

Syntese af faste stoffer kan udføres på mange måder. En af de mere ukendte er at bruge højt tryk til at drive den kemiske reaktion, hvilket kan resultere i nye og helt ukendte materialer med spændende egenskaber.

Ekstrem kemi - nye materialer med højtryk

Adjunkt Martin Bremholm i færd med at samle et Walker-amboltmodul på arbejdsbordet foran den nye ultra-højtrykspresse

Foto Jesper B. Rais

Feltet materialekemi beskæftiger sig med kunsten at udvikle nye og forbedrede materialer, så de bliver teknologisk anvendelige. Begrebet "materialer" omfatter indenfor kemien alle faste stoffer, som har nyttige egenskaber til bestemte formål. Det kan være alt fra plastikstoffer og papir til cement, metal-legeringer og solceller. De tre sidstnævnte er eksempler på *uorganiske* materialer, dvs. de indeholder ikke grundstoffet kulstof i nævneværdig grad. Familien af uorganiske materialer er stor, og de har kolossal betydning for teknologi i vores hverdag, på trods af at mange af dem lever en skjult tilværelse omkring os. Det er fx magneterne, som er hjertet i alle elektromotorer (elværktøjer, kompressorer, husholdningsapparater, etc.), batteri-materialerne, der leverer strømmen i tablets, mobiltelefoner, osv. og de piezo-elektriske materialer, der laver gnisten i elektriske lightere.

Materialekemi omfatter også mange materialer, som endnu ikke findes i dagligdagen men kun bruges til strengt videnskabelige formål eller i anvendelser, der endnu ikke er kommercielle. Det er bl.a. materialer, som vil kunne bruges i fremtidens elektronik. Et eksempel er de længe eftertragtede højtemperatur-superledende materialer, der ikke har nogen elektrisk modstand, og som derfor vil kunne lede strøm i vores el-net over uendelige afstande uden tab. Det eneste problem er, at de nuværende superledere skal være nedkølede af flydende kvælstof (-196°C) for at fungere. Jagten går derfor efter "højtemperatur-superledere", der ikke stiller samme krav. Ligeledes er den teoretiske forståelse af fænomenet superledning stadig mangelfuld, og der er stor interesse i at finde nye, eksotiske, superledende materialer, som udfordrer den teoretiske forståelse.

Højtryk giver nye materialer

Det er blot få eksempler ud af mange, som har drevet en kreativ udvikling i materialekemi syntese igennem det seneste århundrede. En af de metoder, der har fået vind i sejlene indenfor de seneste årtier, er *højtryksyntese*, hvor man bruger tryk til at drive en kemisk reaktion, evt. i kombination med opvarmning. Betegnelsen "højtryk" skal her opfattes meget bogstaveligt: Der er jævnlige tale om trykforhold op til mange hundrede tusinde atmosfærer. Det svarer til trykket flere hundrede kilometer under jordens overflade.

Under sådanne ekstreme betingelser kan der opstå nye og hidtil ukendte materialer, der ellers aldrig ville blive dannet på jordoverfladen. Mange af dem er heldigvis stabile, når de først er dannet – eller "meta-stabile", hvilket betyder at de har utrolig lang holdbarhed (år, årtier, århundreder) under almindelige trykforhold. Et velkendt eksempel er diamant, som netop dannes under højt tryk og høje temperaturer i undergrunden. Diamanter er lavet af kulstof, men de er faktisk ikke stabile på jordoverfladen; de

omdannes langsomt til grafit – en anden kulstof-form, kendt fra blyantstifter. Omdannelsen tager bare flere milliarder år.

Højtrykskemi – nu i Danmark

Højtryksyntese har indtil for nyligt været et ukendt forskningsfelt i Danmark. I 2012 blev det imidlertid indført på Aarhus Universitet af adjunkt Martin Brehmholm, der havde arbejdet indenfor feltet på Princeton University i USA i årevis, men som nu "vendte hjem" bevæbnet med en forskningsbevilling fra VILLUM FONDEN. På Aarhus Universitet sluttede Martin sig til Center for Materialekrystallografi (kaldet "CMC" efter sit engelske navn).

Omdrejningspunktet for vores forskning ved CMC er *krystallografi* – dvs. "måling af krystaller". Bagtæppet er, at stort set alle uorganiske materialer har meget velordnet opbygninger på det atomare plan. Atomerne sidder ordnet i et sirligt, tæt pakket mønster, der spænder fra den ene ende af materialet til den anden. Dette betegnes en "krystalstruktur". Materialekemisk er en krystal altså et langt bredere begreb end den sædvanlige betydning, der for de fleste nok klinger af smykkesten eller mineraler.

