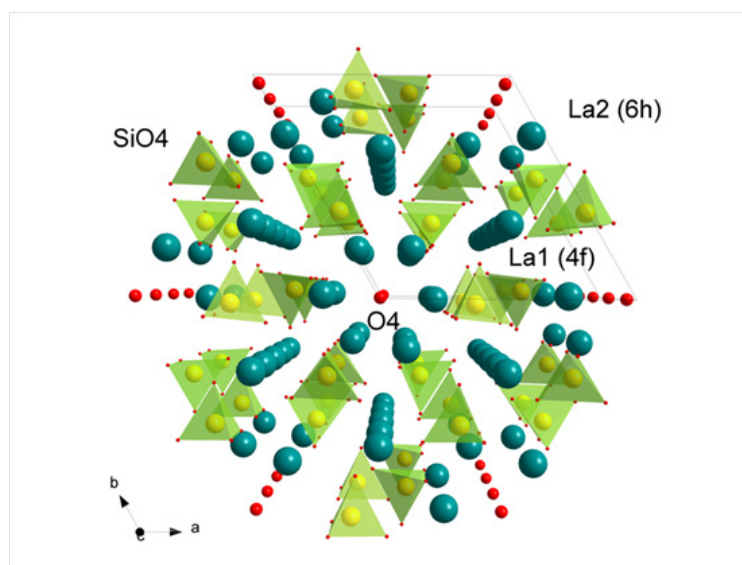




ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ ΜΕ
ΔΟΜΗ ΑΠΑΤΙΤΗ**



ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Θ. ΚΙΟΥΠΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓ. ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ ΜΕ
ΔΟΜΗ ΑΠΑΤΙΤΗ**

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Θ. ΚΙΟΥΠΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

Συμβουλευτική Επιτροπή

Γ. Κακάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπτουσα)

Χ. Φτίκος, Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Μπουρουσιάν, Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ

Εξεταστική Επιτροπή

Γ. Κακάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Σ. Τσιβιλής, Καθηγητής ΕΜΠ

Χ. Φτίκος, Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ

Α. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Χ. Αργυρούσης, Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Μπουρουσιάν, Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Τομέας Χημικών Επιστημών (I), Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, με την χρηματοδότηση, υπό μορφή υποτροφίας, του ειδικού λογαριασμού κονδυλίων έρευνας του ΕΜΠ.

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής είναι οι ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη του τύπου $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) και συγκεκριμένα η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης, η επιτυχής σύνθεση αυτών των ενώσεων, η σε βάθος ανάλυση της δομής τους, η μέτρηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων και η συσχέτιση στοιχειομετρίας, δομής και ιδιοτήτων.

Ειδικότερα η διατριβή περιλαμβάνει:

- ❖ Την εφαρμογή τριών διαφορετικών τεχνικών σύνθεσης και την επιλογή της καταλληλότερης για την σύνθεση των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$).
- ❖ Την σύνθεση της πλήρους σειράς ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) και τον χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.
- ❖ Την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής κατά Rietveld, τον προσδιορισμό όλων των χαρακτηριστικών μεγεθών (παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας, ατομικές θέσεις, αποστάσεις και γωνίες δεσμών) και την απεικόνιση των κρυσταλλικών πλεγμάτων όλων των ενώσεων.
- ❖ Τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ενώσεων που παρασκευάστηκαν.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από 7 ενότητες:

- Το **Θεωρητικό Μέρος** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ I), όπου πραγματοποιείται μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας γύρω από τη σύνθεση, τη δομή και τις ιδιότητες των οξειδίων με δομή Απατίτη.
- Την **Τοποθέτηση του Θέματος** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ II).
- Την **Πειραματική Διαδικασία** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ III), όπου περιλαμβάνονται οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων των ενώσεων.
- Τα **Αποτελέσματα – Συζήτηση των Αποτελεσμάτων** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV), όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στην σύνθεση, τη δομή και τις

ιδιότητες των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$).

- Τα **Συμπεράσματα** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ V).
- Το **Παράρτημα** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI) όπου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τόσο των πρόδρομων όσο και των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.
- Τη **Βιβλιογραφία** (ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII).

Τώρα που η διδακτορική μου διατριβή βλέπω να ολοκληρώνεται, αισθάνομαι βαθιά υποχρέωσή μου αλλά και βαθύτερη επιθυμία μου να ευχαριστήσω από καρδιάς όλους αυτούς που με στήριξαν επιστημονικά και ηθικά στην εκπόνηση της παρούσης διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την κ. Γλυκερία Κακάλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., επιβλέπουσα της διδακτορικής μου διατριβής για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την έρευνα αυτή, για το συντονισμό και τη συνεχή επίβλεψη των εργασιών μου αλλά και για την παράλληλη ψυχική ενθάρρυνση και ψυχολογική στήριξη που μου παρείχε. Το ενδιαφέρον της και η παρουσία της σε όλα τα στάδια της εργασίας μου, αποτέλεσε για μένα ζωτική προϋπόθεση για την απρόσκοπτη ερευνητική μου πορεία και τη διατήρηση των αντοχών μου, όταν αυτές δοκιμάζονταν από διάφορες δυσκολίες και αντιξοότητες. Η επιστημονική καθοδήγηση που ακούραστα μου παρείχε κάθε φορά που τη χρειαζόμουν, χωρίς καθόλου να εμποδίζει την ελευθερία μου να αυτενεργώ, εδραίωσε την εμπιστοσύνη στον εαυτό μου και ενίσχυσε τις προσδοκίες μου για ένα καλύτερο αποτέλεσμα. Θα ήθελα να μοιραστώ μαζί της την ικανοποίηση για την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής και να της την αφιερώσω, σαν ελάχιστη ένδειξη τιμής, σεβασμού και ευγνωμοσύνης προς το πρόσωπό της.

Τον κ. Χρήστο Φτίκο, Ομ. Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τη στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Η συμβολή του ήταν πολύτιμη στην ολοκλήρωση της συγγραφής της παρούσας διδακτορικής διατριβής, με τις εύστοχες και καίριες παρατηρήσεις του.

Τον κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Επικ. Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τη στήριξη του όλα αυτά τα χρόνια. Ήταν πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει σε οτιδήποτε χρειάστηκα κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Την κ. Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, και τον κ. Κώστα Κορδάτο, Επίκ. Καθηγητή ΕΜΠ, για την συμβολή τους στις μετρήσεις FTIR και στην διαδικασία μορφοποίησης των υλικών, καθώς και την κ. Μαρία Περράκη, Λέκτορας ΕΜΠ, για τις μετρήσεις SEM. Επίσης, θα μου μείνουν αξέχαστες όλες οι όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί.

Τον κ. Στυλιανό Λιοδάκη, Καθηγητή ΕΜΠ, που μου έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσω ειδικό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, για την εκτέλεση των μετρήσεων αγωγιμότητας.

