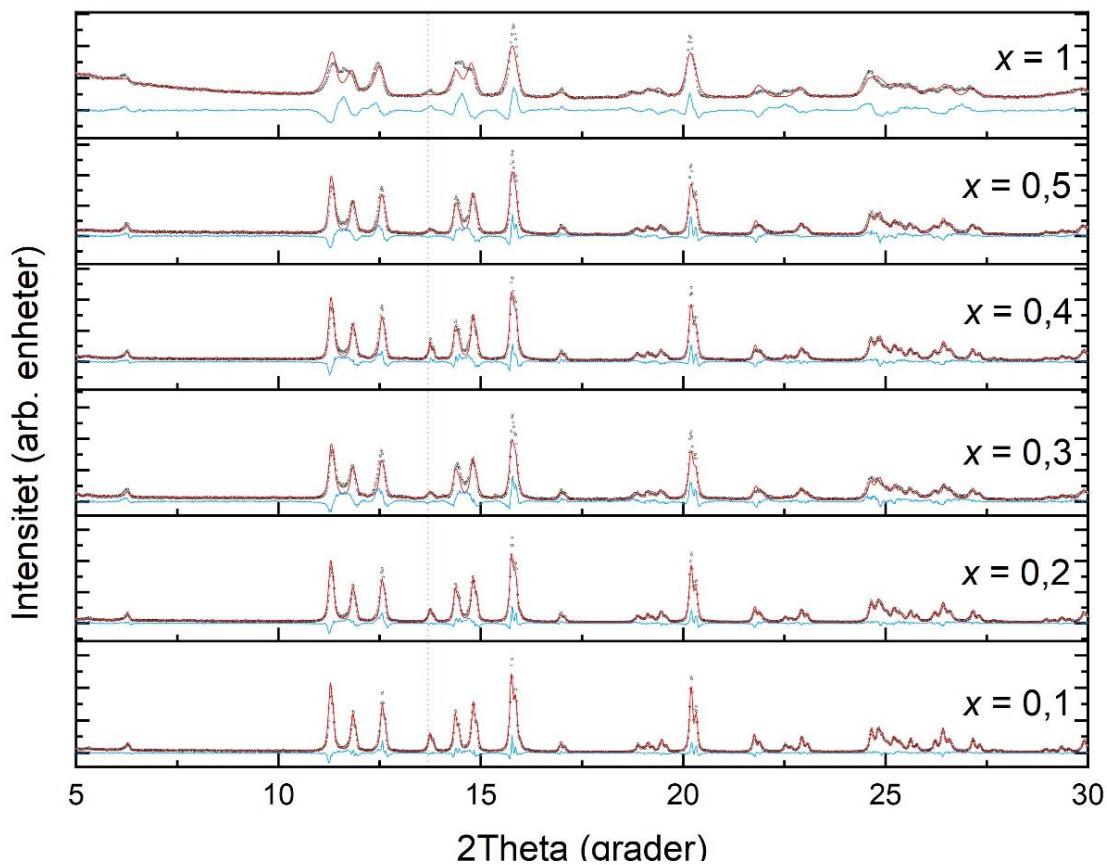
4.2.1 Innlednede studier på Sr-substituerte La₂LiHO₃

Synteser av de Sr-substituerte La₂LiHO₃ forbindelser (La_{2-x}Sr_xLiH_yO_z, $x = 0,1 - 1,0$) ble gjennomført ved 500 og 650 °C, og en reaksjonstid på 24 timer. For mer detaljer, se Eksperimentelt. Etter endt syntese ble prøvene vasket i 0,1M NH₄Cl i metanol, pakket i kapillær og undersøkt med pulver røntgendiffraksjon. I Figur 41 og Figur 42: blir pulver røntgendiffraktogrammene fra serien ved 500 °C og 650 °C, $x = 0,1 - 1,0$ presentert. Diffraktogrammene er forsøkt forfinet med både RP1 *Immm* og *I4/mmm* som strukturmodell, hvor den ortorombiske (*Immm*) modellen hadde betydelig bedre tilpassning for $x = 0,1-0,5$. Syntese med $x = 1,0$ viste seg å være bi-fase med en betydelig andel

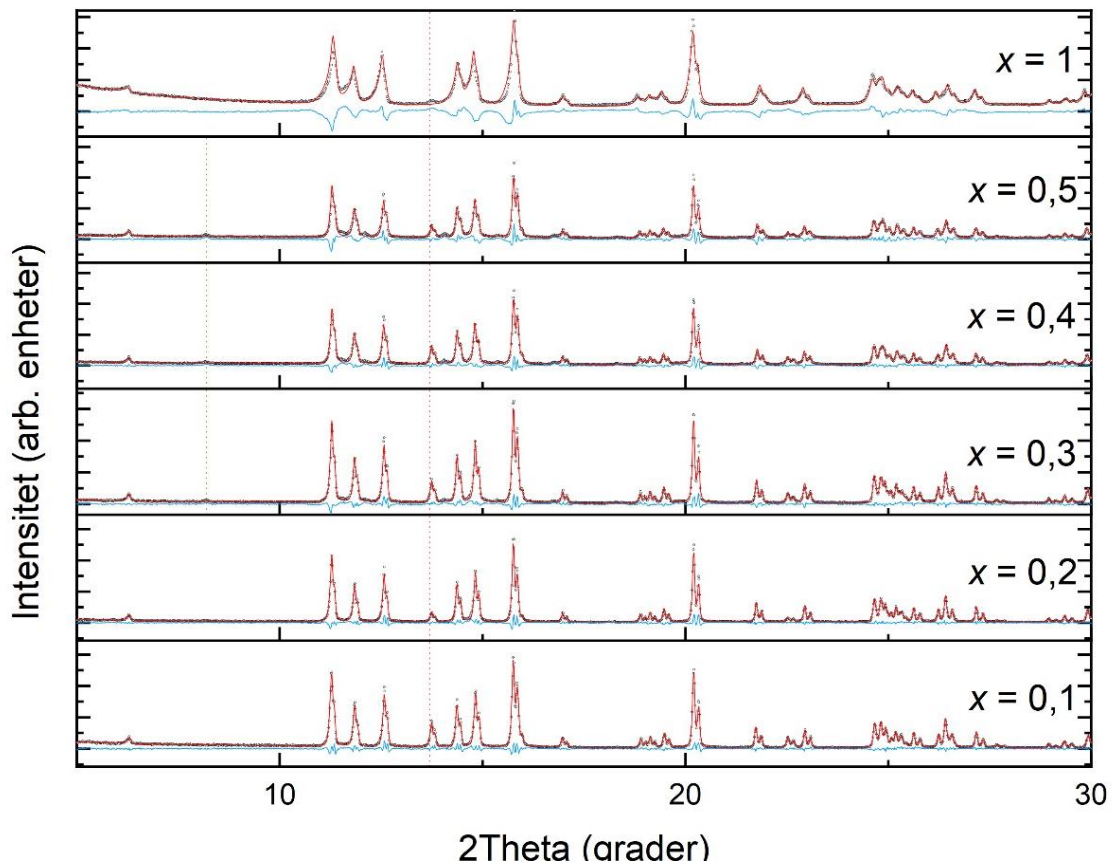
tetragonal ($I4/mmm$). Kobayashi et al rapporterer om tetragonal ($I4/mmm$) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$ ved $x > 0,5$ ved høytrykksyntese [3]. Strukturinformasjon brukt i Rietveld forfiningene er angitt i **Appendiks A** (inputfilen) og Tabell 27 **Appendiks B**. Videre kan man sammenlikne seriene og se «jevnerne» (bedre tilpasning) differanseplott og skapere Bragg reflekser for prøven laget ved 650 °C som tyder på bedre krystallinitet ved denne temperaturen.

Til tross for at prøvene er vasket en gang i 0,1M NH_4Cl i metanol er refleksene fra LiCl/SrO fremdeles tilstede i alle prøvene. SrO og LiCl har tilnærmet samme enhetscelleparameter. Begge fasene er kubisk med romgruppe $Fm-3m$, noe som gjør det vanskelig å skille de fra hverandre med røntgendiffraksjon. Det at disse refleksene er vanskelig å skille fra hverandre gjør det usikkert hvor høy grad av substitusjon man ender opp med, da man ikke kan utelukke rester av SrO . Det kan også observeres en ukjent fase for $x = 0,3-0,5$ for 650 °C serien (gul stiplede vertikal linje i Figur 42). Denne fasen er også rapportert som ukjent av Kobayashi et al [3].

For serien syntetisert ved 650 °C blir også Rietveld-tilpasningen for sammensetningen $x = 1,0$ dårligere, men som resten av 650 °C serien er refleksene mer veldefinerte sammenliknet med 500 °C. Dette styrker argumentasjonen om bedre krystallinitet ved høyere reaksjonstemperatur. Det er ingen indikasjon på rester av La_2O_3 , som tilsier at oksidet er fullstendig reagert.

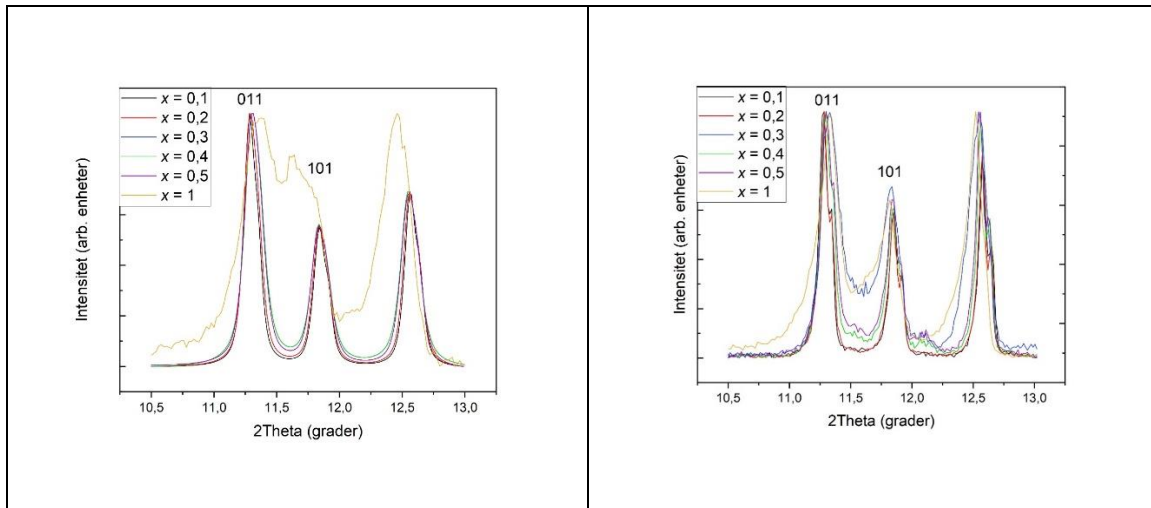


Figur 41: Pulver-røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) for Sr-substituerte La_2LiHO_3 serie ved 500°C , reaksjonstid 24 timer. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen (*Immm*). Rød vertikal stiplede linje viser utvalgt Bragg-refleks for LiCl og SrO .



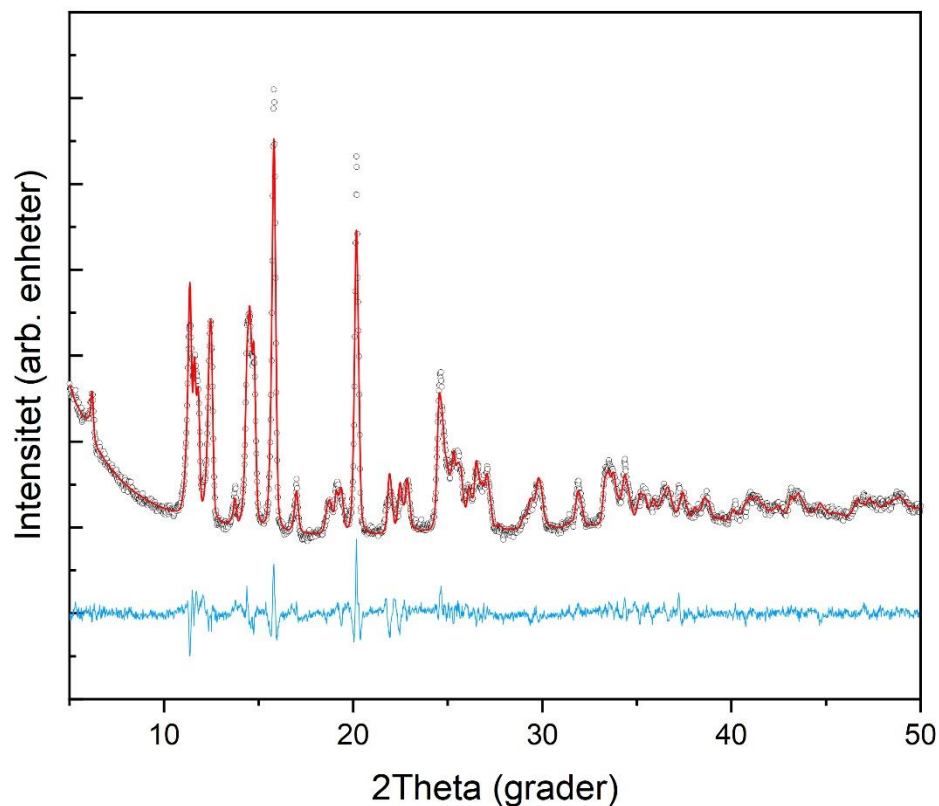
Figur 42: Pulver- røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) for Sr-substituerte La_2LiHO_3 serie ved $650 \text{ }^\circ\text{C}$, reaksjonstid 24 timer. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen ($Immm$). Rød vertikal stiplede linje viser utvalgt Bragg-refleks for LiCl og SrO. Gul vertikal stiplede linje viser Bragg-refleks for ukjent fase.

I Figur 43 observeres det at Bragg-refleksene angitt med Miller indeksene (011) og (101) $Immm$ -strukturmodell forskyves til henholdsvis lavere og høyere d -verdier. Dette kan tyde på at enhetscelleparameteren a nærmer seg celleparameteren b i verdi, og at systemet beveger seg mot tetragonalt krystallsystem.



Figur 43: Forflytning i 2Theta verdi for utvalg av Bragg reflekser for Sr-substituerte La_2LiHO_3 . 500 °C til høyre og 650 °C til venstre. Indisering gjort i romgruppe *Immm* (Mostråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$)

Det ble sett nærmere på tilpasningen i diffraktogrammet fra syntesen $x = 1$ ved 500 °C. Ved å benytte både *Immm* (La_2LiHO_3) og *I4/mmm* ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$) som strukturmodell ble Rietveld-tilpasningen betraktet bedre som vist i Figur 44. Dette tyder på at en bi-fase av de to oppstår ved høy nok verdi av x . I Rietveld-analysen blir prøven beregnet til å inneholder ca. 70% *Immm* (La_2LiHO_3) og 30% *I4/mmm* ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$). Fra samme syntese ved 650 °C ble innholdet beregnet til ca. 80% *Immm* (La_2LiHO_3) og 20% *I4/mmm* ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$).

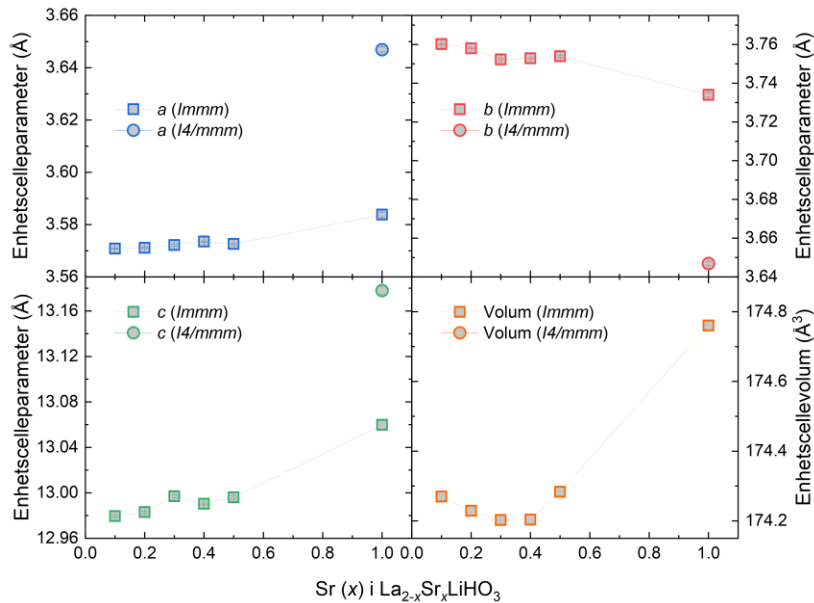


Figur 44 Pulver- røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) for Sr-substituerte La_2LiHO_3 $x = 1$ ved $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tilpasset både $Immm$ (La_2LiHO_3) og $I4/mmm$ ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$). Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen.

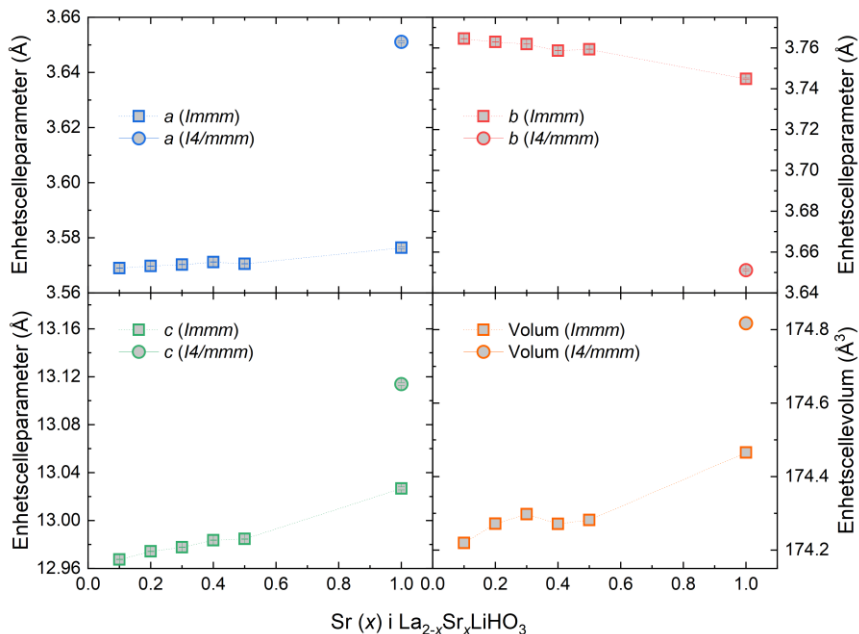
Videre ble enhetscelleparameterne fra Rietveld forfiningene med den ortorombiske strukturmodellen for $x = 0,1-1$ og tetragonal strukturmodell hvor bi-fasen observeres for $x = 1$, plottet som enhetscelleparameter som funksjon av Sr-substitusjon, Figur 45 og Figur 46. Trenden for den ortorombiske strukturmodellen både ved $500 \text{ }^\circ\text{C}$ og $650 \text{ }^\circ\text{C}$ er at enhetscelleparameterne a og c øker, mens celleparameter b avtar. Dette bekrefter det som observeres visuelt av røntgendiffraktogrammene. Sammenliknet med celleparameter rapportert av Kobayashi et al, kan dette tyde på at den reelle inkorporeringen av Sr er lavere enn forventet (den nominelle sammensetningen) [66]. F.eks. rapporterer Kobayashi

et al en forandring på ca. 0,01 Å i celleparameter a , ca. 0,02 Å i celleparameter b og ca. 0,04 Å i celleparameter c fra $x = 0 - 0.2$. Forandringen i celleparameterne beregnet i dette arbeidet er $\Delta a = 0,008$ Å, $\Delta b = 0,021$ Å, $\Delta c = 0,079$ Å for 500 °C og $\Delta a = 0,007$ Å, $\Delta b = 0,016$ Å, $\Delta c = 0,050$ Å for 650 °C. Det mistenkes som nevnt innledningsvis at en ukjent mengde SrO er tilstede etter syntesen. Dette kan være forklaringen på lav substitusjonsgrad.

Ved $x = 1$ observeres to La_2LiHO_3 type fase med henholdsvis $Immm$ og $I4/mmm$ struktur som tyder på at tetragonal struktur stabiliseres ved flukssyntese ved høy nok mengde av Sr. Overgangen fra den ortorhombiske fasen til den tetragonale faser ser ikke ut til å være kontinuerlig da det er stor forskjell i enhetscelleparametere for de to fasene ved $x = 1$. For den ortorhombiske fasen blir små mengder Sr substituert med La i strukturen ved lav konsentrasjon av SrO som reaktant. Ved høy konsentrasjon ($x = 1$), stabilisers en tetragonale sekundærfasen i et to-faseområde.



