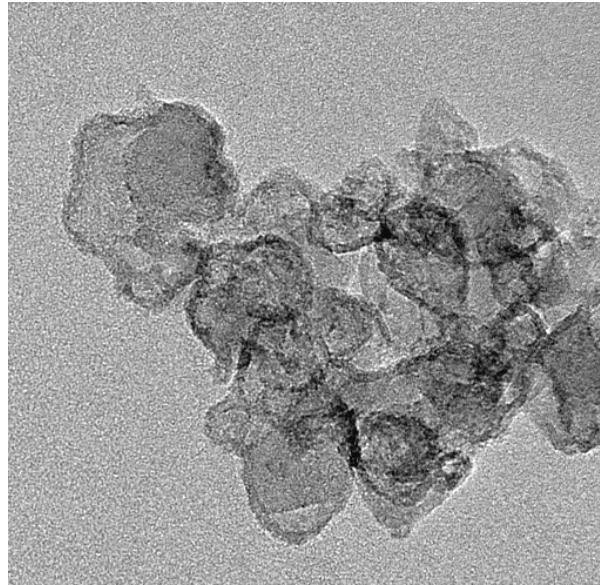


Nanomaterialer for hydrogenlagring

Framstilling og karakterisering av MgH_2 -nanopartikler



Henrik Mauroy
Universitetet i Oslo



Masteroppgave

60 studiepoeng

29. mai 2009

Forord

Denne masteroppgaven er utført ved Institutt for Energiteknikk (IFE) i samarbeid med Fysisk institutt, UiO. En stor takk rettes til hovedveileder professor Bjørn C. Hauback, medveileder Dr. Magnus H. Sørby og andremedveileder Dr. Stefano Deledda.

Oppgaven er skrevet på norsk, som har gitt språklige utfordringer i et fagmiljø som preges av engelsk terminologi. Tekstbehandlingsprogrammet MS Word 2003 ble brukt til å skrive selve oppgaven, og alle figurer er laget i programmet Origin 8 eller MS Paint.

Jeg vil rette en stor takk til alle på fysikkavdelingen som har hjulpet til med det eksperimentelle arbeidet og tolkning av resultater, særlig Dr. Stefano Deledda og Magnus H. Sørby. Dere har vært uvurderlige. Jeg vil også takke for at jeg har blitt så godt mottatt og inkludert av fysikkgruppa. Som eneste masterstudenten i størstedelen av tiden har jeg virkelig følt meg som en del av et forskningsteam, et privilegium ikke alle masterstudenter har. Takk for at jeg fikk delta både på sommerskole og på konferansen MH2008 på Island, og for at jeg fikk bli med på to turer til forskningsanlegget ESRF i Grenoble.

En stor takk rettes til Dr. Wakshum M. Tucho (NTNU) som har utført TEM-undersøkelser, og Richard Heyn (Sintef) som rensset prøvene mine.

Jeg vil takke snekkerklubben i kjellern, Jon, Erik, Knut og Kristoffer for herlige faglige og ufaglige diskusjoner og sprell. Takk til Jørn Eirik for svært nyttige samtaler om SEM og TEM. Jeg vil også takke MENA-klanen for et usedvanlig godt samhold i studietiden.

En stor takk går til Anne-Kristin og Sverre, mine fantastiske foreldre. Takk for at dere har oppmuntret meg til å følge mine drømmer, og for økonomisk bistand i trange tider og utlån av bil.

Den største takken vil jeg rette til min kjære Undis. Du har vist kjærlighet og omtanke, og vært til stor hjelp når dagene har vært grå. Tenk deg det Undis, nå har vi endelig blitt ferdige med mastergraden!

Oslo, 29. mai 2009

Henrik Mauroy



Sammendrag

Hvis de fornybare og CO₂-frie alternativene til fossilt brensel som sol-, vind- og vannkraft skal forsyne verden med energi, må denne konverteres fra elektrisitet til et energimedium. Hydrogen er en lovende kandidat som et slikt medium. Men for at hydrogen skal kunne erstatte fossilt drivstoff for transportformål, må det utvikles egnede lagringsmetoder. Lagring i faste materialer som metall- og komplekshydrider er en lovende tilnærming fordi det muliggjør svært kompakt lagring av hydrogen. Men flere problemer, som utilstrekkelig vektmessig lagringskapasitet og/eller uegnet termodynamikk for mange av materialene, må løses.

MgH₂ er et av metallhydridene med høyest lagringskapasitet, men er begrenset av treg kinetikk og uegnet termodynamikk. Nanometerstore MgH₂-partikler har bedret kinetikk, og teoretiske beregninger indikerer at termodynamikken deres endres fordelaktig under en viss partikkelstørrelse. Denne masteroppgaven omfatter framstilling av MgH₂-nanopartikler og studier av deres mikrostruktur og kinetikk. Det var også planlagt å gjøre termodynamiske studier, men det var det i praksis ikke mulig å gjennomføre i den begrensede prosjektperioden. MgH₂-partiklene ble forsøkt framstilt med kulemalingsmetoder og ved inkorporering i karbonnanorør.

Med kulemaling og metatesereaksjon mellom MgCl₂ og alkalihydrider ble det framstilt saltkompositter bestående av homogent blandede MgH₂- og LiCl- eller NaCl-nanopartikler. Det ble observert forskjeller i dekomponeringstemperatur og aktiveringsenergi for de forskjellige saltkomposittene. I den ene prøven ble MgH₂-nanopartiklene separert fra LiCl, og partikkelstørrelsen ble målt til å ligge i området 6-30 nm med den største andelen i intervallet 10-20 nm. Det ble observert kornstørrelser ned til 6 nm.

Ved inkorporering av Mg i karbonnanorør ble det forsøkt å smelte Mg inn i rørene ved inerte betingelser. Dette resulterte i oksidasjon av Mg til MgO, som indikerte at betingelsene ikke var inerte. Det ble også forsøkt å dampe Mg inn i rørene i en evakuert kvartsampulle, men dette førte igjen til dannelse av MgO, både som nanopartikler og større krystaller. Nanopartiklene forelå som flak i størrelsesområdet 10-30 nm. Årsaken til oksideringen var trolig at Mg-damp reagerte med kvartsampullen ved å redusere SiO₂. Det ble ikke påvist signifikante mengder Mg eller MgO inne i nanorørene.



Forkortelser

IFE	Institutt for Energiteknikk
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
SNBL	Swiss Norwegian Beam Line
v%	vektprosent
CNT	carbon nanotubes
MWNT	Multi wall carbon nanotubes
P6	Fritsch pulverisette 6
P7	Fritsch pulverisette 7
Rpm	Omdreiningar per minutt (revolutions per minute)
BPR	Ball to powder ratio – vektforhold mellom pulver og kuler
GTM	Gas pressure and temperature monitoring- Trykk- og temperaturovervåking
PXD	Powder X-ray diffraction – pulverrøntgendiffraksjon
SR-PXD	Synchrotron Radiation PXD- Synkrotron pulverrøntgendiffraksjon
In-situ SR-PXD	Studier av kjemiske reaksjoner vha. Synkrotron pulverrøntgendiffraksjon
TPD	Temperatur programmert desorpsjon
PVD	Physical vapor deposition – Fysisk dampdeponering
SEM	Scanning electron microscope – Skanningelektronmikroskop
TEM	Transmission electron microscope – Transmisjonselektronmikroskop
HR-TEM	High Resolution TEM – Høyoppløsning TEM
EDS	Energidispersiv røntgenspektroskopi, kjemisk analyse vha. røntgen
DSC	Differential scanning calorimetry - Differensial skanningkalorimetri
T _m	Temperaturen ved maksimal dekomponeringsrate



Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	iii
Forkortelser	v
1 Bakgrunn	1
1.1 Innledning	1
1.1.1 DOE-kravene	3
1.2 Hydrogenlagringsmetoder	5
1.2.1 Kryogenisk	5
1.2.2 Trykk	5
1.2.3 Metallhydrider	5
1.2.4 Porøse forbindelser	7
1.2.5 Reaktive metaller	7
1.3 Prosesser ved dannelse av hydrider	8
1.3.1 Fysisorpsjon og kjemisorpsjon	8
1.3.2 Absorpsjon	8
1.3.3 Kinetikk	9
1.3.4 PCT-målinger	10
1.4 Motivasjon for oppgaven	12
1.4.1 Nanoeffekter	12
1.4.2 Motivasjon for å benytte kulemaling ved syntese av MgH ₂	14
1.4.3 Motivasjon for inkorporering av Mg i karbonnanorør	14
2 Eksperimenter	19
2.1 Kulemaling	19
2.1.1 Mekanismen	21
2.1.2 Variabler	21
2.1.3 Nanostrukturerte materialer	22
2.1.4 Mekanokjemisk syntese	23
2.1.5 Utstyr og Prøvepreparering	25
2.2 Smelting og fysisk dampdeponering av Mg (PVD)	27
2.2.1 Smelting	27
2.2.2 Gassfasetransport PVD	27
2.3 Hanskeboksen	30
2.4 Pulverdiffraksjon	31
2.4.1 Diffraksjonsteori	31
2.4.2 Pulverdiffraksjon	34
2.4.3 In-Situ målinger	34
2.4.4 Instrumenter brukt i oppgaven	35
2.4.4.1 Laboratorie-PXD	35
2.4.4.2 SR-PXD	36
2.4.4.3 In-Situ SR-PXD	38

2.4.4.4	Høyopløsning SR-PXD	39
2.4.5	Analyse av diffraktogrammer	39
2.4.5.1	Rietveld-forfining	40
2.4.6	Prøvepreparering.....	42
2.5	Elektronmikroskopi.....	43
2.5.1	Historie	43
2.5.2	TEM – oppbygning og virkemåte	43
2.5.2.1	”Lyskilden”	44
2.5.2.2	Linser.....	44
2.5.2.3	Detektorer.....	46
2.5.2.4	Energidispersiv røntgenspektroskopi - EDS	46
2.5.3	Skanningelektronmikroskopi – SEM	47
2.5.3.1	Billedannelse med tilbakespredtelektroner (BSE)	48
2.5.3.2	Billedannelse med sekundære elektroner	49
2.5.3.3	Elementanalyse – EDS	50
2.5.4	Instrumenter brukt i oppgaven	51
2.5.5	Prøvepreparering.....	52
2.6	Termisk analyse	53
2.6.1	TPD.....	53
2.6.1.1	Prøvepreparering og målebetingelser	54
2.6.2	Differensial skanningkalorimetri – DSC.....	54
2.6.2.1	Instrumentet.....	56
2.6.2.2	Prøvepreparering	57
2.6.2.3	Kissinger-metoden.....	57
3	Resultater – LiCl- og NaCl-kompositter.....	61
3.1	Syntese av MgH ₂ ved kulemalning av LiH og MgCl ₂	61
3.1.1	Fremstilling av P1	61
3.1.2	Elektronmikroskopi	65
3.1.3	Kjemisk analyse med EDS.....	66
3.1.4	Termisk analyse med TPD.....	68
3.2	Framstilling av P2 og P3.....	70
3.2.1	Røntgendiffraksjon	70
3.2.2	Termisk analyse - TPD og DSC.....	71
3.3	Syntese av MgH ₂ fra kulemalning av LiH og MgCl ₂ i LiCl-matrix.....	73
3.3.1	Framstilling av P4, P4b og P5.....	73
3.3.2	Høyopløsning SR-PXD.....	74
3.3.3	Elektronmikroskopi	76
3.3.3.1	Kjemisk analyse med EDS	78
3.3.4	Termisk analyse - TPD og DSC.....	80
3.3.5	In-situ SR-PXD.....	81
3.4	Rensing av P1 for LiCl	82
3.4.1	In-situ SR-PXD.....	82
3.4.2	Rietveld-forfining	84
3.4.3	Elektronmikroskopi – TEM	85
3.4.4	Termisk analyse – DSC	86
3.5	Syntese av MgH ₂ ved kulemalning av NaH og MgCl ₂	88
3.5.1	Framstilling av P6.....	88
3.5.2	Framstilling av P7.....	90
3.5.3	Høyopløsning SR-PXD og Rietveld-forfining	92
3.5.4	Elektronmikroskopi	94
3.5.5	Termisk analyse - DSC.....	96
3.6	Estimering av aktiveringsenergien for dekomponering av MgH ₂	97
3.6.1	Resultater	98

4	Diskusjon – LiCl- og NaCl-kompositter.....	99
4.1	Partikkelstørrelse.....	99
4.1.1	Måling av partikkelstørrelsen.....	100
4.2	Termisk analyse.....	101
4.3	Kulemalings effekt på dekomponeringstemperaturen.....	104
4.3.1	Røntgendiffraksjon.....	104
4.3.2	DSC.....	105
4.4	Beregning av aktiveringsenergien.....	108
4.5	GTM-målinger ved kulemaling.....	109
4.6	Videre arbeid med kulemaleteknikken.....	109
5	Resultater – Mg inkorporert i karbonnanorør.....	111
5.1	Syntese av P10, P11, P12 og P13.....	111
5.1.1	Kulemaling.....	112
5.1.2	Smelting.....	113
5.1.3	Røntgendiffraksjon.....	113
5.1.4	Elektronmikroskopi med SEM.....	117
5.2	Undersøkelse av malebetingelser og nanorørens styrke.....	119
5.3	Påddamping/avsetning av Mg på karbonnanorør.....	124
5.3.1	Undersøkelse av renheten til NC3100 og P21.....	124
5.3.2	Framstilling.....	127
5.3.3	Elektronmikroskopi - SEM.....	127
5.3.4	Elektronmikroskopi med HR-TEM.....	130
5.3.5	EDS-analyse av P24.....	132
5.3.6	Undersøkelse av platelignende strukturer i P24.....	134
5.3.7	Måling av planavstander til platelignende strukturer i P24.....	136
6	Diskusjon – Karbonnanorør.....	137
6.1	Nanorør.....	137
6.2	PVD.....	140
6.2.1	Hvorfor MgO ble funnet i P24.....	140
6.2.2	MgO-plater.....	141
6.3	Videre arbeid med systemet Mg inkorporert i karbonnanorør.....	143
7	Konklusjon.....	145
	Bibliografi.....	147

1 Bakgrunn

1.1 Innledning

I de senere år har det blitt økt fokuset hos myndigheter og privatpersoner på å spare energi, redusere forurensing, redde miljøet og skape bærekraftige løsninger for tilgang på energi. I dag dekkes i hovedsak energiforbruket, globalt sett, av fossile brensel som kull, olje og gass. Med en økende verdensbefolkning (fra 2,3 milliarder i 1939 til 6,5 milliarder i 2006) gir dette opphav ikke bare til problemer med å skaffe nok energi, men også til forringelse av miljøet da utslippet fra fossile brensel er både giftige (CO), danner smog i industrialiserte områder (NO₂), danner sur nedbør (SO₂), og bidrar til økende drivhuseffekt (CO₂). En trend er også at u-land, som står for den største befolkningen, gjerne vil komme opp på samme levestandard som den industrialiserte verden. I tillegg til en betydelig belastning for miljøet, vil det i fremtiden derfor bli mangel på energi slik den brukes i dag, for de fossile kildene er ikke fornybare, men en arv fra naturen.

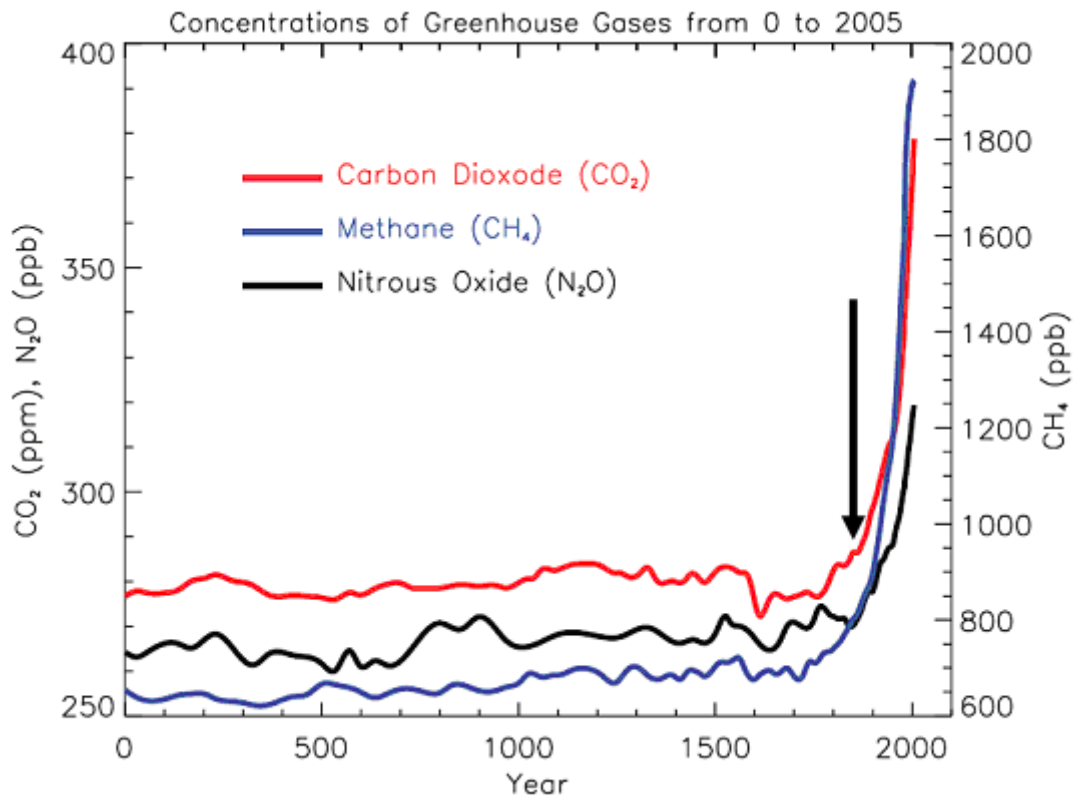
Når oljen, som er den fossile ressursen det finnes minst av, tar slutt er et irrelevant spørsmål, for forbruket vil avta etter at halvparten av den totale mengden er brukt opp. Dette er estimert å skje allerede i 2010 [1]. Men det eksakte tidspunktet forflyttes hele tiden av at nye oljefelter blir funnet, som øker de kjente reservene, og ny teknologi gjør det mulig å hente opp olje som tidligere var utilgjengelig. Samtidig er de fleste industrialiserte land avhengig av olje som kommer fra områder med politisk uro. Dette kan føre til energiknapphet, eller høye energipriser i perioder. Tabell 1.1.1 viser at noen av de største oljeeksporterende landene allerede har nådd toppunktet i produksjon, og er i tilbakegang.

Tabell 1.1.1: *Oljeproduksjon i viktige oljeeksporterende land der produksjonen har avtatt [2].*

Land	2006 Produksjon (1000fat/dag)	Toppår	Topproduksjon (1000fat/dag)	Nedgang (%)
USA	6871	1970	11297	-39
Indonesia	1071	1991	1669	-36
Venezuela	2824	1998	3510	-20
Storbritannia	1636	1999	2909	-44
Norge	2778	2001	3418	-19
SUM	15180		22803	-34

Det internasjonale klimapanelet (IPCC) mener at det finnes tydelige bevis for at det stigende forbruket av fossile brensel har økt CO₂-konsentrasjonen i atmosfæren fra 280 ppm under før-industrialisert tid, til 379 ppm i dag (2005) [3], og at dette er årsaken til at

gjennomsnittstemperaturen på jorda har økt med 0,7 °C siden 1850. Figur 1.1.1 viser den globale konsentrasjonen av de langlivede drivhusgassene karbondioksid, metan og dinitrogenoksid i atmosfæren over de siste 2000 årene. Ut ifra grafene er det tydelig at etter 1850 stiger konsentrasjonene brått.



Figur 1.1.1: Konsentrasjonen av drivhusgassene karbondioksid (CO₂), metan (CH₄) og dinitrogenoksid (N₂O) i atmosfæren over de siste 2000 årene. Enhetene er ppm (parts per million) og ppb (parts per billion) som indikerer antall molekyler av drivhusgassen per million eller milliard luftmolekyler. Figuren er hentet fra [4].

For å bremse den dramatiske utviklingen har myndigheter verden over bestemt at CO₂-utslipp fra industri, transport- og energisektoren må kuttes og på lang sikt elimineres. Dette kan gjøres ved å benytte fornybare ressurser som sol, vind, bølge- og vannkraft, men også biomasse, i større grad. Satsing på kjernekraft fra fisjon og fusjon (som kanskje blir gjennomførbart i fremtiden) er også tiltak for å redusere CO₂-utslippene.

Fellesnevneren for disse alternative kildene er at energien produseres som elektrisitet, som er den mest brukte energibæreren i verden. Men et problem oppstår når all energi skal komme fra elektrisitet, og det er lagring av energien for transportformål, eller lagring av overskuddsstrøm. Den endelige løsningen er å produsere hydrogen ved elektrolyse av vann med fornybar energi, og la hydrogen være energibæreren. I motsetning til elektrisitet, kan hydrogen lagres over lange perioder. Hydrogen og elektrisitet har den bemerkelsesverdige egenskapen at de er komplementære energiformer takket være elektrolyse- og brenselcelleteknologi. Når hydrogen reagerer med oksygen i en brenselcelle for å skape

elektrisitet, er vann det eneste avfallsstoffet. Hvis dette scenarioet gjennomføres i en ikke alt for fjern fremtid (år 2050) vil 112 millioner tonn H_2 kreves årlig. I dag produseres omtrent 45 millioner tonn H_2 årlig, der 96 % kommer fra fossile kilder som gass, olje og kull [5], men omtrent halvparten av dette går til framstilling av ammoniakk (NH_3) [6]. Siden hydrogen finnes i enorme mengder på jorda (bundet som vann), vil ikke tilgangen by på problemer, men heller en rekke tekniske vanskeligheter som produksjon av hydrogen, lagring i hydrogendrevne kjøretøy, lagring ved elektrisitetsproduksjon etc.

Fordi hydrogen må produseres, siden alt hydrogen er kjemisk bundet på jorda, vil hydrogen kun være en energibærer, og koste mer enn fossile brensel som har de egenskapene at de både er energibærere og energikilder. Drivstoffpriser samt vanskelighetene ved å utvikle fullgode lagringstanker i kjøretøy er barrierer som må overkommes hvis hydrogendrevne kjøretøy skal komme på banen. Til slutt skal disse teknologiene bli tilgjengelige for utviklingsland. Hvis utviklingslandene ikke får denne muligheten, vil de i økende grad benytte fossile brensel for å tilfredsstille sine økende energibehov i årene som kommer.

1.1.1 DOE-kravene

I tillegg til høye kostnader ved produksjon, er det et problem at hydrogen er svært krevende å lagre på grunn av sin lave tetthet på kun $0,08988 \text{ kg/m}^3$. Skal en personbil kjøres 500 km trengs omtrent 5 kg H_2 som tilsvarer 55 tusen liter H_2 -gass ved atmosfæretrykk. Tettheten må derfor økes betraktelig. Dette kan oppnås ved å lagre gassen under høyt trykk, i flytende form eller kjemisk bundet til andre stoffer.

Energidepartementet i USA, DOE (U.S. Department of energy) har satt flere kriterier de mener må tilfredsstilles for at hydrogen skal kunne konkurrere med andre drivstofftyper. Noen av DOE-målsetningene er vist i Tabell 1.1.2. Det er tatt utgangspunkt i lagring av 5 kg H_2 for å drive en personbil minst 500 km. Innen 2010 skal vektkapasiteten for et lagringssystem¹ komme opp i 6 vektprosent hydrogen (v% H) med 36 g H_2/L i volumkapasitet. For 2015 er målsetningene skjerpet ytterligere til 9 v% H og 81 g H_2/L . En rekke krav til driftstemperaturen, sykliske egenskaper og kostnader er også tatt med. Det finnes per 2009 ingen lagringssystemer som møter alle målsetningene. En gjennomgang av forskjellige systemer for hydrogenlagring er gitt i kapittel 1.2.

¹ Systemet inkluderer lagringstank, varmevekslere til håndtering av varmeutvikling ved H_2 -opptak, slanger, ventiler, fester og annet tilbehør som trengs for et fungerende H_2 -system.

Tabell 1.1.2: Offisielle målsetninger fra 2007 satt av DOE for lagring av hydrogen til mobilt bruk. Alle tall gjelder for hele lagringssystemet med lagringstank, varmevekslere, slanger, ventiler, fester og annet tilbehør som trengs for et fungerende H₂-system [7].

Lagringsparameter	Enhet	2007	2010	2015
Vektkapasitet for systemet	kWh/kg (vektprosent)	1,5 (4,5%)	2 (6%)	3 (9%)
Volumkapasitet for systemet	kWh/L (g H ₂ /L system)	1,2 (36)	1,5 (45)	2,7 (81)
Drivstoffkostnad (uten moms)	NOK/kg H ₂	-	13-20	13-20
Driftstemperaturer	°C	-20/50	-30/50	-30/60
Min/maksimums temperatur	°C	-30/85	-40/85	-40/85
Antall lade/utladningssykluser				
(1/4 tank til full)	Sykluser	500	1000	1500
Minimumstrykk fra tank	atm	8 FC/10 ICE	4 FC/35 ICE	3 FC/35 ICE
FC = brenselcelle, ICE = Forbrenningsmotor				
Tanktid (5 kg H ₂)	min	10	3	2,5

1.2 Hydrogenlagringsmetoder

1.2.1 Kryogenisk

De fleste gasser blir flytende når de blir utsatt for høyt trykk, og kan dermed lagres og transporteres enklere slik det blant annet gjøres med flytende propan for biler. Det kritiske punktet for hydrogen er ved 32 K som dessverre gjør komprimering fra gass til væske umulig ved romtemperatur. Den eneste praktiske muligheten for å få flytende hydrogen er å kjøle den ned under $-252,87\text{ °C}$ ($20,28\text{ K}$). Denne formen for lagring må gjøres i en kryogenisk tank som er konstruert som en solid, superisolert termos. Tettheten til flytende hydrogen (LH_2) er $70,8\text{ kg/m}^3$ som for 5 kg H_2 gir omtrent 70 L LH_2 . I tillegg til tankens volum gjør isolasjon og forsterkninger dette lagringssystemet svært stort og tungt. Det finnes i dag systemer med kapasitet på opptil 9 prosent [8], men volumet ligger på mellom 150-300 liter for hele systemet. Siden hydrogen fordamper hvis tanken blir varmere enn $-252,87\text{ °C}$ må systemet være åpent mot normalt atmosfæretrykk, ellers vil tanken sprekke opp på grunn av det høye trykket som dannes. Dette fører til et tap på 2-3 % per dag [9]. Det er også veldig energikrevende å kjøle ned gassen, og energi tilsvarende 1/3 av gassens energiinnhold går tapt i kjøleprosessen. Dette svekker systemets energiregnskap ytterligere.

1.2.2 Trykk

En annen metode å transportere og lagre hydrogen er med konvensjonelle trykktanker. Disse er laget av nokså billig stål og trykktestet opp til 300 bar. Vanligvis fylles de opp, av sikkerhetsmessige årsaker, til 200 bar i de fleste land. Ved 300 bar trykk trengs tanker med 185 liter internt volum for å lagre 5 kg hydrogen. Den høye vekten og det store volumet møter ikke DOE-kravene, men ved å bruke moderne komposittanker som tåler opptil 700 bar, kan ytelsen forbedres. Volumet minskes fra 185 til omtrent 90 liter, og vekten senkes betraktelig, men med en vektetthet for et komplett system på bare 4 % møter heller ikke slike komposittankene kravene til DOE. Kompresjonen av gassen krever også omtrent 5 prosent av den lagrede energien til hydrogengassen, og komposittanker er veldig dyre på grunn av komplisert produksjonsprosess. Det høye trykket i komposittanker er også ansett som en betydelig sikkerhetsrisiko f.eks. ved kollisjon.

1.2.3 Metallhydrider

En tredje metode å lagre atomært hydrogen er absorbert i metaller og legeringer. Fordi hydrogenatomer er så små, kan de diffundere inn i et metall og sitte i "hulrommene" mellom metallatomene. Slike forbindelser kalles metallhydrider eller interstitielle hydrider, og det finnes mange som reversibelt absorberer store mengder hydrogengass og frigjør den enkelt kun ved oppvarming. Volumtettheten av hydrogen i metallhydrider er høyere enn i flytende hydrogen, typisk omtrent 150 g/L sammenliknet med 70,8 g/L for flytende hydrogen. Til sammenlikning har vann et hydrogeninnhold på 111 g/L. Dermed kan metallhydrider møte DOE-kravene om volumtetthet (81 g/L innen 2015). Fordi metaller generelt er svært tunge

sammenliknet med hydrogen (sett bort ifra LiH), og volumtettheten av hydrogen i metallhydrid er høy, er det større fokus på vektthet, på grunn av større utfordringer i å få denne så høy som mulig for metallhydrid. Den kalkulerete vekttheten av hydrogen i noen materialer er listet opp i Tabell 1.2.1. Det komplekse hydridet LiBH₄ har en av de høyeste vektthetene med hele 18,36 v%, mens MgH₂, AlH₃ og LiH er de tre enkle hydridene med høyest vektthet med henholdsvis 7,6, 10,0 og 12,7 v%. Vann, med 11,2 vektprosent hydrogen, er tatt med i tabellen for sammenlikningens skyld for å illustrere hvor tett hydrid kan pakke hydrogen. Det er viktig å legge til at verdiene er gitt for materialene alene uten resten av lagringssystemet. For et komplett lagringssystem blir vekttheten mye lavere.

Tabell 1.2.1: Kalkulert vektthet for noen hydrid.

Hydrid	Vektprosent H
MgH ₂	7,6
AlH ₃	10,0
LiH	12,7
LaNi ₅ H ₆	1,37
NaAlH ₄	7,48
LiBH ₄	18,36
H ₂ O	11,2

Hydrogentettheten i metallhydrid gjør dem ettertraktet som lagringsmedia, men kinetikken og termodynamikken (forklart i kapittel 1.3) for de letteste hydridene ved absorpsjon og desorpsjon er fortsatt ikke tilfredsstillende nok til å møte DOE-kravene som krever at en tank skal kunne fylles innen 3-10 min. Varmen som avgis fra en tank, fylt med f.eks. Mg-metall, under absorpsjon i løpet av 3 minutter, tilsvarer en effekt på 1000 kW! Hvis ikke reaksjonsvarmen fjernes raskt nok vil absorberingen stoppe opp av seg selv. Det finnes hydrid der kinetikken er mer enn rask nok, men problemet ligger i å bli kvitt reaksjonsvarmen, og prisen og vekten er alt for høy. For noen hydrid er heller ikke den reversible absorpsjonen mulig i det hele tatt ved praktiske betingelser[10].

Hydrid er skilles i metalliske, ioniske og kovalente hydrid ettersom hva slags binding hydrogen har til metallet. De ioniske omfatter alkali- og jordalkalimetallene som LiH, NaH og MgH₂. De metalliske omfatter de fleste innskuddsmetallene, og lantanoidene og aktenoidene. Eksempler på disse er VH₂, NiH_x, YH₃ og LaNi₅H₆. De kovalente hydridene dannes av hydrogen og metallene til høyre i periodesystemet, f.eks. AlH₃ og AuH₂. Ingen av de kovalente hydridene kan framstilles ved direkte reaksjon mellom metallet og hydrogen.

En annen gruppe hydrid er de komplekse hydridene, slik som boranater og alanater, som binder hydrogen kovalent til et metall- eller halvmetallatom og danner et negativt kompleksjon som blir balansert med et eller flere kationer, gjerne et alkalimetall eller jordalkalimetall. Noen eksempler på komplekse hydrid er LiAlH_4 , NaAlH_4 , $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, og $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Fordelen med disse er en svært høy vektetthet, men ulempen er at det kun er noen få materialer som dekomponerer reversibelt og kan reabsorbere hydrogen. De trenger da en kjemisk behandling for å rehydrogeneres.

1.2.4 Porøse forbindelser

En fjerde metode innebærer å adsorbere H_2 -molekyler ved hjelp av fysisorpsjon på et materiale med stort overflateareal. Lagringskapasiteten er grovt sett proporsjonal med arealet så utfordringen ligger mye i å syntetisere nye forbindelser med størst mulig areal. For noen forbindelser kan overflatearealet komme opp i spektakulære $3000\text{-}4700 \text{ m}^2/\text{g}$ [11, 12]. Forskjellige former av karbon som for eksempel karbonnanorør (CNT), fullerener (C_{60} , "Buckey balls"), fibre og flak har blitt studert. Andre lovende materialer er zeolitter, metallorganiske rammeverk (MOF) og aerogeler (som er en type superporøst silikaglass).

Hydrogenmolekylene blir tiltrukket av overflaten med svake Van der Waals-krefter. På grunn av de svake bindingene må temperaturen være lav for å få molekylene til å sitte fast på overflaten. Det benyttes ofte flytende nitrogen ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) ved adsorpsjon- og desorpsjonseksperimenter [12] som gjør systemene upraktiske og dyre. Fordelen med *adsorpsjon* i forhold til *absorpsjon* er at kinetikken er veldig rask, og hydrogengassen er lagret som H_2 -molekyler. Det vil si at molekylene må verken dissosiere eller diffundere under adsorpsjon [11], som er de to største kinetiske barrierene. Det er rapportert lagringskapasiteter helt opptil 7,5 vektprosent for materialer ved $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ som er sammenliknbart med flere metallhydrid, men ved romtemperatur synker kapasiteten til under 1 vektprosent [12]. Fordi disse materialene er ekstremt porøse blir den volumetriske tettheten for lagret hydrogen relativt begrenset. De beste materialene i dag har opptil $34 \text{ g H}_2/\text{L}$, men det er kun for selve materialet [12].

1.2.5 Reaktive metaller

Den siste lagringsmetoden omtalt i denne oppgaven er å lagre hydrogen i vann. Hydrogen blir frigjort når reaktive metaller som Li, Na, Mg, Zn og Al slippes oppi vannet og oksideres [13-15]. Andre metaller som Mn, Co, Fe og Ni er også undersøkt, der metallene ikke brukes i ren form, men et oksid med lavt oksidasjonstrinn [16]. Metallene, som foreligger som oksider etter reaksjon, må renses ved redusering. Det har blitt vist at dette kan gjøres i miljøvennlige solovner som har temperaturer over $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ [15], der oksidene dissosierer til metalledamp og oksyngass. En utfordring er å skille metalledampen effektivt fra oksygen og kondensere den. Lagringskapasiteten ligger mellom 3-6 v% og kan dermed møte DOE kravene for 2010. Ulempen er at vannet som trengs for å reagere med metallet har stor vekt og avfallsstoffene

må fraktes med bilen hele veien. Dessuten må avfallsstoffene tas ut av bilen og erstattes med rent metall ved tanking.

Konsentrerte vannløsninger av NaBH_4 har også blitt foreslått som et lagringsmedium. Ved hjelp av en katalysator frigjøres hydrogen både fra hydridet og fra vannet, og danner NaBO_2 . Dette systemet trenger også kjemisk prosessering for å føre NaBO_2 tilbake til NaBH_4 . Dermed må også her avfallsstoffene fraktes hele veien, som øker vekten.

1.3 Prosesser ved dannelse av hydrider

1.3.1 Fysisorpsjon og kjemisorpsjon

Gassmolekyler kan feste seg til en overflate, eller adsorbere. Når hele gassmolekyler adsorberer, kun bundet til overflaten med Van der Waals-krefter, kalles det fysisorpsjon. Siden disse kreftene er svært svake, mellom 0,01-0,1 eV[13], skjer fysisorpsjon i størst grad ved lave temperaturer og ved høye trykk. Hvis gassmolekyler dissosierer til enkeltatomer ved adsorpsjon og binder seg til overflaten med kjemiske bindinger, kalles prosessen for kjemisorpsjon. Dannelsen av de kjemiske bindingene har ofte reaksjonsentalpier og aktiviseringsenergi over 50 kJ/mol, eller omtrent 0,5 eV pr. binding. Aktiviseringsenergien må overvinnnes med den kinetiske energien til H_2 -molekylene eller vibrasjonsenergi fra metallatomene.

1.3.2 Absorpsjon

Reaksjonen mellom hydrogen og en legering styres av Gibbs fri energi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3.1)$$

der ΔH og ΔS er henholdsvis entalpi- og entropiendringen til reaksjonen ved en konstant absoluttemperatur T . Reaksjonen er spontan hvis ΔG er negativ. For dannelsen av de fleste hydrider er ΔH negativ og ΔS omtrent $-130 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Reaksjonen er spontant hvis størrelsen til entropiledet, $T\Delta S$, ikke overskrider størrelsen til ΔH . Derfor vil absorpsjon av H_2 -gass starte av seg selv, såfremt ikke temperaturen gjør entropiledet for stort, og reaksjonen ikke er kinetisk hindret.

Energidiagrammet for hydrogen ved absorpsjon i et metall er vist i Figur 1.3.1. I grenseflaten, når hydrogen en lavere energi ved fysisorpsjon. Hvis den termiske energien til H_2 -molekylene er tilstrekkelig dissosierer de og bringes i en aktivert tilstand. Hvis det er mulighet for H-atomene å binde seg til metalloverflaten bringes de i en enda lavere energitilstand.

Hydrogenatomene vil starte og diffundere inn i metallet, hvis de overvinner aktiveringsenergien for diffusjon, og sette seg i tomme tetraeder- og oktaederhull mellom metallatomene og danne en fast oppløselighetsfase, α -fasen. H-atomene er ikke bundet til metallet, men beveger seg kontinuerlig i metallgitteret for å fylle de tomme gitterplassene. Ved hvert hopp mellom posisjoner i gitteret må H-atomene overvinne en energibarriere, som er vist i Figur 1.3.1 ved at energien fluktuerer. Når hydrogenkonsentrasjonen når grensen for fast oppløselighet i metallet, begynner metallhydridfasen, β -fasen, å utkrystallisere.

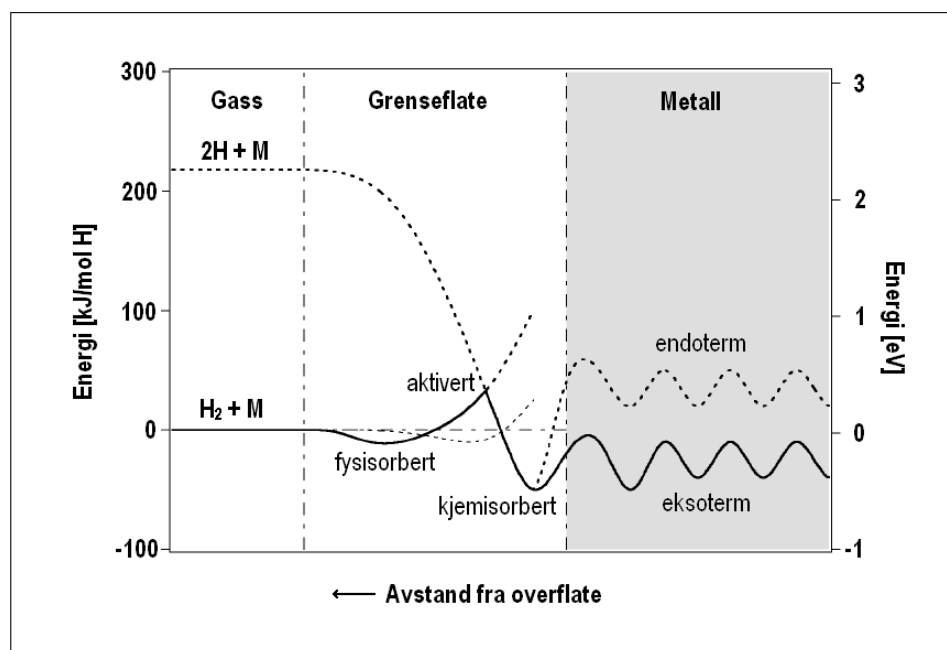


Abb. 2.4. Energiekurven der aktivierten und nicht aktivierten Chemisorption von Wasserstoff auf einer sauberen Metalloberfläche und endo- bzw. exotherme Lösung des Wasserstoffs im Volumen [12].

Figur 1.3.1: Energidiagram for hydrogen ved absorpsjon i et metall med hensyn til avstand inn i metallet. I grenseflaten får H_2 -molekylet en lavere energi med fysisorpsjon og en enda lavere ved kjemisorpsjon. Diffusjon inn i metallet kan senke eller øke energien, og fluktuerer pga. aktiveringsenergi ved hopping mellom gitterposisjoner. Figuren er hentet fra [17].

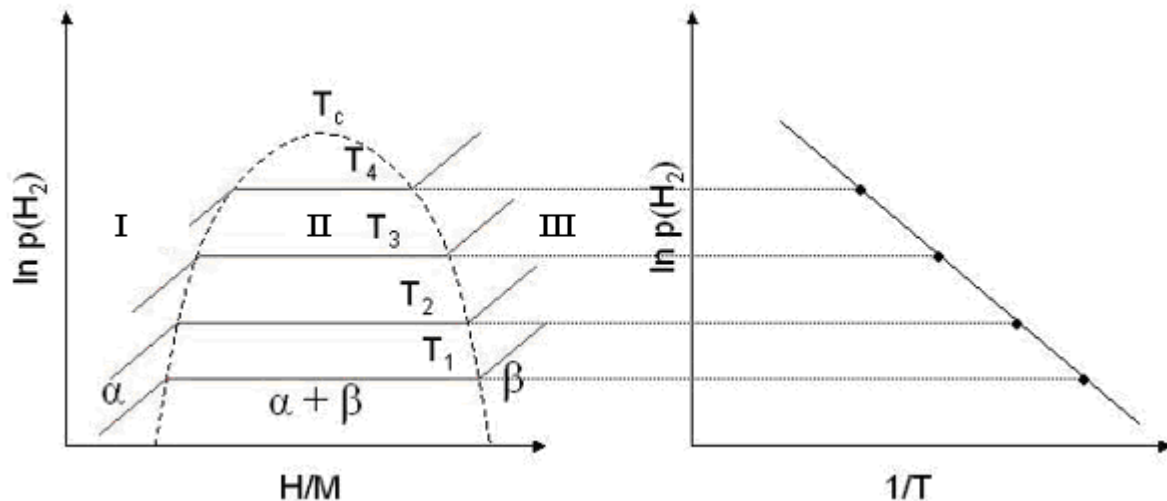
Sekvensen for absorpsjon ovenfor gjelder kun i ideelle tilfeller når metalloverflaten er ren. I praksis, derimot, er ofte metaller dekket med et oksidlag med varierende tykkelse. Dette oksidlaget danner en barriere, og må brytes ned for at hydrogengassen skal komme til metallet. Dette løses vanligvis ved å "aktivere metallet" som innebærer å absorbere hydrogen ved høy temperatur og høyt trykk.

1.3.3 Kinetikk

Kinetikken for absorpsjon er begrenset av det tregeste steget, ofte kalt hastighetsbegrensende steg (engelsk: rate-limiting step). Det hastighetsbegrensende steget for dannelse av MgH_2 er diffusjon, mens for noen hydrid er det dissosieringen som går tregest. Ved tilsetning av en katalysator som f.eks. platina (Pt) senkes aktiveringsenergien for dissosiering.

1.3.4 PCT-målinger

Termodynamikken for dannelse av metallhydrider er beskrevet av trykk-sammensetning-isotemer, også kalt trykk-sammensetning-temperaturkurver (pressure-composition temperature, PCT). Formen til isotermen gir informasjon om reaksjonen. Isotermen kan deles opp i tre områder vist i Figur 1.3.2. Det første området (I) gjelder ved lave hydrogenkonsentrasjoner når hydrogen løses i metallet, og danner α -fasen. Krystallstrukturen til α -fasen er den samme som metallet.



Figur 1.3.2: Figuren til venstre viser ideelle PCT-kurver der α er fastopløsningsfasen og β er hydridfasen. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$. Figuren til høyre viser det korresponderende Van't Hoff-plottet.

Hydrogentrykket øker med konsentrasjonen inntil de attraktive H-H interaksjonene begynner å bli gjeldene. Ved dette punktet begynner den mer hydrogenrike β -fasen å utkrystallisere (område II). Systemet har nå tre faser (α , β og hydrogen-gass) og to komponenter (metall og hydrogen). Gibbs faseregulering gir frihetsgraden f :

$$f = C - P + 2 \quad (1.3.2)$$

der C er antall komponenter og P er antall faser. Ved en gitt temperatur vil derfor antall frihetsgrader i tofaseområdet (II) være lik null, og hydrogentrykket blir konstant. Likevektstrykket P_{eq} ved faseovergangen $\alpha \rightarrow \beta$ er da gitt av Van't Hoff's lov:

$$\ln P_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.3.3)$$

der R er gasskonstanten. Ved å måle likevektstrykket i et PCT-instrument ved forskjellige temperaturer og plote disse verdiene mot den inverse absolute temperaturen i et Van't Hoff-

plott (til høyre i Figur 1.3.2), kan verdiene for entalpien og entropien finnes. Ved å trekke en rett linje gjennom alle punktene, gis entalpien fra stigningstallet, og entropien fra skjæringspunktet med y-aksen. Når materialet kun består av β -fasen, starter hydrogentrykket å øke med konsentrasjonen igjen (område III).

1.4 Motivasjon for oppgaven

1.4.1 Nanoeffekter

Nanoteknologi defineres som anvendt naturvitenskap på systemer mindre enn 1-100 nm [18]. Uttrykket ble først brukt av Nobelprisvinneren Richard Feynman i 1959 i foredraget hans "There's plenty of room at the bottom", under det årlige møtet i American Physical Society. Han foreslo at nanoteknologi burde utforskes i langt større grad, for han var overbevist om at teknologien hadde et enormt potensial. I dag er vi blitt avhengige av nanoteknologi, siden moderne mikroelektronikk i f.eks. PC-er og MP3-spillere ikke ville fungert uten den. Ved forminskning av funksjonelle materialer ned til nanometerområdet, blir de fysiske egenskapene endret, som ofte kalles nanoeffekter. Smeltepunkt, stivhet, krystallstruktur, elektriske og magnetiske egenskaper, og vekselvirking med lys er bare noen av egenskapene som endres.

Et av ankepunktene med reversible metallhydrid er med høy vekt- og volumtetthet av hydrogen som LiH , MgH_2 og CaH_2 , er treg kinetikk ved lave temperaturer og høy dannelsesentalpi. Høy dannelsesentalpi fører til stor varmetvikling ved hydrogenering, som kan stanse reaksjonen hvis varmen ikke blir fjernet raskt nok fra systemet. (Et annet stort problem med høy dannelsesentalpi er at det gir høy desorpsjonstemperatur for hydrogen). Dersom disse problemene kan elimineres ved hjelp av nanoteknologi, vil det åpne helt nye muligheter for effektiv hydrogenlagring.

Zaluska rapporterte i 1999 om en kolossal forbedring i kinetikk for nanokrystallinske MgH_2 -partikler med en partikkelstørrelse på 50-100 μm [19]. Det er viktig ved dette punktet å skille "partikkelstørrelse" fra "kornstørrelse". Multikrystallinske partikler er satt sammen av mindre krystallitter som kalles korn. Deres størrelse omtales som kornstørrelsen, mens partikkelstørrelsen er størrelsen til selve partikkelen. I 2005, rapporterte Wagemans at datamodellering indikerte at 1,3 nm store MgH_2 -partikler har en dannelsesentalpi 10 % lavere enn for bulk MgH_2 og dermed lavere desorpsjonstemperatur [20]. I Wagemans' doktoravhandling fra 2006 ble det funnet eksperimentelle bevis for at dannelsesentalpien senkes fra 75 kJ/mol for bulk, til omtrent 65 kJ/mol for MgH_2 -partikler inkorporert i porøst karbon med en porestørrelse på under 10nm [21]. Inkorporeringen ble både brukt til å tvinge frem en liten partikkelstørrelse, men også for å hindre sintring av partiklene ved hydrogenering/dehydrogeneringsykluser. Dette oppsiktsvekkende resultatet førte til økt interesse for nanostrukturering av Mg hos forskningsgrupper rundt om i verden. Noe senere ble resultatet trukket tilbake av Wagemans' gruppe, da det viste seg at Mg hadde reagert med Ni som ble brukt ved syntese av det porøse karbonet, og dannet Mg_2Ni som har en naturlig lavere entalpi enn Mg ved hydrogenering. To år senere, i 2008, fremstilte Aguey-Zinsou et al [22] elektrokjemisk 3-7 nm store Mg-nanopartikler i løsning, og stabiliserte dem med en surfaktant. Det ble observert at disse nanopartiklene hadde bedret kinetikk ved at de

desorberte fullstendig ved 85 °C i løpet av 5,3 timer. En tilstrekkelig måling av termodynamikken ble ikke utført.

Størrelsesavhengigheten til andre hydrider har også blitt undersøkt. Samme år (2005) som Wagemans publiserte datamodelleringsresultatene fremstilte Gutowska et al [23] BH_3NH_3 -nanopartikler inkorporert i en silika-aerogel med en porestørrelse på 7,5 nm. De fant at termodynamikken var endret ved at dannelsesentalpien økte i forhold til bulk-verdiene, mens reaksjonsraten var 300 ganger høyere. Dette resultatet viser at nanoeffekter kan gå begge veier for hydrider; dannelsesentalpien kan både senkes og økes. Tre år senere, tidlig i 2008, fremstilte Balde et al [24] 2-30 nm store NaAlH_4 -nanopartikler på overflaten til karbonnanofibre. Nanopartiklene hadde en betydelig bedret kinetikk i forhold til bulk ved lave temperaturer² (70 °C), og til og med bedre kinetikk enn katalysert NaAlH_4 . På samme tid rapporterte Gross et al [25] liknende resultater for LiBH_4 . De smeltet LiBH_4 inn i en porøs silika-aerogel med porestørrelse på 13 nm. Dette førte til 50 ganger høyere reaksjonsrater for nanopartiklene, og tapet i kapasitet under sykling ble senket.

For alle systemene nevnt ovenfor kan den drastiske kinetikkforbedringen bl.a. tilskrives kortere diffusjonslengder. Hydrogens diffusjonstid, τ , gitt av likning (1.4.1) der D er diffusjonskoeffisienten og L diffusjonslengden, blir raskt forkortet når partiklene blir små.

$$\tau = \frac{L^2}{6D} \quad (1.4.1)$$

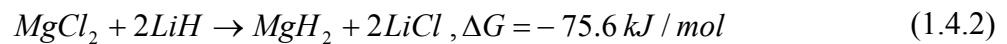
For MgH_2 , med D estimert til å være $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ved 100 °C [26], vil hydrogen bruke nesten 5 dager på å diffundere gjennom en 1 μm stor partikkel, men bare 20 minutter gjennom en 50 nm stor partikkel.

Verifisering av Wagemans' oppsiktsvekkende resultater fra datamodellering var hovedmotivasjonen for denne masteroppgaven. Det konkrete målet ble da å fremstille nanometerstore Mg- eller MgH_2 -partikler, og måle om termodynamikken ble endret ved termisk analyse. To forskjellige angrepsvinkler for fremstillingen ble valgt: (1) Benytte kulemaling og (2) Inkorporere Mg inn i karbonnanorør ved smelting.

² NaAlH_4 har et likevektstrykk på 1 bar ved omtrent 25 °C, som er en lav temperatur for hydrider.

1.4.2 Motivasjon for å benytte kulemaling ved syntese av MgH₂

Kulemaling, som er forklart nærmere i kapittel 2.1, er en enkel metode for å utføre faststoffsynteser ved milde betingelser (lav temperatur og trykk), og kan danne nanokrystallinske legeringer under de rette forholdene. Kulemaling er også en av de vanligste teknikkene for framstilling av hydrogenlagringsmaterialer, så det var derfor naturlig å forsøke om kulemaling ville gi nanometerstore partikler av MgH₂. Zaluska et al [19] har vist at kulemaling av Mg- eller MgH₂ alene ikke er tilstrekkelig, så en annen metode ble forsøkt etter en idé fra artikkelen til Tsuzuki et al [27], der 2-8 nm store nanopartikler av nikkell ble fremstilt i en metatesereaksjon ved kulemaling av Na og NiCl₂ sammen med et overskudd av NaCl. For denne masteroppgaven ble to forskjellige metatesereaksjoner undersøkt der MgCl₂ skulle reagere med enten LiH eller NaH da dette er kjente reaksjoner som gir høyt utbytte av MgH₂ [28]:



1.4.3 Motivasjon for inkorporering av Mg i karbonnanorør

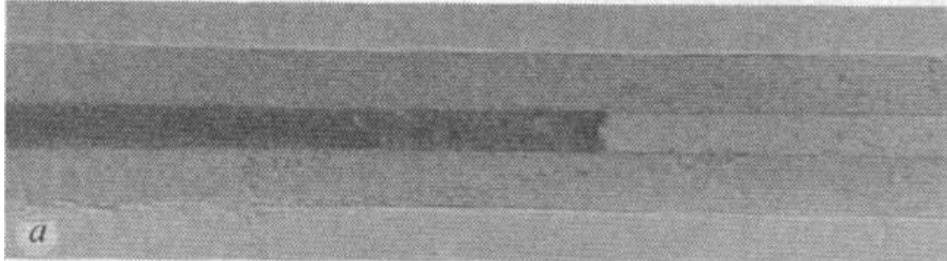
Oppdagelsen av karbonnanorør

Det er usikkert når karbonnanorør (CNT) ble oppdaget, men Sumio Iijima [29] blir ofte omtalt som oppdageren ettersom artikkelen hans om enkeltveggkarbonnanorør (SWCNT) fra 1991 fikk akademiske kretser til å bli oppmerksomme på det nye materialet. Alt i 1952 publiserte Radushkevich og Lukyanovich [30] en artikkel med skarpe bilder av en form for hule karbonfibre. Denne artikkelen gikk sannsynligvis ubemerket forbi vestlige forskere fordi den var skrevet på russisk og kun utgitt i Sovjetunionen. Sannsynligvis har CNT vært produsert mye tidligere enn dette siden karbonfibervekst fra gassfase ble omtalt allerede i 1889 i en patentsøknad [31]. En av grunnene til at det tok lang tid å få øynene opp for karbonnanorør var at datidens forskning fokuserte på vekstmekanismene, og ikke egenskaper, så de kunne unngås ved stålproduksjon og i kullprosessering. Karakteriseringsteknikkene før omtrent 1940 var også for dårlige til å avdekke rørenes oppbygging, selv om de ble dannet.

Motivasjon for å bruke CNT i oppgaven

Helt siden Iijimas publikasjon i 1991 har CNT blitt forsøkt å fylles med andre materialer for å se på de spennende egenskapene som ville opptre. Ajayan og Iijima [32] fylte multiveggnanorør (MWCNT) med bly så tidlig som 1993, vist i Figur 1.4.1. De kondenserte blydamp på rørene, og smeltet så blykristallene som hadde blitt dannet med varmebehandling. Ajayan og Iijima mente at kapillarkrefter var årsaken til at det flytende

metallet brått ble sugd inn i rørene. De var vitne til dette in-situ mens de så på prøvene i transmisjonselektronmikroskop (TEM). Ved å fokusere elektronstrålen på blykrystaller, som satt ved enden av rør, kunne de smelte dem og se at metallet ble sugd inn. Nanorørene var opprinnelig lukket i endene, men de ble åpnet under varmebehandlingen (på grunn av en kombinert kjemisk reaksjon med nanorør, bly og oksygen). Omtrent én prosent av rørene hadde sugd opp bly.



Figur 1.4.1: Eksempel på et nanorør fylt med bly. Det mørke området er en blykrystall. Bildet er hentet fra [32].

Tsang et al [33] gjorde noe liknende med metalloksider i 1994. De kokte MWCNT i salpetersyre og nikkelnitratløsning, og tørket og varmebehandlet nanorørene. Ved undersøkelse i TEM fant de ut at opptil 60-70% av rørene i prøven inneholdt nanokrystaller av nikkeloksid. Forskerne foreslo at nikkelnitratløsning hadde blitt sugd inn i rørene, og under varmebehandlingen ble løsningen omdannet til nikkeloksid. De varmebehandlet så rørene på nytt under hydrogenatmosfære, noe som reduserte oksidet til rent nikkelmetall.

Flere forskere er enige om at en form for kapillarkrefter bidrar til å suge smeltet metall eller løsninger inn i rørene [34, 35]. De avlange krystallene som blir sittende inne i røret er en indikasjon på dette, da fukting av vegger er et krav for at krystallene skal bli lange. Uten fukting vil krystallene forbli små runde kuler som ikke nødvendigvis er store nok til å plugge igjen røret.

