

Mastergradsoppgave i Materialer,
energi og nanoteknologi

Erik Glesne

Magnetisme i LDH og strukturen til produktene etter dekomposisjon

Omfang: 60 studiepoeng

FYSISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

1. juni/2015



1 Forord

Arbeidet som ligger til grunn for denne oppgaven ble utført ved forskningsgruppen «Nanostructures and Functional Materials (NAFUMA)» ved Kjemisk Institutt og Senter for Material- og Nanovitenskap mellom august 2013 og juni 2015. Professor Helmer Fjellvåg har vært hovedveileder og Professor Anja Sjøstad har vært medveileder. Arbeidet har vært en kjærkommen mulighet til å studere ett emne i mer enn et halvår. Jeg vil takke mine veiledere for å ha introdusert meg til et spennende felt med faglige utfordringer og viktige potensielle bruksområder, og for ha bragt meg trygt igjennom oppgaven. Dr. Susmit Kumar skal ha en stor takk for å ha lært meg å foreta magnetiske målinger, vurdere resultatene og tenke mer som en forsker. Takk også til Dr. Wojciech Slawinski for å modellere prøvene mine med DISCUS. Resultatene var svært interessante, og det var forløsende å få god informasjon ut av ellers kaotiske data. Jeg vil også takke Nebojsa Milanovic, Hanne Boklund og Knut Overskeid for god stemning på kontoret, og særlig Nebojsa for å hjelpe til med AFM-bilder. Videre vil jeg takke min mor Marit Ballestad for uvurderlig korrekturlesning og min kjæreste Ragnhild Ødegård Skaugen for tålmodigheten. Resten av forskningsgruppa skal også ha takk for å alltid stille opp med erfaring, kompetanse, utstyr og entusiasme. Til slutt vil jeg takke forsker Dr. Reidar Lund for å ha lært meg SAXS og DLS.

Erik Glesne

Universitetet i Oslo, 1. juni 2015

2 Sammendrag

Opgaven omfatter studier av strukturelle og magnetiske egenskaper til materialer med lagdelt struktur i klassen lagdelte dobbelthydroksider (LDH). LDHer er lagdelte leirematerialer der det sitter vann og ladningsbalanserende anioner mellom lagene. Mange ulike kombinasjoner kationer med ulik ladning kan danne lagene, og LDHer har derfor en rekke interessante potensielle bruksområder.

Dette omfatter blant annet multifunksjonelle nanokompositter med både polymerer og andre lagdelte strukturer i kombinasjon med LDH har blitt produsert. Det er særlig verdt å nevne en nanokompositt der enkeltlag av stoffet TaS₂ plasseres imellom enkeltlag av den delaminerte LDH $\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33}$, og det resulterende materialet får samtidig superledning og magnetisk ordning ved 4K[1]. LDHer kan også brukes i «smarte medisiner» der virkestoffet tas opp i LDH-strukturen, og LDH beskytter og frigjør virkestoffer gradvis over lang tid. Andre potensielle bruksområder for LDHer er som absorbenter for å fjerne forurensende eller giftige anioner, og som katalysatormaterialer eller bæremateriale for katalysatorer[2]. LDH fungerer blant annet som katalysator i reaksjoner som katalyseres av basiske seter som finnes på LDH.

Formålet med oppgaven er å undersøke magnetiske egenskaper i de lagdelte strukturene til LDHer. Måten dette har blitt gjort på er ved å måle magnetismen med variasjoner i atomstrukturen, både når avstanden mellom lagene varierer og når den kjemiske sammensetningen gjør det. De studerte LDH leirene har todimensjonal karakter med magnetiske kationer innen lagene. Dette har gitt mulighet til å variere de magnetiske egenskapene ved substitusjon (endring av sammensetning) innen disse lagene, og ved at avstandene mellom lagene langs stableretningen (c-aksen) endres. Det siste er gjort ved å modifisere kjemien i mellomlaget, ved enten å endre mengde av absorbert vann eller endre typen av interkallert anion. Det var også meningen å studere magnetiske egenskaper for enkeltvise magnetiske flak som er løst ut av materialet og stabilisert i en suspensjon. Dette viste seg ikke mulig innen rammen av oppgaven. Imidlertid er magnetiske egenskaper studert for pulverprøver gjennom magnetiseringsmålinger (PPMS).

Studien har gitt flere interessante resultater. Magnetiseringsdataene viser tydelig at de studerte prøvene er antiferromagnetisk ordnet under ca 16K, og at stoffene omvandles helt eller delvis til ferromagneter i en sterkt magnetisk felt (9T) ved 4K. I noen av prøvene blir to spesielle fenomener observert: Flere av NiCr-prøvene som har lav krystallinitet har en ZFC-kurve som overstiger FC-kurven, og noen av disse viser såkalt sommerfugl-hysterese. Resultatene er interessante fordi de viser at dårlig krystalline LDHer kan ha egenskaper det er verdt å studere.

Det har lyktes å delaminere NiCr-LDH til kolloidal dispersjon. Denne har blitt karakterisert, og det er sannsynlig at nanopartiklene består av enkeltlag av brusitt-typen. Grunnen til at de magnetiske målingene inne ble gjennomført er at det finnes noen utfordringer ved å måle magnetismen til flytende prøver, herunder at det er viktig at det ikke er bevegelse i prøven.

For å bidra til å utvikle forståelsen av todimensjonale strukturelle fenomener har undersøkelser av strukturen til det steinsaltliknende dekomposisjonsproduktet til LDHer også vært et viktig formål med oppgaven. Strukturstudiene omfatter Rietveld-modellering av røntgendiffraktogrammer fra LDH-strukturer med ulike sammensetninger, og strukturer disse danner gjennom dekomponering. En metastabil steinsalt-liknende struktur dannes dersom CoAl dekomponerer under svært inert atmosfære, og litteraturen indikerer at denne strukturen i noen LDH-systemer kan være knyttet til en «hukommelses-effekt» der den lagdelte LDH-strukturen kan gjenoppstå fra det steinsalt-liknende oksidet når vann tilsettes. Denne dekomponerte strukturen er undersøkt for å påvise anisotropi i sammenlikning med en lik struktur fremstilt fra en intermediær isotrop spinellfase. Det har blitt rapportert at CoAl ikke regenererer, men steinsaltstrukturen etter dekomposisjon er den samme som for MgAl som kan regenerere.

Regenerering av leire har potensiale til å brukes i CO₂-fangst eller absorpsjon av andre anioner som dekomponerer til flyktige specier. CO₂ fangst og sykling av LDH-systemer ved absorpsjon-desorpsjon gjennom reinterkalering er omtalt i litteraturen. Desorpsjonen foregår under He-flow. Styrken til LDHer i sammenlikning med andre materialer for CO₂-fangst er at LDHer har den beste stabiliteten under sykling, og at effektiviteten øker når atmosfæren er vannholdig[3]. Regenerering kan gi en annerledes måte å sykle LDHer på, ved at anionene etter de har blitt tatt opp i strukturen kan dekomponeres termisk til flyktige specier, så materialet kan sykles til gjentatt bruk. Denne mekanismen kan gi andre fortrinn enn absorpsjon-desorpsjonsmekanismen, som at CO₂ frigis i uforynnet form under oppvarming.

Innhold

1	Forord	I
2	Sammendrag	III
3	Innledning.....	1
3.1	Utviklingen i forståelsen av LDH-strukturene	1
3.2	Om lagdelte strukturer	3
3.2.1	Fyllosilikater.....	3
3.2.2	Dichalcogenider	5
3.2.3	Sjiktstrukturen til innskuddsmetalloksidet $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5
3.3	Krystallstruktur til LDH-forbindelser	7
3.3.1	Vertsstrukturen bestående av brusittlag	7
3.3.2	Gjestene i LDH-strukturen	9
3.4	Potensielle bruksområder for LDH-er.....	10
3.5	Skisse til eksperiment for strukturanalyse av steinsaltstruktur	11
3.5.1	Framgangsmåte i ekperimentet	12
3.5.2	Strukturen til spineller (AB_2X_4)	12
3.6	Formål og rammer for oppgaven	13
4	Metoder og teori	15
4.1	Modifisering av syntetiserte LDH-prøver	15
4.1.1	Delaminering	15
4.1.2	Reinterkalering (ionebytting)	16
4.1.3	Varmebehandling og regenerering	16
4.2	Karakteriseringsmetoder.....	19
4.2.1	Termogravimetrisk analyse med kalorimetri	19
4.2.2	Atomic Force Microscopy - AFM	20
4.2.3	Dynamisk lysspredning - DLS.....	20
4.2.4	Optisk spektroskopi.....	21
4.3	Magnetisme.....	22
4.3.1	Magnetiske effekter	22
4.3.2	Magnetisk moment	23
4.3.3	Curie-Weiss-loven.....	23
4.3.4	Magnetisk ordning: Exchange og superexchange	25
4.3.5	Goodenough-Kanamori-reglene.....	26

4.4	Krystallstrukturer.....	28
4.4.1	Translasjonssymmetri beskrives med gitter.....	28
4.4.2	Rotasjonssymmetri beskrives med motiv	29
4.4.3	Uorden i lagene - polytypisme	30
4.5	Diffraksjon	31
4.5.1	Braggs lov	31
4.5.2	Strukturfaktoren.....	33
4.5.3	Utslukning.....	34
4.5.4	Pulverdiffraksjon	35
4.5.5	Rietveldtilpasning	35
4.5.6	Lorentz faktor	36
4.5.7	Diffus spredning.....	37
4.5.8	Pardistribusjonsanalyse.....	37
4.5.9	SAXS.....	37
5	Eksperimentelt	39
5.1	Syntesemetoder	39
5.1.1	Ureametoden	40
5.1.2	Kopresipitasjon.....	40
5.1.3	Inert kopresipitasjon	42
5.2	Modifikasjon av LDH etter syntese.....	43
5.2.1	Hydrotermal behandling	43
5.2.2	Delaminering	43
5.2.3	Hydrering og dehydrering av nitratprøve.....	43
5.2.4	Syntese av spinellfaser og steinsalt-liknende faser.....	44
5.3	Karakterisering	45
5.3.1	Magnetiske målinger	45
5.3.2	Røntgendiffraksjon	45
5.3.3	<i>In-situ</i> synkrotrondiffraksjon	46
5.3.4	Atomic Force Microscopy.....	46
5.3.5	Termogravimetri.....	46
5.3.6	Lysspredning.....	47
6	Resultater	48
6.1	ICP-OES	48
6.2	CoAl-LDH Rietveldtilpasning.....	48

6.3	Celleparametere i NiCr	50
6.4	Dekomposisjonsprodukter og steinsaltstruktur	50
6.4.1	Temperaturvariabel <i>in-situ</i> synkrotrondiffraksjon	50
6.4.2	Reproduksjon av syntese av steinsaltstruktur <i>ex-situ</i>	51
6.4.3	Rietveldforfining av steinsaltstrukturer	52
6.4.4	Syntese av intermediær spinell	54
6.4.5	Steinsaltstruktur fremstilt ved resuksjon av spinell	57
6.5	Termogravimetrisk målinger	58
6.6	Magnetiske målinger	61
6.6.1	Paramagnetisme i CoAl-CO ₃	62
6.6.2	Påvirkning av krystallinitet og substitusjonsgrad på magnetisering	63
6.6.3	Avvik i dataene	64
6.6.4	NPD-målinger	65
6.7	Kolloidale suspensjoner	66
6.7.1	SAXS	66
6.7.2	DLS	68
6.7.3	AFM	69
7	Diskusjon	71
7.1	Optisk spektroskopi	71
7.2	LDH Struktur	73
7.2.1	Tilfeldig ordning som følge av ioneradius	73
7.2.2	Celleparametere i LDH-prøvene	73
7.2.3	Hydrotermal behandling og struktur	74
7.2.4	Utvivelse av c-akse etter hydrering av NiCr-prøven	75
7.2.5	Pardistribusjonsanalyse	76
7.3	Magnetiske egenskaper	78
7.3.1	Bestemmelse av vanninnhold med TGA	78
7.3.2	Initiell bearbeiding av data	78
7.4	Magnetiske funn	80
7.4.1	Paramagnetisme i CoAl-LDH	80
7.4.2	Fenomenet der ZFC overstiger FC	81
7.4.3	Endret kritisk temperatur for ulik c-akselengde	81
7.4.4	Data fra kolloiden	83
7.5	Strukturer i dekomposisjonsproduktet fra LDH	84

7.5.1	Temperaturvariabel <i>In-situ</i> synkrotrondiffraksjon.....	84
7.5.2	Beskrivelse av steinsaltstrukturen og dekomposisjonsprosessen	86
7.5.3	Syntese av «Varm Steinsaltstruktur» fra spinell	90
7.5.4	Sammenlikning av steinsaltstrukturene fra ulike syntese.....	92
8	Konklusjon	94
9	Videre arbeid	95
10	Referanser	96

3 Innledning

I denne delen vil forskningsområdet for oppgaven, klassen materialer kalt lagdelte dobbelthydroksider (LDH), bli presentert. LDH er lagdelte forbindelser, det vil si sjiktmaterialer også betegnet leirer. Blant leire-liknende materialer, en klasse som domineres av fyllosilikater, er det vanligvis slik at sjiktene bærer negativ ladning som balanseres av kationer i mellomlagene. LDH leirer avviker fra dette ved at lagene i strukturen bærer den positive ladningen, mens gjeste-ionene mellom lagene er negative. Dette åpner for en annerledes interkalasjonskjemi.

Først kommer historien om hvordan beskrivelsen av strukturen og kjemien i LDH har utviklet seg siden oppdagelsen av klassens stamfar hydrotalsitt i 1842. Deretter beskrives strukturen til tre andre klasser lagdelte materialer og hvordan strukturen i disse gir opphav til spesielle egenskaper. De tre klassene omfatter fyllosilikater, dichalcogenider og lagdelte innskuddsmetalloksider. At akkurat disse lagdelte klassene presenteres skyldes at de har mye til felles med LDH både i struktur og i funksjonelle egenskaper. Ruddlesden-Popper-faser, Zintl-faser, grafitt, CdI₂ og noen få andre lagdelte strukturer er utelatt fordi de ikke er like egnet til å illustrere relevante poenger. Både presentasjonen av historien til LDH, og beskrivelsen av de andre lagdelte materialene er ment å plassere LDH i kontekst.

Videre presenteres selve LDH-strukturen. Mot slutten blir en framgangsmåte for å utforske en struktur knyttet til regenerering skissert. I dette eksperimentet vil en struktur kalt spinell dukke opp, og denne beskrives kort. Helt til slutt i kapitlet presenteres målet med oppgaven som i korthet omfatter å utforske de magnetiske egenskapene til to LDH-strukturer og utføre eksperimentet som utforsker to steinsaltstrukturer.

3.1 Utviklingen i forståelsen av LDH-strukturene

Mineralet hydrotalsitt ble oppdaget i 1842 i en prøve fra Snarum i Norge [4]. Mineralet har morfologi i form av forvridd plater eller en fibrøs masse, og males lett til pulver. Det som i dag kalles hydrotalsitt gikk lenge under flere navn, og det var uklart om CO₃²⁻ var en integrert del av strukturen eller bare forelå gjennom en forurensning. I 1915 greidde Manasse å finne den kjemiske formelen Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃]*4H₂O som brukes den dag i dag. Mineralet ble karakterisert med røntgendiffraksjon i 1941. Da ble det funnet to ulike strukturer med ulike celleparametere, en med a=3,065Å c=23,07Å og en annen med a=3,06Å og c=15,34Å, her angitt i det heksagonale krystallsystemet. Det tilsvarende volumet definerer den minste repeterende enheten til en krystall, kalt enhetscellen, og beskriver hele den ideelle strukturen utvetydig [5], se kapittel 4.5 Diffraksjon. De to ulike strukturene som ble funnet i prøven av det som til da hadde blitt kalt hydrotalsitt, ble etter dette delt i to nye mineraler som fikk betegnelsene rombohedral hydrotalsitt og heksagonal manasseitt. Strukturen består av lag med

karbonat og vann imellom seg, som vist i Figur 4. I den heksagonale strukturen er det 7,67Å mellom lagene, mens i den rombohedral strukturen er avstanden 7,69Å. Forskjellen i avstanden mellom lagene er altså svært liten. Diffraktogrammene fra de kompliserte strukturene hydrotalsitt og manasseitt var også dårlige, og ga lite annen informasjon enn gitterkonstantene a og c. På grunn av dette var atomarrangementet i enhetscellen i stor grad ukjent, og en strukturmodell der de to ulike kationene Mg og Al satt i separate lag over hverandre ble brukt helt frem til slutten av 60-tallet. Denne «dobbeltsjikt-modellen» ble forkastet etter diffraksjonsstudier der Allmann og Taylor så på enkrystaller av hydrotalsitt i henholdsvis 1967 og 1973[6, 7]. Disse studiene viste at Al erstattet Mg substitusjonelt i brusittliknende enkeltlag. Kort etter ble de to mineralene manasseitt og hydrotalsitt slått sammen igjen til to polytyper av mineralet hydrotalsitt slik det hadde vært før 1941[2, 8]. Polytypisme beskriver hvordan heksagonalt tettpakkede lag er stablet og beskrives i kapittel 4.4 Krystallstrukturer. I tillegg viste Allmann at pyroauritt og sjögrenitt har den samme strukturen som henholdsvis strukturene hydrotalsitt og manasseitt, bare med den forskjell at Fe^{3+} inngår istedenfor Al^{3+} [6]. Dette var et viktig steg mot å se mineraler med lik struktur i sammenheng, selv om den kjemiske sammensetningen er ulik. Gjennom tidene har atomstrukturene til mange mineraler blitt beskrevet, og atomstrukturer man trodde var ferdig beskrevet har seinere blitt beskrevet mer nøyaktig og så splittet opp i separate strukturer. Et eksempel er hvordan mineralet manasseitt ble adskilt fra hydrotalsitt som en separat struktur i 1941. Til slutt har det blitt veldig mange separate mineraler med mer eller mindre subtile variasjoner, og en har funnet det hensiktsmessig å bruke paraplytermer slik som LDH for grupper av liknende mineraler.

Helt siden 1924 har det blitt syntetisert hydrogeneringskatalysatorer av ikke-edle metaller ved kopresipitasjon. I ettertid har dette vist seg å være lagdelte dobbelthydroksider (LDH)[2]. Under studier av disse katalysatorene i 1971, ble Miyata den første som påpekte likheten med naturlig hydrotalsitt. Han kalte dem etter dette hydrotalsittliknende, og etablerte sammenhengen mellom strukturene til katalysatoren og mineralet slik man finner det i naturen. Miyatas og Allmanns arbeid er sentralt i å utvikle begrepet LDH som i dag omfatter naturlige og syntetiske materialer som har en bestemt atomstruktur med brusittlag. Klassen inneholder et tyvetalls tidligere distinkte naturlige mineraler, og strukturelt beslektede syntetiske materialer med mange kombinasjoner av kationer og anioner. LDH som begrep ble først brukt i 1982 i et paper om 2LiAl-LDH, og deretter i 1986 i et paper om 2ZnCr-LDH[REF].

Miyata var i 1980 den første som rapporterte om fenomenet regenerering [9]. Han dekomponerte en MgAl-LDH til en MgO-liknende struktur, og påviste at aluminium er faststoffoppløselig i dette oksidet når det dannes ved temperaturer mellom 500 og 700°C. Han demonstrerte så at om dette stoffet legges i vann, vil LDH-strukturen gjenoppstå spontant eventuelt. Noen LDH-er må også

varmebehandles. Dette er et interessant fenomen det har blitt forsket mye på siden. I år 2000 åpnet et nytt felt inspirert fra vanlige silikatleirer da delaminering av LDHer ble demonstrert for første gang.

3.2 Om lagdelte strukturer

Lagdelte kjemiske atomstrukturer kan defineres som materialer der bindingene er svakere i en av de tre romlige retningene. Typiske egenskaper for lagdelte materialer er rask diffusjon av en type atomer eller molekyler som følge av at disse er bundet løst mellom lagene i strukturen. I slike strukturer kalles lagene «verten» eller «vertsstrukturen», mens de mobile atomene eller molekylene kalles «gjester». Kjemiske reaksjoner som involverer fjerning eller endring av gjestene, mens verten er forholdsvis uendret, kalles interkaleringsprosesser. Det er mye interkalasjonskjemi i moderne batterier der både katoden og anoden har lagdelt atomstruktur. Mekanisk sett er lagdelte materialer ofte bløte, med mulighet for glidning under skjærkrefter i den retningen der de kjemiske båndene er svakere. Derfor brukes noen av disse materialene som smøremiddel. Eksempler på lagdelte materialer er fyllosilikater, dichalcogenider, Ruddlesden-Popper-faser, Zintl-faser, grafitt og noen lagdelte innskuddsmetalloksider.

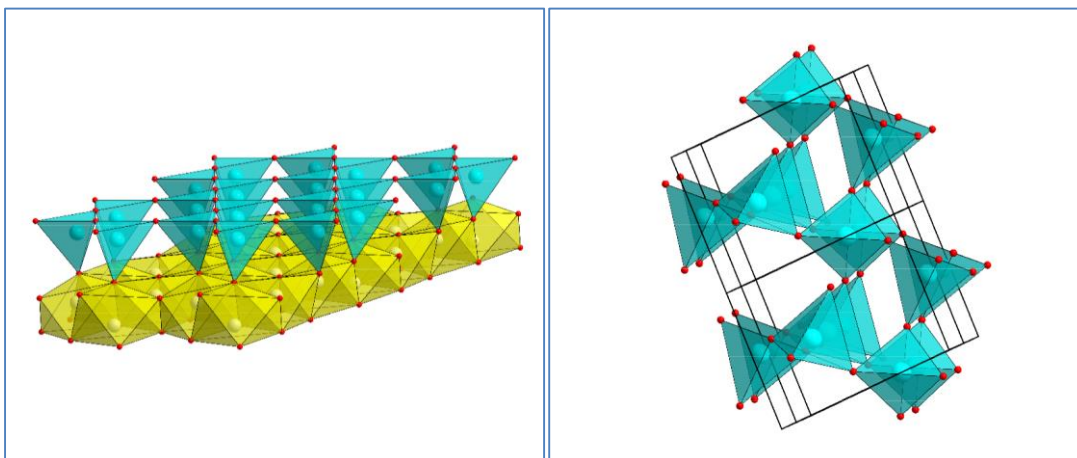
Noen fyllosilikater har svært aktiv interkalasjonskjemi, andre kan delamineres til enkeltlag og flere kan ta opp vann i strukturen. Alle disse egenskapene har de til felles med LDHer. Dichalcogenider viser magnetiske fenomener der den lagdelte strukturen er avgjørende for magnetismen, og kan kanskje informere analysen av LDH-materialene (Helmer Fjellvåg, muntlig meddelelse). Forskjellen fra LDHer er at de ikke tar opp vann. Magnetismen opprinner fra gjestene istedenfor verten, og interkalasjonskjemien er ikke saltliknende ved at elektrisk ladning er drivende. Den siste LDH-liknende strukturen som blir presentert er Na_xCoO . Det antas at hydrogenbindinger i denne strukturen kan påvirke elektronstrukturen til et materiale i betydelig grad[10]. I denne strukturen er vann en forutsetning for superledning. Koplingen er uventet fordi man har en oppfatning av at superledning krever ekstreme forhold og eksakt atomstruktur, mens vann ofte gir uorden i strukturer og forbindes med den miljø- og menneskevennlige grenen av kjemi «chimie douce» (som betyr myk kjemi).

3.2.1 Fyllosilikater

Av lagdelte strukturer er sjiktsilikater, kalt fyllosilikater, de vanligste. Blant stoffene i denne klassen finnes noen som kan bytte ut gjesteanionet slik som i LDHer, mens andre kan delamineres slik som LDHer. De første leirene som ble beskrevet, det vil si lagdelte materialer som tar opp vann, er i denne klassen.

I fyllosilikater danner silisium-oksygen-tetraedere todimensjonale nettverk ved at de deler tre av fire hjørner. Kvantstypen av silisiumoksid SiO_2 er nøytralt, og inntar en diamant-homeotyp struktur med tredimensjonalt tetraedernettverk der tetraederene som bygger opp strukturen deler alle sine fire

hjørner. De lagdelte atomstrukturene får en negativ ladning som følge av at kun tre av fire O-atomer deles for hvert SiO_4 -tetraeder. For å oppnå laddningsbalanse inngår derfor alkalie- og jordalkaliemetaller mellom lagene, og silikatlagene fungerer da som «vert». Kationgjestene danner lag med oktaedriske lokale omgivelser, og er i hovedsak koordinert til de O-atomene som ikke inngår i dannelsen av det todimensjonale nettverket av SiO_4 -tetraedere, samt ofte noe OH^- . De fyllosilikatene der det er ett lag gjester for hvert silikatlag kalles kationrike, mens de der hvert gjestelag har ett silikatlag på hver side – som en slags sandwich – kalles kationfattige. Figur 1 viser oppbyggingen av ett lag av det kationrike fyllosilikatet krysotil $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ bedre kjent som asbest, sammenliknet med krystallstrukturen til kvarts SiO_2 . I kvarts er alle oksygenatomene bundet til to silisiumatomer, og strukturen er tredimensjonal. I krysotil danner tetraederene et todimensjonalt lag, mens det fjerde O-atomet i SiO_4 -tetraederene er bundet til magnesiumatomer som nøytraliserer ladningen. Si-tetraedernettet og Mg-oktaedernettet har litt ulik bindingslengde, og det oppstår spenninger i lagene som ruller dem opp til asbestfibre som blant annet er skadelig for lunger [5].



Figur 1: Den lagdelte strukturen til Krysotil (ICSD 77747) til venstre, hvor ett av fire O-atomer kun er bundet til ett Si atom. Mg sitter i midten av de gule oktaederene, mens Si sitter i de blå tetraederene. Til høyre er den romfyllende strukturen til Kvarts (ICSD 67121) der alle O-atomer er bundet til to Si-atomer.

Et eksempel på et kationfattig fyllosilikat er muskovitt (kråkesølv). Selv om både asbest og kråkesølv er lagdelte mineraler kan de ikke kalles leirer fordi det ikke finnes plass i strukturen for interkalering av andre species som vann [5]. Leirer, som for eksempel talk, har andre egenskaper. Dette skyldes at vannets O-atom koordineres til kationene fordi vannmolekylet kan rotere fritt om M-O bindingen, og dette gir betydelig uorden i strukturen. Talkkrystallene er ofte svært små. De lagdelte silikatleirene er svært mye brukt som adsorbenter, da gjerne i form av ionebyttere.

Leirer som er bygget av silisium og oksygen kalles kationiske leirer, og er en undergruppe av fyllosilikater. Grunnen til at de kalles kationiske er at gjestene har positiv ladning. I LDHer har gjestene alltid negativ ladning, men ellers oppfører de seg ganske likt som de kationiske leirene. For å

understreke dette blir LDHer ofte kalt anioniske leirer. En viktig forskjell i egenskapene til anioniske og kationiske leirer er imidlertid at de vanligste fyllosilikatene har p-blokkkjemi. Det vil si at det bare er p- og s-orbitalene som er viktige for kjemien. En konsekvens av dette er at strukturene må oppfylle den generelle 8-N-regelen [5], som krever at elektronskall fylles opp til edelgasskonfigurasjon. Dette fører til at alle elektroner opptrer i par i fylte orbitaler. De fleste silikater er derfor diamagnetiske. Det er mulig å inkorporere innskuddsmetaller i fyllosilikater [11], men disse vil sitte i en matriks av Si og Al, og ikke ha langtrekkende magnetisk ordning.

Det skal også nevnes at fyllosilikater kan ha inspirert forsøkene på å delaminere LDHer. Delaminering av kationiske leirer er velkjent, og kan utføres i vann[12, 13]. Gillespitt, med gjester av Ca og Cu («egyptisk blått»), er et interessant eksempel på en leire som delaminerer til nanometertynne flak når det legges i vann. Som navnet antyder ble dette stoffet brukt som pigment i oldtiden[14].

3.2.2 Dichalcogenider

Dichalcogenidene har sammensetning MX_2 der M er et innskuddsmetall, (Cr, V, Nb og Ta) og X er chalcogenid, definert som grunnstoffene i gruppe 16 unntatt oksygen. Strukturen inneholder ofte innskuddsmetaller, og da kan materialet ha magnetiske egenskaper. Den lagdelte strukturen fører til at magnetismen får en lagdelt karakter[15].

At chalcogenider binder seg lett til innskuddsmetaller kan forstås kvalitativt gjennom Hard-Soft-Acid-Base-modellen (HSAB), fordi alle chalcogenidene er bløte syrer og alle d-metallene er bløte baser. Stoffene har likevel en betydelig interkalasjonskjemi, der elektrondonorer som nitratforbindelser eller basiske metaller fungerer som gjester [15]. Gjestene kan foreligge i ordnede arrangementer, ikke bare i geometriske mønstre mellom lagene (xy-ordning). I tillegg kan de ordne seg ved å bare befinne seg i annethvert eller tredjehvert mellomlag (z-ordning).

Den magnetiske ordningen kan gi ferromagnetisk ordning innad i lagene, og antiferromagnetisk ordning fra et lag til det neste. I tillegg kan spinnene ordnes både parallelt med lagenes plannormal slik at de stikker opp av lagene, og normalt på plannormalen slik at spinnene ligger langs lagene. Magnetismen i dichalcogenider kan ha litt ulikt opphav. I dichalcogenidene oppstår de magnetiske egenskapene i samspill mellom gjesteionene og kationene som bygger vertslagene[15]

Dichalcogenidene kan ikke betegnes som leirer, fordi de ikke tar opp vann i strukturen. Dette skyldes at vann er for polart, eller for å videreføre HSAB-resonnementet fra tidligere; det er for hardt. Dette, ved siden av at magnetismen oppstår i gjestelagene, er det som skiller disse materialene fra LDHer.

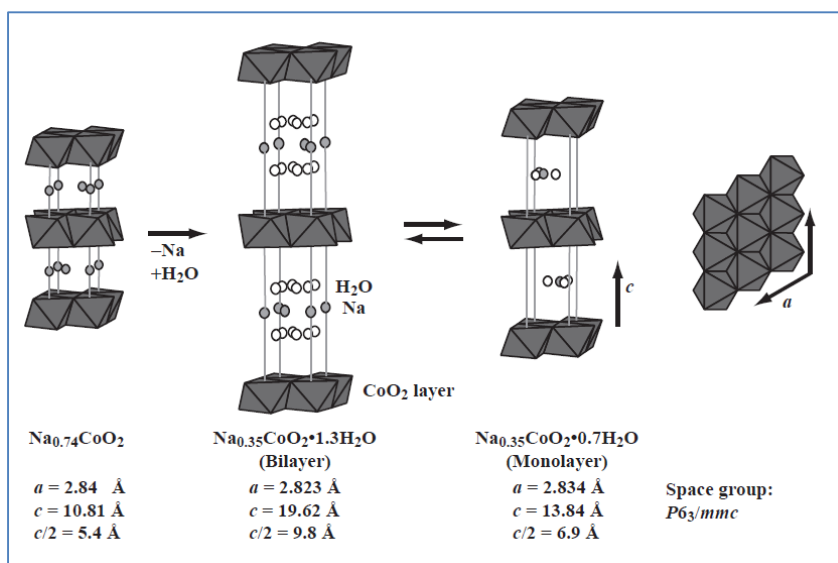
3.2.3 Sjiktstrukturen til innskuddsmetalloksidet $Na_xCoO_2 \cdot H_2O$

Dette stoffet har mye til felles med dichalcogenidene, men fordi det er et oksid betraktes dette separat. På grunn av oksygenomgivelsene inneholder strukturen også vann i strukturen, noe som er umulig for

et dichalcogenid. Denne strukturen minner svært mye om en LDH. Ved å sammenlikne Figur 2 og Figur 4 (side 8) blir dette tydelig.

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ er en nylig oppdaget struktur som har høytemperatur superledning med kritisk temperatur 5K. Strukturen består av CoO_2 i form av todimensjonale brusittlag med Na og H_2O imellom lagene[10]. Høytemperatur supraledning i anisotrope materialer har særlig blitt studert i La_2CuO_4 der kobberet sitter i lag som er 0,66nm fra hverandre, og det spekuleres i om mekanismene i de to systemene Na_xCoO_2 og La_2CuO_4 er relatert[16]. I tillegg har Na_xCoO_2 også ferromagnetisk ordning ved lav temperatur, før det gjennomløper en faseomvandling til superleder. Stoffet går rett fra den magnetisk ordnede til den superledende tilstanden.

Fasen opptrer i en dehydrert form ($\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$), i en hydrert form med to vannmolekyler for hvert Na-atom ($\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$) og i en hydrert form med fire vannmolekyler for hvert Na-atom ($\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$). Trolig er det korrekt å betrakte disse som ulike, men beslektede faser. I typen med bare to vannmolekyler per natriumatom synker den kritiske temperaturen drastisk. I $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ ligger Na og H_2O i ett lag mellom CoO_2 -lagene, mens i $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3$ ligger H_2O i to lag over og under Na-laget, som vist i Figur 2. Det interessante med dette materialet er at det har egenskaper som er helt avhengig av interkalering av vann. Begge de hydrerte strukturene har separasjon av CoO_2 -lagene som er større ($>0,69\text{nm}$) enn separasjonen som skal til for å gi superledning i velkjente La_2CuO_4 (0,66nm), men bare den ene har superledning. Dette indikerer at H_2O spiller en rolle i superledningen utover å forsterke den anisotrope karakteren i materialet ved å holde lagene langt fra hverandre [16].



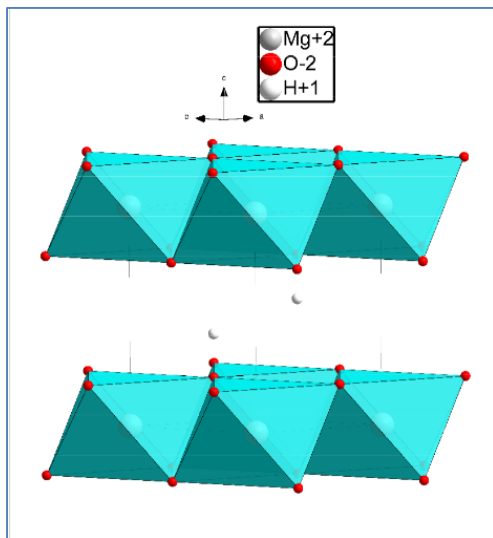
Figur 2: De tre strukturene av Na_xCoO_2 med ulike mengder vann mellom lagene. Hentet fra [16].

Na_xCoO_2 illustrerer at lagdelte materialer med mulighet for hydrering og interkalering kan by på overraskelser, og derfor er vel verdt å studere. En viktig forskjell mellom LDH-er og Na_xCoO_2 er at gjestene i en LDH kommer inn mellom lagene for å balansere ladning, mens de i Na_xCoO_2 kommer inn for å avgi elektroner.

3.3 Krystallstruktur til LDH-forbindelser

3.3.1 Vertsstrukturen bestående av brusittlag

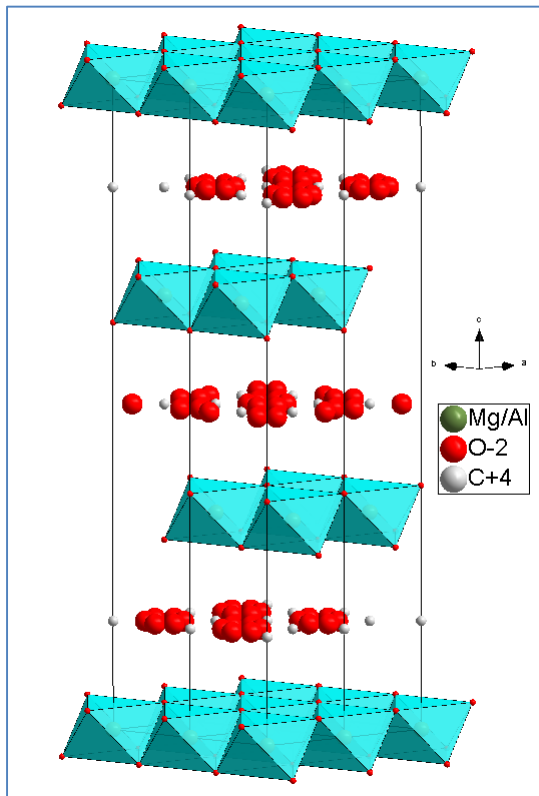
Lagdelte dobbelhydroksider (LDH) er en klasse stoffer som har samme struktur som mineralet hydrotalsitt med kjemisk formel $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$. I LDH-er kan imidlertid Mg og Al erstattes av en rekke andre di- og trivalente kationer såfremt størrelseskrav er oppfylt (oktaedrisk koordinasjon). I tillegg kan karbonat erstattes av andre organiske og uorganiske anioner. Strukturen til LDH-er kan best beskrives med utgangspunkt i strukturen for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ slik som vist i Figur 3. De enkeltvise lagene består av kantdelende $\text{Mg}(\text{OH})_6$ -oktaedre.



Figur 3: Brusittstrukturen ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), med lag av oktaedre som deler kanter. Hydrogenatomer stikker rett opp av lagene over oksygenatomene, og utgjør OH-gruppene.

I hydrotalsitt er en fjerdedel av de divalente Mg-posisjonene til brusitt fylt med trivalent aluminium. Dette gir positiv ladning i laget. Ladningen må kompenseres for få et nøytralt stoff, og i hydrotalsitt gjøres dette ved at negativt ladet karbonat inngår mellom de positive lagene. Den kjemiske formelen til hydrotalsitt noteres vanligvis som $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{\text{n-}})_{x/n} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Denne formelen vil også bli brukt i denne oppgaven. Hydrotalsitt har etter denne konvensjonen substitusjonsgrad $x=25$, og angis som $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$. I tillegg til denne formelen hender det at sammensetningen noteres på kortform med kationratio $(1-x)/x$, kationspecier og type anion. En ren hydrotalsitt noteres på denne måten som $3\text{MgAl}-\text{CO}_3$. Strukturen til en hydrotalsittliknende LDH er illustrert i Figur 4. I figuren er koordinasjonspolyedrene til kationene fremstilt i lyseblått. Hydrogen synes ikke i strukturen fordi

krystalldatafilen er bestemt med XRD som ikke ser svært lette grunnstoffer. Det er verdt å merke seg at LDH har tre brusittlag i enhetscellen, mens brusitt bare har to. Dette skyldes ulik stabling.

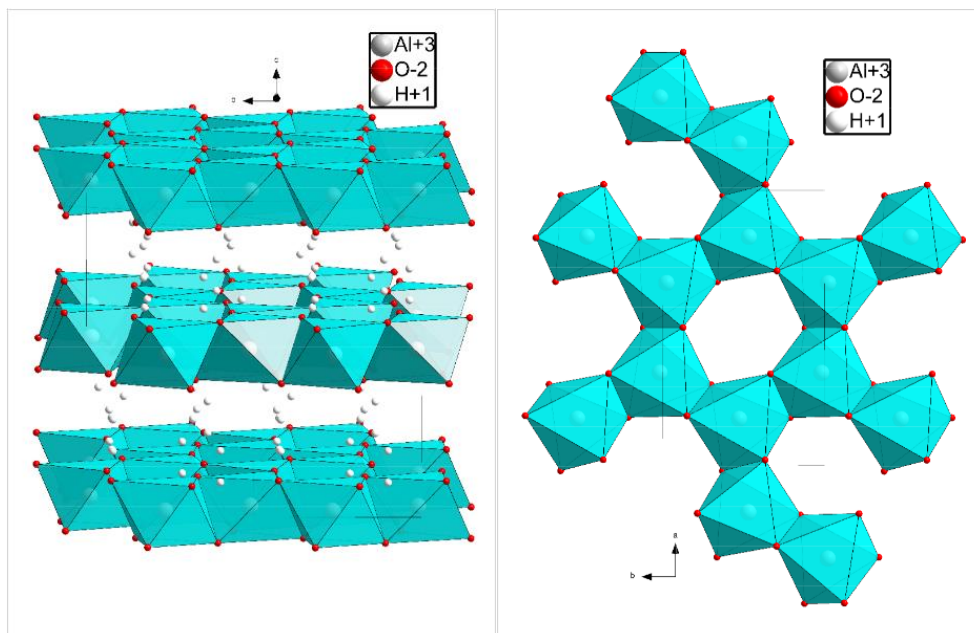


Figur 4: Strukturen til hydrotalsitt (ICSD 172994) med tre lag i enhetscellen. Oksygen opptrer tilsynelatende i grupper på seks, men dette indikerer bare en tilfeldig plassering redusert til romgruppens symmetri. Disse oksygenposisjonene har lav okkupasjonsfaktor

LDH dannerer stabile faser, med stor kjemisk fleksibilitet. Det fører også til at andelen treverdige kationer kan avvike fra hydrotalsittsammensetningen der $x=0,25$. Litteraturen viser at substitusjonen av M^{3+} ligger i intervallet $0,15 < x < 0,4$ [17]. Substitusjonsgraden påvirker strukturen på to måter; a-aksens og c-aksens lengde. A-aksen endres fordi kationenes ionestørrelse er ulik. Samtidig vil ladningstettheten i brusittlagene, og dermed konsentrasjonen av de ladningskompenserende gjestene, øke med økende substitusjonsgrad x . Dette har en direkte innvirkning på c-gitterkonstanten.