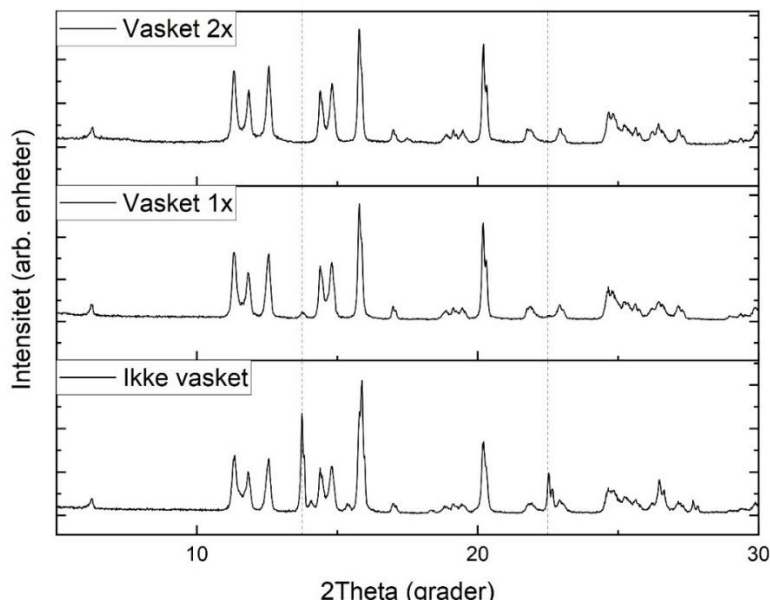
Figur 45: Enhetscelleparameter for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiHO}_3$ ($x = 0,1-1$) for 500 °C serien. Det observeres en splittelse av enhetscelleparameter ved $x = 1$. (y-aksen har samme verdier som i Figur 49 og Figur 46)



Figur 46: Enhetscelleparameter for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$ ($x = 0,1-1$) for 650 °C serien. Det observeres en splittelse av enhetscelleparameter ved $x = 1$. (y-aksen har samme verdier som i Figur 49 og Figur 45)

4.2.2 Effekt av vasking på enhetscellen i Sr-substituerte La_2LiHO_3

Med det formål å evaluere hvorvidt gjentatte vaskinger av Sr-substituert La_2LiHO_3 i 0,1M NH_4Cl i metanol påvirker kjemisk sammensetning av ønsket fase, og hvorvidt vasking gir oss muligheten til å fullstendig fjerne uønsket SrO/LiCl ble $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ vasket 2 ganger, og røntgendiffraksjon ble utført før og etter hver vask. Resultatene er presentert i Figur 47. Sammenlignes diffraktogrammet etter 1. vasking med diffraktogrammet til den ikke vaskede prøven ser vi at den mest intense Bragg refleksen til SrO/LiCl er betydelig redusert, men at det fremdeles er spor av LiCl/SrO i prøven. Derimot etter 2. vask kan man se at refleksene til LiCl/SrO er forsvunnet helt. Sammenlikner man de forskjellige syntesene i Figur 41 og Figur 42 ser man at det er stor variasjon i hvor stor grad den mest intense Bragg refleksen til SrO/LiCl blir redusert selv om alle syntesene er utsatt for samme vaskeprosedyre.



Figur 47: Røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731 \text{ \AA}$) av $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ vaske 0, 1 og 2 ganger i 0,1M NH_4Cl i metanol. Røde stiplede vertikale linje viser utvalgt refleks av LiCl/SrO .

For å studere effekt av vasking med hensyn eventuell endring i enhetscelle dimensjoner (kjemisk sammensetning til ønsket fase), ble enhetscelle dimensjonene bestemt ved Rietveld forfininger (*Immm*). Beregnede enhetscelledimensjoner for de individuelle prøvene er rapportert i Tabell 12.

Til sammenlikning er enhetscelledimensjoner for referanseprøven $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ (nominell sammensetning) bestemt fra tre parallelle målinger også gitt i tabellen. For referanseprøven ble den samme prøven preparert tre ganger og tre diffraktogrammer med tilhørende Rietveld-forfininger ble samlet inn. Enhetscelledimensjoner med standard avvik for referanseprøven er $a = 3,57000 \pm 0,00005 \text{ \AA}$, $b = 3,7615 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ og $c = 12,9775 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Enderingen vi ser i enhetscelledimensjonene til vasket $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ mellom hver vasking overskrider usikkerheten vi har i bestemmelsen av enhetscelledimensjoner (med referanse til referanseprøven, Tabell 12). Dette kan indikere at vaskingen påvirker den kjemiske sammensetningen i noe grad. Det må bemerkes at det ikke ser ut til å være

systematikk i hvordan enhetscelleparameterene forandres mellom hver vask. Det ble også observert variasjon i celleparameter for samme diffraktogram ved å kjører tilpasningen flere ganger etter hverandre uten visuelt forandring i tilpasning og konstant overenstemmelse (Rwp med 2 desimaler). For å gjøre det konsekvent ble alle prøvene tilpasset med samme antall tilpasninger og samme innstillinger i Topas.

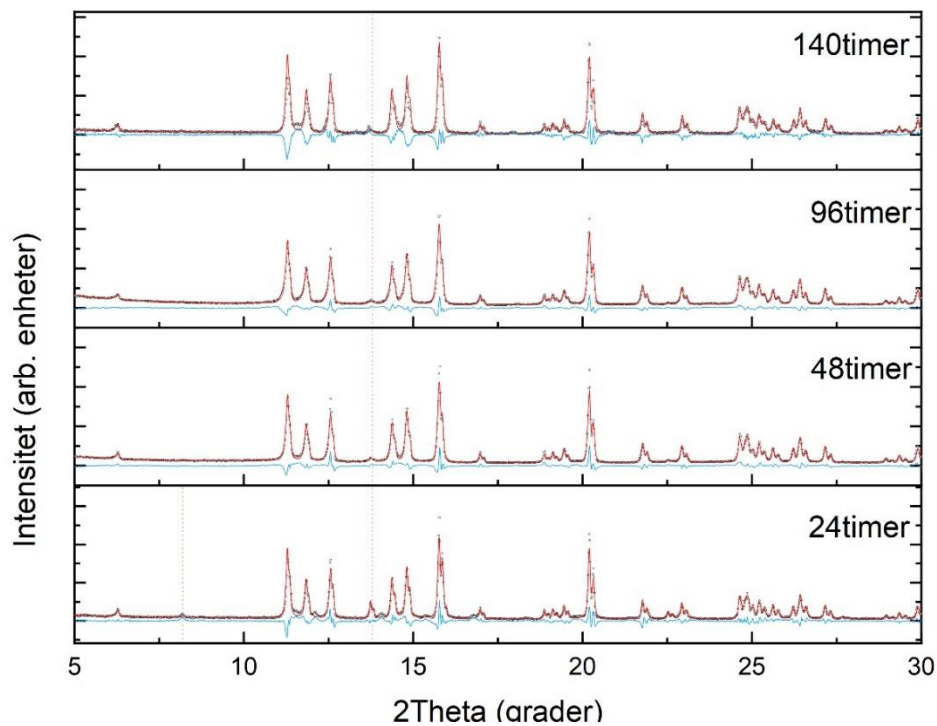
Tabell 12: Enhetscelleparameter og feil beregnet i Topas for $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ vasket 0, 1 og 2 ganger. Enhetscelleparameter for $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LiH}_y\text{O}_z$ referanseprøve har 3 replikater med utregnet gjennomsnitt og standardavvik.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La_{1.5}Sr_{0.5}LiH_yO_z (500 °C)			
Ikke vasket	3,5729 ± 0,0004	3,7526 ± 0,0004	12,997 ± 0.002
Vasket 1 gang	3,5751 ± 0,0003	3,7484 ± 0,0004	12,997 ± 0.001
Vasket 2 ganger	3,5710 ± 0,0004	3,7562 ± 0,0004	12,988 ± 0.002
Referanseprøve La_{1.5}Sr_{0.5}LiH_yO_z (650 °C)			
Replikat 1	3,56995	3,76157	12,97726
Replikat 2	3,57005	3,76138	12,97768
Replikat 3	3,57002	3,76143	12,97753
Gjennomsnitt	3,57000 ± 0,00005	3,7615 ± 0,0001	12,9775 ± 0,0002
og standardavvik			

4.2.3 Effekt av varmebehandlingstid for inkorporering av Sr i La_2LiHO_3

I de innledende studiene ble det observert indikasjoner på ureagert SrO i prøvene. Det ble derfor gjennomført nye eksperimenter for å studere i hvilken grad reaksjonstiden har påvirker inkorporeringen av Sr i prøven. For å minimere

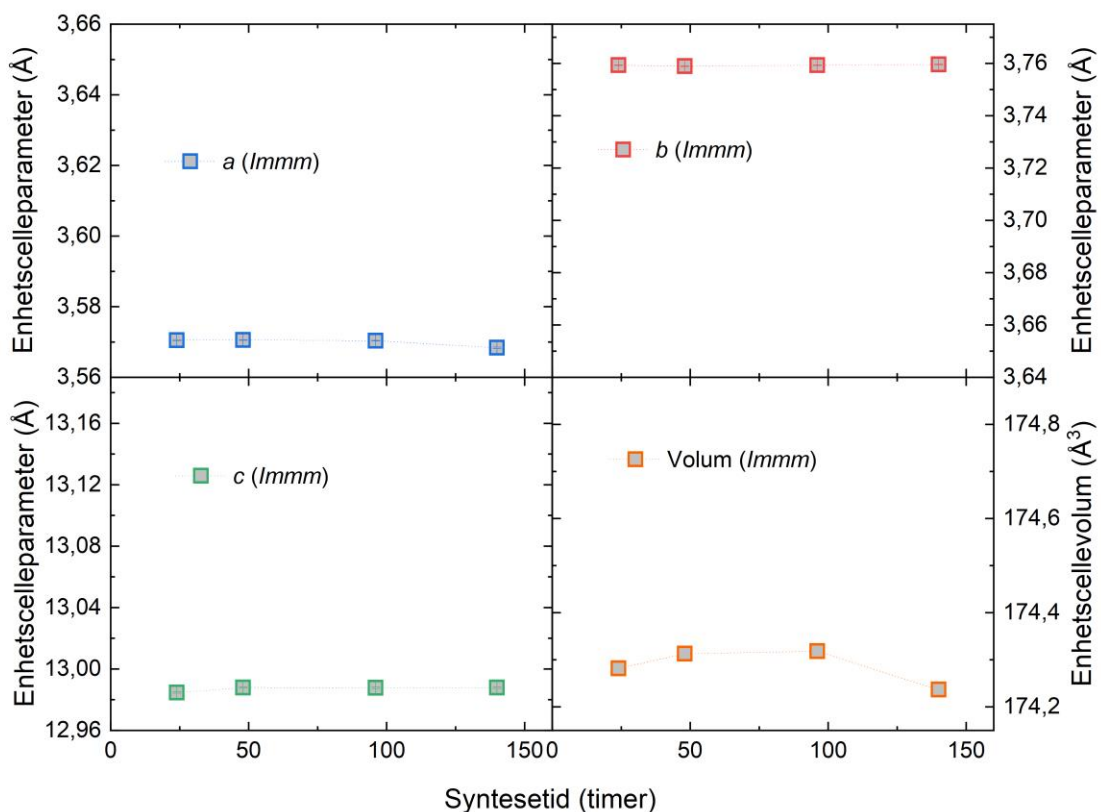
usikkerhet i utveining ble substitusjons grad $x = 0.5$ valgt. Figur 48: viser røntgendiffraksjon med Rietveld-tilpasning av Sr substituert $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$, $x = 0.5$ ved 24, 48, 96 og 140 timers reaksjonstid ved 650 °C etterfulgt av en vasking i 0,1M NH_4Cl i metanol.



Figur 48: Pulver- røntgendiffraktogram (Mo-stråling $K\alpha$, 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731$ Å) for Sr-substituert La_2LiHO_3 ($x = 0,5$) ved 650 °C med varierende reaksjonstid, 24, 48, 96 og 140 timer. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen (*Immm*). Rød vertikal stiplede linje viser utvalgt Bragg-refleks for LiCl og SrO. Gul vertikal stiplede linje viser utvalgt Bragg-refleks for ukjent fase.

Det kan observeres en ukjent fase som gir refleks ved lav 2θ (gul stiplede vertikal linje) som forsvinner mellom 24 og 48timers reaksjonstid. Den mest intense Bragg refleksen fra LiCl/SrO (rød stiplede vertikal linje) mister også intensitet mellom 24 og

48timers syntesen, som muligens kan forklares med variasjon i effekten av vasking som nevnt i 4.2.2. Fra 48 til 140timer reaksjonstid virker LiCl/SrO intensiteten til å være konstant. Videre er enhetscelleparameterene beregnet for de forskjellige reaksjonstidene vist i Figur 49. Her kan man se at enhetscelleparameterene ikke forandres signifikant som funksjon av tid. Alt tyder på at mengden Sr som blir substituert blir det i løpet av de første 24timene av reaksjonstiden. Videre kunne det vært interessant å undersøke hva som skjer mellom 0-24 timer. Dette tas opp i diskusjonen.



Figur 49: Enhetscelleparametere for Sr-substituert La_2LiHO_3 ($x = 0,5$) bestemt ved Rietveldforfininger (*Immm*) som funksjon av reaksjonstid. Reaksjonstemperatur er $650\text{ }^\circ\text{C}$. (y-aksen har samme verdier som i Figur 45 og Figur 46)

4.2.4 Kjemisk sammensetning

Den reelle kjemiske sammensetningen til de Sr-substituerte La_2LiHO_3 forbindelsene er vanskelig å konkludere basert på pulver-røntgendiffraksjon (faseidentifikasjon og Rietveld forfininger). Som et forsøk på å få mer eksakt innsikt i reel kjemisk sammensetning har prøven med $x = 0,5$ blitt studert nærmere. Det ble valgt å benytte en kombinasjon av TGA-DSC for å studere masseendring under dekomponering og ICP-OES for å bestemme forholdet mellom kationene (La, Sr, Li). I det følgende presenteres resultatene.

For å bestemme forholdet mellom kationene ble prøven analysert med ICP-OES eksternt hos SINTEF NORLAB. Resultatene av analysen vises i Tabell 13. og analyserapport tilsendt fra SINTEF NORLAB er gitt i **Appendiks C** Figur 66.

Tabell 13 Resultater av kjemisk analyse av kationer. Rapportert i mol% og vekt%, der kun komponentene La, Sr og Li inngår.

	Mol%	Vekt%
La	62	$75 \pm 1,4$
Sr	3,3	$2,5 \pm 0,07$
Li	34,7	$2,1 \pm 0,07$

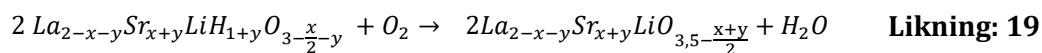
Basert på dette er den reelle støkiometrien for kationene $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_x\text{O}_y$. Kationstøkiometrien summerer ikke helt til 2 enheter (La + Sr) per enhet Li, videre ser vi at mengde Sr som er inkorporert i forbindelsen er liten (samt antagelse om at det ikke er SrO i prøven). Sistnevnte punkt kan sammenfalle med de små endringene vi ser i enhetscelledimensjonene som funksjon av substitusjonsgrad.

Med hensyn til at vi ikke har riktig støkiometri mellom (La + Sr)/Li samt at Sr innhold er lavt kan også tilskrives usikkerhet i SINTEF NORLAB sin kjemiske analyse. SINTEF

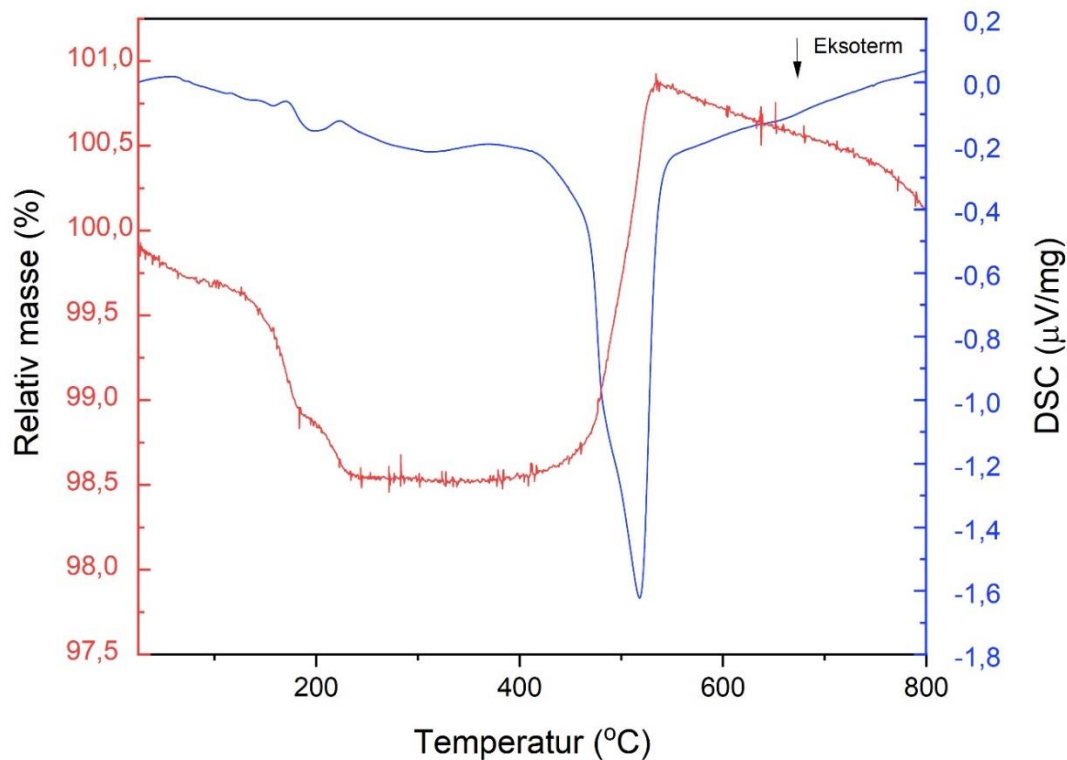
NORLAB presiserer i rapporten at analyttene ble bestemt med intern og mot ekstern kalibrering uten at mulighetene for interferenser ble studert inngående, og at nøyaktigheten og presisjonen er ukjent (**Appendiks C** Figur 66).

Dekomponeringsforløpet ble bestemt med TGA-DSC hvor massedifferansen ble observert. Fra TGA-dataene i Figur 50 ser man at prøven taper masse opp til 200 °C. Dette massetapet tilskriver vi avdampning av rester fra vaskeprosessen (primært metanol). Hydridoksidet er stabilt til ca. 400 °C, og etter denne temperaturen kan det observeres en masseøkning i tandem med en eksoterm varmetoning. Det blir observert en masseøkningen på 2,33 % som rapportert i Tabell 14.

Med den hensikt å prøve å lage en korrekt formel for forbindelsens kjemiske sammensetning kan vi nå sette opp en generell formel for hvordan sammensetningen til Sr substituert La_2LiHO_3 vil endre seg. Når La^{3+} substitueres med Sr^{2+} gjør vi en aliovalent kationsubstitusjon. Denne substitusjonen må ladningskompenseres. Det kan gjøres med en tilsvarende aliovalent anionsubstitusjon, der O^{2-} byttes ut med H. Det vil si man tar ut en La^{3+} og en O^{2-} , og setter inn en Sr^{2+} og en H. Alternativt kan man ta ut en La^{3+} og sette inn Sr^{2+} og ladningskompensere dette med å lage en $\frac{1}{2}$ oksygenvakans. Vi kan da skrive dekomponeringslikningen på følgende måte:



Fra ICP-OES hos SINTEF NORLAB har vi at det normaliserte kationinnhold er $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_x\text{O}_y$. Det antas at kationgitteret er komplett, så mol $\text{La} + \text{Sr} = 2$ i formelen. Fra kjemisk analyse har vi $\text{La} + \text{Sr} = 1,9$. Resterende 0,1 skal fordeles på La og Sr, og siden det er mest La vektet det høyest. Ved avrundning kommer man da frem til $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_x\text{O}_y$. Settes dette inn i likning Likning: 19 får vi $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_{1,1}\text{O}_{2,9}$ ved aliovalent anionsubstitusjon og $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_1\text{O}_{2,95}$ ved vakansdannelse.



Figur 50 TGA-DSC for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$. Prøven er undersøkt i temperaturområdet 25-800 °C i $p\text{O}_2 = 0,5$ atm og $p\text{N}_2 = 0,5$ med oppvarmingsrate på 10 °C/min. Vekt reduksjonen frem til ca. 200 °C skyldes mest sannsynlig fordamping av rester fra vask (metanol og NH_4Cl) i kombinasjon med vektutjevning. Det antas derfor at 0 punkt for vekten til $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$ finner sted mellom 200-400 °C.

Videre ble den teoretisk masseøkning ved aliovalent anionsubstitusjon og vakansdannelse beregnet med likning Likning: 19 og sammenlignet med den observerte masseøkningen. Dette er presentert i Tabell 14. Analysen indikerer at ladning kompenseres med aliovalent anionsubstitusjon, da den teoretisk masseøkningen på 2,35 % er langt nærmere observert masseøkningen (2,33 %) enn den vi skulle ha fått om mekanismen hadde vært oksygen vakansdannelse (2,13 %).

Tabell 14 Målt masseøkning fra TG analysen sammen med teoretisk beregnet masseøkning. Teoretisk beregnet økning tar utgangspunkt i formelen Likning: 19.

$\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_{1,1}\text{O}_{2,9}$ (aliovalent anionsubstitusjon) og $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_{1,1}\text{O}_{2,95}$ (oksygen vakansdannelse). I Appendix C Tabell 29 vises eksempel på beregninger av observert og teoretisk masseøkning.

	Observert Masseøkning (%)	Teoretiske masseøkning(%)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$	2,33	2,13 oksygen vakansdannelse 2,35 Aliovalent anionsubstitusjon

Basert på resultatene fra TGA, ICP-OES og røntgendiffraksjon er det tydelig at substitusjonsgraden er betraktelig lavere enn det forventes fra reaktantmiksen. Det hadde vært interessant å finne ut om substitusjonen er aliovalent anionsubstitusjon eller om det dannes vakanser. Men selv om målt og teoretisk verdi stemmer best for aliovalent anionsubstitusjon er det høy usikkerhet forbundet til avlesning av TGA-dataene, så begge verdiene bør antas å være innenfor feilmarginene. Disse resultatene bør verifiseres med nye forsøk. En mer grundig analyse av forventning til ending i enhetscelledimensjoner som grad av Sr substitusjon og eventuell vakansdannelse H/O inkorporering gis i diskusjonen.

4.3 Syntese og bestemmelse av anionordning for HoHO

Målet med denne delen av oppgaven er å syntetisere faseren HoHO som skal studeres med nøytrondiffraksjon for å bestemme hvorvidt anionene H^- og O^{2-} er ordnet eller uordnet. Bakgrunnen for dette er at krystallstrukturen til LnHO med $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ er rapportert til å være anionordnet, mens $\text{Ln} = \text{Sm-Er}$ er rapportert til å ikke være anionordnet [31], det vil si at hydrogen og oksygen deler samme posisjon i strukturen. Ettersom hydrogen og oksygen er tilstrekkelig ulike til å forvente anionordning med tanke på ladning og elektronegativitet, fant vi dette usannsynlig og

ønsket å utforske dette nærmere. I det følgende presenteres resultater på syntese, generell faseidentifikasjon samt en mer avansert strukturbestemmelse utført på nøytrondata innsamlet på ISIS pulsed Neutron and Muon Source for nøytrondiffraksjon.