I denne masteroppgaven ble det forsøkt å inkorporere Mg- eller MgH_2 i karbonnanorør. En naturlig innfallsvinkel var smeltemetoden, siden den våtkjemiske metoden ville involvert magnesiumoksid som ikke kan reduseres med hydrogen for å danne Mg eller MgH_2 . Etter innkorporering, skulle Mg-nanopartiklene hydrogeneres for å danne MgH_2 .

2 Eksperimenter

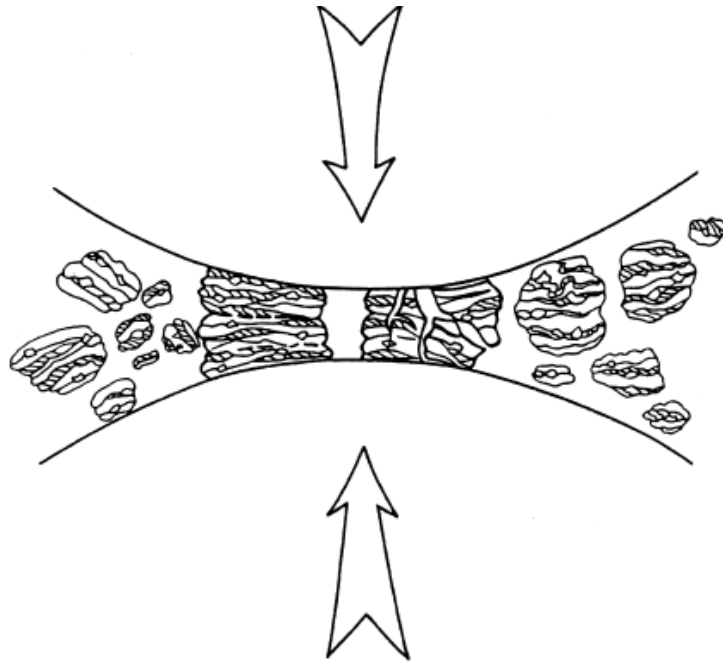
2.1 Kulemaling

Følgende teori, hvis ikke annet er nevnt, er hentet fra [36].

Kulemaling er en enkel og elegant prosessteknikk som gir mulighet til å reagere stoffer i pulverform med hverandre ved romtemperatur for å danne nye forbindelser. Dette gjøres ved å behandle pulver i knusemøller som består av lufttette beholdere som beveges med stor fart med et knusemedie inni. De kalles også kulemøller siden knusemediet ofte er kuler. Dette kalles på engelsk ”mechanical alloying” som ikke har noe godt ord på norsk, men betyr direkte oversatt mekanisk legering av metaller. Teknikken ble utviklet av forskere ved INCO (International Nickel Company) i 1966 som en effektiv måte å produsere nikkelsuperlegeringer³ til bruk i jetturbiner. I dag er teknikken anvendt i syntese og prosessering av avanserte materialer, legeringer, nanokompositter, katalysatorer, hydrogenlagringsmaterialer, gassadsorbanter og innen produksjon av kunstgjødsel og sement. Den samme teknikken kan brukes til å minske partikkelstørrelsen på allerede homogene stoffer og kalles da mekanisk knusemaling. Det er også mulig å lage amorfe faser, og dette omtales som mekanisk defektfrembringelse.

Det finnes forskjellige kulemøller som hver arbeider med sin egen geometri. SPEX-møller består av en lukket møllebeholder fylt med et knusemedium som for eksempel stålkuler. Beholderen ristes frem og tilbake i vannrett stilling med litt bevegelse horisontalt (så beholderen tegner et liggende åttetall) for å gi kulene fart. Hastigheten er opptil 1200 oscilleringer per minutt og gir kulene en fart på så høy som 5 m/s, som gir utslag i svært kraftige sammenstøt når kulene treffer veggene eller de andre kulene og presser pulver sammen som Figur 2.1.1 illustrerer. Dette er en høyenergisk maleteknikk. Et annet design er å la knusemediet være et stålstempel og la et ytre magnetfelt drive stempelet frem og tilbake i beholderen som da står stille. Dette er nyttig ved knusemaling ved kryogeniske temperaturer da beholderen blir senket ned i et flytende kjølemedium.

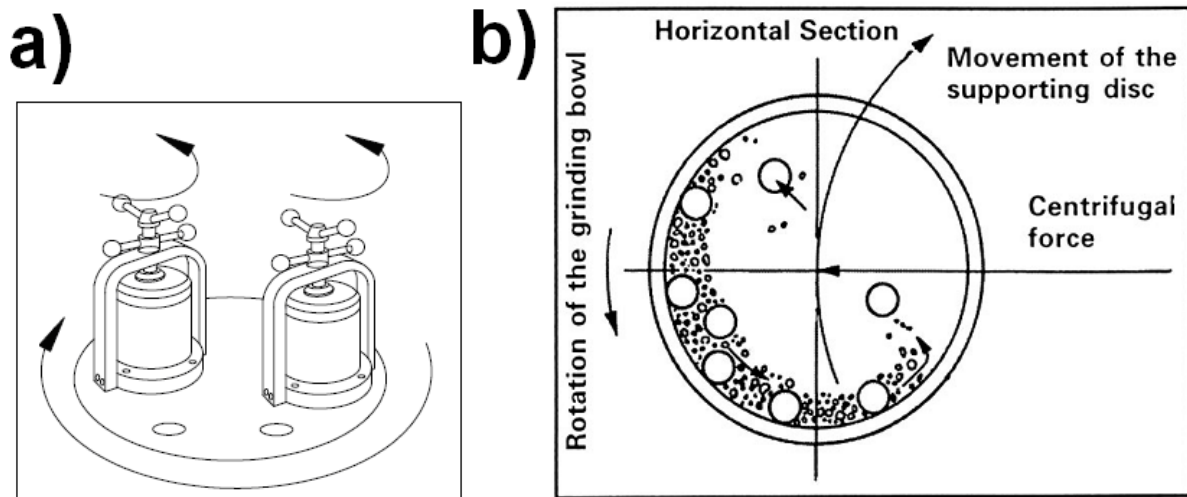
³ Metallegeringer med nanometerstore (5-100nm) metalloksidpartikler dispergert homogent i strukturen.



Figur 2.1.1: Partikler blir presset sammen mellom to kuler som kolliderer. Figuren er hentet fra [36].

Fritsch-møller bruker planetbanegeometri og har beholdere montert på en plate som roterer med høy hastighet (se Figur 2.1.2a), samtidig som beholderne snurrer rundt sin egen akse, gjerne med dobbel rotasjonshastighet. Med denne geometrien blir knusemediene påvirket av sentrifugalkrefter i to retninger samtidig. Noen ganger virker de i samme retning mens andre ganger i motsatt. Dette gjør at kulene triller rundt langs veggene i beholderen og maler pulveret, men nå og da vil kulene bli akselerert så brått mot veggen midt imot at de forlater veggen og flyr over til andre siden (se Figur 2.1.2b), og kolliderer enten med en annen kule eller veggen. Denne energiske kollisjonen fører til sammenpressing av pulvere (se Figur 2.1.1) på samme måte som i en SPEX-mølle. Hyppigheten til slike kollisjoner er mye lavere enn i en SPEX-mølle, og derfor er dette en lavenergisk maleteknikk.

Industrielle kulemøller er mye større enn de brukt i laboratorier, og kan knusemale opptil 1200 kg av gangen. De baserer seg på tromler som løfter kuler opp for å la dem slippes ned på pulveret som ligger i bunn. På grunn av en lavere hastighet bruker de ofte flere dager på noe som kun tar noen minutter med en SPEX-mølle.



Figur 2.1.2: a) To beholdere montert med planetbanegeometri, illustrasjon hentet fra manualen til Fritsch P7 [37]. b) Skjematisk fremstilling av hvordan kulene oppfører seg under knusemaling. Beholderen roterer rundt sin egen akse mot klokka samtidig som den beveger seg i en sirkel med klokka. Illustrasjon hentet fra [36].

2.1.1 Mekanismen

I løpet av knusemalingen blir pulverpartiklene gjentatte ganger flatklemt, kaldsveiset, delt, men også presset sammen igjen. Kaldsveisingen og sammenpressingen fører til at de forskjellige reaktantene etter hvert danner en lagdelt struktur (Figur 2.1.1). Fordi partiklene stadig vekkes blir delt i mindre biter og satt sammen igjen, blir lagene tynnere og flere så reaktantene blandes intimt. Sammenstøtene fører også til skjærkrefter som danner lange furer fulle av defekter i partiklene[38]. Defektene gir opphav til nukleasjonssentre der reaktantene kan reagere med hverandre. Etter en viss tid er det en likevekt mellom partikler som dannes og partikler som brytes ned. Partikkel vil da ha en relativt homogen sammensetning og smal størrelsesfordelingen.

2.1.2 Variabler

Det er flere variabler som spiller inn ved knusemaling. Her er noen av dem forklart kort.

- Kulemøllebeholderen er en viktig variabel da den bestemmer hvor stort volum og dermed hvor stor mengde pulver som kan males. Men materialet beholderen er laget av er også viktig da partikler kan slås løs fra veggene og dermed forurense prøven. Et sprøtt materiale kan sprekke mens et mykt kan begynne å legeres med pulveret. De vanligste materialene benyttet er harde og korrosjonsbestandige materialer som rustfritt stål, herdet stål, wolframkarbid, kromstål og kobolt-wolframkarbid kompositter. Valg av knusemedium er også viktig for styring av energien som overføres til pulveret. Kuler med høyere massetetthet får høyere energi enn lette plastkuler under akselerasjon, og det brukes derfor ofte kuler laget av herdet stål, kromstål, rustfritt stål eller kobolt-wolframkarbid kompositter, men plastkuler av polypropylen kan også benyttes. Størrelsen på kulene har også en innvirkning og det

har vist seg at større kuler gir høyere energi, mens det er foreslått at en blanding av mindre og større kuler vil gi den høyeste sammenstøtsenergien.

- Rotasjons- eller riste-hastigheten, er en av de viktigste parameterne siden den bestemmer energien kulene får og hyppigheten til kollisjonene. Dette kalles ofte for intensiteten.
- Tiden knusemalingen pågår er den mest essensielle parameteren da den påvirker i hvor stor grad reaksjonen ferdigstilles. Tiden blir valgt på bakgrunn av andre parametre, som hva slags kulemølle, intensiteten, vekt av pulver i forhold til kuler, og temperaturen.
- Vektforhold mellom knusemedium og pulver, på engelsk Ball-to-Powder weight ratio (BPR), bestemmer også energioverføringen fra knusemedie til pulver. Lav BPR gir ”myke” forhold som ofte fører til metastabile faser mens ”harde” forhold gir likevektsfasene.
- Beholderens fylningsgrad påvirker i hvor stor grad kulene og pulver kan bevege seg fritt.
- Atmosfæren i beholderen er den viktigste forurensningskilden siden den bidrar med dannelse av oksider og nitrider. Derfor er det vanlig å enten evakuere beholderen, eller fylle den med inerte gasser som argon og helium. Det enkleste er å fylle beholderen med kuler og pulver inne i en hanskeboks der den inerte atmosfæren kontrolleres nøye.
- Temperaturen under knusemalingen innvirker på diffusjonsprosessene og er dermed med på å bestemme i hvilken forfatning produktet er. Høyere temperatur fører til høyere diffusjon, men også høyere fastoppløselighet så den bør kontrolleres til en viss grad. Bevegelsesenergien kulene får under kulemalingen fører til temperaturøkning under prosessen. De fleste knusemøller kjøler beholderen kun med en vifte på fast hastighet og fører dermed til ukontrollerbare temperaturer inne i beholderen. Kryomøller har ikke dette problemet siden de kjøler med et flytende kjølemedium som opprettholder en konstant lav temperatur.

2.1.3 Nanostrukturerte materialer

Legeringer laget med mekaniske malemetoder har ofte kornstørrelser i nanometerområdet (10-100nm). Hvordan nanokrystallene dannes er lite kjent, men en undersøkelse utført av Hellstern et al [39] foreslår at det ved sammenstøt dannes skjærbånd, fulle av defekter, i pulverpartiklene. Båndene går på kryss og tvers gjennom hele strukturen. Ved et punkt er det så mye stress og spenninger i krystallstrukturen at den deler seg i flere mindre korn for å relaksere strukturen. Ved videre knusemaling vil denne mekanismen gjentas og partiklene får mindre og mindre kornstørrelse samtidig som kornene har tilfeldig orientert krystallretninger. Et viktig poeng er at kornstørrelsen er til en viss grad uavhengig av partikkelstørrelsen (dvs. at den største kornstørrelsen er begrenset av partikkelstørrelsen). Zaluska et al viste at nanokrystallinske Mg-partikler, fremstilt med kulemaling, på flere titalls μm kan ha en kornstørrelse i nanometerområdet [19].

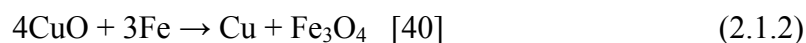
2.1.4 Mekanokjemisk syntese

Mekanisk legering kan brukes til å få kjemiske faststoffreaksjoner til å gå selv ved romtemperatur. For alle faststoffreaksjoner dannes produktet i kontaktflatene. Diffusjon av reaktanter gjennom produktet må til for å få videre vekst, og derfor trenger slike reaksjoner ofte høye temperaturer for gå med fornuftige hastigheter. Mekanisk legering unngår diffusjonsproblemet ved å hele tiden tilføre reaksjonen nye og rene kontaktflater fordi materialene kontinuerlig blir brukket opp.

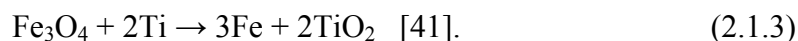
De mest studerte reaksjonene er de med formen



der et metalloksid (MO) blir redusert av et annet mer reaktivt metall (R) for å danne det rene metallet (M). Et par eksempler på denne type reaksjon er:



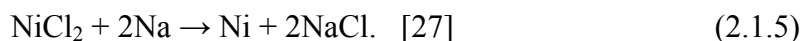
og



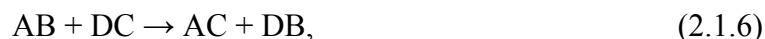
Metallklorider og sulfider har også blitt studert med reaksjoner av typen:



der X står for klor eller svovel. Et eksempel på denne reaksjonen er:



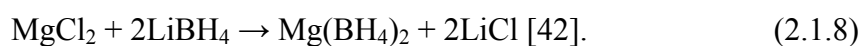
Metatesereaksjoner av typen



er også vanlige å utføre i tillaging av hydrogenlagringsmaterialer. Et par eksempler er:



og



To helt forskjellige reaksjoner kan skje avhengig av malebetingelsene: Reaksjonen skjer bare lokalt i et lite volum og dermed er reaksjonen gradvis, eller reaksjonen har stor negativ Gibbs fri energi og en selvdrevet forbrennings- eller metatesereaksjon kan startes. Begge reaksjonene trenger en viss tid for å starte, for reaktantene må først blandes intimt, men når de først starter er de ofte veldig raske. Ved å logge temperaturen med en spesialbeholder underveis i knusemalingen, vil man først observere at temperaturen øker gradvis når pulverne blandes, for så å stige brått når reaksjonen starter. Dette er nyttig å kunne registrere, hvis det er ønskelig å stanse kulemalingen rett etter reaksjonen har påbegynt, for å hindre partikkelvekst hvis målet er å framstille nanopartikler.

2.1.5 Utstyr og Prøvepreparering

I denne oppgaven ble prøvene basert på saltkompositter framstilt med kulemaling under argonatmosfære og romtemperatur.

Ved syntese av saltkomposittene i kapittel 1, ble en Fritsch Pulverisette 6 (heretter kalt P6) benyttet. Beholderen var laget i rustfritt stål med et volum på 250 mL. Knusemediet var 50 rustfrie stålkuler med 1 cm diameter og en vekt på 4,03 g. I disse syntesene var totalvekten av pulveret ca. 5 g som ga et BPR-forhold på omtrent 40:1. Omdreiningshastigheten var 400 rpm. Det ble også benyttet et GTM-lokk (gas pressure and temperature monitoring) ved flere av syntesene, som målte trykk og temperatur inni prøvebeholderen under maling, og sendte informasjonen kontinuerlig til en PC-logger via radiosignaler. Brå endringer i trykk eller temperatur ville kunne gi en indikasjon på om reaksjonene hadde startet og når de var ferdige. Bilder av utstyret er vist i Figur 2.1.3. Framgangsmåten for syntese av de enkelte prøvene er beskrevet i resultatkapittelet, se avsnitt 3.1 på side 61 for den støkiometriske LiCl-kompositten, avsnitt 3.3 på side 73 for de ustøkiometriske LiCl-komposittene, og avsnitt 3.5 på side 88 for NaCl-komposittene.



(a)



(b)

Figur 2.1.3: Utstyr benyttet til kulemaling av prøver. Figur (a) viser Fritsch Pulverisette 6 kulemøllen, mens (b) viser prøvebeholder med pakning, kuler og GTM-lokket (nederst til venstre).

Ved kulemaling av to av prøvene i kapittel 3.2, og karbonnanorør og magnesium i kapittel 5.1, ble en Fritsch Pulverisette 7 (heretter kalt P7) benyttet. Denne har plass til to beholdere på 45 mL hver, laget av rustfritt stål. Knusemediet var 1-8 herdede stålkuler med en diameter på 1 cm og vekt på 4,02 g. BPR-forholdet og omdreiningshastigheten ble variert for de forskjellige prøvene. Bilder av utstyret er vist i Figur 2.1.4.



(a)



(b)

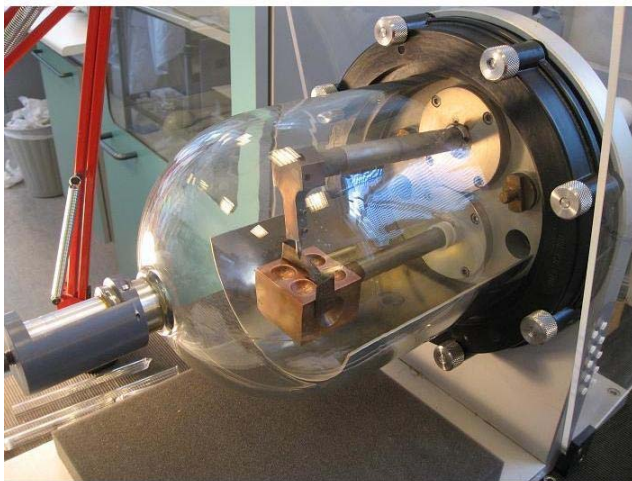
Figur 2.1.4: Utstyr benyttet til kulemaling av prøver. Figur (a) viser Fritsch Pulverisette 7 kulemøllen, mens (b) viser kuler, prøvebeholder med pakning, og stativ for beholderen med skruetvinge.

2.2 Smelting og fysisk dampdeponering av Mg (PVD)

For å inkorporere Mg inn i karbonnanorør ble to metoder forsøkt; ved smelting eller ved fysisk dampdeponering (PVD).

2.2.1 Smelting

Prøvene som skulle framstilles ved smelting, ble varmebehandlet i lukkede stålampuller (forseglet i en lysbuesmelter, vist i Figur 2.2.1) i en Carbolite CWF 1100 laboratorieovn (vist i Figur 2.2.1) ved 700 °C. Fremgangsmåten for de enkelte prøvene er beskrevet i resultatkapittelet, se avsnitt 5.1 på side 111.



(a)

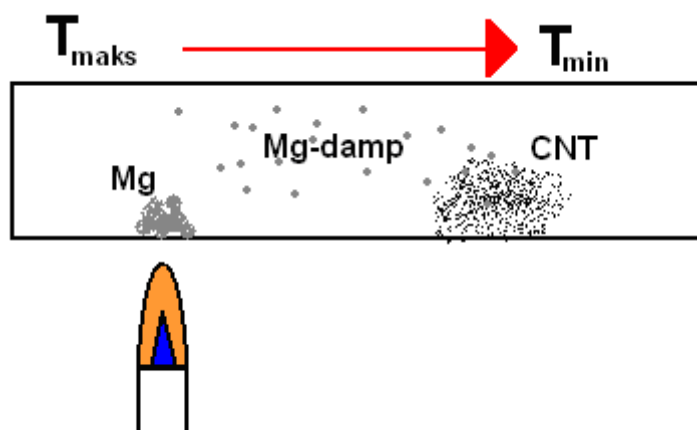


(b)

Figur 2.2.1: Utstyr brukt ved smeltesyntesene. Figur (a) viser lysbuesmelteren, mens (b) viser laboratorieovnen Carbolite CWF 1100.

2.2.2 Gassfasetransport PVD

I oppgaven ble det også forsøkt om Mg-nanopartikler kunne avsettes på, eller inni, karbonnanorør fra gassfase. Noe liknende ble gjort i ref. [32] med bly, se avsnitt 1.4.3 på side 14. Metoden forutsetter at nanorørene er åpne i minst en ende for at Mg kan deponeres inni rørene. I teorien vil damp i et lukket volum, med temperaturgradient, kondensere i den kaldeste sonen hvis temperaturen her er lav nok. På grunn av kondenseringen vil dampens partielltrykk synke i den kalde sonen, og bidra til at damp kontinuerlig transporteres fra den varme sonen for å utlikne trykket. Dette er vist skjematisk i Figur 2.2.2.



Figur 2.2.2: Avsetning av Mg fra gassfase på og i karbonnanorør.

Denne avsetningsteknikken kunne virke siden magnesium har et veldig høyt damptrykk til å være metall. Som Tabell 2.2.1 viser, er damptrykket til Mg allerede ved smeltepunktet (650 °C) nesten 1000 Pa som tilsvarer omtrent 1/100 atmosfære. Ved å smelte Mg sammen med CNT i en evakuert ampulle, ville dermed mesteparten av damptrykket inni ampullen komme fra magnesiumdamp. Et viktig poeng med denne syntesen var at nanorørene med Mg inkorporert, skulle kunne separeres enkelt fra bulk Mg og siden hydrogeneres for å lage nanopartikler av MgH_2 . Derfor måtte Mg-pulveret pakkes inn i en beholder av et materiale, som ikke hadde høyt damptrykk, og som samtidig var åpen nok til at Mg-damp kunne gå ut av den. Valget falt på en sylinder rullet sammen av tantalfolie fordi tantal har et veldig høyt smeltepunkt. Ved å se på damptrykket til Ta i Tabell 2.2.1 kan det konkluderes med at Ta ikke bidrar med noe særlig damp ved så lav temperatur som 698 °C. For å få et Ta-damptrykk tilsvarende Mg sitt damptrykk ved 698 °C, trengs en temperatur på 4122 °C som er langt over smeltepunktet til Ta (3017 °C).

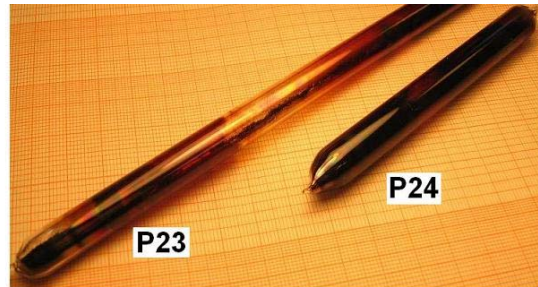
Tabell 2.2.1: Damptrykket, P , som funksjon av temperatur, T , for magnesium (Mg) og tantal (Ta). Kilde: Wikipedia

P (Pa)	T_{Mg} (°C)	T_{Ta} (°C)
1	428	3024
10	500	3324
100	588	3684
1000	698	4122
10000	859	4666
100000 (1bar)	1088	5361

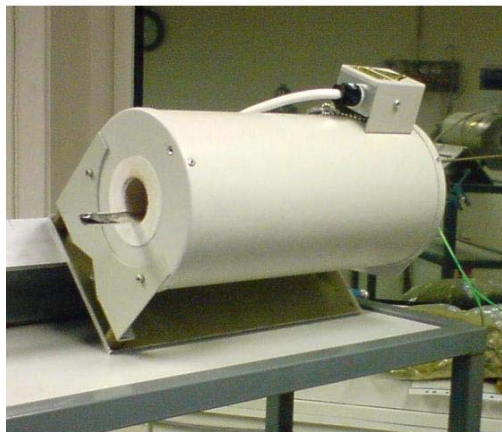
Varmebehandlingen ble utført i forseglede glassampuller i rørovn (se Figur 2.2.1). Mg-metall ble plassert i den varme sonen som ble holdt ved omtrent 650-700 °C, mens karbonnanorørene ble plassert i den kalde sonen. Temperaturen i den kalde sonen ble ikke målt, men var ganske sikkert under 600 °C siden laboratorieovnen ikke glødet her. (Rødgløding starter ved omtrent 550-600 °C.)



(a)



(b)



(c)



(d)

Figur 2.2.3: Utstyr brukt til PVD-syntese. Figur (a) viser en ampulle før varmebehandling med Ta-sylinderen til venstre og nanorørene til høyre, (b) viser to av ampullene etter varmebehandling, (c) viser rørovn som ble benyttet og (d) viser en ampulle inni ovnen under varmebehandling.

2.3 Hanskeboksen

Mg og MgH_2 reagerer kraftig med vann og oksygen i luften rundt oss. Derfor har håndtering av prøver blitt utført i en Unilab Mbraun hanskeboks (Figur 2.3.1) med argonatmosfære, der O_2 - og H_2O -nivåene blir overvåket kontinuerlig. De holdes av et rensesystem under 0,1 ppm, men ved arbeid i hanskeboksen øker de ofte til 1-5 ppm. For å innføre materialer, verktøy og prøveholdere benyttes et slusesystem for å forhindre at luft og fuktighet kommer inn i hanskeboksen.



Figur 2.3.1: Hanskeboksen på IFE benyttet ved prøvepreparering og til lagring av prøver. Slusesystemet kan sees til høyre.

2.4 Pulverdiffraksjon

Teorien er hentet fra [8] og [43] dersom ikke annet er oppgitt.

2.4.1 Diffraksjonsteori

En bølge av elektromagnetisk stråling eller partikler som passerer gjennom et materiale vil spres av atomene i materialet. Hvis bølgelengden er i samme størrelsesorden som avstanden mellom atomene (rundt 1 Å eller 10^{-10} m), vil den totale spredte bølgen ha egenskaper som kommer av interferens mellom stålene spredt fra de individuelle atomene. Dette fenomenet kalles diffraksjon. I diffraksjonseksperimenter brukes ofte røntgenstråling fordi de har en egnet bølgelengde og er enkel å produsere i et laboratorium. Røntgenkilden er et røntgenrør der elektroner blir akselerert over et spenningsfall mot en anode ofte laget av kobber (Cu). Dette frigjør røntgenstråling med de karakteristiske bølgelengdene $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ som sendes inn mot prøven. En monokromator montert etter røntgenrøret kan brukes til å velge ut $K\alpha_1$ -stråling, med bølgelengde 1,54056 Å, så bare denne treffer prøven. Monokromatoren består av en krystall som er montert slik at Braggs lov i likning (2.4.1) kun er oppfylt for $K\alpha_1$ -stråling, slik at bare denne strålingen sendes videre til prøven. Elektronstråler og nøytronstråler kan også benyttes siden de har en observerbar bølgenatur. Dette står forklart nærmere i avsnitt 2.5.1 på side 43.

Arbeid med informasjon fra diffraksjonseksperimenter blir svært forenklet når materialet er krystallinsk, dvs. at atomene danner en struktur med langtrekkende orden. Dette betyr at strukturen kan ses på som en tredimensjonal repetisjon av en minste byggeblokk, enhetscella, der atomene er tilordnet hver sin koordinat i tre dimensjoner. Krystallinske materialer sprer kraftig i noen definerte retninger og nesten ikke i andre. Dette skjer fordi de er bygget opp av et enormt antall enhetsceller ($\sim N_A = 10^{23}$) som hver sprer i fase med hverandre i de definerte retningene. Dette gir opphav til konstruktiv interferens og dermed en intens spredt stråle. I alle andre retninger sprer de i nær perfekt motfase som gir destruktiv interferens og dermed lite intensitet i den spredte strålen.

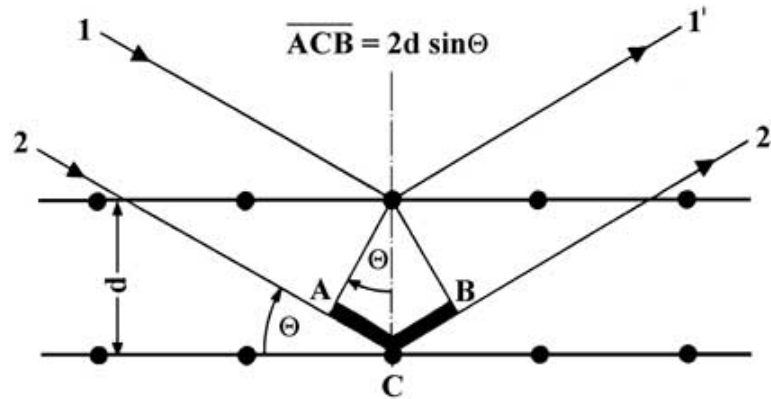
Spredning kan forenklet sees på som speilrefleksjon av stråling fra sett av parallelle gitterplan med samme avstand. Planene er tilordnet Miller-indekser som er tre heltall hkl der hvert tall angir hvor mange ganger plansettet skjærer enhetscelleaksene i henholdsvis a -, b - og c -retningen.

W. L. Bragg formulerte en enkel og elegant lov for konstruktiv interferens som kalles *Braggs lov*:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.4.1)$$

der d_{hkl} er avstanden mellom gitterplanene med Miller-indekser hkl , θ er vinkelen mellom den innkommende strålingen og gitterplanet, n er et heltall og λ er bølgelengden. Loven er

tilfredsstillt når forskjellen i avstand to innkommende, parallelle monokromatiske bølger tilbakelegger (A-C-B i Figur 2.4.1), er et heltall ganger bølgelengden. Ved enkel geometri kan denne avstanden utledes til å bli $2d\sin\theta$. n utelates ofte fordi høyereordens refleks ($n > 1$) fra plan hkl spredt med avstand d_{hkl} er uskillbare fra planene $(nh)(nk)(nl)$ spredt med avstanden d_{hkl}/n .

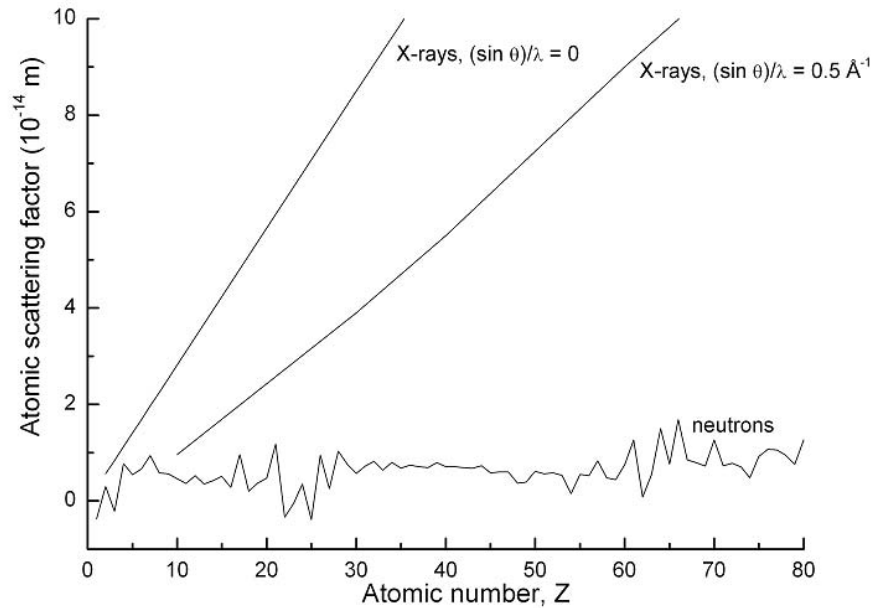


Figur 2.4.1: To stråler interferer konstruktivt når avstanden stråle 2 tilbakelegger er $2d\sin\theta$. Figuren er hentet fra [44].

Den målte intensiteten fra en refleks I_{hkl} er proporsjonal med kvadratet av strukturfaktoren F_{hkl} som beskriver både amplituden og fasen til den spredte bølgen i en hkl -refleks:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \right|^2 \quad (2.4.2)$$

Uttrykket er en summasjon over spredningen til alle N atomene i en enhetscelle og $x_j y_j z_j$ er koordinatene til det j -te atomet. f_j er den atomære spredningsfaktoren for røntgenstråling, som er proporsjonal med antall elektroner et atom har. Dette betyr at tyngre grunnstoffer sprer mer enn lette. Hydrogen, for eksempel, har kun ett elektron og sprer dermed en størrelsesorden mindre enn selv lette metaller som magnesium og aluminium. Figur 2.4.2 viser den atomære spredningsfaktoren som funksjon av atomnummer for både røntgenstråling og nøytronstråling. Fra likning (2.4.2) ovenfor, kan man se at posisjonene til Bragg-refleksene avhenger av størrelsen på enhetscella, mens intensitetene avhenger av atomarrangementet. Dermed kan faser som har nesten helt like celleparametre, men forskjellig atomarrangement skjernes i et diffraktogram.



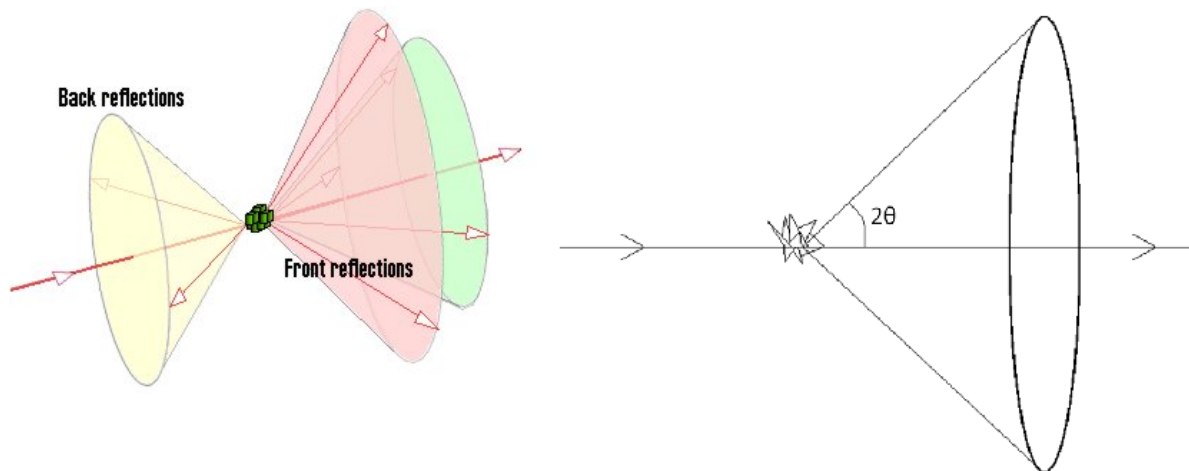
Figur 2.4.2: Den atomære spredningsfaktorens sammenheng med atomnummer er plottet for både røntgenstråling (X-rays) og nøytroner (neutrons). Spredningsfaktoren for røntgenstråling avhenger også av spredningsvinkelen. For nøytroner er det ingen slik sammenheng. Figuren er hentet fra [8].

Spredning av nøytronstråling i forhold til røntgen er svært avhengig av atomkjernen. Derfor brukes nøytrondiffraksjon til bestemmelse av strukturarrangementet til atomkjernene. Ved strukturbestemmelse av hydrogenlagringsmaterialer er dette svært nyttig, siden hydrogens posisjoner i praksis ikke kan bestemmes ved røntgendiffraksjon. Det er vanlig å bruke deutererte⁴ prøver fordi hydrogen sperrer veldig inkohærent som fører til høyt bakgrunnssignal.

⁴ Det finnes tre isotoper av hydrogen; protium med ett proton i kjernen (kalles oftest hydrogen), deuterium, D, med ett nøytron i tillegg til protonet i kjernen og tritium, T, som har to nøytroner.

2.4.2 Pulverdiffraksjon

Røntgendiffraksjon kan benyttes på énkrystaller eller på polykrystallinske materialer. Det siste alternativet er mest brukt siden det ofte er enklere å lage et pulver enn å gro en enkrystall. Hvis for eksempel metallhydrid er skal undersøkes er disse svært vanskelige å lage som enkrystaller fordi metaller sprekker opp i småbiter når de reagerer med hydrogen på grunn av volumekspansjon. Mange komplekshydrid er som enkrystaller, men det er mye mer komplisert, og de egner seg ikke for annet enn ren strukturbestemmelse. Ved å ha et pulver der alle partiklene er tilfeldig orientert vil alle diffraksjonsplan statistisk sett være likt representert og Bragg-refleksene fra et gitt plan vil ligge på overflaten til en kjeGLE med vinkel 2θ i forhold til den innkommende strålen (Figur 2.4.3).



Figur 2.4.3: Bragg-spredning fra et sett gitterplan i et pulver ligger på en kjeGLE med vinkel 2θ i forhold til den innkommende strålen. Figuren til venstre er hentet fra [45].

Ved å måle spredningen over et snitt i kjeGLEne vil et mønster bestående av konsentriske sirkler vises, der hver sirkel svarer til en refleks fra et gitterplan hkl .

Ved røntgendiffraksjon måles vinklene til refleksene og bølgelengden er kjent. Dermed kan avstanden d_{hkl} for alle gitterplan i et krystallinsk materiale beregnes. Gjennom en komplisert prosess som går i flere trinn kan planavstandene og intensitene brukes til å bestemme strukturen til krystallen. Prosessen innebærer bl.a. Fourier transformasjoner. Alle materialer vil spre forskjellig på grunn av ulik strukturfaktor og akselengder. Dette gir opphav til et unikt fingeravtrykk som gir mulighet til å identifisere ulike faser i et diffraktogram ved å sammenlikne med fingeravtrykkene til kjente faser. *PDF-4*-databasen er en liste over d -verdier og deres relative intensitet for Bragg-topper til 285.402 faser (i 2008-utgaven) [46]. Det benyttes datamaskiner til å utføre sammenlikningen og det kan for eksempel søkes på hele databasen, eller snevret søket inn ved å definere den kjemiske sammensetningen.

2.4.3 In-Situ målinger

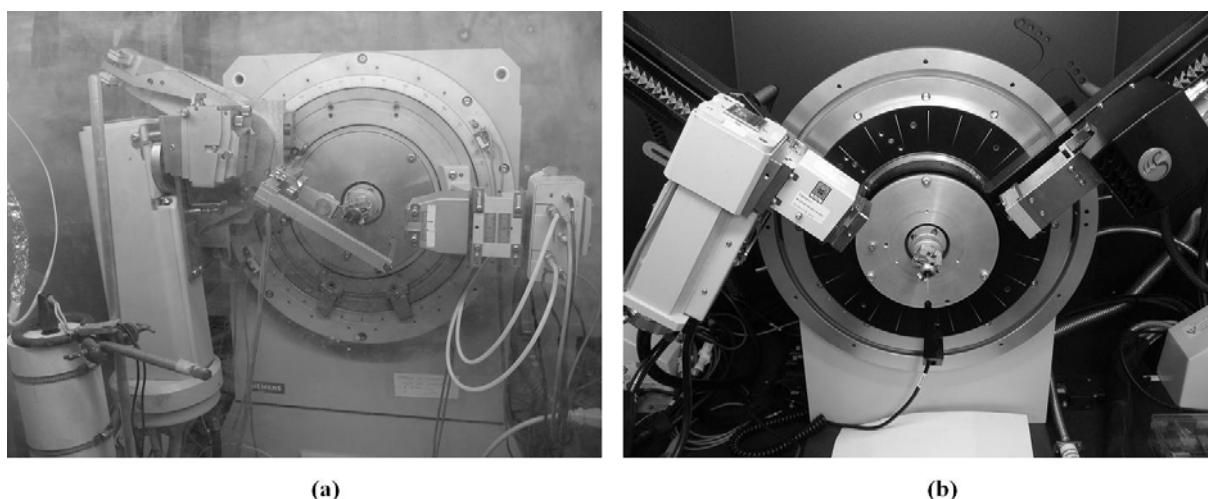
Det er mulig å gjøre røntgendiffraksjonsmålinger på prøver som endres over tid. Dette kalles in-situ-målinger, og gjør det mulig å følge kjemiske reaksjoner og faseoverganger. Ofte må

prøven manipuleres eksternt, gjerne ved endring av temperatur eller trykkforandringer. In-situ-målinger er mye brukt ved studier av hydrogenlagringsmaterialer, da desorpsjon eller absorpsjon av hydrogen endrer akselengdene i enhetscella, eller helt nye faser oppstår. En vanlig teknikk er å varme opp prøven, under vakuum eller i hydrogenatmosfære, med en fast temperaturstigning. Det tas så et nytt diffraktogram av prøven med korte tidsintervall, for å finne ut ved hvilken temperatur desorpsjon eller absorpsjon skjer, samt å bestemme reaksjonsforløpet.

2.4.4 Instrumenter brukt i oppgaven

2.4.4.1 Laboratorie-PXD

I denne oppgaven er det benyttet to forskjellige laboratediffraktometre. Det ene diffraktometeret tilhører Kjemisk institutt ved UiO (Figur 2.4.4a), og er et Siemens D5000 diffraktometer med Cu-K α røntgenkilde med germanium-monokromator som gir ren CuK α_1 -stråling. Det er satt opp med θ - θ geometri, som vil si at både detektor og røntgenkilde beveger seg med lik vinkelhastighet mens prøven holdes horisontalt. Måleområdet er 0-120°. Detektoren er en argonfylt posisjonssensitiv detektor. Det andre diffraktometeret tilhører IFE (Figur 2.4.4b), og er av typen Bruker AXS D8 Advance, med Cu-K α røntgenkilde uten monokromator. Det er også satt opp med θ - θ geometri med et vinkelområde på 0-120°. Det har to utskiftbare detektorer av typen Solex og LynxEye. Solex er energidispersiv så den måler kun på Cu-K α -stråling. Dette er nyttig hvis materialet gir mye fluorescens ved måling. LynxEye er posisjonssensitiv som dekker et vinkelområde på 0-3° og dermed samler data raskere enn Solex-detektoren som måler ett punkt av gangen.



Figur 2.4.4: Figur (a) viser diffraktometeret ved UiO, mens (b) viser diffraktometeret ved IFE med LynxEye-detektoren montert. Begge diffraktometrene har røntgenkilden til venstre og detektoren til høyre. I midten på begge bilder kan prøveholderen sees.

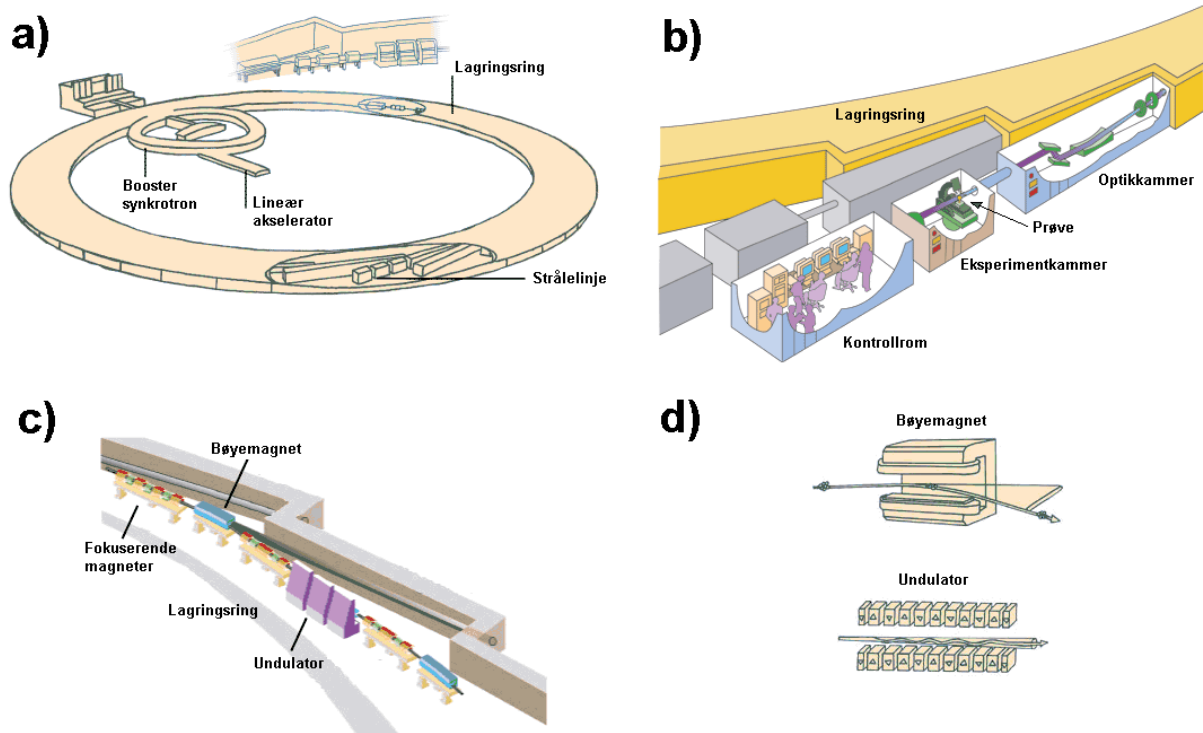
2.4.4.2 SR-PXD

De to målestasjonene på den Sveitsisk-Norske strålelinja (SNBL) ved Det Europeiske synkrotronanlegget (ESRF) i Grenoble (Figur 2.4.5) ble benyttet i tillegg til laboratoriediffraktometre i dette arbeidet.



Figur 2.4.5: Det Europeiske synkrotronanlegget ESRF.

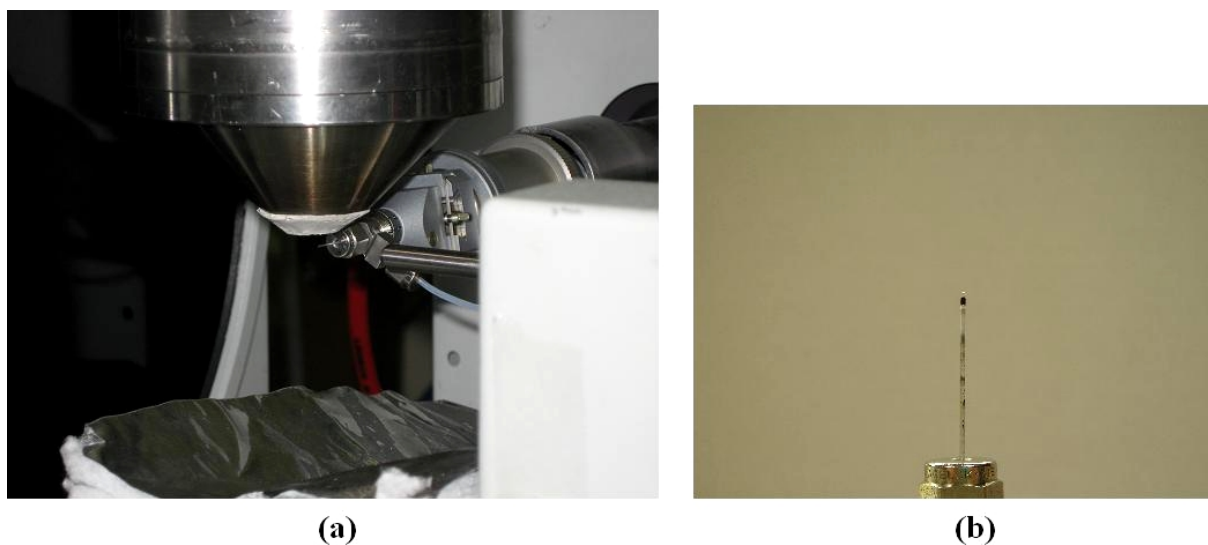
I synkrotronen ved ESRF akselereres elektroner opptil 6 GeV, som gir relative hastigheter, ved hjelp av lineære akseleratorer før de sendes inn i en lagringsring under høyvakuum. Ringen med en omkrets på 844 meter (Figur 2.4.6), er bygd opp av alternerende rette seksjoner og 32 bøyemagneter slik at elektronstrålen kan holdes i en sirkelbane. For hver gang elektronstrålen blir bøyd av blir elektronene akselerert og avgir svært intens røntgenstråling. Denne blir så ledet gjennom en serie av monokromatorer og elektromagnetiske linser for å danne en veldefinert stråle, før den ledes inn i en av de 32 strålelinjene som er satt opp ved siden av hver bøyemagnet (Figur 2.4.6b). Det finnes andre strålelinjer som benytter såkalte ”undulatorer” og ”wigglere” til å skape enda mer intens røntgenstråling enn den som fås fra bøyemagnetene. Disse apparatene settes inn i lagringsringen langs de rette seksjonene og består av serier av magneter med motsatt polaritet. Magnetfeltene tvinger elektronstrålen til å følge en bølgebane og avgir røntgenstråling som overlapper og interfererer og blir dermed mer intens (Figur 2.4.6d).



Figur 2.4.6: Figur (a) viser lagringsringen med booster-ringen innenfor. Figur (b) viser hvordan strålegangen er etter bøyemagneten. Figur (c) viser en oversikt over hvordan fokuserende magneter, bøyemagneter og undulatorer er plassert. Figur (d) viser strålegangen i en bøyemagnet og i en undulator.

2.4.4.3 In-Situ SR-PXD

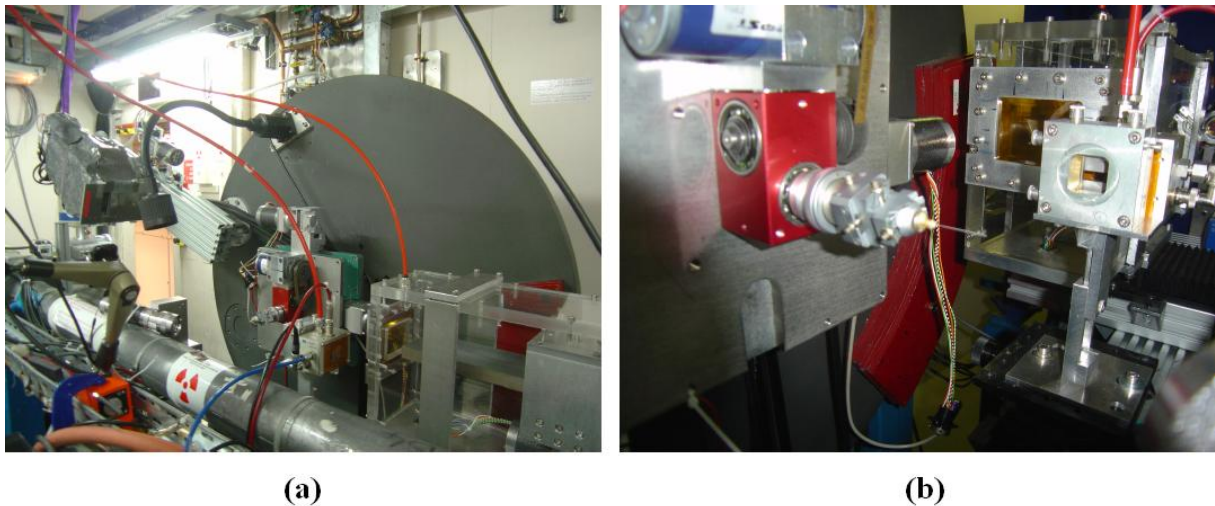
Ved SNBL finnes det to målestasjoner. Stasjon A (vist i Figur 2.4.7) har muligheter for å utføre in-situ-målinger der prøven varmes opp med varmluft eller kjøles ned med en kryostat under måling. Hvert andre minutt tas et nytt diffraktogram så endringer i prøven kan følges. Detektoren er en MAR345 platedetektor med et stort areal, som sammen med den intense strålingen gjør det mulig å ha korte eksponeringstider. De todimensjonale diffraktogrammene blir senere integrert til vanlige éndimensjonale data i dataprogrammet Fit2D. Kapillarrøret blir pakket i hanskeboks ved ESRF og koblet til en vakuuminlinje ved målinger så eventuell hydrogengass kan strømme fritt ut fra prøvematerialet. Måletiden bestemmes av oppvarmingsraten og var for prøvene målt i denne oppgaven fra en til to timer.



Figur 2.4.7: Figur (a) viser målestasjon A for in-situ-målinger ved SNBL. Røntgenstrålen kommer ut fra røret til høyre og treffer prøven midt i bildet. Detektoren er den svarte flaten til venstre i bildet, mens varmluftsovnene er montert rett over prøven. Figur (b) viser et kapillarrør montert med prøvepulver ytterst i tuppen.

2.4.4.4 Høyoppløsning SR-PXD

Den andre målestasjonen ved SNBL (stasjon B, vist i Figur 2.4.8) har et høyoppløsning-diffraktometer med 2θ -geometri, der kun detektoren beveges i et vertikalt plan under måling. Detektoren består av seks scintillasjonstellere montert med en vinkelforskyvning på $1,1^\circ$. Seks diffraksjonsmønstre måles samtidig, og disse legges sammen og reduserer dermed måletiden. Foran hver punktdetektor er det montert en Si(111) analysatorkrystall, som gir høy oppløsning og lite bakgrunnsstøy. Måletiden var fra to til seks timer for prøvene målt i denne oppgaven.



Figur 2.4.8: Figur (a) viser målestasjon B for høyoppløsningsmålinger ved SNBL. Den roterende prøveholderen kan sees midt i bildet, mens detektorarmen er til venstre. Figur (b) viser prøveholderen for høyoppløsningsmålinger. Synkrotronstrålingen kommer ut av spalten til høyre, og treffer prøven i kapillarrøret midt i bildet.

2.4.5 Analyse av diffraktogrammer

Ved fasegjenkjenning ble PDF-4 databasen benyttet med programmet DIFFRACplus EVA. I noen av diffraktogrammene i denne oppgaven ble både β -MgH₂ med tetragonal struktur og γ -MgH₂ med ortorombisk struktur identifisert. I teksten er β -MgH₂ referert til som MgH₂ dersom ikke annet er oppgitt.

2.4.5.1 Rietveld-forfining

I diffraktogrammet gir Bragg-refleksenes posisjon og intensitet informasjon om den atomære struktur til fasene i prøven. Men i praksis er refleksene ofte overlappende og bakgrunnen varierende. Det er derfor tidkrevende, og noen ganger umulig, å vurdere posisjon og intensitet for hver enkelt refleks for å trekke ut nøyaktige strukturdata. I slutten av 60-årene ble Rietveld-metoden, også kalt Rietveld-forfining, utviklet av H. M. Rietveld, der hele diffraktogrammet analyseres under ett [47, 48]. Refleksene gir også informasjon om hvilke faser prøven inneholder, og fasesammensetningen kan også estimeres med denne metoden. Det forutsettes i begge tilfellene at det finnes en grov modell for krystallstrukturen til hver av fasene i prøven analysert.

Metoden går ut på å tilpasse det målte diffraktogrammet med et beregnet et, via minste kvadraters metode. Det beregnede diffraktogrammet kalkuleres av et dataprogram på bakgrunn av strukturdata og flere parametre som forfines iterativt. Funksjonen som tilpasses er

$$M = \sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad (2.4.3)$$

der summen går over alle punktene i i diffraktogrammet [49]. Parametrene $y_{obs,i}$ og $y_{calc,i}$ er henholdsvis observert og kalkulert intensiteten i punktet i , mens w_i er en statistisk vektfaktor. Den kalkulerte intensiteten i hvert punkt i beregnes etter følgende likning [49]:

$$y_{calc} = y_{bi} + s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A \quad (2.4.4)$$

der y_{bi} er intensiteten til bakgrunnen, s er en skaleringsfaktor, K representerer Miller-indeksene hkl for en Bragg-refleks og summen går over alle reflekser K som bidrar til Bragg-intensiteten i punkt i , L_K inneholder Lorentz-, polariserings- og multiplisitetsfaktorer, F_K er strukturfaktoren som er gitt av atomenes posisjon i enhetscella, ϕ er profilfunksjonen som beskriver hvordan intensiteten til refleks K er fordelt rundt den ideelle spredningsvinkelen θ_K gitt av Braggs lov, P_K er funksjonen for preferert orientering og A er en absorpsjonsfaktor. Refleksenes fasong beregnes som funksjon av halvverdibredden, FWHM (engelsk: Full width at half maximum) som igjen er avhengig av vinkelen θ :

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.4.5)$$

der U , V og W er parametre som kan forfines. Ved Gaussisk fasong på refleksene, som nøytrondiffraksjon gir, er dette en tilfredsstillende måte å beregne halvverdibredden. Men for røntgendiffraksjon er ikke refleksene rent Gaussiske, så det er derfor utviklet en rekke

funksjoner som gjør tilpasningen bedre. En mye brukt funksjon er pseudo-Voigt-funksjonen (pV) som kombinerer Gaussisk og Lorentzisk kurvefasong.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.4.6)$$

der η varierer mellom 0-1, L er den Lorentziske funksjonen og G er den Gaussiske.

