





# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

## ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

### ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

#### *«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»*

«Παρασκευή κεραμικών δοκιμίων  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ , όπου  $x=0.5, 0.3$  και  $\text{A}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Eu}$ , ενώ  $y=1$  και  $\text{B}=\text{W}$ ) υψηλής πυκνότητας με μεθόδους Pechini, αντίδραση στερεάς κατάστασης και μηχανοχημική ενεργοποίηση για μελέτες διάχυσης οξυγόνου και αλουμινίου»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΑΤΣΑΦΑΛΟΥ ΚΑΛΛΙΟΠΗ**

Διπλωματούχος Γεωλογικού τμήματος, Ε.Κ.Π.Α.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2016**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στον τομέα Τεχνολογίας Ανόργανων Κεραμικών Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθηνών. Σκοπός της είναι η παρασκευή δοκιμίων διαφόρων συνθέσεων της οικογένειας  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$  και η μελέτη των χαρακτηριστικών τους, ώστε να αποδοθούν οι ιδανικότερες συνθέσεις για την χρήση των υλικών αυτών στη βιομηχανία.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον υπεύθυνο καθηγητή μου Χρήστο Αργυρούση, ο οποίος με τίμησε με την συνεργασία του για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας και με την συνεργασία του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω για την συνεχή βοήθειά της και στήριξή της την υποψήφια διδάκτορα Ειρήνη Κανέλλου, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη τους εργαστηρίου στην παρούσα περίοδο. Τέλος παραθέτω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κύριο Πέτρο Σχοινά για την υποστήριξή του.

Καλλιόπη Κ. Κατσαφάδου

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία σκοπεύει να παρουσιάσει τις ιδιότητες των κεραμικών υλικών της οικογένειας LAMOX ( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ ), όπου  $x=0.5$  ( $\text{A}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ), ή  $x=0.3$  ( $\text{Eu}, \text{Gd}$ ) και  $y=1$  ( $\text{B}=\text{W}$ ). Για το λόγο αυτό παρασκευάζονται δοκίμια, στα οποία αντικαθίστανται το λανθάνιο ( $\text{La}$ ) με άλλα στοιχεία της οικογένειας των λανθανιδών ( $\text{A}$ ), καθώς και το μολυβδένιο ( $\text{Mo}$ ) με το βολφράμιο ( $\text{W}$ ) ( $\text{B}$ ). Τα υλικά αυτά κρυσταλλώνονται σε δύο κρυσταλλογραφικά συστήματα. Το ένα σύστημα είναι χαμηλής συμμετρίας, όπου σχηματίζεται το  $\alpha$ -πολύμορφο. Σε αντίθεση με αυτό, το δεύτερο σύστημα κρυστάλλωσης είναι το κυβικό, στο οποίο εμφανίζεται υψηλή συμμετρία και σχηματίζεται το  $\beta$ -πολύμορφο. Από προηγούμενες έρευνες στα LAMOX, τα  $\beta$ -πολύμορφα είναι γνωστό ότι εμφανίζουν καλύτερη αγωγιμότητα.

Οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών αυτών ποικίλουν. Δύναται να δημιουργηθούν με τη μέθοδο sol-gel, με τη μέθοδο άμορφων κιτρικών συμπλόκων, μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης και αποξηραμένων προδρόμων. Ακολουθώντας την μέθοδο Pechini δημιουργούμε τα κατάλληλα υλικά, τα οποία στη συνέχεια θα ψηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (έψηση έως  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ). Έπειτα θα χαρακτηριστούν με τα όργανα XRD (διάθλαση ακτίνων-X) και SEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης).

Η εφαρμογή των υλικών αυτών σε διάφορους τομείς, όπως για παράδειγμα στα κελιά καυσίμων, καθιστά την συνεχή τους βελτιστοποίηση απαραίτητη. Για την καταλληλότητά τους απαιτείται να ελεγχθούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους.

## Abstract

The presented thesis focused on the presentation of the properties of LAMOX family's ceramic materials ( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ ), with  $x=0.5$  ( $\text{A}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) or  $x=0.3$  ( $\text{Eu}, \text{Gd}$ ) and  $y=1$  ( $\text{B}=\text{W}$ ). For this reason samples are produced, in which we substitute lanthanum ( $\text{La}$ ) with other lathanides ( $\text{A}$ ) or molybdate ( $\text{Mo}$ ) with wolframium ( $\text{W}$ ) ( $\text{B}$ ). These materials are crystallized in two crystallographic systems. The one system has low symmetry, where  $\alpha$ -polymorph is made. The second crystallographic system is the cubic system with high symmetry and crystallized  $\beta$ -polymorph. From previous surveys in LAMOX it is known that  $\beta$ -polymorph present better conductivity.

There are various technics for their production. Some of them are the method sol-gel, Pechini's method, solid state reaction and freeze-dried precursor method. We produce the desired materials via Pechini's method, which will be baked to low temperature (bake to  $900^\circ\text{C}$ ) then. Afterwards they will be characterized with XRD (X-Ray diffraction) and SEM (Scattering Electron Microscopy).

The application of these materials in several domains, like fuel cells, makes their continuous improvement necessary. It is mandatory to check their physical and chemical characteristics for their further use.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

.....	2
Ευχαριστίες .....	3
Περίληψη .....	4
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	7
Εισαγωγή.....	8
1. Θεωρητικό μέρος .....	9
1.1 Που βασίζεται η παρασκευή των Lamox; .....	10
1.2 Κρυσταλλική δομή.....	10
1.2.1 Συντελεστής ανοχής του Goldschmidt .....	12
1.2.2 Παραμόρφωση από την ιδανική κυβική δομή .....	13
1.2.2.1 Ηλεκτρονιακή κατανομή .....	13
1.2.2.2 Ελκτικές δυνάμεις στο ιοντικό πλέγμα .....	15
1.2.2.3 Απωστικές δυνάμεις στο ιοντικό πλέγμα .....	16
1.2.2.4 Μετάπτωση από την κυβική δομή σε δομές μικρότερης συμμετρίας .....	17
1.2.2.5 Το πολαρόνιο Jahn – Teller .....	18
1.2.4 Ιοντική αγωγιμότητα (ionic conductivity) .....	19
1.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (electric / electrical conductivity) .....	19
1.3 Υποκαταστάσεις στην οικογένεια LAMOX .....	20
1.4 Μέθοδοι παρασκευής των υλικών .....	21
1.4.1 Αντίδραση στερεάς κατάστασης.....	21
1.4.2 Μέθοδος άμορφων κιτρικών συμπλόκων (Pechini) .....	22
1.4.3 Διεργασία sol-gel.....	23
1.4.4 Παρασκευή νανοκρυστάλλων μέσω πυρόλυσης πρόδρομων πολυακρυλικών αλάτων .....	24
1.4.5 Μέθοδος παρασκευής με αποξηραμένους προδρόμους.....	24
2.1 Κελιά καυσίμων.....	26
2.1.1 Κελιά καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) .....	27
2.1.1.1 Τα μοντέλα των SOFC.....	28
2.1.1.2. Δομή ενός SOFC.....	29
2. Πειραματικό μέρος.....	33
3.1 Πειραματική διαδικασία - Παρασκευή υλικών.....	34
3.1.1 Παρασκευή $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	35
3.1.2 Παρασκευή $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	36

3.1.3 Παρασκευή $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	36
3.1.4 Παρασκευή $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	37
3.1.5 Παρασκευή $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	37
3.1.6 Παρασκευή $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ .....	39
3.2 Έψηση υλικών – απώλειες προϊόντος.....	39
3.3 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση της περίθλασης των ακτίνων Χ .....	42
3.3.1. Η εφαρμογή του XRD στα παραχθέντα LAMOX.....	43
3.4 SEM – EDAX.....	47
3.4.1. Η χρήση του μηχανήματος SEM στα παραχθέντα LAMOX.....	49
3. Σχόλια – Συμπεράσματα .....	56
4.1. Σχολιασμός και συμπεράσματα διαδικασιών .....	57
4.1.1. Αποτελέσματα XRD .....	57
3.1.2 Αποτελέσματα SEM – EDAX.....	58
4.2 Συμπεράσματα .....	60
Βιβλιογραφία .....	63
Βιβλιογραφία- Αρθρογραφία μέσω ιστοσελίδων.....	65

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Η μοναδιαία κυψελίδα κυβικής δομής τύπου $ABO_3$ , όπου η αλκαλική γαία A βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, το στοιχείο μετάπτωσης B στις κορυφές του και το οξυγόνο στο κέντρο των εδρών. ....	11
Εικόνα 2: Μετατροπή από κυβική σε.....	13
Εικόνα 3: Μετατροπή σε ορθορομβική συμμετρία για LAMOX. ....	13
Εικόνα 4α,β: α) Τρισδιάστατη απεικόνιση των τροχιακών d, β) Φαίνεται επιπλέον η κατανομή της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους στα τροχιακά d. ....	14
Εικόνα 5: Απεικόνιση των τροχιακών p σε τρισδιάστατο σύστημα αξόνων x, y, z. ....	14
Εικόνα 6: Αλληλεπικάλυψη κατά μήκος του άξονα x των ηλεκτρονιακών νεφών. ....	15
Εικόνα 7: Απεικόνιση του δυναμικού Lennard - Jones 6 -12. ....	17
Εικόνα 8: Παραμορφώσεις στον κατακόρυφο άξονα του οκταέδρου, λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller. ....	18
Εικόνα 9: Το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών για το φαινόμενο Jahn-Teller. Στην περίπτωση των οκταέδρων $BO_6$ παρατηρείται επιμήκυνση. ....	18
Εικόνα 10: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε διάγραμμα Arrhenius (αφορά τα υλικά μαγνανίτες). ....	20
Εικόνα 11: Διάγραμμα διεργασίας sol - gel. ....	23
Εικόνα 12: Δεξιά-3-D μοντέλο, Αριστερά- μετάπτωση σε 2-D μοντέλο (17). ....	28
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση SOFC. ....	29
Εικόνα 14: Δεδομένα αγωγιμότητας για τις κατηγορίες ηλεκτρολυτών YSZ, LSGM, CGO. ....	32
Εικόνα 15: Διάγραμμα σταδίων της μεθόδου παρασκευής κεραμικών υλικών Pechini σε περοβσκίτες LSCF. ....	34
Εικόνα 16: Μαγνητικός αναδευτήρας. ....	35
Εικόνα 17: Παρασκευή LAMOX. ....	38
Εικόνα 18: Τελικό προϊόν των $La_{1.7}Eu_{0.3}Mo_2O_9$ , $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$ , $La_{1.5}Pr_{0.5}Mo_2O_9$ και $La_2MoWO_9$ , μετά από έψηση. ....	40
Εικόνα 19: Η αρχή της διόγκωσης στο παραχθέν $La_{1.7}Eu_{0.3}Mo_2O_9$ κατά την παραγωγή του (δεξιά), ομαλή διεξαγωγή παρασκευής $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$ (αριστερά). ....	41
Εικόνα 20: Διόγκωση και τελικά απώλεια $La_{1.7}Eu_{0.3}Mo_2O_9$ . ....	41
Εικόνα 21: Τοποθέτηση δείγματος μέσα στο μηχάνημα XRD. Το άνοιγμα της λυχνίας είναι γωνίας $\theta$ , ενώ αυτό του ανιχνευτή είναι διπλάσιο. ....	43
Εικόνα 22: Το όργανο XRD μοντέλου D8 Advance Twin - twin. ....	44
Εικόνα 23: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο $La_2Mo_2O_9$ . ....	44
Εικόνα 24: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο $La_{1.5}Pr_{0.5}Mo_2O_9$ . ....	45
Εικόνα 25: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο $La_{1.5}Nd_{0.5}Mo_2O_9$ . ....	45
Εικόνα 26: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο δείγμα $La_{1.3}Eu_{0.3}Mo_2O_9$ . ....	46
Εικόνα 27: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο δείγμα $La_{1.3}Gd_{0.3}Mo_2O_9$ . ....	46
Εικόνα 28: Τα φαινόμενα κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος. ....	48
Εικόνα 29: Εικόνα του οργάνου SEM-EDAX Quanta 200. ....	49
Εικόνα 30: Εικόνες στο SEM από το $La_{1.3}Eu_{0.3}Mo_2O_9$ . Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα x2500 και στις δύο τελευταίες x4000. Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα. ....	50

Εικόνα 31: Εικόνες στο SEM από το $\text{La}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα $\times 2500$ και στις δύο τελευταίες $\times 4000$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα. ....	52
Εικόνα 32: Εικόνες στο SEM από το $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα $\times 2500$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.....	52
Εικόνα 33: Εικόνες στο SEM από το $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στις άνω φωτογραφίες φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στις κάτω η κλίμακα $\times 2500$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον ανώτερο πίνακα.....	53
Εικόνα 34: Εικόνες στο SEM από το $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στη πάνω αριστερή φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα ( $\times 500$ ), ενώ στην άνω δεξιά η κλίμακα $\times 1200$ και στην κάτω αριστερά η μεγέθυνση $\times 2500$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον επόμενο πίνακα.....	54
Εικόνα 35: Εικόνες στο SEM από το $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ . Στη πάνω αριστερή φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα ( $\times 500$ ), ενώ στην άνω δεξιά η κλίμακα $\times 2500$ και στην κάτω αριστερά η μεγέθυνση $\times 4000$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον διπλανό πίνακα.....	55
Εικόνα 36 α,β: Σύγκριση των διαγραμμάτων από το XRD σε όλα τα παραχθέντα δείγματα.....	58
Εικόνα 37: Διάγραμμα Arrhenius.....	61

## Εισαγωγή

Τα υλικά της οικογένειας LAMOX ( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ ) αποτελούν ένα είδος προϊόντων, τα οποία διερευνούνται διεξοδικά την τελευταία δεκαετία. Εστιάζουν το ενδιαφέρον των ερευνητών, καθώς χρησιμοποιούνται σε τεχνολογικά επιτεύγματα της τελευταίας γενιάς. Μία από τις κύριες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε διατάξεις ηλεκτροχημικής μετατροπής της ενέργειας (1).

Επικράτησαν ανάμεσα σε άλλες χημικές συνθέσεις, διότι παρουσιάζουν ταχεία ιοντική αγωγιμότητα, χωρίς απώλειες ενέργειας. Επίσης εμφανίζουν τόσο ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα, όσο και υψηλή σχετική πυκνότητα. Αυτά τα χημικά χαρακτηριστικά τους αποτελούν τον λόγο της ευρείας χρήσης τους. Είναι φανερό ότι απαιτείται έλεγχος για την διατήρηση των χαρακτηριστικών αυτών.



Ουσιαστικά το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στην βελτίωση της σχετικής τους πυκνότητας. Για τον λόγο αυτό ασχολούμαστε με την σύνθεση του υλικού. Βάσει των υπαρχόντων μελετών, στο  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  παρουσιάζεται μια αλλαγή φάσης στους  $580^\circ\text{C}$ . Σε θερμοκρασία κάτω από την προαναφερθείσα εμφανίζεται χαμηλή συμμετρία (ψευδοκυβική μονοκλινής δομή), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες επικρατεί η κυβική δομή με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (2). Το πρόβλημα προκύπτει από τη μείωση του μολυβδενίου (Mo). Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι η υποκατάσταση του λανθανίου (La) με άλλες λανθανίδες, καθώς και αυτή του μολυβδενίου (Mo) με άλλα στοιχεία μετάπτωσης, οδηγούν σε υλικά της οικογένειας με καλύτερη αγωγιμότητα και σταθερότερες χημικές δομές σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Στο πλαίσιο αυτό συνθέτουμε υλικά της οικογένειας μέσω της μεθόδου Pechini, μιας μεθόδου σχηματισμού χαμηλού κόστους. Αρχικά σχηματίζουμε το απλούστερο υλικό με σύνθεση  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στη συνέχεια υποκαθιστούμε το λανθάνιο με άλλες λανθανίδες, δημιουργώντας υλικά με τις ακόλουθες συστάσεις  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  και  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Έπειτα υποκαθιστούμε το μολυβδένιο (Mo) με το βολφράμιο (W), παίρνοντας ως τελική σύνθεση το  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ . Οι στοιχειομετρικές αναλογίες των παραγόμενων ουσιών βασίζονται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία και προτιμώνται οι συγκεκριμένες, διότι τα υλικά αυτά μεταπίπτουν στο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με άλλα αντίστοιχα υλικά, εμφανίζοντας καλύτερα χαρακτηριστικά.

Για να διαπιστωθούν οι διαφοροποιήσεις και οι ομοιότητες των παραγόμενων ουσιών γίνεται η θέρμανση αυτών στους  $900^\circ\text{C}$  και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός τους με περίθλαση ακτίνων X, μέσω του μηχανήματος XRD, καθώς και η μελέτη της επιφανειακής τους καθαρότητας, με τη χρήση του σαρωτικού μικροσκοπίου SEM.

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Που βασίζεται η παρασκευή των $La_{2-x}A_x$ ;

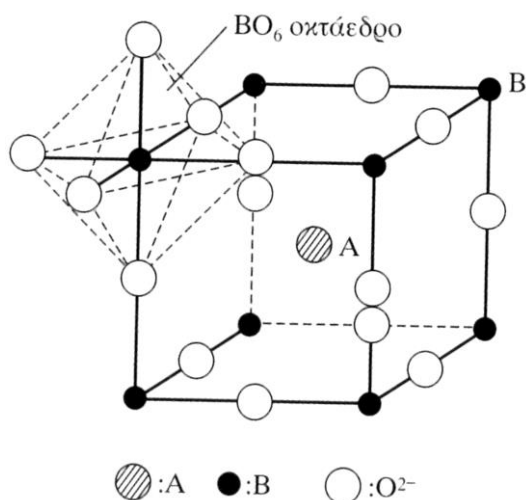
Η παρασκευή αυτών των υλικών βασίζεται στην αντίδραση των προδρόμων στερεών οξειδίων με στοιχειομετρική αναλογία. Βάσει του μοριακού βάρους των οξειδίων που συνθέτουν κάθε φορά το  $La_{2-x}A_xMo_{2-y}B_yO_9$  και της ποσότητας που επιθυμούμε κάθε φορά να λάβουμε, καθορίζεται και η χρήση των υπόλοιπων υλικών που χρησιμοποιούμε κατά την αντίδραση. Κατά την διαδικασία ακολουθούνται οι νόμοι της Θερμοδυναμικής.

## 1.2 Κρυσταλλική δομή

Τα υλικά που επιθυμούμε να παρασκευάσουμε χαρακτηρίζονται από καταλυτικές ιδιότητες μειγμάτων οξειδίων, τα οποία κρυσταλλώνονται σε δύο δομές: σε ένα α-πολύμορφο χαμηλής συμμετρίας και σε ένα β-πολύμορφο υψηλής συμμετρίας (κυβική δομή). Είναι δηλαδή ιοντικές ενώσεις με γενικό μοριακό τύπο  $La_{2-x}A_xMo_{2-y}B_yO_9$ , όπου στη θέση του A θέτονται κατιόντα λανθανίδων και στη θέση του B θέτονται κατιόντα στοιχείων μεταπτώσεως.

Το μέγεθος της επιφάνειας του υλικού εξαρτάται απ'τη μέθοδο που επιλέγεται για την παρασκευή του. Πιο συγκεκριμένα, για να είναι δυνατή η συμμετοχή των LAMOX σε εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας, θα πρέπει να φέρουν υψηλή περιοχή επιφάνειας. Η πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες βοηθάει προς αυτή την κατεύθυνση. Συνεπώς η μέθοδος παρασκευής τους καθορίζει την χημική τους σύσταση, τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, τη δομή τους και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά τους.

Ως ιοντικές ενώσεις διακρίνονται για την υψηλή τους σταθερότητα. Στην ιδανική τους μορφή τα οξείδια του LAMOX κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα. Τα ιόντα μετάλλων της ομάδας B βρίσκονται στις κορυφές της κυβικής διάταξης, ενώ τα ιόντα της ομάδας A στο κέντρο του κύβου, αφού τα πρώτα οξειδώνονται πιο εύκολα από τα δεύτερα ιόντα. Την ίδια στιγμή τα ανιόντα του οξυγόνου ( $O^{2-}$ ) βρίσκονται στα κέντρα των εδρών της μοναδιαίας κυψελίδας. Δηλαδή μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα τα ιόντα A καταλαμβάνουν τις θέσεις (0,0,0), τα ιόντα B τις θέσεις (1/2, 1/2, 1/2) και τα ιόντα οξυγόνου τις θέσεις (1/2, 1/2, 0) (εικ.1). Τα στοιχεία δεν κατανέμονται τυχαία στις συγκεκριμένες θέσεις. Οι λανθανίδες τοποθετούνται στο κέντρο, διότι εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα.



Εικόνα 1: Η μοναδιαία κυψελίδα κυβικής δομής τύπου  $ABO_3$ , όπου η αλκαλική γαία A βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, τα στοιχεία μετάπτωσης B στις κορυφές του και το οξυγόνο στο κέντρο των εδρών.

Πάραυτα τα περισσότερα μέλη της οικογένειας των LAMOX δεν παρουσιάζουν δομή κυβικής συμμετρίας. Σε αυτά φαίνεται μικρή παραμόρφωση στο δομικό τους χαρακτήρα. Η παραμόρφωση αυτή οδηγεί σε κρυσταλλικές δομές μικρότερης συμμετρίας, όπως η

τετραγωνική, η ορθορομβική, η ρομβοεδρική, η μονοκλιής ή η τρικλιής δομή. Συνήθως η παραμόρφωση της δομής οδηγεί σε ρομβοεδρική ή ορθορομβική συμμετρία.