Την κ. Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, τον κ. Σ. Τσιβιλή, Καθηγητή ΕΜΠ, και τους κ. Α. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ και Χ. Αργυρούση, Επίκ. Καθηγητή ΕΜΠ, για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σωτήριο Τσιβιλή, Καθηγητή ΕΜΠ, για συνεχή στήριξη που παρείχε σε κάθε δύσκολη καμπή αυτού του επιστημονικού εγχειρήματος με την υπομονή του, τις άριστες γνώσεις του, τις οργανωτικές του κατευθύνσεις, την ευστοχία των παρατηρήσεων και υποδείξεών του και εν γένει με την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθειά του στην ολοκλήρωση της επιστημονικής μου εργασίας. Τον κ. Χρήστο Αργυρούση, Επίκ. Καθηγητή ΕΜΠ, για την άψογη συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης βασικής έρευνας – ΠΕΒΕ 2009 και κυρίως για την στήριξη που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

Την φίλη και μέντορά μου, Άννα Γάκη, Διδάκτορα Ε.Μ.Π., για την πολύτιμη και συνεχή βοήθεια που μου παρείχε σε όλα τα στάδια ανάπτυξης της διδακτορικής μου διατριβής και ιδιαίτερα την καθοδήγησή της σε θέματα κρυσταλλογραφίας και ανάλυσης δομής κατά Rietveld. Η εμπειρία, οι χρήσιμες συμβουλές, οι υποδείξεις καθώς και η συνεχής συμπαράστασή της, ήταν καθοριστικής σημασίας για την περάτωση της παρούσας διατριβής. Δεν μπορώ να μην αναφέρω πως η Άννα, πρώτη από όλους μου μετέδωσε το πάθος και την αγάπη για την έρευνα και την επιστήμη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους υπόλοιπους καθηγητές του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας καθώς και την Μαριλένα, τον Αλέξανδρο, τον Κώστα, την Αφροδίτη, την Βάσω, τον Κώστα, τη Χρύσα, την Χριστίνα, τον Ηλία και του υπόλοιπους Υ.Δ. και συναδέλφους για την ηθική συμπαράσταση, την καλή συνεργασία και όλες τις καλές στιγμές που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του ΕΜΠ για την οικονομική τους υποστήριξη.

Τις κ. Εύη Ματθαίου και σύντροφό μου Κατερίνα, φιλόλογους, για την επισκόπηση του θεωρητικού μέρους της διδακτορικής μου διατριβής. Θα ήθελα να σταθώ ιδιαίτερα στην σύντροφό μου Κατερίνα, η οποία από την πρώτη μέρα της γνωριμίας μας στέκεται πάντα

δίπλα μου και μου προσφέρει απλόχερα, με αγάπη και υπομονή, την συμπαράστασή της
Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς μου Θεόφιλο και
Ελευθερία καθώς και την αδερφή μου Βάσω, για την κάθε είδους υποστήριξη που μου
παρείχαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής και όχι μόνο. Η
αγάπη τους ήταν πάντα το γιατρικό για κάθε είδους δυσκολία που αντιμετώπισα.

Αθήνα, 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πυριτικές ενώσεις Λανθανίου, με δομή Απατίτη και γενικό τύπο $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$ είναι μία νέα κατηγορία υλικών με ιοντική αγωγιμότητα που πρωτοεμφανίστηκε το 1995. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και εξαιρετική σταθερότητα σε ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων O_2 , επομένως είναι κατάλληλες για διάφορες ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Η δομή των ενώσεων αυτών επιτρέπει ένα μεγάλο εύρος υποκατάστασης των La/Si και μη-στοιχειομετρίας (οπές κατιόντων ή/και περίσσεια οξυγόνου) που μεταβάλλουν σημαντικά την ιοντική τους αγωγιμότητα. Γενικά, οι πυριτικές ενώσεις που παρουσιάζουν υποστοιχειομετρία La ή υπερστοιχειομετρία οξυγόνου εμφανίζουν στην βιβλιογραφία ικανοποιητικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας.

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής είναι οι ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη του τύπου $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) και συγκεκριμένα η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης, η επιτυχής σύνθεση αυτών των ενώσεων, η σε βάθος ανάλυση της δομής τους, η μέτρηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων και η συσχέτιση στοιχειομετρίας, δομής και ιδιοτήτων.

Στα πλαίσια της Διατριβής επιλέχθηκε η τεχνική πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων (τεχνική Pechini) ως κατάλληλη συνθετική οδός για την παρασκευή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Η τεχνική Pechini βασίζεται στην ικανότητα του κιτρικού οξέος να σχηματίζει χηλικά σύμπλοκα μετάλλων και την αντίδραση πολυεστεροποίησης ανάμεσα στο κιτρικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη. Οι αντιδράσεις κατά την έψηση μελετήθηκαν με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), ενώ για τον χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στα τελικά προϊόντα έγινε ανάλυση της κρυσταλλικής δομής κατά Rietveld, προσδιορισμός όλων των χαρακτηριστικών μεγεθών (παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας, ατομικές θέσεις, αποστάσεις κλπ.) και απεικόνιση των κρυσταλλικών πλεγμάτων. Τέλος μετρήθηκε η αγωγιμότητα των ενώσεων.

Όπως προέκυψε, με την εφαρμογή της τεχνικής πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων είναι δυνατή η παραλαβή καθαρών ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h. Πρώτη φορά στη βιβλιογραφία αναφέρεται η παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$. Το γεγονός αυτό αυξάνει το εύρος στοιχειομετριών επιτυχούς σύνθεσης για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη. Η σύνθεση των ενώσεων με τη μέθοδο του πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων επηρεάζεται σημαντικά από τις αναλογίες των αρχικών

αντιδραστηρίων. Μία μετατροπή του μοριακού λόγου κιτρικό οξύ:μεταλλοκατιόντα από 2 σε 3.3 και μείωση του λόγου διαλύτη:αρχικά αντιδρώντα από 0.21 – 0.28 σε 0.14 οδήγησε σε καθαρά τελικά προϊόντα για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ ύστερα από έψηση στους 800 °C για 3 h. Είναι η πρώτη φορά που οι ενώσεις $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ παραλαμβάνονται καθαρές σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία.

Η ανάλυση της δομής κατά Rietveld έδειξε πως οι ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) κρυσταλλώνονται στο εξαγωνικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου την $R\bar{6}_3/m$. Η υποκατάσταση στην θέση του Si έχει σημαντικότερη επίδραση στα μέσα μήκη δεσμών σε σύγκριση με την υποκατάσταση στην θέση του La. Εξετάσθηκε η πιθανότητα ύπαρξης πλεονάζοντος οξυγόνου σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και βρέθηκε πως εντοπίζεται στην περιφέρεια των εξαγωνικών καναλιών που διατρέχουν τη δομή γεγονός που ενισχύει τη θεώρηση για διάχυση ιόντων μέσω μιας ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής μέσα από τα εξαγωνικά κανάλια. Η διατομή των προαναφερθέντων καναλιών έχει σημαντική επίδραση στην ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων και συγκεκριμένα μια αύξηση της διατομής ευνοεί τις τιμές αγωγιμότητας. Η υποκατάσταση του La από Sr οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των καναλιών ενώ αντίθετη επίδραση έχει η υποκατάσταση του Si από Al.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την διατομή των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου και την ποσότητα πλεονάζοντος οξυγόνου. Η ύπαρξη μιας βέλτιστης αναλογίας μεγέθους καναλιών και ποσότητας οξυγόνου στη δομή των ενώσεων ενισχύει την διάχυση. Σημαντική επίδραση στην αγωγιμότητα έχει η ύπαρξη δευτερευόντων φάσεων καθώς και η πυκνότητα των δειγμάτων. Οι ενώσεις $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας στους 700 °C με 11 και 14 mS/cm και τιμές ενέργειας ενεργοποίησης 0.52 και 0.55 eV, αντίστοιχα. Οι ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) εμφανίζουν, κυρίως, δύο διαφορετικούς μηχανισμούς ιοντικής αγωγιμότητας. Η διαφοροποίηση αυτή σχετίζεται με την ύπαρξη δύο περιοχών τιμών ενέργειας ενεργοποίησης σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργεί μέσω κενών θέσεων οξυγόνου και της περιορισμένης κίνησης του πλεονάζοντος οξυγόνου, το οποίο βρίσκεται παγιδευμένο ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω αποκλειστικά από την μετακίνηση πλεονάζοντος οξυγόνου. Οι ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, δεν ακολούθησαν την παραπάνω

συμπεριφορά και εμφάνισαν υψηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης και χαμηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας για όλο το εύρος των θερμοκρασιών.