4.3.1 Syntese og karakterisering

Syntesen ble gjennomført som beskrevet i eksperimentelt. Reaktantene (Ho_2O_3 og CaH_2) ble blandet, presset til pellet i argon atmosfære og forseglet i kvartsampuller før det ble varmet til $650\text{ }^\circ\text{C}$ i 48 timer. Etter syntesen ble pelleten knust og vasket 2 ganger i $0,1\text{M NH}_4\text{Cl}$ i metanol med metoden etablert i kapittel 4.2. NH_4Cl ble benyttet for å gjøre løsningen litt sur slik at det skulle bli enklere å vaske bort CaO . Kun en vasking eller vasking uten NH_4Cl ga prøver med signifikante CaO urenheter.

I det følgende ble røntgendiffraksjonsdataene analysert med hensyn til faserenhet og anionordning. To ulike strukturmodeller med ulik romgruppe ble vurdert, $Fm-3m$ (uordnet) og $F-43m$ (ordnet). Profiltilpassingene fra strukturforfiningene for de to modellene er vist i Figur 51, og strukturparameterene er vist i Tabell 25 og

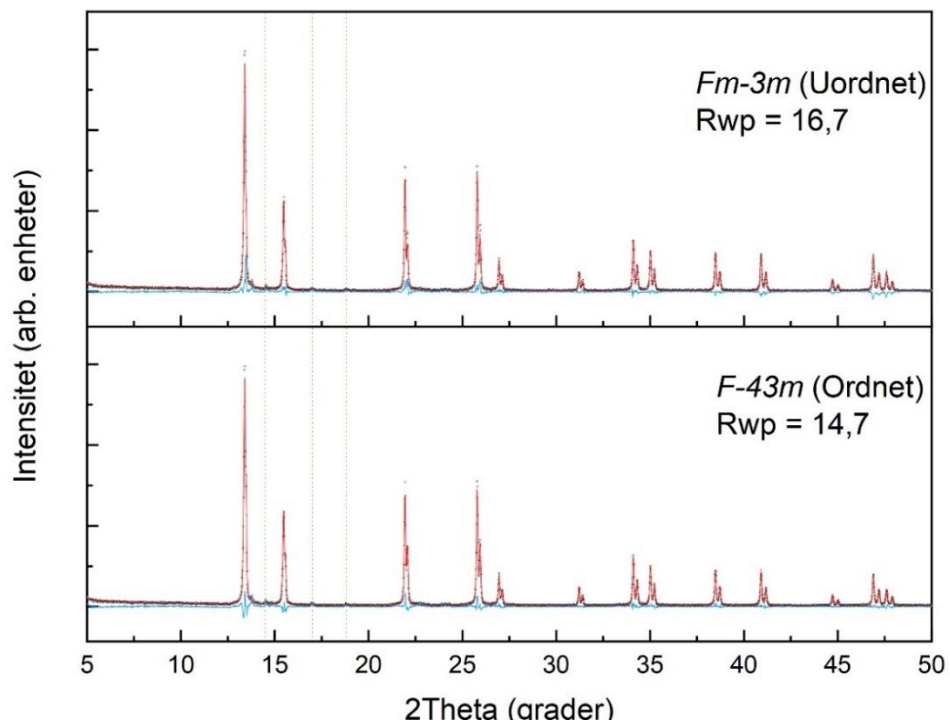
Tabell 26. Andre ikke-kubiske anionordningsmodeller er også mulig [70], men de ble ikke vurdert da diffraktogrammet tydelig viser at fasen har kubisk symmetri.

Ved mer detaljert inspeksjon av profiltilpassingene vist i Figur 51 kan man se at tilpassingen med den ordnete strukturmodellen gir best overstemmelseverdier (Rwp $14,7\%$ ordnet, Rwp $16,7\%$ uordnet). Selv om Rietveld-tilpassingen dermed indikerer at den ordende strukturen er korrekt, er det visuelt liten forskjell mellom de to modellene, og vi vurderer det dit hen at nøytrondiffraksjon er nødvendig for å konkludere absolutt om anionordningen.

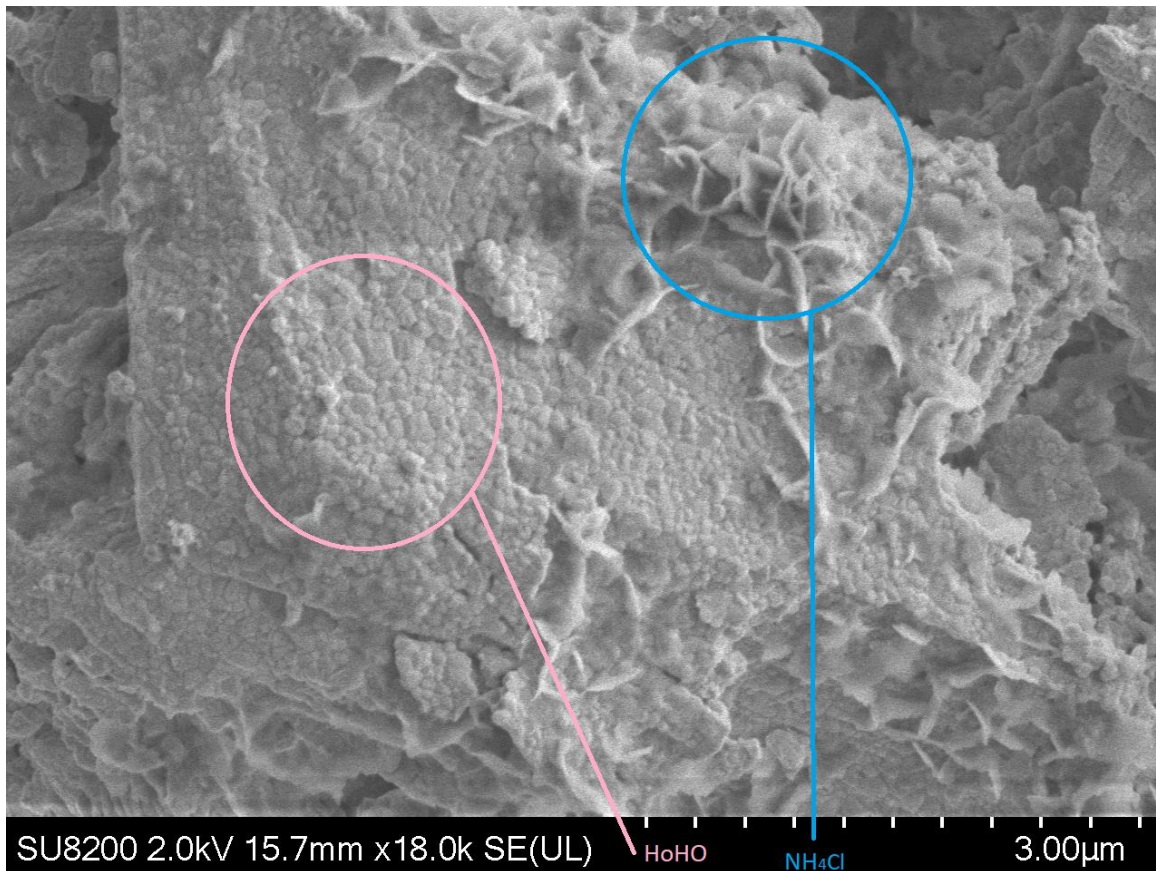
Videre kan man fra diffraktogrammet for HoHO prøven også observere tre Bragg reflekser (markert med gul vertikal stiplede linje) som ikke er beskrevet verken i den ordnede eller uordnede modellen. Det antas at disse refleksenes enten er kommer fra

CaO (fra reaksjonen) eller NH₄Cl (fra vasking), og at 2 vaskinger ikke er nok. Både CaO og NH₄Cl har reflekser som stemmer med 2θ posisjonen til urenhetene, men andre reflekser mangler. Det er derfor vanskelig å konkludere hvilken urenhet som er til stede basert på røntgendiffraksjon.

For å undersøke dette videre ble prøven analysert med EDX i skanning elektronmikroskop. Et representativt bilde av prøven vises i Figur 52. På grunn av tekniske problemer med instrumentet var det ikke mulig å lagre EDX resultatene. Derimot var det tydelig fra visuell inspeksjon av EDX spekteret at karakteristiske signaler fra N og Cl var til stede i området hvor man ser to distinkt forskjellig morfologier, (rosa (HoHO) og blå (NH₄Cl) sirkel i Figur 52). Det konkluderes dermed med at NH₄Cl var urenheten i prøven. Basert på dette funnet finner vi at prøven burde bli vasket mer grundig med ren metanol etter å ha blitt vasket med 0,1M NH₄Cl i metanol. Grunnen til at alle refleksene fra NH₄Cl ikke ble observert i røntgendiffraksjon kan være på grunn av preferert orientering.



Figur 51: Røntgendiffraktogram, sammenlikning av Rietveld-tilpasning av *Fm-3m* (uordnet) og *F-43m* (ordnet) strukturmodell med Rwp verdi. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikal stiplede linje markere Bragg reflekser som tilskrives CaO og/eller NH₄Cl. (Mo-stråling K α , 1 og 2 $\lambda = 0.709, 0.731$ Å).



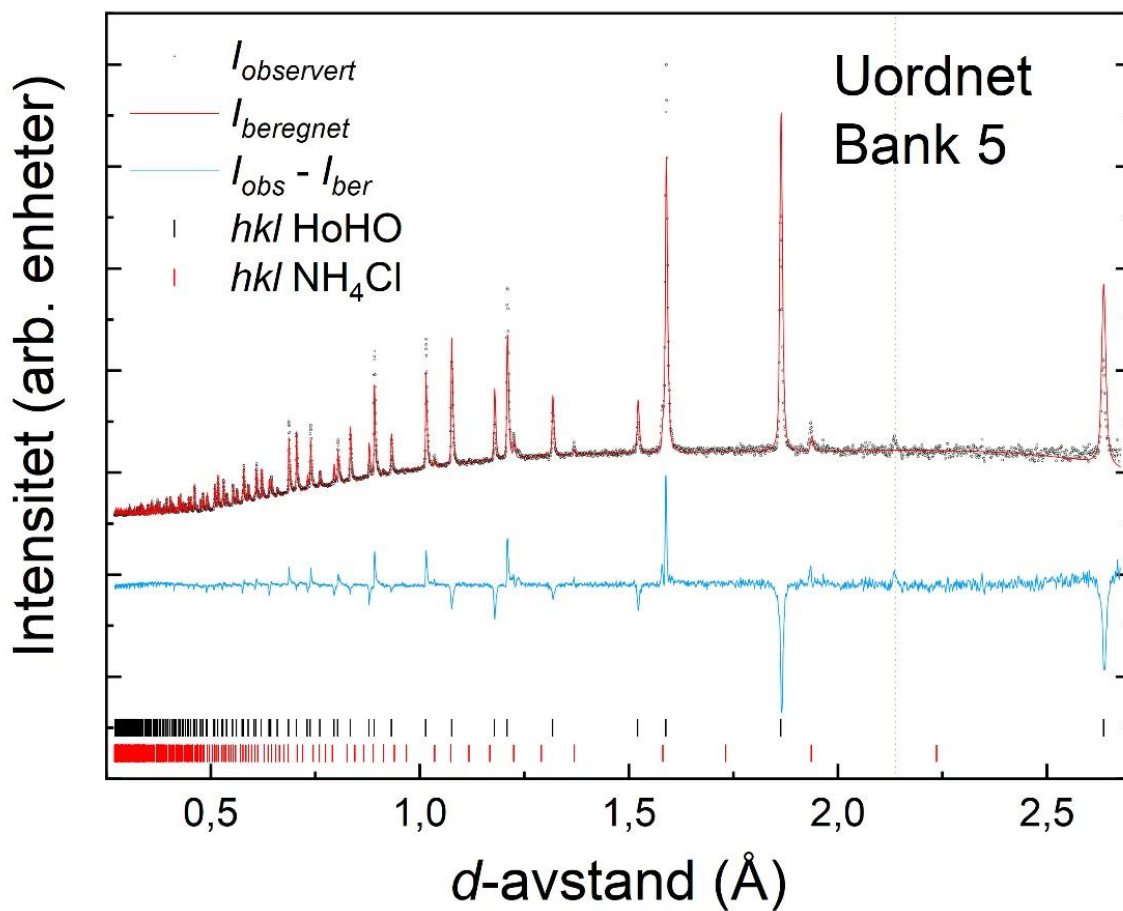
Figur 52: Skanning elektronmikroskop bilde av HoHO. «Sand-rose» liknede morfologi på overflaten er sannsynligvis rester av NH_4Cl . Rosa sirkel indikere morfologi for HoHO, blå sirkel indikere morfologi til NH_4Cl .

4.3.2 Strukturanalyse basert på nøytrondiffraksjonsdata

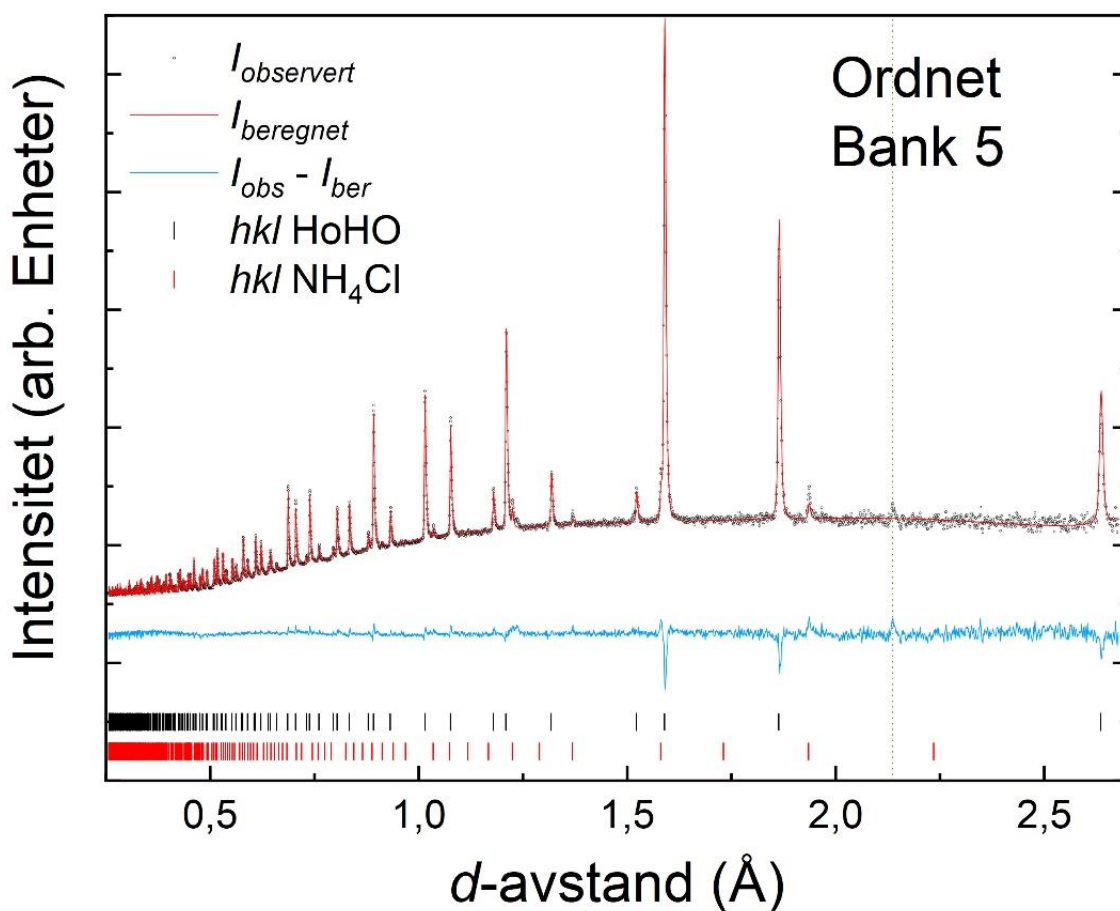
Prøven beskrevet i detalj i avsnitt 4.3.1 ble sendt til ISIS Neutron and Muon Source for nøytrondiffraksjon på POLARIS instrumentet [71]. Målet med analysen var å bekrefte anionfordelingen med en teknikk som gir signifikant spredningskontrast for H og O i nærvær av Ho. Dataene ble tilpasset for $Fm-3m$ (uordnet) og $F-43m$ (ordnet) strukturmodell med programvaren Jana2006[60]. Parametere som ble tilpasset er gitt i Eksperimentelt 3.3.1. Figur 53 og Figur 54 viser diffraktogrammene fra nøytrondiffraksjon for detektorbanken med høyest oppløsning (bank 5) tilpasset til de to strukturmodellene.

Både ordnet og uordnet tilpasningsmodell har alle refleksene fra hovedfasen indeksert. Reflekser fra en urenheten er også til stede, se under. Dette betyr at vi tilpasser riktig enhetscelle og at de kubiske anionordningsmodellene vi vurderer er de eneste relevante modellene. Ved å visuelt sammenlikne de to tilpasningene ser man at den uordnete modellen bommer systematisk i positiv og negativ retning på intensiteten til refleksene, noe som er veldig tydelig i differanseplottet (blå heltrukken horisontal linje). Den ordnede modellen har et mye jevnere differanseplot. Rwp verdiene gjenspeiles i dette, Rwp = 1.57 % for ordnet modell, og Rwp = 3.78 % for uordnet modell. Dette er en signifikant større forskjell enn for evalueringen av de to modellen fra røntgendiffraksjon. Likevel ser vi at nøytrondataene og røntgendataen stemmer overens. Vi konkluderer dermed med at HoHO inntar en ordnet $F-43m$ krystallstruktur. I Tabell 25 og Tabell 26 **Appendiks B** presenteres krystallografiske dataene for tilpasningene av henholdsvis $F-43m$ og $Fm-3m$.

I tillegg til HoHO, ble NH_4Cl identifisert som en urenhet fra nøytrondiffraksjon. NH_4Cl ble lagt til som tilleggsfase som førte til bedre tilpassing, som bekrefter at prøven inneholder rester av NH_4Cl fra vaskeprosessen. Spredningsstyrken til et element er i røntgendiffraksjon proporsjonal med Z^2 som vil si at Ho vil gi veldig høy intensitet sammenliknet med H, N og Cl. I nøytrondiffraksjon er det andre faktorer som bestemmer intensitet. Her vil H, N og Cl ha en spredningsstyrke som er sammenlignbar med den til Ho, og fra strukturanalyse vil disse elementene synes mye bedre. Dette kan forklare hvorfor NH_4Cl så å si er usynlig i røntgendiffraksjon, men kan tydelig sees i nøytrondiffraksjon. Dette er også grunnen til at nøytrondiffraksjon er spesielt egnet til analyse av hydridoksider. Hydrogenatomer er usynlig i røntgendiffraksjon, mens i nøytrondiffraksjon sees hydrogen tydelig. I tillegg har hydrogen negativ spredningskoeffisient i nøytrondiffraksjon, og oksygen har positiv, som fører til god kontrast mellom hydrogen og oksygen i nøytrondiffraksjon. Man kan observere en svak refleks ved $d = 2.137\text{\AA}$ (markert med gul vertikal stiplede linje), denne refleksjonen kommer fra vanadium i prøveholderen.



Figur 53: Nøytrondiffraktogram, d-avstand mot intensitet bank 5. Rietveld-tilpasset med uordnet ($Fm-3m$) strukturmodell. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikal stiplede linje markere refleks fra vanadium i prøveholderen.



Figur 54: Nøytrondiffraktogram, d-avstand mot intensitet bank 5. Rietveld-tilpasset med ordnet (*F-43m*) strukturmodell. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikale stiplede linje markerer refleks fra vanadium i prøveholderen.

Tabell 15: Enhetscelleparameter, røntgendiffraksjon og nøytrondiffraksjon fra ordnet og uordnet strukturmodell.