Kationordning er kjent for noen LDHer. Det er blant annet en klasse LDHer med enverdige og treverdige kationer, fremst blant disse LiAl-LDH, som har veldefinert kationordning[18]. Disse variantene kan sees på som et derivat av $Al(OH)_3$ gibbsitt. Også gibbsittstrukturen består av enkeltlag bygget opp av kantdelende oktaedere. Imidlertid er hvert tredje oktaeder tomt, slik at laget fremstår som et ordnet arrangement av fulle og tomme oktaedere, se Figur 5. Gibbsitt kan omdannes til en LDH ved å la et salt interkalere i strukturen, for eksempel $LiNO_3$, $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ eller $Zn(NO_3)_2$. Kationet i det interkalerte saltet vil da plassere seg i de tomme oktaederhullene, mens NO_3^- vil inngå som ladningsbalanserende gjest imellom lagene[19]. Gjennom denne syntesemetoden oppnås en type LDH

med ordning av kationene. Denne LDHen er ikke hydrotalsittliknende, men får en superstruktur som gjør at enhetscellen må bli større for å beskrive ordningen av kationene. Generelt vil ikke kationene nødvendigvis ordne seg, selv om sammensetningsforhold er optimalt for kationordning, for eksempel 1 : 3 eller 1 : 2. Tendensen til ordning bestemmes av hvor like de aktuelle kationspeciene er. Dersom størrelse, elektronegativitet, valens og foretrukket koordinasjonstall for to ulike typer atomer er liknende, vil en substitusjonell faststoffoppløsning kunne oppstå der atomene sitter tilfeldig fordelt. I gibbsitt-LDHene vil ordningen være nedarvet gjennom strukturelle føringer knyttet til forløpermaterialet. I LiAlFe-CO_3^{2-} substituerer Fe tilfeldig for Al, mens Li okkuperer ordnede oktaederposisjoner [20]. Dette illustrerer hvordan Fe og Al er like, mens Li og Al er for ulike for substitusjonell faststoffoppløselighet[21]. I denne oppgaven vil de studerte forbindelsene ha LDH-struktur med tilfeldig plassering av kationene.



Figur 5: Gibbsitt, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Projisert fra siden slik at brusittlagene trer frem (venstre), og rett ovenifra slik at hullene i lagene blir tydelige (høyre). Gibbsitt kan gi opphav til en ordnet LDH ved at disse hullene fylles med M(II) .

3.3.2 Gjestene i LDH-strukturen

Det er svært mange forskjellige anioner som kan inngå mellom lagene i en LDH. Både organiske anioner, uorganiske anioner, komplekse metallklustere ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)³⁻ og det kationfattige fyllosilikatet kloritt er brukt[2]. Noen gjester kan gi materialet helt nye egenskaper, som for eksempel reversibel utvidelse av enhetscellen når gjesten ved en bestemt temperatur endrer posisjonen for et H-atom (en form for strukturell «pusting»; breathing effect)[22]. I tillegg til ladningsbalanserende gjester, er det vannmolekyler imellom lagene som bidrar til hydrogenbindingene mellom lagene og gjestene. Vanninnholdet kan variere mye, og påvirkes blant annet av substitusjonsgrad x og luftfuktighet, og mellom ulike LDHer.

Gjesten som gir den mest stabile LDH-strukturen er CO_3^{2-} . Karbonat har en stor negativ ladning, og er planart trigonalt. Dette fører til at en relativt liten mengde karbonat kan gå inn mellom lagene og nøytralisere lagenes positive ladning, og den lave konsentrasjonen av karbonatgruppene gjør at de steriske vekselvirkningene dem imellom er små. Samtidig kan de planare karbonatgruppene ligge flatt imellom brusittlagene. Kombinert med den høye ladningstettheten gir dette en svært gunstig Coloumb-stabilisering. I tillegg er et lite gjesteanion og den resulterende tette strukturen termodynamisk gunstig fordi enhetscellens volum reduseres.

Et annet mye brukt ladningsbalanserende gjesteion er nitrat. Det er trigonalt planart slik som karbonat, men har halvparten av ladningen. Det tilsier at konsentrasjonen for å nøytralisere lagenes positivladning må være dobbelt så stor som når karbonat er anionet. Litteraturen viser at de steriske vekselvirkningene på et tidspunkt blir så store at nitrationsene reiser seg på høykant istedenfor å ligge flatt mellom lagene[17]. Krystalliniteten til nitratleirene er lavere enn karbonatleirene, det vil si at gjennomsnittlig krystallstørrelse er mindre. Dette skyldes trolig at nitratgruppene noen steder kan reise seg litt, og at laget med gjester får ujevn høyde. Under syntese og oppbevaring av ikke-karbonholdige LDHer må dette skje i CO_2 -fritt slik at ikke karbonat erstatter nitrat og danner en mer stabil struktur. Hvis ikke blir resultatet såkalt reinterkalering av karbonat, dvs en ionebyttingsreaksjon.

3.4 Potensielle bruksområder for LDHer

LDHer er lovende i forbindelse med gassreaksjonskatalysatorer, både som selve katalysatoren og som forløpere til metalloksidkatalysatorer med stor overflate. Dette skyldes at de dannes ved utfellingsreaksjoner og har lav partikkelstørrelse. Som nevnt tidligere er katalyse den eldste grenen av forskningen på LDH. I forbindelse med disse bruksområdene er det viktig å kontrollere dekomposisjonsproduktene til LDHen. Noen studier viser dessuten bedre egenskaper i enkelte LDH-katalysatorer etter regenerering[23].

LDHer ventes å inngå i nanokompositter med både polymerer og andre lagdelte materialer. Delaminering er nøkkelen til å få en kjemisk blanding av komponentene slik at . Her kan LDHen gi bedre mekaniske egenskaper, men man kan også forestille seg mer eksotiske multifunksjonelle produkter fra slik forskning, som for eksempel magnetisk plastikk.

LDHer kan videre brukes til å absorbere og uskadeliggjøre en rekke problematiske anioner ved ionebytting. Dette gjelder blant annet AsO_4^{3-} som ikke bare er en akutt gift, men har kontaminert grunnvannet flere steder i verden og her gir kroniske skader [24]. Det er også blitt forsket på hvordan fosfat, PO_4^{3-} , som fører til eutrofiering av vassdrag kan absorberes i leire. En teknikk går ut på å lage en kjerne-skall-kompositt der superparamagnetiske partikler dekkes med leire for slik å kunne isolere absorbenten magnetisk fra vandig miljø. LDH har imidlertid selv potensiale for den samme magnetiske

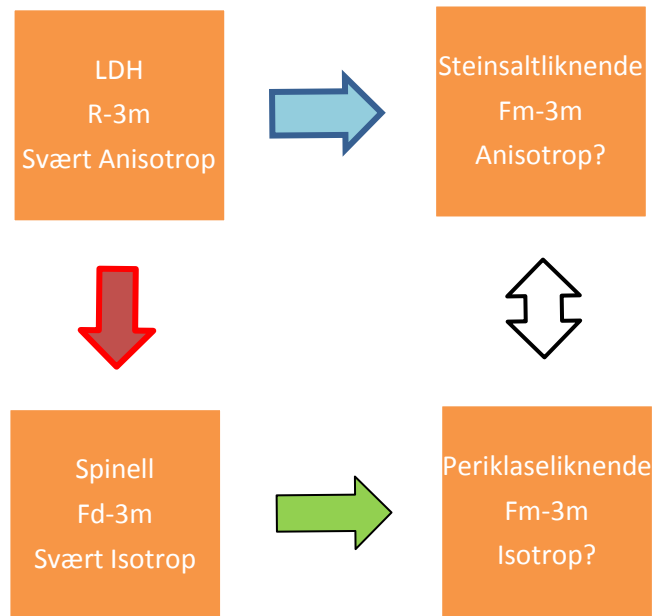
oppførselen, og kan erstatte den superparamagnetiske komponenten for enklere syntese [25-27]. Her er to av egenskapene i bruk samtidig; absorpsjon og magnetisme. LDH-er kan også fange opp klimagassen CO_2 i form av CO_3^{2-} . Siden CO_3^{2-} omdannes til CO_2 igjen og forlater strukturen ved høy temperatur, er det potensiale for å sykle absorpsjonsprosessen raskt ved hjelp av regenerering. Egenskapene som absorbent har LDH-ene til felles med fyllosilikatene, men på grunn av lagenes ladning vil ikke fyllosilikatene kunne absorbere de nevnte ionene.

Det forskes også på om LDH-er kan brukes i «smarte medisiner» ved å beskytte virkestoffet og slippe det fri gradvis[28]. Mange medisiner der virkestoffet har en negativ ladning kan interkaleres direkte i en LDH-vert. Andre virkestoffer kan «pakkes inn» i syklo-dextrin[29]. Der direkte reintekalering ikke er mulig, kan virkestoffet plasseres inn i strukturen ved å regenerere en kalsinert LDH i en løsning av det ønskede virkestoffet[29]. Deretter varierer det mye fra molekyl til molekyl hvor fort det slippes løs. Målet med slik forskning er at pasienter for eksempel skal kunne ta en pille i uka istedenfor hver dag.

3.5 Skisse til eksperiment for strukturanalyse av steinsaltstruktur

Regenerering er et attraktivt fenomen fordi det er en enkel måte å fjerne gjesteanionene på i tilfeller der disse dekomponerer til flyktige specier. Et mål er å fininnstille egenskapene for dekomponering og fullstendig regenerering. MgAl dekomponerer til steinsaltstrukturen ved relativt høy temperatur. Dette fører til at en eventuell industriprosess som benytter sykling vil bli for energiintensiv til å bli praktisk eller lønnsom. Imidlertid er dette det systemet hvor regenereringseffekten er mest robust. Den steinsaltliknende strukturen ser ut til å være en forutsetning for regenerering, og dette gjør denne strukturen interessant. Nedenfor skisseres et forslag til en fremgangsmåte som kan påvise særegenheter i den aktuelle steinsaltstrukturen som kan gi opphav til regenerering. Eksperimentet er gjennomført i denne oppgaven, se kapittel 3.6 Formål og rammer for oppgaven og kapittel 4.1.3 Varmebehandling og regenerering. Det er ingen klare svar i litteraturen på hvorfor den steinsaltliknende strukturen virker å være en forutsetning for regenerering. Eksperimentet er et forsøk på å fylle dette kunnskapshullet.

Det er mulig å tenke seg at regenerering av LDH-strukturen fra steinsaltstrukturen (Fm-3m) skyldes at det er en tendens i dette oksidet til at strukturen beholder noe todimensjonalitet. Bragg-refleksene i diffraktogrammer av steinsaltstrukturen tyder på at strukturen har mye defekter. Formålet med eksperimentet er å finne ut om defektene opptrer slik at strukturen får en karakter som minner om de lagene som er i den opprinnelige LDH-strukturen, for eksempel ved at defektene hovedsakelig opptrer i visse plan. I eksperimentet vil LDH bli omdannet til det steinsaltliknende oksidet på to ulike måter. Deretter skal resultatene sammenliknes. Gangen i eksperimentet er skissert i Figur 6.



Figur 6: Figuren viser strukturene som skal syntetiseres i eksperimentet (firkantene) og prosessene som forbinder dem (pilene). Blå pil angir dekomposisjon ved moderat temperatur, rød pil angir dekomposisjon ved høy temperatur, grønn pil angir reduksjon, og den hvite dobbelpilen symboliserer sammenlikningen mellom de to steinsaltstrukturen.

3.5.1 Framgangsmåte i ekwperimentet

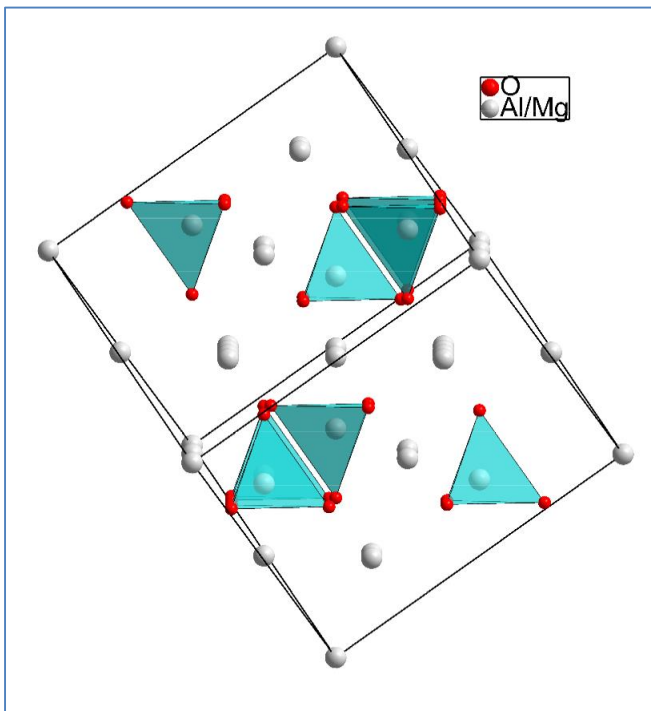
Først vil LDH-prøven bli behandlet ved moderat temperatur og dekomponert til et steinsaltliknende tertiært oksid. Deretter vil en spinellstruktur bli syntetisert ved høy temperatur med utgangspunkt i den samme LDHen, slik at nominell støkiometri beholdes. Ved høy temperatur overvinnes eventuelle kinematiske effekter som kan gi anisotropi i produktet. Denne isotrope spinellen blir redusert til en steinsaltliknende struktur gjennom termisk reduksjon[30]. Denne steinsaltliknende strukturen vil være like isotrop som spinellfasen den stammer fra. Dersom diffraktogrammet til oksidet dannet ved lav temperatur viser forskyvning i visse Bragg-reflekser eller andre systematiske avvik i forhold til oksidet dannet via høy temperatur, er det verdt å se om dette kan forklares med en todimensjonal tendens i den steinsaltliknende strukturen dannet ved lav temperatur.

3.5.2 Strukturen til spineller (AB_2X_4)

Ved høy temperatur ender systemet opp i en spinellstruktur. Denne fasen vil bli diskutert i kapittel 7 Diskusjon. Derfor beskrives også denne strukturen kort. Den konkrete temperaturen der spinellstrukturen dannes, varierer avhengig av kationene i reaktanten. Spinellstrukturen kan beskrives som et flatesentrert kubisk (FCC) oksygensgitter, der en åttendedel av tetraederhullene og halvparten av oktaederhullene er fylt med kationer [31]. I en oksygen-spinell må det være dobbelt så mange treverdige kationer som toverdige kationer for å opprettholde elektronøytralitet:

$$(+II)+2*(+III)-4*(-II) = 0$$

I en normal spinell er det et perfekt antall plasser og atomtyper slik at alle de divalente kationene sitter på alle tetraederposisjonene, mens alle de treverdige kationene sitter i alle oktaederposisjonene. Figur 7 viser strukturen til en spinell. Figuren er en projeksjon normalt på plannormalen til de heksagonalt tettpakkede (111)-planene for å tydeliggjøre hullfyllingen. Strukturen viser den normale varianten med alle Magnesium i tetraederplasser. Aluminium er i oktaederposisjoner, mens noen av O-atomene som er koordinert til disse Al-atomene ligger utenfor enhetscellen, og er ikke tegnet inn. Selv om oktaederene ikke er markert på figuren, kan den rombeliknende profilen til et oktaeder sett fra siden synes rundt Al-atomene ved midten av enhetscellen.



Figur 7: En enhetscelle MgAl_2O_4 (ICSD 1121473) projisert nær $\langle 1-10 \rangle$. Magnesiumatomene er omringet av tetraedriske koordinasjonspolyedre for tydelighet. De øvrige grå atomene er Aluminium.

I tillegg finnes invers spinell, eller magnetitttype struktur, der alle de treverdige ionene som får plass sitter i tetraederposisjon, mens resten sitter i oktaederhull. Denne strukturen er aritmetisk mindre elegant siden antallet atomer ikke passer perfekt inn i antallet posisjoner. Imidlertid er strukturen mer kjemisk elegant, fordi den gir oss den mest velkjente permanente magneten; ferritt.

3.6 Formål og rammer for oppgaven

Formålet med oppgaven er å undersøke to egenskaper i LDHer.

1. Magnetiske egenskaper i de lagdelte strukturene skal undersøkes.
2. Den steinsaltliknende strukturen som er en forutsetning for regenerering skal undersøkes.

Resultater fra forskning på dichalcogenidene viser at komplisert magnetisk ordning kan forekomme i lagdelte strukturer som ferromagnetisk kopling av spinnene innenfor lagene, og med antiferromagnetisk kopling fra et lag til det neste. Det er et mål å undersøke om dette er tilfelle også i NiCr-LDH og CoAl-LDH-systemene.

NiCr- og CoAl-prøvene er målt med følgende tre instrumenter: røntgen pulverdiffraksjon (en. X-Ray Diffraction - XRD) for strukturbestemmelse, magnetisk målesystem (en. Physical Properties Measurement System – PPMS) for magnetisk karakterisering og termogravimetri med kalorimetri (en. Thermo-Gravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry – TGA-DSC) for å bestemme vanninnhold slik at PPMS-dataene kan normaliseres. Følgende metoder er brukt:

I tillegg skal strukturen til det steinsaltliknende dekomposisjonsproduktet $(M^{II},M^{III})_{1-y}O$ undersøkes med fremgangsmåten som er skissert i kapittel 3.4 Skisse til eksperiment for strukturanalyse av steinslatstruktur. Denne uordnede fasen kan være nøkkelen til rekonstruksjon som kan føre til interessante applikasjoner, særlig i forbindelse med karbonfangst. Disse undersøkelsene vil bli foretatt med XRD, Rietveldtilpasning og to temperaturvariable teknikker; *in-situ* synkrotrondiffraksjon og TGA.

Alt i alt vil disse studiene utvikle forståelsen av todimensjonale strukturrelaterte fenomener ved å utvide studieområdet fra enkle leirer med illabile kationer til magnetiske isotyper med innhold av innskuddsmetaller.

I studiene som blir presentert i dette arbeidet vil det bli fokusert på brusittlagene, og gjestene vil enten være karbonat for å oppnå høyest mulig krystallinitet av produktet, eller nitrat for å optimalisere delamineringsegenskaper. I alle prøvene som blir studert er kationene i brusittlagene plassert på uordnet vis.

4 Metoder og teori

I denne delen vil først tre metoder for modifikasjon av LDHer etter syntese bli presentert. Disse omfatter regenerering, delaminering og reinterkalering. Særlig delaminering har hatt stor utvikling bare det siste tiåret. I konteksten med lagdelte strukturer er regenerering unikt for LDHer, og denne teknikken vil bli mer detaljert beskrevet enn de to andre. Deretter vil teorien bak en rekke karakteriseringsmetoder bli presentert, med særlig vekt på magnetisme og diffraksjon. I forbindelse med diffraksjon vil også krytallografisk teori bli beskrevet.

4.1 Modifisering av syntetiserte LDH-prøver

4.1.1 Delaminering

Som nevnt er det både H-bindinger og Coloumb-vekselvirkninger som holder brusittlagene sammen i en LDH. Kationiske leirer som montmorillonitt kan delamineres enkelt i vann. De anioniske leirene i LDH-klassen, på den annen side, har to til fire ganger høyere ladningskonsentrasjon i lagene[1]. Dette gjør delaminering av LDHer vanskelig, og det er i de fleste tilfeller umulig dersom karbonat er gjesten. Men det finnes unntak siden parametere som partikkelmorfologi også er medvirkende med hensyn på grad av delaminering. LDHer uten karbonatgjest kan syntetiseret direkte gjennom inert syntese under CO₂-frie betingelser eller ved reinterkalasjon. Direkte inert syntese gir høyere utbytte og tar kortere tid, men gir prøver med lavere krystallinitet. Dette skyldes at ladningen er lavere og at de to anionene har ulike egenskaper for hydrogenbindinger. LDH ble først delaminert i år 2000 da Adachi-Pagano et al. kokte ZnAl-dodecylsulfat i butanol ved 120°C. Dodecyl-sulfatet er det største anionet i en serie gjester med økende størrelse som lot seg substituere inn i strukturen ved reinterkalering. I denne prosessen tvinges lagene så langt fra hverandre at løsemiddelet kan trenge inn, og bidra til å separere brusittlagene. Allerede i 2001 oppdaget Hibino og Jones at MgAl-glysin kunne delamineres i formamid ved romtemperatur[12]. Glysin, som er en enkel aminosyre, fungerte som ladningsbalanserende gjest, og har så stor affinitet for formamid at dette løsemiddelet kunne trenge inn imellom lagene. Et problem med glysin er imidlertid at det fungerer som en bidentat ligand og gir presipitering av d-metall komplekser. Derfor var denne effektive metoden ikke egnet for å delaminere d-metall-LDHer [1]. NO₃⁻-formamid-delaminering ble oppdaget i 2004 av Li et al[1]. Senere samme år brukte Wu et al. AFM til å påvise at de kolloidale partiklene i stor grad består av enkelte brusittlag [13]. Det siste som har skjedd i forbindelse med delaminering er at Hibino igjen har oppdaget en ny metode der LDH-laktat kan delamineres i vann[32]. Dette er miljøvennlig fordi formamid er giftig. I tillegg har O'Hare et al. rapportert om at tørre prøver med høy grad av delaminering kan fremstilles ved å bruke en vann-aceton-blanding under vaskingen av LDH-produktet etter en vanlig syntese[33].

Mekanismen er ikke fullt ut forklart, men en hypotese er at formamid bryter H-bindingen mellom lagene [REF], og at formamid deretter går inn mellom lagene fordi det løser NO_3^- godt.

Delaminering vil bli benyttet i denne oppgaven.

4.1.2 Reinterkalering (ionebytting)

Reinterkalering fungerer ved at en CO_3^{2-} -LDH legges i en løsning med overskuddskonsentrasjon av et ønsket gjesteanion. Det oppstår da flere simultane likevekter mellom de ulike gjeste-ionene, løsning og fast stoff. Den opprinnelige gjesten vil kunne overføres til væskefasen mens noe av den nye går inn i det faste stoffet. Etter hvert vil konsentrasjonen av gjester i løsning og mellom lagene nå likevekt. Etter likevekt fjernes løsningen, og en ny ren løsning av den ønskede gjesten tilsettes. Hver repetisjon gir et resultat med mer av den nye gjesten. Det er i stor grad vekselvirkning mellom gjestens ladning og lagenes ladning som bestemmer om reinterkalering er gunstig, det vil si at gjester med høy ladningstetthet er foretrukket.

Dersom en gjest med liten ladning skal reinterkaleres, må den gamle gjesten med høy ladningstetthet kontinuerlig fjernes kjemisk, slik at likevekten forskyves. Den vanligste metoden er å protonere gjester som er sårbare for syreangrep[28]. Protoneringen bidrar både ved å senke ladningen til den gamle gjesten og ved å redusere konsentrasjonen av denne i løsningen. Metoden fungerer for CO_3^{2-} . pH må imidlertid kontrolleres nøye, for dersom den blir for lav løses hele det basiske LDH-materialet. Reinterkalering tar mange dager. Når det er CO_3^{2-} som skal ut, har forskergruppen min erfart at utbyttet lett blir lavt på grunn av delvis oppløsning av forbindelsen. Derfor vil reinterkalering ikke bli benyttet i denne oppgaven.

4.1.3 Varmebehandling og regenerering

Som tidligere nevnt, oppdaget Miyata regenerering i 1980. Han påviste i tillegg at LDH regenererte fra en MgO-liknende struktur med romgruppe Fm-3m slik som steinsalt. Sammensetningen til det steinsalt-liknende oksidet noteres $(\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3})_{1-y}\text{O}$ når den opprinner fra for eksempel $2\text{MgAl}-\text{CO}_3^{2-}$ ved termisk dekomponering. Dersom temperaturen heves ytterligere, omdannes den steinsaltliknende strukturen til en spinellfase. Miyata regenererte først $\text{MgAl}-\text{CO}_3^{2-}$ ved 80°C i vann i 24 timer, men senere har dette også blitt gjort i en gassblanding $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (fuktig nitrogen) med 80% relativ humiditet [34]. Dette er interessant fordi en oppløsning - rekrystalliserings-prosess er umulig i fravær av et løsningsmiddel, og det må dermed være snakk om en topotaktisk reaksjon. Med topotaktisk menes en reaksjon som foregår i fastfaser, der reaktant og produkt har relaterte strukturer og orienteringer[5]. I LDH-systemet er en naturlig hypotese at de heksagonalt tettpakkede (111)-lagene i det steinsaltliknende oksidet beveger seg fra hverandre og gir opphav til de heksagonalt tettpakkede lagene i hydrotalsittstrukturen. Denne reaksjonsmekanismen blir ikke konkret angitt i litteraturen om

regenerering, så lite er sikkert. Regenerering er i tillegg et litt diffust begrep. I mange rapporterte tilfeller av tilsvarende hukommelseffekter er mekanismen sannsynligvis en oppløsning - rekrystrerings-prosess i væskefase, snarere enn en topotaktisk reaksjon [23, 35]. Dette skyldes forskjellig fokus. De som studerer regenerering med endret produkt søker å bruke prosessen til å aktivere katalytiske egenskaper i LDH-en, mens de som ønsker den topotaktiske varianten er ute etter å gjennomføre sykluser mellom de ulike materialvariantene. I de følgende studiene utforskes steinsaltstrukturen med hensyn til topotaktisk regenerering.

Den steinsaltliknende strukturen som LDH-er dekomponerer til er unøyaktig beskrevet i litteraturen. Strukturen indekseres som Fm-3m, steinsaltliknende, men Bragg-refleksene er svært brede og strukturen er dermed ikke fullt ut beskrevet i litteraturen. LDH har romgruppe R-3m, og dermed lavere symmetri. Regenereringen bryter dermed med tommelfingerregelen kalt symmetriprinsippet som i sitt første ledd sier at av flere mulige atomordninger, vil den med høyest symmetri være gunstigst [5]. Fordi Fm-3m er en minimal, ikke-isomorf supergruppe for R-3m med indeks 4, har LDH-strukturen bare en fjerdedel så mange symmetrielementer som den steinsaltliknende strukturen Fm-3m [36]. Videre forekommer regenereringen ved svært milde betingelser, ofte 20°C eller 80°C. Antakelig må bindinger brytes under regenerering, og dette krever mye energi.

4.1.3.1 Eksempler på regenerering fra litteraturen med andre kationer enn Mg og Al

Det steinsaltliknende blandingsoksidet er senere påvist som termisk dekomponeringsprodukt ved intermediære temperaturer fra leirer med andre sammensetninger enn MgAl, blant annet MgFe og NiAl[37]. For regenerering trengte MgFe 80°C vann, mens NiAl måtte behandles hydrotermalt ved 250°C for å regenerere.

Regenerering er også påvist i ZnAl. ZnAl-systemet avviker fra andre LDH-er ved at det metastabile oksidet som kan regenereres ikke har steinsaltstruktur, men en heksagonal wurtzitt-liknende struktur med uorden[38]. I en perfekt wurtzitt-struktur fyller Zn tetraederhull, men antakelig sitter også mye Zn i oktaederposisjon fordi dette er Zn-koordinasjonen i LDH-forløperen. Urenheter av ZnO dannes under regenerering av ZnAl-oksudet, og mengden urenheter er minst når $x=0,33$ [38]. Den samme studien påviste også urenheter av $Mg(OH)_2$ i MgAl-prøver der mengden Al avviker fra $x=0,33$.

Enkelte andre sammensetninger har mellomliggende eller mer komplekse oppførsler, dels også avhengig av oksygen partialtrykk under omvandlingene. $CoAl-CO_3^{2-}$ dekomponerer direkte til spinell i oksygenholdig atmosfære. I en studie lyktes det Sato et al. å fremstille den steinsaltliknende strukturen fra $CoAl-CO_3^{2-}$ ved å behandle prøven hydrotermalt ved superkritiske betingelser (380°C og 25MPa). I den samme studien rapporteres det at dette produktet regenererer ved 80°C i vann[37]. Senere er det rapportert at $CoAl-CO_3^{2-}$ ikke regenererer[39], og at steinsaltstrukturen kan dannes ved inert

kalsinering[8]. Heller ikke den steinsalt-liknende strukturen regenererer. En annen studie viser at prøver med sammensetning $[Mg_{0,638}Co_{0,112}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125}$ kan regenerere i vann ved 80°C [23]. I denne studien blir en $Mg(OH)_2$ -urenhet observert i produktet, men sammensetningen til LDH-fasen er essensielt den samme som før kalsinering. De to artiklene som påviser regenerering i Co-holdige leirer gjør dette i vandig løsning. Dette er et svakere resultat enn regenerering i fuktig atmosfære fordi en oppløsning-rekrytalliserings-prosess ikke kan utelukkes. Dermed er det ikke sikkert at prosessen er en topotaktisk reaksjon slik som i MgAl-systemet.

Et annet system som danner steinsaltstruktur men ikke regenererer er MgCr-LDH. I oksiderende atmosfære dannes spinellen, men Inert kalsinering stabiliserer den steinsaltliknende strukturen. Som for CoAl-LDH regenereres hverken spinellstrukturen eller steinsaltstrukturen i vann [40]. En viktig forskjell fra CoAl er at i MgCr er at Cr(III) nominelt foreligger som treverdige ion i både LDH-strukturen, spinellstrukturen og steinsaltstrukturen. Dermed er det svært overraskende at inerte betingelser er kritisk for å danne steinsaltstrukturen, når Cr foreligger i samme oksidasjonstall i begge strukturer.

For LDH-er med CoAl er den termiske stabiliteten redusert. Dette skyldes at Co(II) er labilt for oksidasjon fra den toverdige til den treverdige tilstanden [2, 39]. I MgAl- CO_3 , der rekonstruksjon er demonstrert robust i fuktig atmosfære, er begge ionene illabile for oksidasjon fordi høyere oksidasjonstrinn ikke eksisterer for disse grunnstoffene. Ved oppvarming av CoAl-LDH i luft dannes ikke noen steinsaltstruktur, og den lagdelte strukturen kan ikke regenereres [37, 39]. Det er sannsynlig at oksidasjon av Co(II) bidrar til den irreversible omdannelsen av LDH-strukturen, og derfor er det kritisk å opprettholde inert atmosfære ved oppvarming. En dekomposisjonsmekanisme har blitt foreslått der oksidasjon til Co(III) fremmer diffusjon av disse atomene inn imellom lagene der det før satt vann og gjesteioner[8].

I nyere tid har det blitt påvist at kompositter av ulike LDH-er påvirker hvordan de dekomponerer [41]. En kompositt av MgAl og CoAl har en annen temperatur for dekomposisjon enn de rene konstituentene MgAl og CoAl som kompositten er laget av. Kompositten dannes ved å blande kolloidale suspensjoner av de ulike delaminerte leirene, og så felle ut en blanding ved å fordampe løsemiddelet. På denne måten stables CoAl-brusittlag og MgAl-brusittlag tilfeldig oppå hverandre, mens gjesteioner går inn og limer lagene. Denne kompositten er mer stabil enn både den fysiske blandingen av CoAl og MgAl (det vil si at de to prøvene er rørt sammen) og MgCoAl-LDH-er der alle de tre kationene Mg, Co og Al er tilfeldig fordelt i hvert eneste lag.

4.2 Karakteriseringsmetoder

4.2.1 Termogravimetrisk analyse med kalorimetri

Denne analyseteknikken brukes til å undersøke termisk stabilitet. Kort sagt består metoden i å varme opp prøven på en svært sensitiv vekt. Oppvarmingen har svært presis rate og styres etter Power-Integration-Differentiation-prinsippet (PID) der strømmen til varmeelementet ikke bare skrues av og på som i de enkleste termostatene, men effekten reguleres med utgangspunkt i temperaturutviklingen og dens deriverte og integrerte. Slik finnes en løsning av differensiallikningen for oppvarmingen som gir mest mulig konstant rate. Raten kan være så lav som hundredeler av en grad Celsius per minutt. Ovnskammeret er isolert, og atmosfæren over prøven kan varieres, enten ved direkte tilførsel fra gassylinder eller ved bruk av gassblandingsanlegg. I dette prosjektet er gassylindere brukt. Vårt utstyr kan også operere under vakuum. Under oppvarming eller bestemte atmosfærer foregår det reaksjoner i prøven der gass slippes ut eller tas opp slik at vekten til prøven endres.

I sensitive studier bør det måles et sett korreksjonsdata med en tom digel av samme type som prøven vil bli målt i, på det samme programmet som prøven. Disse dataene benyttes til å korrigere signalet som måles for selve prøven. For å gjøre gjennomsnittlig diffusjonslengde liten, blir prøven pulverisert før måling. Dette reduserer kinetikkens betydning for måleresultatene. Som et eksempel, la oss betrakte et oksid som kan avgi oksygen under oppvarming. Dersom partiklene er store, må oksygenet i midten av en partikkel bevege seg langt for å komme ut til overflaten hvor den kan forlate stoffet. Signalet kan fordele seg over et temperaturintervall som er så bredt at tolkning blir vanskelig. Ved oppvarmingsstudier vil kinetikk alltid kunne ha en viss betydning. En prøve kan undersøkes ved ulike oppvarmingsrater for å kartlegge effekten for visse faseomvandlinger og dekomponeringsreaksjoner.

DSC måler varmetoningen fra prøven. Fra disse dataene kan man tolke om prosessen forbundet med et TGA-signal er eksoterm eller endoterm. DTA måler alle verdier relativt til en tom referansedigel, mens DSC måler alle verdier på en absolutt skala[42]. En endoterm reaksjon har positiv entalpiendring $\Delta H > 0$. Entalpi tilsvarer systemets indre energi og inkluderer blant annet kjemisk bindingsenergi. Termodynamikken forutsetter at en prosess som skjer spontant gir negativ endringen i Gibbs frie energi for systemet;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Fordi prosessen utvikler gass, er entropiendringen positiv for systemet. Dette skyldes at gass generelt har flere frihetsgrader enn fast stoff, og økningen i systemets multiplisitet fører til entropiøkning. Fordi entropiens bidrag i Gibbs' frie energi er temperaturavhengig, eksisterer det en temperatur der den hydrerte LDHen går fra å være stabil til å bli ustabil. TGA-dataene viser dette. Selv om den hydrerte LDHen blir ustabil etter en bestemt temperatur, skjer ikke dehydreringen spontant for hele

prøvemengden. Dette kan ha kinetiske årsaker, skyldes gradienter i $p(\text{H}_2\text{O})$ over prøven, eller at forbindelsen eksisterer med en viss vannmengde over et temperaturintervall med en gang overalt samtidig. Dette skyldes kinetiske faktorer.

4.2.2 Atomic Force Microscopy - AFM

AFM brukes til å studere morfologi av overflater og partikler med en oppløsning på $<5\text{nm}$ lateralt og $<1\text{nm}$ vertikalt.

Mikroskopet ser små former ved å trekke en spiss nål over overflaten, og fanger opp de vertikale bevegelsene til nåla når den beveger seg over noe som stikker opp av prøven. Spissen til nåla er noen få atomer bred, og nåla har form omtrent som en opp-ned pyramide. Toppen av nåla avbildes med en laser som reflekteres av et speil inn i en detektor. De horisontale bevegelsene til nåla styres av svært presise piezoelektriske krystaller. AFM brukes ofte i «tapping mode», som vil si at en vertikal piezoelektrisk krystall setter spissen i en vertikal bevegelse med tidsutvikling som en sinusfunksjon. Deretter beveges tuppen langs prøven. Sinusbevegelsen som prøven får av piezokrystallen endres der den kommer i kontakt med prøven, og et bilde kan dannes. Prøven som skal analyseres må enten selv være svært flat, eller festes på et svært flatt substrat.

4.2.3 Dynamisk lysspredning - DLS

Dynamisk lysspredning (engelsk Dynamic Light Scattering) måler partikkelstørrelser i et flytende medium ved å måle de brownske bevegelsene til partiklene. Dette er tilfeldige, termiske bevegelser oppdaget i 1827 av Robert Brown. En optisk laserstråle fokuseres på en spesiell måte i en prøve, og signalet attenueres før det når detektoren slik at detektoren får best mulige data. Avhengig av instrumentet måles signalet ved en eller flere vinkler. Væskesystemer med partikler har en karakteristisk relaksasjonstid som er gitt av noen egenskaper i systemet der de viktigste er partikkelstørrelse, temperatur og viskositet. Relaksasjonstiden er tiden det tar fra en eksitasjon til systemet er tilbake i likevekt. Her er en eksitasjon en topp i detektert intensitet, og likevekten er bestemt av det gjennomsnittlige utslaget over en lengre periode. Helt konkret kan man forestille seg at når en partikkel kommer inn i laserstrålen så reflekteres lys inn i detektoren som registrerer høy intensitet. Dette er hendelsen som gir eksitasjon. Tiden det tar før partikkelen har forlatt laserstrålen blir da relaksasjonstiden.

Signalet fra laseren behandles i en autokorrelator, som fra et tidssignal $I(t)$ finner relaksasjonstiden $g_1(\tau)$ der τ er tidsintervallet mellom to vikårlige punkter i $I(t)$ -dataene. For $\tau \rightarrow 0$, vil alle sett med to punkter være korrelert, det vil si at intensiteten er svært lik. Dette skyldes at systemets tilstand ikke har tid til å endre seg over infinitesimale perioder. I grensen $\tau \rightarrow \infty$ vil alle sett med to punkter være ukorrelert det vil si at de to intensitetene har er ulike på en tilfeldig måte fordi systemet over denne

lange tidsperioden har hatt tid til å endre seg tilfeldig[43]. Autokorrelasjonen mellom $\tau=0$ og $\tau=\infty$ har form som et eksponential i et tenkt ideelt system med en spesifikk, veldefinert partikkelstørrelse:

$$g_1(\tau) = e^{-Dq^2\tau}$$

Der D er diffusiviteten, q er spredningsfaktoren og τ er den frie variabelen. Signalet fra autokorrelatoren må tilpasses med en modell, og for perfekte systemer holder et enkelt eksponential. For uperfekte systemer med spredning i partikkelstørrelse vil et eneste eksponential gi gjennomsnittlig partikkelstørrelse, og der det er støv eller andre forurensninger i prøven vil den resulterende støyen påvirke eksponentialen og føre til unøyaktig svar. Signalet kan tilpasses med en sum av flere eksponentialer. Da kan resultatet bli en nøyaktig dispersjonskurve som viser fordelingen av partikler med ulik radius. Eventuelt støv i prøven gir ikke feil i eksponentialer, men modelleres korrekt med separate eksponentialer og dukker opp som en separat topp i resultatet. Etter at diffusiviteten er funnet, bestemmes den hydrodynamiske radien fra Stokes-Einstein-formelen

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R}$$

Der k_B er boltzmannkonstanten, T er temperatur, η er viskositet ved eksperimenttemperatur og R er hydrodynamisk radius. Den hydrodynamiske radien er definert for sfæriske partikler. For anisotrope partikler kan den sanne radien estimeres fra geometriske formler for rotasjonsradius (radius of gyration). For lagdelte partikler forholder planradien seg til rotasjonsradien (radius of gyration – R_g) på følgende måte[44]:

$$R = \sqrt{2}R_g$$

For øvrig må løsningen må være så tynn at det oppstår selvdifusjon. Da er konsentrasjonen av partikler så lav at de ikke interagerer med hverandre i betydelig grad, og følgende funksjon er lineær:

$$\frac{1}{\tau} = D_0 \times Q^2$$

Spredningsfaktoren er gitt som $Q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ og interferens gjør at høyere vinkel ser større lengdeskalaer. Dette medfører at der funksjonen $1/\tau$ vs. (Q) er lineær, beveger partiklene seg like raskt over lange som korte avstander. Om systemet ikke er selvdifusivt, vil partiklene ha større sjanse for å møte hverandre jo lenger de beveger seg, og dermed endres diffusiviteten over lange avstander med høy Q .