Jagten på anvendelige egenskaber – alt fra magneter til superledere – starter på det atomare plan med at finde strukturen af det givne materiale. Det er forbindelsen mellem struktur og egenskaber, der er nøglen til forståelsen af, hvordan et materiale kan gøres "bedre" til det teknologiske formål.

Ultra-højtryksyntese

Takket være forskningsmidlerne fra VILLUM FONDEN er det nu lykkedes at etablere et moderne, fungerende højtryks-kemi laboratorium ved CMC. Hjertet heri er en såkaldt ultra-højtryks-presse. Det er et kolossalt apparat med to lodrette presse-stempler, der trykker ned på en særlig ambolt kaldet et "Walker modul", der som et 3D-puslespil omslutter reaktionskammeret, hvor materiale-syntesen finder sted. Modulet omdirigerer de lodrette kraftpåvirkninger fra pressen til en ensartet kraft, der virker ind mod reaktionskammeret fra alle retninger. Det høje tryk opstår via det, man populært kunne kalde "stiletthæls-princippet" – dvs. en stor kraftpåvirkning fokuseret ned på et meget lille areal. På denne type presse er slutresultatet et tryk omkring reaktionskammeret på op til 250.000 atmosfærer – trykforhold tilsvarende dem, man finder ca. 750 km nede i undergrunden.

Selve reaktionskammeret i pressen er en lille kapsel af guldfolie, der sidder indført i et lille oktaeder (ottesidet terning) af stoffet magnesiumoxid (MgO). MgO er et keramisk materiale, som under de høje tryk deformeres relativt let, og derfor er velegnet til at opnå en ensartet kraftpåvirkning. Det tjener desuden som elektrisk isolator mellem Walker-modu-

Om forfatterne



Martin Brehmholm
Adjunkt
brehmholm@chem.au.dk



Jacob Becker
Centermanager, ph.d.
jbecker@chem.au.dk



Morten Bormann Nielsen
Ph.d.-studerende
mbnielsen@chem.au.dk



Simone Søndergaard
Ph.d.-studerende
simonesoendergaard@gmail.com

Alle ved Institut for Kemi & iNANO, Aarhus Universitet og tilknyttet Center for Materialekrystallografi.

”Stilethæls-princippet”

Betydningen af “tryk” er en kraftpåvirkning ind på et bestemt areal. Tryk måles i enheden Pascal (Pa), og 1 Pascal er defineret som 1 Newton kraftpåvirkning pr. kvadratmeter (N/m^2). Til sammenligning er tyngdekraftens påvirkning af et voksent menneske ca. 800 Newton. Så hvis man tænker sig denne kraftpåvirkning fordelt over en plade med arealet 1 m^2 , vil trykket på pladen være 800 Pascal.

Samme kraft fordelt over et areal, der er 10 gange mindre (= $0,1 \text{ m}^2$), betyder imidlertid, at trykket i kontaktpunktet bliver 10 gange større (altså 8.000 Pa). Det er bl.a. derfor, det gør ondt at blive trådt over tæerne: Her får man en hel persons

vægt, hele tyngdekraftens fulde påvirkning, samlet på et areal på størrelse med en skosål. Endnu værre bliver det med en stilethæl, hvor den samme kraft samles på et meget lille areal. Her er trykpåvirkningen oppe over en million Pascal – nok til at man for alvor kan komme til skade.

Højtrykspresen, der er installeret ved CMC, kan i sig selv levere en kraftpåvirkning på 10.000.000 Newton – svarende til den samlede vægt af ti IC3-togsæt. Gennem Walker-modulets konstruktion dirigeres denne kolossale kraftpåvirkning ind på et areal, der måler blot 4 cm^2 i udstrækning. Tilfældigvis er dette cirka det samme areal som spidserne af et par stilethæle.

Walker-modulets opbygning

Walker-modulet blev opfundet af David Walker i 1991. Det består af en opdelt cylinder med en øvre del og en nedre del, som omgiver otte kuber. Kuberne er lavet af hårdmetallet wolframcarbide. De har hver et afskåret hjørne, der tilsammen giver et otte-sidet hulrum i midten af konstruk-

tionen, hvori MgO-oktaederet med syntesematerialet er placeret. Walker-modulets fordel er delenes evne til at selvjustere i forhold til hinanden, hvilket skyldes at de individuelle dele ikke er fastgjorte men blot løst placeret side om side.