ABSTRACT

Apatite type lanthanum silicates with general formula $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ is a newly reported family of compounds which exhibits high ionic conductivity at intermediate temperatures and is considered as promising electrolytes for IT-SOFCs. The structure of these compounds permits a wide range of cation/anion non stoichiometry. It is well established that fully stoichiometric systems e.g. $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ have much lower conductivities and higher activation energies than systems containing either cation vacancies ($\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) or oxygen excess ($\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$). Lately, research groups focus their studies on compounds with both cation vacancies and oxygen excess, in an attempt to further enhance their ionic conductivity.

The subject of this thesis has to do with the $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) group of compounds and especially with the selection of the most suitable synthetic route, the synthesis of pure final products, the refinement of their crystal structure, the measurement of specific electrical properties and the correlation of the stoichiometry with their structure and properties.

All compounds were prepared via a polymeric precursor route where citric acid and ethylene glycol are used as chelating and complexing agents, respectively. Microwave heating is used for the preparation of the precursors and is also tested for their final sintering. The intermediate and final products were examined by means of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The unit cell, the atomic positions, the length and angle of chemical bonds and the representation of crystal structures were determined by means of Rietveld structure refinement. Finally, ionic conductivity was measured by means of impedance spectroscopy.

As it was concluded, pure $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) compounds can be prepared through the modified Pechini route after calcination at 1400°C for 20 h. The stoichiometry seems to have a major effect on the structure of the precursors, the dissociation of the polymeric network as well as the structure of final products and the amount of secondary faces. To the best of our knowledge, there is no previous literature on the successful synthesis and detailed structural analysis of $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ compound. The synthesis is strongly affected by the ratios of starting materials. A modification of the molar ratio, citric acid to total cations, from 2 to 3.3 as well as a reduction in the molar ratio of solvent to starting materials 0.21 – 0.28 to 0.14 led to the preparation of pure final products for $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ and $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ after calcination at 800°C for 3 h.

This is the first time that pure $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ and $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ compounds are prepared in such a low temperature.

Rietveld analysis showed that $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) compounds crystallize in $\text{P6}_3/\text{m}$ space group which owns hexagonal symmetry. The increase in Al doping on Si side exhibits more pronounced effect in the length of chemical bonds in comparison to Sr doping on La side. Moreover, it was concluded that interstitial oxygen accommodates a position at the periphery of the hexagonal channels in the vicinity of the SiO_4 groups. This result enforces the theory that ion conduction in apatite lanthanum silicates takes place through a sinusoidal like diffusion of interstitial oxygen. Ion conduction is close related with the size of the hexagonal channels. An enlargement of the hexagonal channels leads in the enhancement of ionic conductivity. It was concluded that an increase in the Sr content reduces the size of the hexagonal channels while an increase in Al content has the opposite effect.

The electrical properties of $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) compounds are affected in a major extent by the size of the hexagonal channel as well as the interstitial oxygen content. The existence of an optimum proportion between the size of the hexagonal channels and the interstitial oxygen content enhances the ionic conductivity. The $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ and $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ compounds exhibit the higher values of ionic conductivity at 700 °C with 11 and 14 mS/cm and activation energy of 0.52 and 0.55 eV, respectively.

$\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) compounds represent two different ion conduction mechanisms. The low temperature migration mechanism has to do with a combination of diffusion through oxygen vacancy positions and limited diffusion through interstitial oxygen which it remains trapped while the high temperature conduction mechanism is materialized through the motion of the untrapped interstitial oxygen. $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ and $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ compounds didn't have the same behavior, exhibiting one mechanism in the whole temperature range which led in low values of conductivity and high values of activation energy.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I. Θεωρητικό Μέρος.....	1
I.1. Γενικά.....	3
I.2. Σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη	5
I.2.1. Γενικά	5
I.2.1. Τεχνική μέσω πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων – Σύνθεση Pechini	6
I.2.2. Εναλλακτικές Τεχνικές Σύνθεσης των ενώσεων με δομή Απατίτη.....	11
I.3. Απατίτες Σπάνιων Γαιών (Ln) της μορφής $Ln_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$.....	12
I.3.1. Γενικά	12
I.3.2. Δομή των ενώσεων $Ln_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία).....	14
I.3.3. Ιδιότητες των ενώσεων $Ln_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία)	20
I.4. Απατίτες Σπάνιων Γαιών (Ln) της μορφής $Ln_{9.33+x}(GeO_4)_6O_{2+3x/2}$	27
I.4.1. Δομή των ενώσεων $Ln_{9.33+x}(GeO_4)_6O_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία)	27
I.4.2. Ιδιότητες των ενώσεων Απατίτη με βάση το Ge.....	31
I.5. Ενώσεις Απατίτη με βάση το Si / Ge - $La_{9.33}(SiO_4)_{6-x}(GeO_4)_xO_2$.....	32
I.6. Μηχανισμός διάχυσης μέσω κενών θέσεων κατιόντων	34
I.7. Πρωτονιακή Αγωγιμότητα των ενώσεων με δομή Απατίτη	35
I.8. Σύγκριση ενώσεων με δομή Απατίτη με άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II. Τοποθέτηση Θέματος	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III. Πειραματική Διαδικασία.....	44
III.1. Σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη	45
III.1.1. Πρώτες Ύλες – Αντιδραστήρια.....	45
III.1.2. Διαδικασία της σύνθεσης.....	46
III.1.3. Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση Ιδιοτήτων.....	52
III.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	52
III.2.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	52
III.2.2. Ανάλυση κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld.....	53
III.2.3. Θερμική Ανάλυση (TG / DTG).....	55
III.2.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)	55
III.2.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Σάρωσης (SEM)	55
III.2.6. Μέτρηση πυκνότητας	55
III.2.7. Μετρήσεις ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Impedance Spectroscopy)	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV. Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων	61
IV.1. Επιλογή τεχνικής σύνθεσης.....	63
IV.2. Χαρακτηρισμός Πρόδρομων Υλικών	66
IV.2.1. Μορφολογία πρόδρομων υλικών	66