4.2.4 Optisk spektroskopi

Spektroskopi fungerer ved å se på energioverganger i et stoff. Denne metoden bruker overganger i den optiske delen av det elektromagnetiske spekteret. Prøven løses opp i syre og injiseres i

instrumentet der den blir eksitert av et plasma. Spekteret som dannes spaltes optisk og de ulike signalene blir talt. Teknikken er destruktiv, gir resultater for bulkmaterialet og er svært sensitiv.

4.3 Magnetisme

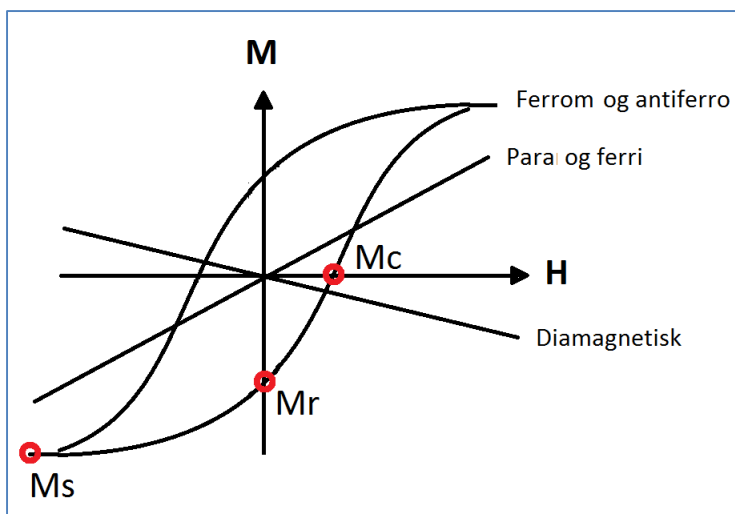
4.3.1 Magnetiske effekter

Magnetisk respons angis oftest som susceptibilitet, som er definert slik:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

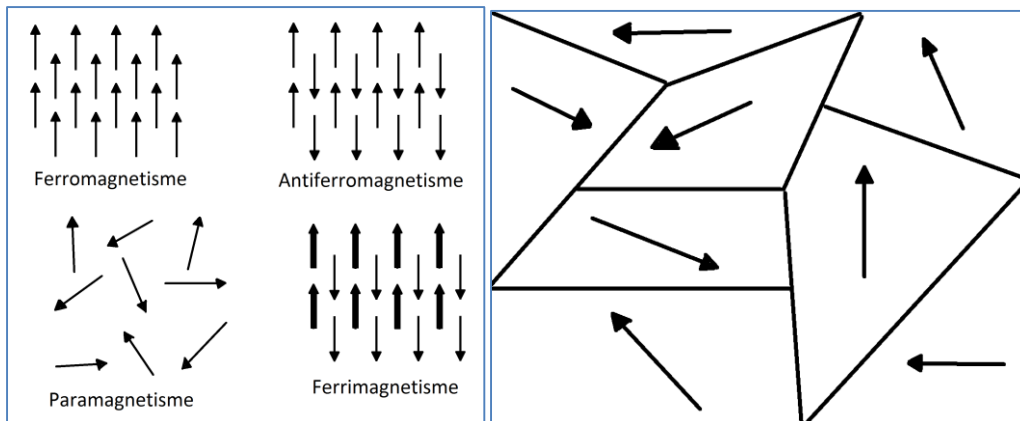
De enkleste magnetiske egenskapene er diamagnetisme og paramagnetisme. Diamagnetiske materialer frastøtes magnetfelt, og har derfor negativ susceptibilitet. Paramagnetiske materialer tiltrekkes magnetfelt og har positiv susceptibilitet, mindre enn en.

Ferromagneter og ferrimagneter viser magnetisk hysteresese, som innebærer at $M(H)$ -funksjonen deles opp i to ulike roter mellom punktene for metningsmagnetisering. Materialet har dessuten en viss hukommelse, der tilstanden er bestemt av hva materialet har vært utsatt for magnetisk. Hysteresekurven til ferro- og ferrimagnetiske stoffer har metningsmagnetisering (M_s), men også remanens (M_r) og koersivitet (M_c). Figur 8 viser eksempler på typiske hysteresekurver[45].



Figur 8: Eksempler på hystereseeoppførsel.

Ferro- og ferri-magneter blir til paramagneter over en viss kritisk temperatur. Oppførselen til disse stoffene kommer av at det som gir magnetisme, elektronspinnene i materialet, har en tendens til å ordne seg. Over korte avstander er den ordnende effekten viktig, men over lengere avstander oppstår domener med magnetisering i ulike retninger. Figur 9 viser dette.



Figur 9: Korttrekkende ordning for ulike stoffer til venstre og langtrekkende orden for en ferromagnet til høyre.

Grensene mellom domener er fleksible, og kan flyttes på av et eksternt felt. I likevekt vil domeneene nulle hverandre ut slik at energien blir minimal. Når en ferromagnet har en remanensmagnetisering, vil denne forsvinne etter hvert.

4.3.2 Magnetisk moment

De magnetiske egenskapene er nevnt over ble presisert med begrepet magnetisk moment. Det magnetiske momentet til et atom kommer fra elektronene. En klassisk forklaring ser på elektronene som en strøm som gir opphav til et magnetfelt. Fenomenet forklares grunnleggende via kvantemekanikken. Kvantemekanikken beskriver et atom med en rekke kvantetall, og det er kvantetallet for der det totale spinn til et atom i kombinasjon med kvantetallet for det totale angulærmomentet som gir det magnetiske momentet. I denne oppgaven vil kun 3d-innskuddsmetaller bli beskrevet, og da vil angulærmomentet ha neglisjerbar effekt på det magnetiske momentet. Effekten kalles «orbital quenching» på engelsk, og med denne forutsetningen blir formelen for det effektive magnetiske momentet følgende.

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$$

Hvor S er totalt spinn for atomet, μ_B er bohrmagnetonet og g er et tall som må være med for at resultatet skal bli riktig, kalt «den gyromagnetiske faktoren». Den gyromagnetiske faktoren har verdien 2 for 3d-metaller der orbitalmomentet er undertrykt.

4.3.3 Curie-Weiss-loven

Curie-Weiss-loven ble først formulert av Pierre Curie som empirisk observerte at prøver hadde en tendens til å få økende magnetisk respons omvendt proporsjonalt med temperaturen.

$$\chi = \frac{C}{T}$$

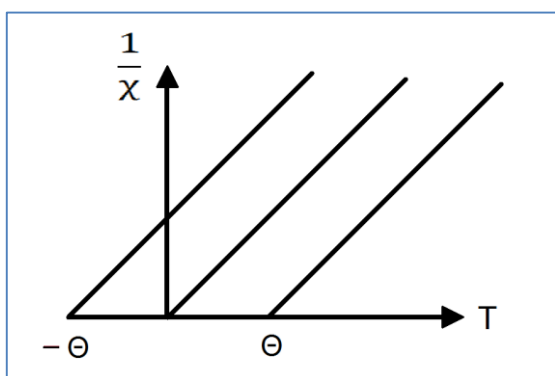
Denne loven er gyldig for paramagneter, og senere fant man at en ferromagnet blir til en paramagnet over en viss temperatur, kalt Curie-temperaturen. Dette skyldes at de tilfeldige termiske vibrasjonene har så høy energi at energigevinsten som ville gitt ordening av spinnene ikke har avgjørende betydning. Weiss gav loven en oppdatering i 1907 da han foreslo molekylfeltteorien der den ordnende tendensen modelleres med et felt som finnes i materialet. Molekylfeltet introduserer en ny konstant, Weiss-konstanten, i Curie-loven field kan brukes på både ferromagneter og antiferromagneter. Loven ser da slik ut:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Avviket Weiss fant, som rommes i Weiss-konstanten Θ , gir et mål på hvor sterkt spinnene ordnes i samme retning selv mens stoffet er i den paramagnetiske tilstanden. Altså er Curie-loven korrekt for paramagneter der elektronspinnene sitter så langt fra hverandre eller på en slik måte at de ikke interagerer, og Weiss-konstanten er null. I ferromagnetiske stoffer vil spinnene selv i den kaotiske paramagnetiske tilstanden ha en liten tendens til å innrette seg parallelt. Curie-weiss-loven brukes fortsatt, og Curie-Weiss-regimet hvor den er gyldig finnes ved de temperaturene der systemets oppførsel kan beskrives på en god måte med uttrykket for den empiriske Curie-Weiss-loven[46]. Loven omskrives ofte slik:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta}{C}$$

Ved lineær regresjon kan man finne Curie-konstanten (C) som er proporsjonal med det magnetiske momentet, og Weiss-konstanten (Θ) som angir den rådende ordnende tendensen som virker imellom spinnene. Et Curie-Weiss-plot er skissert i Figur 10.



Figur 10: Skisse av Curie-Weiss-plot.

Positiv Weiss-konstant indikerer som nevnt ferromagnetisk interaksjon, og at stoffet blir ferromagnetisk under en viss temperatur T_c . Negativ Weiss-konstant indikerer antiferromagnetisk

interaksjon, og at stoffet blir antiferromagnetisk under Néel-temperaturen T_N . Weiss-konstanten kan ikke si noe om verdien til de kritiske temperaturene, og heller ikke noe om magnetiseringen; Loven kan bare gi en indikasjon om hva som vil skje ved lav temperatur.

Ved å bruke Brillouin-modellen for paramagneter kan det vises at Curie-konstanten kan uttrykkes som[46]:

$$C = \frac{N_A \mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B} = \chi_m T$$

Her er μ_{eff} det effektive magnetiske momentet som definert tidligere, k_B boltzmannkonstanten, μ_0 vakuumpermeabiliteten og N_A avogadros konstant (forutsatt at χ og C er molare verdier). Vakuumpermeabiliteten fjernes når CGS-enheter brukes, slik det er benyttet i dette arbeidet. Uttrykket kan slås sammen med det som tidligere er angitt for μ_{eff} til;

$$\chi_m T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S + 1)$$

Brukes $S=n/2$ der n er antall uparede elektroner per atom, verdien til gyromagnetfaktoren for systemer uten spinn-banekopling $g=2$, samt verdiene for konstantene, får vi formelen for antall uparede spinn i en paramagnet[47]:

$$\chi_m T = \frac{1}{8} n(n + 2)$$

4.3.4 Magnetisk ordning: Exchange og superexchange

Exchangeeffekten oppstår når to atomer med uparede elektronspinn har orbitaler som overlapper. Effekten er rent kvantemekanisk, og oppstår fra et resonnement der to elektroner bytter plass. Resonnementet vil ikke bli behandlet her, men resultatet er at to uparede spinn vil innrette seg parallelt for å minimere energi. Energigevinsten er proporsjonal med en exchangeparameter J_{ij} som har sammenheng med overlappet til elektronenes orbitaler.

Superexchange-interaksjon betyr at de magnetiske momentene til to atomer ordnes selv om de ikke har direkte orbitaloverlapp, men har et annet atom oksygen imellom seg. Effekten oppstår gjennom delokalisering av elektroner i overlappende orbitaler. Superexchange-interaksjon mellom lineære orbitaler med σ -båndsymmetri kan rettferdiggjøres ved å sammenlikne situasjonen med det kvantemekaniske «partikkel-i-boks»-problemet. Den kinetiske energien til en gitt tilstand er omvendt proporsjonal med størrelsen (a) på boksen[48]:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Et elektron som delokaliseres over flere overlappende orbitaler er sammenliknbart med å gjøre boksen større, og den kinetiske energien til tilstanden blir redusert[46].

Paulis eksklusjonsprinsipp (to elektroner med samme romlige tilstand må ha motsatt spinn, dvs at to elektroner ikke kan ha samme totale tilstand) gir opphav til de magnetiske effektene ved fenomenet.

I interaksjon der begge de interagerende orbitalene er halvfulle, må elektronet som delokaliseres fra den ene orbitalen over i den andre ha motsatt spinn av det elektronet som allerede er der. Exchangeparameteren blir da[49]:

$$J_{ij}^{c-c}(\text{halvfull}, \text{halvfull}) = -\frac{2b_{ij}^2}{4S^2U}$$

Der b_{ij} er transfer integral, som er proporsjonalt med overlappsintegralet, S er totalt spinn til hvert av kationene og den elektrostatiske energien U er en materialspesifikk konstant. Det viktigste i uttrykket er det negative fortegnet, som betyr at resultatet er antiferromagnetisk kopling.

Doubleexchange-interaksjonen er lik superexchange, men i tilfeller der orbitalen elektronet delokaliseres over er tom. Dersom det finnes andre orbitaler på atomet med uparet spinn, vil e-e frastøtning gjøre at elektronet vinner energi på å ha samme spinn som de elektronene som allerede er på atomet. Typisk vil et eg-elektron fra ett atom hoppe over i en tom eg-orbital på et annet atom, og påvirke uparede elektroner i dette atomets t_{2g} -orbital[46]. Dette er nært knyttet til Hunds andre regel om maksimering av spinn for minimering av energi. Exchange-parameteren blir[49]:

$$J_{ij}^{c-c}(\text{halvfull}, \text{tom}) = +\frac{2b_{ij}^2 J^{intra}}{4S^2U^2}$$

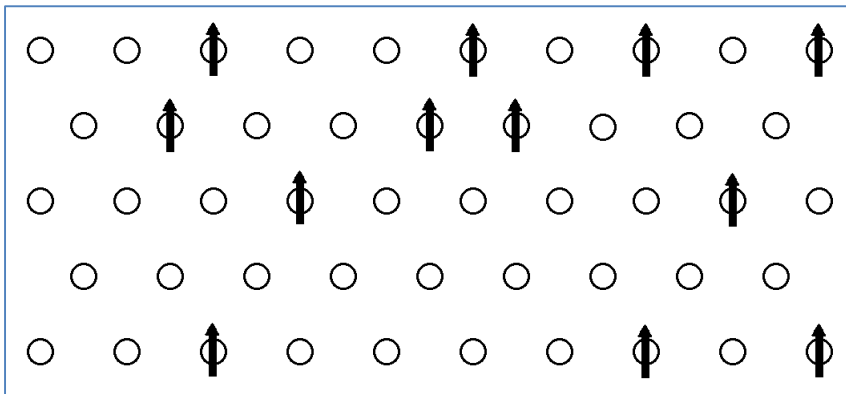
Faktorene betyr det samme som over, men J^{intra} er den intraatomiske exchange-konstanten mellom elektronene på ett og samme atom. Det positive fortegnet gir ferromagnetisk effekt.

4.3.5 Goodenough-Kanamori-reglene

Som nevnt sitter metallkationene i LDH-strukturen på en tilfeldig måte i brusittlagene. Dermed er det ikke veldefinert hvilke naboer hvert kation har. Dersom metallkationene var ordnet, ville hvert Mg-atom i 2MgAl hatt 6 Al som nærmeste nabo, mens hvert Al ville hatt $3\text{Mg}+3\text{Al}$ som sine nærmeste naboer i brusittlaget. I den uordnede strukturen vil naboene tendere mot det samme antallet av hver type atom som for det ordnete tilfellet. I en prøve med Al-innhold $x=0,33$, vil alle de seks naboatomene til Al-atomet mest sannsynlig være Mg. Mg vil som sine naboer mest sannsynlig ha like mange atomer av hver type, tre Al og tre Mg.

I LDH-strukturen sitter ikke de magnetiske atomene i et mønster, og dermed må hver binding behandles individuelt. De magnetiske atomene sitter ikke inntil hverandre, men i oktaederposisjoner med oksygen imellom. I systemer der ordning går via et mellomliggende anion kalles det superexchange. Imidlertid ligger ikke orbitalene på linje slik som da superexchange ble forklart. Dette fører til at interaksjonen ikke er en rotasjonssymmetrisk σ -type mellom eg-orbitalene. Det er overlapp mellom atomenes t_{2g} -orbital og to ulike p-orbitaler på oksygen som gir ordning gjennom det som kalles 90° -CAC-superexchange. Siden brusittlagene er enkeltlag, er det ikke 180° -CAC-interaksjoner til stede.

Figur 11 viser en $3MgCr$ -LDH med tilfeldig ordning. De fem Cr-atomene lengst til høyre sitter slik de ville ha sittet i en ordnet struktur[50]. Dette er tillatt i en uordnet struktur, og skyldes tilfeldigheter. Til venstre i figuren er det lett å se at det ikke er orden. I $3MgCr$ -LDH-en minner situasjonen om ideell paramagnetisme fordi de magnetiske atomene sitter langt fra hverandre.



Figur 11: En $3MgCr$ -LDH. Kun kationene i ett brusittlag er tegnet for enkelhet. på figuren er det 12 Cr-atomer markert med pil, og 48 atomer totalt.

I $NiCr$ vil alle kationene være magnetiske, og vekselvirke med hverandre. Ordningen er gitt av Goodenough-Kanamori-reglene, og de forventede effektene er fremstilt i Tabell 1[51]:

Tabell 1: 90° -CAC-superinteraksjon for ulike par av specier, bestemt fra Goodenough-Kanamori-reglene av J. Almansa.

Atom 1	Atom 2	Interaksjon
Ni(II) d8	Ni(II) d8	Ferromagnetisk
Ni(II) d8	Cr(III) d3	Antierromagnetisk
Cr(III) d3	Cr(III) d3	Antierromagnetisk
Co(II) d7	Co(II) d7	Ferromagnetisk

Kort sagt kan man vente at interaksjonene innad i lagene er som angitt i tabellen over. Høyere substitusjonsgrad x av Cr i $NiCr$, vil sannsynligvis gi ordningen en mer antiferromagnetisk karakter, med redusert verdi for magnetiseringen uansett temperatur eller ytre felt. Hva materialene eventuelt skal

klassifiseres som er ikke helt tydelig. Ni-Ni-interaksjonene er helt ferromagnetiske, mens Cr-Cr er helt antiferromagnetiske ved at spinnene utjevner hverandre. Ni-Cr-interaksjonene kunne blitt kalt ferrimagnetiske, siden de magnetiske momentene til de to ulike spesiene er ulike, og det dermed eksisterer et netto moment. CoAl ventes å ha ferromagnetisk ordning etter Goodenough-Kanamori-reglene.

4.4 Krystallstrukturer

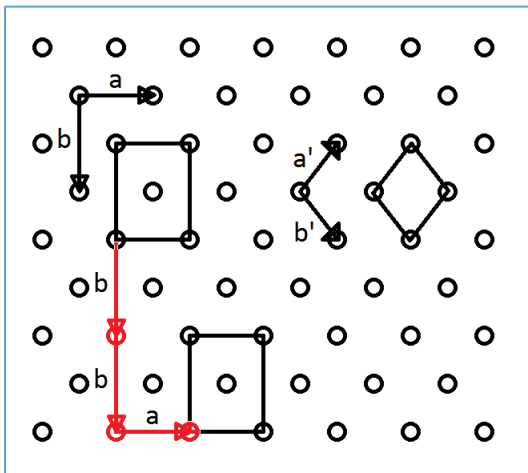
Enhetscellen er ideelt sett den minste asymmetriske enheten. Noen ganger er den definert annerledes ved hjelp av sentrering for å fremheve rotasjonssymmetri, slik som i Figur 12[5]. Det er to overordnede symmetrier som bestemmer enhetscellen; translasjon og rotasjon.

4.4.1 Translasjonssymmetri beskrives med gitter

Translasjonssymmetrien gir opphav til gitteret i strukturen. Krystaller modelleres matematisk som en uendelig periodisk tredimensjonal struktur. En krystall representeres med et gitter og et motiv. Gitteret utgjør translasjonssymmetrien, og motivet utgjør punktsymmetrien. Translasjonssymmetri innebærer at krystallen ser lik ut dersom man flytter (translaterer) den ved å addere en vektor med følgende form[52]:

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$$

Der u_i er heltall og a_i er gittervektorene. En slik translasjonssymmetri er fremstilt i Figur 12.



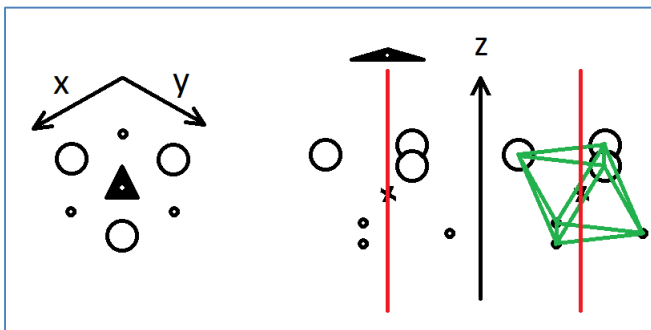
Figur 12: Et todimensjonalt, periodisk ordnet arrangement prikker, beskrevet med en standard rektangulær flatesentrert enhetscelle ab , og en rombohedral primitiv enhetscelle $a'b'$. Den rektankulære cellen blir translateret $T=a+2b$, markert i rødt, og ser lik ut.

Et gitter fyller hele det tredimensjonale rommet, og beskrives med en enhetscelle. Gitteret bygges opp av gitterpunkter som kan gi enhetscellen sentreringer. Det finnes bare 14 fundamentalt ulike tredimensjonale gittere. Dette er de enkleste gitrene som kan fylle rommet, og kalles Bravais-gitre[52].

4.4.2 Rotasjonssymmetri beskrives med motiv

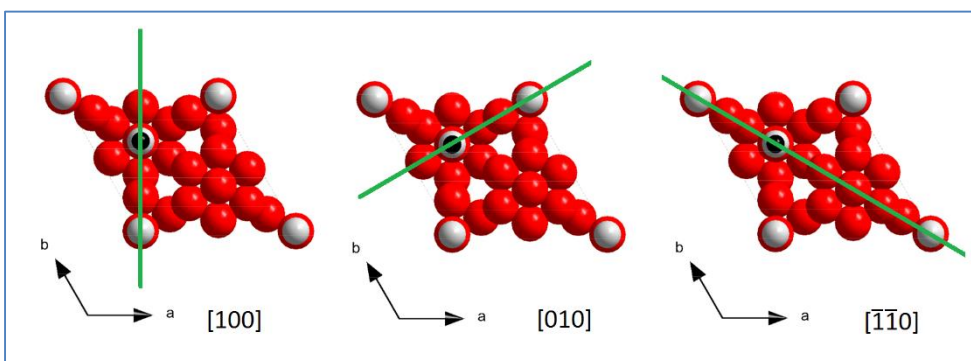
Rotasjonen definerer punktsymmetrien inne i enhetscella. Rotasjon og translasjon gir sammen opphav til 230 romgrupper som er alle mulige måter å plassere atomer på slik at de fyller et uendelig rom.

Romgruppen til hydrotalsitt har standard romgruppe R-3m. R angir rombohedral sentrering. Det første symbolet er i den internasjonale krystallografiske tabellen definert til å angi rotasjonssymmetri langs den heksagonale akse [001]. For hydrotalsitt er denne symmetrien treverdig rotoinversjon. Figur 13 viser denne rotasjonssymmetrien. I xy-planet er det lett å se den treverdige symmetrien. I tillegg er denne invertert gjennom et inversjonspunkt som ligger der hvor kationen ville ligget i sentrum av oktaederet. Inversjon foregår ved å flytte et O-atom til inversjonspunktet, og så flytte det en gang til på samme måte, slik at det havner på andre siden av inversjonspunktet.



Figur 13: Fremstilling av operasjonen -3, rotoinversjon. Til venstre projisert i xy-planet, til høyre trer z-dimensjonen frem. De små sirklene er O-atomer under inversjonspunktet, mens de store sirklene er O-atomer over.

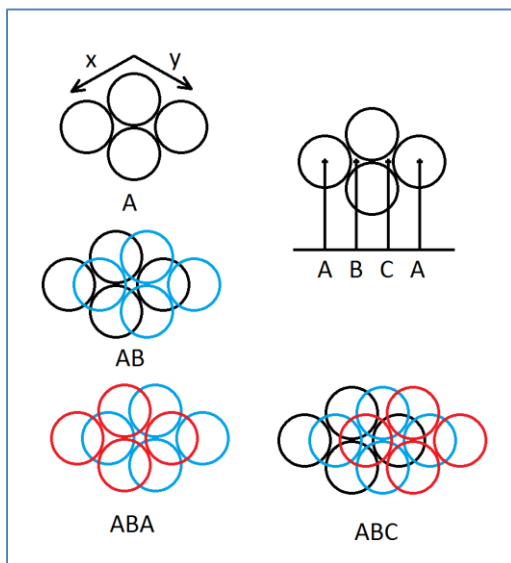
Tilsvarende er det andre symbolet definert til å angi symmetrien langs de tre heksagonale aksene [100], [010] og [-1-10]. Denne symmetrien utgjør et enkelt speilplan i hver av retningene, som vist i Figur 14.



Figur 14: Fremstilling av speilingsplanene og de korresponderende aksene [abc] i romgruppa R-3m. Planene er lagt oppå en enkelt enhetscelle.

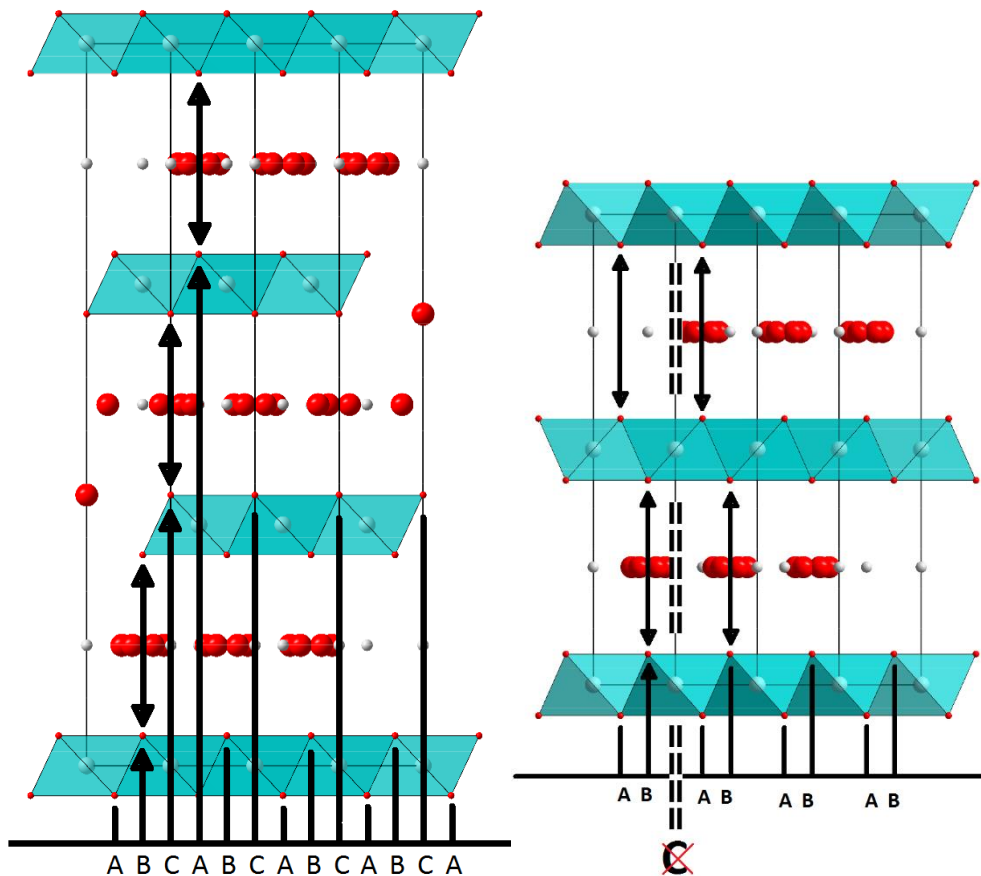
4.4.3 Uorden i lagene - polytypisme

Polytypisme er utledet fra tettpakking av kuler, men gjør seg også gjeldende i en åpnere struktur som LDH. Figur 15 viser en enhetscelle av et heksagonalt tettpakket kulelag. Øverst til venstre er ett slikt lag, og under ligger et nytt lag i blått oppå dette slik at kulene i det andre laget hviler i fordypningene i laget under, se Figur 15. Det tredje laget i rødt kan plasseres på to ulike måter som fører til at kulene hviler i fordypninger. Dette gir opphav til de to ulike polytypene. Dersom det tredje laget legges rett over det første laget, slik at dette blir dekket, oppstår heksagonal tettpakking med pakkesekvens ABA. Dersom det tredje laget legges over den siste mulige posisjonen, oppstår kubisk tettpakking ABCA.



Figur 15: Figur som viser xy -planet i heksagonalt tettpakkede lag og hvor lagene over det første plasseres i forhold til det første. Dersom atomene i et lag sitter i a-posisjon slik som øverst til høyre, kan laget over legges seg med atomene i B- eller C-posisjon.

Manasseitt er den heksagonale polytypen og hydrotalsitt er den rombohedral polytypen av LDH. Dette betyr at atomtypene, støkiometrien, gjesteionene og alt annet i strukturen er likt, bortsett fra hvordan lagene ligger oppå hverandre i c -retningen. I Figur 16 er posisjonene ABC markert nederst. Til venstre er hydrotalsitt. Om man ser på det nederste brusittlaget, kan man se at o-atomene under kationet sitter i A-posisjon mens o-atomene over kationene i det nederste laget sitter i B-posisjon. Dermed er det nederste laget AB. Det neste laget er på tilsvarende vis BC, og det neste CA. Pakkingen til hydrotalsitt er derfor AB-BC-CA-AB etc. Manasseitt, på den andre siden, er pakket som AB-BA-AB etc.



Figur 16: Hydrotalsitt AB-BC-CA-AB (t.v) og manasseitt AB-BA-AB (t.v). De små, røde O-atomene i hjørnet av oktaederene i brusittlaget er nøkkelen til å se stablingen. I det nederste brusittlaget er det nederste oksygenatomet i A og det øverste i B, derfor noteres laget AB.

Vi skal senere se at prøvene som studeres i denne oppgaven har en tilfeldig blanding av heksagonal og kubisk pakking. Dermed er de en blanding av hydrotalsitt og manasseitt.

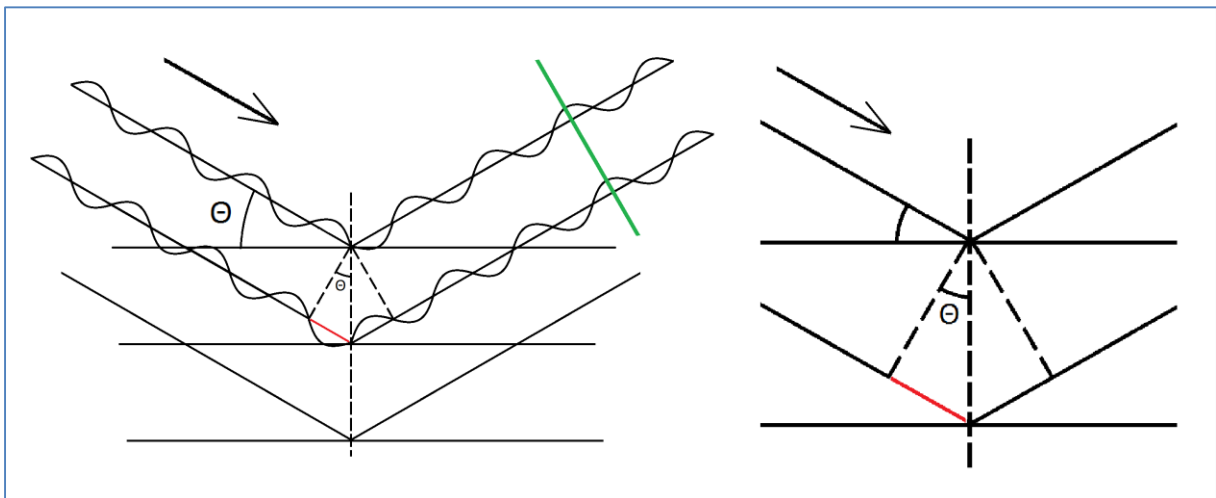
4.5 Diffraksjon

4.5.1 Braggs lov

Diffraksjon er et fenomen som oppstår når bølger treffer en spalte som er større enn lysets bølgelengde og spres elastisk. I krystaller reflekteres bølgene fra plan som har en avstand tilsvarende lysets bølgelengde. I krystaller dannes planene av atomer, men matematisk kan man se på dem som glatte speil som hver reflekterer en liten andel av bølgene som sendes inn mot dem. Mange plan ligger parallelt under hverandre med fast avstand, og bølgene som blir reflektert fra disse planene utsletter hverandre ved destruktiv interferens ved alle vinkler unntatt noen få. I disse få vinklene oppstår konstruktiv interferens, som skyldes at bølgetoppene havner oppå hverandre. Disse vinklene der den reflekterte bølgen synes, er gitt ved Braggs' formel:

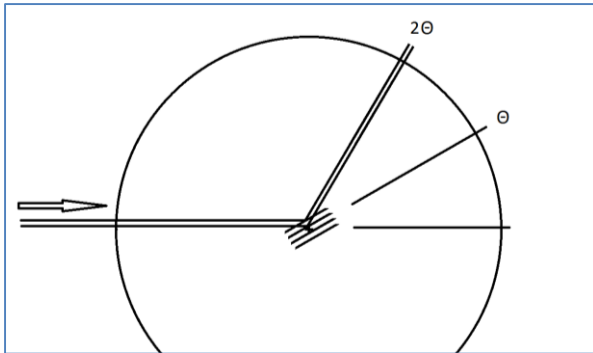
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Der λ er lysets bølgelengde, d er avstanden mellom de parallelle planene og Θ er innfallsvinkelen til bølgene. Figur 17 viser en grafisk fremstilling av Braggs lov. To bølger kommer inn mot planene ved en vinkel Θ , og reflekteres fra det øverste og nest øverste planet. Bølgen som reflekteres fra det nederste planet, må bevege seg lenger enn den som reflekteres fra det øverste. Dersom avstanden mellom planene er d , er lengden til det røde linjestykket i figuren $d\sin\Theta$ [42]. Bølgen som blir reflektert nederst må bevege seg to slike linjestykker lenger enn bølgen som blir reflektert øverst. Dersom denne avstanden tilsvarer en bølgelengde, vil alle de reflekterte bølgene få konstruktiv interferens. Dette kalles diffraksjonskriteriet. Fenomenet oppstår kun for elastisk spredning, og dette kan forstås som at bølgelengden på innkommende og utgående bølge må være lik.



Figur 17: Grafisk fremstilling av Braggs lov. Den nederste strålen har lenger veilengde, og forskjellen er en bølgelengde. Det røde linjestykket har lengde $d\sin\Theta$, og den grønne linja markerer bølgefronten med konstruktiv interferens.

Grunnen til at det er en n på venstre side i Braggs lov kommer ikke klart frem av Figur 17. Bølgen reflektert fra det øverste planet har forlenget «reisevei» lik 0λ . Den neste bølgen har forlenget «reisevei» lik 1λ . Den neste etter det må reise 2λ lenger, og så videre. n representerer alle planene som er med på å reflektere den innkommende bølgen. Refleksen i diffraktogrammet oppstår ved 2θ i forhold til innkommende stråle, der Θ er planets vinkel i forhold til innkommende stråle. Dette er vist i Figur 18.



Figur 18: Skissering av hvordan signalet registreres ved 2Θ når planene som diffrakterer står Θ grader på innkommende stråle.

Plan beskrives krystallografisk med resiproke miller-indeks der for eksempel (311) er planet som skjærer enhetscellen i $1/3x, 1y, 1z$, der xyz er enhetsvektorene. Matematisk sett beskrives et plan entydig av normalvektoren. De resiproke millerindeksene er bare en rask måte å finne normalplanet på, for vektoren [311] er normalt på planet som skjærer abc i $(1/3, 1, 1)$, og dette planet har millerindeks (311).

4.5.2 Strukturfaktoren

Strukturfaktoren sier hvilke plan i strukturen som gir reflekser og hvor stor intensiteten til disse refleksene er. Dette er tett knyttet opp til en Fouriertransformasjon av det uendelige periodiske gitteret[52].

En Fouriertransformasjon tar en funksjon og splitter den opp i harmoniske funksjoner med forskjellige frekvenser. En diskret Fouriertransformasjonen ser slik ut:

$$X_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{(-2\pi i k n / N)}$$

Funksjonen tar en rekke tall x_n som inneholder N tall og lager N nye komplekse tall X_k som angir fase og amplitude til N harmoniske komponenter som utgjør x_n . En Strukturfaktor, på den andre siden, ser slik ut:

$$F_{hkl} = \sum_i j_i e^{(-2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i))}$$

Summen over alle elementene er den samme i begge uttrykkene. Strukturfaktoren tar alle atomene som har koordinatene (x, y, z) i rommet, og gir en verdi for periodisiteten til strukturen i en retning hkl i det krystallografiske rom. Eksponenten i strukturfaktoren deles ikke på N slik som i den rene Fouriertransformasjonen, men dette er en uviktig normalisering. j_i gir hvert atom en vekt som er proporsjonal spredningstverrsnittet, som betyr hvor godt atomet synes i strålen. Den

Fouriertransformerte funksjonen langs en retning hkl angir perioden til potensialet i denne retningen. Dette er det samme resonnementet som i Braggs lov der planrefleksjonene har konstruktiv interferens. Imidlertid gir strukturfaktoren relative intensiteter til refleksene, ikke bare en indikasjon på om det finnes en refleks eller ei, slik som Bragg-loven.

Diffraktogrammet man får fra en enkrystall-XRD-detektor er en avbildning av krystallen i det krystallografiske rommet. Hvert punkt i det resiproke rommet tilsvarer et plan i det reelle rommet. Det resiproke rommet kan man få dersom man Fouriertransformerer koordinatrommet. Perioden til en struktur i en retning k er gitt av hvor tett planene sitter i denne retningen.