Έχει ιδιαίτερη σημασία να τονιστούν οι λόγοι που προκαλούν την απόκλιση από το ιδεατό κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης. Οι αιτίες αυτής είναι κάποια παραμόρφωση ή στρέψη του οκταέδρου  $BO_6$ , ή η μετατόπιση του κατιόντος που περιβάλλεται από το οκτάεδρο. Αναλυτικότερα, η ηλεκτρονική δομή του μεταλλικού ιόντος B ευθύνεται για τη μεταβολή του μήκους των δεσμών B-O στα οκτάεδρα, μέσω του μηχανισμού Jahn-Teller (22). Συγχρόνως η μικρή ιοντική ακτίνα των κατιόντων A, φαίνεται να είναι ο κύριος λόγος που προκαλεί την στρέψη των οκταέδρων. Οι διάφορες στρέψεις του οκταέδρου  $BO_6$  έχουν περιγραφεί διεξοδικά από τον Glazer, ο οποίος τις συστηματοποίησε.

### 1.2.1 Συντελεστής ανοχής του Goldschmidt

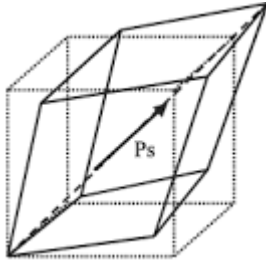
Οι αποκλίσεις από την κυβική δομή μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με την χρήση του συντελεστή ανοχής  $t$  (tolerance factor) του Goldschmidt :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

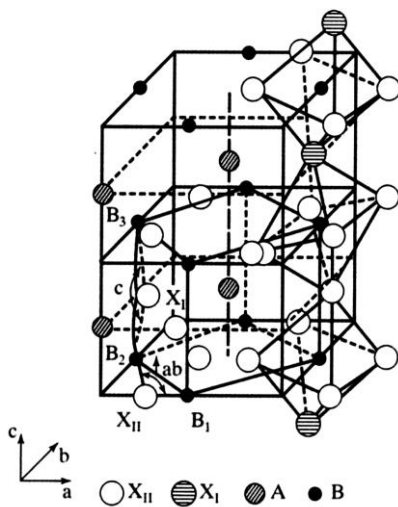
όπου  $r_A, r_B, r_O$  : οι μέσες ιοντικές ακτίνες των ιόντων A, B και O αντίστοιχα.

Ισχύει ότι  $r_A + r_O = d_{A-O}$  και  $r_B + r_O = d_{B-O}$ , όπου  $d_{A-O}$  και  $d_{B-O}$  : οι αποστάσεις των κατιόντων λανθανιδών A από τα ανιόντα του οξυγόνου και των κατιόντων των μετάλλων B από αυτά τα ανιόντα, αντίστοιχα.

Οι αποστάσεις αυτές είναι το μήκος των δεσμών A-O και B-O. Έχει διαπιστωθεί ότι για τιμές  $0.75 < t < 1$  έχουμε LAMOX σε σταθερή δομή, με  $t=1$  για την κυβική δομή (η γωνία B-O-B έχει άνοιγμα ίσο με  $180^\circ$ ). Αν τοποθετηθούν ιόντα μικρότερης ιοντικής ακτίνας στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας (θέση του ιόντος A), τα ιόντα του οξυγόνου θα κινηθούν προς το κέντρο της κυψελίδας (22). Άμεσο αποτέλεσμα είναι η γωνία B-O-B να αποκτήσει άνοιγμα μικρότερο των  $180^\circ$  και συνεπώς η σταθερή δομή να υποβαθμιστεί σε δομές χαμηλότερης συμμετρίας. Αρχικά λοιπόν προκύπτει ρομβοεδρική  $R3c$  ( $0.96 < t < 1$ ) (εικ.2) και έπειτα ορθορομβική  $Pnma$  ( $t < 0.96$ ) (εικ.3).



Εικόνα 2: Μετατροπή από κυβική σε ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή.

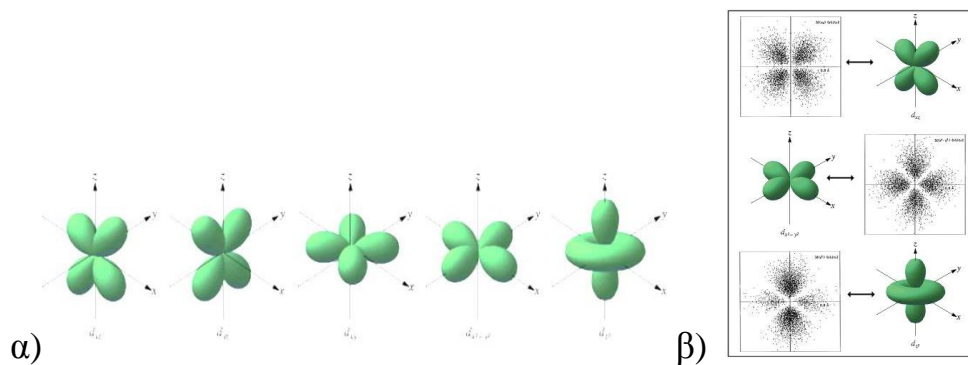


Εικόνα 3: Μετατροπή σε ορθορομβική συμμετρία για LAMOX.

## 1.2.2 Παραμόρφωση από την ιδανική κυβική δομή

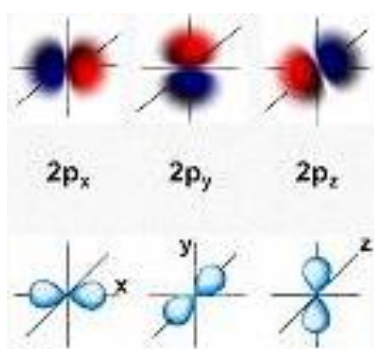
### 1.2.2.1 Ηλεκτρονιακή κατανομή

Για την μελέτη της υποβάθμισης από τη σταθερή δομή σε άλλες δομές, πρέπει να σημειωθεί η ηλεκτρονιακή κατανομή στα ιόντα B και στα ιόντα του οξυγόνου. Τα ιόντα  $B^{+3}$  (εντάσσονται στο κέντρο της βάσης του οκταέδρου) έχουν ηλεκτρονιακή κατανομή, η οποία αντιστοιχεί σε τροχιακό της μορφής  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$  (οι τρεις περιπτώσεις  $e_g$  τροχιακών),  $d_{x^2-y^2}$ , ή  $d_{z^2}$  (οι περιπτώσεις τροχιακών  $t_{2g}$ ). Σε τρισδιάστατη αναπαράσταση, οι λοβοί φαίνονται στην εικόνα 4 (α, β).



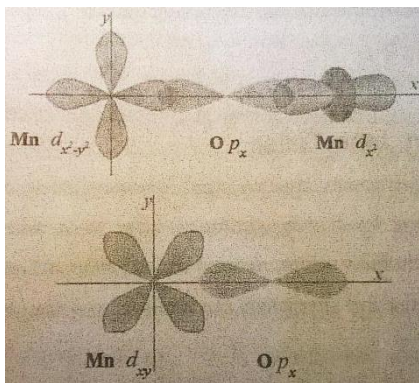
Εικόνα 4α,β: α) Τρισδιάστατη απεικόνιση των τροχιακών d, β) Φαίνεται επιπλέον η κατανομή της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους στα τροχιακά d.

Αναλόγως εξετάζοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή του ανιόντος  $O^{2-}:1s^22p^6$ , η απεικόνιση των τροχιακών  $p_x, p_y, p_z$  (εικ.5), παρατηρούμε ότι προσανατολίζονται κατά μήκος του δεσμού B-O. Έτσι η συμμετρική κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους των ανιόντων του οξυγόνου στο οκταεδρικό περιβάλλον, ωθεί τις 3d κατανομές του κατιόντος B σε ένα συμμετρικό νέφος ηλεκτρονίων.



Εικόνα 5: Απεικόνιση των τροχιακών p σε τρισδιάστατο σύστημα αξόνων x, y, z.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6, στα τροχιακά της μορφής  $d_{xy}, d_{zx}, d_{yx}$  η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους γίνεται μέγιστη κατά μήκος των δύο διχοτόμων που σχηματίζουν οι άξονες x-y, x-z, y-z. Παρομοίως για τα τροχιακά  $d_{x^2-y^2}$  η μεγιστοποίηση του νέφους ηλεκτρονίων συντελείται κατά μήκος των αξόνων x και y, ενώ για τα τροχιακά  $d_{z^2}$  ακολουθεί τη διεύθυνση του άξονα z.



Εικόνα 6: Αλληλεπικάλυψη κατά μήκος του άξονα x των ηλεκτρονιακών νεφών ανάμεσα στα ιόντα Mn (στη θέση των κατιόντων B) και στα ιόντα O.

### 1.2.2.2 Ελκτικές δυνάμεις στο ιοντικό πλέγμα

Παρατηρούμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών p και d είναι καλύτερη στην περίπτωση των  $e_g$  τροχιακών, σε σύγκριση με την αλληλοεπικάλυψή τους, όταν τα d τροχιακά είναι  $t_{2g}$ . Έτσι στην περίπτωση αλληλοεπικάλυψης, όπου συμμετέχουν τα ηλεκτρονιακά νέφη των d ( $e_g$ ) τροχιακών, παρατηρείται έντονη ηλεκτροστατική άπωση Coulomb ανάμεσα στα ηλεκτρόνια των d τροχιακών και σε αυτά των p τροχιακών. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η έλλειψη του ενεργειακού εκφυλισμού των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά, μόλις το κατιόν B βρεθεί σε οκταεδρική δομή, με τέτοιο τρόπο, ώστε τα τροχιακά  $d_{x^2-y^2}$ , και  $d_z^2$  να βρίσκονται υψηλότερα ενεργειακά από τα τροχιακά  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{yx}$  (22).

Η ηλεκτροστατική άπωση Coulomb, βάσει του κανόνα του Hund, οδηγεί τα ηλεκτρόνια των  $B^{+4}$  και  $B^{+3}$  να διατάσσονται, έτσι ώστε να έχουν το μέγιστο συνολικό spin. Για το  $B^{+4}$  τα spin είναι παράλληλα με συνολικό spin  $S=3/2$  και τα d ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $t_{2g}$  τροχιακά, ενώ στο κατιόν  $B^{+3}$  τα spin είναι πάλι παράλληλα, αλλά έχει συνολικό spin  $S=2$  και τα τρία d ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $t_{2g}$  τροχιακά και ένα από τα  $e_g$  τροχιακά. Για να γίνει η μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ιόντα του μετάλλου B συμμετέχει ενεργά το ανιόν του οξυγόνου. Το ηλεκτρόνιο από το τροχιακό  $e_g$  μεταπηδά από το  $B^{+3}$  στο ανιόν του οξυγόνου, ενώ την ίδια στιγμή ένα ηλεκτρόνιο από το  $O^{-2}$  προσπίπτει στο  $B^{+4}$ . Η διπλή αυτή ανταλλαγή προσδίδει μαγνητική αγωγιμότητα στο σύστημα  $B^{+3} - O^{-2} - B^{+4}$ .

### 1.2.2.3 Απωστικές δυνάμεις στο ιοντικό πλέγμα

Πέρα από την παρουσία των δυνάμεων Coulomb, εμφανίζονται και απωστικές δυνάμεις μέσα στο πλέγμα. Ανάμεσα στα μόρια αναπτύσσεται η δυναμική ενέργεια  $U(r)$ . Η δυναμική ενέργεια  $U(r)$  των διαμοριακών δεσμών είναι αρνητική, διότι οι αντίστοιχες δυνάμεις είναι ελκτικές. Εξ' ορισμού είναι αντιστρόφως ανάλογη της αποστάσεως μεταξύ των διπόλων  $r$ , υψωμένη κατά περίπτωση σε κάποια δύναμη. Αυτό σημαίνει ότι όταν η απόσταση  $r$  μεταξύ δύο μορίων μεγαλώνει, η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια τείνει ασυμπτωτικά προς το 0. Λόγω των διαμοριακών δυνάμεων τα μόρια τείνουν να πλησιάσουν. Όμως η μεταξύ τους απόσταση δεν μπορεί να μικρύνει πέρα από κάποιο όριο, γιατί το ηλεκτρονικό νέφος του ενός μορίου επικαλύπτεται από το αντίστοιχο του άλλου και εμφανίζεται ισχυρή άπωση. Τότε η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια είναι θετική και τείνει προς το άπειρο, όταν η απόσταση  $r$  μικραίνει και τείνει να μηδενισθεί. Υπάρχουν, επομένως, δύο ανταγωνιστικές δυνάμεις που επιδρούν στο σύστημα των δυο μορίων: η ελκτική, που οφείλεται στην παρουσία των ηλεκτρικών διπόλων και η απωστική, λόγω της επικαλύψεως των ηλεκτρονικών νεφών των μορίων. Η συνολική δυναμική ενέργεια υπολογίζεται τελικώς ως το άθροισμα των δύο αυτών δυναμικών ενεργειών, για την οποία έχει προταθεί η εξής αναλυτική μορφή:

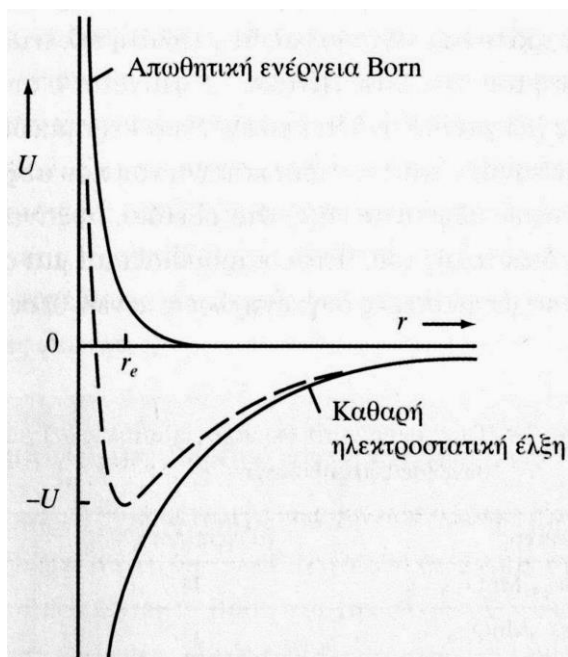
$$U(r) = \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

όπου  $A, B$ : σταθερές που εξαρτώνται από το είδος των μορίων, το  $m, n$ : είναι ακέραιοι, το  $m=6$  και το  $9 < n < 12$ .

Στην περίπτωση απλών μορίων το  $n$  παίρνει την τιμή 12 και η δυναμική ενέργεια ονομάζεται τότε δυναμικό των Lenard – Jones 6 - 12. Η αναλυτική μορφή της δυνάμεως δίνεται από την σχέση ( εικ.7)

$$F = \frac{dU}{dr}$$



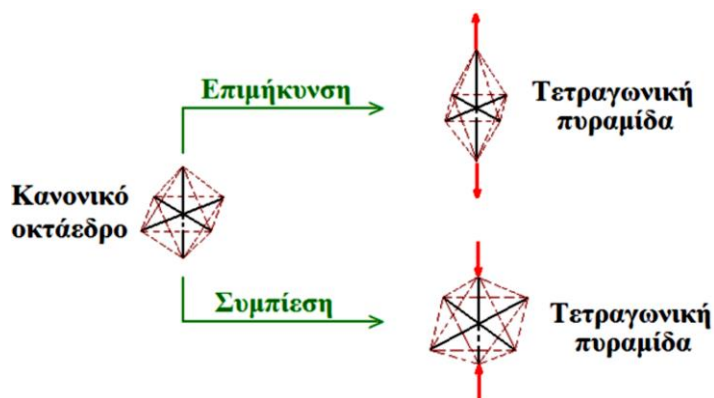


Εικόνα 7: Απεικόνιση του δυναμικού Lennard - Jones 6 -12.

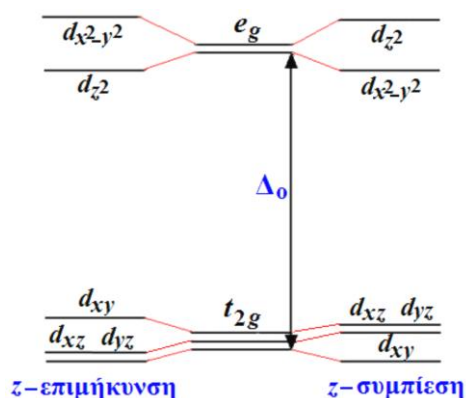
#### 1.2.2.4 Μετάπτωση από την κυβική δομή σε δομές μικρότερης συμμετρίας

Η αλλαγή στο σύστημα κρυστάλλωσης των LAMOX οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παραμόρφωση του οκταέδρου. Εκεί εμφανίζεται το φαινόμενο ή αλλιώς η παραμόρφωση Jahn – Teller, κατά την οποία: «κάθε μη γραμμικό μόριο που βρίσκεται σε μια εκφυλισμένη ηλεκτρονική κατάσταση, θα υπόκειται σε γεωμετρική παραμόρφωση, έτσι ώστε να σχηματισθεί ένα σύστημα χαμηλότερης συμμετρίας και χαμηλότερης ενέργειας, μέσω του οποίου θα αρθεί ο εκφυλισμός».

Εφαρμόζουμε το φαινόμενο αυτό στην περίπτωση των  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$ , όπου το κατιόν  $\text{B}^{+4}$  μεταπίπτει σε κατιόν  $\text{B}^{+3}$  ή σε  $\text{B}^{+2}$ . Το ιόν  $\text{B}^{+3}$  (στο οκτάεδρο  $\text{BO}_6$ ) έχει τα τρία d ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν τα  $t_{2g}$  τροχιακά και ένα από τα  $e_g$  τροχιακά, τότε θα πρέπει να διαχωριστούν οι ενεργειακές στάθμες. Αμέσως τότε παραμορφώνεται το οκτάεδρο  $\text{BO}_6$ . Τα οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους και τελικά το φαινόμενο επηρεάζει και τα γειτονικά οκτάεδρα, παραμορφώνοντας τελικά όλο το πλέγμα του κρυστάλλου (εικ. 8).



Εικόνα 8: Παραμορφώσεις στον κατακόρυφο άξονα του οκταέδρου, λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller.



Εικόνα 9: Το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών για το φαινόμενο Jahn-Teller. Στην περίπτωση των οκταέδρων  $\text{BO}_6$  παρατηρείται επιμήκυνση.

### 1.2.2.5 Το πολαρόνιο Jahn - Teller

Στηριζόμενοι στην έννοια του πολαρονίου μπορούμε να εξηγήσουμε την ύπαρξη μαγνητικών ιδιοτήτων. Κατά Landau (1933), αν ένα ηλεκτρόνιο ( $e_g$ ) βρεθεί στην ζώνη αγωγιμότητας ενός ιοντικού κρυστάλλου, τότε αυτό παγιδεύεται, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης Coulomb με τα γειτονικά κατιόντα. Η έλξη που δημιουργείται ανάμεσά τους πολώνει – παραμορφώνει το ηλεκτρονιακό νέφος των ιόντων. Άρα το πολαρόνιο είναι επί της ουσίας ένα παραμορφωμένο ηλεκτρόνιο, λόγω της δράσης σε αυτό ελκτικού δυναμικού από θετικά φορτισμένα ιόντα.

Κατά την εμφάνιση του φαινομένου Jahn - Teller, το ενεργειακό κέρδος που προκύπτει από τη μετάβαση σε δομή χαμηλότερης συμμετρίας, ίσως δεσμεύσει ένα ηλεκτρόνιο ( $e_g$ ) κοντά στο κατιόν και το οδηγήσει σε εντοπισμό. Η παρουσία του  $e_g$  προκαλεί πόλωση στα γειτονικά κατιόντα, σχηματίζοντας έτσι ένα μικρό πολαρόνιο.

### 1.2.4 Ιοντική αγωγιμότητα (ionic conductivity)

Η ιοντική αγωγιμότητα ( $\sigma_i$ ) οφείλεται στη διάχυση του οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η διάχυση αυτή οφείλεται στο μηχανισμό κίνησης των κενών θέσεων του οξυγόνου. Γίνεται αποδεχτό ότι οι κενές θέσεις του οξυγόνου είναι πλήρως ιονισμένες, τυχαία καταναμημένες και συμμετέχουν όλες στη μεταφορά φορτίου.

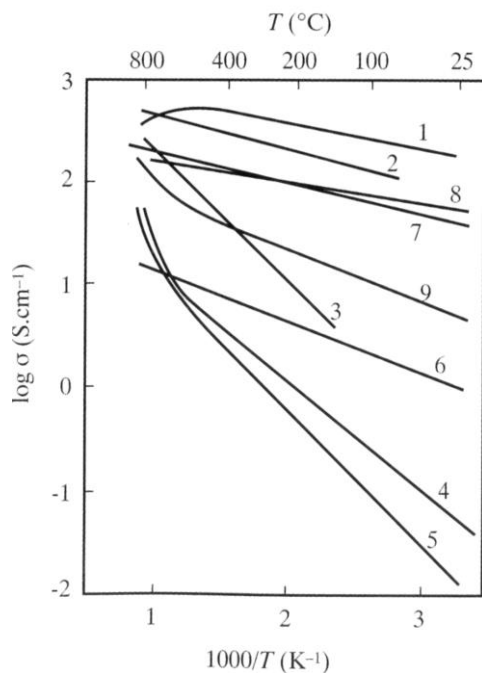
Είναι γνωστό ότι στα οξειδία LAMOX η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από την ιοντική. Για να προσδιοριστεί η ιοντική αγωγιμότητα άμεσο ρόλο παίζει η ροή του οξυγόνου, η οποία δίνεται από την εξίσωση Wagner. Απλοποιώντας την εξίσωση αυτή, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ιοντική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της διάχυσης του οξυγόνου και αντιστρόφως ανάλογη των κενών των μετάλλων. Με τη χρήση των μεθόδων IEDP (Isotopic Exchange Depth Profile) και SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) μπορούμε να τεκμηριώσουμε πειραματικά την ιοντική αγωγιμότητα.

