



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

**“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”**

**« ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΔΟΜΗΣ  
ΑΠΑΤΙΤΗ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΣΕ  
ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ »**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΤΟΥΡΝΑΡΗ ΒΑΝΕΣΣΑ**

Διπλωματούχος του τμήματος  
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

Δρ. Χ. Αργυρούσης

Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

---

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

## Πίνακας Περιεχομένων

1	ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
1.1	ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
1.2	Abstract.....	6
1.3	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.4	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
1.5	Κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) .....	8
1.5.1	Λειτουργία SOFC.....	9
1.5.2	Απόδοση και χρήσεις SOFCs .....	9
1.5.3	Ιδιότητες ηλεκτρολύτη SOFC.....	11
1.5.4	Υποψήφια υλικά για ηλεκτρολύτες SOFC.....	12
1.6	Οξείδια απατιτικής δομής .....	13
1.6.1	Δομή απατιτών με τύπο $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ .....	13
1.6.2	Μηχανισμός Αγωγιμότητας .....	16
1.6.3	Υποκατάσταση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .....	23
1.6.4	Σχέση ανάμεσα στην σύνθεση και την αγωγιμότητα.....	24
1.6.5	Σύγκριση της επίδρασης υποκατάστασης στην θέση La με την θέση Si στο $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 27	
1.6.6	Υποκατάσταση στο $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : Επίδραση μεγέθους σπάνιας γαίας.....	32
1.6.7	Μηχανισμός ατελειών κατά την ενσωμάτωση κατιόντων .....	34
1.6.8	Η τοπική δομή γύρω από τις προσμίξεις και τις ατέλειες κενών.....	39
1.7	Μέθοδοι σύνθεσης απατιτών.....	43
1.7.1	Σύνθεση απατιτών με υγρή μέθοδο.....	43
1.7.2	Σύνθεση απατιτών με μέθοδο στερεάς αντίδρασης.....	48
1.7.3	Σύνθεση απατιτών με την μέθοδο της μηχανοχημικής ενεργοποίησης.....	49
1.8	Sol- Gel.....	50
1.8.1	Η διεργασία sol-gel.....	50
1.8.2	Πακετάρισμα των σωματιδίων των κolloειδών.....	52
1.8.3	Χημεία των κolloειδών.....	52
1.8.4	Σχηματισμός και συσσωμάτωση των συστάδων .....	54
1.8.5	Ο ρόλος του καταλύτη .....	56
1.8.6	Ξήρανση πρόδρομου υλικού- Μηχανισμός Αντίδρασης στις υψηλές θερμοκρασίες .	57
1.9	Μηχανοχημική Ενεργοποίηση.....	59
2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	61

2.1	Πορεία Σύνθεσης.....	61
2.1.1	Πειραματική Διάταξη.....	61
2.1.2	Χαρακτηρισμός.....	61
2.2	Πειραματική πορεία.....	62
2.2.1	Πρόδρομες ενώσεις.....	62
2.3	Σύνθεση Sol-Gel αρχικής ένωσης $La_{9.33}(SiO_4)_6O_{26}$ .....	62
2.3.1	Επιλογή Πορείας Σύνθεσης.....	65
2.3.2	Σύνθεση Sol-Gel υποκατεστημένων οξειδίων με δομή απατίτη.....	66
2.3.3	Υποκατάσταση Β-θέσης: Mn.....	67
2.3.4	Υποκατάσταση Β-θέσης: Mg.....	68
2.3.5	Υποκατάσταση Α-θέσης: Ba.....	68
2.3.6	Υποκατάσταση Α-θέσης: Ca.....	69
2.3.7	Υποκατάσταση Β-θέσης: Mn=0.5, Α-θέση Ca, Ba, Mg.....	69
2.4	Σύνθεση αρχικής ένωσης $La_{9.33}Si_6O_{26}$ με μηχανοχημική σύνθεση.....	69
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	72
3.1	Χαρακτηρισμός πρόδρομων ενώσεων με XRD& TGA.....	72
3.2	Χαρακτηρισμός δομής αρχικής ένωσης $La_{9.33}(SiO_4)_6O_{26}$ με sol-gel.....	77
3.2.1	Επίδραση προ-επεξεργασίας $La_2O_3$ στον απατίτη.....	77
3.2.2	Βελτιστοποίηση συνταγής.....	77
3.2.3	Σύγκριση μεθόδων sol-gel και Pechini.....	81
3.2.4	Επίδραση θερμικής επεξεργασίας.....	83
3.3	Θερμική ανάλυση $La_{9.33}Si_6O_{26}$ (TGA/ DTG).....	84
3.4	Μηχανοχημική Ενεργοποίηση.....	88
3.5	Χαρακτηρισμός υποκατεστημένων οξειδίων.....	90
3.5.1	Υποκατάσταση Β-θέσης.....	91
3.5.2	Υποκατάσταση Α-θέσης.....	102
3.5.3	Διπλή Υποκατάσταση Α, Β θέσης.....	117
3.5.4	Σύγκριση Διπλής υποκατάστασης στην Β-θέση με Mn=0.5 & Α-θέση με Ca, Ba.....	128
3.6	Μελέτη μικροδομής με SEM.....	130
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	131
4.1	Μελλοντικές Προοπτικές.....	133
5	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	134
5.1	Α- Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	134

5.1.1	Τεχνικές Χαρακτηρισμού με Ακτίνες –X (XRD).....	134
5.1.2	Θερμική Ανάλυση (TGA-DTA).....	138
5.1.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης& Μικροανάλυση Ακτίνων-X (SEM).....	139
5.2	Β- Πειραματικά Δεδομένα .....	142
6	Βιβλιογραφία.....	144

## **1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Μεταλλουργίας του Technical University of Clausthal στην Γερμανία, στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Erasmus.

Αποτελεί μία πρωτότυπη ερευνητική εργασία καθώς η πειραματική πορεία σχεδιάστηκε έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση των πηγών που αφορούν την οικογένεια των νέων αυτών υλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που χωρίς την βοήθειά τους δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της εργασίας. Τον καθηγητή μου Δρ. Χρήστο Αργυρούση για την ανάθεση του πρωτότυπου θέματος και για τις ευκαιρίες που μου έδωσε μέσα από την μεταπτυχιακή αυτή. Την Δρ Γεωργία Σουρκούνη για την καθοδήγησή της στην σύνθεση των υλικών και τον Δρ. Βασίλη Σταθόπουλο για τις συμβουλές και την υποστήριξη του στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.

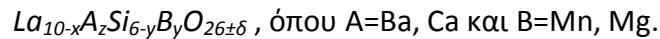
Επίσης την οικογένεια μου που με στήριξε στην διάρκεια των σπουδών μου. Τέλος, τους φίλους, τους συμφοιτητές του Μεταπτυχιακού και του Εργαστηρίου για τις πολύτιμες συμβουλές και βοήθεια σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο.

## 1.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) αποτελούν μία καθαρή και αντιρρυπαντική τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης. Οι ηλεκτρολύτες των SOFCs πρέπει μεταξύ άλλων να ικανοποιούν απαιτήσεις κατά τη λειτουργία της κυψέλης όπως: υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα, συντελεστή θερμικής διαστολής συμβατό με τα υλικά συναρμογής τους, κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες καθώς και χημική και θερμοδυναμική σταθερότητα.

Έχει βρεθεί πως τα πυριτικά οξείδια λανθανίου με δομή απατίτη επιδεικνύουν σχετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα  $O^{2-}$  και χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης σε αναγωγική ατμόσφαιρα και μεσαίες θερμοκρασίες. Πρόκειται για μια νέα οικογένεια υλικών που ανακαλύφθηκαν μόλις το 1998. [1]

Στην συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις υποκατεστημένων απατιτών στις θέσεις κατιόντων La και Si, με αρχική ένωση την  $La_{9.33}Si_6O_{26\pm\delta}$  και τον γενικό τύπο:



Η σύνθεση έγινε με την μέθοδο sol-gel και εξετάστηκε η δυνατότητα σύνθεσης με την μέθοδο της μηχανοχημικής ενεργοποίησης. Μελετήθηκε η επίδραση στη κρυσταλλική δομή της υποκατάστασης των ιόντων πρόσμιξης στις A, B θέσεις μεμονωμένα και ταυτόχρονα. Ο χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Η μελέτη της δομής έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

## 1.2 Abstract

A new type of materials that exhibit high ionic conductivity is apatite type oxides. These materials have the crystal structure of the well known apatite and general formula  $M_{10}(XO_4)_6O_{2\pm\delta}$  where M: alkaline or rare earths and X: non metal e.g Si, P, Ge etc. This new type of materials exhibit significant conductivity in medium temperatures (600-800 °C) rising a potential in practical application for fuel cells. In this work A site substoichiometric materials of the general formula  $La_{10-x}A_xSi_{6-y}B_yO_{26\pm\delta}$ , where A=Ba, Ca, Mg and B=Mn, Mg were prepared starting from  $La_{9.33}Si_6O_{26\pm\delta}$  apatite. Synthesis was performed by sol gel method and mechanochemical activation. In the case of wet chemistry synthesis the factors affecting their physical – chemical properties were investigated e.g. chemical composition, preparation. The prepared materials were characterized using X-rays diffraction, and thermal analysis (TG-DTG). The microstructure was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). By sol gel synthesis high degree of homogeneity is achieved and as a result high purity final products. However the purity of the final product is determined by the precise control of synthesis parameters and precursors. Compared to conventional solid stated synthesis much lower temperatures are required for their formation (approx 400°C lower). A comparison is made among results from different preparation methods. The effect of the substitution ion on the structure is also studied.

### 1.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μοντέρνος τρόπος ζωής έχει οδηγήσει σε συνεχή αύξηση της ζήτησης ενέργειας για να καλυφθούν οι ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου στην στέγαση με ανέσεις, την διατροφή και την μεταφορά. Η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αυξάνεται με την αύξηση του πληθυσμού. Αλλά με τις ανθρώπινες αυτές ενέργειες έχουν αυξηθεί οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου με αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του 21<sup>ου</sup> αιώνα είναι η ανάπτυξη καθαρότερων και αειφόρων πηγών ενέργειας για να αντιμετωπιστεί η περιβαλλοντική απειλή της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη και την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνολογίες για την μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας με σκοπό την μείωση της εκπομπής άνθρακα και τα κελιά καυσίμου είναι μία από αυτές. Η απόδοση των ενεργειακών αυτών συστημάτων εξαρτάται κυρίως από τα υλικά που αποτελούνται.

Η εργασία αυτή ασχολείται με νέα υλικά για μια σημαντική μορφή « πράσινης ενέργειας» των κελιών καυσίμου στερεού οξειδίου, τα οποία είναι κατάλληλα για την συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού σε σπίτια και μεγάλες εφαρμογές. Για την επόμενη γενιά των ενεργειακών συσκευών, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση των υλικών υψηλής απόδοσης για τις μελλοντικές καινοτομίες.

### 1.4 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο δεν καίγεται αλλά αντιδρά ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο του αέρα. Η απουσία της καύσης στα κελιά καυσίμου περιορίζει τις επικίνδυνες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου. Εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται άμεσα χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της μηχανικής ή θερμικής μετατροπής, τα κελιά καυσίμου μπορούν να γίνουν πιο αποδοτικά από τις συμβατικές τεχνολογίες που βασίζονται στην καύση.

Πέρα από τα κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell ή SOFCs ), υπάρχουν και άλλες πλατφόρμες που περιλαμβάνουν τα Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC), Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC), Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), και άλλα. Περιγράφονται όλα συνοπτικά στον ακόλουθο Πίνακα:

Πίνακας 1 Τύποι Fuel Cell και χαρακτηριστικά τους [2]

Fuel cell name	Electrolyte	Qualified power (W)	Working temperature (°C)	Efficiency (cell)	Efficiency (system)	Status	Cost (USD/W)
Metal hydride fuel cell	Aqueous alkaline solution		> -20 (50% P <sub>peak</sub> @ 0°C)			Commercial / Research	
Electro-galvanic fuel cell	Aqueous alkaline solution		< 40			Commercial / Research	
Direct formic acid fuel cell (DFAFC)	Polymer membrane (ionomer)	< 50 W	< 40			Commercial / Research	
Zinc-air battery	Aqueous alkaline solution		< 40			Mass production	
Microbial fuel cell	Polymer membrane or humic acid		< 40			Research	
Upflow microbial fuel cell (UMFC)			< 40			Research	
Regenerative fuel cell	Polymer membrane (ionomer)		< 50			Commercial / Research	
Direct borohydride fuel cell	Aqueous alkaline solution		70			Commercial	
Alkaline fuel cell	Aqueous alkaline solution	10 – 100 kW	< 80	60–70%	62%	Commercial / Research	
Direct methanol fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	100 mW – 1 kW	90–120	20–30%	10–20%	Commercial / Research	
Reformed methanol fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	5 W – 100 kW	250–300 (Reformer) 125–200 (PBI)	50–60%	25–40%	Commercial / Research	
Direct-ethanol fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	< 140 mW/cm <sup>2</sup>	> 25 ? 90–120			Research	
Proton exchange membrane fuel cell	Polymer membrane (ionomer)	100 W – 500 kW	50–120 (Nafion) 125–220 (PBI)	50–70%	30–50%	Commercial / Research	30–35
RFC - Redox	Liquid electrolytes with redox shuttle and polymer membrane (ionomer)	1 kW – 10 MW				Research	
Phosphoric acid fuel cell	Molten phosphoric acid (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	< 10 MW	150-200	55%	40% Co-Gen: 90%	Commercial / Research	4–4.50
Molten carbonate fuel cell	Molten alkaline carbonate	100 MW	600-650	55%	47%	Commercial / Research	
Tubular solid oxide fuel cell (TSOFC)	O <sup>2-</sup> -conducting ceramic oxide	< 100 MW	850-1100	60–65%	55–60%	Commercial / Research	
Protonic ceramic fuel cell	H <sup>+</sup> -conducting ceramic oxide		700			Research	
Direct carbon fuel cell	Several different		700-850	80%	70%	Commercial / Research	
Planar Solid oxide fuel cell	O <sup>2-</sup> -conducting ceramic oxide	< 100 MW	500-1100	60–65%	55–60%	Commercial / Research	
Enzymatic Biofuel Cells	Any that will not denature the enzyme		< 40			Research	
Magnesium-Air Fuel Cell	salt water		-20 - 55	90%		Commercial / Research	

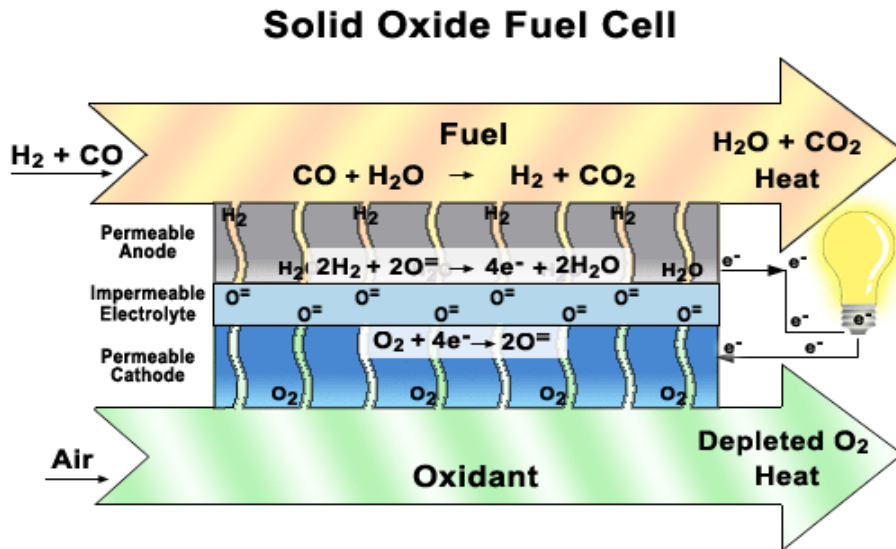
## 1.5 Κελλιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs)

Τα SOFCs χρησιμοποιούν έναν κεραμικό στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος μειώνει τις προβλέψεις για φαινόμενα διάβρωσης και περιορίζει τα προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη που σχετίζονται με τα κελλιά καυσίμου υγρού ηλεκτρολύτη. Αν και υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί τύποι κελλιών καυσίμου, όλοι έχουν τρία βασικά μέρη: μία άνοδο, μία κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη. Τα κελλιά καυσίμου χαρακτηρίζονται γενικά από τον τύπο (ή μορφή) του ηλεκτρολύτη (στερεός ή υγρός), την



δομή υποστήριξης (άνοδο, κάθοδο ή ηλεκτρολύτη) και από τον τρόπο ιοντικής αγωγής ( είτε πρωτονίου είτε ιόντων οξυγόνου) και κάποιες φορές από το σχήμα των ανεξάρτητων κελιών.

### 1.5.1 Λειτουργία SOFC



Εικόνα 1 Γραφική αναπαράσταση λειτουργίας SOFC

Ένα SOFC αποτελείται κυρίως από δύο πορώδη ηλεκτρόδια που διαχωρίζονται από έναν συμπαγές ηλεκτρολύτη που είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου σε δομή sandwich. Η αρχή λειτουργίας του κελιού αυτού φαίνεται στην Εικόνα 1. Το οξυγόνο που παρέχεται στην κάθοδο (ηλεκτρόδιο αέρα) αντιδρά με τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα για να σχηματίσει ιόντα οξυγόνου, τα οποία μετακινούνται στην άνοδο (ηλεκτρόδιο καυσίμου) μέσω του ιοντικού αγωγού, του ηλεκτρολύτη. Όταν ένα μόριο οξυγόνου φτάνει στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη, παίρνει καταλυτικά 4 e<sup>-</sup> από την κάθοδο και χωρίζεται σε δύο O<sup>2-</sup>. Τα O<sup>2-</sup> διαχέονται μέσω του υλικού του ηλεκτρολύτη και όταν συναντούν την διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/άνοδο και αντιδρούν καταλυτικά με το υδρογόνο (και/ ή το CO) του καυσίμου για να σχηματιστεί νερό (και/ ή CO<sub>2</sub>), ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο παρέχοντας ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια [3].

### 1.5.2 Απόδοση και χρήσεις SOFCs

Τα SOFCs βασίζονται στην χρήση του κεραμικού οξειδίου ως ηλεκτρολύτη. Το υλικό που προτιμάται είναι η YSZ σταθεροποιημένη ζirkονία με Ύτριο. Το SOFC είναι είναι μια συσκευή στερεάς κατάστασης και έχει παρόμοιες ιδιότητες και τρόπους κατασκευής με τις συσκευές ημι-αγωγών. Η άνοδος είναι cermet νικελίου/ζirkονίας ενώ η κάθοδος λανθανικό μαγγάνιο υποκατεστημένο με μαγνήσιο. Στα αναπτυσσόμενα κελιά και μικρές συστοιχίες, το SOFC έχει επιδείξει 0.6 V/ κελί σε

επιφάνεια 232 A/ ft<sup>2</sup>. Η διάρκεια ζωής τους είναι μεγαλύτερη από 30.000 ώρες λειτουργίας για μονά κελιά και καταγράφονται σαν κύκλοι θέρμανσης/ ψύξης. Σήμερα, τα SOFCs υπό κανονική πίεση έχουν ηλεκτρική απόδοση της τάξης του 45%. Ερευνητές υποθέτουν πως τα SOFCs υπό πίεση μπορούν να παρέχουν αποδόσεις μέχρι 60%. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους δίνει την δυνατότητα για εσωτερική αναγωγή του καυσίμου. Όπως και στα κελιά τηγμένου ανθρακικού άλατος (molten carbonate fuel cell), το CO δεν δηλητηριάζει το κελί και μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο. Τα SOFCs είναι επίσης πολύ ανεκτικά και στο θείο, είναι μάλιστα οι πιο ανθεκτικοί τύποι κελιών καυσίμου. Μπορεί να δεχτεί αρκετές τάξεις μεγέθους περισσότερες φορές θείο από τα άλλα κελιά καυσίμου. Με θερμοκρασία λειτουργίας στους 1000°C, το SOFC θέλει μεγάλο χρόνο εκκίνησης.

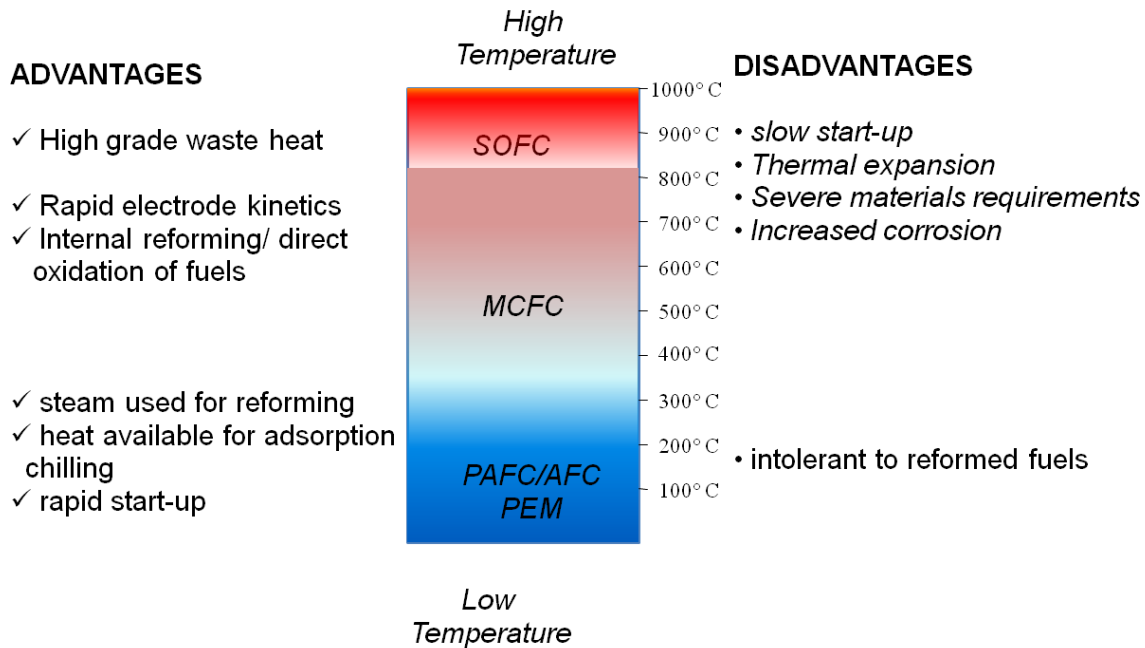


Εικόνα 2 Απόδοση των διαφόρων τύπων κελιών καυσίμου για κάθε περιοχή ισχύος σε σύγκριση με την ολική απόδοση ενέργειας

Εκτιμάται πως η απόδοση του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια των SOFCs κυμαίνεται από 50-70% ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον οι αποδόσεις αυτές συγκρατούν περίπου 15%-100% ισχύ, καθιστώντας τα κελιά ιδανικά για εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλο εύρος φορτίου. Επειδή τα περισσότερα από τα SOFCs χρησιμοποιούν μαζί και υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα μέσα στο κελί μπορούν βαθμιαία να λειτουργούν με coal gas, gasoline, diesel, jet fuel, αλκοόλη και φυσικό αέριο. Αυτή η ευελιξία σε καύσιμο είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο βιοαέριο από απορρίματα ή βιομάζα και περιορίζονται τα έξοδα και οι ακριβές εγκαταστάσεις παραγωγής και αποθήκευσης καθαρού υδρογόνου.

Η απόδοση των SOFCs που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές συμπαραγωγής ενέργειας CHP θα είναι μεγαλύτερη από τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη για δύο σημαντικούς λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι η αναγωγή του καυσίμου με υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο και CO κυρίως μέσα στο κελί. Αυτό συνεπάγεται την ανακόμιση( επαναχρησιμοποίηση) της υψηλής θερμότητας

που παράγεται ξανά μέσα στο κελί. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι δεν απαιτείται συμπίεση του αέρα. Ειδικά για τα μικρότερα συστήματα, αυτό έχει σαν συνέπεια να παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας και λιγότερο θορυβώδης λειτουργία. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών κατά την λειτουργία των SOFCs, δεν είναι πρακτικά για μεγέθη ισχύος μικρότερα των 1000W ή όταν πρόκειται για φορητές συσκευές [4]. Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι ο μεγάλος χρόνος εκκίνησης, οι αυξημένες απαιτήσεις σε υλικά των περιφερειακών τμημάτων του κελιού.



Εικόνα 3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε τύπου ανάλογα με θερμοκρασία λειτουργίας των διάφορων τύπων κελιών καυσίμου

### 1.5.3 Ιδιότητες ηλεκτρολύτη SOFC

Όπως προκύπτει λοιπόν από τον τρόπο λειτουργίας των SOFC, ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά του συστήματος και από αυτόν εξαρτάται η απόδοση και οι πιθανές εφαρμογές των SOFCs. Οι ηλεκτρολύτες των SOFCs συνεπώς πρέπει να ικανοποιούν διάφορες απαιτήσεις κατά τη λειτουργία του κελιού όπως:

- Ταχεία μεταφορά ιόντων (oxygen ionic conductivity)
- Αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Θερμοδυναμική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και μερικής πίεσης οξυγόνου
- Συντελεστή θερμικής διαστολής συμβατό με τα υλικά των ηλεκτροδίων και των άλλων υλικών του κελιού
- Αμελητέα πτητικότητα των συστατικών
- Κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες
- Χημική και θερμοδυναμική σταθερότητα: να μην αντιδρούν με τα υλικά των ηλεκτροδίων

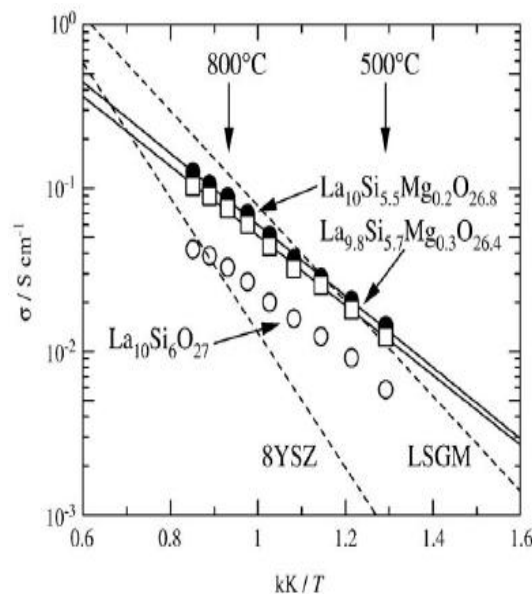
### 1.5.4 Υποψήφια υλικά για ηλεκτρολύτες SOFC

Υπάρχουν αρκετά υποψήφια υλικά που συνδυάζουν αρκετές από τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Η YSZ, το υποκατεστημένο cerium oxide, και υποκατεστημένο bismuth oxide. Από αυτά, τα δύο πρώτα είναι τα περισσότερο υποσχόμενα. Τα υλικά με Bismuth oxide έχουν υψηλή αγωγιμότητα  $O^{2-}$  και χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (κάτω από  $800^{\circ}C$ ) αλλά δεν προσφέρουν την απαραίτητη σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής σε υψηλές θερμοκρασίες για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως [5].

Η YSZ είναι το πιο κατάλληλο υλικό ηλεκτρολύτη. Η Ύττρια εξυπηρετεί διπλό σκοπό: την σταθεροποίηση της κυβικής δομής της  $ZrO_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες και να παρέχει κενά οξυγόνου με ρυθμό ένα κενό ανά mol πρόσμιξης. Ένα τυπικό επίπεδο πρόσμιξης είναι 10% mol yttria [6]

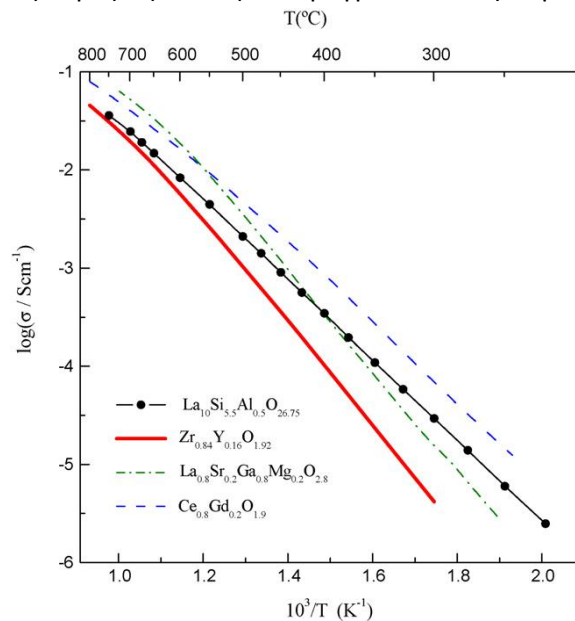
Το cerium oxide αποτελεί επίσης υποψήφιο [5] υλικό ηλεκτρολύτη. Το πλεονέκτημά του είναι η υψηλή αγωγιμότητά του στον αέρα αλλά και ότι μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (κάτω από  $700^{\circ}C$ ). Στο εύρος αυτό των θερμοκρασιών αυξάνονται τα υποψήφια υλικά των άλλων μερών των κελιών τα οποία θα μπορούν να είναι από φτηνότερα υλικά που είναι ευκολότερο να διατεθούν στην αγορά. Το πρόβλημα όμως του υλικού αυτού είναι ότι ως ηλεκτρολύτης είναι ευαίσθητος στην αναγωγή στην πλευρά της ανόδου (ηλεκτρόδιο καυσίμου). Σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ( $500-700^{\circ}C$ ) η ωμική αντίσταση που προσδίδουν τα όρια των κόκκων είναι σημαντικό εμπόδιο για την ιοντική αγωγιμότητα [7].

Όσον αφορά τους περοβασκίτες και τα υλικά με δομή φθορίτη η έρευνα έχει φτάσει στο state-of-the-art επίπεδο που μπορεί να επιτευχθεί στις δομές αυτές. Έτσι η έρευνα έχει στραφεί σε νέα υλικά με εναλλακτικές δομές και στο πλαίσιο αυτό οι απατίτες έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον [8]. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν όλες τις απαιτήσεις που περιγράφηκαν και το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι ότι σε θερμοκρασίες  $700^{\circ}C$  εμφανίζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την YSZ που είναι το state-of-the-art υλικό ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4 Καμπύλες Arrhenius για ιοντικής αγωγιμότητα για διάφορα υλικά ηλεκτρολύτη [9]

Έχουν γίνει εκτενείς έρευνες στην οικογένεια των απατιτών με γενικό τύπο  $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$  όπου  $M=Si$  ή  $Ge$  και  $A=σπάνια$  ή  $αλκαλική$  γαία. Η έρευνα στα υλικά αυτά ξεκίνησε με την σημαντική μελέτη των Nakayama et al [1] το 1998 οι οποίοι κατέγραψαν τιμές ιοντικής αγωγιμότητας  $>10^{-3} S cm^{-1}$  στους  $500^{\circ}C$  στη σειρά  $Ln_{10-x}Si_6O_{26+y}$  ( $Ln=σπάνια$  γαία  $RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) και την υψηλότερη για το αντίστοιχο υλικό με  $La$ . Παρόλο που οι απατίτες με  $Ge$  εμφανίζουν ακόμη υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας είναι δύσκολη η πρακτική εφαρμογή τους λόγω των τοξικών αερίων  $GeO_2$  που ελευθερώνονται κατά την σύνθεση, τις ακριβές πρώτες ύλες ( $GeO_2$ ), καθώς και την αστάθεια της δομής από εξαγωνική σε τρικλινική σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι έχουν επικρατήσει οι πυριτικές δομές τις οποίες και πραγματεύεται η συγκεκριμένη εργασία.



**Εικόνα 5** Καμπύλες Arrhenius για την συνολική αγωγιμότητα των  $La_{10}Si_{5.5}Al_{0.5}O_{26.75}$  και διάφορων εμπορικών υλικών στερεού ηλεκτρολύτη:  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (Tosoh),  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (NexTech),  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$  (Praxair) [10]

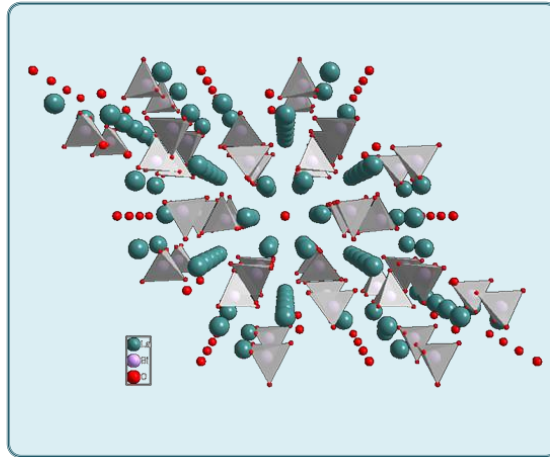
## 1.6 Οξείδια απατιτικής δομής

Οι απατίτες έχουν την ίδια δομή με τον ορυκτό απατίτη και τον υδροξυ-απατίτη που χρησιμοποιείται στα βιοϋλικά και περιγράφονται με τον γενικό τύπο  $M_{10}(XO_4)_6O_{2\pm y}$  όπου  $M$  μέταλλο (σπάνια ή αλκαλική γαία),  $X$  ένα στοιχείο P-block (P, Si, Ge). Έχουν παρασκευαστεί αρκετά απατιτικά συστήματα και τα υλικά με  $La$  ή  $Ge$  επιδεικνύουν την μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα. Οι φορείς αγωγιμότητας είναι κυρίως ανιόντα, με υψηλό αριθμό μεταφοράς ιόντων  $t_0 > 0.9$  σε μεγάλο εύρος μερικής πίεσης οξυγόνου, το οποίο είναι αρκετό για την εφαρμογή των υλικών ως ηλεκτρολύτες [11]

### 1.6.1 Δομή απατιτών με τύπο $La_{10-x}Si_6O_{26\pm\delta}$

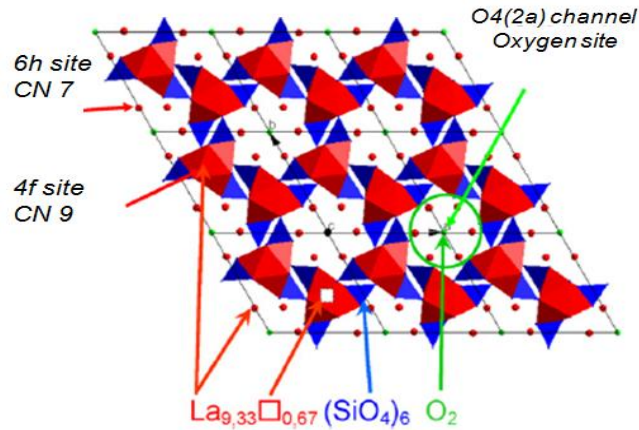
Οι απατίτες περιγράφονται με τον γενικό τύπο  $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ , κρυσταλλώνονται στην ομάδα σημείου  $P6_3/m$  και η δομή τους αποτελείται από ανεξάρτητα τετράεδρα  $[SiO_4]$  διευθετημένα έτσι ώστε να δημιουργούνται δύο ξεχωριστά κανάλια κατά μήκος του άξονα  $c$ . Στο μικρότερο κανάλι είναι τα ιόντα  $M$ , ενώ στο μεγαλύτερο τα κατιόντα σχηματίζουν ένα «δαχτυλίδι» όπου στο κέντρο

του βρίσκονται τα ανιόντα  $O^{2-}$  (κανάλια οξυγόνου). Στις κοιλότητες που δημιουργούνται τοποθετούνται τα  $La^{3+}$  σε δύο θέσεις: ένα στην θέση 4f με αριθμό σύνταξης Α.Σ. 7 (La1) και ένα στην θέση 6h με Α.Σ. 9 (La2). Τα υπόλοιπα ανιόντα  $O^{2-}$  βρίσκονται στα κανάλια κατά μήκος του άξονα c, περιφραγμένα (bordered) από τον σκελετό του καναλιού που σχηματίζουν τα κατιόντα  $La^{3+}(6h)$  [12]. Στα  $O^{2-}$  οφείλεται η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και αφού κινούνται κατά μήκος του άξονα c, οι απατίτες εμφανίζουν ανισοτροπική ιοντική αγωγιμότητα.



Εικόνα 6 Δομή απατίτη κατά την διεύθυνση [0 0 1]. Η δομή σχεδιάστηκε με το πρόγραμμα Diamond 3.0

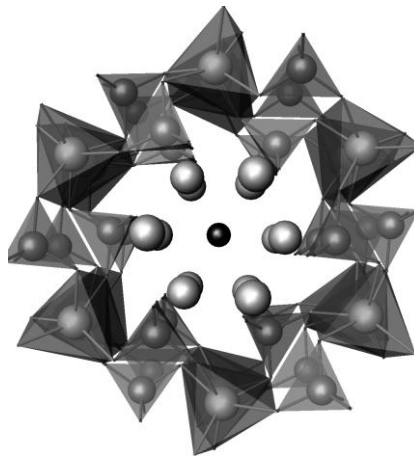
Πολύ μεγάλος αριθμός ορθο-πυριτικών ενώσεων σπάνιων γαιών μπορούν να προκύψουν από την δομή του ορυκτού φθορο-απατίτη  $Ca_5(PO_4)_3F$ . Η δομή διατηρείται όταν το ιόν  $SiO_4^{4-}$  αντικαθιστά το  $PO_4^{3-}$  και το  $F^-$  αντικαθίσταται από το  $O^{2-}$ . Για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα, τα  $Ca^{2+}$  δεν μπορούν να αντικατασταθούν πλήρως από ιόντα  $M^{3+}$ . Έτσι, στους οξυ-απατίτες η θέση 4f είναι μερικώς κατειλημμένη από ιόντα  $M^{3+}$  δίνοντας ενώσεις υποστοιχειομετρικές σε κατιόντα (ατέλειες κατιόντων- cation deficient) με τύπο  $M_{4.667}(SiO_4)_3O$ . Μία άλλη πιθανότητα διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας είναι οι θέσεις των κατιόντων να είναι μικτά κατειλημμένες από ιόντα σπάνιων γαιών και ιόντα χαμηλότερου σθένους όπως  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ή  $Na^{2+}$  και αυτό συμβαίνει κρυσταλλογραφικά και για τις δύο θέσεις της δομής [13]. Η ένωση  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  χωρίς περίσσεια ενδοπλεγματικά οξυγόνα περιεχει 6.7% κενών θέσεων στο υποπλέγμα των σπάνιων γαιών.



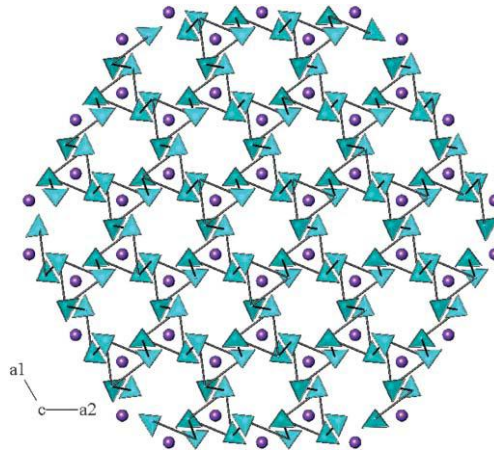
**Εικόνα 7** Αναπαράσταση της δομής  $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Φαίνεται οι ομάδες των  $\text{SiO}_4$  (τετράεδρα) και τα  $\text{La}1(6h)$ ,  $\text{La}2(4f)$  και τα  $\text{O}^{2-}$  σαν μπάλες.

Μελέτη περίθλασης νετρονίων έδειξε πως αυτά τα επιπλέον  $\text{O}^{2-}$  που είναι ανεξάρτητα από τα τετράεδρα  $[\text{SiO}_4]$  καταλαμβάνουν και τις δυο κανονικές θέσεις κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης  $[0\ 0\ 1]$  και τις ενδοπλεγματικές θέσεις κοντά στις τελευταίες, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό κενών οξυγόνου μαζί με ενδοπλεγματικές ατέλειες.

Πρόσφατα, οι Baikie et al. [14] πρότειναν μια εναλλακτική περιγραφή ως πλέγμα  $(\text{A})_4(\text{MO}_4)_6$  με τις υπολειπόμενες μονάδες  $\text{A}_6\text{O}_2$  να βρίσκονται στις κοιλότητες μέσα στο πλέγμα.



**Εικόνα 8** Δομή απατίτη ως δίκτυο  $(\text{A})_4(\text{MO}_4)_6$  αποτελούμενο από τριγωνικά μεταπρίσματα  $\text{AO}_6$  που συνδέονται με τα τετράεδρα  $\text{MO}_4$  και οι υπόλοιπες μονάδες  $\text{A}_6\text{O}_2$  βρίσκονται στις κοιλότητες ανάμεσα στο πλέγμα.



**Εικόνα 9** Εναλλακτική αναπαράσταση της απατιτικής δομής: απεικόνιση του «μικροπορώδους» πλέγματος  $M_4(XO_4)_6$ . Οι κοιλότητες είναι εκεί θα βρίσκονταν οι υπόλοιπες μονάδες  $M_6O_2$

Η ιδανική στοιχειομετρία για τους απατίτες με  $XO_4$  τετράεδρα είναι  $(M_1, M_2)_{10}(XO_4)_6Z_2$  με όλες τις θέσεις κατειλημμένες. Οι ενώσεις αυτές με La επιδεικνύουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η ένωση  $La_{10}(SiO_4)_6O_3$  αποτελεί ένα παράδειγμα κλειδί για τα νέα αυτά υλικά. Όταν η ένωση αυτή συγκρίνεται με την ιδανική ένωση του απατίτη παρατηρείται πως οι μεταλλικές θέσεις  $(M_1, M_2)$  έχουν περίσσεια θετικού φορτίου το οποίο αντισταθμίζεται στην περίπτωση αυτή με ένα επιπλέον  $O^{2-}$ . Και αφού όλες οι πλεγματικές θέσεις είναι κατειλημμένες, το  $O^{2-}$  πρέπει να καταλάβει μία ενδοπλεγματική (interstitial) θέση.

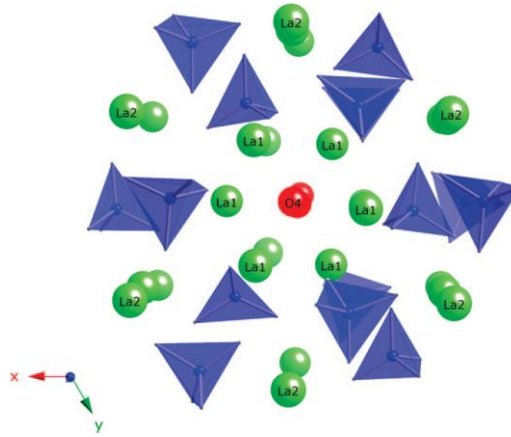
### 1.6.2 Μηχανισμός Αγωγιμότητας

Οι απατίτες παρουσιάζουν μεγάλο εύρος ιοντικής αγωγιμότητας ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής τους. Οι στοιχειομετρικοί απατίτες π.χ.  $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$  παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα ( $\sigma=2.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  στους  $700^\circ\text{C}$ ,  $E_a=1.34 \text{ eV}$ ), ενώ στα υλικά με υποστοιχειομετρία La που οδηγεί στην δημιουργία κενών θέσεων La στα κανάλια με το La2, η αγωγιμότητα βελτιώνεται ( $\sigma=1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  στους  $700^\circ\text{C}$ ,  $E_a=0.73 \text{ eV}$  για  $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ ) (Εικόνα 7). Στους στοιχειομετρικούς απατίτες ο επικρατέστερος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο μηχανισμός κενών (vacancy mechanism) όπως και στους περοβσκίτες [15].

Οι Sansom et al. πρότειναν πως οι κενές θέσεις κατιόντων στο υλικό  $La_{9.33-0.67}(SiO_4)_6O_2$  πιθανώς να δημιουργούν τοπικές παραμορφώσεις που με την σειρά τους αποτελούν την κινητήρια δύναμη για την μετατόπιση των  $O^{2-}$  που βρίσκονται στα κανάλια σε ενδοπλεγματικές θέσεις, δημιουργώντας έτσι τις κινούμενες ατέλειες που απαιτούνται για την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Βρέθηκε πως σημαντική περιεκτικότητα ιόντων οξυγόνου ~14% μετατοπίζεται από τις ιδανικές τους θέσεις στα κανάλια σε νέες ενδοπλεγματικές θέσεις και δημιουργούν ατέλειες τύπου Frenkel. Η μετατόπιση αυτή δεν παρατηρήθηκε σε πλήρη στοιχειομετρικά υλικά όπως το  $La_8Sr_2Si_6O_{26}$  που έχει σημαντικά χαμηλότερη αγωγιμότητα από το  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ . Έτσι οι Sansom et al. προτείνουν πως οι κενές θέσεις κατιόντων της Α-θέσης πιθανώς να προκαλούν τοπικές παραμορφώσεις οι οποίες δίνουν την κινητήρια δύναμη για την μετατόπιση κάποιων ιόντων οξυγόνου από τα κανάλια σε νέες



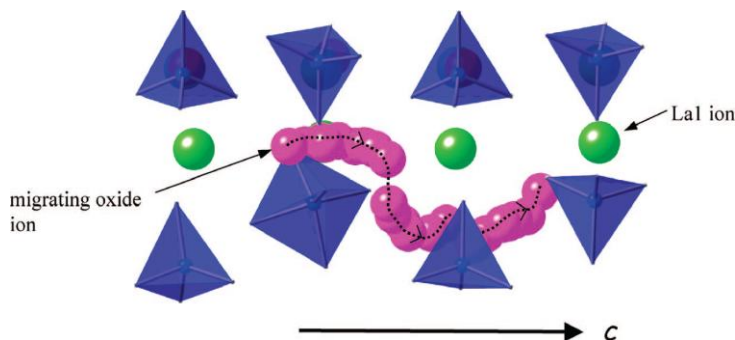
ενδοπλεγματικές θέσεις [15]. Η εξήγηση αυτή για τον σημαντικό ρόλο των ενδοπλεγματικών  $O^{2-}$  και συμφωνεί με την υψηλή αγωγιμότητα που εμφανίζουν δείγματα με περίσσεια οξυγόνου πχ  $La_9Sr(SiO_4)_6O_{2.5}$ .



**Εικόνα 10** Κάτοψη [001] του οξειδίου με δομή απατίτη  $La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$ . φαίνονται τα πυριτικά τετράεδρα  $[SiO_4]$ , τα κανάλια των La2 και των La1/O4. Οι κενές κοιλότητες των La2 και τα ενδοπλεγματικά O δεν φαίνονται.

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας στους απατίτες με περίσσεια οξυγόνου ή με κενές θέσεις La, πχ  $La_{9.33-0.67}(SiO_4)_6O_2$  είναι η ενδοπλεγματική κίνηση των  $O^{2-}$  και περιγράφεται ως ενδοπλεγματικός μηχανισμός αγωγιμότητας (interstitial conduction mechanism).

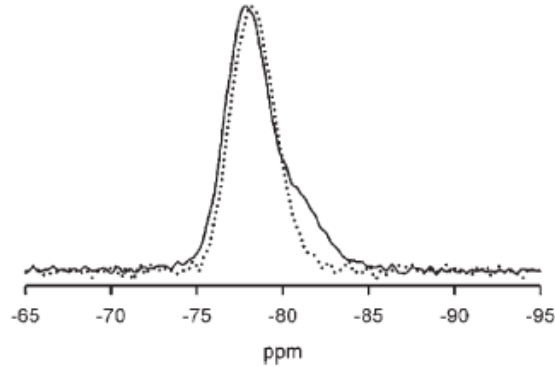
Μελέτες προσομείωσης σε στοιχειομετρικά υλικά (όσον αφορά το οξυγόνο) π.χ.  $La_{9.33-0.67}(SiO_4)_6O_2$ , όπου τα ενδοπλεγματικά οξυγόνα δημιουργούνται με σχηματισμό ατελειών Frenkel, προέβλεψαν ένα περίπλοκο ημιτονοειδές μονοπάτι αγωγής κατά μήκος της περιφέρειας των καναλιών με τα  $O^{2-}$ , που υποβοηθείται από την σχετική χαλάρωση (considering relaxation) του υποπλέγματος των  $[SiO_4]$ . Επίσης προβλέφθηκε μία ενδοπλεγματική θέση χαμηλής ενέργειας στην περιφέρεια του καναλιού La1/O4 στο  $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ . [16] Πειραματικές μελέτες με περίθλαση νετρονίων των Leon-Reina et al [17] σε υλικά με γενικό τύπο  $La_{9.33+x}(Si,GeO_4)_6O_{2+3x/2}$  επιβεβαίωσαν τις θεωρητικές μελέτες προσομείωσης, δείχνοντας την παρουσία των ενδοπλεγματικών  $O^{2-}$  κοντά στην περιφέρεια των καναλιών La1/O4.



**Εικόνα 11** Μετακίνηση ενδοπλεγματικού O κατά μήκος του άξονα c όπου φαίνεται το μη γραμμικό μονοπάτι αγωγής ( μωβ σφαίρες: το μετακινούμενο ιόν)

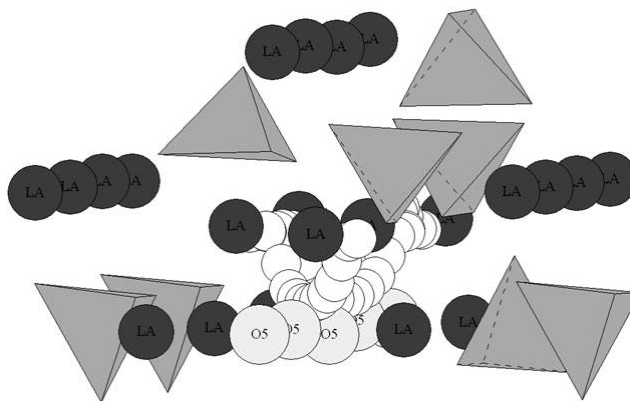
Επίσης μελέτες στερεάς κατάστασης  $^{29}Si$  NMR πυριτικών απατιτών στήριξαν περαιτέρω την ύπαρξη της ενδοπλεγματικής θέσης δείχνοντας την σχέση ανάμεσα στο περιβάλλον του πυριτίου και της παρατηρούμενης αγωγιμότητας. Δείγματα χαμηλής αγωγιμότητας (πχ  $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$  εμφάνισαν

μονό  $^{29}\text{Si}$  NMR (resonance) συντονισμό, ενώ υλικά με υψηλή αγωγιμότητα ( $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ ,  $\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)\text{O}_{2.5}$ ) έδειξαν πως περισσότερα από ένα περιβάλλοντα Si σχετίζονται με τις τοπικές παραμορφώσεις κάποιων πυριτικών ομάδων. Τις παραμορφώσεις αυτές προκάλεσαν τα ενδοπλεγματικά οξυγόνα και οι κενές θέσεις των κατιόντων.

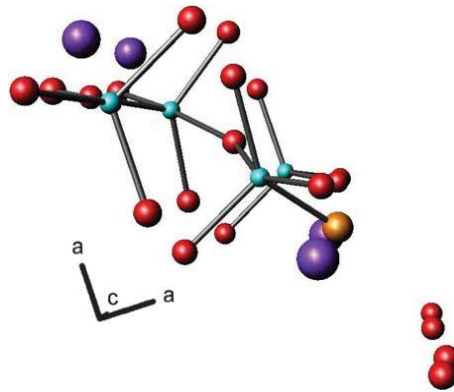


**Εικόνα 12** Φάσμα  $^{29}\text{Si}$  NMR για το υλικό  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (διακεκομμένη γραμμή) και για το  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  όπου φαίνεται μια δεύτερη κορυφή για την τελευταία ένωση.

Στη συνέχεια περιγράφεται ο ενδοπλεγματικός μηχανισμός αγωγιμότητας που ισχύει στους απατίτες με περίσσεια ενδοπλεγματικού οξυγόνου και με κενές θέσεις κατιόντων. Η μετακίνηση του  $\text{O}^{2-}$  κατά τον ενδοπλεγματικό μηχανισμό ακολουθεί μία πολύπλοκη μη γραμμική διαδρομή που εξαρτάται από τις θέσεις των άλλων ιόντων και των κενών θέσεων του La. Το μετακινούμενο  $\text{O}^{2-}$  μετακινείται ημιτονοειδώς κατά μήκος του άξονα c σε καθορισμένα βήματα, επιτρέποντας στο ιόν να αναπαυθεί στο ab επίπεδο σε κάθε βήμα της μετακίνησης. Αυτό επιτρέπει στο ιόν να βρει την θέση με την χαμηλότερη ενέργεια στο επίπεδο ab και ταυτόχρονα αφήνει το πυριτικό υποπλέγμα να χαλαρώσει έτσι ώστε να φιλοξενήσει το μετακινούμενο ιόν όπως φαίνεται στις αντίστοιχες Εικόνες (Εικόνα 11, Εικόνα 13).

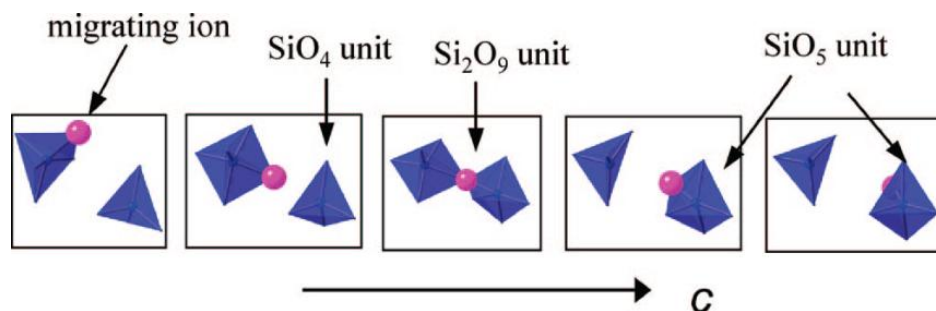


**Εικόνα 13** Μετακίνηση ενδοπλεγματικού οξυγόνου (άσπρες σφαίρες) και το μονοπάτι που ακολουθεί μέσα στο απατιτικό σύστημα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (τετράεδρα  $\text{SiO}_4$ ) ανάμεσα στα τούνελ των  $\text{O}^{2-}$



**Εικόνα 14** Η θέση του ενδοπλεγματικού οξυγόνου (πορτοκαλί σφαίρα) περιφερειακά των καναλιών και η σχετική χαλάρωση του πλέγματος (μωβ σφαίρες:La, μπλε σφαίρες: Si)

Η μετακίνηση του ιόντος  $O^{2-}$  περιλαμβάνει μία συσχετισμένη κίνηση του ενδοπλεγματικού οξυγόνου από τα διαδοχικά πυριτικά πολύεδρα με τον σχηματισμό νέων μονάδων « $SiO_5$ » κατά μήκος της διαδρομής (καναλιού) μετακίνησης. Πρέπει να σημειωθεί πως αν και στις Εικόνα 11 αναπαρίσταται η μετακίνηση των  $O^{2-}$  ως δυναμική διεργασία, η διαμόρφωση των πυριτικών πολυέδρων που φαίνεται είναι στην αρχή της διεργασίας μετακίνησης. Όσο μετακινούνται τα  $O^{2-}$  υπάρχει σημαντική τοπική χαλάρωση (relaxation) του περιβάλλοντος πυριτικού υποπλέγματος. Μια πιο κοντινή εξέταση του μηχανισμού δείχνει πως όσο το ανιόν μετακινείται κατά μήκος του μονοπατιού γύρω από την περιφέρεια του καναλιού με τα  $O_4$ , περνάει από μια πυριτική μονάδα  $SiO_4$  σε κάποια γειτονική, δίνοντας έμφαση στον σημαντικό ρόλο των τετραεδρικών μονάδων στους απατιτικούς ιοντικούς αγωγούς. Επίσης από την Εικόνα 13 παρατηρείται πως η μετακίνηση ενός ενδοπλεγματικού ιόντος περιλαμβάνει μερική περιστροφή των πυριτικών μονάδων. Φαίνεται πως όσο προχωράει η κίνηση του ενδοπλεγματικού  $O^{2-}$ , υπάρχει ένα ενδιάμεσο στάδιο όπου το  $O^{2-}$  είναι συνδεδεμένο με δύο πυριτικές μονάδες με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας μεγαλύτερης μονάδας “ $Si_2O_9$ ” όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, αποτελεί δηλαδή μία μεταβατική κατάσταση κατά την διαδικασία μετακίνησης του ιόντος οξυγόνου [18].



**Εικόνα 15** «Στιγμιότυπα» του μονοπατιού μετακίνησης του ενδοπλεγματικού οξυγόνου (από τα αριστερά προς τα δεξιά) κατά μήκος του  $c$  άξονα. Φαίνεται ο σχηματισμός των μονάδων “ $SiO_5$ ”, η επακόλουθη χαλάρωση και η περιστροφή των πολυέδρων Si καθώς και η ενδιάμεση μονάδα “ $Si_2O_9$ ”

Οι προσομειώσεις λοιπόν υποδεικνύουν πως η αγωγιμότητα προχωράει με μια συνεργατική χαλάρωση (cooperative relaxation) του πυριτικού υποπλέγματος και μπορεί να θεωρηθεί σαν μηχανισμό «χέρι με χέρι» («hand over») όπου το ενδοπλεγματικό  $O^{2-}$  περνάει από το ένα πυριτικό τετράεδρο στο επόμενο. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν την αγωγιμότητα στους απατίτες κατά

μήκος του άξονα c, αν και πρέπει να γίνει περισσότερη μελέτη για να δωθούν εξηγήσεις για την αγωγιμότητα που εμφανίζεται στο επίπεδο ab (περίπου μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη) που παρατηρήθηκε από μετρήσεις αγωγιμότητας σε μονοκρυστάλλους [19]. Επίσης η ύπαρξη του πεντασθενούς Si<sup>5+</sup> έχει τεκμηριωθεί [20,21,22] και θεωρείται πως παίζει ρόλο ως ενδιάμεσο είδος στην διάχυση του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στα πυριτικά ορυκτά όπως το πυριτικό ασβέστιο.

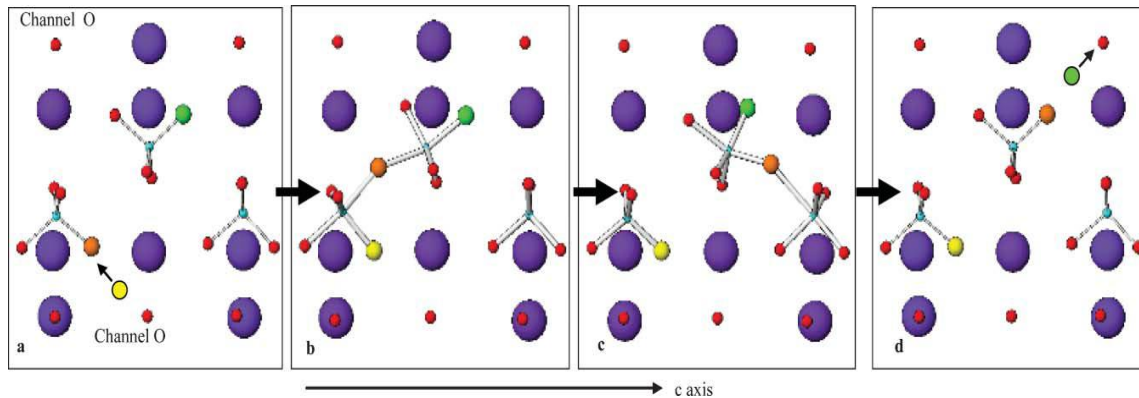
Μελέτες προσομείωσης για την ταυτοποίηση του ιδανικού «μονοπατιού» έδειξαν ότι οι ενδοπλεγματικές αυτές θέσεις ευνοούνται ενεργειακά. Επιπλέον, η υποστοιχειομετρία La<sup>3+</sup> έχει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των ενδοπλεγματικών ατελειών οξυγόνου, ενισχύοντας την συγκεκριμένη διεργασία σε σχέση με τα στοιχειομετρικά υλικά. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις σχετικά υψηλές ιοντικές αγωγιμότητες που παρουσιάζουν τα υλικά με περίσσεια οξυγόνου (περισσότερα από 26 ανά χημικό τύπο). Φυσικά, σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα ενδοπλεγματικά οξυγόνα υπερβαίνουν την συγκέντρωση των κενών οξυγόνου [23]. Οι κενές θέσεις κατιόντων της Α θέσης επηρεάζει την χαλάρωση των τετραέδρων SiO<sub>4</sub> και μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση των ανιόντων από το κανάλι σε νέες ενδοπλεγματικές θέσεις, δημιουργώντας έτσι κενά σε σταθερή στοιχειομετρία οξυγόνου [24,25,26,27]

Επιπλέον πρόσφατα προτάθηκε η προσαρμογή ενδοπλεγματικών ιόντων οξυγόνου μέσω του σχηματισμού Ge<sup>5+</sup> για τα ανάλογα απατιτικά συστήματα με Ge, La<sub>9.33+x</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x/2</sub> [28,29,30] και επίδραση υποκατάστασης.

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας που περιγράφηκε εξηγεί την αγωγιμότητα κατά μήκος του άξονα c, αν και πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο η αγωγιμότητα που οφείλεται στο επίπεδο ab (~1 τάξη μεγέθους χαμηλότερη) που παρατηρείται στους μονοκρυστάλλους. Στις μελέτες προσομείωσης παρατηρήθηκε σημαντική χαλάρωση του υποπλέγματος γύρω από την ατέλεια του ενδοπλεγματικού O<sup>2-</sup> και σε κάποιες περιπτώσεις σημαντική μετακίνηση της ενδοπλεγματικής θέσης σε παρακείμενο κανάλι. Αυτά μπορεί να σχετίζονται με την μεταφορά των O<sup>2-</sup> στο επίπεδο ab.

Μελέτες αγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκαν σε μονοκρυστάλλους Ln<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> έδειξαν κάποια ενδιαφέροντα στοιχεία που δεν τους δόθηκε προσοχή. Έδειξαν πως η αγωγιμότητα είναι ανισοτροπική, με την αγωγιμότητα κατά μήκος του c άξονα (η διεύθυνση των καναλιών οξυγόνου) να είναι σημαντικά υψηλότερη της περιφερειακής (πχ Pr<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, σ<sub>c</sub>=1,3x10<sup>-2</sup> S/cm, σ<sub>ab</sub>=1,2x10<sup>-3</sup> S/cm στους 500°C [31, 32]). Φαίνεται πως στηρίζει την υπόθεση ότι στα κανάλια οξυγόνου οφείλονται οι υψηλές τιμές αγωγιμότητας, όμως η διαφορά ανάμεσα στην αγωγιμότητα κατά μήκος του c και του επιπέδου ab δεν είναι τόσο μεγάλη (1 τάξη μεγέθους) όσο αναμένεται λαμβάνοντας υπόψιν την ανισοτροπική δομή. Επίσης οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα στον c άξονα και στους a, b άξονες για το ίδιο υλικό είναι παρόμοιες: E<sub>a</sub>(c)=0.68eV, E<sub>a</sub>(a,b)=0.62. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν πως παρόλο που το κύριο μονοπάτι αγωγής είναι κατά μήκος του άξονα c, υπάρχει επίσης σημαντική αγωγιμότητα περιφερειακά στα κανάλια που μπορεί να περιγραφεί ως δια-καναλική αγωγιμότητα (inter-channel conduction). Μία πιθανή εξήγηση για την δια-καναλική αγωγιμότητα προέκυψε με μελέτη προσομείωσης από την στενή παρατήρηση των τοπικών παραμορφώσεων της δομής κοντά σε μία ενδοπλεγματική θέση ιόντος οξυγόνου. Δείχνει πως η τοπική χαλάρωση γύρω από την ενδοπλεγματική θέση οδηγεί στην μείωση της απόστασης με το γειτονικό τετράεδρο [SiO<sub>4</sub>]. Αυτό θα μπορούσε να σχηματίσει ένα μονοπάτι, όπου ένα

ενδοπλεγματού  $O^{2-}$  κινείται ανάμεσα σε γειτονικά κανάλια με μία σειρά συνεργατικών  $S_N2$  διεργασίες με ταυτόχρονη περιστροφή των τετραέδρων. (Εικόνα 16)



**Εικόνα 16** Προτεινόμενο μονοπάτι αγωγής ανάμεσα σε παρακείμενα κανάλια οξυγόνων μέσω μηχανισμού  $S_N2$  που συνοδεύεται με περιστροφή των πυριτικών τετραέδρων, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα προσομοίωσης του  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ . Η ενσωμάτωση του περιφερειακού ενδοπλεγματού  $O^{2-}$  (κίτρινες σφαίρες) α) οδηγεί ένα οξυγόνο του τετράεδρου  $SiO_4$  (πορτοκαλί) ανάμεσα σε δύο μονάδες  $SiO_4$  σχηματίζοντας μία μονάδα  $Si_2O_9$  β) η πυριτική μονάδα της κορυφής περιστρέφεται για να σχηματιστεί η μεγαλύτερη μονάδα  $Si_2O_9$  με την γειτονική  $SiO_4$  γ,δ) ένα οξυγόνο από την πυριτική μονάδα της κορυφής (πράσινο) ελευθερώνεται σαν ενδοπλεγματού και πάει σε διαφορετικό κανάλι

Προκειμένου να εμβαθύνουν στον μηχανισμό και να επιβεβαιώσουν τον σημαντικό ρόλο του πυριτικού υποπλέγματος στην αγωγιμότητα κατά την υποκατάσταση οι Sansom et al. [33] μελέτησαν συστηματικά 13 υλικά με  $^{29}Si$  NMR τα οποία περιγράφονται παρακάτω (Πίνακας 2):

**Πίνακας 2** Απατιτικά οξείδια και οι αγωγιμότητές τους στους 800°C.

Υλικό	Αγωγιμότητα στους 800°C/S*cm <sup>-1</sup>	Ατέλεια Δομής
$La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$2.0 \times 10^{-3}$	Κενά κατιόντων
$La_{8.67}Ca(SiO_4)_6O_2$	$1.5 \times 10^{-3}$	Κενά κατιόντων
$La_{8.67}Sr(SiO_4)_6O_2$	$1.5 \times 10^{-3}$	Κενά κατιόντων
$La_{8.67}Ba(SiO_4)_6O_2$	$1.7 \times 10^{-3}$	Κενά κατιόντων
$La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$	0.01	Κενά κατιόντων & Περίσσεια οξυγόνου
$La_9Ca(SiO_4)_6O_{2.5}$	0.02	Περίσσεια οξυγόνου
$La_9Sr(SiO_4)_6O_{2.5}$	0.01	Περίσσεια οξυγόνου
$La_9Ba(SiO_4)_6O_{2.5}$	0.05	Περίσσεια οξυγόνου
$La_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$	$9.9 \times 10^{-7}$	Πλήρης Στοιχειομετρία
$La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$	$5.6 \times 10^{-7}$	Πλήρης Στοιχειομετρία
$La_8Ba_2(SiO_4)_6O_2$	$5.4 \times 10^{-7}$	Πλήρης Στοιχειομετρία

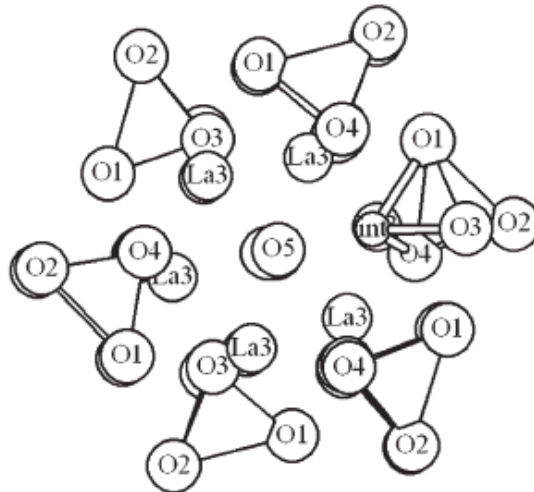
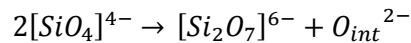
Κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Δείγματα με χαμηλή αγωγιμότητα εμφανίζουν απλό συντονισμό NMR
- Δείγματα με υψηλή αγωγιμότητα έχουν πιο πολύπλοκο φάσμα NMR

Για τα δείγματα με

- *περίσσεια οξυγόνου* ( $\text{La}_9\text{M}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) παρατηρούνται 2 κορυφές σε χημική μετατόπιση  $\approx -77.5$  και  $-80.5$  ppm με την δεύτερη κορυφή να αποδίδεται σε μία πυριτική μονάδα που είναι προσκείμενη σε ενδοπλεγματική θέση οξυγόνου. Στο δείγμα  $\text{La}_9\text{M}(\text{SiO}_4)_{6-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5}$  ( $x=1,2$ ) η δεύτερη κορυφή εξαφανίζεται: αυτό συμφωνεί με την παγίδευση των ενδοπλεγματικών O από το Ti και κατά συνέπεια την μείωση της αγωγιμότητας.
- *Κενά κατιόντων*  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  παρουσιάζουν και Τρίτη κορυφή σε χημική μετατόπιση ( $\approx -85.0$  ppm) η οποία αποδίδεται στην παρουσία πυριτικών μονάδων  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  που προκύπτουν από την συμπύκνωση δύο  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  μονάδων.