I denne masteroppgaven ble Rietveld-forfining utført med programpakken GSAS med det grafiske brukergrensesnittet EXPGUI. Det ble benyttet en modifisert versjon av likning (2.4.5), som kalles Thompson-Cox-Hastings-pseudo-Voigt (TCH-pV) til å beregne halvverdibredde. TCH-pV legger også sammen en rent Gaussisk og en rent Lorentzisk funksjon, men i motsetning til i likning (2.4.6), har de to bidragene forskjellig FWHM:

$$(FWHM_{Gaussisk})^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.4.7)$$

$$FWHM_{Lorentzisk} = X / \cos \theta + Y \tan^2 \theta \quad (2.4.8)$$

Bakgrunnen ble tilpasset med funksjonen "Shifted Chebyshev", spredningsvinkelen ble nullpunktskorrigert og akselengder, skaleringsfaktorer og profilparametre ble forfinet.

Ved estimering av partikkelstørrelsen p ble refleksforbreddingen tilegnet partikkelstørrelsen alene siden instrumentforbreddingen var kjent, så kun X (som er den vinkelavhengige forbreddingen) i likning (2.4.8) ble forfinet. X ble så satt inn i Scherrer-formelen

$$\beta = \frac{\lambda K}{p \cos \theta} \quad (2.4.9)$$

der β er integralbredden (definert som bredden til et rektangel med samme høyde og areal som Bragg-toppen) ved spredningsvinkel 2θ , λ er bølglengden og K (~ 1) er Scherrer-konstanten. For Lorentziske profiler er $\beta = \pi/2 FWHM[rad]$, og ved å kombinere likning (2.4.8) og (2.4.9) fås partikkelstørrelsen p :

$$p = \left(\frac{2}{\pi} \cdot \frac{18000 \lambda K}{\pi \cdot X} \right) \quad (2.4.10)$$

2.4.6 Prøvepreparering

Ved røntgendiffraksjon av luftensitive prøver, som de undersøkt i denne masteroppgaven, brukes ofte kapillarmodus. Prøvepulveret blir pakket i et tynt kapillarrør av bor- eller kvartsglass, vanligvis 0,3-0,8 millimeter i diameter. Det forseglet med lim og monteres på et goniometerhode (se Figur 2.4.9) som festes til en roterende arm. Kapillarrøret med prøven roteres ved måling inne i røntgenstrålen for å redusere effekten av preferert orientering. Ved in-situ SR-PXD monteres kapillarrøret på et spesielt goniometerhode koblet til en vakuumpumpe, så det ikke dannes overtrykk ved dekomponering. Med dette oppsettet er det også mulig å hydrogenere prøven under måling.



Figur 2.4.9: Goniometerhodet til IFE med et kapillarrør montert. Nøkkelen til høyre brukes til å justere kapillaret så det peker rett.

2.5 Elektronmikroskopi

Teksten er basert på [43], [50] og [51] dersom ikke annet er oppgitt.

2.5.1 Historie

Helt siden forstørrelsesglasset ble oppfunnet har mennesker hatt en trang til å finne ut hva som befinner seg utenfor rekkevidden for den menneskelige synsevnen. Det første mikroskopet med flere linser ble oppfunnet rundt 1595 av tre nederlandske brillemakere [52]. Siden den tid er det utviklet flere forskjellige typer optiske mikroskop som baserer seg på litt forskjellige virkemåter. Oppløsningen har alltid vært deres begrensning, for den er for lav til at mikrostrukturen til materialer kan studeres i detalj. Dette ble løst i 1933, da Max Knoll og Paul Ruska konstruerte det første transmisjonselektronmikroskop (TEM) som bruker elektroner i stedet for lys. Dette kunne forstørre hele 12000 ganger og hadde en oppløsning på 12 nm, som var to størrelsesordener bedre enn for optiske mikroskop.

Grunnlaget for å bruke elektroner som ”lys” i mikroskopet ble lagt av Louis de Broglie, som i doktoravhandlingen sin i 1924 hevdet at elektroner, og all materie, opptrer som bølger, med bølgelengde avhengig av bevegelsesmengden til elektronet eller partikkelen. Med utgangspunkt i Einsteins relasjon mellom bølgelengden og bevegelsesmengden til et foton, utledet han den senere kalte ”de-Broglie-relasjonen” i likning (2.5.1) til å estimere bølgelengden for en gitt partikkel:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.5.1)$$

der λ er bølgelengden, h er Plancks konstant og p er bevegelsesmengden. For et elektron fås uttrykket i likning (2.5.2):

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (2.5.2)$$

der m_0 er hvilemassen til elektronet, e er elementærladningen og V er akselerasjonsspenningen. Bølgelengden til et elektron med energi 100 keV, som er en vanlig akselerasjonsspenning i transmisjonselektronmikroskoper, vil være omtrent 4 pm (0,004nm) som gir en teoretisk oppløsning på 2,5 pm [50]. Den faktiske oppløsningen er en god del lavere (~100-200 pm) på grunn av linsefeil, men likevel nok til å skjelne rekker av enkeltatomer.

2.5.2 TEM – oppbygning og virkemåte

Et TEM er oppbygd på samme måte som et lysmikroskop idet det består av en ”lyskilde”, to kondensatorlinser en objektivlinse, samt to mellomlinser og en projeksjonslinse. Det kan i praksis være mange flere linser enn dette. De tre siste kan sammenliknes med okularet i et

lysmikroskop. En fordel med TEM er at det både kan brukes til mikroskopi ved bildedannelse og diffraksjonsstudier.

2.5.2.1 "Lyskilden"

"Lyskilden" i et TEM er en elektronkanon plassert øverst på mikroskopet som sender en elektronstråle nedover mot linsene. Elektronene blir trukket ut av et varmt filament enten av wolfram eller lantanheksaborid ved hjelp av et elektrisk felt i størrelsesordenen 100-1000 kV. I stedet for et varmt filament kan det brukes en feltemisjonskanon der elektroner i stedet trekkes ut fra tuppen av en tynn krystall ved hjelp av et lavere elektrisk felt for så å bli akselerert av et høyt felt. Med denne teknikken er det lettere å få en elektronstråle med monoenergetiske elektroner, men den er samtidig dyrere og krever ultrahøyt vakuum. Det er flere viktige grunner til å ønske monoenergetiske elektroner. En av de viktigste er at elektronene bøyes like mye av i linsene og dermed kan strålen fokuseres mye bedre så bildet ikke blir uskarpt. Diffraksjonsmønstre er særlig sårbare for ujevn elektronenergi da diffraksjonsmønstrene kan bli diffuse på grunn av forskjellig innkommende vinkel på elektronene.

2.5.2.2 Linser

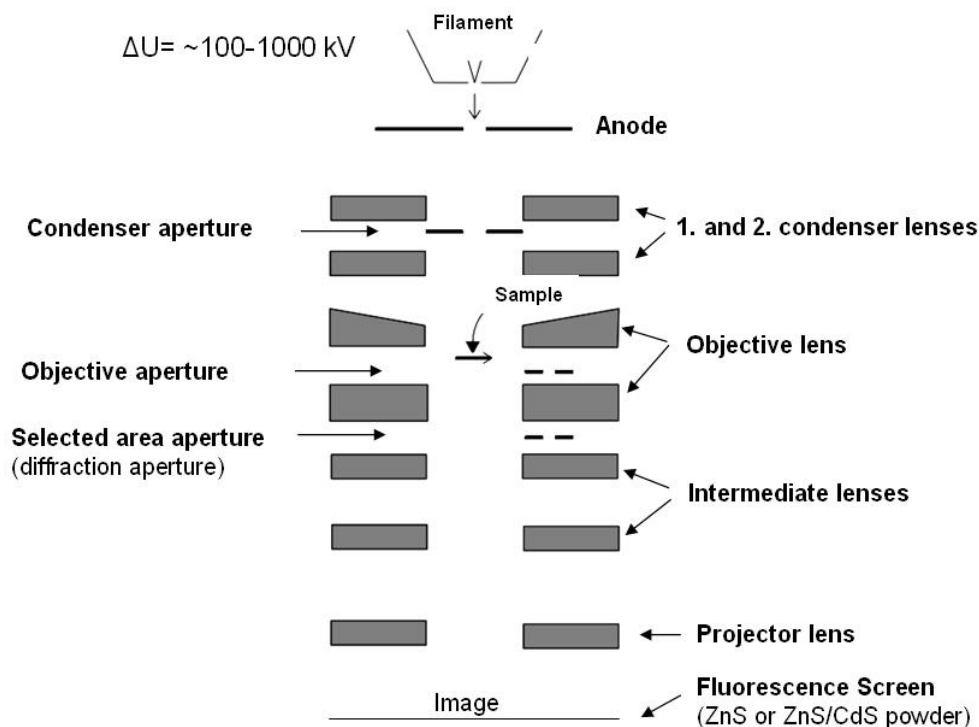
Elektronmikroskopet bruker elektromagnetiske linser til å definere og fokusere strålen. Dette har den fordelen at fokusering og valg av forstørrelse er meget enkelt da dette gjøres ved kun å endre strømmen som går gjennom spolene til linsene. Elektromagnetiske linser har flere "feil" som kromatisk⁵ og sfærisk⁶ aberrasjon som det er vanskelig eller umulig å korrigere for. En elektromagnetisk linse er derfor langt mindre perfekt enn en god optisk linse.

Som Figur 2.5.1 viser, sendes elektronene ut av kanonen og går gjennom en serie av blendere og linser, før de treffer prøven. Linsene fokuserer elektronene for å produsere den ønskede belysningen av prøven, varierende fra en liten flekk i størrelsesorden 1 nm til en nesten planparallell belysning av hele det synlige prøveområdet. Etter at elektronene går gjennom prøven treffer de objektivlinsen som har lav forstørrelse for å oppnå god oppløsning. En objektivblender er montert rett etter objektivlinsen. Bildet som dannes blir så forstørret av et sett mellomlinser før projeksjonslinsene projiserer bildet på en fluorescerende skjerm. Antall linser etter objektivlinsen må være et oddetall for å få bildet samme vei som prøven, ikke speilvendt.

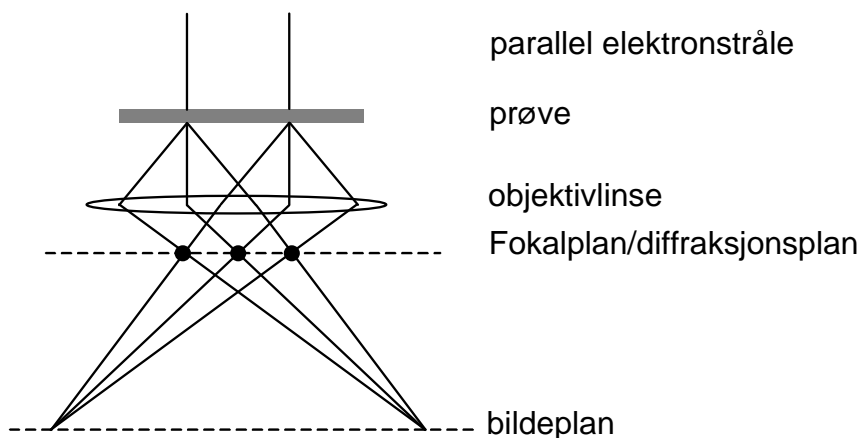
Objektivlinsen samler strålene i to plan, fokal- og bildeplanet. Alle stråler som forlater prøven i lik retning samles i ett punkt i fokalplanet (også kalt diffraksjonsplanet), og alle strålene som forlater prøven fra det samme punktet, samles i ett punkt i bildeplanet (se Figur 2.5.2). Med mellomlinsene og projeksjonslinsene kan brukeren av mikroskopet velge om bildeplanet eller diffraksjonsplanet skal avbildes for å se på hhv. bildet eller diffraksjonsmønsteret fra prøven.

⁵ Kromatisk aberrasjon: Ulik brytning av stråling med forskjellig bølgelengde i en linse.

⁶ Sfærisk aberrasjon: Brytningen av stråling i en rund samlelinse er høyere jo lenger ut fra sentrum strålen treffer.



Figur 2.5.1: Skjematisk oppbygning av et transmisjonselektronmikroskop. Figuren er hentet fra forelesningsnotater i MEF3100 ved UiO.



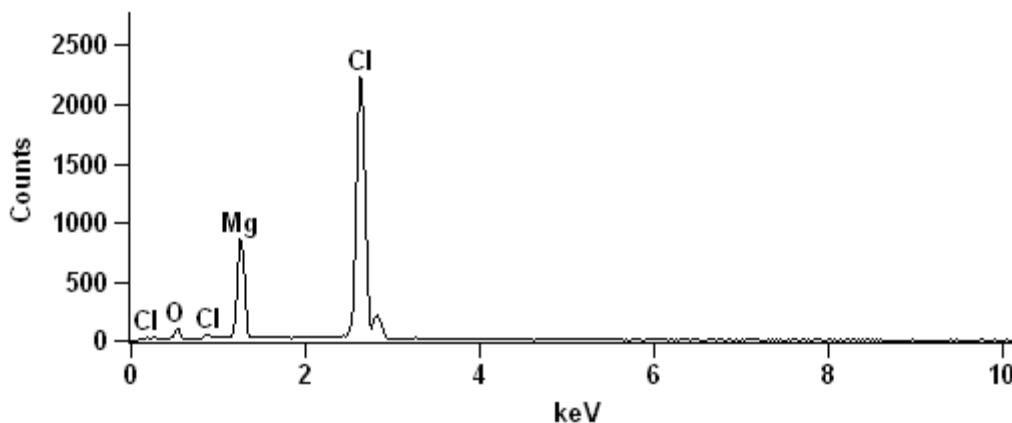
Figur 2.5.2: En svært forenklet skisse av et TEM-eksperiment. Objektivlinsen samler alle strålene som forlater prøven fra det samme punktet i ett punkt i bildeplanet. Alle stråler som forlater prøven i lik retning samles i ett punkt i fokal- eller diffraksjonsplanet. Figuren er hentet fra [53].

2.5.2.3 Detektorer

Felles for alle elektronmikroskopoper er at når elektronstrålen belyser prøven genereres det mange typer signaler: Tilbakespredtelektroner, sekundærelektroner, spredte elektroner, Auger-elektroner, røntgenstråling (både karakteristisk og bremsestråling), og synlig lys. Hvilke signaler som detekteres er avhengig av mikroskopets oppbygging. Den vanligste detektoren for TEM er en fluorescerende skjerm, som lyser opp der den blir truffet av spredte elektroner og viser dermed bildet elektronene danner. En annen mye brukt detektor er EDS-detektoren som detekterer karakteristisk røntgenstråling.

2.5.2.4 Energidispersiv røntgenspektroskopi - EDS

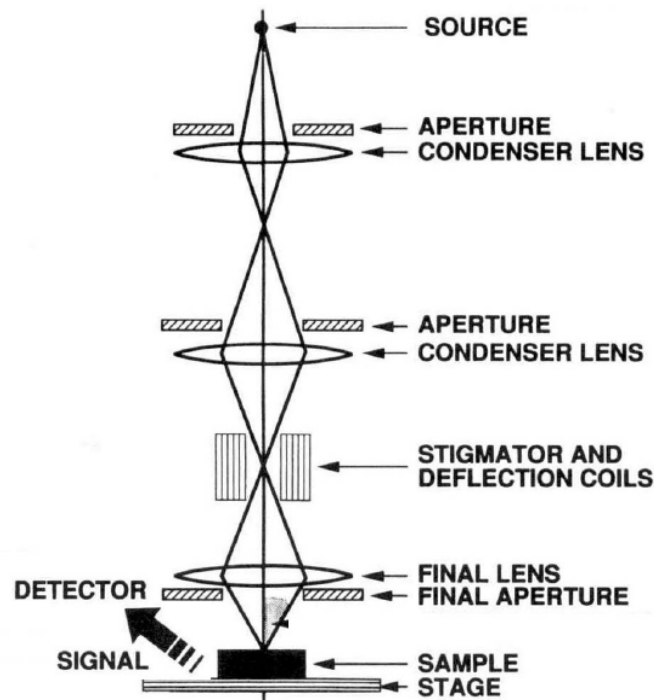
Et moderne EDS-system måler intensitet som funksjon av energi til den genererte røntgenstrålingen, og identifiserer automatisk hvilket grunnstoffet den observerte karakteristiske røntgenenergien svarer til (Figur 2.5.3). Kvantitativ analyse gjøres ved å integrere over de ulike toppene for å finne de relative mengdene av hvert grunnstoff. Forskjeller i absorpsjon av elektroner for forskjellige grunnstoffer blir også automatisk korrigert. I praksis er det vanskelig å detektere elementer som er lettere enn karbon, men det finnes EDS-systemer som kan detektere bor. Det kan utføres punktskann der kun et veldig lite område probes, og mappig som er en systematisk punktskanneteknikk.



Figur 2.5.3: EDS-spekter for en prøve som inneholder MgH_2 og $LiCl$.

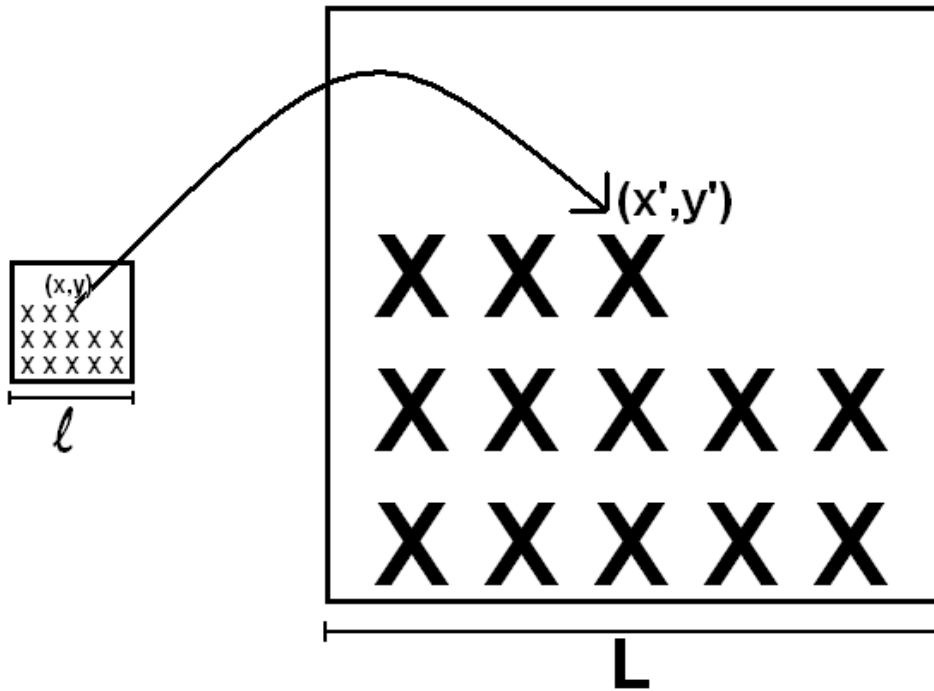
2.5.3 Skanningelektronmikroskopi - SEM

Et skanning- eller sveipeelektronmikroskop (SEM), vist i Figur 2.5.4, er bygd opp på nesten samme måte som et TEM da det har en elektronkanon og elektromagnetiske linser, og må arbeide under høyvakuum. Men et SEM virker med et annet prinsipp; Elektronstrålen blir først fokusert til en smal stråle før den ved hjelp av elektromagnetiske deflektorer sveipes over prøven innenfor et firkantet område.



Figur 2.5.4: Skisse av strålegangen i et SEM. Figuren er hentet fra forelesningsnotater i MEF3100 ved UiO.

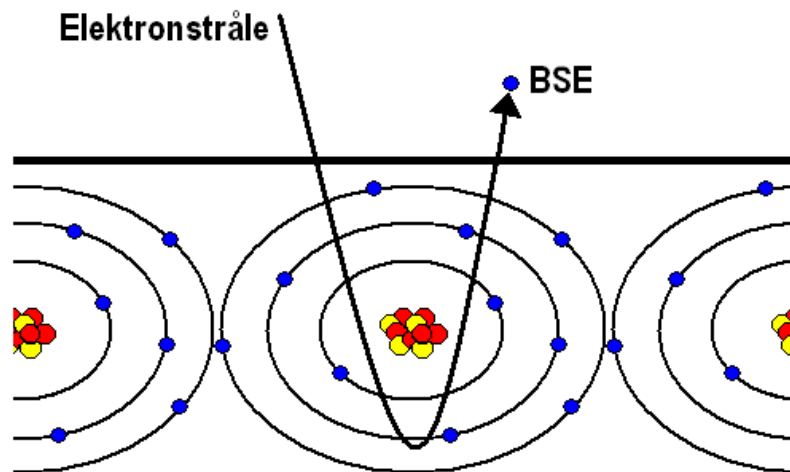
Hver koordinat (x,y) i området tilsvarer en koordinat (x',y') på relativt samme sted i et skjermbilde på en dataskjerm (Figur 2.5.5). Elektronene som reflekteres av prøven (tilbakespredtelektroner eller sekundære elektroner) fanges opp av en halvlederdetektor som sender signalet enten til en datamaskin, som viser bildet på en monitor, eller direkte til en katoderørskjerm som danner bildet synkront med elektronstrålens bevegelse. Forstørrelsen, $M = L/l$ gis av forholdet mellom det skannede området og bildets størrelse på dataskjermen. Forstørrelsen endres dermed enkelt ved å skanne et mindre eller større område på prøven.



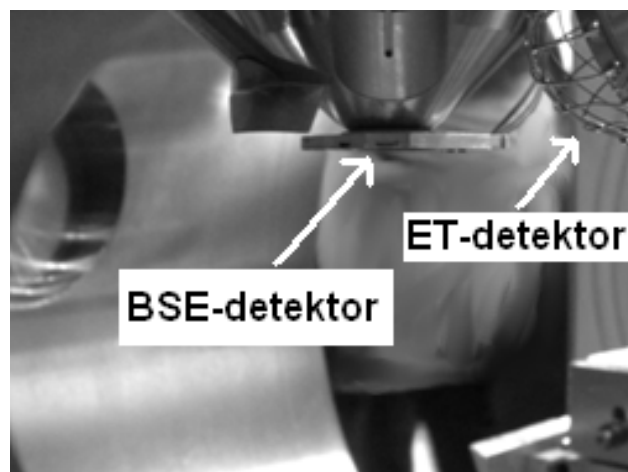
Figur 2.5.5: Prinsippet for bildedannelse i et SEM. Punktet (x,y) tilsvarer punkt (x',y') i bildet på dataskjermen. Forstørrelsen er lik L/l .

2.5.3.1 Billedannelse med tilbakespredtelektroner (BSE)

Når primærelektronene spres av prøven kan de enten gjøre dette elastisk eller uelastisk. Ved elastisk spredning er energien til elektronet bevart og det kan sprette rett tilbake fra atomet det traff (Figur 2.5.6), eller følge en horisontal rute gjennom materialet før det går ut fra overflaten et annet sted. Disse elektronene kalles tilbakespredtelektroner eller BSE (fra engelsk: back scattering electrons). Billedannelse med BSE gir fasekontrast i bildet fordi ulike faser sprer elektroner forskjellig. Faser med høy massetetthet gir lyse områder i bildet, og lettere faser mørke områder. Uelastisk spredning fører blant annet til sekundære elektroner (SE), Auger-elektroner og røntgenstråling. BSE detekteres av en halvlederdetektor som gjerne er montert rett ovenfor prøveholderen med et lite hull i midten som primærstrålen kan gå gjennom (Figur 2.5.7).



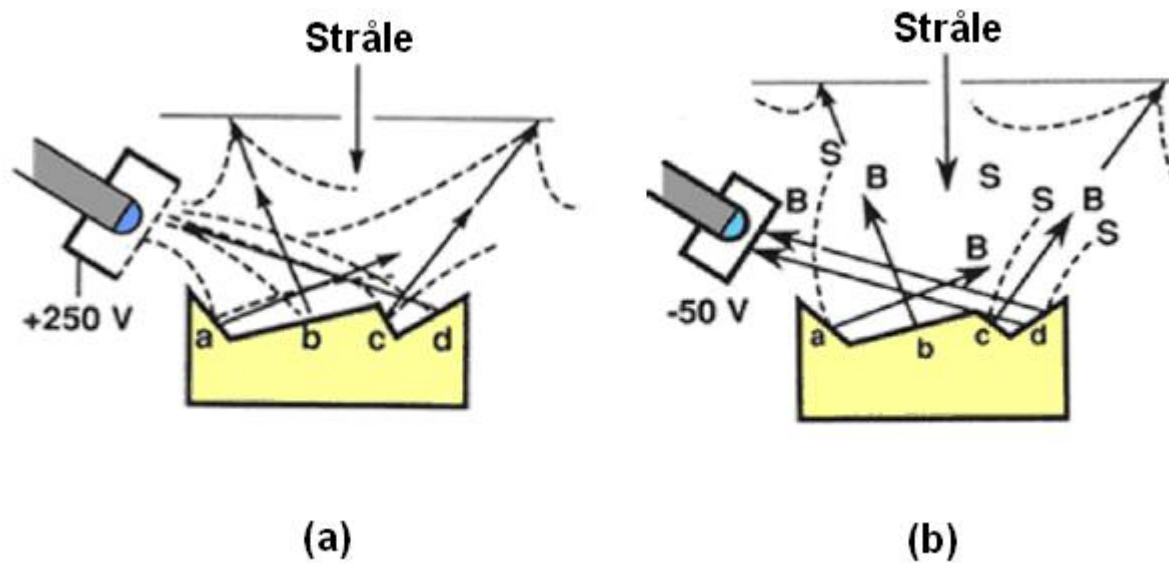
Figur 2.5.6: Elastisk spredt tilbakespredtelektron.



Figur 2.5.7: Prøvekammeret på et SEM der BSE- og ET-detektorene er markert.

2.5.3.2 Bildedannelse med sekundære elektroner

Sekundærelektroner er løst bundne elektroner som slås ut av prøven når de energirike primærelektronene fra elektronkanonen treffer dem. Siden sekundærelektronene ikke har høy nok energi til å gå langt i materialet er det primært elektroner i overflaten, eller nær overflaten som kan slås løs. Ved å detektere sekundærelektronene med en Everhart-Thornley-detektor (ET-detektor) kan informasjon om topografien til prøven finnes. Forskjellen i registrerte elektroner fra de forskjellige områdene gir topografikontrast i bildet (Figur 2.5.8).



Figur 2.5.8: Everhart-Thornley detektoren ved positivt potensial (a) og negativt potensial (b). BSE er markert med B og SE er markert med S.

ET-detektoren består av en scintillator bak et gitter holdt ved et høyt elektrisk potensial. Enten positivt da det gjør at sekundærelektronene blir sugd inn før de treffer detektorflaten (Figur 2.5.8), eller negativt da kun de mest energirike tilbakespredtelektronene har nok energi til å passere gitteret og treffe detektoren, siden SE-elektronene, med lavere energi, blir frastøtt (Figur 2.5.8b).

2.5.3.3 Elementanalyse - EDS

Det er også mulig å gjøre elementanalyse med et SEM, og det virker med samme prinsipp som for TEM (forklart i avsnitt 2.5.2.4).

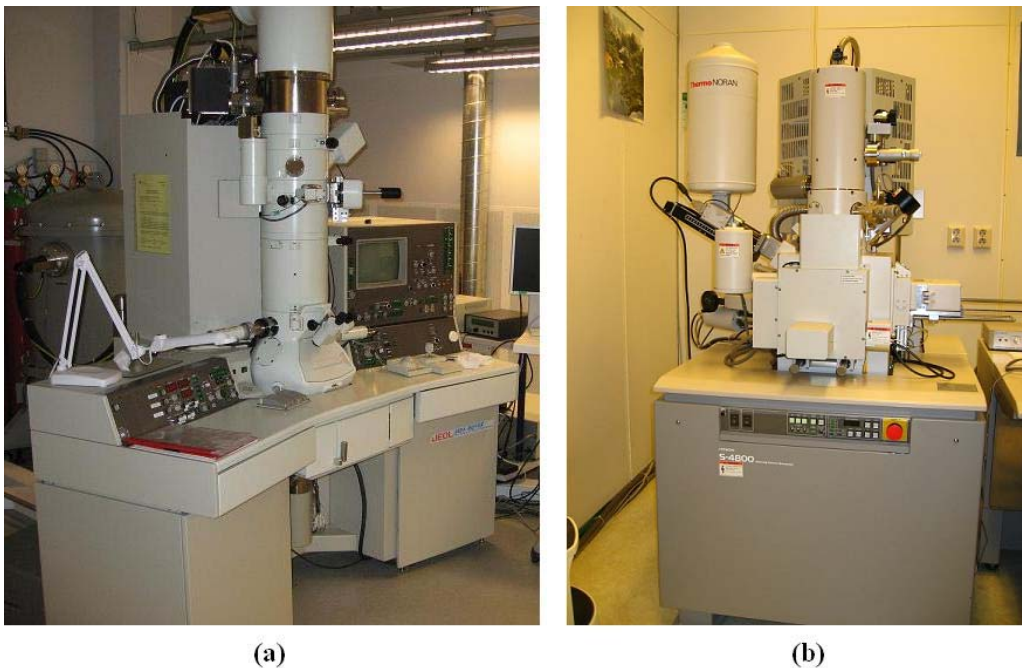
2.5.4 Instrumenter brukt i oppgaven

TEM

TEM-mikroskopi ble utført med et JEOL 2010F HR-TEM (high-resolution TEM) med feltemmisjons-elektronkanon, hos TEM Gemini-senteret ved NTNU, vist i Figur 2.5.9a. Dette har en oppløsning ned til 0,2 nm og har muligheten til å brukes i skanningmodus (STEM) når for eksempel elementanalyse med mapping skal utføres. EDS-detektoren er laget av Oxford Instruments. Det kan benyttes forskjellige prøveholdere som gir mulighet til å kjøle eller varme opp prøven. Det finnes også en spesiell piezoelektrisk holder som kan flytte prøven svært presist med små bevegelser.

SEM

SEM-mikroskopi ble utført med et Hitachi S-4800 skanningelektronmikroskop ved IFE, vist i Figur 2.5.9b. Dette har en feltemmisjons-elektronkanon, BSE-detektor, ET-detektor og EDS-detektor. Innsetting av prøven gjøres via en sluse for å minske tiden det tar å pumpe vakuum i prøvekompartimentet. Spenningen og strømmen ble justert på mikroskopet avhengig av hva slags undersøkelse som skulle utføres. I bildemodus ble spenningen satt til 3-20 kV og strømmen til 10-20 μA . Ved EDS-undersøkelse ble spenningen satt til 5-20 kV og strømmen til 20 μA .



Figur 2.5.9: Elektronmikroskoper benyttet i oppgaven. Figur (a) viser JEOL 2010F HRTEM-mikroskopet ved NTNU, mens (b) viser Hitachi S-4800 SEM-mikroskopet ved IFE.

2.5.5 Prøvepreparering

TEM

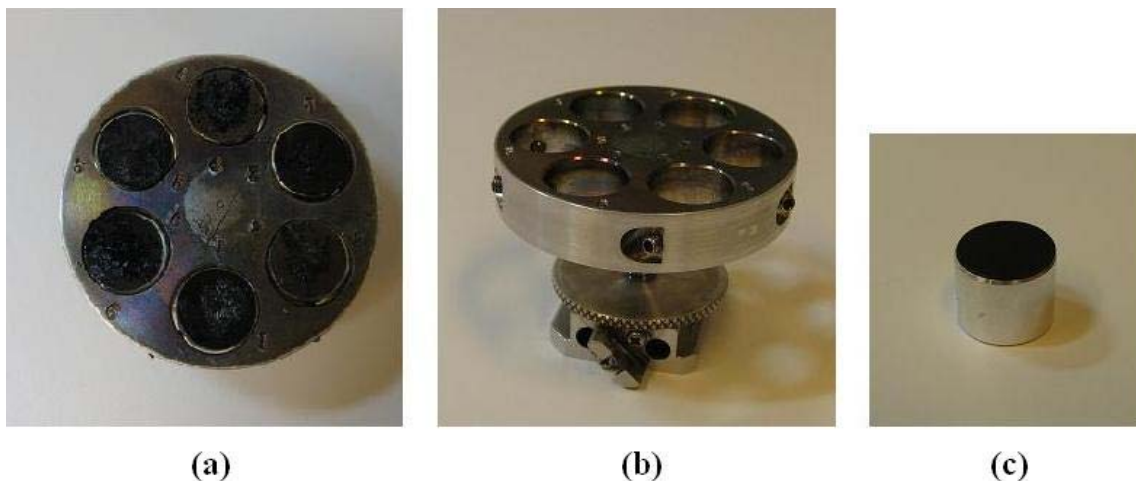
Prøvepulveret ble enten drysset oppå et kobbernett som ble plassert på tuppen av prøveholderen (Figur 2.5.10), eller blandet med vannfri etanol som så ble sprøytet oppå kobbernettet. All håndtering av prøvene ble gjort i hanskeboks, og prøvene ble innført i mikroskopet via en hanskepose for å minske oksidering.



Figur 2.5.10: Prøveholder ved TEM-undersøkelser. Festet for kobbernettet er vist med en rød sirkel.

SEM

Prøvepulveret ble drysset oppå karbontape som var festet til en aluminiumskloss. Denne ble montert i en holder med plass til fire eller seks klosser (Figur 2.5.11). Pulveret ble presset ned i karbontapen med en skalpell og overflødig pulver ble ristet av. Prøven ble så belagt med en tynn karbonfilm i en karbonpådamper, for å få god elektrisk ledningsevne, før den ble montert inni prøvekammeret til mikroskopet.

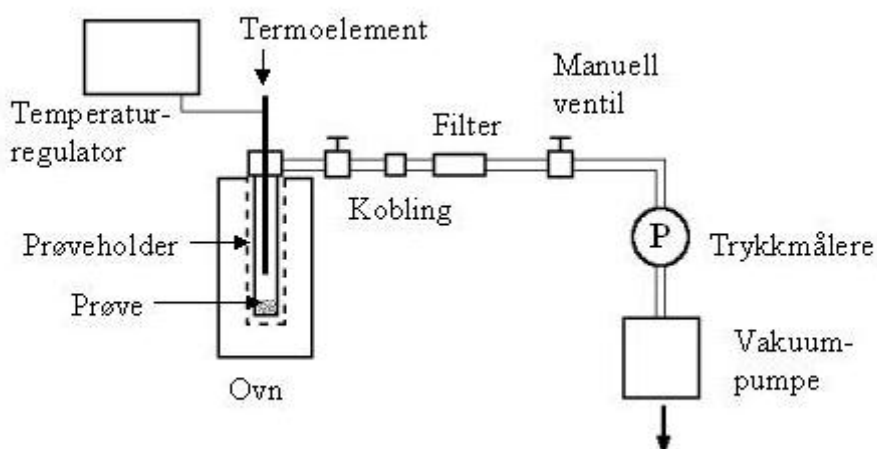


Figur 2.5.11: Figur (a) og (b) viser holderen til aluminiumsklossene og (c) viser en av aluminiumsklossene med karbontape.

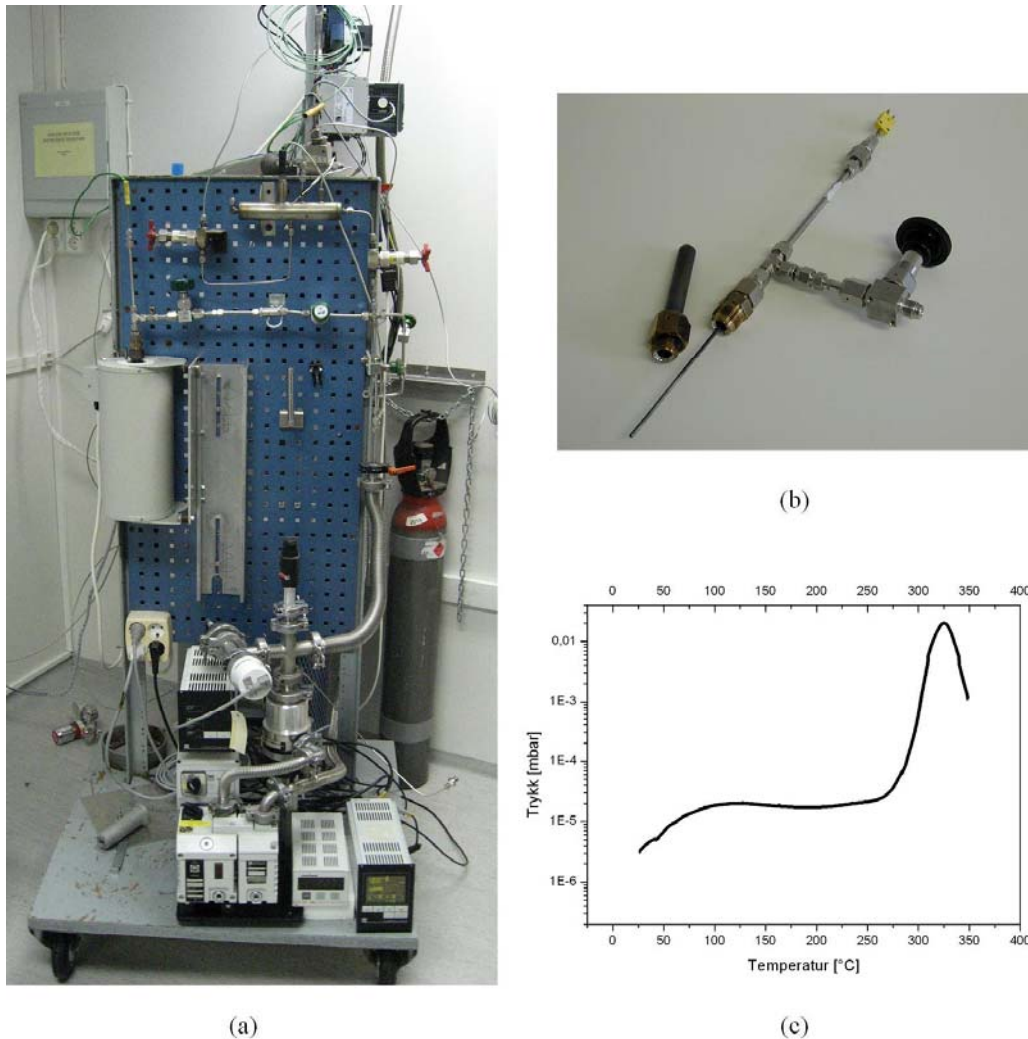
2.6 Termisk analyse

2.6.1 TPD

Temperaturprogrammert desorpsjon (TPD) er en teknikk for å undersøke ved hvilke temperaturer en prøve avgir gass. Prøven varmes opp med en fast oppvarmingsrate under dynamisk vakuum mens trykket i systemet måles. Desorpsjon av gass fra prøven vil føre til en midlertidig trykkøkning. En prinsippskisse av TPD-oppsettet er vist i Figur 2.6.1. Oppsettet brukt i oppgaven (Figur 2.6.2a) benytter to trykksensorer, som er montert nær vakuumpumpene. De to sensorene måler i hvert sitt trykkområde; Pirani-sensoren i området 1 bar - $5 \cdot 10^{-4}$ mbar og Penning-sensoren i området 10^{-2} - 10^{-9} mbar. Pumpesystemet i oppsettet består av en rotasjonspumpe med arbeidsområde 1 bar - 10^{-4} bar og en turbomolekylærpumpe som oppnår et vakuum på 10^{-7} mbar. Prøvebeholderen (Figur 2.6.2b) er montert i enden av vakuulinja, så trykket her vil være litt høyere enn det som registreres av sensorene. Dette gjør det umulig å kvantifisere gasmengden som avgis, men man får et godt inntrykk av den relative gasmengden som slippes ut i forskjellige desorpsjonstrinn fra samme måling. Trykk og temperatur logges av en PC, mens ovnen styres av en Eurotherm 2408 kontroller. Et eksempel på et TPD-plot er vist i Figur 2.6.2c.



Figur 2.6.1: Prinsippskisse for målinger med TPD-instrumentet.



Figur 2.6.2: Figur (a): TPD-riggen ved IFE. Figur (b): TPD-prøvebeholderen. Figur (c): Eksempel på et TPD-plot.

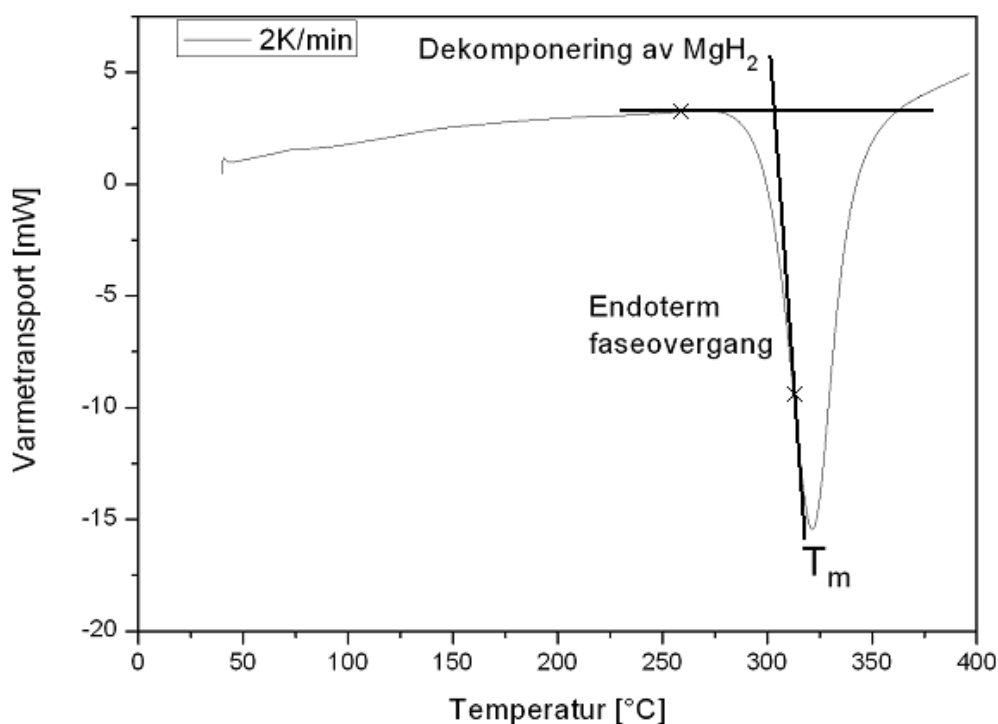
2.6.1.1 Prøvepreparering og målebetingelser

For hver måling ble omtrent 250 mg prøvemateriale forseglet i prøvebeholderen under Ar-atmosfære og varmet opp fra 25-350 °C med en oppvarmingsrate på 2K/min.

2.6.2 Differensial skanningkalorimetri – DSC

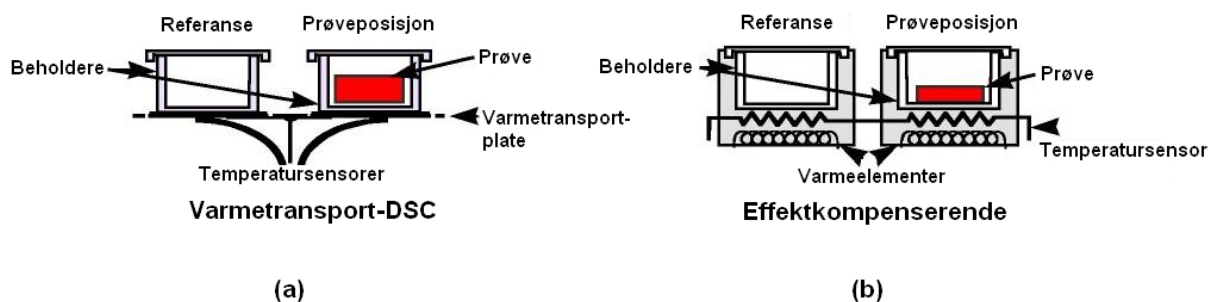
Differensial skanningkalorimetri (DSC, differential scanning calorimetry), er en teknikk der forskjellen i opptak av varme mellom en prøve og en referanse blir målt som funksjon av temperatur, for bl.a. å studere kinetikken og termodynamikken til kjemiske reaksjoner. Når forskjellen i varmetransporten plottes som funksjon av temperatur vil eksoterme eller endoterme reaksjoner vises som henholdsvis positive og negative topper. Eksempelet i Figur 2.6.3 viser dekomponeringen av MgH_2 , som er endoterm. Er den nøyaktige fasesammensetningen og massen til prøven kjent, kan reaksjonsentalpien finnes ved å integrere over arealet til toppen. Punktet på kurven der reaksjonen starter, onsets-punktet

(onset point på engelsk), er definert som skjæringspunktet mellom bakgrunnslinjen og tangenten til punktet på kurven der den andrederiverte er lik null. Dette er vist i Figur 2.6.3 med to tykke linjer som krysser hverandre.



Figur 2.6.3: DSC-plot som viser dekomponering av MgH_2 ved en temperaturøkning på 2 K/min.

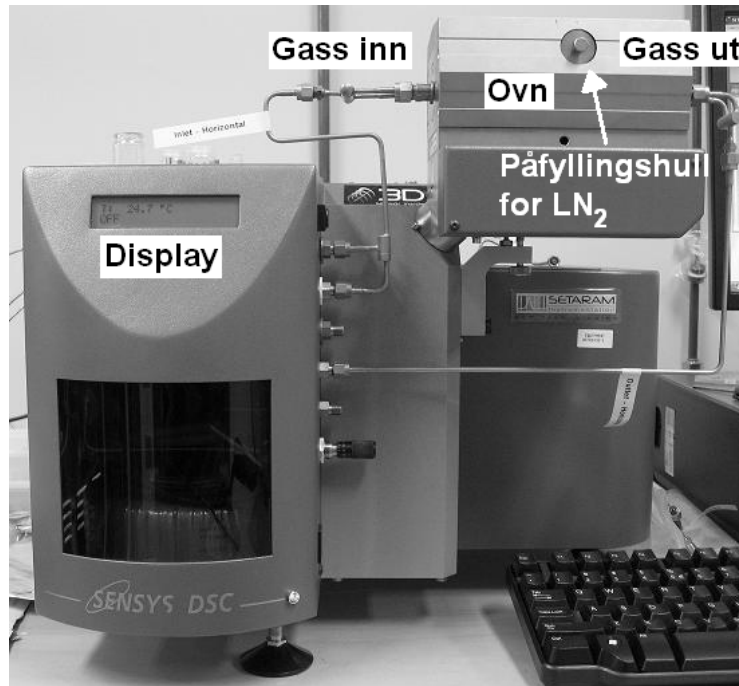
Det finnes to hovedtyper DSC-apparater; varmetransport-DSC og effektkompenserende DSC. En varmetransport-DSC har både prøven og referansen plassert sammen på en plate i ovnen. Ovnene er konstruert symmetrisk rundt prøve- og referanseposisjonen for å sikre lik oppvarming. Det er plassert en temperatursensor under prøven og en under referansen, som sammen gir temperaturdifferansen og mulighet til å finne forskjellen i varmetransporten mellom prøven og referansen (Figur 2.6.4a). En effektkompenserende DSC har en ovn for hver sensorposisjon (en ovn for prøven og en for referansen, se Figur 2.6.4b). Signalet som måles er forskjellen i effekten de to ovnene må yte for å opprettholde en lineær temperaturøkning for både prøven og referansen. Ved endoterme faseoverganger er prøveovns effekt høyere og ved eksoterme lavere.



Figur 2.6.4: Figur (a): Varmetransport-DSC. Figur (b): Effektkompenserende DSC.

2.6.2.1 Instrumentet

Instrumentet brukt i oppgaven var en Setaram Sensys høytrykk-DSC som er av den effektkompenserende typen, vist i Figur 2.6.5. Ovnene er bygget inn i et hus, kjølt med vann eller flytende nitrogen, med tredimensjonale temperatursensorer montert rundt hele prøve- og referansekammeret. Trykket i prøvebeholderen kan økes opp til 200 bar med forskjellige gasser. Prøvene i denne oppgaven ble målt ved tilnærmet lik atmosfæretrykk ved at en kontinuerlig strøm av argongass ble ledet gjennom ovnene for å opprettholde inerte betingelser.



Figur 2.6.5: Setaram Sensys høytrykk-DSCen brukt i oppgaven.

2.6.2.2 Prøvepreparering

Prøvepulveret ble i hanskeboks puttet oppi en liten aluminiumssylinder med lokk, mens referansen var en tilsvarende tom sylinder. Lokket hadde et lite hull så hydrogen kunne strømme fritt ut ved dekomponering. Mengden prøve varierte mellom 5 og 42 mg. Det ble benyttet forskjellige temperaturprogram under målingene, der oppvarmingsrate og temperaturområde ble variert, mens prøvekommeret alltid ble spylt kontinuerlig med 15 mL/min Ar-gass for å opprettholde inerte betingelser. Ved måling ved temperaturer over 400 °C ble pulveret først puttet oppi en grafittinnsats, som så ble plassert oppi aluminiumssylinderen.



Figur 2.6.6: Prøveholderne i aluminium som ble benyttet ved DSC-målinger (nederst til høyre). Øverst i bildet er verktøyet til å presse lokket sammen, mens en grafittinnsats er vist nederst til venstre.

2.6.2.3 Kissinger-metoden

Kissingermetoden ble utviklet av H. E. Kissinger i 1957 [54], og går ut på å måle reaksjonsrater for å bestemme aktiveringsenergien til faseoverganger. For faseoverganger til faste stoffer kan reaksjonsraten skrives som:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.6.1)$$

der α er fraksjonen materiale reagert, A er den preeksponentielle Arrhenius faktoren som i dette tilfellet kan tilskrives frekvensen til reaksjonene, E_a er aktiveringsenergien, T er den absolutte temperaturen, R er gasskonstanten og $f(\alpha)$ er den kinetiske modellen for faseovergangen, i dette tilfellet $(1-\alpha)$.

I denne masteroppgaven ble DSC-målinger analysert med Kissinger-metoden. Ved disse målingene logges varmekraften gjennom en prøve ved enten konstant eller økende temperatur. Ved en konstant oppvarming med raten $\beta = d\alpha/dt$, kan likning (2.6.1) skrives på følgende måte:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.6.2)$$

Reaksjonsraten er høyest ved maksimal varmekraft, og i dette punktet er den deriverte av likning (2.6.1) lik null:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left(\frac{E_a\beta}{RT_m^2} + Af'(\alpha)e^{-E_a/RT_m} \right) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0, \quad (2.6.3)$$

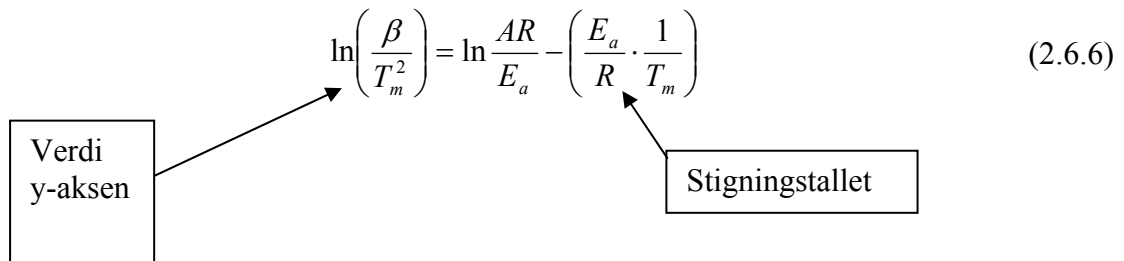
I likning (2.6.3) er T_m , α og $(d\alpha/dt)$ henholdsvis temperaturen, reagert andel og reaksjonsraten ved maksimumspunktet, β er verdien til dT/dt i dette punktet. Ved flytting av ledd i likning (2.6.3) fås Kissinger-likningen:

$$\frac{E_a\beta}{RT_m^2} = -Af'(\alpha)e^{-E_a/RT_m} \quad (2.6.4)$$

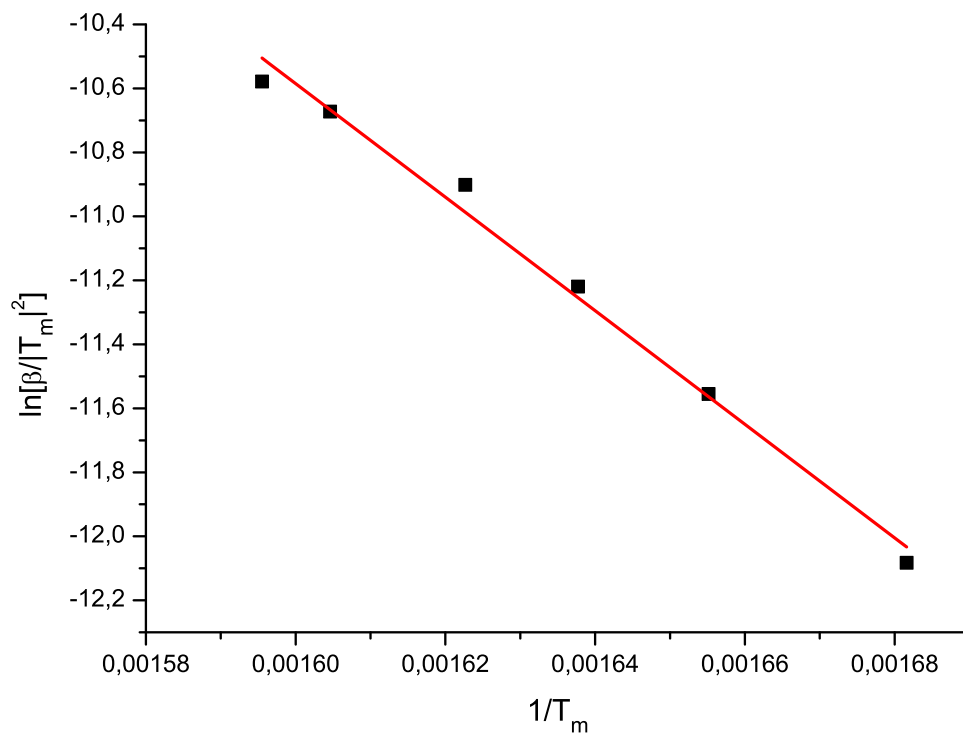
Ved å ta den naturlige logaritmen på hver side av likningen kan (2.6.4) skrives om:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{-AR}{E_a} f'(\alpha)\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (2.6.5)$$

Ved innsetting av den deriverte av den kinetiske modellen for faseovergangen $f'(\alpha_m) = -1$ fås:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m}\right) \quad (2.6.6)$$


Ved å utføre flere målinger med forskjellige oppvarmingsrater (som gir forskjellige T_m) og siden plote venstresiden av likning (2.6.6) med hensyn til $1/T_m$ fås en rett linje der stigningstallet gir aktiveringsenergien E_a , vist i Figur 2.6.7.



Figur 2.6.7: Kissinger-plot med lineær tilpasning.

3 Resultater – LiCl- og NaCl-kompositter

3.1 Syntese av MgH_2 ved kulemalning av LiH og $MgCl_2$

Det ble først forsøkt å lage MgH_2 -nanopartikler ved hjelp av kulemalning. I teorien vil en faststoffreaksjon ende opp med små partikler hvis veksten til reaktant-kim blir undertrykket eller brått stanset. En annen tilnærming er å ha lav tilgang på reaktanter, slik det er forklart i avsnitt 1.4.2 på side 14. De første forsøkene på å lage MgH_2 -nanopartikler benyttet den siste metoden ved å tynne ut nyprodusert MgH_2 i en LiCl-matrix.