IV.2.2.	Θερμική Ανάλυση	70
IV.2.3.	Περίθλαση ακτίνων Χ	80
IV.2.4.	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία.....	81
IV.3.	Χαρακτηρισμός ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων	87
IV.3.1.	Περίθλαση Ακτίνων Χ.....	87
IV.3.2.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	97
IV.3.3.	Μικροδομή τελικών προϊόντων	104
IV.4.	Βελτίωση των συνθηκών σύνθεσης.....	110
IV.5.	Ανάλυση Κρυσταλλικής Δομής με τη μέθοδο Rietveld	115
IV.5.1.	Μεθοδολογία	115
IV.5.2.	Αποτελέσματα Ανάλυσης κατά Rietveld.....	118
IV.5.3.	Επίδραση της στοιχειομετρίας στα κρυσταλλογραφικά μεγέθη	125
IV.5.4.	Απεικόνιση κρυσταλλικών δομών	135
IV.5.5.	Σύνοψη.....	140
IV.6.	Μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.....	143
IV.6.1.	Φάσματα Εμπέδησης Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.....	143
IV.6.2.	Τιμές Ιοντικής Αγωγιμότητας	145
IV.6.3.	Σύνοψη.....	151
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V.	Συμπεράσματα.....	156
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI.	Παράρτημα	160
VI.1.	Θερμογραφήματα TG / DTG	161
VI.2.	Ακτινογραφήματα XRD	168
VI.3.	Φάσματα IR	175
VI.4.	Αποτελέσματα της ανάλυσης δομής κατά Rietveld.....	183
VI.5.	Φάσματα εμπέδησης.....	189
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII.	Βιβλιογραφία.....	202
Βιογραφικό σημείωμα	212	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα I.1. Δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη.	4
Σχήμα I.2. Απεικόνιση των αρχικών αντιδράσεων της σύνθεσης Pechini.	8
Σχήμα I.3. Μεταβολή του ιξώδους ενός καθαρού μίγματος κιτρικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης με μοριακή αναλογία 1:4 στους 130°C.	8
Σχήμα I.4. Απεικόνιση των διεργασιών κατά την τελική έψηση της ρητίνης.	9
Σχήμα I.5. Πειραματική πορεία που ακολουθείται στη σύνθεση Pechini.	10
Σχήμα I.6. Απεικόνιση της ενδιάμεσης πλεγματικής θέσης για το εκτοπισμένο οξυγόνο (O5) της δομής.	16
Σχήμα I.7. Προτεινόμενος μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη που είναι στοιχειομετρικές σε οξυγόνο. Η διάχυση πραγματοποιείται στα κανάλια O4 μέσω μίας ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής [97].	18
Σχήμα I.8. Προτεινόμενος μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας για τις υπερστοιχειομετρικές σε οξυγόνο ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη (α). Στάδια του μηχανισμού «Hand – over» (β) [98].	19
Σχήμα I.9. Μηχανισμός ιοντικής αγωγής όπως αυτός προτάθηκε από τους Ali et al. για την $La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}$. Σχηματική απεικόνιση της πορείας διάχυσης των ιόντων O3 προς το κέντρο των καναλιών O4 (α) καθώς και της δόνησης των ατόμων O2 (β) [106].	20
Σχήμα I.10. Συσχέτιση του δεκαδικού λογάριθμου της ιοντικής αγωγιμότητας με το ποσοστό Ga (x), για τις ενώσεις $La_{9.33+x/3}(SiO_4)_{6-x}(GaO_4)_xO_2$ [113].	23
Σχήμα I.11. Σύγκριση τιμών ιοντικής αγωγιμότητας στους 500 °C για δείγματα που περιέχουν το ίδιο ποσό κενών θέσεων La, αλλά έχουν υποστεί υποκατάσταση με διαφορετικά ιόντα (Mg, Sr, Ba, Ca, B και Ga) σε διαφορετικές θέσεις (La και Si) [113].	24
Σχήμα I.12. Δομή της ένωσης $La_{9.67}(GeO_4)_6O_{2.5}$ με την εικόνα (α) να παρουσιάζει την αρχική διευθέτηση των τετραέδρων GeO_4 και του μη πλεγματικού οξυγόνου O_i ενώ η εικόνα (β) αντικατοπτρίζει την τελική διευθέτηση των τετραέδρων GeO_4 , στην οποία παρατηρείται η δομή του ψευδ - πολυέδρου Ge_2O_9 [130].	28
Σχήμα I.13. Μηχανισμός διάχυσης ελικοειδούς μορφής της ένωσης $La_{9.33}(GeO_4)_6O_2$. Αναπαράσταση κατά τον άξονα c της δομής [126].	29
Σχήμα I.14. Διαγραμματική απεικόνιση του δεκαδικού λογάριθμου της ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $La_{9.33}(SiO_4)_{6-x}(GeO_4)_xO_2$, στους 800°C, σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης Ge (x) [113].	33
Σχήμα I.15. Διαγραμματική απεικόνιση των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) των ενώσεων $La_{9.33}(SiO_4)_{6-x}(GeO_4)_xO_2$, στους 800°C, σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης Ge (x) [113].	34
Σχήμα I.16. Απεικόνιση της θέσης των ιόντων υδροξυλίου κατά τον άξονα c της δομής, όπως αυτή υπολογίστηκε για την ένωση $La_{9.67}(GeO_4)_6O_{2.5}$ μέσω μελετών προσομοίωσης της δομής (α) και πειραματικών δεδομένων (β) [131].	37
Σχήμα I.17. Σύγκριση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs) [130].	38
Σχήμα II.1. Διάγραμμα ροής πειραματικών μετρήσεων.	43
Σχήμα III.1. Φαινόμενο παρατήρησης πορτοκαλί ατμών κατά την διάρκεια της σύνθεσης Pechini.	47
Σχήμα III.2. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της ρητίνης (α) και του ξεροζέλ (β) της ένωσης $La_{9.83}Si_6O_{26}$	48
Σχήμα III.3. Τελικό προϊόν της ένωσης $La_{9.33}Si_6O_{26+\delta}$, όπως αυτό προέκυψε ύστερα από την αντίδραση καύσης γλυκίνης και νιτρικών αλάτων.	52
Σχήμα III.4. Χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist το οποίο αποτελείται από τρία διακεκριμένα ημικύκλια (α). Ισοδύναμο κύκλωμα όπως προέκυψε ύστερα από προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα (β). 58	
Σχήμα III.5. Διάγραμμα Nyquist της ένωσης $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$ στους 300 °C για διάφορα πλάτη ταλάντωσης.	59
Σχήμα IV.1. Ακτινογραφήματα XRD για το προϊόν της $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$ στους 1200°C όπως προέκυψε ύστερα από διαφορετικές συνθετικές οδούς: (Α) Σύνθεση Pechini, (Β) Σύνθεση Καύσης και (Γ) Αλεση υψηλής Ενέργειας. (1) Απατίτης, (2) La_2O_3 (3) $LaFeO_3$ και (4) La_2SiO_5 (*) άγνωστη φάση.	63
Σχήμα IV.2. Φωτογραφίες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$ (α), $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_6O_{26+\delta}$ (β) $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ (γ) και $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{5.50}Al_{0.50}O_{26+\delta}$ (δ).	66
Σχήμα IV.3. Φωτογραφίες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{5.55}Al_{0.45}O_{26+\delta}$ (α), $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_6O_{26+\delta}$ (β), $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{5.50}Al_{0.50}O_{26+\delta}$ (γ) και $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_6O_{26+\delta}$ (δ).	68
Σχήμα IV.4. Πρόδρομα υλικά των ενώσεων $La_{9.33}Si_6O_{26}$ (α), $La_{9.66}Sr_{0.15}Si_{5.85}Al_{0.15}O_{26+\delta}$ (β) και $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ (γ).	69
Σχήμα IV.5. Φωτογραφία SEM του πρόδρομου υλικού της ένωσης $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$	69
Σχήμα IV.6. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $La_{9.83-z}Si_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).	70