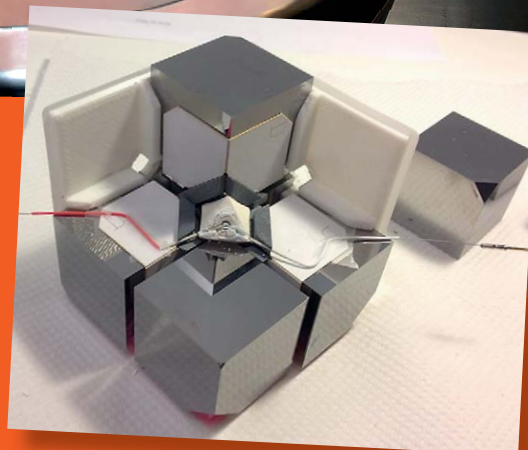
Et adskilt Walker-modul, komplet med alle dets mange komponenter. Bemærk den lille hvide, ottekantede MgO-terning forrest i midten. Det cylindriske hul i den er til selve reaktionskammeret – en lille kapsel af guldfolie, hvori den kemiske syntese finder sted. Til venstre på modulet ses ansamlingen af MgO-terningen imellem fire kuber af det hårde, keramiske materiale wolframcarbide. Når Walker-modulet samles, er MgO-terningen helt indesluttet (= otte kuber, se det lille udsnit). Til højre ses en “brugt” MgO-terning, efter endt højtryksyntese. De kan kun bruges én gang.

Foto: Niels Jørgen Hansen



→ Hjertet af et Walker-modul. Kuberne er af hårdmetal (wolframcarbide), og oktaederet placeres i hulrummet imellem 8 af dem. Ledningerne, der stikker ud i hver side, hører til termometeret, der måler temperaturen inde ved prøven. Papiret på siderne af kuberne er med til at holde dem elektrisk isolerede fra hinanden.

Foto: Simone M. Søndergaard-Pedersen



Diamant-ambolt-celler

Diamant-ambolt-celler, består af to diamanter, en metalpakning og en holder, der spænder diamanterne sammen. Pakningen omslutter kontaktpunktet mellem de to diamanter, så materialet, der holdes imellem dem, ikke bliver mast ud til siden. Selve materialet er her kun en mikroskopisk splint af en krystal – typisk mindre end diameteren af et menneskehår. Men det er nok til, at man sagtens kan måle krystalstrukturen.

I mellemrummet mellem diamanterne placeres desuden en lille dråbe olie, der udjævner trykket som skabes. Sluttiligt placeres en lille splint af syntetisk rubin, da netop rubin har en farve-egenskab, der ændrer sig forudsigeligt med trykket. Ved at skinne en laserstråle ind gennem diamanterne, kan vi altså – ud fra analyse af rubinens farvespektrum – afgøre hvilket tryk, vi har etableret i cellen.

Når cellen er monteret i et røntgendiffraktometer, skydes røntgenstrålen fra instrumentet ind gennem den ene diamant, hvorefter strålingen spredes af atomerne i den lille krystal (materialeprøven), og den spredte stråling skinner derfra ud igennem den anden diamant. Spredningsmønstret, der optages med et røntgen-kamera (en detektor), indeholder information om positionerne af både elektroner og samtlige atomer i materialets krystalstruktur.



Foto: Syntek Co., Ltd.

En gennemskåret diamant-ambolt celle. Diamanterne sidder imellem de to flade plader i midten. "Tragten" for oven og for neden lader røntgenstrålingen fra diffraktometeret komme ind, ramme materialet imellem diamanterne, og passere ud på modsatte side.

→ Diamanterne indeni en diamant-amboltcelle set igennem et mikroskop. Det høje tryk opstår mellem de to overflader, når de spændes op imod hinanden. Rundt om ligger en metalpakning, der her er fjernet.

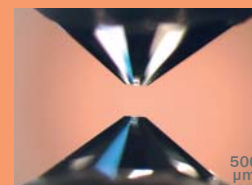


Foto: Morten B. Nielsen

lets omgivende dele. Modulet kan nemlig opvarmes – ved at man sender en elektrisk strøm igennem en lille cylinder af grafit, der passerer gennem oktaederet. Varmen kommer fra den elektriske modstand, men uden den lille keramiske kerne af MgO ville kredsløbet kortslutte. Det høje tryk kan altså suppleres med opvarmning – op til 2.000°C om nødvendigt.