Στην περίπτωση των δειγμάτων με κενά κατιόντων φαίνεται η σημαντικότητα του πυριτικού υποπλέγματος στα υλικά αυτά, αφού η επίδραση της συμπύκνωσης των πυριτικών μονάδων οδηγεί στην δημιουργία δύο επιπλέον ενδοπλεγματικών θέσεων O. δηλαδή



**Εικόνα 17** Το τοπικό περιβάλλον γύρω από τα κανάλια οξυγόνου στην απατιτική δομή (τετράεδρα=  $\text{Si}/\text{GeO}_4$ ). Η ενδοπλεγματική θέσεις οξυγόνου (int) βρίσκεται στην περιφέρεια του καναλιού και «φιλοξενείται» στην δομή από την μετατόπιση του παρακείμενου τετραέδρου  $\text{Si}/\text{GeO}_4$

Συνεπώς όσον αφορά τον μηχανισμό αγωγιμότητας στους απατίτες:

- Στα πλήρη στοιχειομετρικά συστήματα ο επικρατούμενος μηχανισμός είναι η μετακίνηση κενών θέσεων όπως στους περοβσκίτες
- Στα συστήματα με κενές θέσεις κατιόντων στην A-θέση (Ln) και με περίσσεια O στις ενδοπλεγματικές θέσεις (περισσότερα O από 26 ανά χημικό τύπο) επικρατεί ο ενδοπλεγματικός μηχανισμός όπου ο φορέας αγωγιμότητας είναι τα κινούμενα  $\text{O}^{2-}$ . Στον μηχανισμό αυτό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο το υποπλέγμα των πυριτικών τετραέδρων  $[\text{SiO}_4]$  που δημιουργούν νέες ενδοπλεγματικές θέσεις O περιφερειακά των καναλιών οξυγόνου.

### 1.6.3 Υποκατάσταση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Η κατανόηση του μηχανισμού αγωγιμότητας είναι πολύ σημαντική για τον σχεδιασμό της στρατηγικής υποκατάστασης που θα επιλεγεί για να βελτιώσει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού όπως η αγωγιμότητα, η πυροσυσσωμάτωση, η χημική σταθερότητα κτλ. Οι Slater et al. με μελέτες ατομικής μοντελοποίησης, περίθλαση νετρονίων υψηλής ανάλυσης και Si-NMR έχουν δώσει θεμελιώδεις πληροφορίες για την δομή (ολική και τοπική), τον μηχανισμό ιοντικής αγωγής και την επίδραση της υποκατάστασης με κατιόντα. Η φρέσκια αυτή ματιά που δίνουν οι πληροφορίες αυτές στα πολύπλοκα απατιτικά οξείδια βοηθούν στην ευρύτερη κατανόηση της μακροσκοπικής τους συμπεριφοράς και την δυνατότητα βελτιστοποίησης των παραμέτρων μεταφοράς για πιθανές εφαρμογές τους στις καθарές μορφές ενέργειας. [34]

Τα νετρόνια είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για την εξερεύνηση της δομής των οξειδίων καθώς και την κρυσταλλογραφική ανάλυσή της αφού παρέχει τους παράγοντες σκέδασης των O και άλλων βαρύτερων στοιχείων, πράγμα που επιτρέπει τον προσδιορισμό της ακριβούς τοποθεσίας τους στην δομή. Πολλά προβλήματα μπορούν να λυθούν με τα νετρόνια που σχετίζονται με την κλίση των οκταέδρων στους περοβσκίτες, τους μετασηματισμούς φάσεων, τα φαινόμενα τάξης και αταξίας της δομής, την παρουσία ανιοντικών κενών κλπ. Τα νετρόνια καθιστούν δυνατό τον ακριβή καθορισμό των θερμικών παραγόντων (thermal factor) και οπτικοποιούν τα μονοπάτια διάχυσης στους ιονικούς αγωγούς. Τα νετρόνια επίσης επιτρέπουν τον εντοπισμό των ελαφρών στοιχείων όπως το υδρογόνο και καθιστά δυνατό τον διαχωρισμό των γειτονικών στοιχείων [35].

Οι απατίτες όπως και τα ορυκτά τους ανάλογα, οι απατίτες φωσφορικού ασβεστίου (Calcium phosphate), έχουν πολύ ευέλικτη δομή που μπορεί να φιλοξενήσει μεγάλο εύρος μερικών υποκαταστάσεων και στις δύο θέσεις: La και Si. Έχουν αναφερθεί στερεά διαλύματα με Ca, Sr, Ba, Mg στην θέση La και με Al, Mg, Ge στην θέση Si με το Mg να αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση αφού σαν αμφί-πλευρο ιόν πρόσμιξης (ambi-site dopant) μπορεί να καταλάβει και τις δύο θέσεις ανάλογα με την αρχική σύσταση [12]. Παρακάτω συνοψίζονται η επίδραση της υποκατάστασης σε κάθε μία θέση της δομής του απατίτη, τα ιόντα πρόσμιξης και η ιοντική τους ακτίνα κατά Shannon [36] καθώς και η επίδρασή τους στην μακροσκοπική συμπεριφορά του υλικού.

**Πίνακας 3** Επίδραση υποκατάστασης απατίτη με διάφορα κατιόντα στις θέσεις A και B

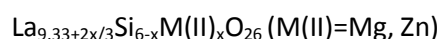
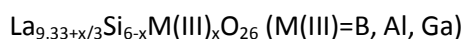
Πρόσμιξη	Θέση A (La)	Θέση B (Si)	Δραστική Ιοντική Ακτίνα (IR) (Å) (Shannon) [36]	Επίδραση στις ιδιότητες του υλικού
			La <sup>3+</sup> (VII) 1.06	
			Si(IV) 0.26	
<b>M<sup>3+</sup></b>		Al <sup>3+</sup>	(IV) 0.39	Αγωγιμότητα
		Fe <sup>3+</sup>	(IV) 0.49	Πυροσυσσωμάτωση
	Pr <sup>3+/4+</sup>			Αύξηση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας τύπου p
<b>M<sup>2+</sup></b>				
	Αλκαλικές Γαίες		0.8-1.46	Αν IR <sub>Αλκαλικής Γαίας</sub> > IR <sub>Σπάνιας Γαίας</sub> αυξάνεται η αγωγιμότητα
		Mg <sup>2+</sup>	(IV) 0.57	Αύξηση Αγωγιμότητας
<b>M<sup>4+</sup></b>		Ge <sup>4+</sup>	(IV) 0.30	Μεγάλες τιμές αγωγιμότητας αλλά: <ul style="list-style-type: none"> <li>• αλλαγή δομής</li> <li>• έκλυση τοξικών αερίων κατά την σύνθεση</li> </ul>
<b>Μέταλλα Μετάπτωσης</b>			Γενικά ως M <sup>2+</sup>	Πολυπλοκότητες στην δομή λόγω αλλαγής της οξειδωτικής κατάστασης είτε στην Α-θέση είτε στην Β
<b>Κενά Κατόντων</b>	□			Δημιουργούνται νέα μονοπάτια αγωγής ιόντων

#### 1.6.4 Σχέση ανάμεσα στην σύνθεση και την αγωγιμότητα

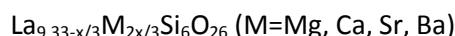
Η αρχική δουλειά των Nakayama et al. στο μη υποκατεστημένο  $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  έδειξε πως οι υψηλότερες αγωγιμότητες παρατηρήθηκαν για τις σπάνιες γαίες με το μεγαλύτερο μέγεθος: La, Pr, Nd. [37, 38, 39]. Ακόμη, βελτιωμένες αγωγιμότητες παρατηρήθηκαν σε δείγματα με περίσσεια O ( $x > 0$ ) πχ  $\sigma(500^\circ\text{C}) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  για  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  σε σύγκριση με  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  [26] [40, 41, 42].

Προκειμένου να προσδιοριστούν στρατηγικές για την βελτιστοποίηση της αγωγιμότητας έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες με υποκατάσταση του οξειδίου και οι περισσότερες επικεντρώνονται στο λανθανικό απατιτικό σύστημα,  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ , λόγω της υψηλότερης αγωγιμότητας που παρουσιάζει σε σχέση με απατίτες που έχουν σπάνια γαία μικρότερου μεγέθους.

Πολλές εργασίες έχουν γίνει με υποκατάσταση του αρχικού υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με ιόντα χαμηλότερου σθένους με διάφορες στρατηγικές υποκατάστασης στην θέση του Si:



Και στην θέση του La:





Οι μελέτες των Slater et al. έδειξαν ένα μεγάλο εύρος επιτυχημένων δυνατοτήτων υποκατάστασης, συνδυαστικά με την δυνατότητα να αλλάζει και η σπάνια γαία (ανάλογα με το μέγεθος του ιόντος πρόσμιξης) ως εξής:

Θέση La (A): Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Mn, P

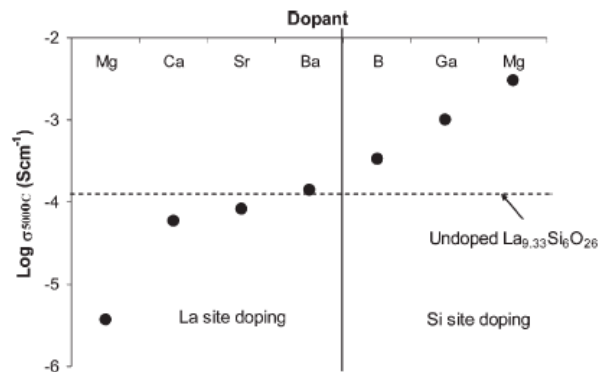
Θέση Si (B): B, Al, Ga, Zn, Mg, Ti, Ge, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, P

Κάποια από τα ιόντα πρόσμιξης βρέθηκε ότι μπορεί να καταλαμβάνουν είτε την A είτε την B θέση: Mg, Mn, Ti, Cu, Co. Λόγω της διττής ικανότητάς τους λέγονται «αμφί-πλευρα» (“ambi-site”) ιόντα πρόσμιξης. Όσον αφορά τα μέταλλα μετάπτωσης υπάρχουν αποδείξεις ότι η οξειδωτική κατάσταση του ιόντος πρόσμιξης καθορίζεται από την θέση του πλέγματος που θα το φιλοξενήσει. Για παράδειγμα μελέτη XANES έδειξε πως το Co θα υποκαταστήσει το La ως  $Co^{2+}$ , αλλά στην θέση του Si θα μπει ως  $Co^{3+}$ . Τα αποτελέσματα από αυτές τις μελέτες είναι σε συμφωνία με τις μελέτες μοντελλοποίησης, που προβλέπουν ότι τα μεγαλύτερα κατιόντα προτιμούν την θέση του La, ενώ τα μικρότερα την θέση του Si. Τα κατιόντα με ενδιάμεσο μέγεθος έχουν την δυνατότητα «αμφί-πλευρης» υποκατάστασης [11]. Από τα αποτελέσματα φαίνεται πόσο ευέλικτη είναι η δομή των απατιτών που να επιτρέπει την προσαρμογή ιόντων με τόσο διαφορετικές ιοντικές ακτίνες: από  $Ba^{2+}$  μέχρι  $Mg^{2+}$  για το  $La^{3+}$  και από  $B^{3+}$  μέχρι  $Mg^{2+}$  για το  $Si^{4+}$ . Η ευλιγισία της δομής μπορεί να μελετηθεί βαθμιαία εξετάζοντας αρχικά την τοπική χαλάρωση γύρω από το κατιόν πρόσμιξης, με μοντελλοποίηση που δείχνουν τις τοπικές παραμορφώσεις της δομής και την αλλαγή του μεγέθους των θέσεων. Συγκεκριμένα μικρά ιόντα πχ  $Mg^{2+}$  προσαρμόζονται στην θέση του La μακρύτερα από τα κανάλια αγωγής των ιόντων οξυγόνου αλλάζοντας τον αριθμό σύνταξης της θέσης από 9 σε 6, δίνοντας ιδανική σύνταξη για το ιόν πρόσμιξης.

Οι μελέτες υποκατάστασης παρέχουν περαιτέρω αποδείξεις για την σημασία των ενδοπλεγματικών  $O^{2-}$  στα συστήματα αυτά. Αρχικά οι μελέτες υποκατάστασης επικεντρώθηκαν σε υποκαταστάσεις με αλκαλικές γαίες και έδειξαν πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της αλκαλικής γαίας και ενώ μειώνεται ο αριθμός των κενών κατιόντων η αγωγιμότητα αυξάνεται. Η αγωγιμότητα όμως των πλήρως στοιχειομετρικών υλικών είναι πολύ χαμηλή:  $La_8M_2(SiO_4)_6O_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )  $\sigma(800^\circ C)=5,6 \times 10^{-7} S cm^{-1}$  ( $M=Sr$ ). Αντίθετα δείγματα υποκατεστημένα με αλκαλικές γαίες και περίσσεια οξυγόνου έδειξαν όλα υψηλή αγωγιμότητα:  $La_9M(SiO_4)_6O_{2.5}$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ). Τα συστήματα αυτά είναι στοιχειομετρικά όσον αφορά τα κατιόντα αλλά παρουσιάζουν περίσσεια O με πολύ υψηλές αγωγιμότητες  $>10^{-3} S cm^{-1}$  στους  $500^\circ C$  και συγκρίσιμες με αυτές των αντίστοιχων δειγμάτων που περιέχουν και τα δύο: κενά κατιόντων και περίσσεια οξυγόνου πχ  $La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$ .

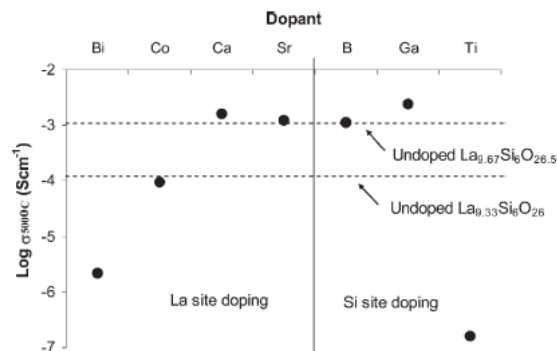
Υποκαθιστώντας το Si με κατιόντα διαφορετικού σθένους προέκυψαν περισσότερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα που δείχνουν πως η επίδραση στην αγωγιμότητα είναι πολύ διαφορετική από την υποκατάσταση στην θέση του La για δείγματα στοιχειομετρικά σε O. Για τα δείγματα αυτά, η υποκατάσταση μικρού επιπέδου με κατιόντα χαμηλότερου σθένους από το  $Si^{4+}$  βελτιώνει την αγωγιμότητα ενώ η αντίστοιχη στρατηγική υποκατάστασης στην πλευρά του  $La^{3+}$  τείνει να μειώνει την αγωγιμότητα. Το μέγεθος της παρατηρούμενης αλλαγής στην αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος του ιόντος πρόσμιξης, με τα ιόντα μικρού μεγέθους ( $Mg^{2+}$ ) στην A θέση να είναι ιδιαίτερα επιζήμιο για την αγωγιμότητα. Η συμπεριφορά αυτή οπτικοποιείται στο ακόλουθο διάγραμμα, όπου φαίνεται η αγωγιμότητα για διάφορα δείγματα με στοιχειομετρία οξυγόνου και με το ίδιο επίπεδο κενών θέσεων κατιόντων αλλά με διαφορετικές προσμίξεις. Η διαφορά είναι

πολύ έντονη για το  $Mg^{2+}$ , το οποίο είναι «αμφί-πλευρο» ιόν πρόσμιξης. Η αγωγιμότητα βελτιώνεται σε σχέση με την αρχική ένωση  $La_{9,33}Si_6O_{26}$  αν το μέγεθος του ιόντος έχει μέγεθος τέτοιο ώστε να διογκώνει την δομή και μειώνεται αν η δομή συστέλλεται.



**Εικόνα 18** Σύγκριση των τιμών αγωγιμότητας (στους 500°C) των στοιχειομετρικών δειγμάτων με το ίδιο επίπεδο κενών κατιόντων αλλά με διαφορετικά ιόντα πρόσμιξης. Υλικά:  $La_{9,67}(SiO_4)_5(MO_4)O_2$  ( $M = B, Ga$ ),  $La_{9,67}(SiO_4)_{5,5}(MgO_4)_{0,5}O_2$ ,  $La_{8,67}M(SiO_4)_6O_2$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )

Η μείωση της αγωγιμότητας όταν γίνεται υποκατάσταση στην Α θέση έχει αποδοθεί στην επίδραση του περιβάλλοντος σύνταξης για το La που μικραίνει από Α.Σ. 9 σε 6 για τα μικρά κατιόντα όπως το Mg καθώς και το πώς η μείωση αυτή επηρεάζει τα κανάλια αγωγής των  $O^{2-}$ . Η επιζήμια επίδραση των μικρών ιόντων πρόσμιξης στην θέση Α επεκτείνεται και στα δείγματα με περίσσεια οξυγόνου όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα όπου φαίνεται η αγωγιμότητα για επιλεγμένα δείγματα με ίδια περιεκτικότητα σε περίσσεια οξυγόνου.



**Εικόνα 19** Σύγκριση των τιμών αγωγιμότητας στους 500°C με το ίδιο επίπεδο περίσσειας οξυγόνου αλλά με διαφορετικά στοιχεία πρόσμιξης. Υλικά:  $La_7BaBi_2(SiO_4)_6O_{2,5}$ ,  $La_{9,4}Co_{0,4}(SiO_4)_6O_{2,5}$ ,  $La_9M(SiO_4)_6O_{2,5}$  ( $M = Ca, Sr$ ),  $La_{10}(SiO_4)_5(MO_4)O_{2,5}$  ( $M = B, Ga$ ),  $La_9Ba(SiO_4)_4(TiO_4)_2O_{2,5}$

Όσον αφορά τα ιόντα ίδιου σθένους, η υποκατάσταση του Si με Ge βελτιώνει την αγωγιμότητα, ενώ με Ti όπως και η υποκατάσταση του La με B την μειώνει δραματικά την  $La_9Ba(SiO_4)_4(TiO_4)_2O_{2,5}$  και  $La_9Ba(SiO_4)_6O_{2,5}$  στους 500°C (Εικόνα 19). Στην περίπτωση υποκατάστασης με Ti, προτάθηκε πως η μείωση οφείλεται στην παγίδευση των ενδοπλεγματικών οξυγόνων από το Ti προκειμένου να αυξήσει τον χώρο σύνταξής του [43, 44, 45, 46]. Η προέλευση της μειωμένης αγωγιμότητας για τα υποκατεστημένα δείγματα με Bi απαιτεί περαιτέρω μελέτη, αν και μπορεί να σχετίζεται με το μονήρες ζεύγος του Bi. Από αυτή την άποψη, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία απατίτες που

περιέχουν Pb ( $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ ) και δεν έχουν κανάλια ανιόντων και έχει προταθεί ότι το μονήρες ζεύγος του  $\text{Pb}^{2+}$  καταλαμβάνουν τον κενό χώρο των καναλιών. Έτσι, αν το μονήρες ζεύγος του Bi ομοίως παρεισδύουν στα κανάλια των ιόντων οξυγόνου, και τότε συμβαίνει μερικός φραγμός του καναλιού (μονοπατιού) αγωγής.

Οι λεπτομερείς αυτές μελέτες αγωγιμότητας, που αναγνωρίζουν τις πολύ υψηλές αγωγιμότητες των δειγμάτων που περιέχουν περίσσεια οξυγόνου, δίνουν βάση στην σημαντικότητα των ενδοπλεγματικών οξυγόνων. Παρόλα αυτά, αρχικά ήταν ασαφές γιατί τα δείγματα που είναι στοιχειομετρικά σε οξυγόνο αλλά περιέχουν κενές θέσεις κατιόντων επιδεικνύουν επίσης υψηλές αγωγιμότητες. Για να δοθεί λοιπόν περισσότερο φως στο φαινόμενο αυτό πραγματοποιήθηκαν μελέτες της δομής των υλικών με περίθλαση νετρονίων και ατομικές μοντελοποιήσεις. Αυτή η πολύπλευρη προσέγγιση έδειξε πως η παρουσία κενών θέσεων κατιόντων αυξάνει την συγκέντρωση των ενδοπλεγματικών οξυγόνων μέσω της προαγωγής του σχηματισμού ατελειών Frenkel [25, 15, 47]. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

### 1.6.5 Σύγκριση της επίδρασης υποκατάστασης στην θέση La με την θέση Si στο $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Υποκαθιστώντας το υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  στην θέση B του Si με ιόντα χαμηλότερου σθένους ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), διατηρώντας την στοιχειομετρία του O στα 26 άτομα ανά χημικό τύπο απαιτείται μία αύξηση στην περιεκτικότητα του La και ως εκ τούτου μείωση στον αριθμό των κενών θέσεων κατιόντων:  $\text{La}_{9.33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26}$  ( $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Ga}$ ),  $\text{La}_{9.33+2x/3}\text{Si}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_{26}$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ). Η εργασία στην υποκατάσταση με Ga, έδειξε ότι η αγωγιμότητα αρχικά αυξάνεται όσο μεγαλώνει η υποκατάσταση και αντίστοιχα μειώνει τον αριθμό των κενών θέσεων κατιόντων και τελικά μειώνεται όσο πλησιάζει την πλήρη στοιχειομετρική δομή  $\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$  [46]. Τα αποτελέσματα αυτά είναι παρόμοια με δεδομένα υποκατάστασης του Si με  $\text{Al}^{3+}$  που έχουν αναφέρει οι Abram et al [24]. Στην υποκατάσταση με  $\text{B}^{3+}$  παρατηρείται μία μικρότερη γενική αύξηση της αγωγιμότητας, η οποία μπορεί να σχετίζεται με το μικρότερο μέγεθος του  $\text{B}^{3+}$ . Ακόμη τα δεδομένα δείχνουν πως η υποκατάσταση του Si με Mg σύμφωνα με την στρατηγική υποκατάστασης  $\text{La}_{9.33+2x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{26}$  αυξάνει την αγωγιμότητα, τα οποία συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των Yoshioaka et al [48, 49]. Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με αυτές τις αναφορές, είχε γίνει η υπόθεση ότι το Mg θα μπορούσε να υποκαταστήσει μόνο το Si αλλά τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας δείχνουν πως το Mg είναι ένα «αμφί-πλευρο» ιόν προσμιξης, και μπορεί να επιτευχθεί υποκατάσταση τόσο στην A όσο και στην B θέση, ανάλογα με την αρχική σύσταση (Πίνακας 4). Επίσης, η υποκατάσταση του Si με Zn, δείχνει παρόμοια βελτίωση της αγωγιμότητας με την περίπτωση υποκατάστασης με Mg. Και για τα δύο αυτά δισθενή ιόντα πρόσμιξης, φαίνεται πως πολύ μικρή ποσότητα ( $x=0.25$ , 4.17%) απαιτείται για να αυξηθεί η αγωγιμότητα του υλικού κατά μία τάξη μεγέθους.

**Πίνακας 4** Δεδομένα αγωγιμότητας και ενέργεια ενεργοποίησης για την υποκατάσταση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με Mg, Ca, Sr, Ba, B, Ga, Zn

Υλικό	$\sigma(\text{Scm}^{-1})$ στους $500^\circ\text{C}$ (εκτός αν δηλώνεται κάτι διαφορετικό)	$E_a$ (eV)
$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$1.1 \times 10^{-4}$	0.74
$\text{La}_{8.67}\text{BaSi}_6\text{O}_{26}$	$1.4 \times 10^{-4}$	0.67
$\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$6.6 \times 10^{-5}$	0.75
$\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$5.4 \times 10^{-7}$ ( $800^\circ\text{C}$ )	1.21
$\text{La}_{8.67}\text{SrSi}_6\text{O}_{26}$	$8.3 \times 10^{-5}$	0.87
$\text{La}_{8.33}\text{Sr}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$1.3 \times 10^{-5}$	0.88
$\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$5.6 \times 10^{-7}$ ( $800^\circ\text{C}$ )	1.14
$\text{La}_{8.67}\text{CaSi}_6\text{O}_{26}$	$5.8 \times 10^{-5}$	0.86
$\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$3.4 \times 10^{-5}$	0.88
$\text{La}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$9.9 \times 10^{-7}$ ( $800^\circ\text{C}$ )	1.62
$\text{La}_9\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$2.1 \times 10^{-5}$	0.98
$\text{La}_{8.67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$	$3.6 \times 10^{-6}$	1.13
$\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$	$1.6 \times 10^{-4}$	0.80
$\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{26}$	$1.8 \times 10^{-3}$	0.68
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$	$3.0 \times 10^{-3}$	0.67
$\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{26}$	$2.1 \times 10^{-3}$	0.71
$\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{26}$	$4.6 \times 10^{-4}$	0.67
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.70
$\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{26}$	$1.3 \times 10^{-3}$	0.73
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$	$4.1 \times 10^{-6}$	0.72
$\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$	$4.1 \times 10^{-4}$	0.69
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{BO}_{26}$	$3.3 \times 10^{-4}$	0.75
$\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{B}_{1.5}\text{O}_{26}$	$4.9 \times 10^{-4}$	0.73
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{26}$	$5.5 \times 10^{-7}$	0.98

Η υποκατάσταση στην θέση A με την στρατηγική  $\text{La}_{9.33-2x/3}\text{A}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (A=Mg, Ca, Sr, Ba) όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα δεν οδηγεί σε τόσο μεγάλη αλλαγή στην αγωγιμότητα όσο μειώνονται οι κενές θέσεις κατιόντων. Αντίθετα, παρατηρείται μία γενική μείωση στην αγωγιμότητα σε όλα τα δείγματα το μέγεθος της οποίας συνδέεται άμεσα με το μέγεθος του ιόντος πρόσμιξης. Συγκεκριμένα, φαίνεται πως η εισαγωγή στην δομή μικρών κατιόντων όπως το  $\text{Mg}^{2+}$ , στην θέση A οδηγεί σε ουσιαστική μείωση της αγωγιμότητας, ενώ η εισαγωγή μικρών ποσοτήτων μεγαλύτερων κατιόντων όπως το  $\text{Ba}^{2+}$ , οδηγεί σε μικρή αύξηση της αγωγιμότητας. (Πίνακας 4)

Πίνακας 5 Παράμετροι κυψελίδας (εξαγωνικής) για  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  υποκατεστημένο με Mg, Ca, Sr, Ba, B, Ga, Zn

Υλικό	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Θέση Υποκατάστασης
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.721(3)	7.187(3)	Χωρίς
$\text{La}_{8,67}\text{BaSi}_6\text{O}_{26}$	9.757(3)	7.275(3)	La
$\text{La}_{8,33}\text{Ba}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.768(3)	7.310(3)	La
$\text{La}_8\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.790(2)	7.331(2)	La
$\text{La}_{8,67}\text{SrSi}_6\text{O}_{26}$	9.714(4)	7.220(3)	La
$\text{La}_{8,33}\text{Sr}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.713(3)	7.234(3)	La
$\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.708(1)	7.238(1)	La
$\text{La}_{8,67}\text{CaSi}_6\text{O}_{26}$	9.693(3)	7.176(3)	La
$\text{La}_{8,33}\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.683(3)	7.163(3)	La
$\text{La}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.661(2)	7.155(2)	La
$\text{La}_9\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	9.691(1)	7.137(1)	La
$\text{La}_{8,67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$	9.647(2)	7.092(2)	La
$\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$	9.709(1)	7.161(1)	La+Si
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{26}$	9.724(1)	7.194(1)	Si
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$	9.734(1)	7.216(1)	Si
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,75}\text{Zn}_{0,25}\text{O}_{26}$	9.724(1)	7.200(1)	Si
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{26}$	9.735(2)	7.214(2)	Si
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$	9.744(1)	7.232(1)	Si
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{26}$	9.759(1)	7.252(2)	Si
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{Ga}_2\text{O}_{26}$	9.770(1)	7.268(1)	Si
$\text{La}_{9,5}\text{Si}_{5,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{26}$	9.690(3)	7.212(3)	Si
$\text{La}_{9,67}\text{Si}_5\text{BO}_{26}$	9.640(3)	7.212(3)	Si
$\text{La}_{9,83}\text{Si}_{4,5}\text{B}_{1,5}\text{O}_{26}$	9.591(3)	7.213(9)	Si
$\text{La}_{10}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{26}$	9.552(3)	7.219(3)	Si

Οι παράμετροι της κυψελίδας που αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα είναι όλες σε συμφωνία από τις αναμενόμενες από το μέγεθος του κάθε ιόντος πρόσμιξης. Για παράδειγμα, υποκαθιστώντας το La με Mg ( $\text{La}_9\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) το μέγεθος της κυψελίδας μειώνεται λόγω του μικρότερου μεγέθους του  $\text{Mg}^{2+}$  σε σχέση με του  $\text{La}^{3+}$ . Αντίθετα, η υποκατάσταση στην θέση του Si ( $\text{La}_{9,67}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$ ) οδηγεί σε αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας αφού το  $\text{Mg}^{2+}$  είναι μεγαλύτερο από το  $\text{Si}^{4+}$ . Το δείγμα όπου η υποκατάσταση γίνεται και στις δύο θέσεις  $\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26}$  έχει διαστάσεις ανάμεσα στα δύο προηγούμενα δείγματα.

Τα αποτελέσματα των Πινάκων 4,5 και της Εικόνας 19 δείχνουν καθαρά το πώς επιδρά η υποκατάσταση στις δύο θέσεις των υλικών με ίδιο επίπεδο κενών θέσεων κατιόντων. Η εικόνα δείχνει πως τα δείγματα με υποκατάσταση του Si έχουν σημαντικά υψηλότερη αγωγιμότητα από τα συγκρινόμενα υλικά που έχει υποκατασταθεί το La, υποδεικνύοντας πως η αύξηση της αγωγιμότητας για την πρώτη περίπτωση είναι πιο πιθανό να σχετίζεται με την επίδραση της ενσωμάτωσης ενός ιόντος χαμηλότερου σθένους στην θέση του Si, παρά η μείωση των κενών κατιοντικών θέσεων. Αυτή η διαπίστωση στηρίζεται από το γεγονός πως οι αγωγιμότητες των πλήρως στοιχειομετρικών δειγμάτων με υποκατάσταση στην B θέση:  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{GaO}_4)_2\text{O}_2$  ( $\sigma_{800^\circ\text{C}}=6.81 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) είναι σημαντικά υψηλότερες από τα αντίστοιχα δείγματα με υποκατεστημένο La:  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\sigma_{800^\circ\text{C}}=5.64 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ).

Ένα πολύ σημαντικό στοιχείο είναι η μεγάλη διαφορά στις αγωγιμότητες ανάμεσα στα δείγματα με υποκατάσταση Mg στις θέσεις A και B. Τα αποτελέσματα δείχνουν περίπου τρεις τάξεις μεγέθους διαφορά στην αγωγιμότητα ανάμεσα στα δείγματα με Mg στην A θέση ( $\text{La}_{8.67}\text{MgSi}_6\text{O}_{26}$ ) και στην θέση B ( $\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$ ) με την αγωγιμότητα του δείγματος με Mg και στις δύο θέσεις να έχει ενδιάμεση αγωγιμότητα. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει βαρύτητα στην ευεργετική επίδραση της υποκατάστασης του Si με μικρές ποσότητες κατιόντων χαμηλότερου σθένους.

Συνεχίζοντας με την στρατηγική αυτή και θέλοντας να δουν αν η αγωγιμότητα βελτιώνεται περαιτέρω, μελέτηθηκαν τρία δείγματα με Mg στην θέση του Si και B, Ba, Ga [ $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$ ,  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{M}_{0.5}\text{O}_{26}$  (M=B, Ga)]. Τα αποτελέσματα αγωγιμότητας φαίνονται στον Πίνακα 6 και δείχνουν πως όλα τα συν- υποκατεστημένα υλικά έχουν υψηλή αγωγιμότητα συγκρίσιμη με του μονο-υποκατεστημένου υλικού  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$ .

**Πίνακας 6** Τιμές αγωγιμότητας για το υλικό  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$  συν-υποκατεστημένο με Ba, B, Ga

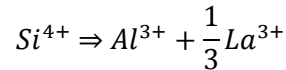
Υλικό	$S(S*cm^{-1})$ στους $500^\circ C$	$E_g$ (eV)
$\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$	$1.8 \times 10^{-3}$	0.62
$\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{Mg}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{26}$	$1.9 \times 10^{-3}$	0.63
$\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{26}$	$3.1 \times 10^{-3}$	0.71

Μία ενδιαφέρουσα σύγκριση μπορεί να γίνει ανάμεσα στα δείγματα  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$  και του  $\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$ . Από την σύγκριση αυτή προκύπτει πως η διπλή υποκατάσταση του  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$  με Ba δεν μεταβάλλει σημαντικά την αγωγιμότητα, ενώ όταν το Mg υποκαθιστά το La:  $\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26}$ , η αγωγιμότητα μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους. Η διαφορά αυτή μπορεί να συσχετισθεί με την επίδραση του μεγέθους του κατιόντος στην θέση του La, όπως περιγράφηκε πριν.

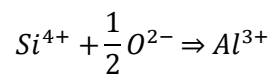
Για να μελετηθεί η επίδραση στην αγωγιμότητα αν το Si υποκατασταθεί με ιόντα μεγαλύτερου σθένους και πιο συγκεκριμένα πεντασθενούς V και P, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα υλικά του Πίνακα 6. Τα δείγματα με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε P πλήρους στοιχειομετρίας παρασκευάστηκαν επιτυχώς. Όσον αφορά τις αγωγιμότητες είναι χαμηλές όπως αναμενόταν. Δεν ήταν δυνατό να παρασκευαστούν μονοφασικά υλικά που να περιέχουν είτε κενά κατιόντων είτε περίσσεια οξυγόνου. Από την σειρά αυτή το υλικό  $\text{La}_{9.17}\text{Si}_{5.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{26}$  παρασκευάστηκε επιτυχώς και έχει σημαντικά χαμηλότερη αγωγιμότητα από την αρχική ένωση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5. Όσον αφορά τα δείγματα με περίσσεια O, στα δείγματα αυτά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε P, τόσο η ικανότητα της δομής να ενσωματώσει την περίσσεια οξυγόνου φαίνεται να μειώνεται. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν επιτυχώς ήταν για ποσοστά πρόσμιξης P μικρότερα από 50%. Η παρουσία του  $P^{5+}$  στην θέση του Si φαίνεται να εμποδίζει- ανταγωνίζεται τα ενδοπλεγματικά O της απατιτικής δομής. Όσον αφορά την υποκατάσταση με V δεν ήταν δυνατή η Παρασκευή τέτοιων δειγμάτων [40].

Οι Abram et al. [24] έδειξαν πως το Al μπορεί να ενσωματωθεί στην δομή  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  σύμφωνα με τον τύπο  $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_2$  όπου  $0 \leq x \leq 2$  και οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας κατά 1-2 τάξεις μεγέθους ανάλογα με τις τιμές x δείχνοντας έτσι τον σημαντικό ρόλο που έχουν οι κενές θέσεις La στην βελτιστοποίηση της αγωγιμότητας. Οι τιμές της αγωγιμότητας των υλικών αυτών

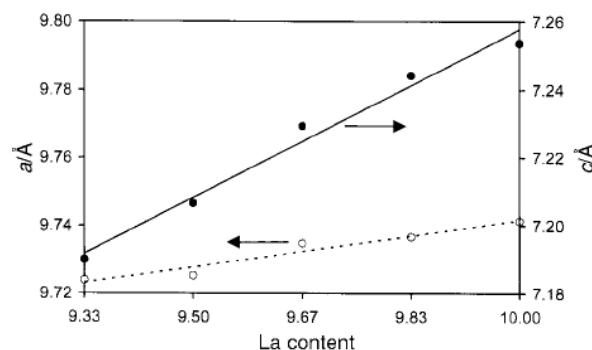
είναι συγκρινόμενες με του υλικού  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  με περίσσεια οξυγόνου. Από το διάγραμμα φάσεων  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  στους  $1700^\circ\text{C}$  προκύπτει πως το Si μπορεί να υποκατασταθεί από το Al στο  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και η αντιστάθμιση φορτίου γίνεται μέσω της ενσωμάτωσης ιόντων La σύμφωνα με τον μηχανισμό:



Και γενικό τύπο  $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_2$  όπου  $0 \leq x \leq 2$ . Η διαλυτότητα στο στερεό διάλυμα είναι μεγαλύτερη από αυτήν που αναφέρουν οι Mazza et al [50] για το ίδιο σύστημα στους  $1300^\circ\text{C}$ :  $0 \leq x \leq 1$ , υποδεικνύοντας πως το όριο στερού διαλύματος εξαρτάται από την θερμοκρασία. Ο μηχανισμός του Al-doping επιτρέπει στις κενές θέσεις La στο  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  να πληρώνονται σε σταθερή περιεκτικότητα οξυγόνου με το τελευταίο μέλος της σειράς  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{AlO}_4)_2\text{O}_{26}$  να είναι πλήρως κατειλημμένες οι θέσεις του La. Η μελέτη του διαγράμματος φάσεων δεν δείχνει εναλλακτικό πιθανό μηχανισμό:



Αφού κάθε στερεό διάλυμα που θα είχε σχηματιστεί μέσω αυτού του μηχανισμού θα ήταν σε διαφορετική περιοχή του διαγράμματος φάσεων από αυτή που μελετήθηκε. Η καινοτομία της εργασίας είναι η βελτίωση της αγωγιμότητας σε σταθερή στοιχειομετρία Οξυγόνου. Αυτό υποδεικνύει είτε ότι οι ενδιάμεσες συνθέσεις με κενά La είτε αποτελούν μικτούς κατιονικούς/ανιονικούς αγωγούς με τα  $\text{La}^{3+}$  να συνεισφέρουν σημαντικά στην αγωγιμότητα με περιεκτικότητα σε κενές θέσεις La,  $V_{\text{La}}$  (ανά μοναδιαία κυψελίδα) στην περιοχή  $0 \leq x \leq 0.67$ , είτε η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε κενά La, και βελτιστοποιείται σε μια ενδιάμεση τιμή  $\sim 0.17 V_{\text{La}}$  ανά μοναδιαία κυψελίδα για υποκατάσταση με Al ( $x=1.5$ ). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την υπόθεση πως τα κενά La μπορούν να οδηγήσουν σε μετατόπιση των  $\text{O}^{2-}$  των καναλιών αγωγιμότητας σε νέες ενδοπλεγματικές θέσεις, να δημιουργήσουν ατέλειες τύπου Frenkel και να οδηγήσουν σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ο χαρακτηρισμός με XRD και ο προσδιορισμός των πλεγματικών παραμέτρων με τον νόμο Vegard έδειξαν πως οι πλεγματικές σταθερές a και c αυξάνονται και κατά συνέπεια ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας όσο αυξάνεται το περιεχόμενο σε La.



Εικόνα 20 Πλεγματικές παράμετροι  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  υποκατεστημένου με Al συναρτήσει της σύστασης

**Πίνακας 7** Τιμές αγωγιμότητας (σους 800°C) και ενέργειες ενεργοποίησης για δείγματα υποκατεστημένα με V, P

Υλικό	$\sigma$ ( $S \cdot cm^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$La_{9.33}Si_6O_{26}$	$2.0 \times 10^{-3}$	0.74
$La_{9.17}Si_{5.5}P_{0.5}O_{26}$	$8.3 \times 10^{-4}$	0.81
$La_8Sr_2Si_6O_{26}$	$5.6 \times 10^{-7}$	1.14
$La_7Sr_3Si_5PO_{26}$	$3.1 \times 10^{-7}$	1.40
$La_6Sr_4Si_4P_2O_{26}$	$1.1 \times 10^{-7}$	1.58
$La_5Sr_5Si_3P_3O_{26}$	$6.7 \times 10^{-8}$	1.61
$La_4Sr_6Si_2P_4O_{26}$	$6.5 \times 10^{-8}$	1.57
$La_2Sr_7SiPO_{26}$	$3.1 \times 10^{-7}$	1.47
$La_2Sr_8P_6O_{26}$	$8.7 \times 10^{-7}$	1.25
$La_9SrSi_6O_{26.5}$	0.01	0.56
$La_8Sr_2Si_5PO_{26.5}$	$2.7 \times 10^{-3}$	0.92
$La_7Sr_3Si_4P_2O_{26.5}$	$5.3 \times 10^{-4}$	1.01

Συνοψίζοντας, από τις στρατηγικές υποκατάστασης που αναφέρθηκαν, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Η ενσωμάτωση ιόντων χαμηλότερου σθένους ( $B^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) στην θέση του  $Si^{4+}$  αυξάνει την αγωγιμότητα.
2. Η επίδραση των ιόντων χαμηλότερου σθένους στην θέση A εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος του ιόντος με μικρή ποσότητα υποκατάστασης: π.χ  $Ba^{2+}$  έχει μικρή επίδραση στην αγωγιμότητα, ενώ μικρά ιόντα π.χ  $Mg^{2+}$  οδηγεί σε σημαντική μείωση της αγωγιμότητας. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με την επίδραση στην τοπική δομή. Ο Α.Σ. του La μειώνεται από 9 σε 6 για μικρά κατιόντα υποκατάστασης.
3. Γενικά, η ισχυρή επίδραση της υποκατάστασης στην θέση του Si στην αγωγιμότητα στηρίζει τα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων που προέβλεψαν τον κρίσιμο ρόλο του πυριτικού υποπλέγματος στην διεργασία της αγωγιμότητας.
4. Η ενσωμάτωση πεντασθενών ιόντων P στην δομή στην θέση του  $Si^{4+}$  μειώνει την αγωγιμότητα.

### 1.6.6 Υποκατάσταση στο $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$ : Επίδραση μεγέθους σπάνιας γαίας

Με την υποκατάσταση του Si με Mg στο υλικό  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  η αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά. Για να διαπιστωθεί αν η βελτίωση αυτή σχετίζεται με το μέγεθος της σπάνιας γαίας παρασκευάστηκαν τα υλικά  $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$ ,  $Ln_{0.67}Si_5O_{26}$ ,  $Ln_{9.5}Si_{5.75}Mg_{0.25}O_{26}$  ( $Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ). Τα δύο πρώτα συστήματα παρασκευάστηκαν επιτυχώς για όλο το εύρος των σπάνιων γαιών που μελετήθηκαν. Αντίθετα, δεν ήταν δυνατό να παρασκευαστούν μονοφασικά δείγματα υποκατεστημένα με Mg, ( $Ln_{9.5}Si_{5.75}Mg_{0.25}O_{26}$ ) για τις σπάνιες γαίες με ιοντική ακτίνα μικρότερης του Pr. Αυτό υποδεικνύει πως όσο μειώνεται το μέγεθος της σπάνιας γαίας, η δομή δεν μπορεί να απορροφήσει τις τοπικές παραμορφώσεις που εισάγονται στην δομή όταν το  $Si^{4+}$  αντικαθίσταται με το πολύ μεγαλύτερο του



κατιόν  $Mg^{2+}$ . Στην συνέχεια θα συζητηθούν τα αποτελέσματα για τα δύο συστήματα:  $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$  και  $Ln_{9.67}Si_5GaO_{26}$ . Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται οι αγωγιμότητες των υλικών αυτών.

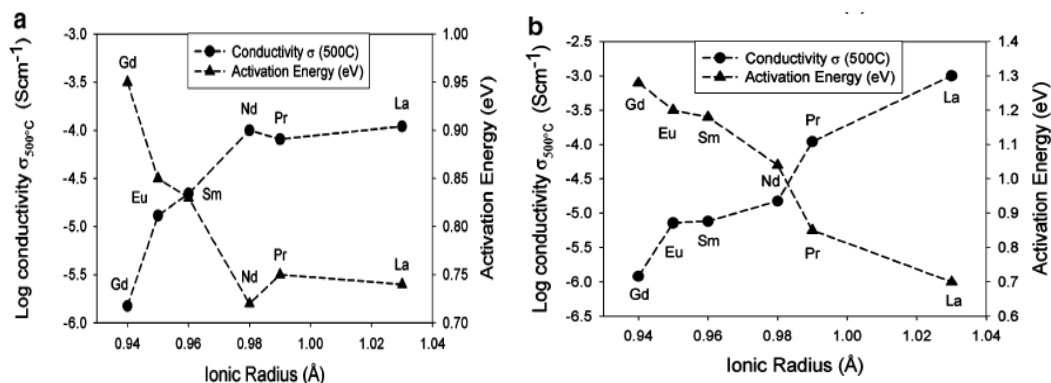
**Πίνακας 8** Τιμές αγωγιμότητας (500°C) για  $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$

Υλικό	$\sigma$ ( $S \cdot cm^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$La_{9.33}Si_6O_{26}$	$1.1 \times 10^{-4}$	0.74
$Pr_{9.33}Si_6O_{26}$	$8.1 \times 10^{-5}$	0.75
$Nd_{9.33}Si_6O_{26}$	$1.0 \times 10^{-4}$	0.72
$Sm_{9.33}Si_6O_{26}$	$2.2 \times 10^{-5}$	0.83
$Eu_{9.33}Si_6O_{26}$	$1.3 \times 10^{-5}$	0.85
$Gd_{9.33}Si_6O_{26}$	$1.5 \times 10^{-6}$	0.95

**Πίνακας 9** Τιμές αγωγιμότητας για  $Ln_{9.67}Si_5GaO_{26}$

Υλικό	$\sigma$ ( $S \cdot cm^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$La_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.70
$Pr_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$1.1 \times 10^{-4}$	0.85
$Nd_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$1.5 \times 10^{-5}$	1.04
$Sm_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$7.6 \times 10^{-6}$	1.18
$Eu_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$7.2 \times 10^{-6}$	1.20
$Gd_{9.67}Si_5GaO_{26}$	$1.2 \times 10^{-6}$	1.28

Από τους Πίνακες 8 & 9 παρατηρείται πως οι αγωγιμότητες για τις αρχικές ενώσεις  $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$  είναι παρόμοιες για τα στοιχεία La, Pr, Nd ενώ από εκεί και μετά όσο μειώνεται το μέγεθος της σπάνιας γαίας, μειώνεται και η αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίας ενώ ταυτόχρονα μεγαλώνει η ενέργεια ενεργοποίησης. Εικόνα 21. Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει πως το μέγεθος της σπάνιας γαίας έχει πολύ σημαντική επίδραση στην αγωγή των  $O^{2-}$ , σύμφωνα και με την αρχική δουλειά των Nakayama et al. [1], όπου οι υψηλότερες αγωγιμότητες παρατηρήθηκαν για τις μεγαλύτερες σπάνιες γαίες και η αγωγιμότητα του  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  ήταν κατά 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από του  $Gd_{9.33}Si_6O_{26}$ .



**Εικόνα 21** Μεταβολή της αγωγιμότητας στους 500°C/ Ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με το μέγεθος της σπάνιας γαίας για α)  $Ln_{9.33}Si_6O_{26}$  β)  $Ln_{9.67}Si_5GaO_{26}$  ( $Ln$ = σπάνια γαία)

Όσον αφορά τα δείγματα με υποκατάσταση Ga στην B θέση  $\text{Ln}_{9.67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$ , το μέγεθος των σπάνιων γαιών έχει ακόμη σημαντικότερο ρόλο Πίνακας 8. Παρατηρείται ξεκάθαρη μείωση της αγωγιμότητας στους 500°C και αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αν τα αποτελέσματα συνοψιστούν σε γραφική παράσταση σε σχέση με την ιοντική ακτίνα της σπάνιας γαίας Εικόνα 21 φαίνεται να υπάρχει μία ξεκάθαρη συσχέτιση ανάμεσα στην αγωγιμότητα/ ενέργεια ενεργοποίησης και την ιοντική ακτίνα της σπάνιας γαίας. Ενώ λοιπόν, οι αγωγιμότητες για τα μη- υποκατεστημένα υλικά  $\text{Ln}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  είναι παρόμοια, για τα υλικά υποκατεστημένα με Ga  $\text{Ln}_{9.67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$ , παρατηρούνται σημαντικές διαφορές με τις αγωγιμότητες των  $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$  να είναι σημαντικά χαμηλότερες του La.

Η καίρια αλλαγή στην μείωση του μεγέθους της σπάνιας γαίας είναι η σημαντική αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης με την υποκατάσταση του Si με Ga. Δύο είναι οι πιθανές εξηγήσεις για την αύξηση αυτή:

1. Η μείωση της συγκέντρωσης του ενδοπλεγματού οξυγόνου, με την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης να σχετίζεται με τον συνδυασμό της ενέργειας για τον σχηματισμό αυτών των ενδοπλεγματού θέσεων και της ενέργειας για την μετακίνησή τους.
2. Τα ενδοπλεγματικά  $\text{O}^{2-}$  είναι ακόμη παρόντα, αλλά το Ga ως πρόσμιξη είτε επηρεάζει το μονοπάτι αγωγής έχοντας σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη ενέργεια μετακίνησης, είτε μετριάζει την «παγίδευση» των ενδοπλεγματού ιόντων έτσι ώστε μία πρόσθετη συνεισφορά της ενέργειας ενεργοποίησης να απαιτείται για να τα ελευθερώσει.

Από τις δύο αυτές πιθανές εξηγήσεις η 2 μοιάζει να είναι η πιο λογική, αφού η υποκατάσταση με Ga θα οδηγήσει σε σχετική διαστολή των πυριτικών τετραέδρων και έτσι θα εμποδίσει το μονοπάτι αγωγής των  $\text{O}^{2-}$  και/ή τα φαινόμενα παγίδευσης θα θεωρούνται αναμενόμενα. Παρόλα αυτά η εξήγηση αυτή δεν καλύπτει την περίπτωση για το La, όπου παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας όταν υποκαθίσταται με Ga. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, οι μελέτες μοντελοποίησης υποδεικνύουν ότι οι τοπικές παραμορφώσεις που συνοδεύουν την ενσωμάτωση του Ga στην δομή απορροφώνται περισσότερο από τις θέσεις του La από τα κανάλια οξυγόνου ενώ κρατούν ανοιχτά τα κανάλια για να διευκολύνεται η μετακίνηση των  $\text{O}^{2-}$ .

### 1.6.7 Μηχανισμός ατελειών κατά την ενσωμάτωση κατιόντων

Όπως περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους πειραματικές μελέτες έδειξαν πως στην απατιτική δομή στις θέσεις τόσο του La όσο και του Si, μπορεί να ενσωματωθεί μεγάλο εύρος κατιόντων. Η υποκατάσταση του Si με ιόντα διαφορετικού σθένους ( $\text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ ) βελτιώνει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα ενώ η υποκατάσταση του  $\text{La}^{3+}$  με μεγαλύτερα κατιόντα αλκαλικών γαιών γίνεται εύκολα ( $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ). Παρόλα αυτά η κατανόηση των απατιτικών οξειδίων στο ατομικό επίπεδο είναι ακόμη ελλιπής. Υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες στην υποκατάσταση με κατιόντα και τις διεργασίες των ατελειών σε επίπεδο τοπικής δομής, πιο συγκεκριμένα ο ρόλος των προσμίξεων στην θέση του Si και η επίδραση των κενοτήτων στα κανάλια που καταλαμβάνουν τα La. Υπάρχουν ακόμη σημαντικά ερωτήματα όσον αφορά την επιλεκτικότητα της θέσης και τους μηχανισμούς αντιστάθμισης φορτίου στα πολύπλοκα αυτά υλικά και η κατανόησή τους είναι το κλειδί για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους και κατ' επέκταση την χρήση τους στα SOFCs ή σε κεραμικές μεμβράνες.

Στα συστήματα αυτά η αντιστάθμιση φορτίου επιτυγχάνεται συχνά με την πλήρωση των κενών θέσεων κατιόντων πχ.  $La_{9,33-2x/3}M_xSi_6O_{26}$  ( $M=M^{2+}$ ) και  $La_{9,33+x/3}Si_{6-x}M_xO_{26}$  ( $M^{3+}$ ) αν και έχουν παρασκευασθεί επίσης υλικά με περίσσεια ενδοπλεγματικών ιόντων οξυγόνου. Όταν εισάγονται στην δομή μέταλλα μετάπτωσης τα πράγματα γίνονται πιο περίπλοκα ακόμη περισσότερο καθώς η οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου είναι συχνά άγνωστη.

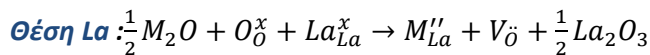
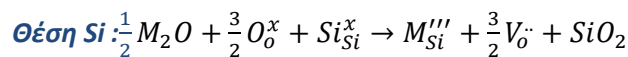
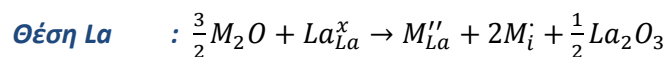
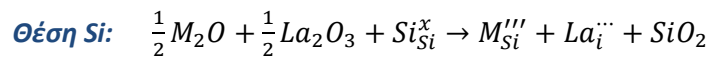
Οι Tolchard, Slater et al. δοκίμασαν με μεθόδους μοντελοποίησης να δώσουν απαντήσεις σε ζητήματα κλειδιά δίνοντας ποσοτικές εκτιμήσεις για τις σχετικές ενέργειες των διαφόρων μηχανισμών σχηματισμού ατελειών και ενσωμάτωσης του ιόντος πρόσμιξης (θα αναφέρεται ως ενέργεια διαλυτοποίησης (solution energy)).

Αν και οι υπολογισμοί έγιναν για τις infinite dilution, αποτελούν ένα χρήσιμο οδηγό για την πιθανή εκλεκτική υποκατάσταση της κάθε θέσης, δηλαδή σε ποια θέση της απατιτικής δομής ευνοείται η υποκατάσταση και για τους μηχανισμούς ισοστάθμισης φορτίου των διαφόρων ιόντων πρόσμιξης που έχουν σαν αποτέλεσμα την διαλυτότητα του ιόντος πρόσμιξης.

Εξετάστηκαν οι ενέργειες διάλυσης για μεγάλο εύρος ιόντων πρόσμιξης στις θέσεις Si και La στην ένωση  $La_{9,33}Si_6O_{26}$ . Μελετήθηκαν δυο μηχανισμοί αντιστάθμισης φορτίου για ιόντα πρόσμιξης διαφορετικού σθένους που οδηγούν στις εξής πειραματικές στρατηγικές υποκατάστασης:

- 1) να διατηρηθεί σταθερό το οξυγόνο μέσω της ενσωμάτωσης και ιόντων και ατελειών
- 2) η χρήση των κενών θέσεων οξυγόνου και οι ενδοπλεγματικές θέσεις έτσι ώστε να διατηρηθεί σταθερή η στοιχειομετρία των κατιόντων.

Για παράδειγμα η υποκατάσταση με μονοσθενή ιόντα  $M^+$  σε σταθερή στοιχειομετρία οξυγόνου και σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων μπορεί να περιγραφεί με τις ακόλουθες εξισώσεις (Kröger-Vink) κανονικοποιημένες για μονή υποκατάσταση στην εκάστοτε θέση μονοσθενούς κατιόντος:



**Εικόνα 22** εξισώσεις ατελειών που περιγράφουν τις αλλαγές στην δομή που γίνεται με την υποκατάσταση ιόντων στις θέσεις La & Si διατηρώντας σταθερή α) την στοιχειομετρία οξυγόνου και β) στοιχειομετρία κατιόντων

Όπου

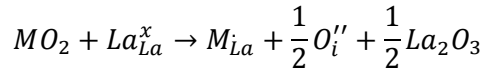
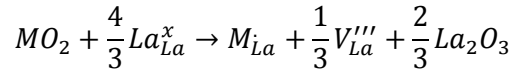
$M_{Si}$ : υποκατάσταση  $M^+$  στην θέση Si,

$V_o''$  κενή θέση Οξυγόνου,

ενδοπλεγματικές ατέλειες  $M_i$  και  $La_i'''$  που καταλαμβάνουν τις κενές La(1) θέσεις.

Ομοίως οι εξισώσεις εφαρμόζονται για υποκατάσταση με δισθενή και τρισθενή ιόντα [51]. Φυσικά για υποκατάσταση με ιόντα ίδιου σθένους για το  $La^{3+}$  ( $M^{3+}$ ) και για το  $Si^{4+}$  ( $M^{4+}$ ) δεν απαιτείται αντιστάθμιση φορτίου.

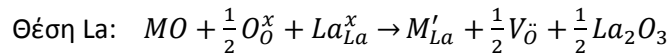
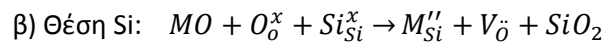
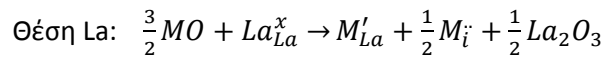
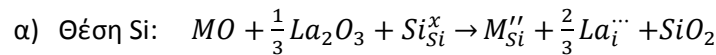
Για την υποκατάσταση  $M^{4+}$  στην θέση La η αντιστάθμιση φορτίου μπορεί να επιτευχθεί είτε με εκμετάλλευση κενών θέσεων κατιόντων για σταθερή ποσότητα O που δίνεται από τις ακόλουθες δυο εξισώσεις.



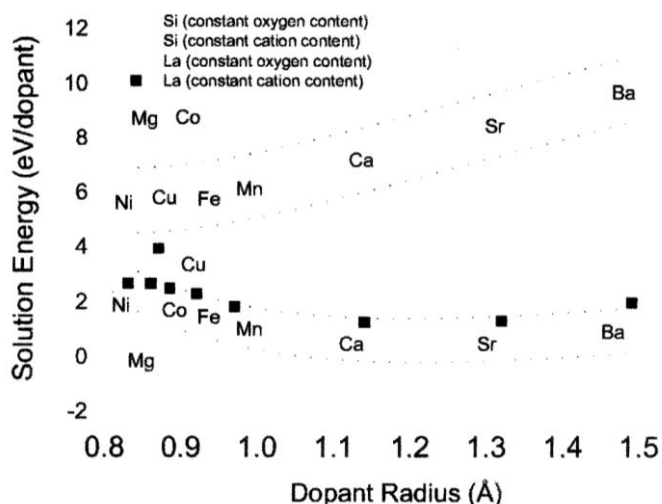
Σε προηγούμενες μελέτες οι ενέργειες διάλυσης των ιόντων έχουν προκύψει συνδυάζοντας όρους ενέργειας πλέγματος και ατελειών.

### Προσμίξεις $M^{2+}$

Δισθενή ιόντα πρόσμιξης είναι σύνηθες στα απατιτικά συστήματα και ειδικά οι αλκαλικές γαίες οι οποίες μπορούν να υποκαταστήσουν το  $La^{3+}$  σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Στην μελέτη έλαβαν υπόψιν και τους δυο μηχανισμούς: υποκατάσταση σε σταθερή στοιχειομετρία α) Οξυγόνου και β) κατιόντος.



Οι ενέργειες διάλυσης που υπολογίστηκαν στην Εικόνα 23 υποδεικνύουν την ισχυρή προτίμηση-τάση των ιόντων στην θέση La(1). Η αντιστάθμιση φορτίου μέσω των ενδοπλεγματικών κατιόντων υπολογίζεται πως είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός για όλα τα ιόντα υποκατάστασης. Σημειώνεται ακόμη ότι οι υπολογιζόμενες ενέργειες για την αντιστάθμιση του φορτίου με κενά Οξυγόνου στις θέσεις La είναι σχετικά χαμηλές ειδικά για τις μεγάλες αλκαλικές γαίες. Αυτό υποδεικνύει η δημιουργία κενών θέσεων Οξυγόνου είναι δυνατή κάτω από κατάλληλες πειραματικές συνθήκες.



Εικόνα 23 Υπολογισμένες ενέργειες διάλυσης συναρτήσει της ιοντικής ακτίνας των  $M^{2+}$  ιόντων πρόσμιξης στο υλικό  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  στις θέσεις του La(1) και Si.

Το αξιοσημείωτο από τα αποτελέσματα είναι το μεγάλο εύρος ιοντικού μεγέθους (ακτίνας) από 0,8-1,5 Å δισθενών κατιόντων  $M^{2+}$  για το οποίο προβλέπεται να είναι ευνοϊκή η υποκατάσταση για την θέση του  $La^{3+}$  (A θέση) σε σχέση με το Si. Αυτό μπορεί να υποδεικνύει την ευελιξία της δομής. Οι προβλέψεις επίσης συμφωνούν με τις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν όπου ιόντα με διαφορετική ιοντική ακτίνα  $Mg^{2+}$  IR=0,86Å και  $Ba^{2+}$ =1,49Å υποκαθιστούν επιτυχώς το  $La^{3+}$ . Το εύρος αυτό είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό που έχει παρατηρηθεί για μονή υποκατάσταση στους περισσότερους ιοντικούς αγωγούς  $O^{2-}$  πχ. Περοβσκίτη  $LaGaO_3$ . Η χαμηλότερη ενέργεια για ενσωμάτωση κατιόντων αλκαλικής γαίας στη θέση Si βρέθηκε για το  $Mg^{2+}$ . Αυτό υποδεικνύει συμπεριφορά *ambi-site dopant* με το  $Mg^{2+}$  να καταλαμβάνει ταυτόχρονα και τη θέση του Si και του La, πράγμα που επιβεβαιώθηκε και πειραματικά. Παρόλο που βρέθηκε πως η διαλυτότητα προβλέπεται πολύ μεγαλύτερη στην θέση του La(1) έτσι ώστε δεν αναμένεται ίσος καταμερισμός ανάμεσα στα υποπλέγματα La και Si.