### 1.2.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (electric / electrical conductivity)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma_e$  (electric / electrical conductivity) αποτελεί το άθροισμα της ιοντικής και της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας και δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_e = \sigma_{el} + \sigma_i$$

Εξ' ορισμού όταν ένα υλικό εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του, τόσο αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητά του. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται επίσης από τη μερική πίεση του οξυγόνου, η οποία καταλήγει σε μείωση της ηλεκτρονικής του αγωγιμότητας (εικ.10). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνάδει με το φαινόμενο του φωνονίου: εάν ένα άτομο απορροφήσει ενέργεια και αρχίσει να ταλαντώνεται έντονα, συμπεριφέρεται σαν ένα άτομο με μεγαλύτερη ατομική ακτίνα. Έτσι η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων που το αποτελούν, αλλά και οι συνολικές διαστάσεις του υλικού αυξάνουν.



Εικόνα 10: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε διάγραμμα Arrhenius (αφορά τα υλικά μαγνανίτες).

### 1.3 Υποκαταστάσεις στην οικογένεια LAMOX

Οι υποκαταστάσεις των συγκεκριμένων στοιχείων δεν είναι τυχαίες. Έχει παρατηρηθεί ότι τα στοιχεία αυτά επηρεάζουν την μετάβαση από την κρυσταλλική φάση α (χαμηλής συμμετρίας) στη φάση β (υψηλής συμμετρίας) και τη σταθεροποίηση σε αυτή τη β-φάση (κυβική δομή) (3).

Στην παρούσα εργασία θα υποκαταστήσουμε το λανθάνιο  $\text{La}^{+3}$  με άλλα στοιχεία που ανήκουν στις λανθανίδες. Συγκεκριμένα με το νεοδύμιο  $\text{Nd}^{+5}$ , με το γαδολίνιο  $\text{Gd}^{+3}$ , με το πρασεοδύμιο  $\text{Pr}^{+3}$  και με το ευρώπιο  $\text{Eu}^{+3}$ . Έπειτα θα θέσουμε το βολφράμιο  $\text{W}^{+6}$  στη θέση του μολυβδενίου  $\text{Mo}^{+6}$ .

Όπως είναι κατανοητό λοιπόν, δίνεται η δυνατότητα να παραχθούν πάρα πολλά υλικά με την αυτή δομή, προσδίδοντας μια ποικιλία ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες και το εύρος των εφαρμογών, στις οποίες δύναται να χρησιμοποιηθούν. Βασικός σκοπός είναι η βελτιστοποίηση της επιφάνειάς τους. Μια επιφάνεια με καλύτερη συνοχή, συνεπάγεται υψηλότερη αγωγιμότητα. Βάση αυτού μας ενδιαφέρει άμεσα η ιοντική ακτίνα της μοναδιαίας κυψελίδας του κάθε υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, το νεοδύμιο  $\text{Nd}^{+5}$  φαίνεται να εμφανίζει καλύτερη αγωγιμότητα από το πολύμορφο β -  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , για τιμές του  $x > 0.2$  στην σύσταση  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (3).

Αντίστοιχα στην περίπτωση του πρασεοδυμίου  $\text{Pr}^{+3}$  και του γαδοληνίου  $\text{Gd}^{+3}$  όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του στην χημική ένωση  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ , τόσο αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα, φτάνοντας την μέγιστη τιμή της για  $x=0.5$ .

Ο λόγος που επιλέγουμε το κατιόν του βολφραμίου για να υποκαταστήσουμε το  $\text{Mo}^{+6}$  είναι ότι το  $\text{W}^{+6}$  εμφανίζει μικρότερη ιοντική ακτίνα ( $0.59 \text{ \AA}$ , μικρότερη κατά  $1 \text{ \AA}$  από αυτή του  $\text{Mo}^{+6}$ ). Το γεγονός αυτό το καθιστά πιο σταθερό κατιόν σε αναγωγικές συνθήκες και δίνει την δυνατότητα για υψηλά ποσοστά υποκατάστασης ( $x=0.5, 1, 1.5$ ). Όσο αυξάνεται το ποσοστό του  $\text{W}^{+6}$  στο  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ , τόσο σταθεροποιείται η β-φάση σε αναγωγικές συνθήκες και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $T < 800^\circ\text{C}$ ). Η μέγιστη σταθερότητα παρατηρείται για την τιμή του  $x=1$ , όπου η κυβική δομή είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου (3)

## 1.4 Μέθοδοι παρασκευής των υλικών

### 1.4.1 Αντίδραση στερεάς κατάστασης

Αναλύοντας τις διάφορες μεθόδους παρασκευής σύνθετων κεραμικών υλικών, θα πρέπει να ξεκινήσουμε με την ευρύτερα διαδεδομένη μέθοδο. Η αντίδραση στερεάς κατάστασης (solid state reaction) αποτελεί έναν ασφαλή τρόπο παραγωγής πολυκρυσταλλικών στερεών. Προκύπτει από την ανάμιξη στερεών προδρόμων, αφού αυτά πρώτα θερμανθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ζυγίζουμε τα αντιδρώντα (βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης σύνθεσης) και τα αναμιγνύουμε, προσθέτοντας κάποιο οργανικό πτητικό υγρό (κάποια αλκοόλη ή ακετόνη συνήθως) για να σχηματίσουμε ένα ομογενές μείγμα. Δημιουργείται λοιπόν μια πάστα, η οποία τρίβεται και αναμιγνύεται συνεχώς και το πτητικό υγρό απομακρύνεται σταδιακά, έως ότου απομακρυνθεί τελείως σε χρόνο περίπου 15 λεπτών.

Στη συνέχεια το παραγόμενο υλικό συμπιέζεται πριν εισέλθει στο φούρνο, ώστε να αυξηθεί η περιοχή επαφής των κόκκων. Τοποθετείται σε δοχεία κατασκευασμένα από διάφορα υλικά, τα οποία θα πρέπει να είναι χημικά αδρανή με τα αντιδρώντα. Ανάλογα με το σύνθετο υλικό, στο οποίο θέλουμε να καταλήξουμε, χρησιμοποιείται διαφορετικό πρόγραμμα έψησης. Η θερμοκρασία έψησης καθορίζει το υλικό κατασκευής των δοχείων που χρησιμοποιούνται. Για την έψηση σε υψηλή θερμοκρασία ( $1000-1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) χρησιμοποιούνται δοχεία κατασκευασμένα από χρυσό, πλατίνα ή ευγενή μέταλλα, ενώ για έψηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) μπορούν τα δοχεία να είναι κατασκευασμένα και από άλλα μέταλλα, π.χ. από νικέλιο.

### 1.4.2 Μέθοδος άμορφων κιτρικών συμπλόκων (Pechini)

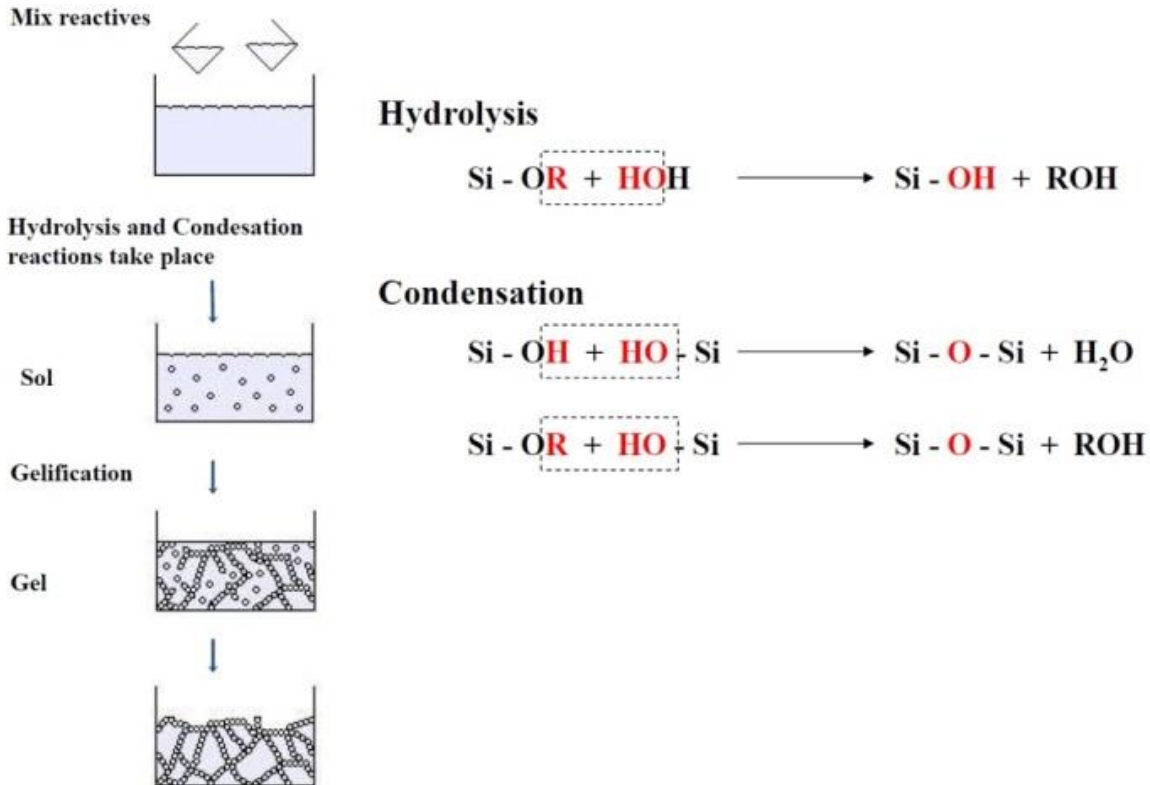
Η μέθοδος Pechini αποτελεί μια σχετικά γρήγορη και χαμηλού κόστους μέθοδο παραγωγής κεραμικών υλικών. Εφαρμόζεται καλύτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε δεν δαπανάται μεγάλο ποσό ενέργειας για τη δημιουργία του κεραμικού. Αναλύοντας τον τρόπο εκτέλεσης της μεθόδου Pechini, πρέπει να σημειωθεί ότι για να ξεκινήσει η διαδικασία απαιτούνται νιτρικά άλατα των κατιόντων. Έτσι αν υπάρχουν οξείδια των κατιόντων, απαιτείται να διαλυθούν σε νιτρικό οξύ.

Κάθε νιτρικό άλας διαλύεται στο νερό. Συνεπώς έχουμε μοριακή ανάμειξη των ενώσεων. Γεγονός που δικαιολογεί την χαμηλότερη θερμοκρασία και τον λιγότερο χρόνο που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος. Στη συνέχεια, αναμιγνύουμε τα νιτρικά άλατα και τα θερμαίνουμε σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Έχει ιδιαίτερη σημασία να προστεθούν τα νιτρικά άλατα στις σωστές αναλογίες, ώστε με την θέρμανση κάθε κατιόν να βρεθεί στην σωστή πλεγματική του θέση. Με τον τρόπο αυτό θα πάρουμε ένα νέο κρύσταλλο.

Ουσιαστικά το προϊόν δημιουργείται βάσει της θερμοδυναμικής. Με την θέρμανση τα άτομα κινούνται τυχαία (εμφανίζεται διάχυση) και τοποθετούνται στις σωστές θέσεις τους μέσα στο πλέγμα. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα να καταλήγουμε σε σύστημα χαμηλότερης ενέργειας (η διάχυση των κατιόντων προσφέρει  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Αξίζει να αναφερθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι η ίδια που απαιτείται και σε άλλες μεθόδους παρασκευής LAMOX. Η μοριακή ανάμιξη (πριν την θέρμανση) παίζει καταλυτικό ρόλο στην εξαγωγή του πειράματος. Στην μοριακή ανάμιξη οφείλεται η δυνατότητα χρήσης χαμηλής θερμοκρασίας στην διαδικασία. Αυτό επιτυγχάνει όχι μόνο την εξοικονόμηση ενέργειας, αλλά και την ελεγχόμενη εξάτμιση. Αν η θερμοκρασία ξεπερνούσε τους  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , θα εξατμιζόταν το μολυβδένιο (Mo) και δεν θα καταλήγαμε στο επιθυμητό προϊόν.

### 1.4.3 Διεργασία sol-gel

Σε αυτή την διεργασία λαμβάνουν χώρα μια σειρά αντιδράσεων. Ξεκινώντας από αλκοξείδια



Εικόνα 11: Διάγραμμα διεργασίας sol - gel.

μετάλλων αντιδρούν με το νερό, μέσω της υδρόλυσης και παράγεται αλκοόλη. Έπειτα ακολουθεί η συμπύκνωση του νερού και μετά η συμπύκνωση της αλκοόλης. Η συμπύκνωση ακολουθείται από αντιδράσεις πολυμερισμού. Έτσι προκύπτουν διμερή, τριμερή και κυκλικά διμερή και τριμερή μόρια. Καταλήγουν στη δημιουργία δακτυλίων υψηλής τάξης, οι οποίοι αποτελούν τον σκελετό για την ανάπτυξη κolloειδών σωματιδίων (sol) και του gel. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης – συμπύκνωσης προκαλούν ανάπτυξη συσσωματωμάτων, η οποία συνεπάγεται την αύξηση του μεγέθους και ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους. Έτσι δημιουργείται ένα εκτεταμένο συσσωμάτωμα γέλης (gel).

Αν θελήσει κανείς να συγκρίνει την συγκεκριμένη μέθοδο παρασκευής κεραμικών υλικών με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής αυτών, θα διαπιστώσει ότι παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Με αυτή την μέθοδο λοιπόν, δύναται να παρασκευαστούν μεγάλες ποσότητες προϊόντων με καλύτερη ομοιογένεια και καθαρότητα που αγγίζει το 99.99%. Παράλληλα μπορούν να παραχθούν ειδικά υλικά, όπως για παράδειγμα είναι τα λεπτά υμένια, χωρίς να απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την διεργασία. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομείται σημαντικό ποσό ενέργειας. Από την άλλη πλευρά όμως, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα. Οι πρώτες ύλες για την μέθοδο αυτή είναι ιδιαίτερα

ακριβές (π.χ. για την παρασκευή ζεολίθων) και απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την διεξαγωγή της.

#### **1.4.4 Παρασκευή νανοκρυστάλλων μέσω πυρόλυσης πρόδρομων πολυακρυλικών αλάτων**

Για να ξεκινήσει η διαδικασία, προηγείται ένας πολυμερισμός *in situ* μεταξύ των μεταλλικών αλάτων και του ακρυλικού οξέος. Έτσι θα πάρουμε τα πρόδρομα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , τα οποία θα διαλυθούν σε τριπλά αποσταγμένο νερό. Ρίχνουμε το διάλυμα προδρόμων – απιονισμένου νερού σε ένα διάλυμα ακρυλικού οξέος (ακρυλικό οξύ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 70:30 % κ.β.), με συνεχή ανάδευση. Έπειτα προσθέτουμε 5% κ.β. διάλυμα  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ως εκκινητή για να επιταχύνουμε την αντίδραση.

Θερμαίνοντας στους  $80^\circ\text{C}$  περίπου, σχηματίζονται σωστά χωροθετημένα (στην χημική τους δομή) ακρυλικά La – Pr - Mo. Στη συνέχεια τα ξηραίνουμε για μία με δύο ώρες στους  $120^\circ\text{C}$ . Ακολουθεί η ομογενοποίησή τους σε κεραμικό γουδί και η πυρόλυσή τους στους  $510^\circ\text{C}$  για 5 ώρες, με ρυθμό θέρμανσης  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι να εξαφανιστεί η εναπομείνουσα οργανική φάση και να παραχθεί η νανοκρυσταλλική σκόνη του LAMOX με γενικό τύπο  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

#### **1.4.5 Μέθοδος παρασκευής με αποξηραμένους προδρόμους**

Βρίσκουμε τη στοιχειομετρική αναλογία στα οξειδία των μετάλλων που θα χρησιμοποιήσουμε σε μορφή σκόνης (στερεό). Αυτά τα διαλύουμε σε αμμωνία, προσθέτοντας όση απαιτείται, ώστε να μην παραμείνουν συσσωματώματα. Στη συνέχεια προσθέτουμε αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) σε αναλογία 0.5:1 (υγρό : μέταλλο), ως σύμπλοκο για να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Μετατρέπουμε το pH σε 10 με την προσθήκη αμμωνίας. Βάζοντας σταγόνα- σταγόνα το διάλυμα σε υγρό άζωτο, αυτό καταψύχθηκε ακαριαία. Έπειτα ξηράνθηκαν σε ένα ξηραντή Heto Lyolab για χρονικό διάστημα δύο ημερών, παίρνοντας τελικά άμορφες σκόνες.



## **2. Εφαρμογές LAMOΧ**

## 2. Εφαρμογές LAMOX

Όπως προαναφέρθηκε τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές. Χαρακτηριστικά συμμετέχουν σε αισθητήρες οξυγόνου, σε καταλυτικές μεμβράνες και σε ηλεκτροκαταλυτικοί αντιδραστήρες για μετατροπή φυσικού αερίου. Μια από τις βασικότερες χρήσεις των υλικών αυτών είναι ότι συμμετέχουν στην κατασκευή των κελιών καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, τοποθετούνται ως ηλεκτρολύτες στην κατηγορία κελιών καυσίμων SOFC (Solid Oxide Fuel Cells).

### 2.1 Κελιά καυσίμων

Το 1997 το υπουργείο ενέργειας των Η.Π.Α. ξεκίνησε το 21<sup>ο</sup> πρόγραμμα Vision, το οποίο στόχευε στην επανακτίμηση της χρήσης των ορυκτών υψηλής απόδοσης και στην ανάπτυξη βασικών τεχνολογιών για την παραγωγή ενέργειας με απόδοση υψηλότερη από το 75% για το φυσικό αέριο και 60% για τον άνθρακα. Έτσι τα κελιά καυσίμων (fuel cells) είναι μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής ενέργειας με μεγαλύτερη απόδοση και λιγότερες εκπομπές ρύπων από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα (17).

Ουσιαστικά είναι μια συσκευή μετατροπής ενέργειας, η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Η μετατροπή αυτή γίνεται μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ενός καυσίμου σε αέρια φάση και ενός οξειδωτικού αερίου, διαμέσο ενός ηλεκτρολύτη με ιοντική αγωγιμότητα (1). Η οξείδωση του καυσίμου και η μείωση του οξυγόνου πραγματοποιούνται σε διαφορετικά τμήματα του κελιού. Η θερμότητα που εκλείεται μετατρέπεται σε μηχανικό έργο, το οποίο με την σειρά του μεταπίπτει σε ηλεκτρική ενέργεια.

Η αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμων είναι παρόμοια με αυτή μιας μπαταρίας. Η βασική διαφορά τους είναι ότι τα κελιά καυσίμων παράγουν ενέργεια για όσο διάστημα τους παρέχεται καύσιμο, σε αντίθεση με την μπαταρία, η οποία αδειάζει. Απαιτείται αγωγιμότητα εντός των κελιών καυσίμων. Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η μεγάλη τους απόδοση, λόγω απευθείας οξείδωσης, χωρίς να χάνεται ενέργεια. Διακρίνονται σε έξι κατηγορίες : AFC ( κελιά καυσίμων αλκαλικών γαιών), PEMFC (κελιά καυσίμων πρωτονιακής πολυμερικής μεμβράνης με νερό ως καύσιμο), DMFC (κελιά καυσίμων με πολυμερική μεμβράνη και με τη χρήση μεθανόλης ως καύσιμο), PAFC (κελιά καυσίμων με φωσφορικό οξύ), SOFC (κελιά καυσίμων με στερεό ηλεκτρολύτη) και MCFC (κελιά καυσίμων με κεραμική μήτρα).

### 2.1.1 Κελιά καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)

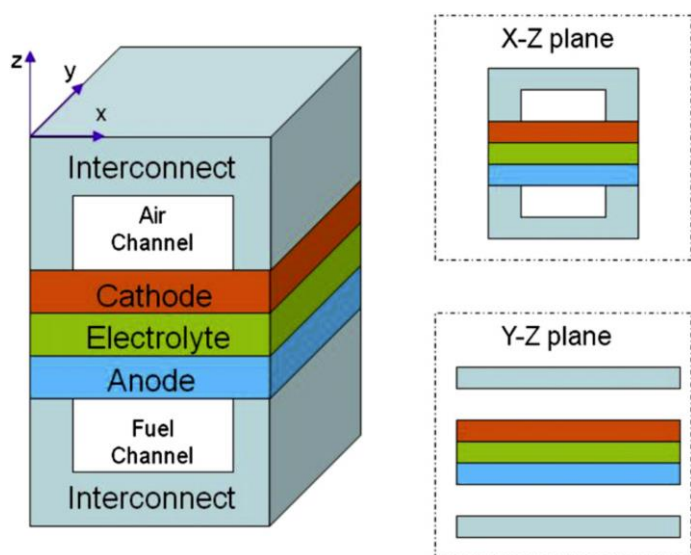
Τα κελιά καυσίμων SOFC είναι συσκευές απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας ενός στερεού οξειδίου ή ενός κεραμικού ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρική ενέργεια, μέσω της οξείδωσης του καυσίμου (15). Ανήκουν στην τρίτη γενιά κελιών καυσίμων και χαρακτηρίζονται από την πληθώρα των πλεονεκτημάτων της χρήσης τους συγκριτικά με τις υπόλοιπες κατηγορίες κελιών καυσίμων. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους (500-1000 °C) επιτρέπει στα κελιά αυτά να λειτουργούν με τα υφιστάμενα ορυκτά καύσιμα και να συζευχθούν αποτελεσματικά με τους κινητήρες, ώστε να συμβεί, πολύ υψηλής απόδοσης, μετατροπή των καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια. Ταυτόχρονα η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους προτρέπει την εσωτερική μεταρρύθμιση (internal reforming – IR) και την έλλειψη αντίδρασης σε φυσικούς ρυπαντές, όπως η βιομάζα και το φωταέριο. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο χρόνος ζωής τους σε 10 με 20 έτη, δύο ως τέσσερις φορές μεγαλύτερος από τις υπόλοιπες κατηγορίες κελιών καυσίμων (18), λόγω αύξησης της ανοχής σε προσμίξεις. Την ίδια στιγμή με συνδιασμένους κύκλους μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροκαταλύτη στην άνοδο είναι δυνατή η συμπαραγωγή ενέργειας και χημικών προϊόντων. Η δυνατότητα κατασκευής τους σε συστοιχίες, δίνει τη δυνατότητα της προσαρμογής τους στις ανάγκες της εκάστοτε παραγωγής ενέργειας, χωρίς την χρήση ακριβών καταλυτών (π.χ. λευκόχρυσου). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την κατηγορία δεν συναντώνται προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη, ή διάβρωσης των ηλεκτροδίων, όπως συμβαίνει σε άλλες κατηγορίες κελιών καυσίμων. Επίσης η αναφερόμενη κατηγορία κελιών καυσίμων χαρακτηρίζεται για την χαμηλή εκπομπή αέριων ρύπων, καθώς και την υψηλής ποιότητας εκλύομενη θερμότητα, η οποία χρησιμοποιείται σε εφαρμογές συμπαραγωγής ενέργειας και θερμότητας. Επίσης χαρακτηρίζεται από τα χαμηλά επίπεδα θορύβου. Είναι αποδεδειγμένο επίσης, ότι η εσωτερική αναμόρφωση φυσικού αερίου μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος.