4.5.3 Utslukning

Utslukning er et fenomen der reflekser man skulle vente å se ikke finnes, og forklares best med strukturfaktoren. Braggs lov gir ikke dette resultatet på tydelig vis. I denne oppgaven vil en steinsaltliknende struktur dukke opp der utslukning gjør seg gjeldende, og denne strukturen vil her bli brukt som eksempel. Utslukning skyldes destruktiv interferens mellom ulike diffrakterte bølger. Denne strukturen har romgruppe Fm-3m, og dette korresponderer til et gitter som er flatesentrert og har kubisk symmetri. Gitteret er det man kaller flatesentrert kubisk (Face Centered Cubic) FCC. Gitteret har motiv KO der K er et kation, og O er oksygen, plassert i koordinatene (000) og $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Gitterpunktene til FCC er i 000 og $\langle\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\rangle$, og dette gir opphav til den følgende strukturfaktoren:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \left(\exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)) \right) \\ = f_{KO} (1 + \exp(\pi i(h + k)) + \exp(\pi i(k + l)) + \exp(\pi i(l + h)))$$

Resultatet av denne strukturfaktoren er at bare visse reflekser gir utslag i dataene. Disse refleksene er de der h,k og l er enten alle partall eller alle oddetall. De refleksene med blandede oddetall og partall i millerindeksene, gir null utslag. For planene der h,k og l er en blanding av oddetall og partall, vil ett eksponential ha partall (med positivt reellt bidrag), mens de to andre eksponentialene gir oddetall (med negativt reellt bidrag). Siden størrelsen på bidragene er like store, gitt av f_i , vil de summere til null, og de korresponderende Bragg-refleksene synes ikke i et diffraktogram. Grunnen til at en blanding av partall og oddetall gir utslukning kan man finne ved å fylle inn «o» for oddetall og «p» for partall i strukturfaktoren, og huske på de følgende matematiske reglene:

$$p + p = p, \quad o + o = p, \quad p + o = o$$

Dette er for øvrig en matematisk symmetri som kalles paritet. I tillegg kan det lett vises fra Eulers identitet at:

$$\operatorname{Re}(e^{i\pi p}) = 1, \quad \operatorname{Re}(e^{i\pi o}) = -1$$

Der $\text{Re}()$ angir realdelen av et imaginært tall og o og p fortsatt står for oddetall og partall. Det er tidligere nevnt at det bare er realdelen av strukturfaktoren som avbildes i dataene i et diffraktogram:

$$I \propto |F|^2$$

Dette kalles faseproblemet, og er grunnen til at en krystallstruktur ikke kan løses fra et bilde av en eneste projeksjon. Det må flere projeksjoner fra ulike retninger til for å bygge et komplett bilde av strukturen. Dette skyldes at detektorer kun kan registrere intensiteten i signalet, som er bestemt av bølgens amplitude. Faseleddet til bølgen påvirker signalet ved å gi opphav til interferensfenomenene som gir diffraksjon, men kan ikke måles direkte.

4.5.4 Pulverdiffraksjon

I pulverdiffraksjon er det mange små krystaller i prøven. Hver av disse krystallene er orientert tilfeldig, så den innkommende strålen vil gi svært mange forskjellige Bragg-reflekser fra ulike krystaller. Disse refleksene kan bare oppstå når diffraksjonskriteriet er oppfylt, og det viser seg at refleksene ser ut som konsentriske kjegler rundt senterstrålen. Vinkelen Θ mellom senterstrålen og hver av disse kjeglene svarer til en planavstand d . Detektoren skanner vinklene Θ og beveger seg dermed gjennom disse kjeglene mens intensiteten blir registrert. Signalet ved en vinkel Θ oppstår fra alle krystallene som tilfeldigvis ligger i en slik vinkel i forhold til den innkommende strålen at diffraksjonskriteriet er oppfylt. En kritisk forskjell på enkrystall- og pulverdiffraksjon er at multiplisiteten til Bragg-refleksene må medregnes i modellen for pulverdiffraktometri. For eksempel har Bragg-refleksen (111) til en kubisk krystall multiplisitetsfaktor 8 i et pulverdiffraktogram, fordi det som ville ha vært åtte separate reflekser i et enkrystallbilde i et pulverdiffraktogram bare identifiseres ved en planavstand d som er lik for alle refleksene. Refleksene overlapper derfor fullstendig og ikke kan skilles ad[42].

Dersom krystallittene ikke er tilfeldig orientert men ordner seg på en spesiell måte, vil visse reflekser ha overdrevet intensitet. Fenomenet kalles foretrukken orientering. For lagdelte strukturer har krystallittene en tendens til å legge seg flatt ned, og da får 00l-refleksene høynet intensitet. Slike prøver kan prepareres i roterende kapillærer, og da motvirkes effekten fra foretrukken orientering.

4.5.5 Rietveldtilpasning

Hugo Rietveld var i 1967 førstemann til å simulere pulverdiffraktogrammer som en sum av gaussiske funksjoner. Kjemikere hadde til da estimert arealet under Bragg-refleksene for å sammenlikne dem. Problemet med denne metoden er at reflekser som overlapper delvis er vanskelig å skille fra hverandre (dekonvolutere) analogt. Den første modellen Rietveld brukte hadde formen[53]:

$$y_{obs}^i = c' \sum_k \omega_i^k F_k^2$$

Der c er en skalafaktor, ω er en gaussfunksjon og F er strukturfaktoren. Modellen har utviklet seg betydelig, og den som brukes i dag kan generaliseres til følgende uttrykk[54]:

$$y_{ci} = s \sum_K L_k |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

y_{ci} – beregnet intensitet i punktet i

s – skalafaktor

K – representerer millerindeksene for alle sett hkl

L_k – sammenslåing av Lorentz-, polariserings-, og multiplisitetsfaktorer

F_k – strukturfaktoren

ϕ – funksjon som angir modellen for toppprofilen, altså hvor mye intensiteten i vinkelen θ_i er påvirket av en bragg-refleks θ_k som ligger nær, men ikke på vinkelen θ_i .

P_k – funksjon for foretrukken orientering

A – absorpsjon

y_{bi} – bakgrunnsintensiteten i punktet i . Tilpasses med et polynom eller bestemmes av operatør.

Modellen tilpasses dataene ved en minste kvadraters metode som endrer et antall parametere helt til modellen blir så bra den kan være med de angitte parameterene. En rekke verdier angir hvor godt modellen passer, viktigst av disse er R_{wp} . En modell kan passe dataene utmerket uten å være riktig, ved at parametere blir raffinert til verdier som er fysisk umulige. Et typisk eksempel på dette er negative temperaturfaktorer.

Alle bokstavene i uttrykket, unntatt K , skjuler en eller flere parametere. Skalafaktoren er for eksempel en eneste parameter. Et annet eksempel er at Rietveld i begynnelsen valgte den gaussiske funksjonen til å modellere formen til intensiteten rundt refleksene. En slik gaussisk funksjon erstatter Φ i uttrykket med en funksjon med tre variable, UVW som angir forholdet mellom halvverdibredde og θ -posisjonen til hver refleks[55]. Alle elementene i formelen for y_{ci} kan erstattes med mer eller mindre kompliserte uttrykk.

Informasjonsinnholdet i diffraktogrammet er begrenset. Derfor bør ikke antallet parametere som blir raffinert overstige halvparten av antallet oppløste reflekser.

4.5.6 Lorentz faktor

XRD gir reelt et bilde av elektrontettheten til materialet. Et problem med dette er at en elektronsky har stor utstrekning. Dermed oppstår interferens mellom bølger spredt fra ulike deler av elektronskyen. Dette gir opphav til Lorentz-faktoren som beskriver elektronstrålens formfunksjon som et negativt eksponential. Resultatet er at to Bragg-reflekser ved lav og høy vinkel som skulle hatt

samme intensitet, ikke har det. Intensiteten avtar som en eksponentiell funksjon med vinkelen. For nøytroner er det to ulike formfaktorer i sving samtidig. Magnetiske reflekser som oppstår ved interaksjoner med elektronskyen har den samme formfaktoren som elektroner. Strukturrefleksene oppstår ved spredning fra atomkjerner, og siden disse er punkter med liten utstrekning blir formfaktoren annerledes. En nøytronstråle gir mye bedre signal ved høy 2Θ enn en elektronstråle.

4.5.7 Diffus spredning

Diffus spredning skyldes uorden i en krystallstruktur og går inn i bakgrunnen. Et godt eksempel er den brede kapillærrefleksjonen som finnes i mange diffraktogrammer. Spredningen skyldes glasskapillæret som prøven befinner seg i. Glasset er amorft (akrystallinsk), og avstanden mellom Si-atomene i materialet er tilfeldig. Dog er det ikke helt tilfeldig, for avstanden mellom parvise Si-atomer er samlet rundt en verdi som har maksimal sannsynlighet. Denne sannsynlighetsfordelingen synes i diffraktogrammet som en bred topp. Diffus spredning kan imidlertid gi informasjon om den studeres med pardistribusjonsanalyse.

4.5.8 Pardistribusjonsanalyse

Pardistribusjonsfunksjonen (PDF) er et nyttig begrep, særlig om man skal studere uperfekte strukturer. For å finne PDF, tar man de målte dataene og bearbejder dem. De delene av datasettet som skyldes instrumentet eller eksperimentet fjernes. Da står den målte strukturfaktoren alene igjen. Den matematiske strukturfaktoren er beregnet fra en matematisk ideell krystall og alle refleksene er skarpe; de har ingen Θ -utstrekning. Den målte strukturfaktoren, på den andre siden, kommer ikke fra en matematisk ideell krystall, men en som finnes og har noe uorden.

Prosesen for å lage PDF innebærer blant annet å fjerne bakgrunnen fra prøveholderen og å skaleres datane etter Lorentzfaktoren slik at refleksene ved stor 2Θ får høyere intensitet. Til slutt Fouriertransformeres diffraktogrammet slik at det ikke lenger er et bilde av det krystallografiske rom, men koordinatrommet. Disse nye dataene modelleres på en spesiell måte. Modellen starter fra en perfekt krystall og introduserer tilfeldige endringer slik at modellen blir bedre. Denne metoden er for eksempel egnet til å se på stablefeil i en prøve.

4.5.9 SAXS

Akronymet står for engelsk Small Angle X-ray Scattering, eller lavvinkelrøntgenspredning. Braggs lov viser at reflekser ved lavere vinkler 2Θ korresponderer til større periodiske avstander i rommet. Vanlig XRD ser typisk på strukturer som er noen få Ångstrøm store. SAXS ser på signalet ved vinkler som er så lave at strukturene som gir opphav til signalet er store, opptil mange nanometer.

I nederste enden av SAXS-området er Guinier-regimet, hvor generell partikkelstørrelse finnes. Signalet har omtrent form

$$I(Q) = I_0 \exp\left(\frac{(QR_g)^2}{3}\right)$$

Der Q og R_g er beskrevet i kapittel 4.2.3 Dynamisk lysspredning - DLS på side 21 og I_0 er vilkårlig. Etter Guinier-regimet domineres signalet av formfaktoren $P(Q)$ som angir partiklenes form.

5 Eksperimentelt

5.1 Syntesemetoder

Kjemikalier med renhetsgrad er oppgitt i Tabell 2. Femten prøver med LDH ble framstilt, og disse er angitt i Tabell 3.

Tabell 2: Kjemikalier med renhetsgrad.

Kjemikalie	Leverandør	renhet	Batch
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Sigma-Aldrich	98-102%	BCBH3000V
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Sigma-Aldrich	>98,5%	SZBA260AV
KOH	Sigma-Aldrich	>85%	SZBC2840V
K ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	>99%	098K0064
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Sigma-Aldrich	>97%	BCBL6237V
Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%	BCBJ0052V
Urea CO(NH ₂) ₂	Sigma-Aldrich	>99%	019K00931
Formamid HCONH ₂	Sigma-Aldrich	99%	WXBB4417V(ny) BCBD7314V
KNO ₃	Sigma-Aldrich	>85%	SZBC2840V
He 5.0	AGA	99,999%	-
Ar 4.6	AGA	99,996%	-
N ₂ 5.0	AGA	99,999%	-
Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O		98%	BCBM2515V

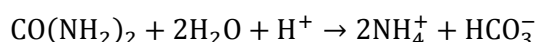
Tabell 3: Oversikt over alle leirene som har blitt syntetisert.

Navn	Sammensetning	Syntese	Tørking	Karakterisering
#1	Mg _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Kopresipitasjon	Ovnstørking	TGA
#4	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	
9/1-14	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	
1/3-14	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	
E10	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	XRD, SAXS, AFM
E11	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Kopresipitasjon	Frysetørking	XRD, TGA, PPMS
E12	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	
E13	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Kopresipitasjon	Frysetørking	
E14	Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}	Inert kopresipitasjon	Frysetørking	DLS, SAXS, AFM
E15	Ni _{0,75} Cr _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Kopresipitasjon	Ovnstørking	PPMS, XRD, TGA
E16	Ni _{0,75} Cr _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Urea	Ovnstørking	PPMS, XRD
E17	Ni _{0,75} Cr _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	Urea+hydrotermal	Frysetørking	PPMS, XRD, TGA
E18	Ni _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,165}	Urea	Ovnstørking	PPMS, XRD, TGA
E19	Ni _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,165}	Urea+hydrotermal		PPMS, XRD, TGA, NPD, PDF
E20	Ni _{0,75} Cr _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,33}	Inert kopresipitasjon		PPMS, XRD, TGA, SAXS, DLS

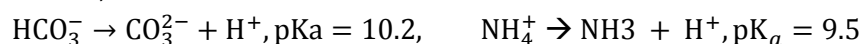
5.1.1 Ureametoden

I ureametoden brukes dekomposisjon av urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) for å øke pH i moderløsningen. Først blandes nitratsalter av metallkationene i ønsket forhold med total konsentrasjon 0.5 mol/L. Deretter tilsettes 1.65 mol/L urea. Forholdet mellom urea og kationene på 3.3 er hentet fra litteraturen[2]. Alt dette blandes med 200 ml type II vann i en halvliters rundkolbe. Løsningen settes til aldning i et oljebad på 100°C med reflukskolonne i to døgn. Etter aldningen sentrifugeres presipitatet ned og vaskes deretter fire ganger i type II vann. Resultatet kan frysetørkes eller ovnstørkes.

Urea dekomponerer ved forhøyede temperaturer. Den totale reaksjonen er



med cyanat (OCN^-) som intermediat[56]. Reaksjonslikningen gjelder så lenge følgende reaksjoner er forskjøvet mot venstre;



Siden presipitatet opptar både OH^- og CO_3^{2-} endres dette noe. Med metallkationer tilstede reduseres pH-økningen i forhold til ren ureadekomponering. Oversikt over innevide mengder for de to ureasyntesene er i Tabell 4 og

Tabell 5.

Tabell 4: Innveiting av kjemikalier for syntesen av E16 og E17.

Kjemikalie	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,375	0,125	1,65	0,35
Volum [l]	200	200	200	200
Molar masse [g/mol]	290,791	400,143	60,055	56,105
Masse [g]	21,80	10,00	19,82	4,080

Tabell 5: Innveiting av kjemikalier for syntese av E18 og E19.

Kjemikalie	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,333	0,167	1,65	0,333
Volum [l]	200	200	200	200
Molar masse [g/mol]	290,791	400,143	60,055	56,105
Masse [g]	19,818	13,340	19,82	3,740

5.1.2 Kopresipitasjon

I denne syntesemetoden blir en kationløsning og en basisk løsning tilsatt en reaksjonskolbe. For å øke krystalliniteten til LDHen som felles ut i reaksjonskolben, står alle kolbene i vannbad som holder 60°C

og med 750 rpm røring for å holde vannbadets temperatur konstant. Kationløsningen har volum 50ml og summen av konsentrasjonen til de to kationene skal være 0,5 mol/L. For eksempel er kationkonsentrasjonen av Ni og Cr henholdsvis 0,375mol/L og 0,125mol/L for syntese av 3NiCr-LDH. Ratioen er 3:1 og summen er 0,5mol/L. Kationløsningen tilsettes reaksjonskolben med fast rate. Reaksjonskolben inneholder fra start 100ml løsemiddel som skal dempe fluktusjonene i pH. Reaksjonsløsningen røres også ved 750rpm-900rpm for å sørge for homogenitet. Den tredje kolben inneholder 250ml løsning med $[KOH]=1\text{mol/L}$ og $[CO_3^{2-}]=0,2\text{mol/L}$. Den basiske løsningen tilsettes reaksjonskolben med variabel rate, styrt av en pH-elektrode i reaksjonskolben. pH-verdien blir valgt så høy at det er god tilgang på (OH^-) for presipitasjon, men så lav at det ikke dannes urenheter av basiske oksider. For både NiCr-LDH og CoAl-LDH er pH=10 valgt. pH-meteret og pumpen som tilsetter baseløsningen er tilkoblet en kontroller som er stilt inn på en «limit» modus. Innstillingen «Limit=10» gjør at pH-kontrolleren kutter strømmen til pumpen når pH overstiger 10. Kationløsningen er sur, og presipitasjon av LDH binder opp 2 mol OH^- for hvert mol metall ($[M(II)_{1-x}M(III)_x]$). Siden kationene tilsettes med konstant rate oppstår en dynamisk, konstant forsuring av reaksjonsløsningen. Så lenge pH er under 10 sørger kontrolleren for at baseløsningen blir tilsatt med en høyere rate enn kationløsningen, og totalt sett blir løsningen mer basisk. Tilsvarende skrus pumpen som tilfører base av når pH overstiger 10, og løsningen forsures. Dermed oppstår det en dynamisk likevekt der pH oscillerer om likevektsverdien 10. For å minimere oscillasjonene røres reaksjonskolben ved 750-900rpm slik at et stabilt nedslag (roterende strøm) observeres i reaksjonskolben. I tillegg inneholder reaksjonskolben fra start 100ml løsemiddel (H_2O) slik at hver dråpe løsning tilsatt har en mindre innvirkning på reaksjonsløsningens pH. Fordi løsningene tilsettes dråpevis, kontrolleren ikke har PID-funksjon, og oppdateringsraten til kontrolleren er lav, er ikke pH-oscillasjoner til å unngå. Imidlertid har teknikken vist seg tilstrekkelig presis for å lage LDH med god krystallinitet. Oversikt over innveide mengder kjemikalier for syntesene er i Tabell 6, Tabell 7 og Tabell 8

Tabell 6: Innveing av kjemikalier for syntese av #1

Kjemikalie	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	K_2CO_3	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,75	0,25	0,15	0,85
Molar masse [g/mol]	256,401	375,127	138,204	56,105
Masse [g]	9,615	4,689	5,182	11,92

Tabell 7: Innveing av kjemikalier for syntese av E11 og E13.

Kjemikalie	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	K_2CO_3	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,75	0,25	0,2	1

Molar masse [g/mol]	291,049	375,127	138,204	56,105
Masse [g]	10,914	4,689	6,910	14,02

Tabell 8: Innveing av kjemikalier for syntese av E15.

Kjemikalie	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	K ₂ CO ₃	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,75	0,25	0,2	1
Molar masse [g/mol]	290,791	400,143	138,204	56,105
Masse [g]	16,357	7,5026	6,910	14,02

5.1.3 Inert kopresipitasjon

Reagensene og kolbene (100ml til kationløsning, 500ml til base-anion-løsning og en firehalset 500ml rundkolbe til moderløsningen) blir stilt klart i et plastikkelt. Teltet blir så lukket delvis og flushet med AGA Ar type 4.6, før gasstrømmen blir redusert og teltet lukket helt. Teltet blir ikke gasstett, men holdes under kontinuerlig strømmende overtrykk for å unngå kontaminering av CO₂. En indikasjon på at overtrykket er tilstrekkelig er at teltet ikke henger slapt, men buler litt ut som følge av trykket. Under innveingen brukes type 2 vann som er blitt degasset med He ved 90°C i en halvtime, og deretter oppbevart under Ar 4.6 på tett flaske. Alle kolber skylles med dette løsemiddelet før bruk. Resten av innveingen foretas som ved normal kopresipitasjon.

De tre korkede kolbene tas ut av teltet en etter en, og settes opp i sine respektive vannbad under strømmende overtrykk av He. Resten av oppsettet er som ved normal kopresipitasjon. Rørene som fører inn i kolbene føres gjennom krympetuter, og for hver kolbe tettes alle lekkasjer unntatt en med parafilm. Slik kan lekkasjen kontrolleres, og det strømmende overtrykket vil opprettholde den inerte atmosfæren. Oversikt over innveinger av kjemikalier for syntesen er i Tabell 9 og Tabell 10.

Tabell 9: Innveing av kjemikalier for syntese av E10, E12, E14, #4, 9/1-14 og 1/3-14.

Kjemikalie	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	KNO ₃	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,75	0,25	0,2	1
Molar masse [g/mol]	291,049	375,127	101,056	56,105
Masse [g]	10,914	4,689	5,052	14,02

Tabell 10: Innveing av kjemikalier for syntese av E20.

Kjemikalie	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	KNO ₃	KOH
Konsentrasjon [mol/l]	0,75	0,25	0,2	1

Molar masse [g/mol]	290,791	400,143	101,056	56,105
Masse [g]	16,357	7,5026	5,052	14,02

5.2 Modifikasjon av LDH etter syntese

5.2.1 Hydrotermal behandling

Prøvene ble tatt ut av reaksjonskolben etter syntese ved ureametoden, og plassert i tre autoklaver. Autoklavene er i stål, og har en teflonliner innerst i kontakt med prøven. pH i løsningen var rett under 8 ved overføringen.

Autoklavene ble plassert i ovn, og behandlet ved 220°C i to døgn. Etterpå ble produktet tatt ut, vasket i store mengder vann og frystetørket. Prøvene fra de tre autoklavene ble holdt separat inntil XRD kunne påvise at produktet var det samme.

Autoklavene, som rommer 33ml, ble fylt opp 66% for å tillate den vandige løsningen å ekspandere. Det er beregnet en betydelig sikkerhetsmargin. Damptrykk ble beregnet til 22,86atm= 2286kPa etter en formel av Wagner og Pruss[57]

5.2.2 Delaminering

22,68g formamid blir veid inn i en kyvette egnet for turbiditetsmålinger. 0,2g LDH-NO₃⁻ blir så veid inn og overføres til kyvetten med formamid. En røremagnet tilføres før korken settes på og kyvetten ristes manuelt i 15 sekunder, og deretter settes til magnetisk røring i 15 minutter. Etter røringen tas røremagneten ut og turbiditet måles. Kyvettens retning blir justert i instrumentet slik at kyvettens bidrag blir minimalt, deretter måles turbiditeten ved NTU (Nephaleic Turbidity Units) og NTU ratio-metodene. Etterpå settes kyvetten i et ultrasonisk bad og NTU måles hver time. Eksfolieringen er ferdig når turbiditeten er konstant, og løsningen sentrifugeres ved 15000rpm i 10min for at materialet som ikke er gått over i kolloidal form skal synke til bunn. Supernatanten overføres til prøveglass og analyseres videre.

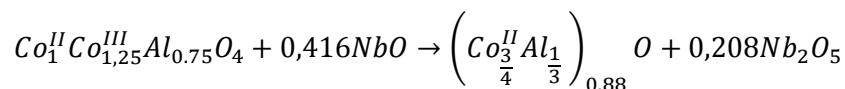
5.2.3 Hydrering og dehydrering av nitratprøve

3NiCr-NO₃⁻ ble hydrert for å maksimere vanninnholdet, og dehydrert for å minimere vanninnholdet. Hydrering ble foretatt ved å plassere en åpen beholder med prøven sammen med en åpen beholder med degasset vann under inert atmosfære. Prøven sto slik i to uker, og leiren absorberer H₂O fra atmosfæren mens vannet opprettholder den relative humiditeten i den inerte beholderen. På mange måter er det snakk om en gasstransportreaksjon. Den dehydrerte prøven ble forberedt ved å plassere 3NiCr-NO₃⁻ i en prøvebåt i en rørovn som så ble satt under strømmende overtrykk 5.0 N₂. Ovnene ble

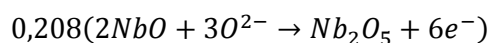
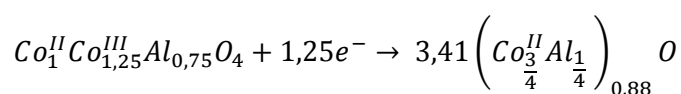
flushet i en time, før leira ble tørket inert ved 140°C i et døgn. Etter tørking ble prøven raskt overført til inert, tørr atmosfære.

5.2.4 Syntese av spinellfaser og steinsalt-liknende faser

For reduksjon av spinell ble E33 veid ut i en digel. Deretter ble NbO veid ut støkiometrisk etter reaksjonslikningen



Delreaksjonene er



10,1mg NbO ble veid ut til 50,1 mg av spinellprøven. Diglene ble plassert i en kvartsampulle med 20 cm mellomrom, og ampullen ble forseglet under vakuum (lavtrykk). Deretter ble ampullen med prøven varmet i ovn med temperaturgradient 750°C i sentrum, og 391°C 20cm lenger ute. Ampullen ble nøye plassert for å få diglene plassert riktig i de to temperatursonene. Prøvene ble så behandlet termisk i 36t for å sikre at reaksjonen var ferdig. Reaksjonen er en gasstransportreaksjon. Oversikt over alle varmebehandlinger er i Tabell 11.

Tabell 11: Varmebehandling av prøver.

Prøve	Reaktant	T [°C]	Tid	Atmosfære	Formål	Kommentar
E21	E11	250°C	3t			dehydrering
E22	E11	600°C	3t			
E23	E22	1100°C	2t			
E27	E23	1100°C	1uke		Spinell	
E28	E11	400°C	3t	5.0 N ₂ ~40ml/min	Steinsaltstruktur	
E29	E27	1300°C	30t		Spinell	
E30	E11	400°C	2t	5.0 Ar ~20ml/min	Steinsaltstruktur	6t flush
E31	E11	1100°C	48t		Spinell	Quench i desikkator
E32	E11	400°C	2t	5.0 Ar ~20ml/min	Steinsaltstruktur	8t flush
E33	E11	800°C	5t		Spinell	
E34	E11	400°C	5min	5.0 Ar ~20ml/min	Steinsaltstruktur	10K/min rate, rask nedkjøling
E35	E11	400°C	2t	4%H ₂ i Ar ~40ml/min	Steinsaltstruktur	1t flush
E36	E11	800°C	24t		Steinsaltstruktur	Isoterm reduksjon
E37	E11	350°C	3t	5.0 Ar ~20ml/min	Steinsaltstruktur	6t flush

E38	E11	750'C/ 391'C	36t		Steinsaltstruktur	Gradient reduksjon
-----	-----	-----------------	-----	--	-------------------	--------------------

5.3 Karakterisering

5.3.1 Magnetiske målinger

Prøvene ble veid inn i gelatinkapsler. Pulveret ble veid inn i den nederste delen av kapselen. Etterpå ble den runde toppen av kapselen presset ned i prøven for å holde den fast. Halvparten av en ny kapsel ble satt oppå, og deretter ble kapselen teipet igjen. Kapselen ble plassert i et sugerør og festet med mer tape. Sugerøret ble gjennomhullet for at gass skal kunne unnsnippe når det pumpes undertrykk i instrumentet, og deretter ble prøven montert i instrumentet

Den hydrerte og den tørkede 3NiCr-NO₃⁻-prøven måtte monteres i en kvartsampulle. Dette skyldes at den hydrerte prøven gjorde gelatinkapselen myk, og dette representerte en risiko for kontaminering av instrumentet. Fordi den tørkede prøven skal sammenliknes direkte mot den hydrerte, ble også denne montert i kvartsampulle for reproducerbarhet i sammenlikningen. Kvartsampullen består av Heraeus Suprasil ultraren kvarts. Leverandøren garanterer mindre enn 0,015 av diverse ikke-paramagnetiske metalliske grunnstoffer, og mindre enn 0,005ppm av Fe, Cu og Cr. Prøven ble veid inn i ampullen, fiksert med kvartsull, og deretter ble ampullen raskt forseglet under lavtrykk.

M(T), FC og ZFC data ble målt mellom 4K og 300K ved 500Oe for prøver med høy susceptibilitet, og 1000Oe for prøver med lav susceptibilitet. I tillegg ble hysteresedata målt ved 4K.

PPMS-apparatet er produsert av Quantum Design Model 6000 PPMS. Prøvene ble målt ved hjelp av et såkalt ACMS innstikk. Prøven oscilleres i et konstant felt, og i fem ulike punkter måles magnetiseringen.

5.3.2 Røntgendiffraksjon

Prøvene ble preparert i kvartskapillær for å motvirke problemer skapt av anisotropi. Prøven var porøs og lamellar, og viste tendens til å legge seg flatt ned. Kapillærene som ble brukt hadde diameter 0,7mm for at de skulle være lette å pakke, da prøvene hadde en tendens til å feste seg til kanten.

Prøver ble også målt i to apparater i RECX-laboratoriet ved Universitetet i Oslo (UiO).

RECX1 er et diffraktometer av type D8 ADVANCE fra Bruker. Instrumentet er utstyrt for høy oppløsning med CuK α -kilde, monokromering i en Ge-krystall, og kollimering av prøben. Monokromeringen gir veldefinert bølgelengde og kollimeringen reduserer divergens i strålen. Instrumentet benytter Debye-Scherrer transmisjonsgeometri. Det er mulig å definere det aktive energivinduet for detektoren, og dette er nyttig for å redusere fluorescens fra grunnstoffene Fe, Co og Ni.

RECX-2 er også av type Bruker D8 ADVANCE, men er utstyrt med MoK-kilde. Instrumentet har høy intensitet, men lav oppløsning. Emisjonsprofilen inkluderer både MoK α 1 og MoK α 2. RECX-2 har Debye-Scherrer-geometri med kapillær.

5.3.3 *In-situ* synkrotrondiffraksjon

En prøve ble målt ved den Europeiske Synkrotronrøntgenfasiliteten ESRF BM01A, den Sveitsisk-Norske beamlinen (SNBL). Røntgenkilden er en dipolar bøyemagnet på synkrotronen. Røntgenstrålen kollimert, og deretter blir den monokromert og så fokusert i et sett Si-krystaller kuttet langs planet med indeks (111). Detektoren er en PILATUS 2D detektor. I etterbehandlingen blir det tatt et radielt gjennomsnitt av dataene slik at resultatet blir et typisk endimensjonelt I(2 θ) PXRD-diffraktogram. Prøven ble preparert i et kapillær, og målt under inert atmosfære (5.0 N₂). 144 datasett ble målt mellom 40 og 550°C med varierende intervall omkring 3,5°C.

Data målt ved ESRF BM01A dekker temperaturintervallet fra der LDH-strukturen er stabil til der steinsaltstrukturen er stabil. Pulverdiffraktogrammer ble målt ved intervaller på omtrent 3,5K mellom 50°C og 550°C, totalt 144 diffraktogrammer. Prøven som ble målt er Co_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125} fremstilt ved kopresipitasjon. Prøven ble montert i et glasskapillær med gjennomstrømning av N₂ 5.0 for å beskytte CO(II) mot oksidasjon.

5.3.4 Atomic Force Microscopy

En mikroskopiplate av glass ble rensert med syre, deretter aceton. Mica ble festet på glassplaten med dobbeltsidig tape. En del kolloidal suspensjon forberedt ved delaminering av syntetiserte LDH-prøver ble fortynnet med ni deler ren formamid. Prøvene som ble forberedt var suspensjonene av CoAl-LDHene E10 og E14, samt en suspensjon av J280 MgAl-LDH syntetisert av Jayakumar Karthikeyan. Tape ble plassert over kråkesølvet og så revet av for å kløyve av det øverste laget. Platen ble så holdt i den fortynnede kolloiden i 30 sekunder, før den ble lagt på en varmeplate i 3 timer. Etter varmebehandling ble platen dyppet i tre begerglass destillert vann for å fjerne rester av formamid, før platen ble lagt i en støvtett beholder og tørket i ovn ved 50°C i en uke.

Instrumentet som ble brukt er en Bruker Dimension 3100 SPM med fire detektorer fra Digital Instruments. Instrumentet ble brukt i tapping mode og tuppen var en enkrystall Si.

5.3.5 Termogravimetri

TGA/DSC-data ble målt med en Netzsch STA 449F1 Jupiter med SiC-ovn. TGA-målinger for dehydreringssteget ble foretatt i en Netzsch TG 209F1 Libra med kjeramisk ovn

Pt digler ble brukt for målingene med TGA-DSC Netzsch STA 449F1. Denne typen digel er stabil i hele området prøvene ble målt i. Diglene ble rensert for kontaminering i syre og deretter tørket ved å varmes

raskt til 1000°C. Prøven ble plassert i digelen og programmet ble ikke startet før balansen var stabil etter beskyttelsesgassen hadde blitt skrudd på. N₂ 5.0 25ml/min ble brukt som beskyttelsesgass. Korreksjon med tom digel ble ikke benyttet i disse prøvene.

Korunddigler (Al₂O₃) ble brukt i målingene med Netzsch TG 209F1. Diglene ble renset tilfredsstillende med høytrykksluft mellom målinger.

5.3.6 Lysspredning

Malvern zetasizer nano series ble benyttet i målingene. Kyvetten ble vasket i isopropanol og så destillert vann. Deretter ble de renset i et bad med sterk base og et proprietært overflateaktivt rensmiddel ved navn . Deretter ble kyvetten skylt med destillert vann igjen før innsiden ble skylt med stor mengde isopropanol mens kyvetten ble holdt opp-ned. Etter skylling ble en ren glassplate raskt lagt over åpningen før tørking i varmeskap opp-ned på glassplaten. Dette ble utført for å minimere støv, som gir støy i dataene.

Den aktuelle prøven ble sentrifugert rett før måling for å fjerne eventuelle agglomerater. 1,5ml av prøven ble overført til den tørre kyvetten med sprøyte gjennom et 1µm sprøytefilter. Løsningen fikk renne ned siden av kyvetten for å motvirke bobledannelse, som også gir støy i dataene. Lokket ble raskt satt på, kyvetten polert med linsepapir og satt i instrumentet.

Tilbakespredningssignalet til løsningen ved 173' ble målt over en tid større enn 100x relaksasjonstiden for god statistikk, og hver måling ble repetert flere ganger for å danne et datasett. Flere datasett ble tatt for å reproducere resultatet. Dataene ble tilpasset automatisk av programvaren etter prosedyren kalt «General purpose»

6 Resultater

6.1 ICP-OES

Molab foretok kjemisk kvantifisering Al og Co ved hjelp av OES som er en bulkanalyseteknikk med høy presisjon, se metodedelen for detaljer. Resultatene er vist i Tabell 12 . Den aktuelle prøven er E10 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25}$ fremstilt ved inert kopresipitasjon.

Tabell 12: Resultat fra ICP-OES.

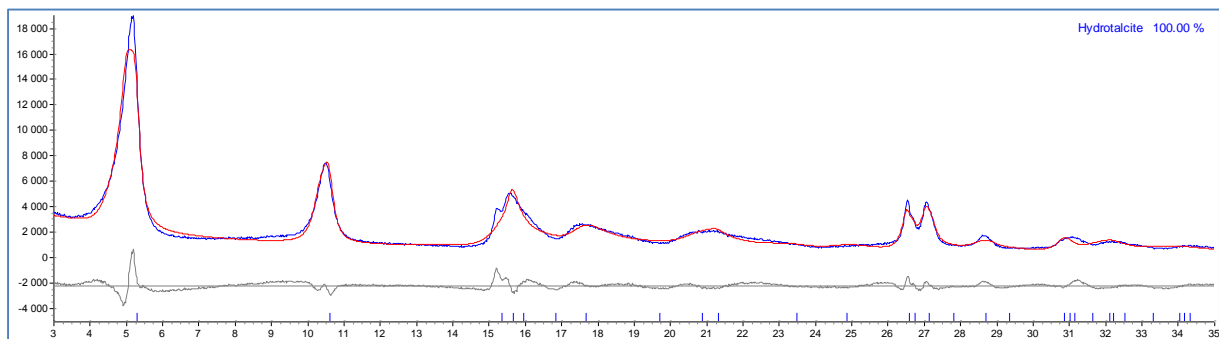
Spesie	«Massekons.» /mg/g	Molar masse /g/mol	«Molkons.» /mmol/g	Normalisering (ratio)	Støkiometri $\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2\dots$	Nominell støkiometri
Al	61	26,981	2,260850	1	0,2365	0,25
Co	430	58,933	7,296421	3,2272	0,7635	0,75

6.2 CoAl-LDH Rietveldtilpasning

Røntgendiffraktogrammet til $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ viser flere trekk som ikke er vanlig for et normalt, velkrystallinsk stoff. Rundt midten av diffraktogrammet har Bragg-refleksene en lang hale mot høyere spredningsvinkler, noe som er karakteristisk for stablefeil. De første reflexene i diffraktogrammet til E11 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ er imidlertid nesten symmetriske, så toppene må behandles ulikt. Dette gjør at en egnet metode for å raffinere diffraktogrammet er den som ble utviklet av Järvinen i 1993[58]. Metoden ble først utviklet for å simulere foretrukken orientering, «preferred orientation» på engelsk, og fungerer ved at ulike grupper reflekser får justert intensiteten gjennom en symmetrisert sfærisk harmonisk funksjon. Denne metoden kan benyttes i tilfeller med stablefeil dersom det istedenfor intensitet er FWHM og asymmetriparametere som justeres gruppevis [59].

Dataene for E11 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ er målt med RECX2 instrumentet med $\text{MoK}\alpha$ -stråling. Bakgrunnen ble tilpasset med et 5. ordens Chebyshev-polynom. Lineær absorpsjonskoeffisient ble forfinet, dog er absorpsjonen til Co ikke dramatisk høy. Nullpunktforskyvning ble variert sammen med celleparametere og temperaturfaktor. Temperaturfaktoren ble begrenset til $0,001 < \text{Beq} < 1,5$. Okkupasjonstall ble låst til nominell støkiometri. O2 okkupasjonstall ble raffinert for å få et mer riktig intensitetsforhold i de to Bragg-refleksene (003) og (006). Dette oksygenatomet inngår H_2O og CO_3^{2-} imellom lagene. Til slutt ble alle reflexenes FWHM og asymmetri behandlet med en metode som bruker sfæriske harmoniske funksjoner til å gi individuelle asymmetriparametere til grupper av reflekser med samme type indekser. For eksempel vil reflekser i de tre gruppene 00l, hk0 og h0l/0kl bli tildelt ulike verdier for asymmetri og forbredning[58, 59]. Det var nødvendig å bruke sfærisk harmoniske uttrykk av fjerde grad for å tilpasse dataene. Fire funksjoner inngår i uttrykket for hkl-

avhengige parametere, de trigonale harmoniene γ_{00} , γ_{20} , γ_{40} og γ_{43m} [58]. Grafisk fremstilling av Rietveld-tilpasningen er vist i Figur 19, viktige parametere er vist i Tabell 13.

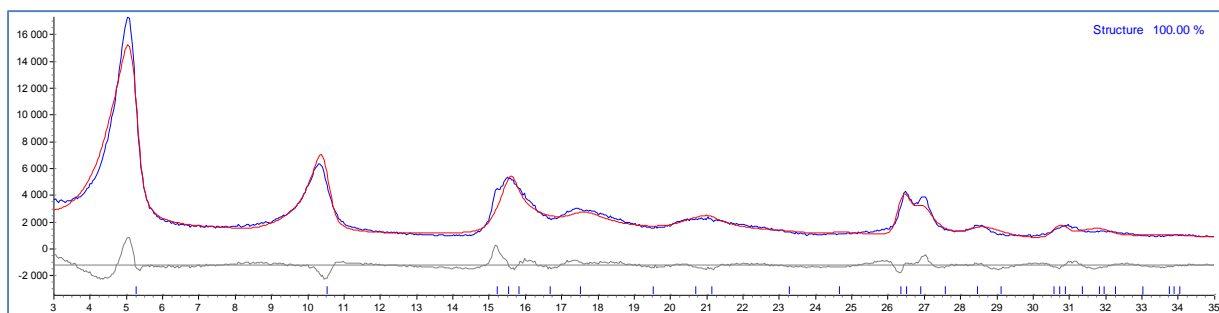


Figur 19: Rietveldtilpasning av E11 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$. Beregnet profil i rødt, observert profil i blått og differanseprofil i grått. $\text{MoK}\alpha$ $\lambda=0,70\text{\AA}$ er brukt. Bragg-reflekser er markert med blå streker på x-aksen.

Tabell 13: Verdier for atomære og celleparametere etter forfining av $3\text{CoAl-CO}_3^2\text{-E11}$.

R-3m $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$							
a/pm	308,46					Rexp	2,2
c/pm	2300,78					Rwp	10,94
V/\AA^3	189,59						
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Co1	3	0	0	0	Co+2	0,750	0,777
Al1	3	0	0	0	Al+3	0,250	0,777
O1	6	0	0	0,3747	O-2	1,000	1,5
O2	18	1/8	-1/8	1/2	O-2	0,163	1,5
C1	6	1/3	2/3	1/2	C	0,125	1,5

Resultatene fra nitratprøven er vist i Figur 20 og Tabell 14.



Figur 20 Rietveldtilpasning av E10 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25}$. Beregnet profil i rødt, observert profil i blått og differanseprofil i grått. $\text{MoK}\alpha$ $\lambda=0,70\text{\AA}$ er brukt. Bragg-reflekser er markert med blå streker på x-aksen.