### $M^{3+}$

Η αντικατάσταση του  $La^{3+}$  με τρισθενή ιόντα δεν απαιτεί αντιστάθμιση φορτίου στην δομή. Όσον αφορά την υποκατάσταση του  $Si^{4+}$  λήφθηκαν υπόψιν και το σταθερό περιεχόμενο σε O και των κενών O. Οι υπολογιζόμενες ενέργειες διάλυσης για  $M^{3+}$  αποκαλύπτουν περισσότερη ποικιλία από  $M^{2+}$ ,  $M^+$  με επικαλύψεις στην ελάχιστη ενέργεια όσο αυξάνεται η ιοντική ακτίνα. Η επίδραση είναι τέτοια ώστε για ιόντα μεγέθους μικρότερα 0.7Å πχ  $Al^{3+}$  προτιμούν να υποκαταστήσουν το  $Si^{4+}$  ενώ τα αποτελέσματα για το Ga δεν είναι ξεκάθαρα. Για ιόντα μεγαλύτερα από 0.9Å πχ  $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  η θέση που προτιμούν είναι ξεκάθαρα του La(1). Στην περιοχή 0.70-0.85Å, υπάρχει μια περιοχή επικάλυψης όπου είναι δύσκολο να προβλεφθεί η θέση προτίμησης. Αυτή η περιοχή έχει επιβεβαιωθεί με μελέτες EXAFS και μοντελοποίησης για άλλους ιοντικούς αγωγούς όπως οι περοβσκίτες  $CaZrO_3$  και  $BaCeO_3$  με πιθανή «αμφί-πλευρη» συμπεριφορά όπου τα ιόντα μπορούν να υποκαθιστούν και στις δυο θέσεις.

Όσον αφορά την υποκατάσταση με μέταλλα μετάπτωσης που βρίσκονται σε αυτή της περιοχή, πρέπει να ληφθεί υπόψιν η οξειδωτική κατάσταση. Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 10) συγκρίνονται τα αποτελέσματα για την ενσωμάτωση των  $M^{2+}$  και  $M^{3+}$  και στις δύο θέσεις La και Si για τα Co, Fe, Mn. Τα πιο ευνοϊκά ιόντα πρόσμιξης είναι το είδος  $M^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) στην θέση του La(1) που δείχνει μεγαλύτερη διαλυτότητα για τα δισθενή αυτά ιόντα. Για τα  $M^{3+}$  υπάρχει μια ισχυρή προτίμηση του  $Co^{3+}$  στην θέση του Si και των  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  στην θέση του La(1), αν και υπάρχουν ασάφειες για τις μεγάλες ενέργειες πλέγματος. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με πειραματικά αποτελέσματα [52] όπου  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  φαίνεται να προτιμούν την Α θέση [La(1)], ενώ  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  υποκαθιστούν το  $Si^{4+}$ . Παρατηρείται επίσης πως το όριο διαλυτότητας για το Mn όταν υποκαθιστά το Si είναι σημαντικά χαμηλότερο από όταν υποκαθιστά το La. Επίσης τα πειράματα έδειξαν πως τα  $M^{3+}$  είναι ασταθή στις θέσεις του La σε σχέση με τα  $M^{2+}$ , δηλαδή όλα τα  $M^{3+}$  μεταπίπτουν σε  $M^{2+}$ .

**Πίνακας 10** Ενέργειες διάλυσης για δισθενή και τρισθενή μέταλλα μετάπτωσης ως ιόντα πρόσμιξης στις θέσεις των La(1) και Si

Ιόν	Ενέργεια διάλυσης (eV/ Ιόν πρόσμιξης)			
	$M^{2+}$ στην θέση Si	$M^{2+}$ στην θέση La(1)	$M^{3+}$ στην θέση Si	$M^{3+}$ στην θέση La(1)
Mn	4.82	0.29	3.35	2.43
Fe	4.54	0.79	3.00	2.30
Co	4.72	1.00	2.83	3.00

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των J. McFarlane et al. [41] οι οποίοι παρασκεύασαν τα υλικά με γενικό τύπο  $La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26}$  ( $M=Co, Fe, Mn$ ) και  $La_8Mn_2Si_6O_2$ . Τα όρια υποκατάστασης για σύνθεση στους  $1350^{\circ}C-1500^{\circ}C$  που παρατηρήθηκαν ήταν  $x \leq 1.5$  (Co),  $x \leq 1.25$  (Fe),  $x \leq 0.5$  (Mn). Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα από αυτές εμφανίζονταν προσμίξεις του τύπου  $LaMO_3$ . Για το Mn η διαλυτότητα είναι μεγαλύτερη όταν υποκαθιστά το  $La^{3+}$  και παρασκευάστηκε επιτυχώς το υλικό  $La_8Mn_2Si_6O_{26}$ . Όσον αφορά τις αγωγιμότητες στα υλικά με Co επικρατεί η ηλεκτρονική αγωγιμότητα ενώ στα άλλα η ιοντική στην ίδια  $p(O_2)$ . Μεταβάλλοντας και την περιεκτικότητα σε O (περισσότερο από 26 ανά χημικό τύπο) η παρατηρούμενη αγωγιμότητα των δειγμάτων αυξάνεται. Τα αποτελέσματα της εργασίας παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

**Πίνακας 11** Πλεγματικοί παράμετροι (εξαγωνικής κυψελίδας) & Δεδομένα αγωγιμότητας για υποκατεστημένα υλικά με Co, Fe & Mn με γενικό τύπο  $La_{9.33+x}Si_6O_{26+3x/2}$ .

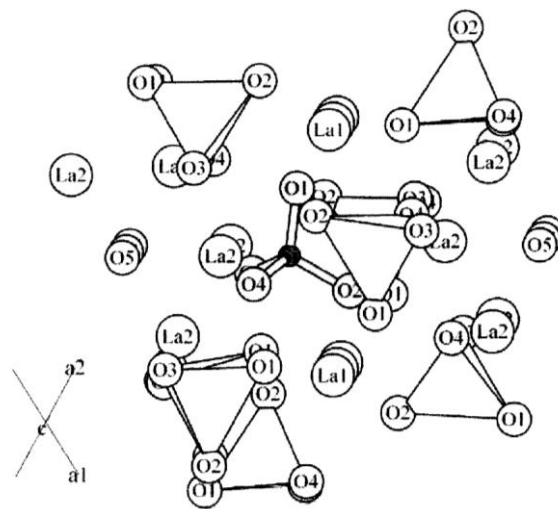
Υλικό	a(Å)	c(Å)	Όγκος (Å <sup>3</sup> )	Πυκνότητα δισκίου (%θεωρητικής)	σ (S·cm <sup>-1</sup> ) στους 800°C	E <sub>a</sub> (eV) χαμηλής/ υψηλής T
$La_{9.33}Si_6O_{26}$	9.725(1)	7.190(1)	588.9	67	$2.5 \times 10^{-4}$	0.73
$La_{9.5}Si_{5.5}Fe_{0.5}O_{26}$	9.738(3)	7.215(3)	592.5	70	$6.5 \times 10^{-4}$	0.89
$La_{9.67}Si_5FeO_{26}$	9.759(3)	7.244(3)	597.5	74	$1.7 \times 10^{-3}$	0.93
$La_{9.75}Si_{4.75}Fe_{1.25}O_{26}$	9.768(4)	7.261(4)	600.0	74	$3.1 \times 10^{-3}$	1.14
$La_{10}Si_5FeO_{26.5}$	9.761(4)	7.248(2)	598.0	76	$9.0 \times 10^{-3}$	0.93
$La_{9.67}Si_5CoO_{26}$	9.737(4)	7.251(3)	595.4	84	$8.1 \times 10^{-3}$	0.86 / 0.73
$La_{9.83}Si_{4.5}Co_{1.5}O_{26}$	9.748(2)	7.272(2)	598.4	86	$1.0 \times 10^{-2}$	0.73 / 0.46
$La_{9.67}Si_{4.5}Co_{1.5}O_{25.75}$	9.744(3)	7.272(2)	597.9	89	$1.1 \times 10^{-2}$	0.65 / 0.52
$La_{10}Si_{4.5}Co_{1.5}O_{26.25}$	9.746(3)	7.278(3)	598.7	89	$1.3 \times 10^{-2}$	0.67 / 0.51
$La_{9.5}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26}$	9.730(4)	7.218(4)	591.8	73	$1.3 \times 10^{-3}$	0.98
$La_8Mn_2Si_6O_{26}$	9.598(4)	7.043(3)	561.9	81	$7.5 \times 10^{-5}$	1.26

### 1.6.8 Η τοπική δομή γύρω από τις προσμίξεις και τις ατέλειες κενών.

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες ενότητες, έχει βρεθεί πως οι πλήρως στοιχειομετρικοί απατίτες π.χ.  $La_8Sr_2Si_6O_{26}$  επιδεικνύουν χαμηλή αγωγιμότητα ενώ η υποκατάσταση με ιόντα χαμηλότερου σθένους (π.χ. με  $Ga^{3+}$  ή  $Al^{3+}$ ) στην θέση του  $Si^{4+}$  ή η υποστοιχειομετρία του  $La^{3+}$  που δημιουργεί κενές θέσεις κατιόντων (στις θέσεις La(1)) βελτιώνει σημαντικά την αγωγιμότητα [26] [40, 15]. Παρόλα αυτά, η επίδραση των ιόντων πρόσμιξης σε τοπική δομή και στο ατομικό επίπεδο δεν είναι ξεκάθαρη.

Στην συνέχεια περιγράφονται τα αποτελέσματα μελέτης που προέκυψαν από ατομικές μελέτες και πειράματα EXAFS για την τοπική δομή γύρω από το Si όταν υποκαθίσταται με Ga ( $La_{9.66}Si_5GaO_{26}$  και  $La_{10}Si_6Ga_2O_{26}$ ). Τα αρχικά δεδομένα από την ανάλυση αφορούν τον αριθμό σύνταξης, που φαίνεται να είναι τετραεδρικό περιβάλλον για τις γωνίες των Si και του Ga και το μήκος των δεσμών M-O. Η τοπική δομή γύρω από το  $Si^{4+}$  και πως επηρεάζεται φαίνεται στην Εικόνα 24. Όταν γίνεται η υποκατάσταση παρατηρείται μια σημαντική διαφορά στην τοπική δομή γύρω από το Si και των ειδών πρόσμιξης. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με την αύξηση του όγκου της θέσης που παρατηρείται η οποία αναμένεται από την διαφορά των δραστικών ιοντικών ακτίνων. ( $r_{Si^{4+}}=0.40\text{\AA}$  για  $Si^{4+}$ ,  $0.61\text{\AA}$  για  $Ga^{3+}$ ). Για να συμπληρωθεί η μελέτη έγιναν και ατομικές προσομιώσεις στα τοπικά περιβάλλοντα γύρω από Si πριν την υποκατάσταση και μετά με Ga. Από τις ατομικές αποστάσεις που προέκυψαν φαίνεται η διαστολή της πυριτικής τετραεδρικής μονάδας μετά την υποκατάσταση με το μεγαλύτερο  $Ga^{3+}$ . Από τις υπολογιζόμενες ατομικές αποστάσεις παρατηρούνται και άλλες αλλαγές στην δομή όπως το πώς απορροφά η δομή του κρυστάλλου την διαστολή των τετραέδρων. Παρατηρούνται λοιπόν μικρές αλλαγές για τις αποστάσεις των οξυγόνων [O(1)-O(5), O(3)-O(5), O(4)-O(5)] ενώ δεν μεταβάλλεται ο διαχωρισμός (separation) M-O(5) μετά την ενσωμάτωση του Ga. Αντίθετα, παρατηρείται σημαντική συστολή στις ατομικές αποστάσεις La(1)- O(1,2) και La(2)- O(1, 2). Τα αποτελέσματα λοιπόν σε γενικές γραμμές υποδεικνύουν πως οι τοπικές παραπορφώσεις που συνοδεύουν την ενσωμάτωση του Ga στην θέση του Si απορροφούνται περισσότερο από τα

κανάλια La(1) παρά από τα κανάλια αγωγής O(5). Έτσι, τα κανάλια οξυγόνου παραμένουν ανοιχτά για την αγωγή των ιόντων οξυγόνου όπως φαίνεται και από την αυξημένη αγωγιμότητα που παρατηρείται για τα υποκατεστημένα δείγματα.



**Εικόνα 24** Η τοπική δομή της ένωσης La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. Φαίνονται τα άτομα La, O1, O2, O3, O4, O5 και οι πυριτικές μονάδες SiO<sub>4</sub>

Η ίδια εργασία συνεχίζει με την παρατήρηση των αλλαγών στην δομή όταν το Ba<sup>2+</sup> υποκαθιστά το La(1) όπως και το κενό La(1) στο υλικό La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ισχυρή παραμόρφωση στο πλέγμα γύρω και από την κενότητα La και στην πρόσμιξη του Ba<sup>2+</sup>. Είναι πολύ ενδιαφέρον, πως η εισαγωγή του Ba στην θέση La(1) έχει παρόμοια επίδραση στην κενή θέση του La. Επικρατεί κυρίως η μετατόπιση του κοντινότερου οξυγόνου και η επίδραση στο υποπλέγμα [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Οι αποστάσεις των θέσεων O(1) και O(3) επιμηκύνονται κατά 15% όταν το La υποκαθίσταται από το Ba ή όταν η θέση είναι κενή. Οι τοπικές αλλαγές αυξάνουν την κλίση των μονάδων [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> που γειτονεύουν άμεσα με την πρόσμιξη Ba ή το κενό La. Η επίδραση της αλλαγής αυτής στο κανάλι οξυγόνου O(5) φαίνεται από την μείωση των αποστάσεων O(1)-O(5) και O(3)-O(5) και με την σημαντική επιμήκυνση του διαχωρισμού O(4)-O(5). Η συνολική επίδραση είναι πως προκαλείται μια μετατόπιση προς τα έξω των γειτονικών [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> μονάδων, έτσι ώστε περισσότερη επιφάνεια (face) να φαίνεται προς τα κανάλια O(5), το οποίο θα μπορούσε να είναι σημαντικό για την ιοντική αγωγή. Τα αποτελέσματα για την μελέτη του La<sub>9.5</sub>Si<sub>5.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>O<sub>26</sub> με περίθλαση νετρονίων των Kendrick et al [53], έδειξε ιόντα O σε ενδοπλεγματικές θέσεις στην περιφέρεια των καναλιών. Οι μελέτες προσομείωσης έδειξαν τοπική διαστολή της δομής όταν το Si υποκαθίσταται με Zn<sup>2+</sup> και σημαντικές αλλαγές στις περιβάλλουσες θέσεις. Οι υπολογιζόμενες αλλαγές στην δομή συμφωνούν με μεγέθυνση των καναλιών αγωγής ιόντων οξυγόνου καθώς και έναν ευνοϊκό προσανατολισμό των τετραεδρικών μονάδων προς τα κανάλια. Και οι δύο αυτές αλλαγές καθώς και το σημαντικό επίπεδο του ενδοπλεγματικού οξυγόνου υποστηρίζουν την βελτίωση της αγωγιμότητας.

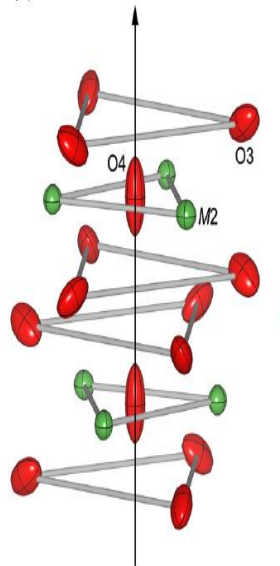
Μελέτη με περίθλαση νετρονίων και μοντελοποίηση δειγμάτων υποκατεστημένων με Mg και στις δύο θέσεις καταλήγει στο ίδιο συμπέρασμα: η αλλαγή στην δομή συνδέεται με το μέγεθος του ιόντος: όταν το Mg υποκαθιστά το μεγαλύτερο La<sup>3+</sup> παρατηρείται μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και η περίθλαση νετρονίων δείχνει πως το Mg καταλαμβάνει επιλεκτικά την θέση του La(2) (1/3, 2/3, ≈0.5). Η προσομείωση δείχνει μετατόπιση του O(4) του πυριτικού τετραέδρου, σαν



να εισδύει στα κανάλια οξυγόνου. Αντίθετα όταν το Mg υποκαθιστά το μικρότερο  $\text{Si}^{4+}$  η περιθλαση νετρονίων δείχνει αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας ανάλογη με την αναμενόμενη από τη διαφορά των ιοντικών ακτίνων των στοιχείων ενώ η θεωρητική μελέτη προβλέπει μεγέθυνση του χώρου των τετραεδρικών θέσεων [54]

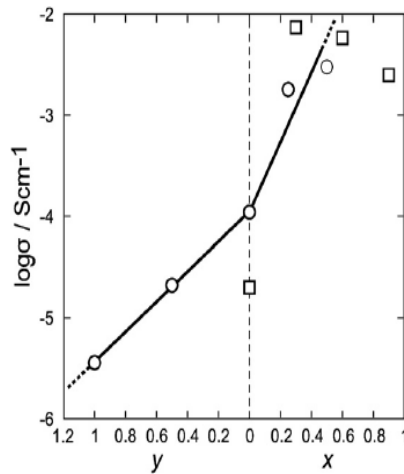
Τα αποτελέσματα EXAFS για υποκατάσταση του La με το μικρότερο  $\text{Co}^{2+}$  έδειξαν μία συστολή της περιβάλλουσας δομής. Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμη η περιγραφή του περιβάλλοντος σύνταξης των στοιχείων. Κανονικά, η θέση του La(1) θεωρείται σαν παραμορφωμένο περιβάλλον, με έξι κοντινά γειτονικά ανιόντα και άλλα τρία πιο μακρινά. Από την ανάλυση της δομής του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  τα δυο αυτά «κελιά» βρέθηκαν να βρίσκονται στα 2.5 και 2.9Å και αντιπροσωπεύουν μια διαφορά στον διαχωρισμό ~14%. Στις ατομικές προσομιώσεις, ο διαχωρισμός αυτός παραμένει σταθερός όταν το La υποκαθίσταται από το Ba, και αυξάνεται σημαντικά γύρω από ένα κενό La. Όμως υποκατάσταση του La με το  $\text{Co}^{2+}$  δείχνει μεγαλύτερο διαχωρισμό ~20% για τα κελιά με 6 και 9 σύνταξη. Το γεγονός αυτό δείχνει πως ασυνήθιστα μεγάλο εύρος προσμίξεων μπορεί να ενσωματωθεί στην θέση του La και αυτό οφείλεται στην ευελιξία της περιβάλλουσας πυριτικής δομής, η οποία επιτρέπει μεγάλες τοπικές αλλαγές στον όγκο της θέσης του La και τον αριθμό σύνταξης [11].

Όσον αφορά την υποκατάσταση με Mg του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και τον συσχετισμό της δομής με την μετοβολή της αγωγιμότητας οι Kinoshta et al. [55] μελετούν συστηματικά τις ενώσεις  $\text{La}_{9.93}(\text{Si}_{5.11}\text{Mg}_{0.89})\text{O}_{26}$  και  $(\text{La}_{8.48}\text{Mg}_{1.28})\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με impedance spectroscopy και XRD. Η μεγαλύτερη αγωγιμότητα παρατηρήθηκε για την ένωση  $\text{La}_{9.93}(\text{Si}_{5.11}\text{Mg}_{0.89})\text{O}_{26}$  μετά για την  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Η συστηματική αλλαγή στην αγωγιμότητα συμπίπτει με την διευθέτηση των ατόμων στα εξαγωνικά κανάλια που αποτελούνται από εναλλασσόμενα διαδοχικά ισόπλευρα τρίγωνα από La και O κατά μήκος του άξονα C.



Εικόνα 25 Διευθετήσεις ατόμων που σχηματίζουν τα εξαγωνικά κανάλια, μαζί με το κανάλι των οξυγόνων O4

Στο υλικό  $\text{La}_{9.93}(\text{Si}_{5.11}\text{Mg}_{0.89})\text{O}_{26}$  το τρίγωνο La διαστέλλεται συγκρινόμενο με το αντίστοιχο του μη υποκατεστημένου  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ενώ το μέγεθος του τριγώνου O διατηρήθηκε σχεδόν σταθερό.



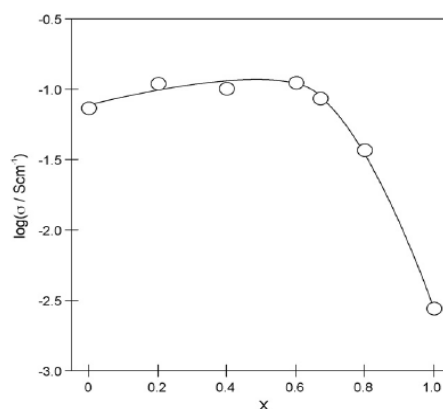
**Εικόνα 26** Ιοντική αγωγιμότητα των  $\text{La}_{9.33+2x/3}(\text{Si}_{6-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{26}$  και  $(\text{La}_{9.33-2y/3}\text{Mg}_y)\text{Si}_6\text{O}_{26}$  στους 773K, όπου x & y οι ποσότητες του Mg που υποκαθιστά αντίστοιχα το La και το Si. Η αγωγιμότητα σταδιακά αυξάνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του Mg, ενώ μειώνεται με την αύξηση του y. [56]

Αφού λοιπόν η αγωγή των  $\text{O}^{2-}$  λαμβάνει χώρα μέσα στα εξαγωνικά κανάλια μέσω της μετακίνησης των  $\text{O}^{2-}$ , αυτά τα  $\text{O}^{2-}$  περνάνε μέσα από τρίγωνα των καναλιών. Ο Yoshioka [56] πρότεινε πως η αγωγιμότητα σχετίζεται με το μέγεθος των τριγώνων, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί από την επιφάνειά τους S όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα. Σύγκρινε τις τιμές S με την αγωγιμότητα διάφορων υποκατεστημένων οξειδίων συμπεριλαμβανομένων και της βιβλιογραφίας και κατέληξε στο συμπέρασμα πως η συστολή των τριγώνων La και η διαστολή των τριγώνων O απαιτούνται ταυτόχρονα για την αύξηση της αγωγιμότητας.

**Πίνακας 12** Ενδοατομικές αποστάσεις (nm) και επιφάνεια S ( $\text{nm}^2$ ) των τριγώνων των καναλιών [57]

	$\text{La}_{9.93}(\text{Si}_{5.11}\text{Mg}_{0.9})\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.93}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$(\text{La}_{8.48}\text{Mg}_{1.28})\text{Si}_6\text{O}_{26}$
<b>M2-M2</b>	0.40036(6)	0.39259(4)	0.39240(2)
<b>O3-O3</b>	0.5259(10)	0.5252(3)	-
<b>O3A-O3A</b>	-	-	0.5474(5)
<b>O3B-O3B</b>	-	-	0.4542(7)
<b>S<sub>M2</sub></b>	0.06941(2)	0.06674(1)	0.06667(1)
<b>S<sub>O3</sub></b>	0.1198(5)	0.1194(1)	-
<b>S<sub>O3A</sub></b>	-	-	0.1298(3)
<b>S<sub>O3B</sub></b>	-	-	0.0893(3)

Οι Nojiri et al. [58] αναφέρουν την σύνθεση απατιτών με γενικό τύπο  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  και η μελέτη με XRD καθώς και η ανάλυση Rietveld έδειξε πως η υποκατάσταση με Ba φαίνεται να δημιουργεί κενά O δημιουργώντας έτσι νέα μονοπάτι αγωγής για τα  $\text{O}^{2-}$  περιφερειακά του άξονα c αυξάνοντας την αγωγιμότητα. Η ανάλυση Rietveld του XRD με ακτινοβολία synchrotron αποκάλυψε πως τα  $\text{Ba}^{2+}$  καταλαμβάνουν περισσότερο τις θέσεις του La 4f από τις θέσεις La 6h. Η μέγιστη αγωγιμότητα παρατηρείται για  $x=0.6$  όπως φαίνεται και στην Εικόνα 27 σε σύγκριση με το πλήρως στοιχειομετρικό υλικό  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ .



Εικόνα 27 Η ιοντική αγωγιμότητα του  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ( $x=0-1.0$ ) στους  $1000^\circ\text{C}$  [58]

Οι Guillot et al. [59] για να διαπιστώσουν την επίδραση του ιόντος πρόσμιξης στα υποκατεστημένα οξείδια απατιτικής δομής συνέθεσαν σε μεθοδο στεράς αντίδρασης τα υλικά  $\text{La}_9\text{BaSi}_6\text{O}_{26.5}$ ,  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ ,  $\text{La}_{9.67}\text{0.33Si}_{5.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  και  $\text{La}_{9.83}\text{0.17Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  με ίδιο επίπεδο ενδοπλεγματού οξυγόνου και μέτρησαν την αγωγιμότητά τους ενώ έγινε ανάλυση της δομής με περίθλαση νετρονίων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η φύση του ιόντος πρόσμιξης δεν επηρεάζει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα, εκτός από το υποκατεστημένο υλικό με Mg στην θέση του Si, ενώ οι υψηλότερες αγωγιμότητες παρατηρήθηκαν για τις δομές με περίσσεια ενοπλεγματού  $\text{O}^{2-}$  στα κανάλια. Συνεπώς το μέγεθος του ιόντος είναι το πιο σημαντικό αφού η αντικατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  με το μεγαλύτερο  $\text{Mg}^{2+}$  διαστέλλει τα κανάλια κάνοντας πιο εύκολη την αγωγή των  $\text{O}^{2-}$ .

## 1.7 Μέθοδοι σύνθεσης απατιτών

### 1.7.1 Σύνθεση απατιτών με υγρή μέθοδο

Η σύνθεση απατιτών με υγρή μέθοδο περιλαμβάνει κυρίως τη σύνθεση με sol-gel και τροποποιημένες συνταγές: όπως τη μέθοδο Pechini [60]. Έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι όπως η μέθοδος freeze-dried precursor οι οποίες θα αναφερθούν περιληπτικά σε επόμενη παράγραφο. Τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης με υγρή μέθοδο είναι:

- επιτυγχάνεται ατομική διασπορά
- υψηλή ομοιογένεια
- μειώνεται η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης
- μπορεί να αποφευχθεί ο σχηματισμός ακαθαρσιών που αφού σχηματιστούν δεν απομακρύνονται όπως στη στερεά μέθοδο.

Έτσι προκύπτουν δομές με πολύ καλά καθορισμένη στοιχειομετρία, χωρίς ακαθαρσίες αφού δεν μεσολαβεί στάδιο λειοτρίβησης ή ανάμειξης και η μειωμένη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης μειώνει το κόστος, τον χρόνο παρασκευής και δεν επιτρέπει την ανάπτυξη μεγάλου μεγέθους κρυσταλλιτών που στο επόμενο στάδιο παρασκευής (σύνθεση κεραμικών δομών: πυροσυσσωμάτωση και πυκνοποίηση) θα οδηγήσουν σε πορώδες.

Το 2005 οι Celerier et al. [61] πρότειναν μια νέα μέθοδο sol gel για την σύνθεση La-απατιτών: ξεκίνησαν από την πρόδρομη ένωση ένυδρου νιτρικού άλατος του λανθανίου ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και ανέμιξαν με αιθανόλη, τον καταλύτη (οξικό οξύ) και νερό μέχρι την πλήρη διάλυση του νιτρικού άλατος. Στην συνέχεια προστέθηκε το πυριτικό αλκοξείδιο  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) και η ανάμιξη συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα ώστε να προκύψει το sol. Το Gel προκύπτει μετά από ολονύχτια ξήρανση στους  $80^\circ\text{C}$  και ακολουθεί η θέρμανσή του στους  $600^\circ\text{C}$  υπό αέρα για 4 ώρες ώστε να προκύψουν τα άμορφα οξείδια. Ακολούθησε θέρμανση υπό οξειδωτικές συνθήκες στους  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  και  $1500^\circ\text{C}$  από όπου προέκυψε μονοφασικός οξυαπατίτης. Το 2006 οι Celerier et al. [62] με την μέθοδο sol-gel κατάφεραν να συνθέσουν πυκνές κεραμικές δομές κόνεων  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και να μειώσουν την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης αρκετά κάτω των  $1500^\circ\text{C}$  που απαιτείται από αντιδράσεις στερεάς αντίδρασης προσαρμόζοντας το μέγεθος των συσσωματωμάτων και το προφίλ της θερμικής κατεργασίας. Το κλειδί για τη σύνθεση καθαρού απατίτη ήταν ο λόγος υδρόλυσης. Καθαρός απατίτης χωρίς παρουσία άλλων φάσεων προέκυψε για μικρό μοριακό λόγο υδρόλυσης και η διαπιστώθηκε πως η καθαρότητα της φάσης εξαρτάται κυρίως από την ομοιογένεια του gel. Στην μελέτη αυτή αφού βελτιστοποίησαν την σύνθεση μελετώντας την επίδραση της επεξεργασίας των κόνεων πριν από την θερμοκρασία καθώς επίσης και το προφίλ θερμικής επεξεργασίας. Η λειοτρίβηση είναι σημαντική γιατί καθιστά τα συσσωματώματα πιο μαλακά και δεν αφήνει να σχηματίζονται πόροι στο εσωτερικό τους. Έτσι κατά την θερμική επεξεργασία προέκυψαν πιο πυκνές δομές. Το αρχικό μέγεθος των κόκκων και η συμπεριφορά κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι πολύ σημαντικές για την σχετική πυκνότητα των κεραμικών. Μετά από την λειοτρίβηση μπορεί να επιτευχθεί πυκνότητα ακόμη και 90%. Στη συνέχεια θα πρέπει να εξεταστεί αν τα κεραμικά αυτά θα παραμείνουν τόσο πυκνά κατά την λειτουργία τους έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ότι τα αέρια δεν θα αναμιγνύονται από την μία πλευρά του κελιού στην άλλη.

Το 2006 οι Celerier et al. [63] δοκίμασαν με aerogel- ambigel- xerogel την σύνθεση απατιτικών δομών για να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε SOFCs. Το εκτεταμένο δίκτυο πορώδους στη δομή τους ευνοεί την ηλεκτρική αγωγιμότητα και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που ευνοεί τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις τα κάνει κατάλληλα για υλικό ανόδου. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα πως οι τιμές αγωγιμότητας των απατιτών εξαρτώνται άμεσα από την πορεία σύνθεσής τους. Η μέθοδος αυτή πέτυχε την σύνθεση δομών απατίτη με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προκύψουν πυκνές κεραμικές δομές. Στην περίπτωση αυτή συνήθως παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης για κεραμικά που προκύπτουν από κόνεις με μικρό μέγεθος κόκκων. Με τις κόνεις που προκύπτουν από sol-gel τα πυροσυσσωματωμένα δισκία έχουν σχετική πυκνότητα 92% με θέρμανση στους  $1400^\circ\text{C}$  και πυροσυσσωμάτωση για 2h. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ ενδιαφέρον γιατί για κόνεις απατίτη που είχαν συντεθεί με μεθόδους υγρής χημείας, οι μεγαλύτερες τιμές πυκνοποίησης στους  $1500^\circ\text{C}$  ήταν 74% [64]. Η λύση που επιλέχθηκε για την αύξηση της πυκνότητας ήταν να προστεθεί ένα στάδιο άλεσης για 2 ώρες μετά την έψηση των κόνεων στους  $1000^\circ\text{C}$ . Πράγματι, χωρίς το στάδιο της άλεσης, οι κόνεις συσσωματώνονται και είναι πολύ δύσκολο να εξαφανιστούν οι πόροι ανάμεσα στα συσσωματώματα. Μετά την άλεση, οι κόνεις δεν δημιουργούν συσσωματώματα και υπάρχουν πόροι ανάμεσα στα συσσωματώματα (intra-agglomerate) και όχι ανάμεσα στην δομή των συσσωματωμάτων (inter-agglomerate). Για τον λόγο αυτό η πυκνότητα των κεραμικών αυξάνεται σημαντικά στο 92%. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως με μέθοδο σύνθεσης στερεάς αντίδρασης

επιτυγχάνεται αντίστοιχη πυκνότητα (μεγαλύτερη από 83%) με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης στους 1700°C. Στην περίπτωση θερμικής επεξεργασίας στους 1500°C με κόνεις που προέκυψαν από αντίδραση στερεάς κατάστασης η τελική πυκνότητα είναι χαμηλότερη από 83%. Η χρήση των κόνεων που παράχθηκαν με την συγκεκριμένη πορεία σύνθεσης με τη μέθοδο sol-gel μειώνει την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης κατά 200°C.

Πίνακας 13 Σύγκριση χαρακτηριστικών απατιτών που έχουν παρασκευαστεί με μέθοδο sol- gel

Ερευνητική Ομάδα	[ <sup>63</sup> ]	[ <sup>64</sup> ]	[ <sup>66</sup> ]	[ <sup>62</sup> ]	[ <sup>67</sup> ]
Καθαρή φάση απατίτη	ναι	ναι	Όχι	Ναι	ναι
Έψηση (°C)	1000°C	Σε στάδια: 1)600°C 2)λειτουργίβηση 3) 800°C 4) 1400°C ώστε να βελτιωθεί κρυσταλλικότητα	Σε στάδια: 1)600 2)1000 Υπάρχουν δευτερεύουσες φάσεις & δεν είναι καλά κρυσταλλωμένο	Σε στάδια: 1)600 2) 1000°C	900°C
Πλεγματικές σταθερές Å	a=9,726(3) c=7,184 (5)	a=9,722 (1) c=7,182 (1)	-	a=9,726(3) c=7,184 (5)	-
Ομάδα σημείου	P63/m	P6 <sub>3</sub> ή P6 <sub>3</sub> /m	-	-	-
Μέγεθος κόκκων	100-150 nm		100 nm	-	70nm
Στάδιο πυροσυσσωμάτωσης-	Άλεση 1400°C-2h	1400°C για 20h		Μορφοποίηση για να προκύψουν μαλακά συσσωματώματα που στο στάδιο της μορφοποίησης και πυροσυσσωμάτωσης θα οδηγήσουν σε πυκνότερη δομή	Λειτουργίβηση και 1400°C για 2h
Πυκνότητα	92%	- 69%	7.2×10 <sup>-5</sup> (500°C) 1.4×10 <sup>-3</sup> (800 °C)		>90%
τελικό μέγεθος κόκκων	-0,5-3 μm	1μm			-
Αγωγιμότητα (S/cm)	-	10 <sup>-3</sup> (723°C)	2×10 <sup>-5</sup> (500 °C)	-	-

Το 2000 οι Ταο και Irvine [<sup>65</sup>] πρότειναν την ακόλουθη μέθοδο σύνθεσης απατιτών με sol-gel. Έγινε η σύνθεση La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> και La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> για να μελετηθεί η δομή τους και ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου και κατά συνέπεια η επίδρασή τους στην αγωγιμότητα των οξειδίων. Στοιχειομετρικές ποσότητες TEOS και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αναμίχθηκαν με κατάλληλες ποσότητες αιθανόλης, οξικού οξέος, νιτρικού οξέος και νερού. Μετά από ανάδευση του μίγματος στους 80°C για 6h προέκυψε καθαρό sol και μετά από 12h θέρμανσης στους 90°C, το sol μετατράπηκε σε gel. Το gel

ψήθηκε στους 600°C για να προκύψουν τα άμορφα οξείδια και να απομακρυνθούν τα οργανικά κατάλοιπα. Στη συνέχεια η σκόνη που προέκυψε λειοτριβήθηκε σε μύλο από ζirkονία 2 φορές για 15'. Καθαρές δομές απατίτη  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  και  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  προκύπτουν με έψηση των λειοτριβημένων κόνεων στους 800°C για 6h όμως δεν έχουν αποκτήσει την επιθυμητή κρυσταλλικότητα. Με περαιτέρω έψηση στους 1400°C η κρυσταλλικότητα βελτιώθηκε, ενώ διατηρήθηκε η απατιτική δομή.

Και οι δύο συνθέσεις έδειξαν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, παρόλο που η αντίσταση που εισάγουν τα όρια κόκκων είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό στο διάγραμμα εμπέδησης και των δύο. Στους 1000 K (727°C) η ολική αγωγιμότητα είναι  $10^{-3}$  S/cm. Γενικά η αγωγιμότητα της στοιχειομετρικής δομής  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  είναι μεγαλύτερη από της μη στοιχειομετρικής  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  που δείχνει πως τα ενδοπλεγματικά οξυγόνα μπορούν να εισαχθούν στο πλέγμα του  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  και να ευνοήσουν την μεταφορά ιόντων οξυγόνου.

Οι Masubuchi et al. το 2004 [66] παρασκεύασαν σκόνη και φιλμ απατίτη  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  με υδρόλυση αλκοξειδίων. Η θερμοκρασία σχηματισμού του απατίτη ήταν σημαντικά χαμηλότερη με την συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης από ότι με την αντίδραση στερεάς κατάστασης. Η πυροσυσσωματωμένη δομή δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση των ανισοτροπικών κρυστάλλων απατίτη. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν  $7,2 \times 10^{-5}$  S/cm στους 500 °C. Χρησιμοποιήθηκαν  $\text{La}_2\text{O}_3$  και TEOS σαν αρχικές ύλες. Το  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1,11gr) διαλύθηκε σε 5ml  $\text{HNO}_3$  6M και αναμίχθηκε με 10ml αιθανόλης. Στη συνέχεια προστέθηκε στοιχειομετρική ποσότητα TEOS (1,00ml που αντιστοιχεί σε La:Si=9,33:6) σε 20ml αιθανόλης και μετά αυτό προστέθηκε στο διάλυμα. Το πρόδρομο διάλυμα προέκυψε μετά από ζέση με κάθετο ψυκτήρα για μία νύχτα. Για την παρασκευή της σκόνης, το διάλυμα θερμάνθηκε για να σχηματιστεί gel και μετά ακολούθησε έψηση και ανόπτηση (annealing). Ύαλος χαλαζία ή Pt εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα gel και ακολούθησε ξήρανση για την παρασκευή του φιλμ. Έγινε έψηση στους 500°C για 1 ώρα για να απομακρυνθούν τα οργανικά κατάλοιπα και μετά στους 1000°C για 10h. Τα βήματα αυτά επαναλήφθηκαν για να αυξηθεί το πάχος του φιλμ. Το προϊόν ήταν κυρίως άμορφο μετά από θέρμανση (σε οξειδωτικές συνθήκες) στους 500°C. Στους 600°C σχηματίστηκαν οι φάσεις  $\text{La}_2\text{O}_3$  or  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Δεν ήταν δυνατό να αντιδράσουν περαιτέρω για να προκύψει η επιθυμητή φάση  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , ακόμη και μετά την έψηση στους 1000°C. Ο απατίτης που προέκυψε περιείχε μικρές ποσότητες  $\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  μετά από την επιτυχή ανόπτηση στους 1000°C για 10 h. Η φάση του απατίτη σχηματίστηκε στους 1000°C που είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίδραση στερεάς κατάστασης. (όμως με προσμίξεις μη αγώγιμων ανεπιθύμητων φάσεων). Το φιλμ έδειξε κάποιο προσανατολισμό των κρυστάλλων απατίτη. Όσο πιο λεπτό τόσο καλύτερα ήταν ορατοί, σε μεγαλύτερο πάχος δεν παρατηρείται κάποιος προτιμώμενος προσανατολισμός και η αγωγιμότητα της πυροσυσσωματωμένης δομής ήταν περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή περιφερειακά του άξονα c του μονοκρυστάλλου.

Το 2010 οι Jothinathan et al. [67] έφτιαξαν δομές  $\text{La}_{9,83}\text{Al}_{1,5-x}\text{Si}_{4,5+x}\text{O}_{26+\delta}$  για  $0 \leq x \leq 1$  και  $\text{La}_{9,83}\text{Fe}_{1,5}\text{Si}_{4,5}\text{O}_{26+\delta}$  με την ακόλουθη συνταγή sol-gel: Διάλυμα 1M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  6H<sub>2</sub>O, η πηγή ιόντων Fe/ Al (μορφή νιτρικών αλάτων) και το TEOS αναμίχθηκαν για να προκύψει διάλυμα. Προστέθηκε αιθελυν-γλυκόλη EG και κιτρικό οξύ (CA) σε αναλογία 1:1 και η ανάμιξη συνεχίστηκε για 1 ώρα στους 50°C μέχρι να προκύψει καθαρό διάλυμα. Η διακοπή της ανάδευσης οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας στους

70°C και τηνωδημιουργία του gel. Ακολούθησε θέρμανση υπό οξειδωτικές συνθήκες στους 900°C για 8 ώρες από την οποία προέκυψε το κρυσταλλικό υλικό.

Επικεντρώθηκαν στην μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης  $T_{\text{ sint.}}$  και το μέγεθος των σωματιδίων. Εξέτασαν τον ρόλο αιθανόλης (δοκίμασαν αιθανόλη, τεχνική αιθανόλη, νερό) στην συμπεριφορά του νιτρικού λανθανίου. Έψαξαν δηλαδή για έναν κατάλληλο διαλύτη για το νιτρικό La. Μελέτησαν επίσης και την επίδραση του διαλύτη στην σύσταση και μέγεθος των τελικών σωματιδίων που προέκυψαν: την ομοιογένεια του gel, την καθαρή φάση του απατίτη και το μέγεθος των σωματιδίων. Χρησιμοποίησαν την αιθανόλη ανεξάρτητα από την αιθυλεν-γλυκόλη που δρα στον σχηματισμό του gel (peptization με κιτρικό οξύ). Προέκυψε απατίτης με έψηση στους 900°C για 8h. Μελετήθηκαν η επίδραση νερού, αιθανόλης και τεχνικής αιθανόλης. Με το νερό προέκυψαν δευτερεύουσες φάσεις. Η αλκοόλη δρα θετικά στην ομοιογένεια αφού είναι αμοιβαίος διαλύτης και για το αλκοξειδίο και για το νερό, το πλέγμα είτε με χημικό δεσμό με τα νιτρικά άλατα είτε βρίσκεται στην τεχνική αιθανόλη. Παρουσία της αιθανόλης σαν ομογενοποιητή, η ανάμιξη του αλκοξειδίου και του νερού βελτιώθηκε, έτσι ώστε η υδρόλυση (το πρώτο στάδιο σχηματισμού gel) διευκολύνθηκε λόγω της αναμιξιμότητας του αλκοξειδίου και του νερού. Παρόλα αυτά, το μέγεθος των σωματιδίων που προέκυψαν επηρεάστηκαν πολύ από τον τύπο της αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση της τεχνικής αιθανόλης απαιτήθηκε χαμηλότερη  $T_{\text{ sint.}}$  με αποτέλεσμα να προκύψει σκόνη με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων. Στην περίπτωση της τεχνικής αιθανόλης (3% κατ' όγκον αιθέρα σε νερό, παρατηρήθηκε χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης με αποτέλεσμα να προκύψει σκόνη με μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Ο πρόσθετος αιθέρας από την τεχνική αιθανόλη, βοήθησε στον σχηματισμό περισσότερο πορώδους δομής με συνέπεια τα οργανικά κατάλοιπα να μπορούν να απομακρυνθούν πιο εύκολα κατά την έψηση. Έτσι όλα τα οργανικά κατάλοιπα και τα πρόσθετα απομακρύνονται στους 900°C.

Οι A. Campero et al. [68] υποστήριξαν πως ανάμεσα στην EG και CA πραγματοποιείται μια περίπλοκη αντίδραση εστεροποίησης που παρέχει επιτόπου νερό (ως παραπροϊόν) το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υδρόλυση του TEOS από το οποίο σχηματίζεται το πολυμερικό δίκτυο. Αφού η αντίδραση αυτή δεν γίνεται όταν δεν υπάρχουν EG και CA ή  $R_g=0$ , απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι για τον σχηματισμό του gel μέσω της αντίδρασης αυτής η οποία επίσης παρατηρήθηκε. Το πλεονέκτημα κλειδί για την παρούσα τεχνική σύνθεσης ήταν ότι δεν απαιτήθηκε η παρακολούθηση του pH για όλες τις συνθέσεις και δεν παρατηρήθηκε καταβύθιση. Ο χρόνος που απαιτείται για τον σχηματισμό του gel μειώθηκε. Στις περισσότερες συνθέσεις με sol-gel ο απαιτούμενος χρόνος σχηματισμού gel ήταν μια νύχτα. Με τον τύπο του Sherrer από το XRD προέκυψε ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών ήταν κατά μέσο όρο 70nm. Μετά το στάδιο της έψησης στους 900°C όπου προέκυψε ο μονοφασικός κρυσταλλικός απατίτης, ακολούθησε λειοτρίβηση για 48h με σφαίρες ζirkονίας για να σπάσουν τα συσσωματώματα. Το στάδιο αυτό ήταν απαραίτητο προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης έτσι ώστε να προκύψει πυκνή δομή. Για την σύνθεση με Al η έναρξη της πυκνοποίησης έγινε σε  $T>1400^\circ\text{C}$ . Στην περίπτωση του μη υποκατεστημένου απατίτη οι σχετικές πυκνότητες ήταν μεγαλύτερες από 90% στους 1400°C και αυξάνοντας την  $T_{\text{ sint.}}$  προέκυψαν χονδρόκοκκες μικροδομές και εμφανίστηκε ενδοπλεγματικό πορώδες (intergranular). Με την υποκατάσταση με Fe να μειώνει την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης ενώ με Al την αυξάνει.

Οι Tian et al [69]. παρασκεύασαν μονοφασικό  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με sol gel χωρίς νερό και διεργασία αυτό-ανάφλεξης από τα εξής αντιδραστήρια:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CA, EG, TEOS και νιτρικό αμμώνιο με

μοριακή αναλογία NO<sub>3</sub>: CA και EG 6:1. Προέκυψε μονοφασικός απατίτης με μέσο μέγεθος κόκκων 200nm και ειδική επιφάνεια 5.54 m<sup>2</sup>/g. Μπορεί να πυροσυσσωματωθεί στο 90% της θεωρητικής του πυκνότητας στους 1500°C για 10h, σχεδόν 200°C χαμηλότερα από την T<sub>sint</sub> των κόνεων που προκύπτουν από τις μεθόδους στερεάς αντίδρασης.

Οι A. Chesnaud et al. [70] παρασκεύασαν ομοιογενείς και πολύ λεπτόκοκκες κόνεις των υλικών La<sub>9.33+x</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26+3x/2</sub> (0≤x≤0.67) με την μέθοδο freeze-drying και στην συνέχεια με την χρήση Spark Plasma Sintering (SPS) πέτυχαν πολύ πυκνά και διαφανή κεραμικά σε θερμοκρασία 1200° C υπό 100MPa. Το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει αρνητικά την αγωγιμότητα αφού η σ<sub>700°C</sub>= 4.77\*10<sup>-3</sup> S/cm για το La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> που παρασκευάστηκε με την μέθοδο αυτή στους 1500°C για λίγα λεπτά. Η αντίστοιχη αγωγιμότητα του υλικού που προκύπτει από την συμβατική πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C είναι σ<sub>700°C</sub>= 7.33\*10<sup>-3</sup> S/cm. Η πορεία σύνθεσης ήταν η εξής: η πηγή La<sup>3+</sup> La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό ενώ σε ξεχωριστό ποτήρι ζέσης αναμίχθηκε το TEOS με οξικό οξύ (σταθερή αναλογία όγκου (r=V<sub>TEOS</sub>/V<sub>AA</sub>=4) και νερό. Στην συνέχεια τα δυο αυτά διαλύματα αναμίχθηκαν και αναδεύτηκαν για να επιτευχθεί ομοιογένεια. Το νέο διάλυμα ψεκάστηκε σε λουτρό υγρού αζώτου για να σχηματίσει μικρές παγωμένες σταγόνες στις οποίες διατηρήθηκε η στοιχειομετρική ομοιγένεια των κατιόντων σε νανοκλίμακα. Οι παγωμένες σταγόνες μεταφέρθηκαν σε θάλαμο freeze-dryer για 24 ώρες υπό κενό (1Pa) στους -43°C. Κατά την εξάχνωση απομακρύνθηκε από τον συμπυκνωτή αφήνοντας λευκό πορώδες freeze-dried gel. Όσο συνεχιζόταν η εξάχνωση, η θερμοκρασία ανέβαινε σταδιακά μέχρι τους +10°C. Ακολούθησε θέρμανση υπό οξειδωτικές συνθήκες στους 1000°C για 4 ώρες, μορφοποίηση και SPS στους 1200°C υπό πίεση 100MPa για 3min αφού επιτεύχθηκαν οι συγκεκριμένες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Οι Yao et al. [71] παρασκεύασαν το υλικό La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> με μέθοδο κατακρήμνισης συνδυασμένης με διαδικασία απόσταξης αζεοτροπικού μίγματος. Παρόλο που προέκυψαν ίχνη από τις δευτερεύουσες φάσεις La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και LaSiO<sub>5</sub>, πέτυχαν για θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1550°C πυκνότητα 96,63% και αγωγιμότητα: σ<sub>800°C</sub>=2.21\*10<sup>-2</sup> S/cm και σ<sub>500°C</sub>=1.58\*10<sup>-3</sup> S/cm. Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκε πυριτικό νάτριο (Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>, n≈3.2) το οποίο φιλτραρίστηκε και διηθήθηκε με ισχυρή όξινη κατιο-εναλλακτική ρητίνη για να απομακρυνθεί το νάτριο. Το διαφανές διάλυμα που προέκυψε αναμίχθηκε με La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O και μετά σε (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από γήρανση 2 ωρών, το κolloειδές φιλτραρίστηκε και πλύθηκε με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες και το νιτρικό αμμώνιο ώστε να προκύψει gel. Αναμίχθηκε έπειτα με κανονική βουτανόλη και αποστάχθηκε ώστε να απομακρυνθεί το νερό ως αζεοτροπικό. Η άνυδρη σκόνη ξηράθηκε περαιτέρω υπό κενό στους 60°C για περισσότερες από 12 ώρες. Ακολούθησε έψηση, μορφοποίηση και πυροσυσσωμάτωση.

### 1.7.2 Σύνθεση απατιτών με μέθοδο στερεάς αντίδρασης

Η σύνθεση των κεραμικών με στερεά αντίδραση είναι η κλασική μέθοδος σύνθεσης κεραμικών υλικών όπου οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται σε αναμικτήριο ή πλανητικό μύλο και μετά ακολουθεί έψηση ώστε μέσω της διάχυσης να προκύψει το επιθυμητό υλικό. Απαιτούνται μεγάλοι κύκλοι θερμικής κατεργασίας 10-24 ώρες με συνολική διάρκεια μέχρι 124 ώρες σε θερμοκρασιακό εύρος 1200-1500°C [25, 15, 72, 73, 17, 74]. Όσο πιο καλή όμως η ανάμιξη και μικρότερη η κοκκομετρία η θερμοκρασία αυτή πέφτει συνήθως 1550°C, όπως προκύπτει από βιβλιογραφία. Στην συνέχεια ακολουθεί μορφοποίηση και πυροσυσσωμάτωση με σκοπό την πυκνοποίηση της δομής αφού



πρόκειται για ηλεκτρολύτη σε SOFC και απαιτείται πυροσυσσωμάτωση στους 1700°C για πολλές ώρες ώστε να επιτευχθεί πυκνή δομή >95% [61]. Επίσης κατά την πυροσυσσωμάτωση το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται, γεγονός που εισάγει ωμική αντίσταση στον ηλεκτρολύτη. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι οι ακαθαρσίες που εισάγονται στο υλικό κατά την ανάμιξη. Τέλος αυξάνεται και το κόστος παρασκευής του υλικού. Για τους λόγους αυτούς εξερευνώνται νέες μέθοδοι σύνθεσης, τόσο υγρής χημείας που περιγράφηκαν παραπάνω όσο και στερεάς αντίδρασης.

Οι Bohhhome et al. [75] παρασκεύασαν απατίτη υποκατεστημένο με Sr,  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$  παίρνοντας τα πρόδρομα οξείδια των στοιχείων υψηλής καθαρότητας και αναμιγνύοντας τα σε αναμικτήριο  $\text{ZrO}_2$  με νερό για 3,5 ώρες. Ακολούθησε έψηση στους 1400°C για 4 ώρες και μετά δεύτερο στάδιο ανάμιξης για να σπάσουν τα συσσωματώματα, να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση και να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη και phosphate ester 1% w.t. ως διασπορέας. Ο χρόνος ανάμιξης σταμάτησε όταν επιτευχθηκε κοκκομετρία 0.75μm. Ακολούθησε προετοιμασία της πάστας για tape casting, μορφοποίηση και μετά πυροσυσσωμάτωση από 1250- 1550°C. Το τελικό υλικό περιείχε και τις δευτερεύουσες φάσεις  $\text{LaSiO}_5$  και  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  όταν η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιήθηκε στους 1400°C. Ανάλογα με τις συνθήκες έψησης η αγωγιμότητα του υλικού βρέθηκε από  $\sigma_{700^\circ\text{C}}=2.40 \times 10^{-3} - 1.16 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ . Η μεγαλύτερη τιμή ανήκε στο υλικό που πυροσυσσωματώθηκε στους 1500°C για 8 ώρες και δεν περιείχε δευτερεύουσες φάσεις.

Οι Bechade et al. [76] παρασκεύασαν τα υλικά  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1.5x}$  ( $0 < x < 0.27$ ) με μέθοδο στερεάς αντίδρασης χρησιμοποιώντας τον πλανητικό μύλο σε στροφές 450 rpm για 3 ώρες για την ανάμιξη των πρόδρομων οξειδίων σε αιθανόλη. Ακολούθησε εξάτμιση της αιθανόλης υπό κενό στους 45°C και μετά έψηση στους 1200°C ( $T_{\text{έψησης}}$ ) για 4 ώρες. Μορφοποιήθηκαν σε δισκία και πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600°C ( $T_{\text{πυροσυσσωμάτωσης}}$ ) για 1 ώρα. Αν και το υλικό δεν ήταν μονοφασικό, υπήρχει η  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  και η πυκνότητα της δομής ~90% η μέθοδος σύνθεσης είναι πολύ πιο σύντομη από την κλασική μέθοδο στερεάς αντίδρασης και η θερμοκρασία έψησης σχετικά χαμηλή. Ακόμη με κατάλληλη θερμική κατεργασία σε κάποιες ενώσεις πέτυχαν να εξαλείψουν την φάση  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  την οποία απέδωσαν στον σχηματισμό του ενδιάμεσου προϊόντος  $\text{LaO}(\text{OH})$ .

Οι Huang et al. [77] με την μέθοδο τηγμένου άλατος παρασκεύασαν  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_2$  και επέτυχαν την σύνοψη μονοφασικού υλικού ρίχνοντας την θερμοκρασία 200°C. Η θερμοκρασία έψησης ήταν 900°C για 2 ώρες και η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης ήταν 1550°C. Προέκυψαν δομές με σχετική πυκνότητα 92% και ιοντική αγωγιμότητα  $\sigma_{700^\circ\text{C}}=1.1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Η μέθοδος αυτή δεν ευνοεί την δημιουργία συσσωματωμάτων επειδή οι διαλύτες των τηγμένων αλάτων υπάρχουν πάντα στα αναπτυσσόμενα σωματίδια (κόκκους) κατά την αντίδραση και συνεπώς εξαλείφει το στάδιο της λειοτρίβησης.

### 1.7.3 Σύνθεση απατιτών με την μέθοδο της μηχανοχημικής ενεργοποίησης

Μία μέθοδος που έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος στην σύνθεση των κεραμικών οξειδίων είναι η μηχανοχημική ενεργοποίηση. Έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση απατιτών επιτυχώς από

διάφορες ερευνητικές ομάδες. Το πλεονεκτήμα της μεθόδου είναι ο μειωμένος χρόνος σύνθεσης, η χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης καθώς και η μικρότερη κοκκομετρία. Το μειονέκτημά της τις περισσότερες φορές είναι όπως και στην συμβατική μέθοδο στερεάς αντίδρασης η εισαγωγή ακαθαρσιών του μέσου λειοτρίβησης.

Οι Rodriguez-Reyna et al. [78, 79] παρασκεύασαν σε θερμοκρασία δωματίου  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  αναμινύοντας τα πρόδρομα οξείδια σε πλανητικό μύλο. Η επιθυμητή φάση προέκυψε μετά από 6 ώρες ξηρής ανάμιξης στις 350 rpm αν και απαιτήθηκε μεγαλύτερος χρόνος ανάμιξης για να εξαλειφθούν οι παραμένουσες πυριτικές φάσεις. Η απατιτική φάση προέκυψε μετά από 9 ώρες ανάμιξης. Ανιχνεύθηκε επίσης η πυροχλωριτική φάση  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; η Zr προκύπτει από τα μέσα λειοτρίβησης αφού το δοχείο του μύλου και οι σφαίρες λειοτρίβησης ήταν από  $\text{ZrO}_2$ . Οι μπάλλες είχαν διάμετρο  $d=20\text{mm}$  και η αναλογία μάζας σφαιρών/ υλικό ήταν 10:1. Η θερμοκρασία έψησης ήταν μειωμένη και κυμάνθηκε από  $800^\circ\text{C}$ -  $1000^\circ\text{C}$ .

Οι Kharlamova et al. [80] παρασκεύασαν υποκατεστημένες απατιτικές δομές με Al και Fe [81] με μηχανοχημική ενεργοποίηση. Τα πρόδρομα οξείδια τοποθετήθηκαν στον πλανητικό μύλο και αναμίχθηκαν στις 1200 rpm από 5-35 min. Το δοχείο ανάμιξης και οι μπάλλες λειοτρίβησης ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα, σφαίρες με διάμετρο  $d=8\text{mm}$ , αναλογία μαζών μπάλλες/υλικό 1/20. Προέκυψε απατίτης μετά από ενεργοποίηση 20 min. Οι κορυφές απατίτη στα ακτινοδιαγράμματα ανιχνεύτηκαν ακόμη και από τα πρώτα 5 min στον μύλο. Ακολούθησε έψηση στους  $1200^\circ\text{C}$  για 6 ώρες. Η ποσότητα Fe που ανιχνεύθηκε στα δείγματα μετά από 25 Min ήταν μικρότερη από  $0.05\pm 0.01\text{ wt}\%$ . Στα 35 min ενεργοποίησης παρατηρήθηκε και η φάση  $\text{LaAlO}_3$ . Οι σκόνες μορφοποιήθηκαν σε πελλέτες και ακολούθησε έψηση στους  $1470\text{-}1500^\circ\text{C}$ . Προέκυψαν πυκνές δομές με μικρό πορώδες αλλά η ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης φανηκε πως εξαρτάται από την παρουσία της φάσης  $\text{LaAlO}_3$ . Η μεγαλύτερη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας παρατηρήθηκε για τα υλικά  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.25}$  ( $\sigma_{700^\circ\text{C}}=9.9*10^{-4}\text{ S/cm}$ ) και  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$  ( $\sigma_{700^\circ\text{C}}=1.2*10^{-3}\text{ S/cm}$ ). Η πιο πυκνή δομή επιτεύχθηκε για το μονοφασικό υλικό  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  ενώ τα υλικά που περιείχαν την φάση  $\text{LaAlO}_3$  ήταν πιο πορώδη, όμως η φάση αυτή έδωσε μεγαλύτερη αντοχή στις πελλέτες.

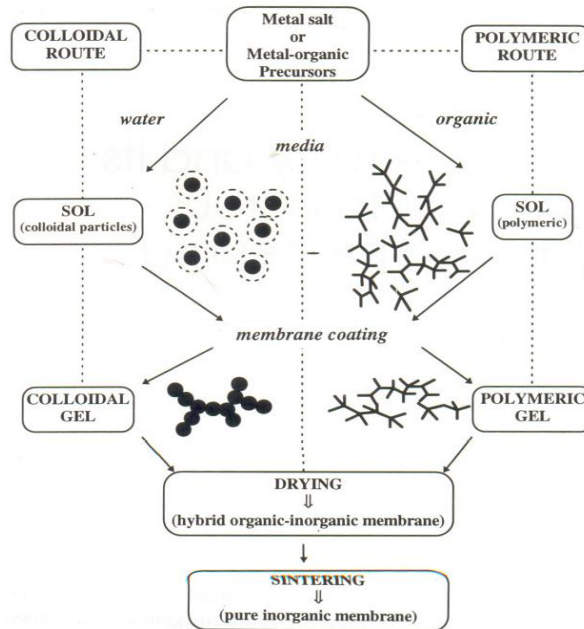
## 1.8 Sol- Gel

### 1.8.1 Η διεργασία sol-gel

Η διεργασία sol-gel αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο για την παρασκευή λειτουργικών στρωμάτων οξειδίων [82, 83]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι προκύπτουν οξείδια ομοιογενή και υψηλής καθαρότητας, χωρίς την παράλληλη δημιουργία επικίνδυνων κόνεων όπως συμβαίνει στις παραδοσιακές μεθόδους. Επίσης μπορεί να καθοριστεί το μέγεθος των πόρων της τελικής δομής της μεμβράνης επιλέγοντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια. Τέλος δεν απαιτείται ακριβός εξοπλισμός για την εφαρμογή της και είναι εύκολο να εναποτεθούν τα παραγόμενα οξείδια σε μεγάλες επιφάνειες.

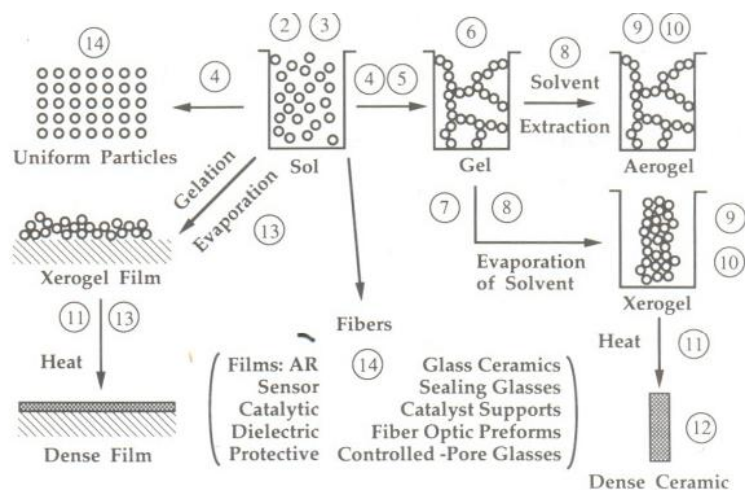
Δύο είναι οι πορείες εφαρμογής της μεθόδου που περιγράφονται στην βιβλιογραφία: ο πρώτος αφορά την χημεία κολλοϊδών σε υδατικά μέσα, ενώ ο άλλος σχετίζεται με την χημεία των οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες κατάλληλους για την ανάπτυξη

πορωδών υλικών. Και για τις δύο περιπτώσεις όμως ισχύει το ίδιο: τα χαρακτηριστικά της δομής των κεραμικών μεμβρανών που προκύπτουν επηρεάζονται από όλα τα στάδια της διεργασίας, ακόμη και από το αρχικό στάδιο που αφορά την χημεία των πρόδρομων ενώσεων. Η γενική μέθοδος ανάπτυξης κεραμικών οξειδίων μέσω της διεργασίας sol-gel φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα



Εικόνα 28 Οι δύο πορείες της μεθόδου sol-gel που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη ανόργανων μεμβρανών [82]

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου αφορά την παρασκευή των sol χρησιμοποιώντας μεταλλικά άλατα ή οργανομεταλλικές ενώσεις. Ανεξάρτητα από το είδος της πρόδρομης ένωσης, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης συμβαίνουν στο στάδιο του sol με το σχηματισμό συστάδων ή κολλοειδών τα οποία στο τελικό στάδιο ενώνονται για να σχηματίσουν gel. Τα στάδια της ξήρανσης και της πυροσυσσωμάτωσης θα καθορίσουν την φύση του υλικού. Η θερμική επεξεργασία γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 350°C για την αποικοδόμηση των οργανικών καταλοίπων.

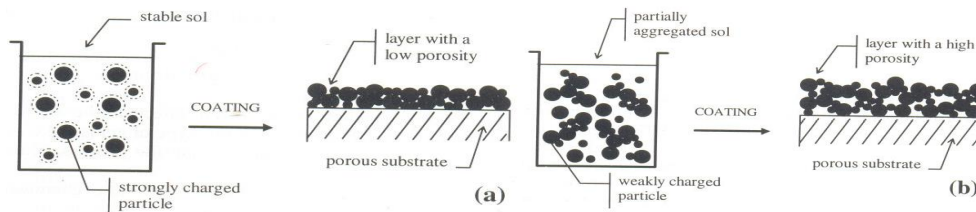


Εικόνα 29 Τα στάδια της διεργασίας sol-gel και ο σχηματισμός κεραμικής δομής [82]

Κατά τη συνολική διεργασία τα sol και το gel αναπτύσσονται διαφορετικά, ανάλογα με την κατηγορία της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε. Η ανάπτυξη αυτή έχει σημαντική επίδραση στην πορώδη δομή του τελικού υλικού.

### 1.8.2 Πακετάρισμα των σωματιδίων των κολλοειδών

Τα ξεχωριστά αιωρούμενα σωματίδια των sol είτε λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης είτε επειδή περιβάλλονται από την ηλεκτρική διπλοστιβάδα απωθούνται μεταξύ τους με συνέπεια να προκύπτει σταθερό sol. Ο βαθμός συσσωμάτωσης των σωματιδίων των μεταλλικών οξειδίων στο sol εξαρτάται από το μέγεθος του φράγματος δυναμικού ( $\zeta$ - δυναμικό) το οποίο οφείλεται στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα που περιβάλλει το κάθε σωματίδιο. Η τελευταία προκύπτει από την αντίδραση οξέος-βάσης (peptization) στην διεπιφάνεια σωματιδίου/ νερού που οφείλεται στην επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά των επιφανειών των μεταλλικών οξειδίων. Έτσι η ένταση των απωστικών δυνάμεων εξαρτάται σημαντικά από το pH καθώς και από την φύση και την συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 30 το πορώδες του gel και κατά συνέπεια το πορώδες του τελικού film εξαρτάται από την σταθερότητα του sol, ενώ η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί τον δεύτερο παράγοντα που επηρεάζει το πορώδες της τελικής δομής.