Krystalstrukturer under højtryk

En anden vigtig tilgang til højtryksstudier, som er særlig velegnet til at måle krystalstrukturen af materialerne, foregår via såkaldte *diamant-ambolt-celler*. Det er et lille højtryksskammer bestående af to diamanter med flade facetter, der holdes på plads i en fatning, hvori de spændes ind imod hinanden. Der, hvor diamanterne mødes – imellem deres to overflader – kan der skabes trykforhold tilsvarende dem, man opnår under en syntese i højtrykspresen. Hvis man fastholder et materiale i mellemrummet, kan man altså udsætte det for de samme betingelser. Den vigtige fordel er, at diamant-ambolt-cellerne er så små, at de kan monteres direkte i de instrumenter, man bruger til at måle krystalstrukturer med.

Et sådant måleinstrument kaldes for et *diffraktometer*, mere præcist et røntgen-diffraktometer, fordi man bruger spredt røntgenstråling til at stedsbestemme atomerne i krystalstrukturen. Ved CMC har vi seks røntgendiffraktometre – de stærkeste faciliteter samlet i noget universitetslaboratorium i

Nordeuropa. To af dem er indrettet til måling med diamant-ambolt-celler.

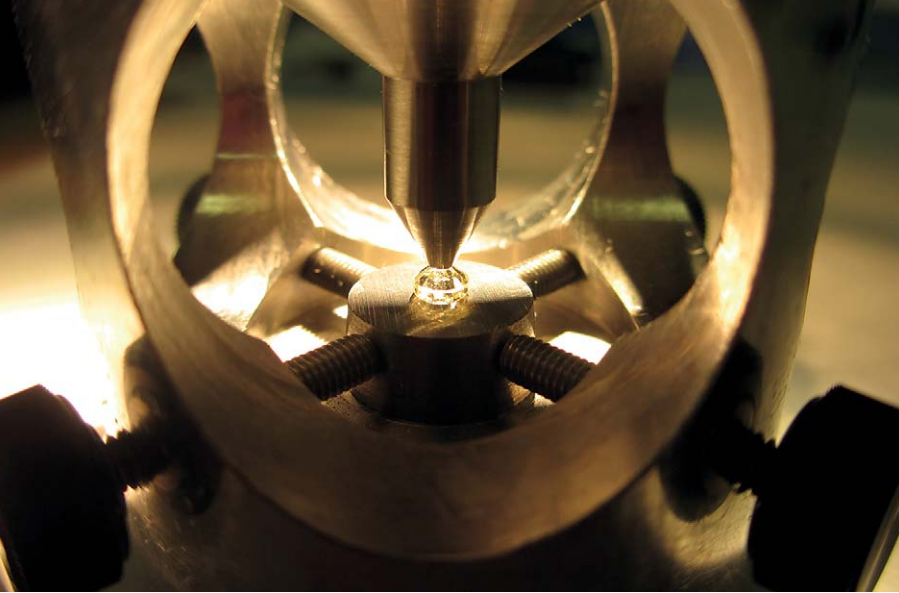
Hermed er vi i stand til at afsøge, hvordan materialer reagerer på skiftende trykforhold, idet vi kan se, hvordan krystalstrukturen ændrer sig i takt med at atomerne "klemmes sammen" og derfor tvinges til at arrangere sig anderledes imellem hinanden på mindre og mindre plads.

Tryk på!

Højtryksforskning er som nævnt først nu, i disse år, ved at finde sin spæde start i Danmark. Vi har brugt det meste af 2013 og 2014 på at etablere laboratoriefaciliteterne og sætte os ind i anvendelsen af den nye højtrykspresse. Blot én enkelt syntese kan let tage en hel dag, så det er ikke en rutine, man behersker indenfor en uge.

Den række af forskningsprojekter, vi nu har sat i gang, omhandler både studier af nye krystalstrukturer fremstillet i højtrykspresen samt parallelle krystallografiske studier, hvor trykket er drivkraften i strukturelle forandringer.

Den første gennemførte serie af højtrykssyntese førte til to nye forbindelser af metallet bismut og hhv. svovl og selen: BiS_2 og BiSe_2 . Flertallet af andre metaller danner tilsvarende forbindelser ved normalt tryk. Et eksempel er molybdendisulfid,



De to diamanter i en DAC skal monteres med mikrometer-præcision, således at diamanterne trykker direkte på hinanden. Her ses den holder, som bruges til at montere diamanten mens den fæstnes til sædet underneden. Spidsen af diamanten, der er skjult af den hule dorn, er blot 0,2 mm i diameter.