3.1.1 Fremstilling av P1

Den første prøven, P1, ble framstilt ved å kulemale $MgCl_2$ og LiH i 3 timer med en Fritsch P6 kulemølle. Den ønskede reaksjonen:



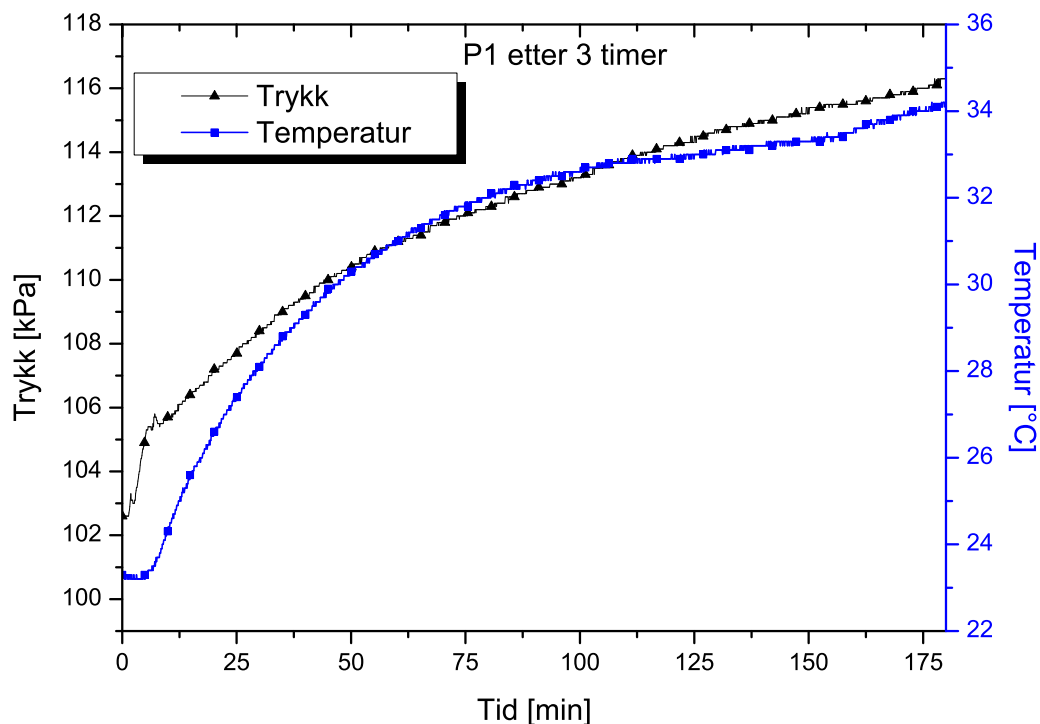
har negativ Gibbs fri energi ved standardbetingelser og er dermed spontan. Reaksjonen kan karakteriseres som en metatesereaksjon som har en viss aktiveringsenergi før den starter. 4,284 g $MgCl_2$ (44,9 mmol, Merck $\geq 98\%$) og 0,7175 LiH (89.9 mmol, Aldrich $>95\%$) ble kulemalt sammen med 50 rustfrie stålkuler á 4,03 g ved 400 rpm i 3 timer med en Fritsch P6 for å produsere prøven P1. Underveis i kulemalningen ble temperatur og trykk i beholderen målt med et GTM-lokk. Ved åpning av beholderen etter endt maling ble et overtrykk av hydrogengass sluppet ut. Dette overtrykket tilsvarte omtrent 1,8 % av tilgjengelig H_2 fra den opprinnelige mengden av LiH før kulemalning. Det ble da lagt til side noen milligram av prøven til XRD-analyse for å se om reaksjonen var fullført. Kulemalevariablene for P1 er oppsummert i Tabell 3.1.1:

Tabell 3.1.1: Kulemalevariable for P1.

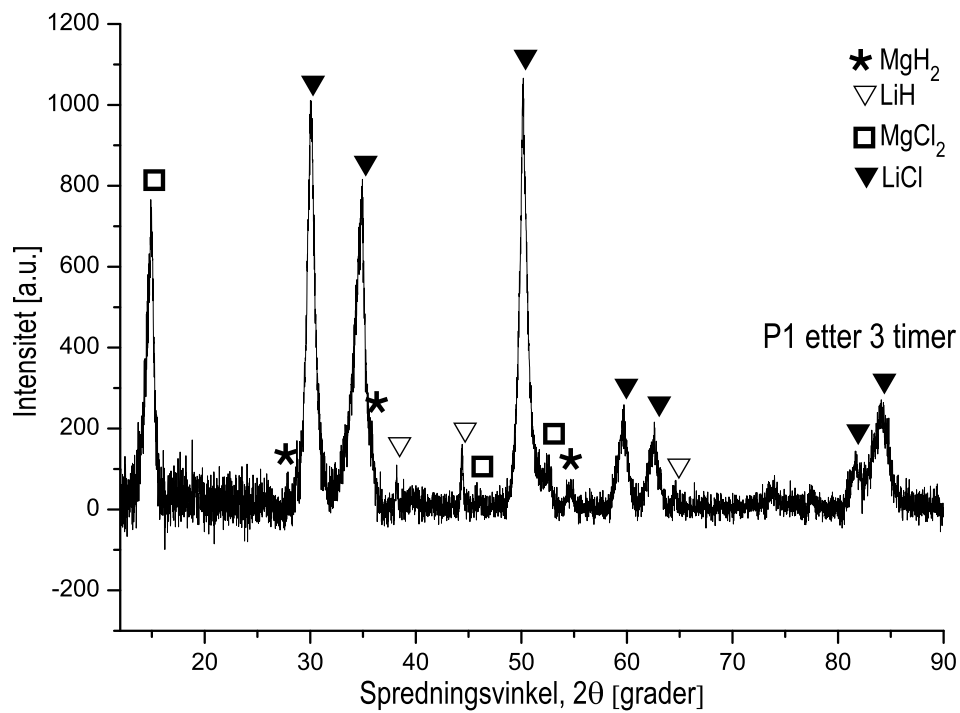
Prøvenavn	$MgCl_2$ (g)	LiH (g)	Tid (min)	BPR	Kulemølle	Volum (ml)	Hastighet (rpm)
P1	4,284	0,7175	2x180	40	Fritsch P6	250	400

Figur 3.1.1 viser GTM-data for prøven de første tre timene. Ingen brå endringer i trykk og temperatur kunne registreres. Den jevne temperaturøkningen kommer fra den kinetiske energien kulene får. På grunn av temperaturøkningen vil trykket også øke i følge gassloven. Ved brå trykk- eller temperaturøkninger vil det her si at stigningstallet til den respektive kurve endrer seg markant. Røntgendiffraksjon av pulveret (Figur 3.1.2) viste at det var blitt dannet litt MgH_2 og LiCl, men det forelå fortsatt mye $MgCl_2$ og LiH. Analyse av faseforholdet ble ikke utført.

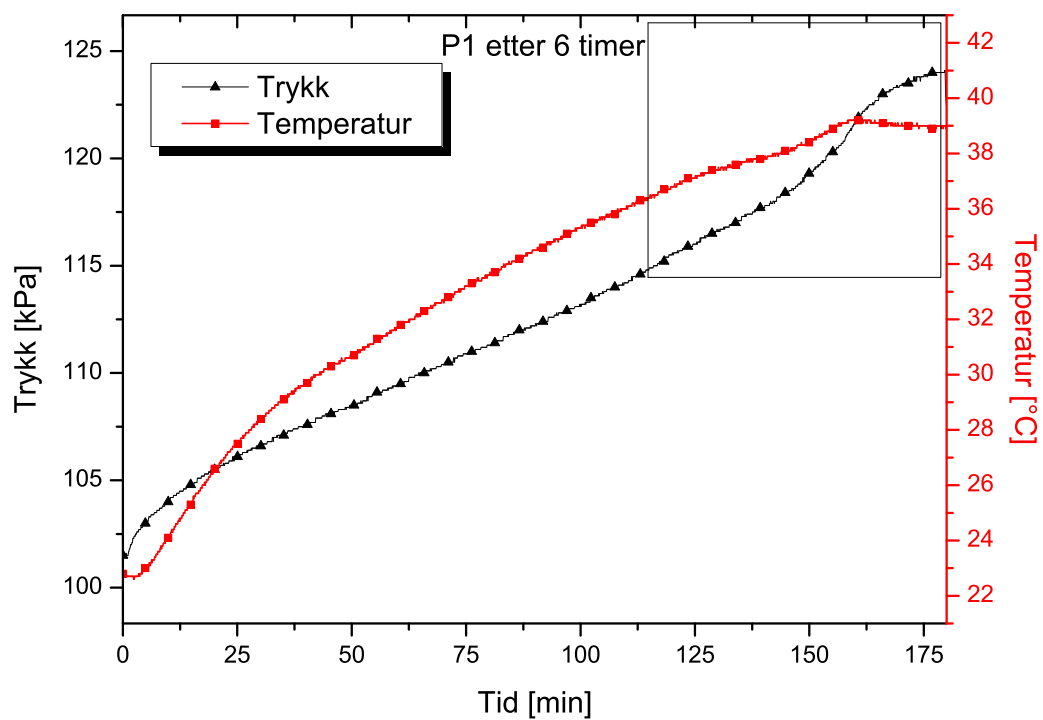
Prøven ble kulemalt i tre nye timer, med samme betingelser som de for de tre første, for å fullføre reaksjonen. GTM-data i Figur 3.1.3 og Figur 3.1.4 viser at etter 147 minutter stiger trykket brattere og indikerer at reaksjonen har startet. I det samme tidsrommet sank temperaturen 0,3 grader, men årsaken til dette er ikke kjent. Etter kulemaling og avkjøling av beholderen var det fortsatt et lite overtrykk av H_2 i beholderen som tilsvarte omtrent 2 % av tilgjengelig H_2 fra den opprinnelige mengden LiH. Røntgendiffraksjon av P1 etter seks timer (Figur 3.1.5) viser ingen reflekser fra reaktantene, men kun for LiCl og MgH_2 . Mengden av fasene ble grovt estimert med Rietveld-forfining til å være omtrent 75 mol% LiCl og 25 mol% MgH_2 som er litt mer LiCl-rikt enn det forventede forholdet 2:1. På grunn av det grove estimatet ikke tok hensyn til instrumentforbredningen må disse verdiene tolkes forsiktig.



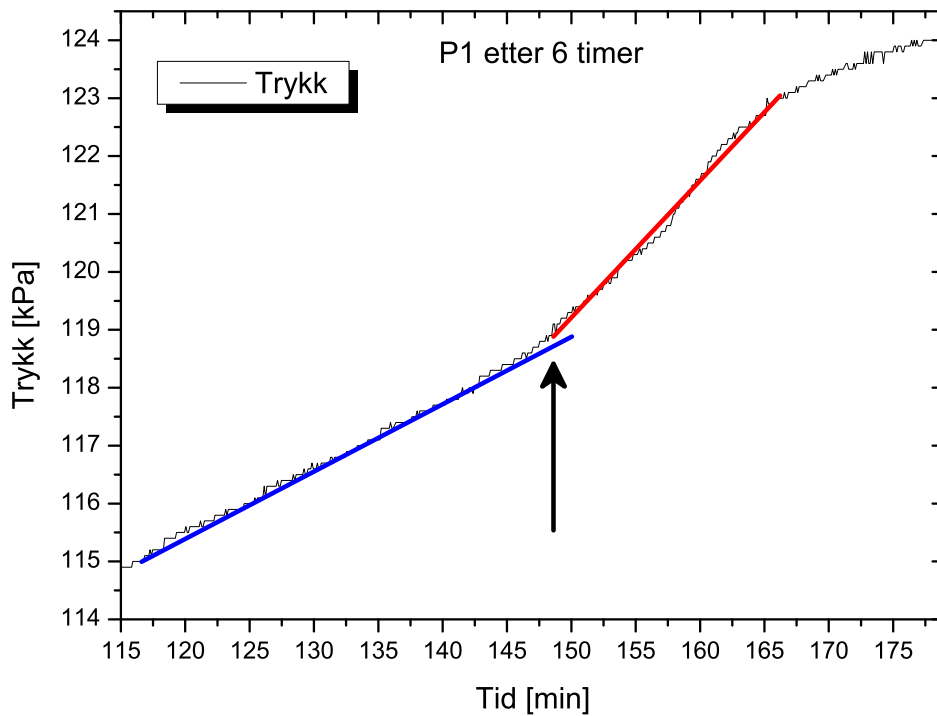
Figur 3.1.1: GTM-data for P1 ved 3 timers kulemaling.



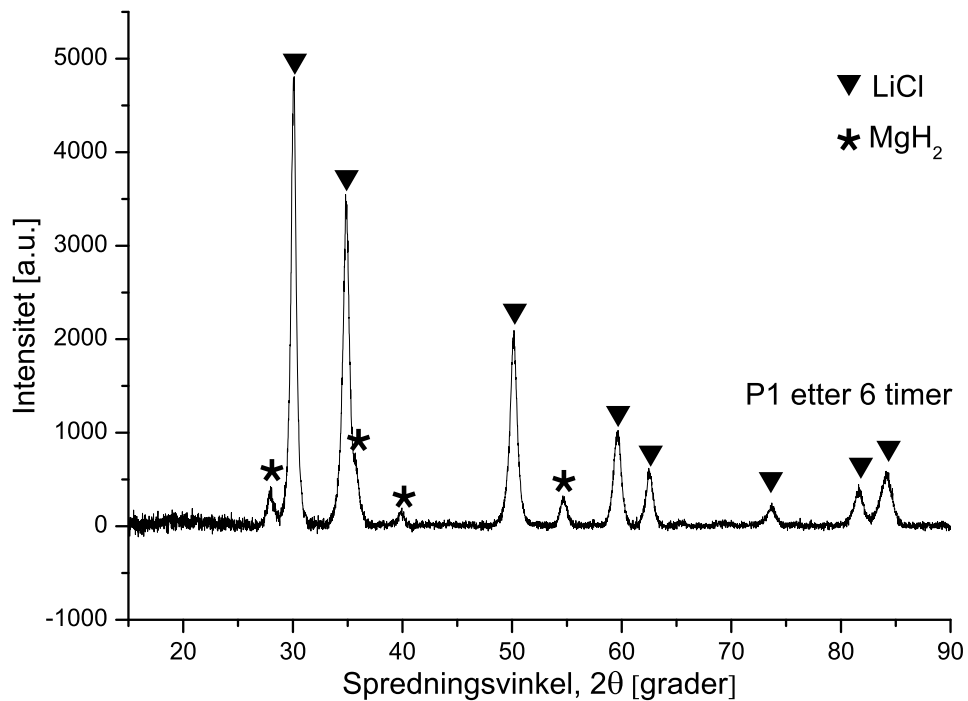
Figur 3.1.2: Røntgendiffraktogram av P1 etter tre timer. Bakgrunnen er trukket fra.



Figur 3.1.3: GTM-data for P1 ved 6 timers kulemaling.



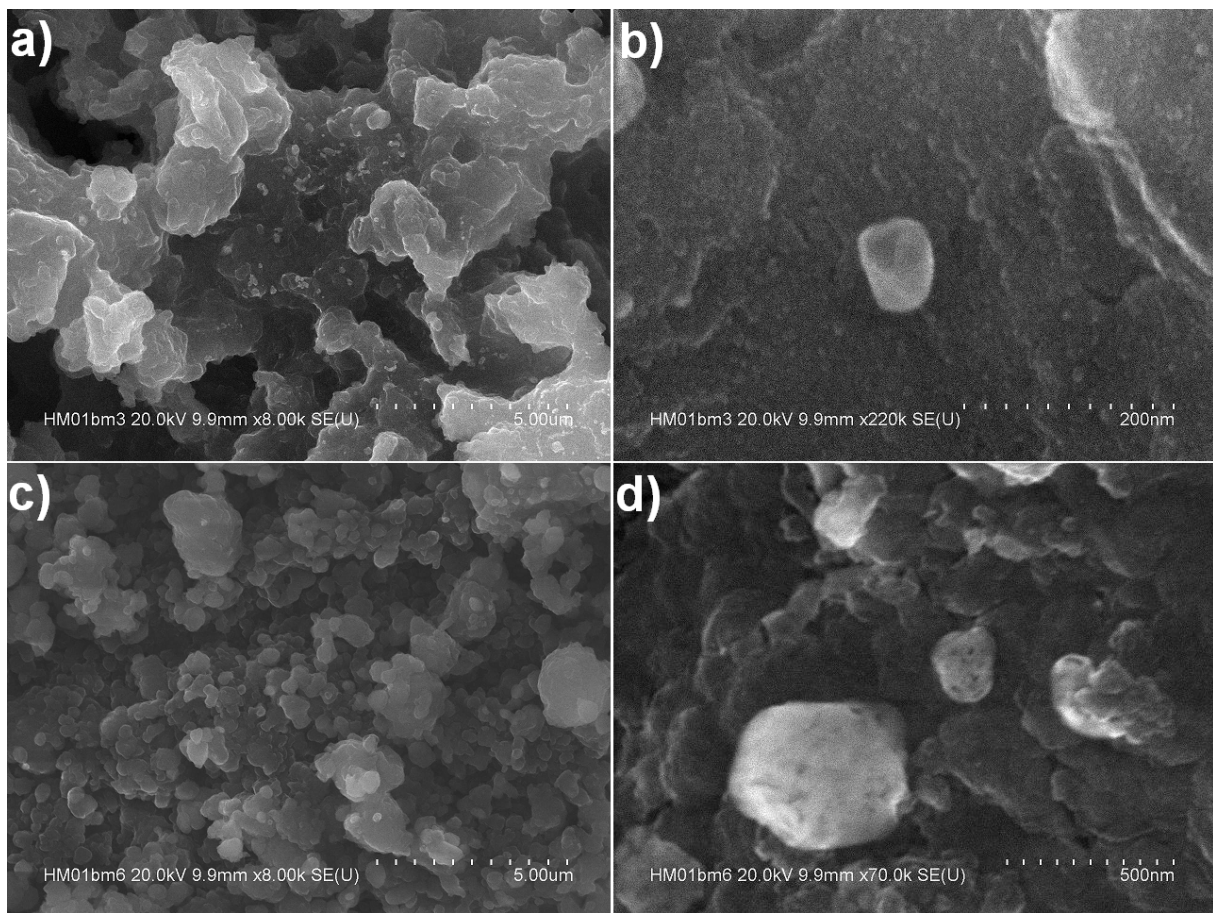
Figur 3.1.4: Området markert med en firkant øverst i høyre hjørne i Figur 3.1.3. Etter 147 minutter (markert med pil) øker trykket raskere. Dette er illustrert med forskjellen i stigningstall mellom den blå og den røde tilpassede linja.



Figur 3.1.5: Røntgendiffraksjon av P1 etter seks timer. Bakgrunnen er trukket fra.

3.1.2 Elektronmikroskopi

P1 ble undersøkt med SEM for å se om partikkelstørrelsen var i området 1-10 nm. Bildet i Figur 3.1.6.a viser at partikkelstørrelsen til P1 etter 3 timers maling var mellom 5-10 μm . Noen få partikler i området undersøkt hadde størrelser ned til 100 nm, illustrert i Figur 3.1.6.b med en liten partikkel med ukjent sammensetning. Bildene i Figur 3.1.6c-d indikerer en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,5-1 μm for prøven etter 6 timer maling.

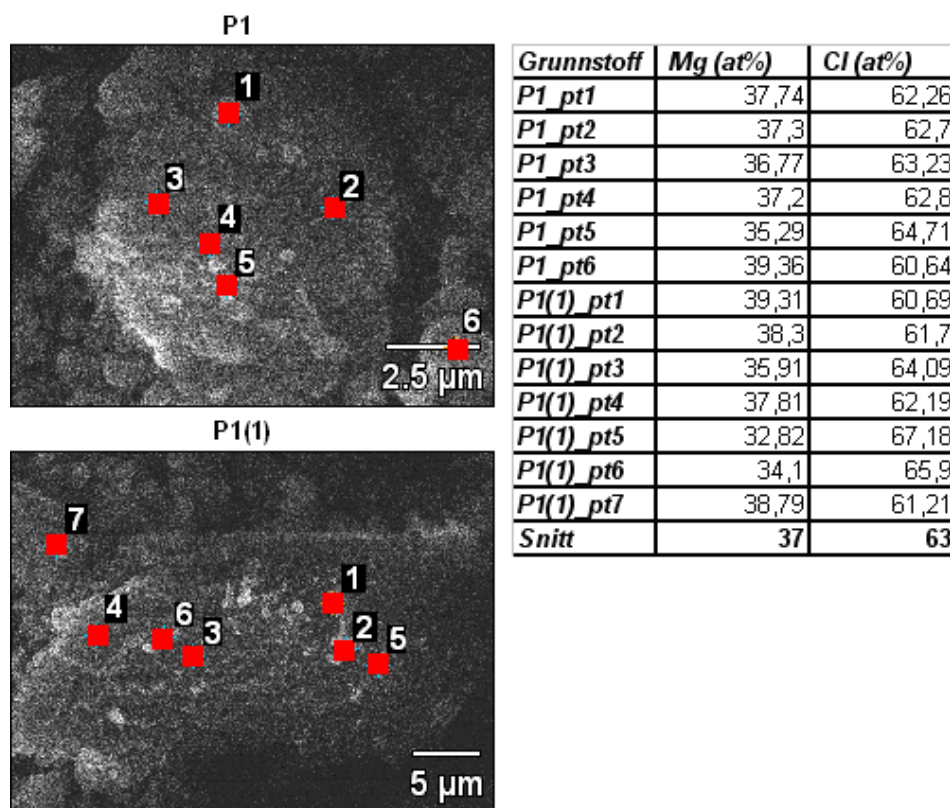


Figur 3.1.6: SEM-mikrografer av P1. Figur (a) og (b) er tatt etter 3 timers maling, mens (c) og (d) er tatt etter 6 timers maling.

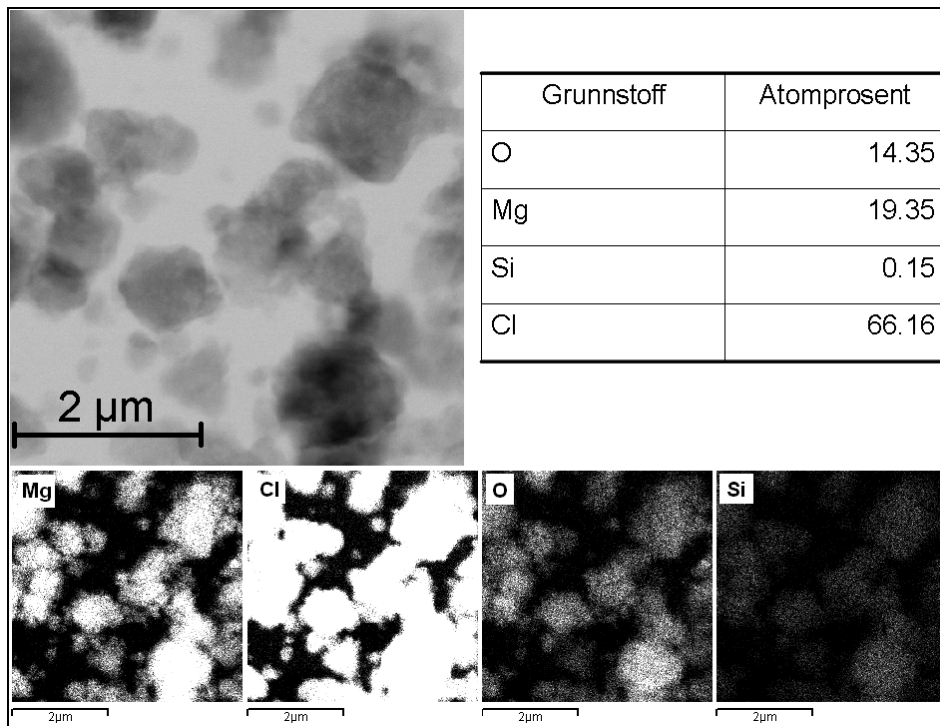
3.1.3 Kjemisk analyse med EDS

Den omtrentlige kjemiske sammensetningen av P1 ble funnet ved hjelp av EDS. En serie med målinger ble utført på to områder, langt fra hverandre i prøven, og resultatet er oppsummert i Figur 3.1.7. Li og H gir for svak røntgenstråling til at de kan detekteres så det er kun signalene fra Mg og Cl som ble analysert. Siden røntgendiffraksjon kun påviste MgH_2 og LiCl ble det antatt at prøven ikke inneholdt andre Mg- og Cl-holdige faser. Punktmålingene i Figur 3.1.7 viste at Mg og Cl var homogent spredt i prøven, og det kunne dermed antas at partiklene i Figur 3.1.6c-d (P1 etter 6 timer maling) sannsynligvis var kompositter bestående av MgH_2 og LiCl homogent blandet. Forholdet mellom Mg og Cl på 1:1,7 var i nærheten av det forventede forholdet på 1:2 fra likning (3.1.1).

Sammensetningen i P1 ble også undersøkt med EDS-mapping i TEM. Figur 3.1.8 viser resultatene der hvert grunnstoff lyser opp i bildet hvis det er til stede. Undersøkelsen bekreftet at partiklene var kompositter av MgH_2 og LiCl homogent blandet. Den gjennomsnittlige sammensetningen var 66 % Cl, 19 % Mg, 14 % O og spormengder av Si. Forholdet mellom Mg og Cl på 1:3,4 var noe mer Cl-rikt enn det forventede forholdet på 1:2. Det høye innholdet av oksygen kommer trolig fra prøveprepareringen. Årsaken til at Si ble detektert er ukjent. Avvikene i faseforholdene, mellom diffraksjonsdata og de to EDS-analysene med SEM og TEM, indikerer at det eksakte forholdet mellom MgH_2 og LiCl ikke ble funnet.



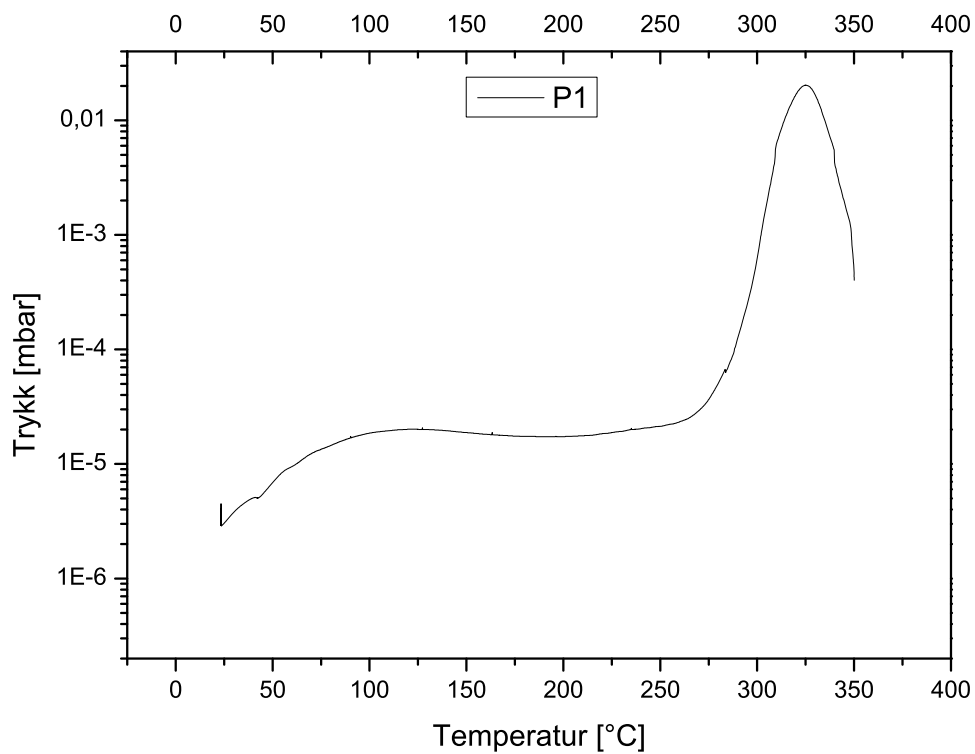
Figur 3.1.7: Bilder av områdene der EDS-analysen ble utført. Punktene er nummerert, og tilsvarer punktene i tabellen.



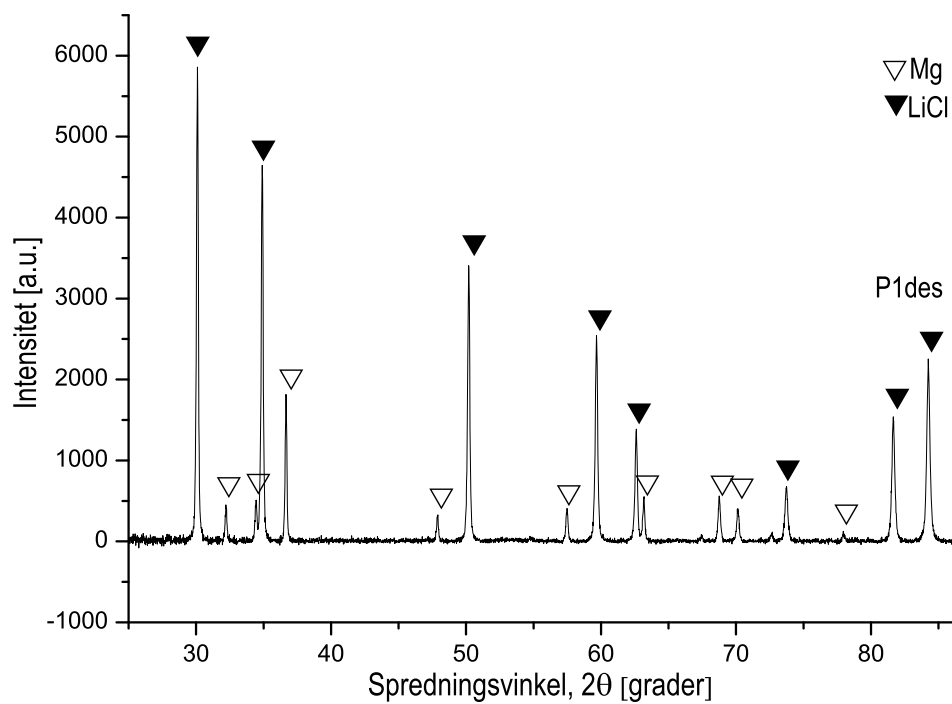
Figur 3.1.8: EDS-mapping av PI med TEM.

3.1.4 Termisk analyse med TPD

250 mg av P1 ble målt med et TPD-oppsett med oppvarming fra 25-350 °C med en temperaturøkning på 2 K/min. Figur 3.1.9 viser trykket logget som funksjon av temperaturen. En tydelig trykkøkning skjedde ved 275 °C da MgH_2 startet å dekomponere til Mg og H_2 -gass. Ved 325 °C nådde dekomponeringsraten sitt toppunkt. Figur 3.1.10 viser røntgendiffraktogrammet av P1 etter desorpsjon. Kun reflekser fra LiCl og Mg er igjen, som indikerer at MgH_2 dekomponerte fullstendig.



Figur 3.1.9: TPD-måling av P1.



Figur 3.1.10: Røntgendiffraktogram av P1 etter desorpsjon. Bakgrunnen er trukket fra.

3.2 Framstilling av P2 og P3

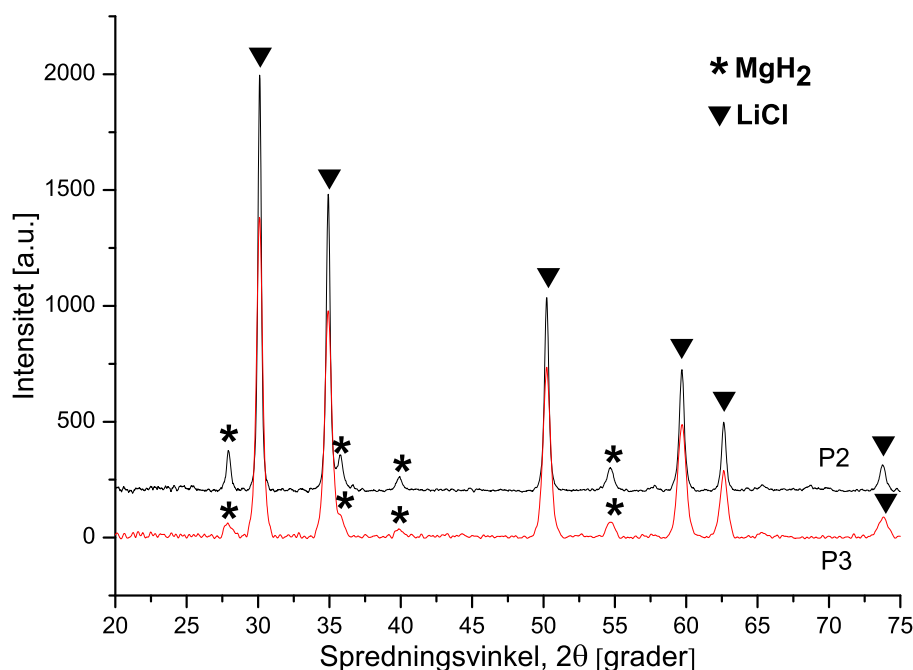
Siden P1 startet å dekomponere noe tidligere enn litteraturverdier, 275 °C mot 288 °C, kunne det hende at termodynamikken var endret for MgH₂. Det ble derfor bestemt at en prøve bestående av MgH₂ og LiCl direkte fra produsent skulle måles på samme måte som P1, for å finne ut av om kommersielt MgH₂ hadde forskjellige egenskaper enn materialet syntetisert med kulemalning. To nye prøver ble laget. Den ene prøven (P2) bestod av 0,4691g MgH₂ (17,8 mmol, ABCR 98%), og 1,5316g LiCl (36,1 mmol, Merck 99%), og ble kulemalt i en Fritsch P7 med 7 stålkuler á 4,02 g i 180 min ved 720 rpm. Den andre prøven besto av 2,017 g av prøven P1 som også ble kulemalt ved de samme betingelsene, slik at pulverne fikk samme behandling. Kulemalevariablene er oppsummert i Tabell 3.2.1.

Tabell 3.2.1: Kulemalevariable for P2 og P3.

Prøvenavn	LiCl(g)	MgH ₂ (g)	Tid (min)	BPR	Kulemølle	Volum (ml)	Hastighet (rpm)
P2	1,5316	0,4691	180	14	Fritsch P7	45	720
P3	2,017g P1		180	14	Fritsch P7	45	720

3.2.1 Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraksjon av begge prøvene er vist i Figur 3.2.1. MgH₂-refleksene fra P3 er tydelig bredere enn de fra P2. Refleksene ved $2\theta = 35,8$ grader opptrer i diffraktogrammet for P3 som en skulder til refleksene fra LiCl. P2 derimot, har denne refleksene separert fra LiCl-refleksene. De brede MgH₂-refleksene fra P3 tyder på mindre partikkel- eller kornstørrelse enn i P2.



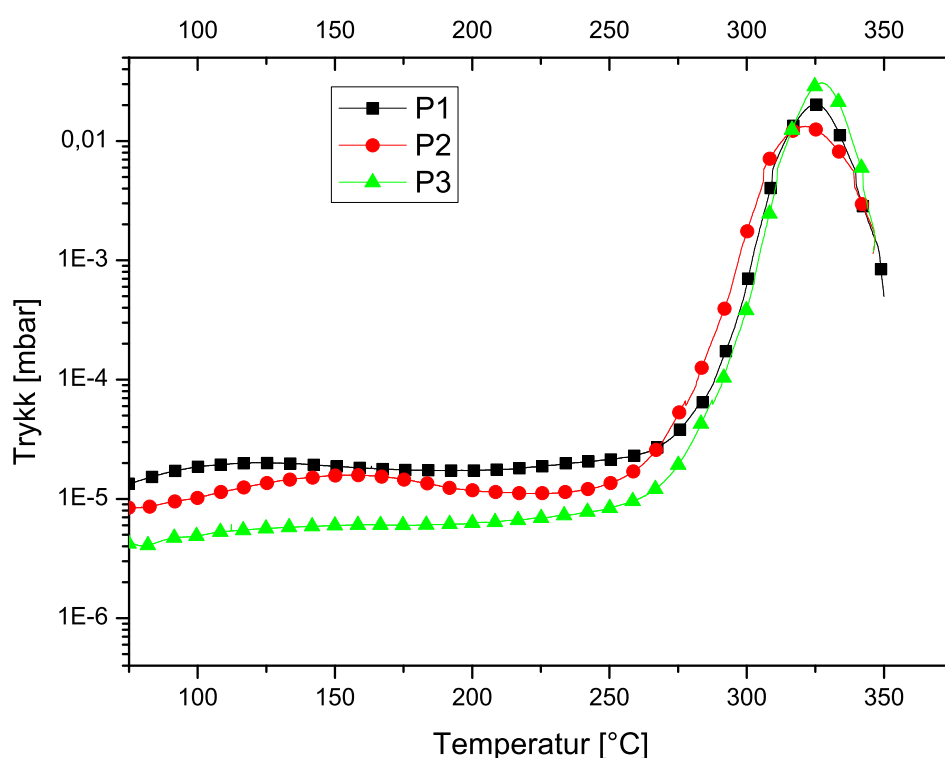
Figur 3.2.1: Røntgendiffraktogram av P3 (rød) og P2 (svart).

3.2.2 Termisk analyse - TPD og DSC

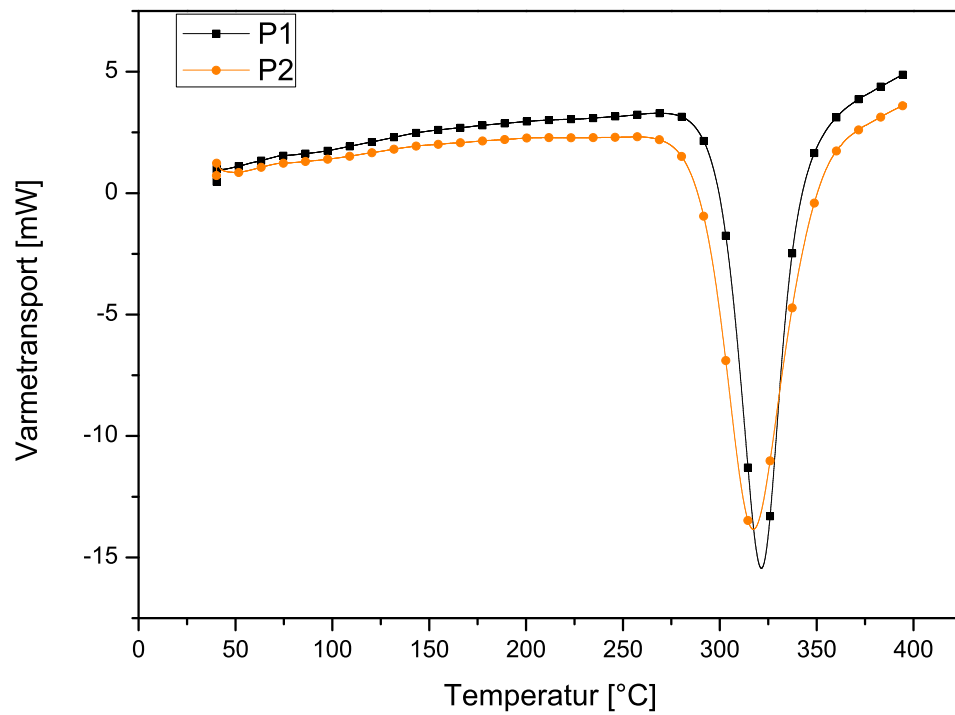
P3 og P2 ble også undersøkt med TPD med de samme betingelsene som P1. Resultatet av målingene kan sees i Figur 3.2.2 der de er plottet sammen med resultatet fra P1. De tre prøvene hadde toppunkt i dekomponeringen, T_m , ved litt ulik temperatur som vist i Tabell 3.2.2 under. De små avvikene er sannsynligvis innenfor usikkerheten i målingene. P1 og P2 ble også, for å bekrefte dataene fra TPD, målt med DSC. DSC-kurvene i Figur 3.2.3, og Tabell 3.2.2 viser at P2, med kommersielt MgH_2 , igjen dekomponerte ved noe lavere temperatur enn P1. Onset-punktet (der reaksjonen starter) til P1 var 299 °C som er ti grader høyere enn for P2. Siden P3 i realiteten var den samme prøven som P1 ble ikke denne målt på nytt.

Tabell 3.2.2: Toppunktet i dekomponeringstemperaturen, T_m , og onset-punktet, ved TPD- og DSC-målinger.

Prøvenavn	TPD	DSC	DSC
	T_m (°C)	T_m (°C)	T_{onset} (°C)
P1	325	321	299
P2	321	317	289
P3	327	-	-



Figur 3.2.2: TPD-måling av P1 (svart), P2 (rød) og P3 (grønn). Oppvarmingsrate 2K/min.



Figur 3.2.3: DSC-kurver av P1 (svart) og P2 (oransje). Oppvarmingsrate 2K/min.

3.3 Syntese av MgH_2 fra kulemaling av LiH og $MgCl_2$ i LiCl-matrix

Ut ifra målingene av dekomponeringstemperaturene T_m og onset-punktet, ble det antatt at størrelsen på MgH_2 -partiklene (eller kornstørrelsen) ikke var liten nok til at termodynamikken ble endret for P1, så en ny innfallsvinkel ble benyttet. Teorien om at veksten av MgH_2 ville undertrykkes hvis reaktantene ble tynnet ut i en saltmatriks ble fortsatt fastholdt, så for å få en større undertrykking av veksten ble mengden reaktanter minket i de påfølgende eksperimentene.

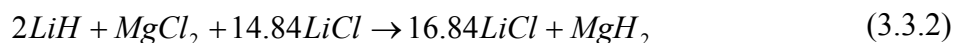
3.3.1 Framstilling av P4, P4b og P5

To nye prøver P4 og P5 der MgH_2 skulle stå for henholdsvis 10 og 5 prosent av det totale volumet ble syntetisert i følge reaksjonslikningene:

P4 (10vol%)



P5 (5 vol%)



Det ønskede faseforholdet mellom MgH_2 og LiCl ble beregnet ut ifra likning (3.3.3):

$$n_{LiCl} = \frac{(1815,2/x) - 18,152}{20,476} \quad (3.3.3)$$

der n_{LiCl} gir antall mol LiCl per mol MgH_2 og x er den ønskede volumfraksjonen i prosent. Mengden av reaktanter og kulemalevariablene for prøvene er oppsummert i Tabell 3.3.1.

Tabell 3.3.1: Kulemalevariable for P4, P4b og P5.

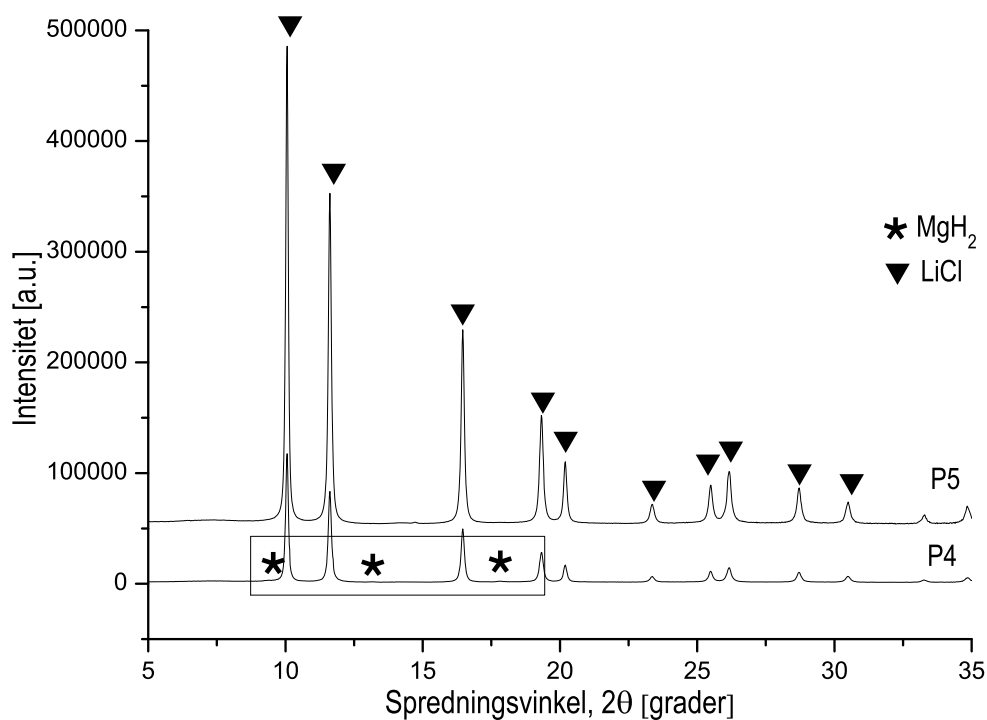
Prøvenavn	MgCl ₂ (g)	LiH (g)	LiCl (g)	Tid timer	BPR	Kulemølle	Volum (ml)	Hastighet (rpm)
P4	1,3062	0,2183	3,4749	3x3	40	P6	250	400
P4b	1,3060	0,2195	3,4734	3x3	40	P6	250	400
P5	0,6438	0,1077	4,2489	3x3	40	P6	250	400

En tredje prøve, P4b, ble laget i etterkant for å reprodusere prøven P4. I beregningene av volumprosent ble massetettheten for bulk materiale valgt, siden porøsiteten til materialene ikke var kjent. Alle prøvene ble syntetisert i en Fritsch P6. Det ble benyttet GTM-lokk på beholderen for P4 og P4b, men ikke for P5, som ble framstilt etter P4, fordi det viste seg at reaktantene var så effektivt tynnet ut, at ingen brå trykk- eller temperaturendringer fant sted under kulemalingen. Hver tredje time ble kulemalebeholderne åpnet for å ta ut små prøver til

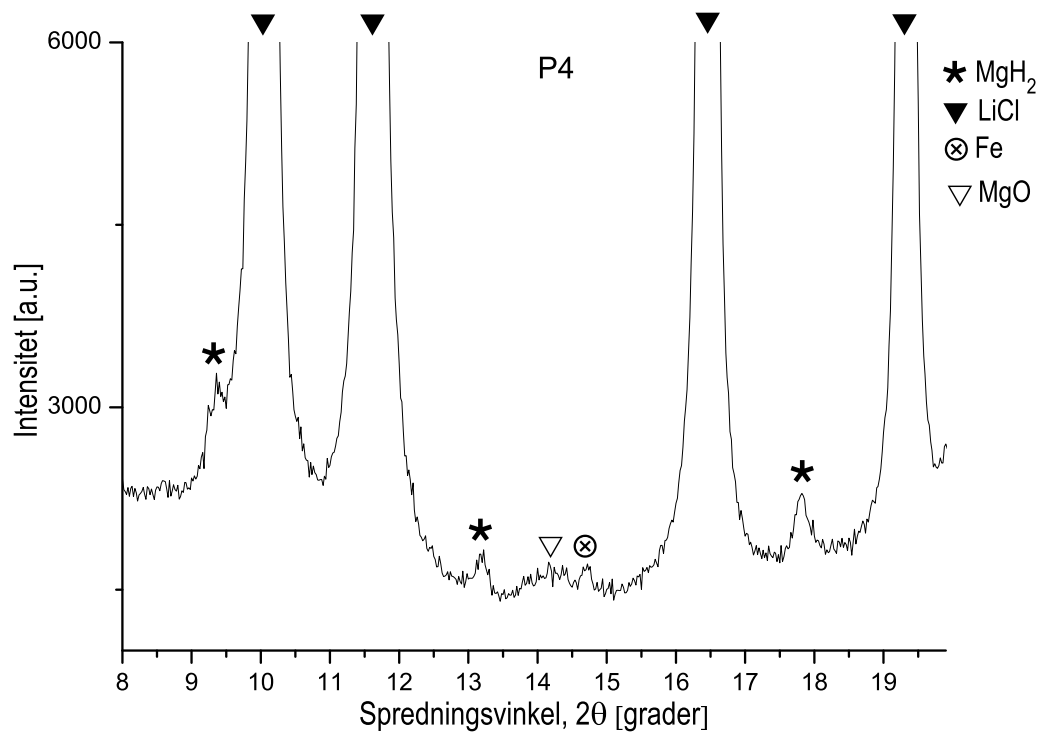
røntgendiffraksjon, for å sjekke om reaksjonene var ferdige. Hver gang dette ble gjort ble det sluppet ut hydrogengass av beholderne. I diffraktogrammet til P4 etter de tre første timene kunne rester av MgCl_2 og sterke signaler fra LiCl detekteres. Etter de neste tre var det bare mulig å se LiCl . P4 ble kulemalt i tre timer ekstra for å garantere at reaksjonen i likning (3.3.1) skulle bli helt ferdig. For P4b og P5 ble også totalt tre ganger tre timer kulemaling benyttet, med åpning av beholderne hver tredje time.

3.3.2 Høyoppløsning SR-PXD

Høyoppløsning SR-PXD i Figur 3.3.1-2 bekreftet at prøvene inneholdt MgH_2 , men også spormengder av MgO og Fe . P5 inneholdt så små mengder MgH_2 at kun én refleks kunne skjelnes blant de kraftige LiCl -refleksene.



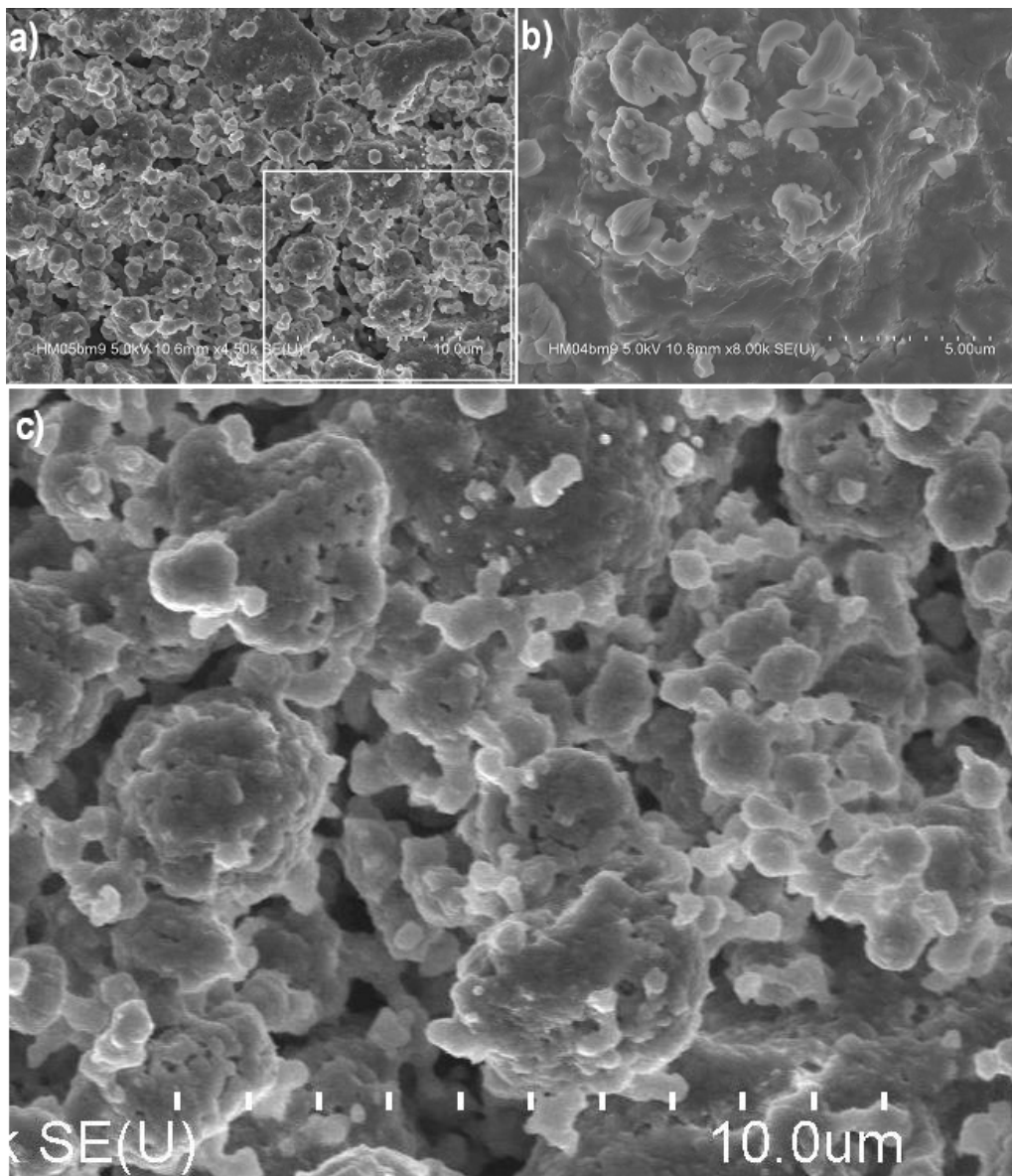
Figur 3.3.1: PXD av P4 (nederst) og P5 (øverst). Området innenfor boksen fra 2θ mellom 8 og 19 grader er forstørret i Figur 3.3.2.



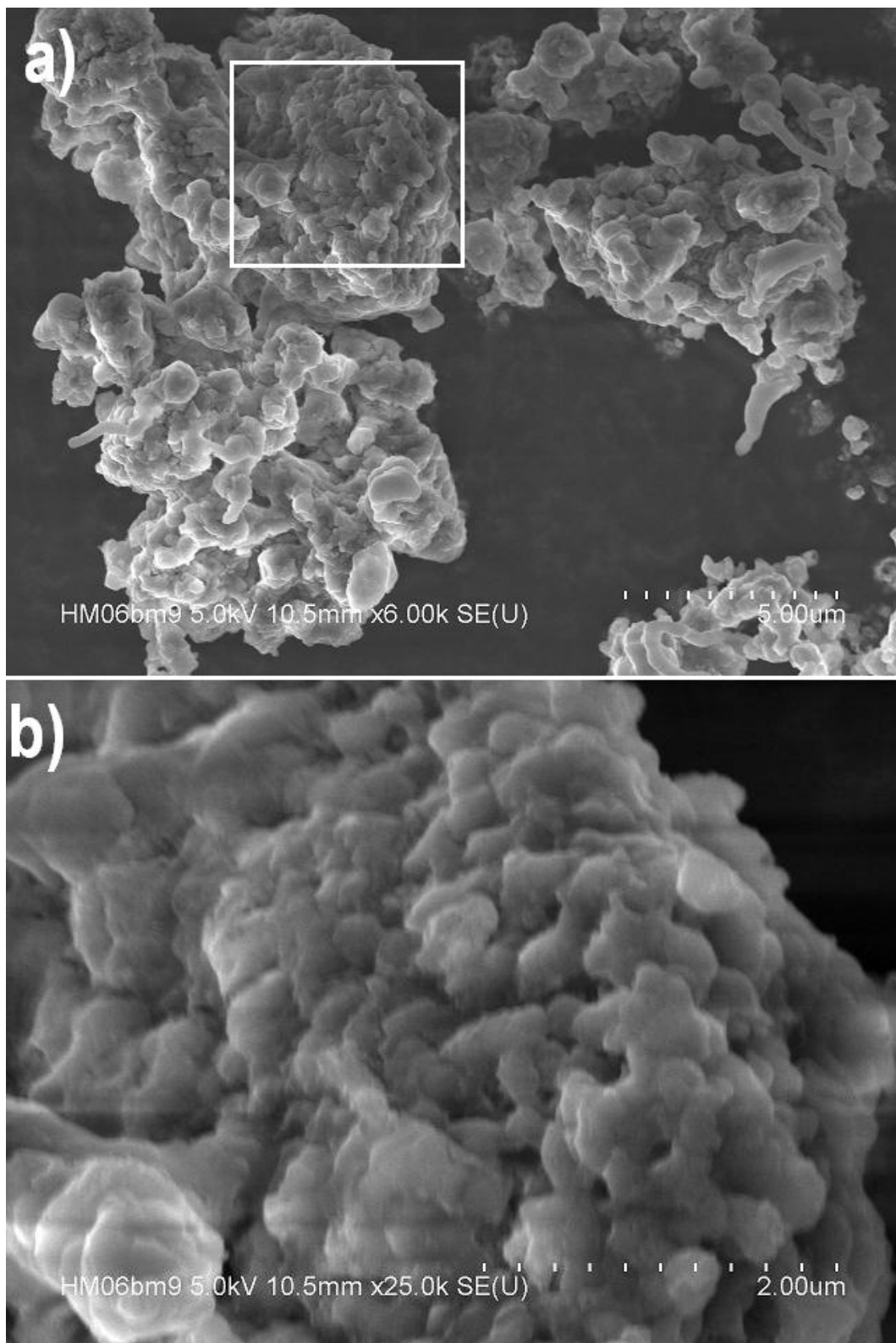
Figur 3.3.2: Forstørring av området i boksen i Figur 3.3.1.

3.3.3 Elektronmikroskopi

De tre prøvene ble undersøkt med SEM for å bestemme partikkelstørrelsen. P4 og P4b ble antatt å ha samme partikkelstørrelse og egenskaper siden de ble kulemalt med nesten identiske betingelser. Derfor er partikkelstørrelsen for den ene prøven antatt å gjelde for den andre. Figur 3.3.3a-b viser at størrelsen på agglomerater var ca. 1-3 μm . Agglomeratene består av mindre partikler som Figur 3.3.4c viser, men det var vanskelig å bestemme den eksakte størrelsen og komposisjonen deres med SEM. Figur 3.3.4 viser SEM-bilder av P5. Størrelsen på agglomeratene var på omtrent 1-10 μm , og disse bestod igjen av mindre partikler mellom 0,2-1 μm vist i Figur 3.3.4b.