**Εικόνα 30** Επίδραση της σταθερότητας του sol στην πορώδη δομή των στρωμάτων gel. α) σταθερό sol χωρίς συσσωματωμένα σωματίδια β) μερικώς συνενωμένα sol με μικρό επιφανειακό φορτίο. [82]

Στις ενότητες που ακολουθούν, αναπτύσσονται διάφορες πλευρές της μεθόδου sol-gel. Ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής μπορούν να αναπτυχθούν μακρο-, μέσο-, μικρο-πορώδη, ακόμη και συμπαγή υλικά. Αν και υπάρχουν μερικοί περιορισμοί στον έλεγχο του μεγέθους των πόρων και στην κατανομή του μεγέθους των πόρων, οι οποίοι είναι συνυφασμένοι με τις δύο αυτές πορείες της sol-gel: της κολλοειδούς και της πολυμερικής πορείας.

### 1.8.3 Χημεία των κολλοειδών

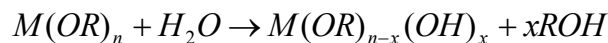
Κολλοειδές λέγεται το αιώρημα όπου τα σωματίδια της φάσης διασποράς είναι τόσο μικρά (1- 1000 nm) που οι δυνάμεις έλξης ανάμεσα στα σωματίδια είναι αμελητέες, έτσι ώστε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους να εξαρτώνται αποκλειστικά από τις δυνάμεις Van der Waals και από το επιφανειακό τους φορτίο. Η αδράνεια της φάσης διασποράς είναι αρκετά μικρή ώστε να υπάρχει η κίνηση Brown, που οδηγεί στο πακετάρισμα των σωματιδίων ως διαδρομή τυχαίου περιπάτου και οφείλεται στις στιγμιαίες συγκρούσεις των αιωρούμενων σωματιδίων με τα μόρια του διαλύτη του



#### 1.8.4 Σχηματισμός και συσσωμάτωση των συστάδων

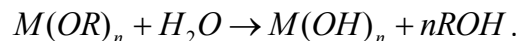
Μία διαφορετική προσέγγιση από αυτή των κολλοειδών sol είναι η παρασκευή ανόργανων μεμβρανών ή δομών από πολυμερικά sol. Σε αυτή την κατηγορία των sol, η φάση διασποράς είναι αποτέλεσμα της υδρόλυσης και της πολυσυμπύκνωσης μέταλλο- οργανικών πρόδρομων ενώσεων σε οργανικά μέσα. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις καθορίζονται από τους δεσμούς μετάλλου- άνθρακα και όχι τον δεσμό μετάλλου- οξυγόνου- άνθρακα όπως στην περίπτωση των μεταλλικών οξειδίων. Τα μεταλλικά αλκοξείδια προκύπτουν με αντίδραση αλκοολών με αλκάλια και ανήκουν στις μέταλλο- οργανικές ενώσεις και αποτελούνται από έναν υποκαταστάτη προσαρτημένο σε ένα μεταλλικό/ μεταλλοειδές άτομο, π.χ. silicon tetraethoxide ή TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Τα μεταλλικά αλκοξείδια χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρόδρομες ενώσεις επειδή αντιδρούν αμέσως με το νερό. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα μεταλλικά αλκοξείδια πολυμερίζονται σε κάποια αλκοόλη σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

**Υδρόλυση** (ένα ιόν υδροξυλίου προσαρμόζεται στο μεταλλικό άτομο)



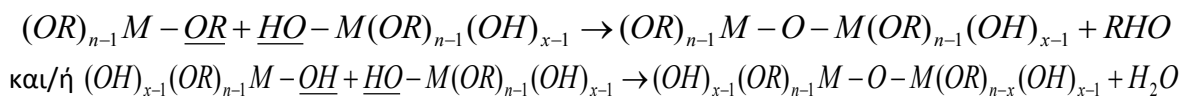
όπου R πρωτόνιο ή κάποιος άλλος υποκαταστάτης όπως αλκύλιο, αλκοξείδιο •OR, και ROH αλκοόλη.

Ανάλογα με την ποσότητα του νερού και του καταλύτη, η υδρόλυση μπορεί να ολοκληρωθεί, όταν όλα τα OR αντικατασταθούν από OH, σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν η υδρόλυση δεν ολοκληρωθεί τα μεταλλικά άτομα παραμένουν μερικώς υδρολυμένα ως εξής:  $M(\text{OR})_{n-x}(\text{OH})_x$ .

#### Συμπύκνωση



Εξ' ορισμού κατά την συμπύκνωση προκύπτουν μικρά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  ή ROH. Αντιδράσεις αυτού του τύπου συνεχίζονται με πολυμερισμό για να δημιουργήσουν όλο και μεγαλύτερο μόρια που περιέχουν το αντίστοιχο μέταλλο ανάλογα με την πρόδρομη ένωση (π.χ. Si, Ti, Zr ή Al). Ο αριθμός των υποκαταστατών που είναι προσαρτημένοι σε ένα μονομερές και κατά συνέπεια ο αριθμός των δεσμών που μπορεί να σχηματίσει η δομική μονάδα (μονομερές) λέγεται functionality,  $f$ . Τα μονομερή των συνηθισμένων οξειδίων είναι bifunctional ( $f=2$ ), trifunctional ( $f=3$ ), tetrafunctional ( $f=4$ ). Ένα μεταλλικό άτομο M με 4 υποκαταστάτες  $\text{MR}_2(\text{OH})_2$  εκ των οποίων οι δύο είναι ανενεργοί-μη δραστικοί (OR) και οι άλλοι δύο είναι δραστικοί (OH). Η ένωση αυτή μπορεί να πολυμεριστεί σε γραμμικές αλυσίδες και δακτύλιους. Για ένωση με  $f > 2$  (π.χ. TEOS  $f=4$ ), οι αλυσίδες ενώνονται με σταυροδεσμούς, δημιουργώντας έτσι τρισδιάστατες δομές (Εικόνα 31). Όμως υπό μη κατάλληλες συνθήκες όπως μικρή ποσότητα νερού δεν θα μπορούν όλοι οι υποκαταστάτες να συμμετέχουν στις

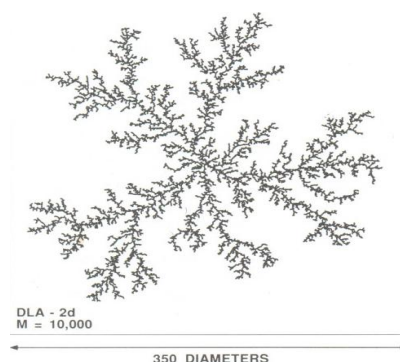
αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, με αποτέλεσμα να προκύπτουν μακρομόρια χαμηλής διακλάδωσης.

Όταν ένα μονομερές με περισσότερους από δύο υποκαταστάτες ( $f > 2$ ) σχηματίζει τυχαίους δεσμούς ή όταν συσσωματώνονται τα ξεχωριστά αιωρούμενα σωματίδια των sols, συνήθως σχηματίζονται fractal (μορφοκλασματικές) δομές. (Εικόνα 31)

Φαίνεται ότι οι συστάδες διασταυρώνονται λιγότερο όσο μεγαλώνει το μέγεθός τους. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν sols με ελεγχόμενο μέγεθος συστάδων και χαμηλό mass fractal dimension για να προκύψουν τα ανώτερα μικροπορώδη στρώματα των μεμβρανών. Επίσης μπορούν να τροποποιηθούν τα μεσοπορώδη ανώτερα στρώματα μειώνοντας το μέγεθος πόρων. Η μέθοδος αυτή είναι εναλλακτική την χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).

Τα πυριτικά αλκοξείδια επιδεικνύουν αργή κινητική υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης συγκριτικά με τα άλλα μεταλλικά αλκοξείδια. Έτσι στην περίπτωση των πυριτικών αλκοξειδίων χρησιμοποιούνται οξέα ή βάσεις ως καταλύτες, ενώ στις άλλες περιπτώσεις ελέγχεται ο ρυθμός της υδρόλυσης με διάφορες μεθόδους. Είναι πιο πιθανό να προκύψουν σφαιρικά σωματίδια σε συστήματα όπου τα σωματίδια είναι μερικώς διαλυμένα στον διαλύτη. Σε μη υδατικά συστήματα (αλκοξείδιο-αλκοόλη-νερό) η διαλυτότητα της στερεής φάσης είναι τόσο περιορισμένη που οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι μη αντιστρεπτές, με συνέπεια οι δεσμοί να σχηματίζονται τυχαία και να μην μπορούν να μετατραπούν σε διάταξη ισορροπίας και να έχουμε σχηματισμό πολυμερικών συστάδων.

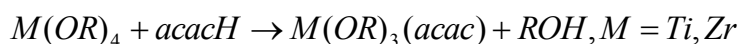
Αν το μονομερές μπορεί να σχηματίσει περισσότερους από 2 δεσμούς τότε δεν υπάρχει όριο στο σχηματισμό των αναπτυσσόμενων μακρομορίων. Αν το μακρομόριο προσεγγίζει μακροσκοπικές διαστάσεις τότε λέγεται gel και είναι η ουσία που περιέχει ένα συνεχές στερεό σκελετό μέσα σε μια συνεχή υγρή φάση. Η συνέχεια της στερεής δομής προσδίδει ελαστικότητα στο gel ( σαν ζελατίνη).



Εικόνα 31 Μορφοκλασματική πολυμερική συστάδα [82]

Τα gels προκύπτουν επίσης από ορισμένα sols, όταν οι δυνάμεις συνοχής τα αναγκάζουν να ενωθούν με τέτοιο τρόπο που να σχηματίζουν ένα δίκτυο. Οι δεσμοί μπορεί να είναι αντιστρεπτοί, δηλαδή να διαλύονται με το κούνημα (sols με αιωρούμενα ξεχωριστά σωματίδια) ή μόνιμοι όπως στα πολυμερικά συστήματα.

Τα αλκοξείδια των μεταβατικών μετάλλων χρησιμοποιούνται επίσης σαν πρόδρομες ενώσεις για την σύνθεση οργανικών ξεχωριστών αιωρούμενων σωματιδίων sol για την σύνθεση μικροπορώδων μεμβρανών. Προκειμένου να αποφευχθεί η ιζηματοποίηση των ανομοιογενών σωματιδίων των υδροξειδίων κατά την υδρόλυση, η δραστικότητα του αλκοξειδίου τροποποιείται είτε με την χρήση ισχυρών υποκαταστατών συμπλοκοποίησης (acetylacetonone acacH) μέσω εξώθερμης αντίδρασης, είτε με ισχυρά οξέα (HNO<sub>3</sub>). Η acacH αντιδρά με τα αλκοξείδια σχηματίζοντας μικτά σύμπλοκα που έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα είναι πιο δύσκολο να υδρολυθούν σε σύγκριση με τις άλκοξυ ομάδες -OR.

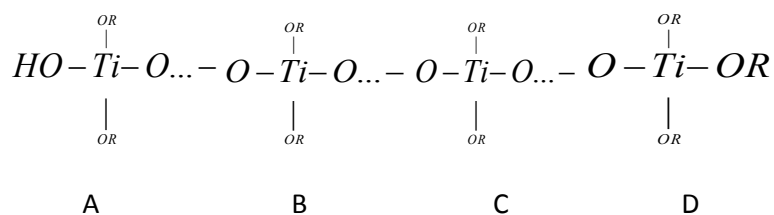


Ο υποκαταστάτης δρα ως λειτουργικός αναστολέας όταν χρησιμοποιούνται υποστοιχειομετρικοί ρυθμοί υδρόλυσης. Όταν ο λόγος acacH/M > 1 εμποδίζεται η ιζηματοποίηση και προκύπτουν σταθερά κολλοειδή ή gels. Επομένως επιλέγοντας την κατάλληλη τυποποίηση, σύνθεση των sol μπορεί να γίνει στον αέρα χωρίς τη δημιουργία ιζήματος.

### 1.8.5 Ο ρόλος του καταλύτη

Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται οξέα ή βάσεις, τα οποία επηρεάζουν τον ρυθμό των αντιδράσεων της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης καθώς και τη δομή του συμπυκνωμένου προϊόντος. Τα οξέα οδηγούν στην πρωτονίωση των αρνητικά φορτισμένων ομάδων των αλκοξειδίων, τονίζοντας έτσι την κινητική της αντίδρασης με τον σχηματισμό αποχωρουσών ομάδων και εξαλείφοντας την απαίτηση για μεταφορά πρωτονίου στην μεταβατική κατάσταση.

Η υδρόλυση ολοκληρώνεται όταν προστεθεί αρκετή ποσότητα νερού. Η σχετική ευκολία πρωτονίωσης των διάφορων υποκαταστατών των αλκοξειδίων μπορούν να επηρεάσουν τον τρόπο συμπύκνωσης. Για ένα μερικώς υδρολυμένο πολυμερές:



Η σχετική ευκολία πρωτονίωσης μειώνεται για D<sup>TM</sup>A > C<sup>TM</sup>B, δηλαδή όσο μικραίνει η ικανότητα των υποκαταστατών να παρέχουν ηλεκτρόνια. Έτσι η συμπύκνωση παρουσία όξινου καταλύτη είναι επιλεκτική ως προς τα άκρα των αλυσίδων και όχι για τις ενδιάμεσες δομικές μονάδες. Επίσης οδηγεί σε περισσότερο εκτεταμένα πολυμερή και όχι σε πολυμερή με ιδιαίτερα υψηλή διακλάδωση. Η πρωτονίωση των υδρόξυ υποκαταστατών οδηγεί στο ίδιο ύδατο-υδρόξυ είδος που παρατηρείται στα ανόργανα συστήματα.

Οι αλκαλικές συνθήκες δημιουργούν ισχυρά πυρηνόφιλα μόρια μέσω της αποπρωτονίωσης των υδρόξυ υποκαταστατών.





Η κινητική της αντίδρασης συμπύκνωσης συστηματικά εντείνεται σε βασικές συνθήκες. Επίσης τόσο στην συμπύκνωση όσο και στην υδρόλυση παρουσία βασικού καταλύτη σε ένα τυπικό πολυμερές μερικώς υδρολυμένο οδηγεί σε περισσότερο συμπαγείς δομές υψηλής διακλάδωσης.

### 1.8.6 Ξήρανση πρόδρομου υλικού- Μηχανισμός Αντίδρασης στις υψηλές θερμοκρασίες

Το Gel που προκύπτει από την μέθοδο sol-gel μειώνεται σημαντικά κατά την έψηση και την πυροσυσσωμάτωση. Αφού η στερεά φάση αποτελείται από ένα πλήρως διασταυρωμένο δίκτυο (cross-linked), η διεργασία της έψησης δεν αλλάζει την σκελετική δομή της στερεάς φάσης του gel. Τα πολυμερικά gel υφίστανται μεγάλη συρρίκνωση και περαιτέρω πολυμερισμό μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης κατά την ξήρανση. Ακόμη και τότε, η πολυμερική δομή της στερεάς φάσης που προκύπτει έχει πολύ ελεύθερο όγκο (free volume). Για τα πολυμερικά gel τέσσερις μηχανισμοί μπορούν να λάβουν χώρα κατά την μετατροπή του gel σε πυκνή δομή:

- 1) Τριχοειδής συστολή του gel (capillary contraction)
- 2) Πολυμερισμός μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης που αυξάνει την πυκνότητα του διασταυρωμένου πολυμερικού δικτύου
- 3) Χαλάρωση δομής (structural relaxation). Κατά το στάδιο αυτό η δομή μοιάζει με αυτή του υπερψυχθέντος υγρού (supercooling liquid)
- 4) Πυροσυσσωμάτωση μέσω ιξώδους ροής (viscous sintering)

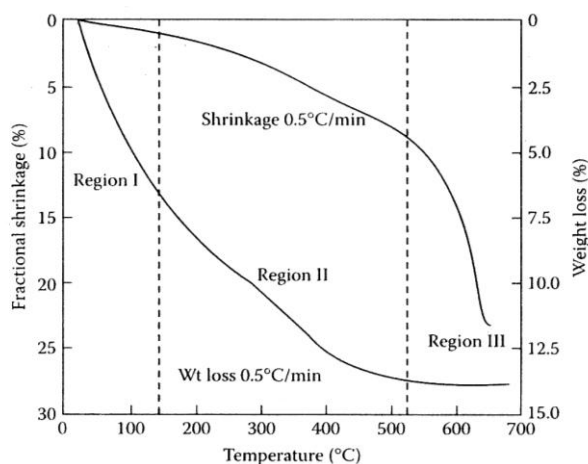
Το εύρος των θερμοκρασιών όπου οι μηχανισμοί αυτοί συνεισφέρουν στην πυκνοποίηση του δικτύου εξαρτάται από την δομή και των δύο φάσεων του gel: της πορώδους και της στερεάς (πχ μέγεθος πόρων και πυκνότητα σκελετού). Επίσης εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης και την προηγούμενη θερμική ιστορία του gel.

Η ανάλυση των καμπυλών TGA περιλαμβάνει γενικά 3 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

Περιοχή I: απώλεια βάρους χωρίς συρρίκνωση

Περιοχή II: απώλεια βάρους με συνεχόμενη συρρίκνωση

Περιοχή III: συρρίκνωση χωρίς απώλεια βάρους

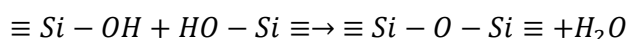


**Εικόνα 32** Γραμμική συρρίκνωση και ποσοστιαία απώλεια βάρους για βοροπυριτικό gel κατά την θέρμανσή του σε σταθερό ρυθμό 0.5°C/ min. [84].

Η απώλεια βάρους στην *Περιοχή I* οφείλεται στην εκρόφηση του νερού και της αλκοόλης που έχουν προσροφηθεί στο gel. Στο στάδιο αυτό παρατηρείται πολύ μικρή συρρίκνωση και οφείλεται στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας κατά την εκρόφηση. Η επιφανειακή ενέργεια αυξάνεται από 0.03 J/ m<sup>2</sup> για μια επιφάνεια κορεσμένη με νερό και αλκοόλη σε 0.15 J/ m<sup>2</sup> για μία επιφάνεια σιλανόλης η οποία προκύπτει μετά την εκρόφηση. Η αύξηση της επιφανειακής ενέργειας αντιστοιχεί στην αύξηση της τριχοειδούς πίεσης (capillary pressure).

Η απώλεια βάρους στην *Περιοχή II* αποδίδεται σε δύο διεργασίες:

α) Το νερό απομακρύνεται ως παραπροϊόν των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης η οποία μπορεί να λάβει χώρα μέσα στον σκελετό του gel ή στην επιφάνειά του.



β) Η οξείδωση των ανθρακικών που υπάρχουν αρχικά ως μη υδρολυμένες αλκοξειδικές ομάδες. Έχει προκύψει από πειράματα πως η απομάκρυνση του άνθρακα έχει ολοκληρωθεί μέχρι τους 400°C αλλά το υδρογόνο συνεχίζει και απομακρύνεται συνεχώς από τους 150 -525°C.

Η συρρίκνωση στην *Περιοχή II* μπορεί να αποδοθεί μόνο στην πυκνοποίηση της σκελετικής φάσης του gel (solid skeletal phase).

Δύο μηχανισμοί έχουν αναγνωρισθεί για την πυκνοποίηση της σκελετικής φάσης:

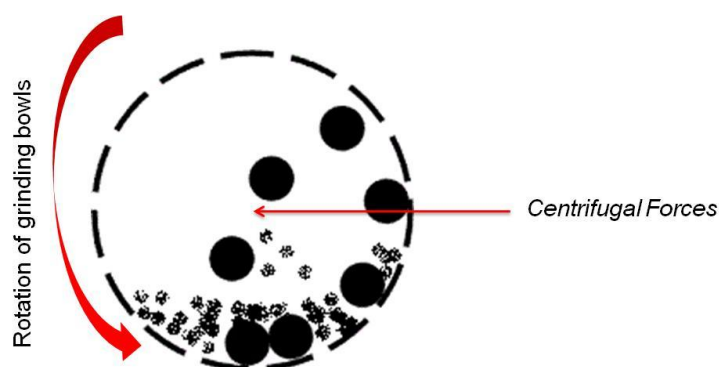
α) αντιδράσεις πολυμερισμού οι οποίες οδηγούν σε μεγαλύτερη πυκνότητα διακλαδώσεων των πολυμερικών αλυσίδων και

β) χαλάρωση της δομής (structural relaxation) του πολυμερικού δικτύου όσο η δομή πλησιάζει την διάταξη της δομής του γυαλιού. Η χαλάρωση της δομής πραγματοποιείται μέσω της κίνησης διάχυσης του πολυμερικού δικτύου χωρίς την αποβολή νερού και άλλων προϊόντων. Η σχετική συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στην συνολική πυκνοποίηση της *περιοχής II* είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί.

Η μεγάλη συρρίκνωση του gel στην περιοχή III ( $\theta > 525^\circ\text{C}$ ) συμφωνεί με τον μηχανισμό της πυκνοποίησης μέσω εξόδου ροής. Οι πόροι του gel που είχαν σχηματιστεί κατά την απομάκρυνση του υγρού στην ξήρανση απομακρύνονται σε αυτή την διεργασία. Η κινητήρια δύναμη για την πυκνοποίηση είναι η μείωση της διεπιφάνειας στερεού-ατμού που αφορά τους πόρους. Ενώ η απώλεια βάρους στην περιοχή είναι χαμηλή, μελέτες υποδεικνύουν πως οι αντιδράσεις πολυμερισμού και η χαλάρωση της δομής μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κινητική της πυκνοποίησης [85].

## 1.9 Μηχανοχημική Ενεργοποίηση

Ο πλανητικός μύλος μικρο-σύνθεσης (planetary micro mill ball) χρησιμοποιείται ευρέως για γρήγορο στέγνωμα ή υγρή λειοτρίβηση ανόργανων και οργανικών δειγμάτων που προορίζονται για ανάλυση, ποιοτικό έλεγχο και τεστ υλικών. Στην σύνθεση, ο πλανητικός μικρο-μύλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάμιξη και την ομογενοποίηση στεγνών δειγμάτων, αιωρημάτων και παστών. Η παρασκευή κόνεων με μύλους υψηλής ενέργειας λέγεται μηχανοχημική ενεργοποίηση. Το λειοτριβούμενο υλικό αναμιγνύεται και χτυπιέται από τις μπάλες λειοτρίβησης σε ένα μπωλ. Οι φυγόκεντρες δυνάμεις από την περιστροφή του μπωλ γύρω από τον άξονά του και την περιστροφή του δίσκου υποστήριξης επιδρούν πάνω στο περιεχόμενο του μπωλ που αποτελείται από τις μπάλες και το υλικό προς λειοτρίβηση. Το μπωλ και ο δίσκος περιστρέφονται προς αντίθετες κατεύθυνσεις έτσι ώστε οι φυγόκεντρες δυνάμεις να επιδρούν εναλλάξ στις ίδιες και στις αντίθετες κατευθύνσεις.



**Εικόνα 33** Επίδραση δυνάμεων κατά την λειτουργία του πλανητικού μύλου στο υλικό προς λειοτρίβηση και τις μπάλες

Η κίνηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα οι σφαίρες λειοτρίβησης να κινούνται κατά μήκος του εσωτερικού του μπωλ σαν επίδραση της τριβής και οι μπάλες να δρουν στον απέναντι τοίχο του μπωλ σαν αντίδραση. Οι μηχανοχημικές αλλαγές κατά την άλεση έχουν βοηθούν στην σύνθεση κάποιων κόνεων. Η λειοτρίβηση βοηθάει την χημική αντιδραστικότητα των κόνεων. Το σπάσιμο των δεσμών κατά την θραύση των σωματιδίων οδηγεί στον σχηματισμό των επιφανειών με μη καθορισμένα σθένη (unsatisfied valences.). Σε συνδυασμό με την μεγάλη επιφάνεια ευνοεί την αντίδραση ανάμεσα στα αναμιγμένα σωματίδια ή ανάμεσα στα σωματίδια και το περιβάλλον τους.

Ο μηχανισμός της σύνθεσης μέσω μηχανοχημικής ενεργοποίησης δεν είναι σαφής. Η πραγματοποίηση της αντίδρασης μέσω μηχανισμού διάχυσης στερεάς κατάστασης δεν φαίνεται να είναι πιθανή λόγω της θερμοκρασίας του μύλου που είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που

απαιτείται για μία πραγματική αντίδραση στερεάς κατάστασης. Επίσης δεν είναι σαφές αν η ένωση σχηματίζεται με τοπική τήξη κατά την μηχανοχημική ενεργοποίηση. Μία μεγάλη πιθανότητα είναι η αντίδραση να συμβαίνει μέσω μιας διεργασίας αυτό-διάδοσης (self-propagating process) σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι συνθήκες σύνθεσης εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της συσκευής και τα όρια ασφαλείας της συσκευής. Οι ιδιότητες- κλειδιά για το λειαντικό μέσο είναι το μέγεθος των σφαιρών, η πυκνότητα και η σκληρότητα του υλικού καθώς και η σύσταση.

Γενικά ισχύουν οι ακόλουθοι κανόνες:

**Μέγεθος σφαιρών λειοτρίβησης:** όσο μικρότερες είναι οι σφαίρες λειοτρίβησης, τόσο μικρότερο θα είναι το μέγεθος κόκκων του τελικού προϊόντος. Επίσης, οι κόκκοι του λειαντικού υλικού θα πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτεροι από τα μεγαλύτερα κομμάτια του υλικού προς λειοτρίβηση.

**Πυκνότητα:** το υλικό του μέσου προς λειοτρίβηση θα πρέπει να είναι πυκνότερο από το υλικό προς λειοτρίβηση. Δημιουργούνται προβλήματα αν το μέσο λειοτρίβησης επιπλέει στην κορυφή του υλικού προς λειοτρίβηση.

**Σκληρότητα:** το μέσο λειοτρίβησης πρέπει να έχει αντοχή να λειοτριβήσει το υλικό, αλλά όπου είναι δυνατό να μην είναι τόσο σκληρό ώστε να φθείρει τα δοχεία σε γρήγορες ταχύτητες.

**Σύσταση:** Πρέπει να είναι γνωστό ότι το υλικό λειοτρίβησης θα είναι στο τελικό προϊόν.

**Χρώμα:** όταν το χρώμα του τελικού προϊόντος έχει σημασία, τότε το χρώμα του λειαντικού μέσου και του υλικού προς λειοτρίβηση πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν.

Όταν είναι σημαντικό να υπάρχουν λίγες προσμίξεις, το υλικό προς λειοτρίβηση μπορεί να επιλεγεί ανάλογα με την ευκολία απομάκρυνσής του από το τελικό προϊόν για παράδειγμα, ρινίσματα ατσαλιού που παράγονται από λειαντικό μέσο ανοξειδωτο χάλυβα μπορεί να απομακρυνθεί μαγνητικά από μη-σιδηρούχα προϊόντα. Εύφλεκτα προϊόντα έχουν την τάση να γίνονται εκρηκτικά σε μορφή σκόνης. Το ατσάλι ως λειαντικό μέσο μπορεί να κάνει σπινθήρα και να δημιουργήσει πηγή ανάφλεξης για τέτοια προϊόντα. Πρέπει λοιπόν να επιλέγεται είτε υγρή λειοτρίβηση, ή μέσο που δεν δημιουργεί σπινθήρες όπως κεραμικό. Κάποια λειαντικά μέσα όπως ο σίδηρος μπορεί να αντιδράσουν με διαβρώσιμα υλικά. Για τον λόγο αυτό, ανοξειδωτος χάλυβας, κεραμικό, και πυρόλιθος (Flint) μπορούν να χρησιμοποιηθούν όταν υπάρχουν διαβρωτικές ουσίες κατά την λειοτρίβηση.

## 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός της εργασίας είναι η σύνθεση οξειδίων με δομή απατίτη με τις μεθόδους sol-gel και μηχανοχημικής ενεργοποίησης. Η αρχική ένωση είναι η ένωση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και σε αυτή γίνεται υποκατάσταση στην θέση A, B καθώς και στις δύο σύμφωνα με τον γενικό τύπο  $\text{La}_{9.33+2x/3-2y/3}\text{A}_y\text{Si}_{6-x}\text{B}_x\text{O}_{26\pm\delta}$  με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων έγινε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), θερμοβαριμετρική ανάλυση (TGA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

### 2.1 Πορεία Σύνθεσης

#### 2.1.1 Πειραματική Διάταξη

Για την σύνθεση των ενώσεων με την μέθοδο sol-gel χρησιμοποιήθηκαν:

Τρίλαιμη φιάλη

Κάθετος Ψυκτήρας

Θερμόμετρο Hg

Θερμαντικός μανδύας

Για την σύνθεση των ενώσεων με την μηχανοχημική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκε ο πλανητικός μύλος της Fritsch Premium Line 7.

#### 2.1.2 Χαρακτηρισμός

Για την ανάλυση της δομής των τελικών υλικών χρησιμοποιήθηκε το XRD της Siemens D500 με λυχνία Co ( $\lambda_{\text{Co}}=1.78897 \text{ \AA}$ ) (TU Clausthal, Germany) και Siemens D500 με λυχνία Cu ( $\lambda_{\text{Cu}}=1.54 \text{ \AA}$ ) (ΕΜΠ). Οι συνθήκες μέτρησης είναι 15-85 2θ με βήμα 0,02. Η ανάλυση φάσεων έγινε με το λογισμικό EVA και την βάση δεδομένων που συνοδεύουν το όργανο. Το θεωρητικό διάγραμμα του καθαρού απατίτη προκύπτει από το πρόγραμμα **PowderCell 2.4** εισάγοντας τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής [86]

Οι αντιδράσεις έψησης καταγράφηκαν με Θερμική Ανάλυση (TG) με χρήση του οργάνου Mettler Toledo 851. Τα πρόδρομα υλικά θερμάνθηκαν από 50°C έως 1100°C, με σταθερό ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10°C/min, σε ατμόσφαιρα αέρα με ροή 10 ml/min.

Η μελέτη της μικροδομής με SEM χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της JEOL JSM 6300. Προκειμένου να μελετηθούν τα υλικά απαιτήθηκε η μορφοποίησή τους. Οι κόνεις μορφοποιήθηκαν σε ραβδάκια με υδραυλική πρέσσα. Η πίεση ήταν 11 τόνοι και μετά ακολούθησε έψηση στους 1100°C για 1 ώρα. Τα περισσότερα ραβδάκια διαλύθηκαν εκτός από τα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{9.4}\text{Si}_{5.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{26\pm\delta}$ . Τα συγκεκριμένα υλικά δεν περιείχαν την φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$  το οποίο είναι υγροσκοπικό και προσροφώντας

υγρασία, επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Οι μετρήσεις SEM έγιναν μόνο για το υλικό  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  που διατήρησε τις απαραίτητες μηχανικές αντοχές.

## 2.2 Πειραματική πορεία

### 2.2.1 Πρόδρομες ενώσεις

Για την σύνθεση των απατιτικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα οξείδια:

**Πίνακας 14** πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση απατίτη

Οξείδιο	Περιγραφή
$\text{La}_2\text{O}_3$	Chempur 99,99%
$\text{CaO}$	Aldrich 99,99% metals basis Reagent Plus
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	
$\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Chempur 99,99%
$\text{MgO}$	Chempur 99,99%
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
TEOS	

Ως πηγή ιόντων  $\text{Si}^{4+}$  κατά την sol-gel χρησιμοποιείται ευρέως το  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  tetraethyoxysilane (TEOS). Οι φυσικές του ιδιότητες περιγράφονται στον Πίνακα 15:

**Πίνακας 15** Φυσικές Ιδιότητες TEOS

Φυσικές Ιδιότητες TEOS					
Όνομα	Μοριακό Βάρος	Σημείο Βρασμού (Κ)	Διαλυτότητα	Πυκνότητα (25°C)	Δείκτης Διάθλασης (25°C)
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208.33	442	αλκοόλη	0.934	1,3818

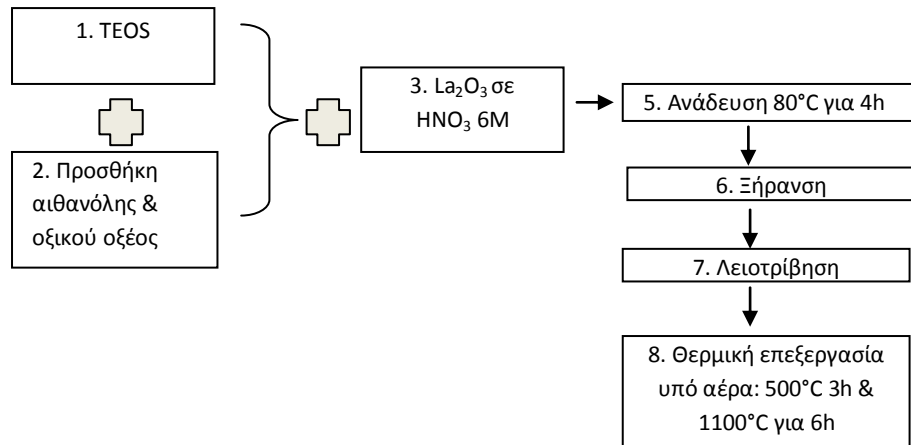
## 2.3 Σύνθεση Sol-Gel αρχικής ένωσης $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$

Για την σύνθεση sol-gel ακολουθήθηκε η πορεία που περιγράφεται στην συνέχεια. Οι πρόδρομες ενώσεις σε μορφή οξειδίων έχουν θερμανθεί στους 1000°C για 1 ώρα για να απομακρυνθούν οι υδροξυλικές και/ ή ανθρακικές ομάδες. Το  $\text{La}_2\text{O}_3$  διαλύεται σε  $\text{HNO}_3$  6M για να προκύψει το σύμπλοκο νιτρικό άλας  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Για τυπικό πείραμα, όπου χρησιμοποιούνται 4g  $\text{La}_2\text{O}_3$ , χρειάζονται 12-14ml  $\text{HNO}_3$  6M για να διαλυθούν πλήρως. Στην συνέχεια προστίθεται η αιθανόλη και το οξικό οξύ ως καταλύτης. Η αναλογία τους σε όγκο είναι 1:1. Τέλος προστίθεται το TEOS αναμιγμένο με 5 ή 10 ml αιθανόλης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απώλειά του κατά την μεταφορά στο σύστημα. Οι ακριβείς ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε σύνθεση δίνονται συγκεντρωτικά στο παράρτημα Β.

Στόχος ήταν να παρασκευασθεί μονοφασική ένωση. Έτσι, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η πορεία σύνθεσης με sol-gel του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές συνθέσεις μεταβάλλοντας τις ακόλουθες παραμέτρους:

α) Την σειρά των αντιδραστηρίων στο σύστημα

Η ανάμιξη του  $\text{La}_2\text{O}_3$  με το  $\text{HNO}_3$  6M με την αιθανόλη και το οξικό οξύ δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το αν αναμιχθεί πρώτα το TEOS με την αιθανόλη και το οξικό οξύ και στην συνέχεια πέσει το  $\text{La}_2\text{O}_3$  με το  $\text{HNO}_3$ , πιθανώς λόγω της αντίδρασης του TEOS με το νερό ή την μεγάλη επιτάχυνση της υδρόλυσης λόγω του καταλύτη (οξικό οξύ). (Εικόνα 34).



Εικόνα 34 Εναλλακτική πορεία σύνθεσης  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  μεταβάλλοντας την σειρά ανάμιξης των αντιδραστηρίων

β) Τη θερμική κατεργασία της πρώτης ύλης ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

Πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με έψηση του  $\text{La}_2\text{O}_3$  σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες: 800, 850, 1000°C.

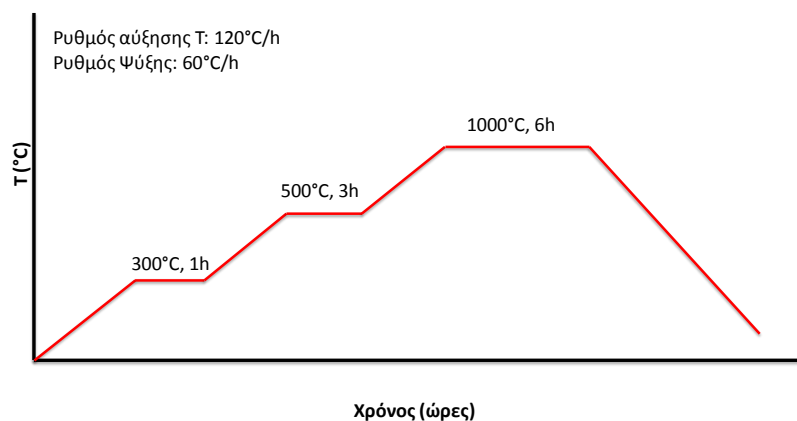
γ) Την φύση της πρόδρομη ένωσης του La.

Χρησιμοποιήθηκε είτε έτοιμο  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  είτε  $\text{La}_2\text{O}_3$  διαλυμένο σε υδατικό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  6M.

δ) Τη θερμική κατεργασία του πρόδρομου υλικού (προφίλ έψησης).

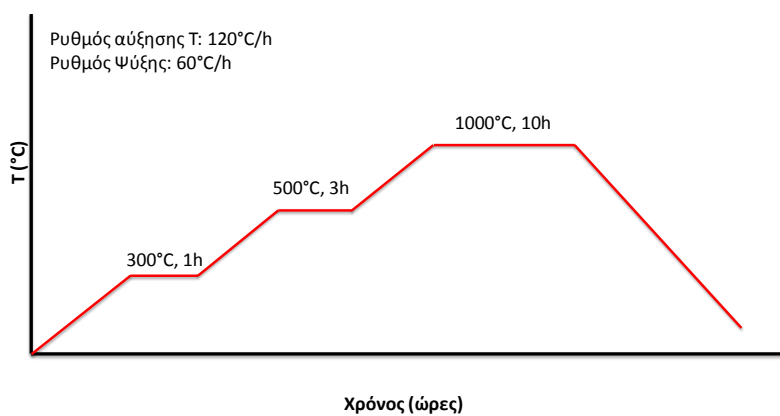
Τέλος, στις παραμέτρους σύνθεσης του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  μελετήθηκαν 4 διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ για την θερμική επεξεργασία του απατίτη σε οξειδωτικές συνθήκες όπως παρουσιάζονται στις παρακάτω Εικόνες:

Προφίλ Θερμικής επεξεργασίας έψησης



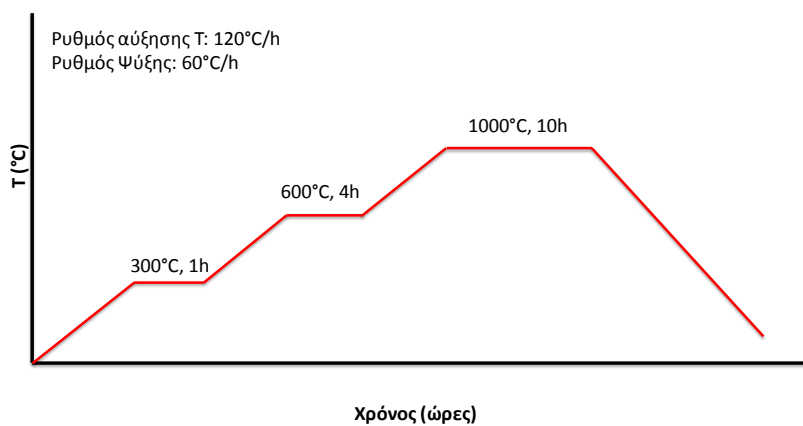
Εικόνα 35 Θερμοκρασιακό προφίλ 1 έψησης

Προφίλ Θερμικής επεξεργασίας έψησης



Εικόνα 36 Θερμοκρασιακό προφίλ 2 έψησης

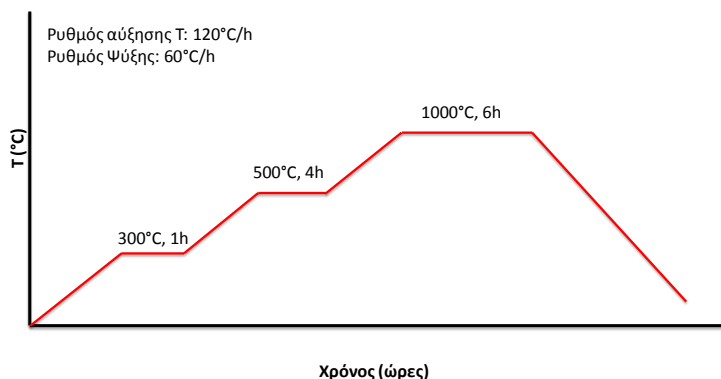
Προφίλ Θερμικής επεξεργασίας έψησης



Εικόνα 37 Θερμοκρασιακό προφίλ 3 έψησης



Προφίλ Θερμικής επεξεργασίας έψησης



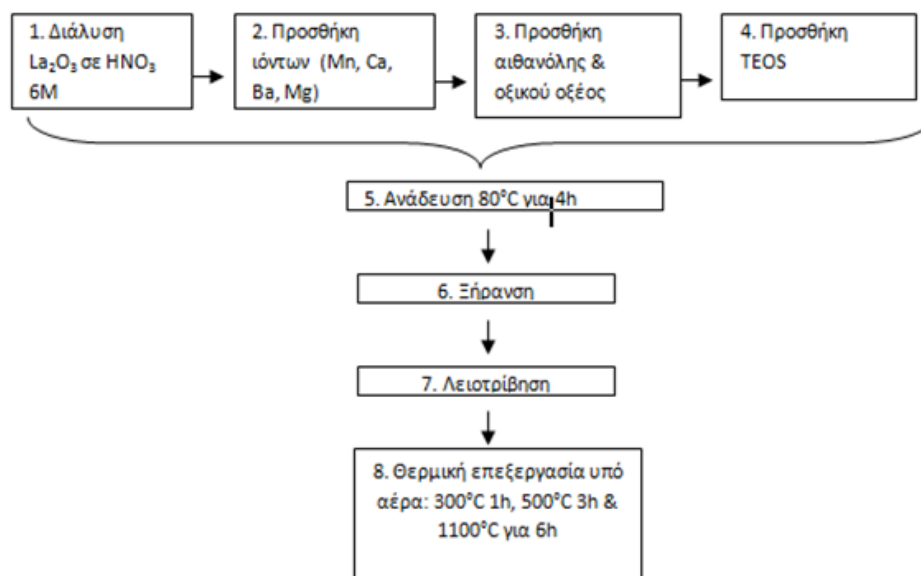
Εικόνα 38 Θερμοκρασιακό προφίλ 4 έψησης

Επίσης πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της ένωσης με την μέθοδο Pechini. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

### 2.3.1 Επιλογή Πορείας Σύνθεσης

#### Sol- Gel

Μετά από εξέταση των παραγόντων που αναφέρθηκαν στην πορεία σύνθεσης, επιλέχθηκε η πορεία που φαίνεται στην Εικόνα 39 προκειμένου να παρασκευασθεί μονοφασικός απατίτης με την επιθυμητή στοιχειομετρία. Εφόσον σχηματίζεται και η ένωση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , η στοιχειομετρία δεν θα είναι η θεωρητική. Για να διαπιστωθεί η πραγματική στοιχειομετρία του απατίτη χρειάζεται μία μέθοδος χαρακτηρισμού που να προσδιορίζει το χημικό περιβάλλον των στοιχείων, πχ. EXAFS. Παρόλα αυτά θα αναφέρεται η ονομαστική στοιχειομετρία όπως προκύπτει από τον χημικό τύπο. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις υποκατάστασης. Κάποιες διαφοροποιήσεις λόγω της φύσης του εκάστοτε αντιδραστηρίου περιγράφονται στις αντίστοιχες παραγράφους. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων έγινε με TGA του gel μετά από ξήρανσή του στους 170°C (xerogel) και της τελικής ένωσης με XRD μετά την έψηση.



Εικόνα 39 Πορεία σύνθεσης απατιτών με την μέθοδο sol-gel

### Pechini

Η σύνθεση του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με την μέθοδο Pechini έγινε χρησιμοποιώντας  $\text{La}_2\text{O}_3$  διαλυμένο σε υδατικό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  6M. Στην συνέχεια προστίθονται η αιθυλενογλυκόλη (EG) και το κιτρικό οξύ (CA) σε μοριακή αναλογία EG:CA= 1:3 και τέλος το TEOS. Οι ποσότητες του  $\text{La}_2\text{O}_3$  και του TEOS είναι σε στοιχειομετρική αναλογία για την σύνθεση  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Γίνεται ανάδευση του διαλύματος υπό ροή ψηκτήρα για 4 ώρες για να σχηματιστεί το sol και να επιτευχθεί ομογενοποίηση. Στην συνέχεια το sol μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως πάνω σε θερμαντική πλάκα. Επιβάλλεται θερμοκρασία  $170^\circ\text{C}$  μέχρι το sol να μετατραπεί σε gel. Η ξήρανση του gel έγινε με δύο τρόπους: α) για 12 ώρες στους  $170^\circ\text{C}$  και β) για 30 min στους  $300^\circ\text{C}$ . Και στις δύο περιπτώσεις προκύπτει το πρόδρομο υλικό το οποίο στην συνέχεια ψήνεται. Η έψηση γίνεται σε 3 στάδια: στους  $300^\circ\text{C}$  για 1 ώρα, και  $500^\circ\text{C}$  για 3 ώρες ώστε να απομακρυνθούν τα οργανικά. Τέλος ακολουθεί το τελικό στάδιο έψησης στους  $1100^\circ\text{C}$  για 6 ώρες όπου και λαμβάνεται το τελικό προϊόν. (Εικόνα 39). Ο ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας είναι  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  και ο ρυθμός ψύξης είναι  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.3.2 Σύνθεση Sol-Gel υποκατεστημένων οξειδίων με δομή απατίτη

Η σύνθεση των υποκατεστημένων οξειδίων έγινε με την πορεία που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα με την οποία έχει προκύψει η ένωση  $\text{La}_{9,33-0,67}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Δεδομένου ότι η υποκατάσταση γίνεται στην ένωση με ατέλειες τύπου Frenkel, όπως προκύπτει από το ορυκτολογικό ανάλογο της απατιτικής δομής, ακολουθείται η στρατηγική υποκατάστασης σύμφωνα με τον τύπο:  $\text{La}_{9,33+2x/3-2y/3}\text{A}_y\text{Si}_{6-x}\text{Si}_{6-x}\text{O}_{26\pm\delta}$ , όπου  $0\leq x\leq 1$  έτσι ώστε να διατηρείται η στοιχειομετρία της απατιτικής δομής και η αντιστάθμιση φορτίου.

Πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις που περιγράφονται παρακάτω (Πίνακας 16). Αρχικά έγινε υποκατάσταση στην θέση A του αρχικού υλικού με τις αλκαλικές γαίες  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ . Όπως ήδη αναφέρθηκε στην ενότητα που περιγράφει τον μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας, η υποκατάσταση

στην θέση Α οδηγεί σε παραμόρφωση της δομής (του υποπλέγματος που αποτελείται από τα τετράεδρα Si) και «σπρώχνει» τα  $O^{2-}$  σε παραπλεγματικές θέσεις δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο καινούρια μονοπάτια αγωγής  $O^{2-}$  (extra percolation path). Επίσης έγινε υποκατάσταση στην θέση Β με τα στοιχεία  $Mg^{2+}$  και  $Mn^{2+}$ . Παρόλο που τα στοιχεία αυτά είναι τελείως διαφορετικά καθώς το Mg είναι αλκαλική γαία και το Mn μέταλλο μετάπτωσης, παρουσιάζουν μία κοινή συμπεριφορά: μπορούν να καταλαμβάνουν και τις δύο θέσεις Α και Β ακόμη και ταυτόχρονα στην ίδια ένωση [41]. Ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας μεταβάλλεται με διαφορετικό τρόπο στην περίπτωση αυτή: εφόσον τα στοιχεία αυτά έχουν ιοντική ακτίνα [36] μεγαλύτερη από το  $Si^{4+}$ , όταν το αντικαθιστούν «μεγαλώνουν» τα κανάλια αγωγιμότητας με συνέπεια τα  $O^{2-}$  να μπορούν να κινούνται ευκολότερα και γρηγορότερα.

Πίνακας 16 Στρατηγικές υποκατάστασης στις θέσεις Α, Β και περιγραφή συνθέσεων

Υποκατάσταση			Σύσταση	Μέθοδος
	Α θέση	Β θέση		
Mn		0.1	$La_{9.4}Si_{5.9}Mn_{0.1}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
		0.25	$La_{9.5}Si_{5.75}Mn_{0.25}O_{26\pm\delta}$	
		0.5	$La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$	
Mg		0.5	$La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
		1	$La_{9.996}Si_{5.0}Mg_{1.0}O_{26\pm\delta}$	
Ba	0.5		$La_{8.997}Ba_{0.5}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
	1		$La_{8.66}Ba_{1.0}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	
	1.5		$La_{8.33}Ba_{1.5}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	
Ca	0.5		$La_{8.997}Ca_{0.5}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
	1		$La_{8.66}Ca_{1.0}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	
	1.5		$La_{8.33}Ca_{1.5}Si_{6.0}O_{26\pm\delta}$	
Ca	0.5		$La_{9.33}Ca_{0.5}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
Mn		0.5	$\delta$	
Ba	0.5		$La_{9.33}Ba_{0.5}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$	sol- gel
Mn		0.5	$\delta$	
Mg	0.5		$La_{9.33}Mg_{0.5}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26}$	sol- gel
Mn		0.5		
-	-	-	$La_{9.33}Si_6O_{26\pm\delta}$	sol- gel
-	-	-	$La_{9.33}Si_6O_{26\pm\delta}$	Pechini

### 2.3.3 Υποκατάσταση Β-θέσης: Mn

Για την σύνθεση των ενώσεων της σειράς με Mn=0.1, 0.25, 0.5 στην θέση Β ακολουθήθηκε η συνταγή που περιγράφηκε για την αρχική ένωση. Ως πηγή ιόντων  $Mn^{2+}$  χρησιμοποιήθηκε ένυδρο ανθρακικό  $Mn^{2+}$ :  $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4 H_2O$  το οποίο διαλύεται πλήρως στο διάλυμα  $La_2O_3$  με  $HNO_3$  6M. Προκύπτει καθαρό και διαφανές sol και στην συνέχεια άσπρο gel με ελαφρά κίτρινη απόχρωση.

Μετά την έψηση στους 1100°C το χρώμα αλλάζει όσο μεγαλώνει η ποσότητα υποκατάστασης από ροζ σε μαύρο. Η αλλαγή χρώματος υποδεικνύει αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του  $Mn^{2+}$  σύμφωνα με την θεωρία του κρυσταλικού πεδίου για τα μέταλλα μετάπτωσης [95]. Για την ένωση με  $Mn=0.5$  προκύπτει μαύρη σκόνη με άσπρες νιφάδες.



Εικόνα 40 Τα υποκατεστημένα υλικά με Mn 3) Mn=0.1, 0.25, 0.5

#### 2.3.4 Υποκατάσταση B-θέση: Mg

Για την σύνθεση των ενώσεων της σειράς με  $Mg=0.5, 1$  στην B θέση ακολουθήθηκε η συνταγή για την αρχική ένωση. Τα ιόντα  $Mg^{2+}$  προστέθηκαν στο διάλυμα  $La_2O_3$  με  $HNO_3$  6M ως οξείδιο  $MgO$ . Το τελευταίο για να διαλυθεί πλήρως χρειάστηκε περισσότερη ποσότητα  $HNO_3$ . Προκύπτει καθαρό και διαφανές sol και αντίστοιχα άσπρο gel. Μετά την έψηση στους 1100°C προκύπτει σκόνη άσπρη, πολύ μαλακή που λειοτριβείται εύκολα.

#### 2.3.5 Υποκατάσταση A-θέση: Ba

Καθώς το  $Ba^{2+}$  δημιουργεί δυσδιάλυτα άλατα οι συνθέσεις των ενώσεων αυτών είχαν προβλήματα ως προς την επιλογή του αντιδραστηρίου που θα χρησιμοποιούνταν ως πηγή ιόντων  $Ba^{2+}$ . Το οξείδιο του Ba,  $BaO$  δεν διαλύεται στο σύστημα  $HNO_3$  6M-αιθανόλη-οξικό οξύ. Μόνο του διαλύεται σε αραιό  $HNO_3$  2-3M ή οξικό οξύ όχι όμως στο συνολικό σύστημα. Χρησιμοποιήθηκε έτοιμο νιτρικό άλας Ba,  $Ba(NO_3)_2$  το οποίο διαλύεται αρχικά σε νερό και όταν προστίθεται στο διάλυμα  $La_2O_3$  με  $HNO_3$  6M καθιζάνει αμέσως. Προκύπτει θολό sol και παρατηρούνται σωματίδια, δεν επιτυγχάνεται δηλαδή ομοιογένεια στο σύστημα. Έγιναν οι ενώσεις με  $Ba=0.5, 1, 1.5$ . Προέκυψε σε όλες τις περιπτώσεις gel με ελαφρά κίτρινη απόχρωση. Η σκόνη που προκύπτει είναι άσπρη και λειοτριβείται εύκολα.

### 2.3.6 Υποκατάσταση A-θέση: Ca

Έγινε υποκατάσταση με Ca=0.5, 1, 1.5 με την τυπική πορεία σύνθεσης. Το CaO χρειάζεται λίγο περισσότερο HNO<sub>3</sub> 6M για να διαλυθεί. Προέκυψε ελαφρά θολό sol το οποίο έγινε διαφανές κατά την ξήρανση στους 150°C και μετατράπηκε σε άσπρο gel. Μετά την έψηση στους 1100°C προέκυψε άσπρη σκόνη με καλή υφή που φαίνεται να αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια.

### 2.3.7 Υποκατάσταση B-θέσης: Mn=0.5, A-θέση Ca, Ba, Mg

Στις συνθέσεις της διπλής υποκατάστασης χρησιμοποιήθηκε η τυπική πορεία σύνθεσης με τις παρατηρήσεις και τις αλλαγές που περιγράφηκαν για την μονή υποκατάσταση κάθε στοιχείου. Επίσης τα sol παρουσίασαν μεγαλύτερη θολότητα και στο gel παρατηρήθηκε έντονη τάση συσσωμάτωσης. Η σκόνη που προέκυψε μετά την έψηση στους 1100°C ήταν μαύρη με άσπρες νιφάδες.

## 2.4 Σύνθεση αρχικής ένωσης La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> με μηχανοχημική σύνθεση

Για την μηχανοχημική σύνθεση οι παράμετροι καθορίζονται κυρίως από τις δυνατότητες του μύλου. Για την σύνθεση με κοκκομετρία σε νανοκλίμακα απαιτείται διάμετρος σφαιρών με μικρή διάμετρο d=5mm και μικρότερη. Η διάμετρος των σφαιρών εξαρτάται επίσης από την κοκκομετρία της πρόδρομης ένωσης. Όταν όμως χρησιμοποιούνται σφαίρες με μικρή διάμετρο, η ενεργή επιφάνεια, και κατά συνέπεια η επιφανειακή ενέργεια, είναι μεγάλη και οδηγεί σε αυξημένο θερμικό και μηχανικό φορτίο. Έτσι, για τις συγκεκριμένες διαστάσεις σφαίρας, ο μύλος δεν ενδείκνυται να λειτουργεί με ταχύτητα περιστροφής μεγαλύτερη από 900 στροφές/λεπτό. Ο όγκος του δοχείου είναι καλύτερα να αξιοποιείται πλήρως (10-30% προτείνει ο κατασκευαστής) για να μειώνεται η φθορά εκτριβής ανάμεσα στις σφαίρες και τα τοιχώματα. Έτσι η αναλογία μαζών σφαιρών/ υλικού καθορίζεται από την πυκνότητα των πρόδρομων ενώσεων. Πιο αναλυτικά οι περιορισμοί λειτουργίας του μύλου περιγράφονται παρακάτω ( Πίνακας 17):

Πίνακας 17 Παράμετροι, συνθήκες σύνθεσης και περιορισμοί του κατασκευαστή για μηχανοχημική σύνθεση [87]

Μέρη πλανητικού μύλου	Παράμετροι σύνθεσης	Περιορισμοί κατασκευαστή
Σφαίρες λειοτρίβησης	125g d=0.4-0.7mm ανοξειδωτος χάλυβας	Σφαίρες με διάμετρο $d \leq 5\text{mm}$ οδηγούν σε υψηλό θερμικό φορτίο του συστήματος λόγω της αυξημένης επιφάνειας πολλών μικρών μπαλών. Έτσι: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Όχι νερό ως μέσο υγρής λειοτρίβησης,</li> <li>• Απαιτούνται μεγάλα διαστήματα παύσης για ψύξη (<math>T_{lid} &lt; 100^\circ\text{C}</math>)</li> <li>• Τουλάχιστον 250 σφαίρες (ή 125 gr) για το συγκεκριμένο υλικό (ανοξειδωτος χάλυβας), <math>d_{ball}</math> &amp; <math>V_{bowl}</math></li> </ul>
Δοχείο λειοτρίβησης	80 ml ανοξειδωτος χάλυβας	Χωρητικότητα υλικού προς λειοτρίβηση 10-30ml (λιγότερο ή περισσότερο οδηγεί σε αυξημένη φθορά εκτριβής)
Υλικό	$\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	Απαιτούμενη Κοκκομετρία υλικού προς λειοτρίβηση 0.1-0.5 mm
Επιφανειοδραστικό πρόσθετο	2% w/w στεαρικό οξύ	Για κοκκομετρία μικρότερη από 20 μm επικρατούν οι επιφανειακές δυνάμεις που οδηγούν σε συσσωμάτωση του υλικού λειοτρίβησης.
Ταχύτητα περιστροφής	Μέγιστη 900 rpm	Περιορισμός ταχύτητας περιστροφής για ανοξειδωτο χάλυβα και $d_{ball}=5\text{mm}$ είναι 1000rpm

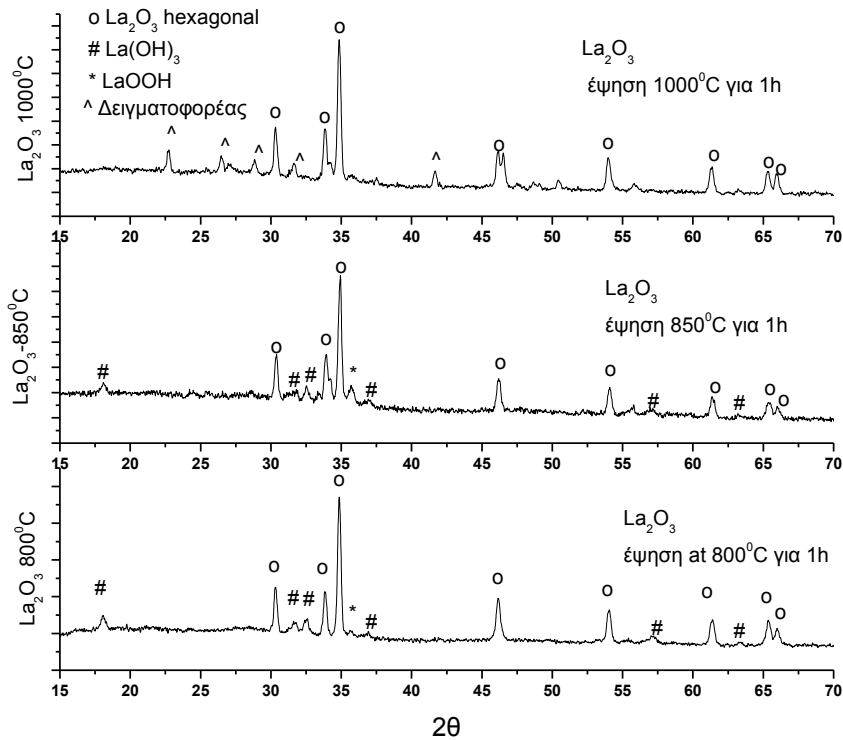
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  χρησιμοποιώντας  $\text{La}_2\text{O}_3$  & nano fume silica. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο λόγος μαζών σφαίρες/ υλικό εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού: έτσι προκειμένου να καλυφθούν τα 30ml του δοχείου (χωρητικότητα ασφαλείας) από το υλικό για να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη η φθορά εκτριβής, η αναλογία που προκύπτει είναι 1:24. Η πορεία σύνθεσης που προτείνεται είναι σε βήματα των 5 λεπτών για την ανάμιξη στις 900 rpm που ακολουθείται από μία παύση για ψύξη 5-10min. Αν η θερμοκρασία στο καπάκι του δοχείου υπερβεί τους  $100^\circ\text{C}$ , η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία στο εσωτερικό είναι μεγαλύτερη από  $200^\circ\text{C}$  και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Έτσι η μόνη παράμετρος που εξετάζεται είναι ο χρόνος άλεσης. Επίσης πραγματοποιήθηκε μόνο ξηρή σύνθεση αφού στην υγρή υπάρχει κίνδυνος έκρηξης με τόσο μικρή κοκκομετρία. Μετά την έψηση του κεραμικού στους  $1100^\circ\text{C}$  για 10 ώρες, γίνεται χαρακτηρισμός με

XRD. Η μηχανοχημική σύνθεση πραγματοποιήθηκε μέχρι τα 35 min αφού από το σημείο εκείνο και μετά η ποσότητα σκόνης του δοχείου είναι περισσότερη της αρχικής. Δεν πραγματοποιείται σύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου αλλά γίνεται πολύ καλή ανάμιξη και μετά από έψηση στους 1100°C για 10 ώρες προκύπτει η απατιτική δομή. Επίσης γίνεται και TGA για πρόδρομο υλικό. Ο Fe όμως που εισάγεται στο υλικό από τον μύλο κατά την άλεση είναι τόσος, που η τελική ποσότητα της σκόνης που λαμβάνεται αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος άλεσης. Η προσπάθεια απομάκρυνσης του Fe από το υλικό με μαγνήτη δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα λόγω της μαγνήτισης όλου του υλικού.

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1 Χαρακτηρισμός πρόδρομων ενώσεων με XRD& TGA

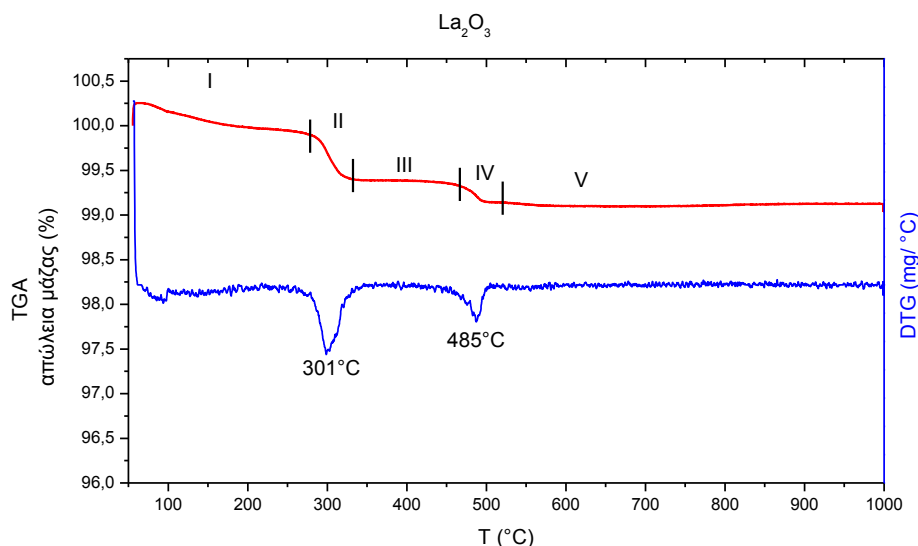
Αρχικά έγινε ο χαρακτηρισμός και η θερμική επεξεργασία των πρώτων υλών. Ο χαρακτηρισμός έγινε με XRD και TGA/ DTG. Τα οξείδια  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{CaO}$  ψήθηκαν στους 800 και 1100°C έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υδροξυλικά ή/και οι ανθρακικές ομάδες.



Διάγραμμα 3-1 θερμική επεξεργασία  $\text{La}_2\text{O}_3$  για την απομάκρυνση των υδροξυλικών/ανθρακικών ομάδων

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-1 με την έψηση του  $\text{La}_2\text{O}_3$  στους 800°C παραμένουν οι φάσεις  $\text{LaOOH}$  (PDF 00-013-0436) και  $\text{La}(\text{OH})_3$  (PDF 00-006-0585) οι οποίες δεν απομακρύνονται ούτε κατά την έψησή του στους 850°C, ενώ στους 1000°C έχουν απομακρυνθεί πλήρως οι ενυδατωμένες φάσεις και λαμβάνεται καθαρό  $\text{La}_2\text{O}_3$  (PDF 005-0602).



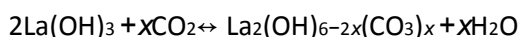
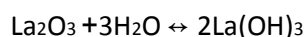


Διάγραμμα 3-2 TGA/DTG του La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

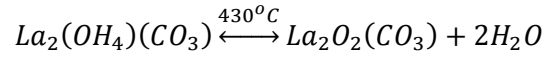
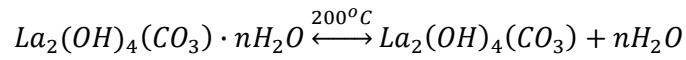
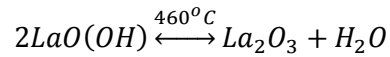
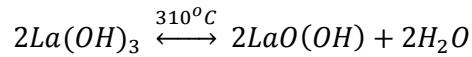
Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 3-2 TGA/DTG παρατηρούνται δύο έντονα θερμικά φαινόμενα στους 300 και 485°C αντίστοιχα που συνοδεύονται από απώλεια μάζας. Μέχρι τους 900°C παρατηρείται μία μικρή απώλεια μάζας 1,13%.