	Røntgendiffraksjon ordnet (Å)	Røntgendiffraksjon uordnet (Å)	Nøytrondiffraksjon ordnet (Å)	Nøytrondiffraksjon uordnet (Å)
Enhetscelleparameter	5,27596	5,27606	5,27067	5,26894

4.4 Syntese og karakterisering av potensiell $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$

I forskningsgruppa NAFUMA, har det tidligere blitt arbeidet med RP3 fasen $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, og reduserte derivater, $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-x}$. Det har blitt foreslått at reaksjon mellom $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ og CaH_2 i temperaturområdet 400 og 450 °C danner et hydridoksid [45]. Dette har derimot ikke blitt verifisert, og i dette prosjektet har vi jobbet for å verifisere/falsifisere dette. Det potensielle hydridoksidet blir referert til som $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ da både hydrogen- og oksygen-innhold er ukjent

4.4.1 Syntese av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ som forløper til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$

Det første steget for å studere mulige hydridoksider basert på det korresponderende oksidet $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, var å lage oksidet. Dette ønsket vi å gjøre ved sitronsyresyntese, som rapportert i litteraturen [45]. I Eksperimentelt 3.2.1 og 3.2.2 er det gitt en beskrivelse av de eksperimentelle syntesedetaljene for syntesen som beskrevet i Fjellvåg [1] samt endringene som ble forsøkt. Det viste seg utfordrende å lage faserene prøver, da det ble observert urenheter av perovskitt-fase (resultater ikke vist i denne sammenstillingen, men en tabelloversikt over eksakte syntesebetingelser er gitt i Tabell 16). Flere tilnærminger ble undersøkt for å løse disse utfordringene:

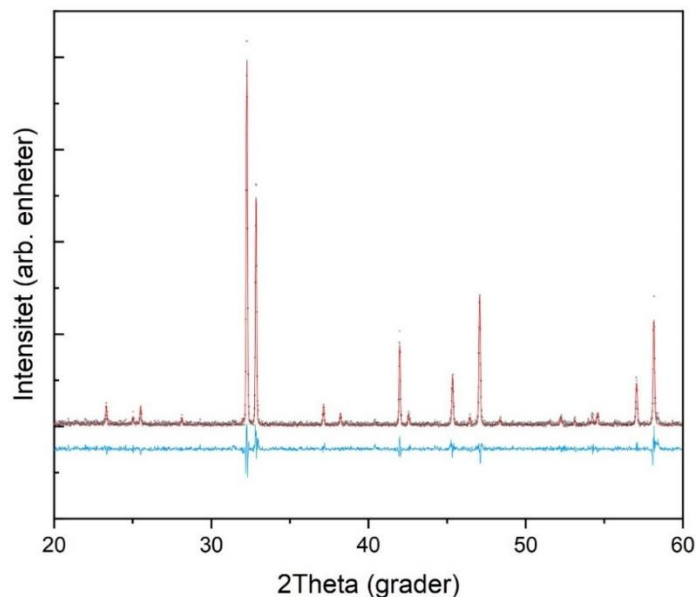
- Valg av temperatur ved kalsinering
- Bruk av nye nitratløsninger og sjekk av formelvekt
- Syntese fra rene oksider
- Mengde sitronsyre

Av Tabell 16, kan en lese at mengde sitronsyre tilsatt måtte justeres for å oppnå faseren prøve. Tommelfingerregelen på 50 g sitronsyre per gram prøve viste seg å ikke være passende for dette systemet, og 100 g sitronsyre per gram ønsket produkt var nødvendig. Før mengden sitronsyre ble forsøkt endret ble varmebehandlingen revidert. Sintretemperaturen ble forsøkt forandre i første og andre sintring samt gjennomført i forskjellige ovner. Det ble også laget nye nitratløsninger med ny sjekk av formelvekt i både eksisterende og nye løsning. Syntesen ble forsøkt gjennomført

med rene oksider av La_2O_3 og SrO som forløper istedenfor nitratløsninger. Ingen av disse tiltakene medførte faseren prøve. Med det løste seg når mengden sitronsyre ble endret og fasere prøver ble fremstilt med sitronsyresyntesemetoden, Figur 55 er et pulver-røntgendiffraktogram av faseren $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ vist. Kort oppsummert fikk vi i dette arbeidet fasere prøver vist i Figur 55 ved betingelse angitt for vellykket syntese i Tabell 16

Tabell 16 Syntesebetingelser for vellykket og mislykket syntese av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$

	Vellykket syntese			Mislykket syntese		
Mengde sitronsyre	100gram per gram prøve			50gram per gram prøve		
Forløper	Nye nitratløsninger			Gamle nitratløsninger og oksider		
Varmebehandling	Kalsinering	Sitring 1	Sintring 2	Kalsinering	Sitring 1	Sintring 2
	5°C/min oppvarming, 450 °C i 12 timer, 5 °C/min nedkjøling	5°C/min oppvarming, 900 °C12 timer, 3 °C/min nedkjøling	5°C/min oppvarming, 1300 °C12 timer, 2,5 °C/min nedkjøling	5°C/min oppvarming, 450 °C i 12 timer, 5 °C/min nedkjøling	5°C/min oppvarming, 800 °C12 timer, 3 °C/min nedkjøling	5°C/min oppvarming, 1200 °C12 timer, 2,5 °C/min nedkjøling

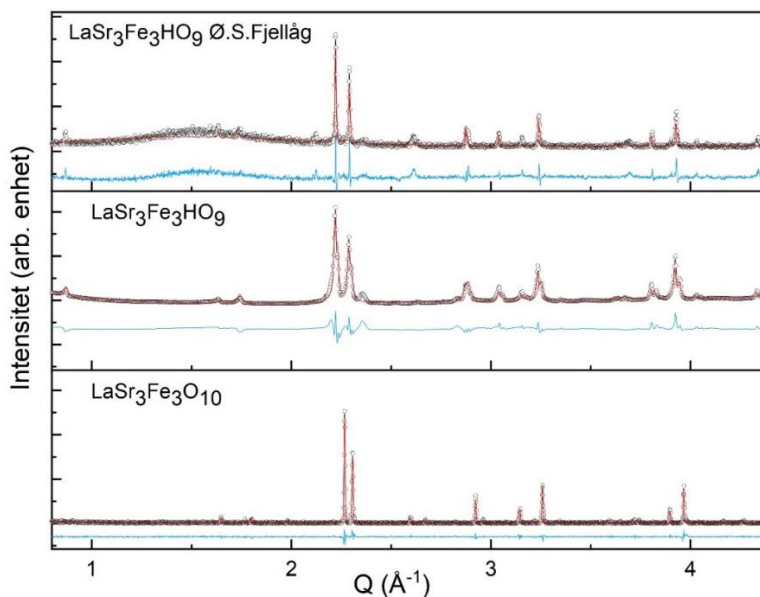


Figur 55 Røntgendiffraktogram og Rietveld-tilpasning av LaSr₃Fe₃O₁₀, forfinet i Topas [61] med strukturmodell rapportert i Tabell 24 Appendiks B. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. (Cu-stråling 1.541 Å og 1.544 Å)

4.4.2 Hydridisering av LaSr₃Fe₃O₁₀

Neste steg i å fremstille hydridoksidet var å reagere LaSr₃Fe₃O₁₀ med CaH₂ [1]. Dette ble gjort ved henholdsvis 400 og 450 °C med en reaksjonstid på 7 dager (3.2.3). Produktet fra syntesene ble undersøkt med pulver-røntgendiffraksjon, og begge syntesene ga tilnærmet identisk røntgendiffraktogram. I Figur 56, er røntgendiffraktogrammet fra syntesen utført ved 400 °C vist. Dataene er sammenliknet med diffraktogrammet til utgangsoksidet (LaSr₃Fe₃O₁₀), og et korresponderende diffraktogram rapportert av Fjellvåg [1] for tilsvarende hydridsyntese. Inspeksjon av diffraktogrammene i Figur 56 viser at det i dette arbeidet er oppnådd samme fase som er rapportert av Fjellvåg [1]. Prøven viste seg å

ikke være faseren, men fra røntgendiffraksjon ser urenheten så liten ut at den allikevel ble vurdert som ren nok til nøytrondiffraksjon. Rietveld tilpasninger viser sammenlignbare enhetscelleparametere som rapportert av Fjellvåg; (se Tabell 17) verdier (og romgruppen) til Rietveld-tilpasningen av det potensielle hydridoksidet bruker samme strukturmodell som rapportert i Tabell 24. Dette er rimelig da det antas at en topotaktisk-ionebytting finner sted når $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ reduseres og hydridiseres til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ samt at og kationgitteret forblir uforandret med hensyn til atomplassering. Prøven syntetisert av Fjellvåg [1], ble konkludert reproduisert i dette arbeidet, og vi var klare for neste steg; å verifisere/avkrefte om prøven er et hydridoksid.



Figur 56 Røntgendiffraktogram og Rietveld-tilpasning av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ syntetisert i dette arbeidet samt av Fjellvåg [1] x -aksen er plottet mot Q (og ikke 2θ) fordi diffraktogrammene er målt med forskjellige røntgenkilder. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. (Cu-stråling 1.541 Å og 1.544 Å for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ Fjellvåg, Mo-stråling $K\alpha$, 1 og $2\lambda = 0.709, 0.731$ Å for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$). Strukturdata brukt i forfiningen er gitt i Tabell 24.

Tabell 17 Enhetscelleparameter med matematisk usikkerhet fra Topas for ulike reduserte faser av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ samt den foreslått $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ fasen. Usikkerheter for alle enhetscelleparametere beregnet i Topas. (*pseudo a , b , c da en annen enhetscelle er benyttet for denne prøven. For å kunne sammenlikne parameterne er a og b multiplisert med $\sqrt{2}$)

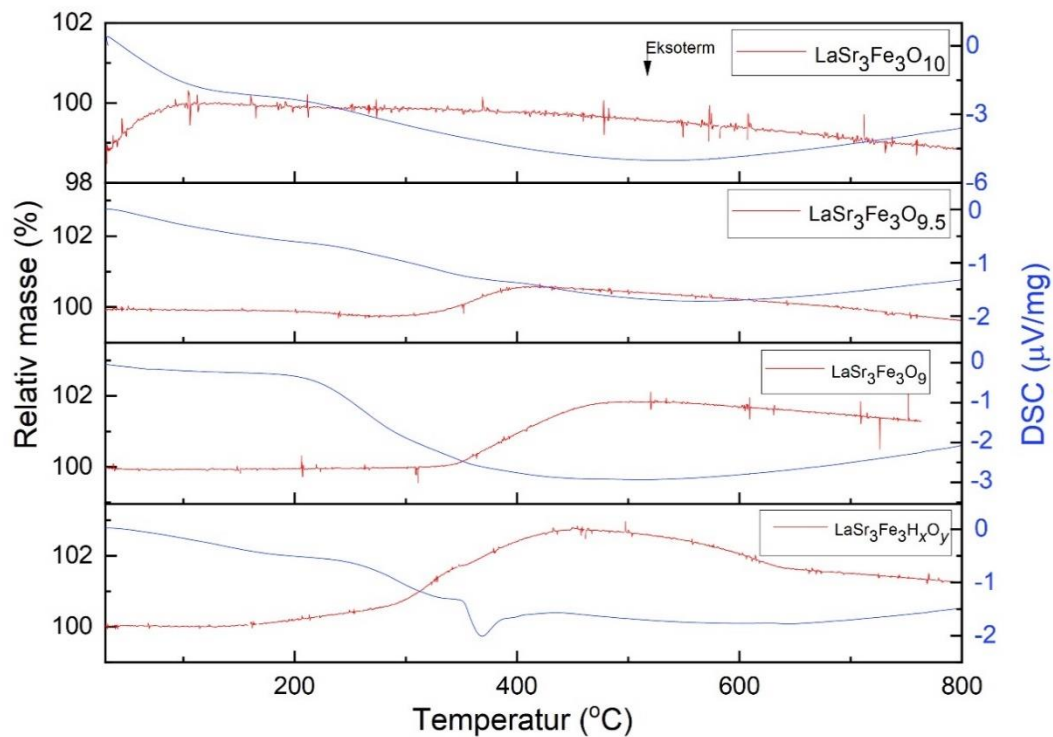
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ($I4/mmm$)	$3.8678 \pm 0,0001$	$3.86788 \pm 0,0001$	$28.063 \pm 0,001$
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,5}$ ($I4/mmm$)	$3.8699 \pm 0,0002$	$3.8699 \pm 0,0002$	$28.268 \pm 0,001$
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ($Cmcm$)	$3,9076^* \pm 0,000$	$3,8708^* \pm 0,0003$	$28.844 \pm 0,002$
	3		
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ ($I4/mmm$) Dette arbeid	$3.8825 \pm 0,0002$	$3.8825 \pm 0,0002$	$28.930 \pm 0,002$
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ ($I4/mmm$) Fjellvåg(425 °C)	$3.8800 \pm 0,0002$	$3.8800 \pm 0,0002$	$28.954 \pm 0,004$

4.4.3 Mulig versifisering av H⁻ inkorporering i $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$

Den hydridiserte $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}$ prøven ble studert med TGA-DSC for å vurdere hvordan oksidasjonsprofilen til denne forbindelsen er relativt til referanseprøver av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,55}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$. TGA-DSC kurver fra oksidasjonseksperimentene er vist i Figur 57, og i Tabell 18 er differansen i vekt når de forskjellige prøvene oksiderer rapportert. Trenden for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,55}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ er som forventet. Høy grad av reduksjon (eller høy oksygenvakanskonsentrasjon)

tilsvarende stor økning i relativ masse. Sammenlikner man teoretisk oksidasjon til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ser man at $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.55}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ikke oppnår forventet masse, mens $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ får høyere masse enn forventet. En forklaring på den uventede høye vektøkningen til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ kan være at prøven er mer redusert enn antatt (under O_9). Videre ser man også at oksidasjonen for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ starter på en lavere temperatur og at oksidasjonen er strekt over et lengre temperaturintervall (ca. 200 °C for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$, mens for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ starter masseøkning først ved ca. 375 °C)

Videre kan man se at DSC signalet på $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ prøven er større enn for de korresponderende oksidene samt at forbindelsen har et mer distinkt eksotermt utslag under oksidasjonen. Dette kan være en indikasjon på oksidasjon av H^- . Tilstedeværelse av H^- kunne ha vært dokumentert dersom man kunne ha benyttet MS *in situ* sammen med TGA. Dessverre var det tekniske utfordringer med denne instrumenteringen, både på UiO og Sintef, og derfor ble ikke slike eksperimenter utført. Dette eksperimentet ville vært avgjørende for å bekrefte hydrogen i prøven.

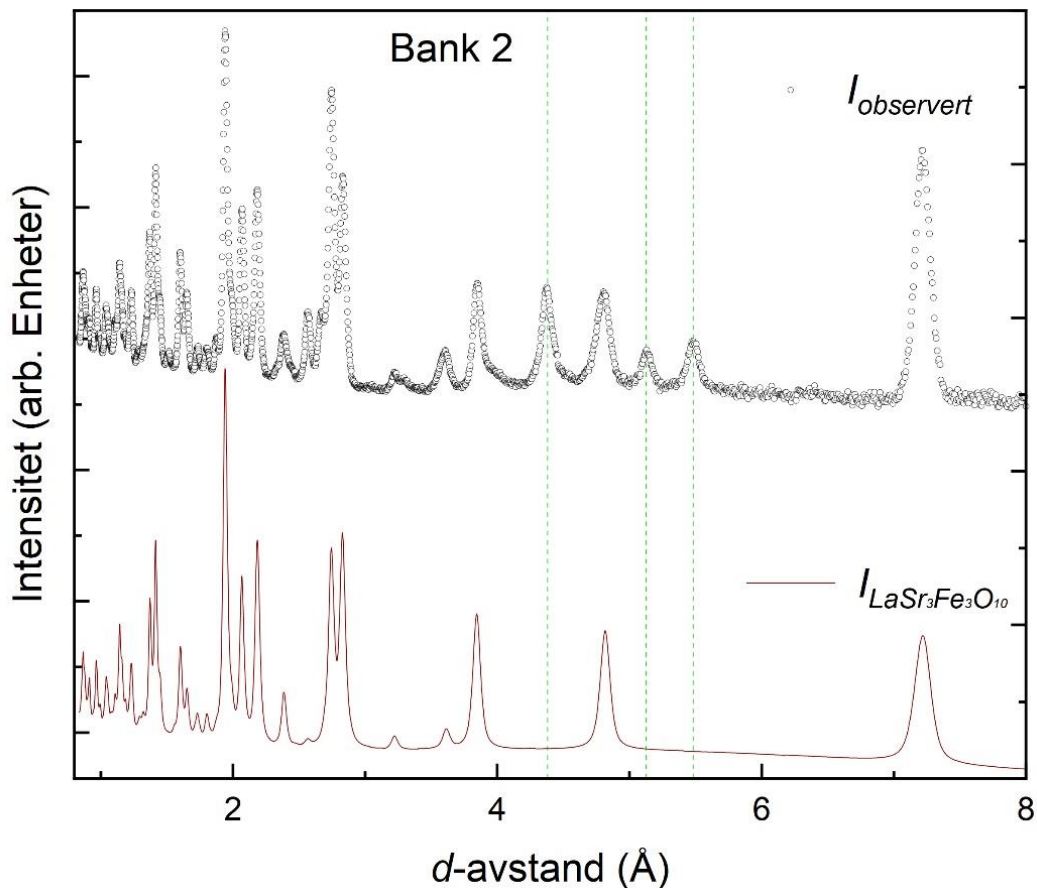


Figur 57 Kombinert TGA og DSC av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_x$ ($x = 10, 9,5$ og 9) samt $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$.

Tabell 18 Observert masseøkning fra TGA sammen med teoretisk masseøkning ved oksidasjon til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$. $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,5}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ har lavere vektøkning enn forventet, mens $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ har høyere vektøkning enn forventet. I Appendiks C Tabell 29 er detaljer i beregningene vist.

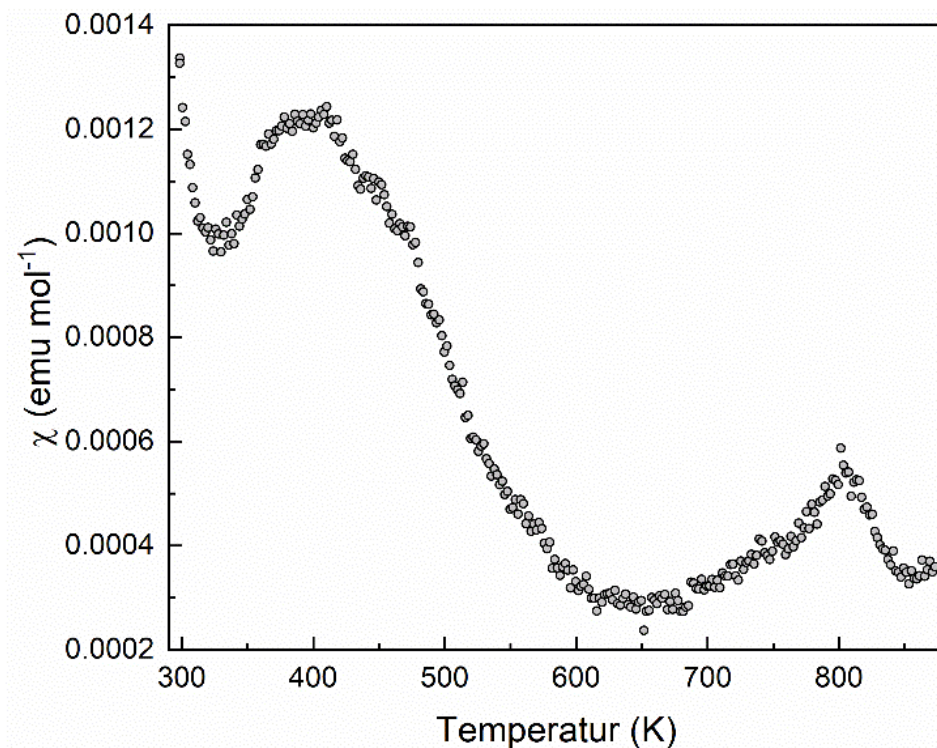
	Vekt differanse fra TGA %	Teoretisk differanse %
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$	2,8	2,1
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$	1,9	2,2
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,5}$	0,8	1,1

I tillegg ble nøytrondiffraksjon benyttet for å studere krystallstrukturen. Som beskrevet i seksjon 2.3.2 forventet vi å oppnå utmerket kontrast mellom hydrogen og de andre grunnstoffene i $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ på grunn av hydrogen sin negative spredningslengde. Det var derfor håp om å kunne bruke nøytrondiffraksjon for å studere om prøven inneholdt hydrogen eller ikke. Prøven ble sendt til ISIS Neutron and Muon Source for nøytrondiffraksjon på POLARIS instrumentet [71]. Figur 58 viser nøytrondiffraktogram for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$ fra detektorbank 2 og simulert diffraktogram for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$.



Figur 58 Nøytrondiffraktogram av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$, d -avstand mot intensitet for bank 2. Simulert nøytrondiffraktogram basert på strukturmodellen til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, $I4/mmm$ for bank 2. Grønn vertikal stiplede linje markere reflekser som antas å ha opphav i magnetisk ordning.

Strukturundersøkelser tok utgangspunkt i rapporterte strukturen til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ med justerte celleparametere. Det ble observert flere reflekser som ikke var i overensstemmelse med den nukleære strukturen (se Figur 58), og ettersom lignende forbindelser er antiferromagnetiske ved romtemperatur ble det antatt at flere av disse refleksene stammer fra en antiferromagnetisk ordning. For å verifisere den antiferromagnetiske ordningen, ble VSM målinger gjennomført og resultatene er vist i Figur 59.

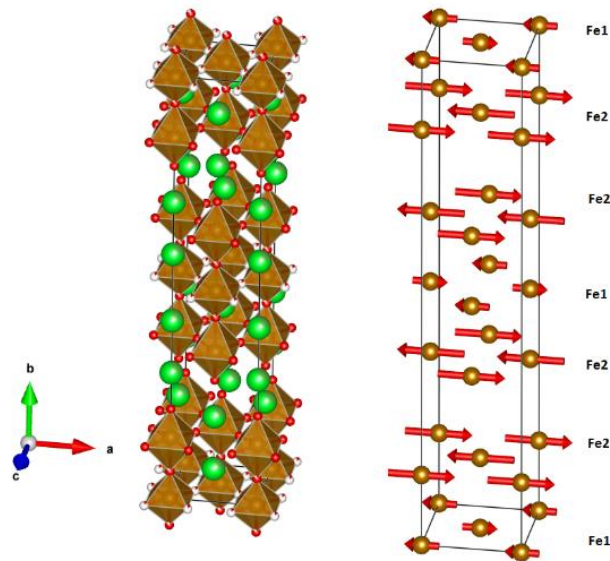


Figur 59 VSM måling. Temperatur (K) mot χ ($\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$)). Det observerer en antiferromagnetisk overgang ved 400 K, og en ferromagnetisk urenhet ved 800 K.

Med referanse til Figur 59, observeres en toppen ved 400 K som tilskrives en antiferromagnetisk overgang. Det vil si at Neel temperaturen (T_N) for fasen er 400 K. Kurven er bred på grunn av at fasen har en to-dimensjonal RP3 liknende struktur [72]. Ved 800 K har vi en overgang som mest sannsynlig kommer av en liten ferromagnetisk urenhet, for eksempel Fe_3O_4 ($T_c = 880$ K). På grunn av den

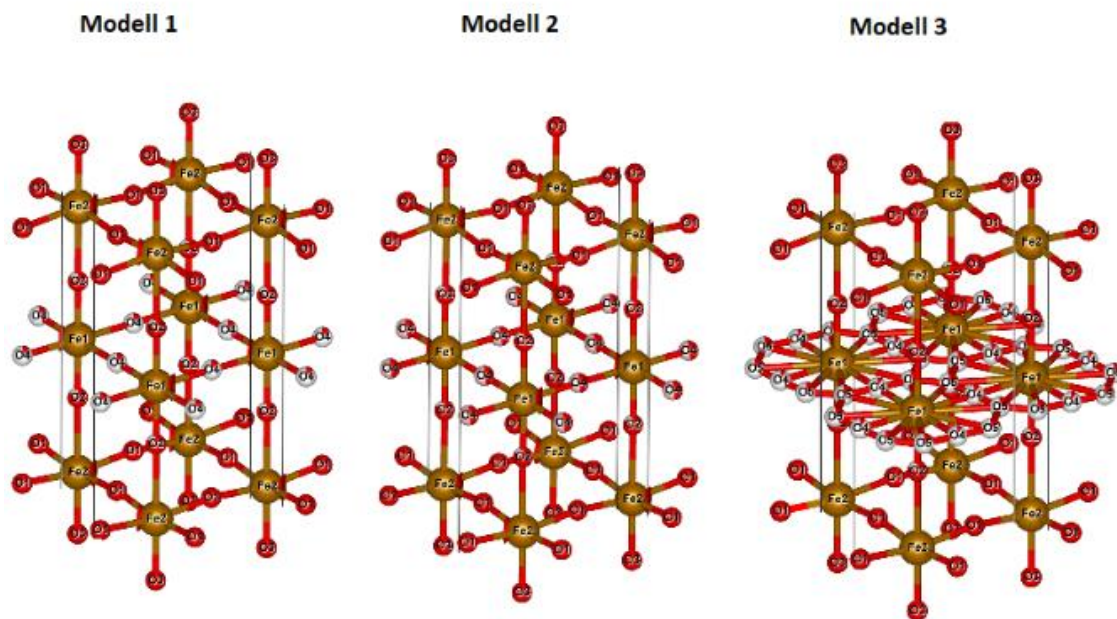
ferromagnetiske urenheten ble det ikke gjort Curie-Weiss tilpasning for å få Curie-konstanten. Den ferromagnetiske urenheten antas også å være opphavet til halen ved 300 K.