Figur 3.3.3: SEM-mikrografer av P4b (a) og P4 (b). Utsnittet i a) er gjengitt i c).



Figur 3.3.4: SEM-mikrografer av P5. Utsnittet i (a) er gjengitt i (b).

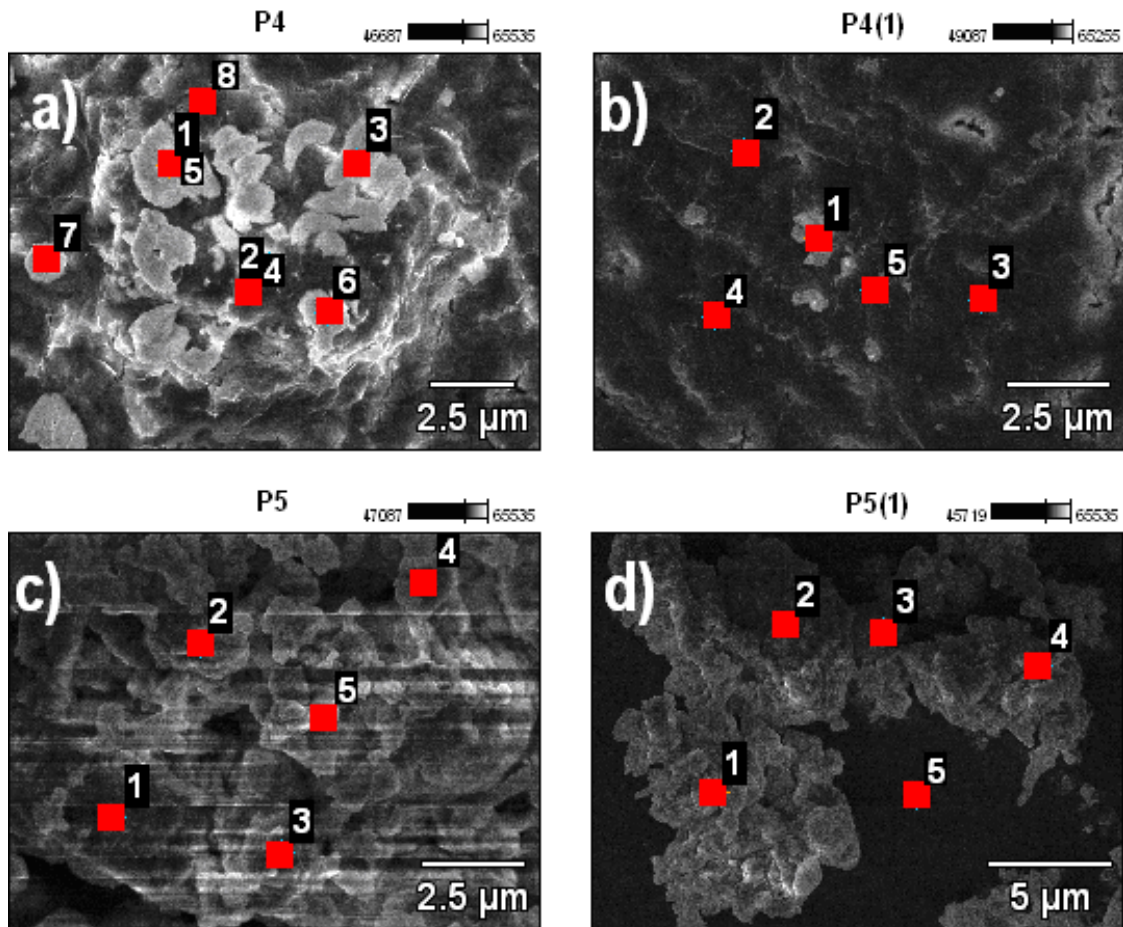
3.3.3.1 Kjemisk analyse med EDS

Den omtrentlige kjemiske sammensetningen av P4 og P5 ble funnet ved hjelp av EDS. En serie med punktmålinger ble utført på forskjellige steder i prøvene, vist i Figur 3.3.5, og resultatene er oppsummert i Tabell 3.3.2. (Li og H gir for svak røntgenstråling til at de kan detekteres så det er kun signalene fra Mg og Cl som ble analysert.)

Tabell 3.3.2: Fordelingen av Mg og Cl i atomprosent for P4 og P5 i punktene som ble analysert med EDS.

P4	Mg	Cl	P5	Mg	Cl
P4_pt1	22,9	77,1	P5_pt1	9,1	90,9
P4_pt2	16,3	83,7	P5_pt2	21,3	78,7
P4_pt3	32,5	67,6	P5_pt3	12,5	87,5
P4_pt4	25,6	74,4	P5_pt4	17,3	82,8
P4_pt5	17,7	82,3	P5_pt5	8,7	91,4
P4_pt6	1,8	98,2	P5(1)_pt1	3,6	96,4
P4_pt7	11,6	88,4	P5(1)_pt2	8,5	91,5
P4_pt8	32,6	67,4	P5(1)_pt3	16,3	83,7
P4(1)_pt1	13,6	86,4	P5(1)_pt4	7,8	92,2
P4(1)_pt2	6,5	93,5			
P4(1)_pt3	8,8	91,2			
P4(1)_pt4	30,3	69,7			
P4(1)_pt5	13,8	86,2			
Snitt	16,0	84,0	Snitt	11,7	88,3

P4 (Figur 3.3.5a) hadde flere lyse partikler som skilte seg ut, og som derfor fikk mest oppmerksomhet. Som Tabell 3.3.2 viser, er det store variasjoner i den målte sammensetningen for de forskjellige partiklene. Det kan ha med å gjøre at det ikke bare er partiklene som blir undersøkt, men også materialet som ligger rett under. Punktene 3, 4 og 8 i Figur 3.3.5a og punkt 4 i Figur 3.3.5b har ekstra høyt innhold av Mg som indikerer at MgH_2 kan ha grodd til større enkeltkrystaller. Punkt 6 i Figur 3.3.5a med ekstra høyt innhold av Cl, indikerer på samme måte at LiCl har grodd til større enkeltkrystaller. Gjennomsnittet av punktmålingene for P4 gir et forhold mellom Mg og Cl på cirka 1:5,2 som er litt under det forventede forholdet på 1:8 fra likning (3.3.1). For P5 er Mg:Li-forholdet cirka 1:7,6 som er langt unna det nominelle forholdet på 1:16,8. En grunn til dette kan være at en god del av LiCl ble hengende fast på veggene under kulemaling og dermed ikke ble med i EDS-undersøkelsen.



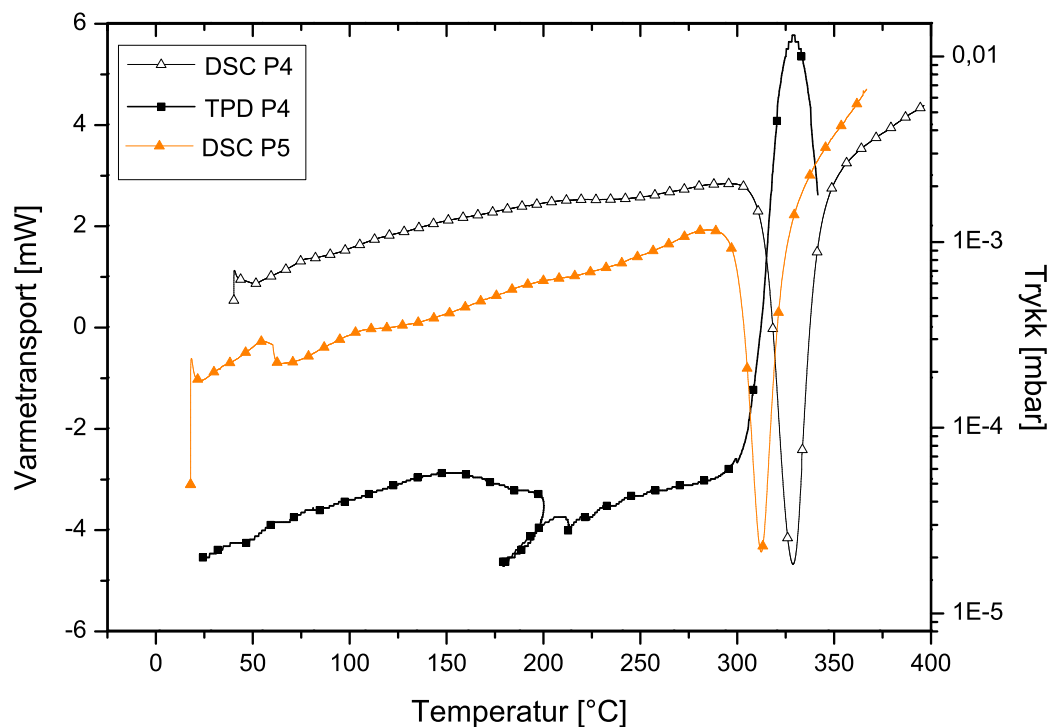
Figur 3.3.5: Bilder av områdene der punktanalysene ble utført. Figur (a) og (b) er for P4, mens (c) og (d) er for P5. Punktene er nummerert, og tilsvarer punktene i Tabell 3.3.2.

3.3.4 Termisk analyse - TPD og DSC

P4 og P5 ble begge målt med DSC. P4 ble i tillegg målt med TPD. DSC-målingene ble utført med oppvarmingsrate på 2K/min fra 40-400 °C med 15 ml/min Ar-strøm. TPD-målingen ble gjort ved å varme opp prøven fra 35-350 °C med oppvarmingsrate på 2K/min. Toppunktet i dekomponeringsraten, T_m , og onset-punktet for målingene er vist i Tabell 3.3.3, og måledataene er vist i Figur 3.3.6. Under TPD-målingen startet P4 å dekomponere ved 300-305 °C. Onset-punktet, målt med DSC, var litt høyere (313 °C). Ved begge målingene var T_m lik 328 °C. Dette var en høyere temperatur enn de målt for P1 (321-325 °C) og P2 (317-321 °C). P5 på den annen side, startet å dekomponere ved 306 °C og nådde toppunktet i dekomponeringsrate ved 318 °C.

Tabell 3.3.3: Temperaturen, T_m , ved maksimal dekomponeringsrate og onset-punktet for P4 og P5 ved TPD- og DSC-målinger.

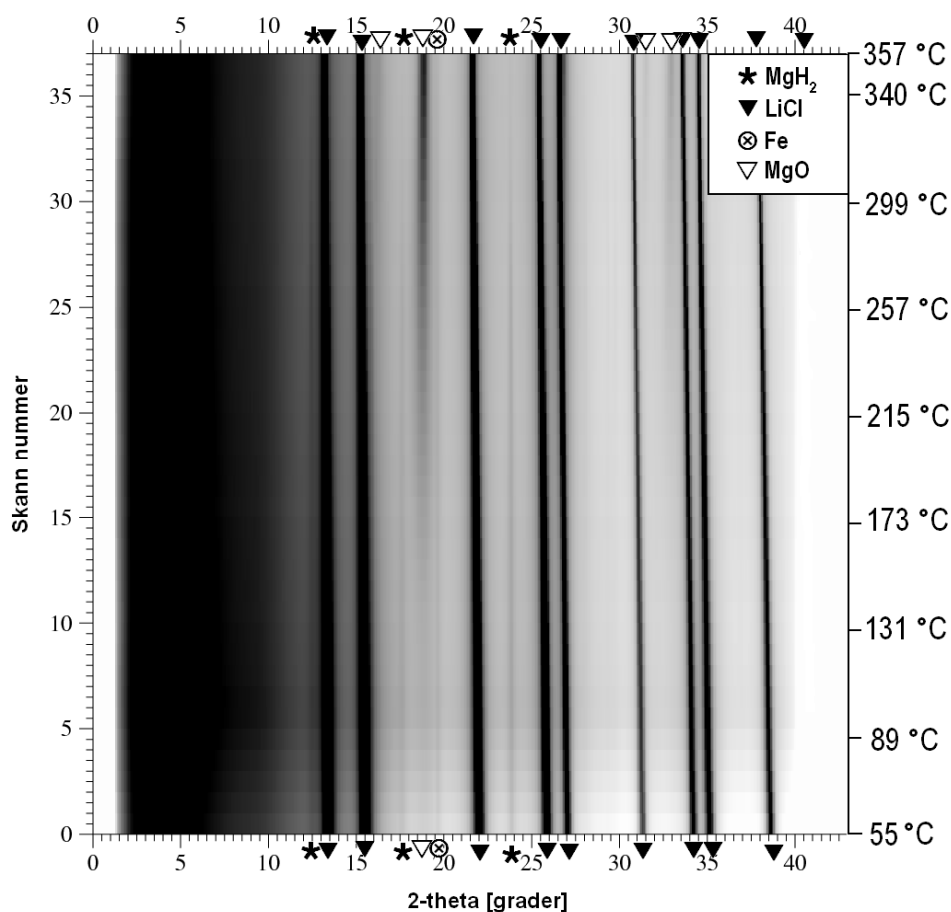
Prøvenavn	TPD	DSC	DSC
	T_m (°C)	T_m (°C)	T_{onset} (°C)
P4	328	328	313
P5	-	318	306



Figur 3.3.6: DSC-målinger av P4 (svart med åpne triangler) og P5 (oransje med fylte triangler), og TPD-måling av P4 (svart med fylte firkanter).

3.3.5 In-situ SR-PXD

Det ble også utført In-situ SR-PXD på begge prøvene, men for P5 var signalet fra MgH_2 så svakt at resultatene for denne prøven ikke blir diskutert her. Figur 3.3.7 viser resultatet fra in-situ-målingen for P4 ved oppvarming fra 55-357 °C ved 4 K/min temperaturøkning. Y-aksen på høyre side viser den omtrentlige temperaturen under målingene. De kraftige mørke refleksene er fra LiCl. De tre identifiserbare refleksene fra MgH_2 , merket med svarte stjerner, er meget svake, men en svekkelse i intensitet kan allikevel sees over 300 °C da MgH_2 dekomponerer. MgO-refleksens ved $2\theta = 18,8^\circ$ vokser betraktelig ved tilgang på Mg etter at MgH_2 dekomponerer. Den vokser før dekomponeringen også, som kan ha med å gjøre at varmebehandling fører til relakserte strukturer, som gir skarpere reflekser. To nye reflekser fra MgO ved $2\theta = 31,5^\circ$ og $32,9^\circ$ trer også frem over 260 °C. Dekomponeringen av MgH_2 skjedde ved omtrent lik temperatur som under DSC- og TPD-målingene.



Figur 3.3.7: Resultatet fra In-situ SR-PXD-målingen av P4.

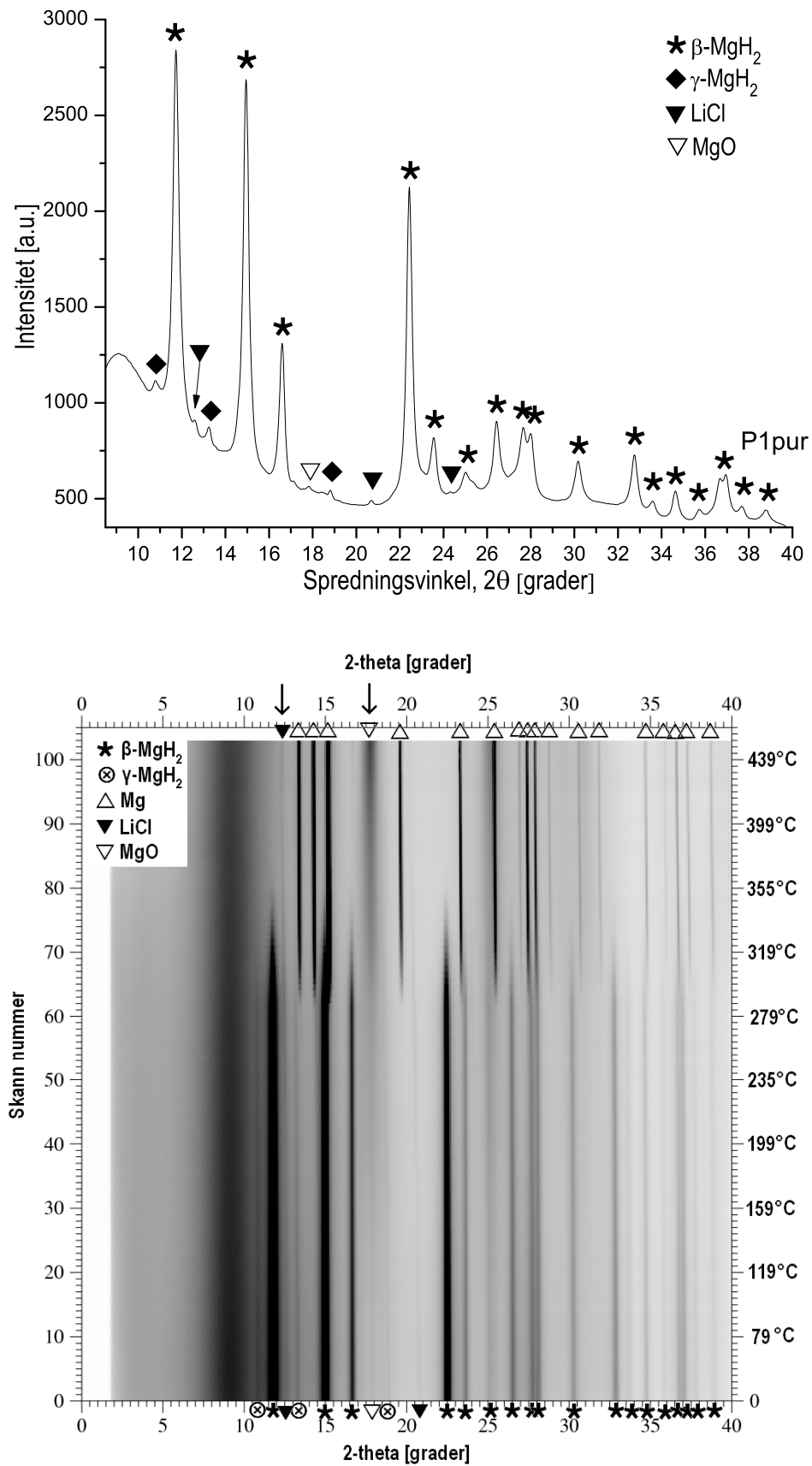
3.4 Rensing av P1 for LiCl

Prøven P1 dekomponerte ved litt lavere temperatur enn 288 °C som kunne indikere en endring i de termodynamiske egenskapene. Det ble derfor forsøkt å rense prøven for LiCl som ville forenkle de videre analysene. Rensingen ble utført av Richard Heyn ved Sintef, Oslo. 0,75 g av P1 ble kokt i THF (tetrahydrofuran) under inert atmosfære. THF ble kontinuerlig fjernet slik at oppløst LiCl ble tatt vekk. MgH₂ er nesten uløselig i THF og ble liggende igjen som et bunnfall. Dette ble så tørket og analysert med flere teknikker. Totalt 70 mg rensset materiale, heretter kalt P1pur ble igjen etter tørkingen. Pulveret hadde en lysegrå farge som var mye lysere enn kommersielt MgH₂.

3.4.1 In-situ SR-PXD

P1pur ble undersøkt med in-situ SR-PXD ved målestasjon A ved SNBL. Oppvarmingsraten var 2 K/min fra 43-451 °C. Det første diffraktogrammet målt ved 43 °C er vist øverst i Figur 3.4.1. Prøven bestod nesten bare av MgH₂ og svært lite LiCl. Den metastabile fasen γ -MgH₂ som dannes under kulemalning av rent MgH₂ (omtalt i avsnitt 4.3.1 på side 104), ble også identifisert i det rensede materialet. Dette betyr at MgH₂ *ikke* rekrystalliserte under rensing, og at morfologien fra kulemalningen ble bevart. En svak refleks fra MgO ved $2\theta = 17,7^\circ$ kan også identifiseres i diffraktogrammet.

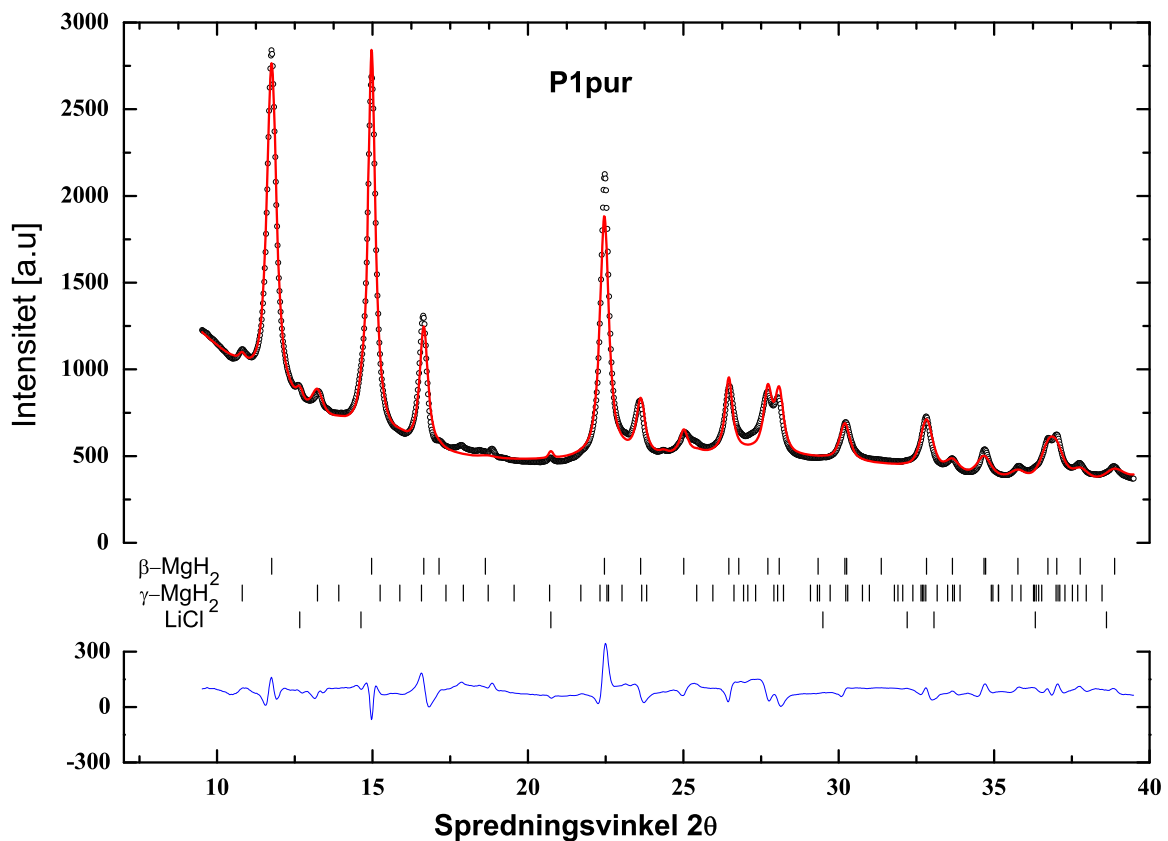
Resultatet fra in-situ-målingen er vist i Figur 3.4.1. Både β - og γ -MgH₂ starter å dekomponere ved ca. 287 °C samtidig som Mg begynner å dannes. MgO-refleksene ved $2\theta = 17,7^\circ$ blir litt mer intense under oppvarming frem til 287 °C, og vokser betraktelig etter dette punktet ved at Mg tilføres fra dekomponeringsreaksjonen. (MgO ble dannet pga. prøveholderen ikke var helt tett.) Reaksjonen var ikke fullført før temperaturen nådde 355 °C. Det kommer av den langsomme kinetikken for dekomponering av MgH₂. Hadde temperaturen blitt holdt ved 287 °C hadde reaksjonen uansett blitt fullført i løpet av en viss tid.



Figur 3.4.1: Øverst: SR-PXD diffraktogram av P1pur. Nederst: Resultatet fra In-situ SR-PXD-målingen av P1pur.

3.4.2 Rietveld-forfining

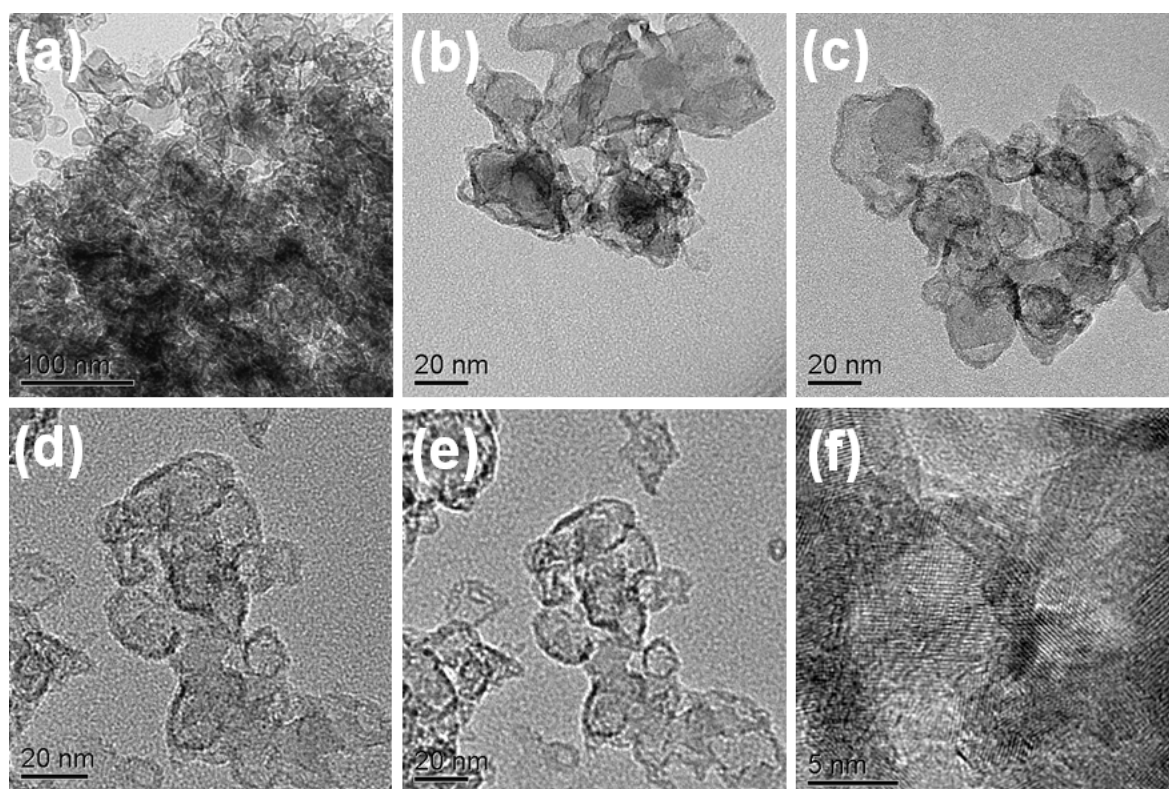
Diffraktogrammet av P1pur øverst i Figur 3.4.1 ble tilpasset med Rietveld-forfining for å estimere faseforholdet i prøven. Tilpasningen er vist i Figur 3.4.2. Tilpasningen er ikke perfekt, men likevel god nok til å gi en indikasjon av faseforholdet. (De største feilene ligger i bakgrunnen og intensitetene til noen av MgH_2 -refleksene.) Ifølge beregningen bestod prøven av omtrent 96,6 mol% $\beta\text{-MgH}_2$ (tetragonal), 3,2 mol% $\gamma\text{-MgH}_2$ (ortorombisk) og 0,2 mol% LiCl . Renseprosessen var dermed svært effektiv ved at den rensset prøven nesten totalt for LiCl samtidig som MgH_2 -partiklene ble beholdt urørt. En annen indikasjon på at prøven var veldig ren er ved å se på den mest intense refleksen fra LiCl ved $2\theta = 12,6^\circ$, som er nesten helt borte i forhold til før rensing. Hvis det antas at forholdet mellom MgH_2 og LiCl før rensing var 1:2 ble utbyttet av MgH_2 ca. 39 %.



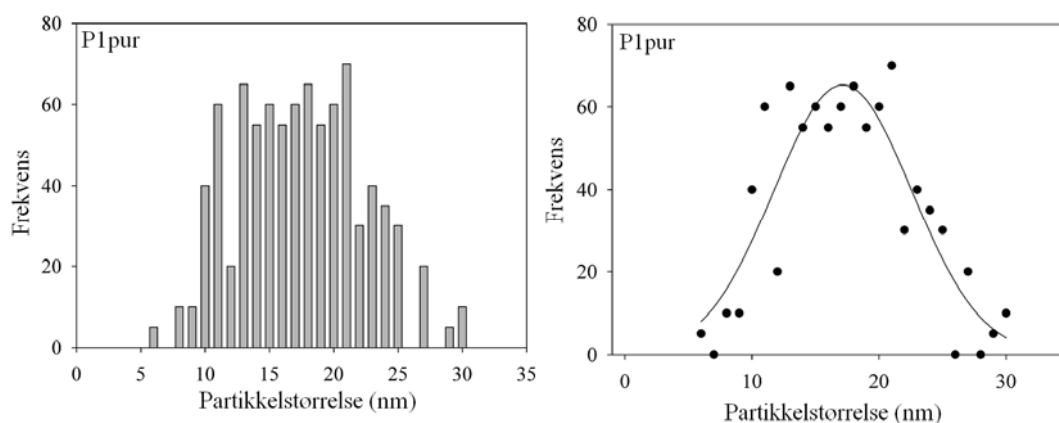
Figur 3.4.2: Rietveld-forfining av diffraktogrammet for P1pur. De svarte sirklene er det observerte diffraktogrammet, den røde linjen er det beregnede diffraktogrammet og den blå er differansen mellom det observerte og kalkulerede diffraktogrammet. De tre fasene er markert med lodrette streker.

3.4.3 Elektronmikroskopi – TEM

P1pur ble undersøkt med TEM for å måle partikkelstørrelsen. I Figur 3.4.3 er typiske partikler fra undersøkelsen vist. Partiklene forelå som agglomerater av mindre partikler med en multikrystallinsk struktur, med varierende kornstørrelse (Figur 3.4.3f). Noen av kornene hadde en størrelse helt ned i 6 nm. Partiklene var i størrelsesområdet 6-30 nm, med den største andelen i intervallet 10-20 nm (Figur 3.4.4).



Figur 3.4.3: Bilder av typiske partikkelagglomerater i P1pur (a,b,c,d,e). Figur (f) viser et nærbilde av en av partiklene med forskjellig orienterte korn. Skalastruken i (f) er 5 nm lang.

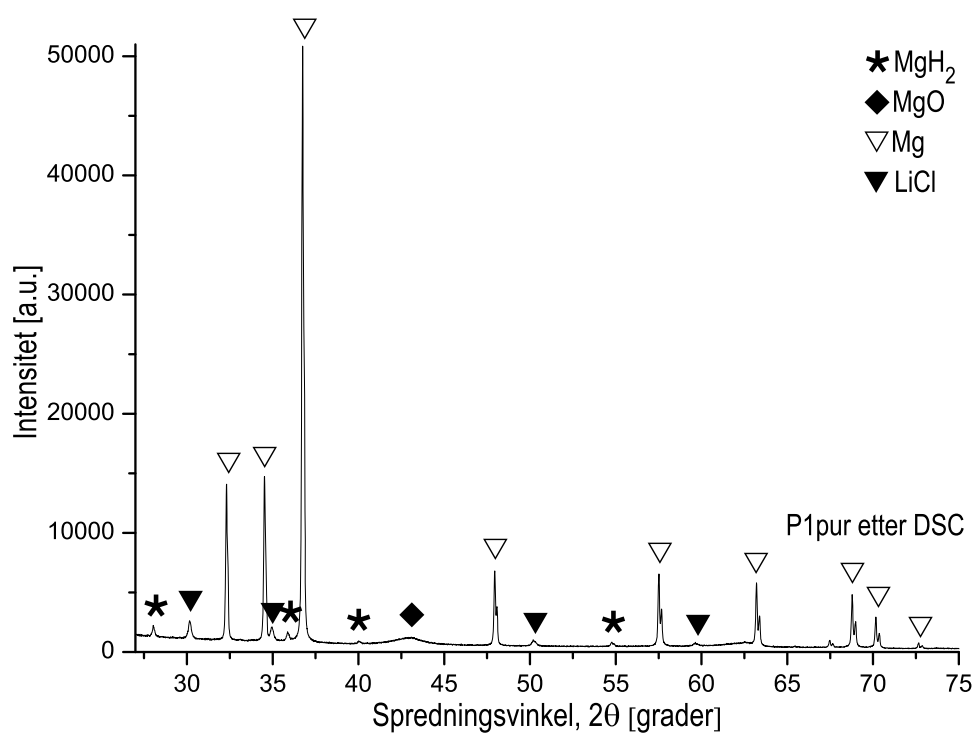


Figur 3.4.4: Partikkelstørrelsen i P1pur.

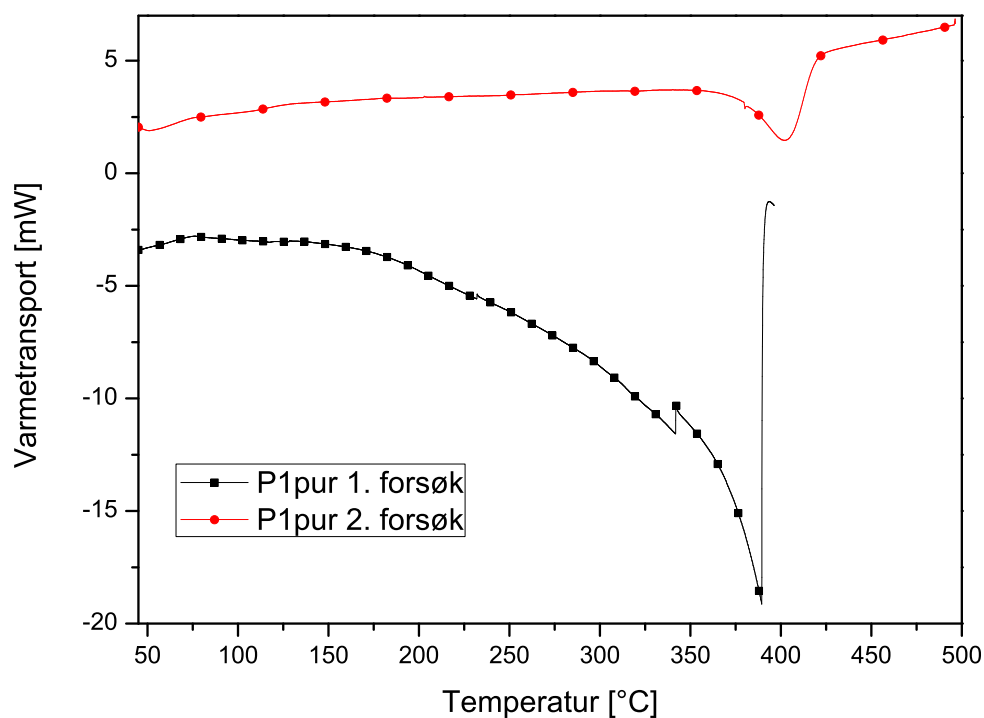
3.4.4 Termisk analyse - DSC

P1pur ble målt med DSC, men ved det første forsøket med oppvarming fra 40-400 °C med en rate på 2 K/min så det ut som om prøven dekomponerte kontinuerlig fra 150 °C for så å stoppe brått ved 380 °C (Figur 3.4.6). Dette kan tyde på at prøven fortsatt inneholdt betydelige mengder løsningsmiddel (THF) fra rensingen, som dampet av og førte til det endoterme signalet. Produktet etter DSC-målingen ble målt med laboratorie-PXD for å sjekke om dekomponeringen hadde funnet sted (Figur 3.4.5). Diffraktogrammet viser at prøven i hovedsak bestod av Mg men at små mengder MgH₂ fremdeles var til stede.

En ny DSC-måling ble derfor utført med litt andre betingelser (Figur 3.4.6). Prøven ble først varmet opp til 150 °C og holdt der i 3 timer for å dampe vekk eventuelle rester av løsningsmiddelet fra rensesprosessen, og så avkjølt til 40 °C før oppvarmingen, fra 40-500 °C med en rate på 2K/min, ble startet. Siden prøvebeholderen ville reagere med Mg etter dekomponering ved temperaturer over 400 °C, ble pulveret puttet oppi en beskyttende grafittinnsats som så ble plassert oppi prøvebeholderen. Dekomponeringen hadde onsets-punkt ved 365 °C og T_m ved 400 °C. Dette resultatet strider mot in-situ-målingen (i avsnitt 3.4.1) der dekomponeringen startet mye tidligere og var fullført ved omtrent 355 °C. En grunn til dette kan være at DSC-prøven dannet et passiverende oksidlag under varmebehandlingen ved 150 °C. Oksygen kan ha blitt innført ved at grafittinnsatsen kan ha hatt oksygen adsorbent på overflaten, selv om den ble utsatt for flere sykler med vakuu og spyling med argon da den ble tatt inn i hanskeboksen. En annen grunn kan være at DSC-målingene ble utført ved omtrent 1 atm, mens In-situ SR-PXD ble utført under vakuu, som gir mulighet for desorpsjon ved lavere temperaturer.



Figur 3.4.5: PXD av P1pur etter den første DSC-målingen. Rester av MgH₂ viser at dekomponeringen under DSC-målingen ikke var fullstendig.



Figur 3.4.6: DSC-kurver fra den første (svart) og den andre (rød) målingen av P1pur.

3.5 Syntese av MgH_2 ved kulemaling av NaH og $MgCl_2$

Som avsnitt 1.4.2 på side 14 forklarer, ble det også forsøkt med NaH som hydrogenkilde i stedet for LiH ved syntese av MgH_2 . Den ønskede reaksjonen:



har som likning (3.1.1) en negativ Gibbs fri energi, en viss aktiveringstid, og reaksjonen går av seg selv mot høyre og danner MgH_2 og $NaCl$. Egenskapene til produktet heretter kalt P6, ble undersøkt med forskjellige teknikker.

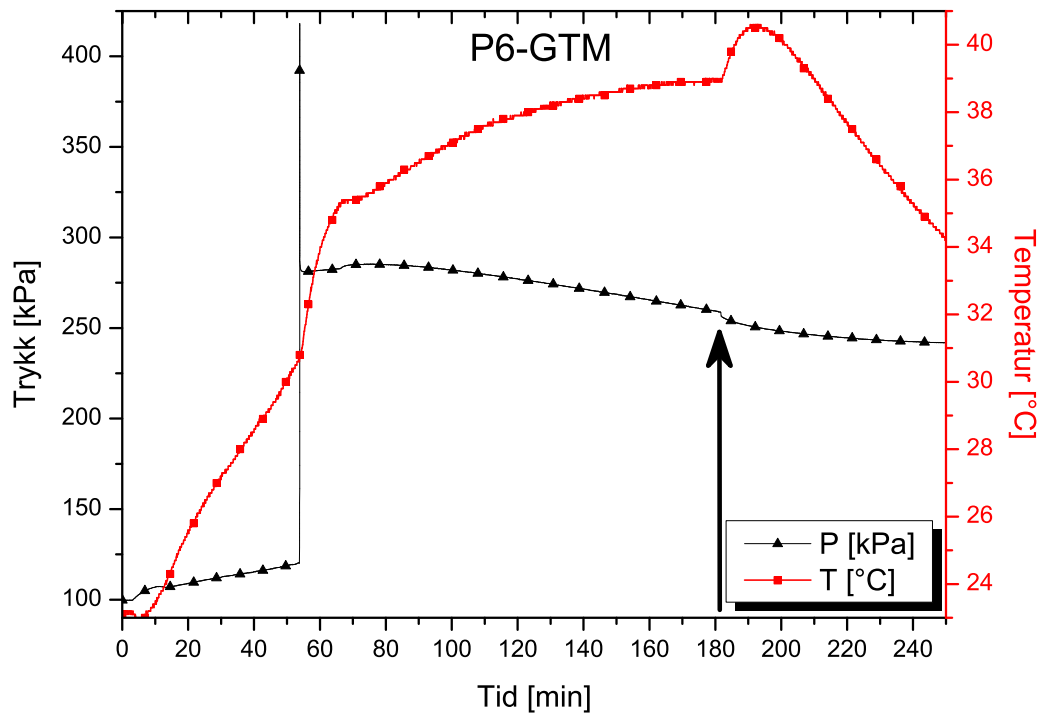
3.5.1 Framstilling av P6

P6 ble framstilt ved å kulemale 1,68g NaH (70,0 mmol, Aldrich 95%) og 3,33g $MgCl_2$ (35,0 mmol, Merck $\geq 98\%$) sammen med 50 rustfrie stålkuler à 4,03 g i en Fritsch P6 i 3 timer ved 400 rpm. GTM-lokk ble benyttet for å måle trykk og temperatur underveis. Kulemalevariablene er oppsummert i Tabell 3.5.1.

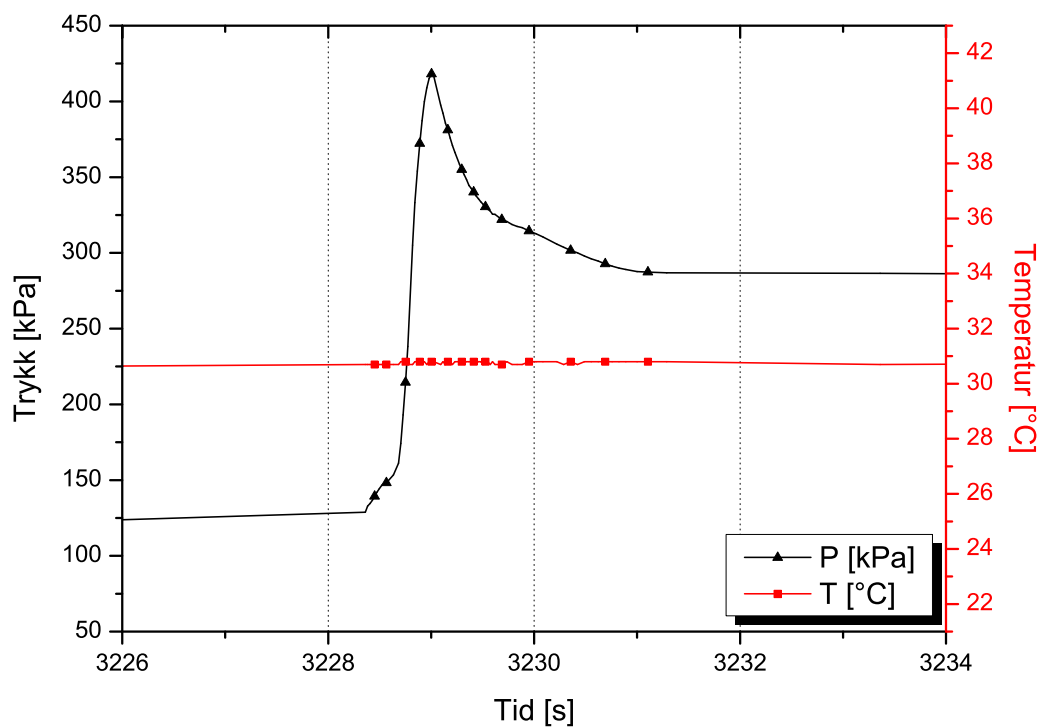
Tabell 3.5.1: Kulemalevariable ved framstilling av P6.

$MgCl_2$ (g)	NaH (g)	Tid	BPR	Kulemølle	Volum (ml)	Hastighet (rpm)
3,33	1,68	180min	40	Fritsch P6	250	400

Figur 3.5.1 viser hendelsesforløpet under kulemalingen av P6. Etter 53 minutters aktivering, steg trykket brått fra 120 til 418 kPa før det stabiliserte seg etter omtrent to sekunder ved 286 kPa (vist i Figur 3.5.2). Trykket sank sakte ved den videre kulemalingen og hadde et tydelig fall da beholderen ble stoppet ved 181 minutter (vist med en pil i Figur 3.5.1). Trykkfallet indikerer at trykket og temperaturen til gassene inni beholderen sank, og også at gassene i stor grad påvirkes av kulenes energioverføring. Da beholderen ble åpnet neste dag var trykket inni 220,1 kPa, et signifikant overtrykk som kom fra frigitt hydrogengass, tilsvarende omtrent 15,6 % av tilgjengelig H_2 fra den opprinnelige mengden NaH før kulemaling.



Figur 3.5.1: GTM-data for syntesen av P6. Tiden for stans av kulemølla er markert med en pil.



Figur 3.5.2: Forstørring av området i Figur 3.5.1 der trykket stiger brått.

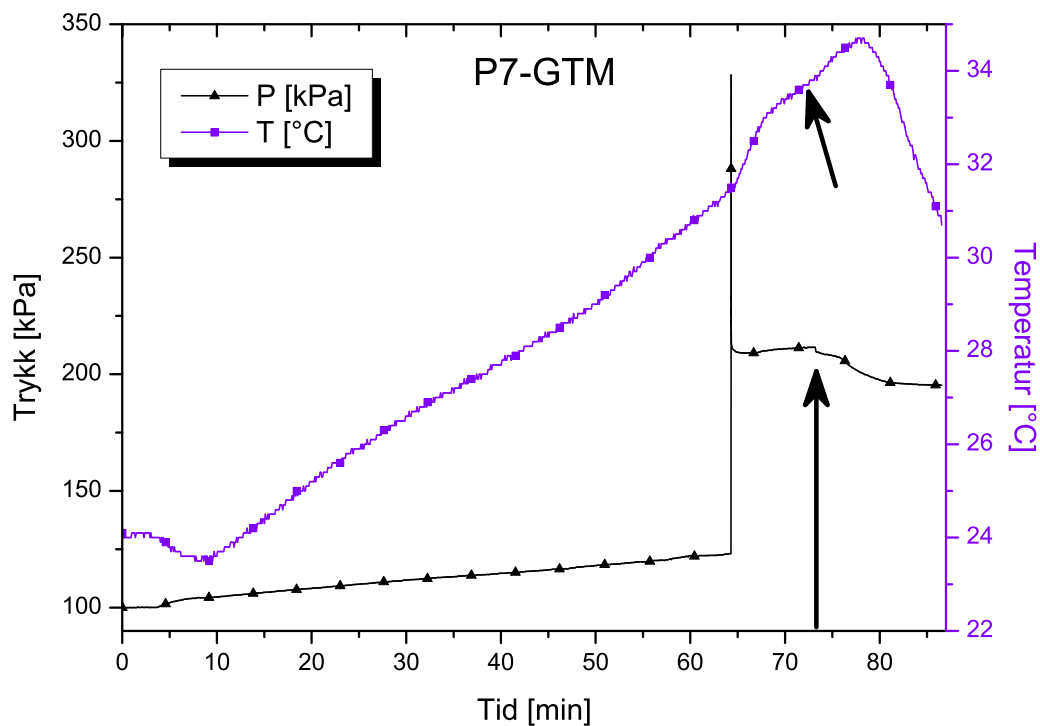
3.5.2 Framstilling av P7

Den tydelige trykkendringen under framstillingen av P6 var en indikasjon på at reaksjonen startet, og MgH_2 ble dannet. Med kulemaleteknikken brukt i denne oppgaven var det ønskelig å undertrykke veksten til MgH_2 -partikler for å oppnå minst mulig størrelse på dem. Derfor ble en ny prøve (P7) laget, der malingen skulle stoppes like etter den brå trykkøkningen for å bremse veksten til MgH_2 -partiklene. Det ble kulemalt 1,67g (70,0 mmol) NaH med 3,33g (35,0 mmol) MgCl_2 med like betingelser som for P6 bare at maletiden var kortere. Variablene er oppsummert i Tabell 3.5.2.

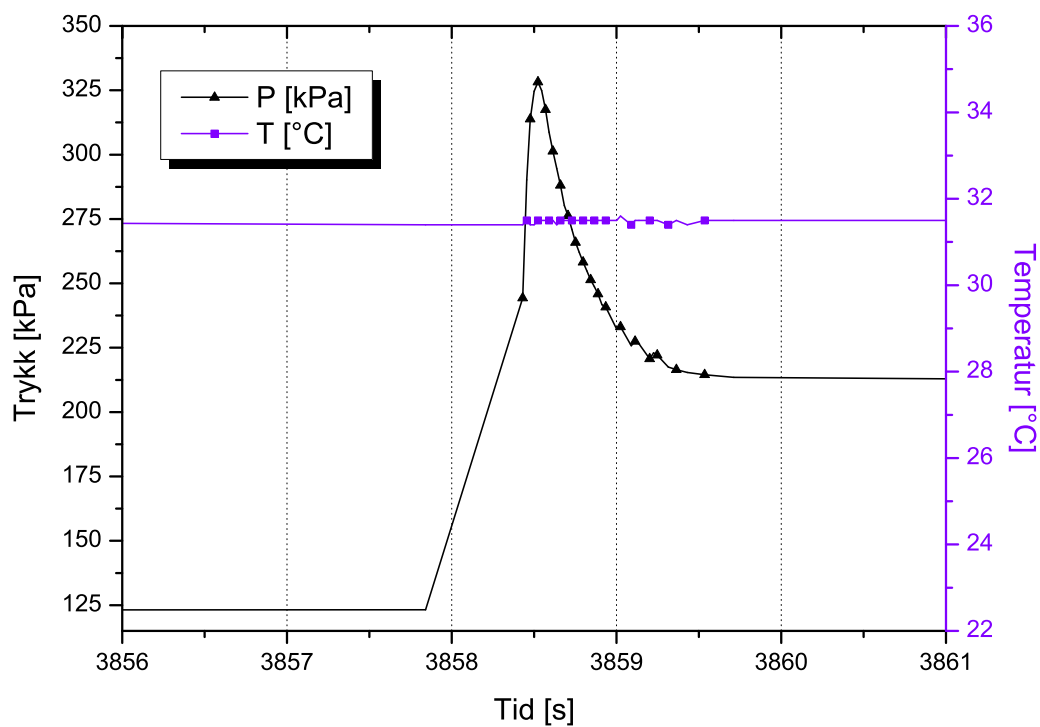
Tabell 3.5.2: Kulemalevariable ved framstilling av P7.

MgCl₂ (g)	NaH (g)	Tid	BPR	Kulemølle	Volum (ml)	Hastighet (rpm)
3,33	1,67	71min	40	Fritsch P6	250	400

GTM-data ved framstilling av P7 i Figur 3.5.3 viser samme trend som ved framstilling av P6. Etter 64 minutter steg trykket på et halvt sekund fra 123 til 328 kPa, før det stabiliserte seg etter to sekunder ved 213 kPa (Figur 3.5.4). Temperaturen økte også raskt etter dette punktet. Da denne økningen fikk samme stigning som før reaksjonen startet (markert med pil i Figur 3.5.3), ble det antatt at reaksjonen var fullført. Dette skjedde 9 minutter etter trykkøkningen, og da ble kulemølla stoppet og beholderen avkjølt med rennende springvann. Igjen falt trykket litt ved stans av mølla (markert med pil i Figur 3.5.3).



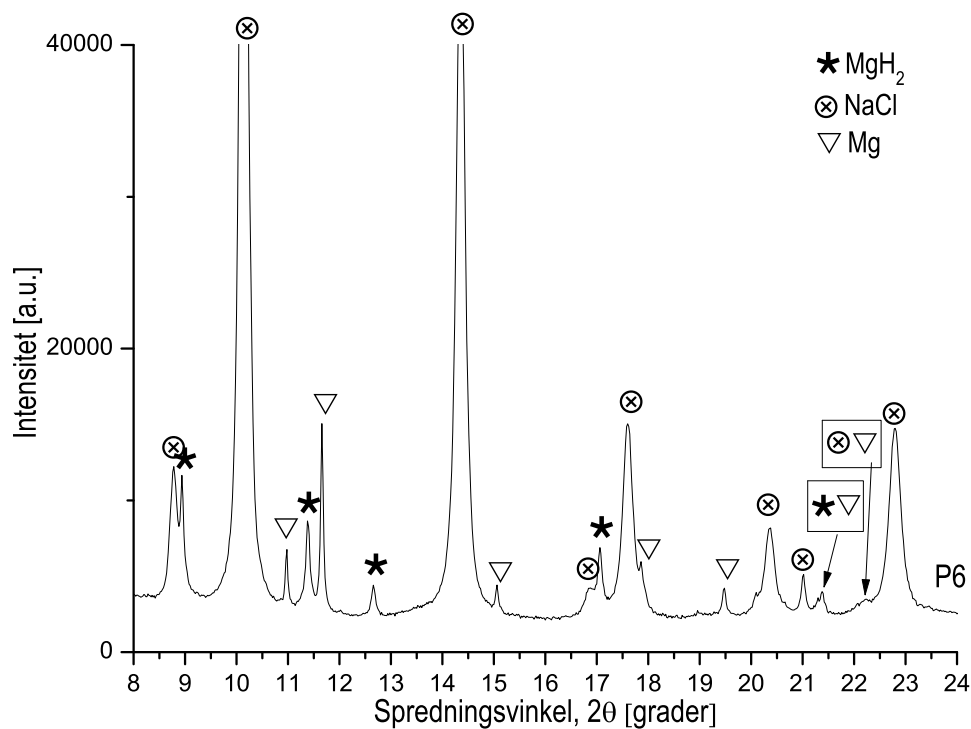
Figur 3.5.3: GTM-data for syntesen av P7. Tiden for stans av kulemølla er markert med to piler. Trykket faller litt ved stans.



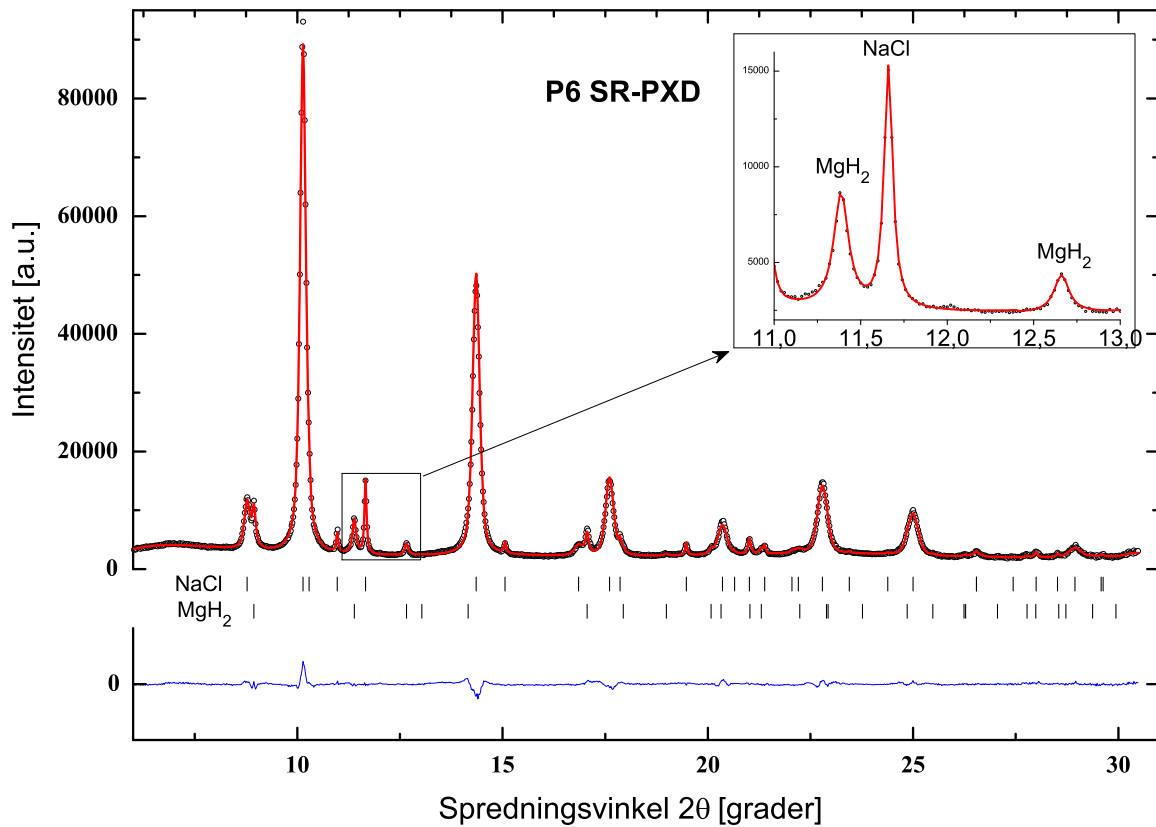
Figur 3.5.4: Forstørring av området i Figur 3.5.3 der trykket stiger brått.