Το La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντιδρά πολύ εύκολα με το H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub>. Μετατρέπεται σε υδροξείδιο του λανθανίου και ανθρακικό λανθάνιο και αυτό επηρεάζει την συμπεριφορά του και την αντίδρασή του με άλλες ενώσεις. Η γήρανση σε ατμοσφαιρικό αέρα εξελίσσεται με υδροξυλίωση του οξειδίου του λανθανίου στην μάζα του και μπορεί επίσης να οδηγήσει σε ανθρακοποίηση. Ο μηχανισμός της τελευταίας φαίνεται να λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια, κυρίως με τον σχηματισμό στην επιφάνεια ανθρακικών ομάδων ή ύδροξυ-ανθρακικών ομάδων (hydroxycarbonates). Όσο όμως συσσωρεύονται οι ανθρακικές ομάδες στην επιφάνεια τόσο πιο δύσκολο είναι να απομακρυνθούν με την θερμοκρασία. Οι πληροφορίες αυτές πρέπει να ληφθούν υπόψιν για να μπορέσει να ελεγχθεί η αντιδραστικότητα του La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με την SiO<sub>2</sub>. Ο μηχανισμός σχηματισμού και οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση στερεάς κατάστασης εξαρτώνται από την θερμική ιστορία των αντιδρώντων κόνεων.

Ανθρακοποίηση μπορεί να συμβεί στην επιφάνεια του La(OH)<sub>3</sub> στην αιθανόλη, μέσω του σχηματισμού ύδροξυ-ανθρακικών ομάδων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

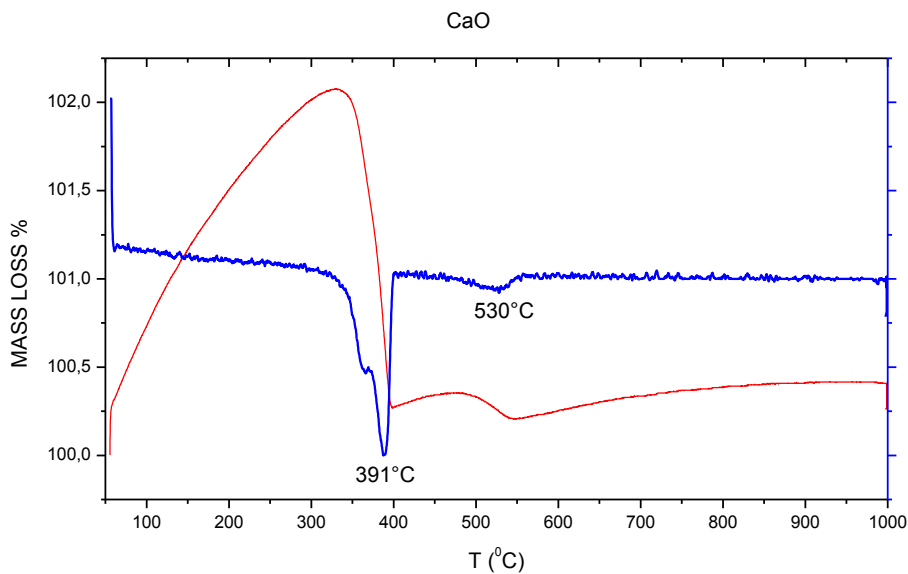


Η φάση του υδροξειδίου μπορεί να περικυκλωθεί από ένα ακανόνιστο επιφανειακό στρώμα υδροξυ-ανθρακικής φάσης (La<sub>2</sub>(OH)<sub>6-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) και ο αριθμός των ανθρακικών ομάδων (xCO<sub>2</sub>) θα αυξάνεται με τον χρόνο παραμονής στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι λανθανικές φάσεις με υγρασία και ανθρακικά όταν αποσυντίθενται δίνουν τις ενδιάμεσες φάσεις LaOOH και La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> οι οποίες τελικά οδηγούν στο La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76]

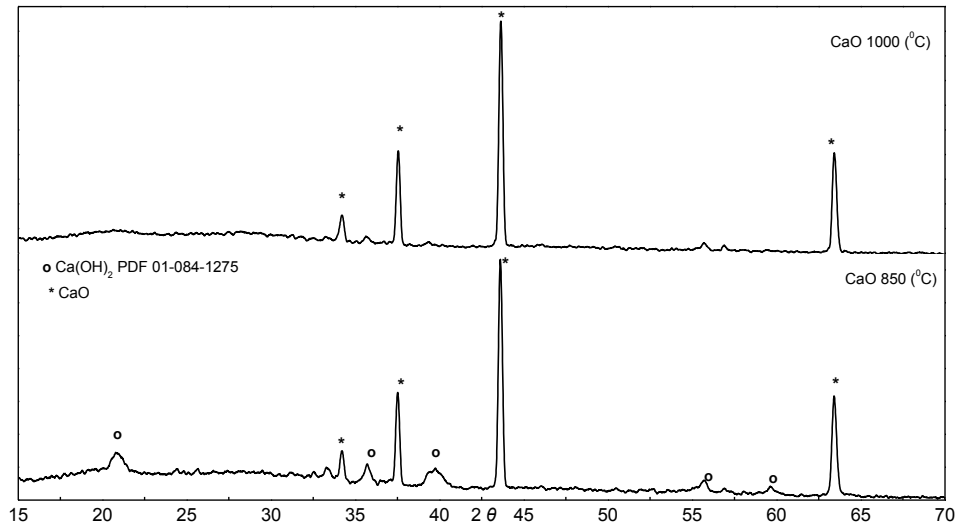


Συνεπώς επιλέγεται ως θερμοκρασία έψησης οι 1000°C για το  $\text{La}_2\text{O}_3$  και απομακρύνεται από τον φούρνο, κατά την ψύξη, στους 500°C.

Για τα οξείδια των αλκαλικών γαιών που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή οξειδίων τα διαγράμματα TGA/DTG και τα ακτινοδιαγράμματα είναι τα ακόλουθα:

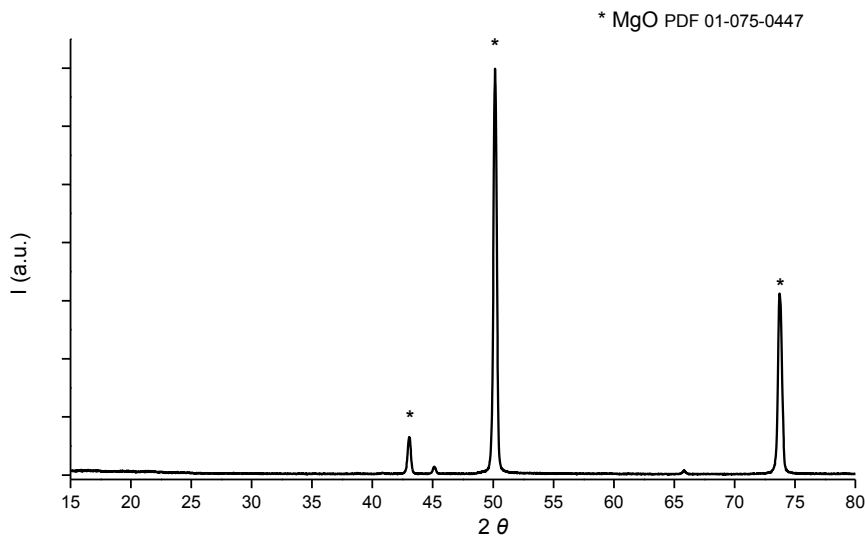


Διάγραμμα 3-3 TGA/DTG του CaO



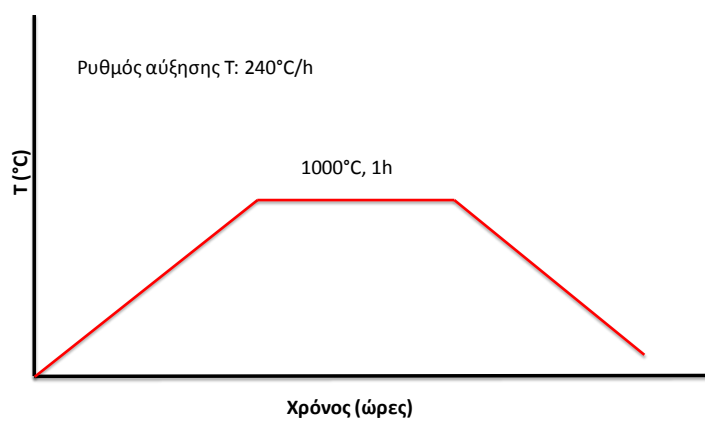
Διάγραμμα 3-4 Χαρακτηρισμός XRD CaO στους 850°C και 1000°C

Το CaO δεν παρουσιάζει απώλεια βάρους με έψηση στους 1000° αλλά είναι έντονα υγροσκοπικό. Το CaO όπως προκύπτει από τις μεθόδους χαρακτηρισμού απαιτεί έψηση στους 1000°C προκειμένου να απομακρυνθούν τα υδροξύλια στην δομή του.



Διάγραμμα 3-5 Χαρακτηρισμός XRD MgO στους 800°C

### Θερμική επεξεργασία $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$



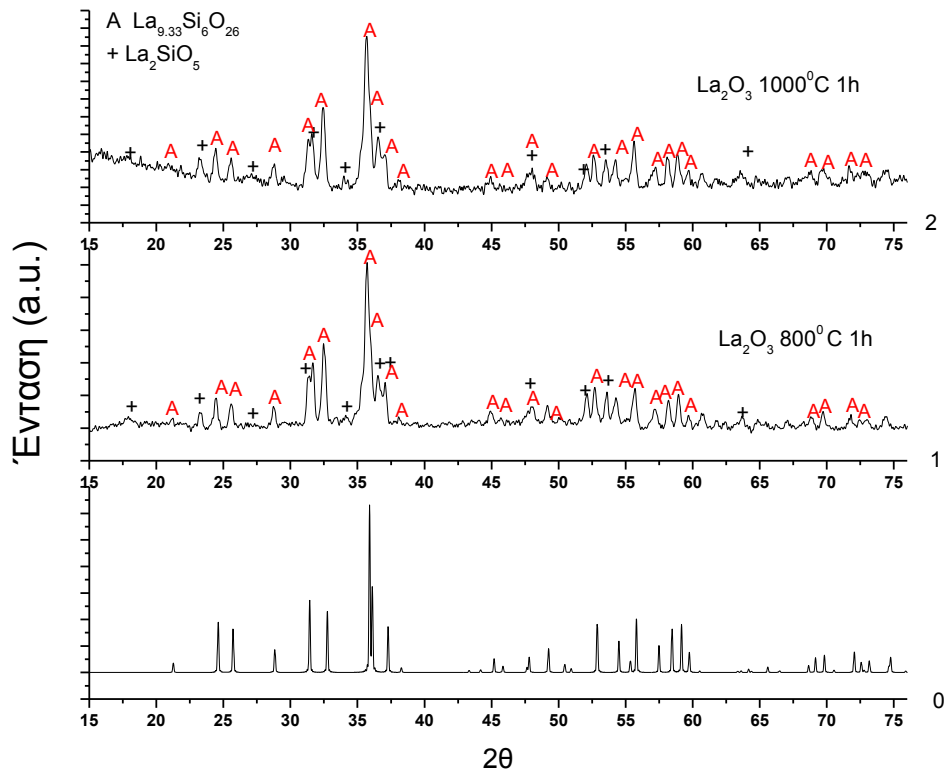
Εικόνα 41 προφίλ θερμικής καταεργασίας πρόδρομων ενώσεων

Το  $\text{MgO}$  ψήνεται στους 800°C για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθούν τα υδροξύλια.

### 3.2 Χαρακτηρισμός δομής αρχικής ένωσης $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{26}$ με sol-gel

#### 3.2.1 Επίδραση προ-επεξεργασίας $\text{La}_2\text{O}_3$ στον απατίτη

Αρχικά παρασκευάστηκε  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με  $\text{La}_2\text{O}_3$  που είχε ψηθεί στους  $800^\circ\text{C}$  και στους  $1000^\circ\text{C}$ , έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της υγροσκοπικής φύσης του  $\text{La}_2\text{O}_3$  την καθαρότητα του τελικού υλικού.



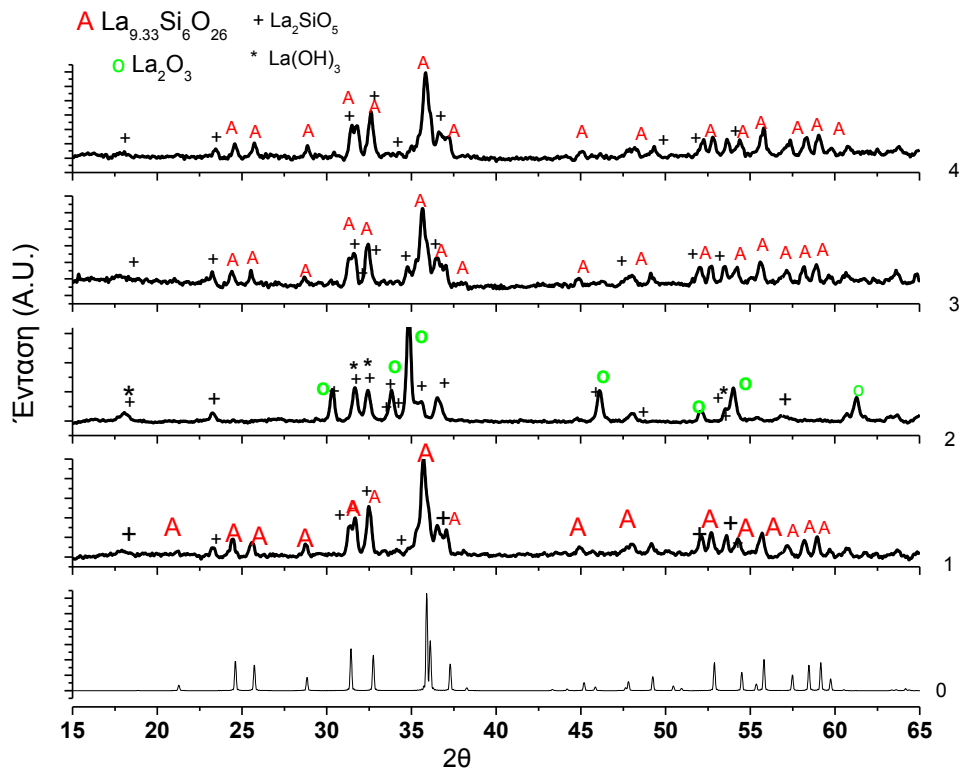
**Διάγραμμα 3-6** Επίδραση θερμικής επεξεργασίας  $\text{La}_2\text{O}_3$  στην σύνθεση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  0) Θεωρητικό διάγραμμα του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  όταν το  $\text{La}_2\text{O}_3$  έχει ψηθεί στους  $800^\circ\text{C}$  1 ώρα 2)  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  όταν το  $\text{La}_2\text{O}_3$  έχει ψηθεί στους  $1000^\circ\text{C}$  1 ώρα Φάσεις: A  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , +  $\text{La}_2\text{SiO}_5$

Έχει προκύψει η ζητούμενη απατιτική κύρια φάση. Επίσης υπάρχει και η δευτερεύουσα φάση είναι  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  που σχηματίζεται και στις δύο συνθέσεις. Πιθανώς λόγω του νερού στο  $\text{HNO}_3$  6M να μην είναι απαραίτητη η θερμική επεξεργασία του  $\text{La}_2\text{O}_3$  και να προκύπτει το ίδιο αποτέλεσμα. Παρόλα αυτά επιλέχθηκε να ψήνεται το  $\text{La}_2\text{O}_3$  στους  $1000^\circ\text{C}$  για 1h ώστε να απομακρύνονται οι τυχόν ανθρακικές ομάδες.

#### 3.2.2 Βελτιστοποίηση συνταγής

Πραγματοποιήθηκαν κάποιες συνθέσεις για την βελτιστοποίηση της συνταγής της sol-gel. Στο επόμενο διάγραμμα γίνεται σύγκριση των διάφορων συνθέσεων. Αρχικά άλλαξε η σειρά ανάμιξης

των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση που προστίθεται το  $\text{La}_2\text{O}_3$  στο TEOS δεν προκύπτει καθόλου απατίτης αλλά η ένωση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  καθώς και υδροξείδιο  $\text{La}_2(\text{OH})_3$

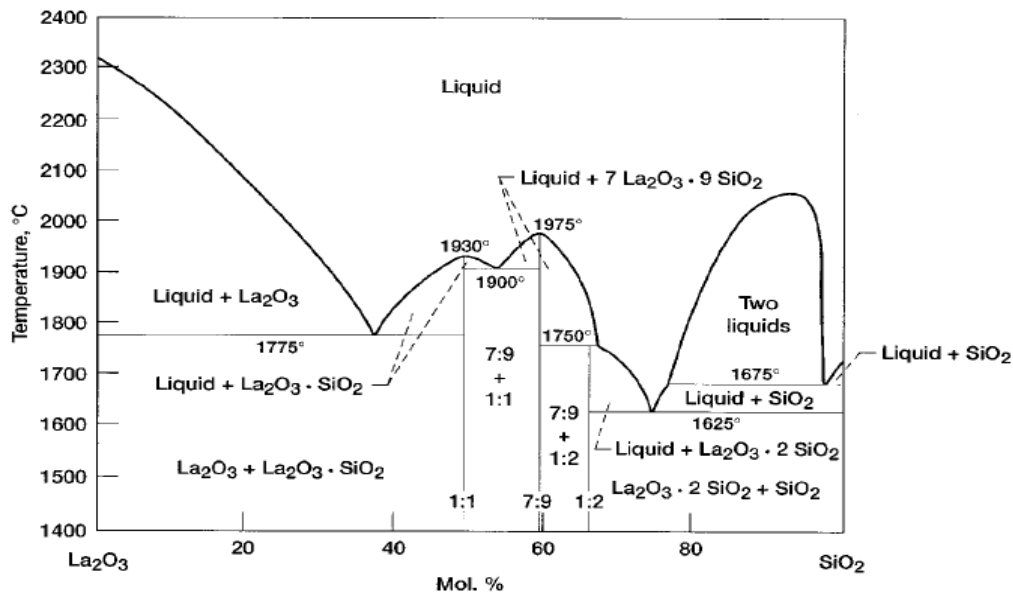


**Διάγραμμα 3-7** Βελτιστοποίηση συνταγής sol-gel 0) θεωρητικό διάγραμμα απατίτη  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , 1) η τυπική πορεία σύνθεσης ( $\text{pH}\sim 1$ ), 2) αλλάζει η σειρά ανάμιξης των αντιδραστηρίων (πρώτα το TEOS και σε αυτό προστίθεται το υδατικό διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 3) ολονύχτια ανάμιξη 4) ως πηγή  $\text{La}^{3+}$  χρησιμοποιείται το εμπορικό  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH}\sim 2$ ) PDF των φάσεων ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  00-049-0443,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  00-040-0234,  $\text{La}_2\text{O}_3$  00-005-0602,  $\text{La}(\text{OH})_3$  00-006-0585)

Στην επόμενη σύνθεση ο παράγοντας που μεταβλήθηκε ήταν ο χρόνος ανάμιξης στους  $80^\circ\text{C}$ . Η ανάμιξη υπό ψύξη έγινε όλο το βράδυ. Έχει προκύψει απατίτης καθώς και η ένωση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  μετά την έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$  για 6 ώρες. Η τελευταία φαίνεται να είναι και καλύτερα κρυσταλλωμένη. Συνεπώς η αύξηση του χρόνου ανάμιξης πιθανώς να ευνοεί τον σχηματισμό της σταθερής θερμοδυναμικά ένωσης  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Επίσης στον σχηματισμό αυτής της ένωσης μπορεί να έπαιξε ρόλο το ότι η ψύξη δεν ήταν συνεχής λόγω πτώσης πίεσης του νερού το βράδυ. Ένας άλλος λόγος είναι πως αφού κατά την δημιουργία της αλυσίδας στην sol-gel μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης παράγεται νερό και αιθανόλη, είναι πιθανό να υδρολύεται περαιτέρω το TEOS ή κατά συνέπεια να καταστρέφονται οι αλυσίδες. Η καταστροφή αυτή οδηγεί σε μη καλή ομογενοποίηση του gel και κατά συνέπεια σε ενίσχυση της δημιουργίας της δευτερεύουσας φάσης [62]. Επιλέγεται λοιπόν χρόνος ανάμιξης 4 ώρες έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ανάμιξη και να προκύπτει καθαρό και διαφανές sol. Η διαύγεια του sol υποδεικνύει και το μέγεθος των σωματιδίων: όσο πιο μικρά και μη συσσωματωμένα είναι τα σωματίδια, δεν σκεδάζεται το φως. Έτσι προκύπτει καθαρό και διαφανές αιώρημα.

Ο τελευταίος παράγοντας που εξετάστηκε στην σύνθεση ήταν με έτοιμο νιτρικό άλας του  $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  αντί για  $\text{La}_2\text{O}_3$  διαλυμένο σε υδατικό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  6M, όπως το χρησιμοποιούν οι περισσότερες ομάδες στην βιβλιογραφία τόσο για την μέθοδο Pechini όσο και για την sol-gel. Όπως φαίνεται δεν προκύπτει μονοφασικός απατίτης ούτε με την αλλαγή του αντιδραστηρίου, το οποίο διαλύθηκε σε ξηρή αιθανόλη αντί για απιονισμένο νερό. Επιλέγεται λοιπόν ως πρόδρομη ένωση  $\text{La}_2\text{O}_3$  αντί για το έτοιμο νιτρικό άλας αφού δίνουν τα ίδια αποτελέσματα και επιπλέον το πρώτο είναι πιο οικονομικό.

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  στην περιοχή La:Si 9.33/6 συνυπάρχει η απατιτική φάση με την ένωση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται καθώς στα υλικά που παρασκευάστηκαν ανιχνεύεται ως συνυπάρχουσα φάση, δευτερεύσας όμως έντασης. Η στοιχειομετρική δομή του απατίτη  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  δεν είναι φάση ισορροπίας και η φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ακόμη και αν δεν ευνοείται θερμοδυναμικά είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί αφού σχηματιστεί. [65]



Εικόνα 42 Διάγραμμα φάσεων  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [68]

Κατά την σύνθεση με sol-gel είναι δυνατό με τον έλεγχο των παραμέτρων σύνθεσης να μην σχηματιστούν οι πολυμορφικές πυριτικές φάσεις  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  και  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Οι Celerier et al [62], μελετούν την σύνθεση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Στην δουλειά αυτή μελετήθηκε η επίδραση στον σχηματισμό του gel κάποιων παραγόντων ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες και να προκύψουν τα επιθυμητά μικτά οξείδια. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδρασή τους στο τελικό προϊόν. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

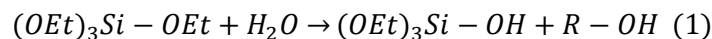
- Ο μοριακός λόγος υδρόλυσης r
- Ο καταλύτης
- Η συγκέντρωση του πυριτίου

Καταλήγουν πως ο λόγος υδρόλυσης r είναι ο πιο σημαντικός από τους τρεις και πως για υψηλές τιμές του r ( $r \geq 9,65$ ) γίνεται υδρόλυση των δεσμών  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  και προσδίδεται ανομοιογένεια στο

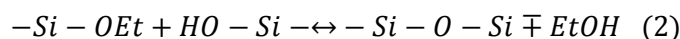
δίκτυο. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως υπάρχει μια ελάχιστη τιμή για την ποσότητα νερού που χρειάζεται για να επιτευχθεί ομοιογένεια στο δίκτυο με αυτή την μέθοδο σύνθεσης. Επίσης παρατηρείται πως αν γίνει έψηση σε θερμοκρασία 1500°C προκύπτουν επίσης οι ανεπιθύμητες φάσεις (δευτερεύουσες)  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  και  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  που υποδεικνύουν την κρυστάλλωση άμορφων οξειδίων και άρα την ανομοιογένεια του gel. Παρόλα αυτά μπορεί να δοθεί κάποια εξήγηση: ο σχηματισμός ακαθαρσιών μπορεί να συσχετισθεί με την ποσότητα του διαλύτη η οποία αλλάζει με την συγκέντρωση του Si.

Η προσθήκη μεγάλης ποσότητας αιθανόλης τροποποιεί τον λόγο υδρόλυσης λόγω της παρουσίας νερού. Σύμφωνα με τα πειράματα ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι ο ρυθμός της υδρόλυσης. Όπως περιγράφηκε και στο θεωρητικό μέρος η πορεία σχηματισμού του gel ξεκινά με την υδρόλυση των ομάδων των αλκοξειδίων μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Στο στάδιο αυτό αντικαθίστανται οι ομάδες των αλκοξειδίων (OR) με υδροξυλομάδες (OH). Μετά ακολουθούν συνεχόμενες αντιδράσεις συμπύκνωσης όπου σχηματίζονται οργανοπυριτικά με δεσμούς Si-O-Si και προκύπτουν ως παραπροϊόντα νερό ή αλκοόλη (EtOH). Συχνά η συμπύκνωση αρχίζει προτού να ολοκληρωθεί η υδρόλυση. Πρέπει να τονιστεί πως η αλκοόλη παράγεται ως παραπροϊόν της υδρόλυσης. Ο ρόλος της είναι πιο πολύπλοκος, δεν αποτελεί μόνο τον διαλύτη: μπορεί επίσης να παίζει ρόλο στην ομογενοποίηση αφού το TEOS δεν είναι αναμίξιμο με το νερό και μπορεί να συμμετέχει και στην αμφίδρομη εστεροποίηση και στις αντιδράσεις alcoholation (αλκοόλυσης) όπως περιγράφονται στο θεωρητικό μέρος. Ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού του απατιτικού gel των συγγραφέων είναι ο εξής:

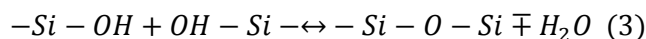
Υδρόλυση:



Συμπύκνωση με παραγωγή αλκοόλης:



Συμπύκνωση με παραγωγή νερού:



**Εικόνα 43** Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού του gel

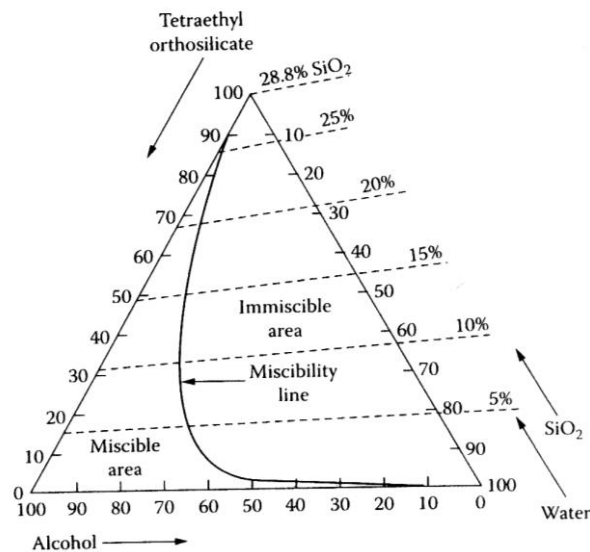
Από τις αντιδράσεις αυτές προκύπτει πως ο μοριακός λόγος  $r = \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  και η συγκέντρωση σε Si μπορεί να επηρεάζουν την κινητική της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης και κατά συνέπεια την ομοιογένεια του gel. Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τους ρυθμούς της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης είναι η χρήση του καταλύτη στην συνθετική πορεία. Στον προτεινόμενο μηχανισμό, τα κατιόντα  $\text{La}^{+3}$  δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό του πολυμερικού δικτύου. Γίνεται η υπόθεση πως τα κατιόντα  $\text{La}^{+3}$  κατανέμονται ομοιογενώς μέσα ανάμεσα στις αλυσίδες -Si-O-Si-.

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων όπου  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  διαλύθηκε σε μίγμα οξικού οξέος και αιθανόλης και στα διαλύματα αυτά προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες νερού. Το ελάχιστο  $r=9,4$  αντιστοιχεί στην μικρότερη ποσότητα νερού που προστέθηκε στο μέσο και σχετίζεται με το



κρυσταλλικό νερό του νιτρικού λανθανίου. Στη συνέχεια στα διαλύματα αυτά προστέθηκαν TEOS και οξικό οξύ σε σταθερή αναλογία (όγκου): οξύ/ TEOS=2. Σε όλες τις περιπτώσεις σχηματίστηκε gel μετά από θέρμανση στους 80°C όλη την νύχτα. Μετά από έψηση στους 1000°C όπως περιγράφεται στο διάγραμμα ροής για την σύνθεση, έγινε χαρακτηρισμός με XRD και προέκυψε ότι όσο αυξάνεται ο λόγος r προκύπτουν και άλλες φάσεις εκτός του απατίτη που είναι ανεπιθύμητες.

Στην sol-gel οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για να ελέγχουν τους ρυθμούς της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Όμως οι επιδράσεις των καταλυτών είναι συχνά περίπλοκες γιατί αυξάνεται η οξύτητα των πυριτικών ομάδων με τον βαθμό έκτασης της υδρόλυσης και του πολυμερισμού λόγω των αντιστρεπτών αντιδράσεων. Η επιλογή του καταλύτη γίνεται ανάλογα με ιδιότητές του όπως ο ρυθμός σχηματισμού του gel και η δομή του gel. Αρκετοί καταλύτες έχουν μελετηθεί για την σύνθεση πυριτικών gel και έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση στον χρόνο σχηματισμού για το οξικό οξύ συγκρινόμενο με HCl, HNO<sub>3</sub> ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Με βάση την μελέτη των Pore et al. [89] επιλέχθηκε ως καταλύτης το οξικό οξύ. Τα πειράματα είχαν σκοπό να προσδιοριστεί η κατάλληλη αναλογία κατ' όγκο οξέος/TEOS και να μελετηθεί η επίδραση του στις σχηματιζόμενες φάσεις του απατίτη. Προέκυψε πως οι διάφοροι λόγοι δεν επηρεάζουν την φύση των φάσεων που προκύπτουν. Παρόλα αυτά για λόγο μεγαλύτερο του 8 παρατηρείται ένα μίγμα φάσεων που μπορεί να αποδοθεί στην κινητική της υδρόλυσης και συμπύκνωσης οι οποίες πρέπει να είναι χαμηλές έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγάλη ομοιογένεια στο gel. Στην sol-gel οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για να ελέγχουν τους ρυθμούς της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Όμως οι επιδράσεις των καταλυτών είναι συχνά περίπλοκες γιατί αυξάνεται η οξύτητα των πυριτικών ομάδων με τον βαθμό έκτασης της υδρόλυσης και του πολυμερισμού λόγω των αντιστρεπτών αντιδράσεων.

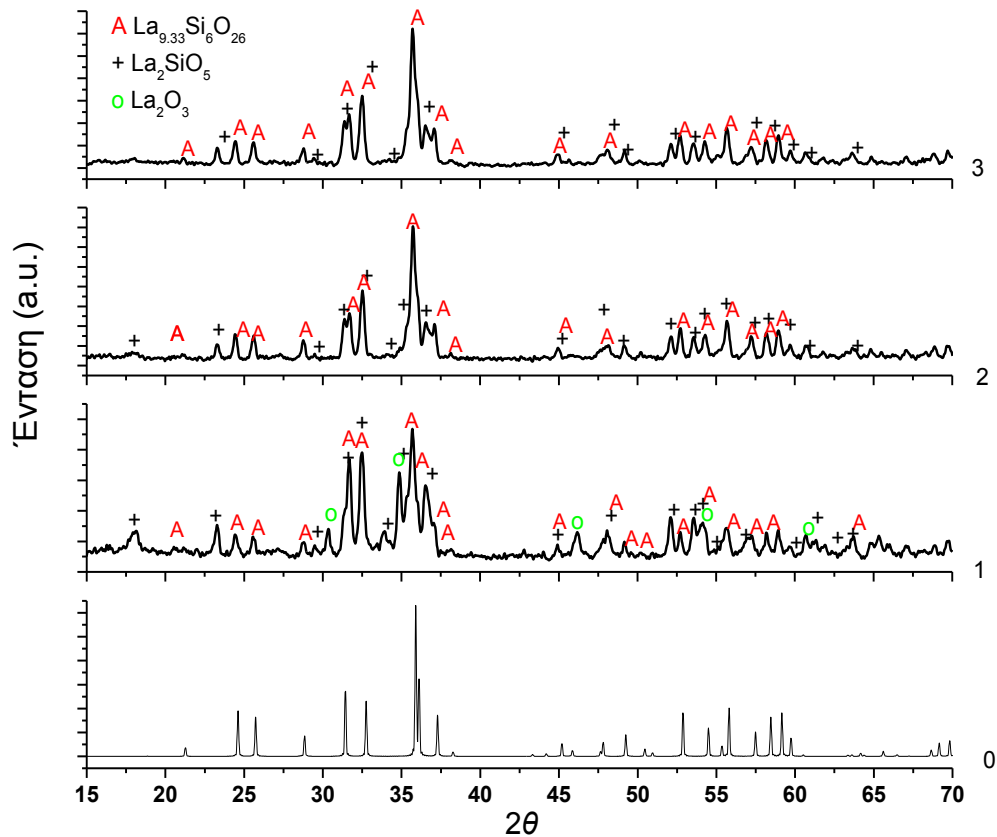


**Εικόνα 44** Καμπύλη αναμιξιμότητας TEOS-H<sub>2</sub>O-Synasol (95% EtOH, 5% νερό) στους 25°C. Για καθαρή αιθανόλη, η καμπύλη αναμιξιμότητας μετατοπίζεται προς τα δεξιά [90]

### 3.2.3 Σύγκριση μεθόδων sol-gel και Pechini

Έγινε σύνθεση του La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> με την μέθοδο Pechini [60] ή κιτρική. Στη μέθοδο αυτή επικρατεί ο πολυμερισμός κατά την ανάπτυξη του gel. Μελετήθηκε επίσης η θερμοκρασία ξήρανσης του gel και

γίνεται σύγκριση των τελικών προϊόντων τόσο μεταξύ των διαφορετικών τρόπων ξήρανσης όσο και με την τυπική πορεία σύνθεσης sol-gel. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 3-8.



**Διάγραμμα 3-8** Σύγκριση τελικών προϊόντων που προκύπτουν με τις μεθόδους σύνθεσης sol-gel και Pechini 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , 1) Pechini ανάμιξη 4 ώρες, ξήρανση 300°C 2) Pechini ανάμιξη 4 ώρες, ξήρανση 170°C 3) τυπική πορεία σύνθεσης sol-gel

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 1 και 2 παρατηρείται πως στην περίπτωση της ξήρανσης του gel στους 300°C (2) η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  φαίνεται να είναι σε μεγαλύτερη αναλογία αφού οι κορυφές της και οι κορυφές της απατιτικής φάσης έχουν παρόμοια ένταση. Ανιχνεύεται επίσης υπάρχει και μία τρίτη φάση, η  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Αντίθετα, στην περίπτωση της ήπιας ξήρανσης (1), κυριαρχεί η απατιτική φάση και απουσιάζει η φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Άρα ο χρόνος και η θερμοκρασία της ξήρανσης παίζουν σημαντικό ρόλο για την καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

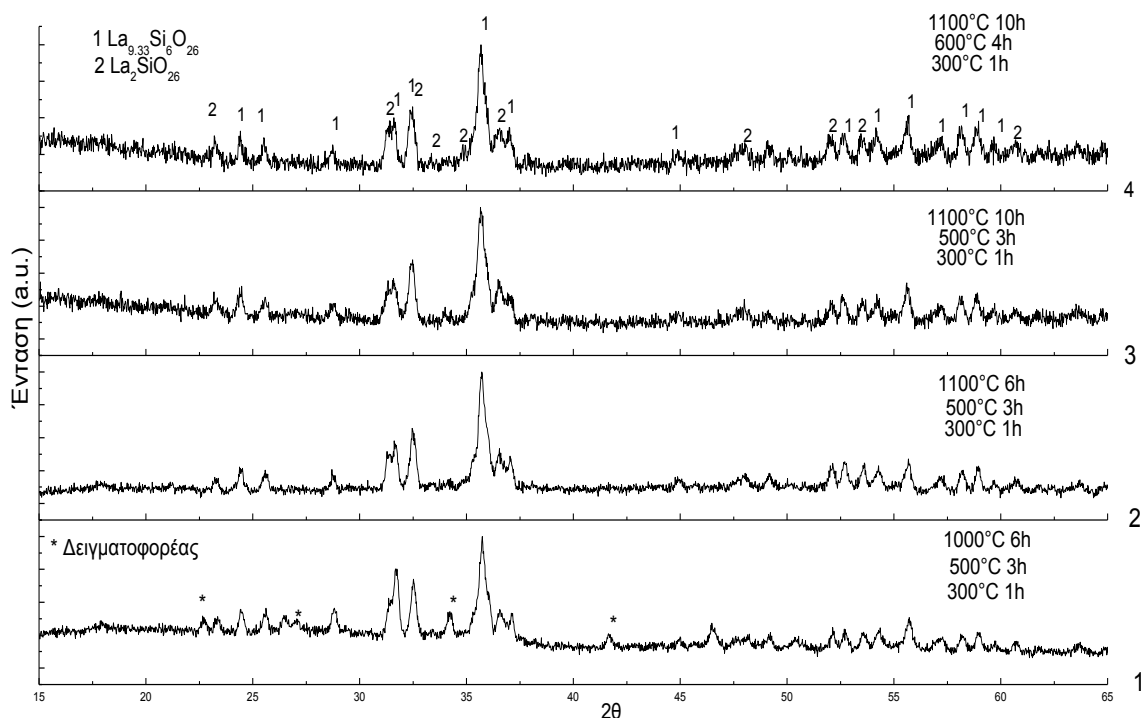
Η μέθοδος sol gel δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την περίπτωση ήπιας ξήρανσης με Pechini: κυριαρχεί η απατιτική φάση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και εντοπίζεται και η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

Στην βιβλιογραφία προτείνεται η χρήση αιθυλενοδιαμίνης για βελτίωση της ομογενοποίησης του συστήματος. Η αιθυλενοδιαμίνη είναι χηλικός παράγοντας (chelating agent) και χρησιμοποιείται στην σύνθεση των κεραμικών υλικών με sol gel. Τα σύμπλοκα των πρόδρομων ενώσεων που προκύπτουν είναι περισσότερο διαλυτά στο σύστημα και βελτιώνεται η ομοιογένεια [91]. Οι Kharlamova et al. [80] παρασκευάζουν με την μέθοδο Pechini υποκατεστημένα οξείδια απατιτικής

δομής  $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$ ,  $\text{La}_7\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_{25.5}$  and  $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ . Παρόλα αυτά σε καμία από τις αναφερόμενες δοκίμες δεν προέκυψε μονοφασικός απατίτης.

### 3.2.4 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας

Τα αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας στην δομή του απατίτη φαίνονται στον χαρακτηρισμό με XRD στο Διάγραμμα 3-9:

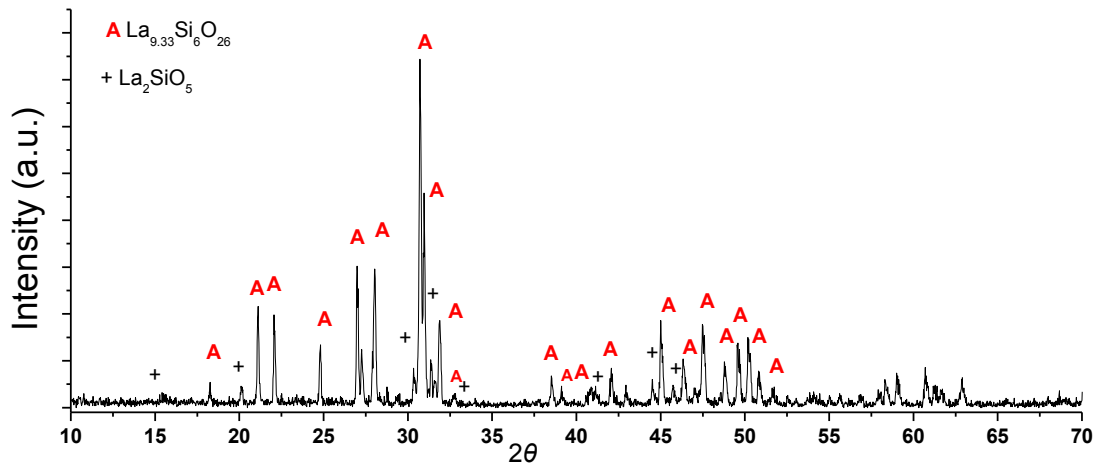


**Διάγραμμα 3-9** Διάγραμμα XRD Επίδραση θερμοκρασιακού προφίλ έψησης στην σύνθεση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1) έψηση για 6 ώρες στους  $1000^\circ\text{C}$  με ενδιάμεσα βήματα στους  $300^\circ\text{C}$  &  $500^\circ\text{C}$  2) έψηση για 6 ώρες στους  $1100^\circ\text{C}$  με ενδιάμεσο βήμα στους  $300^\circ\text{C}$  &  $500^\circ\text{C}$  3) έψηση για 10h στους  $1100^\circ\text{C}$  με ενδιάμεσο βήμα  $600^\circ\text{C}$ .

Όλες οι συνθέσεις έγιναν με την τυπική πορεία σύνθεσης sol gel όπως προέκυψε από τα προηγούμενα βήματα. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται πως έχει σχηματιστεί η ζητούμενη απατιτική φάση καθώς και η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Στους  $1000^\circ\text{C}$  η απατιτική φάση δεν είναι τόσο καλά κρυσταλλωμένη και είναι έντονη η παρουσία της δευτερεύουσας φάσης. Από τις υπόλοιπες τρεις, όπου η τελική έψηση γίνεται στους  $1100^\circ\text{C}$  δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα. Συνεπώς, επιλέγεται η θερμική κατεργασία με τα με τον μικρότερο χρόνο έψησης, δηλαδή η έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$  για 6 ώρες με ενδιάμεση παραμονή για 3 ώρες στους  $500^\circ\text{C}$  για την απομάκρυνση των οργανικών.

Πραγματοποιήθηκε και έψηση στους  $1350^\circ\text{C}$ . Η κρυσταλλικότητα βελτώνεται καθώς οι κορυφές του απατίτη είναι πιο στενές και έντονες αλλά η φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  δεν μετατρέπεται σε απατίτη, πράγμα που συμφωνεί με την βιβλιογραφία [62, 64, 80]. Εφόσον ούτε και σε αυτή την περίπτωση δεν

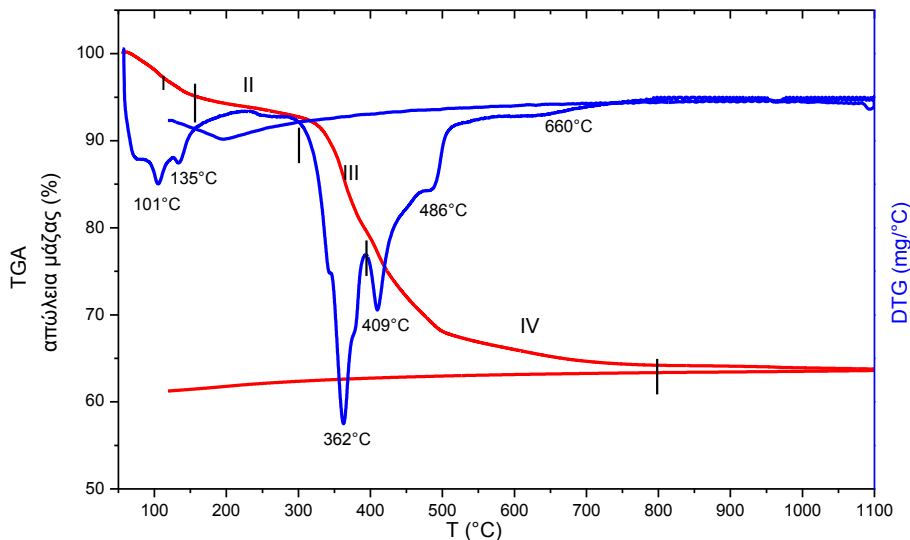
παραλαμβάνεται μονοφασικό τελικό προϊόν επιλέγεται το προφίλ έψησης που προαναφέρθηκε το οποίο δαπανεί την λιγότερη ενέργεια.



Διάγραμμα 3-10 XRD της ένωσης  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με τελική έψηση στους  $1350^\circ\text{C}$  για 10 h.

### 3.3 Θερμική ανάλυση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (TGA/ DTG)

Το Gel που προκύπτουν από την μέθοδο sol-gel μειώνονται σημαντικά σε όγκο και βάρος κατά την έψηση και την πυροσυσσώματωση όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 1.8.6.



Διάγραμμα 3-11 TGA/DTG του πολυμερικού gel  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  με sol-gel. Συνολική απώλεια βάρους 36%

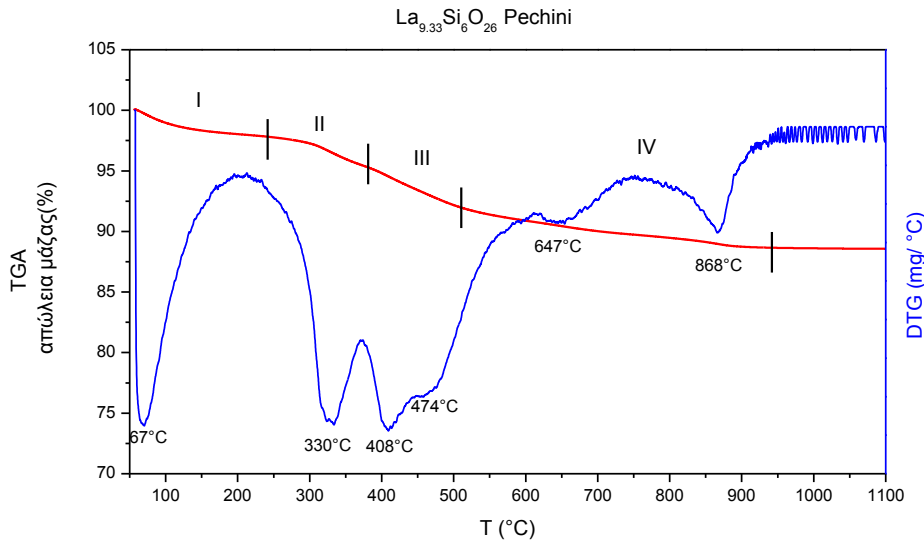
Στο διάγραμμα 4-6 φαίνεται η θερμική συμπεριφορά του Gel μετά την ξήρασή του στους  $170^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Από την θερμική ανάλυση του υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  που παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol-gel, προκύπτουν 4 θερμοκρασιακές περιοχές: I 50-158°C, II 159-298°C, III 299-393, IV 394-800°C.

Η τελευταία απώλεια βάρους παρατηρείται στους ~ 630°C. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700°C, μπορεί να θεωρηθεί πως όλα τα οργανικά έχουν αποικοδομηθεί και έχει δημιουργηθεί η απατιτική φάση, η σύσταση της οποίας μένει σταθερή μέχρι τους 1100°C. Έτσι η ανάλυση των καμπυλών TGA/DTG θα γίνεται μέχρι τους 800°C. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω οι διεργασίες που πραγματοποιούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας για το πυριτικό διάλυμα [92] είναι η απομάκρυνση του παγιδευμένου νερού και της αιθανόλης, η οξείδωση των υπολειπόμενων οργανικών, η χαλάρωση (relaxation) της δομής του πυριτικού δικτύου, η συμπύκνωση των παρακείμενων υδροξυλίων και των διαχωρισμένων υδροξυλικών ομάδων και τέλος η πυροσυσσωμάτωση μέσω ιώδους ροής (viscous sintering). [93] Αφού δεν έγιναν παράλληλοι χαρακτηρισμοί του υλικού με FTIR δεν μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των ομάδων και των ενώσεων αλλά μια ποιοτική μελέτη και σύγκριση των καμπυλών.

Στην περιοχή I (50-158°C) γίνεται εκρόφιση του νερού (trapped water) ή του υπολειπόμενου διαλύτη (αιθανόλη) και συνοδεύεται με απώλεια βάρους 8% .

Στην περιοχή II ( 159-392°C) η μικρή απώλεια βάρους 2,3% πιθανώς να οφείλεται στην οξείδωση των οργανικών και στον σχηματισμό ενδιάμεσων φάσεων (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [80] οι οποίες αποικοδομούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (III 299-393°C και IV 394-800°C) όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη απώλεια βάρους 15%. Επίσης στις θερμοκρασίες αυτές η απώλεια βάρους πιθανώς να οφείλεται και α) απομάκρυνση οργανικών προσθέτων (οξικό οξύ), β) πολυμερικές αντιδράσεις ( συρρίκνωση και απώλεια βάρους) γ) δομική ανακατανομή του πλέγματος ή χαλάρωση. Ακόμη αφού στην σύνθεση χρησιμοποιήθηκε όξινος καταλύτης παρατηρούνται και άλλες κορυφές που μπορεί να οφείλονται στις αντιδράσεις επανεστεροποίησης. Στους 630° παρατηρείται μικρή αλλαγή στην καμπύλη DTG χωρίς να παρατηρείται απώλεια βάρους η οποία πιθανώς να οφείλεται στην επαναδημιουργία δεσμών και επαναδιάταξης πλέγματος προς σχηματισμό του απατίτη. Στην φάση αυτή το πλέγμα πυκνώνει και απομακρύνεται και το νερό που έχει προκύψει ως παραπροϊόν της συμπύκνωσης. Για να γίνει ακριβής αντιστοίχιση των κορυφών με το αντίστοιχο φαινόμενο χρειάζεται χαρακτηρισμός FTIR. Από την θερμική ανάλυση με TGA παρατηρούνται πως η απόδοση κεραμικού υλικού είναι 64%.

*Περιοχή ψύξης:* κατά την ψύξη δεν παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας (~1-2%). Η ένωση δεν υφίσταται αλλαγή φάσης κάτω από την θερμοκρασία των 1100°C [65] .



Διάγραμμα 3-12 TGA/DTG του La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub> με Pechini

Κατά την σύνθεση Pechini παρατηρείται συνολική απώλεια βάρους 11,6% δηλαδή η απόδοση του κεραμικού υλικού είναι ~88%. Ο σχηματισμός του απατίτη γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη της μεθόδου sol-gel. Η απώλεια βάρους γίνεται μέχρι τους 850-900°C, δηλαδή μεγαλύτερη της αντίστοιχης στην sol-gel.

*Περιοχή I:* Η απώλεια μάζας έως τους 250°C οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας που τυχόν προσροφήθηκε στο υλικό μετά την ξήρανση. Αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους 2,7%.

*Περιοχές II & III:* Στις περιοχές αυτές παρατηρείται η κύρια απώλεια μάζας (~ 6%), η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια και μπορεί να αποδοθεί στην αποικοδόμηση του πολυμερικού δικτύου. Το πρώτο στάδιο (330°C) σχετίζεται με την αποδόμηση του πολυμερικού δικτύου, ενώ το δεύτερο (408, 474 °C) με την περαιτέρω αποδόμηση των οργανικών ειδών.

*Περιοχή IV:* Στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή και σταθερή απώλεια βάρους μεταξύ ~500–950°C η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ενδιάμεσων προϊόντων αποικοδόμησης, όπως ανθρακικά ή οξοανθρακικά. Στην περιοχή των 868°C η απώλεια μάζας συνοδεύεται με μία έντονη μεταβολή στην καμπύλη πιθανόν να οφείλεται στην καύση του υπολειπόμενου άνθρακα ή στην απώλεια Οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα [<sup>94</sup>, <sup>80</sup>] Το κεραμικό υπόλοιπο του πρόδρομου υλικού είναι 88,4%.

**Πίνακας 18** Στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  sol-gel, Pechini,

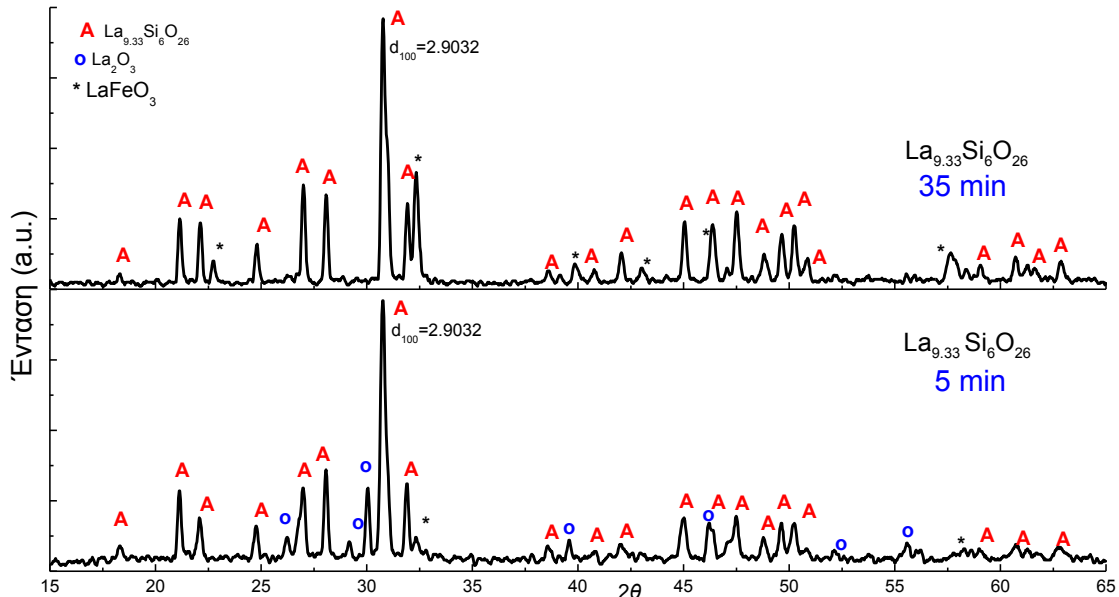
Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
<b><math>\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}</math></b> <b>Sol-gel</b>	I	50-158	5	~64	~36
	II	159-298	2,3		
	III	299-393	13		
	IV	394-800	15,35		
<b><math>\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}</math></b> <b>Pechini</b>	I	50-240	2,7	~11,6	~88,4
	II	241-380	2,4		
	III	381-509	3,2		
	IV	510-943	3,32		

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του αρχικού υλικού η μέθοδος sol gel δίνει την μικρότερη απόδοση σε κεραμικό υλικό, παρόλα αυτά φαίνεται να είναι πιο σταθερή, αφού η τελευταία απώλεια βάρους συμβαίνει στους 630°C σε σχέση με την Pechini που είναι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία 940°C. Η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων οξειδίων θα γίνει στην αντίστοιχη ενότητα.

### 3.4 Μηχανοχημική Ενεργοποίηση

Στο Διάγραμμα 3-13 φαίνονται τα XRD των υλικών που παρασκευάστηκαν στον πλανητικό μύλο μετά από έψηση στους 1100°C για 10 ώρες.

#### Χαρακτηρισμός XRD

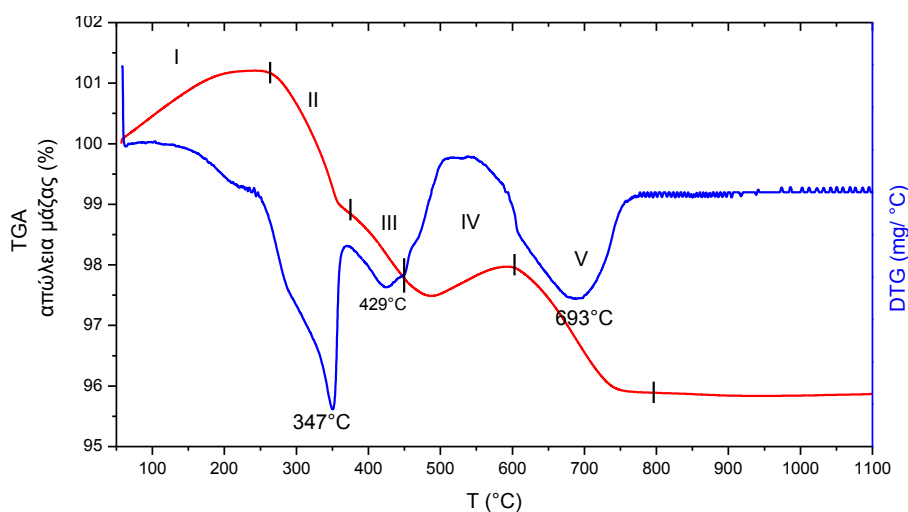


**Διάγραμμα 3-13**  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με μηχανοχημική σύνθεση Α απατιτική φάση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , ο  $\text{La}_2\text{O}_3$ , \*  $\text{LaFeO}_3$  (PDF 01-070-7777) αντιδραστήρια:  $\text{La}_2\text{O}_3$  και silica nanofume

Παρατηρείται πως και για τα δύο υλικά έχει προκύψει η ζητούμενη απατιτική φάση η οποία είναι και πολύ καλά κρυσταλλωμένη όπως φαίνεται και από την κύρια κορυφή περίθλασης  $d_{100} = 2.9032$  που συμπίπτει σχεδόν με την θεωρητική (PDF 00-040-0443)  $d_{100} = 2.9070$ . Για το υλικό που προκύπτει από την ανάμιξη των 5 min παρατηρούνται οι δευτερεύουσες φάσεις  $\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{LaFeO}_3$ . Όταν αυξάνεται ο χρόνος ανάμιξης (35 min) το  $\text{La}_2\text{O}_3$  εξαφανίζεται ενώ εμφανίζονται πιο έντονες οι κορυφές της περοβοκιτικής φάσης  $\text{LaFeO}_3$ . Η τελευταία φάση προκύπτει από τον Fe των μέσων λειοτρίβησης που τρίβονται μεταξύ τους, και αντιδρά με τα οξείδια των πρώτων υλών. Η δημιουργία της περοβοκιτικής φάσης μπορεί να οφείλεται στην κατάσταση του μύλου είτε στην απαίτηση για μπάλλες μικρότερης διαμέτρου ( $d=3\text{mm}$ ) λόγω χαμηλής κοκκομετρίας των πρόδρομων οξειδίων. Σε κάθε περίπτωση η μέθοδος δεν ενδείκνυται για την σύνθεση των επιθυμητών υποκατεστημένων οξειδίων αφού προκύπτει η ένωση  $\text{LaFeO}_3$  ακόμη και από τα πρώτα 5 min ανάμιξης.



### Χαρακτηρισμός TGA/DTG



**Διάγραμμα 3-14** TGA/DTG του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  με την μέθοδο μηχανοχημικής ενεργοποίησης. Συνολική απώλεια μάζας 6,7%

Στο Διάγραμμα 4-8 φαίνεται η θερμική συμπεριφορά του πρόδρομου υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  που παρασκευάστηκε με μηχανοχημική ενεργοποίηση 35 min.

Παρατηρούνται οι ακόλουθες θερμοκρασιακές περιοχές:

*I* 50-265°C όπου παρατηρείται αύξηση μάζας λόγω προσρόφησης υγρασίας. Είναι αναμενόμενο λόγω της υγροσκοπικής φύσης του  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

*II* 266-377° όπου παρατηρείται έντονη μεταβολή της καμπύλης DTG και αποτελεί την κύρια απώλεια μάζας. Το στάδιο αυτό αποδίδεται στην εκρόφηση του νερού και την αποικοδόμηση των οργανικών (στεαρικό οξύ)

*III* 378-446 όπου παρατηρείται περαιτέρω απώλεια μάζας κατά 1%

*IV* 447-600°C όπου παρατηρείται μικρή αύξηση μάζας κατά 0.7%

*V* 601-754°C όπου παρατηρείται έντονη μεταβολή της καμπύλης DTG και αποτελεί την δεύτερη κύρια απώλεια μάζας της τάξης 2% . Στην περιοχή αυτή ολοκληρώνονται τα θερμικά φαινόμενα.

*VI* 754-1100°C είναι η περιοχή θερμική σταθερότητας αφού δεν παρατηρείται απώλεια μάζας.

Κατά την ψύξη δεν παρατηρείται μεταβολή μάζας , άρα η ένωση είναι σταθερή κάτω από την θερμοκρασία των 1100°C.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 19):

**Πίνακας 19** Στάδια απώλειας βάρους του πρόδρομου υλικού  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με την μέθοδο μηχανοχημικής ενεργοποίησης

Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ MA	I	50-265	+1,2	~6,7%	~93,3
	II	266-377	2,3		
	III	378-446	1		
	IV	447-600	+0,7		
	V	601-754	2		

Η τελευταία απώλεια βάρους παρατηρείται στους ~754°C και έχει απόδοση κεραμικού ~93%.

Η απατιτική φάση δεν σχηματίζεται με την μέθοδο της μηχανοχημικής ενεργοποίησης καθώς μετά από 35 Min ανάμιξης στους 1100 rpm η ένωση που προκύπτει είναι άμορφη (XRD). Παρόλα αυτά γίνεται πολύ καλή ανάμιξη και μετά από έψηση στους 1100°C για 10 ώρες προκύπτει η απατιτική φάση. Η εισαγωγή Fe από τον μύλο έχει ως αποτέλεσμα και την δημιουργία της δευτερεύουσας φάσης  $\text{LaFeO}_3$ .

### 3.5 Χαρακτηρισμός υποκατεστημένων οξειδίων

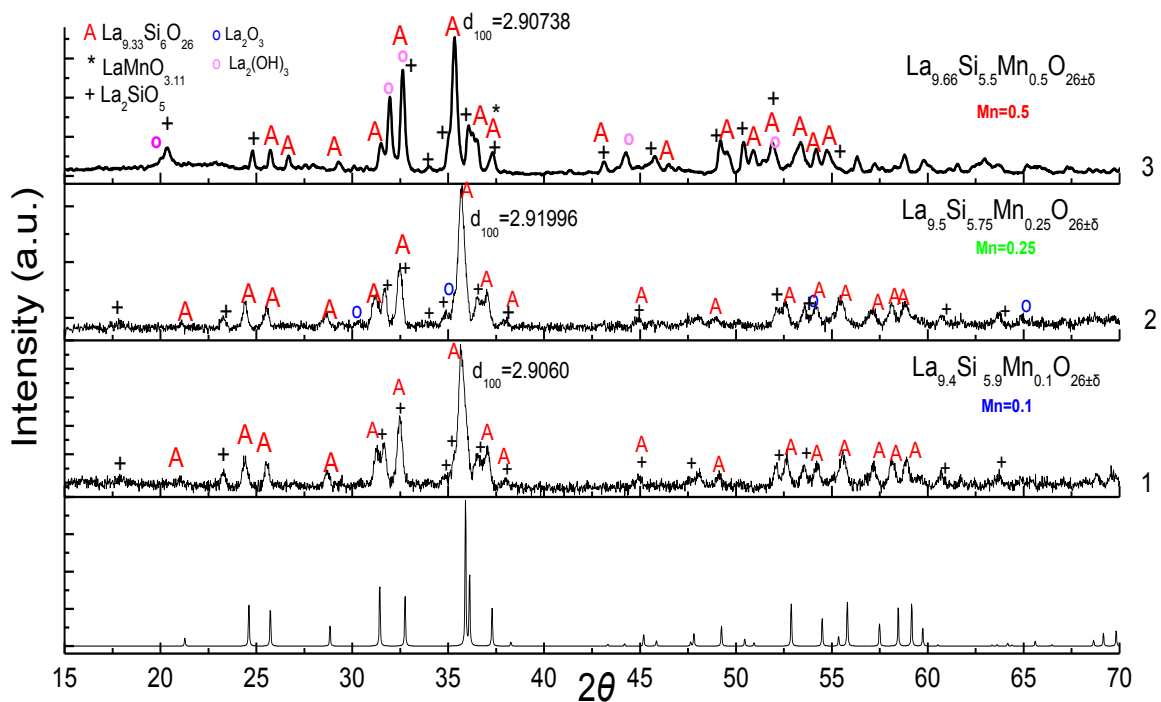
Τα πρόδρομα υλικά μελετήθηκαν με Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά τους κατά την έψηση ως προς την διάσπαση του πολυμερικού δικτύου και την παραλαβή των τελικών προϊόντων. Στην συνέχεια γίνεται η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων οξειδίων απατιτικής δομής μετά από ξήρανσή τους στους 170°C για μια νύχτα.

### 3.5.1 Υποκατάσταση Β-θέσης

#### 3.5.1.1 Υποκατάσταση Β-θέσης: $Mn^{2+}$

Όπως έχει περιγραφεί στην βιβλιογραφία το Mn αποτελεί ένα στοιχείο πρόσμιξης με διττή φύση (ambi-site dopant) και όταν υποκαθιστά το  $Si^{4+}$  η απατιτική δομή διογκώνεται με συνέπεια να γίνεται ευκολότερα η μετακίνηση των  $O^{2-}$  και η ιοντική αγωγιμότητα του τελικού υλικού βελτιώνεται. Όταν όμως μπαίνει στην Α θέση η δομή συρρικνώνεται και η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται. Η υποκατάσταση της δομής με  $Mn^{2+}$  δίνει τα ακόλουθα αποτελέσματα.