Εξ' αιτίας όμως της IR και της αντίδρασής του με τη βιομάζα ή με το φωταέριο, προκύπτουν συνθετότερες αντιδράσεις εντός του κελιού. Μπορεί λοιπόν να σχηματιστεί άνθρακας στην άνοδο (αν το καύσιμο είναι ένας υδρογονάνθρακας), οδηγώντας σε αναπόφευκτες δυσλειτουργίες του συστήματος. Ενώ την ίδια στιγμή είναι δυνατόν να σχηματιστεί κάποια ανεπιθύμητη φάση στη διεπαφή καθόδου – ηλεκτρολύτη με χαμηλή αγωγιμότητα. Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και η πόλωση των ηλεκτροδίων είναι υψηλή, ιδιαίτερα στις μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας. Άλλο σημαντικό μειονέκτημα των κελιών καυσίμων αυτής της κατηγορίας αποτελεί η ευθραστικότητα των κεραμικών μελών των στοιχείων του κελιού, η οποία δυσκολεύει την κατασκευή τους για διαστάσεις μεγαλύτερες των 0,2 m<sup>2</sup>. Εκτός αυτού όμως, υπάρχει πρόβλημα και κατά την εισαγωγή του κελιού στην αγορά, καθώς ο λόγος κόστους επένδυσης προς απόδοση είναι υψηλός.

Έτσι, εξ' αιτίας των προαναφερθέντων λόγων, δημιουργήθηκαν διάφορα μοντέλα για την πρόβλεψη της απόδοσης αυτών των κελιών καυσίμων. Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη ανάπτυξη έχουν τα μοντέλα που είναι κατασκευασμένα βάσει των φυσικών νόμων (για τα θερμικά ρευστά) και της ηλεκτροχημείας και περιγράφουν τη φυσική και την χημική συμπεριφορά μέσα στο κελί.

### 2.1.1.1 Τα μοντέλα των SOFC

Διακρίνονται τέσσερα τέτοια μοντέλα: το τρισδιάστατο μοντέλο (3-D), το δυσδιάστατο μοντέλο (2-D), το μονοδιάστατο μοντέλο (1-D) και το μοντέλο μηδενικών διαστάσεων (0-D). Το τρισδιάστατο μοντέλο (3-D) μελετά τη θερμική συμπεριφορά και διαχωρίζει τρεις φυσικές διαστάσεις στο εσωτερικό του κελιού. Πάνω σε αυτές διατυπώνει την συμπεριφορά του κελιού. Αυτό το μοντέλο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για να αναλύσει την απόδοση των κελιών σε διαφορετικές γεωμετρίες (σωληνοειδή, επίπεδη) και διαμορφώσεις (ίδιας, ή αντίθετης ροής και διασταυρωμένης ροής σε μια επίπεδη γεωμετρία). Το δυσδιάστατο μοντέλο (2-D) απλοποιείται από το μοντέλο (3-D) αν δεν λάβουμε υπόψη την μία διάσταση. Γίνονται ορισμένες παραδοχές και απλουστεύσεις και λαμβάνονται λιγότερες πληροφορίες. Στην εικ.12 φαίνονται οι δύο περιπτώσεις για τα δυσδιάστατα κελιά καυσίμου. Στο X-Z μοντέλο κελιού θεωρείται ότι όλοι οι μεταβλητοί παράμετροι βρίσκονται στον άξονα y. Όσο αφορά το Y-Z μοντέλο, οι συλλέκτες ρεύματος διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα μέρη του κελιού, μέσω καναλιών αερίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δυναμικό να μην είναι σταθερό στο ηλεκτρόδιο και η ωμική αντίσταση να κυμαίνεται (19).



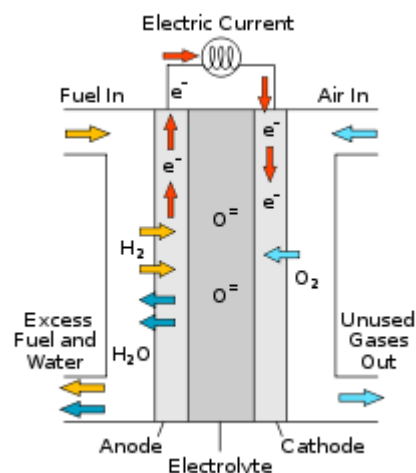
Εικόνα 12: Δεξιά-3-D μοντέλο, Αριστερά- μετάπτωση σε 2-D μοντέλο (17).

Στο μοντέλο (1-D), το κελί καυσίμου αναπαρίσταται ως ένα σύνολο στρωμάτων, το οποίο συμπεριλαμβάνει τις διασυνδέσεις, το κανάλι αέρα, ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτες και το κανάλι καυσίμων. Αφορά σωληνωτά SOFCs και η συντεταγμένη  $x$  είναι ο άξονας ανάπτυξης του κελιού. Για να ισχύει το μοντέλο αυτό πρέπει το κελί να είναι αδιαβατικό, να έχει ενιαία τάση και όλες οι χημικές αντιδράσεις να βρίσκονται σε ισορροπία. Η ηλεκτροχημική αντίδραση του υδρογόνου λαμβάνεται υπόψη, σε αντίθεση με την ηλεκτροχημική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα.

Στο (0-D) μοντέλο δεν παρουσιάζεται καμία διάσταση και ως εκ τούτου οι χωρικές μεταβολές δεν λαμβάνονται υπόψη. Οι μετασχηματισμοί θεωρείται ότι καθορίζουν τις μεταβλητές εξόδου από αυτές της εισόδου. Είναι απλοποιημένο και βασίζεται σε παραδοχές και πρακτικές πληροφορίες. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αριθμητική ανάλυση στα κελιά καυσίμων. Σε αυτό το μοντέλο τα επιμέρους εξαρτήματα του κελιού προσομοιάζονται με ανεξάρτητα μοντέλα ως κουτιά (19).

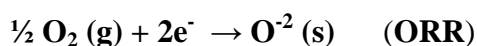
### 2.1.1.2. Δομή ενός SOFC

Ως συσκευές αποτελούνται από κεραμικά υλικά. Περιέχουν μια πορώδη άνοδο, μια μεμβράνη ηλεκτρολύτη και μια πορώδη κάθοδο, με την σειρά που αυτά αναφέρθηκαν (16). Οι συλλέκτες ρεύματος, εκατέρωθεν της διάταξης, είναι διμεταλλικές πλάκες. Οι πλάκες αυτές αποτελούνται από κράματα μετάλλων περιλαμβανομένου και του χρωμίου, το οποίο προσφέρει αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η κάθοδος είναι ένας μεικτός αγωγός, ο οποίος άγει τα ιόντα οξυγόνου και τα ηλεκτρόνια, όπως και η άνοδος. Η άνοδος άγει ιόντα οξυγόνου και είναι κατά το ήμισυ κεραμικό και κατά το υπόλοιπο ήμισυ μέταλλο. Ο ηλεκτρολύτης άγει τα οξυγόνα και εμποδίζει τα ηλεκτρόνια, δηλαδή διαχωρίζει την άνοδο από την κάθοδο. Ως διάταξη φέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα : δεν χρειάζεται καταλύτη για να λειτουργήσει.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση SOFC.

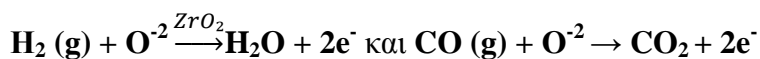
Η κάθοδος είναι τυπικά ένα οξείδιο, το οποίο καταλύει την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου :



Κάθε κάθοδος πρέπει να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις. Απαιτείται να εμφανίζει υψηλή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα. Δηλαδή να καταλύει την αντίδραση ORR. Το οξυγόνο πρέπει να εισέρχεται στις κενές θέσεις. Είναι σημαντικό να παραμένει στην ίδια κρυσταλλική δομή για όλο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του κελιού καυσίμου. Παράλληλα

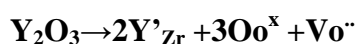
χρειάζεται να είναι συμβατή με τα υπόλοιπα υλικά του κελιού στις θερμικές διαστολές και να εμφανίζει συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη και το ενδοσυνδετικό υλικό. Το υλικό που αποτελεί την άνοδο θα πρέπει να μπορεί να διαμορφωθεί σε λεπτά στρώματα με επιθυμητή μικροδομή και πρόσφυση στα γειτνιάζοντα υλικά.

Η άνοδος καταλύει την οξείδωση του καυσίμου, είτε υδρογόνου ή ανασχηματισμένων υδρογονανθράκων.



Στην περίπτωση που έχουμε ηλεκτρολύτη YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), θα χρησιμοποιήσουμε για την άνοδο ένα ντοπαρισμένο κεραμικό με νικέλιο, διότι το νικέλιο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του ή με τη μορφή οξειδίου, αφού έχει μεγάλη διαφορά στον συντελεστή θερμικής διαστολής από τον YSZ. Έτσι ντοπάρουμε το Ni/NiO με YSZ.

Παράλληλα η πυκνή μεμβράνη του ηλεκτρολύτη υποστηρίζει τα πορώδη ηλεκτρόδια και διαχωρίζει τον αέρα από το καύσιμο. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται στερεά κεραμικά οξείδια με ιοντική αγωγιμότητα. Από τη μία πλευρά του κελιού τροφοδοτείται οξυγόνο από τον αέρα και από την άλλη πλευρά υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα από τον μετασχηματισμένο υδρογονάνθρακα. Στον ηλεκτρολύτη παρατηρείται το φαινόμενο δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου. Αυτό βοηθάει τα ιόντα να διαχυθούν μέσω του μηχανισμού «άλματος – hopping», αυξάνοντας την ιοντική αγωγιμότητα. Στόχος στην κατασκευή τέτοιων κελιών είναι η διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας, για την οποία θα πρέπει η συγκέντρωση των κενών θέσεων να ισούται με τη μισή συγκέντρωση της ύττριας. Η YSZ είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία ηλεκτρολυτών. Η ύττρια σταθεροποιείται με την εισαγωγή ζιρκονίας, ώστε να αποκτήσει δομή υψηλής συμμετρίας (κυβική). Έτσι παίρνοντας τους συμβολισμούς Kröger–Vink, η αντίδραση σχηματισμού κενών θέσεων συντάσσεται ως εξής:



όπου  $\text{Y}'_{\text{Zr}}$ : συγκέντρωση υτρίας,  $\text{Oo}^{\times}$ : ανιόν και  $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$ : κενή θέση ανιόντος.

Ιδανικά αυτές οι αντιδράσεις θα πρέπει να είναι πολύ γρήγορες (σε ισορροπία) για την ελαχιστοποίηση των απωλειών τάσης. Το υψηλό ρεύμα απαιτεί γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης και υψηλή ροή των μορίων, των ιόντων και των ηλεκτρονίων. Η διαφορά του χημικού δυναμικού του οξυγόνου μεταξύ του αέρα και του καυσίμου διανέμεται σε όλο το κελί και η τάση εξόδου εξαρτάται από το μέγεθος του δυναμικού στα ηλεκτρόδια. Ένα μεμονωμένο κελί παράγει περίπου 1,0 V για ανοικτό κύκλωμα και περίπου 0.6-0,7 V υπό φορτίο. Πολλά κελιά είναι συνδεδεμένα μαζί με διπολικές πλάκες για να σχηματίσουν μια στοίβα κελιών καυσίμου, η οποία να παρέχει τάση εξόδου κατάλληλη για μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

Η διαφορά της μερικής πίεσης του οξυγόνου κατά μήκος του κελιού (από 0.2 atm από την μεριά του αέρα σε  $1 \times 10^{-15}$  και  $1 \times 10^{-20}$  atm στην μεριά των καυσίμων) περιορίζει την επιλογή

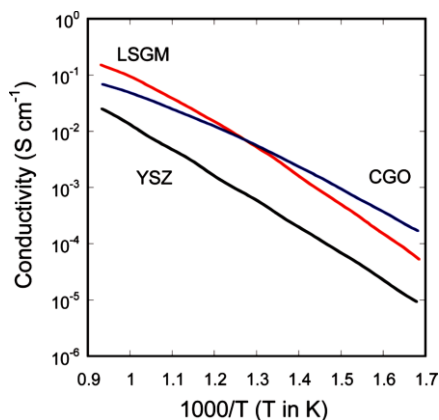
των υλικών από άποψη σταθερότητας, από την ύπαρξη χημικών αντιδράσεων στις διεπαφές και στην εμφάνιση συμβατών συντελεστών θερμικής διαστολής.

Το κυρίαρχο όμως πλεονέκτημα των SOFC είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή απόδοση με χαμηλές εκπομπές ρύπων. Έχουν σχετικά χαμηλό κόστος σύνθεσης και παραγωγής ηλεκτρισμού, ενώ παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (850 έως 1000 °C). Δυστυχώς οι υψηλές θερμοκρασίες συνεπάγονται δυσκολία στην επιλογή των υλικών και στη διάρκεια της ζωής τους, καθώς και περισσότερο χρόνο έναρξης των χημικών αντιδράσεων.

Για το λόγο αυτό γίνονται συνεχώς έρευνες για την κατασκευή SOFC με χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (500-800 °C). Τα υλικά που απαιτούνται για τις διασυνδέσεις και για τους εναλλάκτες θερμότητας είναι πιο οικονομικά από αυτά που χρησιμοποιούνταν για τα κελιά καυσίμων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα είναι πιο ανθεκτικά και εμφανίζουν μείωση στην θερμική κυκλικότητα και καλύτερες επιδόσεις στην αντίδραση των μεμονομένων συστατικών.

Παρ' αυτά όμως με την μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, αυξάνεται η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και μειώνεται το ποσοστό των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων, καταλήγοντας σε μείωση της τάσης του κελιού και της δύναμης εξόδου. Συνεπώς τα υλικά κατασκευής θα πρέπει να αποτρέπουν αυτές τις απώλειες και παράλληλα να προτρέπουν την ταχεία μεταφορά των ιόντων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη και την κατάλυση της εξίσωσης ORR. Την ίδια στιγμή τα υλικά αυτά θα πρέπει να συμβαδίζουν με το είδος της διεπαφής που έχουμε. Έτσι σε ομογενείς διεπαφές (π.χ. στα όρια κόκκων) δεν τοποθετούμε πολυκρυσταλλικά υλικά, όπως αντίστοιχα σε ετερογενείς επαφές δεν θέτουμε σύνθετα πολυκρυσταλλικά, διότι και στις δύο περιπτώσεις επιβραδύνεται η μεταφορά των ιόντων. Πρέπει όμως να καλύπτουν τις προϋποθέσεις λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου: να μεταφέρει 0,7 A στα 0,68 V, το οποίο αντιστοιχεί σε πυκνότητα ισχύος 490 mW / cm<sup>2</sup> και σε συνολική τάση ανοικτού κυκλώματος 0.32 V.

Γυρίζοντας λοιπόν στα επιλεγόμενα υλικά, για τον ηλεκτρολύτη, απαιτείται υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, σταθερότητα στα οξειδωτικά και στα αναγωγικά περιβάλλοντα, καλές μηχανικές ιδιότητες και μακροχρόνια σταθερότητα σε σχέση με τον παράγοντα ντοπαρίσματος. Τα χρησιμοποιούμενα συστήματα ηλεκτρολυτών για SOFCs είναι ύττρια με σταθεροποιημένη ζirkονία (YSZ), στροντίου, μαγνησίου, γαλλίου ντοπαρισμένου με λανθάνιο (LSGM) και γαδολινίου ή σαμαρίου, ενισχυμένα με δημητρία (CGO ή CSO). Η ελάχιστη θερμοκρασία, στην οποία μπορεί να λειτουργήσει κάθε σύστημα από αυτά εξαρτάται από την ιοντική αγωγιμότητα και το πάχος του ηλεκτρολύτη (όσο μικρότερο είναι, τόσο καλύτερη εφαρμογή έχει σε χαμηλές θερμοκρασίες). Αν για παράδειγμα βάλουμε πάχος μεμβράνης 10 μm και αγωγιμότητα  $1 \times 10^{-2}$  S/cm (που αντιστοιχεί σε ειδική αντίσταση 0.1 Ohm/cm<sup>2</sup>), τότε οι ελάχιστες θερμοκρασίες λειτουργίας θα είναι περίπου 700 °C για τα κελιά YSZ, 550 °C για τα LSGM και περίπου 550 °C για τα CGO (16).



Εικόνα 14: Δεδομένα αγωγιμότητας για τις κατηγορίες ηλεκτρολυτών YSZ, LSGM, CGO.

Εξειδικεύοντας λοιπόν σε κάθε είδος ηλεκτρολύτη οι YSZ φαίνονται κατάλληλοι για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες, πληρώντας τις ηλεκτρικές απαιτήσεις και έχοντας καλές μηχανικές ιδιότητες σε τέτοιες θερμοκρασίες. Το μειονέκτημά τους είναι ότι αντιδρούν με ηλεκτρόδια περοβσκίτη που περιέχει λανθάνιο σε υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζοντας στρώματα αντίστασης  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Στην περίπτωση των LSGM, αυτό έχει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τα YSZ και είναι πιο συμβατό με τον περοβσκίτη που περιέχει λανθάνιο (κάθοδος). Στην πλευρά ανόδου - ηλεκτρολύτη, οι σύνθετοι LSGM - NiO άνοδοι είναι λιγότερο συμβατοί με τα LSGM, από ότι είναι οι αντίστοιχες σύνθετες άνοδοι Ni - YSZ με τα YSZ, λόγω της δραστηριότητας του NiO. Τα LAMOX χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές. Ουσιαστικά τα LAMOX, αποτελούν ιδανικούς ηλεκτρολύτες αν διατηρηθεί σταθερή η κυβική δομή τους και δεν εμφανιστεί μετάπτωση σε μονοκλινή δομή, αφού σε αυτή την περίπτωση εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

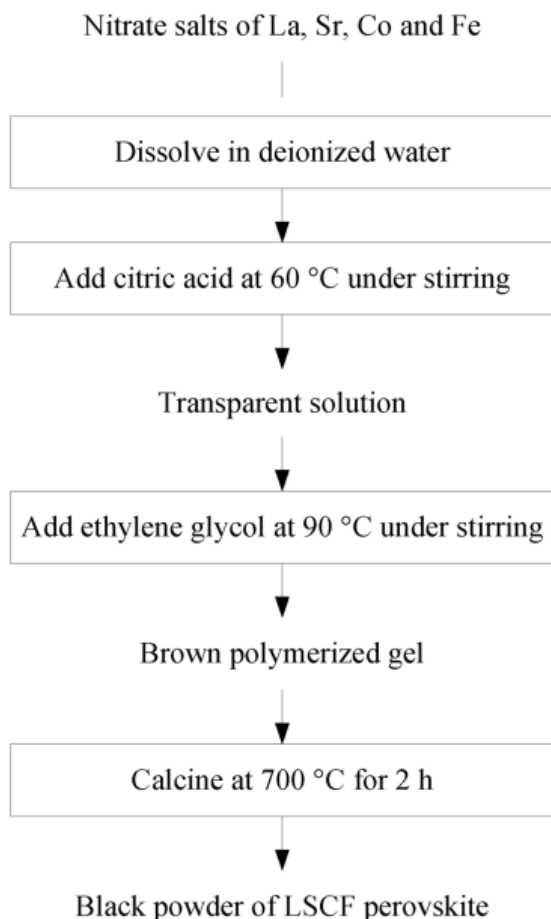


# **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### 3.1 Πειραματική διαδικασία - Παρασκευή υλικών

Οι πρώτες ύλες είναι αντιδραστήρια οξειδίων των μετάλλων  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  σε στερεά κατάσταση από την εταιρεία Aldrich με ποσοστά 99.5% για το  $\text{MoO}_3$  και 99.9% για τα υπόλοιπα. Το κιτρικό οξύ είναι άνυδρο (σε στερεή κατάσταση), ενώ η αιθυλενογλυκόλη ρευστή. Λαμβάνουμε με στοιχειομετρικές αναλογίες τις ποσότητες των αντιδρώντων που χρησιμοποιούμε για να πάρουμε την επιθυμητή τελική ποσότητα (5g).

Για να ξεκινήσει η μέθοδος παρασκευής Pechini (εικ. 15), όλα τα αντιδραστήρια διαλύονται σε διπλά απεσταγμένο νερό μέσα σε κωνικές φυάλες, με την βοήθεια υγρής αμμωνίας συγκέντρωσης 23% και υγρού νιτρικού οξέος. Χρησιμοποιούμε μαγνητικό αναδευτήρα με ελαφριά θέρμανση για την πλήρη διαλυτοποίησή τους. Στη συνέχεια, κατά την ανάμιξη των ουσιών ανεβάζουμε τη θερμοότητα έως τους  $300^\circ\text{C}$ . Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το νερό και τα νιτρικά άλατα.