3.5.3 Høyoppløsning SR-PXD og Rietveld-forfining

P6 ble undersøkt med høyoppløsning SR-PXD. Figur 3.5.5 viser at MgH_2 og NaCl ble dannet under kulemalning, men også noe elementært Mg . Ved Rietveld-forfining (Figur 3.5.6) ble partikkelstørrelsen til MgH_2 estimert til å være ca. 28 nm. Nærbildet av de to kraftigste refleksene fra MgH_2 , innsatt i Figur 3.5.6, viser at MgH_2 -refleksene hadde ganske bra tilpasning, selv om den totale tilpasningen ikke var perfekt. Faseforholdet ble trukket ut fra forfiningen til å være omtrent 61,3 mol% NaCl , 25,9 mol% MgH_2 og 12,8 mol% Mg . Dette gir et forhold mellom de Mg -holdige fasene og NaCl på ca. 1:1,6. Avviket fra 1:2-forhold kommer av at den uperfekte tilpasningen av NaCl -refleksene underestimerer mengden av NaCl .



Figur 3.5.5: Høyoppløsning SR-PXD av P6. Y-aksen er beskåret.

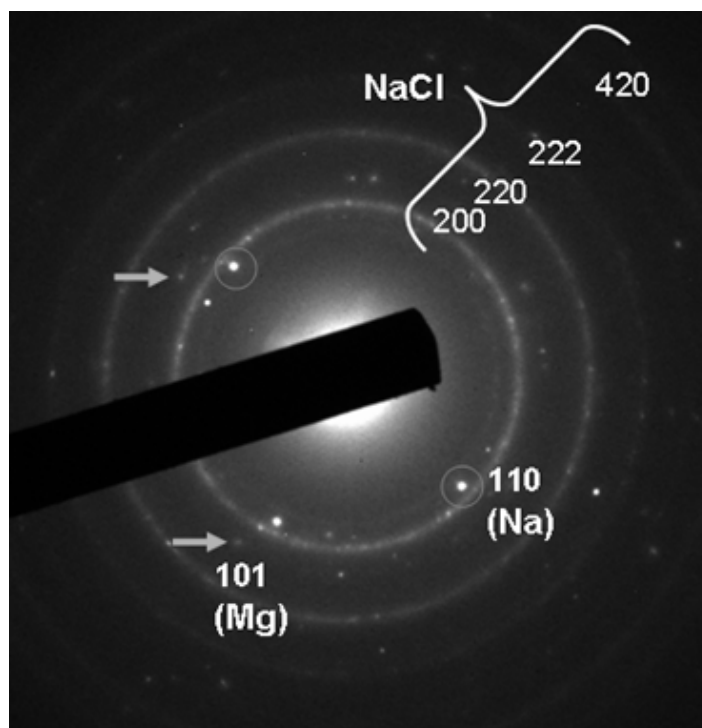


Figur 3.5.6: Rietveld-forfining av diffraktogrammet i Figur 3.5.5. Innsatt er et forstørret område som viser de to kraftigste MgH₂-refleksene som ikke har overlapp med reflekser fra NaCl.

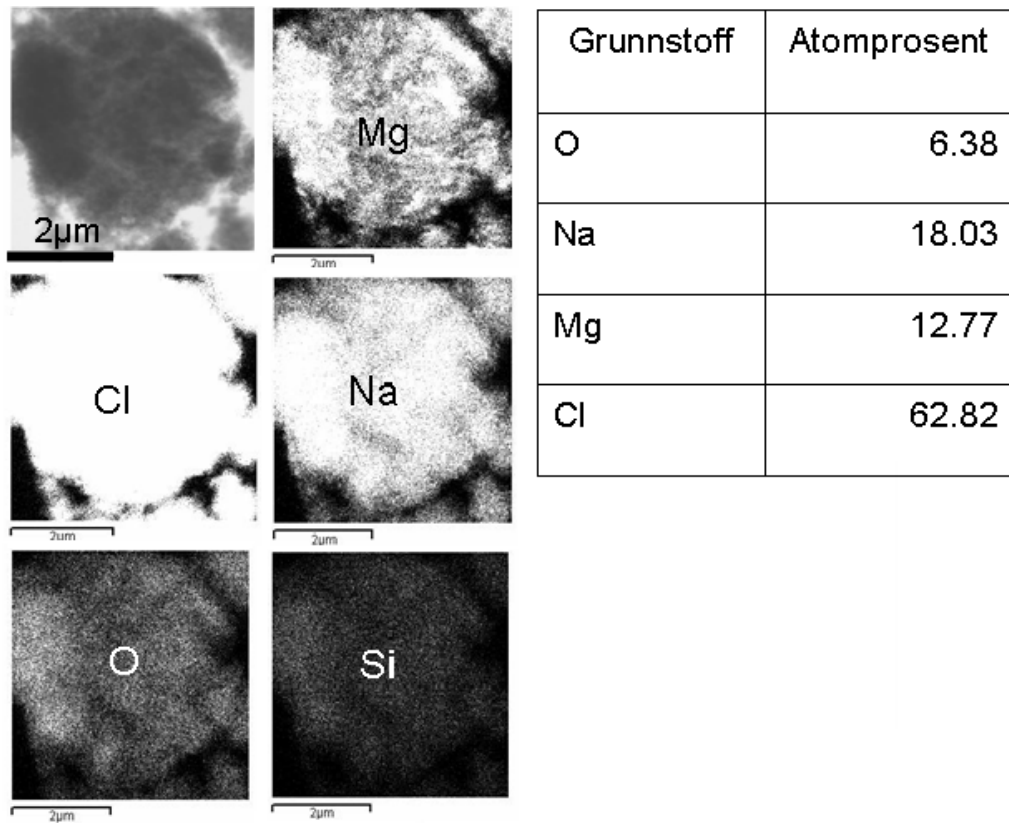
3.5.4 Elektronmikroskopi

P6 ble undersøkt med TEM for å finne sammensetningen. Selektiv område elektrondiffraksjon (SAD, Selected area electron diffraction) utført på en partikkel er vist i Figur 3.5.7. Diffraksjonsmønsteret viser polykrystallinsk NaCl med reflekser fra planene 200, 220, 222 og 420 som diffuse sirkler. Et par reflekser fra elementært Na og Mg er også til stede. De rene elementene kom trolig fra reaktantene som ikke var 100 % rene. Reflekser fra MgH_2 ble ikke funnet, som kan komme av at NaCl er en mye tyngre fase enn MgH_2 og sprer dermed mer som gir kraftigere reflekser som synes bedre. En annen årsak kan være at partikkelen som ble undersøkt ikke var særlig MgH_2 -rik.

EDS-undersøkelse av en annen partikkel ga resultatene vist i Figur 3.5.8. Mg, Cl, O, Na og spormengder av Si var jevnt fordelt i partikkelen slik som for prøven P1. Dette bekreftet at partikkelen var en kompositt bestående av mange mindre MgH_2 - og NaCl-krystaller. Mengden Na og Cl var i 1:3,5 forhold med hverandre, ikke 1:1 som ventet. Det samme gjelder for Mg som var i 1:1,4 og 1:4,9 forhold til henholdsvis Na og Cl. Dette er langt unna det forventede forholdet som skulle vært Mg:NaCl på 1:2 i følge likning (3.5.1). En årsak til dette kan være at partikkelen undersøkt, ikke var representativ for alle partiklene i prøven, og kan ha inneholdt betydelige mengder av fasen Na_2MgCl_4 i ustøkiometrisk forhold. Dette kan delvis forklare hvorfor det forelå over fire ganger så mye Cl i forhold til Mg. SR-PXD (Figur 3.5.5) og SAD (Figur 3.5.7) viste derimot ingen reflekser fra denne fasen, som indikerer at den enten var amorf, eller ble kun dannet i ytterst små mengder. Resultatet passer heller ikke med verdiene trukket ut fra Rietveld-forfiningen.



Figur 3.5.7: Elektrondiffraksjonsmønster fra en partikkel i P6.



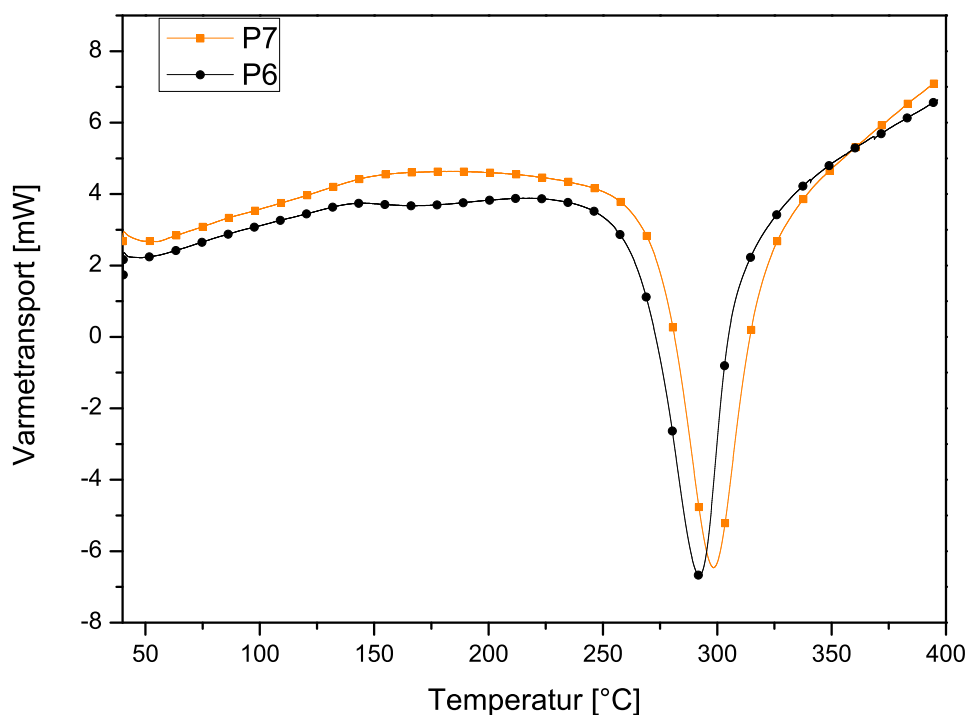
Figur 3.5.8: EDS-resultater for P6.

3.5.5 Termisk analyse - DSC

P6 og P7 ble begge målt med DSC. Målingene ble utført med oppvarmingsrate på 2K/min fra 40-400 °C. Resultatene er oppsummert i Tabell 3.5.3 og måledataene er vist i Figur 3.5.9. Begge prøvene startet å dekomponere sakte ved ca. 235 °C med onset-punkt 265 °C for P6 og 272 °C for P7. T_m var ved 292 °C for P6 og 298 °C for P7. Usikkerheten i målingene kan være opphav til avvikene mellom de to prøvene. T_m og onset-punktet til prøvene var henholdsvis 23-29 og 27-34 grader lavere enn for P1.

Tabell 3.5.3: Temperaturen, T_m , ved maksimal dekomponeringsrate og onset-punktet for P6 og P7 ved DSC-målinger.

Prøvenavn	T_m (°C)	T_{onset} (°C)
P6	292	265
P7	298	272



Figur 3.5.9: DSC-kurver for oppvarming av P6 og P7 fra 40-400 °C med temperaturøkning på 2 K/min.

3.6 Estimering av aktiveringsenergien for dekomponering av MgH_2

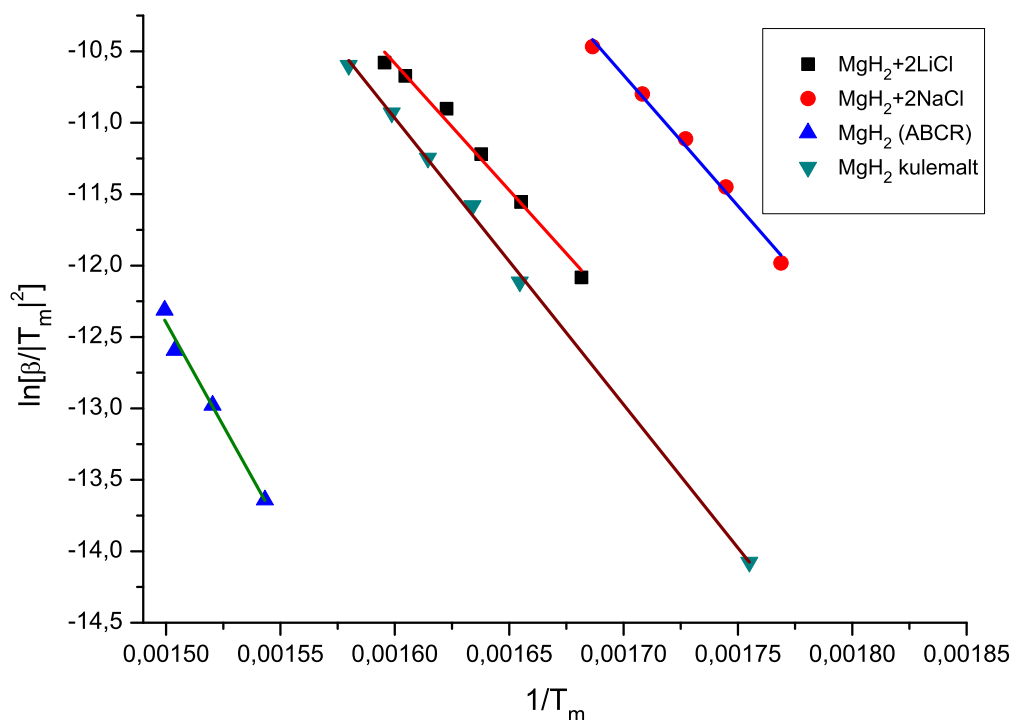
TPD- og DSC-undersøkelsene i denne masteroppgaven antyder at kinetikken til prøvene varierte en god del. Kissinger-metoden ble derfor benyttet for å estimere aktiveringsenergien for dekomponering av MgH_2 for flere av prøvene. Metoden er forklart i avsnitt 2.6.2.3 på side 57. DSC-målinger ble benyttet til analysen. Prøvene som ble analysert var P1, P6, P8 og umalt MgH_2 (ABCR). P8 bestod av MgH_2 (ABCR) kule malt i 180 min i en Fritsch P7.

Det ble gjort flere måleserier hver på de fire prøvene. Oppvarmingsraten var det eneste som ble endret mellom de forskjellige målingene⁷. De respektive oppvarmingsratene er ført opp i Tabell 3.6.1. For umalt MgH_2 var oppvarmingsratene veldig lave på grunn av begrensninger til DSC-apparatet. Ved høyere rater ville dekomponeringen for denne prøven være utenfor instrumentets tilgjengelige temperaturområde. For hver måling ble det notert temperaturen ved maksimal dekomponeringsrate (T_m), og dette ble plottet mot oppvarmingsraten i et Arrhenius-plot vist i Figur 3.6.1. Punktene ble tilpasset med lineær regresjon med dataprogrammet Origin 8, for å finne aktiveringsenergien E_a . Usikkerheten i tilpasningen ble også beregnet av Origin.

Tabell 3.6.1: Oppvarmingsraten, β , for bruk med Kissinger-metoden.

Prøvenavn	Oppvarmingsrater [K/min]
P1	2, 3.5, 5, 7, 9, 10
P6	2, 3.5, 5, 7, 10
P8 (kule malt MgH_2)	0.25, 2, 3.5, 5, 7, 10
MgH_2 (ABCR)	0.5, 1, 1.5, 2

⁷ Massen til prøvene det ble målt på var ulik, men dette skal ikke ha noen innvirkning siden det kun er toppunktet i dekomponeringsraten og oppvarmingsraten som blir benyttet i Kissinger-plottet.



Figur 3.6.1: Kissinger-plot for de fire prøvene: uaktivert MgH₂ (blå triangler), aktivert MgH₂ (grønne triangler), P1 (svarte firkanter) og P6 (røde sirkler). Linjen gjennom punktene for hver prøve er lineært tilpasset med programmet Origin 8.

3.6.1 Resultater

Resultatene er oppsummert i Tabell 3.6.2. P1 og P6 hadde aktiveringsenergi på henholdsvis $147,6 \pm 7,4$ kJ/mol og $152,3 \pm 7,3$ kJ/mol. Kommersielt MgH₂ fra ABCR hadde i umalt tilstand en aktiveringsenergi på $239,6 \pm 18,7$ kJ/mol, mens kulemalt MgH₂ fra prøven P7 hadde en aktiveringsenergi på $166,7 \pm 2,8$ kJ/mol.

Tabell 3.6.2: Beregnet aktiveringsenergi for MgH₂ i forskjellige prøver.

Prøvenavn	Aktiveringsenergi (kJ/mol)
P1 (MgH ₂ + LiCl)	$147,6 \pm 7,4$
P6 (MgH ₂ + NaCl)	$152,3 \pm 7,3$
P7 (MgH ₂ kulemalt)	$166,7 \pm 2,8$
MgH ₂ (Umalt)	$239,6 \pm 18,7$

4 Diskusjon – LiCl- og NaCl-kompositter

4.1 Partikkelstørrelse

Målet med masteroppgaven var å undersøke teorien om at termodynamikken endres for MgH_2 -partikler mindre enn 10 nm. Disse partiklene kan være multikrystallinske med kornstørrelse ned i området 1-2nm, der datamodellering indikerer at termodynamikken vil endres [20, 55]. Hvorvidt kornene må være isolerte, eller om de kan sitte sammen i større krystaller for at termodynamikken skal endres, kan diskuteres. Datamodellering blir utført etter en rekke antagelser, bl.a. at kornene foreligger som isolerte énkrySTALL-nanopartikler i vakuum. Slike betingelser er umulige å gjennomføre i praksis, så et konkret svar på dette spørsmålet vil sannsynligvis aldri bli funnet. Hvorfor termodynamikken skal endres, er også et viktig spørsmål. En av effektene kommer av nanopartiklers store andel av overflateatomer. Disse vil være i en høyere energitilstand enn resten på grunn av mindre optimale bindingsforhold, og fører til destabilisering av nanopartiklene. I en FCC-nanopartikkel med en diameter på 2 nm utgjør overflateatomene ca. 63 prosent av det totale antall atomer i partikkelen, og vil dermed i høy grad påvirke dens totalenergi.

Effekten av kornstørrelsen på kinetikken til hydrider er et tema flere forskergrupper i verden har utforsket de siste ti årene. Det er først i de tre siste årene (2006-2009), at fokus er blitt flyttet til å undersøke effekten på termodynamikken. Flere hydridsystemer har blitt sett på, blant annet NaAlH_4 , LiBH_4 og $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [24, 25, 56]. Det er observert bedret kinetikk på grunn av dramatisk kortere diffusjonslengder i forhold til bulk-materialene, men foreløpig er ingen endringer i termodynamikken rapportert. Mg/MgH_2 -systemet har også blitt undersøkt tidligere, bl.a. i [19], men synteseteknikkene (hovedsakelig kulemalning) har gitt partikkelstørrelser begrenset ned til 20-30 nm. Kinetikken har blitt bedret flere størrelsesordner, men termodynamikken har vært uendret. Gross et. al [26] publiserte nylig (april 2009) arbeid der Mg ble smeltet inn i porene til en karbon-aerogel med porestørrelse på 13 nm. Ingen endring i termodynamikken ble heller observert i dette arbeidet, men igjen ble kinetikken forbedret.

I denne masteroppgaven lyktes det med å fremstille rene MgH_2 -partikler med en partikkelstørrelse i det nederste området av tidligere rapportert arbeid basert på kulemalning. I prøven P1pur ble 6-30 nm store partikler med kornstørrelse ned til 6 nm observert. De minste partiklene hadde muligens enda mindre kornstørrelser, kanskje helt ned i det ønskede området på 1-2 nm. Termodynamikken for denne prøven ble forsøkt målt med PCT, men på grunn av feil med instrumentet ble prøven utsatt for vakuum og 380 °C i minst 10 timer, før selve målingen ble startet. Det lave trykket og den høye temperaturen førte til at prøven dekomponerte, og Mg-nanopartiklene dannet, sintret mest sannsynlig sammen til større partikler og ødela mulighetene for videre undersøkelser av størrelseseffektene. Effekten av

sintring i Mg-pulver ved temperaturer over 300 °C har blitt undersøkt tidligere av blant annet Dehouche et. al og Dornheim et. al [57, 58]. Nanokrystallinske Mg-partikler tålte temperaturer opp til 400 °C i korte perioder (1-2 timer), men over lengre tid sintret partiklene sammen. I det nylig publiserte arbeidet til Gross et. al [26] ble problemet med partikkelvekst ved sintring unngått, fordi Mg-partiklene ikke kunne overskride porestørrelsen til karbon-aerogelen, og derfor beholde sin opprinnelige størrelse.

4.1.1 Måling av partikkelstørrelsen

En av de store utfordringene i masteroppgaven var å finne partikkelstørrelsen til MgH₂. Fra diffraksjonsdata kunne Scherrer-formelen brukes til å estimere partikkelstørrelsen fra forbreddingen til reflekser. Analysen er noe usikker siden den ble gjort under antagelsen at partikkelstørrelsen var den eneste kilden til refleksforbreddingen. Eventuelle spenninger i krystallgitteret vil imidlertid også bidra til forbredding. SEM viste seg å være utilstrekkelig på grunn av både for lav oppløsning og at virkemåten til mikroskopet ikke er ideell for å finne størrelsen til partikler som er homogent blandet i større agglomerater.

TEM var en langt bedre metode for å bestemme partikkelstørrelsen. På grunn av lang ventetid på mikroskopene ved UiO og NTNU ble det imidlertid bare tid til å utføre et fåtall TEM-undersøkelser i dette arbeidet. TEM-resultater var heller ikke enkle å tolke, for fasekontraster vil ikke opptre i agglomerater der de forskjellige fasene er jevnt og tilfeldig fordelt gjennom hele volumet. Den observerte fasekontrasten blir da et gjennomsnitt av de forskjellige fasene. I TEM fremsto saltkomposittene P1 og P6 som homogene partikkelagglomerater med en nesten fraværende fasekontrast. EDS-mapping av de samme agglomeratene viste at de bestod av homogent blandede partikler av MgH₂ og alkaliklorid med en størrelse mye mindre enn selve agglomeratene. Men størrelsen til MgH₂-partiklene kunne fortsatt ikke bestemmes.

Partikkelstørrelsen ble først funnet da prøven P1 ble rensset for LiCl. Partikkelagglomeratene var delt opp i enkeltpartikler bestående av β- og γ-MgH₂ med sin opprinnelige struktur og morfologi, og kun små mengder LiCl var igjen. TEM-undersøkelsen kunne derfor gi det endelige resultatet av P1s partikkelstørrelse på 6-30 nm med den største andelen i intervallet 10-20 nm.

4.2 Termisk analyse

DSC-målingene av prøvene P1, P2, P4, P5, P6, P7, P8 og umalt, kommersielt MgH₂ viste at temperaturen (T_m) ved maksimal dekomponeringsrate og onset-punktet (der reaksjonen starter) i eksperimenter med lik oppvarmingsrate, var forskjellig for alle prøvene. En oversikt over temperaturene for henholdsvis T_m og onset-punktet, for de forskjellige prøvene, er vist i Tabell 4.2.1 og Tabell 4.2.2. Verdiene er gjengitt grafisk i Figur 4.2.1. Hvis man antar at dekomponeringstemperaturen har en perfekt lineær avhengighet til oppvarmingsraten (se avsnitt 3.6), kan usikkerheten i DSC-målingene estimeres. Dette ble gjort ved å tilpasse punktene til prøvene i Figur 4.2.1 med lineær regresjon i Origin. Standardavvikene fra tilpasningen var ca. ± 2 °C for målingene av T_m , og ca. ± 3 °C for målingene av onset-punktet. Dette betyr at forskjellene i T_m for hvert saltsystem er i nærheten av usikkerheten, og må derfor fortolkes varsomt. Siden variasjonene i temperaturen i onset-punktet for LiCl-komposittene er utenfor usikkerheten, må avvikene tilskrives selve materialene. Onset-punktene for NaCl-komposittene må på den andre side regnes som en konstant, siden variasjonene ikke er særlig større enn usikkerheten.

Tabell 4.2.1: Temperaturen T_m (°C), ved maksimal dekomponeringsrate ved DSC-målinger.

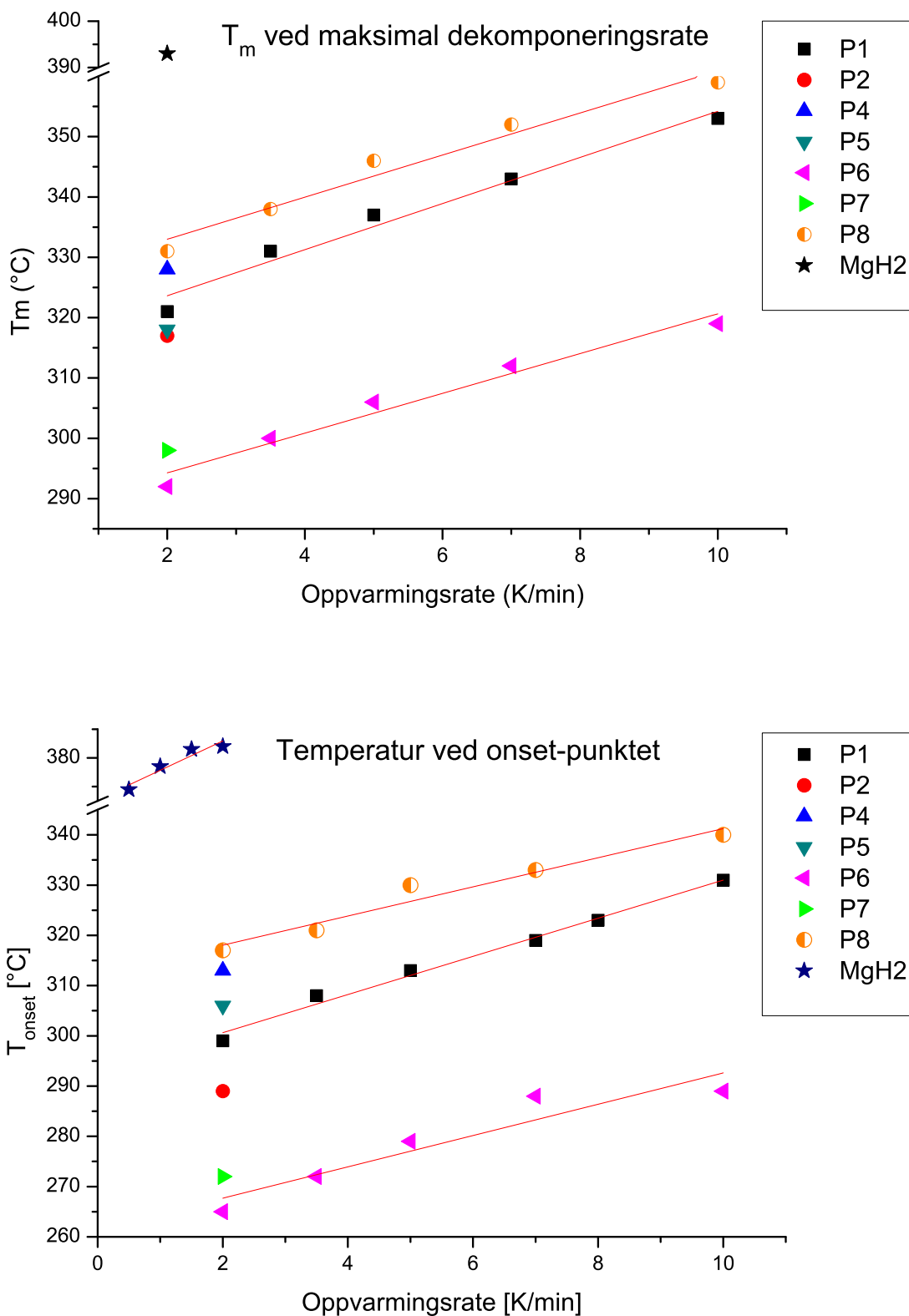
Rate (K/min)	P1 MgH ₂ + 2LiCl	P2 MgH ₂ + 2LiCl fra produsent	P4 MgH ₂ + 7,97LiCl	P5 MgH ₂ + 16,85LiCl	P6 MgH ₂ + 2NaCl	P7 MgH ₂ + 2NaCl	P8 MgH ₂ kule malt	MgH ₂ umalt fra produsent
2	321	317	328	318	292	298	331	393
3,5	331	-	-	-	300	-	338	-
5	337	-	-	-	306	-	346	-
7	343	-	-	-	312	-	352	-
10	353	-	-	-	319	-	359	-

Tabell 4.2.2: Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$) ved onsets-punktet der dekomponeringen starter.

Rate (K/min)	P1 MgH ₂ + 2LiCl	P2 MgH ₂ + 2LiCl fra produsent	P4 MgH ₂ + 7,97LiCl	P5 MgH ₂ + 16,85LiCl	P6 MgH ₂ + 2NaCl	P7 MgH ₂ + 2NaCl	P8 MgH ₂ kule malt	MgH ₂ umalt fra produsent
0,5	-	-	-	-	-	-	-	369
1	-	-	-	-	-	-	-	377
1,5	-	-	-	-	-	-	-	383
2	299	289	313	306	265	272	317	384
3,5	308	-	-	-	272	-	321	-
5	313	-	-	-	279	-	330	-
7	319	-	-	-	288	-	333	-
8	323	-	-	-	-	-	-	-
10	331	-	-	-	289	-	340	-

Flere interessante resultater fra den termiske undersøkelsen er listet opp under:

- MgH₂ direkte fra produsent dekomponerte ved mye høyere temperatur enn saltkomposittene. Årsaken til dette er at materialet ikke var aktivert med kulemalning slik som de andre prøvene hadde blitt. Dette blir diskutert nærmere i de neste avsnittene.
- Prøven P2, som bestod av kule malt MgH₂ og LiCl rett fra produsent, startet å dekomponere mellom 10 og 24 grader lavere enn de andre LiCl-komposittene, som var fremstilt fra metatesereaksjoner. En av forklaringene kan være at P2 ble aktivert i større grad enn de andre prøvene. Dette blir også diskutert nærmere i de neste avsnittene.
- En markant trend var at NaCl-komposittene alltid dekomponerte tidligere enn de LiCl-holdige ved lik oppvarmingsrate. Onsets-punktene for P6 og P7 var i tillegg 23 og 15 grader lavere enn likevektstemperaturen ved 1 bar (288 $^{\circ}\text{C}$). Årsaken til dette blir diskutert i de neste avsnittene. En sammenlikning av P6 og P7 i forholdt til en MgH₂-NaCl-kompositt fra kommersielt MgH₂ og NaCl, ble det dessverre ikke tid til å utføre i oppgaven.



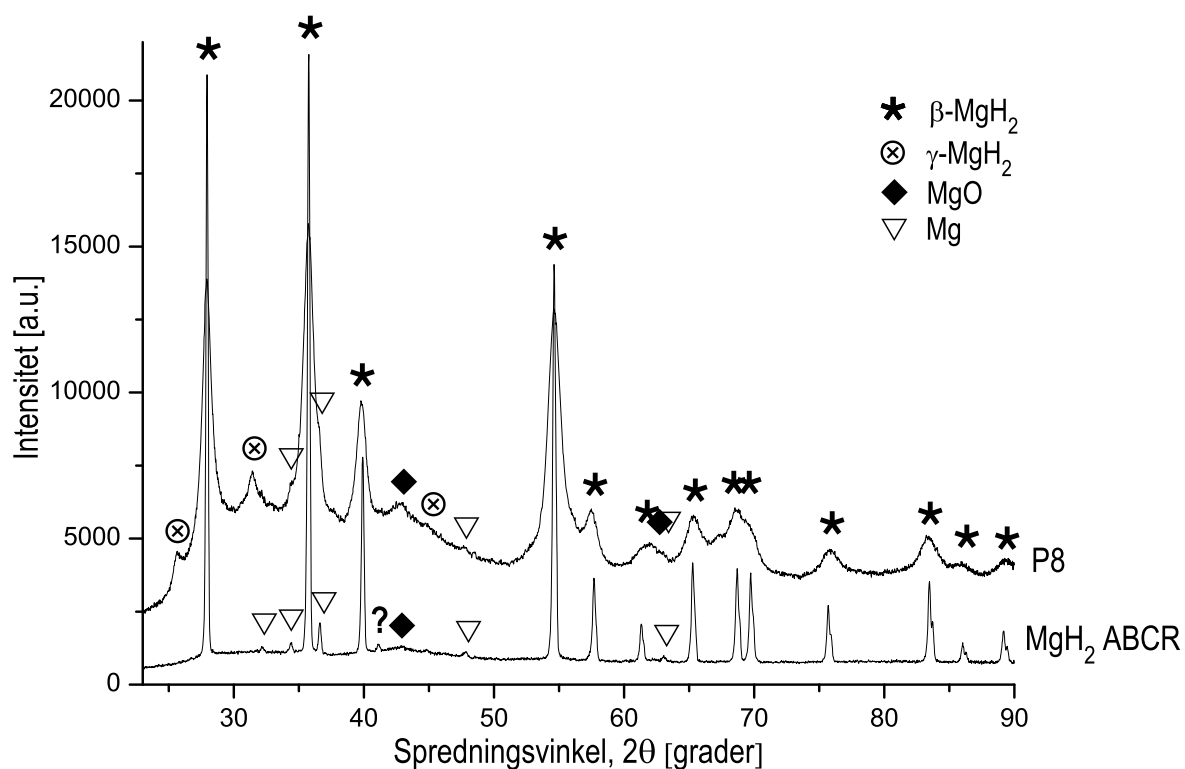
Figur 4.2.1: Sammenlikning av temperaturen ved maksimal dekomponeringsrate, T_m (øverst) og temperaturen ved onsets-punktet (nederst) for de ulike prøvene ved forskjellige oppvarmingsrater.

4.3 Kulemalings effekt på dekomponeringstemperaturen

I praksis aktiverer kulemaling hydridene ved å innføre spenninger og defekter i krystallstrukturen samt å redusere partikkelstørrelsen. I hvor stor grad kulemaling bidro til å aktivere prøvene ble undersøkt nærmere. En prøve (P8) med 2,0532 g MgH₂ (ABCR) ble derfor kulemalt med 7 herdede stålkuler i 180 minutter ved 720 rpm i en Fritsch P7 for å imitere malebetingelsene P2 hadde. Produktet ble undersøkt med røntgendiffraksjon og DSC.

4.3.1 Røntgendiffraksjon

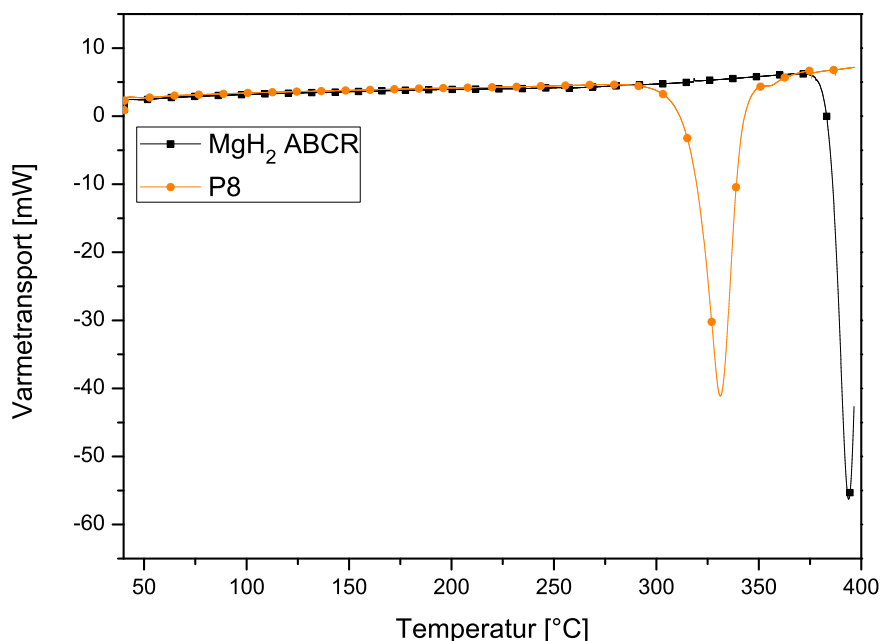
Diffraktogrammet for P8 øverst i Figur 4.3.1 viser refleksene fra MgH₂ med både tetragonal (β -MgH₂) og ortorombisk (γ -MgH₂) struktur, og noen svakere reflekser fra Mg og MgO. MgH₂ opptrer normalt i den tetragonale β -modifikasjonen med TiO₂-type struktur, mens γ -MgH₂ med α -PbO₂-type struktur, er en metastabil fase ved normale betingelser [59]. Identifisering av γ -MgH₂ er ikke oppsiktsvekkende, men snarere en bekreftelse på at kulemaling kan tvinge fram mindre stabile strukturer. Nederst i Figur 4.3.1 vises diffraktogrammet for MgH₂ fra ABCR før kulemaling. Skarpe reflekser fra Mg og β -MgH₂, og mangelen på reflekser fra γ -MgH₂, står i sterk kontrast til de utsmurte og brede toppene i diffraktogrammet av kulemalt MgH₂ (P8). De svake refleksene fra MgO ved $2\theta = 42,8^\circ$ kommer sannsynligvis fra oksidering under målingen. Forbreddingen i diffraktogrammet av kulemalt MgH₂ indikerer at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen synker under kulemalings og/eller at det introduseres spenninger i materialet.



Figur 4.3.1: Øverst: Røntgendiffraksjon av P8. Nederst: Røntgendiffraksjon av 98% rent MgH_2 fra produsenten ABCR. Reflekser fra MgH_2 , Mg og MgO kan sees.

4.3.2 DSC

P8 og MgH_2 fra ABCR ble målt med DSC med oppvarming fra 40-400 °C og en oppvarmingsrate på 2 K/min. DSC-kurvene i Figur 4.3.2 viser at P8 (aktivert MgH_2) starter å dekomponere nesten 70 grader tidligere enn umalt MgH_2 fra ABCR, og toppunktet i dekomponeringsraten ved 330 °C er 63 grader lavere. At umalt MgH_2 dekomponerer rundt 390 °C, og ikke ved 288 °C som termodynamikken tilsier, kan ha mange årsaker, blant annet passivert overflate.



Figur 4.3.2: DSC-kurver av MgH_2 fra ABCR (oransje) og HM25bm3 (svart).

Undersøkelsen viser at kulemaling drastisk endrer dekomponeringstemperaturen til MgH_2 . Dette kan forklare hvorfor P2, med kommersielle materialer, startet å dekomponere litt tidligere (289 °C mot 299 °C) enn P1 fra metatesereaksjonen. Under kulemaling av P2 var både MgH_2 og LiCl til stede fra begynnelsen, og introdusering av defekter og spenninger foregikk over lenger tid. Siden partikkelstørrelsen i P2 var større enn i P1, fikk også stålkulene overført mer energi til partiklene ved sammenstøt fordi partiklene hadde en større kontaktflate mot kulene. Denne teorien støttes av at P2 og P3 hadde lik maletid, men allikevel dekomponerte P2 noe tidligere enn P3 (som bestod av prøven P1, men kulemalt 3 timer ekstra) under TPD-målingen (se Tabell 4.3.1).

Tabell 4.3.1: Toppunktet i dekomponeringstemperaturen, T_m , ved TPD- og DSC-målinger.

Prøvenavn	TPD	DSC
	T_m (°C)	T_m (°C)
P1	325	321
P2	321	317
P3	327	-
P8	-	330

Fordi P2 og P8 inneholdt samme type MgH_2 -materiale (fra ABCR) ville det være sannsynlig at de etter nesten identiske malebetingelser ville dekomponere ved samme temperatur, hvis det var kulemalingen alene som førte til aktivering. Siden prøvene ikke gjorde dette (se Tabell 4.3.1) kan det forklares ved at P8 hadde større partikler og et passiverende oksidlag

som økte aktiveringsenergien. (MgH_2 -partiklene kan reagere med metalloksidene på overflaten av stålkulene og på innsiden av beholderen under kulemalning, og dermed danne et tynt passiverende oksidlag.) Det er rapportert at LiCl kan bidra til å minske partikkelstørrelsen ved å hindre kaldsveising av partiklene [60, 61], og at alkaliklorider som bl.a. NaCl under kulemalning destruerer det passiverende oksidlaget til MgH_2 -partikler [62]. Hvis NaCl er mer effektiv enn LiCl til å bryte ned oksidlaget, kan dette være grunnen til at NaCl-komposittene (P6 og P7) alltid dekomponerte ved lavere temperaturer enn LiCl-komposittene ved lik oppvarmingsrate.

Årsaken til at NaCl-komposittene kunne starte dekomponeringen tidligere enn $288\text{ }^\circ\text{C}$, som gir et likevektstrykk på 1 bar, var at DSC-målingene ikke ble utført ved likevekt eller konstant volum. Hydrogengassen som ble avgitt av prøvene ble kontinuerlig ført ut av kammeret med argongass som førte til en forskyvning av likevekten.

4.4 Beregning av aktiveringsenergien

I kapittel (3.6) ble aktiveringsenergien til MgH_2 i de fire prøvene P1, P6, P8 og umalt MgH_2 estimert. Resultatet er oppsummert i Tabell 4.4.1:

Tabell 4.4.1: Estimert aktiveringsenergi for MgH_2 i forskjellige prøver.

Prøvenavn	Aktiveringsenergi (kJ/mol)
P1 ($\text{MgH}_2 + \text{LiCl}$)	$147,6 \pm 7,4$
P6 ($\text{MgH}_2 + \text{NaCl}$)	$152,3 \pm 7,3$
P7 (MgH_2 kule malt)	$166,7 \pm 2,8$
MgH_2 (Umalt)	$239,6 \pm 18,7$

Aktiveringsenergiene som ble funnet avviker en god del fra rapporterte verdier for MgH_2 -desorpsjon fra 118-296 kJ/mol [63-65]. Grunnen til det store spennet i de rapporterte verdiene er at måleteknikkene har vært svært ulike; TG (Termogravimetri), PCT og In-situ-PXD har blitt brukt. In-situ-PXD har gitt de høyeste verdiene, og det er blitt målt på både pulver og Mg-folie. Disse prøvene kan ha foreligget i både aktivert og i uaktivert tilstand. Aktiveringsenergien rapportert i ref. [64] på 160 ± 10 kJ/mol er nesten lik verdiene funnet i denne masteroppgaven hvis usikkerhetene tas med i betraktningen.

P1 og P6 hadde mer eller mindre like aktiveringsenergier selv om de dekomponerte ved svært forskjellig temperatur. Dette betyr at det ikke bare er denne variabelen i tillegg til termodynamikken som bestemmer dekomponeringstemperaturen. I uttrykket for reaksjonsraten i likning (2.6.1) inngår også den preekspontielle Arrheniusfaktoren, A :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (4.4.1)$$

Denne faktoren inneholder flere ledd, blant annet:

- Defektkonsentrasjonen
- Diffusjonsveier
- Sannsynligheten for diffusjon av H-atomer
- Frekvensen av mulige reaksjoner
- Nukleeringsmekanismer

Prøvene P1 og P6 hadde sannsynligvis forskjellige verdier for A og derfor oppførte de to prøvene seg så ulikt ved oppvarming. En annen mulighet hvis A -verdiene var svært like, kan være at den lave dekomponeringstemperaturen til P6 i forhold til P1 kom av endret termodynamikk for en eller begge prøvene. Mulige scenarioer for dette er: (1) MgH_2 i P1 var stabilisert på grunn av liten partikkelstørrelse og fikk dermed høyere dannelsesentalpi, mens P6 hadde uendret entalpi. (2) MgH_2 i P6 var destabilisert på grunn av liten partikkelstørrelse

og fikk lavere dannelsesentalpi, mens P1 hadde uendret entalpi. (3) En kombinasjon av (1) og (2). Rietveld-forfining av diffraktogrammet til P6 i avsnitt (3.4.2) indikerte en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 28 nm, så (2) kan være en rimelig forklaring. På grunn av tidsbegrensninger var det dessverre ikke mulig å utføre rensing av P6 og måling av termodynamikken dens med PCT for å verifisere denne hypotesen.

4.5 GTM-målinger ved kulemaling

Ved kulemaling ble det for P7 og P8 observert at temperaturen steg brått da mølla ble stoppet, mens trykket sank. Dette opptrer som en selvmotsigelse, men er allikevel en trend i alle kulemaleeksperimentene som er blitt gjort i denne oppgaven. Dette skjedde antakeligvis fordi den aktive luftkjølingen av kulemølla ble stoppet og beholderen ble varmet opp av andre komponenter i kulemølla, som hadde en høyere temperatur. GTM-lokket er designet med temperatursensoren inni lokket og har ingen direkte kontakt med gassen inni beholderen. En temperaturøkning i gassen blir ikke registrert før etter en stund fordi det er lokkets temperatur som måles, og dette må varmes opp for å registrere temperaturøkningen. Lokkets varmekapasitet bremser denne prosessen og gjør temperaturmålingen unøyaktig. Luftkjølingen på Fritsch P6-kulemøllene består av en vifte som suger varm luft ut fra kabinettet som huser selve kulemølla.

4.6 Videre arbeid med kulemaleteknikken

Dersom tiden hadde tillatt det, er det flere ting det ville vært spennende å forfølge i dette arbeidet. De viktigste punktene er:

- Rensing av de resterende saltkomposittene (P4, P5, P6 og P7) for å sammenlikne størrelsen til MgH_2 -partiklene.
- Fremstille større mengder av LiCl-komposittene for å få høyere utbytte ved rensing. Ved PCT-målinger ville dette hjulpet til å minske usikkerheten, siden større mengder gass ville blitt avgitt.
- PCT-målinger av alle prøvene. Dette punktet ville gitt verdifull informasjon om termodynamikken til nanometerstore MgH_2 -partikler, og kanskje bekreftet eller avkreftet om de er mindre stabile enn bulk MgH_2 .

5 Resultater – Mg inkorporert i karbonnanorør

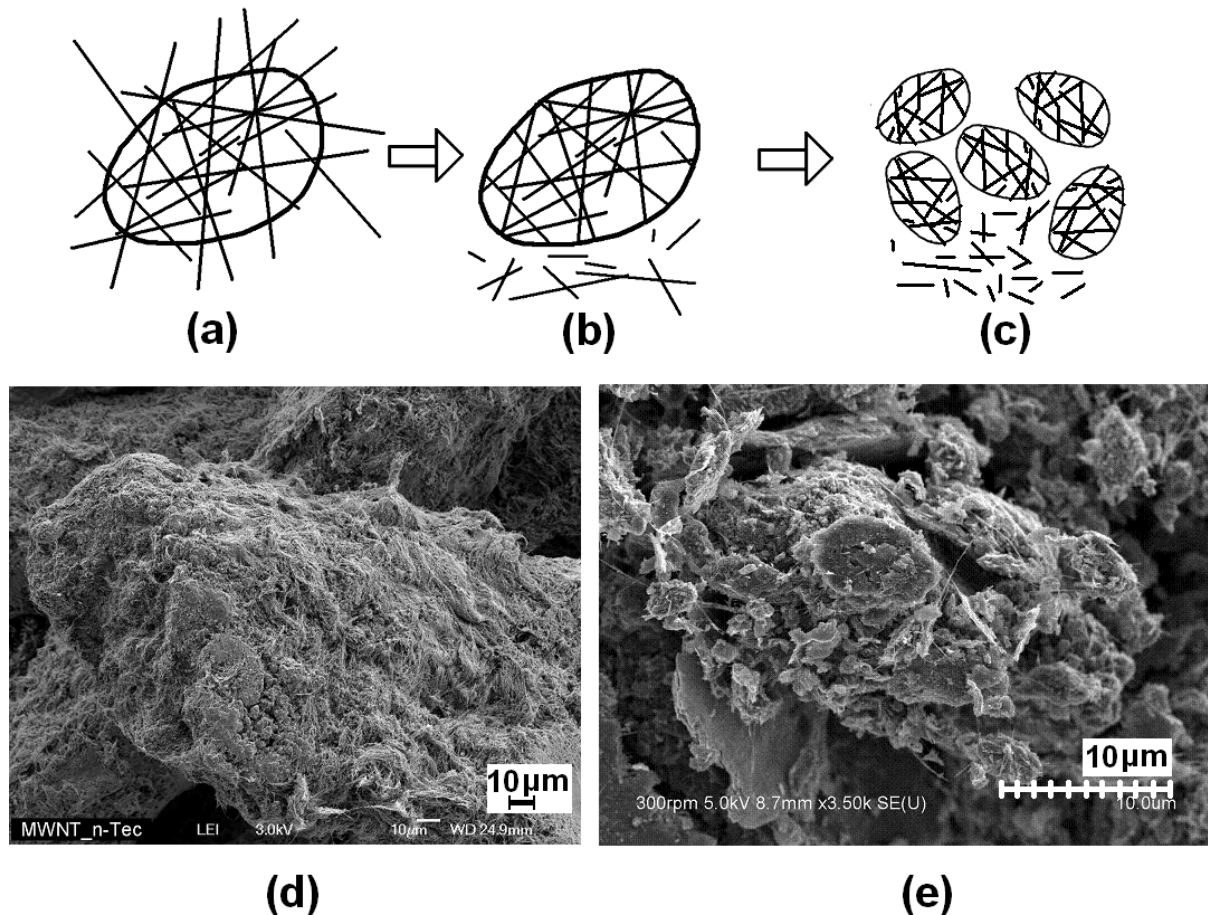
5.1 Syntese av P10, P11, P12 og P13

Målet med masteroppgaven var å lage nanometerstore MgH_2 -partikler. I tillegg til syntese ved kulemaling ble en annen metode forsøkt. Ved å fylle multiveggkarbonnanorør (MWNT) med flytende eller fordampet Mg, ville størrelsen på Mg-partiklene som ville dannes tilsvare den indre diameteren til rørene (5-10 nm). Mg-partiklene skulle senere hydrogeneres for å danne MgH_2 -partikler.

Først skulle Mg blandes intimt i en kulemølle med MWNT og siden varmebehandles for å smelte Mg. Det skulle testes om kapillarkrefter ville føre til at smeltet Mg ble sugd inn i rørene som ble åpnet under kulemalingen. Det ble benyttet to forskjellige typer MWNT. For prøvene P10 og P11 ble ubehandlede MWNT som kom direkte fra syntese hos n-Tec⁸ brukt, og for P12 og P13 ble rensede MWNT, som etter syntese av rørene ble rensset for karbonnanopartikler og sot, brukt.

Nanorørene var i utgangspunktet lukket i begge ender, men tidligere forsøk utført av Patrick Pinheiro (n-Tec) har vist at lavenergetisk kulemaling knakk av endene til nanorør som satt sammen i agglomerater (Figur 5.1.1) samtidig som agglomeratene ble gjort mindre. Alle knekte rør ble trolig åpnet ved bruddpunktet. Pinheiro brukte et BPR-forhold på 160:1 som ble benyttet videre i denne masteroppgaven.

⁸ n-Tec er et datterfirma av Scandinavian Advanced Technology, lokalisert ved IFE på Kjeller. n-Tec har som hovedmål å produsere høykvalitets karbonnanorør, karbonkjegler og andre karbonnanopartikler.



Figur 5.1.1: Figur (a) Nanorør agglomerert sammen med nanopartikler. Figur (b) Alle nanorør på utsiden av partikkelen har blitt brukket av, så nå synes bare partikkelen i SEM. Figur (c) Ved videre kulemaling blir agglomeratene redusert i størrelse og flere nanorør brekker av. Figur (d) og (e) viser henholdsvis agglomerater før og etter kulemaling. Størrelsen på agglomeratene har gått ned med en faktor 10.

5.1.1 Kulemaling

Fire prøver ble laget, en med 2 v% Mg i forhold til nanorørene (P10), en med 5 v% (P11), en med 10 v% (P12) og en siste med 10 v%, men der Mg ble tilført etter kulemaling av nanorørene (P13). Kulemøllen som ble brukt var en Fritsch P7 som har plass til maks åtte kuler i hver beholder. Med et ønsket BPR-forhold på omtrent 160:1 ble en total prøvemengde på ca. 200 mg og åtte kuler valgt for de to første prøvene, og ca. 150 mg og seks kuler for de to siste.

4 og 10 milligram Mg, for henholdsvis P10 og P11, ble kulemalt sammen med 200 mg ubehandlet MWNT med 8 herdede stålkuler á 4,02 g i hver sin beholder ved 510 rpm i 60 minutter. P12 ble laget ved å kulemale 16 mg Mg med 150 mg rensede MWNT⁹ og 6 herdede stålkuler á 4,02g ved 510 rpm i 60 minutter. For P13 ble kun 150 mg rensede MWNT

⁹ Renseprosessen er opphavsbeskyttet, men går ut på å selektivt oksidere vekk grafitturenheterne i MWNT-kompositten, som består av nanopartikler og forskjellige former for grafitt.

kulemalt med seks herdede stålkuler ved 510 rpm i 60 minutter. Dette ble gjort for å se om Mg ville påvirke kulemalingen, og for å se om Mg ikke trengte å blandes godt med nanorørene før smelting. Variablene under kulemaling er oppsummert i Tabell 5.1.1.

Tabell 5.1.1: Kulemalevariable for prøvene P10, P11, P12 og P13.

Prøve	Vekt Mg (mg) Alfa Aesar 99,8%	Vekt MWNT (mg) n-Tec 40% MWNT 60% C- nanopartikler	Vekt MWNT (mg) n-Tec MWNT renset	Kulemaling	BPR
P10	4	200	-	60 min 510 rpm	157
P11	10	200	-	60 min 510 rpm	153
P12	16	-	150	60 min 510 rpm	145
P13	0	-	150	60 min 510 rpm	161

5.1.2 Smelting

Smeltingen av Mg skulle foregå ved 700 °C, 50 °C over smeltepunktet til Mg. På grunn av Mg er svært reaktiv med oksygen og fuktighet i luft, måtte dette gjøres under inerte betingelser. Siden IFE ikke har egen glassblåser ble stålampuller valgt. Disse skulle klemmes sammen i endene og forsegles med en lysbuesmelter (arc-melter) under Ar-atmosfære.