#### Χαρακτηρισμός XRD



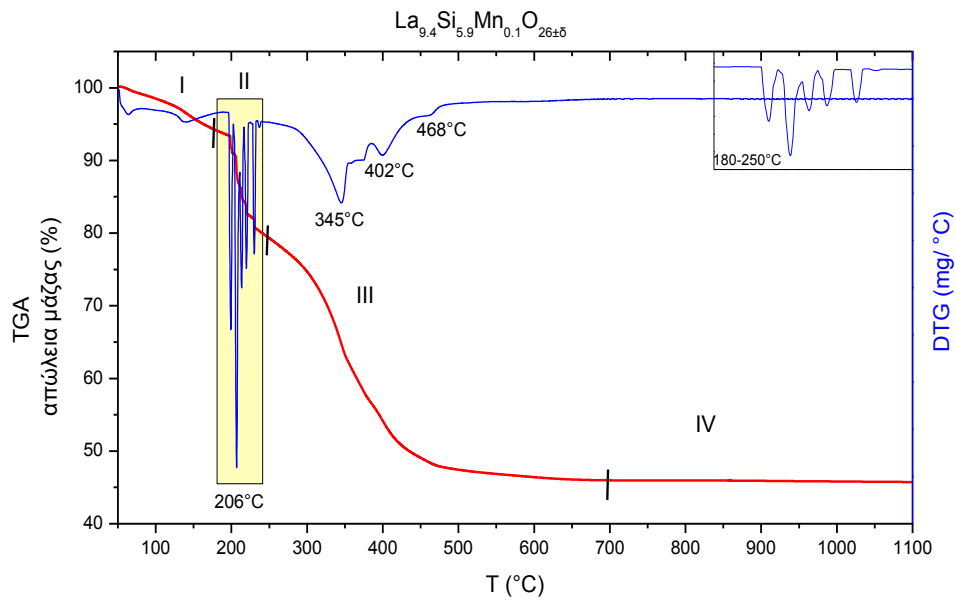
**Διάγραμμα 3-15** Σειρά υποκατάστασης στην Β-θέση της αρχικής ένωσης  $La_{9.33}Si_{6}O_{26}$  με  $Mn=0.1, 0.25, 0.25$ . Α απατίτης, +  $La_2SiO_5$ , ο  $La_2O_3$  και  $La_2(OH)_3$ , (PDF 036-1481) \*  $LaMnO_{3.11}$  (PDF 00-050-0297)

Με την υποκατάσταση του  $Si^{4+}$  με  $Mn^{2+}$  η κύρια απατιτική φάση  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  (PDF 00-049-0443) διατηρείται για  $x=0.1, 0.25$  και  $0.5$ . όπως φαίνεται από το διάγραμμα XRD. Προκύπτει επίσης η δευτερεύουσα φάση  $La_2SiO_5$  όπως στην αρχική ένωση. Για υποκατάσταση του Si με  $0.1 Mn^{2+}$  δεν παρατηρείται κάποια άλλη φάση. Το χρώμα της τελικής σκόνης είναι ροζ, γεγονός που υποδεικνύει πως δεν αλλάζει η οξειδωτική κατάσταση του  $Mn^{2+}$  στον απατίτη σε αυτή την στοιχειομετρία και στην συγκεκριμένη θερμοκρασία έψησης σύμφωνα με την θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου [95]. Όσο όμως αυξάνεται η ποσότητα του Mn ( $Mn=0.25$  και  $Mn=0.5$ ) παρατηρείται και ο σχηματισμός  $La_2O_3$  (PDF 00-005-0602) και στην υποκατάσταση κατά  $0.5$  με Mn έχει σχηματιστεί επιπλέον η περοβσκιτική φάση  $LaMnO_{3.11}$  (PDF 00-050-0297) στην οποία η οξειδωτική βαθμίδα του Mn είναι εν μέρει +4 [96]. Η παραγόμενη σκόνη έχει βαθμιαία μαύρο χρώμα όσο αυξάνεται η ποσότητα υποκατάστασης. Η αλλαγή οξειδωτικής κατάστασης του Mn δεν είναι επιθυμητή αφού ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έχει αναφερθεί πως για σύνθεση

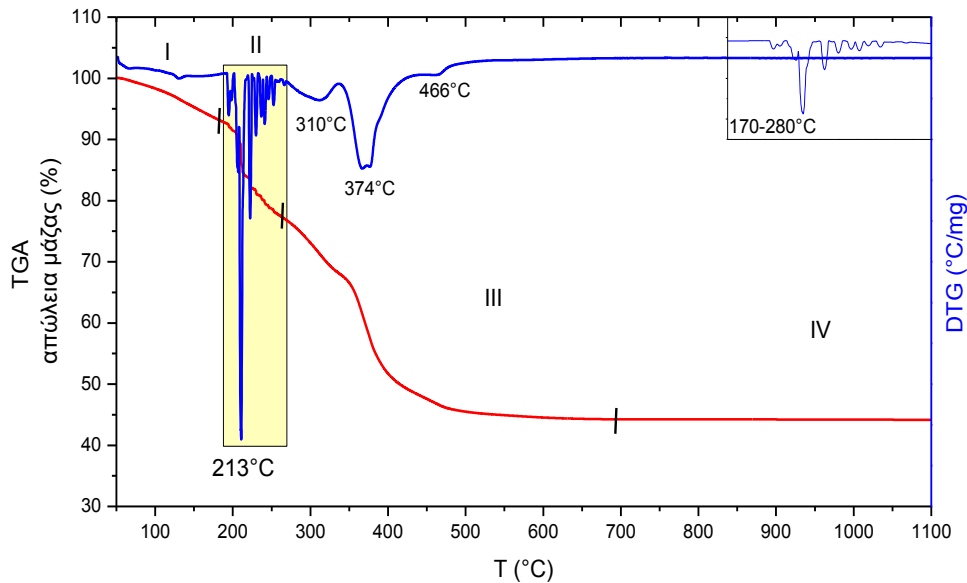
στερεάς αντίδρασης με τύπο  $\text{La}_{9.33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Mn}_x\text{O}_{26}$  στους  $1400^\circ\text{C}$  το όριο υποκατάστασης του  $\text{Mn}^{3+}$  είναι 0.5. Από το όριο αυτό και πάνω η υποκατάσταση είναι δυνατή στην Α θέση. Επίσης μετά το όριο αυτό εμφανίζεται η δευτερεύουσα φάση  $\text{LaMnO}_3$  [97]. Συνεπώς η βέλτιστη ποσότητα υποκατάστασης Mn στην δομή είναι μεταξύ 0.1 και 0.25 για την χρησιμοποιούμενη μέθοδο σύνθεσης.

### Χαρακτηρισμός TGA/DTG

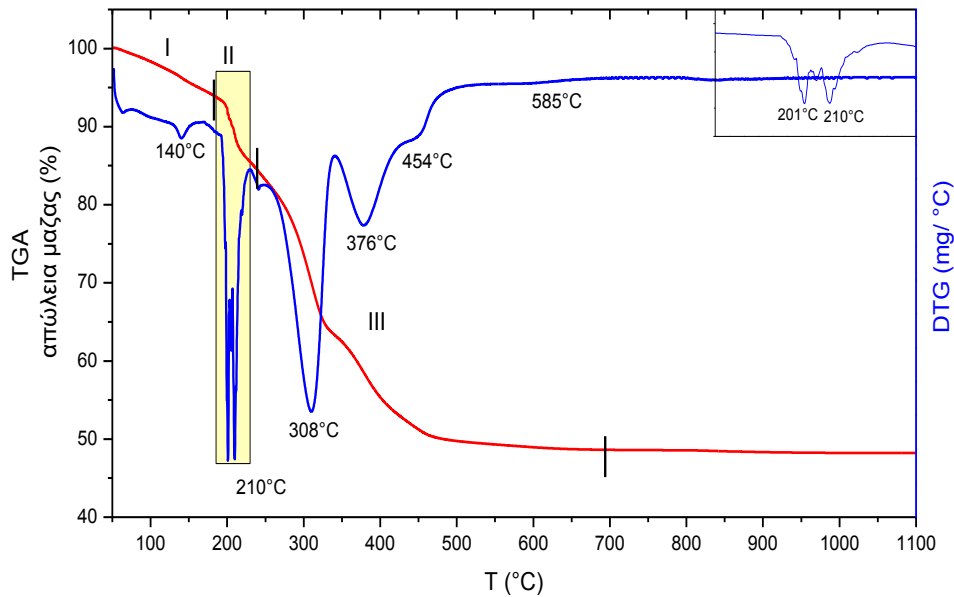
Στην συνέχεια ακολουθεί η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων με  $\text{Mn}^{2+}$  υλικών.



**Διάγραμμα 3-16** Καμπύλες TGA/DTG  $\text{La}_{9.4}\text{Si}_{5.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους ~46%



**Διάγραμμα 3-17** Καμπύλες TGA/DTG  $\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους ~55%



**Διάγραμμα 3-18** Καμπύλες TGA/DTG  $\text{La}_{9.66}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους ~52%

Τα υποκατεστημένα υλικά έχουν όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Παρατηρούνται 4 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

*I* 50-178 $^{\circ}\text{C}$  όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~3-6%

*II* 179- 270 $^{\circ}\text{C}$  μία περιοχή που παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια βάρους ~10-16%. Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων αφού χρησιμοποιήθηκε επιπλέον η πηγή ιόντων Mn  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3) 4\text{H}_2\text{O}$ .

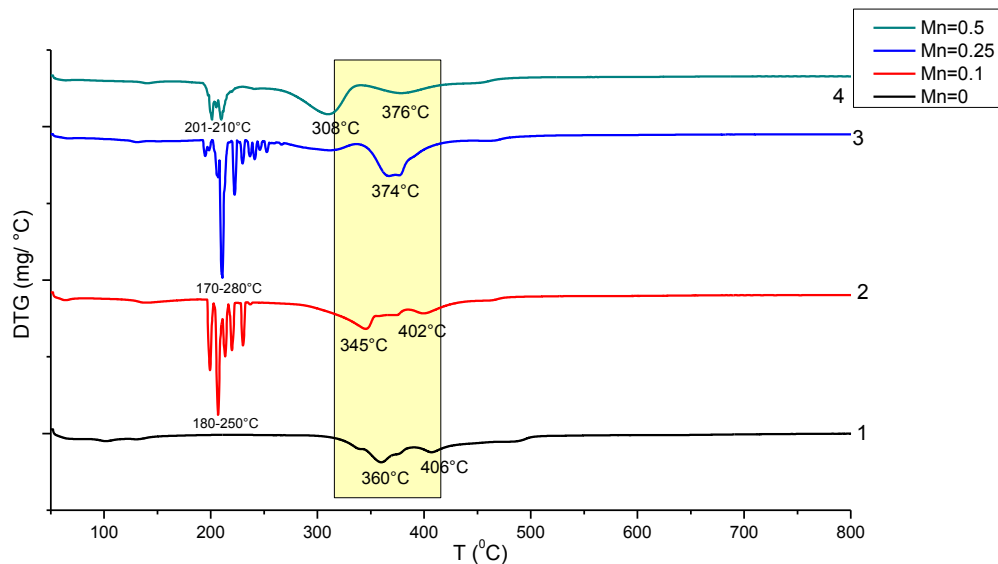
*III* 271-700 $^{\circ}\text{C}$  είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατικής φάσης. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 700 $^{\circ}\text{C}$  δηλαδή 100 $^{\circ}\text{C}$  χαμηλότερα από την αρχική ένωση.

*IV* 701-1100 $^{\circ}\text{C}$  είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,2%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους 0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000 $^{\circ}\text{C}$ . Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 20):

**Πίνακας 20** Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών με απλής υποκατάστασης Mn<sup>2+</sup> στην Β θέση

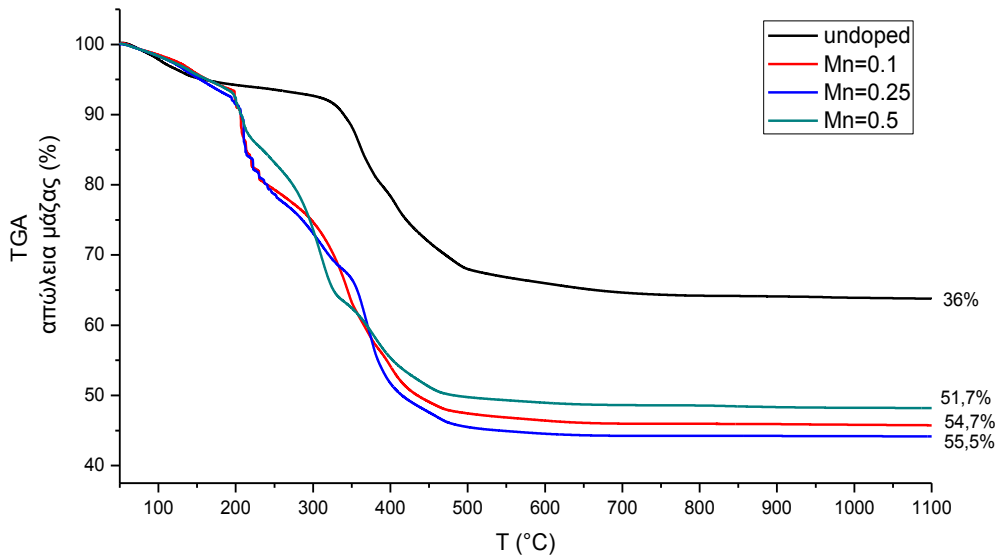
Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
<b>La<sub>9,4</sub>Si<sub>5,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-173	5,5	~54,7	~45,3
	II	174-251	15		
	III	252-700	34		
<b>La<sub>9,5</sub>Si<sub>5,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-176	6,6	~55,5	~44,5
	II	177-268	16,4		
	III	269-700	32,3		
<b>La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-178	5,6	~51	~49
	II	179-240	10,14		
	III	241-700	35,7		



**Διάγραμμα 3-19** Σύγκριση καμπυλών DTG υποκατεστημένων οξειδίων με Mn στην Β θέση: 1) La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, 2) La<sub>9,4</sub>Si<sub>5,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>26±δ</sub>, 3) La<sub>9,5</sub>Si<sub>5,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>O<sub>26±δ</sub>, 4) La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub>

Στο Διάγραμμα 3-19 φαίνονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες DTG των υλικών που προαναφέρθηκαν. Η μετατόπιση των καμπυλών DTG προς υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανώς να οφείλεται στην διαφορετική ενέργεια δεσμού των στοιχείων (Si-O, Mn-O). Για τα υλικά La<sub>9,4</sub>Si<sub>5,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>26±δ</sub> και La<sub>9,5</sub>Si<sub>5,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>O<sub>26±δ</sub> η κύρια απώλεια μάζας παρατηρείται στους 345°C και 374°C αρκετά κοντά δηλαδή στην αντίστοιχη θερμοκρασία του La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (360°C). Για το υλικό La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub> η θερμοκρασία που σημειώνεται η μεγαλύτερη απώλεια μάζας είναι 308°C, σημαντικά χαμηλότερη που ίσως να αποδίδεται στην υποκατάσταση του La<sup>3+</sup> από το Mn<sup>2+</sup> είτε στον σχηματισμό της ένωσης LaMnO<sub>3,11</sub> και στην αλλαγή οξειδωτικής κατάστασης του Mn<sup>2+</sup>. Με μελέτη

Rietveld και βλέποντας την μεταβολή των διαστάσεων της κυψελίδας θα μπορούσε να επιβεβαιωθεί η υπόθεση αυτή καθώς και να προσδιοριστεί η θέση υποκατάστασης του Mn στην Α ή Β θέση.



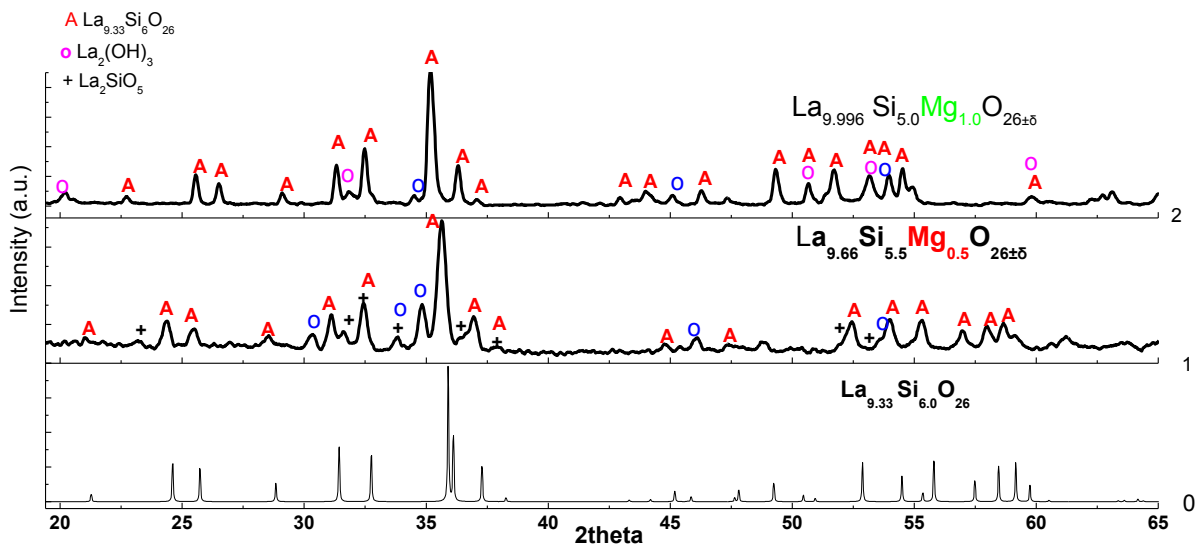
Διάγραμμα 3-20 Καμπύλες TGA των υποκατεστημένων υλικών και σύγκριση μεταξύ τους ως προς την απώλεια μάζας.

Στο Διάγραμμα 3-20 γίνεται η σύγκριση των καμπυλών TGA των υλικών υποκατεστημένων με  $Mn^{2+}$ . Σε όλα τα υλικά παρατηρείται απώλεια βάρους  $\sim 50\%$  που είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  (36%). Η απόδοση κεραμικού είναι μεγαλύτερη για το υλικό  $La_{9.5}Si_{5.75}Mn_{0.25}O_{26\pm\delta}$ . Συνεπώς υποκαθιστώντας με  $Mn^{2+}$  στην θέση Β μειώνεται η απόδοση του κεραμικού υλικού και βελτιώνεται η θερμική σταθερότητά του αφού η τελευταία απώλεια μάζας παρατηρείται κατά  $100^\circ C$  χαμηλότερα. Ίσως να βελτιώνει την ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης που είναι που είναι πολύ σημαντικό εφόσον το υλικό θα χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης που απαιτείται πυκνότητα  $<95\%$ .

### 3.5.1.2 Υποκατάσταση Β-θέσης: Mg

Όπως έχει περιγραφεί στην βιβλιογραφία το Mg αποτελεί ένα στοιχείο πρόσμιξης με διττή φύση (ambi-site dopant) και όταν υποκαθιστά το  $Si^{4+}$  η απατιτική δομή διογκώνεται με συνέπεια να γίνεται ευκολότερα η μετακίνηση των  $O^{2-}$  και η ιοντική αγωγιμότητα του τελικού υλικού βελτιώνεται. Όταν όμως μπαίνει στην Α-θέση η δομή συρρικνώνεται και η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται. Αρκεί πολύ μικρή ποσότητα Mg στην θέση Β για να αυξηθεί η αγωγιμότητα κατά μία τάξη μεγέθους όπως έχει περιγραφεί στο θεωρητικό μέρος. Η υποκατάσταση της δομής με  $Mg^{2+}$  δίνει τα ακόλουθα αποτελέσματα.

**Χαρακτηρισμός XRD**



**Διάγραμμα 3-21** Σειρά υποκατάστασης στην Β-θέση της αρχικής ένωσης  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  με  $Mg$  0) θεωρητικό διάγραμμα  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  1)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$  2)  $La_{9.996}Si_5O_{26\pm\delta}$ . Α απατίτης, +  $La_2SiO_5$ , ο  $La_2O_3$  και  $La_2(OH)_3$ .

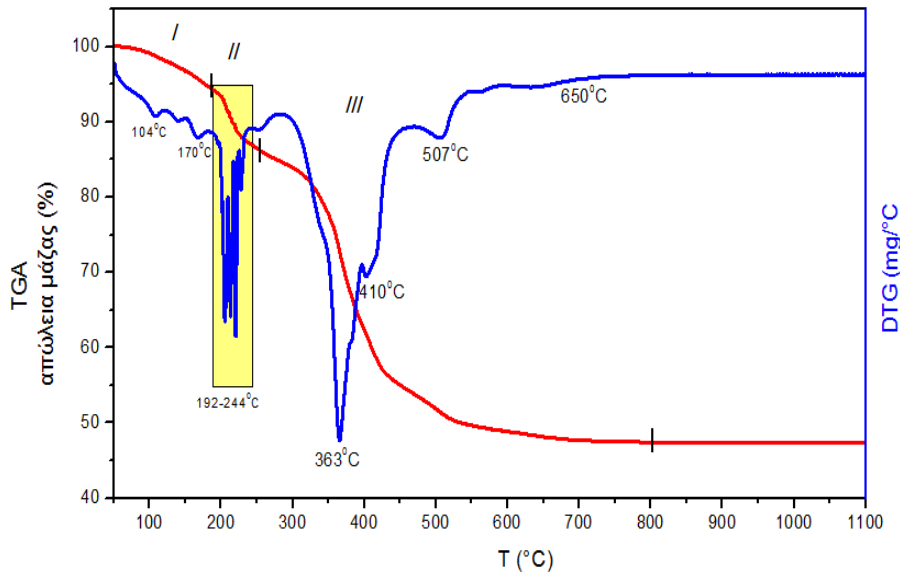
Στο Διάγραμμα 3-21 φαίνονται τα XRD των υλικών υποκατεστημένων με  $Mg$  στην Β-θέση για ποσότητες  $Mg=0.5$  και  $1$ . Παρατηρείται πως και στις δύο περιπτώσεις η απατιτική φάση διατηρείται. Για υποκατάσταση με  $Mg=0.5$  παρατηρείται και η φάση  $La_2SiO_5$  όπως και στο αρχικό υλικό. Επίσης ανιχνεύεται και  $La_2O_3$ . Για υποκατάσταση με  $Mg=1$  εντοπίζεται μόνο η φάση  $La_2O_3$ .

Η φάση  $La_2O_3$  υποδηλώνει υποκατάσταση στην Α θέση. Για την υποκατάσταση με  $Mg$  στην θέση Β η βέλτιστη ποσότητα υποκατάστασης στην συγκεκριμένη θερμοκρασία έψησης είναι χαμηλότερη από  $Mg=0.5$ . Η υποκατάσταση με  $Mg$  στην Α-θέση δεν είναι επιθυμητή αφού οδηγεί σε συστολή της δομής και συνεπώς σε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας όπως περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος.

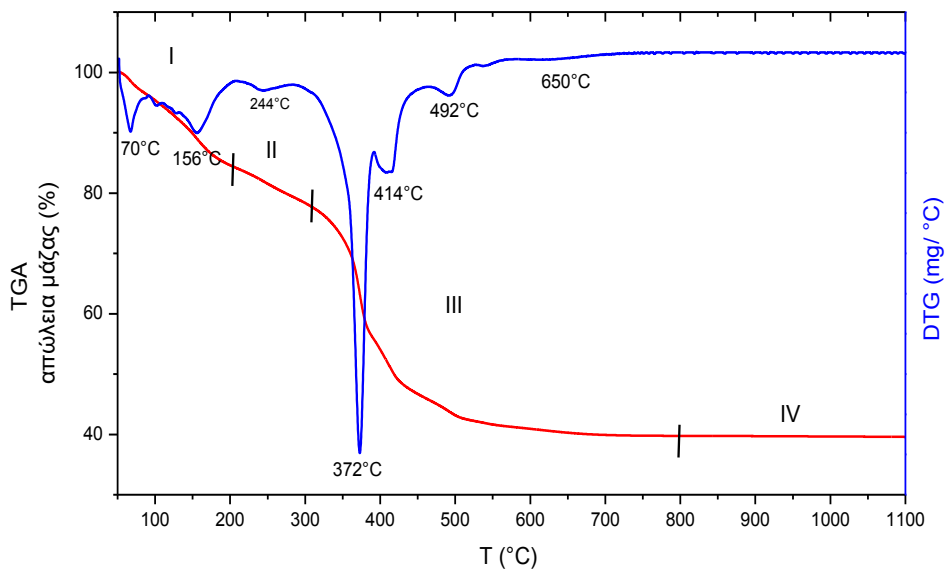


**Χαρακτηρισμός TGA/DTG**

Στην συνέχεια ακολουθεί η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων με  $Mg^{2+}$  υλικών.



**Διάγραμμα 3-22** TGA/DTG  $La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους ~53%



**Διάγραμμα 3-23** TGA/DTG  $La_{9.996}Si_5Mg_1O_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους ~60%

Τα υποκατεστημένα υλικά έχουν όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ . Παρατηρούνται 4 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

I / 50-178°C όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~6%. Στο υλικό  $La_{9.996}Si_5MgO_{26\pm\delta}$  η απώλεια μάζας είναι μεγαλύτερη ~16% που πιθανώς να οφείλεται και στην

μεγαλύτερη ποσότητα υδατικού διαλύματος  $\text{HNO}_3$  που χρησιμοποιήθηκε για την διάλυση και συμπλοκοποίηση των οξειδίων  $\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{MgO}$ .

*II* 179- 270°C όπου παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια βάρους ~6-8%. Το φαινόμενο είναι ξεκάθαρο για το υλικό  $\text{La}_{9,66}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$ . Για μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{Mg}=1$  παρατηρείται μικρή απώλεια βάρους που συνοδεύεται από μία αλλαγή στην καμπύλη DTG. Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων λόγω της επιπλέον πηγής ιόντων  $\text{Mg}$ ,  $\text{MgO}$ .

*III* 271-700°C είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατικής φάσης. Συνοδεύεται από την μεγαλύτερη απώλεια μάζας 38-39,4%. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 800°C όπως στην αρχική ένωση.

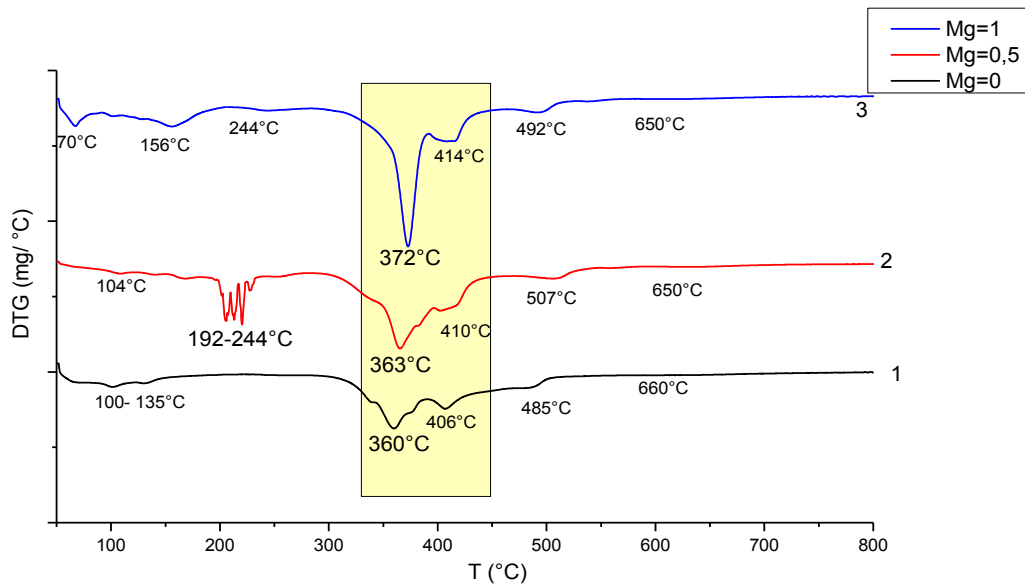
*IV* 701-1100°C είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,2%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους 0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000°C. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 21):

**Πίνακας 21** Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών απλής υποκατάστασης με  $\text{Mg}$  στην Β θέση

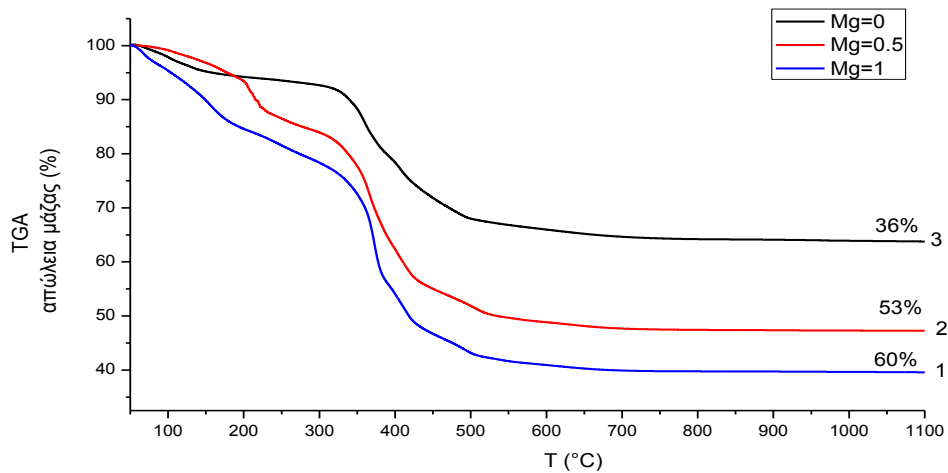
Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
$\text{La}_{9,66}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$	<i>I</i>	50-190	6		
	<i>II</i>	171-255	8	~53	~47
	<i>III</i>	256-800	39,4		
$\text{La}_{9,996}\text{Si}_5\text{MgO}_{26\pm\delta}$	<i>I</i>	50-190	16		
	<i>II</i>	191-300	6	~60	~40
	<i>III</i>	301-800	38		

Η μετατόπιση των καμπυλών DTG ( Διάγραμμα 3-24) προς υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανώς να οφείλεται στην διαφορετική ενέργεια δεσμού των στοιχείων (Si-O, Mg-O). Για τα υλικά  $\text{La}_{9,66}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{9,996}\text{Si}_5\text{MgO}_{26\pm\delta}$  η κύρια απώλεια μάζας παρατηρείται στους 363°C και 372°C αρκετά κοντά δηλαδή στην αντίστοιχη θερμοκρασία του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (360°C). Επίσης η διαφορά θα μπορούσε να σχετίζεται και με την δημιουργία της φάσης  $\text{La}_2\text{O}_3$  η οποία δεν παρατηρείται ούτε στο αρχικό υλικό. Επίσης η τελευταία μεταβολή της καμπύλης DTG που δεν συνοδεύεται από απώλεια βάρους και ίσως οφείλεται στον σχηματισμό της απατικής φάσης πραγματοποιείται στους 650°C δηλαδή κατά 50°C χαμηλότερα από την αντίστοιχη θερμοκρασία για το αρχικό υλικό.



**Διάγραμμα 3-24** Σύγκριση καμπυλών DTG υποκατεστημένων οξειδίων με Mg στην Β θέση: 1)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , 2)  $\text{La}_{9,66}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  3)  $\text{La}_{9,996}\text{Si}_5\text{MgO}_{26\pm\delta}$

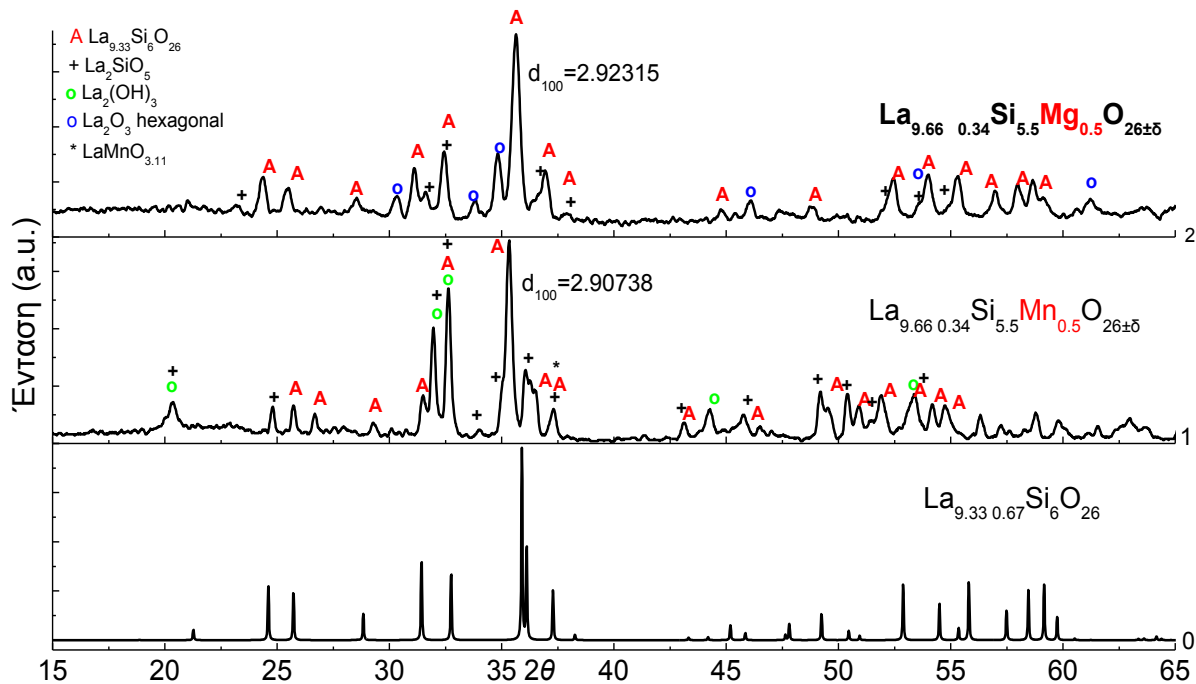
Στα υποκατεστημένα υλικά (Διάγραμμα 3-25) παρατηρείται απώλεια βάρους 53 και 60% για ποσότητα Mg=0.5 και 1 αντίστοιχα που είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (36%). Η απόδοση κεραμικού είναι μεγαλύτερη για το υλικό  $\text{La}_{9,66}\text{Si}_{5,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$ . Η θερμική σταθερότητα του υλικού δεν φαίνεται να επηρεάζεται αφού οι θερμοκρασίες που ολοκληρώνονται τα θερμικά φαινόμενα είναι παρόμοιες για όλα τα υλικά.



**Διάγραμμα 3-25** Καμπύλες TGA των υποκατεστημένων υλικών και σύγκριση μεταξύ τους ως προς την απώλεια μάζας.

### 3.5.1.3 Σύγκριση Β-θέσης

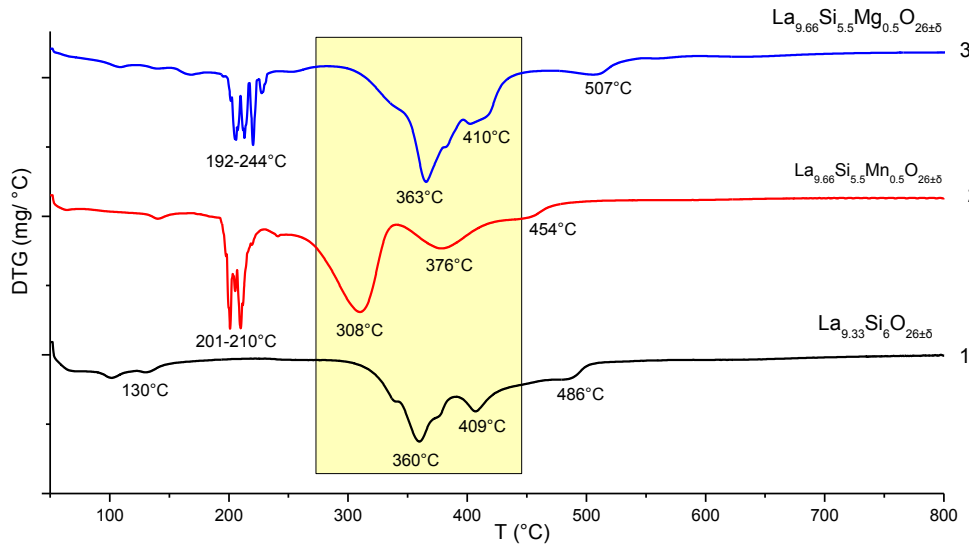
Στην συνέχεια γίνεται η σύγκριση των υποκαταστάσεων σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων ως προς τα στοιχεία υποκατάστασης στην Β-θέση.



**Διάγραμμα 3-26** XRD υποκατεστημένων υλικών σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων  $La=9.66$ ) θεωρητικό διάγραμμα  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  1)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  2)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$

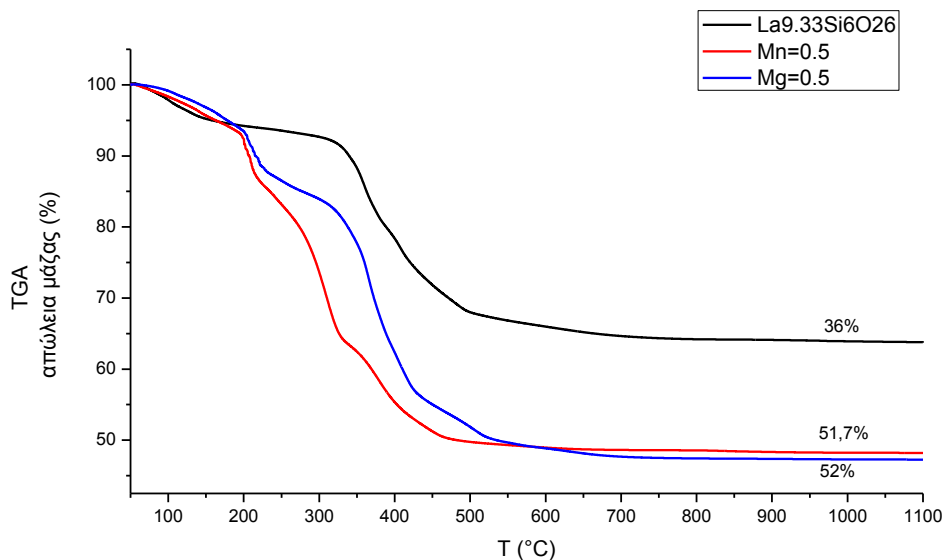
Για την υποκατάσταση σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων στην θέση Β με Mg και Mn παρατηρείται πως η απατιτική δομή διατηρείται και στις δύο περιπτώσεις. Ανιχνεύονται οι δευτερεύουσες φάσεις  $La_2SiO_5$  όπως και στο αρχικό υλικό. Επίσης παρατηρείται και για τα δύο υλικά η φάση  $La_2O_3$ . Για το υλικό  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  ανιχνεύεται επιπλέον και η φάση  $LaMnO_{3.11}$ . Οι McFarlane et al. [41] μελετώντας δομές με αυτά τα «αμφί-στοιχεία» λένε πως ανάλογα με την αρχική τους σύσταση καταλαμβάνουν την Α, την Β ή και εν μέρει και τις δύο θέσεις.

Στο Διάγραμμα 3-27 φαίνονται οι καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών στη Β-θέση με  $Mn, Mg=0.5$  καθώς και του αρχικού υλικού.



**Διάγραμμα 3-27** Καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων  $La=9.66$  0) θεωρητικό διάγραμμα  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  1)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  2)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$

Η θερμική συμπεριφορά των υποκατεστημένων υλικών είναι παρόμοια με της αρχικής ένωσης  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ . Παρατηρείται μία περιοχή όπου συμβαίνει κάποιο πολλαπλό θερμικό φαινόμενο και στα δυο υποκατεστημένα υλικά. Επίσης για το υλικό  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  η κύρια απώλεια μάζας συμβαίνει στους  $308^\circ$  δηλαδή κατά  $60^\circ C$  χαμηλότερα σε σχέση με το αρχικό υλικό. Ίσως να σχετίζεται με την επιπλέον δευτερεύουσα φάση  $LaMnO_{3.11}$ . Ακόμη το υλικό αυτό παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με το  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  αφού τα θερμικά φαινόμενα ολοκληρώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Διάγραμμα 3-28).



**Διάγραμμα 3-28** Καμπύλες TGA των υποκατεστημένων υλικών σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων  $La=9.66$  0) θεωρητικό διάγραμμα  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  1)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  2)  $La_{9.66}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{26\pm\delta}$

Στο Διάγραμμα 3-28 φαίνονται οι καμπύλες TGA των μελετούμενων υλικών. Η απόδοση σε κεραμικό υλικό είναι ίδια για τα υποκατεστημένα υλικά αν και μικρότερη από την αντίστοιχη του αρχικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Επίσης για τα δύο υποκατεστημένα υλικά η απώλεια μάζας γίνεται πιο απότομα και τα φαινόμενα που σχετίζονται με την απώλεια αυτή ξεκινούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το αρχικό υλικό. Το γεγονός αυτό πιθανώς να υποδεικνύει πως η πυροσυσσωμάτωση θα μπορούσε να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στα υποκατεστημένα υλικά σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η απόδοση σε κεραμικό υλικό για τα υποκατεστημένα υλικά Β-θέσης φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 22) και είναι της τάξης 40-50% για τα δύο στοιχεία και όλες τις ποσότητες υποκατάστασης .

**Πίνακας 22** Απόδοση Κεραμικού (%) για τα υποκατεστημένα υλικά στην Β- θέση

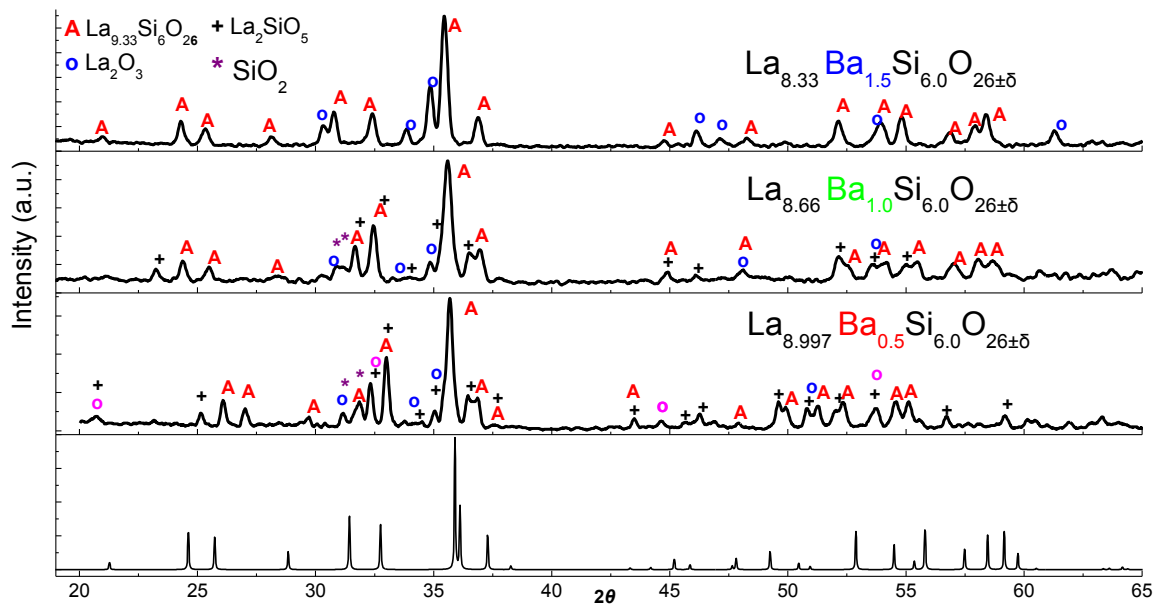
Υποκατάσταση	Απόδοση Κεραμικού (%)	
	Mn	Mg
x=0.1	45.3	-
x=0.25	44.5	-
x=0.5	49	47
x=1.0	-	40

### 3.5.2 Υποκατάσταση Α-θέσης

#### 3.5.2.1 Υποκατάσταση Α-θέση: Ba

Όπως περιγράφηκε στο θεωρητικό μέρος, η υποκατάσταση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  στην θέση Α με αλκαλικές γαίες επιδρά στην δομή και κατά συνέπεια στην αγωγιμότητα του υλικού ανάλογα με την ιοντική ακτίνα του ιόντος πρόσμιξης. Έτσι η υποκατάσταση με  $\text{Ba}^{2+}$  που έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το  $\text{La}^{3+}$  αναμένεται να βελτιώσει την αγωγιμότητα. Πραγματοποιήθηκαν υποκαταστάσεις με  $\text{Ba}^{2+}=0.5, 1, \text{ και } 1.5$  στην Α-θέση.

**Χαρακτηρισμός XRD**

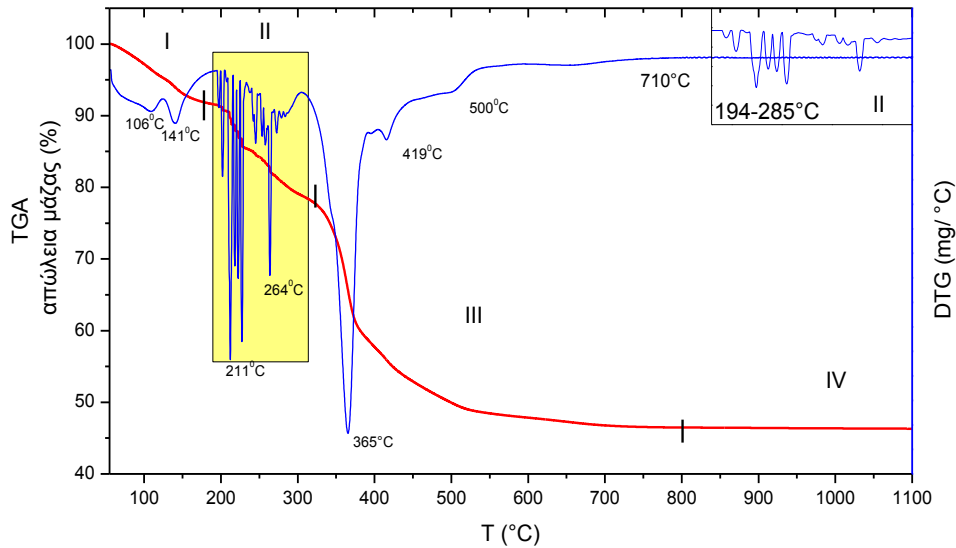


**Διάγραμμα 3-29** Σειρά υποκατάστασης στην θέση A με Ba=0.5, 1, 1.5 A  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , +  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , ο  $\text{La}_2\text{O}_3$ , \*  $\text{SiO}_2$  PDF 27-0038

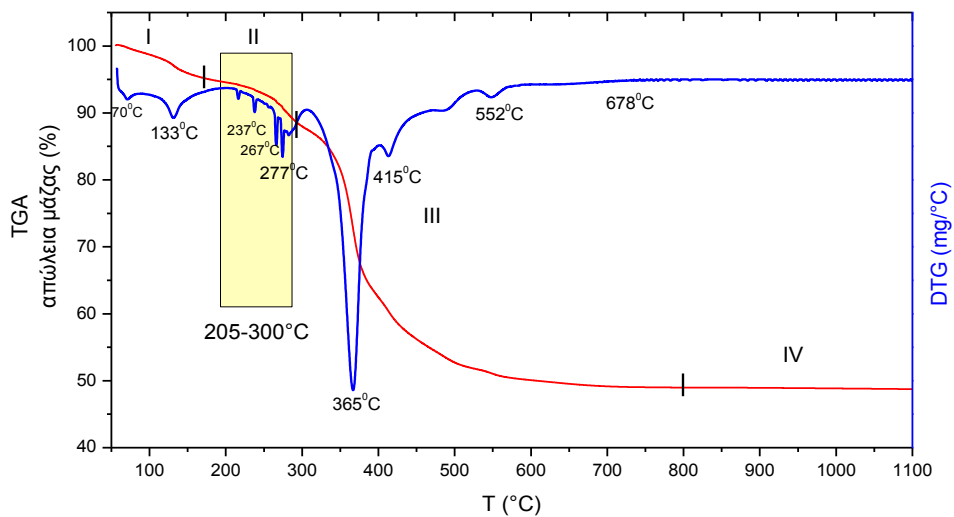
Στο Διάγραμμα 3-29 παρατηρείται ότι η απατιτική δομή διατηρείται για όλες τις υποκαταστάσεις με Ba στην θέση A. Οι άλλες φάσεις που ανιχνεύονται είναι η  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  όπως και στην αρχική ένωση, καθώς και οι  $\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ . Η τελευταία πιθανώς να οφείλεται κακή ομοιογένεια του  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  στο σύστημα επειδή το  $\text{Ba}^{2+}$  δημιουργεί δυσδιάλυτα άλατα. Ένας άλλος πιθανός λόγος που σχηματίζεται η φάση αυτή είναι η εισαγωγή περισσότερου νερού που οδηγεί σε απότομη υδρόλυση του TEOS και επιδρά έτσι στον σχηματισμό του πυριτικού πλέγματος. Η πραγματική στοιχειομετρία της ένωσης θα είναι χαμηλότερη αλλά για λόγους ευκολίας θα χρησιμοποιείται η ονομαστική. Παρόλα αυτά φαίνεται από την ανάλυση της δομής πως η απατιτική δομή μπορεί να φιλοξενήσει μεγάλη ποσότητα Ba στην θέση A.

**Χαρακτηρισμός TGA/DTG**

Στην συνέχεια ακολουθεί η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων με Ba<sup>2+</sup> υλικών.

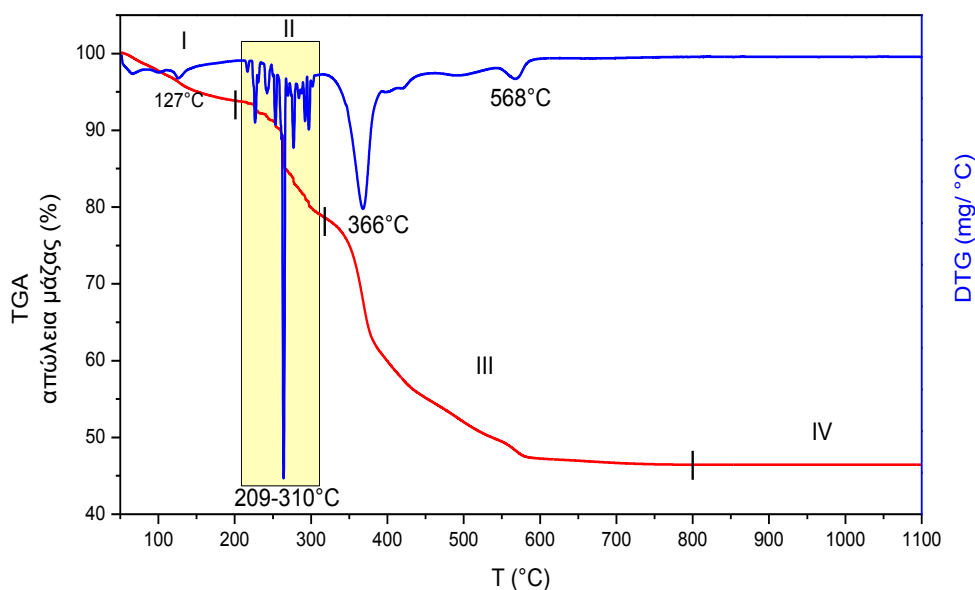


**Διάγραμμα 3-30** Καμπύλες TGA/ DTG La<sub>8.997</sub>Ba<sub>0.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub> απώλεια βάρους 54%



**Διάγραμμα 3-31** TGA/ DTG La<sub>8.66</sub>BaSi<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub> απώλεια βάρους 51%





**Διάγραμμα 3-32** TGA/ DTG του υλικού  $\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους 53%

Τα υποκατεστημένα υλικά έχουν όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Παρατηρούνται 4 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

*I* 50-190°C όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~5-8%. Η εκρόφηση γίνεται σε δύο στάδια γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην προσθήκη απιονισμένου νερού για την διαλυτοποίηση του  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

*II* 179- 300°C όπου παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια βάρους ~4% για το υλικό  $\text{La}_{8.66}\text{BaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  και 13-15% για τα υλικά  $\text{La}_{8.997}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ . Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων λόγω της επιπλέον πηγής ιόντων Ba ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ).

*III* 301-800°C είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατικής φάσης. Συνοδεύεται από την μεγαλύτερη απώλεια μάζας 38-39,4%. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 750-800°C παρόμοια με την αρχική ένωση.

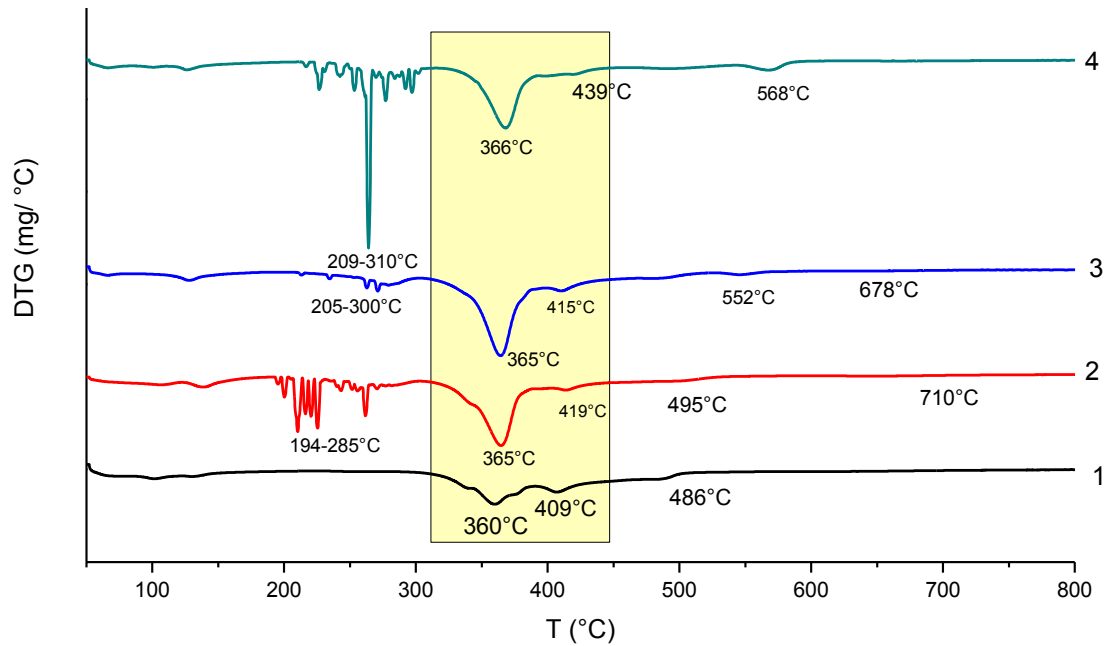
*IV* 801-1100°C είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,2%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους ~0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000°C. Τα αποτελέσματα για τις κύριες περιοχές απώλειας μάζας συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 23):

**Πίνακας 23** Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών με απλή υποκατάσταση με Ba<sup>2+</sup> στην Α θέση

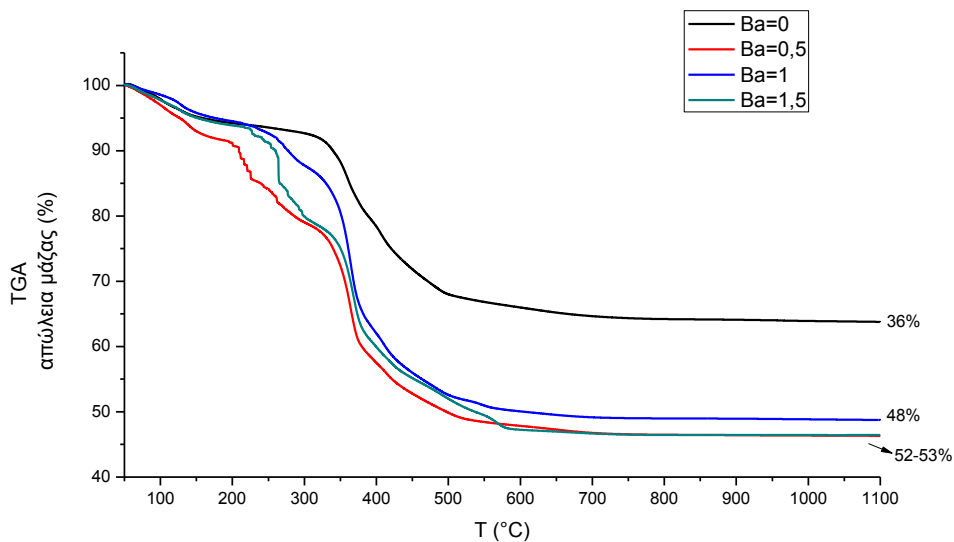
Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος(°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
<b>La<sub>8.997</sub>Ba<sub>0.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-170	8	~54	~46
	II	171-300	13		
	III	301-800	32,4		
<b>La<sub>8.66</sub>BaSi<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-170	5	~48	~52
	II	171-300	4		
	III	301-800	39		
<b>La<sub>8.33</sub>Ba<sub>1.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub></b>	I	50-200	6	~53	~47
	II	201-305	15		
	III	306-800	32		

Η μετατόπιση των καμπυλών DTG προς υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-33, πιθανώς να οφείλεται στην διαφορετική ενέργεια δεσμού των στοιχείων (La-O, Ba-O, Ba-O). Επίσης μπορεί να οφείλεται και στον διαφορετικό αριθμό σύνταξης του Ba αφού ανάλογα με την ποσότητα υποκατάστασης μπορεί να μπει στις 2 διαφορετικές θέσεις A της δομής, 4f και 6h με αριθμό σύνταξης 9 και 7 αντίστοιχα (Ba(7)-O, Ba(9)-O) [58]. Έτσι αφού ανάλογα με τον Α.Σ. μεταβάλλεται και η ιοντική ακτίνα, θα υπάρχουν διαφορές στην ενέργεια δεσμού (Ba(7)-O, Ba(9)-O) και άρα μεταβολή στο ποσό της θερμότητας που απαιτείται για την διάσπαση των δεσμών αυτών. Για όλα τα υλικά η κύρια απώλεια μάζας παρατηρείται στους 365-366°C, δηλαδή αρκετά κοντά στην αντίστοιχη θερμοκρασία του La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (360°C). Η τελευταία μεταβολή της καμπύλης DTG που δεν συνοδεύεται από απώλεια μάζας και πιθανώς αποδίδεται στον σχηματισμό της απατιτικής φάσης είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες όσο αυξάνεται η ποσότητα υποκατάστασης. Η διαφορά θα μπορούσε να σχετίζεται και με την δημιουργία της φάσης La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η οποία δεν παρατηρείται στο αρχικό υλικό. Επίσης στο υλικό La<sub>8.33</sub>Ba<sub>1.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub> δεν ανιχνεύεται η φάση La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> που υπάρχει στο αρχικό υλικό καθώς και σε αυτά με την χαμηλότερη υποκατάσταση (Ba=0.5 & 1). Παρόλα αυτά φαίνεται πως η υποκατάσταση με Ba βελτιώνει την θερμική σταθερότητα των υλικών αφού από τους 700°C έχουν ολοκληρωθεί τα θερμικά φαινόμενα και δεν καταγράφεται απώλεια μάζας, που είναι 100°C χαμηλότερα από το αρχικό υλικό. Με χαρακτηρισμό FT-IR θα μπορούσαν να προκύψουν περισσότερα δεδομένα για τις ενδιάμεσες ενώσεις και να διαπιστωθεί αν αυτές είναι υπεύθυνες για τις μεταβολές θερμική συμπεριφορά. Επίσης η τελευταία μεταβολή της καμπύλης DTG που δεν συνοδεύεται από απώλεια βάρους και ίσως οφείλεται στον σχηματισμό της απατιτικής φάσης πραγματοποιείται στους 650°C δηλαδή κατά 50°C χαμηλότερα από την αντίστοιχη θερμοκρασία για το αρχικό υλικό.



**Διάγραμμα 3-33** Σύγκριση DTG των υλικών 1)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , 2)  $\text{La}_{8,997}\text{Ba}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ , 3)  $\text{La}_{8,66}\text{BaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ , 4)  $\text{La}_{8,33}\text{Ba}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

Στα υποκατεστημένα υλικά παρατηρείται απώλεια βάρους ~53-54% για υποκατάσταση με Ba=0.5 & 1.5 και 48% για Ba=1. Για όλες τις ποσότητες Ba η απώλεια μάζας (%) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (36%). Η απόδοση κεραμικού είναι μεγαλύτερη 52% για το υλικό  $\text{La}_{8,66}\text{BaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ .



**Διάγραμμα 3-34** Σύγκριση TGA των υλικών 1)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , 2)  $\text{La}_{8,997}\text{Ba}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ , 3)  $\text{La}_{8,66}\text{BaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ , 4)  $\text{La}_{8,33}\text{Ba}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

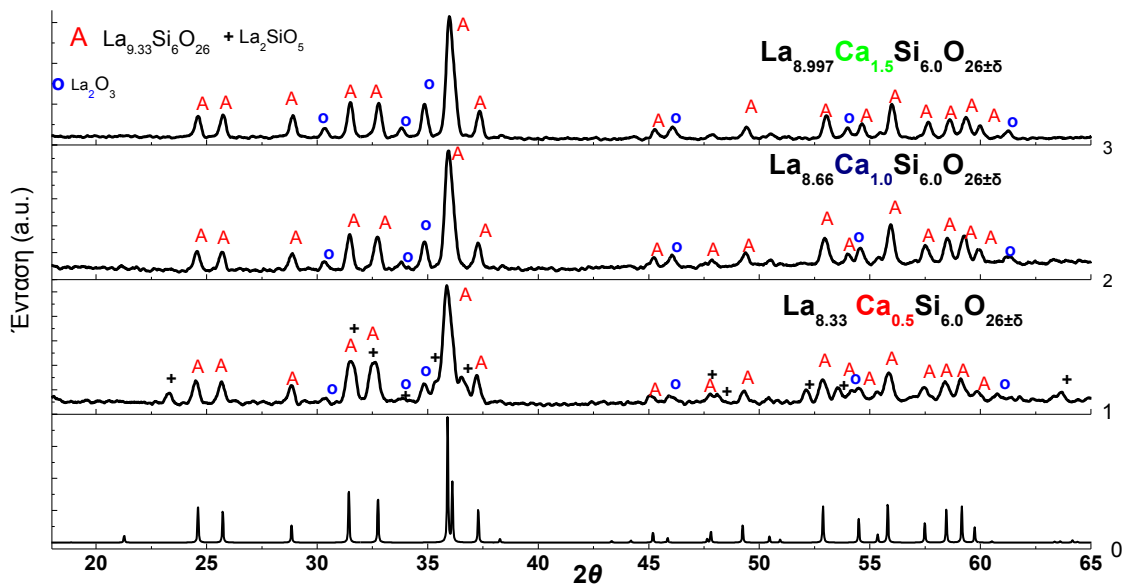
Σε σύγκριση με την αντίδραση στερεάς κατάστασης όπου  $\text{Ba}(\text{CO}_3)$  αναμιγνύεται με  $\text{La}_2\text{O}_3$ , άμορφη  $\text{SiO}_2$  σε αιθανόλη με έψηση στους  $1400^\circ\text{C}$  [<sup>98</sup>] ο σχηματισμός του απατίτη συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (μετά τους  $500^\circ\text{C}$  δεν παρατηρείται απώλεια βάρους έναντι  $980^\circ\text{C}$ ) όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 3-29 όπου μετά από έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$  έχει προκύψει η απατιτική φάση.

Οι Vincent et al [99] παρασκεύασαν σειρά υποκατεστημένων απατιτικών υλικών με γενικό τύπο  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$  με  $x=0.25-2$  και παρατήρησαν πως όσο αυξάνεται η ποσότητα Ba μειώνεται η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Επίσης επιτυγχάνουν υψηλές πυκνότητες <95% για θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης 1400-1600°C.

### 3.5.2.2 Υποκατάσταση Α-θέσης: Ca

Όπως περιγράφηκε στο θεωρητικό μέρος, η υποκατάσταση του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  στην θέση Α με αλκαλικές γαίες επιδρά στην δομή και κατά συνέπεια στην αγωγιμότητα του υλικού ανάλογα με την ιοντική ακτίνα του ιόντος πρόσμιξης, δημιουργώντας νέα μονοπάτια ιοντικής αγωγής. Πραγματοποιήθηκαν υποκαταστάσεις με  $\text{Ca}^{2+}=0.5, 1,$  και  $1.5$  στην Α-θέση.