Tabell 14 Atomparametere fra Rietveldtilpasning av nitratprøve.

R-3m Co _{0,75} Al _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,25}							
a/pm	311,14					Rexp	2,04
c/pm	2319,15					Rwp	9,89
V/Å ³	194,43						
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Co1	3	0	0	0	Co+2	0,750	0,001
Al1	3	0	0	0	Al+3	0,250	0,001
O1	6	0	0	0,3747	O-2	1,000	1,499
O2	18	1/8	-1/8	½	O-2	0,134	1,500
C1	6	1/3	2/3	½	C	0,25	1,500

I modellen for nitratprøven er mange av temperaturfaktorene på grensene som er satt, og dermed er det grunn til å tro at modellen er dårlig.

6.3 Celleparametere i NiCr

For de hydrotermalt behandlede NiCr-prøvene lyktes det ikke å Rietveldtilpasse diffraktogrammene, selv med den sfærisk harmoniske asymmetrimodellen. Derfor vil celleparameterene bli estimert på grunnlag av Bragg-refleksene (003) og (110) som er veldefinerte, og hver av dem er kun avhengige av en celleparameter. Dermed kan celleparameterene bestemmes uavhengig av hverandre. Parameterene bestemmes geometrisk ved $a=2d(110)$ og $c=3d(003)$ [51]. For å gjøre avlesningene konsistente, ble 2θ -verdiene til de aktuelle refleksene bestemt i Brukers program EVA v3.1 med en funksjon som beregner toppunktet mellom to verdier. Tabell 15 viser resultatene.

Tabell 15: Celleparametere estimert fra spesifikke refleksjoner for NiCr-prøvene som er hydrotermalt behandlet.

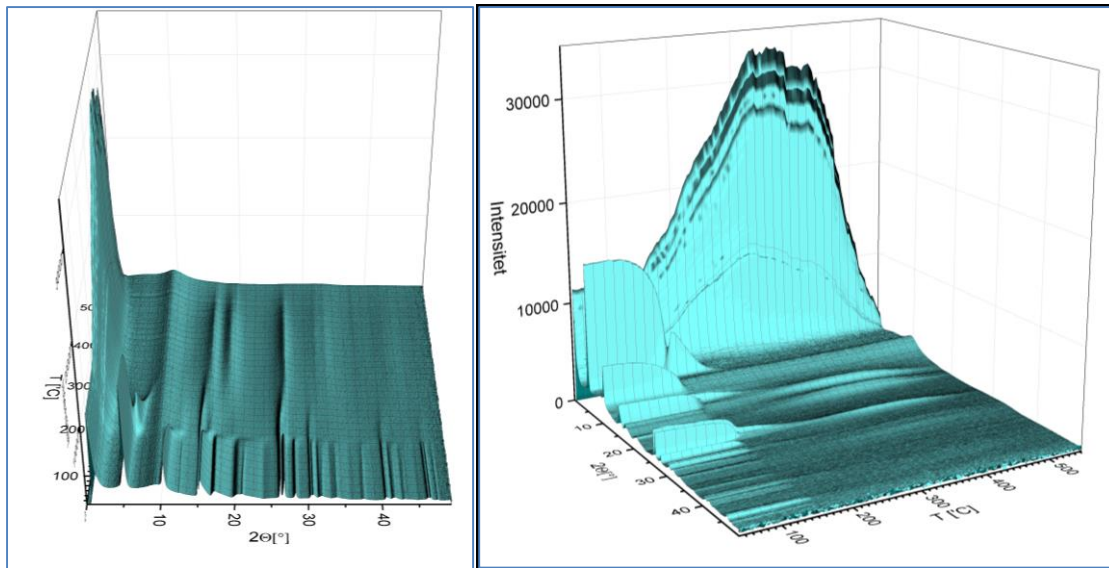
Prøve	$2\theta(003)$	c	$2\theta(110)$	a
E19 Ni _{0,66} Cr _{0,33} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,165}	11,73	22,61	60,34	3,064
E17 Ni _{0,75} Cr _{0,25} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,125}	11,55	22,96	60,23	3,070

NiCr-prøvene som ikke har gjennomgått hydrotermal behandling har svært dårlig krystallinitet. Dette gjelder også nitratprøvene. Det er mulig å se toppene slik at en slags LDH-struktur kan påvises, men det er ikke hensiktsmessig å begynne å kvantifisere strukturen.

6.4 Dekomposisjonsprodukter og steinsaltstruktur

6.4.1 Temperaturvariabel *in-situ* synkrotrondiffraksjon

Eksperimentet ble gjennomført ved ESRF som beskrevet i kapittel 5.3.3 *In-situ* synkrotrondiffraksjon. Resultatet er vist i Figur 21.

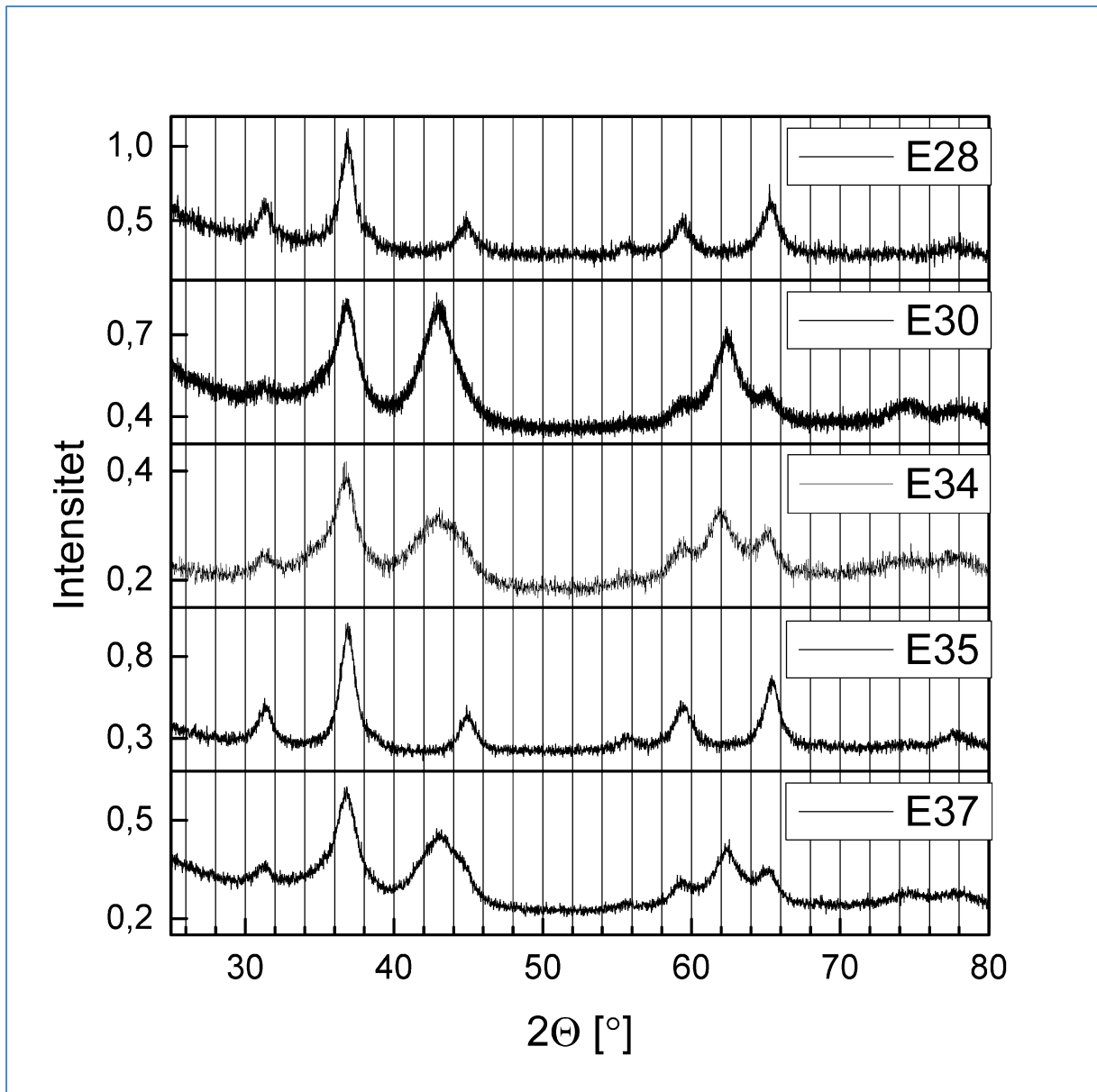


Figur 21: : Diffraksjonsdata fra $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ mellom 50 og 550°C hentet ved ESRF BM01A. Ved $2\theta=10^\circ$ synes diffus spredning fra kapillær.

Det er lett å identifisere tre forskjellige faser i datasettet med variabel temperatur. I diffraktogrammet kan profilen fra LDH-strukturen bli gjenkjent ved lave temperaturer. Ved 170°C oppstår en endring i LDH-fasen til en liknende fase idet Bragg-refleksen (003) ved $2\theta=5^\circ$ forskyves mot høyere 2θ -verdier. Denne fasen eksisterer kun i et lite temperaturintervall, og refleksene forsvinner gradvis og er helt borte ved 300°C. Ved høy temperatur (300-500°C) oppstår en steinsaltstruktur med svake, brede Bragg-reflekser. Refleksene til denne fasen er mest intense ved 400°C.

6.4.2 Reproduksjon av syntese av steinsaltstruktur *ex-situ*

Det har vist seg vanskelig å reprodusere steinsaltstrukturen i laboratoriet ved UiO, fordi dekomposisjon under inert atmosfære resulterer i et blandet oksid der steinsaltstrukturen er forurenset med en spinelfase. Ulike synteseparametere er fremstilt i kapittel 5.2.4 Syntese av spinelfaser og steinsalt-liknende faser, og diffraktogrammer av de korresponderende produktene vises i Figur 22.



Figur 22: Diffraksjonsdata fra produkter av inert dekomponering av $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ i laboratoriet ved UiO.

6.4.3 Rietveldforfining av steinsaltstrukturer

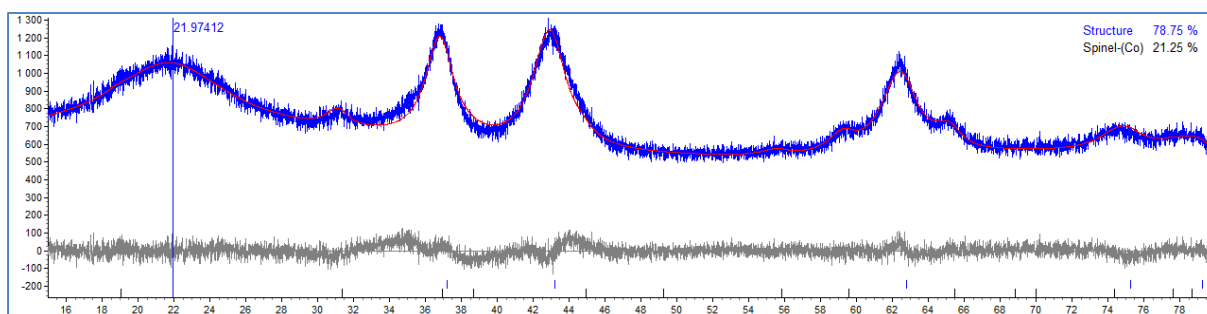
Det er sannsynlig at noe Al sitter tetraederplass interstitielt i Fm-3m steinsaltstrukturen. Dermed har steinsaltstrukturen også fellestrekk med spinellstrukturen der kationer sitter på tetraederplasser i et FCC-gitter. Al i tetraederposisjoner vil bli inkludert i modellene som blir presentert her, selv om krystalliniteten i de foreliggende dataene er dårligere enn dataene i studiene der tendensen er påvist[30, 60].

Bakgrunnen ble modellert med et 5. ordens Chebychev-polynom. $\text{CuK}\alpha$ ble brukt, og lineær absorpsjonskoeffisient måtte derfor tilpasses. Nullpunktsfeil ble låst til -0,1714 som er funnet i karakteriseringen av renfaset spinell med intern standard målt med samme oppsett som disse

dataene. Temperaturfaktor ble låst til maksimalt 1,5. Dataene ble tilpasset to faser, en steinsaltstruktur og en spinell. Støkiometrien er låst til nominelle verdier, og Al refordeles mellom tetraederposisjoner og oktaederposisjoner. Tilpasningen ble tilfredsstillende, med små avvik. Tabell 16 viser viktige parametere i forfiningen. Figur 23 fremstiller resultatet grafisk.

Tabell 16: Verdier for atomparametere, to faser, i dataene til produktet av dekomponeringen under 5.0 Ar i vertikal ovn.

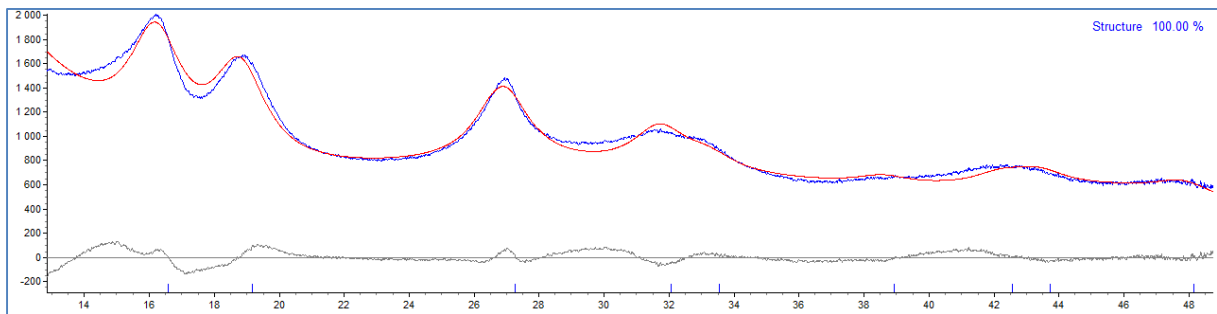
Fm-3m (Co _{0,75} Al _{0,25}) _{0,88} O							
a/pm	420,563					Rexp	3,65
V/Å ³	74,386					Rwp	4,29
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Al2	8	1/8	1/8	1/8	Al+3	0,079	0,050
Co1	4	0	0	0	Co+2	0,660	1,497
Al1	4	0	0	0	Al+3	0,061	1,5497
Co2	16	1/2	1/2	½	O-2	1	1,498
Fd-3m Co _{2,25} Al _{0,75} O ₄							
a/pm	810,526						
V/Å ³	532,477						
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Co1	8	0	0	0	Co+2	1,00	1.500
Al1	8	0	0	0	Al+3	0,00	1.500
Co2	16	0,625	0,625	0,625	Co+2	0,625	1.500
Al2	16	0,625	0,625	0,625	Al+3	0,375	1.500
O1	32	0,388	0,388	0,388	O-2	1,000	0,004



Figur 23: Tilpasning av data fra produktet av dekomponeringen under 5.0 Ar i vertikal ovn.

Deretter ble steinsaltstrukturen fra ESFR forfinet. Co okkupasjonstall hadde stor innvirkning på 2T=16 refleksen, og måtte raffineres fritt for å bli korrekt. Co okkupasjonen er svært høy, og dette kan ha sammenheng med bakgrunnen, som tydelig avviker ved svært lav 2θ. Al okkupasjonstall ble låst til nominell ratio 3:1, og O okkupasjon ble ikke forfinet. Deretter ble Co okkupasjon låst og Al refordelt mellom tetraederplass og oktaederplass uten endring i støkiometri. Beq ble begrenset til maksimalt

1,5 for alle specier. Differanseprofilen viser noe avvik, men i forhold til resten av tilpasningene i denne oppgaven har dette mer å gjøre med at datakvaliteten er høy enn at modellens kvalitet er lav. Figur 24 viser resultatet grafisk, og Tabell 17 gir de viktigste parameterene.



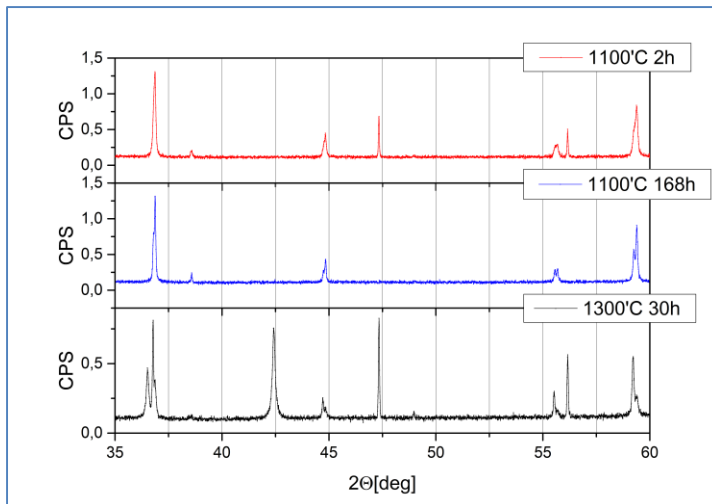
Figur 24: Rietveldforfining av steinsaltstruktur fra *in-situ* diffraksjonsstudien ved ESRF. Beregnet profil i rødt, observert profil i blått og differanseprofil i grått. $\lambda(\text{Sr})=0,69\text{\AA}$.

Tabell 17: Atomparametere for steinsaltstrukturen fra ESRF.

Fm-3m $(\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{0,88}\text{O}$							
a/pm	418,41					Rexp	3,21
V/ \AA^3	73,25					Rexp	4,27
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Al2	8	1/4	1/4	1/4	Al+3	0,155	1,500
Al1	4	0	0	0	Al+3	0,151	1,366
Co1	4	0	0	0	Co+2	1,385	1,366
O1	4	0,5	0,5	0,5	O-2	1,000	1,500

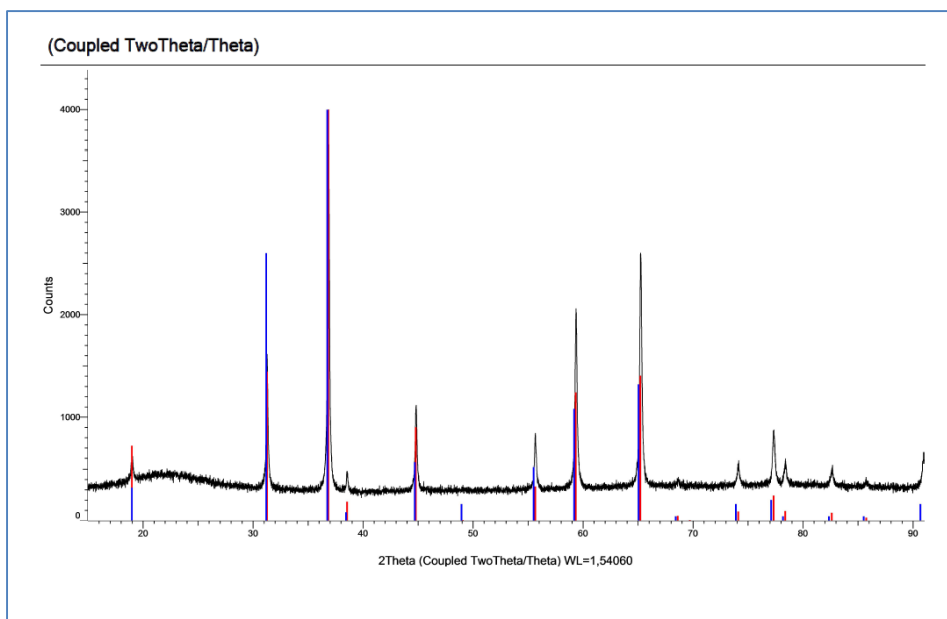
6.4.4 Syntese av intermediær spinell

Hansteen et al. syntetiserte renfasede spineller med tre ulike aluminiuminnhold mellom fasediagrammets ytterpunkter, og fordi celleparameterene viste en jevn utvikling sier Vegards lov at det sannsynligvis er snakk om faststoffoppløsning. Det viser seg at syntesemetoden Hansteen brukte ikke fungerer med LDH-forløper. Spinell ble først forsøkt syntetisert ved 1100°C etter metoden til Hansteen[30]. Oksidet ble svart, og dette indikerer CoCo_2O_3 . XRD bekreftet at den resulterende prøven inneholdt to spinellfaser CoCo_2O_4 og CoAl_2O_4 . Deretter ble temperaturen ble hevet til 1300°C, men dette bidro bare til å introdusere en tredje fase, CoO, i blandingen, se Figur 25. Dette skyldes at CoO er stabil ved høy temperatur. Det kan se ut til at den blandede spinellen er metastabil ettersom refleksene til de to spinellene er bedre adskilt etter 168 timer enn 2 timer.



Figur 25: Diffraktogrammet fra tre prøver med blandede spineller. Bragg-refleksene ved 47 og 56 grader i øverste og nederste figur er NIST Si intern standard. I nederste figur synes CoO tydelig ved 36 og 42 grader. De to prøvene fra 1100°C er analysert like lenge.

Deretter ble spinell syntetisert etter metoden til Babay ved 800°C[61]. Resultatet ble et luftig pulver med mørk grønn farge. Den nominelle støkiometrien bestemt av LDH-forløperen med $x=0,25$ er $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$, som er nært opptil Co_2AlO_4 som Tielens et al. rapporterer som mørkegrønt[62]. XRD viser at produktet er renfasert og noe uordnet, og kan faseidentifiseres som nær Co_2AlO_4 . Figur 26 viser diffraktogrammet og databaseoppføringer for Co_2AlO_4 -spinell og CoAl_2O_4 -spinell. Refleksenes relative intensitet viser at spinellen Co_2AlO_4 passer best. Det var nødvendig å bruke PDF2-databasen for å få dette resultatet, for OCD har ingen oppføringer for Co_2AlO_4 .

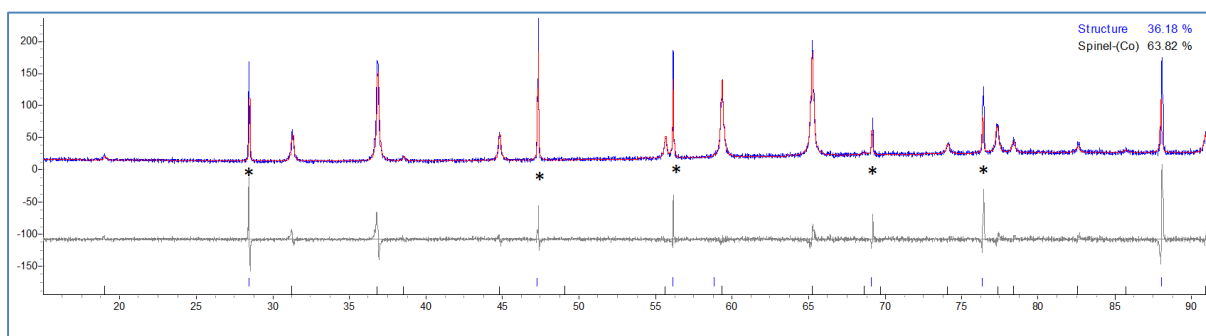


Figur 26: Faseidentifisering. CoAl_2O_4 i blått. Co_2AlO_4 i rødt.

Rietveldforfining ble brukt til å bestemme støkiometri og celleparametere. Forfiningen tok utgangspunkt i spinellstrukturen fra PDF 01-077-1515 Co_2AlO_4 . Nullpunktsavvik ble først tilpasset etter NIST Si standard 640c og så låst.

Bakgrunnen ble modellert med et Chebychev-polynom av femte orden. Lineær absorpsjonskoeffisient (LAC) ble tilpasset for å oppnå riktige intensiteter på refleksene i diffraktogrammet[63, 64]. LAC er proporsjonal med kapillærradius, pakkingstetthet og stoffets absorpsjonskoeffisient. Kapillærets radius er 0.7mm, og absorpsjonen μ for $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$ ble beregnet til $523,81 \text{ cm}^{-1}$ for 50% pakking, som er normalt[63]. På grunn av svært usikker pakningsgrad i prøven, ble parameteren variert fritt. Etter tilpasning var LAC $129,74 \text{ cm}^{-1}$, tilsvarende 1/8 pakking. Dette er ganske rimelig, prøvens luftige tekstur tatt i betraktning.

Isotrop temperaturfaktor ble låst til samme verdi for begge tetraederposisjoner og begge oktaederposisjoner, og minste tillatte verdi er 0,001. Summen av okkupasjonstall for hver posisjon ble låst til en, og variert fritt. Tilpasningen ble forholdsvis tilfredsstillende, men med avvik særlig i Si standarden ved høy og lav 2θ , se Figur 27 og Tabell 18.



Figur 27: Rietveldforfining av renfaset $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$. Beregnet profil i rødt, observert profil i blått og differanseprofil i grått. NIST Si reflekser er markert med «*».

Tabell 18: Forfinede parametere for den renfasede spinellen $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$.

Fd-3m $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$							
a/pm	808,655					Rexp	14,06
V/Å³	528,798					Rwp	20,74
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Al1	8	1/8	1/8	1/8	Al+3	0,118	0,001
Al2	16	1/2	1/2	½	Al+3	0,446	0,001
Co1	8	1/8	1/8	1/8	Co+2	0,937	0,001
Co2	16	1/2	1/2	½	Co+3	0,669	0,001
O1	32	0,391	0,391	0,391	O-2	0,999	0,001

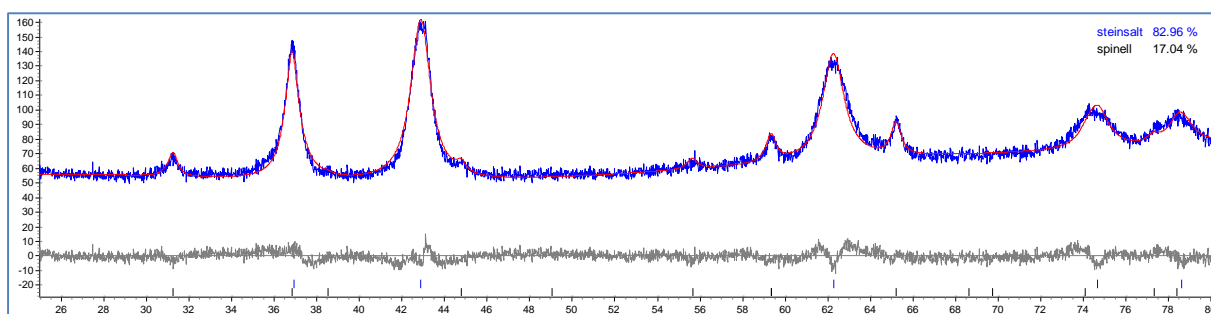
O-posisjonen viste seg å være viktig for modellen, og endret seg betydelig. Denne posisjonen er generell, og ble variert fritt[36]

6.4.5 Steinsaltstruktur fremstilt ved reduksjon av spinell

XRD viser at resultatet er en blanding av steinsaltstruktur og spinell. Diffraktogrammet ble forfinet etter disse to strukturene. Nullpunktsfeilen ble låst til -0,1714 som ble funnet i raffineringen av enfasespinellen med Si standard. Bakgrunnen ble tilpasset med et 5. ordens Chebychev-polynom og lineær absorpsjonskoeffisient ble variert. Celleparametere ble raffinert fritt, og temperaturfaktorer for like posisjoner ble forfinet sammen, begrenset mellom $0,001 < B_{eq} < 1,5$. Nominell støkiometri ble antatt for begge strukturer, men Al ble refordelt mellom tetraederposisjoner og oktaederposisjoner i steinsaltstrukturen. R-verdien Rwp er lavere enn den beste forventete R-verdien Rexp beregnet fra datakvaliteten, og gir dermed ikke mening, se Tabell 19. Figur 28 viser imidlertid at modellen passer dataene bra.

Tabell 19: Atom- og celleparametere for blandet oksid etter reduksjon av spinell.

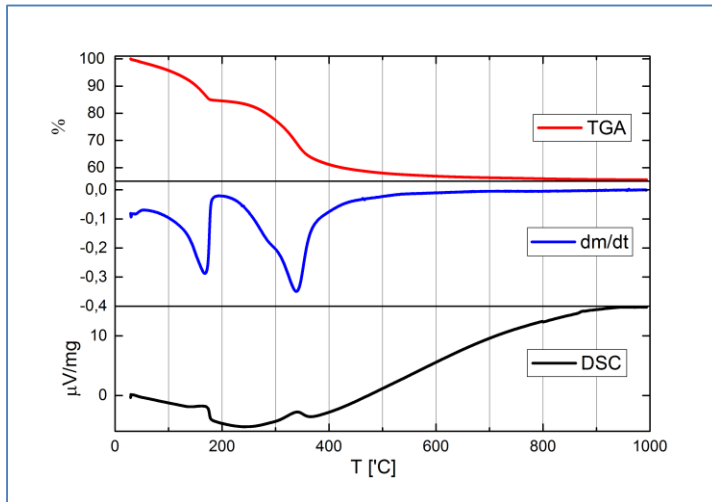
Fm-3m (Co _{0,75} Al _{0,25}) _{0,88} O							
a/pm	421,286					Rexp	11,83
V/Å ³	74,547					Rwp	4,37
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Al2	8	1/4	1/4	1/4	Al+3	0,010	0,001
Co1	4	0	0	0	Co+2	0,660	0,008
Al1	4	0	0	0	Al+3	0,200	0,008
O1	4	1/2	1/2	1/2	O-2	1	1,5
Fd-3m Co _{2,25} Al _{0,75} O ₄							
a/pm	808,586						
V/Å ³	528,663						
Site	Np	X	Y	Z	Atom	Occ	Beq
Co1	8	0	0	0	Co+2	1,000	0,007
Al1	8	0	0	0	003	0,000	0,007
Co2	16	0,625	0,625	0,625	Co+2	0,625	1,500
Al2	16	0,625	0,625	0,625	Al+3	0,375	1,500
O1	32	0,388	0,388	0,388	O-2	1,000	1,500



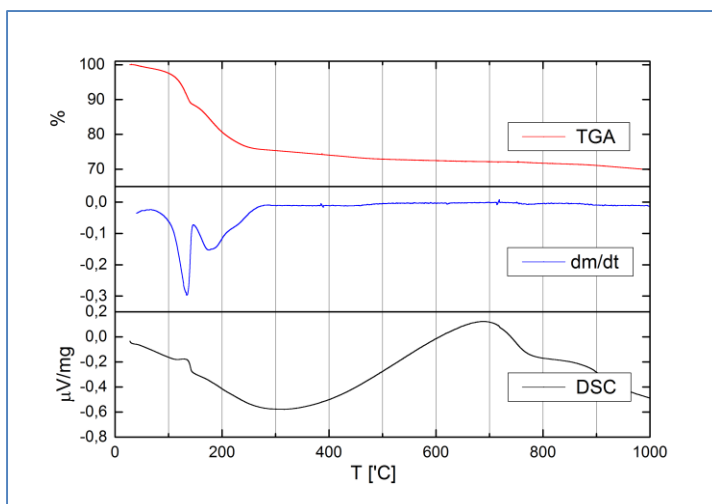
Figur 28: "Varm steinsaltstruktur" med urenhet av spinell.

6.5 Termogravimetriske målinger

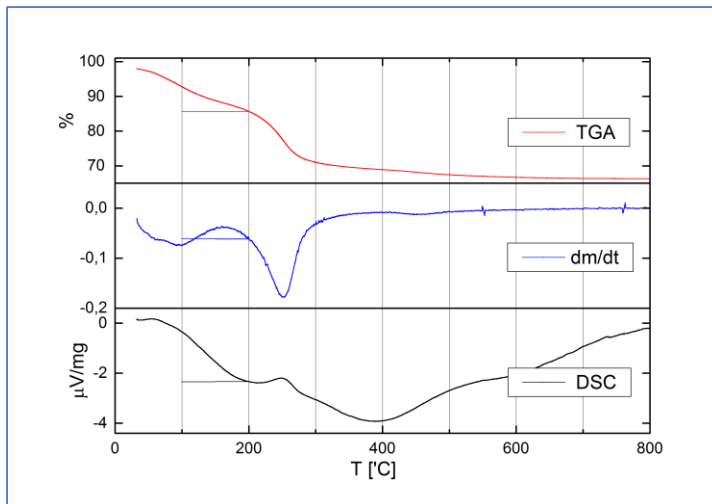
Først ble CoAl-CO_3 , NiCr-CO_3^{2-} og MgAl-CO_3^{2-} målt opp til 1000°C med TGA-DSC for å få et overblikk over oppførselen, se Figur 29, Figur 30 og Figur 31. CoAl og NiCr mangler eksotermt utslag i dekomposisjonssteget. NiCr har mindre veldefinert dehydreringssteg, særlig slutten av dette. NiCr -prøven som er målt har ikke blitt behandlet hydrotermalt.



Figur 29: TGA-DSC med derivert massekurve målt på $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ under inert atmosfære til 1000°C ved $0,5\text{K}/\text{min}$ rate.

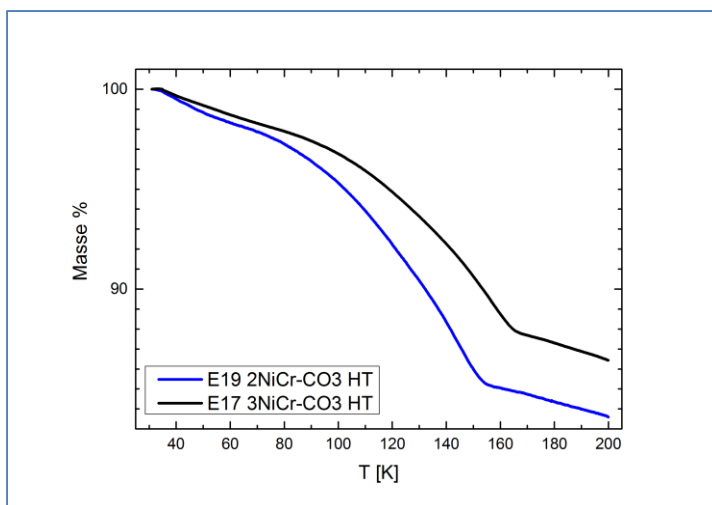


Figur 30: TGA-DSC med derivert massekurve målt på $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ under inert atmosfære til 1000°C ved $0,5\text{K}/\text{min}$ rate.



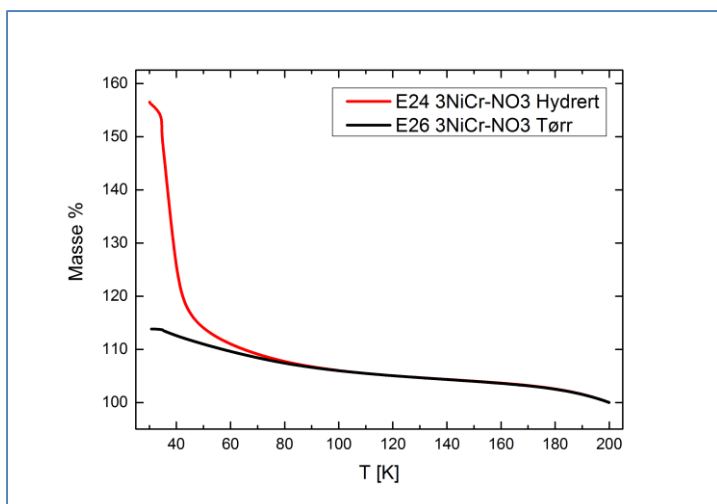
Figur 31: TGA-DSC med derivert massekurve målt på $\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ under inert atmosfære til 1000°C ved 0,5K/min rate

Deretter ble alle prøvene som skulle måles magnetisk målt opp til 200°C for å kartlegge vekttapet av dehydrering. Figur 32 viser TGA-dataene til to velkrystallinske NiCr-prøver. Y-aksen er det relativt massetap, men siden molvekten til prøvene er ulik, gir ikke massetapene en direkte sammenliknbar vannmengde.



Figur 32: TGA-data fra to sammensetninger NiCr-CO_3^{2-} med $x=0,25$ (E17) og $x=0,33$ (E19).

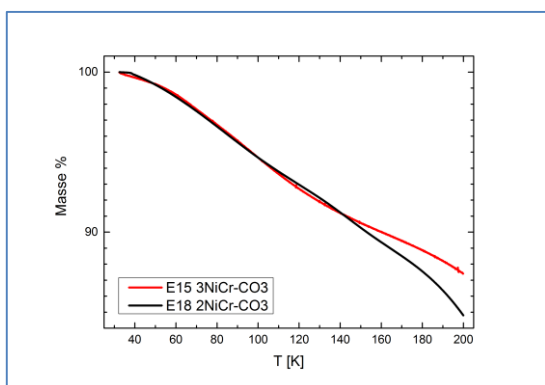
Figur 32 viser et dehydreringssteg som er svært karakteristisk for leirer. Dessuten kan man se at temperaturen for komplett dehydrering varierer mellom LDH-prøver med ulik sammensetning. Det er lett å identifisere hvor fordampningen opphører fordi dataene får et terrassepunkt, og dermed kan den relative vekten av vann i prøven bestemmes. Terrassepunktet er tydeligere enn i dataene fra NiCr-prøven uten hydrotermal behandling, se Figur 31. Nitratprøvene ble også målt. De har substitusjonsgrad $x=0,25$ Cr, og er helt sammenliknbare. Figur 33 viser dette.



Figur 33: TGA-data fra dehydrert og hydrert nitratprøve i intervallet der dehydrering ventes å finne sted. Dataene er skalert til 100% ved enden an intervallet for tydelig sammenlikning.

Profilen til prøvene i Figur 33 er annerledes enn den til de velkrystallinske karbonatprøvene. Dette kan skyldes at nitratprøvene ikke er etterbehandlet hydrotermalt, eller at gjestene er ulike.

Til sist ble to drlig krystalline karbonatprøver målt. Disse to prøvene har samme sammensetning som de to prøvene fremstilt i Figur 32, men prøvene som har gitt resultatene i Figur 34 er ikke hydrotermalt etterbehandlet. Disse mangler det karakteristiske terrassepunktet, slik som de dårlig krystallinske nitratprøvene (se Figur 34).



Figur 34: TGA data fra dårlig krystalline NiCr-CO3-leirer med substitusjonsgrad $x=0,25$ (E15) og $x=0,33$ (E18).

Disse to prøvene likner ikke engang hverandre. De har avvikende profil etter 150°C, selv om den eneste forskjellen i prinsippet er substitusjonsgraden. Profilen likner litt på de til nitratprøvene. Dehydreringssteget for disse prøvene antas å være fullført ved 150°C, og dette er tatt som temperaturen der den tørre fraksjonen er gjenværende. Den samme verdien er brukt for nitratprøvene. Denne temperaturen er valgt fordi det er den høyeste temperaturen før det neste dekomposisjonssteget som ser ut til å begynne mot enden av intervallet, ved omtrent 180°C.

Vannmengde i alle prøvene ble beregnet. Dataene er vist i Tabell 20. Beregningen tar utgangspunkt i at prøvene i terrassepunktet der dehydreringssteget er fullført har en veldefinert, «tørr» sammensetning $M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}$, som kan regnes tilbake til prøvens originale hydrerte sammensetning $M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$. Andelen masse som er igjen i terrassepunktet kalles her «tørr fraksjon».

Tabell 20: Resultater fra TGA-studier av prøvene. Tørr fraksjon er andel av prøven som er igjen etter dehydreringssteget.