Εικόνα 15: Διάγραμμα σταδίων της μεθόδου παρασκευής κεραμικών υλικών Pechini σε περοβσκίτες LSCF.

### 3.1.1 Παρασκευή $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Χρησιμοποιούμε 2.346g  $\text{MoO}_3$  και 7.0604g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , καθώς επίσης 18.7893g άνυδρο κιτρικό οξύ (σε αναλογία 3:1 κιτρικό οξύ : μέταλλο) και 4.0416g αιθυλενογλυκόλη. Αρχικά προσθέτουμε περίπου 8 ml απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , τα τοποθετούμε στον αναδευτήρα. Έπειτα προσθέτουμε περίπου 5 ml νιτρικό οξύ και συνεχίζουμε το ανακάτεμα. Εισάγουμε σιγά σιγά 16 ml αμμωνία, όση απαιτείται για να αποκτήσει το διάλυμα pH περίπου ίσο με 10 (βασικό διάλυμα). Καταλήγουμε σε ένα διάλυμα με διαυγές χρώμα. Μετά προσθέτουμε στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  απεσταγμένο νερό (περίπου 10 ml) και νιτρικό οξύ. Βάζουμε περίπου 3 ml αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Στη συνέχεια προσθέτουμε το κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για την διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας.

Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε σταγόνα – σταγόνα το διάλυμα του  $\text{MoO}_3$ . Το αφήνουμε στους  $150^\circ\text{C}$  για μία ώρα και 30 λεπτά περίπου, με ανάδευση στο 3. Μόλις το διάλυμα αποκτήσει ρευστώδη μορφή, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο. Σε χρονικό διάστημα 20 λεπτών, το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη. Το τελικό προϊόν ζυγίζει περίπου 112.2543 g.



Εικόνα 16: Μαγνητικός αναδευτήρας.

### 3.1.2 Παρασκευή $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$

Χρησιμοποιούμε 2.3319g  $\text{MoO}_3$ , 5.2613g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και 0.6893g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Επίσης 18.6760g άνυδρο κιτρικό οξύ (σε αναλογία 3:1, κιτρικό οξύ: μέταλλο) και 4.0212g αιθυλενογλυκόλη. Ξεκινώντας προσθέτουμε 10 ml απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , τα αναμιγνύουμε και έπειτα προσθέτουμε 8 ml νιτρικό οξύ και ανακατεύουμε. Στη συνέχεια εισάγουμε σιγά σιγά 14 ml αμμωνία, έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές και αποκτήσει pH περίπου ίσο με 10 (βασικό διάλυμα). Ύστερα θέτουμε 15 ml απεσταγμένο νερό και μετά 10 ml νιτρικό οξύ στο τριοξείδιο του πρασεοδυμίου. Ακολουθεί η προσθήκη απεσταγμένου νερού σε ποσότητα 10 ml και 8 ml νιτρικού οξέος στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Βάζουμε περίπου 3 ml αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Προσθέτουμε το κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για την διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας.

Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε το διάλυμα του  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  – νιτρικού οξέος. Μέσα σε αυτό, εισάγουμε σταδιακά το διάλυμα του  $\text{MoO}_3$ . Αυτό συμβαίνει για να επιτευχθεί καλή ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο. Το αφήνουμε στους 150 °C για μία ώρα και 5 λεπτά περίπου, με ανάδευση στο 3. Μόλις το διάλυμα αποκτήσει κολλοειδή μορφή, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο. Σε χρονικό διάστημα μισής ώρας, το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη έπειτα από μισή ώρα. Το τελικό προϊόν ζυγίζει περίπου 106.3456 g.

### 3.1.3 Παρασκευή $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$

Χρησιμοποιούμε 2.3314g  $\text{MoO}_3$ , 5.6262g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και 0.6816g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Επίσης 18.6714g άνυδρο κιτρικό οξύ (σε αναλογία 3:1 κιτρικό οξύ: μέταλλο) και 4.31g αιθυλενογλυκόλη. Ξεκινώντας προσθέτουμε περίπου 8 ml απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , τα αναμιγνύουμε και έπειτα προσθέτουμε περίπου 8 ml νιτρικό οξύ και ανακατεύουμε. Στη συνέχεια εισάγουμε σιγά σιγά 10 ml αμμωνία, έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές και αποκτήσει pH περίπου ίσο με 10 (βασικό διάλυμα). Ύστερα θέτουμε 8 ml απεσταγμένο νερό και μετά 7 ml νιτρικό οξύ στο τριοξείδιο του νεοδυμίου. Το διάλυμα έχει μωβ απόχρωση, εξ' αιτίας της προσθήκης πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος. Ακολουθεί η προσθήκη απεσταγμένου νερού (περίπου 10 ml) και νιτρικού οξέος στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Βάζουμε περίπου 3 ml αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Προσθέτουμε το κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για την διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας. Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε το διάλυμα του  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – νιτρικού οξέος.

Μέσα σε αυτό, εισάγουμε σταδιακά το διάλυμα του  $\text{MoO}_3$ . Αυτό συμβαίνει για να επιτευχθεί καλή ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο. Το αφήνουμε στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  για μία ώρα και 30 λεπτά περίπου, με ανάδευση στο 3. Μόλις πήξει το διάλυμα, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο. Σε χρονικό διάστημα μισής ώρας, το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη έπειτα από μία ώρα. Το τελικό προϊόν ζυγίζει περίπου  $126.5279\text{ g}$ .

### 3.1.4 Παρασκευή $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$

Χρησιμοποιούμε  $2.3233\text{ g MoO}_3$ ,  $5.9429\text{ g La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $0.4388\text{ g Gd}_2\text{O}_3$ . Επίσης  $18.6052\text{ g}$  κιτρικό οξύ σε σκόνη (σε αναλογία 3:1 κιτρικό οξύ: μέταλλο) και  $4.0076\text{ g}$  αιθυλενογλυκόλη. Ξεκινώντας προσθέτουμε περίπου  $10\text{ ml}$  απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , τα αναμιγνύουμε και έπειτα προσθέτουμε περίπου  $8\text{ ml}$  νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) και ανακατεύουμε. Στη συνέχεια εισάγουμε σιγά σιγά  $15\text{ ml}$  αμμωνία, έως ότου το διάλυμα έγινε διαυγές και απέκτησε pH περίπου ίσο με 9 (βασικό διάλυμα). Ύστερα θέτουμε  $20\text{ ml}$  νιτρικό οξύ στο τριοξείδιο του γαδολινίου. Η σκόνη του οξειδίου του γαδολινίου ήταν αρχικά ιδιαίτερα λεπτόκοκκη λευκή πούδρα. Το διάλυμα έγινε διαφανές, εξ' αιτίας της προσθήκης του πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος και της ανάδευσης αυτού με μαγνητικό αναδευτήρα και θέρμανση στους  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Ακολουθεί η προσθήκη απεσταγμένου νερού (περίπου  $10\text{ ml}$ ) και νιτρικού οξέος ( $15\text{ ml}$ ) στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Βάζουμε περίπου  $5\text{ ml}$  αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Προσθέτουμε το κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για τη διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας. Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε σταδιακά τα διαλύματα των  $\text{MoO}_3$  και  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο. Το αφήνουμε στους  $250\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες περίπου, με ανάδευση στο 3-4.

Μόλις το διάλυμα αποκτήσει ρευστή μορφή, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο, θερμαίνοντας στους  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Σε μικρότερο χρονικό διάστημα της μισής ώρας, το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη έπειτα από μία ώρα. Το τελικό προϊόν ζυγίζει περίπου  $132.6257\text{ g}$ .

### 3.1.5 Παρασκευή $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$

Χρησιμοποιούμε  $2.3317\text{ g MoO}_3$ ,  $5.9575\text{ g La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $0.4282\text{ g Eu}_2\text{O}_3$ . Επίσης  $18.6750\text{ g}$  κιτρικό οξύ σε σκόνη (σε αναλογία 3:1 κιτρικό οξύ: μέταλλο) και  $4.0243\text{ g}$  αιθυλενογλυκόλη. Ξεκινώντας προσθέτουμε περίπου  $10\text{ ml}$  απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , τα

αναμιγνύουμε και έπειτα προσθέτουμε περίπου 20 ml νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) και ανακατεύουμε. Στη συνέχεια εισάγουμε σιγά σιγά 35 ml αμμωνία, εώς ότου το διάλυμα έγινε κιτρινωπό με pH περίπου ίσο με 9 (βασικό διάλυμα). Βάζουμε υπερβολική ποσότητα αμμωνίας και ύστερα αυξάνουμε και το νιτρικό οξύ από τα 10 στα 20 ml. Μετέπειτα ρίχνουμε 20 ml νιτρικό οξύ στο τριοξείδιο του ευρώπιου. Η σκόνη του οξειδίου του ευρώπιου ήταν αρχικά ιδιαίτερα λεπτόκοκκη λευκή πούδρα. Μετά την προσθήκη του οξέος το διάλυμα γίνεται διαφανές, εξ' αιτίας της προσθήκης πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος και της ανάδευσης αυτού με μαγνητικό αναδευτήρα και θέρμανση στους 200 °C. Με τη σειρά του στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  προσθέτουμε απεσταγμένο νερό (περίπου 10 ml) και νιτρικό οξύ (12 ml). Βάζουμε περίπου 5 ml αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Προσθέτουμε το κιτρινό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για την διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας. Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , θέτουμε σταδιακά τα διαλύματα των  $\text{MoO}_3$  και  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο. Το αφήνουμε στους 250 °C για δύο ώρες περίπου, με ανάδευση στο 3-4.

Μόλις το διάλυμα αποκτήσει ρευστή μορφή, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο, θερμαίνοντας στους 300 °C. Σε λίγο χρόνο το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη. Λόγω της υπερβολικής ποσότητας αμμωνίας εντός του διαλύματος, εμφανίστηκε ανάφλεξη. Αποτέλεσμα αυτού ήταν το γεγονός ότι το τελικό μας υλικό χάθηκε σε μεγάλο μέρος του, παραμένοντας μόνο 43.310 g προϊόντος.



Εικόνα 127: Παρασκευή LAMOX.

### 3.1.6 Παρασκευή $\text{La}_2\text{MoWO}_9$

Χρησιμοποιούμε 1.0225g  $\text{MoO}_3$ , 1.6464g  $\text{WO}_3$  και 3.0753g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , καθώς επίσης 16.3689g άνυδρο κιτρικό οξύ (σε αναλογία 3:1 κιτρικό οξύ : μέταλλο) και 3.5255g αιθυλενογλυκόλη. Σε πρώτο στάδιο προσθέτουμε περίπου 10 ml απεσταγμένο νερό στο  $\text{MoO}_3$ , προσθέτουμε περίπου 13 ml νιτρικό οξύ, τα τοποθετούμε στον αναδευτήρα και θέτουμε γύρω στα 17 ml αμμωνία, όση απαιτείται για να αποκτήσει το διάλυμα pH περίπου ίσο με 10 (βασικό διάλυμα). Καταλήγουμε σε ένα διάλυμα με διαυγές χρώμα. Ταυτόχρονα στο  $\text{WO}_3$  θα προστεθούν εξίσου απεσταγμένο νερό και αμμωνία για τη διάλυσή του. Χαρακτηρίζεται ως μια αρκετά δύσκολη διάσπαση, έτσι τελικά προστέθηκαν περίπου 123 ml αμμωνία. Παράλληλα προσθέτουμε στο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  απεσταγμένο νερό (περίπου 10 ml) και 9 ml νιτρικό οξύ. Βάζουμε περίπου 3 ml αμμωνία και το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές. Στη συνέχεια προσθέτουμε το κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται συσσωματώματα. Για την διάλυσή τους προσθέτουμε λίγες σταγόνες αμμωνίας. Στο παραπάνω διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , προσθέτουμε σταγόνα – σταγόνα το διάλυμα του  $\text{MoO}_3$  και το  $\text{WO}_3$ . Το αφήνουμε στους 250 °C για μία ώρα και 30 λεπτά περίπου, με ανάδευση στο 3.

Μόλις το διάλυμα αποκτήσει ρευστώδη μορφή, αφαιρούμε τον μαγνήτη και συνεχίζουμε την ανάδευση με μία γυάλινη ράβδο. Σε χρονικό διάστημα 20 λεπτών, το διάλυμα αλλάζει μορφή. Γίνεται μαύρο κολλώδες ρευστό. Συνεχίζοντας την ανάδευση καταλήγουμε σε μια μαύρη σκόνη. Το τελικό προϊόν ζυγίζει περίπου 115.6879 g.

### 3.2 Έψηση υλικών – απώλειες προϊόντος

Αφού παρασκευαστεί το υλικό με την μέθοδο κιτρικών συμπλόκων, θα θερμανθεί ώστε να απομακρυνθεί το εναπομείναν νερό από την δομή του. Χρησιμοποιούμε τον φούρνο της εταιρείας SHIMADEN CO. LTD και πιο συγκεκριμένα το μοντέλο FP21F~1BE AUG~1998.

Θα τοποθετήσουμε σε πορσελάνινα δοχεία το υλικό, τα οποία αντέχουν σε θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δείγματα θα θερμανθούν ξεκινώντας με ρυθμό 1 °C/ λεπτό έως τους 200 °C, θα παραμείνουν σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 λεπτά. Συνεχίζοντας θα συνεχίσει η άνοδος της θερμοκρασίας ως τους 400 °C με τον ίδιο ρυθμό 1 °C/ λεπτό και θα παραμείνουν άλλη μισή ώρα σε αυτή τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια θα την ανεβάσουμε ως τους 900 °C με διπλάσιο ρυθμό 2 °C/ λεπτό. Παραμένουν τα δείγματα σε αυτή τη θερμοκρασία για χρονικό διάστημα 240 λεπτών. Σε αυτό το στάδιο συμβαίνει ουσιαστικά η έψηση. Έπειτα η θερμοκρασία πέφτει με σταθερό ρυθμό 2 °C/ λεπτό έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου (**πιν.1**). Τα δείγματα χάνουν μεγάλο ποσοστό του όγκου τους, εξ' αιτίας της μείωσης του πορώδους με την απώλεια νερού στο εσωτερικό της δομής τους.

Βήμα	T (°C)	Πορεία	Αιτία
1	200 °C	Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 1°C/λεπτό	Ομαλή άνοδος θερμοκρασίας
2	200 °C	Παραμονή 30 λεπτά	Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων
3	400 °C	Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 1°C/λεπτό	
4	400 °C	Παραμονή 30 λεπτά	Ομαλή άνοδος θερμοκρασίας
5	900 °C	Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 2°C/λεπτό	
6	900 °C	Παραμονή 240 λεπτά	
7	20 °C	Πτώση θερμοκρασίας με ρυθμό 2°C/λεπτό	Ομαλή πτώση θερμοκρασίας

Πίνακας 1: Το πρόγραμμα του φούρνου με τα στάδια της πορείας της έψησης.

Θα έπρεπε να καταλήγουμε σε τελική ποσότητα προϊόντων 5g, βάσει των στοιχειομετρικών αναλογιών στις αρχικές ποσότητες. Στις περιπτώσεις των  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$  και  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$  δεν ισχύει αυτό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα συγκεκριμένα υλικά είχε προστεθεί υψηλό ποσοστό αμμωνίας. Κατά τη θέρμανση για την παρασκευή του υλικού, με την απελευθέρωση των νιτρικών ριζών, το υλικό φούσκωσε, υπερχείλισε από το ποτήρι ζέσεως και αναφλέχθηκε. Τα τελικά προϊόντα αυτών αντιστοιχούν σε ποσότητες 3.4589g, 4.6879g και 4.985g. Στην ακόλουθη εικόνα φαίνονται μερικά εκ των παρασκευασμένων υλικών.



Εικόνα 138: Τελικό προϊόν των  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$  και  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ , μετά από έψηση.





Εικόνα 149: Η αρχή της διόγκωσης στο παραχθέν  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  κατά την παραγωγή του (δεξιά), ομαλή διεξαγωγή παρασκευής  $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  (αριστερά).



Εικόνα 20: Διόγκωση και τελικά απώλεια  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

### 3.3 Χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση της περίθλασης των ακτίνων X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν τυχαία τον Νοέμβρη του 1895 από τον γερμανό καθηγητή Wilhelm Conrad Röntgen (Ραίντγκεν, 1845-1923), στο πανεπιστήμιο Wuerzburg (Franken). Την ώρα που εκτελούσε πειράματα για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης, δουλεύοντας με πολύ υψηλές τάσεις (30-50 kV), ο ερευνητής παρατήρησε ότι ένα χαρτί καλυμμένο με φθορίζον υλικό έλαμπε όση ώρα λειτουργούσε ο καθοδικός σωλήνας, ακόμα και όταν το χαρτί αυτό μεταφερόταν σε διπλανή αίθουσα. Κάποια στιγμή ο Röntgen είδε να απεικονίζεται στη φθορίζουσα οθόνη το χέρι του, όπου τα οστά απορροφούσαν περισσότερο την ακτινοβολία απ' ό,τι ο περιβάλλον ιστός. Αυτή η (άγνωστη) ακτινοβολία ονομάστηκε καταρχήν X, και μετά το θάνατο του ερευνητή, ακτινοβολία Röntgen. Αμέσως μετά την ανακάλυψη, οι ερευνητές της δομής της ύλης συνειδητοποίησαν ότι, με τις ακτίνες X, διέθεταν ένα εξαιρετικό μέσο για τη μετατροπή του αέρα σε σώμα ηλεκτρικά αγωγίμο, ασύγκριτα ανώτερο από οποιοδήποτε ανάλογο του παρελθόντος (9). Έτσι περίπου είκοσι χρόνια μετά οι ακτίνες X χρησιμοποιήθηκαν για να ερευνηθεί η διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό των μετάλλων.

Φτάνοντας στην εποχή μας, χρησιμοποιούμε την περίθλαση των ακτίνων X, για να διαχωρίσουμε διάφορα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά για το υλικό της μελέτης. Η περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους, οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα, αποτελεί την κυριότερη μέθοδο έρευνας του φάσματος. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμο με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου (9). Έτσι οι περιθλώμενες ακτίνες πρέπει να υπακούουν στο νόμο του Bragg:

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

όπου: n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

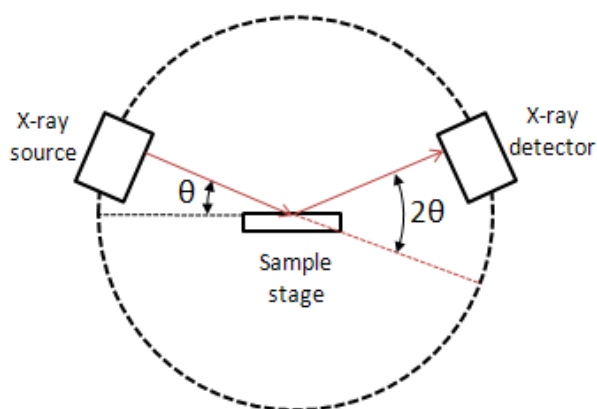
Η βασικότερη βιομηχανική και εργαστηριακή (ερευνητική) χρήση της περίθλασης των ακτίνων X είναι μέσω της τεχνικής της μεθόδου κόνεως. Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, παίρνουμε το φάσμα περίθλασης του υπό εξέταση υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και ταυτοποιείται ποιοτικά (η δομή του υλικού), αλλά και ποσοτικά (η περιεκτικότητα κάθε φάσης του υλικού). Δεν κρίνεται απαραίτητο το δείγμα να βρίσκεται σε μορφή σκόνης, αλλά οι κόκκοι που το αποτελούν πρέπει να είναι μικρού μεγέθους της τάξεων ολίγων μικρών (μm). Τότε μπορούν τα δείγματα να εξεταστούν ως προς τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν. Παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις,

ο προσανατολισμός των κρυστάλλων, η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού, ο βαθμός κρυσταλλικότητας του και η τάση στα μέταλλα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που μετράμε με τους φασματογράφους XRD (X-Ray diffraction).

Από το διάγραμμα των κορυφών που παρουσιάζονται από την περίθλαση της κόνεως εξάγουμε τα παραπάνω συμπεράσματα για το υλικό. Ο οριζόντιος άξονας μας δείχνει το διπλάσιο της γωνίας πρόσπτωσης της ακτίνας X στο δείγμα μας και ο κατακόρυφος τον λογάριθμο της έντασης.

### 3.3.1. Η εφαρμογή του XRD στα παραχθέντα LAMOX

Στα παραχθέντα δείγματα διεξήχθησαν στοιχειακές αναλύσεις με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X. Για αυτές χρησιμοποιήθηκε το όργανο D8 Advance Twin- Twin (εικ.10), το οποίο περιλαμβάνει σωλήνα χαλκού με άνοιγμα 1.5418 Å. Το όργανο είναι φορτισμένο στα 40 kV και στα 40<sup>-3</sup> A. Κατά την εκπομπή της ακτινοβολίας παράγονται 1600 W. Η λυχνία έχει άνοιγμα 0.881 mm και ο ανιχνευτής 0.681 mm (εικ.9).



Εικόνα 21: Τοποθέτηση δείγματος μέσα στο μηχάνημα XRD. Το άνοιγμα της λυχνίας είναι γωνίας  $\theta$ , ενώ αυτό του ανιχνευτή είναι διπλάσιο.