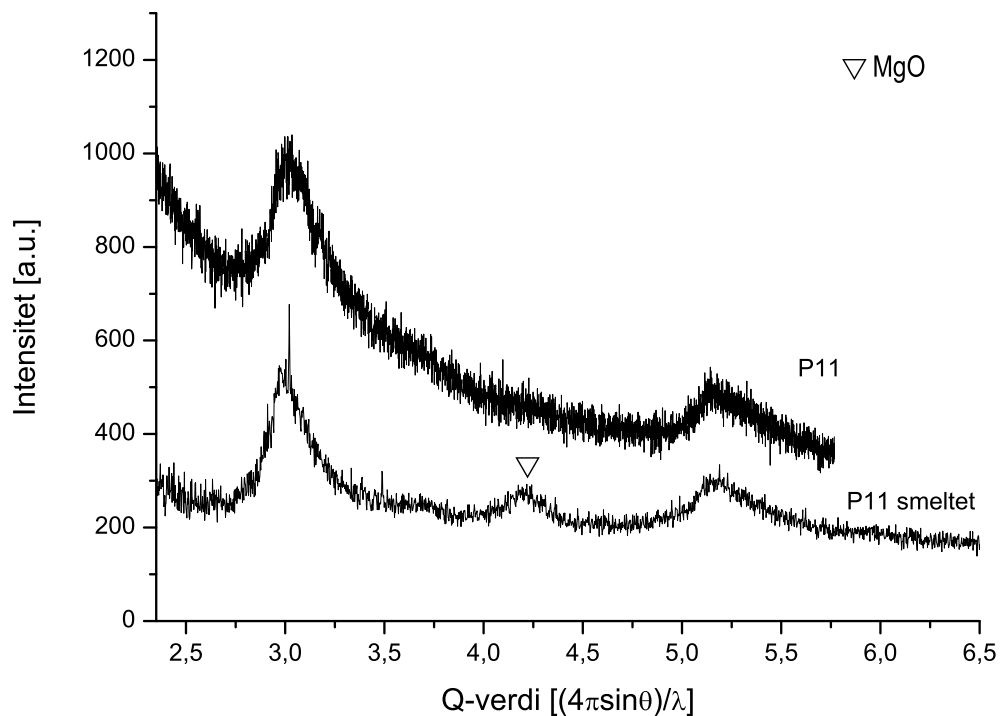
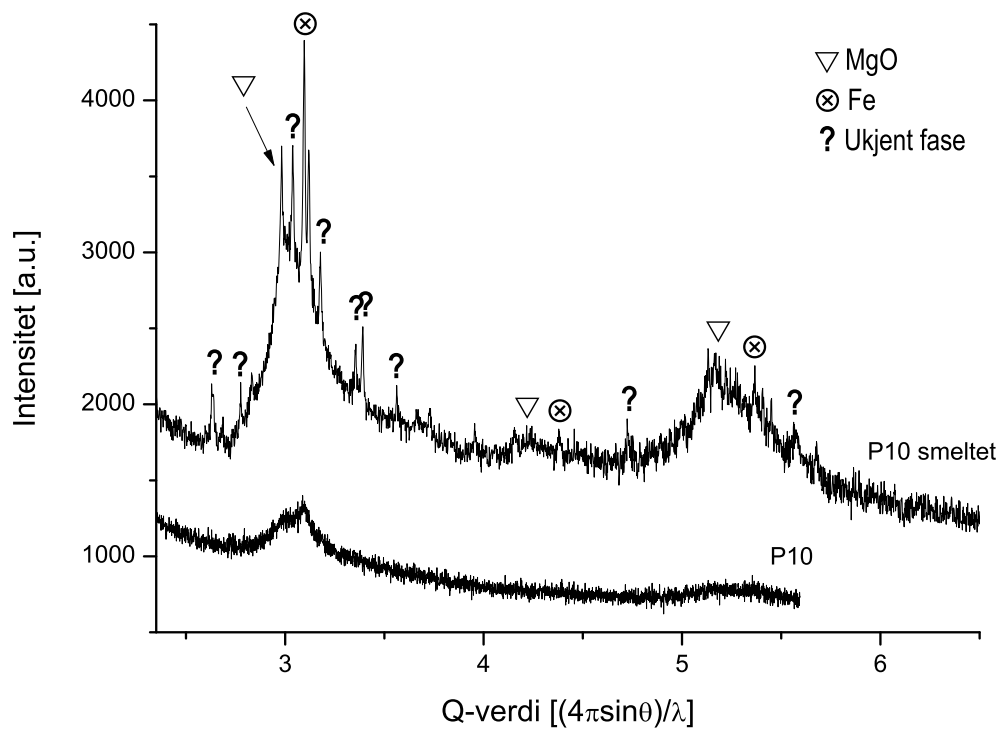
30 mg fra P10 ble pakket inn i tantal-folie (Ta-folie) inne i hanskeboksen. Tantal smelter først ved 2996 °C så det ville kun være Mg som ville kunne suges inn i nanorørene. Prøven ble deretter puttet inni en stålampulle utenfor hanskeboksen. Ved dette punktet ble pulveret utsatt for oksygen i 5-10 minutter, men fordi Mg raskt danner en oksygenbarriere på overflaten så ble forhåpentligvis ikke all Mg oksidert. Ampullen ble så evakuert og fylt med argon, og forseglet i en lysbuesmelter. Dette ble gjentatt for P11 og P12 der henholdsvis 50 og 83 mg prøve ble puttet i hver ampulle. For P13 ble 82,0 mg av de tidligere kulemalte nanorørene blandet med 11,2 mg Mg i en agatmorter. Dette ga omtrent 12 v% Mg i forhold til MWNT. Denne prøven trengte to forsøk på å bli forseglet noe som gjorde at den mest sannsynlig ble utsatt for oksygen på nytt da prøven måtte tas ut av lysbuesmelteren for å lukke den på nytt. De fire ampullene ble så varmebehandlet ved 700 °C i 3 timer i laboratorieovn. Ampullene ble liggende i ovnen mens den kjølte seg ned til romtemperatur.

5.1.3 Røntgendiffraksjon

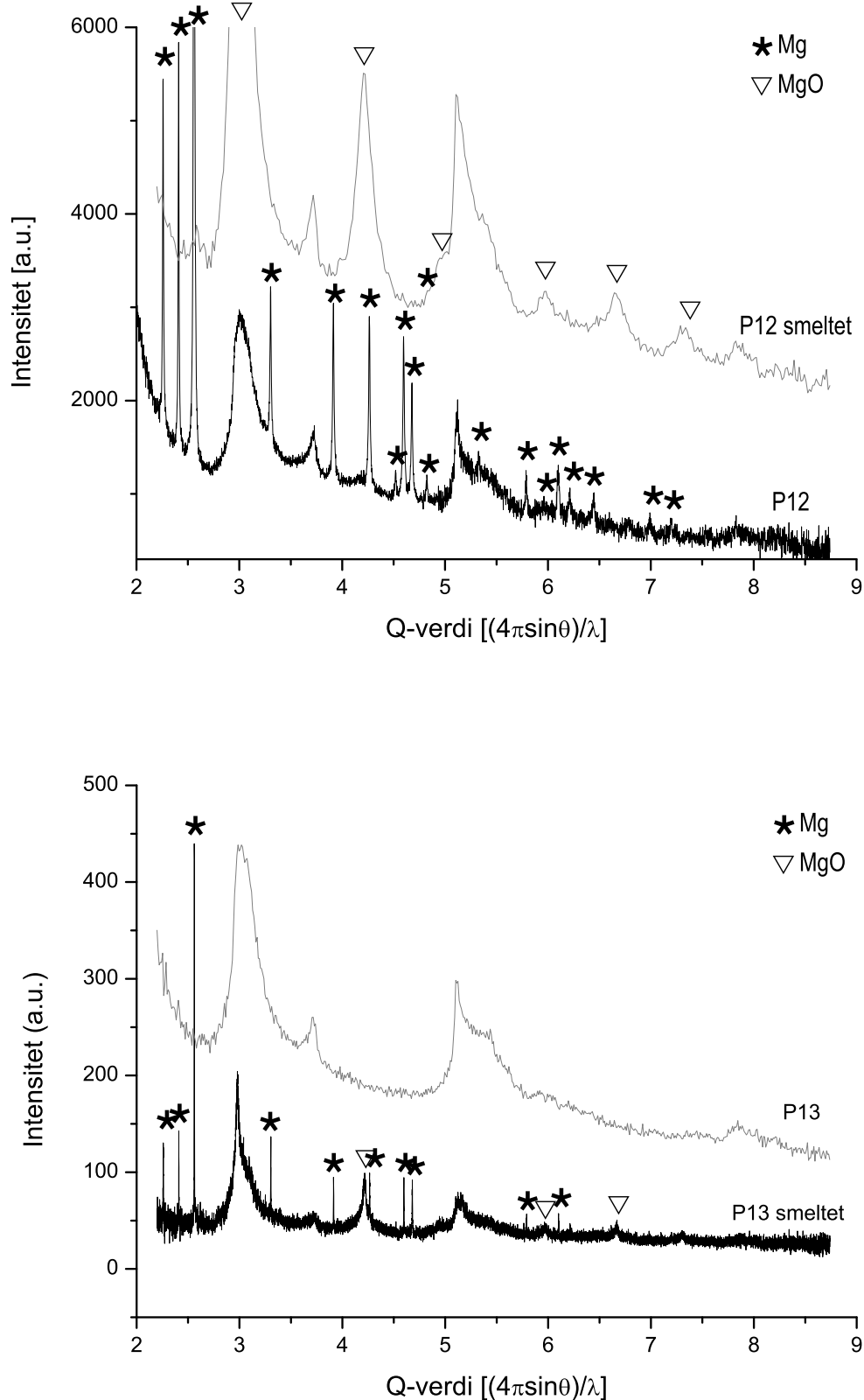
P12 og P13 ble målt med høyoppløsning SR-PXD både før og etter smelting. P10 og P11 ble før smelting målt med Cu K_{α} -kilde, ved røntgenlaboratoriet på Kjemisk Institutt ved UiO, og etter smelting med høyoppløsning SR-PXD. Felles for alle diffraktogrammene er den kraftige bakgrunnen som kommer fra MWNT. Veggene i nanorørene har en krystallinsk struktur som gir opphav til et diffraksjonsmønster fra rørene alene. (Diffraktogrammet for P13 før smelting i Figur 5.1.3 er av kulemalte nanorør alene.)

Diffraktogrammene for P10 og P11 er vist i Figur 5.1.2. Før smelting kan ikke Mg detekteres. Dette er sannsynligvis på grunn av den lille mengden Mg i hver prøve. Etter smelting trer reflekser fra MgO frem som viser at begge prøvene inneholdt Mg før smelting. Reflekser fra Fe er også til stede i P10 etter smelting, samt flere uidentifiserbare reflekser.

Diffraktogrammene for P12 og P13 er vist i Figur 5.1.3. Før smelting viser P12 tydelige og skarpe reflekser fra Mg. P13 viser ingen, fordi Mg ikke var tilsatt enda. Etter smelting viser P12 reflekser fra MgO samtidig som Mg-refleksene som var til stede før smelting har forsvunnet. I diffraktogrammet for P13 kan reflekser fra både Mg og MgO sees. At Mg er til stede indikerer at varmebehandlingen ikke omdannet alt Mg til MgO. Trolig var Mg-partiklene var for store, siden de ikke ble utsatt for kulemalning, til at full omdannelse til MgO ikke var mulig. Forholdet mellom Mg og MgO i P13 ble grovt beregnet, ut ifra intensitetsforholdene til refleksene til å være omtrent 80 vol% Mg og 20 vol% MgO hvis nanorørene hadde vært fraværende. Tilstedeværelsen av MgO i alle prøver etter smelting kan komme av at Mg ble oksidert fra rester av oksygen i ampullen før forsegling, eller fra oksygen adsorbent på MWNT-veggene.



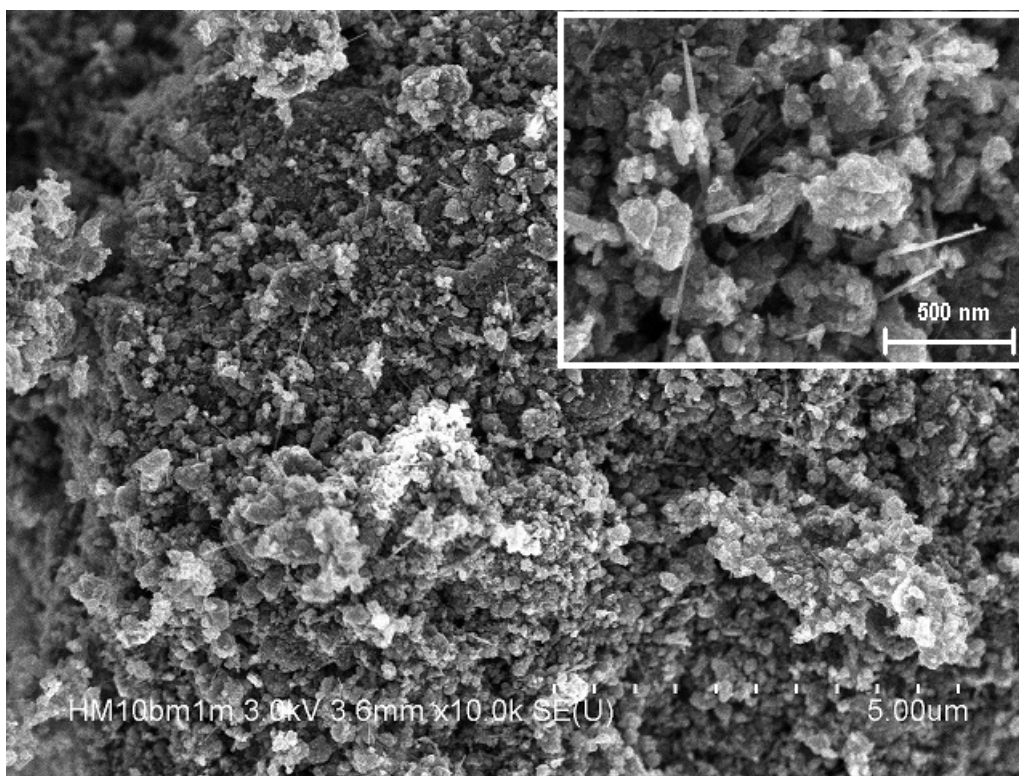
Figur 5.1.2: PXD før og etter smelting av P10 (øverst) og P11 (nederst). Reflekser som ikke er markert kommer fra MWNT. Intensiteten er ikke skalerbar for de forskjellige diffraktogrammene.



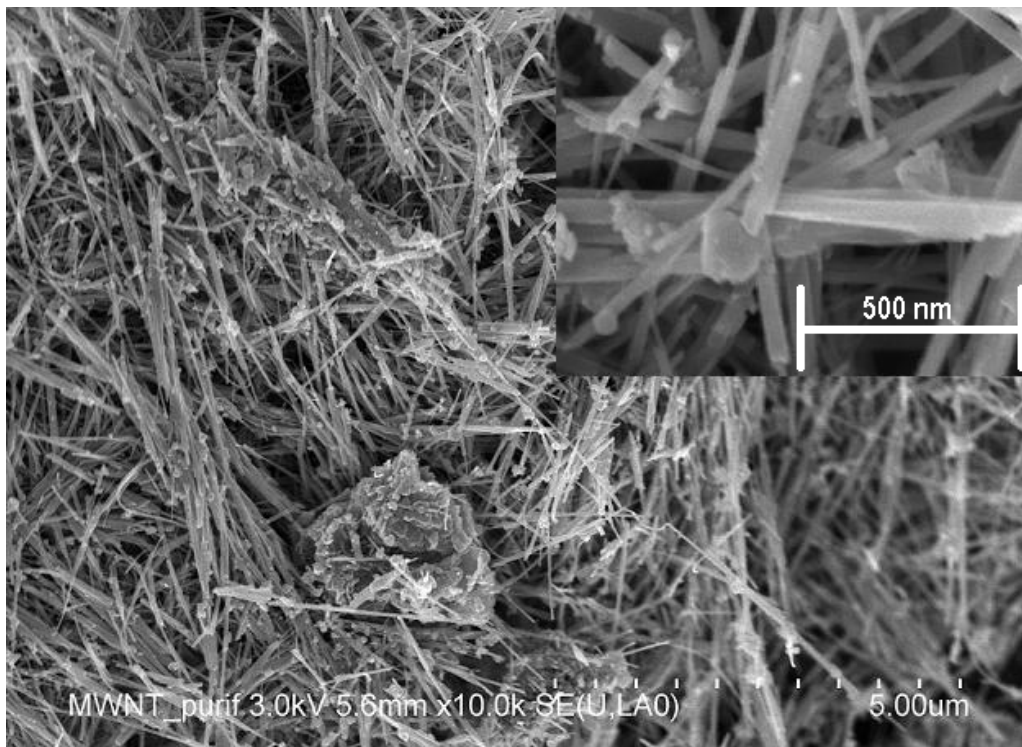
Figur 5.1.3: SR-PXD før og etter smelting av P12 (øverst) og P13 (nederst). Reflekser som ikke er markert kommer fra MWNT. Intensiteten er ikke skalerbar for de forskjellige diffraktogrammene.

5.1.4 Elektronmikroskopi med SEM

P12 og P13 ble etter smelting undersøkt med SEM. Det viste seg at kulemalingsen hadde brukket og knust nesten alle nanorørene fordi kun nanopartikler kunne sees (Figur 5.1.4). En undersøkelse av rensede MWNT fra n-Tec viste at prøvene i utgangspunktet bestod av over 60 % MWNT og resten karbonnanopartikler og sot (Figur 5.1.5). EDS-undersøkelse av fem punkter i området vist i Figur 5.1.6 viste at MgO var blitt dannet etter varmebehandlingen, (Tabell 5.1.2) og at oksygen var i overstøkiometrisk forhold til magnesium. Dette indikerer at alt Mg ble omdannet til MgO. Noe av det ekstra oksygenet detektert kan være adsorbent av nanopartikkelblandingen, eller være bundet som oksygenholdige karbongrupper (karboksyl, karbonyl o.l.).



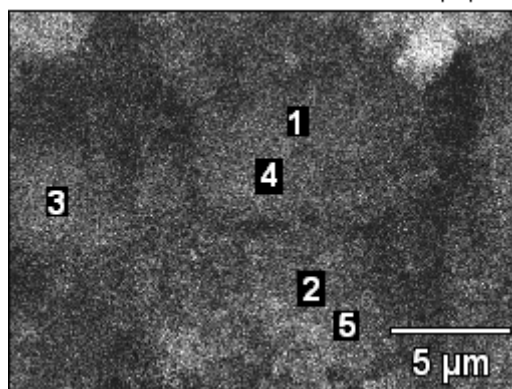
Figur 5.1.4: SEM-mikrografi av P12 etter smelting. Noen få rør kan sees mellom alle de andre partiklene (innfelt).



Figur 5.1.5: SEM-mikrografi av rensede MWNT før kulemalning. Et nærbilde av rørene er innfelt.

Tabell 5.1.2: Fordeling av grunnstoff i P12 etter smelting i atomprosent (at%). Det finnes mer oksygen enn magnesium i prøven.

Grunnstoff	C (at%)	O (at%)	Mg (at%)
Punkt 1	89,00	6,25	4,75
Punkt 2	80,76	16,32	2,92
Punkt 3	91,15	4,53	4,32
Punkt 4	89,13	6,17	4,71
Punkt 5	88,78	8,05	3,17
Snitt	86,76	8,26	3,97



Figur 5.1.6: SEM-mikrografi av området der EDS-undersøkelsen av P12 ble utført. Punktene er nummerert, og tilsvarer punktene i Tabell 5.1.2.

5.2 Undersøkelse av malebetingelser og nanorørenes styrke

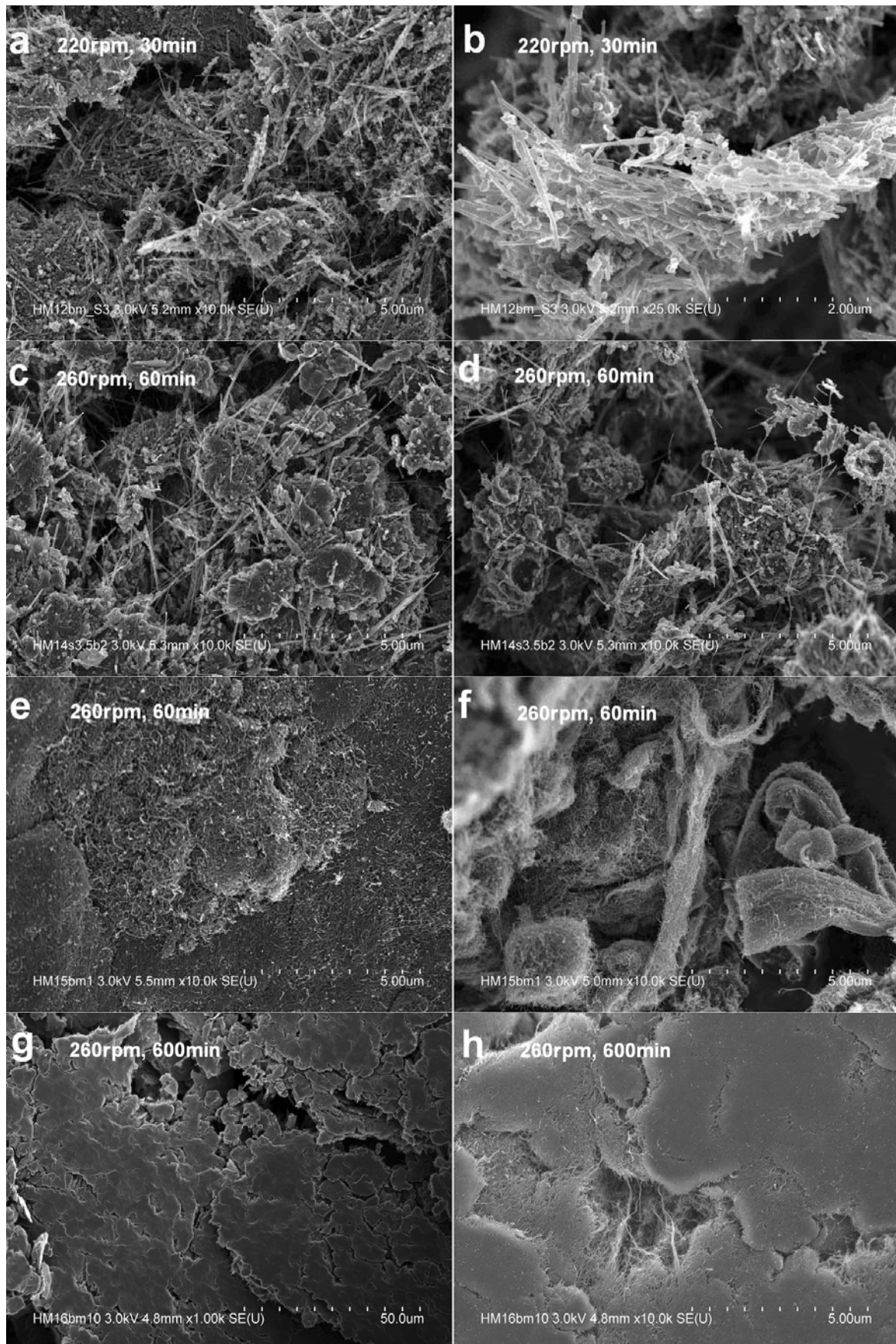
På bakgrunn av at nanorørene fra n-Tec ikke var tilstrekkelig rensert for grafitt og urenheter, og deres tendens til å gå i stykker ved kulemaling, ble det kjøpt inn ekstremt rene uniforme MWNT. Disse var syntetisert med CVD-metoden, og var av typen NC3100 fra Nanocyl, heretter kalt NC3100. Syntesen av disse rørene fører til krummede konsentriske rør med omtrent lik tykkelse og lengde, så det ble spekulert i om de ville tåle kulemaling dårligere siden de da hadde flere defekter enn nanorørene fra n-Tec.

Styrken til NC3100-nanorørene og nanorørene fra n-Tec ble sammenliknet ved å kulemale dem ved forskjellige kulemalebetingelser, oppsummert i Tabell 5.2.1. Det ble benyttet en Fritsch P7 kulemølle og herdede stålkuler à 4,02 g til kulemalingen.

Tabell 5.2.1: Forskjellige betingelser for kulemaling av MWNT og NC3100 med en Fritsch P7.

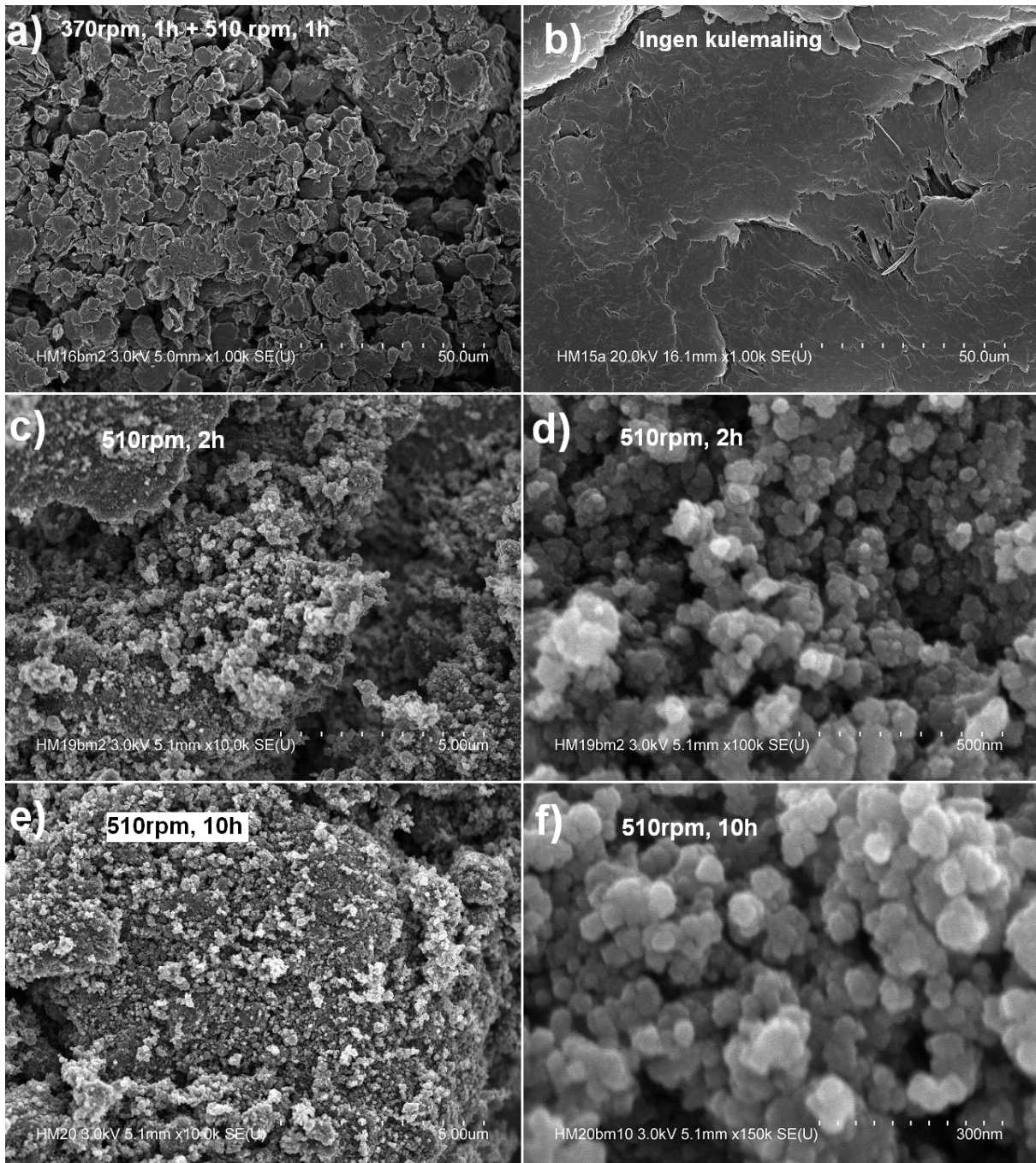
Prøvenavn	Type nanorør	Hastighet	Tid	Vekt	Antall kuler	BPR
P14	MWNT	220rpm	30min	0,026g	1	155
P15	MWNT	260rpm	60min	0,024g	2	336
P16	NC3100	260rpm	60min	0,025g	2	322
P17	NC3100	370+510rpm	60+60min	0,050g	4	322
P18	NC3100	260rpm	600min	0,025g	2	322
P19	NC3100	510rpm	180min	0,051g	4	316
P20	NC3100	510rpm	600min	0,051g	4	316

Samtlige prøver ble undersøkt med SEM etter kulemaling. Figur 5.2.1 viser mikrografier av P14, P15 og P16. Det kan ikke sees skader på rørene i noen av prøvene som vil si at kulemalingen ikke var intens nok til å brette rørene. Nederst i høyre hjørne i Figur 5.2.1-f (P16) kan det sees at noen av buntene av nanorør er revet fra hverandre på grunn av kulemalingen. P18 ble malt i 9 timer lenger enn P16 og dette kan sees i Figur 5.2.1g-h ved at NC3100-nanorørene, som vanligvis foreligger som et flatt sammenhengende ark, har fått flere brudd i strukturen.



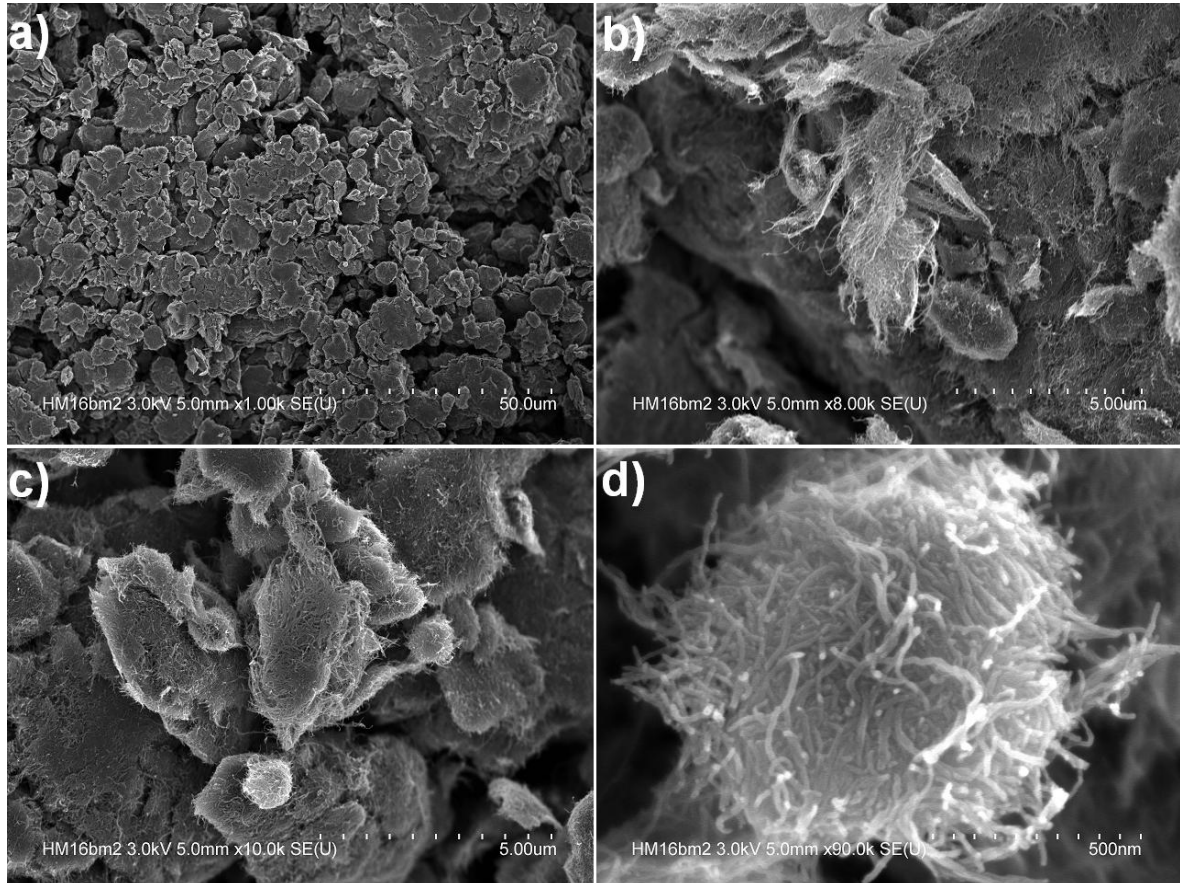
Figur 5.2.1: SEM-mikrografer av P14 (a, b), P15 (c, d), P16 (e, f) og P18 (g, h) etter kulemalning.

Figur 5.2.2 viser SEM-mikrografer av P17, P19, P20 og en prøve av ubehandlede NC3100-nanorør fra produsenten. Det er tydelig at den høyere intensiteten for P17 (Figur 5.2.2a) delte opp buntene av rør som forelå som digre ark i de ubehandlede prøvene. Dette kunne også føre til at rør ble revet eller delt i flere biter. Prøvene P19 (c-d) og P20 (e-f) ble kulemalt med så høy intensitet at alle nanorør ble knust til udefinierbare nanopartikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 30-50 nm.



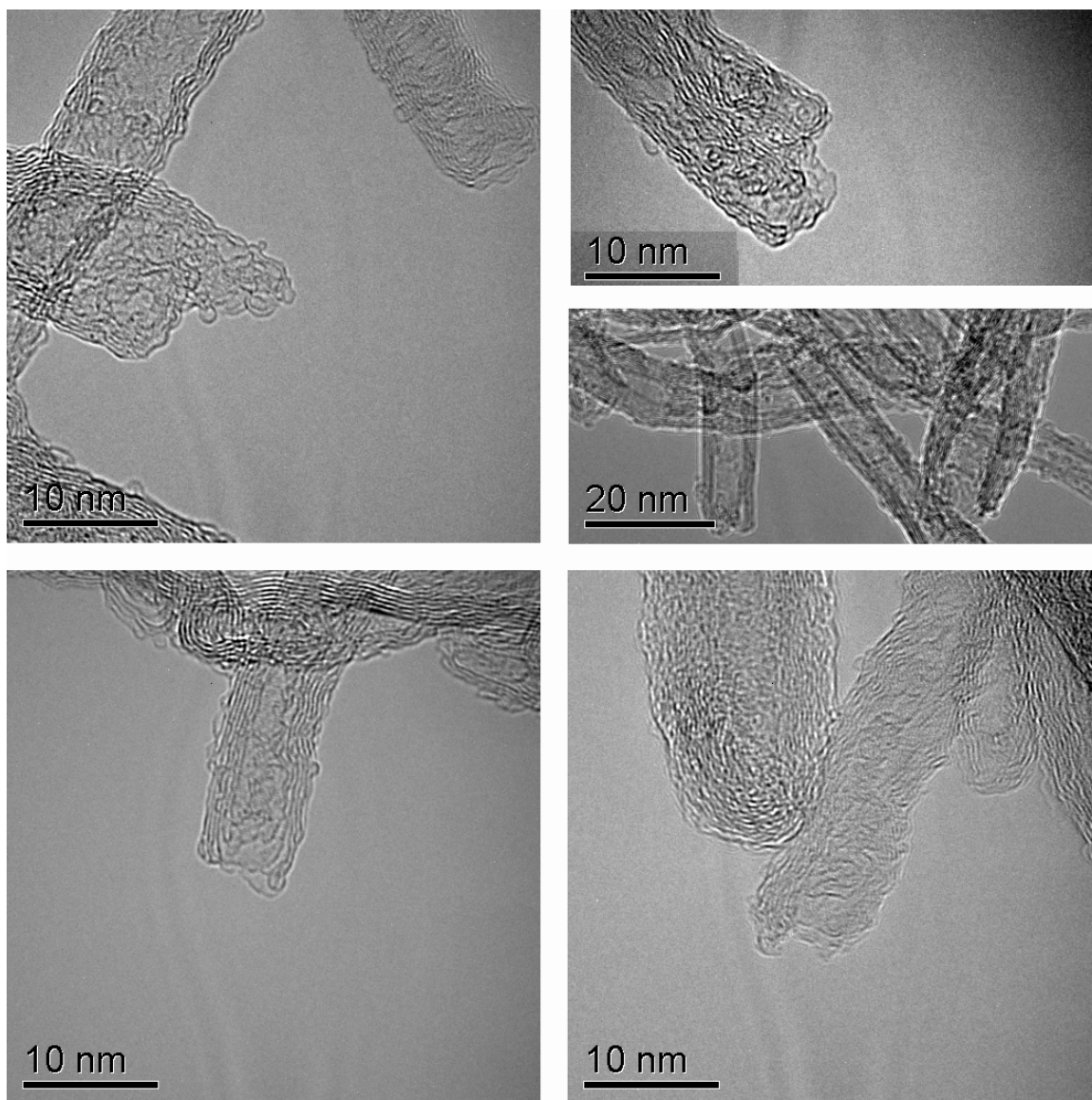
Figur 5.2.2: SEM-mikrografer av P17 (a), NC3100 før kulemaling (b), P19 (c,d) og P20 (e,f).

Figur 5.2.3 med nærbilder av P17 viser at kulemalingen også rullet rørene sammen til baller. At P17 (kulemalt ved 370 rpm i 1 time + 510 rpm i 1 time), som hadde mer intense betingelser enn P12 og P13 (kulemalt ved 510 rpm 1 time), fortsatt bestod av intakte rør viste at NC3100-nanorørene fra Nanocyl var mer hardføre enn rørene fra n-Tec.



Figur 5.2.3: SEM-mikrografier av P17 ved forskjellig forstørrelse. b), c) og d) viser at rørene ble rullet sammen til større baller.

Svært sent i arbeidet med masteroppgaven ble P17 undersøkt med TEM for å bekrefte om kulemalning kunne åpne nanorørene. Figur 5.2.4 viser TEM-mikrografier av noen åpnede nanorør som stakk ut fra større bunter. Det så ut som om rørene hadde blitt delt ved at de ble revet i to.



Figur 5.2.4: TEM-mikrografier av åpnede nanorør i P17.

5.3 Pådamping/avsetning av Mg på karbonnanorør

Det ble besluttet etter de mislykkede forsøkene på å inkorporere Mg i nanorør ved å kulemale Mg sammen med nanorør for så å smelte Mg etterpå, var en for grov tilnærming til å inkorporere Mg i nanorør. Prøven ville trolig bestått av en blanding av store Mg-partikler på flere μm utenfor nanorørene og nanopartikler (5-10 nm) av Mg inni rørene. Ved senere måling av reaksjonsentalpien med PCT når Mg hydrogeneres eller dehydrogeneres, ville resultatet gitt et gjennomsnitt av bidragene fra de to partikkeltypene. Hvor mye entalpien hadde blitt endret i positiv eller negativ retning for nanopartiklene, ville vært umulig å si noe om fordi mengden av dem hadde vært praktisk talt umulig å bestemme. Målet med denne masteroppgaven var nettopp å undersøke om termodynamikken for Mg-nanopartikler blir endret fordi størrelsen er mellom 1-10nm. Dette kan i praksis kun gjøres med PCT-målinger, som krever at materialsystemet som måles har kun ett sett ukjente termodynamiske konstanter. Metoden for å inkorporere Mg ved fysisk dampdeponering, tidligere omtalt i avsnitt 2.2.2 på side 27, ble derfor benyttet. Denne metoden forutsetter at nanorørene er åpne i minst en ende. Dette var en grunn til at NC3100 ble valgt, for de skal være syntetisert av fabrikanten på en slik måte at den ene enden kan forbli åpen. En bekreftelse fra produsenten angående dette ble ikke gitt.

5.3.1 Undersøkelse av renheten til NC3100 og P21

Karbonnanorørene fra Nanocyl blir laget med katalysert CVD-vekst (kjemisk dampdeponering, forklart nærmere i [66]) av nanorør inne i en støtte av porøs alumina (Al_2O_3). Katalysatorene er nanopartikler av kobolt og jern, og blir sammen med støtten etset vekk med syre under føredling. Katalysatorpartiklene plugges typisk igjen i rørene i den ene enden, så denne syrebehandlingen kan føre til at rørene forblir åpne i den ene enden. Produsenten Nanocyl hevder at NC3100-rørene har over 95 % karbonrenhet etter rensing. Det samme antyder flere artikler [67, 68], at etter fjerning av katalysatorer blir det ferdige produktet ca. 95 % rent, med de resterende 5 % som oksygenforbindelser som for eksempel karboksylgrupper og metalloksider. Li et al [69] fant ut at prøven deres ble renses nesten helt for Ni-katalysator etter vasking med HCl ved at mengden nikkell gikk ned fra 17 vekt% til 0,4 vekt%.

En bekreftelse av karboninnholdet i rørene kunne enkelt gjøres med EDS-analyse i SEM-mikroskop. Hvis analysen viste for mye metalloksider måtte rørene vaskes med syre, så en prøve (P21) der rørene ble renses en gang til med 5M HCl og så vasket med vann, ble undersøkt sammen med ubehandlede NC3100. HCl ble brukt fordi den er en ikke-oksidende syre, og hvis syrerester ble igjen etter vasking ville ikke disse være med på å oksidere Mg i etterkant hvis det viste seg at syrevasking ble nødvendig i de påfølgende eksperimentene.

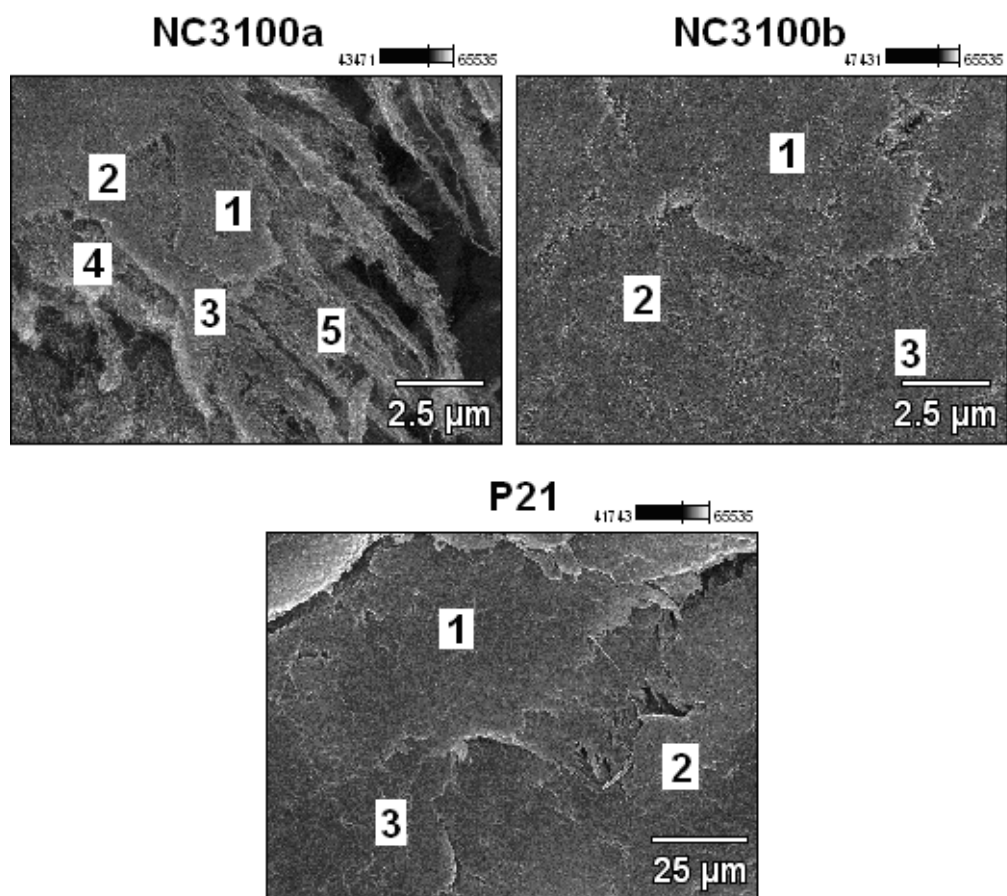
NC3100 og P21 ble analysert med EDS. Som Tabell 5.3.1 viser, inneholdt NC3100 99,3 atomprosent karbon og kun sporstoffer av alumina-støtten og jernkatalysatoren som ble brukt

ved syntesen. Kobolt ble ikke detektert så det var sannsynligvis nesten helt borte. Analysen ble utført på to steder som lå flere millimetre fra hverandre for å få en gjennomsnittlig sammensetning. Syrebehandlingen (P21) førte til at oksygeninnholdet i prøven økte, Al, Si og Fe signalene ble svakere, og klor kunne også detekteres. Det økte klornivået kunne komme av at prøven ikke ble tørket eller vasket godt nok. Hvis rørene i utgangspunktet hadde karboksylsyrergrupper bundet til overflaten ville klor kunne substituere for disse og dermed binde seg til rørene. Oksygenet i prøvene kunne komme av vann eller hydroksylgrupper som var adsorbent på overflaten.

Det ble konkludert med at syrebehandling ikke var nødvendig ved de påfølgende syntesene av Mg inkorporert i nanorør, da dette forurenset prøven med både oksygen og klor. Dette var ikke ønskelig fordi klor og oksygen danner svært stabile Mg-forbindelser som ville bli vanskelig å fjerne. Mg er ublandbar med Fe så det lave innholdet av Fe ble antatt å ikke påvirke dannelsen av rene nanopartikler av Mg.

Tabell 5.3.1: Resultater etter EDS-punktanalyse av NC3100 og P21. Alle verdier er i atomprosent. NC3100a og NC3100b er to forskjellige områder i prøven. Punktene er nummerert som pt1-pt5.

NC3100						
<i>Grunnstoff</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>
<i>NC3100a_pt1</i>	98,52	1,23	0,06	0,18	0,00	0,00
<i>NC3100a_pt2</i>	99,28	0,52	0,05	0,16	0,00	0,00
<i>NC3100a_pt3</i>	99,34	0,30	0,07	0,24	0,05	0,00
<i>NC3100a_pt4</i>	99,62	0,10	0,08	0,16	0,04	0,00
<i>NC3100a_pt5</i>	97,92	1,56	0,10	0,41	0,00	0,00
<i>NC3100b_pt1</i>	99,81	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05
<i>NC3100b_pt2</i>	99,82	0,00	0,04	0,04	0,04	0,05
<i>NC3100b_pt3</i>	99,85	0,00	0,04	0,06	0,00	0,05
<i>Snitt</i>	99,27	0,46	0,06	0,16	0,02	0,02
P21						
<i>Grunnstoff</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
<i>P21_pt1</i>	98,78	0,95	0,07	0,13		0,07
<i>P21_pt2</i>	99,17	0,70	0,03	0,05		0,04
<i>P21_pt3</i>	99,23	0,56	0,05	0,08	0,01	0,06
<i>Snitt</i>	99,06	0,74	0,05	0,09	0,01	0,06



Figur 5.3.1: Områdene EDS-punktanalysen ble utført på. Punktene er nummerert og tilsvarer punktene i Tabell 5.3.1.

5.3.2 Framstilling

Tre prøver P22, P23 og P24 med henholdsvis 25 mg, 50 mg og 52mg NC3100 ble lagt inni hver sin glassampulle sammen med en Ta-sylinder fylt med Mg-pulver (99,8% Alfa Aesar). For P22 ble det brukt borglassampulle mens for P23 og P24 ble det brukt kvartsampuller. En oversikt over betingelsene er gitt i Tabell 5.3.2. Ampullene ble evakuert med vakuumpumpe og forseglet med acetylen-oksygenflamme. For P22 ble hele ampullen lagt inn i en 660 °C varm Carbolite laboratorieovn i 30 minutter. De to andre ampullene ble lagt i en rørovn så Ta-sylindrene lå i den varmeste delen av ovnen der T_{maks} var omtrent 650-700 °C og MWNT lå i en kaldere del. Felles for P23 og P24 var at MWNT og Ta-sylinderen var separert inni ampullen med flere centimeter. P22 hadde Ta-sylinderen liggende oppi MWNT-pulveret fordi ampullen var for liten til å ha noen avstand.

Tabell 5.3.2: Betingelser for prøvene framstilt med PVD.

Prøvenavn	Vekt MWNT (>95% C) Nanocyl	Vekt Mg (99,8%) Alfa Aesar	Type ampulle	Temperatur (°C)	Tid (min)
P22	25 mg	50 mg	Glass	660	30
P23	50 mg	119 mg	SiO ₂	650-700	75
P24	52 mg	108 mg	SiO ₂	700	60

5.3.3 Elektronmikroskopi - SEM

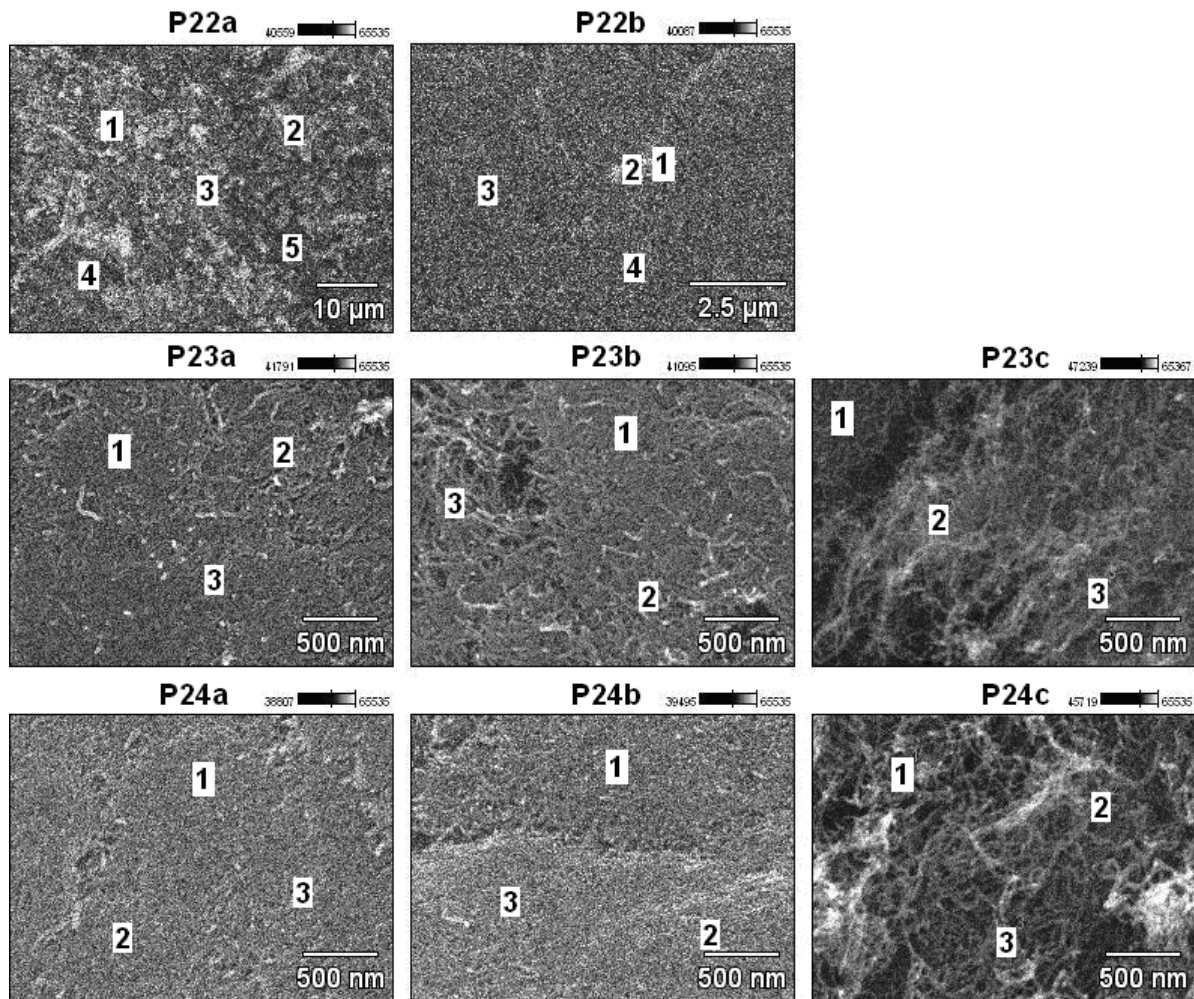
Ved undersøkelse av de tre prøvene med SEM ble ingen Mg-partikler observert. En EDS-undersøkelse av flere punkter på signifikant forskjellige steder i hver prøve detekterte en liten mengde Mg nesten over alt (Tabell 5.3.3, Tabell 5.3.4 og Figur 5.3.2). For P23 og P24 var mengden Mg ganske homogen med en verdi på mellom 0,24 og 0,36 atomprosent, dette tilsvarer omtrent 0,5 vektprosent. P22 hadde mer sprik i verdiene (Tabell 5.3.4). Deteksjon av svovel kommer av svovelurenheter i nanorørene fra produsenten (se avsnitt 5.3.1). SEM-mikrografier av områdene undersøkt er vist i Figur 5.3.2.

Tabell 5.3.3: Resultater fra EDS-analyse av P23 og P24. Alle verdier er i atomprosent. P23a-c er samme prøve, men analysen er utført på forskjellige områder i prøven. Det samme gjelder for P24a-c.

P23 Grunnstoff	C	Mg	S	P24 Grunnstoff	C	Mg	O	S
<i>P23a_pt1</i>	99,75	0,25	-	<i>P24a_pt1</i>	99,64	0,36	-	-
<i>P23a_pt2</i>	99,75	0,25	-	<i>P24a_pt2</i>	99,67	0,33	-	-
<i>P23a_pt3</i>	99,76	0,24	-	<i>P24a_pt3</i>	99,67	0,33	-	-
<i>P23b_pt1</i>	99,76	0,24	-	<i>P24b_pt1</i>	99,71	0,29	-	-
<i>P23b_pt2</i>	99,78	0,22	-	<i>P24b_pt2</i>	99,71	0,29	-	-
<i>P23b_pt3</i>	99,75	0,25	-	<i>P24b_pt3</i>	99,74	0,26	-	-
<i>P23c_pt1</i>	99,26	0,17	0,57	<i>P24c_pt1</i>	97,38	0,03	2,42	0,17
<i>P23c_pt2</i>	99,15	0,08	0,77	<i>P24c_pt2</i>	97,46	0,06	2,33	0,15
<i>P23c_pt3</i>	99,24	0,07	0,68	<i>P24c_pt3</i>	97,48	0,03	2,33	0,16
Snitt	99,13	0,20	0,67	Snitt	97,31	0,22	2,32	0,16

Tabell 5.3.4: Resultater fra EDS-analyse av P22. Alle verdier er i atomprosent. P22a og P22b er samme prøve, men analysen er utført på to forskjellige områder i prøven.

P22 Grunnstoff	C	O	Mg	Si	S
<i>P22a_pt1</i>	98,73	-	-	-	1,27
<i>P22a_pt2</i>	99,65	-	0,35	-	-
<i>P22a_pt3</i>	99,71	-	0,29	-	-
<i>P22a_pt4</i>	98,88	0,84	0,14	0,14	-
<i>P22a_pt5</i>	99,73	-	0,27	-	-
<i>P22b)_pt1</i>	99,75	-	0,25	-	-
<i>P22b_pt2</i>	99,79	-	0,21	-	-
<i>P22b_pt3</i>	99,83	-	0,17	-	-
<i>P22b_pt4</i>	99,84	-	0,16	-	-
Snitt	97,57	0,84	0,23	0,14	1,27



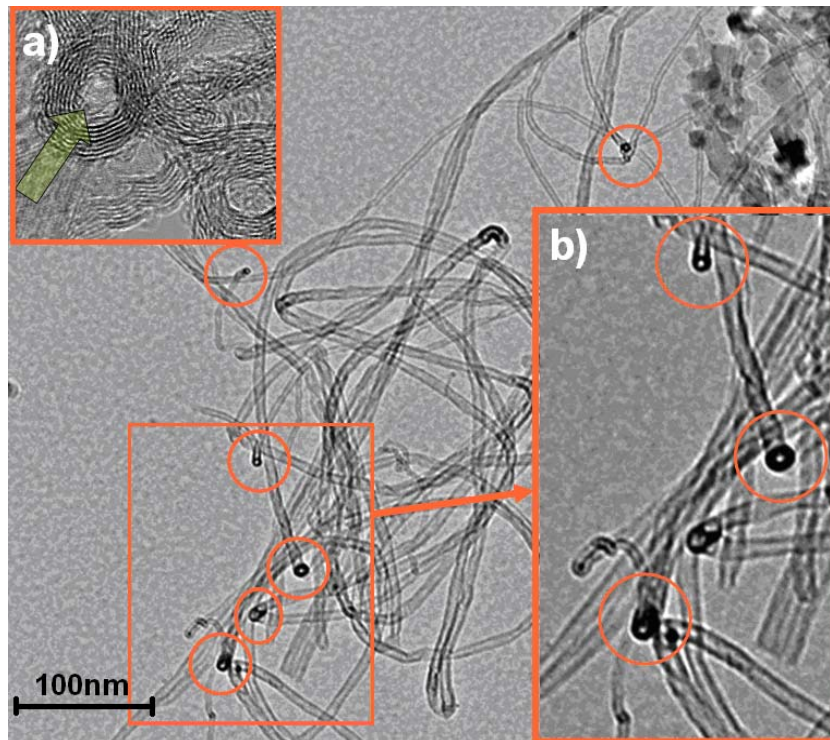
Figur 5.3.2: SEM-mikrografer av områdene der EDS-punktundersøkelsene ble utført. Prøvene er nummerert med prøvenavn og en bokstav for å skille mellom de ulike bildene. Punktene er nummerert, og tilsvarer punktene i Tabell 5.3.3 og Tabell 5.3.4.

5.3.4 Elektronmikroskopi med HR-TEM

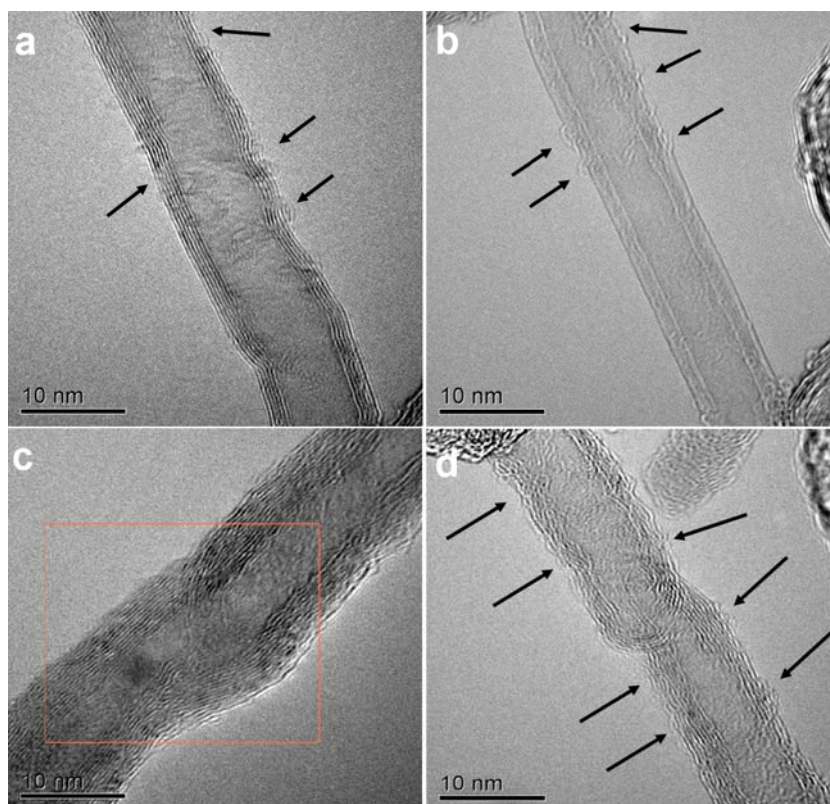
HR-TEM ble brukt for å lete etter små Mg-partikler i nanorørene. Nanorørene hadde så tynne vegger at de var gjennomsiktige og eventuelle Mg-partikler ville derfor kunne detekteres som mørke områder inni nanorørene slik eksempelet av et nanorør fylt med bly, i avsnitt 1.4.3 på side 14 viser. Nanorøret i dette bildet er også meget feilfritt der de konsentriske rørene kan sees som riller utenpå hverandre der avstanden mellom rillene gir avstanden mellom to konsentriske rør. Det mørke området inni røret er bly der atomrekkene i krystallstrukturen også kan sees som riller.