På grunn av VSM resultatene ble ulike typer antiferromagnetisk ordninger utforsket for nøytrondiffraksjonsdataene ved hjelp av de integrerte verktøyene i Jana2006. En G-type struktur med basis $a_{new} = a_{old} + b_{old}$, $b_{new} = c_{old}$, and $c_{new} = a_{old} - b_{old}$, med magnetisk romgruppe $C_{2/m}c$ ble identifisert som en god modell. Denne modellen gir god tilpasning på de magnetiske refleksene, se Figur 58. Strukturen er G-type da de magnetiske momentene til jern er koblet antiferromagnetisk til de nærmeste naboatomene i tre retninger, se Figur 60. Det forekommer fremdeles en uidentifisert urenhete markert med gul vertikal stiplede linje i diffraktogrammet (Figur 62, Figur 63 Figur 64).



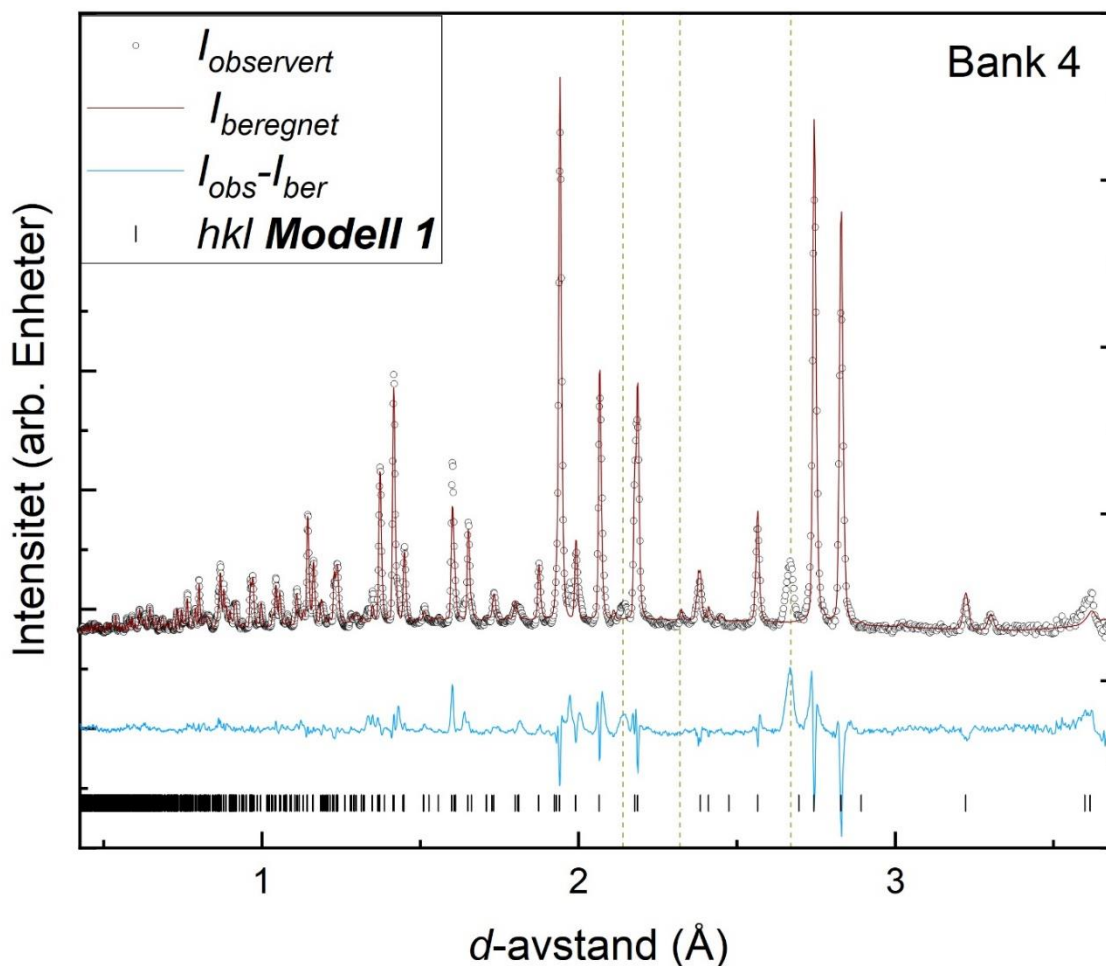
Figur 60 RP3-strukturen til venstre og magnetisk romgruppe $C_{2/m}c$ til høyere.

Med den magnetiske ordningen inkludert, kunne vi vurdere krystallstrukturen til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_y\text{O}_x$. Tilpasningen med den rapporterte strukturen for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ga en akseptabel tilpasning, men med noen utfordringer med intensitetene. Deretter forsøkte vi å modifisere modellen og tre ulike nye modeller ble foreslått, se Figur 61.



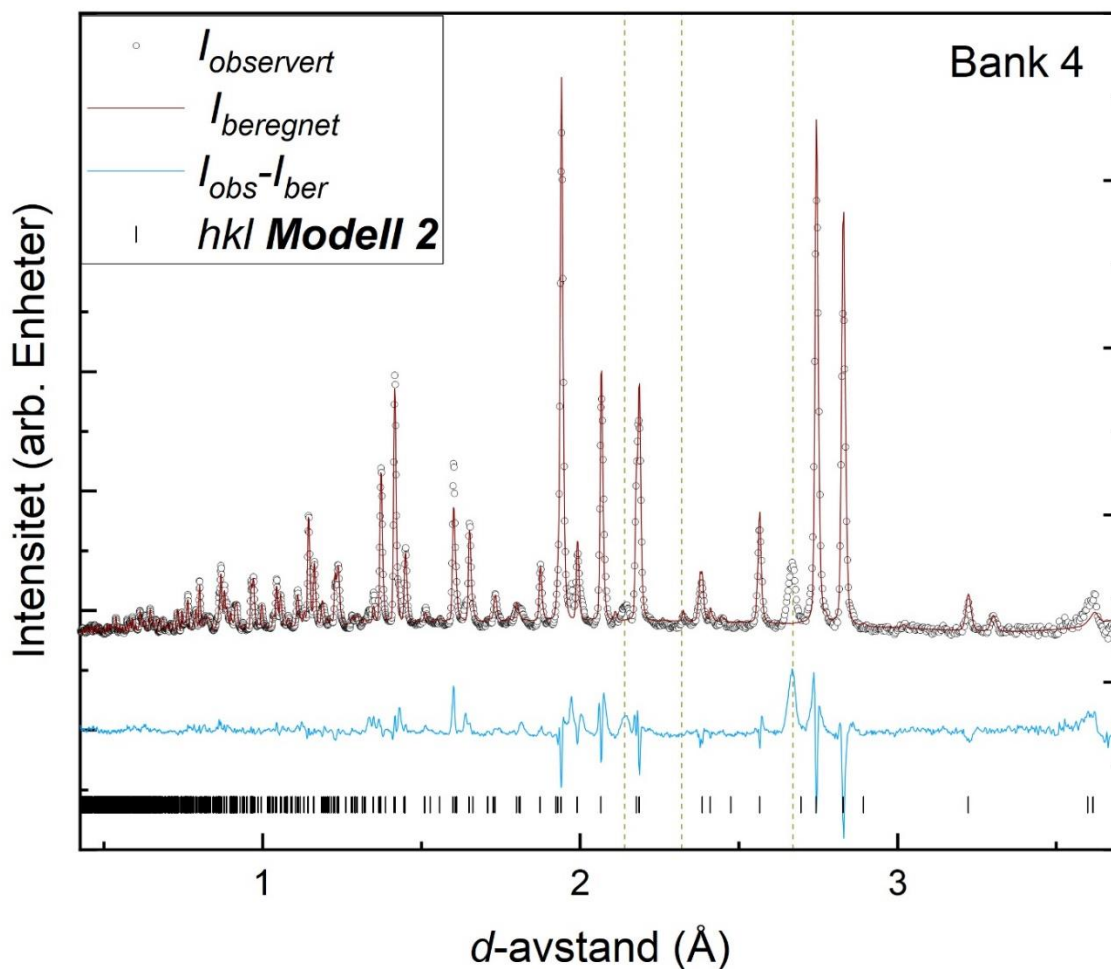
Figur 61 Illustrasjon av de tre forskjellige modellene (midtre perovskittlag med nummererte atomer)

I **modell 1**, som illustrert i Figur 61, ble temperaturfaktoren til alle oksygenatomer ble satt til å være like, og deres okkupasjon ble tilpasset. Okkupasjonen til oksygenatomene rund Fe1, det vil si O2 og O4, inntok lave verdier. Spesielt O4 hadde en lav verdi. Rietveld-tilpasning er vist i Figur 62.



Figur 62 Nøytrondiffraktogram, d -avstand mot intensitet bank 4. Rietveld-tilpasset til strukturmodell 1. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikal stiplede linje markere refleks fra ukjent forurensing i prøven. Rwp = 3%.

Videre ble hydrogen satt inn på posisjonen til O4 med betingelse om full okkupasjon på posisjonen, dette er **modell 2**, (se Figur 61) og i Figur 63 er Rietveld-tilpasning vist. Modellen beskriver et hydridoksid. Denne modellen er tilsvarende som **modell 1** i Rwp.

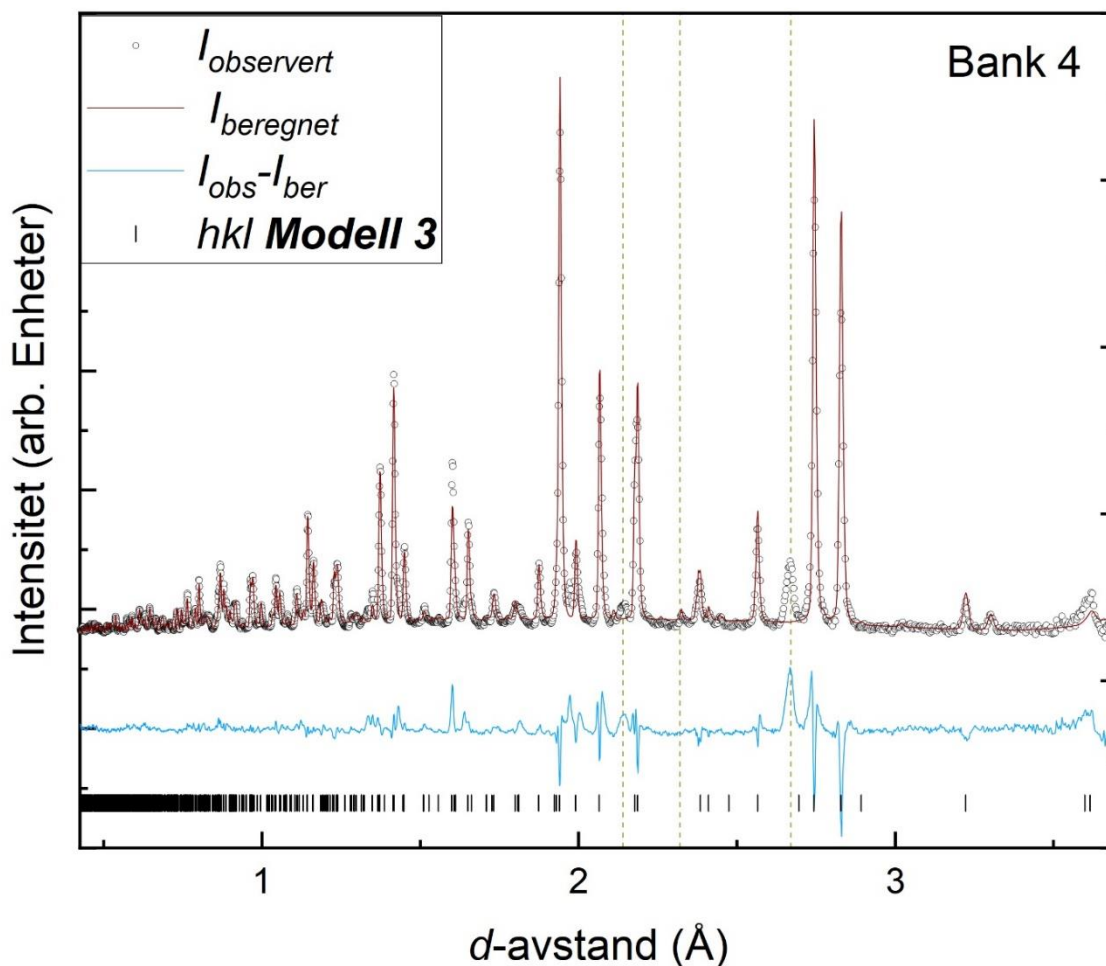


Figur 63 Nøytrondiffraktogram, d-avstand mot intensitet bank 4. Rietveld-tilpasset til strukturmodell 2. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikal stiplede linje markere refleks fra ukjent forurensing i prøven. Rwp = 3%.

Til slutt ble det vurdert en modell med en oksygenposisjon mer (O5) rundt Fe1 og med delvis okkupasjon på O2, O4 og O5 av kun oksygen, dette er **modell 3** (se Figur 61). I Figur 64 er Rietveld-tilpasningen vist. Denne modellen tilsvarer en situasjon med uordnet oksygen i basalplanet rund Fe1, og modellen viser noe forbedrete Rwp sammenlignet med **modell 1** og **modell 2**. Videre er et uordnet basalplan i

overensstemmelse med det lave magnetiske momentet på Fe1, da vi forventer at uorden svekker den magnetiske ordningen. Se Tabell 21, Tabell 22 og

Tabell 23 i **Appendiks B** for krystallografisk data for de forskjellige modellene.



Figur 64 Nøytrondiffraktogram, d -avstand mot intensitet bank 4. Rietveld-tilpasset til strukturmodell 3. Blå heltrukne linje viser differanseplottet mellom eksperimentelt og simulert diffraktogram fra Rietveld analysen. Gul vertikal stiplede linje markere refleks fra ukjent forurensing i prøven. Rwp = 2,8%.

Tabell 19 sammenliknes forskjellige parameter for de ulike modellene, her er oksidasjonstall og bindingsvalenssummene (BVS) presentert. Man kan se at teoretisk oksidasjon til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ passer best for **modell 2**, (observert 2,8 %, teoretisk for **modell 2**, 3,2 %). I tillegg er det minst forskjell i BVS for **modell 2** som også favorisere denne modellen med bakgrunn i Paulings 5 regel (mer om dette 5.3). Rwp er best for **modell 3**, men det er veldig liten forskjell på denne i de forskjellige modellene. Det antas derfor at **modell 2** er det mest korrekte modellen, men det er usikkerhet

knyttet opp til denne konklusjonen da Rietveld-tilpasningen ikke er tilfredsstillende god.

Tabell 19 Oppsummering av data fra de forskjellige strukturmodellene.

	Rwp %	Oksidasjonstall, Fe	BVS Fe1/Fe2		Teoretisk masseøkning (%) ved oksidasjon til $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$
Modell 1	3,0	2,3	1,6	3,0	4,8
Modell 2	3,0	2,7	2,8*	3,2*	3,2
Modell 3	2,8	3,0	1,9	3,2	3,9

***BVS for hydridholdige strukturer (modell 2) ble bindingsvalensparameter for fluor brukt da tabulert verdi for hydrid (H⁻) ikke ble funnet.**

5. Diskusjon

Hydridoksider utgjør en liten materialklasse med kun 55-60 kjente forbindelser (Tabell 2, **1.6**)[1]. Felles for mange av disse forbindelsene er at de er avledet fra oksider, der hydridoksidet og oksidet har likt kationgitter, men aniongittert til hydridoksidet har fått substituert noen oksidanioner med hydridanioner. Dette gjelder for eksempel forbindelsen $\text{LaSrCoH}_{0,7}\text{O}_3$, som er avledet fra LaSrCoO_4 , og La_2LiHO_3 -forbindelsen (som er studert i dette arbeidet) er avledet fra $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$ (Tabell 2, **1.6**)[1]. En utfordring med denne materialklassen er at hydrid-anionet er veldig reduktivt av natur. Dette gjør det vanskelig å stabilisere hydridoksider, og det gjør det enda vanskeligere å stabilisere dersom det i tillegg inneholder redoks-aktive kationer. Samtidig har hydridoksider begrenset termisk stabilitet, og kombinasjonen av sterkt reduktiv natur til hydridanionet og lav termisk stabilitet gjør det komplisert å syntetisere dem.

Med hensyn til hydridoksid syntese, er det kun noen få syntesemetoder som så langt har vist seg å være egnet; topotaktisk ionebytting, høytrykksyntese og kerammetoden er mest brukt. I tillegg er flukssyntese benyttet for Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) forbindelser. Blant forbindelser som inneholder redoks-aktiv kationer (De 18 første forbindelsene i Tabell 2, **1.6**) er kun høytrykksynteser og topotaktisk ionebytting rapportert (se Tabell 2, **1.6**).

I dette arbeidet har vi sett på hydridoksidene Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+2y}\text{O}_{3-(x/2)-y}$, $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ og HoHO . Valg av syntesemetode for de ulike forbindelsene har vært et viktig tema. $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ inneholder jern som er et redoks-aktivt kation. Det vanskeliggjør bruk av høye reaksjonstemperaturer og derfor ble topotaktisk ionebytting valgt som syntesemetode i dette arbeidet. Ln_2LiHO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+2y}\text{O}_{3-(x/2)-y}$ og HoHO inneholder ikke redoks-aktive kationer, og kan syntetiseres under mer robuste temperaturbetingelser. Disse forbindelsene har derfor blitt fremstilt med henholdsvis flukssyntese og kerammetode. Som en forlengelse av valg av syntesemetode er det nyttig å forstå hvordan en fase nukleerer

og gror. Til sist er det viktig å bestemme atomarrangement og dokumentere kjemisk sammensetning. For hydridoksid er det spesielt viktig å dokumenter tilstedeværelse av hydridanionet. I det følgende vil vi diskutere problematikk rundt det å forstå nukleering og vekst, bestemme kjemisk formel og strukturarrangement samt problematikk rundt syntese av hydridoksider..

5.1 In situ røntgendiffraksjon for å studere nukleering og vekst av hydridoksider

For å forstå nukleering og vekst av hydridoksider har vi i dette arbeidet sett på dannelsen av Nd_2LiHO_3 . Nd_2LiHO_3 ble valgt fremfor La_2LiHO_3 , da den trenger en lavere reaksjonstemperatur, og dermed enkelt kunne utføres i RECX røntgenlaboratoriet vårt her ved UiO. For sammenligningens skyld, ble det utført synteser *ex-situ* i autoklav og *in-situ* i safirkapillær. Fra *ex-situ* syntesene ble det fremstilt faseren prøve av Nd_2LiHO_3 og syntesen var vellykket. *In-situ*-syntesene i safirkapillær mislyktes i å reprodusere betingelsene vi hadde i autoklav, til tross for at molforholdet i reaksjonsblandingen og temperaturene under reaksjonen var lik. I forbindelse med *in-situ* studiene ble det gjennomført temperatur kalibrering av oppsettet for oppvarmingsforsøk i røntgen-instrumentet. Det må bemerkes at volumet på reaktorene, stålautoklav med tantaldigel (*ex-situ*) og safirkapillær (*in-situ*) er veldig forskjellig. Tantaldigelen har relativt sett mindre reaktorvegg per vektenhet reaksjonsblanding enn safirkapillaret, men tantaldigelen har et større død-volum i selve reaktoren. Man kan spekulere hvorvidt det faktum at de to reaktorene er laget av ulikt materiale, og hvorvidt reaktorveggen har en betydning i prosessen. Metaller har ofte en katalytisk aktivitet, men safir (Al_2O_3) er som oftest katalytisk inert (derfor brukes Al_2O_3 ofte som bæremateriale for metallkatalysatorer). En forklaring på at det ikke er samsvar i observasjoner mellom *ex-situ* og *in-situ* kan være at fasen trenger en overflate å nukleere på, og at tantal i dette tilfelle fungerer som en katalysator for nukleeringen. Hvorvidt valg av reaktormateriale er en faktor her eller ikke er per i dag uavklart. Videre, så foreligger det også en hypotese om at

hydridoksidet trenger et damptrykket av H_2 for å kunne stabiliseres. Et potensielt damptrykk av hydrogen vil nødvendigvis bli påvirket av volumet til reaktoren. Forholdet mellom død-volum og volumet som opptas av reaksjonsblandingen i kapillæret og stålautoklaven er stort. Kapillæret har indre diameter på < 1 mm, og er ca. 5 cm langt. Stålautoklaven har en indre diameter på ca. 1,5 cm og er ca. 20 cm langt. Selv om det også er forskjell på hvor mye reaksjonsblanding som finner sted i kapillæret og autoklaven er død-volumet mye større i autoklaven. Dette vil føre til at p_{H_2} er større i kapillæret. Det vil da antas at hydridoksidet burde stabiliseres lettere i kapillæret enn i autoklaven. Derfor kan det også tenkes at kapillæret aldri ble helt tett. Hvis H_2 lekker ut vil damptrykket reduseres og det kan tenkes at fasen ikke stabiliseres. Alternativet, hvis små mengder av O_2 kommer inn vil syntesen blir umulig å gjennomføre fordi O_2 vil oksidere H^- .