Σχήμα IV.7. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).	72
Σχήμα IV.8. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).	74
Σχήμα IV.9. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).	76
Σχήμα IV.10. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).	78
Σχήμα IV.11. Ακτινογραφήματα XRD των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$	80
Σχήμα IV.12. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).	81
Σχήμα IV.13. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).	83
Σχήμα IV.14. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).	84
Σχήμα IV.15. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).	84
Σχήμα IV.16. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).	85
Σχήμα IV.17. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 3: $\text{La}(\text{OH})_3$, 4: La_2O_3 και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	87
Σχήμα IV.18. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$). 1: Απατίτης.....	90
Σχήμα IV.19. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	91
Σχήμα IV.20. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: La_2SiO_5	91
Σχήμα IV.21. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: La_2SiO_5	92
Σχήμα IV.22. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$). 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 και 3: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	92
Σχήμα IV.23. XRD κορυφές στις 30.8 και 31° για τις ενώσεις $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.5$) (β), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) (γ και δ αντίστοιχα) και τις ενώσεις $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x=y \leq 0.50$) (ϵ).	94
Σχήμα IV.24. Φάσματα FTIR της ένωσης $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε διάφορες θερμοκρασίες έψησης.....	97
Σχήμα IV.25. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).	99
Σχήμα IV.26. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).	100
Σχήμα IV.27. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	100
Σχήμα IV.28. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	101
Σχήμα IV.29. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.5$).	101
Σχήμα IV.30. Διαφορά του σχετικού ύψους των εντάσεων των κορυφών 915 και 990 cm^{-1} σε σχέση με το ποσοστό υποκατάστασης Sr (x) και Al (y) ή το ποσοστό προσθήκης κενών θέσεων La (z).	103
Σχήμα IV.31. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM (α , β , γ) και φάσμα EDX (δ) του τελικού προϊόντος του δείγματος $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	104
Σχήμα IV.32. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (α , ϵ), $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β , ζ), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (γ , η) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ , θ).	106
Σχήμα IV.33. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26+\delta}$ (α , β και ϵ), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ , ζ) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ , η).	107
Σχήμα IV.34. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$ (α , β και ϵ), $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26+\delta}$ (γ , ζ) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ , η).	108
Σχήμα IV.35. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3	111
Σχήμα IV.36. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3	112
Σχήμα IV.37. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3	112
Σχήμα IV.38. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3	113

Σχήμα IV.39. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,55}Al_{0,45}O_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3	113
Σχήμα IV.40. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $La_{9,83}Si_6O_{26+\delta}$	121
Σχήμα IV.41. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $La_{9,83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).	126
Σχήμα IV.42. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	127
Σχήμα IV.43. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	128
Σχήμα IV.44. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $La_{9,83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$).	129
Σχήμα IV.45. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $La_{9,83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).	132
Σχήμα IV.46. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	133
Σχήμα IV.47. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).	133
Σχήμα IV.48. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $La_{9,83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$).	134
Σχήμα IV.49. Αναπαράσταση της δομής των ενώσεων πυριτικού λανθανίου με δομή Απατίτη.	135
Σχήμα IV.50. Χωροταξική διευθέτηση ιόντων γύρω από το αγωγίμο κανάλι των ιόντων O_4 . Παρουσίαση του καναλιού κατά τις διευθύνσεις a,b (α) και κατά μήκος της διεύθυνσης c (β).	136
Σχήμα IV.51. Ενδεικτικές τιμές επιφάνειας των ισόπλευρων τριγώνων La_2 (S_{La_2}) και O_3 (S_{O_3}) για τις ενώσεις $La_{9,83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) (β), $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) και $La_{9,83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$) (δ).	138
Σχήμα IV.52. Αναπαράσταση: (α) των «έξτρα» θέσεων οξυγόνου. Με ρόζ χρώμα αναπαριστάται η θέση που προτείνεται από μελέτες προσομοίωσης [98], με γαλάζιο η μέση ενδιάμεση θέση που προέκυψε από την ανάλυση Rietveld για τις ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x), ενώ με κίτρινο δίνεται η αντίστοιχη θέση που προκύπτει για τις ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y). (β) της ημιπονοειδούς τύπου διαδρομής που ακολουθούν τα O_5 κατά την διάχυσή τους στην δομή [98].	140
Σχήμα IV.53. Μετρήσεις ειδικής σύνθετης αντίστασης $Z(\omega)$ για την ένωση $La_{9,33}Si_6O_{26}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 250 – 700 °C.	144
Σχήμα IV.54. Διαγράμματα Arrhenius για τις ενώσεις $La_{9,33}Si_6O_{26}$ (α), $La_{9,83}Si_6O_{26+\delta}$ (β), $La_{9,68}Sr_{0,15}Si_6O_{26+\delta}$ (γ), $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_6O_{26+\delta}$ (δ), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_6O_{26+\delta}$ (ε) και $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_6O_{26+\delta}$ (ζ).	147
Σχήμα IV.55. Διαγράμματα Arrhenius για τις ενώσεις $La_{9,68}Sr_{0,15}Si_{5,85}Al_{0,15}O_{26+\delta}$. (α), $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$. (β), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$. (γ), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,55}Al_{0,45}O_{26+\delta}$. (δ), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,50}Al_{0,50}O_{26+\delta}$. (ε), $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$. (ζ), $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,55}Al_{0,45}O_{26+\delta}$. (η) και $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,50}Al_{0,50}O_{26+\delta}$. (θ).	148
Σχήμα IV.56. Σύγκριση τιμών ιοντικής αγωγιμότητας (σ) και ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) στους 700°C για τις ενώσεις $La_{9,83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $La_{9,83-z}Si_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$) (β), $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ και $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) (γ και δ, αντίστοιχα) και τις $La_{9,83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$) (ε).	152
Σχήμα VI.1. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,83}Si_6O_{26+\delta}$	161
Σχήμα VI.2. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,33}Si_6O_{26}$	161
Σχήμα VI.3. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,68}Sr_{0,15}Si_6O_{26+\delta}$	162
Σχήμα VI.4. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_6O_{26+\delta}$	162
Σχήμα VI.5. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_6O_{26+\delta}$	163
Σχήμα VI.6. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_6O_{26+\delta}$	163
Σχήμα VI.7. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,68}Sr_{0,15}Si_{5,85}Al_{0,15}O_{26+\delta}$	164
Σχήμα VI.8. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$	164
Σχήμα VI.9. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$	165
Σχήμα VI.10. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,55}Al_{0,45}O_{26+\delta}$	165
Σχήμα VI.11. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{5,50}Al_{0,50}O_{26+\delta}$	166
Σχήμα VI.12. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,70}Al_{0,30}O_{26+\delta}$	166
Σχήμα VI.13. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,55}Al_{0,45}O_{26+\delta}$	167
Σχήμα VI.14. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $La_{9,33}Sr_{0,50}Si_{5,50}Al_{0,50}O_{26+\delta}$	167
Σχήμα VI.15. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $La_{9,83}Si_6O_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 και 4: $La_2O_2CO_3$	168
Σχήμα VI.16. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $La_{9,33}Si_6O_{26}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: $La_2Si_2O_7$, 4: La_2O_3 , 5: $La(OH)_3$ και 6: $La_2O_2CO_3$	168
Σχήμα VI.17. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_6O_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: $La_2Si_2O_7$, 3: La_2SiO_5 , 4: La_2O_3 , 5: $La(OH)_3$ και 6: $La_2O_2CO_3$	169
Σχήμα VI.18. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_6O_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: $La(OH)_3$, 4: La_2O_3 και 5: $La_2O_2CO_3$	169

Σχήμα VI.59. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	195
Σχήμα VI.60. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	196
Σχήμα VI.61. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	197
Σχήμα VI.62. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	198
Σχήμα VI.63. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	199
Σχήμα VI.64. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	200
Σχήμα VI.65. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.....	201