Kun P24 ble undersøkt grundig med HR-TEM på grunn av tidsbegrensinger ved TEM-undersøkelsen. I hovedsak ble rørendene undersøkt for spor etter Mg-partikler, men det ble også undersøkt langs overflaten på nanorør. Figur 5.3.3 viser et TEM-mikrograf av noen nanorør fra P24, der noen åpne ender kan sees tydelig som svarte sirkler. Den indre diameteren var 3-8 nm og rørene bestod av 3-20 konsentriske rør. Øverst i høyre hjørne i samme figur kan noen platelignende strukturer, som forklares nærmere i avsnitt (5.3.6), sees.

Nesten alle nanorør som ble undersøkt hadde mye defekter i strukturen. Figur 5.3.4 viser eksempler på hvordan defektene ser ut. I a) vises et bilde av et av de mest perfekte nanorørene som ble funnet, der strukturen i veggene er bevart, men flere av de ytterste veggene er åpnet opp (markert med piler). b) viser et nanorør der veggene er amorfe så svært få riller kan sees. Her er også åpninger i vegger markert med piler. Den oransje firkanten i c) markerer overgangen mellom to rør som har grodd sammen. I overgangen endres den indre diameteren. Dette er også tilfellet i d) der to andre rør har grodd sammen. En undersøkelse av NC3100 før pådamping av Mg viste at disse rørene også var fulle av defekter, og at varmebehandlingen ikke var årsaken til defektene.



Figur 5.3.3: TEM-mikrografi av nanorør i P24. Den åpne enden på flere rør er markert med oransje sirkler. a) viser nærbilde av en røråpning markert med pil. b) er en forstørring av det store oversiktsbildet.



Figur 5.3.4: TEM-mikrografier av utvalgte nanorør i P24. Veggene har mye defekter, markert med piler.

5.3.5 EDS-analyse av P24

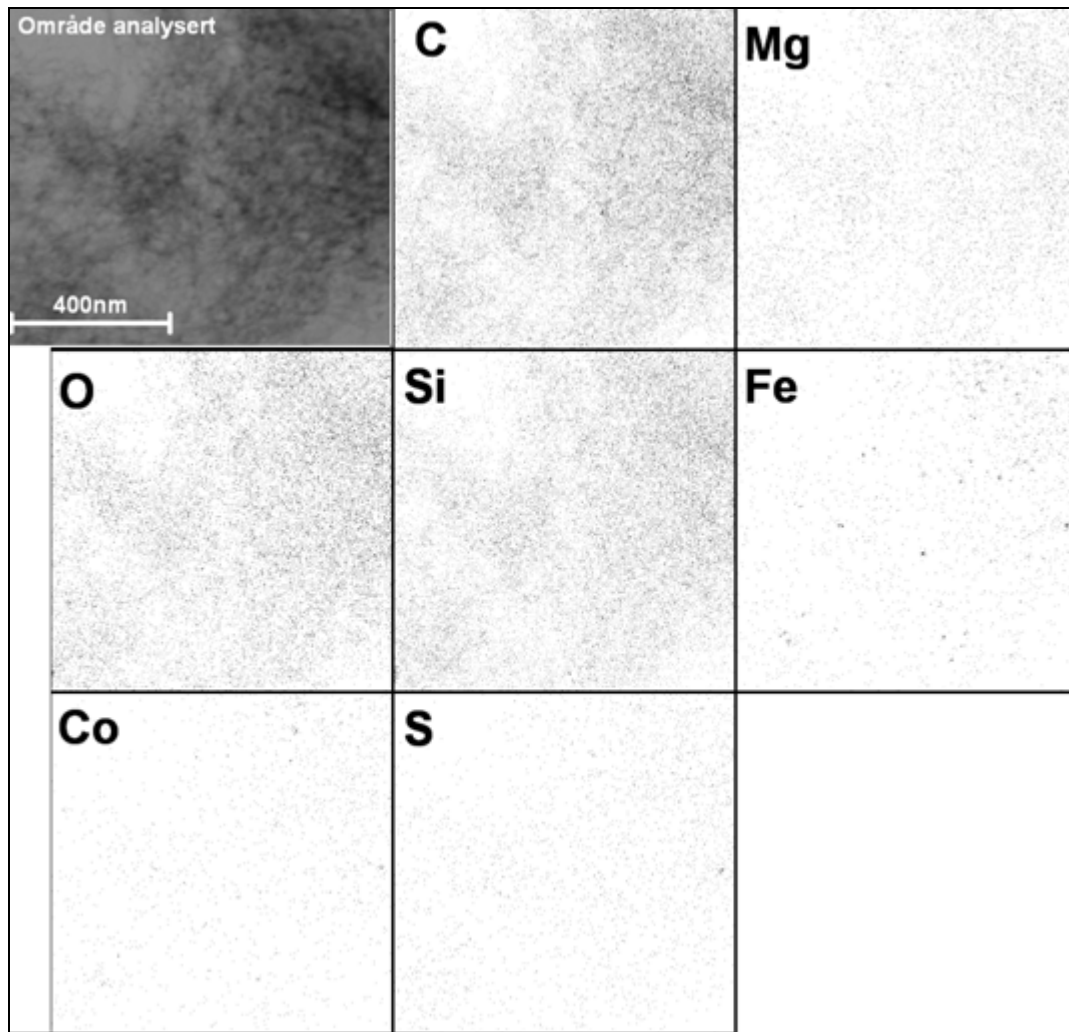
Med bildemodus ble det ikke funnet noen Mg-partikler verken i eller på nanorørene, så P24 ble i tillegg undersøkt med EDS, både med flere punktskann og kartleggingsfunksjon (mapping). Flere nanorør der enden hadde mørk kontrast ble undersøkt med punktskann, men det ble ikke funnet spor etter Mg. Et større område med flere hundre nanorør ble analysert med mapping. Resultatene er oppsummert i Tabell 5.3.5. Området kartlagt bestod av store mengder oksygen og silisium som sannsynligvis kom fra kvartsglasset (SiO_2) i ampullen. Mg reagerer med SiO_2 over $600\text{ }^\circ\text{C}$ og danner MgO og elementært Si som igjen kunne oksideres til SiO_2 av oksygenrester i ampullen. Omtrent 1,6 atomprosent Mg ble også detektert samt Fe, Co og S. Det var så lite Co i prøven at dette elementet ikke ble tatt med i beregningen av grunnstoffordelingen. Hvis alt Si var bundet opp til O ville det fortsatt være igjen 3,66 atomprosent O, som det ble antatt var bundet opp til Mg som MgO.

Figur 5.3.5 viser resultatene grafisk der mørke prikker tilsvarer punkter der de forskjellige grunnstoffene ble detektert. Antall prikker er proporsjonalt med mengden til det respektive grunnstoff. Magnesium var spredt utover i prøven sammen med O, Si, Fe, Co og S. Jern (Fe) og kobolt (Co) stammet trolig fra rester av katalysatorene brukt ved syntesen av nanorørene, og svovel kom fra urenheter i karbonråmaterialet.

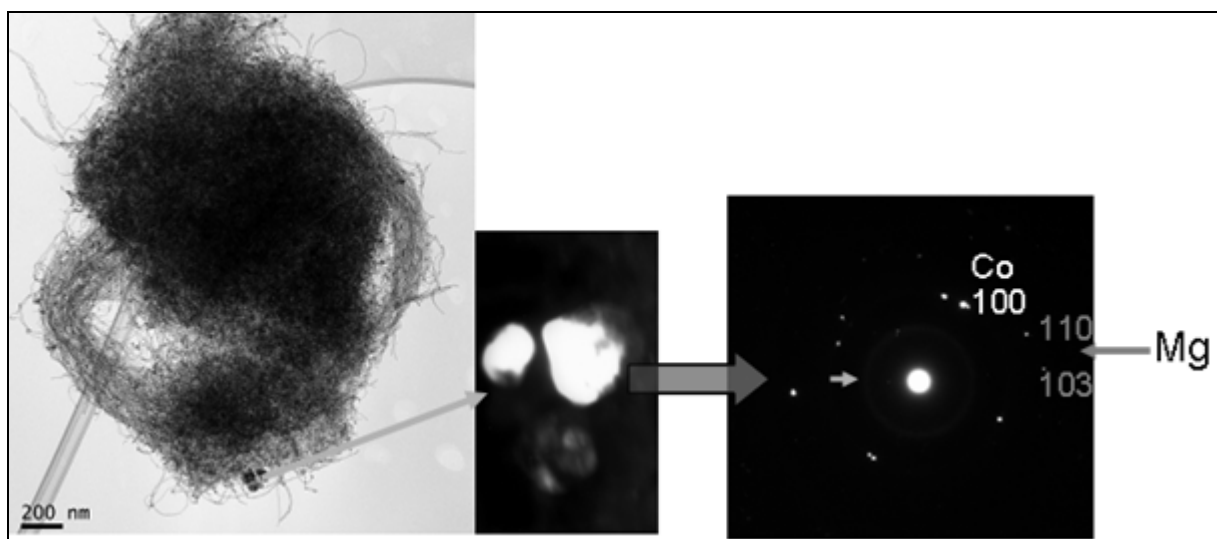
Figur 5.3.6 viser SAD (elektronidiffraksjon) av noen partikkelagglomerater som lå sammen med nanorørene. Reflekser fra elementært Co og Mg ble funnet som antydte at Mg-dampen heller deponerte på restene av metallkatalysatorene enn på eller i nanorørene.

Tabell 5.3.5: *Grunnstoffordelingen i P24 ved EDS-mapping.*

Grunnstoff	Atom%
C	71,11
O	19,18
Mg	1,57
Si	7,76
S	0,11
Fe	0,26



Figur 5.3.5: EDS-mapping av en stor bunt med nanorør i P24. mørke prikker svarer til punkter der grunnstoffer ble detektert. Signalene fra Fe, Co og S er meget svake og synes knapt.

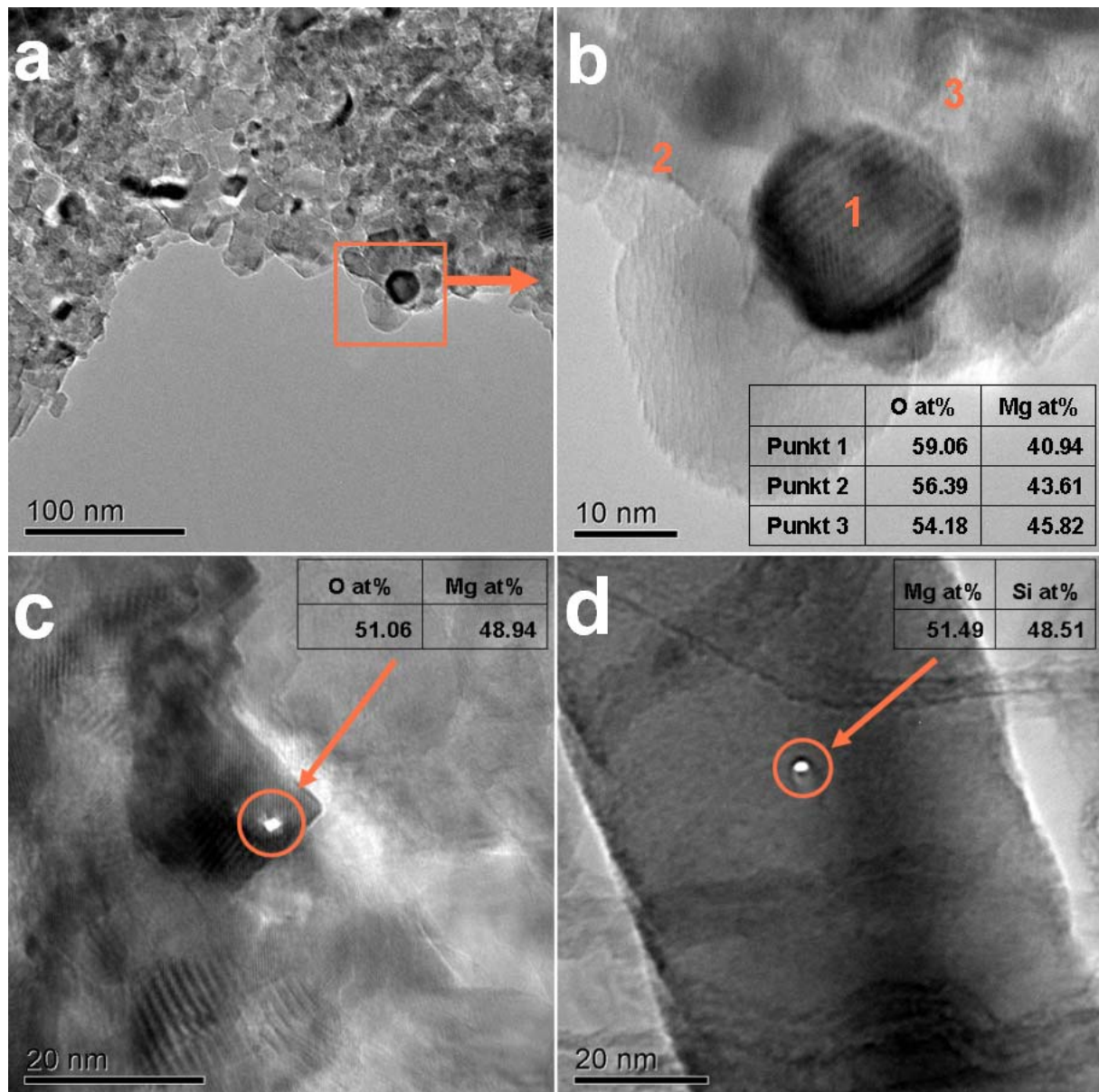


Figur 5.3.6: SAD av partikkelagglomerater i P24. Reflekser fra Co og Mg er markert.

5.3.6 Undersøkelse av plateliknende strukturer i P24

P24 inneholdt ikke bare nanorør, men også en del plateliknende strukturer vist i Figur 5.3.7a. EDS-punktskann av tre punkter i b) viste at platene bestod av MgO med overstøkiometrisk mengde oksygen så den gjennomsnittlige sammensetningen var $MgO_{1.3}$. Kontrastforskjellen mellom den mørke partikkelen og det omkringliggende området kom trolig fra forskjellig tykkelse i materialet siden de tre punktene hadde omtrent lik sammensetning.

Figur 5.3.7c viser et område med mange krystallinske faser der en av krystallene ble undersøkt med EDS-punktskann. Der elektronstrålen ble fokusert ble det ”svidd” et hull som er markert med en oransje sirkel i figuren. Sammensetningen i punktet var svært nærme støkiometrisk MgO med 49 % magnesium og 51 % oksygen. Den kubiske strukturen til MgO reflekteres også av krystallens kubiske fasong. En lang nål som lå i prøven, vist som en bred, mørk struktur i Figur 5.3.7d ble også utført et EDS-punktskann på. Sammensetningen i dette punktet var 51,5 % magnesium og 48,5 % silisium. Dette er en ukjent fase i Mg-Si systemet. I diskusjonskapitlet blir disse strukturene omtalt nærmere.

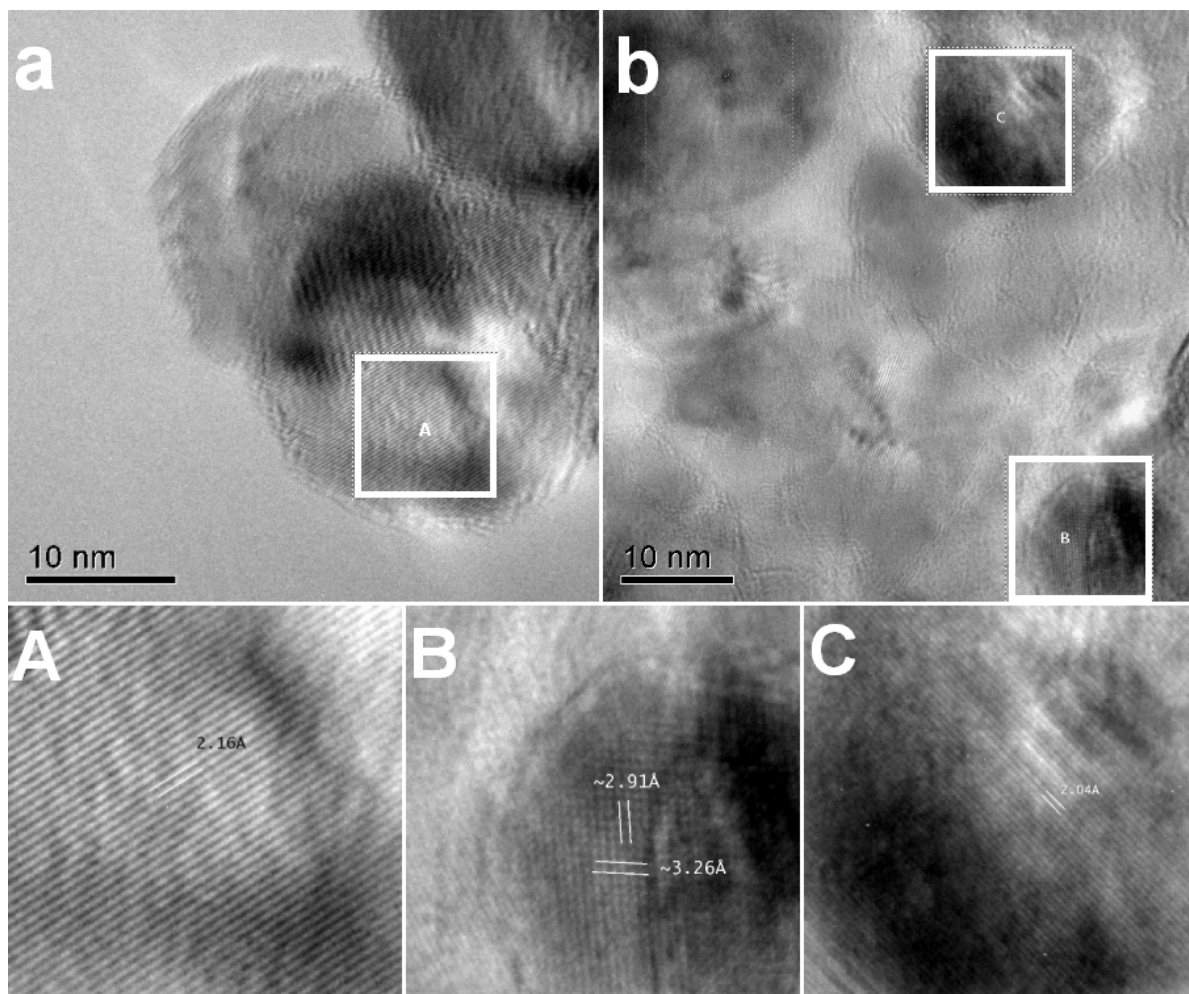


Figur 5.3.7: TEM-mikrografier av platelignende strukturer i P24. Det ble utført EDS-analyse på utsnittet i a) vist i b). Det mørke krystallinske området i c) ble også analysert med EDS. d) viser en del av en lang nål som også ble analysert med EDS. De hvite punktene markert med oransje sirkler er der elektronstrålen ble fokusert for å foreta undersøkelsen.

5.3.7 Måling av planavstander til platelignende strukturer i P24

Figur 5.3.8a viser to platepartikler som ligger oppå hverandre. Avstanden mellom gitterplanene til de krystallinske platene ble grovt målt til å være 2,16 Å. Faser som samsvarte med denne verdien var MgO_2 med en av planavstandene på 2,164 Å og MgO med 2,111 Å. Basert på EDS-målingene i Figur 5.3.7a bestod sannsynligvis materialet av en mellomting mellom disse to fasene fordi Mg:O-forholdet var mellom 1:1 og 1:2.

Figur 5.3.8b viser et krystallinsk område der planavstander i to krystaller, B og C, ble målt. I den ene krystallen (B) ble avstandene 2,91 og 3,26 Å funnet. Disse lengdene svarer til fasen MgSiO_3 , som består av like mengder MgO og SiO_2 . I den andre krystallen (C) ble planavstanden 2,04 Å som svarer til MgO funnet.



Figur 5.3.8: TEM-mikrografer av platestrukturer i P24. Utsnittene i a) og b) er vist i bilde A, B og C. A: Planavstanden ble målt til å være 2,16 Å. B: To planavstander på 2,91 Å og 3,26 Å ble målt. C: Planavstanden ble målt til å være 2,04 Å.

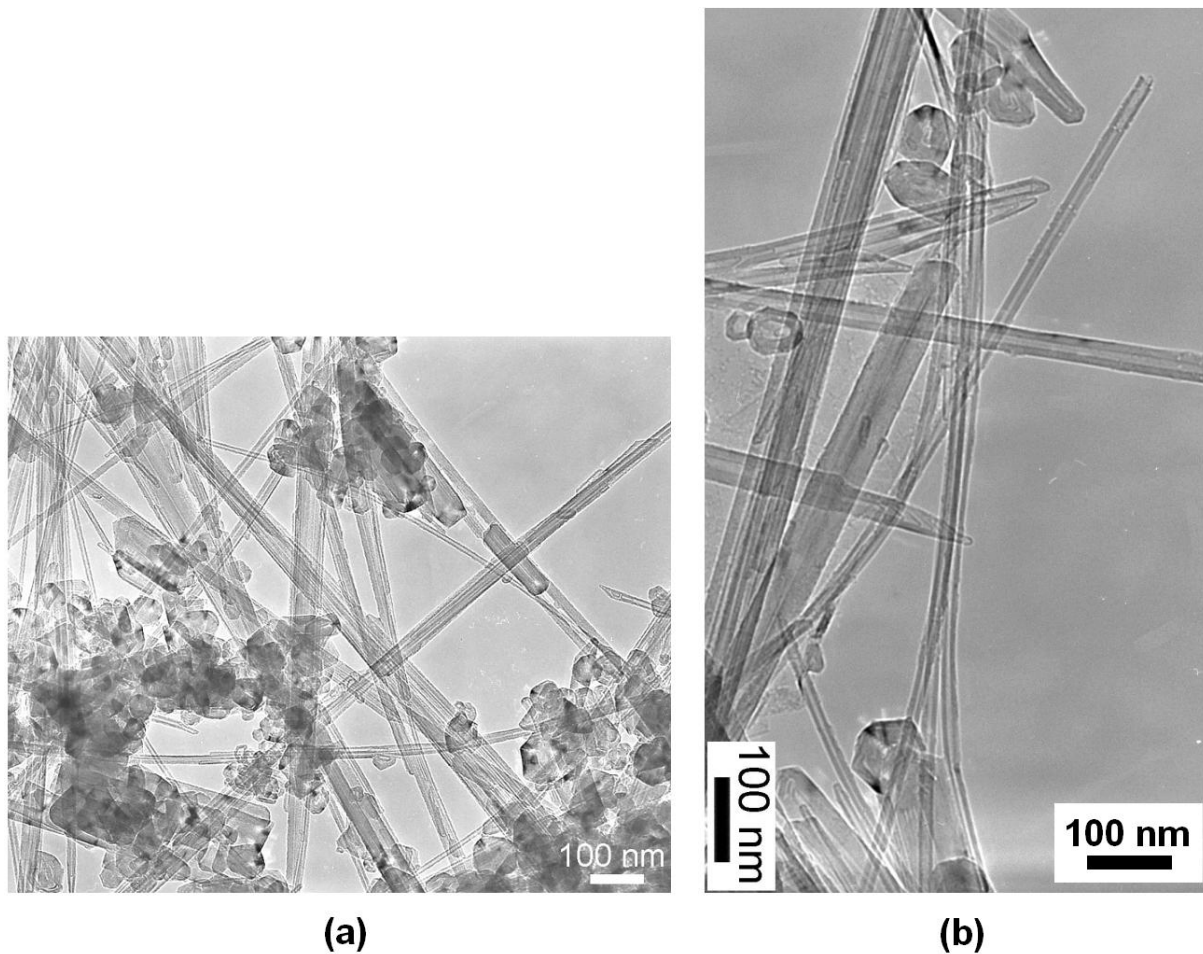
6 Diskusjon – Karbonnanorør

6.1 Nanorør

De to forskjellige typene karbonnanorør brukt i oppgaven var svært forskjellige når det gjaldt morfologi, mekanisk styrke, renhet, diameterfordeling og andel rør i forhold til andre karbonallotroper. Forskjell i syntesemetodene var sannsynligvis årsaken til ulikhetene. Nanorørene fra n-Tec var syntetisert med lysbueметоден uten katalysatorpartikler, mens NC3100 var syntetisert med katalysert CVD-vekst inne i en porøs aluminastøtte. Lysbueметоден gir rette nanorør med liten kontroll over diameteren til rørene. Diameteren ved CVD-vekst avhenger i stor grad av størrelsen på katalysatorpartiklene som rørene gror på, og fasongen på rørene bestemmes av kanalene i aluminastøtten. NC3100 forekom som bunter av sammenfiltrede rør med indre diameter fra 3-8 nm. n-Tec-rørenes ytre diameter var ifølge produsenten 2-50 nm. Ved å anta at den indre diameteren er ca. 1/3 av den ytre gir dette en indre diameterfordeling på 1-20 nm.

For begge typene nanorør var den indre diameteren i omtrent riktig størrelsesområde siden målet var å lage Mg-partikler under 10 nm. Hvis man legger datasimuleringene til Wagemans et al's til, som anslår 10 % reduksjon i dannelsesentalpien for MgH_2 for partikler under 1,3 nm [20], var en enda mindre diameter ønskelig, men siden karbonnanorør er en av de menneskeskapte strukturene med minst porestørrelse ble disse fortsatt valgt til å være "støpeform" for Mg-partiklene. Det var imidlertid ikke klart hvorvidt Mg ville fylle hele den indre diameteren i rørene, eller bare vokse til små krystallitter eller clustere med kun noen titalls atomer.

Ved kulemaling av nanorørene ble det klart at den mekaniske styrken til de to typene var svært forskjellig. NC3100-rørene tålte mer intense malebetingelser og var fortsatt mer eller mindre intakte etter maling ved 370 rpm i en time med en påfølgende time ved 510 rpm. n-Tec-rørene var knust til udefinerbare partikler etter kun én time ved 510 rpm. Dette var et overraskende resultat siden NC3100-rørene hadde så mye defekter (se Figur 5.3.4 på side 131). n-Tec-rørene ble antatt å ha færre defekter siden de hadde rettere struktur som gir mindre rom for defekter. Ut ifra bildene av n-Tec-rør i Figur 6.1.1 så det ut som om både den ytre og indre diameteren var konstant langs hele lengden til rørene, som også indikerer en lav defektkonsentrasjon. Nanorør med nær perfekt struktur er ekstremt sterke. De kan bøyes betraktelig før de brekker, og strekkfastheten er opptil 150 ganger høyere enn for stål [70]. Derfor var det litt forbausende at nanorørene fra n-Tec med mindre defekter tålte mekanisk stress dårligere enn NC3100-rørene.



Figur 6.1.1: TEM-mikrografer av nanorør fra n-Tec [71]. I figur (a) kan en god del nanopartikler sees. Bildene er hentet fra [71].

De første forsøkene på å innføre Mg i nanorør, ble gjort ved å smelte Mg sammen med nanorørene fra n-Tec (prøvene P10-P13). Det ble imidlertid fort klart at verken metoden eller nanorørene var egnede. For det første var nanorørene lukket i endene og det virket som en vanskelig oppgave å åpne dem med kulemalning. For det andre ville smeltet Mg avsettes som store partikler utenfor nanorørene også, trolig på karbonnanopartikler og grafittflak. Dette ville også vært et problemet ved smelting av Mg med helt rene nanorør, men ikke i så stor grad. Smeltemetoden ville uansett i begge tilfeller ført til en uoversiktlig blanding av Mg-nanopartikler og en betydelig andel bulk Mg. Ved måling av termodynamikken med PCT-målinger ville sannsynligvis de større partiklene dominere absorpsjon og desorpsjon så et entydig resultat for de nanometerstore Mg-partiklene ville vært meget vanskelig å få. Videre ville den brede diameterfordelingen til n-Tec-rørene ikke gi uniform størrelse på Mg-partiklene, NC3100-rørene ble derfor foretrukket av flere årsaker; De hadde relativt uniform diameterfordeling med svært små indre diameter, de bestod i hovedsak av nanorør og nesten ingen nanopartikler eller grafittflak, og det ble antatt at syntesen av dem ville etterlate minst én åpen ende på hvert rør fordi katalysatorpartiklene som tettet igjen endene ble etset vekk sammen med den porøse aluminastøtten. Dette ville gjøre kulemalning unødvendig. Bekreftelse på dette er ikke gitt av produsenten.

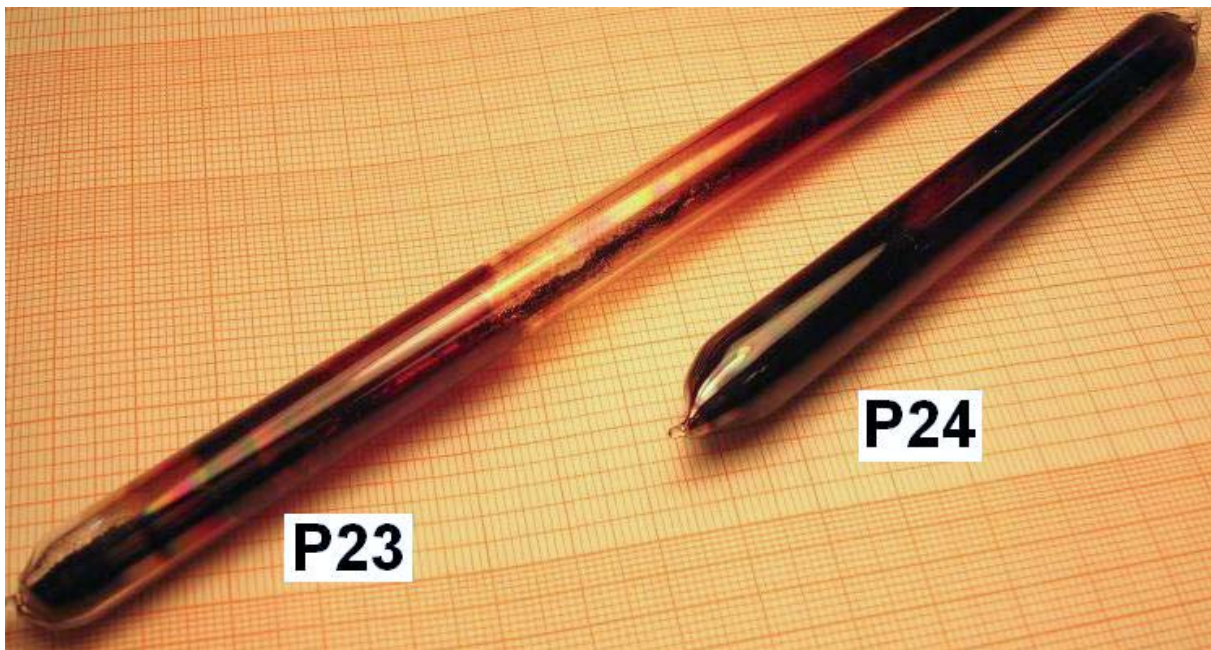
Svært sent i arbeidet med masteroppgaven ble det bekreftet at kulemaling av NC3100-rørene førte til at noen av dem ble revet i to og åpnet. Videre arbeid med denne teknikken var det ikke tid til å utføre innenfor denne masteroppgaven. Optimale betingelser måtte blitt funnet ved å kulemale mange prøver ved forskjellige betingelser og deretter undersøke dem med TEM. TEM-undersøkelser er tidkrevende, selv for kun en prøve, da en komplett undersøkelse av hele prøven i realiteten innebærer å sjekke ett og ett rør ved forstørrelser som er i grenseland for TEMens ytelser.

Nanorørenes åpne ender

Antagelsen om at minst én ende er åpen i NC3100-rørene, er usikker. Det er mulig at rør kan lukke seg når katalysatorpartiklene blir etset vekk. Det ble funnet flere rør med åpne ender, men det er umulig å si at det gjaldt alle. En fullstendig sjekk av alle rør hadde som tidligere nevnt vært en omfattende oppgave og ble derfor ikke gjort. Det ville innebære og følge et rør fra en lukket ende til den andre enden for å se om det var åpen. Siden de fleste nanorørene var sammenfiltret i store bunter, kunne dette i praksis vist seg umulig. Nanorørene som ble undersøkt pekte som regel ut fra en slik bunt og det kan hende at den andre enden av de lukkede rørene som ble funnet var åpen.

6.2 PVD

Den andre metoden for å innføre Mg i nanorør, PVD, virket mer lovende. Problemet, med store forskjeller i partikkelstørrelse, ville blitt delvis eliminert siden alle partiklene ville vokse fra dampfase med omtrent lik hastighet. Undersøkelsene av P24 basert på NC3100-nanorør viste at Mg ble fordelt homogent, men ikke inkorporert i nanorørene. Mg forelå dessuten som MgO fordi en større mengde oksygen ble detektert i de samme områdene. En mulig årsak til at nanorørene ikke ble fylt kan være at majoriteten av dem var lukket i begge ender. En annen årsak kan være at dampdeponeringen ikke pågikk lenge nok til å skape tilstrekkelig store partikler så de kunne synes i TEM. Den homogene fordelingen av Mg antyder at det ble deponert Mg-film, som siden ble oksidert, utenpå nanorørene. Denne antakelsen støttes av at ampullene var dekket av en oransje film på innsiden som ganske sannsynlig også dekket nanorørene. Et bilde av ampullene brukt ved syntese av P23 og P24 er vist i Figur 6.2.1.



Figur 6.2.1: Kvartampullene brukt ved syntese av P23 og P24. Ampullen til P24 er mørkere pga. tykkere Mg-film.

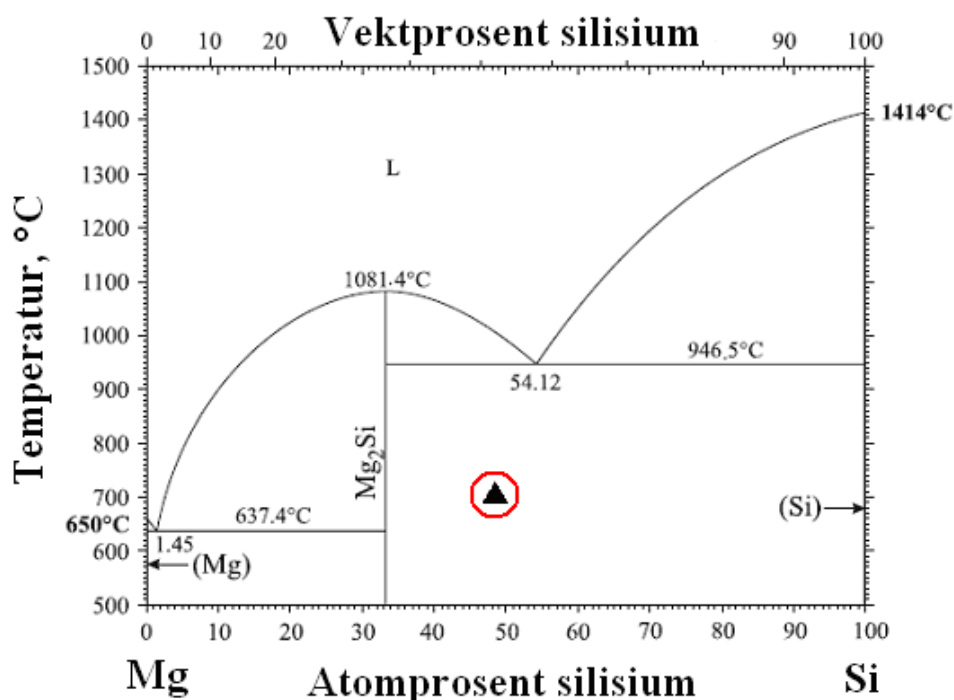
6.2.1 Hvorfor MgO ble funnet i P24

Som tidligere nevnt forelå trolig alt Mg som MgO. Dette kan være på grunn av håndteringen av prøvene ved innføring i mikroskopene ved SEM- og TEM-undersøkelsene. Da prøvene ble undersøkt i SEM skjedde håndteringen i luft som raskt kan ha oksidert den tynne filmen av Mg. Ved innføring av prøven i TEM ble en hanskepose benyttet, men disse er vanskelige å få tømt helt for oksygen og fuktighet selv om de kontinuerlig blir fylt med argon. Små mengder av oksygen og vann var ganske sikkert igjen i posen og dette kan ha oksidert magnesiumet i prøven.

6.2.2 MgO-plater

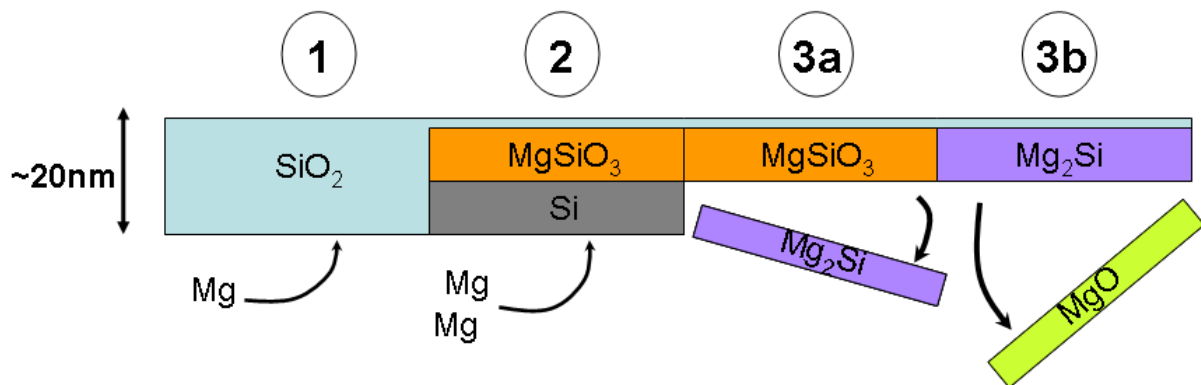
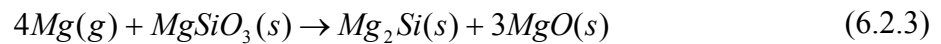
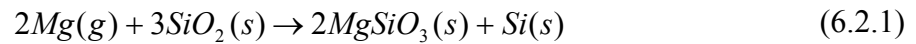
I TEM-bilder kunne også MgO-flak sees. Disse var typisk 10-30 nm i lengde og bredde med en tykkelse på noen nanometer. Mekanismen for hvordan disse ble dannet er ikke sikker, men en forklaring, kan være at de grodde på veggene til kvartssampullen for så å falle av og blande seg med prøven da ampullen ble rotert under syntesen. Ettersom Mg kan redusere SiO_2 og danne både magnesiumsilikater og magnesiumoksid [72, 73], er denne forklaringen rimelig. I ref. [72] ble en 6 millimeter tykk SiO_2 -stav dyppet ned i smeltet Mg. I løpet av et par minutter hadde Mg startet å reagere med SiO_2 ved en reaksjonsfront bestående av magnesiumsilikater. Si ble transportert ut av staven, og ut i Mg-smelten, mens MgO ble dannet ved reaksjonsfronten. Etter et par timer var hele SiO_2 -staven omgjort til en Mg/MgO-kompositt. I ref. [73] ble en 200 nm tykk film av Cu og Mg deponert på et SiO_2 -substrat. Ved oppvarming av filmen til 600 °C ble en MgO-barriere dannet mellom tynnfilmene og substratet. I overgangen mellom barrieren og substratet ble fasen $\text{CuMgSi}_2\text{O}_6$ identifisert som indikerte at Mg reagerer med SiO_2 .

Et direkte bevis for reaksjon mellom Mg og SiO_2 ble også funnet i denne oppgaven som en 60 nm tynn nål funnet i prøven P24 (Figur 5.3.7). Den bestod av omtrent 51,5 % magnesium og 48,5 % silisium. En slik sammensetning finnes ikke som en ren fase i fasediagrammet for Mg-Si-systemet (markert i Figur 6.2.2), men vil ved syntesetemperatur 700 °C utkrystalliseres som en tofase av de rene fasene Mg_2Si og Si, som sannsynligvis var slik nålen var oppbygd. TEM-bildet av nålen hadde ikke høy nok oppløsning til å skjelne kontrastforskjellene mellom disse to fasene så en bekreftelse av dette er vanskelig.



Figur 6.2.2: Fasediagrammet til Mg-Si systemet. Sammensetningen funnet i staven i P24 er markert med trekant. Punktet ligger i et tofaseområde bestående av Mg_2Si og Si.

Hvordan den ustøkiometriske MgSi-fasen ble dannet er uklart, men den kan være et produkt fra den krystallinske fasen MgSiO_3 som også ble funnet i samme prøve (Figur 5.3.7 på side 136). En mulig vekstmekanisme kan være at Mg-damp startet å redusere SiO_2 i veggene i ampullen og dannet MgSiO_3 og elementært Si, se likning (6.2.1). Videre tilførsel av Mg-damp førte til dannelse av Mg_2Si ved reaksjon med Si, se likning (6.2.2), og ved reaksjon med MgSiO_3 , som i tillegg ga MgO som ”falt” av som flak, se likning (6.2.3). Figur 6.2.3 viser skjematisk hvordan de tre reaksjonene både kan føre til Mg_2Si -nåler og MgO-flak.



Figur 6.2.3: Reaksjonsmekanismen ved dannelse av MgO-flak og Mg_2Si -nåler. (1) Mg starter å reagere med SiO_2 og danner $\text{MgSiO}_3 + \text{Si}$ (2). Mg reagerer videre med enten MgSiO_3 eller Si og danner Mg_2Si -nåler (3a) og MgO-flak (3b).

6.3 Videre arbeid med systemet Mg inkorporert i karbonnanorør

Forsøkene med å innføre Mg i nanorørene har gitt mange interessante resultater og et innblikk i hvor vanskelig det er å kontrollere materialer på atomært nivå. Dersom tiden hadde strukket til, ville det vært interessant å prøve andre metoder for å åpne og fylle nanorørene.

- Hvis de optimale betingelsene for åpning av nanorørene med kulemalning hadde blitt funnet, ville dette ha vært en enkel og billig metode.
- Andre metoder for åpning av nanorørene kunne også ha blitt testet, som f.eks. ved pådamping av bly og siden oksidering i luft slik ref [32] omtaler. Bly kunne senere blitt dampet av under vakuum før pådamping av Mg.
- Oksideringen av Mg under pådampingen var ikke forventet. Dette kunne blitt forsøkt med en annen type ampulle som ikke reagerer med Mg-damp.
- Innføring av Mg kunne vært gjort med andre metoder som f.eks. ved å dyppe nanorørene i en løsning bestående av MgCl_2 løst i flytende ammoniakk (NH_3). Løsningsmiddelet kunne siden blitt fordampet under vakuum, og MgCl_2 -nanopartiklene kunne blitt redusert med H_2 -gass.
- En annen metode kunne vært å innføre Mg med metallorganiske eller organometalliske forbindelser i et vannfritt løsningsmiddel som f.eks. THF.

7 Konklusjon

LiCl- og NaCl-kompositter

Kulemaleteknikker kombinert med metatesereaksjoner kan benyttes til å framstille nanometerstore MgH_2 -partikler.

- I oppgaven ble MgH_2 -nanopartikler i størrelsesområdet 6-30 nm framstilt, med den største andelen i intervallet 10-20 nm. Kornstørrelsen var helt ned i 6 nm.
- Det ble observert forskjeller i dekomponeringstemperatur og aktiveringsenergi for de forskjellige saltkomposittene. På grunn av tidsbegrensningen i prosjektet, ble det ikke undersøkt hvorvidt termodynamikken var endret.

Mg inkorporert i karbonnanorør

De to metodene som ble forsøkt for å inkorporere Mg i karbonnanorør var ikke vellykkede, da de begge førte til oksidering av Mg til MgO . Det ble heller ikke påvist signifikante mengder Mg eller MgO inne i nanorørene.

- I de kulemalte prøvene ble nanorørene ødelagt, mens Mg oksiderte under varmebehandlingen. Årsaken til oksideringen kom sannsynligvis fra rester av oksygen i stålampullen.
- Med pådampingsteknikken ble det dannet nanopartikler og større krystaller av MgO , og forskjellige Mg-Si-forbindelser. Noen av MgO -nanopartiklene forelå som flak med diameter på omtrent 10-30 nm og tykkelse på noen få nanometer. Årsaken til oksideringen var trolig at Mg-damp reagerte med kvartsampullen ved å redusere SiO_2 .

Bibliografi

- [1] Campbell, C. J.; Laherrere, J. H., Preventing the next oil crunch - The end of cheap oil. *Scientific American* **1998**, 278, (3), 77-83.
- [2] Tsoskounogiou, M.; Ayerides, G.; Tritopoulou, E., The end of cheap oil: Current status and prospects. *Energy Policy* **2008**, 36, (10), 3797-3806.
- [3] IPCC *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for policymakers*; 2007.
- [4] IPCC *IPCC fourth assesment report: Chapter 2, Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*; 2007.
- [5] Evers, A. A. H₂/FC Virtual Fair. <http://www.fair-pr.de/background/worldwide-hydrogen-production-analysis.php> (22. may 2009),
- [6] Wikipedia Hydrogen economy. http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_economy#Perspective:_current_hydrogen_market_28current_hydrogen_economy.29 (22. may 2009),
- [7] Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G., The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today* **2007**, 120, (3-4), 246-256.
- [8] Léon, A., *Hydrogen Technology*. Springer: 2008.
- [9] Fichtner, M., Nanotechnological aspects in materials for hydrogen storage. *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, (6), 443-455.
- [10] Brinks, H. W.; Istad-Lem, A.; Hauback, B. C., Mechanochemical synthesis and crystal structure of alpha'-AlD₃ and alpha-AlD₃. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (51), 25833-25837.
- [11] Hirscher, M.; Panella, B., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Scripta Materialia* **2007**, 56, (10), 809-812.
- [12] Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (11), 3494-3495.
- [13] Zuttel, A., Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* **2004**, 91, (4), 157-172.
- [14] Galvez, M. E.; Frei, A.; Albisetti, G.; Lunardi, G.; Steinfeld, A., Solar hydrogen production via a two-step thermochemical process based on MgO/Mg redox reactions - Thermodynamic and kinetic analyses. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33, (12), 2880-2890.

- [15] Steinfeld, A., Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27, (6), 611-619.
- [16] Charvin, P.; Abanades, S.; Flamant, G.; Lemort, F., Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy* **2007**, 32, (7), 1124-1133.
- [17] Zuttel, A., Festkörperphysik, Metall-hydride - Einführung. In.
- [18] Poole, C. P.; Owens, F. J., *Nanotechnology*. First ed.; Wiley: 2003.
- [19] Zaluska, A.; Zaluski, L.; Strom-Olsen, J. O., Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 288, (1-2), 217-225.
- [20] Wagemans, R. W. P.; van Lenthe, J. H.; de Jongh, P. E.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P., Hydrogen storage in magnesium clusters: Quantum chemical study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (47), 16675-16680.
- [21] Wagemans, R. W. P. Magnesium for Hydrogen Storage: from micrometer to nanometer Doctoral thesis, 2006.
- [22] Aguey-Zinsou, K. F.; Ares-Fernandez, J. R., Synthesis of colloidal magnesium: A near room temperature store for hydrogen. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (2), 376-378.
- [23] Gutowska, A.; Li, L. Y.; Shin, Y. S.; Wang, C. M. M.; Li, X. H. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T., Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, (23), 3578-3582.
- [24] Balde, C. P.; Hereijgers, B. P. C.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P., Sodium alanate nanoparticles - Linking size to hydrogen storage properties. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (21), 6761-6765.
- [25] Gross, A. F.; Vajo, J. J.; Van Atta, S. L.; Olson, G. L., Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH₄ in nanoporous carbon scaffolds. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (14), 5651-5657.
- [26] Gross, A. F.; Ahn, C. C.; Van Atta, S. L.; Liu, P.; Vajo, J. J., Fabrication and hydrogen sorption behaviour of nanoparticulate MgH₂ incorporated in a porous carbon host. *Nanotechnology* **2009**, 20, (20).
- [27] Tsuzuki, T.; McCormick, P. G., Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, (16-17), 5143-5146.
- [28] Ashby, E. C.; Schwartz, R. D., Concerning Reactions of Lithium, Sodium, and Potassium Hydrides with Magnesium Halides in Ether Solvents - Convenient and Economic Route to Reactive Magnesium Hydride. *Inorganic Chemistry* **1971**, 10, (2), 355-&.

- [29] Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354, (6348), 56-58.
- [30] Radushkevich, L. V.; Lukyanovich, V. M. About the carbon structure, thermal CO decomposition on metal contact synthesized.
<http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf> (October 15.),
- [31] Hughes, T. V.; Chambers, C. R. US Patent 405,480. 405,480, June 18, 1889.
- [32] Ajayan, P. M.; Iijima, S., Capillarity-Induced Filling of Carbon Nanotubes. *Nature* **1993**, 361, (6410), 333-334.
- [33] Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H., A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes. *Nature* **1994**, 372, (6502), 159-162.
- [34] Chen, Y. K.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C., Synthesis of carbon nanotubes filled with long continuous crystals of molybdenum oxides. *Chemical Communications* **1996**, (21), 2489-2490.
- [35] Sloan, J.; Wright, D. M.; Woo, H. G.; Bailey, S.; Brown, G.; York, A. P. E.; Coleman, K. S.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H., Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **1999**, (8), 699-700.
- [36] Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46, (1-2), 1-184.
- [37] Fritsch-GmbH Home Page. <http://www.fritsch.de/> (Oct. 22 2008),
- [38] Schubert, U. H., N., *Synthesis of Inorganic Materials*. second ed.; Wiley-VHC Verlag GmbH & Co: Weinheim, **2004**.
- [39] Hellstern, E.; Fecht, H. J.; Garland, C.; Johnson, W. L., Mechanism of achieving nanocrystalline aluminum-ruthenium by ball milling. Materials Research Society Symposium Proceedings (1989) *Multicomponent Ultrafine Microstructures* **1988**, 132, 137-142.
- [40] Schaffer, G. B.; McCormick, P. G., Displacement-Reactions During Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **1990**, 21, (10), 2789-2794.
- [41] Takacs, L.; Pardaviihorvath, M. In *Magnetic-Properties of Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying*, Symposium on Nanophases and Nanocrystalline Structures held in conjunction with the Annual Meeting of TMS, San Diego, Ca, Mar 01-05, 1992; Shull, R. D.; Sanchez, J. M., Eds. Minerals, Metals & Materials Soc: San Diego, Ca, 1992; pp 135-144.

- [42] Matsurtaga, T.; Buchter, F.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S.; Zuttel, A., Magnesium borohydride: A new hydrogen storage material. *Renewable Energy* **2008**, 33, (2), 193-196.
- [43] Flewitt, P. E. J.; Wild, R. K., *Physical Methods for Materials Characterization*. Taylor & Francis: 2003.
- [44] Bruker-AXS Diffraction in crystals. http://www.bruker-axs.de/fileadmin/user_upload/xrfintro/sec1_8.html (23. may 2009),
- [45] Matter.org X-ray diffraction - The powder method. http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/powder_method.htm (23. may 2009),
- [46] ICDD International Center for Diffraction Data, PDF-4 database. <http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>
- [47] Rietveld, H. M., Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151-&.
- [48] Rietveld, H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65-&.
- [49] Young, R. A., Introduction to the Rietveld method. In *The Rietveld Method*, Oxford University Press: 1995.
- [50] Williams, D. B.; Carter, B. C., *Transmission electron microscopy*. Springer: 2004.
- [51] Solberg, J. K.; Hansen, V., *Innføring i transmisjon elektronmikroskopi*. 2004.
- [52] Wikipedia Microscope. <http://en.wikipedia.org/wiki/Microscope> (04.21.09),
- [53] Sørby, M. H. Average and local structure of selected metal deuterides. PhD, University of Oslo, Oslo, 2005.
- [54] Kissinger, H. E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* **1957**, 29, (11), 1702-1706.
- [55] Cheung, S.; Deng, W. Q.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A., ReaxFF(MgH) reactive force field for magnesium hydride systems. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (5), 851-859.
- [56] Fichtner, M.; Zhao-Karger, Z.; Hu, J. J.; Roth, A.; Weidler, P., The kinetic properties of Mg(BH₄)₂ infiltrated in activated carbon. *Nanotechnology* **2009**, 20, (20), 5.
- [57] Dehouche, Z.; Klassen, T.; Oelerich, W.; Goyette, J.; Bose, T. K.; Schulz, R., Cycling and thermal stability of nanostructured MgH₂-Cr₂O₃ composite for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 347, (1-2), 319-323.

- [58] Dornheim, M.; Huhn, P. A.; Klassen, T.; Bormann, R., Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 499-502.
- [59] Huot, J.; Liang, G.; Boily, S.; Van Neste, A.; Schulz, R., Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293, 495-500.
- [60] Grosjean, M. H.; Roue, L., Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 416, (1-2), 296-302.
- [61] Fan, M. Q.; Xu, F.; Sun, L. X.; Zhao, J. N.; Jiang, T.; Li, W. X., Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 460, (1-2), 125-129.
- [62] Ivanov, E.; Konstantchuk, I.; Bokhonov, B.; Boldyrev, V., Comparative study of first hydriding of Mg-NaF and Mg-NaCl mechanical alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 360, (1-2), 256-265.
- [63] Stander, C. M., Kinetics of Decomposition of Magnesium Hydride. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1977**, 39, (2), 221-223.
- [64] Fernandez, J. F.; Sanchez, C. R., Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 340, (1-2), 189-198.
- [65] Andreasen, A.; Vegge, T.; Pedersen, A. S., Compensation effect in the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of metal hydrides. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (8), 3340-3344.
- [66] Jiang, J.; Feng, T.; Cheng, X. H.; Dai, L. J.; Cao, G. B.; Jiang, B. Y.; Wang, X.; Liu, X. H.; Zou, S. C., Synthesis and growth mechanism of Fe-catalyzed carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, 244, (2), 327-332.
- [67] Yuan, J. M.; Chen, X. H.; Chen, X. H.; Fan, Z. F.; Yang, X. G.; Chen, Z. H., An easy method for purifying multi-walled carbon nanotubes by chlorine oxidation. *Carbon* **2008**, 46, (9), 1266-1269.
- [68] Hou, P. X.; Bai, S.; Yang, Q. H.; Liu, C.; Cheng, H. M., Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, 40, (1), 81-85.
- [69] Li, X. K.; Yuan, G. M.; Brown, A.; Westwood, A.; Brydson, R.; Rand, B., The removal of encapsulated catalyst particles from carbon nanotubes using molten salts. *Carbon* **2006**, 44, (9), 1699-1705.
- [70] Wikipedia Carbon nanotube. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube#Strength (30. april),

- [71] n-Tec n-Tec Multiwall nanotubes. <http://www.n-tec.no/Leftmenu/Products/MultiwallNanotubes.aspx> (30. april),
- [72] Liu, W.; Koster, U., Fabrication of ceramic/metal composites by reduction of glass SiO₂ preforms in molten metals and alloys. *Journal of Materials Science Letters* **1996**, 15, (24), 2188-2191.
- [73] Frederick, M. J.; Ramanath, G., Interfacial phase formation in Cu-Mg alloy films on SiO₂. *Journal of Applied Physics* **2004**, 95, (6), 3202-3205.