I videre arbeid bør valg av reaktor / kapillæret for in-situ studiene og eller metoden for å tette kapillæret revideres. Med hensyn til valg av reaktor/ kapillæret er det begrensninger når det gjelder bruk av hjemmelaboratorium, men på en synkrotron røntgendiffraksjons-strålelinje kan kapillæret av metall brukes grunnet den høye energien til røntgenstrålen. Videre kan det påpekes at kvartsglasskapillarer er uegnet for en fluks av LiCl, da LiCl vil reagere kjemisk med SiO_2 og danne silikater. *In-situ* studier som dette er et kraftfullt verktøy for å forstå nukleering og vekst av disse forbindelsene. Det er derfor viktig å fortsette metodeutvikling på dette området.

Til tross for at vi i dette arbeidet ikke lykkes med in-situ syntese av Nd_2LiHO_3 med fluks metoden, kan det trekkes noe mekanistisk innsikt ut av resultatene. Satt på spissen kan vi forvente to situasjoner:

- **Situasjon 1** – reaksjonsblandingen løses i fluksen (LiCl) – i et slikt scenario forventes at Bragg-reflekser fra reaktanter og fluks blir borte (smelter) ved reaksjonstemperaturen. Ønsket fasen nukleerer i fluksen eller på overflaten til reaktoren/digelen.
- **Situasjon 2** – reaksjonsblandingen løses kun delvis eller fullstendig i fluksen. I et slikt scenario forventes Bragg-reflekser fra reaktantene/reaktanter gjennom

hele reaksjonen, eller til reaktantene er forbruket. Ønsket fase krystalliserer på overflaten til en av reaktantene.

Fra Figur 37, Figur 39 og Figur 40 (se resultater 4.1.3), ser man fra røntgendiffraktogrammene at LiCl Bragg-refleksene blir borte ved ca. 550 °C. LiH er usynlig i røntgendiffraksjon, men LiH danner eutektikum med LiCl og smelter på ca. 550 °C (ved molforhold = 0,5) [69] som stemmer godt med observasjonene gjort i dette arbeidet. Videre ser vi at Nd₂O₃ undergår faseomvandling Nd₂O₃ (*P-3m1*) → Nd₂O₃ (*I a-3*) og løses ikke i fluksen. Det vil da være sannsynlig at vi befinner oss i Situasjon 2 (som beskrevet over), hvor ønsket fase krystalliseres på Nd₂O₃. Om dette er riktig utelukker det at metalloverflaten til reaktoren fungere som en katalysator for nukleering, som igjen kan peke i retning av at safirkapillæret ikke var fullstendig tett.

Faseomvandlingen Nd₂O₃ (*P-3m1*) → Nd₂O₃ (*I a-3*) ble også forsøkt reproduisert i muffelovn (se resultater 4.1.3). Etter 5 timers reaksjonstid ved T = 550 °C hadde ikke den trigonale modifikasjonen transformert til kubisk Nd₂O₃. Ovnseksperimentet er ikke i overensstemmelse med observasjonene gjort i flusken. Derimot samsvarer fluks eksperimentene med hva Olafsen observerer i eksperimenter der Nd₂O₂CO₃ dekomponere langsam ved 530 °C i luft. Etter 5 dager ble små mengder kubisk Nd₂O₃ observert [73]. Hvorvidt dannelse av kubisk Nd₂O₃ er viktig for nukleering av ønsket fase er uavklart.

5.2 Grad av substitusjon og mekanisme for Sr-substituert La₂LiHO₃

Det har blitt rapportert av Kobayashi et al. at Sr-substituert La₂LiHO₃ er ione-ledene for H⁻ [74]. Kobayashi et al. hadde fremstilt forbindelsene med høytrykksyntese. I kontrast til dette har ikke Fjellvåg et al. observert H⁻ transport for La₂LiHO₃ syntetisert med fluksmetoden [75]. Dette motiverer oss til å forsøke å fremstille Sr-substituerte La₂LiHO₃ med flukksyntese da dette ikke har blitt rapportert tidligere, i tillegg til at hydridoksider med vakanser er interessant som et materialer med egenskaper innen H⁻ transport.

I dette arbeidet har det blitt forsøkt å syntetisere $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$ med $x = 0, 1-0,5$ og $x = 1,0$. Fra Figur 45 og Figur 46 (4.2.1) kan man se at enhetscelledimensjonene varierer lite for $x < 0,5$, som alle er indisert med en ortorombisk enhetscelle. Prøven med nominell sammensetning $x = 1$ består av to RP1 faser; en fase som har enhetscelledimensjoner som samsvarer den ortorombiske for $x < 0,5$, og en fase som kan indiseres med en tetragonal enhetscelle. For den tetragonale fasen i $x = 1,0$ er det større forandring i enhetscelledimensjonene. Prøven med $x = 1,0$ diskuteres nærmere lengere ned. For å forklare variasjonen i enhetscelledimensjonene til den ortorombiske fasen, tar vi i bruk den mer detaljerte formelen, $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{3-(x/2)-y}$ og studerer hva som skjer ved aliovalent anionsubstitusjon og oksygen-vakansdannelse som ladningskompenserende mekanismer. I Tabell 20 er ioneradier for Sr^{2+} , La^{3+} , O^{2-} , H^- samt en anionvakans vist.

Tabell 20 Ioneradius ved koordinasjon (romertall). Sr^{2+} , La^{3+} og O^{2-} , H^- og \square^{2-} [76]

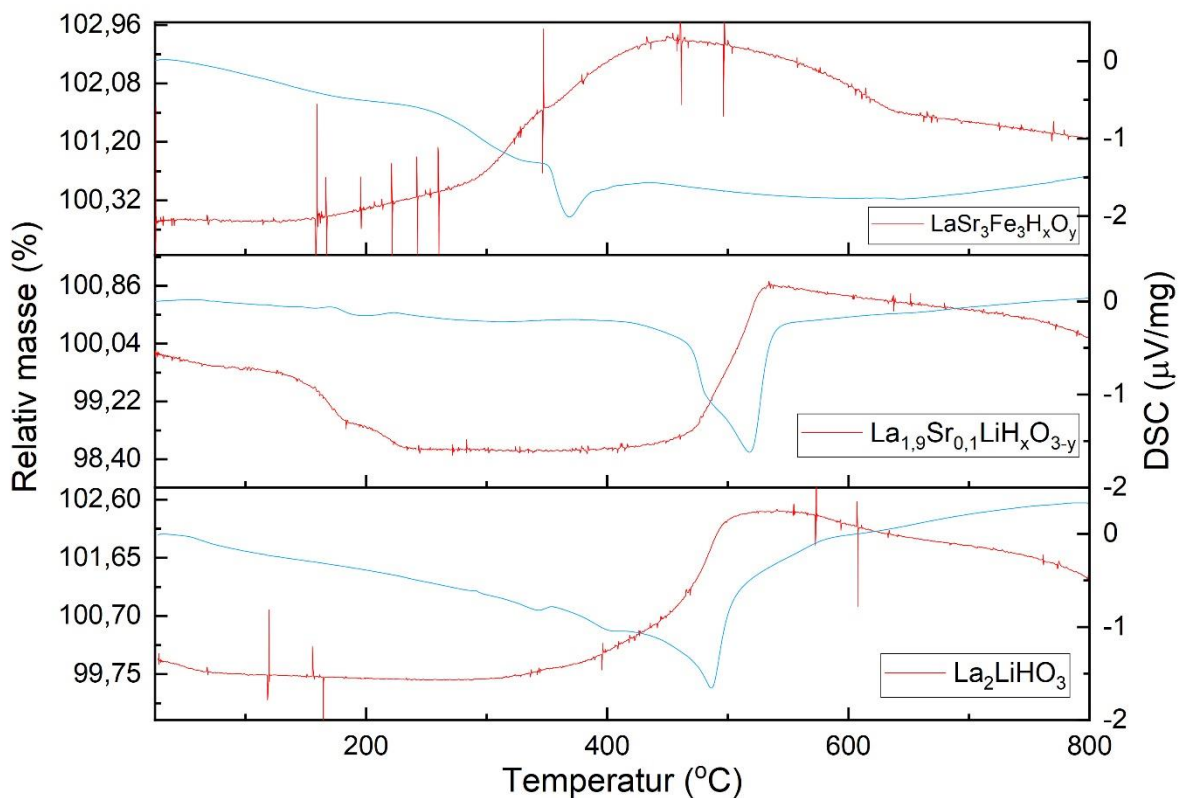
	Radius (Å)
Sr^{2+} (IX)	1.31
La^{3+} (IX)	1.216
O^{2-} (VI)	1.4
H^-	1,4
\square^{2-}	< 1.4

Ved å anta aliovalent anionsubstitusjon, $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ og $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}^-$, for $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{3-(x/2)-y}$ (det vil si vi setter $x = 0$ og $y =$ substitusjonsgrad), vil vi forvente en liten økning i enhetscellevolumet som funksjon av Sr-substitusjon med bakgrunn i ioneradiene listet i Tabell 20. Dette kaller vi aliovalent anionsubstitusjon da vi har et fullt aniongitter for denne mekanismen. Tilsvarende, hvis vi antar dannelse av oksygen-vakanser når $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$, vil $\frac{1}{2}$ O^{2-} gå ut per Sr^{2+} inn, som gir $\frac{1}{2}$ \square^{2-} . Denne situasjon vil tilsvare den vi har for aliovalent anionsubstitusjon med tanke på

enhetscellevolum og ioneradie betraktninger, da \square^{2-} , O^{2-} og H^- har tilnærmet samme radius. En liten økning i enhetscellevolum samsvarer godt med våre observasjoner for $x < 0,5$ og den ortorombiske fasen av $x = 1$ prøven. På grunn av de små endringene i enhetscelledimensjonene med Sr-substitusjonsgrad er det fordelaktig å bekrefte tilstedeværelse av Sr i Sr-substituert La_2LiHO_3 med andre metoder. Basert på dette ble det valgt å gjøre en kjemisk grunnstoffanalyse for å bestemme Sr-substitusjonsgrad. Prøven med nominell sammensetning $x = 0,5$ ble sendt til NORLAB SINTEF. Resultatene av den kjemisk analysen viste at reell kation-sammensetning for prøven var $La_{1,9}Sr_{0,1}Li$, det vil si kun 20 % av nominell Sr er inkorporert i prøven.

Videre ble H-innhold i prøven estimert ved hjelp av TGA, og prøvens sammensetning ble bestemt til å være $La_{1,9}Sr_{0,1}LiH_{1.1}O_{2,9}$. Basert på dette peker resultatene i retning av at substitusjonsmekanismen er aliovalent anionsubstitusjon da masseøkningen for oksidasjon stemmer best med den modellen.

Vi finner også støtte for denne modellen basert på termisk stabilitet. Av Figur 65, er TGA data for La_2LiHO_3 vist sammen med en korresponderende kurve for $La_{1,9}Sr_{0,1}LiH_{1.1}O_{2,9}$ (Prøven med nominell sammensetning $x = 0,5$). Dataene viser at La_2LiHO_3 dekomponerer ved lavere temperatur (485 °C) enn $La_{1,9}Sr_{0,1}LiH_{1.1}O_{2,9}$ (515 °C). Hadde vi hatt oksygenvakanse-mekanisme ville vi forventet at $La_{1,9}Sr_{0,1}LiH_{1.1}O_{2,9}$ dekomponerte ved lavere temperatur grunnet økt ionemobilitet i aniongitteret [45]. For et fult aniongitter derimot, vil det forventes at stabiliteten skal øke på grunn av at Sr^{2+} (1.31 Å) er et større kation enn La^{3+} (1.216Å). Dette på bakgrunn av observasjonene gjort av Fjellvåg et al., som viser at stabiliteten til Ln_2LiHO_3 øker med økt ioneradius på Ln ($Ln = La$ og Nd med ioneradius (1.216 Å og 1,163 Å) dekomponerer ved henholdsvis 485 °C og 390 °C) [75]. Ergo, peker både formelbestemmelse (ICP-OES og TGA) og termisk stabilitetsstudier (TGA) i retning av aliovalent anionsubstitusjon som mekanisme.



Figur 65 Sammenlikning av TGA-DSC for La_2LiHO_3 , $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_{1,1}\text{O}_{2,9}$ (nominell sammensetning $x = 0,5$) og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$. Prøven er undersøkt i temperaturområdet 25-800 °C i $p\text{O}_2 = 0,5$ atm og $p\text{N}_2 = 0,5$ atm med oppvarmingsrate på 10 °C/min. Dekomponeringstemperatur er estimert fra bunnpunktet til DSC-signalet vist i

Tabell 28 Appendiks C.

Med bakgrunn i at kun en mindre mengde Sr ble inkorporert i strukturen sammenliknet med nominell sammensetning på reaksjonsmatrisen, ble reaksjonstiden forlenget. Av Figur 48 (4.2.2) i resultatdelen ser man at enhetscelledimensjonene for $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{LiH}_x\text{O}_{3-y}$ (nominell sammensetning) ikke øker ved forlenget reaksjonstid (24 timer → 140 timer) Dette indikerer at endelig produkt med maksimal mengde Sr for de angitte syntesebetingelsene krystalliserer i løpet av

de første 24 timene av reaksjonen. For å fullstendig verifiser dette ville det vært interessant å studere reaksjonen fra 0-24 timer, og helst ved bruk av et velfungerende *in-situ* røntgendiffraksjonsoppsett

Til slutt ønsker vi å returnere til det faktum at enhetscellevolumet til Sr-substituert La_2LiHO_3 gjør et hopp for nominell sammensetning $x = 1,0$. Denne prøven ble profiltilpasset som en to-fase. Hovedfasen i prøven var den ortorombisk (*Immm*) RP1 type fasen mens bifasen var den tetragonale (*I4/mmm*) analogen. Det er rimelig å anta at den tetragonale fasen er mer rik på Sr, da den først fremkommer for prøven med høy nominell sammensetning av Sr. Til sammenlikning rapporterer Kobayashi et al. at enhetscellevolumet til den tetragonal RP1 fasen har et større enhetscellevolum enn den ortorombisk fase [74]. Det blir også rapportert tilsvarende observasjon av Fjellvåg et al. på La_2LiHO_3 , enhetscellevolumet blir større ved faseovergang fra ortorombisk \rightarrow tetragonal [77]. Den tetragonale fasen, vil jamfør Kobayashi et al., danner anionvakanser når La^{3+} substitueres med Sr^{2+} , som er motsatt av hva den ortorombiske fasen ladningskompenserer med (O^{2-} byttes ut med H^-). Det å kunne stabilisere den tetragonale anion-vakante fasen er derfor av stor interesse. En veldefinert batch av denne prøven vil være av stor interesse å studere H^- transport i hydroksider. For at vi skal lykkes med å fremstille en slik prøve, trengs en bedre forståelse av hvordan vi kan inkorporere mer Sr i kationgitteret gjennom en fluks syntese. Utfordringen henger nøye sammen med hva vi ser for den ortorombiske polymorfen.

5.3 Karakterisering av $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ basert på nøytrondiffraksjon og TGA

Som allerede nevnt innledningsvis, er valg av syntesemetode kritisk for fremstilling av hydridoksider. Sammenlikner man TGA-DSC kurvene i Figur 65 og ser på de indikerte dekomponeringstemperaturene, er det tydelig at det er forskjell på hydridoksidens termiske stabilitet med og uten redoks-aktivt kation, (515 °C for $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{LiH}_{1,1}\text{O}_{2,9}$ og 315 °C for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$). Dette har stor påvirkning på valg av

syntesemetode. Et hydridoksid på formen $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$ kan direkte avledes av det korresponderende RP3 oksidet $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$. Den enkleste måten å lage dette på vil da være å ta utgangspunkt i det allerede eksisterende kationgitter som er identisk med det vi forventer å finne i hydridoksidet. Det vil si at en syntesestrategi der det kun gjøres en topotaktisk ionebytting kan være hensiktsmessig. Dette har vist seg å fungere for $\text{LaSrCoH}_{0,7}\text{O}_3$ [17]. Basert på dette ble $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-x}$ forsøkt hydridisert ved hjelp av CaH_2 i en evakuert kvartsampulle. I tillegg til syntesen ble det fokusert på å dokumentere at H^- er inkorporert i strukturen. TGA-DSC, nøytrondiffraksjon og bindingsvolumsum (BVS) betraktninger ble benyttet.

TGA-DSC av det potensielle hydridoksidet er studert sammen med de korresponderende oksidene $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,5}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$; se Figur 57 i 4.4.3. Fra figuren kan man se at det potensielle hydridoksidet har et noe annerledes DSC signal enn de to korresponderende oksidene. DSC signalet for oksidasjonen er langt mer distinkt, og tilsvarer det vi ser for La_2LiHO_3 og $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_y\text{O}_z$ (Prøven med nominell sammensetning $x = 0,5$), se Figur 65. Videre viser TGA at $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9,5}$ og $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ikke oksiderer like mye som forventet, mens det potensielle hydridoksidet oksiderer mer enn forventet. Dette indikerer at prøven inneholder mindre oksygen enn $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$. Det er interessant å koble opp mot nøytrondiffraksjon og de tre foreslåtte strukturmodellene (se Figur 61 4.4.3). Av Tabell 18 4.4.3 ser vi at alle modellene har et lavere oksygeninnhold enn $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$. Videre er det tydelig at modellene 1 og 3 har enn langt større teoretisk masseøkning enn det som er observert ved TGA. Modell 2 derimot viser en akseptable overenstemmelse med TGA av det potensielle hydridoksidet $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{H}_x\text{O}_y$. Ingen av de tre modellene er tydelig favorisert av nøytrondiffraksjon, da inspeksjon av tilpasningene viser at disse er like, som også er reflektert i like overenstemmelsesfaktorer.

Fra BVS betraktninger finner vi jern i oksidasjonstall som vi forventer å finne jern i ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$). I modellene 1 og 3 er oksidasjonstallene til jern fornuftige, men det er stor forskjell på dem (modell 1: 1,6 og 3,0; modell 3: 1,9 og 3,2). Derimot i modell

2 er begge jern atomene i ca. samme oksidasjonstall (2,8 og 3,2). Med referanse til Paulings 5. regel, som sier at man forventer et minimalt antall forskjellige miljøer for et atom i en krystall, er modell 2 favorisert da stor forskjell i oksidasjonstrinn på de to jernatomene er uventet. Modell 2 er også den eneste modellen der H^- er inkorporert.

Basert på TGA-DSC, nøytrondiffraksjon og BVS kan man være fristet til å konkludere at det er laget et hydridoksid. Dette hydridoksidet har da jern i oksidasjonstall +3. Jernforbindelser med oksidasjonstall +3 forventer vi skal være rødlige i fargen. Dette stemmer ikke med vår prøve som er svart. Videre forventet vi at jern skulle foreligge i et lavere oksidasjonstall enn 3+, da vi har redusert prøven med CaH_2 (i $LaSrCoH_{0,7}O_3$ fremstilt på tilnærmet samme måte er Co i oksidasjonstall 2)[17]. For å kunne konkludere fullstendig på dette punktet må det gjennomføres flere eksperimenter, viktigs er kanskje TGA-MS for å verifisere tilstedeværelse av H^- gjennom dannelse av vann. Det vil også være nyttig med nøytrondiffraksjon på en faseren prøve.

5.4 Generell problematikk assosiert med syntese og karakterisering

Som nevnt innledningsvis, er det vanskelig å syntetisere hydridoksider på grunn av de reduktive egenskapene til H^- og forbindelsenes lave termisk stabilitet. I dette arbeidet har vi forsøkt å lage flere forskjellige hydridoksider, Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$), $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+2y}O_{3-(x/2)-y}$, $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ og $HoHO$. Fra resultatene ser vi noen vellykkede forsøk, men også store utfordringer og løse tråder. Spesielt positivt er det at vi har klart å inkorporere noe Sr i $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+2y}O_{3-(x/2)-y}$. Dette er helt nye resultater, men mer arbeid må utføres for å forstå mekanismene og forstå hvordan man får høyere Sr-substitusjon og muligens stimulere til en fase som har anionvakanser. Tilsvarende for $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ har vi indikasjoner på at vi har lyktes med å lage et hydridoksid. Dette vil i så fall være det første hydridoksidet som inneholder jern, men det er igjen vanskelig å dokumentere endelig at H^- er

inkorporert. Selv med nøytrondiffraksjonsdata, som har god kontrast mellom hydrogen og oksygen er det problematisk. Summen av hydrogens negative spredningslengde og oksygen sin positive gjør det vanskelig å avgjøre om en atomposisjon er uordnet hydrogen/oksygen, eller en vakans. Her er det også nødvendig med flere eksperimenter for å være sikker. Til slutt kan det nevnes at HoHO ble laget for benchmarking, og i kontrast var dette noe vi lyktes bra med. Dette peker på at når man har veldefinerte prøver, så er en full karakterisering mulig for hydridoksider.

6. Konklusjon

I denne masteroppgaven er hydridoksidene med sammensetning Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$), $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+2y}O_{3-(x/2)-y}$, $LaSr_3Fe_3H_xO_y$ og $HoHO$ forsøkt syntetisert og karakterisert.

Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Nd$) synteser (*ex-situ*) med fluks i Ta/Nb-digler i autoklaver er benchmarket. Prøver med sammensetning La_2LiHO_3 er faseren etter 0 timer ved 650 °C (oppvarming og avkjøling), mens ved 500 °C er all La_2O_3 fullstendig reagert etter 3-6 timer. Derimot for systemet Nd_2LiHO_3 , syntetisert ved 500 °C, er prøven tilnærmet faseren ved 3-6 timer, men med en liten forurensing av $LiNdO_2$. Fremstilling av Nd_2LiHO_3 ble studert med *in-situ* røntgendiffraksjon. Resultatene fra *ex-situ* studiene viste ingen indikasjoner på dannelse av ønsket fase (Nd_2LiHO_3), til tross for tilsynelatende god overensstemmelse i reaksjonsbetingelser (temperatur, oppvarmingshastighet og mengdeforhold av reaktanter) mellom *in-situ* og *ex-situ* forsøkene. I midlertid ble noen interessante funn gjort; Nd_2O_3 løste seg ikke i fluksen samtidig som at oksidet undergikk en strukturell faseomvandling (fra trigonal ($P-3m1$) \rightarrow kubisk ($Ia-3$)). Dette kan være nyttig mekanistisk informasjon for fremtidige eksperimenter. Resultatene peker i retning av at safirkapillæret ikke var fullstendig tett.