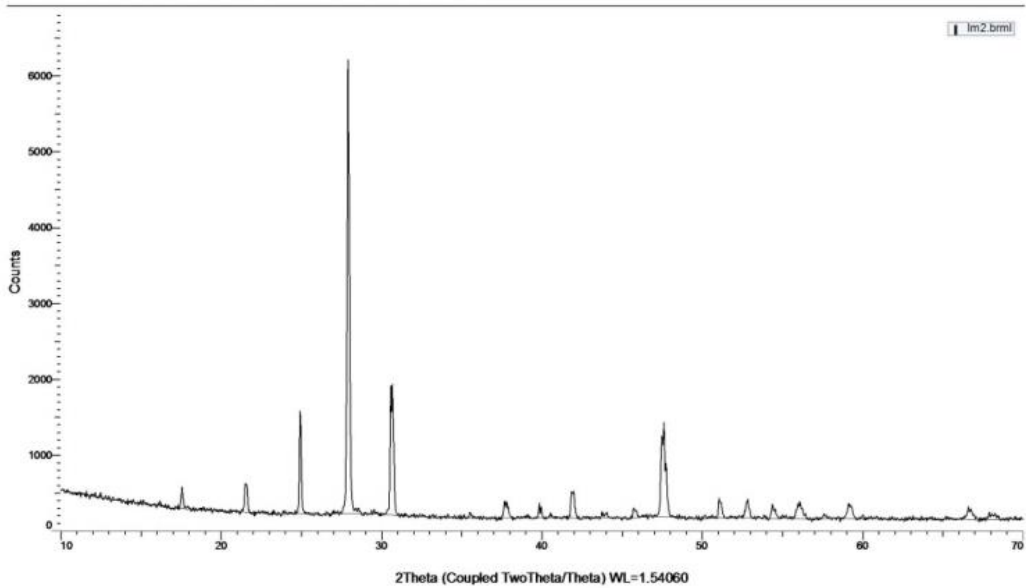
Για όλα τα δείγματα ακολουθήθηκε βήμα 0.04 και περίθλαση σε γωνίες  $2\theta$  από 10-70°. Στην έναρξη της καταγραφής παρατηρείται μια καμπύλη ανοιχτή σαν καταγραφή. Αυτή αντιπροσωπεύει τον θόρυβο από το μηχάνημα και αντιστοιχί σε άμορφη κατάσταση.



Εικόνα 22: Το όργανο XRD μοντέλου D8 Advance Twin - twin.

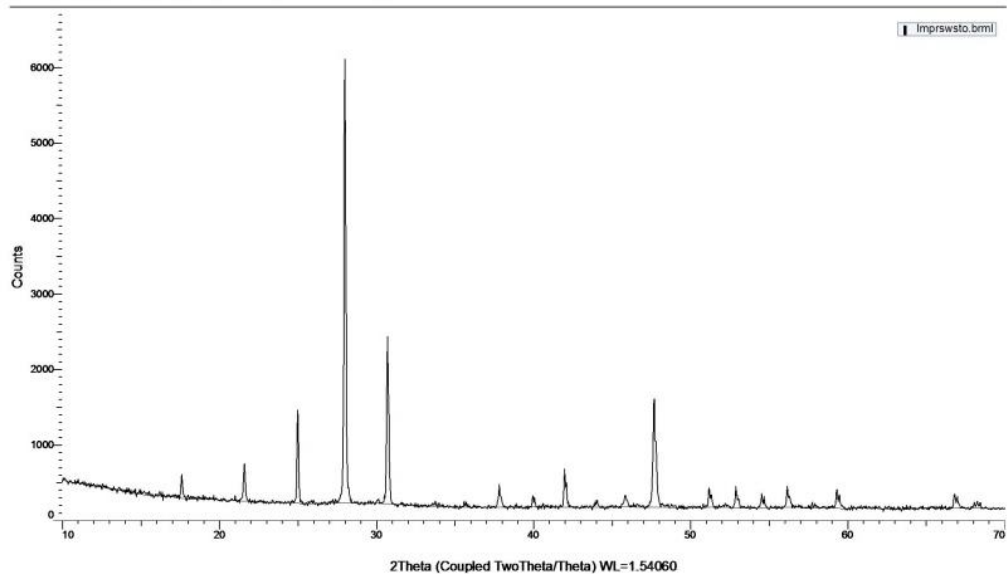
Στις επόμενες εικόνες φαίνονται τα διαγράμματα για κάθε μία από τις ουσίες που παρασκευάσαμε.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



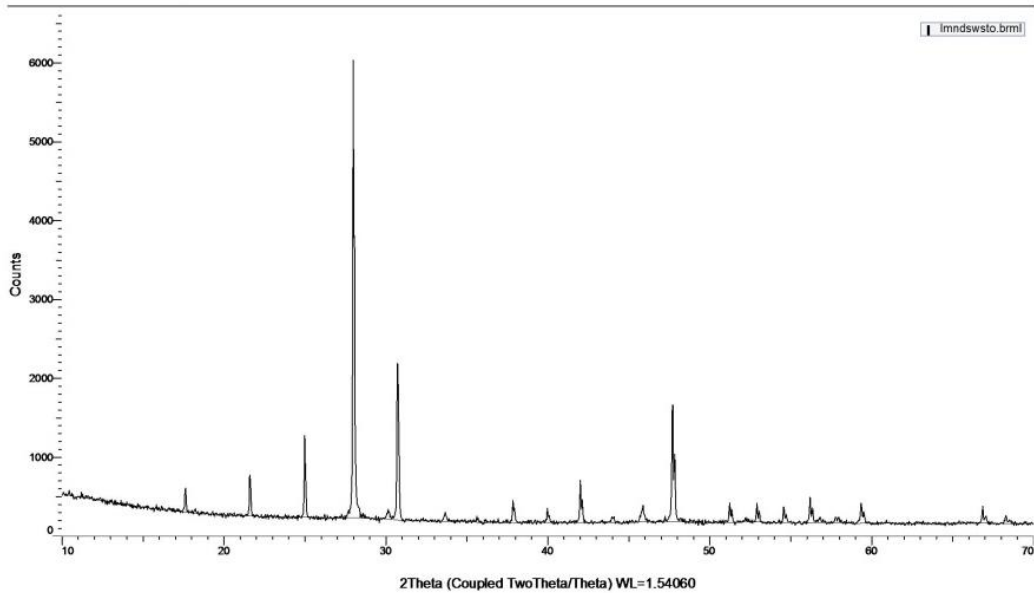
Εικόνα 23: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



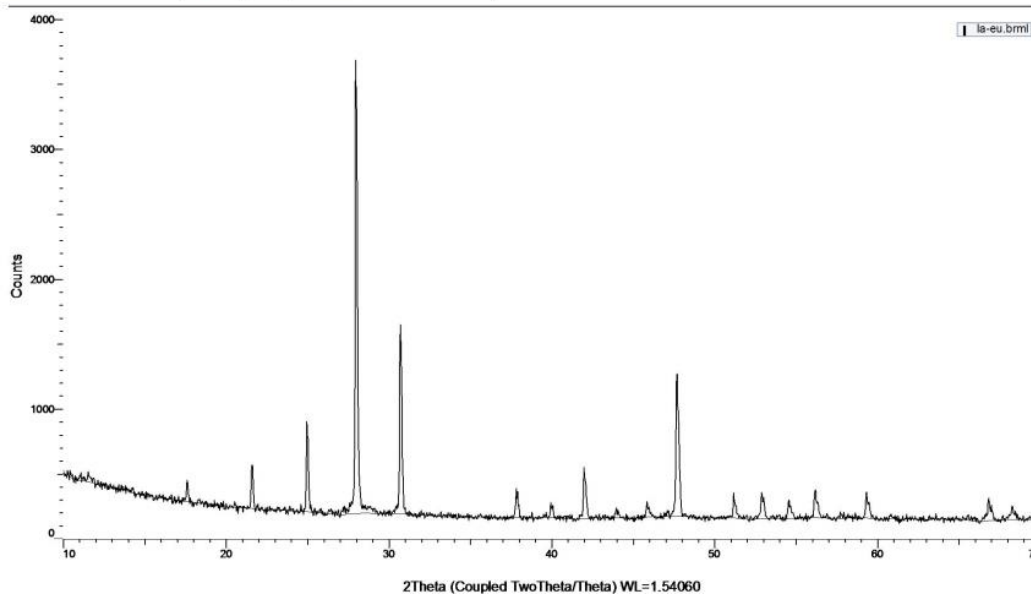
Εικόνα 24: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο La<sub>1.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



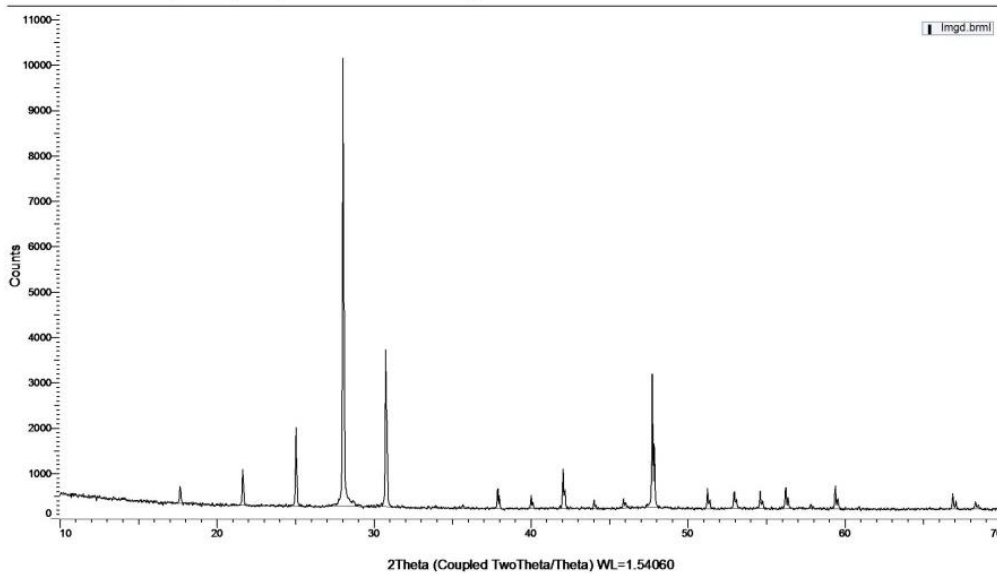
Εικόνα 25: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο La<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Εικόνα 15: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο δείγμα La<sub>1.3</sub>Eu<sub>0.3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Εικόνα 27: Διάγραμμα φασματοσκοπίας XRD στο δείγμα La<sub>1.3</sub>Gd<sub>0.3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

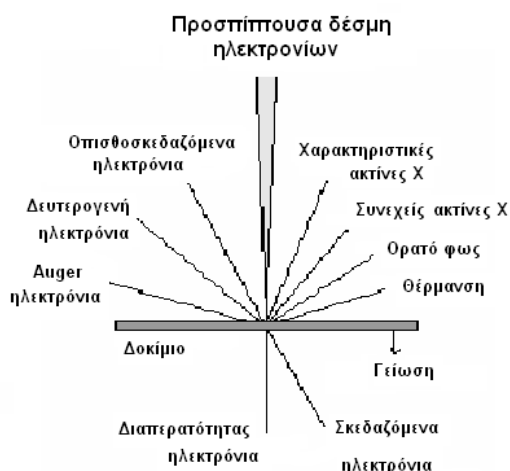
### 3.4 SEM – EDAX

Το μηχάνημα SEM (Scanning Electron Microscope), όπως προδίδει και η ονομασία του, πραγματοποιεί ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων με ακτίνες X αποτελεί μια από τις πιο σύγχρονες μεθόδους για την ανάλυση της μικροδομής σε πολλές κατηγορίες υλικών.

Με αυτό μπορούμε να μελετήσουμε ουσιαστικά την επιφάνεια των υλικών. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίζουμε την υφή τους : το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων που τα αποτελούν, την εμφάνιση ασυνεχειών στην επιφάνεια, την κοκκομετρία, ή την κρυσταλλικότητα του υλικού, καθώς και τη χημική σύσταση της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής μεθόδου της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων – X (Energy Dispersive Spectroscopy).

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται στον χαρακτηρισμό της επιφάνειας, λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως 1000 x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2  $\mu\text{m}$ . Τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής τους φύσης, μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος δημιουργείται από δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη αυτή έχει διάμετρο τουλάχιστον 5 nm και προκαλεί είτε δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια (εκπέμπονται από το δείγμα λόγω της πρόσπτωσης της ηλεκτρονικής δέσμης), είτε οπισθοσκεδαζόμενα (backscatter) ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης, τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνίες σκέδασης μεταξύ 90° και 180°). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια (10–50 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού. Παρέχουν πληροφορίες για το ανάγλυφο, αλλά και για τη σχετική σύσταση του δείγματος, καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται (26), (εικ.28).

Ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης λαμβάνουν χώρα ορισμένες διεργασίες. Αρχικά το φορτίο των ηλεκτρονίων συγκεντρώνεται στο δείγμα (φόρτιση - charging). Για να αποφευχθεί αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης. Τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά (όσο μεγαλώνει η γωνία, τόσο λιγότερη ενέργεια χάνεται), ή ανελαστικά (όσο μικραίνει η γωνία, αυξάνεται η απώλεια ενέργειας). Τελικά καταλήγουμε σε θέρμανση του δείγματος.



Εικόνα 28: Τα φαινόμενα κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος.

Για τους σκοπούς της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα SEM μοντέλου Quanta 200, της εταιρείας FEI. Το μηχάνημα αυτό είναι συζευγμένο με αναλυτή ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (Electron Dispersive X-ray Analysis). Ανήκει λοιπόν στην κατηγορία SEM με προσαρμοσμένη την τεχνική EDAX, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση των χημικών συστατικών σε ένα υλικό υπό SEM (στοιχειακή ανάλυση).

Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει τις ακτίνες X που παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα. Στη συνέχεια αποτυπώνει σε δυαδικό ποσοτικό διάγραμμα την κατανομή των διαφόρων χημικών στοιχείων που συνιστούν το δείγμα. Ανάλογα με το ποσοστό του κάθε στοιχείου παρουσιάζονται υψηλές ή χαμηλές και δευτερεύουσες κορυφές. Υπάρχουν καταγεγραμμένες σε αρχείο οι κορυφές κάθε στοιχείου, οπότε επεξεργαζόμενοι τα δεδομένα των ακτίνων λαμβάνουμε για το ποσοστό του κάθε στοιχείου στις συστάσεις των υλικών μας. Τα SEM - EDAX χρησιμοποιούνται συνήθως όχι μόνο για την απόκτηση των μορφολογικών πληροφοριών στην επιφάνεια του δείγματος, αλλά και για την ταυτοποίηση της χημικής σύνθεσής της.



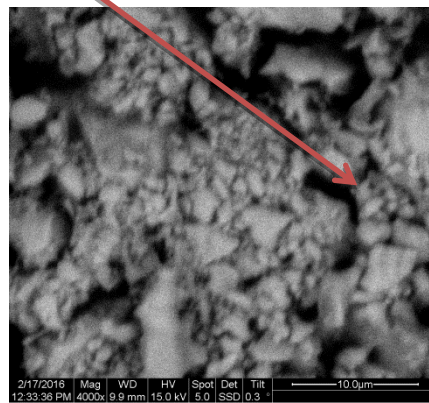
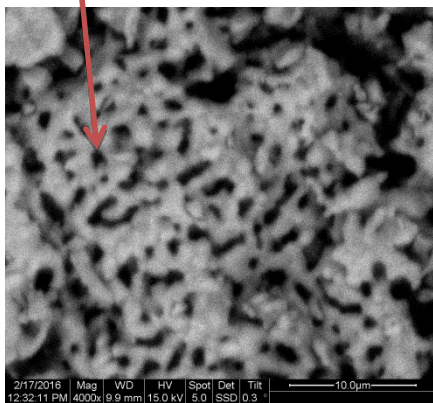
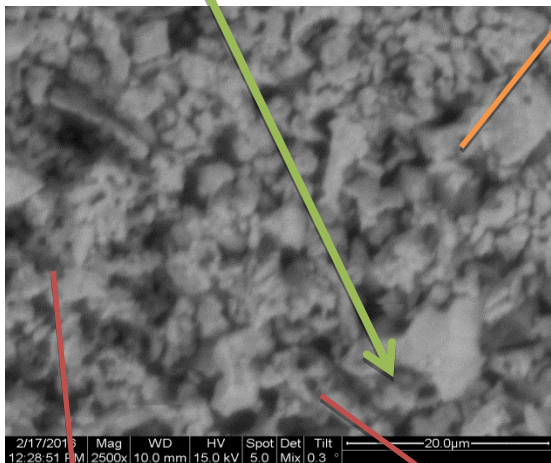
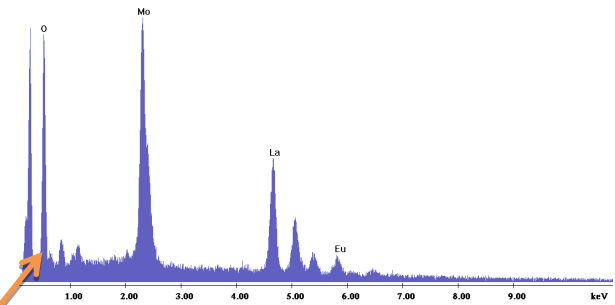
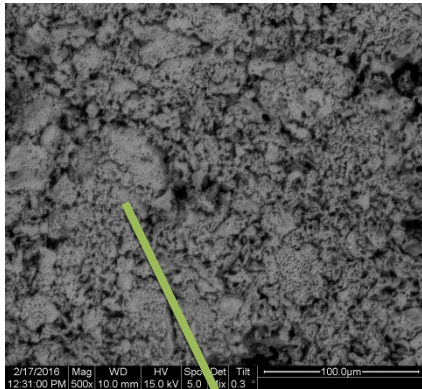


Εικόνα 29: Εικόνα του οργάνου SEM-EDAX Quanta 200.

### 3.4.1. Η χρήση του μηχανήματος SEM στα παραχθέντα LAMOX

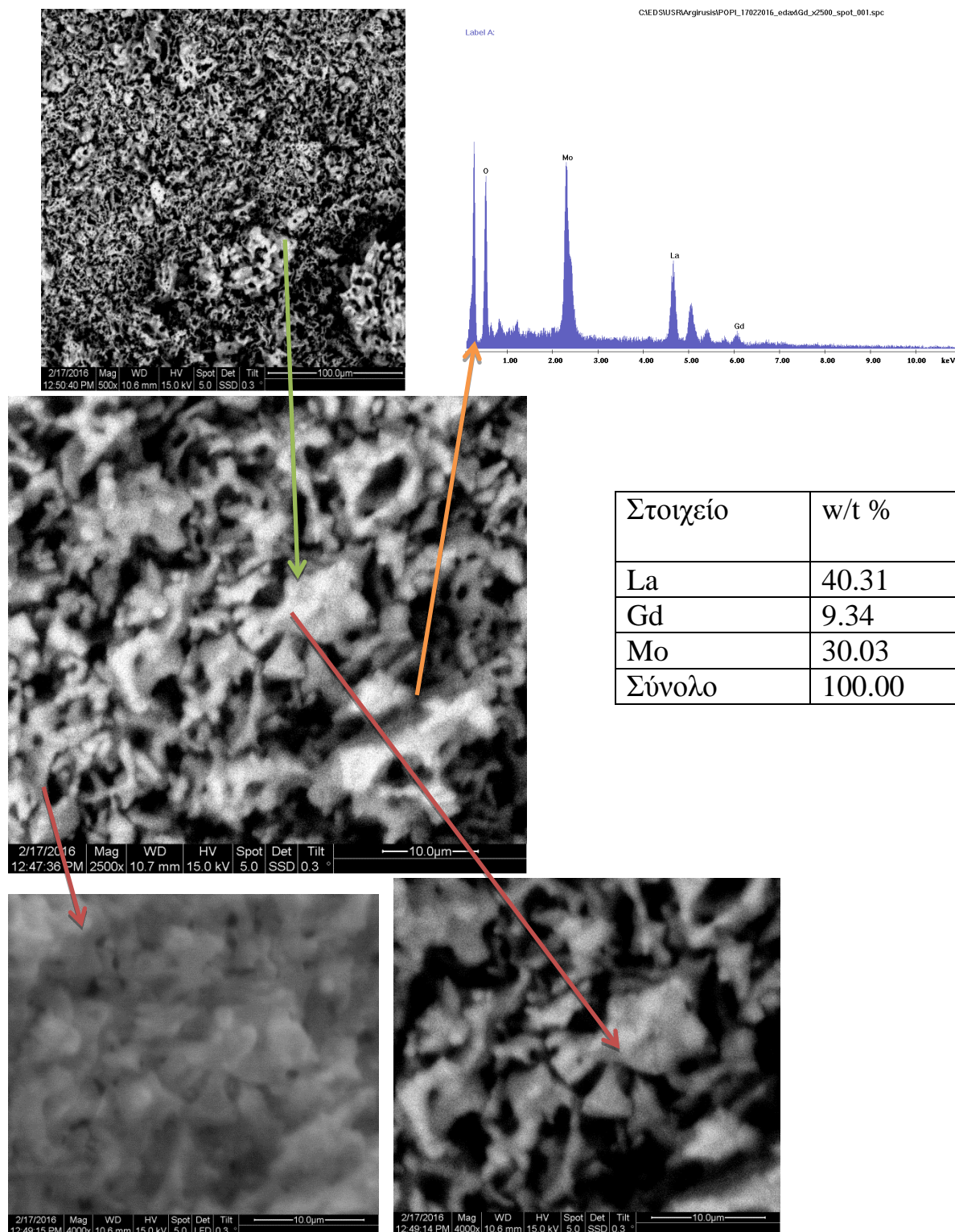
Χρησιμοποιήσαμε το συγκεκριμένο μηχάνημα για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών των έξι υλικών που παρασκευάσαμε. Για κάθε μία από τις ενώσεις  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  και  $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , πάρθηκαν φωτογραφίες από την ηλεκτρονική σάρωση σε μακροσκοπική κλίμακα (x 500 μεγέθυνση) και σε μικροσκοπική κλίμακα με μικρότερη (x 2500) και μεγαλύτερη (x 4000) μεγέθυνση. Στοχεύοντας σε ορισμένο σημείο στη μεγέθυνση x 2500, σε κάθε δείγμα, λαμβάνουμε την ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση αυτού (φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες).