Prøvenavn Merknad	Tørr fraksjon (TGA)	Tørr Mm g/mol	Vannmengde y ...(A ⁿ⁻)*yH ₂ O	Original Mm g/mol	Innveid PPMS mg
E11 3CoAl-CO ₃ ²⁻ Ubehandlet	0,89	92,46	0,63	103,88	13,91
E17 3NiCr-CO ₃ ²⁻ Hydrotermal	0,87	98,53	0,82	113,25	28,10
E19 2NiCr-CO ₃ ²⁻ Hydrotermal	0,86	100,40	0,91	116,74	12,10
E15 3NiCr-CO ₃ ²⁻ Ubehandlet	0,88	98,53	0,75	111,96	14,94
E18 2NiCr-CO ₃ ²⁻ Ubehandlet	0,89	100,40	0,69	112,80	99,10
E24 3NiCr-NO ₃ ⁻ Hydrert	0,59	106,53	4,1	180,59	34,70
E25 3NiCr-NO ₃ ⁻ Frysetørket	0,94	106,53	0,38	113,33	30,15
E26 3NiCr-NO ₃ ⁻ Ovnstørket	0,90	106,53	0,66	118,37	35,35

6.6 Magnetiske målinger

Tettheten til prøvene er lav, så mengden innveid prøve var bare noen få titalls milligram. Dette førte til at magnetiseringen ble forholdsvis liten, og datasettene inneholder noe støy ved høy temperatur. Dataene ble jevnet ut i dataprogrammet Origin ved hjelp av «adjacent averaging» metoden, der hvert datapunkt blir reskalert til et vektet gjennomsnitt av sin egen verdi og den til de to datapunktene på hver side. Dette ble gjort for å tydeliggjøre hvor Curie-Weiss-regimet kunne finnes.

Resultatene fra Curie-Weiss-analysen er vist i Tabell 21. Remanens og koersivitet ble funnet fra hysteresedataene.

Tabell 21: Magnetiske egenskaper bestemt fra $\chi(T)$ og $\chi(H)$ -målinger.

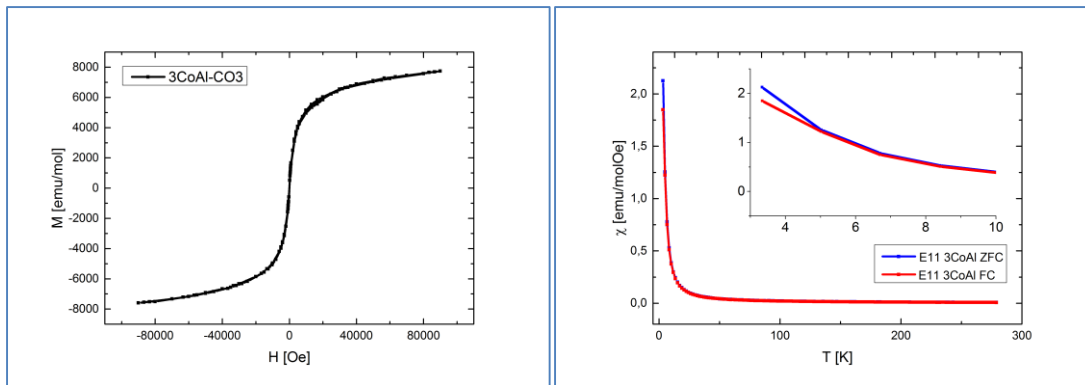
Prøve	CW-regime	C	Θ	RSD	M _R	M _{Coer}	T _c
	K				emu	Oe	K
E11 3CoAl-CO ₃ ²⁻	0-280	1,93	6,66	0,06	0	0	0

E17	3NiCr-CO ₃ ²⁻	80-190	1,41	-1,98	0,13	2080	6700	15
	Hydrotermal							
E19	2NiCr-CO ₃ ²⁻	50-190	1,31	-3,72	0,16	1190	3400	17
	Hydrotermal							
E15	3NiCr-CO ₃ ²⁻	50-150	1,25	2,01	0,16	180	1020	10
	Ubehandlet							
E18	2NiCr-CO ₃ ²⁻	65-165	1,05	5,63	0,05	520	300	16
	Ubehandlet							
E24	3NiCr-NO ₃ ⁻	70-180	1,8	2,43	0,13	700	583	16
	Hydrert							
E25	3NiCr-NO ₃ ⁻	50-170	1,39	8,11	0,03	0	0	70
	Frysetørket							
E26	3NiCr-NO ₃ ⁻	80-180	1,13	9,89	0,03	0	0	60
	Ovnstørket							

Weiss-konstantene har lav verdi, og i kombinasjon med støyen i dataene førte dette til at fortegnet til Weiss-konstanten for noen prøver skiftet avhengig av temperaturintervallet som ble valgt som Curie-Weiss-regimet. På grunn av dette har intervallet blitt svært nøye valgt for å minimere feilen i konstantleddet i regresjonen, som Weiss-konstanten beregnes ut ifra. Fordi Curie-Weiss-regimet er definert som det temperaturområdet der dataene passer en lineær modell, er det hensiktsmessig å velge intervallet på denne måten. I tillegg er det relative standardavviket RSD oppgitt i tabellen, og dette er beregnet ut ifra feilen til konstantleddet delt på verdien til konstantleddet.

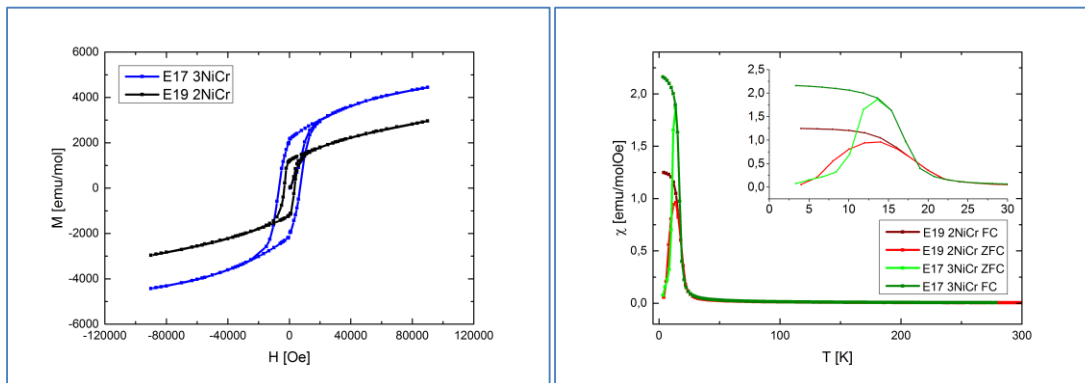
6.6.1 Paramagnetisme i CoAl-CO₃

Figur 35 viser at 3CoAl-CO₃²⁻ er paramagnetisk. Hysteresekurven har ingen remanens og systemet har ingen bifurkering og dermed heller ikke kritisk temperatur. I disse dataene har hele temperaturintervallet blitt regnet som Curie-Weiss-regimet. Det er et lite avvik i FC og ZFC ved 4K, men ikke ved 5K. Hysteresekurven viser at systemet nærmer seg metning ved 90000 Oe.



Figur 35: $M(H)$ ved 4K og $\chi(T)$ fra 4-300K for 3CoAl-CO₃.

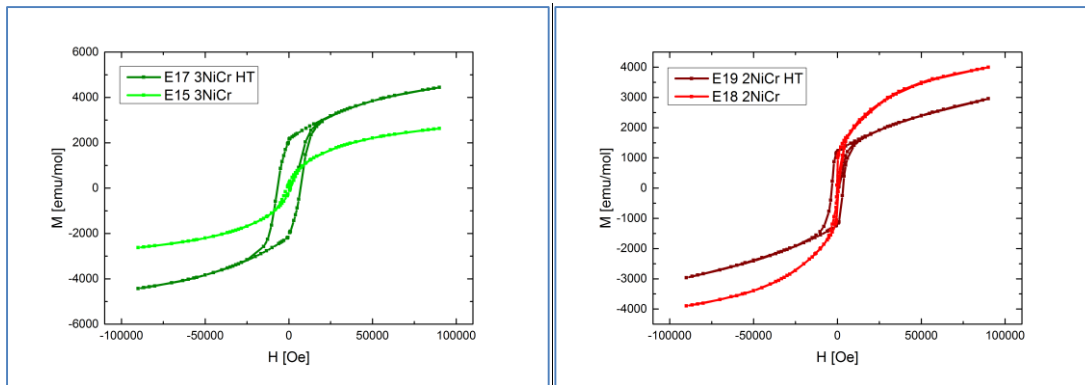
De velkrystalline NiCr-CO₃-prøvene som har blitt hydrotermalt behandlet har samme ordningstemperatur, men ulik metning og remanens. Figur 36 viser dette. Feltet H er ikke stort nok til å gi metningsmagnetisering.



Figur 36: $M(H)$ ved 4K og $\chi(T)$ fra 4-300K for velkrystallin NiCr-CO₃²⁻ med substitusjon $x=0,25$ (E17) og $x=0,33$ (E19).

6.6.2 Påvirkning av krystallinitet og substitusjonsgrad på magnetisering

E18 og E19 kommer fra samme presipitasjonsløsning. Etter halvannen time aldri ble noe av denne løsningen plassert i autoklaver for hydrotermal behandling. Resten ble umiddelbart tørket i ovn ved 50°C og gitt navnet E18. Etter hydrotermal behandling ble resten an batchen frysetørket, og gitt navnet E19. Prøvene E15 og E17 stammer ikke fra samme presipitasjonssteg, men er ovnstørket og frysetørket på tilsvarende måte. Den optimale fremgangsmåten med hensyn til reproduserbarhet ville vært å måle magnetisering på en prøve, ta den ut av instrumentet og behandle den hydrotermalt, for så å måle den samme prøven på nytt. Hydrotermal behandling av tørkede prøver har vist seg mislykket. Reproduserbarheten fra E15 til E17 som stammer fra ulike batcher nøyde innveid med samme støkiometri, er derfor like god som fra E18 til E19. Hysteresekurvene til disse fire prøvene er vist i Figur 37.

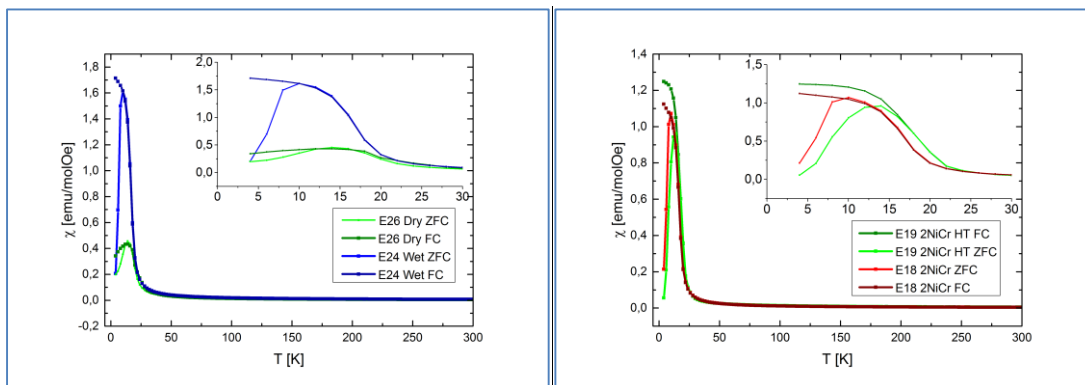


Figur 37: Sammenlikning av hysteresese fra prøver med og uten hydrotermal behandling. Substitusjonsgraden er $x=0,25$ (venstre) $x=0,33$ (høyre). Alle data er målt ved 4K.

Hydrotermal behandling har vist seg å ha en spesiell påvirkning på de magnetiske egenskapene. De dårlig krystalline prøven med $x=0,25$ dannet etter ovnstørking harde og store partikler, mens den dårlig krystalline prøven med $x=0,33$ dannet bløtere, omtrent like store partikler. Av figuren kan man se at hydrotermal behandling har gitt økning i metningsmagnetisering for prøvene med ratio 3:1, mens effekten av hydrotermal behandling er motsatt for prøvene med ratio 2:1. I begge tilfeller oppstår hysteresese først etter hydrotermal behandling. Fordi reproduserbarheten er god, må dette være en egenskap i systemet.

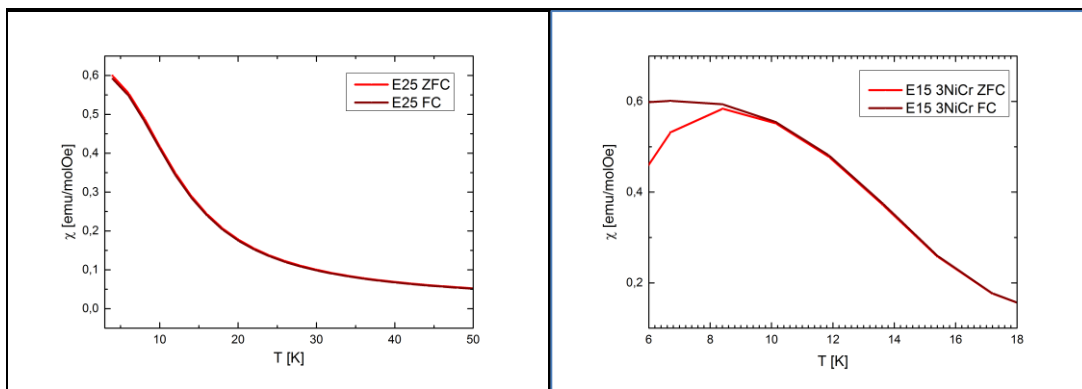
6.6.3 Avvik i dataene

En svært spesiell detalj er tilstede i noen av datasettene. ZFC-kurven overstiger FC-kurven. Dette skjer rett før bifurkering som er der kurvene skiller lag, se Figur 38.



Figur 38: Venste; nitratprøver med $x=0,25$ og to ulike hydreringsgrader, Høyre; karbonatprøver med $x=0,33$, der E19 er krystallin og E18 er dårlig krystallin. I alle de dårlig krystalline prøvene er $ZFC > FC$.

Videre er det en nitratprøve som har denne effekten i ekstrem grad, og en karbonatprøve som ikke har denne effekten. Disse dataene er vist i Figur 39.

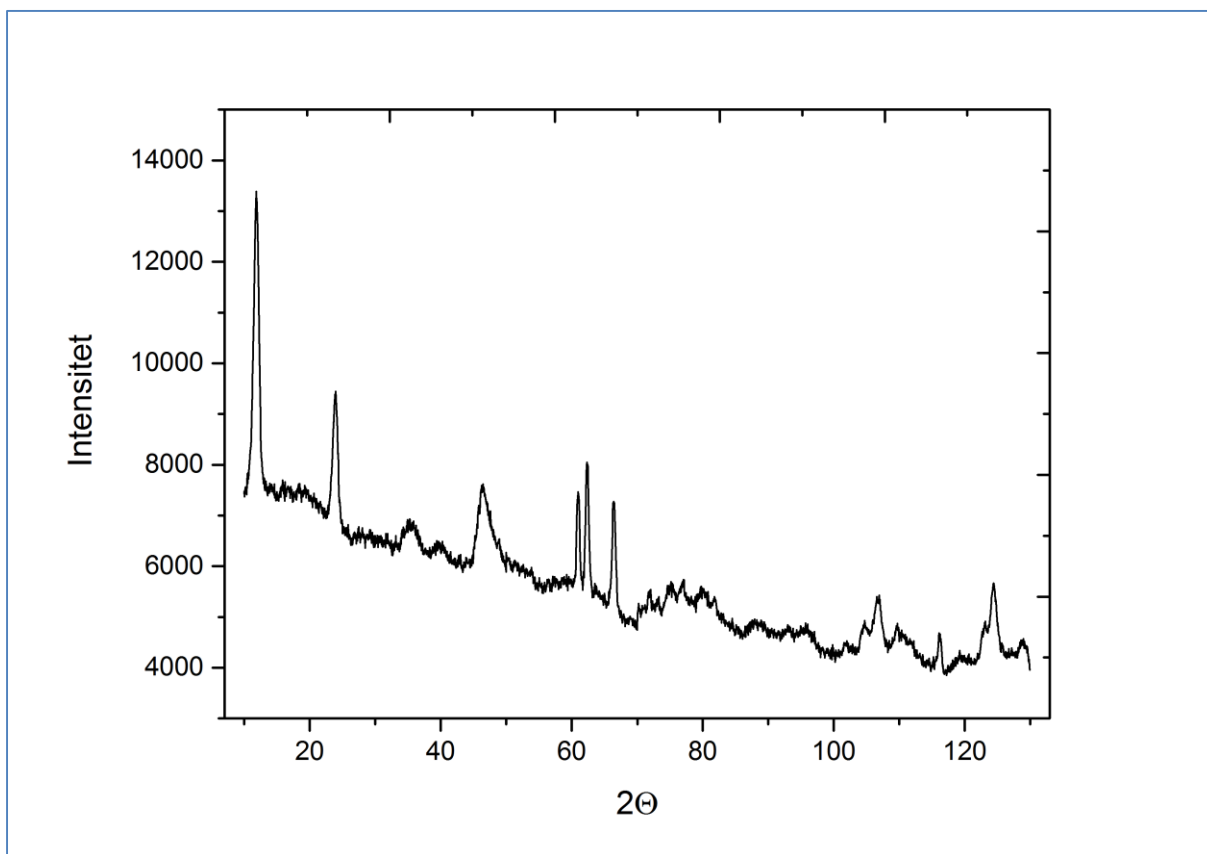


Figur 39: Til høyre er $\chi(T)$ målt på den frysetørkede 3NiCr nitratprøven, der ZFC er større enn FC. Til høyre er $\chi(T)$ målt på en karbonatprøve 3NiCr som ikke er hydrotermalt behandlet, og hvor effekten er fraværende.

Effekten som gjør at ZFC overstiger FC påvirker ikke påliteligheten i hysteresedataene til de aktuelle prøvene.

6.6.4 NPD-målinger

Nøytron pulverdiffraksjon ble målt i instrumentet PUS ved institutt for energiteknikk (IFE). Det var ingen reflekser fra superstrukturer ved lav vinkel. Det ble ikke tid til å modellere dataene.

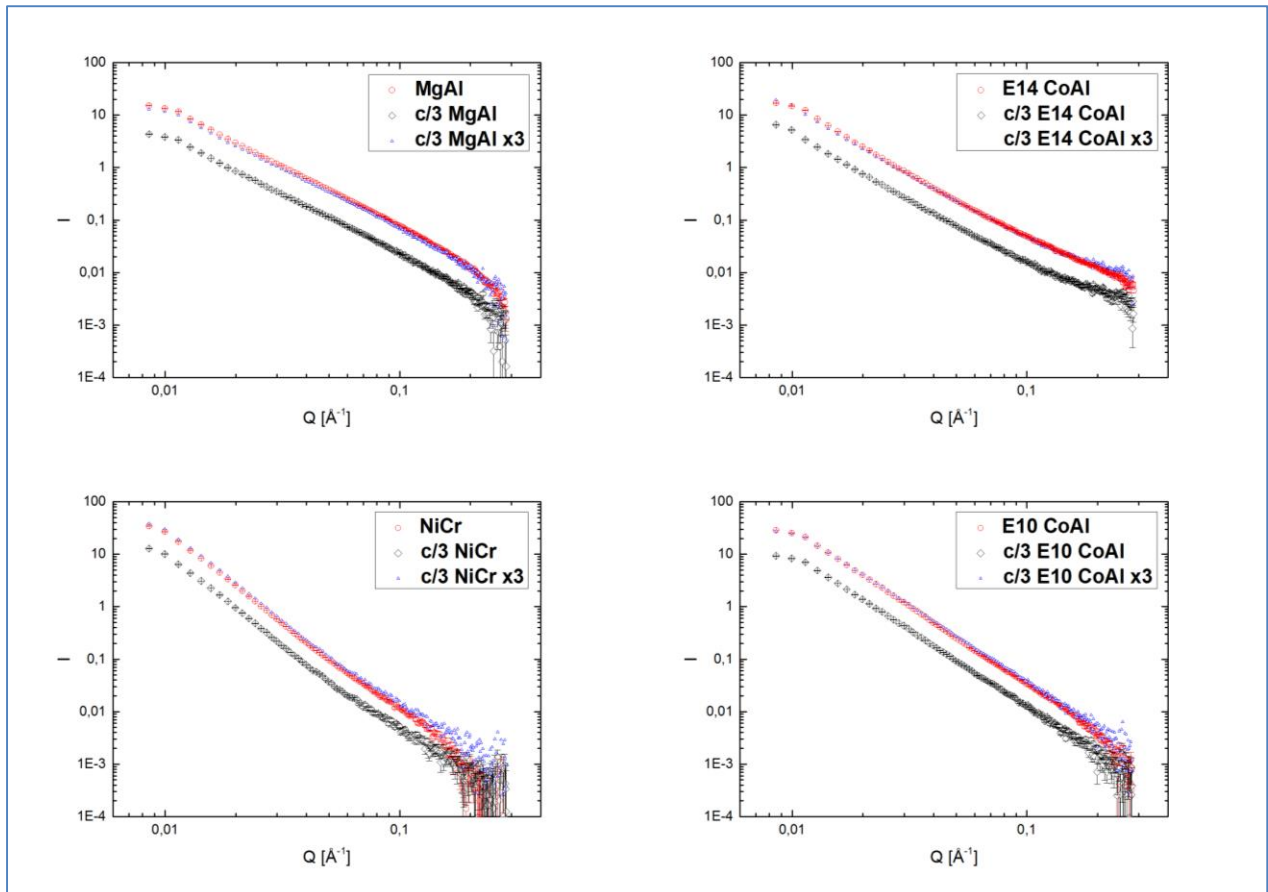


Figur 40: NPD-målinger fra PUS-diffraktometeret ved Kjeller. Bølgelengden er $\lambda=1,55375$.

6.7 Kolloidale suspensjoner

6.7.1 SAXS

Figur 41 viser dataene som ble målt med Bruker NANOSTAR med Incoatec $1\mu\text{SCu}$ røntgenkilde og et kammer med muligheter for ulike prøveholdere. En kolloidal suspensjon av MgAl-NO_3^- syntetisert av Jayakumar Karthikeyan ble målt for å ha et utgangspunkt i et kjent system. Kolloidale suspensjoner av E10 og E14 $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25}$ er målt, samt en som stammer fra E20 $\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25}$. Kolloidene er fremstilt ved delaminering som beskrevet i kapittel 5.2.2 Delaminering.



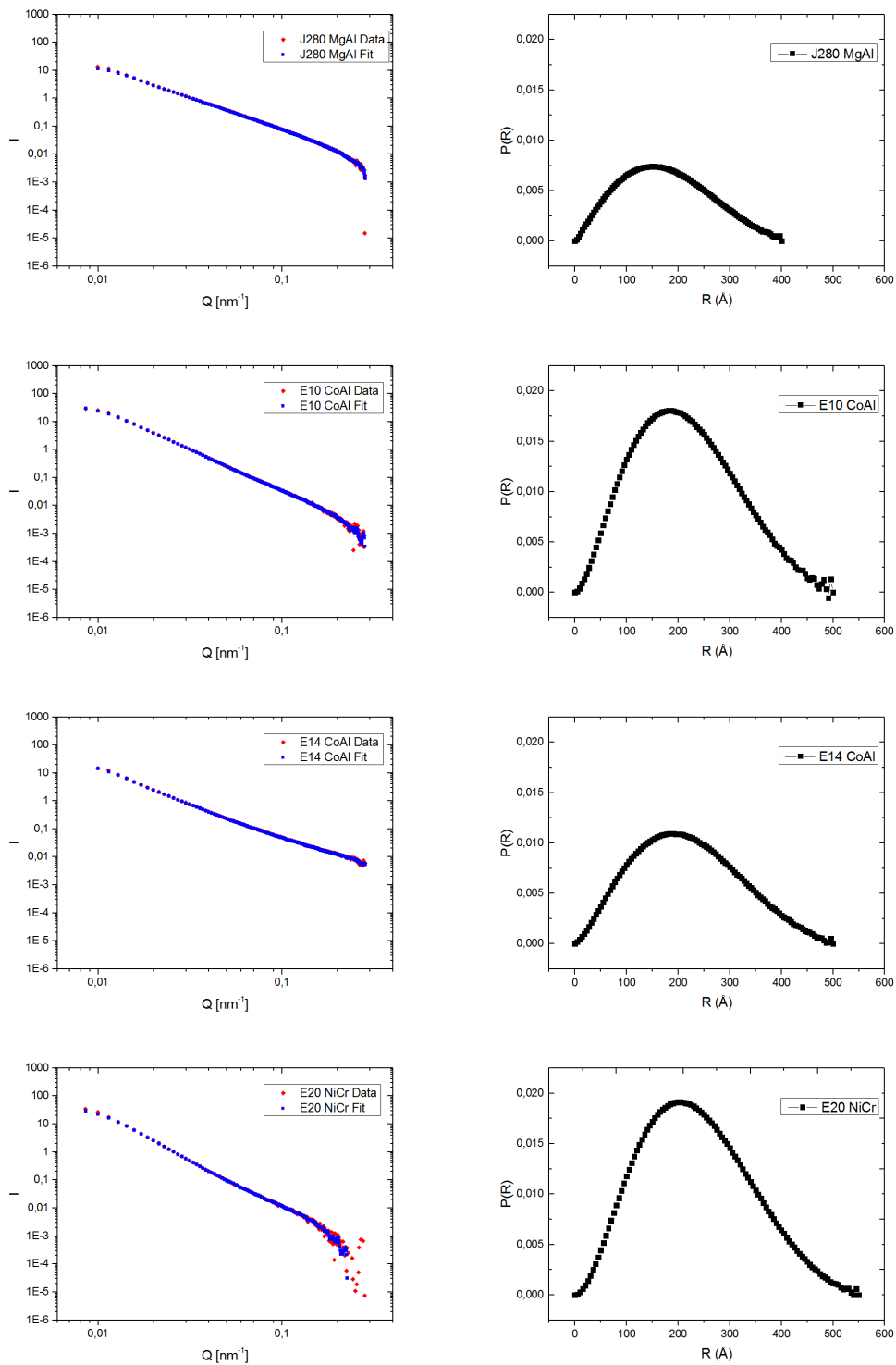
Figur 41: SAXS data fra fire ulike kolloider. $\text{Log}(I)$ vs. $\text{Log}(Q)$ med feilestimat i dataene. De røde symbolene markerer prøven, de sorte markerer dataene fra prøven som er fortynnet til en tredjedel konsentrasjon, og de blå figurene viser intensiteten fra den fortynnede prøven ganget med tre.

Det lyktes ikke å tilpasse dataene med formfaktoren til en disk, og heller ikke med sylindrer med liten høyde og stor radius. Stigningstallet til dataene i intervallet $0,02 < Q < 0,06$ er i Tabell 22 estimert med en lineær funksjon. Stigningstallet angir dimensjonen til partiklene i prøven.

Tabell 22: Stigningstall for SAXS-dataene.

Prøve	Stigningstall
J280 MgAl	2,23
E10 CoAl	2,54
E14 CoAl	3,03
E20 NiCr	3,50

Datasettene er ikke egnet for Guinier-analyse fordi partiklene er større enn resolusjonsgrensen til instrumentet. Dermed oppstår ingen topp ved lav Q. Parkorrelasjonsfunksjonene til dataene ble beregnet ved fourier-transformasjon. Figur 42 viser resultatene.



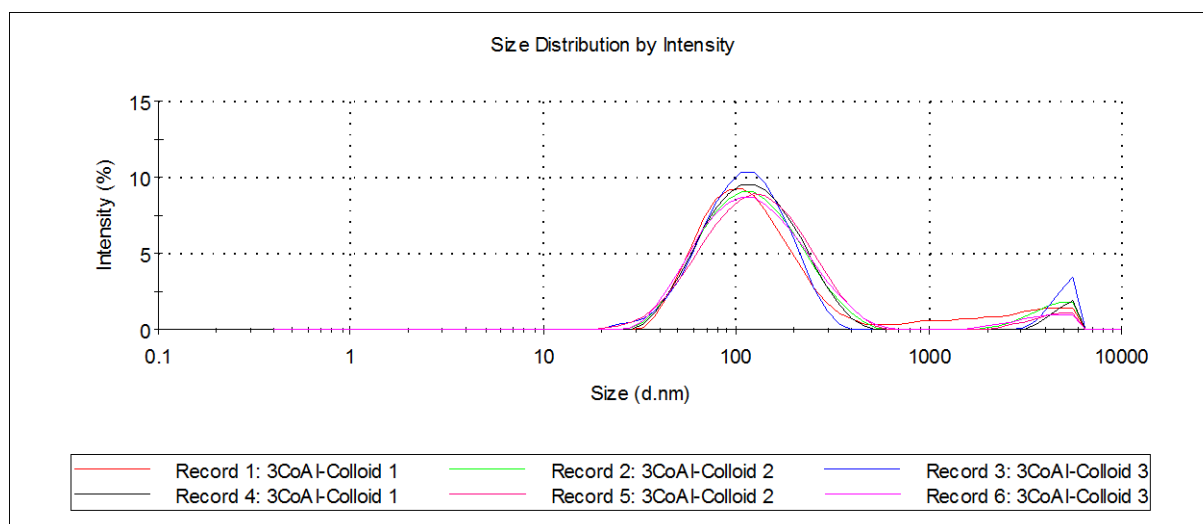
Figur 42 Beregnet par-korrelasjons-funksjon for de fire kolloidale prøvene J280, E10, E14 og E20.

6.7.2 DLS

Data ble målt etter prosedyren angitt i kapittelet «Eksperimentelt». Resultatene vises i Figur 43 og Figur 44, og de korresponderende eksperimentparameterene og verdiene er i Tabell 23. Hver prøve blir kjørt seks ganger, og disse dataene er vist oppå hverandre.

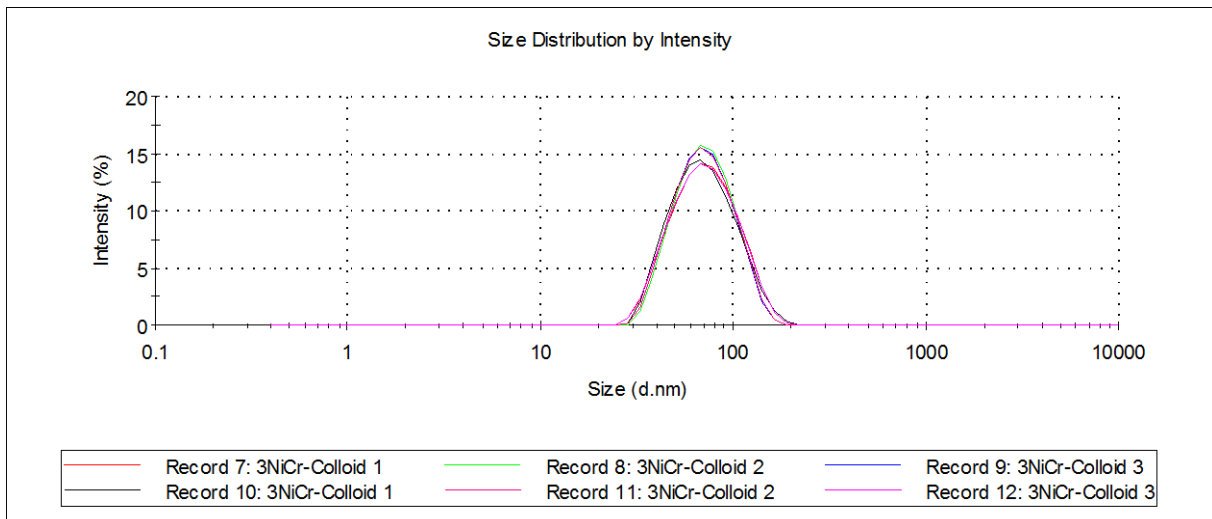
Tabell 23: Resultater fra DLS-måling

Prøve	Topp [nm]	Bredde [nm]	Tid [s]	Repetisjoner
CoAl kolloide 1	127,4	75,43	20	15
CoAl kolloide 2	137,5	79,65	20	15
CoAl kolloide 3	121,4	58,88	20	15
CoAl kolloide 4	135,9	74,18	30	12
CoAl kolloide 5	145,2	86,39	30	12
CoAl kolloide 6	141,3	87,9	30	12
NiCr kolloide 7	75,42	28,58	10	13
NiCr kolloide 8	74,28	25,33	10	13
NiCr kolloide 9	73,34	25,38	10	13
NiCr kolloide 10	74,19	28,54	30	12
NiCr kolloide 11	73,73	25,72	30	12
NiCr kolloide 12	75,21	28,75	30	12



Figur 43: Resultater fra DLS-måling av E14 3CoAl-NO3 delaminert til kolloidal suspensjon.

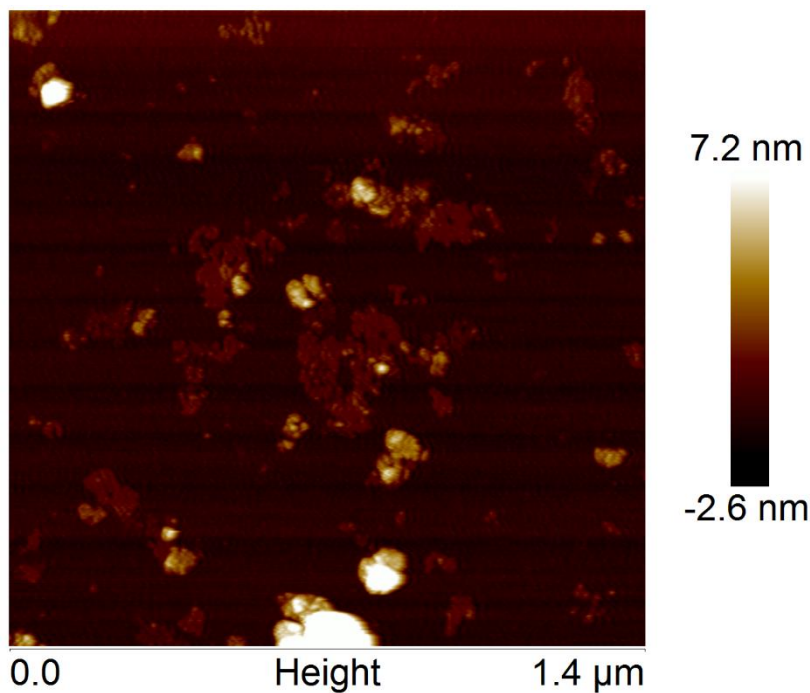
Dataene fra CoAl-prøven i Figur 43 har en hale mot høyere størrelse. Prøven ble overført til kyvetten gjennom et filter med 1µm porestørrelse, så den ekstra toppen kan ikke komme fra prøven. Toppen kan skyldes støv. En annen forklaring kan være at programvaren som tilpasser dataene automatisk sletter de negative datapunktene i auto korrelasjonsfunksjonen, og dette gir et lite korrelasjonssignal som svarer til relaksasjonstider lengere enn systemets reelle relaksasjonstid. Denne feilen var imidlertid ikke tilstede i dataene i Figur 44 selv om de ble målt rett etterpå.



Figur 44: Resultater fra DLS-mplinger av E20 3NiCr-NO3 delaminert til kolloidal suspensjon.

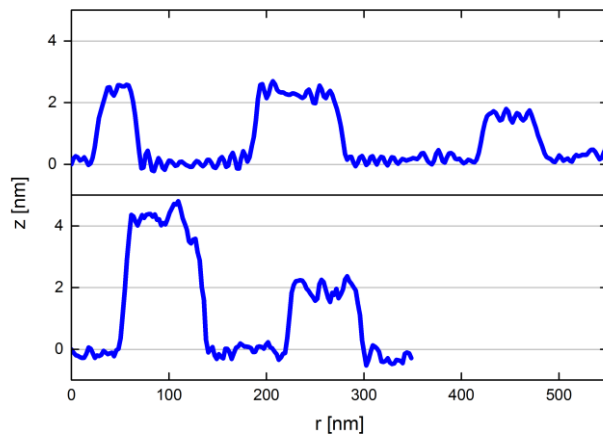
6.7.3 AFM

Prøvene deponert på mica ble undersøkt i AFM. Tre prøver ble studert, E10 3CoAl-NO3, E14 3CoAl-NO3 og J280 MgAl-NO3. Figur 45 viser et godt bilde tatt av E10. På bildet synes noen felter sm stikker høyt opp i hvitt. I midten av bildet er det noen store områder som bare står litt opp fra micaen, og dette kan være nanoflak.



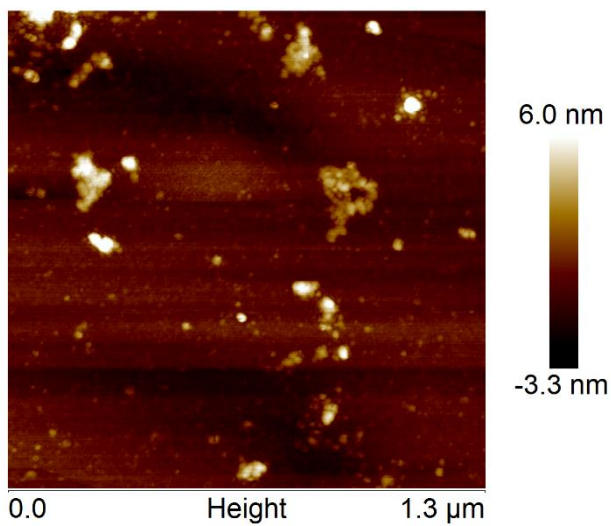
Figur 45: AFM-bilde av E10 CoAl deponert på mica.

Figur 46 viser to snitt som er tatt fra to andre bilder av E10. Snittene er laget i Brukers program nanoscope ved å trekke en strek over varmeplottet i xy-planet, og programmet gir da høydeprofilen langs denne linja. Snittene i figuren er nøye valgt ut fra to forskjellige bilder, og viser to viktige indikasjoner på at det er nanoflak tilstede. Øverst viser figuren tre partikler med svært lik høyde, og nederst er to partikler der den ene er dobbelt så høy som den andre.



Figur 46: Profiler som viser høyden til prøven langs en linje trukket over et AFM-bilde. Begge profilene er fra prøven E10.

Den andre 3CoAl-LDH-prøven E14 ga ikke så gode bilder, og heller ikke MgAl-LDHen. Figur 47 viser det beste bildet av MgAl-prøven. Bildet har ikke de samme flate partiklene som bildet av E10 3CoAl-LDHen



Figur 47: AFM-bilde av MgAl-LDH.

7 Diskusjon

Først vil syntesemetodene bli diskutert kort i lys av resultatene fra kjemisk karakterisering ved ICP-OES. Deretter vil strukturbestemmelsen av de syntetiserte prøvene bli vurdert. Videre diskuteres ulike magnetiske undersøkelser med vekt på NiCr-systemet. Analysen av prosjektets hovedmål om å undersøke de magnetiske egenskapene i LDHer gjennom fire ulike metoder blir så presentert. Den første analysen, der substitusjonsgradens påvirkning av magnetismen skal undersøkes, kan utføres med grunnlag i PPMS-dataene alene. Den andre analysen, der magnetismen skal settes i sammenheng med brusittlagenes separasjon, vil ta utgangspunkt i både PPMS-data, TGA-data og XRD-data. Den tredje analysen der magnetismen til den kolloidale suspensjonen skulle undersøkes kunne ikke bli gjennomført innenfor rammene av oppgaven. Dette skyldes at i vanlige PPMS-målinger er det viktig at det ikke er bevegelse i prøven. Videre er det sannsynlig at superpramagnetismen, dersom den er tilstede i prøvene, fungerer gjennom en prosess der ikke bare spinnene, men hele partikkelen reorienteres. Det har ikke lyktes å finne en løsning som kan forene disse to motsetningene. Allikevel vil AFM-, DLS- og SAXS-data fra de kolloidale suspensjonene bli kort diskutert.

Til slutt vil Rietveld-studiene av steinsaltstrukturen, jamfør det andre hovedmålet med prosjektet, bli diskutert. Delene om ICP-OES og steinsaltstrukturen har ikke direkte relevans for den øvrige diskusjonen utover beskrivelsen av dehydrering i en velkrystallinsk LDH. I innledningen og teori-delen av oppgaven ble det redegjort for noen lovende potensielle bruksområder for fenomenet. Imidlertid er ikke steinsaltstrukturen forbundet med regenereringeffekten forstått. Forskergruppen kom fram til eksperimentdesignet, og det ble vurdert som så godt at det var verdt å forfølge ved siden av de øvrige studiene i denne oppgaven. Steinsaltstrukturen har tidligere blitt dannet fra CoAl-LDHer under inerte betingelser, og strukturen har blitt fremstilt ved reduksjon av en CoAl-spinell. Imidlertid har, så vidt forfatteren vet, disse to synteserutene aldri blitt satt sammen på en rigid måte for å sammenlikne produktene.