Det ble utført Sr substitusjon for $x + y = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ og $1,0$ i formelen $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+2y}O_{3-(x/2)-y}$ med flukssyntese. Slike studier er ikke tidligere rapportert. For $x + y < 0,5$ ble en ortorombisk substituert La_2LiHO_3 identifisert, og Sr substitusjonsmekanismen er aliovalent anionsubstitusjon ($La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$ i tandem med $O^{2-} \rightarrow H^-$). For $x + y = 0,5$ er kun 20% Sr inkorporert (tilsvarende $x + y = 0,1$). Videre observeres små variasjoner i enhetscelledimensjonene med økt substitusjonsgrad. Prøven med $x + y = 1$, viste god tilpasning med to faser (ortorombisk ($Immm$) og tetragonal ($I4/mmm$)) i Rietveld-tilpasning. Dette tyder på at den tetragonale varianten, stabiliseres for mer Sr-rike sammensetninger med flukssyntese.

HoHO ble fremstilt faseren ved hjelp av kerammetoden. Strukturanalyser basert på røntgendiffraksjon og nøytrondiffraksjon viser at forbindelsen tar $F-43m$ type struktur, samt at aniongitteret (H og O) er ordnet med identisk bindingsavstand for Ho-O og Ho-H. Dette avviker fra trenden, Ln -ioneradius $<$ Nd gir uordnet aniongitter.

$LaSr_3Fe_3O_{10}$ ble forsøkt konvertert til hydridoksid ved hjelp av topotaktisk ionebytting ved 400-450 °C i lukket ampulle. Per i dag er ingen hydridoksider med det redoks-aktive kationer Fe rapportert, ei heller et hydridoksid med RP3 basert krystallstruktur. En kombinert analyse av oppnådd produkt indikerer at et hydridoksid med den kjemiske formelen $LaSr_3Fe_3H_{1,07}O_{8,6}$ ble dannet og at den tar en Ruddlesden-Popper type struktur. Kombinert TGA-DSC indikerer at forbindelsen inneholder hydridioner. Strukturanalyse med en modell der H inngår i den midterste perovskittblokken i RP3-laget gir det mest rimelig oksidasjonstall på jern, samt stemmer best overens med beregnet BVS. Eksperimentene anbefales å gjentas på en fullstendig faseren prøve før eventuell publisering.

7. Perspektiv

In-situ pulver-røntgendiffraksjonsstudier kan være et godt verktøy for å forstå nukleering og vekst av forbindelser, og gjerne i kombinasjon med lav-vinkel røntgen spredning (SAXS). Den sistnevnte metoden gir informasjon om materialets struktur i nano-området, og vil derfor kunne gi informasjon om nukleene som dannes. Pulver-røntgendiffraksjon krever at objektet ikke er i nano-området og at forbindelsen har langtrekkende orden. For å få innsikt i nukleering- og vekstmekanismene til Nd_2LiHO_3 bør man derfor fortsette metodeutviklingen av *in-situ* pulver-røntgendiffraksjonsoppsettet. Per i dag er hovedproblemet at man ikke finner indikasjoner på dannelse av Nd_2LiHO_3 til tross for at reaksjonstemperatur samt mengdeforhold mellom reaktanter og fluks samsvarer med hva som er brukt i *ex-situ* synteser. Basert på dette er det fristende å starte det videre arbeidet med å vurder valg av kapillærmateriale, samt hvorvidt det er mulig å få det gasstett. Safir har vært benyttet i arbeidet, og i utgangspunktet er det naturlig å utforske dette videre. Tokomponent limet som ble brukt i forseglingen kan også være grunnen til lekkasje, så dette kan også revurderes. I tillegg burde det verifiseres/avkrefte hvorvidt digelmaterialet fra *ex-situ* eksperimentene har en katalytisk effekt på nukleeringen. Dette gjøres enkelt ved å tilsette reaksjonsblandingen i safir kapillaret litt tantalspon før oppvarming. Når *in-situ* diffraksjonsoppsettet fungerer kan man deretter vurder om man skal overføre kompetansen til også å ekspandere eksperimentene til å innebefatte SAXS målinger. Kombinasjonen av *in-situ* SAXS og *in-situ* XRD vil i kombinasjon tillate oss å følge prosessen fra nukleer dannes og til det etter hvert gror til en krystallitt som kan detekteres med røntgendiffraksjon.

For Sr substituert La_2LiHO_3 aktiviteten bør det i første omgang fokuseres å etablere reaksjonsbetingelser som gir mulighet for betydelig høyere substitusjonsgrad. I følge Kobayashi et al. kan man inkorporere $y + x = 1$ i $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+2y}\text{O}_{3-(x/2)-y}$ gjennom høytrykksynteser, og tilsvarende substitusjonsgrad burde derfor være mulig med fluksmetoden [3]. I vår arbeid har det vist seg at reaksjonstiden har liten innvirkning

på Sr-substitusjonsgraden. Basert på dette vil det være naturlig å fokusere på andre synteseparameter som valg av reaktanter, syntesetemperatur og fluksen. LiH kan for eksempel byttes med SrH₂ for å øke konsentrasjoner av Sr i reaksjonsblandingen. Det har vist seg at høy konsentrasjon av Sr i reaksjonsblandingen har en positiv effekt på substitusjonsgraden ($x+y = 1.0$ stabiliserte Sr rik tetragonal fase). Videre kan et større temperaturintervall utforskes, La₂LiHO₃ syntetiseres faserent fra 500 °C til 750 °C [75]. I tillegg kan eutektiske flukser utforskes for å oppnå økt ionemobilitet ved lav temperatur. Her ligger alt til rette for eksperimenter hvor substitusjonsgrad testes mot reaksjonstemperatur.

Hovedfokuset i det videre arbeidet burde ligge på å stabilisere den tetragonale fasen. Denne fasen er interessant da det kan tenkes at den aliovalente kationsubstitusjonen ladningskompenseres med hensyn til anioner med å danne anionvakanser istedenfor aliovalent anionsubstitusjon, som den ortorombiske polymorfen gjør. Videre bør substitusjonsmekanismene for både den ortorombiske og tetragonale fase verifiseres.

Fremstilling av HoHO er den minst krevende syntesen gjennomført i dette arbeidet, og fremstilling av andre LnHO forbindelser er mulig med samme metode. Oppbygningen av kationgitteret, kombinert med uparede *f*-elektroner på Ln gjør denne materialklassen til mulige frustrerte magneter, noe som ikke er verifisert eksperimentelt. Videre kan det være mulig å lage vakansholdige derivater, som potensielt kan være anionledere.

Til slutt burde en faseren prøve av LaSr₃Fe₃H_xO_y fremstilles og nøytrondiffraksjonen bør gjentas. I tillegg burde det gjøres TGA-DSC-MS for å verifisere/avkrefte tilstedeværelse av hydrogen gjennom dannelse av vann. Dette er eksperimenter, om suksessfulle, kan gi grunnlag for å publisere et helt nytt medlem til hydridoksidfamilien. Forbindelsen vil da være spesiell på to måter; den vil være det første hydridoksidet som har en krystallstruktur som er avledet av RP3 samt at jern ikke inngår som grunnstoff i noen av de andre hydridoksidene som er rapportert.

8. Referanser

1. Fjellvåg, Ø.S., i. Universitetet i Oslo Kjemisk, and f. Universitetet i Oslo Det matematisk-naturvitenskapelige, *Oxyhydrides : synthesis, crystal structure and properties*. 2019, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo: Oslo.
2. Kageyama, H., et al., *Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions*. Nat Commun, 2018. **9**(1): p. 772-772.
3. Kobayashi, G., et al., *Pure H- conduction in oxyhydrides*. Science, 2016. **351**(6279): p. 1314-1317.
4. Mitchell, R.H., *Perovskites : modern and ancient*. 2002, Thunder Bay, Ont: Almaz Press.
5. Liu, Q., et al., *Microscopic Mechanism Study of 4f Electrons' Positive Effect on the Enhanced Proton Conduction in a Pr-Doped BaCeO3 Electrolyte*. J. Phys. Chem. C, 2020. **124**(39): p. 21232-21241.
6. Huang, D., et al., *Intermediate temperature electrochemical properties of lutetium-doped SrCeO3/SrZrO3-molten carbonate composite electrolyte*. Ceramics international, 2019. **45**(8): p. 10149-10153.
7. Badwal, S.P.S., S. Giddey, and C. Munnings, *Hydrogen production via solid electrolytic routes*. Wiley interdisciplinary reviews. Energy and environment, 2013. **2**(5): p. 473-487.
8. Beauger, A., J.C. Mutin, and J.C. Niepce, *Role and behaviour of orthotitanate Ba2TiO4 during the processing of BaTiO3 based ferroelectric ceramics*. Journal of materials science, 1984. **19**(1): p. 195-201.
9. Kostyukhin, E.M., et al., *Hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO3 catalyst for N2O decomposition*. Journal of the American Ceramic Society, 2021. **104**(1): p. 492-503.
10. Yang, G.Y., et al., *Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO3. Part II—insulation resistance degradation under applied dc bias*. Journal of applied physics, 2004. **96**(12): p. 7500-7508.
11. Jiang, L., et al., *Synthesis and magnetic properties of nanocrystalline Gd3Fe5O12 and GdFeO3 powders prepared by sol-gel auto-combustion method*. Materials research bulletin, 2018. **104**: p. 92-96.

-
12. Rodriguez, J. and A. Lazo, *Synthesis of YBCO superconductor by the method of combustion reaction in solution*, in *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018, IOP Publishing. p. 12029.
 13. Zgonik, M., et al., *Materials constants of KNbO₃ relevant for electro- and acousto-optics*. *Journal of applied physics*, 1993. **74**(2): p. 1287-1297.
 14. Ramos-Terrón, S., et al., *Relaxing the Goldschmidt Tolerance Factor: Sizable Incorporation of the Guanidinium Cation into a Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite*. *Chem. Mater*, 2020. **32**(9): p. 4024-4037.
 15. Zhang, Y., et al., *Preparation and characterization of La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄/La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ superconducting bilayers*. *Powder Diffr*, 2013. **28**(S1): p. S7-S11.
 16. Wells, A.F., *Structural inorganic chemistry*. 5th ed. ed. 1984, Oxford: Clarendon Press.
 17. Hayward, M.A., et al., *The Hydride Anion in an Extended Transition Metal Oxide Array: LaSrCoO₃H_{0.7}*. *Science*, 2002. **295**(5561): p. 1882-1884.
 18. Bowman, A., J.B. Claridge, and M.J. Rosseinsky, *Anion Composition Control and Magnetic Short- and Long-Range Order in Transition Metal Oxide Hydrides*. *Chem. Mater*, 2006. **18**(13): p. 3046-3056.
 19. Helps, R.M., N.H. Rees, and M.A. Hayward, *Sr₃Co₂O_{4.33}H_{0.84}: An Extended Transition Metal Oxide-Hydride*. *Inorg. Chem*, 2010. **49**(23): p. 11062-11068.
 20. Sakaguchi, T., et al., *Oxyhydrides of (Ca,Sr,Ba)TiO₃ Perovskite Solid Solutions*. *Inorg. Chem*, 2012. **51**(21): p. 11371-11376.
 21. Yamamoto, T., et al., *An Antiferro-to-Ferromagnetic Transition in EuTiO_{3-x}H_x Induced by Hydride Substitution*. *Inorganic chemistry*, 2015. **54**(4): p. 1501-1507.
 22. Hernandez, O.J., et al., *Site Selectivity of Hydride in Early-Transition-Metal Ruddlesden–Popper Oxyhydrides*. *Inorg. Chem*, 2018. **57**(17): p. 11058-11067.
 23. Denis Romero, F., et al., *Strontium Vanadium Oxide–Hydrides: “Square-Planar” Two-Electron Phases*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014. **53**(29): p. 7556-7559.
 24. Bang, J., et al., *Hydrogen Ordering and New Polymorph of Layered Perovskite Oxyhydrides: Sr₂VO_{4-x}H_x*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(20): p. 7221-7224.

-
25. Katayama, T., et al., *Topotactic synthesis of strontium cobalt oxyhydride thin film with perovskite structure*. AIP advances, 2015. **5**(10): p. 107147-107147-7.
 26. Onozuka, T., et al., *Formation of defect-fluorite structured NdNiOxHy epitaxial thin films via a soft chemical route from NdNiO3 precursors*. Dalton Trans, 2016. **45**(3): p. 12114-12118.
 27. Tassel, C., et al., *High-Pressure Synthesis of Manganese Oxyhydride with Partial Anion Order*. Angew Chem Int Ed Engl, 2016. **55**(33): p. 9667-9670.
 28. Goto, Y., et al., *Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO₂H*. Inorg Chem, 2017. **56**(9): p. 4840.
 29. Takeiri, F., et al., *Ba₂ScHO₃: H⁻ Conductive Layered Oxyhydride with H⁻ Site Selectivity*. Inorg. Chem, 2019. **58**(7): p. 4431-4436.
 30. Jin, L., et al., *LaSr₃NiRuO₄H₄: A 4d Transition-Metal Oxide-Hydride Containing Metal Hydride Sheets*. Angewandte Chemie (International ed.), 2018. **57**(18): p. 5025-5028.
 31. Yamashita, H., et al., *Chemical Pressure-Induced Anion Order-Disorder Transition in LnHO Enabled by Hydride Size Flexibility*. J. Am. Chem. Soc, 2018. **140**(36): p. 11170-11173.
 32. Zapp, N. and H. Kohlmann, *The lanthanide hydride oxides SmHO and HoHO*. Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences, 2018. **73**(8): p. 535-538.
 33. Ueda, J., et al., *Preparation, electronic structure of gadolinium oxyhydride and low-energy 5d excitation band for green luminescence of doped Tb³⁺ ions*. Journal of materials chemistry. C, Materials for optical and electronic devices, 2018. **6**(28): p. 7541-7548.
 34. Malaman, B. and J.F. Brice, *Etude structurale de l'hydruro-oxyde LaHO par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons*. Journal of solid state chemistry, 1984. **53**(1): p. 44-54.
 35. *Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth-Activated Sr_{3-x}AxAlO₄H (A = Ca, Ba; x = 0, 1): New Members of Aluminate Oxyhydrides*. Inorganic chemistry, 2020. **59**(20): p. 15384-15393.
 36. Nawaz, H., et al., *Synthesis and H⁻ conductivity of a new oxyhydride Ba₂YHO₃ with anion-ordered rock-salt layers*. Chemical communications (Cambridge, England), 2020. **56**(71): p. 10373-10376.
-

-
37. Schwarz, H., *Neuartige Hydrid-Oxide der Seltenen Erden: Ln₂LiHO₃ mit Ln = La, Ce, Pr und Nd*. 1991.
 38. Iwasaki, Y., et al., *Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of hydride ion-conducting Ln₂LiHO₃ (Ln = La, Pr, Nd) oxyhydrides*. Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability, 2018. **6**(46): p. 23457-23463.
 39. WATANABE, e.a., *Ambient Pressure Synthesis and H⁻ Conductivity of LaSrLiH₂O₂*. Electrochemistry, 2017.
 40. Huang, B. and J.D. Corbett, *Ba₃AlO₄H: Synthesis and Structure of a New Hydrogen-Stabilized Phase*. Journal of solid state chemistry, 1998. **141**(2): p. 570-575.
 41. Jehle, M., et al., *The 'sub' metallide oxide hydrides Sr₂₁Si₂O₅H_{12+x} and Ba₂₁M₂O₅H_{12+x} (M=Zn, Cd, Hg, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi)*. Journal of alloys and compounds, 2015. **623**: p. 164-177.
 42. Huang, B. and J.D. Corbett, *Ba₂₁Ge₂O₅H₂₄ and Related Phases. A Corrected Structure Type and Composition for a Zintl Phase Stabilized by Hydrogen*. Inorg. Chem, 1998. **37**(8): p. 1892-1899.
 43. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*. 3rd compl. rev. and enl. ed. 2012, Weinheim: Wiley.
 44. Fjellvåg, Ø.S., et al., *New Insights into Hydride Bonding, Dynamics, and Migration in La₂LiHO₃ Oxyhydride*. J. Phys. Chem. Lett, 2018. **9**(2): p. 353-358.
 45. Fjellvåg, Ø.S., et al., *A combined deep inelastic neutron scattering and ab initio lattice dynamics study of the hydride anion dynamics and bonding in La₂LiHO₃ oxyhydride*. Journal of Physics Communications, 2019. **3**(10): p. 103002.
 46. Bai, Q., et al., *First-Principles Study of Oxyhydride H⁻ Ion Conductors: Toward Facile Anion Conduction in Oxide-Based Materials*. ACS Appl. Energy Mater, 2018. **1**(4): p. 1626-1634.
 47. Liu, X., et al., *Highly Correlated Hydride Ion Tracer Diffusion in SrTiO_{3-x}H_x Oxyhydrides*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(11): p. 4653-4659.
 48. Fjellvåg, Ø.S., et al., *Crystal structure of LaSr₃Fe₃O₉ and its phase relation with LaSr₃Fe₃O₁₀*. Journal of solid state chemistry, 2019. **275**: p. 56-62.
-

-
49. Øygarden, V., et al., *Crystal Structure of LaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O*. Inorg. Chem, 2016. **55**(15): p. 7630-7636.
 50. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba₂La₂Cu₃O₇ system*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986. **64**(2): p. 189-193.
 51. Cava, R.J., et al., *Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite Ba₂YCu₃O_{9-δ}*. Physical review letters, 1987. **58**(16): p. 1676-1679.
 52. Kimura, T., *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*. 2011, IntechOpen.
 53. Kobayashi, Y., et al., *An oxyhydride of BaTiO₃ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity*. Nat Mater, 2012. **11**(6): p. 507-511.
 54. Pechini, M.P., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, in *United states patent office*. 1963: USA.
 55. White, G.K. and J.G. Collins, *Thermal expansion of copper, silver, and gold at low temperatures*. Journal of low temperature physics, 1972. **7**(1-2): p. 43-75.
 56. Leng, Y., *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 1. Aufl., 2nd ed. ed. 2009, Weinheim: Weinheim: Wiley.
 57. Als-Nielsen, J. and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*. 2. Aufl. ed. 2011, New York: New York: Wiley.
 58. Kenney, J.P.L., H. Veeramani, and D.S. Alessi, *Analytical Geomicrobiology: A Handbook of Instrumental Techniques*. 2019, Cambridge: Cambridge: Cambridge University Press.
 59. Ederth, T., *Neutrons for scattering: What they are, where to get them, and how to deal with them*. EPJ Web of conferences, 2018. **188**: p. 1002.
 60. Petříček, V., M. Dušek, and L. Palatinus, *Crystallographic Computing System JANA2006: General features*. Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline materials, 2014. **229**(5): p. 345-352.
 61. Coelho, A.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.

-
62. Haines, P.J. and C. Royal Society of, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, in *Thermal analysis and calorimetry*. 2002, Royal Society of Chemistry: Cambridge.
 63. *Thermogravimetric Analysis TG 209 F3 Tarsus*®. 2020 [cited 2020 11.9.2020]; Available from: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermogravimetric-analysis/tg-209-f3-tarsus/>.
 64. Hitachi, *Let's Familiarize Ourselves with the SEM!*,. 2013, Hitachi high-Tech: Japan.
 65. ICSD. FIZ Karlsruhe.
 66. Iqbal, M., et al., *Lithium ion conduction in doped LaLiO₃ system*. Solid state ionics, 2016. **285**: p. 33.
 67. ImageJ. *ImageJ.net*. 2020 [cited 2020].
 68. Spreadborough, J. and J.W. Christian, *High-temperature X-ray diffractometer*. Journal of scientific instruments, 1959. **36**(3): p. 116-118.
 69. Johnson, C.E. and E.J. Hathaway, *Lithium hydride systems: solid-liquid phase equilibria for the ternary lithium hydride-lithium chloride-lithium iodide system*. J. Chem. Eng. Data, 1969. **14**(2): p. 174-175.
 70. Zapp, N., H. Auer, and H. Kohlmann, *YHO, an Air-Stable Ionic Hydride*. Inorg. Chem, 2019. **58**(21): p. 14635-14641.
 71. Smith, R.I., et al., *The upgraded Polaris powder diffractometer at the ISIS neutron source*. Review of scientific instruments, 2019. **90**(11): p. 115101-115101.
 72. Barrier, N., et al., *Ferrite Sr₃NdFe₃O₉: An Original Intergrowth between the Brownmillerite and K₂NiF₄-type Structures*. Chem. Mater, 2005. **17**(26): p. 6619-6623.
 73. Olafsen, A., *Structure and stability of rare earth oxide carbonates. Properties of Nd-based RP oxides*. University of Oslo, 1999. **Thesis**.
 74. Kobayashi, G., et al., *Pure H⁻ conduction in oxyhydrides*. Science, 2016. **351**(6279): p. 1314-1317.
 75. Fjellvåg, Ø.S., et al., *Advances in the LiCl salt flux method and the preparation of phase pure La_{2-*x*}Nd_{*x*}LiHO₃ (0 ≤ *x* ≤ 2) oxyhydrides*. Chem Commun (Camb), 2019. **55**(26): p. 3817-3820.
-

-
76. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
77. Fjellvåg, Ø.S., et al., *Thermal and Structural Aspects of the Hydride-Conducting Oxyhydride La₂LiHO₃ Obtained via a Halide Flux Method*. Inorg. Chem, 2017. **56**(18): p. 11123-11128.