Foto: Morten B. Nielsen

Videre læsning:

Iversen, B. B., Becker, J. & Overgaard, J. (2013): Krystallografi – kemiklens genfundne redskab. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 5.

MoS_2 , som finder anvendelser som tørt smøremiddel og katalysator og desuden er kandidat til fremtidige solceller. Under normalt tryk reagerer bismut maksimalt i forholdet 2:3, dvs. overskydende svovl/selen forbliver ureageret som de rå grundstoffer. Ved at bruge tryk er det imidlertid nu bevist, at det er muligt at tvinge yderligere svovl/selen ind i strukturen og danne nye materialer.

Efter syntesen i pressen isoleres prøven, og den atomare struktur bestemmes ved hjælp af røntgenkrystallografi. Bismut adskiller sig fra mange andre metaller, idet den har et par af ikke-bindende valenselektroner, dvs. elektroner som ikke indgår i bindinger til omkringliggende atomer. Denne forskel fører til, at krystalstrukturen adskiller sig fra svovl- og selen-materialer dannet ved almindelige trykforhold. I skrivende stund fokuseres der på bestemmelsen af de nye forbindelsers fysiske egenskaber, både eksperimentelt samt ved teoretiske beregninger.

Struktur og egenskaber under tryk

Der er flere mulige tilgange til udvikling eller teknologisk forbedring af materialer. En af de almin-

deligste fremgangsmåder er at syntetisere en hel række materialer af samme strukturtype, men med små variationer af grundstof-sammensætningen, og derpå søge at relatere deres fysiske egenskaber indbyrdes. Dette kan tit føre til *mange* prøver – nogle gange hundredevis – hver med en individuel syntese bag. Ved at bruge trykket som variabel fås en unik indsigt i de atomare vekselvirkninger på en lignende måde, men man undgår de fejlkilder, som er forbundet med syntesen af mange prøver, da hele karakteriseringen under tryk foretages på en og samme prøve. Bestemmelsen af materiale-egenskaber under ekstremt tryk er derfor teknisk udfordrende men analyse-mæssigt bekvemt.

Udover højtrykssynteserne og krystallografiske studier under tryk udvides højtrykslaboratoriet i 2015 derfor yderligere med trykceller, der kan bruges til målinger af materialers fysiske egenskaber. Interessen retter sig bl.a. imod elektrisk ledningsevne og magnetiske egenskaber, således at sammenhængen mellem struktur og egenskaber kan fortolkes. Hermed er grundlaget lagt for mange års kommende forskningsindsats. ■

Strontiummanganat

Et af projekterne i CMC har været undersøgelsen af materialet strontium-manganat, SrMnO_3 , under tryk. Én af de tre krystalstrukturer, SrMnO_3 kan antage, tilhører en gruppe af materialer kaldet perovskitter. Materialer i perovskit-familien anvendes i en lang række apparater fra transistorer i elektronik til såkaldte piezoelektriske-motorer, der er ekstremt præcise stempler. Tidligere studier har givet en fundamental indsigt i stabiliteten af perovskitter, som gør, at vi ved CMC har fået ideer til syntese af nye perovskit-strukturer.

Studiet af perovskitten SrMnO_3 er en grundforskningsindsats, som tilstræber at relatere bl.a. fysiske egenskaber til overgange mellem materialets tre mulige krystalstrukturer. Vi har her fx sammenlignet, hvordan hårdheden af SrMnO_3 ændres ved stigende tryk, samt afdækket under hvilke temperatur- og trykforhold, de forskellige strukturvarianter dannes.

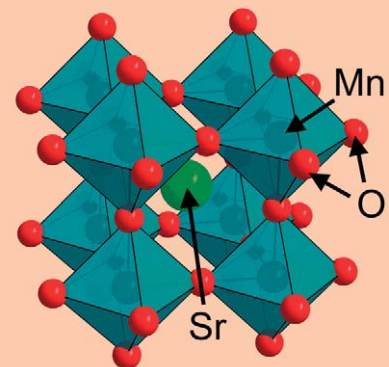


Illustration: Morten B. Nielsen

Perovskit-strukturen af SrMnO_3 . Hvert mangan-atom er omgivet af seks iltatomer (tydeliggjort af de lyseblå flader), mens strontium sidder i et større hulrum med tolv iltatomer som nærmeste naboer. Andre perovskitter har stort set identiske strukturer, blot med andre metal-atomer i stedet for mangan eller strontium.