7.1 Optisk spektroskopi

Analysen resulterte i et forholdstall $3,22\text{Co} : 1\text{Al}$. Dette gir inntrykk av et stort avvik fra forventet verdi. Imidlertid kan forholdstallet regnes om til støkiometri, og da viser det seg at substitusjonsgraden til Al er $x=0,2365$, det vil si 23,65%. Avviket er på 1,35 prosentpoeng som tilsvarer 5,4% avvik i forhold til nominell Al-substitusjon. LDH har stabilitetsområde mellom $x=0,2$ og $x=0,4$. Typiske verdier for x er de som gir en heltallig fraksjon treverdige kationer, slik som $x=0,2$, $x=0,25$ og $x=0,33$. Dersom man skal skille mellom $x=0,2$ og $x=0,25$, vil en nøyaktighet på $\pm 0,0135$ ikke være tilfredsstillende. I denne oppgaven er kun substitusjonsgradene $x=0,25$ og $x=0,33$ behandlet. Da er det akseptabelt med presisjon $\pm 0,0135$. For øvrig må det nevnes at siden ICP-OES kun har blitt målt på én prøve, kan det

ikke gjøres statistikk på resultatet. Dermed er det helt ukjent hvor pålitelig presisjonen på $\pm 0,0135$ er. I det følgende vil det allikevel bli antatt nominell støkiometri lik den ideelle ratioen 3:1 hvis ikke noe annet er angitt. Dette er rimelig fordi selv om avviket er stort når det kommer til å skille en LDH fra en annen, har dette mindre å si med tanke på Rietveldforfininger. Dessuten er det ikke et mål med prosjektet å forbedre syntesemetoden.

7.2 LDH Struktur

Å karakterisere strukturen til LDH-prøvene er viktig for målsetningene om å karakterisere magnetismen.

7.2.1 Tilfeldig ordning som følge av ioneradius

At forskjellen på kationstørrelsen til Al^{3+} og Co^{2+} er liten kan forklare hvorfor disse er uordnet i oktaederposisjonene i LDH-strukturen (Hume-Rothery-regelen er relevant, og sier at uorden er vanlig i legeringer når atomradiene er mindre enn omtrent 15% ulike). Müller forklarer dette med at ordning av kationer medfører redusert entropi ($\Delta S < 0$), og for at dette skal skje ($\Delta G < 0$) må den ordnede strukturen være energetisk gunstig ($\Delta H < 0$). Overgangen fra uordnet til ordnet struktur vil bare være gunstig dersom ett atom har betydelig annerledes kjemi eller størrelse enn det andre[5].

Spinntilstanden til Co(II) påvirker ioneradien. Siden PPMsdata foreligger, er det interessant å se hva spinntilstanden til Co(II) er. Co(II) i LDH ser ut til å være i høyspinn. Curie-konstanten er 1,93 (jmfør Tabell 21), og dette svarer til 3,05 uparede elektroner per formelenhet $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$. Alternativene er ett eller tre uparede spinn for henholdsvis lavspinn og høyspinn elektronkonfigurasjon i Co. Omregnet til formelenheten som inneholder 0,75Co, er de ventede mulige verdiene 2,25 og 0,75. Det beregnede resultatet 3,05 treffer ingen av disse verdiene, men peker i retning av høyspinn. Her er det antatt at spinn-banekoplingen er neglisjerbar. Ioneradiene til ulike varianter av Co i følge Shannon er vist i Tabell 24.

Tabell 24: Kationstørrelse (effektiv ioneradius) til ulike specier i oktaederposisjon slik de er beregnet av Shannon[65].

Specie	e ⁻ -konfig.	Spinntilstand	Radius / Å
Co^{2+}	[Ar]3d ⁷	Lavspinn	0,65
Co^{2+}	[Ar]3d ⁷	Høyspinn	0,745
Al^{3+}	[Ne]	-	0,535
Co^{3+}	[Ar]3d ⁶	Lavspinn	0,545
Co^{3+}	[Ar]3d ⁶	Høyspinn	0,61
Ni^{2+}	[Ar]3d ⁸	-	0,690
Cr^{3+}	[Ar]3d ³	-	0,615

7.2.2 Celleparametere i LDH-prøvene

Tilpasningen ble forholdsvis bra, med $R_{wp}=10,94$ og $R_{exp}=2,2$. Det er fire viktige avvik som vises i Figur 19 på side 48. Den første refleksjonen ved 5' har litt lav intensitet. Ved 28,8' og 31,2' er det to reflekser i dataene som ikke vises i modellen. I tillegg er intensiteten feil ved 15,2'. De tre siste av disse fire avvikene har fellestrekk. De manglende refleksene ved 28,8' og 31,2' indekseres som henholdsvis (116) og (119), og tilhører samme gruppe. Den siste refleksjonen i denne gruppa, 113 ved 27,3', gir

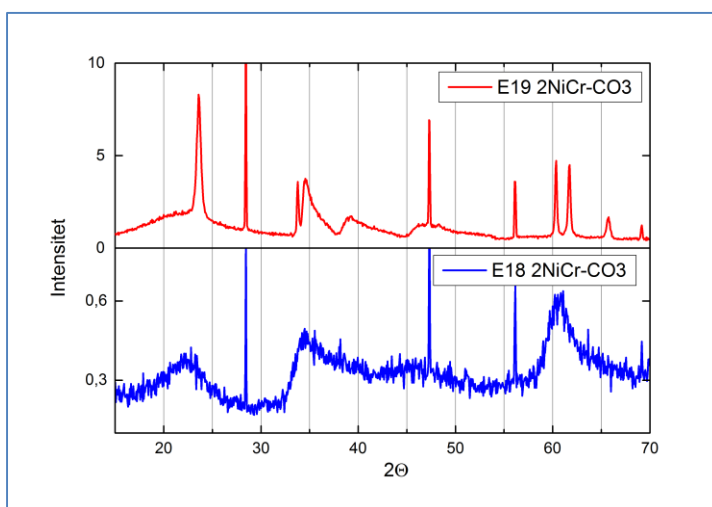
modellen korrekt intensitet. Det er en refleks til som mangler ved $31,2^\circ$, nemlig 202. Denne er i gruppa til 101 som har feil intensitet ved $15,2^\circ$. Disse systematiske avvikene viser at modellen ikke er så god. Verdiene funnet for $a=3,08\text{\AA}$ og $c=23,00\text{\AA}$ er nær parameterene funnet i et annet studie av CoAl-CO_3 , hvor ratioen er $2,9\text{Co}:1\text{Al}$ [8].

Om vi forutsetter at tilpasningene reflekterer virkeligheten, er nitrat- og karbonatstrukturene svært like. c-aksen så vidt lenger for nitratprøven, og dette er naturlig fordi det er dobbelt så mange gjester i strukturen, men forskjellen er liten. Dette er å vente ved Al-innhold $x=0,25$ som gir så lav konsentrasjon av NO_3^- mellom lagene at de ikke reiser seg. XRD kan ikke vise at det er NO_3^- som er gjest i strukturen. At prøvene fremstilt for å inneholde nitrat faktisk delaminerer i formamid er en tydelig indikasjon på at gjestene reelt er nitrat. Karbonatprøvene ble ikke forsøkt delaminert, men de ble syntetisert med god tilgang på karbonat. Ettersom dette er den mest stabile gjesten, er det svært sannsynlig at det er nesten utelukkende karbonat mellom lagene.

Celleparameterene i NiCr-CO_3^{2-} med ulik x er som ventet. Cr(III) d3 i oktaederplass har ioneradien $0,615\text{\AA}$, mens Ni(II) d8 i oktaederplass har ioneradie $0,69\text{\AA}$. Disse verdiene er entydige, da det ikke finnes høyspinn eller lavspinnlektronkonfigurasjoner for disse atomene som stabiliseres maksimalt av oktaederfeltet. Med økende x øker c-aksen fordi strukturen må ha flere gjester for å nøytralisere ladningen. Med økende x introduseres også fler små atomer i strukturen, og dette reflekteres i a-parameteren, som er litt mindre for prøven med $x=0,33$.

7.2.3 Hydrotermal behandling og struktur

Figur 48 viser en tydelig forskjell i krystalliniteten til 2NiCr-CO_3^{2-} syntetisert med ureametoden som ikke har blitt etterbehandlet hydrotermalt og de som har det.



Figur 48: Diffraktogrammer fra leirerprøver som stammer fra samme presipitasjonssteg, men der E19 har blitt hydrotermalt behandlet. $\text{CuK}\alpha$ stråling er brukt, og dataene er samlet ved 298K

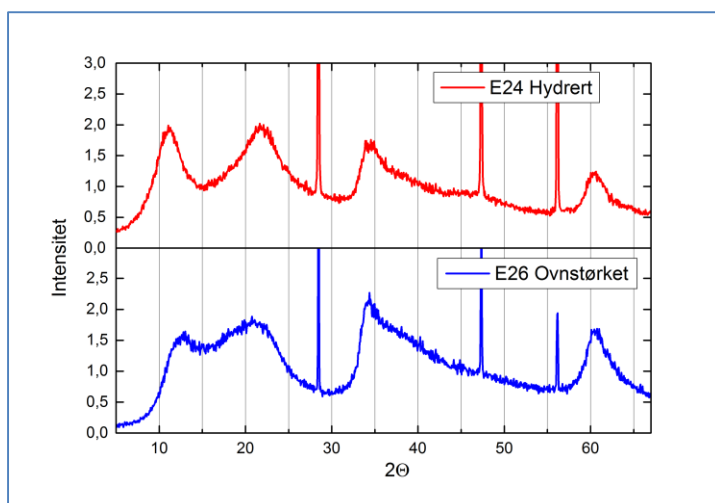
At Ni og Cr danner lite krystalline leirer ved lave temperaturer er kjent, og skyldes at Cr(III) d^3 og Ni(II) d^8 elektronkonfigurasjoner er stabile [56, 66]. Hydreringsentalpien til d^3 og d^8 specier er spesielt stor på grunn av ligandfeltstabilisering fra hydreringsskallet[42]. I LDH-strukturen vil disse atomene også befinne seg i et oktaederfelt og få en tilsvarende lavere energi, men stabiliseringen av reaktantene og produktene øker den kinetiske barrieren for presipitasjon av LDH-strukturen.

Nitratprøver ble allikevel fremstilt ved kopresipitasjon. Mulige syntesemetoder er begrenset når nitrat er den ønskede gjesten. Ureametoden frigjør karbonat i løsningen, og selv om det er rapportert at det går an å fremstille nitratprøver med denne syntesemetoden ved å fininnstille den pH-avhengige likevekten mellom karbonat og bikarbonat [67], har dette vist seg vanskelig å reproducere. Metoden er uansett ikke prøvd i forbindelse med hydrotermal behandling, som må brukes for å gi god krystallinitet i disse prøvene.

En annen måte å danne nitratprøver er ved reinterkalering som ble diskutert i innledningen. Risikoen med dette er at karbonat fjernes ved reaksjon til bikarbonat. Dermed må syre tilsettes, og dette ender ofte opp med å løse deler av eller hele den basiske LDH-prøven. I denne oppgaven ble produktene fra kopresipitasjon vurdert som tilstrekkelig gode til å undersøkes videre.

7.2.4 Utvidelse av c-akse etter hydrering av NiCr-prøven

I Figur 49 kan vi se at krystalliniteten til nitratprøvene er god nok til å kvalitativt påvise endring av posisjonen til Bragg-refleksen (003) ved hydrering av strukturen. Dette er særlig tydelig om man istedenfor å se på forskyvning i toppunktet, ser på punktet der toppen til (003)-refleksen er på sitt bratteste.

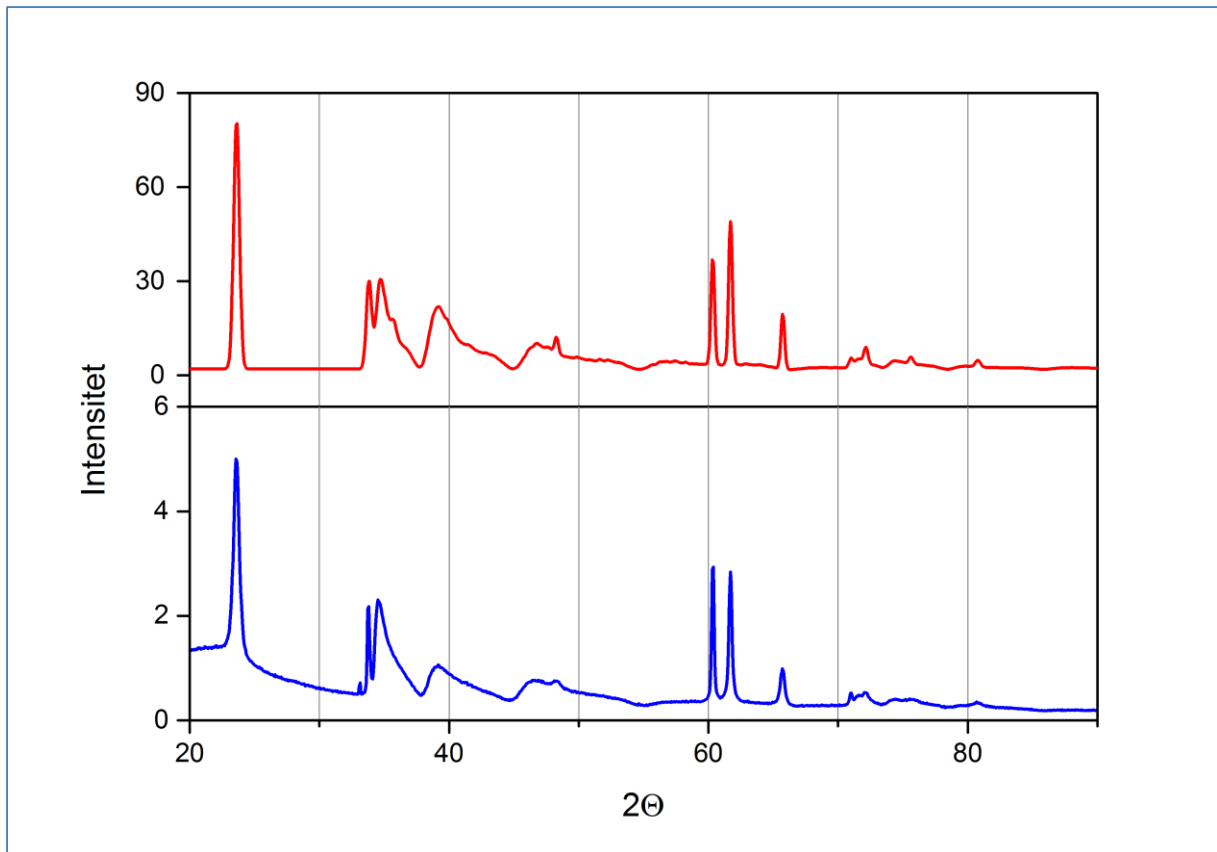


Figur 49: Dårlig krystalline nitratprøver som har blitt dehydrert og hydrert for å endre c-parameteren. $\text{CuK}\alpha$ stråling er brukt, og dataene er målt ved 298K.

Et forsøk på å kvantifisere avviket vil naturligvis være svært upålitelig fordi krystalliniteten er så lav, og datasettet er så uordnet. Forskyvningen i refleksens maksimum kan imidlertid estimeres til omtrent $1,5' 2\theta$ fra $11'$ til $12,5'$. Dette er litt mer enn den forskyvningen Jobbágy og Iyi observerer i *in-situ* hydreringsdata fra $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(NO_3)_{0,25}$ [68]. I den nevnte studien beskrives blant annet hvordan nitratgruppene treverdige akse vippes i forhold til struktrens c-akse når en stor mengde vann går inn mellom lagene, og at den vippede fasen har forskjøvet (003) Bragg-refleksen i underkant av en grad. Den nevnte studien bruker også $CuK\alpha$ stråling, så forskyvningen er sammenliknbar med den i Figur 49.

7.2.5 Pardistribusjonsanalyse

Figur 50 viser en modellert PDF-profil for $2NiCr-CO_3$. Modellen tar utgangspunkt i $18 \times 18 \times 111$ enhetsceller, det vil si 333 brusittlag. Deretter har brusittlagene blitt flyttet tilfeldig for å simulere stablefeil. Modellen tar for seg to lag for å se hvordan det tredje skal orienteres. I utgangspunktet var sannsynligheten for rombohedral stabling høyest, det vil si at oppå en sekvens A-B var det 60% sjans for at modellen plasserer et C-lag og 40% sjans for at modellen plasserer et A-lag. Disse sannsynlighetskoeffisientene har blitt forfinet, og resultatet under har en koeffisient 0,53 for ABC-sekvens. Dette betyr at modellen viser at det er en 3% preferanse for rombohedral pakking. Modellen reproducerer den skarpe refleksjonen (101) ved $33'$, og refleksene med hale mot høyere 2θ mellom $33'$ og $60'$. Profilen til modellen ser litt ujevn ut, men dette skyldes at antallet atomer i modellen er mindre enn i datasettet til E19 som modellen er basert på.



Figur 50: Øverst er PDF-modell med $P(ABC)=0,53$. Nederst er dataene fra E19 $Ni_{0,66}Cr_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165}$ som modellen er basert på.

Det er noen avvik, nemlig i Bragg-refleksen (110) ved 60' og ved 66', 76' og 80'.

Resultatet gir en klar indikasjon på at det er mye stablefeil i NiCr-LDH-strukturen, også etter hydrotermal behandling.

7.3 Magnetiske egenskaper

7.3.1 Bestemmelse av vanninnhold med TGA

Når magnetisering måles, er det viktig at prøvens sammensetning er kjent, slik at de målte verdiene kan skaleres til molare størrelser. LDHer har variabelt vanninnhold. For å finne vanninnholdet ble dehydreringssteget målt med TGA for alle prøvene det skulle foretas magnetiske målinger på

Nitratprøvene 3NiCr-NO_3^- har vist seg å ha en svært uordnet struktur. Fra dataene i Figur 33 er det tydelig at prøvene har en dehydreringsprosess som er vesentlig forskjellig fra den til karbonatprøvene. Den tørkede prøven i figuren har blitt varmebehandlet inert før TGA-målingen, og har lite vann mellom lagene. I den hydrerte prøven har mesteparten av vannet forlatt strukturen ved 60°C. For å estimere vanninnholdet for skalering av PPMS-dataene, ble andelen gjenværende masse ved 150°C brukt for å være på den sikre siden.

Siden dehydreringstemperaturen er så lav, er det grunn til å spørre om vannet er overflateadsorbent. Strukturdataene fra prøvene kan påvise endring i plasseringen til Bragg-refleksen (003), og dette viser at tørking endrer strukturen. Det er imidlertid usikkert om alt vannet som damper av har sittet mellom lagene, eller om en del kan ha vært adsorbent til overflaten.

Prosessene for dehydrering av overflateadsorbent vann og dehydrering av interkalert vann vil sannsynligvis ha noe ulike temperaturintervaller. Dataene er målt med en oppvarmingsrate på 0,5K/min, og dette har vært tilstrekkelig sakte til å skille mellom dehydrering og dekomponering i 3CoAl-CO_3 , hvor prosessene har delvis overlappende temperaturintervaller. Det å skille mellom prosessene for fordampning av adsorbent og interkalert vann vil være vanskeligere fordi temperaturintervallet er smalere. Tabell 20 viser det at den reelle kjemiske formelen til den hydrerte nitratprøven er $\text{Ni}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25} \cdot 4,1\text{H}_2\text{O}$ dersom alt vannet sitter mellom lagene. Dette er svært mye mer enn i de andre prøvene. Det er en vesensforskjell mellom vann som sitter adsorbent som gjest mellom lagene og vann som sitter adsorbent på overflaten når det kommer til separasjon av brusittlagene. TGA alene kan ikke vise i hvor stor grad vannet som forlater prøven under dehydrering har vært interkalert. De andre karakteriseringsteknikkene kan kaste lys over spørsmålet. PPMS påviser høyere ordningstemperatur i den dehydrerte prøven og XRD viser kvalitativt forlengelse av c-aksen til strukturen i den hydrerte prøven.

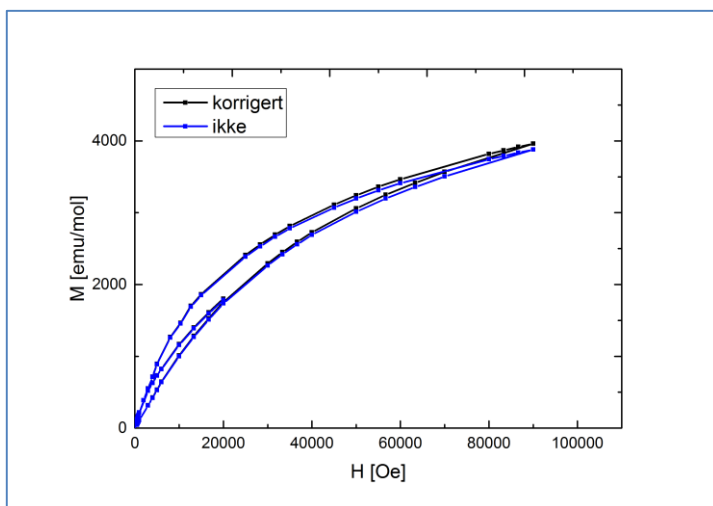
7.3.2 Initiell bearbeiding av data

Prøvenes magnetisering ble målt i PPMS. Målingene som ble foretatt på alle prøvene er temperaturvariabel magnetisering i et fast felt ned til 4K, med og uten field cooling. I tillegg ble hysteresedata samlet ved 4K. Alle dataene ble skalert i forhold til vannmengden som forlater stoffet i dehydreringssteget, som målt med TGA. Deretter ble dataene beregnet som molare størrelser, molar

susceptibilitet for $\chi(T)$ og molar magnetisering for $M(H)$. Det temperaturuavhengige diamagnetiske bidraget fra kvartsampullen ble korrigert for dataene som ble målt i kvartsampullen. Pascalkonstanten til ren kvarts SiO_2 ble beregnet til $-22,20 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$, og konstanten til selve prøven ble beregnet til $-40,47 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ [65]. Urenhetene i kvartsen ble ikke tatt med i beregningen, og heller ikke det ekstra vannet mellom lagene i den hydrerte prøven E24. Korreksjonen ble addert direkte til susceptibilitetsdataene før molar skalering, etter formelen:

$$\chi_{\text{Para}} = \chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{Dia}}$$

For prøvene som ikke ble preparert i kvartsampuller, ble det diamagnetiske bidraget regnet som neglisjerbart. Dette holder generelt, fordi den diamagnetiske effekten som er til stede i alle stoffer er svært mye mindre enn andre magnetiske effekter. I tillegg er analysen som presenteres her ikke så presis at utslaget av diamagnetismen er viktig. Korreksjonens innvirkning på dataene fra den tørkede 3NiCr-NO_3^- -prøven E26 er vist i Figur 51. Forskjellen er liten, men synlig.



Figur 51: Den positive kvadranten fra hysteresedataene til den ovnstørkede nitratprøven før og etter diamagnetisk korreksjon har blitt brukt.

Videre kan vi av tabell 12 se at det bare er de velkrystalline NiCr-prøvene som viser antiferromagnetisk oppførsel i Curie-Weiss-regimet. Av disse to øker den negative verdien til Weiss-konstanten med økende Cr-innhold. Dette er i tråd med litteraturen[56].

De tørkede nitratprøvene har et dramatisk avvik i ordningstemperatur. Disse prøvene har også en Weiss-konstant med noe høyere verdi enn de andre prøvene. Den ovnstørkede prøven kan ha blitt endret ved høye temperaturer. Siden siden de avvikende magnetiske egenskapene også finnes i den frysetørkede prøven som ikke har vært over romtemperatur, er dette en tydelig indikasjon på at de har opphav i strukturen. Lagene har blitt bragt nærmere sammen gjennom dehydrering av prøven. Dette kan føre til at de magnetiske interaksjonene mellom lagene endres fra bare dipolinteraksjoner

til en sterkere interaksjon som for eksempel kan medieres gjennom direkte overlapp av orbitaler mellom lagene.

Tabell 25: NiCr-CO₃ Weiss-konstanter sett i forhold til[51].

Prøve	C	Θ
Almansa x=0,23 1	1,106	-1,31
Almansa x=0,29 2	1,111	-3,52
Almansa x=0,36 2	1,156	-4,64
E17 x=0,25	1,41	-1,98
E19 x=0,33	1,31	-3,72

7.4 Magnetiske funn

7.4.1 Paramagnetisme i CoAl-LDH

Som tidligere nevnt ventes det at Co-Co gir en ferromagnetisk interaksjon. Imidlertid er ikke prøven ferromagnetisk. Studier av 3CoAl-CO₃²⁻ fra litteraturen har vist at det har en liten koersivitet og remanens som indikerer en ferromagnetisk effekt i materialet[69]. Dataene som er presentert her har ikke så høy oppløsning der hysteresekurven krysser aksene, og dermed skal man være forsiktig med å utelukke ferromagnetisme. Effekten er i alle fall ikke stor.

Dersom materialet faktisk er en paramagnet, vil dette kunne forklares med at Co-innholdet er under perkolasjonsgrensen. Perkolasjon er den konsentrasjonen Co må ha for å danne en kontinuerlig kjede gjennom hele brusittlaget, selv om spociet fyller oktaeerhullene tilfeldig. Dersom innholdet av Co er under denne grensen, er det sannsynlig at de ferromagnetiske nettverkene som oppstår mellom Co som ligger ved siden hverandre blir avbrutt av «stier» med Al som omringer disse områdene. I en vanlig ferromagnet eksisterer også domener, men i et materiale under perkolasjonsgrensen vil disse domenene bli så små at energibarrieren for spin flip blir så liten at det gir opphav til paramagnetisme.

I Figur 32 er hysteresedata fra 3NiCr-CO₃²⁻ og 2NiCr-CO₃²⁻ der begge prøvene har blitt hydrotermalt behandlet. Ingen av prøvene når sin metningsmagnetisering. Prøven med ratio 2NiCr og høyest krominnhold har større remanens og koersivitet enn den med ratio 2NiCr.

Tidligere har det blitt redegjort for hvordan superexchange-interaksjoner forventes å gi antiferromagnetisk ordning mellom Cr-Cr-par og Ni-Cr-par, mens Ni-Ni par antakelig får ferromagnetisk ordning[56]. Resultatene synes å bekrefte dette. X(T) øker med synkende T til en topp hvor dataene bifurkerer. ZFC-kurven synker deretter raskt, og dette er karakteristisk for antiferromagnetisme. Hysteresekurven viser at stoffet har hysteresese, og at magnetiseringen er

betydelig. Dette tyder på at prøven hovedsakelig er ferromagnetisk orientert ved høye felt. I prøven med mest nikkel vil det være flere ferromagnetisk koblede par, og magnetiseringen til den ordnede tilstanden høyere enn for prøven med mer antiferromagnetisk koblede par på grunn av det økte Cr-innholdet. Dette synes også i dataene, der magnetiseringen i hysteresekurven til prøven med substitusjonsgrad $x=0,25$ i alle punkter er større enn den til prøven med $x=0,33$.

En studie har rapportert spinn-glass i systemet. Spinn-glass påvises med AC-magnetiseringsstudier der magnetiseringen får en topp ved en bestemt frekvens. En spinn-glass-overgang kan gi et lite utslag i magnetiseringen på en DC-magnetiseringskurve. I Figur 32 er χ (T)-kurvene til begge de velkrystalline NiCr-prøvene. Spinn-glass kan ikke påvises her, fordi det er en DC-studie. Det er imidlertid tydelig at den kritiske temperaturen der dataene bifurkerer, er svært lik for de to prøvene.

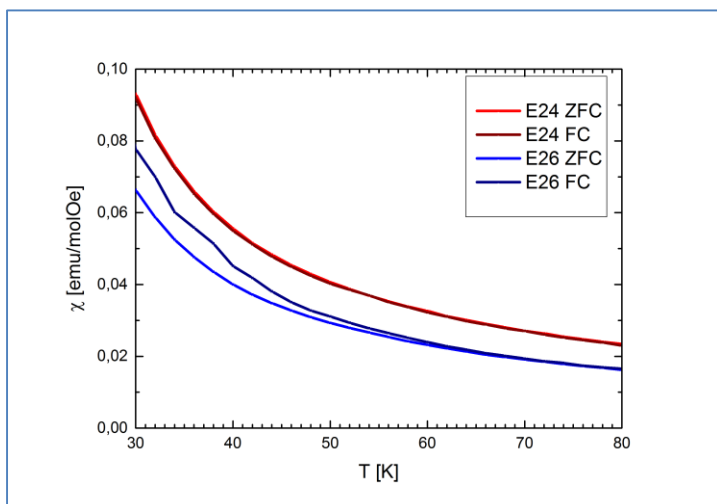
7.4.2 Fenomenet der ZFC overstiger FC

Fenomenet ble observert i mange, men ikke i alle de dårlig krystalline NiCr-prøvene. De velkrystallinske prøven har ikke denne karakteren. Dette er svært uvanlig. Normalt er alle de ordnende effektene som gjør seg gjeldende i ZFC-dataene også til stede i FC-dataene, i tillegg til at momentene på forhånd er ordnet av et eksternt felt. Dette er grunnen til at magnetiseringen til FC-kurven generelt er større enn den til ZFC-kurven. Den samme effekten synes i både den hydrerte og den dehydrerte prøven.

7.4.3 Endret kritisk temperatur for ulik c-akselengde

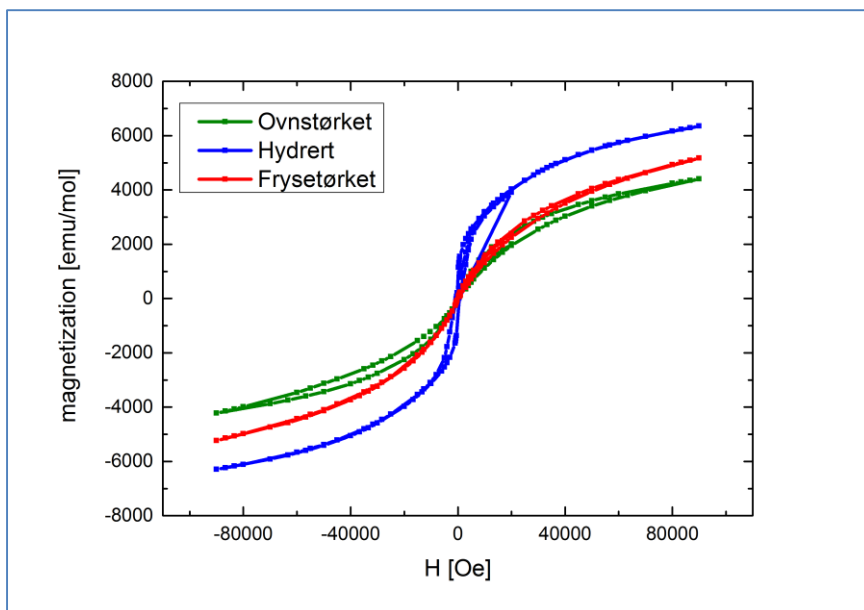
Strukturens c-akse ble variert for å se om dette påvirker magnetiske egenskaper. Dette er gjort tidligere med andre leirer og det har blitt funnet en sammenheng[70]. I den nevnte studien har effekten blitt påvist ved å interkalere gjesteanioner med forskjellig størrelse. Det er også mulig å påvise en utvidet c-akse ved å hydrere LDH-en, og i dette er den valgte metoden i dette prosjektet. Disse testene ble foretatt med er NO_3^- -holdige. Dette skyldes at det finnes et studie som indikerer at variasjonen i c-akse er liten for forskjellig vanninnhold i de leirene der CO_3^{2-} og NO_3^- er gjesteanionet. Studien tar i bruk Molecular Dynamics, som er en modelleringsmetode der DFT tas i bruk for å studere molekylære vibrasjoner. Resultater som fremkommer av rene modeller uten empirisk verifisering skal ikke aksepteres ukritisk, da det inngår mange antakelser i modellene. Erfaringer fra tidligere arbeid i forskningsgruppen indikerer imidlertid at NO_3^- -holdige LDH-er kan ha en betydelig c-utvidelse under hydrering[17]. Siden både LDH-nitratprøver og LDH-karbonatprøver var for hånden, ble nitratprøvene valgt for disse studiene fordi resultatet med utvidet c-akse var sikrere.

Figur 52 viser området der den tørkede nitratprøven bifurkerer.



Figur 52: Utsnitt av området der de dehydrerte nitratprøvene bifurkerer.

Den dehydrerte prøven bifurkerer ved 60K, og dette er en drastisk endret verdi enn for den hydrerte prøven. Dette viser at interaksjonene mellom de magnetiske atomene er sterkere i den dehydrerte prøven. Hysteresedataene i Figur 53 viser sommerfuglhysterese.



Figur 53: Hysteresedata fra nitratprøver $x=0,25$, med ulikt vanninnhold.

Hysteresedataene har en egenskap som kalles sommerfuglhysterese. Dette består i at kurvene ved økende og synkende felt ikke følger samme vei ved ytre felt, men møtes i nullpunktet slik at det ikke er noen remanens eller koersivitet. Dette fenomenet er rapportert i litteraturen for andre systemer, og kan ha sammenheng med partikkelstørrelse.

7.4.4 Data fra kolloiden

AFM-bildene av kolloiden med E10-LDHen viser at et er enkeltlag i løsningen. Dette er i tråd med tidligere rapporterte data[44]. Partiklene i kolloiden er noe større enn i referansen, fordi SAXS-datasettet ser noe annerledes ut. Guinier-analyse for å bestemme størrelse til partikler uten å tilpasse en formfaktor er kun gyldig når $QR_g < 1$ og dataene er lineære ved lav Q . De mest naturlige formfaktorene, disk og sylinder med lag høyde ble forsøkt tilpasset dataene, men tilpasningen ble ikke god. Prøven E20 med NiCr-kolloide har mindre partikkelstørrelse enn prøven E10 CoAl. Dette kan ha sammenheng med krystalliniteten til prøvene i pulverform. Stigningstallet funnet fra SAXS-dataene indikerer at dimensjonen til partiklene er noe høyere enn to. Dette kan bety at partiklene i stor grad består av dobbeltlag, eller aggregater[71]. Imidlertid er dimensjonen til prøven E10 3CoAl etter denne metoden omtrent 2,5, men AFM påviser enkeltlag.

7.5 Strukturer i dekomposisjonsproduktet fra LDH

Det er tidligere nevnt at hukommelseeffekten er en svært interessant egenskap i LDH-er, og at denne effekten er knyttet til steinsaltstrukturen som LDH-er dekomponerer til. I den følgende delen vil resultatene fra eksperimentet bli diskutert. Først beskrives et *in-situ* temperaturvariabelt diffraksjonsstudie foretatt ved synkrotronen i Grenoble, ESRF. Deretter forklares forsøkene på å gjendanne steinsaltstrukturen direkte fra LDH ved 400°C i laboratoriet ved UiO, og utfordringene med å danne et rent produkt. Til slutt vil dataene fra steinsaltstrukturen som er produktet fra reduksjon av en spinell bli diskutert.

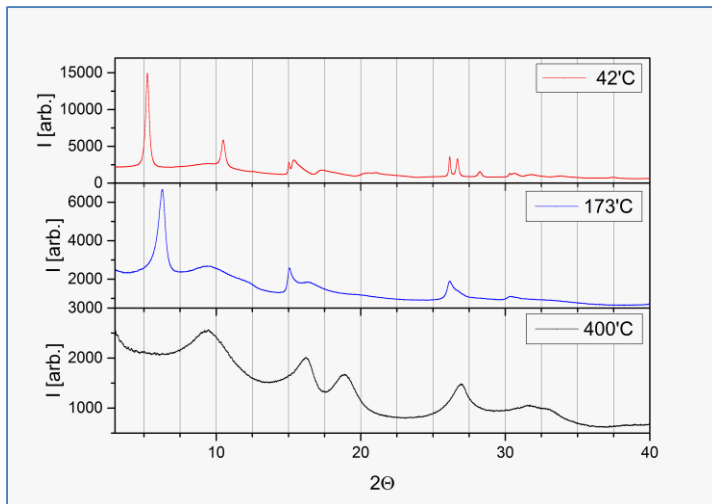
Ingen av prøvene ble faserene, men de vil likevel bli sammenliknet til slutt for å identifisere strukturforskjeller.

CoAl-CO₃²⁻ ble valgt som utgangspunkt for eksperimentet fordi bare et av kationene er labilt for oksidasjon, i motsetning til NiCr-CO₃. Selve regenereringssteget har ikke blitt gjennomført.

7.5.1 Temperaturvariabel *In-situ* synkrotrondiffraksjon

In-situ diffraktogrammet illustrerer at dehydrering av LDH-strukturen og å danne en ren steinsaltstruktur er mulig. Deretter redegjøres det for den første delen av eksperimentet der steinsaltstrukturen dannes direkte fra LDH ved lav temperatur. Disse prøvene vil heretter bli kalt «kald steinsaltstruktur». Prøvene som er dannet fra LDH via en spinellstruktur ved 800°C vil bli kalt «varm steinsaltstruktur». Dersom den varme og den kalde MMOxen har ulik struktur der alle andre forhold er helt eller svært like (støkiometri mm.), vil årsaken til regenerering kunne være funnet.

Figur 54 viser tre diffraktogrammer hentet fra overflategrafene av *in-situ* diffraktogrammet i kapitlet eksperimentelt. Disse tre diffraktogrammene er hentet fra hver av de tre strukturene som ble observert. De svarer til 50°C, 170°C og 400°C, og er valgt fordi intensiteten i refleksene og datakvaliteten fra de tre strukturene er høyest ved disse temperaturene.



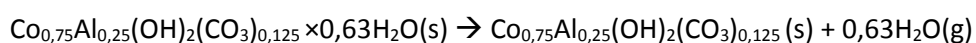
Figur 54: De tre fasene fra *in-situ* diffraksjonsekperiment. LDH øverst, dehydrert LDH i midten, og en uordnet steinsaltstruktur nederst.

Det er for øvrig interessant at CoAl-NO_3^- -prøver som tidligere har blitt studert med samme metode med det samme instrumentet har gått rett over i spinellfase ved omtrent 200°C [60]. Dette vil bli forsøkt forklart senere i denne delen.

Den viktigste endringen fra LDH-strukturen til fasen som oppstår ved 170°C er at bragg-refleksen (003) som har direkte sammenheng med avstanden mellom brusittlagene flyttes fra $2\theta=5,24$ til $2\theta=6,21$, som korresponderer til henholdsvis $d=7,65$ og $d=6,46$. At planavstanden synker passer bra med at vann forlater strukturen. Det er påvist i flere LDH-systemer i litteraturen at den første reaksjonen som oppstår i LDH-er ved oppvarming er dehydrering. Bragg-refleksen (006) forsvinner, og dette skyldes også dehydrering[72].

I diffraktogrammet til den dehydrerte fasen ved 170°C endres også de resterende refleksene; Bragg-refleksene ved 27 og 28 grader (henholdsvis (110) og (311)) er ikke lenger separate, og det samme gjelder refleksene mellom 12 og 25 grader. Dette skyldes uorden i atomstrukturen som følge av den økte temperaturen[72].

Figur 30 viser TGA-data fra $\text{E11 } 3\text{CoAl}$ målt i N_2 atmosfære; $5.0 \text{ } 25\text{ml}/\text{min}$. Her er to store vekttap synlige ved 150 og 250°C . DSC viser at massetapet ved 150°C er forbundet med en endoterm prosess. Dette passer med dehydreringssteget som også ble funnet i *in-situ* diffraktogrammene. Ut fra massetapet etter dehydreringssteget og molvekten til det tørre leireproduktet kan vannmengden beregnes, og reaksjonslikningen for prosessen ser slik ut:



Den neste prosessen i TGA-DSC-dataene ved 300°C er en dekomponering der CO_3^{2-} og OH^- blir CO_2 og H_2O og damper av. DSC gir ikke utslag for denne prosessen. Det er heller ikke noe utslag for denne prosessen i NiCr-prøven. TGA-DTA-studier av materialet CoAl-LDH har påvist at dekomposisjonsprosessen er endoterm, med noe mindre utslag enn dehydreringsprosessen[73]. Den aktuelle studien brukte samme oppvarmingsrate som de foreliggende dataene, men analyseteknikken DTA er litt annerledes enn DSC. For MgAl vises dekomposisjonssteget som eksotermt, se Figur 29.