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας I.1. Επιλεγμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης των δειγμάτων $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Σπάνια Γαία}$).....	13
Πίνακας I.2. Επιλεγμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης δειγμάτων που έχουν υποστεί υποκατάσταση στη θέση Ln	21
Πίνακας I.3. Τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AO}_4)_x\text{O}_2$ όπου $\text{A} = \text{Ga}$ ή B	22
Πίνακας I.4. Τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για επιλεγμένες απατιπικές ενώσεις με βάση το Ge	31
Πίνακας III.1. Σειρά των ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία.....	45
Πίνακας III.2. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών.....	46
Πίνακας III.3. Ποσότητες αντιδραστηρίων και κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (LSSZX).....	49
Πίνακας III.4. Ποσότητες αντιδραστηρίων και κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ (LSSAXY).....	49
Πίνακας III.5. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών μέσω άλεσης υψηλής ενέργειας.....	50
Πίνακας III.6. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών μέσω σύνθεσης καύσης.....	51
Πίνακας IV.1. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).....	71
Πίνακας IV.2. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).....	73
Πίνακας IV.3. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).....	75
Πίνακας IV.4. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).....	77
Πίνακας IV.5. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).....	79
Πίνακας IV.6. Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων έψησης σε διάφορες θερμοκρασίες των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.50$).....	88
Πίνακας IV.7. Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων έψησης σε διάφορες θερμοκρασίες των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$).....	89
Πίνακας IV.8. Τιμές των λόγων $A_\delta / A_{\pi} + A_\delta$ (%) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.5$). Με 1 συμβολίζεται η δευτερεύουσα φάση La_2SiO_5 και 2 η $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	95
Πίνακας IV.9. Τιμές των λόγων $A_\delta / A_{\pi} + A_\delta$ (%) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$). Με 1 συμβολίζεται η δευτερεύουσα φάση La_2SiO_5 και 2 η $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	95
Πίνακας IV.10. Οι ονομαστικές και μη ήλεκτρο-ουδέτερες στοιχειομετρίες των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση κατά Rietveld.....	117
Πίνακας IV.11. Προκαταρκτικές και τελικές στοιχειομετρίες όλων των δειγμάτων.....	120
Πίνακας IV.12. Κρυσταλλικές παράμετροι των $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).....	122
Πίνακας IV.13. Κρυσταλλικές παράμετροι των $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.50$).....	123
Πίνακας IV.14. Σύγκριση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης δευτερευόντων φάσεων μέσω ανάλυσης Rietveld και λόγου $A_\delta / A_{\pi} + A_\delta$	125
Πίνακας IV.15. Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) μαζί με τις μέσες τιμές τους για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).....	130
Πίνακας IV.16. Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) μαζί με τις μέσες τιμές τους για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq y \leq 0.5$).....	131
Πίνακας IV.17. Υπολογιζόμενες τιμές εμβαδού των ισόπλευρων τριγώνων La_2 (S_{La_2}) και O_3 (S_{O_3}) μαζί με τις αποστάσεις των «υποθετικών» δεσμών $\text{La}_2 - \text{La}_2$ και $\text{O}_3 - \text{O}_3$ για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.50$).....	137
Πίνακας IV.18. Συνθήκες έψησης, σχετική πυκνότητα, τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$).....	150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. Θεωρητικό Μέρος

1.1.1. Γενικά

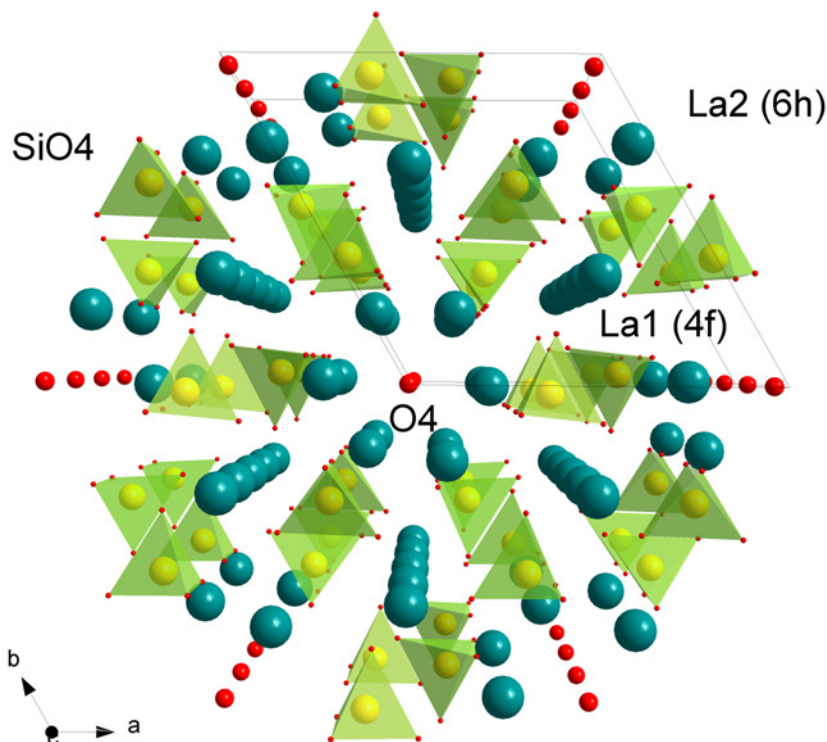
Η αναζήτηση και η ανάπτυξη νέων υλικών που λειτουργούν ως ιοντικοί αγωγοί είναι επιτακτική ανάγκη, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο, αφού αποτελούν την βάση για μια σειρά σημαντικών τεχνολογικών εφαρμογών όπως αισθητήρες, μεμβράνες διαχωρισμού αερίων και Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs). Συγκεκριμένα, τα SOFCs μελετώνται διεξοδικά τα τελευταία χρόνια, λόγω της υψηλής απόδοσής τους στην μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, καθώς και της ικανότητάς τους να συνδέουν τις εγκαθιδρυμένες τεχνολογίες, που λειτουργούν με παραδοσιακά καύσιμα, με νέες τεχνολογίες φιλικότερες στο περιβάλλον, καθιστώντας τα σημαντικούς υποψήφιους για την παραγωγή ενέργειας νέας γενιάς [1-3]. Μέχρι σήμερα, έχει μελετηθεί ένα εύρος από κατηγορίες υλικών με καλή ιοντική αγωγιμότητα, με εκείνες που διαθέτουν την δομή των φθοριτών (fluorite υποκατεστημένες δομές του ZrO_2) και των περοβσκιτών (υποκατεστημένες δομές του $LaGaO_3$) να έχουν υπερισχύσει στο συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο. Τελευταία όμως, μία νέα ομάδα υλικών με την δομή Απατίτη προτάθηκε ως εναλλακτική επιλογή για την κατασκευή του ηλεκτρολύτη στα SOFCs. Αυτό συνέβη ύστερα από τις έρευνες των Nakayama et al., οι οποίοι προσδιόρισαν τιμές ιοντικής αγωγιμότητας για πυριτικές ενώσεις με δομή Απατίτη, του τύπου $Ln_{10-x}(SiO_4)_6O_{2+y}$, υψηλότερες των $10^{-3} Scm^{-1}$ στους $500^\circ C$ [4-6].