Label A:

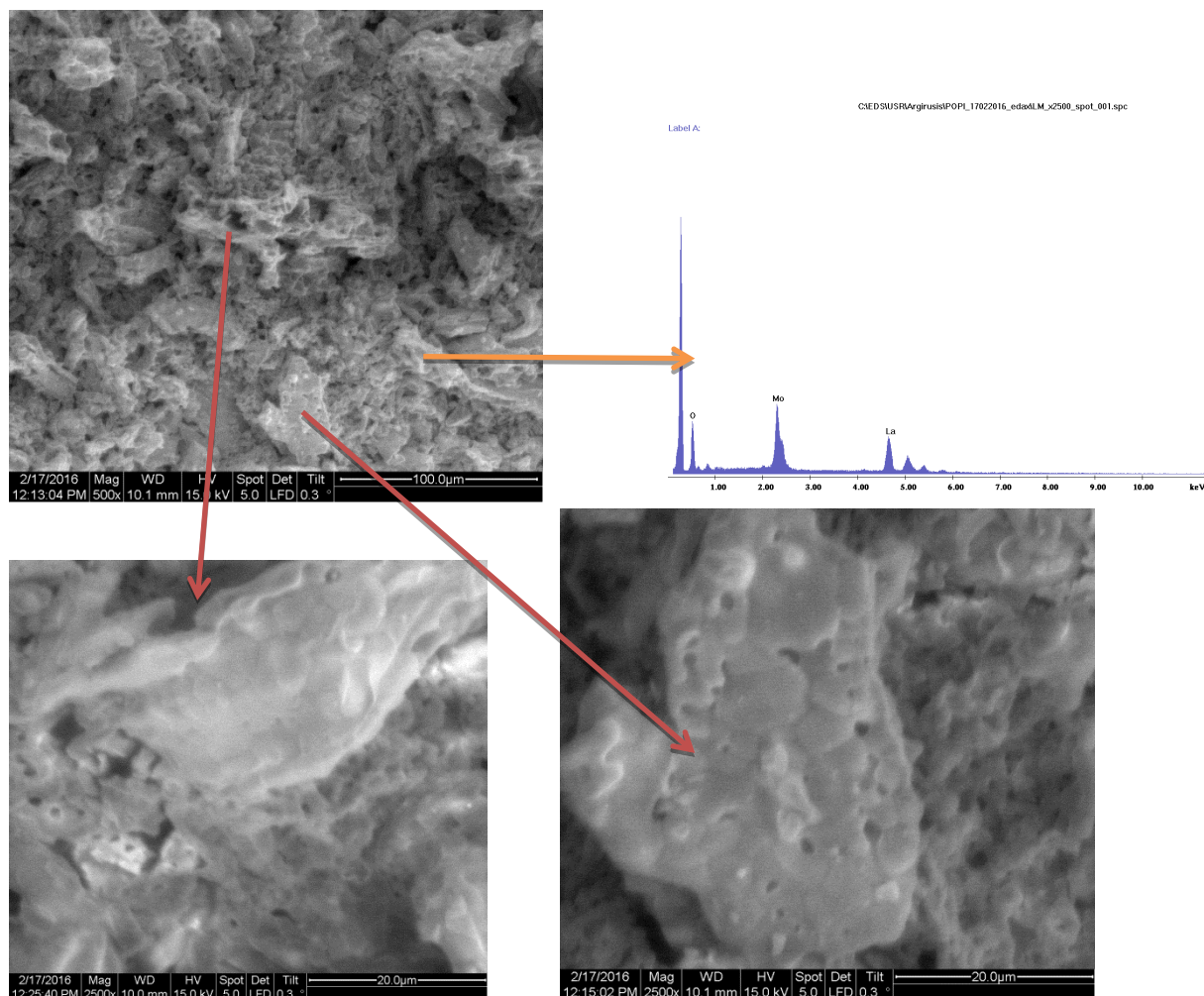


Στοιχείο	w/t %	Atomic percent %
La	41.03	32.50
Eu	8.66	17.50
Mo	29.36	50.00
Σύνολο	100.00	100.00

Εικόνα 30: Εικόνες στο SEM από το  $\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα  $\times 2500$  και στις δύο τελευταίες  $\times 4000$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα.

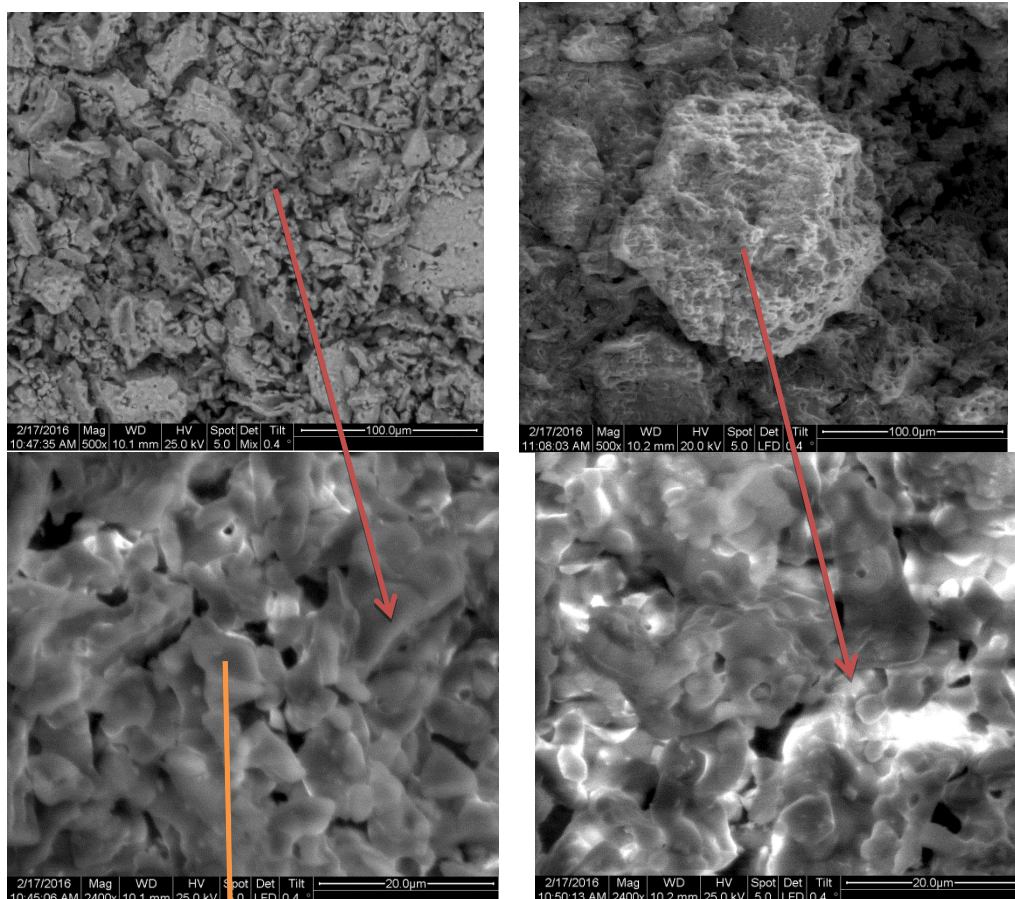


Εικόνα 316: Εικόνες στο SEM από το La<sub>1.3</sub>Gd<sub>0.3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα x2500 και στις δύο τελευταίες x4000. Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα.

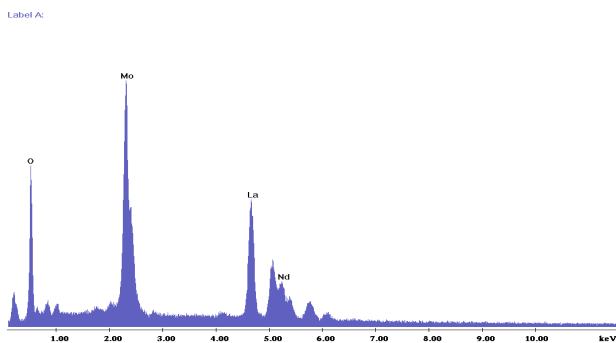


Εικόνα 32: Εικόνες στο SEM από το La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Στην άνω φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στη δεύτερη η κλίμακα x2500. Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Στοιχείο	w/t %	Atomic percent %
La	51.47	50.00
Mo	31.07	50.00
Σύνολο	100.00	100.00

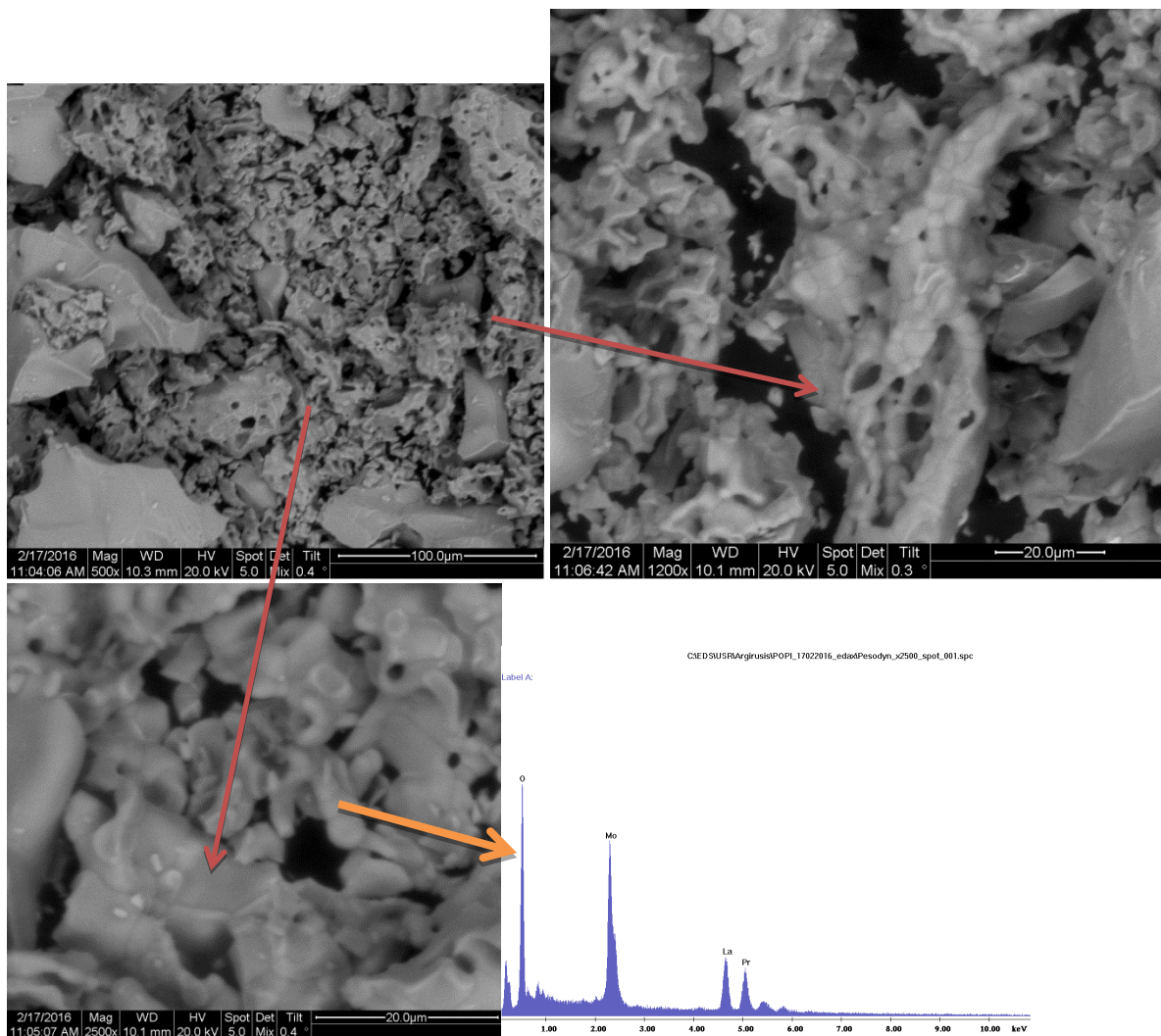


CAED3USR\Argiris\IPOP\17022016\_edax\Neodym\_x2500\_spot\_001.spc



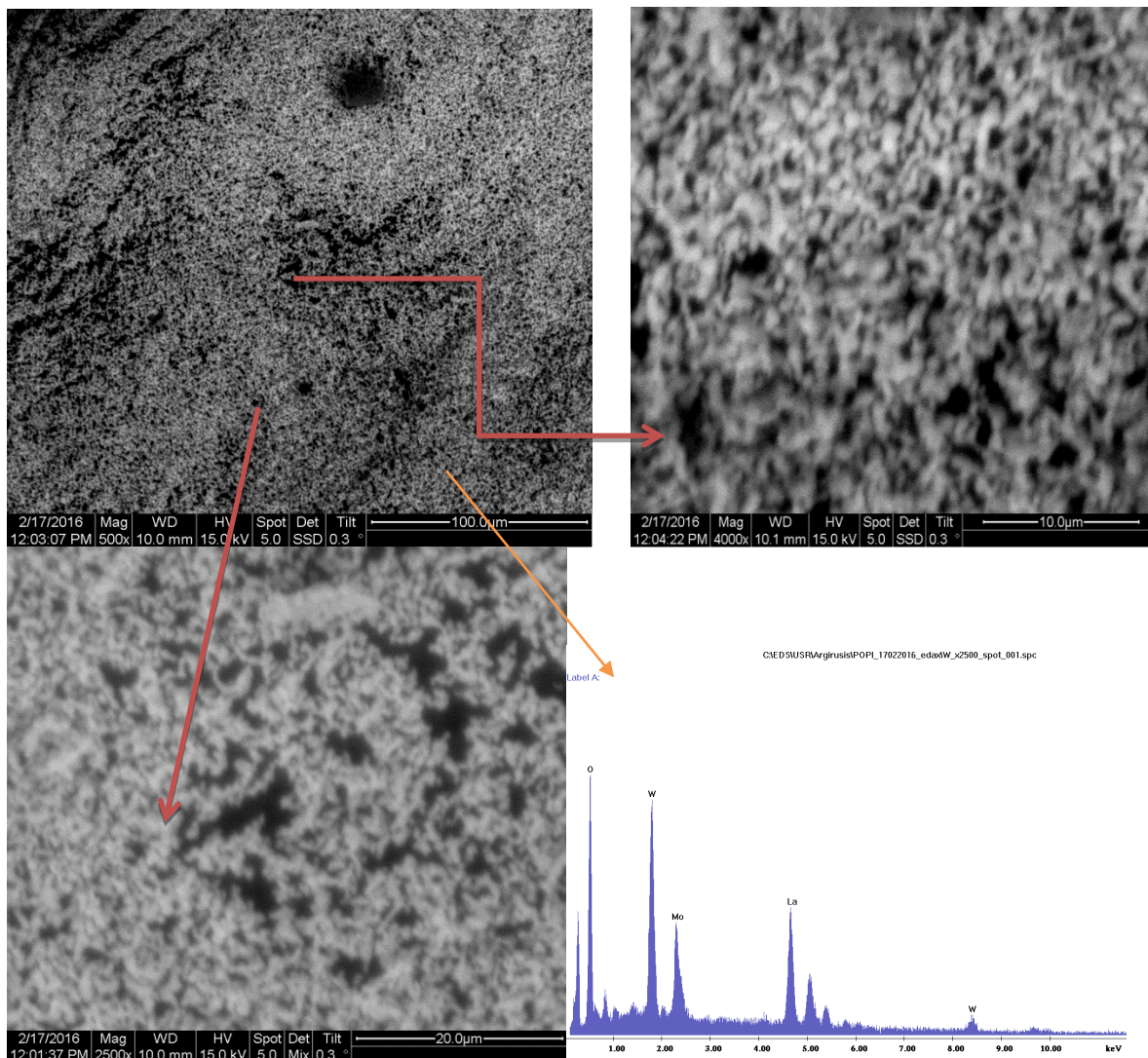
Στοιχείο	w/t %	Atomic percent %
La	34.87	37.50
Nd	12.58	12.50
Mo	30.41	50.00
Σύνολο	100.00	100.00

Εικόνα 17: Εικόνες στο SEM από το  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στις άνω φωτογραφίες φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα, ενώ στις κάτω η κλίμακα x2500. Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον ανώτερο πίνακα.



Εικόνα 34: Εικόνες στο SEM από το  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Στη πάνω αριστερή φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα ( $\times 500$ ), ενώ στην άνω δεξιά η κλίμακα  $\times 1200$  και στην κάτω αριστερά η μεγέθυνση  $\times 2500$ . Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον επόμενο πίνακα.

Στοιχείο	w/t %	Atomic percent %
La	31.88	37.50
Pr	9.75	12.50
Mo	28.84	50.00
Σύνολο	100.00	100.00



Εικόνα 35: Εικόνες στο SEM από το La<sub>2</sub>MoWO<sub>9</sub>. Στη πάνω αριστερή φωτογραφία φαίνεται η μακροσκοπική κλίμακα (x500), ενώ στην άνω δεξιά η κλίμακα x2500 και στην κάτω αριστερά η μεγέθυνση x4000. Το διάγραμμα της στοιχειακή ανάλυσης και τα ποσοστά κάθε στοιχείου φαίνονται στον διπλανό πίνακα.

Στοιχείο	w/t %	Atomic percent %
La	37.29	50.00
Mo	11.66	25.00
W	32.99	25.00
Σύνολο	100.00	100.00

# **4. ΣΧΟΛΙΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



## 4.1. Σχολιασμός και συμπεράσματα διαδικασιών

Παίρνοντας τα στοιχεία από την περίθλαση ακτίνων-Χ και από τη μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης, μπορούμε να συγκρίνουμε την μορφολογία της επιφάνειας και τη στοιχειακή ανάλυση, καθώς και την κρυσταλλικότητα στις υποκαταστάσεις που πραγματοποιήθηκαν.

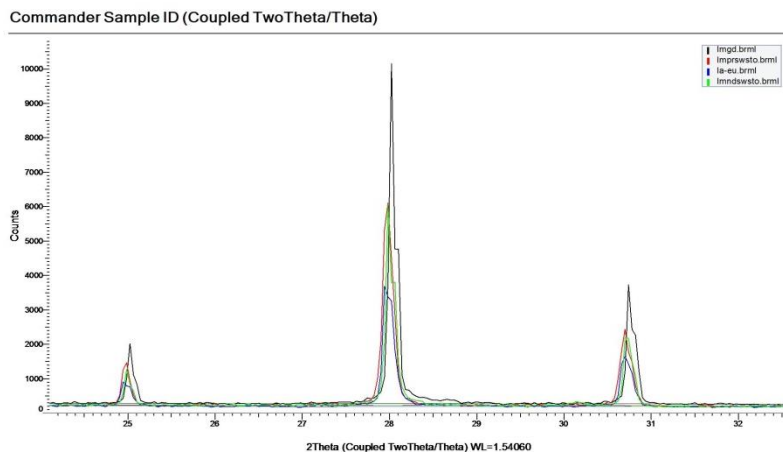
### 4.1.1. Αποτελέσματα XRD

Ξεκινώντας με το βασικό δείγμα της οικογένειας LAMOX,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , παρατηρούμε ότι οι κορυφές κρυσταλλικότητας (εικ.32) συμφωνούν με τα αποτελέσματα από παλαιότερες δημοσιεύσεις. Περίπου στις  $26^\circ$  παρατηρείται η πρώτη καμπύλη κρυσταλλικής φάσης.

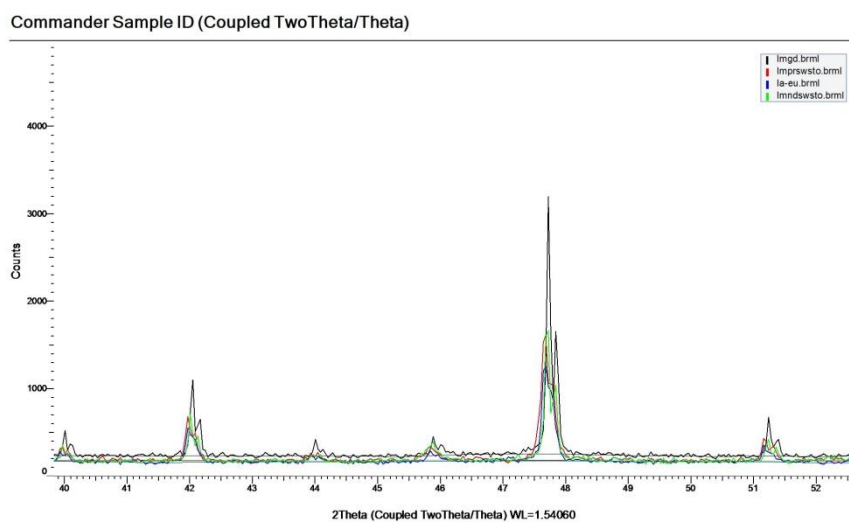
Αντίστοιχα οι κορυφές από το  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$  (εικ.34) μας δείχνουν κρυσταλλικότητα σε παρόμοιες μοίρες  $28^\circ$ . Δείχνοντας μας ότι η υποκατάσταση του Pr στο La δεν επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του κρυστάλλου.

Περνώντας στο  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$  (εικ.33) βλέπουμε την πρώτη υψηλή κορυφή σε αντίστοιχη γωνία, γεγονός που υποδεικνύει παρόμοια κρυσταλλικότητα με τα προαναφερθέντα υλικά. Προχωρώντας στην γραφική απεικόνιση του επόμενου δείγματος (εικ.31)  $\text{La}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  παρατηρούμε ανάλογες κορυφές με μέγιστη κορυφή στις  $28^\circ$ . Αντίστοιχα το  $\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  παρουσιάζει επίσης κορυφές σε κοντινές μοίρες, με μέγιστη περίπου στις  $28^\circ$ .