Temperaturene for dehydrering og dekomponering er litt ulike i TGA- og *In-situ* diffraksjonsdataene. Dette kan skyldes at kinetikken i prosessen har ulik påvirkning på dataene med ulik oppvarmingsrate[73]. *In-situ* diffraktogrammet er målt over omtrent fem timer, mens TGA-dataene er målt over 32 timer.

Foruten DSC-signalet, likner TGA-dataene de som tidligere er rapportert ved at de to prosessene ligger nær hverandre i temperatur[37, 73]. Prosessene kan være vanskeligere å skille fra hverandre i $\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ enn $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ fordi dekomposisjonsprosessen inntreffer ved lavere temperatur. Dette er kjent fra litteraturen, og kan forklares med basisiteten til brusittlagene[40]. Aktivierungsenergien til prosessen der CO_3^{2-} dekomponerer og løsrives har sammenheng med hvor sterkt CO_3^{2-} er bundet i strukturen. Man kan se på verten og gjesten i materialet som en syre bundet til en base, der CO_3^{2-} er syren. Da vil bindingsstyrken mellom de to og dermed temperaturen for dekomposisjon, være avhengig av basisiteten til brusittlagene. Denne HSAB-liknende forklaringsmodellen forklarer hvordan brusittlaget binder den harde syra CO_3^{2-} godt når lagene inneholder de harde basene Mg og Al.

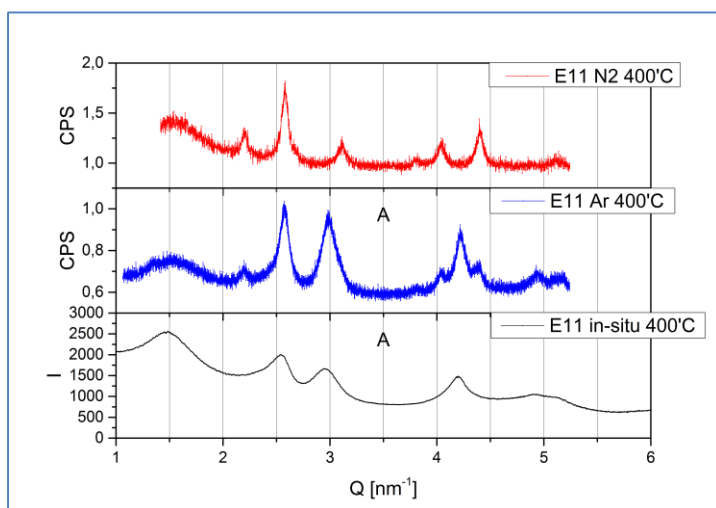
De to ulike fasene under 200°C svarer altså til hydrert og dehydrert LDH som er nært beslektede strukturer. Dette er synlig i *in-situ* diffraksjonsdataene og belegges ytterligere med TGA. *In-situ* røntgendiffraktogrammene viser at en ny struktur dannes ved 300°C. Dette kan knyttes til TGA-dataene som viser et massetap som stopper rett under denne temperaturen. Dette er den steinsaltliknende strukturen som for noen leirer kan regenereres.

7.5.2 Beskrivelse av steinsaltstrukturen og dekomposisjonsprosessen

Målet med disse forsøkene har vært å vise hvorfor LDH dekomponerer til en steinsaltstruktur. Den (trolig) metastabile oksidfasen som dannes ved termisk spalting av LDH-en har et bredt eksistensområde. Den oppstår ved 300°C, mens den ser ut til å være stabil opp til 500°C. Intensiteten til refleksene er maksimal ved 400°C, så det er ved denne temperaturen fasen vil er studert. Refleksene ved $2\theta=19$ har ingen tilsvarende LDH-refleks. Strukturen ved 400°C er derfor ikke de deformerte restene av LDH-strukturen, men en ny struktur som oppstår ved høyere temperatur. Reproduksjon av syntese

In-situ diffraksjonstudier i oksygenholdig atmosfære fra litteraturen viser at CoAl-CO_3^{2-} går rett over i en spinellstruktur allerede ved lav temperatur[72]. Tilsvarende studier gjennomført i denne oppgaven viser at en fase med steinsaltstruktur stabiliseres når dekomponeringen skjer i inert atmosfære. Ingen av reproduksjonsforsøkene ved UiO gav imidlertid et renfaset produkt. Urenheten hadde spinellstruktur, og det er viktig å forsøke å karakterisere disse spinellstrukturene for å forstå hva som gikk galt under syntesen. Dersom spinellene har høyt innhold av Co(III) er det en indikasjon på at det har vært for mye oksygen tilstede under dekomposisjonen. Om dette ikke er tilfelle og Co(II) foreligger, er det grunn til å tro at kinetikk bestemmer blandingen. Rietveldforfiningen gav $a=810,5\text{\AA}$, som korresponderer til CoAl_2O_4 [30]. Forfiningen er god, men den inneholder en antakelse om at nullpunktkorleksjonen fra enfasespinellen er direkte overførbart, samt at nominell støkiometri gjelder.

Figur 55 viser ESRF steinsaltstrukturen og to forsøk på reproduksjon.



Figur 55: Ovenfra og ned; E28 (RECX1 $\lambda=1,540\text{\AA}$ data), E30 (RECX1 $\lambda=1,540\text{\AA}$ data), og E11-2 (ESRF BM01A $\lambda=0,69\text{\AA}$ data). Ved $Q=1,5$ synes diffus spredning fra glasskapillær. Q er brukt for at diffraktogrammer målt med ulik bølgelengde skal kunne sammenliknes direkte.

N2 5.0 gjennomstrømning ved omtrent 40ml/min har gitt en spinellfase med stor uorden. Ar 5.0 i vertikal ovn med tilbakestrømning på omtrent 20 ml/min har gitt det beste resultatet av alle reproduksjonsforsøkene, men prøven har noe spinell i seg. Refleksene ved $Q=4,25\text{ nm}^{-1}$ viser entydig at det er en steinsaltstruktur tilstede, mens refleksene på hver side av denne kun kan forklares med at det er spinell i prøven. For øvrig er det stor grad av overlapping i refleksene til de to fasene.

Det er $>3\text{ppm O}_2$ i begge gasstypene som er brukt, Ar 5.0 og N2 5.0 levert av AGA. Allikevel er oppsettet med Ar renere med tanke på oksygen på grunn av tetthetsforskjellen. I prinsippet vil Ar legge seg nederst i ovnen, og oksygeninnholdet i gassen vil utgjøre en gradient med maksimum i toppen av ovnen. I tillegg vil det øverste sjiktet gass slippes ut gjennom utgangen, og slik vil oksygeninnholdet i

gassen reduseres noe gjennom flushing. Flow-raten ble justert så lavt som mulig for at ikke konveksjon skulle forstyrre fordelingen av gass. Det er usikkert hvordan temperaturendringen ved oppvarming har påvirket konveksjonen. Om man ser bort fra konveksjon, er det blandingsentropien som vil bestemme en øvre grense for hvor ren ovnen blir der prøven befinner seg gjennom å bestemme raten for diffusjon av oksygen fra toppen. XRD-dataene viser at oppsettet med Ar i vertikal ovn gir en annen struktur i produktet der alle andre parametere er like. Dette indikerer renere atmosfære. For å sikre inerte startbetingelser ble nitrogenovnen flushet i 2 timer (omtrentlig volum i ovnens kvartsinnstikk er 50cm^3), og argonovnen ble flushet i minst seks timer (omtrentlig volum i proppet Al_2O_3 -rør er 700cm^3). Det er interessant å se hvor O_2 -sensitiv syntesen er, for 3ppm O_2 regnes ofte som neglisjerbart.

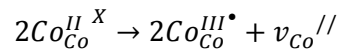
Det spesielt at steinsaltfasen dannet ved ESRF er så rein, når gassen som ble brukt ved UiO er den samme, men gir en annen, rein fase. Kapillæret som ble brukt ved ESRF har et mindre volum med ambient atmosfære som behøver å flushes, men dette bør ha blitt kompensert for med den lange flushetiden ved UiO. Under en gasstrøm vil O_2 -urenheter akkumulere i prøven, så strømningsrate og tid kan være viktig. Ved UiO dekomponerte stoffet i en time, ekskludert oppvarming og avkjøling. På ESRF tok scannet omtrent fem timer, og det er ikke spor av spinell selv mot slutten. Dessverre ble ikke strømningsraten ved ESRF notert, men den er nok høyere ved UiO fordi gassystemet her ikke er så presist. Imidlertid ble stoffet ved UiO behandlet i kun en time, og kortere tid gir dårligere resultat. Synkrotrondiffraktometri har lavere nedre grense for deteksjon av faser enn instrumentene ved UiO, så det er også utelukket at det var en spinellfase til stede som ikke ble fanget opp i ESRF-datasettet.

Eventuelt har steinsaltstrukturen gått over til spinell i ambient atmosfære ved romtemperatur etter syntesen. Prøvene med steinsaltsreuktur ble overført til kapillærer og forseglet umiddelbart etter syntesen, men de har hatt kontakt med ambient atmosfære og noen mikroliter atmosfære vil også ha blitt forseglet i kapillæret sammen med prøven før XRD. Dette betyr at prøven kan ha blitt oksidert etter syntesen. På den annen side er romtemperatur i denne sammenheng såpass kaldt at oksidasjon vi gå tregt, om i det hele tatt. Imidlertid har vi erfart hvor O_2 -sensitivt systemet er, så den mest sannsynlige forklaringen på gjenstridige spinellfraksjonen er kontaminering av prøven etter syntese.

7.5.2.1 Oksidasjon og vakansers påvirkning

Det er sannsynlig at det er oksidasjon som gir en overgang til spinellstrukturen. Dette kan underbygges empirisk med at syntesemetodene har vært mer vellykket jo renere forholdene er med tanke på oksygen, se Figur 55. Mekanismen kan forklares med at oksidasjon introduserer vakanser. Steinsaltstrukturen har nominell sammensetning $(\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_{0,88}\text{O}$, eventuelt $\text{Co}_{0,66}\text{Al}_{0,22}\square_{0,11}\text{O}$ for å fremheve vakansene[37]. For hvert atom Co(II) som oksideres til Co(III) må en halv vakans introduseres

for å bevare elektronøytralitet. Reaksjonslikningen for denne prosessen kan skrives med Kröger-Vink-notasjon på denne måten;

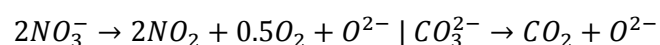


Reaksjonslikningen sier at når to Co-atomer oksideres vil en Co-vakans oppstå. Vakansene gir en mer åpen struktur og dermed synker stabiliteten. En svakhet med dette resonnementet er at kinematikken ikke nødvendigvis involverer en overgang fra en steinsaltstruktur til en mer oksidert steinsaltstruktur. Reaksjonen er snarere en dekomposisjon fra LDH til steinsaltstruktur ved oksiderende betingelser, og selve oksidasjonen av Co(II) kan like gjerne foregå i LDH-strukturen som i steinsaltstrukturen. Allikevel holder betraktningen rundt stabilitet i sammenlikningen av to steinsaltstrukturer med ulikt innhold Co(III).

Hypotesen om at oksidasjon gir vakanser som destabiliserer steinsaltstrukturen kan også forklare hvorfor forskere som har forsøkt å lage steinsaltstruktur fra en forløper-LDH med $x=0,3$ har mislyktes[37], mens syntese fra LDH med $x=0,25$ i foreliggende oppgave er mulig om enn vanskelig. Den nominelle sammensetningen til en steinsaltstruktur med for eksempel $x=0,33$ er $Co_{0,57}Al_{0,28}\square_{0,14}O$, og har betydelig flere vakanser (27,3% fler) enn den med $x=0,25$. Radha et al. som heller ikke fikk steinsaltstruktur oppgir ikke sammensetningen i sin prøve, men celleparameterene $a=3,066\text{\AA}$ og $c=22,593\text{\AA}$ indikerer høyt innhold av Al[72].

Denne sammenhengen mellom mengden M^{3+} og strukturen LDH dekomponerer til har også blitt notert av Belskaya et al. i MgAl-CO₃[38]. I deres eksperiment ble MgAl-CO₃²⁻ med ulik substitusjonsgrad Al dekomponert ved 600°C, og prøvene med høyest Al-innhold fikk spinellstruktur. Resultatet er talende fordi regenerering til LDH-struktur fra steinsaltstruktur først ble demonstrert og enklest gjøres i dette systemet[9].

At Co(II) kan oksideres fører til at oksidasjonsaktiviteten under dekomposisjonen får direkte innflytelse på strukturen til produktet. Dette illustreres tydelig av Johnsen et al. som gjennomførte et eksperiment som praktisk talt er likt det foreliggende *in-situ* diffraksjonseksperimentet, bortsett fra at gjesteanionet hans var NO₃⁻ der det her er CO₃²⁻, og at produktet ble spinell. Johnsens data er målt ved ESRF BM01A og en prøve med sammensetning $Co_{0,74}Al_{0,26}(OH)_2(NO_3)_{0,20}(CO_3)_{0,03} \cdot 0,55H_2O$ med substitusjonsgrad $x=0,26$ som er nær $x=0,25$ i de foreliggende *in-situ* diffraksjonsstudiene[60]. Oksidasjonshypotesen kan forklare hvorfor prøven i Johnsens studie går rett over i spinellstruktur. Dekomposisjon av nitratprøver og karbonatprøver kan sammenliknes.



Dekomposisjon av nitrat danner her oksygen, følgelig oksideres Co(II) og Johnsens prøve blir en velkrystallinsk spinell ved 300°C.

Oksidative betingelser stabiliserer altså spinellfasen ved dekomposisjon, og den bakenforliggende mekanismen er sannsynligvis at steinsaltstrukturen destabiliseres av vakanser. I undersøkelsene presentert i denne oppgaven ble substitusjonsgraden $x=0,25$ brukt fordi den har vist seg best egnet for delaminering, selv om $x=0,33$ typisk gir bedre krystallinitet. Dette er heldig, for litteraturen kan indikere at steinsaltstrukturen fra LDH med substitusjonsgrad $x=0,33$ har så mange vakanser at den ikke er stabil, uansett hvor ren den inerte atmosfæren er.

7.5.3 Syntese av «Varm Steinsaltstruktur» fra spinell

Spinellen som dannes må være enfaset for at reduksjonen skal gi den ønskede steinsaltstrukturen. Endepunktene i diagrammet for Al løst i Co-spinell, CoCo_2O_4 og CoAl_2O_4 , har gjensidig faststoffoppløselighet[30].

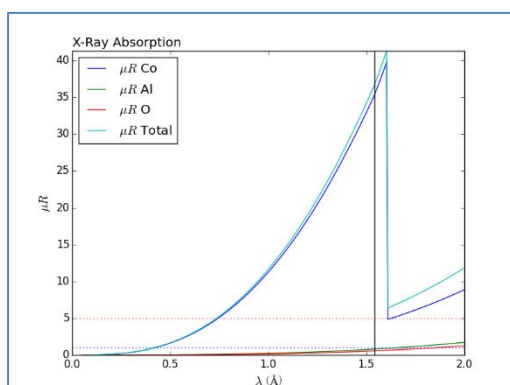
Nominell støkiometri kan antas fordi ICP-OES viser at LDH-syntesemetoden er tilfredsstillende treffsikker, samt at dekomponeringen til spinell ikke er forbundet med tap av noe kationspecie. Syntesetemperaturen 800°C er ikke høy nok til at digelen absorberer noen synlig mengde Co, som ville gitt en klar blåfarge i den hvite aluminadigelen. Alle dekomposisjonsprosessene foregikk med god tilgang på oksygen, slik at Co(II) blir oksidert fritt. XRD viste at det mørkegrønne produktet fra Babays syntesemetode var renfaset spinell.

Det er usikkert hvilke posisjoner kationene er fordelt over. Dette skyldes at Co-Al-spineller har variabel inversjonsgrad. Som nevnt tidligere har en normal spinell toverdige kationer på tetraederplass, mens en invers spinell har disse på oktaederplass. Co^{3+} foretrekker oktaederposisjoner på grunn av krystallfeltstabiliseringen[61]. Al(III) og Co(II) har i liten grad affinitet for spesielle koordinasjonstall[62]. Siden forskjellen i radius for Al^{3+} og Co^{2+} lavspinn er på kun 17%(jamfør[SIC] Tabell 24), indikerer XRD-dataene og litteraturen tilfeldig okkupasjon ved høye temperaturer. Dette har sammenheng med substitusjonell faststoffoppløselighet der en tommelfingerregel sier at et stoff har faststoffoppløselighet i et annet gjennom tilfeldig substitusjon dersom forskjellen i ioneradius er mindre enn 15%[5]. Inversjonsgraden er bestemt av inversjonsparameteren, som er v i uttrykket $(A_{1-v}B_v)^{8a}[A_vB_{2-v}]^{16d}O_4$. [31, 62].

Det er naturlig at de ulike spinellfasene er svært like, da ioneradien til Co(III) og Al er svært lik, som vist i Tabell 24.

7.5.3.1 Rietveldforfining av renfaset spinellstruktur

Som vist i Figur 56 absorberer Co en betydelig mengde røntgenfotoner, så derfor måtte lineær absorpsjonskoeffisient forfines for å få riktig intensiteter.



Figur 56: Absorpsjonskoeffisient beregnet fra 0,7mm kapillærradius og 50% pakkingstetthet for $\text{Co}_{2,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_4$ [63]. Den sorte streken angir energien for $\text{CuK}\alpha$ røntgenstråler.

NIST Si standard type 640c ble brukt for korrekt nullpunktskorreksjon. Det var utfordrende å få riktig lineær absorpsjonskoeffisient med to faser med helt ulik absorpsjon. Resultatet ble at NIST standarden passet dårlig. Imidlertid endte spinellens celleparametere på verdier som passer med hva litteraturen indikerer for den aktuelle sammensetningen. Raffinering ble først utført uten Si intern standard, og gav avvikende celleparametere i forhold til litteraturen. Akselengde $a=808,655$ tilsvarer Al-innhold 0,5 med noe feilmargen[30]. Dette er nær forventet støkiometri. Okkupasjonstallene har fått variere under begrensningene $\text{Occ}(\text{Co}^{8a})+\text{Occ}(\text{Al}^{8a})=1$ og $\text{Occ}(\text{Co}^{16c})+\text{Occ}(\text{Al}^{16c})=1$. Resultatet fra Rietveldforfiningen er dermed støkiometrien $\text{Co}_{1,99}\text{Al}_{1,01}\text{O}_4$, som har større andel Al enn ventet. Dette skyldes etter alt å dømme at absorpsjonsmodellen ikke tilpasser de foreliggende dataene bra. De to ulike måtene å estimere støkiometrien på samsvarer ikke med hverandre og heller ikke med forventet støkiometri. Resultatet av kvantifiseringen er svakt, men siden strukturen er renfasert kunne eksperimentet skride videre mot det endelige målet; å fremstille steinsaltstruktur ved reduksjon av spinellen.

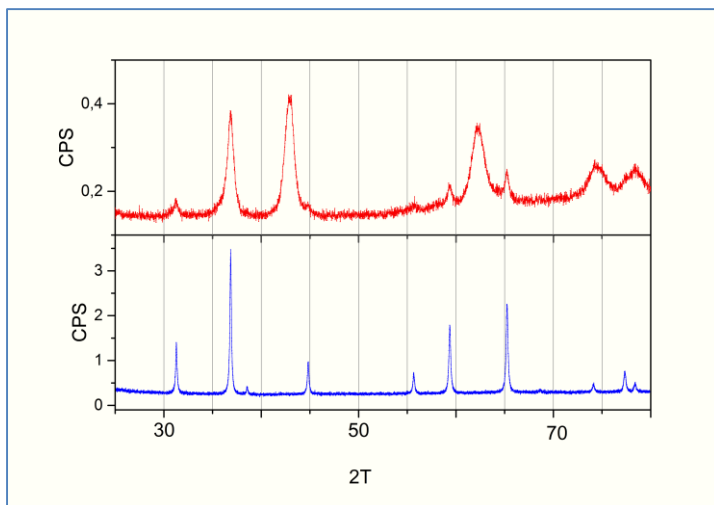
7.5.3.2 Reduksjon av spinell

Mixed metal oksidet ble redusert. Pulveret fikk en klar grønnfarge. Den mørke grønnfargen i 800°C spinellen er sannsynligvis et resultat av Co(III) i oktaederposisjon. NbO hadde en grålig farge, og erfaringer fra forskergruppa indikerer at dette er ønskelig. NbO er svart, mens Nb_2O_5 er hvitt. Dersom stoffet er helt hvitt, kan det være at for lite NbO er brukt.

XRD-dataene fra steinsaltstrukturen viser samme antall strukturtopper (fem) i intervallet som Hansteen, men Hansteen har bedre krystallinitet. Intervallet 25-80' målt med $\text{CuK}\alpha$ -stråling ($\lambda=1,54\text{Å}$) svarer til intervallet 18-56' målt med $\lambda=1,12\text{Å}$ nøytroner slik som dataene til Hansteen. Den reduserte

krystalliniteten i dataene målt i forbindelse med denne oppgaven kommer sannsynligvis av at forløperspinellen er dannet ved lavere temperatur og har lavere krystallinitet.

Her er den kjemiske sammensetningen til urenheten svært interessant. Dersom urenheten består av CoAl_2O_4 , vil all kobolten være redusert maksimalt med det resultat at urenheten er intrinsikk ved den temperaturen reduksjonen er foretatt ved. Rietveldforfiningen gir celleparameter $a=808,58\text{pm}$ som tilsvarer omtrent en ren koboltspinell Co_3O_4 . Dette indikerer at resultatet kan bli bedre om mer NbO tilsettes. Ved å sammenlikne produktet med reaktanten, kan man imidlertid håpe å få mer informasjon om urenheten i produktet, se Figur 57.

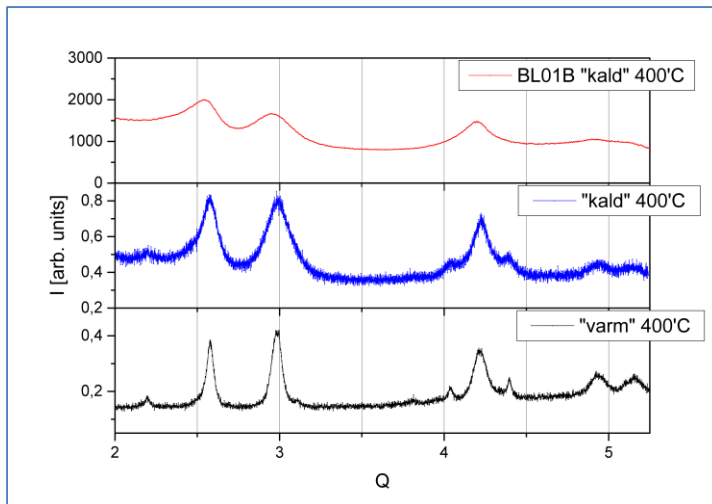


Figur 57: Spinell før(nederst) og etter(øverst) reduksjon. Refleksene ved 31', 60' og 65' er egnet for å sammenlikne spinellene.

Krystalliniteten er ulik for de to prøvene. Hansteen har vist at hele sammensetningsspekteret $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ $0 < x < 2$ har a -parametere som spenner et intervall på $2\text{pm}=0,02\text{\AA}$ [30]. Om dette intervallet regnes om til de korresponderende 2θ -verdiene ved den geometriske formelen for kubiske strukturer og Bragg-formelen, viser det seg at posisjonsendringen i Braggrefleksen (220) ved 30' er 0,624' fra Co_3O_4 til CoAl_2O_4 . Diffraktogrammet til den reduserte prøven er ikke skarpt nok til bestemme dette på øyemål.

7.5.4 Sammenlikning av steinsaltstrukturene fra ulik syntese

Det var umiddelbart litt overraskende at den samme spinellurenheten var tilstede både i den varme og kalde steinsaltstrukturen, se Figur 58. En hypotese om at det ikke var snakk om en urenhet av spinell, men bare ufullstendig utslukning av Bragg-reflekser i fcc-gitteret som følge av defekter, ble undersøkt. Dataene støtter imidlertid ikke denne hypotesen, fordi de utslukkede refleksene ville hatt andre 2θ -posisjoner enn urenheten i diffraktogrammet.



Figur 58: Steinsaltstrukturer fremstilt in-situ ved ESRF, ved dekomposisjon av LDH, og ved redusering av spinell.

Av dataene som foreligger, inkludert urenheter, er det mulig å trekke noen slutninger om strukturen til «kald steinsaltstruktur» i forhold til «varm steinsaltstruktur». Dersom det er snakk om forskyvninger av reflekser, er det små effekter, og dataene som er presentert her er nok ikke gode nok til å tydeliggjøre disse. Den varme steinsaltstrukturen har rimeligvis bedre krystallinitet, og dette synes særlig i Bragg-refleksene (311) og (222) mot slutten av diffraktogrammet.

8 Konklusjon

Steinsaltstruktur har tidligere blitt laget fra CoAl-CO₃, men denne syntesen er krevende da den involverer superkritisk hydrotermal behandling[37]. Det foreslåtte eksperimentet der to ulike steinsaltstrukturer sammenliknes for å se etter strukturelle forskjeller er gjennomført. Det lyktes ikke å syntetisere de rene fasene, dog dette kan ha sammenheng med at syntesen er svært oksygensensitiv. En hypotese er fremsatt der det foreslåes at fasen med steinsaltstruktur destabiliseres av vakanser introdusert ved høyt innhold av treverdige kationer M(III). I sammenlikningen av steinsaltstrukturen dannet fra spinell-forløper og fra LDH-forløper blir ingen tydelige forskjeller funnet.

LDH-prøvene har omfattende stablingsfeil, med nær 50% heksagonal og 50% rombohedral polytype tilstede. Det lykkes å Rietveld-tilpasse CoAl-CO₃²⁻ og CoAl-NO₃⁻, men NiCr-CO₃²⁻ er gir svært dårlig modell, og NiCr-NO₃⁻ er nærmest XRD-amorf. Dette er kjent fra litteraturen. Allikevel ble det kvalitativt påvist strukturendring med XRD ved hydrering og dehydrering av NiCr-NO₃⁻. Dette resultatet underbygges av resultater fra TGA og PPMS. Magnetiske studier påviste som ventet at magnetiseringen blir redusert med økende Cr-substitusjonsgrad x og medfølgende antiferromagnetiske interaksjoner i NiCr-CO₃. Dataene indikerer en mulig sammenheng mellom vanninnholdet og dermed gitterparameteren c i NiCr-NO₃⁻ og den kritiske temperaturen i stoffet, som går fra 12K i den hydrerte til 60K i den ovnstørkede prøven.

Magnetisk karakterisering av den kolloidale suspensjonen kunne ikke bli gjennomført på grunn av utfordringer med å foreta målinger på flytende prøver. De andre karakteriseringene av kolloidene ble gjennomført. AFM og SAXS-data viser at kolloiden med suspendert E10 CoAl i betydelig grad består av enkeltlag. Det samme gjelder MgAl. NiCr-kolloiden og E14-CoAl-kolloiden er litt annerledes enn de to første. Dette kan skyldes at partiklene ikke er enkeltflak, eller at enkeltflakene er krøllet sammen.

9 Videre arbeid

Det ville vært ønskelig å foreta en temperaturvariable *in-situ*-studie av NiCr slik som den gjort for CoAl, slik at strukturen ved dehydrering blir avklart. TGA-dataene fra 3NiCr-NO₃ viste svært stor andel vann, og det er uavklart hvor mye av dette som har sittet interkalert mellom lagene i strukturen. In-situ-diffraksjon er svært egnet for denne typen studier

Videre undersøkelse av avviket der ZFC-kurven er høyere enn FC-kurven i NiCr-prøvene bør foretas for å se etter sammenhenger. Det var også antydninger til denne effekten i dataene fra 3CoAl-CO₃ som er velkristallin. Slike effekter kan skyldes avanserte magnetiske interaksjoner i materialet.

Videre er det også et NPD-datasett som ikke har blitt raffinert, som kan gi informasjon om magnetostrukturen til prøven.

Sammenlikningen av steinsaltstrukturene dannet fra spinell-forløper og LDH-forløper viste ingen tydelige avvik. Det er imidlertid mulig at det finnes noe informasjon i den diffuse spredningen som kunne blitt tydeliggjort med PDF-analyse. Dersom dette skal bli gjort, må først syntesen forbedres slik at de rene produktene kan fremstilles. In-situ-diffraktogrammet viser at det er mulig å fremstille en ren steinsaltfase fra LDH, og litteraturen viser at det er mulig å danne en renfaset steinsaltstruktur fra spinellforløperen ved reduksjon.

10 Referanser

1. Qiang, W. and O.H. Dermot, *Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets*. Chem. Rev., 2012. **112**(7): p. 4124-4155.
2. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*. Catal. Today, 1991. **11**(2).
3. Choi, S., J.H. Drese, and C.W. Jones, *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*. Chem. Sus. Chem., 2009. **2**: p. 796-854.
4. Mills, S.J., et al., *Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides*. Mineral. Mag., 2012. **76**(5): p. 1289-1336.
5. Müller, U., *Inorganic structural chemistry second edition*. 2007, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
6. Allmann, R., *The Crystal Structure of Pyroaurite*. Acta Cryst., 1968. **B24**: p. 972.
7. Taylor, H.F.W., *Crystal structure of some double hydroxide minerals*. Mineral. Mag., 1973. **39**: p. 377.
8. Pérez-Ramírez, J., et al., *In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres*. J. Mater. Chem., 2001. **11**: p. 821-830.
9. Miyata, S., *Physico-chemical properties of synthetic Hydrotalcites in relation to composition*. Clays and Clay Minerals, 1980. **28**(1): p. 50-56.
10. Kazunori, T., et al., *Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers*. Nature, 2003. **422**(6927): p. 53-55.
11. Giovanni, F., *Modular structures – the paradigmatic case of the heterophyllosilicates*. Z. Kristallogr., 2008. **223**(01-02): p. 76-84.
12. Renzhi, M., et al., *Exfoliating layered double hydroxides in formamide : a method to obtain positively charged nanosheets*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(39): p. 3809-3813.
13. Qinglan, W., et al., *Delamination and restacking of a layered double hydroxide with nitrate as counter anion*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(44): p. 4695-4700.
14. Johnson-McDaniel, et al., *Nanosheets from ancient materials, in 245th ACS National Meeting & Exposition*. 2013: New Orleans, LA.
15. Friend, R.H. and A.D. Yoffe, *Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides*. Adv. Phys., 1987. **36**(1): p. 1-94.
16. Sakurai, H., et al., *The role of the water molecules in novel superconductor, Na_{0.35}CoO₂*1.3H₂O*. arXiv, 2003.
17. Olafsen, A.S., et al., *On the Thermal Stability and Structures of Layered Double Hydroxides Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_x*mH₂O (0.18<=x<=0.38)*. Eur. J. Inorg. Chem., 2015(10): p. 1775.
18. Nagendran, S. and P.V. Kamath, *Structure of the Chloride- and Bromide-Intercalated Layered Double Hydroxides of Li and Al - Interplay of Coloumbic and Hydrogen-Bonding Interactions in the Interlayer Gallery*. Eur. J. Inorg. Chem., 2013: p. 4686-4693.
19. Gareth, R.W., et al., *New insights into the intercalation chemistry of Al(OH)₃*. Dalton T., 2011. **40**(22): p. 6012-6022.
20. Piotr Kustrowski, A.W., Alicja Rafalska-Lasocha, Agnieszka Pattek-Janczyk, Roman Dziembaj, *Substitution of Fe³⁺ for Al³⁺ Cations in Layered Double Hydroxide [LiAl₂(OH)₆]₂CO₃*nH₂O*. Clay. Clay Miner., 2005. **53**(1): p. 18-27.
21. R. E. Smallman, W.H.-R., C. W. Haworth, *The structure of metals and alloys 5th ed*. The Institute of Metals, 1969.
22. Gonzalo, A., et al., *Stimuli-responsive hybrid materials: breathing in magnetic layered double hydroxides induced by a thermoresponsive molecule*. Chemical Science, 2014.
23. Kristina, K., et al., *Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures*. Central European Journal of Chemistry, 2011. **9**(2): p. 275282.

24. Dinesh, M. and U.P. Charles, *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review*. J. Hazard. Mater., 2007. **142**(1-2): p. 153.
25. Ashekuzzaman, S.M. and J.-Q. Jiang, *Study of the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water*. Chem. Eng. J., 2014. **246**: p. 97-105.
26. Asya, D.-T., et al., *Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers*. Water Res., 2013. **47**(15): p. 56705677.
27. Karl, M., et al., *Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water*. Journal of Materials Chemistry A, 2012. **1**(5): p. 1840-1848.
28. He, J., et al., *Preparation of Layered Double Hydroxides*. Struct. Bond., 2006. **119**: p. 89-119.
29. Rives, V., M. del Arco, and C. Matrín, *Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review*. Appl. Clay Sci., 2014. **88-89**: p. 239.
30. O. H. Hansteen, H.F., B. C. Hauback, *Reduction, Crystal Structure and Magnetic Properties of Co_{3-x}Al_xO_{4-d} (0.0=<x=<2.0, 0.0=<d=<1.0). Comparison with the Co/gamma-Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst*. Acta Chemica Scandinavica, 1998. **52**: p. 1285-1292.
31. A. Navrotsky, O.J.K., *the Thermodynamics of Cation Distributions an Simple Spinel*. J. inorg. nucl. Chem, 1967. **29**: p. 2701-2714.
32. Toshiyuki, H. and K. Mikio, *Delamination of layered double hydroxides in water*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(6): p. 653-656.
33. Qiang, W. and O.H. Dermot, *Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets*. Chemical Communications, 2013. **49**(56): p. 6301-6303.
34. Stanimirova, T. and V. Balek, *Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO₃ prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **94**(2): p. 477481.
35. T. S. Stanimirova, G.K., E. Dinolova, *Mechanism of hydrotalcite regeneration*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**: p. 453-455.
36. Hahn(ed), T., *International tables for crystallography*. Springer, 2005. **A**(166): p. 544-547.
37. Sato, T., et al., *Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties*. Reactivity of Solids, 1988. **5**(2-3): p. 219-228.
38. Belskaya, O.B., et al., *Influence of a doubly charged cation nature on the formation and properties of mixed oxides MAIO x (M = Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺) obtained from the layered hydroxide precursors*. Russian Chemical Bulletin, 2014. **62**(11): p. 23492361.
39. Pérez-Ramirez, J., et al., *On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation*. Materials Research Bulletin. **36**.
40. Valente, J.S., et al., *Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions*. Journal of Catalysis, 2000. **189**(2): p. 370381.
41. Venugopal, B.R., C. Shivakumara, and R. Michael, *A composite of layered double hydroxides obtained through random costacking of layers from Mg-Al and Co-Al LDHs by delamination-restacking: Thermal decomposition and reconstruction behavior*. Solid State Sciences, 2007. **9**(3-4): p. 287294.
42. Weller, O., Rourke, Armstrong, Atkins, *Inorganic chemistry 6th ed*. Oxford University Press, 2014.
43. Ltd., M.I., *Zetasizer nano series User manual NANO317 Issue 5.0*. 2009, Worcestershire, UK: Malvern Instruments Ltd.
44. Wu, Q., et al., *Characterization of exfoliated layered double hydroxide (LDH, Mg/Al=3) nanosheets at high concentrations in formamide*. J. Mater. Chem., 2007. **17**: p. 965-971.
45. Spaldin, N., *Magnetic materials: Fundamentals and applications*. 2003.
46. Blundell, S., *Magnetism in condensed matter*. Oxford University Press, 2001.

47. Gordon A. Bain, J.F.B., *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*. Journal of Chemical Education, 2008. **85**(4): p. 532-536.
48. Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum Mechanics*. 2014, Essex: Pearson.
49. Goodenough, J.B., *Magnetism and the chemical bond*. Wiley, 1963.
51. Juan, J.A., et al., *Magnetic Properties of NiII/CoIII Layered Double Hydroxide Materials*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(36): p. 5642-5648.
52. Kittel, C., *Introduction to solid state physics eighth edition*. 2005, USA: John Wiley & Sons, Inc.
53. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. *. Acta Cryst., 1966. **22**: p. 151.
54. Young, R.A.e., *The Rietveld Method*. IUCr Monographs on Crystallography. Vol. 5. 1993, Great Britain: Oxford University Press.
55. Rietveld, H.M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Cryst., 1969. **2**: p. 65.
56. Galo, J.d.A.A.S.-I., et al., *Synthesis of metal oxide particles form aqueous media: The homogenous alkalization method*. Journal of Dispersion Science and Technology, 1998. **19**(2-3): p. 207228.
57. Murphy, D.M. and T. Koop, *Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications*. Q. J. R. Meteorol. Soc, 2005. **131**: p. 1539-1565.
58. Järvinen, M., *Application of Symmetrized Harmonics Expansion to the Correction the Preferred Orientation Effect*. J. Appl. Cryst., 1993. **26**: p. 525-531.
59. GmbH, B.A., *TOPAS 4.2 Technical Reference*. 2009.
60. Rune E. Johnsen, P.N., *A comparative in situ Rietveld refinement study: thermal decomposition and transformation of CoAl and CoZnAl layered double hydroxides*. J. Appl. Cryst., 2008. **41**: p. 991-1002.
61. Salem Babay, A.B., Anne Marie Mercier, Mouhamed Toumi, *The decomposition of layered double hydroxides of Co and Al: Phase segregation of a new single phase spinel oxide*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **141**: p. 80-87.
62. F. Tielens, M.C., R. Franco, J. M. Recio, J. Pèrez-Ramírez, C. Minot, *Theoretical investigation of the inversion parameter in $Co_{3-s}Al_sO_4$ ($s=0-3$) spinel structures*. Solid State Ionics, 2009: p. 1011-1016.
63. Robert B. Von Dreele, M.R.S., Brian H. Toby, *Compute X-ray absorbtion*. 11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php, 29.04.2015.
64. Khalifah, P., *Use of radial symmetry for the calculation of cylindrical absorption coefficients and optimal capillary loadings*. Journal of applied crystallography, 2015. **48**: p. 149-158.
65. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst., 1976. **A32**(1): p. 751.
66. Matías, J., A.B. Miguel, and E.R. Alberto, *Homogeneous precipitation of layered Ni(II)–Cr(III) double hydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **309**(1): p. 7277.
67. Alexandra Inayat, M.K., Wilhelm Schwieger, *The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion*. Applied Clay Science, 2011. **51**: p. 452-459.
68. Matías Jobbagy, N.I., *Interplay of Charge Density and Relative Humidity on the Structure of Nitrate Layered Double Hydroxides*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(42): p. 1815318158.
69. Javier Pérez-Ramírez, A.R., Freek Kapteijn, Eugenio Coronado, Carlos J. Gómez-García, *Magnetic properties of Co-Al, Ni-Al and Mg-Al hydrotalcites and the oxides formed upon their thermal decomposition*. J. Mater. Chem., 2002. **12**: p. 2370-2375.
70. Gonzalo, A., et al., *Interplay between Chemical Composition and Cation Ordering in the Magnetism of Ni/Fe Layered Double Hydroxides*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(17): p. 1014710157.
71. Hammouda, B., *The SANS toolbox*. 2010.

72. Radha, A.V., et al., *Thermal decomposition of Co-Al layered double hydroxide: Identification of precursor to oxide with spinel structure*. Bulletin of Materials Science, 2010. **33**(3): p. 319-324.
73. J. Theo Kloprogge, R.L.F., *Infrared emission spectroscopic study of thermal transformation of Mg- Ni- and Co-hydrotalcite catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. **184**: p. 61-71.