Η ομάδα των Απατιτών έχει ως γενικό τύπο $M_{10}(XO_4)_6O_{2\pm y}$ όπου M: αλκάλιο, αλκαλική γαία ή σπάνια γαία και X: Si, Ge, P ή V. Ένας αριθμός από απατιτικές δομές σπάνιων γαιών έχουν παρασκευαστεί με τις ενώσεις που έχουν ως X = Si ή Ge να εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [7, 8]. Αποτέλεσμα των παραπάνω ήταν οι έρευνες να στραφούν στην παρασκευή ενώσεων που έχουν ως βάση το Si ή το Ge με τύπο $Ln_{9.33+x}(Si/GeO_4)_6O_{2+3x/2}$ (Ln = σπάνια γαία). Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και εξαιρετική σταθερότητα, σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων O_2 (p_{O_2}), με αποτέλεσμα να κρίνονται κατάλληλες για διάφορες ηλεκτροχημικές εφαρμογές [9]. Η δομή των ενώσεων αυτών επιτρέπει ένα μεγάλο εύρος υποκατάστασης των Ln / (Si/Ge) και μη-στοιχειομετρίας (οπές κατιόντων ή / και περίσσεια οξυγόνου) που μεταβάλλουν σημαντικά την ιοντική τους αγωγιμότητα [10-13]. Γενικά, οι ενώσεις που παρουσιάζουν υποστοιχειομετρία Ln ή υπερστοιχειομετρία οξυγόνου εμφανίζουν τις πιο ικανοποιητικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [9, 14-16].

Για την πλήρη κατανόηση του θεωρητικού υπόβαθρου των πυριτικών ενώσεων Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $La_{10-x-z}A_x(SiO_4)_6(BO_4)_yO_{27-\delta}$ είναι αναγκαία μία διάκριση ανάμεσα στις έννοιες «πλήρως στοιχειομετρική ένωση» και «ένωση στοιχειομετρική σε οξυγόνο». Με τον όρο «πλήρως στοιχειομετρική ένωση»

προσδιορίζονται τα συστήματα που περιλαμβάνουν 26 άτομα οξυγόνου στη μοναδιαία κυψελίδα, ενώ συγχρόνως δεν υπάρχουν κενές θέσεις La (π.χ. η $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$). Ο συγκεκριμένος αριθμός ατόμων οξυγόνου είναι ο μέγιστος δυνατός που μπορεί να φιλοξενήσει το κρυσταλλικό πλέγμα των ενώσεων ανά μοναδιαία κυψελίδα. «Ενώσεις στοιχειομετρικές σε οξυγόνο» θεωρούνται τα συστήματα που περιέχουν 26 άτομα οξυγόνου στη μοναδιαία κυψελίδα τους αλλά διαθέτουν κενές θέσεις La. Παραδείγματα ενώσεων «στοιχειομετρικών σε οξυγόνο» αποτελούν οι $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ και $\text{La}_{8,67}\text{Ba}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως ενώσεις με περιεχόμενο οξυγόνου άνω των 26 ατόμων θα αναφέρονται ως ενώσεις υπερστοιχειομετρικές σε οξυγόνο (π.χ. η $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$). Το πλεονάζον οξυγόνο της δομής καταλαμβάνει ενδιάμεσες κρυσταλλικές θέσεις του πλέγματος.

Στο Σχήμα I.1 παρουσιάζεται η δομή των πυριτικών ενώσεων Λανθανίου με δομή Απατίτη ($\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$). Η δομή αποτελείται από απομονωμένα τετράεδρα SiO_4 , με τα κατίοντα La να καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα (τις 4f και 6h). Τα εναπομείναντα ιόντα οξυγόνου (O4) σχηματίζουν αγωγίμα κανάλια κατά τον άξονα c της μοναδιαίας κυψελίδας, τα οποία ευθύνονται για τη εμφάνιση της ιοντικής αγωγιμότητας των υλικών.



Σχήμα I.1. Δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη.

Η λεπτομερής εξέταση της δομής των απατιτικών ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα την διερεύνηση του μηχανισμού λειτουργίας της ιοντικής αγωγής. Στην αποσαφήνιση αυτή, βοήθησαν έρευνες σχετικά με μοντελοποίηση της δομής (computer modeling techniques) [17-19] καθώς και με μετρήσεις περίθλασης νετρονίων (neutron powder diffraction) ή περίθλασης Ακτινών Χ (X-ray powder diffraction) [20-23]. Οι απατιτικές ενώσεις κρυσταλλώνονται στο εξαγωνικό σύστημα με διάφορες ομάδες συμμετρίας χώρου (space groups) όπως οι $P6_3/m$, $P6_3$ και $P-3$. Στην περίπτωση των ενώσεων που έχουν ως βάση το Ge παρατηρείται και η τρικλινή συμμετρία με ομάδα συμμετρίας χώρου την $P-1$.

1.2. Σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη

1.2.1. Γενικά

Οι ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη μπορούν να παρασκευασθούν μέσα από ένα ευρύ φάσμα τεχνικών σύνθεσης. Όμως, το σημαντικότερο ζήτημα στην σύνθεση των ενώσεων αυτών, έγκειται στην παραλαβή μονοφασικών υλικών υψηλής καθαρότητας, σε όσο το δυνατόν ηπιότερες συνθήκες, γεγονός που έχει αντίκτυπο στις ιδιότητες και εφαρμογές τους.

Η πιο κοινή και διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται, είναι η σύνθεση μέσω αντιδράσεων στερεάς κατάστασης (solid state reaction) [24]. Η συγκεκριμένη συνθετική οδός, αποτελεί την κλασική μέθοδο παρασκευής μεικτών κεραμικών οξειδίων. Σύμφωνα με αυτήν την τεχνική, τα αντιδρώντα θα πρέπει να αναμειχθούν και να λειοτριβηθούν σε μακροσκοπικό επίπεδο, να μορφοποιηθούν σε παστίλιες και ακολούθως να πυροσυσσωματωθούν σε θερμοκρασίες έψησης της τάξης των $> 1500^{\circ}\text{C}$, για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα. Βέβαια, η μέθοδος αυτή διαθέτει αρκετά και σημαντικά μειονεκτήματα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη στερεή κατάσταση, αρχικά μέσω μιας αντίδρασης στα όρια των κόκκων, στα σημεία επαφής μεταξύ των αντιδρώντων, και στη συνέχεια με διάχυση των αντιδρώντων μέσω της φάσης του τελικού προϊόντος. Όσο η αντίδραση προχωρά, το μήκος διάχυσης διαρκώς αυξάνεται και ο ρυθμός μειώνεται, καθώς η διεπιφάνεια του προϊόντος δρα ως εμπόδιο. Συμπερασματικά, η παραλαβή του τελικού προϊόντος απαιτεί αρκετά μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Μία λύση που μπορεί να επιταχύνει την κινητική της συγκεκριμένης αντίδρασης, είναι οι επαναλαμβανόμενες λειοτριβήσεις και εψήσεις του αντιδρώντος μείγματος. Το στάδιο αυτό έχει και αρνητικά αποτελέσματα καθώς κατά την διάρκεια των ενεργών κρούσεων αλεστικών – κυπέλλων και μείγματος παρατηρείται μόλυνση από τα υλικά του μύλου. Παρ' όλα όμως τα μειονεκτήματά της, η κεραμική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την σύνθεση στερεών υλικών, τόσο απλών όσο και μεικτών ή υποκατεστημένων οξειδίων καθώς και

ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη του τύπου $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ [16, 25-33].