Η μικρή μετατόπιση των κορυφών της κρυσταλλικής φάσης οφείλεται ενδεχομένως σε μικρότερη ποσότητα σκόνης του δείγματος στον δειγματοφορέα, ή σε λανθασμένη τοποθέτηση αυτής. Από το επόμενο συγκριτικό διάγραμμα των LAMOX, στους οποίους έγινε υποκατάσταση του La με άλλα στοιχεία, φαίνεται καθαρά η παρουσία κρυσταλλικότητας σε ίδιες περιοχές γωνιών για όλα τα δείγματα. Εξετάζοντας το διαχωρισμό που συμβαίνει στις περισσότερες κορυφές διάθλασης, διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μια ελαφριά μονοκλινή παραμόρφωση. Το δεδομένο αυτό δεν παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος με το βολφράμιο. Κοιτώντας εύρος των «καμπάνων» στις θέσεις όπου υπάρχει κρυσταλλικότητα, εξάγουμε συμπεράσματα για το μέγεθος των κόκκων στην επιφάνεια των υλικών. Εν προκειμένω η υποκατάσταση του λανθανίου με το γαδολίνιο φαίνεται να προκαλεί την εμφάνιση μεγαλύτερων κρυστάλλων στην επιφάνεια (εικ.35).



α.



β.

Εικόνα 36 α,β: Σύγκριση των διαγραμμάτων από το XRD σε όλα τα παραχθέντα δείγματα.

### 3.1.2 Αποτελέσματα SEM – EDAX

Από το όργανο SEM – EDAX λαμβάνουμε εικόνες του δείγματος σε μακροσκοπική κλίμακα και από μικροσκοπική κλίμακα.

Ξεκινώντας με το υλικό  $\text{La}_{1,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , όπως φαίνεται στην εικόνα, χαρακτηρίζεται ως αρκετά λεπτόκοκκο, εμφανίζοντας κόκκους μεγέθους 20  $\mu\text{m}$ . Παρουσιάζουν αρκετά κενά. Εμφανίζονται πολλές οπές πάνω στους κόκκους, οι οποίοι ενδεχομένως οφείλονται στην αποβολή του υδάτινου στοιχείου από τη δομή του. Έτσι λαμβάνονται δύο φωτογραφίες στην μεγάλη μεγέθυνση x4000, εστιασμένες πάνω σε μια άμορφη περιοχή και σε έναν κόκκο από την διερρηγμένη περιοχή.

Αντίστοιχα στο  $\text{La}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  έχουμε πιο λεπτόκοκκο υλικό, με περισσότερες οπές. Το υλικό έχει ιδιαίτερα κατακερματισμένη επιφάνεια και το μέγεθος των κόκκων του δεν ξεπερνάει τα 10  $\mu\text{m}$ . Υπάρχουν περιοχές της επιφάνειας με μορφή γυαλιού (αμόρφου υλικού). Εδώ επίσης εστιάζουμε με μεγάλη μεγέθυνση  $\times 4000$  πάνω σε μια άμορφη περιοχή και σε έναν κόκκο από την διερρηγμένη περιοχή.

Συνεχίζοντας με το  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ , αντικρίζουμε την πιο λεπτόκοκκη δομή ανάμεσα στα δείγματά μας. Παρουσιάζει συσσωματώματα κόκκων με κενά μικρού μεγέθους σε όλη την επιφάνειά του. Είναι πλήρως κατακερματισμένο, χωρίς συνάφεια. Λαμβάνουμε και τις τρεις μεγεθύνσεις ( $\times 500$ ,  $\times 2500$  και  $\times 4000$ ), ώστε να προσδιορίσουμε το μικρό μέγεθος των κόκκων (περίπου 2 - 5  $\mu\text{m}$ ). Είναι το δείγμα με την καλύτερη συνάφεια. Όπως είναι εμφανές και από το χαρακτηρισμό του XRD δεν παρουσιάζει τη φάση του  $\alpha$ -πολυμόρφου, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματά μας.

Αντίθετα το  $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , μπορεί να χαρακτηριστεί εύστοχα ως το πιο αδρόκοκκο ανάμεσα στα παραχθέντα δείγματα (μέγεθος κόκκων ως 150  $\mu\text{m}$ ). Εμφανίζει τις πιο μεγάλες οπές. Ουσιαστικά είναι οπές σε πολύ μικρή απόσταση που φαίνονται ως ενωμένες.

Το  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$  εμφανίζει μια σχετικά συμπαγή δομή, παρουσιάζει κάποια κενά, αλλά έχει εντελώς διαφορετική υφή από τα  $\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$  και  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$ . Η υαλώδης κατάσταση απουσιάζει και οι κόκκοι εμφανίζουν μεγέθη μεγαλύτερα από τα προαναφερθέντα δείγματα. Για το λόγο αυτό δεν απαιτήθηκε η υψηλή μεγέθυνση.

Στη σειρά βρίσκεται το  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , το οποίο παρουσιάζει μεγάλους κόκκους στην πλειοψηφία των κόκκων (μέγεθος μεγαλύτερο των 20 $\mu\text{m}$ ). Φαίνονται πολλές οπές πάνω σε αυτούς. Δεν απαιτήθηκε η υψηλή μεγέθυνση για την περιγραφή τους. Εστίαση έγινε τόσο στον κόκκο, όσο και στην περιοχή κοντά σε μία οπή.

Στοχεύοντας σε ένα σημείο πάνω σε κόκκο της επιφάνειας κάθε δείγματος, παίρνουμε τη σύσταση της επιφάνειας σε αυτό το σημείο. Στον επόμενο πίνακα (**πιν.2**) φαίνεται για κάθε δείγμα το ποσοστό κάθε στοιχείου στη σύστασή του.

**Πίνακας 2: Σύγκριση των ποσοστών κάθε στοιχείου σε όλα τα παραχθέντα δείγματα.**

LAMOX	Ποσοστά στοιχείου w/t%							
	La	Nd	Pr	Gd	Eu	Mo	W	O
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	51.5					31		17.5
$\text{La}_2\text{MoWO}_9$	37.3					11.7	33	18.1
$\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$	31.9		9.8			28.9		29.5
$\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_2\text{O}_9$	34.9	12.6				30.4		22.1
$\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$	21				8.7	29.4		21
$\text{La}_{1.3}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$	40.3			9.3		30		20.3

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνουμε ότι σε κάθε τελικό προϊόν, το ποσοστό κάθε στοιχείου που περιέχεται, επαληθεύει την στοιχειομετρική αναλογία στις αρχικές ουσίες που

συμμετείχαν. Το γεγονός αυτό, φαίνεται και από τα διαγράμματα που λήφθηκαν από το SEM - EDAX, στα οποία υπάρχουν καμπύλες στις καθορισμένες θέσεις για τα στοιχεία αυτά. Σε ορισμένα φαίνεται ένα μέγιστο σε διαφορετική θέση, το οποίο ανήκει στο στοιχείο του άνθρακα C. Αυτό οφείλεται σε χρήση λίγης ποσότητας προϊόντος στο δειγματοφόρο. Ο άνθρακας είναι συστατικό της κόλλας, οπότε αν υπάρχει κενό στο υλικό αυτός καταγράφεται.

## 4.2 Συμπεράσματα

Οι υποκαταστάσεις του λανθανίου με το πρασεοδύμιο και το νεοδύμιο, δίνουν μια διαφορετική δομή στην επιφάνεια του υλικού, από τις υποκαταστάσεις του γαδολίνιου και του ευρώπιου. Η μορφή του υλικού στην πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει άμορφες περιοχές. Οι οπές είναι μεγαλύτερες, δείχνοντας την μεγαλύτερη απώλεια οξυγόνου, η οποία συνεπάγεται άμεσα τη μείωση της αγωγιμότητας του δείγματος.

Ταυτόχρονα η υποκατάσταση του μολυβδενίου με το βολφράμιο καταλήγει σε δομή πλησιέστερη σε αυτή των υποκαταστάσεων του λανθανίου με το γαδολίνιο και του ευρώπιου. Λιγότερο συμπαγείς δομές, χωρίς την παρουσία άμορφης φάσης. Το υλικό πιθανώς είναι κρυσταλλωμένο σε σύστημα υψηλότερης συμμετρίας από τα προαναφερθέντα. Αναμένονται καλύτερες τιμές ιοντικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα υλικά αυτά, καθώς και διαφορετικές χημικές ιδιότητες.

Τα διαγράμματα από το SEM - EDAX πιστοποιούν την ορθή σύνθεση των παραγόμενων υλικών. Δεν εμφανίζονται στοιχεία, τα οποία δεν περιλαμβάνονται στη χημική σύσταση των αρχικών ουσιών, ώστε να μαρτυρούν κάποια αστοχία κατά τη σύνθεση. Γεγονός που επαληθεύεται από τα ποσοστά κάθε στοιχείου στο τελικό δείγμα.

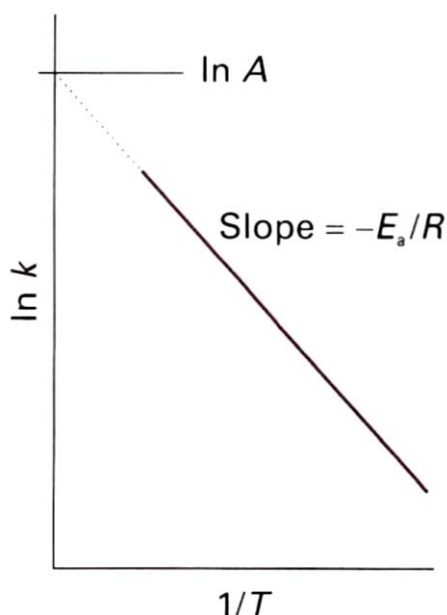
Στο επόμενο στάδιο, αφού έχουμε διερευνήσει τη μορφολογία της σκόνης, την συμπιέζουμε και τη θερμαίνουμε με σταθερή θερμοκρασία στους 1050 °C για 15-10 ώρες, καταλήγοντας σε πελέτα του υλικού με 95 % της θεωρητικής πυκνότητας σε αυτή.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να εξεταστεί η απώλεια βάρους εξ' αιτίας της θερμοκρασίας σε θερμοζυγό, καθώς και η αγωγιμότητα των υλικών. Χρησιμοποιείται η μέθοδος των τεσσάρων σημείων, ώστε να δειχθεί η καταλληλότητά τους ως υλικά ενδιάμεσων θερμοκρασιών και η χρήση τους σε εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας. Πιέζουμε την πελέτα από τη μια πλευρά, τη θερμαίνουμε και αυτή συστέλλεται ή διαστέλλεται. Τα LAMOX θεωρούνται καθαροί ιοντικοί αγωγοί, άγοντας μόνο το οξυγόνο. Μετά μετράμε τη θερμική συμπεριφορά του υλικού. Κάθε θερμικά ενεργοποιημένο φαινόμενο υπακούει την εξίσωση του Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

όπου A: ο προεκθετικός παράγοντας, Ea: η ενέργεια ενεργοποίησης

Με βάση την εξίσωση Arrhenius, η γραφική παράσταση του  $\ln k$  ως προς  $1/T$  είναι μια ευθεία, με το  $\ln A$  να δίνεται από την τεταγμένη του άξονα  $y$  (για  $1/T \rightarrow 0$ ) και το  $-E_a/R$  να προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας. Από το διάγραμμα Arrhenius παίρνουμε την ενέργεια ενεργοποίησης, απαντώντας στο ερώτημα «πόση ενέργεια χρειάζεται για να μετακινηθεί ένα άτομο οξυγόνου»



Εικόνα 18: Διάγραμμα Arrhenius.

Επίσης εξετάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα, μέσω του τύπου για την ειδική αγωγιμότητα:

$$\sigma_e = \frac{S \times L}{D}$$

$$S = \frac{I}{V}, \quad D = d_1 \times d_2$$

όπου  $\sigma_e$ : η ειδική αγωγιμότητα σε S/m, S: η αγωγιμότητα σε Siemens (S), L: το μήκος, V: η τάση που εφαρμόζεται στο δισκίο σε Volts, I: η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το δισκίο (A), D: η διατομή του δισκίου ( $m^2$ ),  $d_1$ : το πλάτος του δισκίου (m) και  $d_2$ : το ύψος του δισκίου (m)

Για να μετρήσουμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα τα δεδομένα θα αναλυθούν χρησιμοποιώντας μη-γραμμικά ισοδύναμα κυκλώματα τετραγώνων χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα v2.8 Zview, το οποίο επιτρέπει μια εκτίμηση της αντίστασης και της χωρητικότητας που συνδέονται με τις διάφορες περιπτώσεις. Οι τιμές της αντίστασης και της χωρητικότητας των

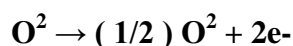
διαφόρων συνθέσεων ελήφθησαν με προσαρμογή των δεδομένων από τα φάσματα με ισοδύναμα κυκλώματα που σχηματίζεται από τα (RQ) στοιχεία σε σειρά.

Επίσης θα πρέπει να εξεταστεί η θερμική διαστολή, μέσω του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής (TEC) σε διαστολόμετρο:

$$\text{TEC} = \frac{\Delta l}{l} \times \frac{1}{\Delta T}$$

όπου  $\Delta l$ : η μεταβολή του μήκους του δείγματος,  $l$ : το αρχικό μήκος του δείγματος,  $\Delta T$ : η αύξηση της θερμοκρασίας

Για να μετρηθεί η σταθερότητα της δομής θα χρησιμοποιηθεί η κουλομετρική τεχνική τιτλοδότηση, η οποία θα μετρήσει την εξάρτηση της στοιχειομετρίας οξυγόνου ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Η διακύμανση της στοιχειομετρίας του οξυγόνου ( $\delta$ ) των δειγμάτων ( $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$ ) αξιολογείται λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική ηλεκτροχημική αντίδραση :



Στη συνέχεια ενσωματώνονται οι τρέχουσες αλλαγές ενάντια στο χρόνο ( $VR / R$ ), μετά από μια σημαντική αλλαγή που συμβαίνει στην η εφαρμοζόμενη τάση. Αυτό μπορεί να εκφραστεί με χρήση του νόμου του Faraday.

Την ίδια στιγμή για να μετρηθεί η μερική ηλεκτρονική συμβολή της αγωγιμότητας στην συνολική αγωγιμότητα θα εφαρμοστεί η μέθοδος πόλωσης Hebb – Wagner. Θα δημιουργηθούν πελέτες με τον τρόπο που προαναφέρθηκε για τις λοιπές μετρήσεις. Τότε ηλεκτρόδια πλατίνας θα συνδεθούν με τα πορώδη σφαιρίδια και στη συνέχεια θα ξεκινήσει η διαδικασία, ενώ πέζονται τα καλώδια πλατίνας για να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική επαφή. Το σφαιρίδιο στη συνέχεια τοποθετήθηκε επί δίσκου αλουμίνης με πλάγια πλευρά του σφραγίζεται με γυαλί pyrex. Η προκύπτουσα συσκευή καθιστά κατάλληλες συνθήκες δέσμευσης ιόντων μετά την επίτευξη σταθερής κατάστασης υπό καθοδική πόλωση. Η σταθερή κατάσταση του ρεύματος είναι αμιγώς ηλεκτρονική και μπορεί να μετρηθεί ως μία συνάρτηση της τάσης πόλωσης (VB).

## Βιβλιογραφία

1. Samuel Georges, François Goutenoire, Philippe Lacorrea, Marlu César Steilb, --- Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors --- *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 3619-3627.
2. Weber I.T., Baracho P.R., F. Rangel, E.C. Paris, E.N.S. Muccillo ---Pure and Gd doped LAMOX powders and thin films obtained by chemical route ---*Materials Science and Technology*, 2009, 25, n.11, 1346-1350.
3. Jin Tsu-Yung, M.V. Madhava Rao, Chia-Liang Cheng, Dah-Shang Tsai, Ming-Hao Hung ---Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  --- *Solid State Ionics*, 2007, 178, 367-374.
4. A. Subramania, T. Saradha, S. Muzhumathi ---Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline ---*Journal of Power Sources*, 2007, 167, 319–332.
5. Chang Hun-Chieh, Tsai Dah-Shyang, Wen-Hung Chung, Yin-Sheng Huang, Minh-Vien Le ---A ceria layer as diffusion barrier between LAMOX and lanthanum strontium cobalt ferrite along with the impedance analysis ---*Solid State Ionics*, 2009, 180, 412-417.
6. Dorothy Fulmer Stewart, Wesley W. Wendlandt ---The Solubility and Heat of Lanthanum Nitrate 6-Hydrate in Non-aqueous Solvents ---*Journal of Physics and Chemistry*, 1959, 63, n.8, 1330–1331.
7. Hiroaki Nishimine, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu ---Structures, magnetic, and thermal properties of  $\text{Ln}_3\text{MoO}_7$  ---*Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178, 1221–1229.
8. Marrero-López D., Canales-Vazquez J., Ruiz-Morales J.C., Irvine J.T.S., Nuñez P. ---Electrical conductivity and redox stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$  materials ---*Electrochimica Acta*, 2005, 50, 4385-4395.
9. Mehmet Kozan, Jyothish Thangala, Rahel Bogale, M. Pinar Mengüç, Mahendra K. Sunkara ---In-situ characterization of dispersion stability of  $\text{WO}_3$  nanoparticles and nanowires ---*J Nanopart Res*, 2008, 10, p. 599-612
10. S. Yao, K. Iwata, H. Kanematsu, Z. Kozuka ---Phase transitions  $\text{Pr}_7\text{O}_{12} \rightarrow \sigma\text{-PrO}_x \rightarrow \text{A-Pr}_2\text{O}_3$  of Pr oxide thin film and the phase boundaries ---*Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 192, 90-92
11. Samuel Georgesa, Francois Goutenoire, Felix Altorferb, Denis Sheptyakovb --- Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (R=Nd, Gd, Y) ---*Solid State Ionics*, 2003, 161, 231– 241.

12. Tealdi Cr., Chiodelli G., Flor G., Leonardi S. ---Electrode stability and electrochemical performance of Lamox electrolytes under fuel cell conditions ---*Solid State Ionics*, 2010, 181, 1456-1461
13. Xiang-Shan Kong, C.J. Hou, Qing-Hai Hao, C.S. Liu, X.P. Wang, Q.F. Fang ---First principle study of structural, phase stabilization and oxygen-ion diffusion properties of  $\beta$ - $\text{La}_{2-x}\text{L}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (R=Gd, Sm, Nd and Bi) and  $\beta$ - $\text{La}_{2-x}\text{L}_x\text{Mo}_y\text{O}_9$  (M = Cr, W) ---*Solid State Ionics*, 2009, 180, 946-951.
14. Αργυρούσης Χρ. ---Fuel cells, Αρχές λειτουργίας, υλικά και διαδικασίες παραγωγής --  
-Σημειώσεις του μαθήματος «Τεχνολογία Προηγμένων Κεραμικών Υλικών» της σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π. ---2011
15. Duana N., Tana Y., Yana D., Jiaa L., Chia B., Pua J., Li J. ---Biomass carbon fueled tubular solid oxide fuel cells with molten antimony anode --- *Applied Energy*, 2016, 165, 983 - 989.
16. Jacobson A.J. ---Materials for solid oxide fuel cells --- *Chemical Materials*, 2010, 22 , 660–674.
17. Wanga K. , Hissel D., Peña M.C., Steiner N., Marra D., Sorrentino M., Pianese C., Monteverde M., Cardone P., Saarinen J. ---A Review on solid oxide fuel cell models ---*International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 7212- 7228.
18. Braun R.J. --- Optimal design and operation of solid oxide fuel cell systems for small-scale stationary applications, Doctoral Dissertation ---University of Wisconsin-Madison, 2002.
19. Bove R., Ubertini S. ---Modeling solid oxide fuel cell operation: approaches, techniques and results ---*Journal of Power Sources*, 2006, 159, 543-559.
20. Οδηγός Σπουδών του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Κατάλυση και εφαρμογές της" ---Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, τμήμα Χημείας --- Ακαδημαϊκό Έτος 2004-2005.
21. Νάστος Χρ. ---Σχεδιασμός, κατασκευή και έλεγχος λειτουργίας διάταξης για αέριες καταλυτικές αντιδράσεις ---Μεταπτυχιακή εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. "Επιστήμη και τεχνολογία υλικών", Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ---Φεβρουάριος 2011.
22. Μούτης Ν. ---Μελέτη δομικών και μαγνητομεταφορικών ιδιοτήτων συμπαγών πολυκρυσταλλικών υμενίων περοβσκιτών του μαγγανίου ---Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ---Αθήνα 2003.
23. Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ, SCANNING ELECTRON MICROSCOPE WITH



ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX), Πανεπιστημιακή Άσκηση, χ.ε., χ.χ.

24. Μπίνας Β. ---Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία --- Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης --- Ηράκλειο 2014.

25. Shackelford J. F. ---Introduction to Materials Science for Engineers ---Maxwell Intern. Editions, 2<sup>nd</sup> Edition ---New York 1990, p. 371,376-379.

26. Hugh D. Young ---Πανεπιστημιακή Φυσική Τόμος Β' ---Εκδόσεις Παπαζήση, 8<sup>η</sup> Έκδοση, 1991.

27. Kirk Othmer ---Encyclopedia Of Chemical Technology ---Wiley Intern. Editions, Vol. II, 3<sup>rd</sup> Edition, 1980, p. 825, 832.

28. Κασελούρη-Ρηγοπούλου ---Χημεία και Τεχνολογία Πυρίμαχων και Γυαλιού --- Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1990

29. Χρ. Π. Φτίκος ---Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμεικών ---Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003.

30. N. Bowler, Y. Huang ---Model-based characterization of homogeneous metal plates by four-point alternating current potential drop measurements ---IEEE Trans. Mag., 41:2102, 2005.

31. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester ---The CRC Handbook of solid state electrochemistry ---ISBN 0-8493-8956-9, 1997.

## **Βιβλιογραφία- Αρθρογραφία μέσω ιστοσελίδων**

**1.** Στεργιούδης Γ. ---Ακτίνες – X (XRD) ---*eep-voutsas.physics.auth.gr/domi.doc*