Appendiks A

```
'''===== GENERIC FILE FOR RIETVELD HALLVARD - La2LiH03 =====

' fit quality
r_wp 19.3478059 r_exp 11.2714909 r_p 14.6181695 r_wp_dash 25.8600924
r_p_dash 21.0305808 r_exp_dash 15.065367 weighted_Durbin_Watson 0.786264619
gof 1.71652588

'Convergence criteria
iters 100000
chi2_convergence_criteria 0.001
do_errors

'===== MACROS =====
macro filename [HRT_La2LiH03_650C_140t] ''' This is the filename

'===== DEFINE TICS HEIGHT =====
prm tic_value_one = -400;
prm tic_value_two = -500;
prm tic_value_three = -600;
prm tic_value_four = -700;
'===== DEFINE PHASES =====
#define La2LiH03
#define LiCl
'#define La2O3
'#define LaHO

#define output

#define simpleaxialmode
'#define fundamental_RECX2          ''' use for including
instrumental peak shape

#define Morad          ' Mo instrument with Ka1 and Ka2
'#define Curad        ' Cu instrument with Ka1

''''''''''Defined lattice parameters and other parameters

'La2LiH03
prm lpa = 3.5692          ;: 3.56834`_0.00015
prm lpb = 3.7644          ;: 3.75956`_0.00016
prm lpc = 12.968          ;: 12.98781`_0.00054

'LiCl
prm lp_LiCl = 5.1388      ;: 5.15963`_0.00100
```

```

'La203
prm lpa_La203 = 3.94;; 3.94000`
prm lpc_La203 = 6.13;; 6.13000`

'La203
prm lpa_LaH0 = 8.074;; 8.07400`
prm lpc_LaH0 = 5.739;; 5.73900`

'thermal displacement parameter
prm beq_all = 0.67138;; 0.08432`_0.05677

'simle axial mode - gives asymeric peakshape for Mo radiation and other
instruments
prm axial 5.55267`_0.12193 min 0.0001 max 50

'Information for diffraction pattern and instrument
xdd ##filename##.raw
    x_calculation_step = Yobs_dx_at(Xo); convolution_step 4
    bkg @ 29.6389514`_0.403265082 -12.7320834`_0.638247227
14.500413`_0.541359 -8.86563512`_0.525225375 4.73841238`_0.48146468 -
0.271323479`_0.472349055 0.522424696`_0.447381046 -0.531382079`_0.446231652
0.652419079`_0.419049226 -1.55823523`_0.411831816 1.05047896`_0.362057975
1.35626744`_0.374042654

#ifdef Morad
    'Mo instrument Mo Ka2
    LP_Factor(!th2_monochromator, 0)
    MoKa2(0.0001)
#endif
#ifdef Curad
    'Cu rad from instruments
    LP_Factor(!th2_monochromator, 27.26)
    CuKa1(0.0001)
#endif

    Zero_Error(zero, 0.02455`_0.00090)

''' Correction for capillary absorption
prm !packing_density 0.50 min 0.1 max 1.0
                                                                    'typically 0.2 to 0.5
prm !capdia 0.25

    'capillary diameter in mm
prm !linab = Get(mixture_MAC) Get(mixture_density_g_on_cm3);:
    216.73937`_4.51873
                                                                    'in cm-1
prm muR = (capdia/20)*linab*packing_density;
Cylindrical_I_Correction(muR)

'' FUNDAMENTAL PARAMETERS FOR RECX 2
#ifdef fundamental_RECX2
    Rp 280
    Rs 280
    Simple_Axial_Model( 15.93147056)

```

```

#endif

'=====  

STRUCTURE INFORMATION  

=====  

'=====  

PHASE 1 - La2LiH03  

=====  

#ifdef La2LiH03  

  str  

    space_group Immm  

    phase_name La2LiH03  

    a = lpa ;: 3.568343`_0.000151  

    b = lpb ;: 3.759565`_0.000158  

    c = lpc ;: 12.987806`_0.000544  

    site La1 x 0 y 0 z 0.36368 occ La+3 1  

    beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677  

    site O1 x 0.5 y 0 z 0.5 occ O-2 1  

    beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677  

    site O2 x 0 y 0 z 0.18306 occ O-2 1  

    beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677  

    site Li1 x 0 y 0 z 0 occ Li+1 1  

    beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677  

    site H1 x 0.5 y 0 z 0 occ H-1  

  1 beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677  

    scale @ 0.000101956494`_1.514e-005  

    r_bragg 4.98262071  

    LVol_FWHM_CS_G_L(1, 43.85662`_1.54674, 0.89, 60.91187`_2.66640,  

    csgc, 511.18008`_469.35887_LIMIT_MIN_0.3, cslc, 69.79952`_1.93307)  

#ifdef simpleaxialmode  

    circles_conv = -.5 57.2957795130823 ( (axial) / Rs)^2 / Tan(2  

    Th);  

    ''' This is simple axial mode  

#endif  

    weight_percent wp_La2LiH03 92.224`_1.534  

    cell_mass cm_La2LiH03 667.516  

    cell_volume cv_La2LiH03  

    174.237`_0.013  

    prm lvol_calc = 1 / Voigt_Integral_Breadth_GL(1/csgc, 1/cslc);:  

    43.85662`_1.54674  

    ''' This is crystallite size  

#ifdef output  

    Out_CIF_STR(##filename##.cif)  

    Out_Riet_OSF_2th_Yobs_Ycalc_diff(Riet_##filename##.txt)  

    Tics_D_Q_OSF(Tics_##filename##_La2LiH03.txt, tic_value_one)  

#endif  

#endif  

'=====  

PHASE 2 - LiCl  

=====  

#ifdef LiCl  

  str  

    space_group Fm-3m  

    phase_name LiCl

```

```

        Cubic( =lp_LiCl);
        site Li      x 0          y 0          z 0
occ Li+1 1          beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677
        site Cl      x 0.5        y 0.5        z 0.5          occ Cl-
1 1          beq = beq_all;: 0.08432`_0.05677

        scale @ 4.29265001e-005`_6.624e-006
        r_bragg 4.24594318
        TCHZ_Peak_Type(pk_u_3,-0.97216`_9.43657_LIMIT_MIN_-1,pk_v_3, -
0.96780`_3.42730_LIMIT_MIN_-1,pk_w_3, 0.13241`_0.28273,!pk_z_3, 0.0000,pk_y_3,
0.24692`_0.26676_LIMIT_MIN_0.0001,!pk_x_3, 0.0000)
#ifdef simpleaxialmode
        circles_conv = -.5 57.2957795130823 ( (axial) / Rs)^2 / Tan(2
Th);
        ''' This is simple axial mode
#endif

        weight_percent          wp_LiCl
7.776`_1.534
        cell_mass                  cm_LiCl
169.576
        cell_volume                cv_LiCl
137.359`_0.080
#ifdef output
Tics_D_Q_OSF(Tics_##filename##_LiCl.txt, tic_value_two)
#endif
#else
prm  wp_LiCl      = 0      ;:      0.00000
prm  cm_LiCl      = 1      ;:      1.00000
#endif

'==== PHASE 3 - La2O3 ====
#ifdef La2O3
str
        space_group P-3m1
        phase_name La2O3
        a =lpa_La2O3;: 3.931044_0.175924
        b =lpa_La2O3;: 3.931044_0.175924
        c =lpc_La2O3;: 6.122028_0.221052
        al 90
        be 90
        ga 120
        site La1          x =1/3;    y =2/3;    z 0.24606
occ La+3 1          beq = beq_all;: -2.42352_1.04819
        site O1          x =1/3;    y =2/3;    z 0.645
occ O-2 1          beq = beq_all;: -2.42352_1.04819
        site O2          x 0          y 0
0          occ O-2 1          beq = beq_all;: -
2.42352_1.04819

        scale @ 3.1021255e-005_0.0001787
        r_bragg 10.9367623

```

```

        TCHZ_Peak_Type(pku_2, 2.00000_590.99198_LIMIT_MIN_-1,pkv_2,
2.00000_337.77663_LIMIT_MIN_-1,pkw_2, 2.00000_34.10321_LIMIT_MIN_-1,!pkz_2,
0.0000,pky_2, 0.36406_52.86408_LIMIT_MIN_0.0001,!pkx_2, 0.0000)
#ifdef simpleaxialmode
        circles_conv = -.5 57.2957795130823 ( (axial) / Rs)^2 / Tan(2
Th);
        ''' This is simple axial mode
#endif

        weight_percent          wp_La203          2.370_27.178
        cell_mass                cm_La203
325.809
        cell_volume              cv_La203
81.930_7.907
#ifdef output
Tics_D_Q_OSF(Tics_##filename##_La203.txt, tic_value_three)
#endif
#else
prm   wp_La203      = 0      ;:      0.00000`
prm   cm_La203     = 1      ;:      1.00000`
#endif

'==== PHASE 4 - LaHO ====
#ifdef LaHO
    str
        space_group P4/nmm:2
        phase_name LaHO
        a =lpa_LaHO;: 8.123280
        b =lpa_LaHO;: 8.123280
        c =lpc_LaHO;: 5.728208
        al 90
        be 90
        ga 90
        site La1          x =1/2;      y =1/4;      z 0
occ La+3 1              beq = beq_all;: -0.08522
        site La2          x =1/4;      y =1/4;      z 0.959
occ La+3 1              beq = beq_all;: -0.08522
        site La3          x 0          y 0          z
=1/2; occ La+3 1          beq = beq_all;: -0.08522
        site O1          x =1/4;      y 0.501      z 0.747
occ O-2 1              beq = beq_all;: -0.08522
        site H1          x =1/4;      y 0.505      z
0.268 occ O-2 1          beq = beq_all;: -0.08522

        scale @ 3.24585905e-008
        r_bragg 11.7428397

        TCHZ_Peak_Type(pku_2,-0.11556,pkv_2, 0.07530,pkw_2, -
0.00862,!pkz_2, 0.0000,pky_2, 0.23039,!pkx_2, 0.0000)
#ifdef simpleaxialmode
        circles_conv = -.5 57.2957795130823 ( (axial) / Rs)^2 / Tan(2
Th);
        ''' This is simple axial mode
#endif

        weight_percent          wp_LaHO          0.123

```

```

        cell_mass                cm_LaHO
2200.667
        cell_volume              cv_LaHO
377.991
#ifdef output
Tics_D_Q_OSF(Tics_##filename##_LaHO.txt, tic_value_four)
#endif
#else
prm  wp_LaHO      = 0    ;;    0.00000`
prm  cm_LaHO     = 1    ;;    1.00000`
#endif

#ifdef output
prm sum_mp = wp_La2LiH03 + wp_LiCl + wp_La203;; 100.00000`_0.00000

prm molp_La2LiH03 = (wp_La2LiH03/(cm_La2LiH03/2))/sum_mp*100000 ;;
276.31903`_4.59498
prm molp_LiCl      = (wp_LiCl/(cm_LiCl/4))/sum_mp*100000
;: 183.42863`_36.17521
prm molp_La203    = (wp_La203/cm_La203)/sum_mp*100000           ;;
0.00000`_0.00000

prm sum_molp = molp_La2LiH03 + molp_LiCl + molp_La203;; 459.74766`_31.58023

prm norm_molp_La2LiH03 = molp_La2LiH03/ sum_molp *100 ;;
60.10233`_5.12769
prm norm_molp_LiCl     = molp_LiCl / sum_molp *100 ;;
39.89767`_5.12769
prm norm_molp_La203    = molp_La203 / sum_molp *100 ;;
0.00000`_0.00000

prm sum_norm_molp = norm_molp_La2LiH03 + norm_molp_LiCl + norm_molp_La203;;
100.00000`_0.00000

prm sum_molp_prod = molp_La2LiH03 + molp_La203;; 276.31903`_4.59498

prm norm_molp_prod_La2LiH03 = molp_La2LiH03/ sum_molp_prod *100 ;;
100.00000`_0.00000
prm norm_molp_prod_La203    = molp_La203 / sum_molp_prod *100
;: 0.00000`_0.00000

prm sum_norm_molp_prod = norm_molp_La2LiH03 + norm_molp_LiCl +
norm_molp_La203;; 100.00000`_0.00000

out  Results_##filename##.txt 'append
      Out_String("Fit values:\n")
      Out_String(" R_wp  ")
      Out(Get(r_wp) , " %11.5f")
      Out_String(" R_exp ")
      Out(Get(r_exp) , " %11.5f")
      Out_String(" gof  ")
      Out(Get(gof) , " %11.5f\n")
#endif La2LiH03

```

```

        Out_String("Phase 1: La2LiH03\n")
        Out_String(" Lattice parameters in AA:\n")
        Out( lpa          , " %11.5f"          , "tError:
%11.5f/n")
        Out( lpb          , " %11.5f"          , "tError:
%11.5f/n")
        Out( lpc          , " %11.5f"          , "tError:
%11.5f/n")
        Out_String(" Weight- and molar-fraction:\n")
        Out( wp_La2LiH03          , " %11.5f")

        Out( norm_molp_La2LiH03          , " %11.5f\n")
        Out_String(" Crystallite size from TOPAS in nm:\n")
        Out( lvol_calc          , " %11.5f\n")
    #endif
    #ifdef LiCl
        Out_String("Phase 2: LiCl\n")
        Out_String(" Lattice parameters in AA:\n")
        Out( lp_LiCl          , " %11.5f\n")
        Out_String(" Weight- and molar-fraction:\n")
        Out( wp_LiCl          , " %11.5f")

        Out( norm_molp_LiCl          , " %11.5f\n")
    #endif
    #ifdef La2O3
        Out_String("Phase 2: La2O3\n")
        Out_String(" Lattice parameters in AA:\n")
        Out( lpa_La2O3          , " %11.5f")

        Out( lpc_La2O3          , " %11.5f\n")
        Out_String(" Weight- and molar-fraction:\n")
        Out( wp_La2O3          , " %11.5f")

        Out( norm_molp_La2O3          , " %11.5f\n")
    #endif
    #ifdef La2LiH03
        Out_String("Product analysis\n")
        Out_String(" Molar-fraction:\n")
        Out_String("          La2LiH03: ")
        Out( norm_molp_prod_La2LiH03          , "
%11.5f")
        Out_String("          La2O3: ")
        Out( norm_molp_prod_La2O3          ,
" %11.5f\n")
    #endif

        Out_String("Tests:\n")
        Out_String(" Sum of molar fractions (should be 100):\n")
        Out( sum_norm_molp          , " %11.5f\n")
        Out_String(" Sum of molar fractions for products (should be
100):\n")
        Out( sum_norm_molp_prod          , " %11.5f")
    #endif

```

Appendiks B

Tabell 21 Krystallografisk data for Model 1. Enhetscelleparameter $a = 5,4871$, $b = 5,4871$ og $c = 28,2909$. Magnetisk moment, Fe1 $x = -1,60$, $y = 0$, $z = 0$ og Fe2 $x = 3,08$, $y = 0$, $z = 0$

Atom	x	y	z	Okkupasjon	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
La1	0.00000	0.57885	0.00000	0.250	0.007
Sr1	0.00000	0.57885	0.00000	0.750	0.007
La2	0.00000	0.70212	0.00000	0.250	0.002
Sr2	0.00000	0.70212	0.00000	0.750	0.002
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	0.047
Fe2	0.00000	0.14441	0.00000	1.000	0.003
O1	-0.25000	0.13902	-0.25000	1.000	0.012
O2	0.00000	0.06327	0.00000	0.822	0.012
O3	0.00000	0.21143	0.00000	1.000	0.012
O4	-0.25000	0.00000	-0.25000	0.124	0.012

Tabell 22 Krystallografisk data for Model 2. Enhetscelleparameter $a = 5,4871$, $b = 5,4871$ og $c = 28,2909$. Magnetisk moment, Fe1 $x = -1,60$, $y = 0$ $z = 0$ og Fe2 $x = 3,08$, $y = 0$, $z = 0$

Atom	x	y	z	Okkupasjon	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
La1	0.00000	0.57884	0.00000	0.250	0.007
Sr1	0.00000	0.57884	0.00000	0.750	0.007
La2	0.00000	0.70213	0.00000	0.250	0.002
Sr2	0.00000	0.70213	0.00000	0.750	0.002
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	0.047
Fe2	0.00000	0.14441	0.00000	1.000	0.003
O1	-0.25000	0.13903	-0.25000	1.000	0.012
O2	0.00000	0.06327	0.00000	0.822	0.012
O3	0.00000	0.21144	0.00000	1.000	0.012
O4	-0.25000	0.00000	-0.25000	0.467	0.012
H4	-0.25000	0.00000	-0.25000	0.533	0.012

Tabell 23 Krystallografisk data for **Model 3**. Enhetscelleparameter $a = 5,4871$, $b = 5,4871$ og $c = 28,2909$. Magnetisk moment, Fe1 $x = -1.67$, $y = 0$, $z = 0$ og Fe2 $x = 2.89$, $y = 0$, $z = 0$

Atom	x	y	z	Okkupasjon	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
La1	0.00000	0.57904	0.00000	0.250	0.008
Sr1	0.00000	0.57904	0.00000	0.750	0.008
La2	0.00000	0.70218	0.00000	0.250	0.004
Sr2	0.00000	0.70218	0.00000	0.750	0.004
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	0.047
Fe2	0.00000	0.14443	0.00000	1.000	0.003
O1	-0.25000	0.13891	-0.25000	1.000	0.012
O2	0.00000	0.06304	0.00000	0.806	0.012
O3	0.00000	0.21168	0.00000	1.000	0.012
O4	-0.25000	0.00000	-0.25000	0.069	0.012
O5	-0.09900	0.00000	-0.36800	0.196	0.012

Tabell 24 Krystallografisk data for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ $I4/mmm$. Enhetscelleparameter $a = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 28.04 \text{ \AA}$.

Atom	x	y	z	Okkupasjon
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000
Fe2	0.00000	0.00000	0.13920	1.000
La1	0.00000	0.00000	0.56900	0.250
Sr1	0.00000	0.00000	0.56900	0.750
La2	0.00000	0.00000	0.70130	0.250
Sr2	0.00000	0.00000	0.70130	0.750
O1	0.00000	0.50000	0.13820	1.000
O2	0.00000	0.00000	0.06900	0.970
O3	0.00000	0.00000	0.21100	1.010
O4	0.00000	0.50000	0.00000	0.970

Tabell 25: Krystallografisk data for HoHO tilpasset $F-43m$. Enhetscelleparameter $a = 5,27067$

Atom	Multiplisitet	x	y	z	Okkupasjon	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Ho	4	0	0	0	1	0.00129(6)
O	4	0.75	0.75	0.75	1	0.00230(11)
H	4	0.25	0.25	0.25	1	0.01431(18)

Tabell 26: Krystallografisk data for HoHO tilpasset $Fm-3m$. Enhetscelleparameter $a = 5,26894$

Atom	Multiplisitet	x	y	z	Okkupasjon	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Ho	8	0	0	0	1	0.00237(9)
O	4	0.25	0.25	0.25	0.4812(10)	0.00237(9)
H	4	0.25	0.25	0.25	0.5188(10)	0.00237(9)

Tabell 27 Krystallografisk data for LaLiHO_3 *Immm*. Enhetscelleparameter $a = 3.57 \text{ \AA}$, $b = 3,77 \text{ \AA}$ og $c = 12.97 \text{ \AA}$.

Atom	x	y	z	Okkupasjon
La1	0.00000	0.00000	0.36362	1.000
Li1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000
H1	0.50000	0.00000	0.00000	0.998
O1	0.50000	0.00000	0.50000	0.981
O2	0.00000	0.00000	0.17669	1.000

Appendiks C

PRØVEINFORMASJON

Kundens prøvemerking	Vår prøve ID	Parameter/Problemstilling
La _{2-x} Sr _x LiHyO _z	97505-001	Bestemmelse av La, Sr og Li

RESULTATER

Parameter	Vår prøve ID 97505-001		
	Benevning		Std.Dev (+-)
La	%wt	75	1,4
Sr	%wt	2,5	0,07
La/Sr - forhold	(La/Sr)	30	
Li	%wt	2,1	0,07

DISCLAIMER

Prøven ble analysert for følgende elementer; La, Sr og Li.

Prøven ble først fuktet med Type I vann, deretter løst i en syreblanding bestående av HNO₃ og H₂O₂.

Analyttene ble bestemt vha. ICP-OES, med intern og mot ekstern kalibrering. Mulighetene for interferenser er ikke studert inngående, siden dette kan være en stor jobb. Men det har blitt lagt ned en jobb med å fjerne så mange interferenser som mulig, innenfor oppdragets rammer. Dette involverer blant annet å bestemme analyttene med elementenes forskjellige bølgelengder der det er mulig.

Metoden som ble benyttet, er ikke validert, eller akkreditert – så nøyaktighet og presisjon er ikke kjent.

Figur 66 Analyserapport med prøve informasjon fra NORLAB SINTEF. Bestemmelse av forhold mellom La og Sr.

Tabell 28 Dekomponeringstemperatur hentet fra TGA-DSC i Figur 65. Dekomponeringstemperatur er estimert fra bunnpunktet til DSC-signale

Sammensetning	La _{1,9} Sr _{0,1} LiH _x O _{3-y} (°C)	La ₂ LiHO ₃ (°C)	LaSr ₃ Fe ₃ H _x O _y (°C)
Dekomponeringstemperatur	515	485	365

Tabell 29 Eksempel på utregning av observert og teoretiske verdier for masseøkning fra TGA data. Metoden brukes for Tabell 14 og Tabell 18.

Forbindelse	Atommasse (u)	Avlest relativ masse fra TGA data før oksidasjon (%)		Avlest relativ masse fra TGA data etter oksidasjon (%)		Differanse mellom før og etter oksidasjon. (%)	Teoretisk masseøkning (%)*
LaSr ₃ Fe ₃ O _{9,5}	721,2945	100,02	102,79	2,77	1,1		
LaSr ₃ Fe ₃ O ₉	713,2945	99,95	101,85	1,9	2,2		
LaSr ₃ Fe ₃ HO ₉	714,2945	99,91	100,7	0,79	2,1		

* Utregning av Teoretisk masseøkning (%) vises her:

Det antas at alle forbindelsene oksidere til LaSr₃Fe₃O₁₀ som har atommasse 729,2945 u. Med LaSr₃Fe₃O₉ som eksempel får vi da:

$$\text{Teoretisk masseøkning} = \frac{729,2945}{713,2945} = 1,0224 = 2,2\% \quad \text{Likning: 20}$$