#### Χαρακτηρισμός XRD

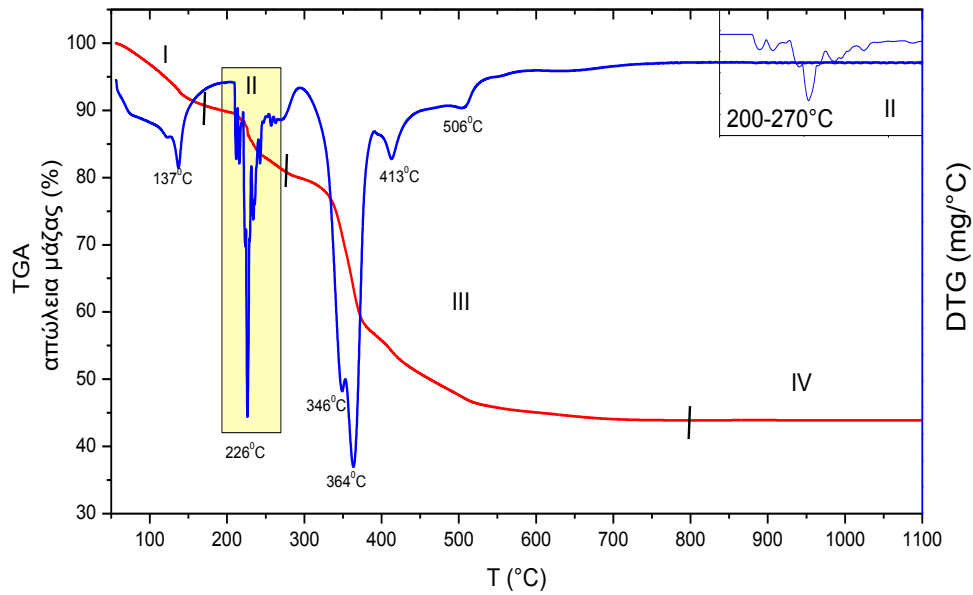


Διάγραμμα 3-35 Σειρά Υποκατάστασης στην Α-θέση με  $\text{Ca}=0.5, 1.0, 1.5$ . Α απατίτης,  $+\text{La}_2\text{SiO}_5$ , ο  $\text{La}_2\text{O}_3$

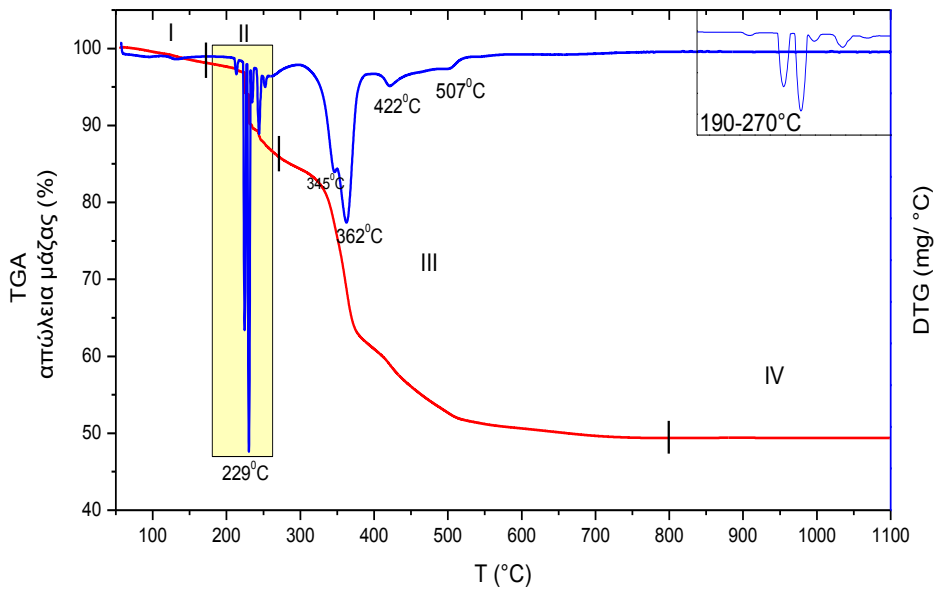
Στο Διάγραμμα 3-35 πως η απατιτική δομή διατηρείται για όλες τις ποσότητες υποκατάστασης Ca στην Α θέση. Στο υλικό  $\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  ανιχνεύεται η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  όπως και στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Επίσης εντοπίζεται και η φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$  γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή υποκατάσταση στην Α-θέση. Στα υλικά  $\text{La}_{8.66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  η μόνη δευτερεύουσα φάση που ανιχνεύεται είναι η  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Η πραγματική στοιχειομετρία της ένωσης θα είναι χαμηλότερη αλλά για λόγους ευκολίας θα χρησιμοποιείται η ονομαστική. Παρόλα αυτά φαίνεται από την ανάλυση της δομής πως η απατιτική δομή μπορεί να φιλοξενήσει μεγάλη ποσότητα Ca στην θέση Α.

Χαρακτηρισμός TGA/DTG

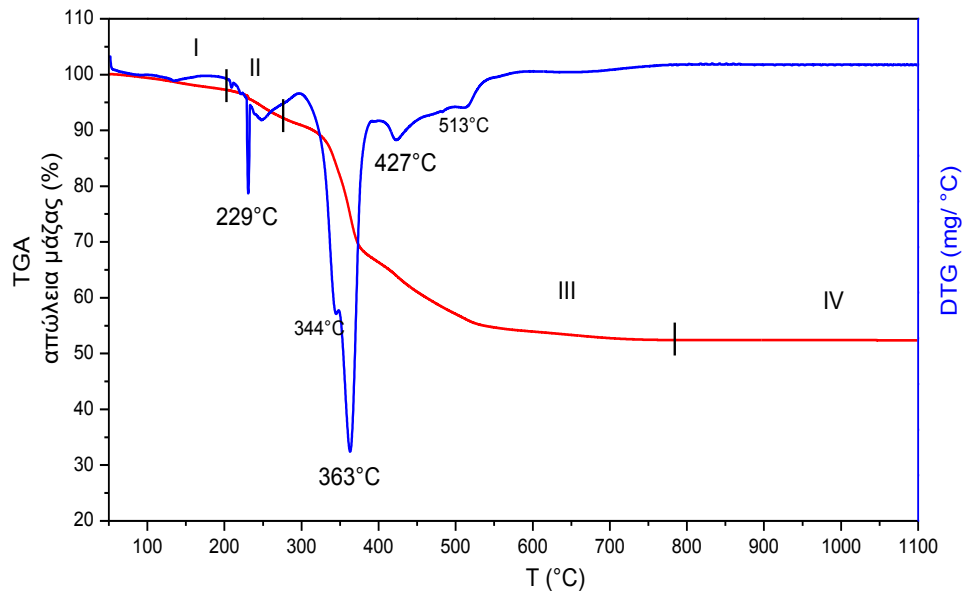
Στην συνέχεια ακολουθεί η θερμική ανάλυση των υποκατεστημένων με  $\text{Ca}^{2+}$  υλικών.



**Διάγραμμα 3-36** TGA/ DTG  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους  $\sim 56\%$



**Διάγραμμα 3-37** TGA/ DTG  $\text{La}_{8.66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  απώλεια βάρους  $\sim 56\%$



Διάγραμμα 3-38 TGA/DTG του υλικού  $La_{8.33}Ca_{1.5}Si_6O_{26\pm\delta}$

Τα υποκατεστημένα υλικά έχουν όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ . Παρατηρούνται 4 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

I 50-170°C όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~2,5%. Για το υλικό  $La_{8.997}Ca_{0.5}Si_6O_{26\pm\delta}$  παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια μάζας ~12%.

II 179- 270°C όπου παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια βάρους ~4% για το υλικό  $La_{8.33}Ca_{1.5}Si_6O_{26\pm\delta}$  και 13-15% για τα υλικά  $La_{8.997}Ca_{0.5}Si_6O_{26\pm\delta}$  και  $La_{8.33}Ca_{1.5}Si_6O_{26\pm\delta}$ . Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων λόγω της επιπλέον πηγής ιόντων Ca ( $CaO$ ).

III 301-800°C είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατικής φάσης. Συνοδεύεται από την μεγαλύτερη απώλεια μάζας 36-39,6%. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 750-800°C που είναι παρόμοια με την αρχική ένωση.

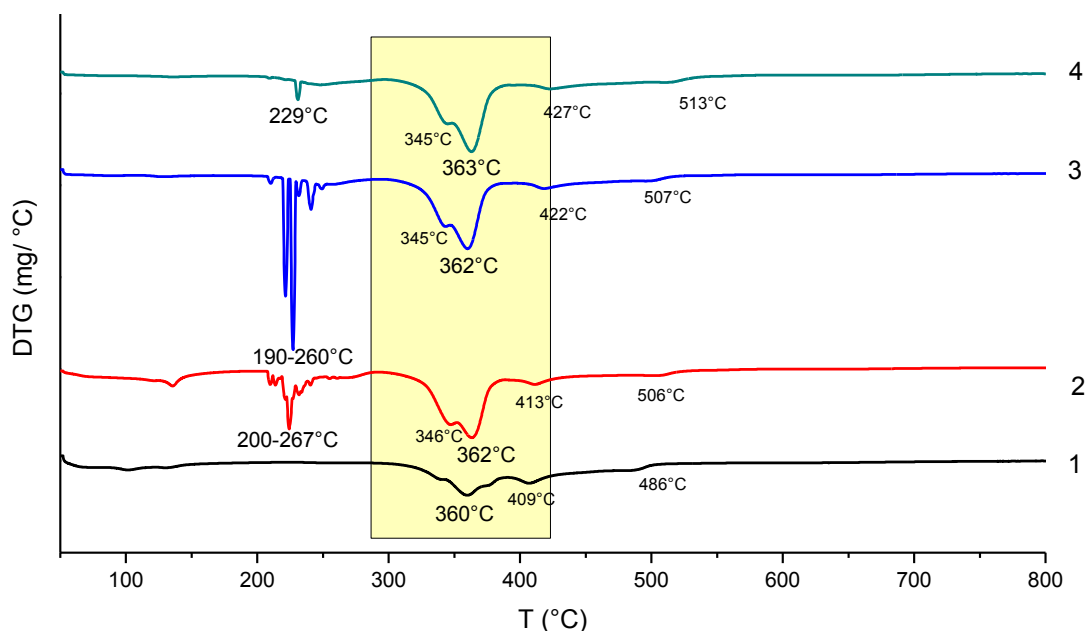
IV 801-1100°C είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,3%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους ~0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000°C. Τα αποτελέσματα για τις κύριες περιοχές απώλειας μάζας συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 23):

Πίνακας 24 Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών με απλή υποκατάσταση με  $\text{Ca}^{2+}$  στην Α θέση

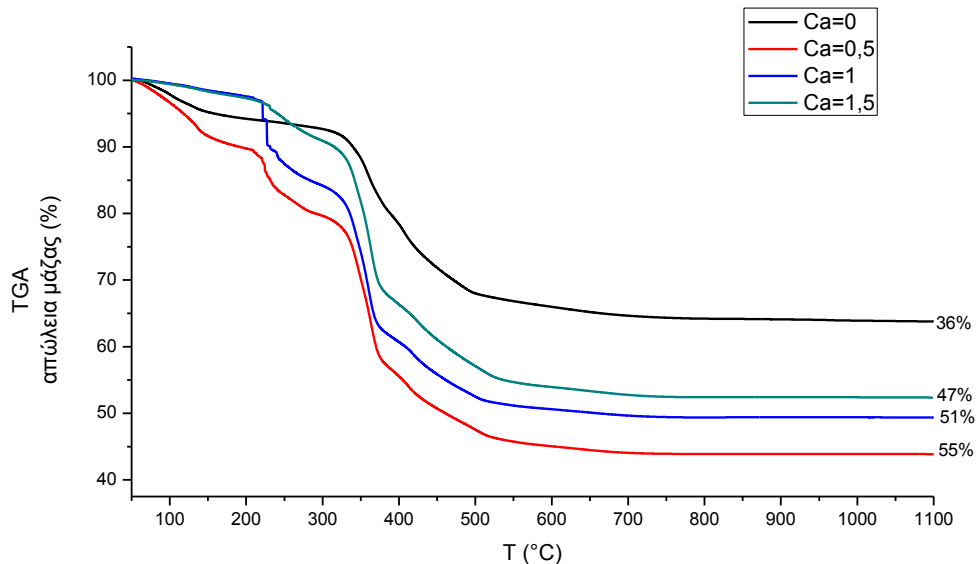
Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος(°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
$\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-170	9	~55	~45
	II	171-270	10		
	III	271-800	36		
$\text{La}_{8.66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-170	2,5	~51	~49
	II	171-270	12		
	III	271-800	36		
$\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-200	2,5	~46	~53
	II	201-270	4,5		
	III	271-800	39		

Συγκρίνοντας τις καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών και της αρχικής ένωσης  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-39, παρατηρείται πως η θερμική συμπεριφορά είναι παρόμοια για όλα τα υλικά. Δεν παρατηρείται σημαντική μετατόπιση των καμπυλών προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η κύρια απώλεια μάζας για όλες τις υποκαταστάσεις συμβαίνει στην ίδια θερμοκρασία με του αρχικού υλικού  $\sim 360^\circ\text{C}$ . Γίνεται όμως σε δύο στάδια α)  $345^\circ\text{C}$  και  $360^\circ\text{C}$ . Η τελευταία μεταβολή στις καμπύλες DTG και η οποία να οφείλεται στον σχηματισμό της απατιτικής φάσης αφού δεν συνοδεύεται από μεταβολή βάρους, παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα υποκατεστημένα υλικά. Οι θερμοκρασίες αυτές αυξάνονται λίγο όσο μεγαλώνει η ποσότητα υποκατάστασης. Στους  $700^\circ\text{C}$  έχουν ολοκληρωθεί τα θερμικά φαινόμενα συνεπώς η υποκατάσταση με  $\text{Ca}^{2+}$  δεν επηρεάζει την θερμική συμπεριφορά του υλικού.



Διάγραμμα 3-39 Σύγκριση DTG των υλικών 1)  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  2)  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  3)  $\text{La}_{8.66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  4)  $\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

Στα υποκατεστημένα υλικά παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας μειώνεται όσο μεγαλώνει η ποσότητα υποκατάστασης. Για όλες τις ποσότητες Ca η απώλεια μάζας (%) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (36%). Η απόδοση κεραμικού είναι μεγαλύτερη 53% για το υλικό  $\text{La}_{8,33}\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ . Επίσης φαίνεται πως η απώλεια μάζας γίνεται πιο απότομα στα υποκατεστημένα υλικά σε σχέση με το αρχικό που η κλίση της καμπύλης είναι πιο ομαλή.

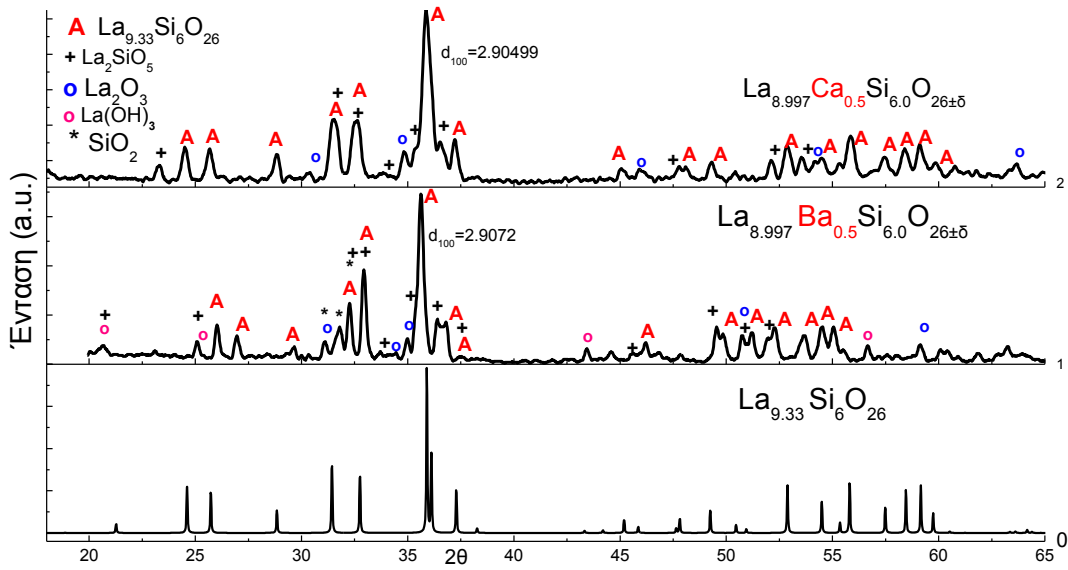


Διάγραμμα 3-40 Σύγκριση TGA των υλικών 1)  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  2)  $\text{La}_{8,997}\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  3)  $\text{La}_{8,66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  4)  $\text{La}_{8,33}\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

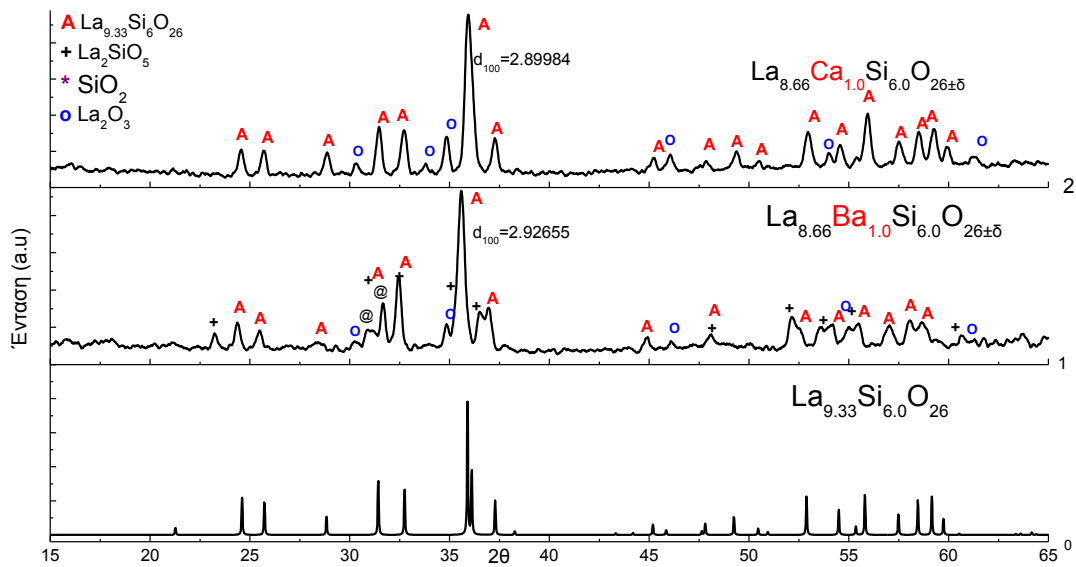
### 3.5.2.3 Σύγκριση Α-θέσης

Στην συνέχεια γίνεται η σύγκριση των υποκαταστάσεων σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων ως προς τα στοιχεία υποκατάστασης στην Α-θέση. Στα Διάγραμμα 3-41, Διάγραμμα 3-42, Διάγραμμα 3-43 που ακολουθούν φαίνονται τα XRD των υποκατεστημένων υλικών στην Α-θέση με Ca, Ba.

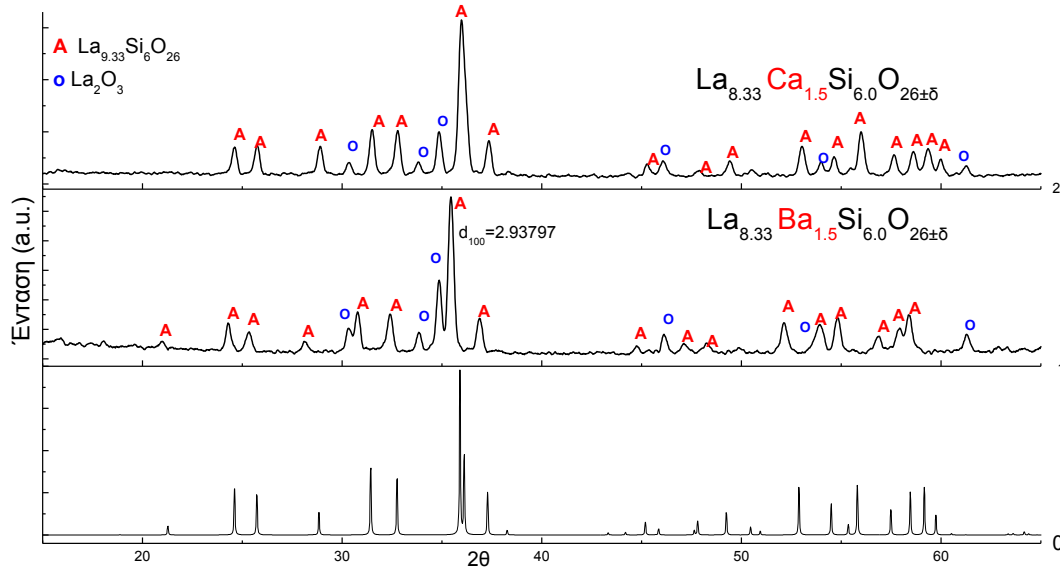




Διάγραμμα 3-41 XRD των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.997 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.997}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$



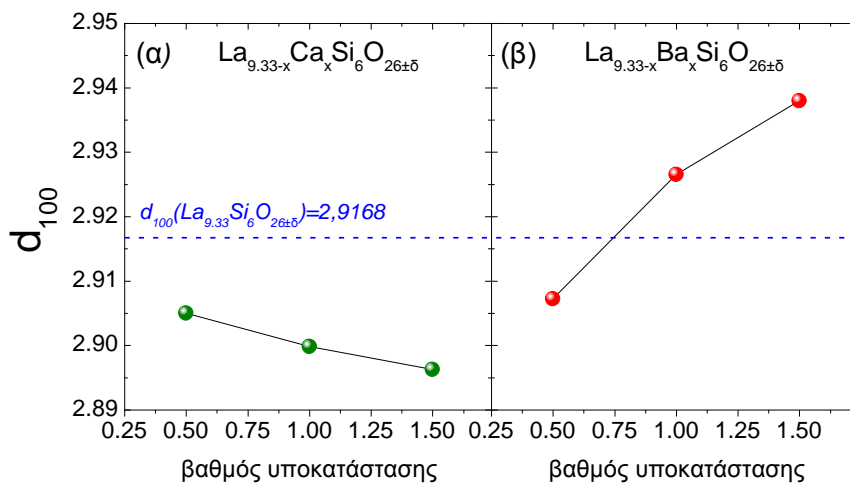
Διάγραμμα 3-42 XRD των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.66 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.66}\text{BaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.66}\text{CaSi}_6\text{O}_{26\pm\delta}$



**Διάγραμμα 3-43** XRD των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.33 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις διατηρείται η απατιτική φάση, όπως έχει περιγραφεί και στις αντίστοιχες ενότητες. Για υποκατάσταση με Ca, Ba=0.5 ανιχνεύεται και η φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  όπως και στο αρχικό υλικό. Επίσης παρατηρείται και η φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Όσο αυξάνεται όμως η ποσότητα υποκατάστασης η μόνη δευτερεύουσα φάση είναι η  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Η φάση  $\text{SiO}_2$  δεν περιλαμβάνεται στην σύγκριση αφού πιθανώς να οφείλεται στην φύση του  $\text{Ba}^{2+}$  που δημιουργεί δυσδιάλυτα άλατα και οδηγεί σε κακή αναμιξιμότητα του συστήματος.

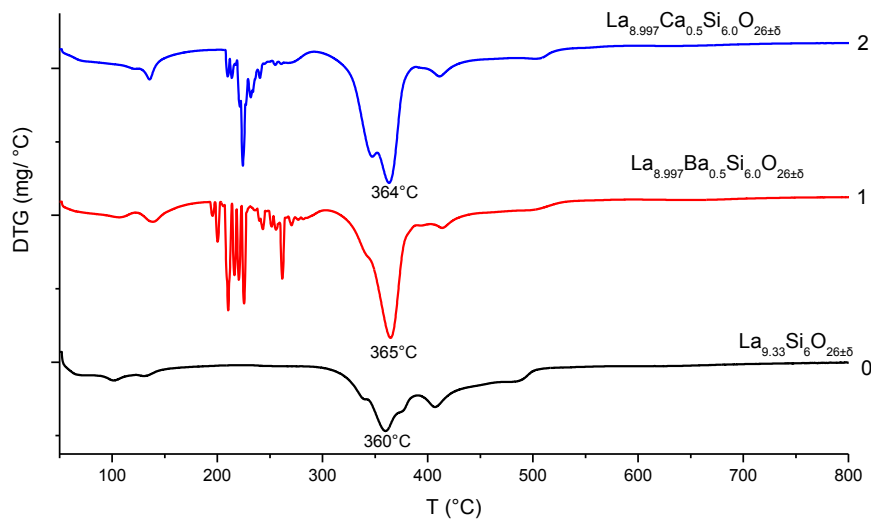
Στο Διάγραμμα 3-44 γίνεται η σύγκριση των κορυφών περίθλασης των υποκατεστημένων υλικών με Ca, Ba στην A-θέση.



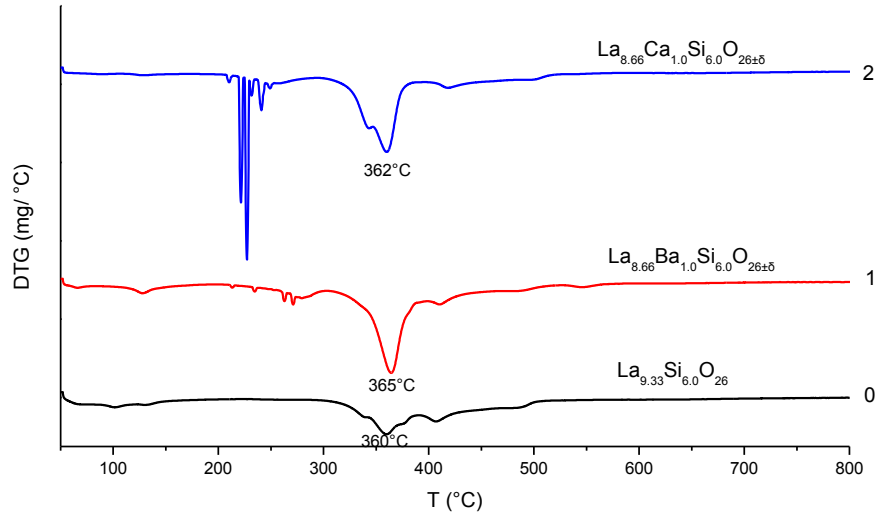
**Διάγραμμα 3-44** Σύγκριση κρυσταλλογραφικής απόστασης σε συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης για κάθε στοιχείο για τις συστάσεις μονής υποκατάστασης στην A θέση α)  $\text{La}_{9.33-x}\text{Ca}_x\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5$ ), β)  $\text{La}_{9.33-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5$ )

Για τα υλικά μονής υποκατάστασης (Διάγραμμα 3-44) φαίνεται η μεταβολή της κύριας κορυφής περίθλασης  $d_{100}$  (diffraction peak) των υλικών, σε συνάρτηση με την ποσότητα υποκατάστασης στη θέση Α. Από τα αποτελέσματα περίθλασης XRD προκύπτει πως για κάθε υποκατεστημένη ένωση υπάρχει μετατόπιση των ανακλάσεων ως προς την κύρια απατιτική φάση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ . Η  $d_{100}$  για το επίπεδο [211] της κύριας κορυφής της  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  είναι  $d_{100[211]}=2.9168$  (διακεκομμένη γραμμή). Από τα δεδομένα της καρτέλας PDF 00-049-0449 είναι  $d_{100[211]}=2.9070$ . Η πειραματική απόσταση  $d_{100}$  είναι μεγαλύτερη επειδή το υλικό δεν έχει κρυσταλλωθεί καλά και οι διπλανή κορυφή  $d_{56}$  συνεισφέρει διευρύνοντας την κύρια. Ως σημείο αναφοράς λήφθηκε η πειραματική. Για την απλή υποκατάσταση στη θέση Α με αλκαλικές γαίες η κρυσταλλογραφική απόσταση μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος του ιόντος πρόσμιξης και με την ποσότητα υποκατάστασης. Σύμφωνα με τον Shannon [36] η δραστική ιοντική ακτίνα του  $\text{La}^{3+}$  είναι (Α.Σ.: VII 1.1Å, Α.Σ.: IX 1.216Å): έτσι εισάγοντας το μικρότερο  $\text{Ca}^{2+}$  (Α.Σ.: VII 1.06Å, Α.Σ.: IX 1.18Å) η κρυσταλλογραφική απόσταση μειώνεται όπως αναμένεται. Αντιθέτως για το  $\text{Ba}^{2+}$  που η ιοντική του ακτίνα είναι μεγαλύτερη, παρατηρείται αύξηση της κρυσταλλογραφικής απόστασης όσο μεγαλώνει ο βαθμός υποκατάστασης. Αντίστοιχα με την αύξηση της ποσότητας του  $\text{Ca}^{2+}$  παρατηρείται μείωση της απόστασης.

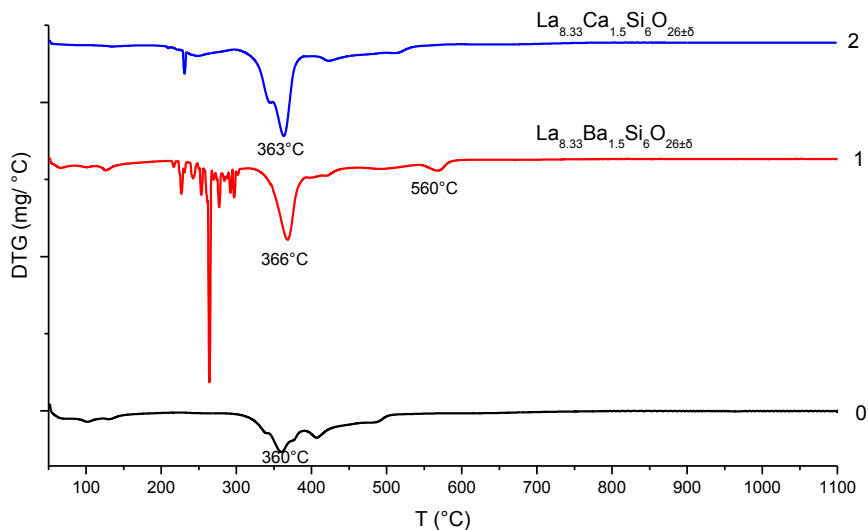
Στα παρακάτω Διαγράμματα φαίνονται οι καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών. Η σύγκριση γίνεται ανάμεσα στα υλικά με ίδια ποσότητα υποκατάστασης αλλά με διαφορετικό ιόν πρόσμιξης.



**Διάγραμμα 3-45** Καμπύλες DTG των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.997 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.997}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$



**Διάγραμμα 3-46** Καμπύλες DTG των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.66 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.66}\text{Ba}_{1.0}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.66}\text{Ca}_{1.0}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$



**Διάγραμμα 3-47** Καμπύλες DTG των υλικών με σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων 8.33 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$

Όσον αφορά την θερμική συμπεριφορά των υλικών παρατηρείται πως για όλες τις υποκατάστασεις είναι παρόμοια με του αρχικού υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  εκτός από την περιοχή όπου εμφανίζεται το πολλαπλό θερμικό φαινόμενο (170-300°C). Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων λόγω της επιπλέον πηγής ιόντων Ba, Ca. Μια άλλη εξήγηση μπορεί να σχετίζεται με τον σχηματισμό της ένωσης  $\text{La}_2\text{O}_3$  και τα αντίστοιχα χημικά φαινόμενα που σχετίζονται με αυτή. Όσον αφορά την υποκατάσταση με Ca, η κύρια απώλεια μάζας (362°C) συμβαίνει σε δύο στάδια ενώ τόσο στο αρχικό υλικό όσο και στην υποκατάσταση με Ba συμβαίνει σε 1. Επίσης για το υλικό  $\text{La}_{8.33}\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  φαίνεται πως οι μεταβολές που συνοδεύονται από απώλεια μάζας ολοκληρώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες

σε σχέση με το  $\text{La}_{8.33}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  υποδεικνύοντας πως η τελική δομή μπορεί να παραληφθεί σε μικρότερες θερμοκρασίες.

Όσον αφορά την απόδοση των σε κεραμικό είναι παρόμοια για όλα τα υλικά με υποκατάσταση στην Α θέση όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα. Είναι όμως μικρότερη από την αντίστοιχη της αρχικής ένωσης ~65%.

**Πίνακας 25** Απόδοση Κεραμικού (%) για τα υποκατεστημένα υλικά στην Α- θέση

Υποκατάσταση	Απόδοση Κεραμικού (%)	
	Ba	Ca
$\gamma=0.5$	46	45
$\gamma=1.0$	52	49
$\gamma=1.5$	47	53

### 3.5.3 Διπλή Υποκατάσταση Α, Β θέσης

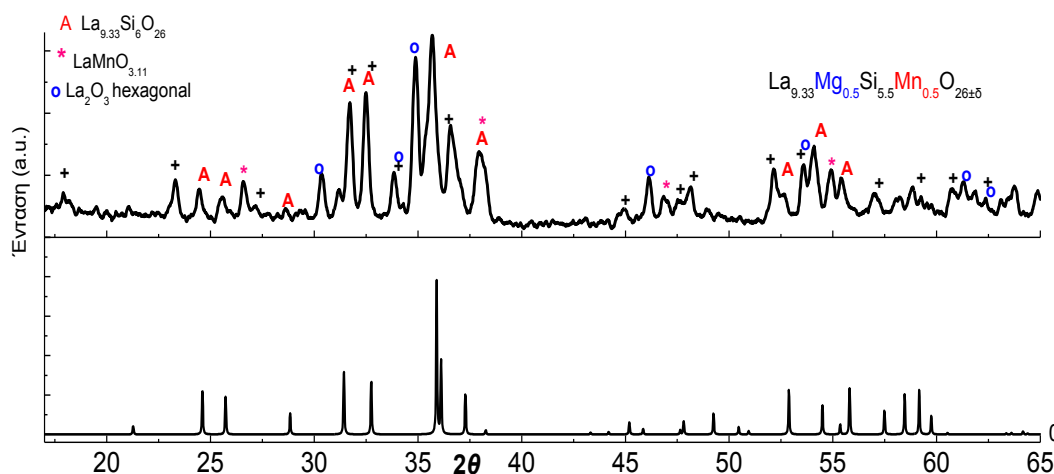
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του  $\text{Mn}^{2+}$  στην δομή και κατά συνέπεια ο ρόλος του στην ιοντική αγωγιμότητα των απατιτικών οξειδίων, επιλέχθηκαν οι συνθέσεις με υποκατάσταση Mn κατά 0.5 στην Β-θέση και οι αλκαλικές γαίες Mg, Ba, Ca με υποκατάσταση 0.5 και 1.

#### 3.5.3.1 Υποκατάσταση Β-θέση με $\text{Mn}=0.5$ , Α-θέση $\text{M}=0.5$

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του  $\text{Mn}^{2+}$  στην δομή και κατά συνέπεια ο ρόλος του στην ιοντική αγωγιμότητα των απατιτικών οξειδίων, επιλέχθηκαν οι συνθέσεις με υποκατάσταση Mn κατά 0.5 στην Β-θέση και οι αλκαλικές γαίες Mg, Ba, Ca με υποκατάσταση 0.5 και 1.

#### Χαρακτηρισμός XRD

Στο Διάγραμμα 3-48 φαίνεται το XRD του υλικού με διπλή υποκατάσταση που παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol-gel.

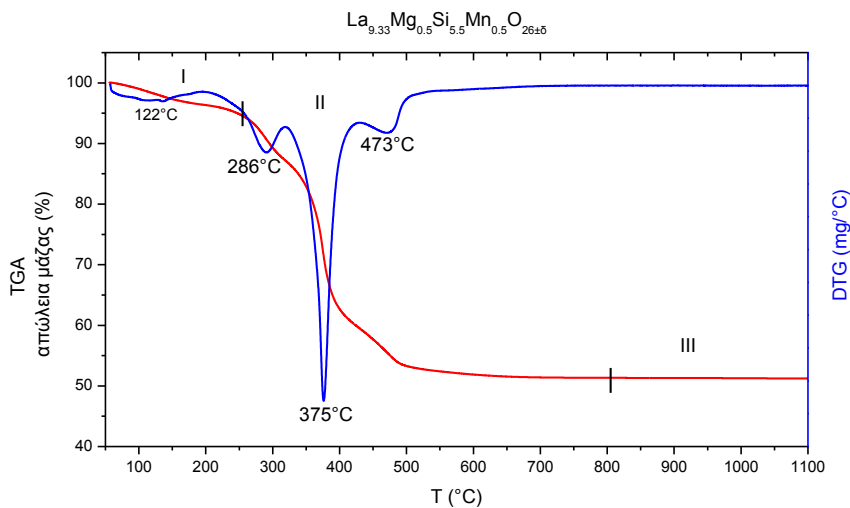


**Διάγραμμα 3-48** XRD του υλικού διπλής υποκατάστασης 0) Θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$  1)  $\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$ . A  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , ○  $\text{La}_2\text{O}_3$ , \*  $\text{LaMnO}_{3,11}$ .

Στο διάγραμμα XRD του υλικού  $\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  παρατηρείται πως η απατιτική φάση διατηρείται και αποτελεί την κύρια κρυσταλλική φάση. Εντοπίζονται και κάποιες δευτερεύουσες φάσεις: η φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$  όπου οι κορυφές της είναι πολύ υψηλής έντασης, σχεδόν ίδιας με της κύριας απατιτικής φάσης, η φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  όπως και στο αρχικό υλικό, η φάση  $\text{LaMnO}_{3,11}$  και κάποια άμορφη πυριτική φάση ( $\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$ ) όπως υποδεικνύεται από την ευρεία καμπύλη μεταξύ 30-40° 2θ. Τα στοιχεία Mn, Mg έχουν την ικανότητα να μπαίνουν και στις δύο θέσεις του απατίτη (αμφιπλευρα στοιχεία) ανάλογα με την αρχική σύσταση [41]. Συνεπώς φαίνεται πως η επιλογή των στοιχείων αυτών για ταυτόχρονη υποκατάσταση δεν ενδείκνυται αφού δρουν ανταγωνιστικά ως προς την Β-θέση, τουλάχιστον για τις μελετούμενες ποσότητες υποκατάστασης.

### Χαρακτηρισμός TGA/DTG

Το Διάγραμμα 3-49 παρουσιάζει την θερμική συμπεριφορά του υλικού διπλής υποκατάστασης  $\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$ .



**Διάγραμμα 3-49** TGA/DTG του υλικού  $\text{La}_{9,33}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$

Το υλικό διπλής υποκατάστασης με Mn=0.5 στην θέση A και Mg=0.5 στην θέση B έχει όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Παρατηρούνται 3 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

I 50-250°C όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~5%

II 251-700°C είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατιτικής φάσης. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 700°C δηλαδή 100°C χαμηλότερα από την αρχική ένωση.

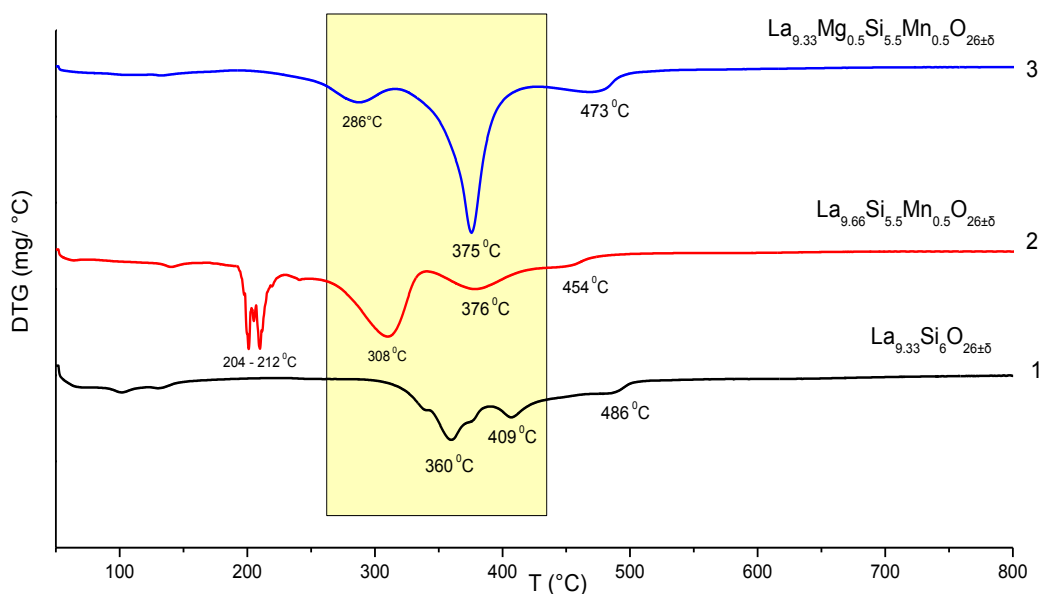
IV 701-1100°C είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,2%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους 0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000°C. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 26):

Πίνακας 26 Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών διπλής υποκατάστασης με Mn=0,5 & Mg

Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος(°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
La <sub>9,33</sub> Mg <sub>0,5</sub> Si <sub>5,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>26±δ</sub>	I	50-250	5	~48	~52
	II	251-800	43		

Στο Διάγραμμα 3-48 φαίνονται οι συγκριτικές καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών με την αντίστοιχη ποσότητα υποκατάστασης σε B, A&B θέση καθώς και του αρχικού υλικού.



Διάγραμμα 3-50 Καμπύλες DTG των υλικών 1) La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26±δ</sub> 2) La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub> 3) La<sub>9,33</sub>Mg<sub>0,5</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub>.

Ανάλογα με το είδος και το στοιχείο της υποκατάστασης τα θερμικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην κάθε περίπτωση είναι διαφορετικά. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 205-300°C για τις απλές υποκαταστάσεις B θέσης παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που συνδέεται πιθανώς με τη διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων. Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται ούτε στο αρχικό υλικό αλλά ούτε και στην διπλή υποκατάσταση A&B.

Επιπλέον, στην περίπτωση της B υποκατάστασης για το La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub>, το πιο έντονο θερμικό φαινόμενο συμβαίνει στους 363°C, στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (μικρότερο όμως εύρος) σε σχέση με το αρχικό υλικό. Δεν παρατηρείται κάποιο άλλο θερμικό φαινόμενο στην συγκεκριμένη περιοχή.

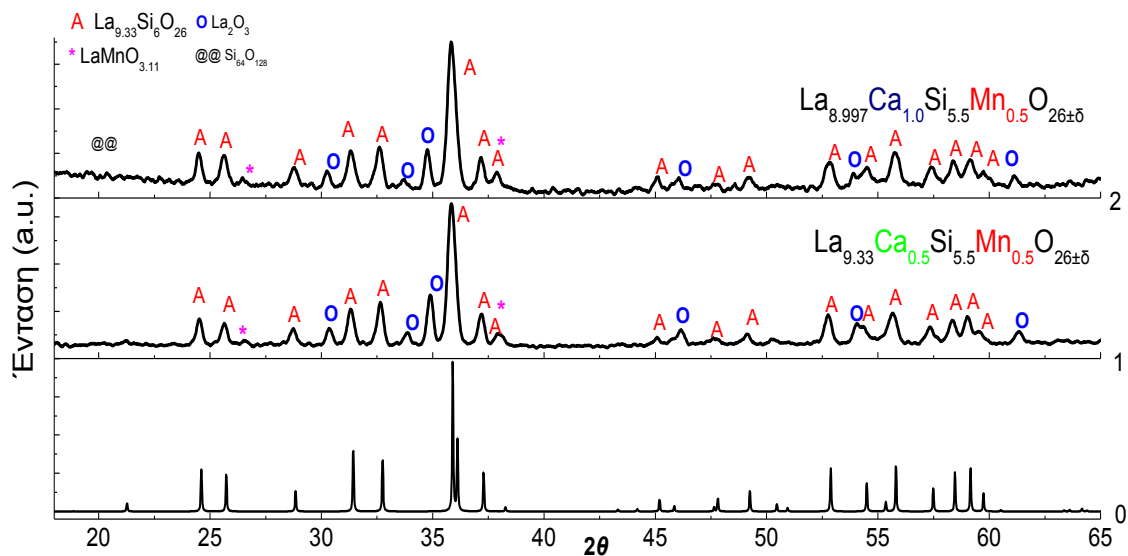
Αντίθετα, στην B- υποκατάσταση για το La<sub>9,66</sub>Si<sub>5,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>26±δ</sub>, ένα έντονο θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια μάζας, πραγματοποιείται στους 308°C. Επίσης παρατηρείται και το αντίστοιχο φαινόμενο με το αρχικό υλικό στους 376°C, το οποίο είναι μετατοπισμένο σε ελαφρά μεγαλύτερη θερμοκρασία αλλά πιο περιορισμένης έντασης.

Όσον αφορά την A&B υποκατάσταση το κύριο θερμικό φαινόμενο αφορά την θερμοκρασία 375°C (σε αντιστοιχία με το αρχικό υλικό) αλλά μετατοπισμένο προς υψηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερη ένταση. Το φαινόμενο που παρατηρείται στους 286°C (σε αντιστοιχία με την υποκατάσταση B θέσης) είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς χαμηλότερη θερμοκρασία και μικρότερης έντασης.

### 3.5.3.2 Υποκατάσταση B-θέση με Mn=0.5, A-θέση Ca=0.5 & 1

#### Χαρακτηρισμός XRD

Στο Διάγραμμα 3-51 φαίνεται το XRD του υλικού με διπλή υποκατάσταση που παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol-gel.

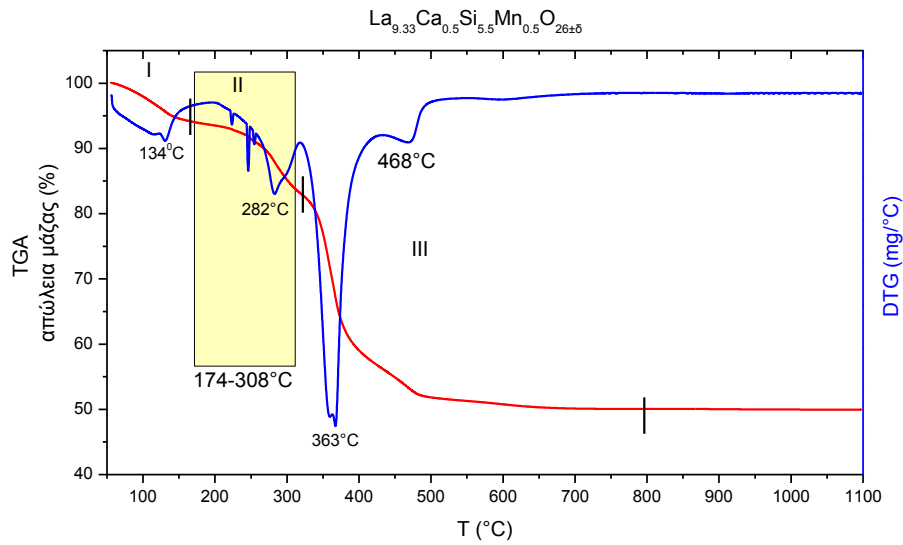


**Διάγραμμα 3-51** Σειρά διπλής υποκατάστασης 0) θεωρητικό διάγραμμα  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  1)  $\text{La}_{9.33}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$  2)  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{1.0}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$ . A  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , \*  $\text{LaMnO}_{3.11}$ , @@  $\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$

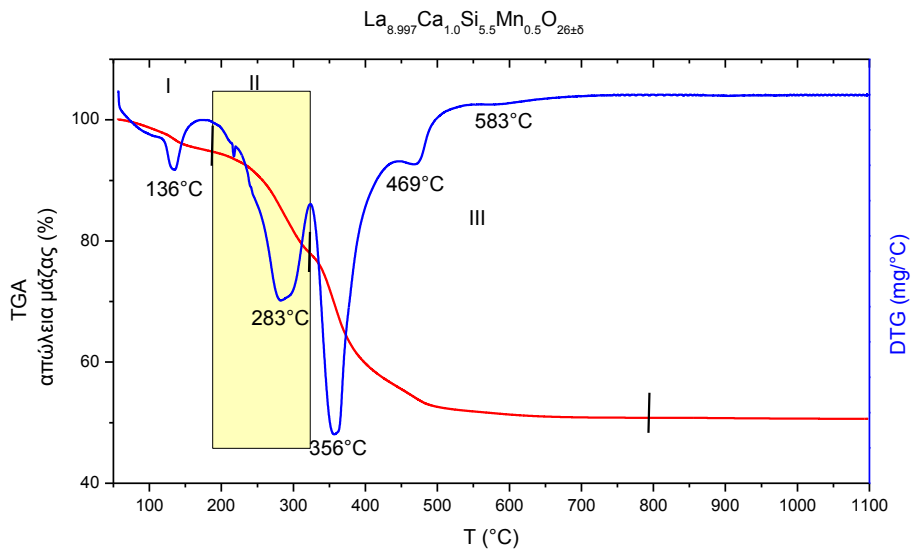
Στην σειρά υποκατάστασης με Mn=0.5 στην B-θέση και Ca=0.5, 1.0, 1.5 στην A-θέση η δομή του απατίτη διατηρείται και προκύπτει  $\text{La}_2\text{O}_3$  όπως συνήθως συμβαίνει μετά την υποκατάσταση στην A-θέση. Για υποκατάσταση με Ca=1 και 1.5 προκύπτει και το άμορφο πυριτικό δίκτυο  $\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$ . Επίσης παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις η φάση  $\text{LaMnO}_{3.11}$ .



Χαρακτηρισμός TGA/DTG



Διάγραμμα 3-52 TGA/DTG  $\text{La}_{9.33}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$



Διάγραμμα 3-53 TGA/DTG  $\text{La}_{8.997}\text{Ca}_{1.0}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$

Τα υποκατεστημένα υλικά έχουν όμοια θερμική συμπεριφορά με την αρχική ένωση  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Παρατηρούνται 4 κύριες θερμοκρασιακές περιοχές:

I / 50-185°C όπου γίνεται η εκρόφηση του νερού και συνοδεύεται με μικρή απώλεια βάρους ~5-6%

II // 186- 320°C μία περιοχή που παρατηρείται ένα θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με απώλεια βάρους ~11-16,6%. Η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στο αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  και πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση των διαφορετικών ενδιάμεσων ενώσεων που έχουν σχηματισθεί αφού υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη συμπλόκων.

III 321-800°C είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν τα κυριότερα φαινόμενα όπως περιγράφηκαν για το  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  καθώς και ο σχηματισμός της απατικής φάσης. Παρατηρείται πως η τελευταία απώλεια μάζας είναι στους 700°C δηλαδή 100°C χαμηλότερα από την αρχική ένωση.

IV 801-1100°C είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας αφού παρατηρείται ελάχιστη απώλεια μάζας ~0,2%.

Κατά την ψύξη παρατηρείται για όλα τα υλικά απώλεια βάρους 0,5% συνεπώς η δομή είναι σταθερή και δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης κάτω από τους 1000°C.

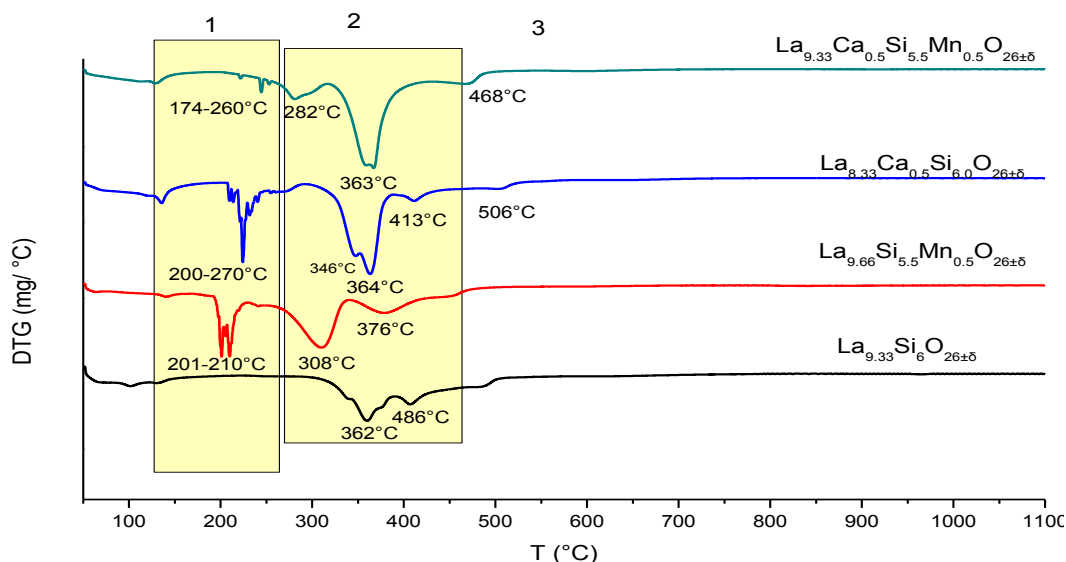
Η μορφή της καμπύλης DTG δεν διαφοροποιείται για τα υλικά  $\text{La}_{9,33}\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{8,997}\text{Ca}_{1,0}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  εκτός από μία μικρή μετατόπιση της κορυφής του κύριου θερμικού φαινομένου. Δηλαδή η ποσότητα υποκατάστασης στην Α-θέση για το Ca δεν επηρεάζει την θερμική συμπεριφορά του υλικού. Η απόδοση σε κεραμικό για τα δύο υλικά είναι ~50%.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 27):

**Πίνακας 27** Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών διπλής υποκατάστασης με Mn=0.5 & Ca

Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος(°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
$\text{La}_{9,33}\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-160	5,8	~50	~50
	II	161-320	11,5		
	III	321-800	32,7		
	IV	801-1100	0,2		
$\text{La}_{8,997}\text{Ca}_{1,0}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-185	5,3	~50	~50
	II	186-318	16,6		
	III	319-800	27,3		
	IV	801-1100	0,2		

Στην συνέχεια συγκρίνονται οι καμπύλες DTG των υλικών  $\text{La}_{9,33}\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{8,997}\text{Ca}_{1,0}\text{Si}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{26\pm\delta}$  σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές υποκαταστάσεις και το αρχικό υλικό  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

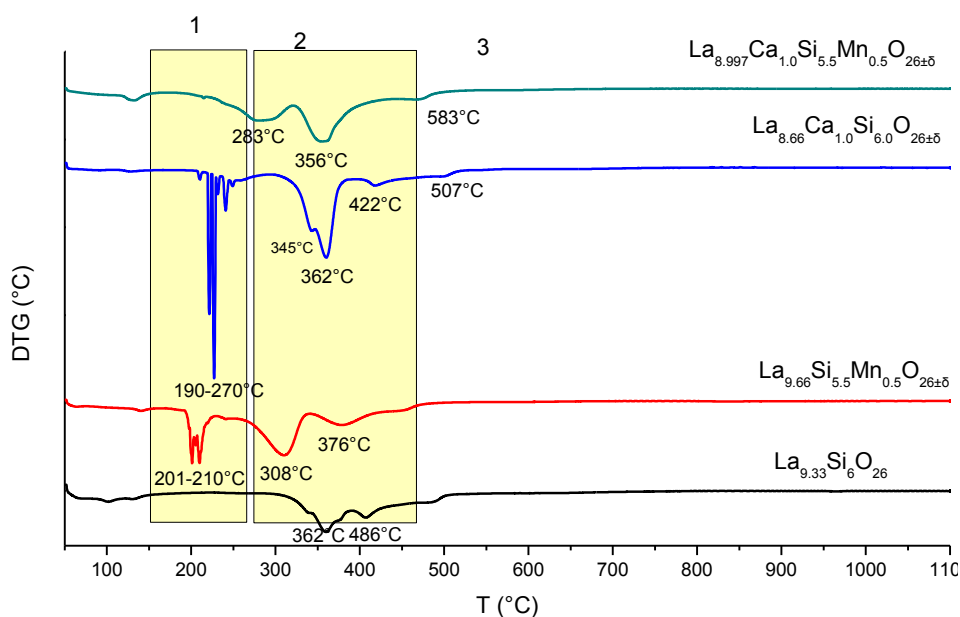


**Διάγραμμα 3-54** Σύγκριση καμπυλών DTG των υλικών διπλής υποκατάστασης με Mn, Ca=0.5 ως προς θέση υποκατάστασης

Περιοχή 1: Στην περιοχή αυτή, τόσο για την υποκατάσταση A θέσης όσο και για την B-θέσης παρατηρείται ένα πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που απουσιάζει για την διπλή υποκατάσταση A και B θέσης.

Περιοχή 2: Για την B υποκατάσταση με Mn=0.5 παρατηρείται έντονο θερμικό φαινόμενο στους 308°C, για την A υποκατάσταση με Ca=0.5 ένα διαφορετικό θερμικό φαινόμενο στους 364°C και για την A&B υποκατάσταση (Mn=0.5, Ca=0.5) παρατηρούνται και τα δύο στους 282°C και 363°C αντίστοιχα.

Περιοχή 3: Σε όλες τις περιπτώσεις στους 700°C έχουν ολοκληρωθεί όλα τα θερμικά φαινόμενα.

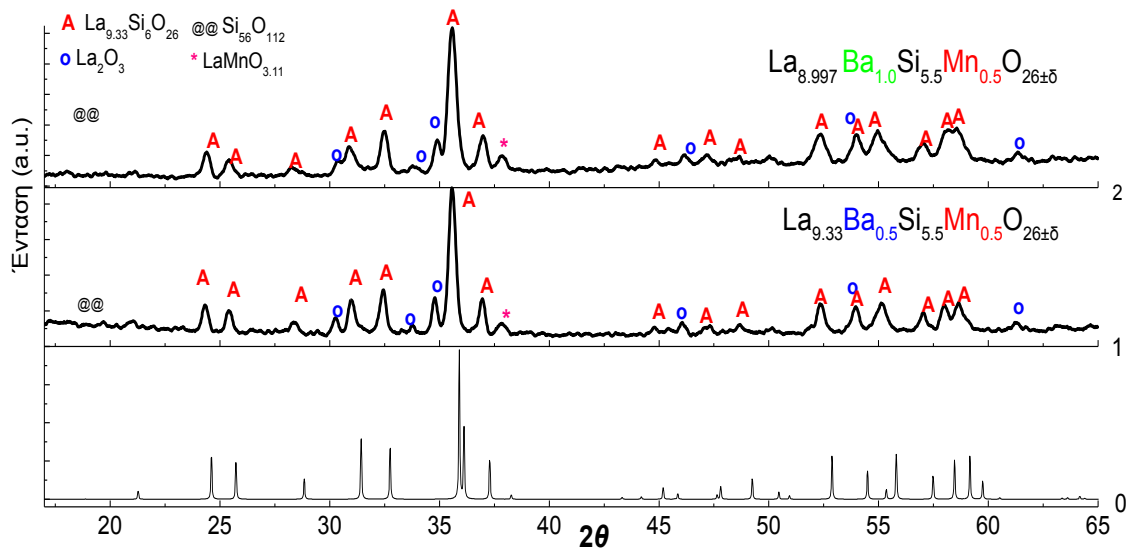


**Διάγραμμα 3-55** Σύγκριση καμπυλών DTG των υλικών διπλής υποκατάστασης με Mn=0.5, Ca=1.0 ως προς θέση υποκατάστασης

Για τα υλικά διπλής υποκατάστασης με Mn=0.5 και Ca=1.0 σε σχέση με τα αντίστοιχα της απλής υποκατάστασης παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά για τις 3 περιοχές (1,2,3) με τα αντίστοιχα Mn=0.5 Ca=0.5.

### 3.5.3.3 Υποκατάσταση Β-θέση με Mn=0.5, Α-θέση Ba=0.5 & 1

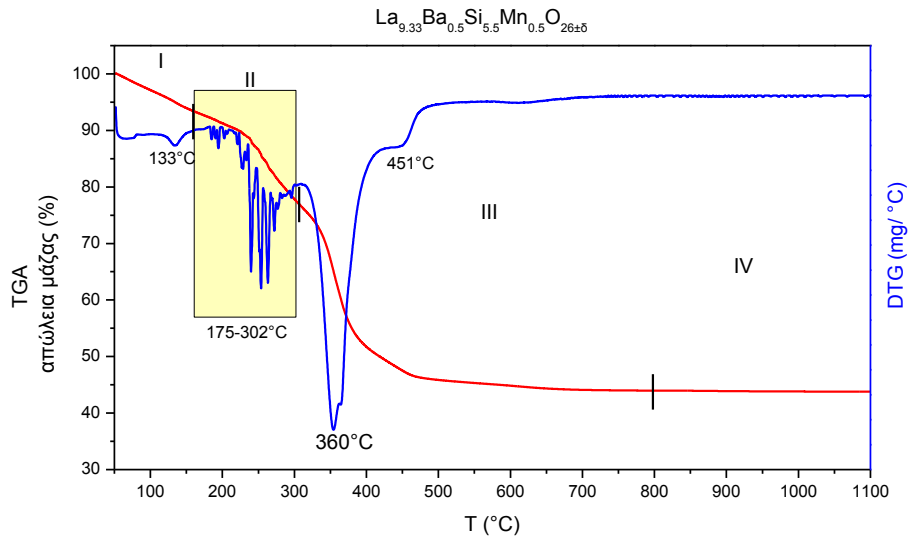
#### Χαρακτηρισμός XRD



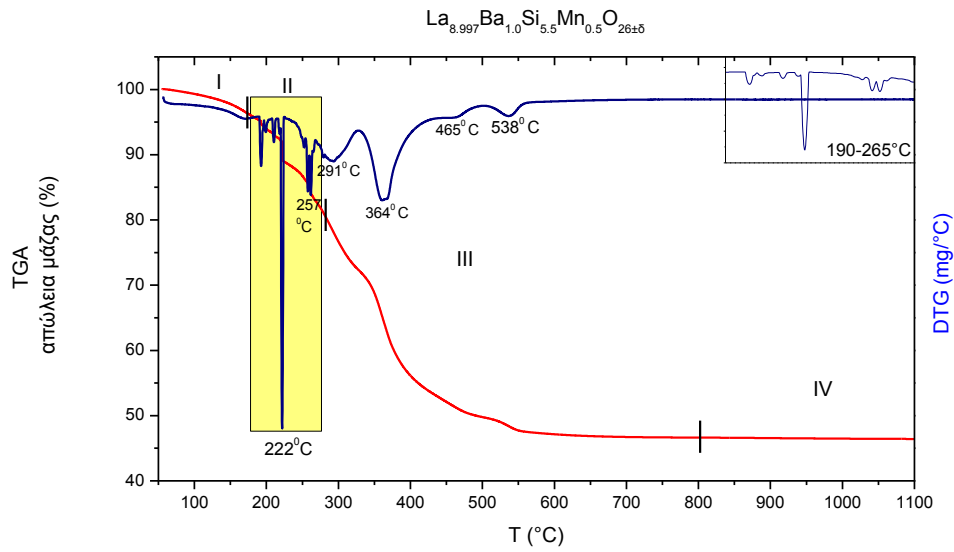
**Διάγραμμα 3-56** Σειρά διπλής υποκατάστασης με Ba<sup>2+</sup> 0) θεωρητικό διάγραμμα La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> 1) La<sub>9.33</sub>Ba<sub>0.5</sub>Si<sub>5.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>26±δ</sub> 2) La<sub>8.997</sub>Ba<sub>1.0</sub>Si<sub>5.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>26±δ</sub>. A La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, ο La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \* LaMnO<sub>3.11</sub>, @@ Si<sub>56</sub>O<sub>112</sub> (PDF 50-1703)

Στο Διάγραμμα 3-56 φαίνονται τα XRD για τα υλικά με διπλές υποκαταστάσεις με Mn=0.5, Ba=0.5,1. Φαίνεται πως η δομή του απατίτη διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις και η μέθοδος sol-gel δίνει πολύ καλή ομοιογένεια ακόμα και για τα σύνθετα αυτά συστήματα. Η δομή του απατίτη διατηρείται όπως και στην μονή υποκατάσταση. Παρατηρούνται επίσης οι φάσεις La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3.11</sub> καθώς και η άμορφη πυριτική Si<sub>56</sub>O<sub>112</sub>.

**Χαρακτηρισμός TGA/DTG**



**Διάγραμμα 3-57** Καμπύλες TGA/DTG του υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$

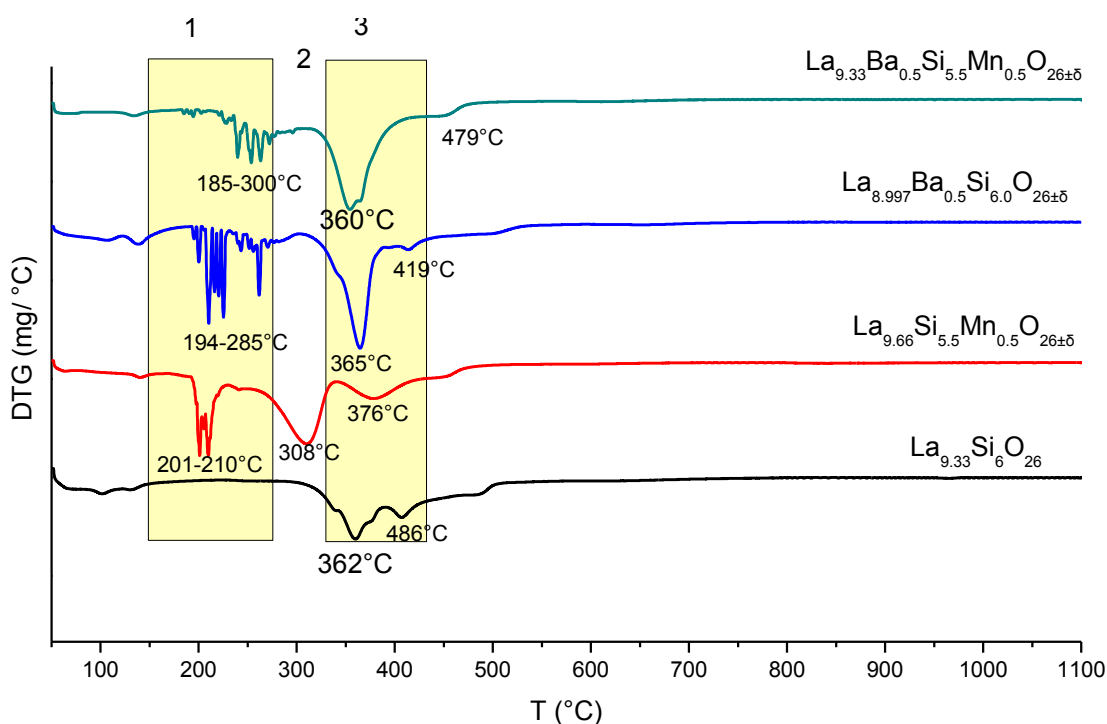


**Διάγραμμα 3-58** Καμπύλες TGA/DTG του υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{1.0}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$

Πίνακας 28 Στάδια απώλειας βάρους των πρόδρομων υλικών διπλής υποκατάστασης με Mn=0.5 & Ba

Υλικό	Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Θερμοκρασιακό Εύρος(°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικού (%)
$\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-155	6,5	~56	~44
	II	156-307	16,2		
	III	308-800	33,3		
$\text{La}_{8.997}\text{Ba}_{1.0}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$	I	50-167	3	~54	~46
	II	168-284	17		
	III	285-800	33,7		

Στο Διάγραμμα 3-59 γίνεται η σύγκριση των υλικών διπλής υποκατάστασης του υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$  με τα αντίστοιχα υλικά με απλή υποκατάσταση στην Α (Ba=0.5) και Β-θέση (Mn=0.5) καθώς και με το αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

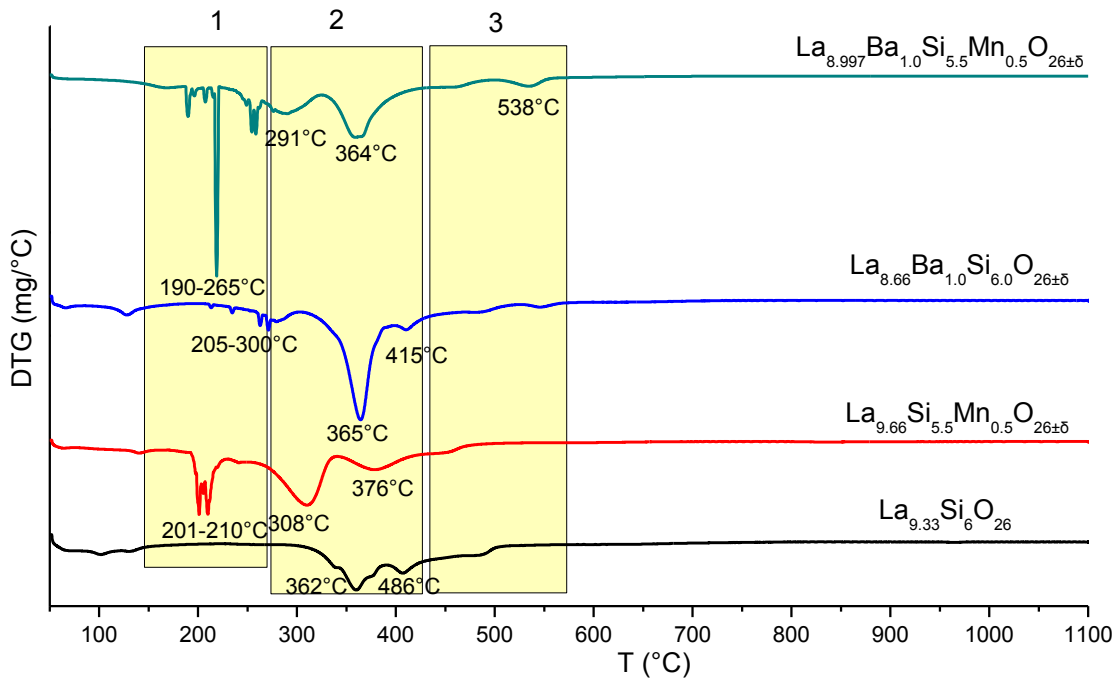


Διάγραμμα 3-59 Καμπύλες DTG των υλικών υποκατεστημένων με Ba=0.5 στην Α θέση, Mn=0.5 στην Β-θέση και το υλικό διπλής υποκατάστασης με τα δύο στοιχεία. Γίνεται σύγκριση και με το αρχικό υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Περιοχή 1: Παρατηρείται το πολλαπλό θερμικό φαινόμενο για όλες τις υποκαταστάσεις αν και για την περίπτωση της διπλής υποκατάστασης Α&Β θέσης είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Περιοχή 2: Για την διπλή υποκατάσταση A&B θέσης δεν παρατηρείται το θερμικό φαινόμενο που υπάρχει για την απλή υποκατάσταση B θέσης με Mn=0.5 αλλά μόνο το κύριο θερμικό φαινόμενο στους 360°C που είναι χαρακτηριστικό του αρχικού υλικού και της υποκατάστασης της A-θέσης.

Περιοχή 3: Όλα τα θερμικά φαινόμενα που συνοδεύονται από απώλεια μάζας έχουν ολοκληρωθεί μέχρι τους 700°C.



**Διάγραμμα 3-60** Καμπύλες DTG των υλικών υποκατεστημένων με Ba=1 στην A θέση, Mn=0.5 στην B-θέση και το υλικό διπλής υποκατάστασης με τα δύο στοιχεία. Γίνεται σύγκριση και με το αρχικό υλικό  $La_{9.33}Si_6O_{26}$

Περιοχή 1: Το πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που είναι χαρακτηριστικό των υποκατεστημένων υλικών παρατηρείται και στην περίπτωση της διπλής υποκατάστασης με την μεγαλύτερη ποσότητα Ba=1, αλλά διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με το αντίστοιχο θερμικό φαινόμενο για μικρότερη ποσότητα υποκατάστασης (Ba=0.5). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση απλής υποκατάστασης με Ba=1, το φαινόμενο δεν υπάρχει αλλά η έντασή του είναι πολύ μικρότερη.

Περιοχή 2: Στην περιοχή αυτή εντοπίζονται 2 θερμικά φαινόμενα για το υλικό  $La_{8.997}BaSi_{5.5}Mn_{0.5}O_{26\pm\delta}$  στους 291°C και 364°C. Το πρώτο θερμικό φαινόμενο είναι χαρακτηριστικό της απλής υποκατάστασης B θέσης με Mn και απουσιάζει από το αρχικό υλικό και την υποκατάσταση A-θέσης με Ba=1. Το δεύτερο παρατηρείται σε όλα τα υλικά αλλά είναι πιο έντονο για το υλικό  $La_{8.66}BaSi_6O_{26\pm\delta}$  (υποκατάσταση A-θέσης). Στην περίπτωση της υποκατάστασης A&B θέσης.

Περιοχή 3: Εντοπίζεται ένα επιπλέον θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με μικρή απώλεια μάζας στους 538°C που δεν παρατηρείται σε κανένα άλλο από τα συγκρινόμενα υλικά. Όλα τα θερμικά φαινόμενα που συνοδεύονται με απώλεια μάζας έχουν ολοκληρωθεί από τους 700°C

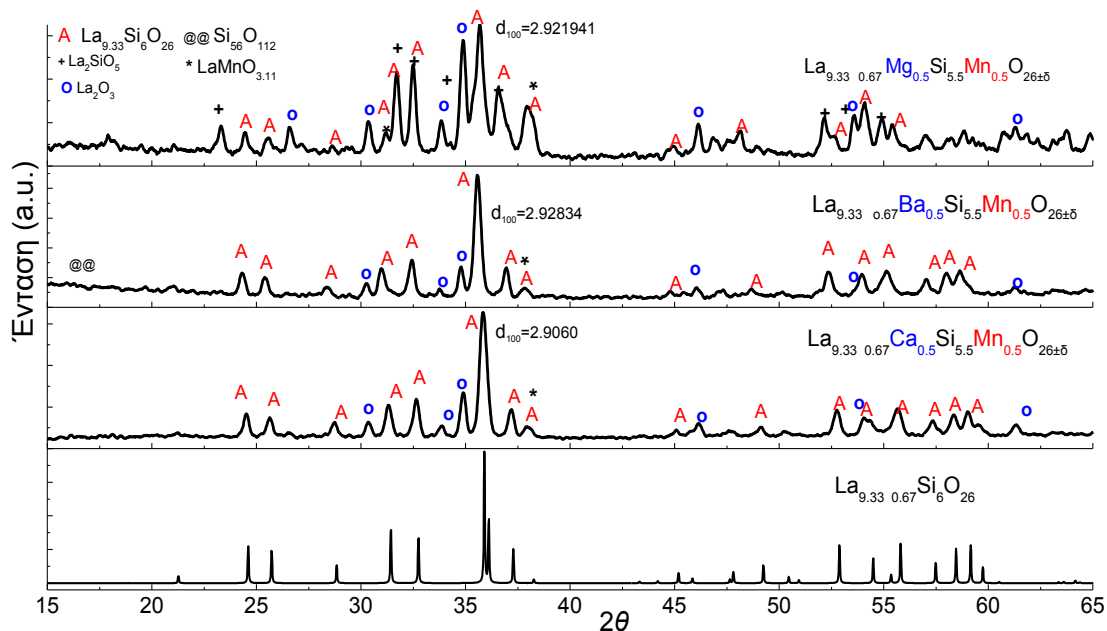
Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 3-59 & Διάγραμμα 3-60 η ποσότητα υποκατάστασης του Ba στην διπλή υποκατάσταση A&B θέσης, φαίνεται να επηρεάζει την πορεία σύνθεσης του τελικού

προϊόντος. Για μικρή υποκατάσταση Ba=0.5 απουσιάζει το θερμικό φαινόμενο που παρατηρείται στην απλή υποκατάσταση B θέσης (Mn=0.5) και κυριαρχεί αυτό της A θέσης απλής υποκατάστασης A θέσης. Αντίθετα, για μεγαλύτερη υποκατάσταση η πορεία σύνθεσης περιέχει θερμικά φαινόμενα και A και B θέσης και είναι παρόμοια με εκείνη της διπλής υποκατάστασης με Ca (ανεξάρτητα από ποσότητα υποκατάστασης).

### 3.5.4 Σύγκριση Διπλής υποκατάστασης στην B-θέση με Mn=0.5 & A-θέση με Ca,Ba

Στην παράγραφο αυτή γίνεται η σύγκριση των υλικών διπλής υποκατάστασης με ίδια ποσότητα υποκατάστασης ως προς το στοιχείο πρόσμιξης. Περιγράφονται οι κρυσταλλικές φάσεις που προκύπτουν καθώς και οι διαφορές τους στην θερμική συμπεριφορά.

#### Χαρακτηρισμός XRD

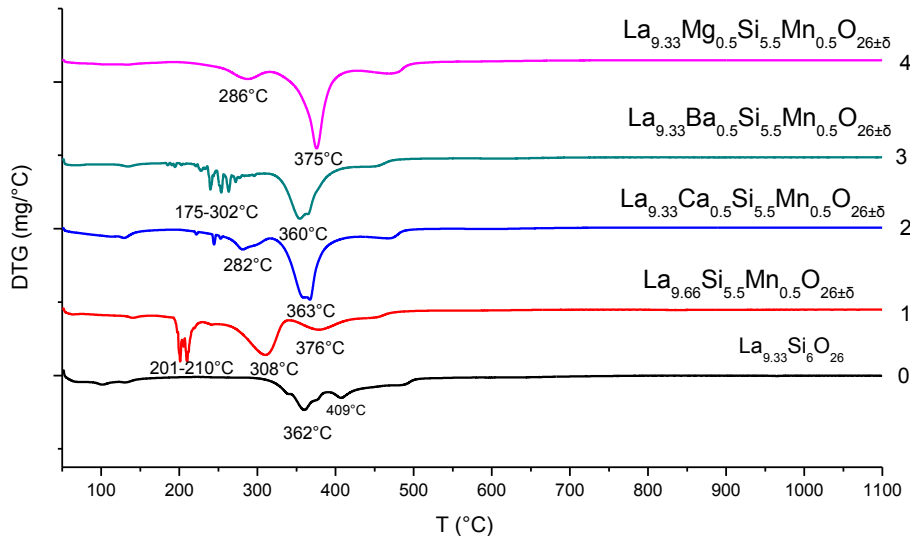


**Διάγραμμα 3-61** Υποκατάσταση στις A και B-θέσεις της ένωσης  $\text{La}_{9.33} \text{Si}_6 \text{O}_{26}$  σε σταθερή στοιχειομετρία κατιόντων  $\text{La}=9.33$  με  $\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}=0.5$

Όπως φαίνεται από τα XRD του παραπάνω διαγράμματος και όπως έχει περιγραφεί στις προηγούμενες παραγράφους η απατιτική δομή διατηρείται για όλες τις ποσότητες υποκατάστασης και για όλα τα στοιχεία πρόσμιξης. Για το  $\text{Ca}^{2+}$  παρατηρούνται οι δευτερεύουσες φάσεις  $\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{LaMnO}_{3.11}$ . Για το  $\text{Ba}^{2+}$  εκτός από αυτές υπάρχει και η άμορφη πυριτική φάση  $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$  που πιθανώς να οφείλεται στην ικανότητα του Ba να σχηματίζει δυσδιάλυτα άλατα. Στην περίπτωση του Mg ανιχνεύονται οι ίδιες δευτερεύουσες φάσεις ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaMnO}_{3.11}$ ) και οι κορυφές τους είναι μεγαλύτερης έντασης σε σχέση με τα άλλα δύο στοιχεία. Υπάρχει ακόμη και η επιπλέον δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Έτσι φαίνεται πως το Mg και το Mn δεν είναι καλή επιλογή για ταυτόχρονη υποκατάσταση στην ποσότητα 0.5. Η φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  δεν επηρεάζει τις μηχανικές αντοχές



και ίσως να μην επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό και την αγωγιμότητα του υλικού. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως το  $\text{La}_2\text{O}_3$  δεν είναι επιθυμητή φάση αφού προσροφά υγρασία και μειώνει τις αντοχές του υλικού.

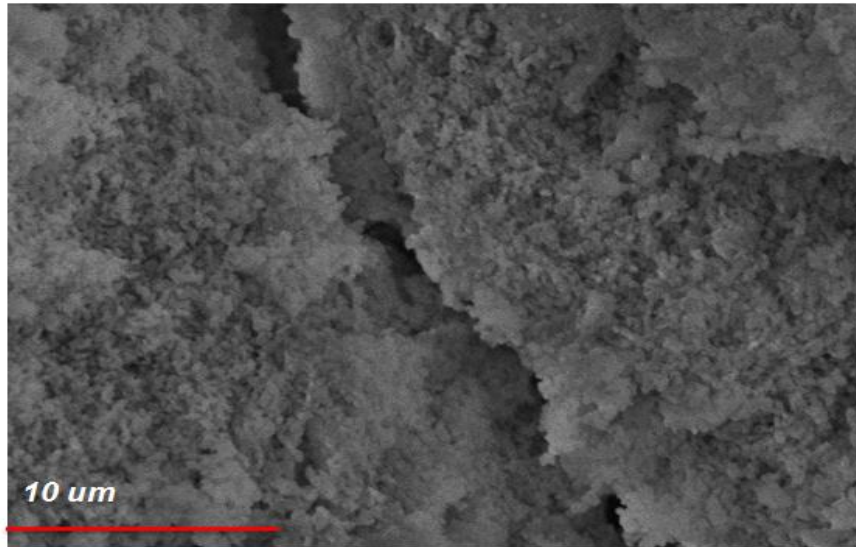


**Διάγραμμα 3-62** Καμπύλες DTG των υλικών διπλής υποκατάστασης. Γίνεται η σύγκριση σε ίδια ποσότητα υποκατάστασης για τα διαφορετικά στοιχεία στην Α-θέση Ca, Ba, Mg=0.5

Συγκρίνοντας τις καμπύλες DTG των υποκατεστημένων υλικών φαίνεται πως η προσθήκη του κάθε στοιχείου υποκατάστασης στην συγκεκριμένη ποσότητα επιδρά διαφορετικά την πορεία σύνθεσης του τελικού προϊόντος. Στην περιοχή 1 το πολλαπλό θερμικό φαινόμενο που παρατηρείται στα περισσότερα υποκατεστημένα υλικά στην θερμοκρασιακή περιοχή 170-300°C είναι έντονο για το υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$ , εμφανές αλλά μικρότερης έντασης για το υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$ , ενώ δεν παρατηρείται καθόλου για το υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$ . Αντίστοιχα στην περιοχή 2 το θερμικό φαινόμενο στους ~285°C παρατηρείται με παρόμοια ένταση για τα υλικά  $\text{La}_{9.33}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$  και  $\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$  ενώ δεν ανιχνεύεται για το υλικό  $\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26\pm\delta}$ , ούτε στο αρχικό  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Τέλος στην περιοχή 3 πραγματοποιείται το θερμικό φαινόμενο που συνοδεύεται με την κύρια απώλεια μάζας. Η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο είναι παρόμοια για τα 3 υποκατεστημένα υλικά με του αρχικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , όμως για τα υποκατεστημένα υλικά η απώλεια μάζας φαίνεται να είναι πιο απότομη. Σε όλες τις περιπτώσεις τα θερμικά φαινόμενα έχουν ολοκληρωθεί μέχρι τους 800°C.

### 3.6 Μελέτη μικροδομής με SEM

Η μελέτη της μικροδομής του υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  πραγματοποιήθηκε με SEM.



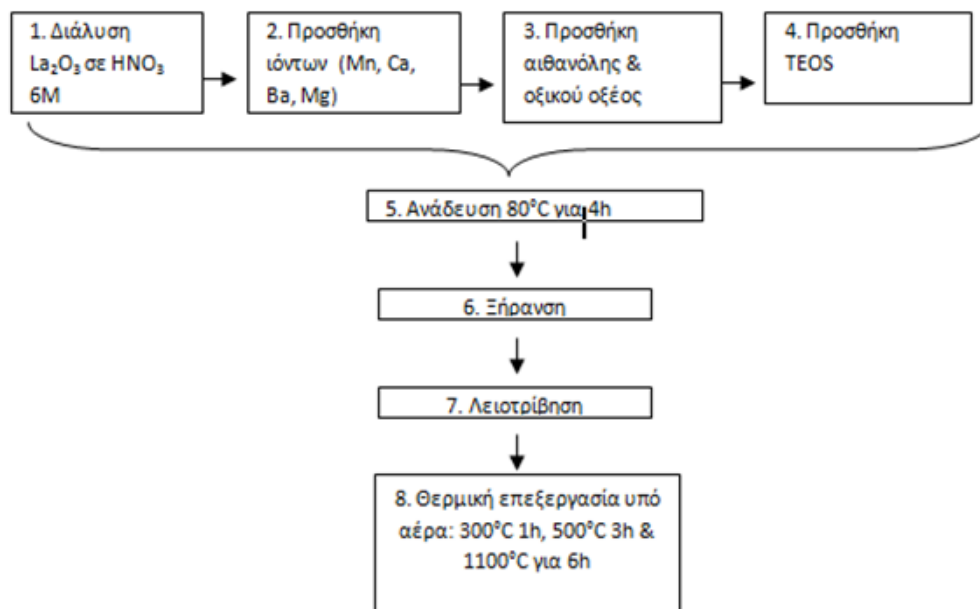
**Εικόνα 45** Φωτογραφία SEM του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  που παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol gel μετά από έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$

Στην Εικόνα 45 φαίνεται η φωτογραφία SEM του υλικού που παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol gel μετά από μορφοποίηση και έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$  για 1ώρα. Η μεγέθυνση είναι  $\times 1000$ . Μελετώντας την μικροδομή παρατηρείται πως έχει επιτευχθεί η κοκκομετρία σε νανοκλίμακα και η δομή είναι ομοιόμορφη. Το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να είναι μικρότερο του  $1\ \mu\text{m}$  με σφαιρικό σχήμα. Παρατηρούνται κάποια συσσωματώματα.

## 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παραπάνω μελέτη προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Είναι δυνατόν να ληφθούν απατιτικές δομές χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel, ακόμα και για υποκαταστάσεις A, B και A,B θέσης.
- ✓ Πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της μεθόδου για τη σύνθεση του αρχικού απατιτικού υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , με τη μέθοδο μεταβολής ενός παράγοντα τη φορά. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν : η σειρά των αντιδραστηρίων, η θερμική κατεργασία της πρώτης ύλης, ο χρόνος ανάμειξης του sol και τέλος, το προφίλ θερμικής κατεργασίας του πρόδρομου υλικού. Από την μελέτη προέκυψε ότι η βέλτιστη διαδικασία σύνθεσης είναι αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 46:



**Εικόνα 46** Πορεία σύνθεσης απατιτών με την μέθοδο sol-gel

- ✓ Σύνθεση του αρχικού απατιτικού υλικού  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  πραγματοποιήθηκε και με τη μέθοδο Pechini (τροποποιημένη sol-gel). Και με τη μέθοδο αυτή λαμβάνεται η απατιτική φάση, ενώ τα αποτελέσματα των συνθέσεων ήταν παρόμοια με αυτά της sol-gel.
- ✓ Κατά την παρασκευή του  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  με την μέθοδο της μηχανοχημικής ενεργοποίησης προκύπτει η ζητούμενη απατιτική φάση μετά όμως από έψηση στους  $1100^\circ\text{C}$ . Η εισαγωγή Fe από τον μύλο έχει ως αποτέλεσμα και την δημιουργία της δευτερεύουσας φάσης  $\text{LaFeO}_3$ . Άρα η μέθοδος με τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν δεν ενδείκνυται για την σύνθεση καθαρών και μονοφασικών απατιτών.
- ✓ Με καμία από τις μεθόδους σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκαν δεν προέκυψε μονοφασικός απατίτης. Σε όλες τις περιπτώσεις συνυπήρχε και η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

- ✓ Πραγματοποιήθηκε επίσης και μία σειρά συνθέσεων με υποκαταστάσεις, χρησιμοποιώντας την βελτιστοποιημένη πορεία σύνθεσης sol-gel. Τα υλικά είχαν γενικό τύπο  $La_{10-x}A_xSi_6-yB_yO_{26\pm\delta}$ , όπου  $A=Ba, Ca$  και  $B=Mn, Mg$  όπου  $A: Ba, Ca$  και  $B: Mn, Mg$ . Για όλες τις υποκαταστάσεις προέκυψε η ζητούμενη απατιτική δομή, αλλά και πάλι συνυπήρχε με δευτερεύουσες φάσεις.
- ✓ Με υποκατάσταση Mn στην θέση B για ποσότητα μεγαλύτερη από 0.25 προκύπτει η περοβσκιτική φάση  $LaMnO_{3.11}$  υποδεικνύοντας παράλληλα την αλλαγή οξειδωτικής κατάστασης του Mn.
- ✓ Η υποκατάσταση με Mg δείχνει πως εβρισκόμενο σε μικρή ποσότητα το Mg υποκαθιστά το Si ενώ σε μεγαλύτερη το La
- ✓ Η υποκατάσταση του La (A-θέση) με αλκαλικές γαίες Ca, Ba είναι εφικτή για όλες τις ποσότητες και μεταβάλλει την κρυσταλλογραφική απόσταση του [2 1 1] με τρόπο ανάλογο με το μέγεθος του ιόντος πρόσμιξης και την ποσότητα υποκατάστασης.
- ✓ Στην θέση A μπορεί να φιλοξενηθούν μεγαλύτερες ποσότητες στοιχείων σε σχέση με την θέση B ακόμα και από το Ba έχει την μεγαλύτερη δραστική ιοντική ακτίνα από όλα τα στοιχεία πρόσμιξης που μελετήθηκαν. Η απατιτική δομή διατηρείται σε κάθε περίπτωση.
- ✓ Η υποκατάσταση με Mg κατά 0.5 και με Mn κατά 0.5 δεν είναι καλή επιλογή για τις ενώσεις διπλής υποκατάστασης γιατί τα στοιχεία αυτά φαίνονται να δρουν ανταγωνιστικά ως προς την B θέση όπως προκύπτει από τα XRD.
- ✓ Η θερμική συμπεριφορά του αρχικού υλικού δείχνει ότι η απώλεια μάζας γίνεται σε 3 κύρια στάδια. Το 1<sup>ο</sup> σχετίζεται με την εκρόφηση του νερού και των διαλυτών, το 2<sup>ο</sup> που περιλαμβάνει και την κύρια απώλεια μάζας σχετίζεται με τις αντιδράσεις σχηματισμού και αποικοδόμησης ενδιάμεσων ενώσεων, ενώ το 3<sup>ο</sup> στάδιο είναι η περιοχή θερμικής σταθερότητας όπου δεν παρατηρούνται μεταβολές στις καμπύλες DTG που να συνοδεύονται με απώλεια μάζας και σχετίζονται με την αναδιάταξη των ήδη σχηματισμένων κρυσταλλικών δομών. Κατά την ψύξη δεν παρατηρείται μεταβολή μάζας.
- ✓ Όσον αφορά την θερμική συμπεριφορά των υλικών με υποκατάσταση B-θέσης με Mn, Mg=0.5 τα θερμικά φαινόμενα ολοκληρώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το αρχικό υλικό. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα υλικά με υποκατάσταση στην A-θέση. Σε όλα σχεδόν τα υποκατεστημένα υλικά παρατηρείται ένα έντονο πολλαπλό θερμικό φαινόμενο στην θερμοκρασιακή περιοχή 170-300°C.
- ✓ Στα υλικά διπλής υποκατάστασης φαίνεται ότι η πορεία με την οποία λαμβάνεται το τελικό προϊόν εξαρτάται από το είδος του ιόντος υποκατάστασης. Στην περίπτωση του Ba η ποσότητα υποκατάστασης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο για την ακολουθούμενη πορεία σύνθεσης.

#### 4.1 Μελλοντικές Προοπτικές

Θα μπορούσε να διερευνηθεί η επίδραση υψηλότερων θερμοκρασιών έψησης στην δομή των τελικών προϊόντων. Επιπλέον η ανάλυση Rietveld και FT-IR θα μπορούσαν να δώσουν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την δομή και πως αυτή επηρεάζεται από τις υποκαταστάσεις. Θα μπορούσαν επίσης να διερευνηθούν περισσότερο οι μέθοδοι σύνθεσης με Pechini και μηχανοχημικής ενεργοποίησης ως εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης. Σκόπιμο είναι να μελετηθεί και η ιοντική αγωγιμότητα των υλικών αφού είναι πιθανό να είναι αρκετά μεγάλη και να μην επηρεάζεται από την παρουσία δευτερευουσών φάσεων και κυρίως από την  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Επίσης να μελετηθεί η υποκατάσταση με μικρότερες ποσότητες ιόντων έτσι ώστε να μην προκύπτει η δευτερεύουσα φάση  $\text{La}_2\text{O}_3$  που επιδρά αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού λόγω της έντονα υγροσκοπικής του φύσης.

## 5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 5.1 Α- Τεχνικές Χαρακτηρισμού

#### 5.1.1 Τεχνικές Χαρακτηρισμού με Ακτίνες -X (XRD)

Οι Ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν από τον W.C. Röntgen το 1895 και βρήκαν πολλές σημαντικές εφαρμογές. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X χρησιμοποιεί την δυϊδική φύση των ακτίνων-X για να βρίσκει πληροφορίες σχετικά με την δομή των κρυσταλλικών υλικών.

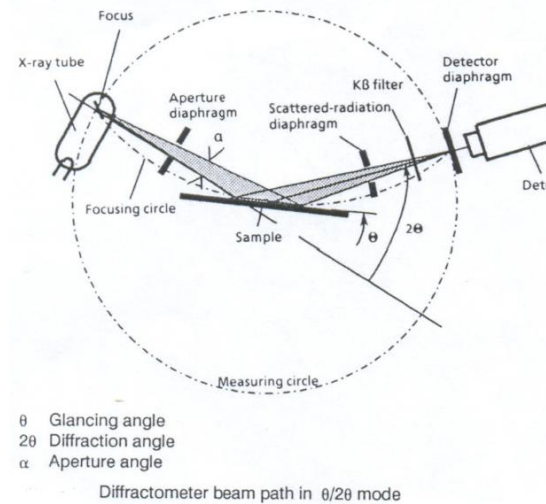
Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X για το χαρακτηρισμό κόνεων. Η τεχνική αναφέρεται και ως περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction) ή περίθλαση κόνεων με ακτίνες-X (X-Ray Powder Diffraction). Για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιείται η συντομογραφία XRD.

##### 5.1.1.1 Εφαρμογές της Περίθλασης κόνεων με την μέθοδο των Ακτίνων-X

Η περίθλαση ακτίνων-X δειγμάτων σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

### 5.1.1.2 Περιγραφή της συσκευής

Στην Εικόνα 47 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα του περιθλασίμετρου Diffract 500 της Siemens που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 47 Σχηματική αναπαράσταση συσκευής XRD

Φαίνονται όλα τα βασικά στοιχεία του περιθλασίμετρου που βασίζεται στον νόμο των Bragg-Brentano:

Η πηγή ακτίνων-X

Το επίπεδο δοκίμιο (δειγματοφορέας- sample)

Το κυκλικό γωνιόμετρο (measuring circle), το οποίο παραμένει σταθερό κατά την ανάλυση.

Η πηγή ακτίνων-X, ο δειγματοφορέας και η λαμβανόμενη σχισμή βρίσκονται στο τόξο του κύκλου εστίασης. Σε αντίθεση με τον κύκλο του γωνιομέτρου που παραμένει σταθερός, η ακτίνα του κύκλου εστίασης μεταβάλλεται από  $\theta-2\theta$ , με την ακτίνα να μειώνεται όσο αυξάνει η  $\theta$ .

Η αρχική γωνία  $\theta$  καθορίζεται ως η γωνία ανάμεσα στην αρχική δέσμη προσπίπτουσας ακτινοβολίας και το δειγματοφορέα, ενώ η  $2\theta$  ορίζεται ως η γωνία ανάμεσα στην αρχική δέσμη προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την διαθλασμένη δέσμη ακτινοβολία (diffracted beams). Ο ανιχνευτής κινείται (περιστρέφεται) με τον διπλάσιο γωνιακό ρυθμό από το δείγμα, έτσι ώστε να διατηρείται η γεωμετρία  $\theta-2\theta$

Στην πλευρά της διαθλασμένης δέσμης ακτινοβολίας τοποθετείται φίλτρο, για να αφαιρέσει όλη την ακτινοβολία (εκτός από την επιθυμητή  $K\alpha$ ) από την διαθλασμένη ακτινοβολία προτού διέλθει στον ανιχνευτή.

Μια σχισμή (aperture diaphragm) στην πλευρά της αρχικής δέσμης της προσπίπτουσας δέσμης ακτινοβολίας χρησιμοποιείται για να κάνει πιο στενή τη δέσμη ακτινοβολίας, έτσι ώστε η τελευταία να περιοριστεί στην επιφάνεια του δοκίμιου.

Ο ανιχνευτής στο συγκεκριμένο σύστημα περιλαμβάνει επίσης ένα γραφικό μονοχρωμάτορα προσαρτημένο στον λαμπυρίζοντα ανιχνευτή (εκτός της φωτό, πάνω δεξιά), ο οποίος απαλλάσσει από την ανάγκη τοποθέτησης ειδικών φίλτρων.



Εικόνα 48 Άποψη συσκευής XRD α) γενική και β) κοντινή

### 5.1.1.3 Πως Παράγονται οι Ακτίνες-X - Λειτουργία Συσκευής

Το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία  $\theta$ - $2\theta$  και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία  $1^\circ$  έως  $90^\circ$ . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένα. Η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή (Εικόνα 2). Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό σύστημα ηλεκτρονικής επεξεργασίας. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με τη βάση δεδομένων στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα.

Όταν ηλεκτρόνια με μεγάλη ενέργεια προσκρούουν σε ηλεκτρόδιο συγκεκριμένου μετάλλου μέσα σε σφραγισμένο σωλήνα κενού, παράγονται ακτίνες-X οι οποίες μπορούν έπειτα να χρησιμοποιηθούν για την περίθλαση των ακτίνων-X. Με την κατάλληλη επιλογή του μετάλλου της ανόδου και της ενέργειας των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων, προκύπτει γνωστό μήκος κύματος που καθορίζει τις παραγόμενες ακτίνες-X. Οι σωλήνες χαλκού μπορούν να δώσουν μέγιστη ακτινοβολία  $K_\alpha$  περίπου  $1,54\text{\AA}$  και χρησιμοποιούνται ευρέως για τα XRD των ανόργανων υλικών.

Για τις περισσότερες εφαρμογές του XRD όσο πιο κοντά μπορούμε να φτάσουμε σε μονοχρωματική ακτινοβολία, τόσο πιο ακριβή θα είναι τα πειραματικά αποτελέσματα που θα προκύψουν. Η ακτινοβολία που παράγεται στον σωλήνα (ή πηγή ακτίνων-X) περιλαμβάνει επίσης τις χαρακτηριστικές ακτινοβολίες  $K_\beta$ ,  $K_{\alpha_1}$  και  $K_{\alpha_2}$  σαν ακτίνες-X υψηλής ενέργειας και πολλές ακτινοβολίες μικρότερης ενέργειας. Για την ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιείται η  $K_\alpha$  χαρακτηριστική ακτινοβολία. Η  $K_\beta$  αφαιρείται μέσω φίλτρων ή ενός μονοχρωμάτορα, ενώ η ακτινοβολία  $K_{\alpha_1}$  αφαιρείται από τα ηλεκτρονικά δεδομένα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

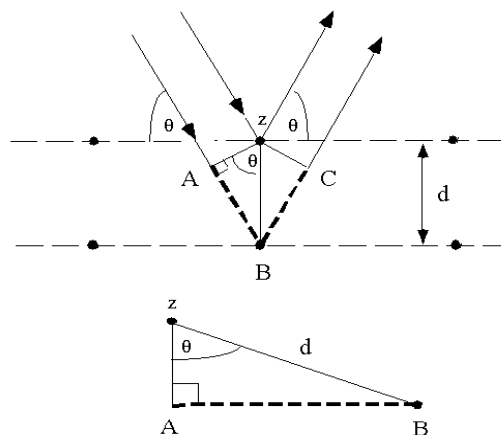


### 5.1.1.4 Πως λαμβάνεται το χαρακτηριστικό XRD διάγραμμα.

Όπως είναι γνωστό όταν οι ακτίνες-Χ διέρχονται μέσα από την ύλη, η προσπίπτουσα ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων με αποτέλεσμα τη σκέδαση της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών υλικών όπου τα άτομα είναι οργανωμένα σε επίπεδα και οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, οι αλληλεπιδράσεις που θα πραγματοποιηθούν θα είναι συμβολικές και καταστροφικές. Οι τελευταίες οδηγούν σε περίθλαση, κατά την οποία οι ακτίνες Χ εκπέμπονται σε χαρακτηριστικές γωνίες, οι οποίες εξαρτώνται από τις αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα που είναι οργανωμένα σε κρυσταλλικές δομές (κρυσταλλικά επίπεδα).

Οι περισσότεροι κρύσταλλοι μπορούν να έχουν πολλές σειρές κρυσταλλικών επιπέδων οργανωμένων στα άτομά τους. Κάθε τέτοια σειρά επιπέδων έχει μία χαρακτηριστική πλεγματική απόσταση και θα δώσει μία χαρακτηριστική γωνία κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ. Η γεωμετρική σχέση που συνδέει το μήκος κύματος, την ενδοατομική απόσταση ( $d$ ) και τη γωνία  $\theta$  δίνεται από τον Bragg:

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



Εικόνα 49 Η γεωμετρική ερμηνεία της συνθήκης του Bragg

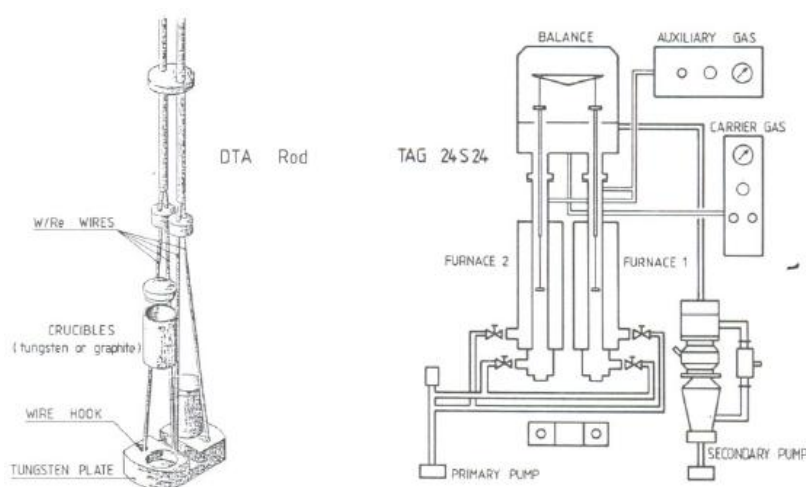
Εφόσον το μήκος κύματος είναι γνωστό (εξαρτάται από τον τύπο του σωλήνα ακτίνων-Χ που χρησιμοποιείται) και μετρηθεί η γωνία περίθλασης, τότε από την συνθήκη του Bragg υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση. Οι γωνίες και οι εντάσεις της ακτινοβολίας της περίθλασης καταγράφονται ηλεκτρονικά μέσω του ανιχνευτή. Η διαδρομή  $AB=BC$  είναι η ακτίνα του κύκλου που διαγράφει το περιθλασίμετρο.

### 5.1.2 Θερμική Ανάλυση (TGA-DTA)

Προκειμένου να μελετηθούν οι χημικές αντιδράσεις καθώς και οι φυσικές μεταβολές των δειγμάτων κατά την θέρμανσή τους, κρίθηκε αναγκαία η χρήση της θερμικής ανάλυσης. Οι κλασικές μέθοδοι θερμικής ανάλυσης περιλαμβάνουν ποιοτικές μετρήσεις των ενεργειακών μεταβολών του δείγματος που γίνεται με την βοήθεια της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) καθώς και την μελέτη των μεταβολών της μάζας του σώματος που γίνεται με την βοήθεια της θερμικής βαρυδομετρικής ανάλυσης (TGA).

Και οι δύο μετρήσεις γίνονται ταυτόχρονα σε μία συσκευή που στην συγκεκριμένη περίπτωση ήταν της εταιρείας SETARAM (μοντέλο TGA 92 16.18). Η συσκευή αποτελείται από δύο δειγματοφορείς από Pt-Rh, εκ των οποίων ο ένας προορίζεται για το προς μέτρηση υλικό και ο άλλος για το υλικό αναφοράς, που κάτω από τις συνθήκες του πειράματος είναι αδρανές και δεν υπόκειται σε καμία μεταβολή (ενεργειακή ή μεταβολή μάζας). Στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν η σκόνη  $Al_2O_3$ .

Τα θερμοστοιχεία βρίσκονται πακτωμένα κάτω από τους δειγματοφορείς ενώ και οι δύο βρίσκονται πάνω σε ειδικό ζυγό με ακρίβεια  $\sim 1$   $\mu$ g. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας των επιθυμητών αερίων και εξωτερικά αυτού βρίσκεται ο φούρνος προστατευόμενος από περιβάλλον αδρανούς αερίου ( $N_2$  και  $CO_2$ ).

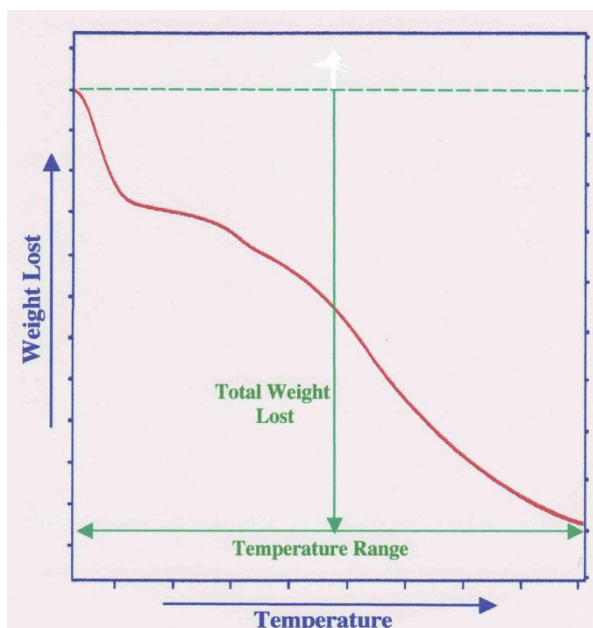


Εικόνα 50 Σχηματική αναπαράσταση συσκευής TGA και η λεπτομερής απεικόνιση του δειγματοφορέα.

#### 5.1.2.1 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Για να καθοριστούν οι ενεργειακές μεταβολές του δείγματος σε σχέση με το θερμικά αδρανές υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται η τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Κατά την διάρκεια της μέτρησης, η θερμοκρασιακή διαφορά  $T_{\text{sample}} - T_{\text{reference}}$ , καταγράφεται σαν ένα σήμα διαφοράς τάσης. Καθώς οι αντιδράσεις συνοδεύονται πάντα από απορρόφηση ή απελευθέρωση θερμότητας, η ανάπτυξη θετικών σημάτων στην περίπτωση ενδόθερμης δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

### 5.1.2.2 Θερμική Βαρυδομετρική Ανάλυση (TGA)



Εικόνα 51 Καμπύλη TGA για silica gel

Κατά την θερμική βαρυδομετρική ανάλυση γίνεται καταγραφή των μεταβολών της μάζας του σώματος σε σχέση με το υλικό αναφοράς ως προς τη θερμοκρασία αλλά και του χρόνου θέρμανσης δίνοντας τη δυνατότητα χαρακτηρισμού των διεργασιών διάσπασης, σχηματισμού ή και οξείδωσης των δειγμάτων.

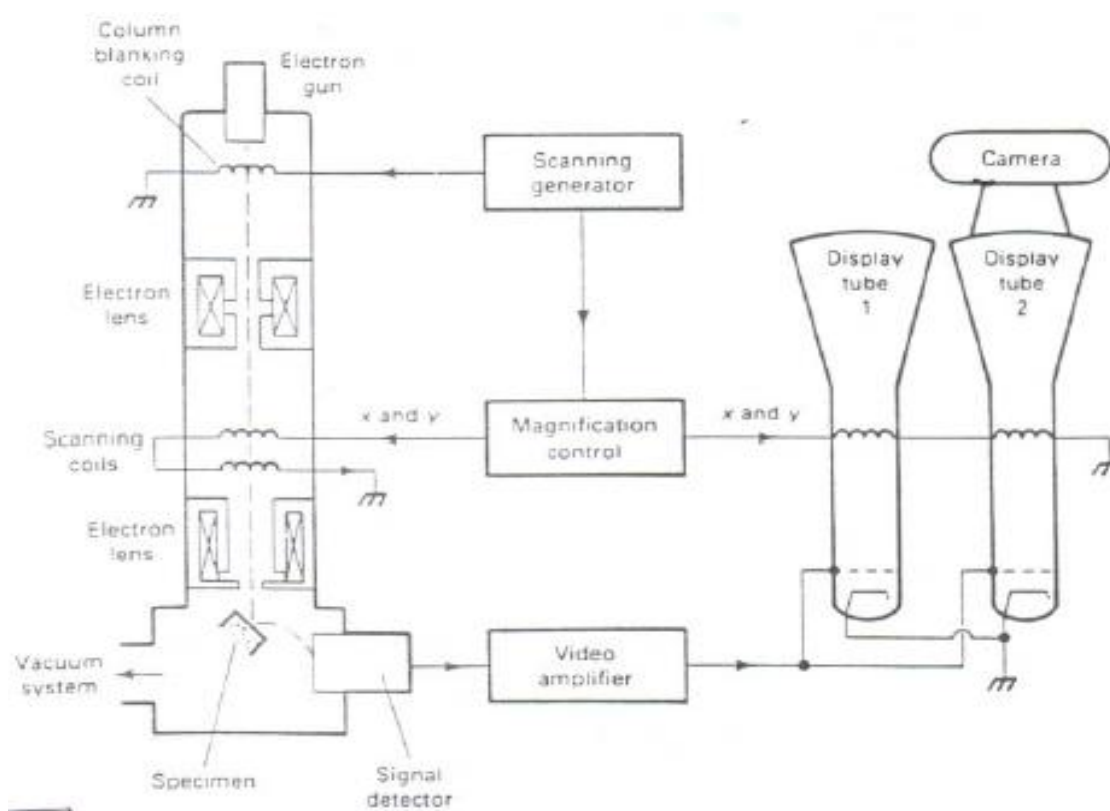
### 5.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης & Μικροανάλυση Ακτίνων-X (SEM)

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM της εταιρείας JEOL JSM 6300, με διακριτική ικανότητα 3.5 nm, χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία των κόνεων  $\text{TiO}_2$  και των συμπαγών δειγμάτων των PMR. Μία δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυνόμενη από μία διαφορά δυναμικού 30kV, εστιάζεται με την βοήθεια μίας σειράς ηλεκτρομαγνητικών φακών και ενός αντικειμενικού φακού πάνω στο δείγμα. Το τελευταίο έχει επιχρυσωθεί υπό κενό στη συσκευή Polaron SC515 SEM Coating System. Με την βοήθεια πηνίων απόκλισης (scan coils) και ενός ταλαντωτή (scan generator) που τα οδηγεί, σαρώνεται η προς μελέτη περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Η εικόνα που προέρχεται από τα δευτερογενή εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια του δείγματος χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattering) που ανιχνεύονται από άλλον ανιχνευτή δίνουν πληροφορία για την τοπογραφία της επιφάνειας και την τοπική χημική σύσταση του δείγματος.

Η συσκευή του μικροαναλυτή ακτίνων-X είναι ενσωματωμένη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και στην προκειμένη περίπτωση ήταν της εταιρείας OXFORD INSTRUMENTS, με ικανότητα ανάλυσης ελαφρών στοιχείων μέχρι και του στοιχείου B, καθώς και με δυνατότητα αυτοματοποιημένης ποσοτικής ανάλυσης και τοπογραφική κατανομή της συγκεντρώσεως των χημικών στοιχείων των

δειγμάτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο χρόνος απολαβής του EDX φάσματος ήταν 180 sec και η ποσοτική ανάλυση γινόταν αυτόματα με χρήση Standards.

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας με το δείγμα. Όταν η ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι αρκετά μεγάλη, εισχωρούν και αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η διέγερση των δέσμιων ηλεκτρονίων, η διέγερσή τους σε μεγαλύτερες ενεργειακές στάθμες και τέλος η αποδιέγερσή τους με ταυτόχρονη εκπομπή των ακτίνων-Χ καθορισμένου μήκους κύματος και ενέργειας. Μιας και η ενέργεια μεταπήδησης είναι διαφορετική για κάθε ατομικό στοιχείο του δείγματος, οι διαφορετικής ενέργειας παραγόμενες ακτίνες-Χ είναι χαρακτηριστικές των ατόμων που αποτελούν το δείγμα. Η καταγραφή τους από ένα φασματόμετρο ακτίνων-Χ δίνει πληροφορία για την ποιοτική σύσταση των ατόμων που απαρτίζουν το δείγμα ενώ καταγραφή και των σχετικών πυκνοτήτων τους δίνει πληροφορία για την ποιοτική του σύσταση.

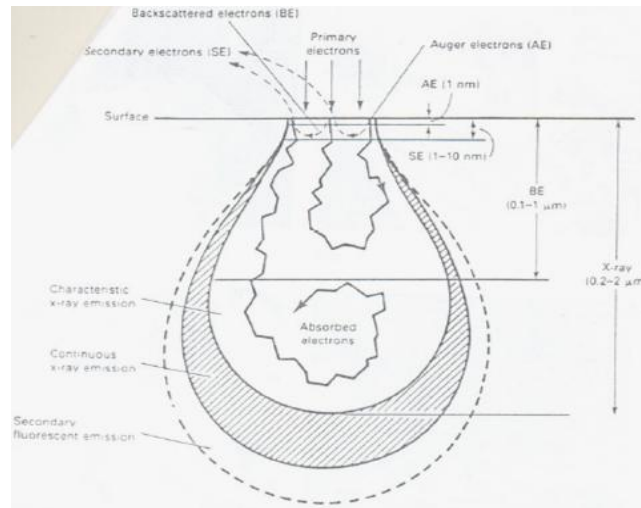


Εικόνα 52 Σχηματική απεικόνιση του SEM

Ο καθορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε για κάθετη πρόπτωση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των δειγμάτων, με επιταχυνόμενο δυναμικό 20 kV και υψηλή ενέργεια ηλεκτρονίων 20 keV. Το βάθος διείσδυσης  $h_e$ , των ηλεκτρονίων ενέργειας  $E$ , σε ένα υλικό πυκνότητας  $\rho$ , δίνεται από τον τύπο:

$$h_e = \frac{4120}{\rho} * E^{1.265-0.0954 * \ln E}$$

όπου η ενέργεια των ηλεκτρονίων εκφράζεται σε MeV, η πυκνότητα  $\rho$  σε  $\text{gr}/\text{cm}^3$  και το βάθος διείσδυσης  $h_e$  σε  $\mu\text{m}$ . Καθώς η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι 20 keV π.χ. για το  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , όπου η θεωρητική τιμή της πυκνότητας είναι  $\rho=6.42 \text{ gr}/\text{cm}^3$ , ο τύπος δίνει  $h_e \sim 1 \mu\text{m}$ . Έτσι ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί η ανάλυση μικρών σωματιδίων.



**Εικόνα 53** η αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων-ύλης και το βάθος διείσδυσης κάτω από την επιφάνεια του δείγματος από όπου συλλέγονται οι πληροφορίες

## 5.2 Β- Πειραματικά Δεδομένα

Πίνακας 5-1 Πειραματικά δεδομένα συνθέσεων: τιμές και παρατηρήσεις

LSO	Ένωση	HNO <sub>3</sub> (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	Αιθανόλη (ml)	Βάρος μετά ψήσιμο (θεωρητικά 5g)	Gelling Time	Χαρακτηριστικά Σκόνης
1	La <sub>9.33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	12	-	10+10		-	άσπρη
3	La <sub>9.4</sub> Si <sub>5.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>26±δ</sub>	12	-	10+10	4.438 (1000°C)	-	ροζ
4	La <sub>9.5</sub> Si <sub>5.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O <sub>26±δ</sub>	12	-	10+10	4.367 (1000°C)	-	καφέ
5	La <sub>9.66</sub> Si <sub>5.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>26±δ</sub>	12	-	10+10	4.217 (1000°C)	-	Μαύρη με άσπρες νιφάδες
7	La <sub>9.66</sub> Si <sub>5.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> O <sub>26±δ</sub>	14	-	10+10	3.2795 (1000°C)	2h - 110°C	άσπρη
8	La <sub>9.996</sub> Si <sub>5</sub> Mg <sub>1</sub> O <sub>26±δ</sub>	13	-	10+10	4.5811 (1100°C)	30'- 170°C	Άσπρη. Κollάει στην κάψα
10	La <sub>8.997</sub> Ba <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	12	8	10+10	4.405 (1000°C)	-"	Άσπρη. Εύκολη λειοτρίβηση
11	La <sub>8.66</sub> Ba <sub>1</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	12	12	10+10	3.387 (1000°C)	-"	-"
12	La <sub>8.33</sub> Ba <sub>1.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	14	20	10+10	3.647 (1000°C)	-"	Άσπρη. Σφαιρικά σωματίδια
13	La <sub>8.997</sub> Ca <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	14	-	10+10	4.084 (1000°C)	-"	-"
14	La <sub>8.997</sub> Ca <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	14	-	10+10	4.253 (1000°C)	-"	-"
15	La <sub>8.33</sub> Ca <sub>1.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26±δ</sub>	18	-	10+10	4.074 (1000°C)	-"	-"
16	La <sub>9.33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	16	-	10+10	0.9591 (1000°C)	-"	Θολό sol. υγροσκοπικό
17	-"	13	-	10+10	4.039 (1000°C)	-"	-"
18	-"	14	-	10+10	2.7866 (1100°C)	-"	Pechini. έλιωσε και γέμισε φούρνο. πολύ καλή υφή. εύκολη λειοτρίβηση
19	-"	13.5	-	10+5	4.00(1100°C)	30-40' (100°C)	Pechini. εύκολη λειοτρίβηση **
20	La <sub>9.33</sub> Ca <sub>0.5</sub> Si <sub>5.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>26</sub>	14	-	10+10	3.534 (1100°C)	30'- 170°C	Μαύρη σκόνη με άσπρες νιφάδες. δύσκολη λειοτρίβηση
21	La <sub>8.997</sub> Ca <sub>1.0</sub> Si <sub>5.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>26</sub>	15.5	-	10+10	3.909 (1100°C)	-"	-"
22	La <sub>8.66</sub> Ca <sub>1.5</sub> Si <sub>5.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>26</sub>	17	-	10+10	3.297 (1100°C)	-"	-"

23	$\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	13	10	10+10	3.948 (1100°C)	-"-	-"-
24	$\text{La}_{8.997}\text{Ba}_{1.0}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	14	10	10+10	4.221 (1100°C)	-"-	-"-
25	$\text{La}_{8.66}\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	14	20	10+10	4.34 (1100°C)	-"-	-"-
26	$\text{La}_{9.33}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	15	-	10+5	2.884 (1100°C)	-"-	Γκρι με άσπρες νιφάδες. εύκολη λειοτρίβηση
27	$\text{La}_{8.997}\text{Mg}_{1.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	16.5	-	10+5	3.951 (1100°C)	-"-	-"-
28	$\text{La}_{8.997}\text{Mg}_{1.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	17.5	-	10+5	4.189 (1100°C)	-"-	-"-
29	$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (για 10g)	24	-	20+10	4.154 (1100°C)	-"-	Άσπρη
					3.323 (1100°C)		
30	$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	15	-	10+10		-"-	-"-
31	$\text{La}_{9.33}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{26}$	1	-	10+2.5***	4.454 (1100°C)	-"-	-"-

\* αρχικά η έψηση γινόταν στους 1000°C. Επειδή όμως ο απατίτης είχε μεν σχηματιστεί αλλά δεν ήταν κρυσταλλωμένος τα δείγματα ψήθηκαν ξανά στους 1100°C. Το βάρος είναι μετά την πρώτη έψηση.

\*\* όλες οι συνθέσεις έγιναν υπό ψυκτήρα σε κλειστή τρίλαιμη φιάλη εκτός από αυτήν που έγινε σε ανοιχτό ποτήρι

\*\*\* τα 10ml αιθανόλης είναι για την ανάμιξη του συστήματος και τα+ για την διάλυση του TEOS έτσι ώστε να μην χάνεται ποσότητα κατά την μεταφορά

## 6 Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> S. Nakayama, M. Sakamoto, J. of the Europ. Ceramic Soc., **18** (1998) 1413
- <sup>2</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell) (τελευταία επίσκεψη ιστοσελίδας 5<sup>ος</sup> 2011)
- <sup>3</sup> <http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php> (τελευταία επίσκεψη ιστοσελίδας 5<sup>ος</sup> 2011)
- <sup>4</sup> [http://www.repp.org/hydrogen/hydrogen\\_fuelcell\\_types.html](http://www.repp.org/hydrogen/hydrogen_fuelcell_types.html) (τελευταία επίσκεψη ιστοσελίδας 5<sup>ος</sup> 2011)
- <sup>5</sup> J.Liou, P.Liou, T. Sheu, Proc. Symp. Indianapolis. Ceram. Trans. **109** (1999)
- <sup>6</sup> S. C. Singhal, MRS Bull. **25** (2000) 16
- <sup>7</sup> J. M. Ralph, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, Proc. Symp. San Francisco (1999) 309
- <sup>8</sup> Kharton, Marques, Atkinson, Solid State Ionics **174** (2004) 135
- <sup>9</sup> H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase, Solid State Ionics **179** (2008) 2165
- <sup>10</sup> D. Marrero-Lopez et al., Journal of Power Sources **195** (2010) 2496
- <sup>11</sup> J.R. Tolchard, P.R. Slater, M. S. Islam, Adv.Funct.Mater. **17** (2007) 2564
- <sup>12</sup> S. Guillot, S. Beaudet-Savignat, S. Lambert, P. Roussel, R.Vannier, Solid State Ionics **185** (2011) 18
- <sup>13</sup> M. S. Wickleder, Chemical Reviews, **102** (2002) 2011
- <sup>14</sup> T. Baikie, P.H.J. Mercier, M.M. Elcombe et al., Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Sci., **63** (2007) 251
- <sup>15</sup> Sansom, Richings, Slater, Solid State Ionics, **139** (2001) 205
- <sup>16</sup> Tolchard, Islam, Slater, J. Mater. Chem. **13** (2003) 1956
- <sup>17</sup> Leon-Reina, Porras-Vazquez, Losilla, Aranda, Solid State Ionics, **177** (2006) 1307
- <sup>18</sup> A. Jones, P. Slater, M.Saiful Islam, Chem. Mater., **20** (2008) 5055
- <sup>19</sup> Kendrick, Knight, Islam, Slater, Nat. Mater., **6** (2007) 871
- <sup>20</sup> J. F. Stebins, Nature, **351** (1991) 638
- <sup>21</sup> Schoenitz, A. Navrotsky, Ross, N. Phys. Chem. Miner., **28** (2001) 57
- <sup>22</sup> Angel, Ross, Seifert, Fliervoet, Nature (1996), **384**, 441
- <sup>23</sup> F.M.B. Marques & V.V. Kharton, Ionics **11** (2005) 321
- <sup>24</sup> Abram, Sinclair, West, J.Mater. Chem. **11** (2001) 1978
- <sup>25</sup> Tolchard, Islam, Slater, J. Mater. Chem, **13** (2003) 1956
- <sup>26</sup> Sansom, Tolchard, Slater, Islam, Solid State Ionics, **167** (2004) 17
- <sup>27</sup> Slater, Sansom, Solid State Phenom. **90-91** (2003) 195
- <sup>28</sup> Kendrick, Islam, Slater, Chem. Commun (2008) 715
- <sup>29</sup> Pramana, Klooster, Slater, White, Acta Crystallog. Sect. B, **63** (2007) 597
- <sup>30</sup> Pramana, Klooster, White, J. Solid State Chem, **181** (2008) 1717
- <sup>31</sup> S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi and K. Kodaira, J. Mater. Sci. Lett., **19** (2000) 91
- <sup>32</sup> S. Nakayama and M. Higuchi, J. Mater. Sci. Lett., **20** (2001) 913.
- <sup>33</sup> Sansom, Tolchard, Islam, Apperley, Slater, Journal of Materials Chemistry, **16** (2006) 1410
- <sup>34</sup> J. Mater. Chem., **17** (2007) 3104
- <sup>35</sup> J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, A. Aguadero, L. Daza, Progress in Solid State Chemistry **36** (2007) 134
- <sup>36</sup> R. D. Shannon, ActaCryst. **A32** (1976) 751
- <sup>37</sup> S. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka, Chem. Lett, **431** (1995)
- <sup>38</sup> S.Nakayama, Y. Higuchi, Y. Kondo, M. Sakamoto, Solid State Ionics, **170** (2004) 219
- <sup>39</sup> S. Nakayama, T. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka, J. Mater. Chem., **5** (1995) 1801
- <sup>40</sup> A. Najib, J. E. H. Sansom, J. R. Tolchard, P. R. Slater and M. S. Islam, Dalton Trans. (2004) 3106
- <sup>41</sup> J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J. E. H. Sansom and P. R. Slater, Ionics, **8** (2002) 149.
- <sup>42</sup> P. R. Slater and J. E. H. Sansom, Diffus. Defect Data, Pt. B, **90-91** (2003) 195
- <sup>43</sup> J. E. H. Sansom and P. R. Slater, Solid State Ionics, **167** (2004) 23
- <sup>44</sup> J. E. H. Sansom, A. Najib and P. R. Slater, Solid State Ionics, **175** (2004) 353
- <sup>45</sup> J. E. H. Sansom, P. A. Sermon and P. R. Slater, Solid State Ionics, **176** (2005) 1765
- <sup>46</sup> J. E. H. Sansom, E. Kendrick, J. R. Tolchard, Slater et al, J. Solid State Electrochem., **10** (2006) 562
- <sup>47</sup> M. S. Islam, J. R. Tolchard and P. R. Slater, Chem. Commun., (2003) 1486



- <sup>48</sup> H. Yoshioka, S. Tanase, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2395
- <sup>49</sup> H. Yoshioka, *Chem Lett* **33** (2004) 392
- <sup>50</sup> D. Mazza, S. Ronchetti, *Mater. Res. Bull.*, **34** (1999) 1375
- <sup>51</sup> Supporting information for Advanced Functional Materials, adfm. 200600789
- <sup>52</sup> J. R. Tolchard, J. E. H. Sansom, M. S. Islam, P. R. Slater, *Dalton Trans.* (2005) 1273
- <sup>53</sup> E. Kendrick, Islam, Slater, *Solid State Ionics* **177** (2007) 3411
- <sup>54</sup> Kendrick, Sansom, Tolchard, Islam, Slater, *Faraday Discuss.*, **134** (2007) 181
- <sup>55</sup> Kinoshita, Iwata, Bechade et al., *Solid State Ionics*, **181** (2010) 1024
- <sup>56</sup> H. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 3099
- <sup>57</sup> Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα: H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikawa et al., *Solid State Ionics* **176** (2005) 1473
- <sup>58</sup> Nojiri, Tanase, Iwasa, Yoshioka, Matsamura, Sakai, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 4059
- <sup>59</sup> Guillot, Beaudet-Savignat, Lambert, Roussel, Vannier, *Solid State Ionics*, (2010) DOI: 10.1016/j.ssi.2010.12.005
- <sup>60</sup> M. P. Pechini, U.S. Patent 3330697 (1967).
- <sup>61</sup> S. Celerier, C. Laberty, F. Ansart, P. Lenormand, P. Stevens, *Ceramics International* **32** (2006) 271
- <sup>62</sup> Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet, P. Stevens, *Journal of the European Cer. Soc.*, **25** (2005) 2665
- <sup>63</sup> Célérier, Laberty-Robert, Long, Pettigrew, Stroud, Rolison, Ansart, Stevens *Adv. Mater.* **18** (2006) 615
- <sup>64</sup> S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *Ionics* **6** (2000) 389
- <sup>65</sup> S.Tao, John T.S. Irvine, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 1245
- <sup>66</sup> Y. Masubuchi, M.Higuchi, T. Takeda, S. Kikkawa, *Journal of Alloys and Compounds* **408–412** (2006) 641
- <sup>67</sup> E. Jothinathan, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O.Van der Biest, *Journal of the European Cer. Soc.*, **30** (2010) 1699
- <sup>68</sup> A. Campero, J. Cardaso, S. Pacheco, *J Sol–Gel Sci. Technol* **8** (1997) 535
- <sup>69</sup> C. Tian, J. Liu, J. Cai, Y. Zeng, *Journal of Alloys and Compounds*, **458** (2008) 378
- <sup>70</sup> A. Chesnaud, G. Dezaneeu, C. Estournès, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1929
- <sup>71</sup> H. Yao, J. Wang, D. Hu et al., *Solid State Ionics* **181** (2010) 41
- <sup>72</sup> L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1142
- <sup>73</sup> L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, A. Llobet, D. V. Sheptyakov, M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2489
- <sup>74</sup> *Ionics* **14** (2008) 349
- <sup>75</sup> Bohnhome, Beaudet-Savignat, T Chartier, *Solid State Ionics* **180** (2009) 1593
- <sup>76</sup> E. Bechade, *Journal of the European Ceramic Society* **28** (2008) 2717–2721
- <sup>77</sup> Z. Huang, B. Li, J. Liu, *Phys. Status Solidi A*, **207** (2010) 2247
- <sup>78</sup> E. Rodriguez-Reyna, A.F. Fuentes, M. Maczka et al., *Journal of solid State Chemistry* **179** (2006) 522
- <sup>79</sup> A.F. Fuentes, E. Rodríguez-Reyna, L.G. Martínez-González, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1869
- <sup>80</sup> T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykova, C. Argirusis et al., *Solid State Ionics* **179** (2008) 1018
- <sup>81</sup> T. Kharlamova, S. Pavlova, Sadykov, C. Argirusis, *European Journal Inorganic Chemistry* (2010) 589
- <sup>82</sup> “Sol- Gel Science” C.J. Brinker, G.W. Scherer Academic Press
- <sup>83</sup> “Fundamentals of inorganic membrane science & technology” A.J. Burggraaf, L.Cot, ELSEVIER
- <sup>84</sup> C.J. Scherer, G.W. and Roth, *J. Non-Cryst. Solids.*, **72** (1985) 345
- <sup>85</sup> “Ceramic Processing” M. N. Rahaman, CRC Press, Taylor & Francis Group New York
- <sup>86</sup> H. Zhang, Z. Li, B. Bergman, X. Zou, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23** (2007) 629
- <sup>87</sup> Fritsch, πληροφορίες κατασκευαστή
- <sup>88</sup> I.A. Bondar, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15** (1979) 1008; *Inorg. Mater. (Engl. Trans)* **15** (1979) 793
- <sup>89</sup> E.J.A. Pope, J.D. McKenzie, *J. Non, Cryst. Solids* **87** (1986) 185
- <sup>90</sup> Cogan, Setterstrom, *Chem. Eng. News* **24** (1946) 2499
- <sup>91</sup> Y. Wang et al. *Catalysis Communications* **10** (2009) 747–752
- <sup>92</sup> Sakka, Kamiya, Makita, Yakamoto, *Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 223
- <sup>93</sup> «Sol Gel Processing of silicates», Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15** (1985) 227
- <sup>94</sup> Κιούπης Δ., Γάκη Α., Αργυρούσης Χ., Κακάλη Γ, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 2011
- <sup>95</sup> Σημειώσεις Μαθήματος για Κεραμικά Υλικά, Καρακασίσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2003
- <sup>96</sup> A. N. Grundy, M. Chen, B. Hallstedt and L.J. Gauckler, *JPEAV* **26** (2005) 131, DOI:0.1361/15477030523021
- <sup>97</sup> J. McFarlane, S. Barth, M. Swaffer, J.E.H. Sansom, P.R. Slater, *Ionics* **8** (2002)

<sup>98</sup> H. Takeda, M. Ohgaki, T. Kizuki, K. Hashimoto, Y. Toda, S. Udagawa, J. Am. Ceramic. Soc. **83** (2000) 2884

<sup>99</sup> A. Vincent, S. Beuadet Savignat, F. Gervais, Journal of the European Ceramic Society **27** (2007) 1187