Για να αντιμετωπιστούν τα μειονεκτήματα της σύνθεσης στερεάς κατάστασης, χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικές τεχνικές για την παρασκευή μεικτών κεραμικών οξειδίων. Μία κατηγορία τεχνικών που χρησιμοποιούνται, είναι οι, λεγόμενες, μέθοδοι υγρής σύνθεσης (wet chemical methods), παραδείγματα των οποίων αποτελούν η μέθοδος λύματος – πηκτής (Sol-gel method) [34], η μέθοδος Pechini [35, 36], η συγκαταβύθιση (Coprecipitation) [37], η σύνθεση μέσω άμορφων κιτρικών συμπλόκων (Amorphous citrate process) [38] και η σύνθεση καύσης μέσω γλυκίνης και νιτρικών αλάτων (Glycine–nitrate combustion Method) [39]. Συνήθως, στις τεχνικές υγρής σύνθεσης πραγματοποιείται ανάμειξη των αντιδρώντων σε μορφή διαλυμάτων, ζελοποίηση των διαλυμάτων σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, απομάκρυνση των διαλυτών και έψηση του στερεού που προκύπτει για την παραλαβή του τελικού προϊόντος. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των τεχνικών υγρής σύνθεσης είναι η πλήρης ανάμειξη των αντιδρώντων, η υψηλή καθαρότητα των προϊόντων και οι σαφώς ηπιότερες συνθήκες έψησης [40-42].

Ακόμη και με την χρησιμοποίηση των τεχνικών αυτών, η παραλαβή μονοφασικού τελικού προϊόντος δεν είναι πάντοτε δυνατή. Επιπροσθέτως, δεν αποφεύγεται η κατεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, έγινε δοκιμή μεθόδων οι οποίες θα μπορούσαν να παρασκευάσουν το τελικό προϊόν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς την περαιτέρω κατεργασία των πρόδρομων υλικών. Μια τέτοια τεχνική είναι η μηχανική άλεση υψηλής ενέργειας (high energy ball milling), στην οποία οι ενεργές κρούσεις μεταξύ κυπέλλων, αλεστικών και αντιδρώντος μίγματος οδηγούν στην παραλαβή του τελικού προϊόντος [43]. Στην ενότητα που ακολουθεί δίνονται μερικά στοιχεία για τις τεχνικές υγρής σύνθεσης και ειδικότερα για την σύνθεση μέσω πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την διατριβή.

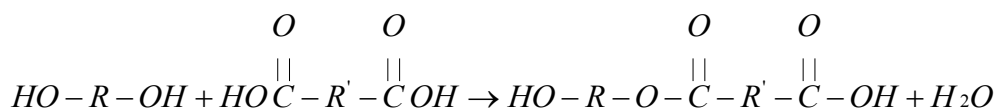
1.2.1. Τεχνική μέσω πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων – Σύνθεση Pechini

Διαδικασία Σύνθεσης

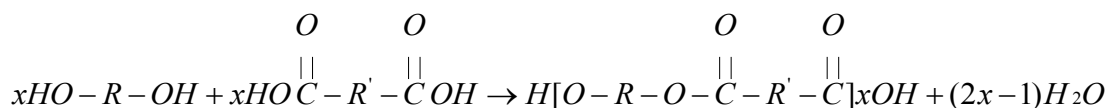
Η τεχνική Pechini βασίζεται στην ικανότητα συγκεκριμένων α-υδροκαρβοξυλικών οξέων να σχηματίζουν σύνθετα σύμπλοκα στα διαλύματά τους, με μεταλλικά ιόντα. Οι ενώσεις αυτές εστεροποιούνται παρουσία πολύ-υδροξυλικής αλκοόλης και με θέρμανση παραλαμβάνεται ένα πολυμερές πρόδρομο υλικό. Η έψηση της ρητίνης που προκύπτει μετά την ξήρανση, οδηγεί στην παραλαβή συνθέτων οξειδίων σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται στη σύνθεση στερεάς κατάστασης [44, 45].

Η τεχνική αυτή εξασφαλίζει την πλήρη ανάμειξη των αντιδρώντων ουσιών σε ατομικό επίπεδο και οδηγεί στη δημιουργία πολυμερισμένων μακρομοριακών δικτύων (ρητίνες) που παγιδεύουν και κατακρατούν μεγάλες ποσότητες διαλυτών. Το στερεό που προκύπτει μετά την απομάκρυνση των διαλυτών έχει μεγάλο πορώδες, υψηλή επιφανειακή ενέργεια και επομένως ιδιαίτερα υψηλή ελεύθερη ενέργεια, με αποτέλεσμα η τελική έψηση να γίνεται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούνται στους κλασσικούς τρόπους παρασκευής μέσω αντιδράσεων στερεάς κατάστασης (solid state reaction).

Η βασική χημεία αυτής της διεργασίας είναι η αντίδραση αφυδάτωσης ενός καρβοξυλικού οξέως και μιας αλκοόλης, π.χ εστεροποίηση. Ένα παράδειγμα της αντίδρασης εστεροποίησης μεταξύ ενός δι-καρβοξυλικού οξέως και μιας δι-αλκοόλης είναι η εξής:



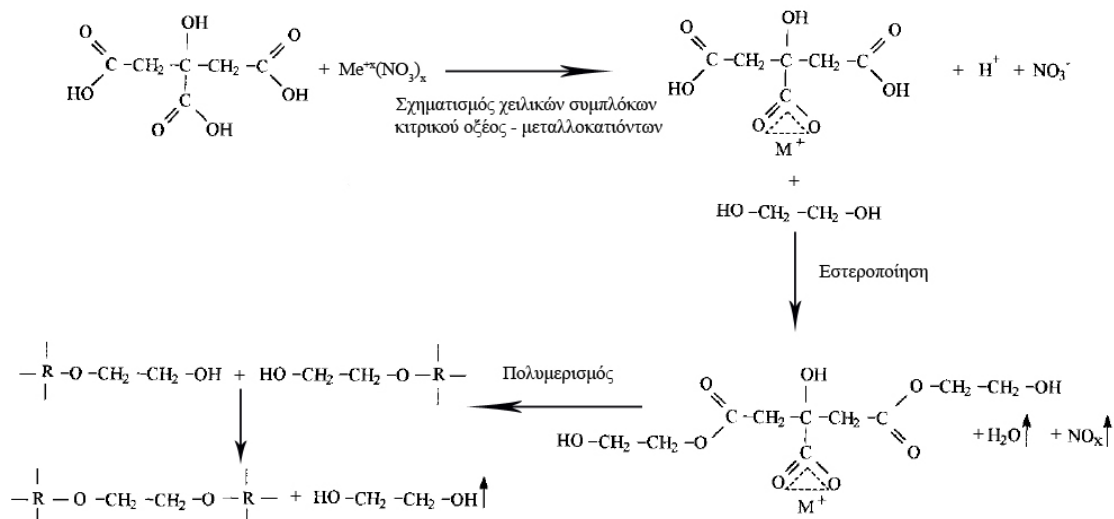
Το διμερές προϊόν του εστέρα που προκύπτει περιλαμβάνει μια αλκοολική υδροξυλική ομάδα (OH-) στο αριστερό του άκρο και μια ομάδα καρβοξυλικού οξέως (COOH-) στο δεξιά του άκρο έτσι ώστε το διάλυμα να αντιδράσει εκ νέου με ένα δι-καρβοξυλικό οξύ και μια δι-αλκοόλη για να σχηματιστεί ένα τετραμερές. Αυτός ο τύπος της αντίδρασης συνεχίζεται οδηγώντας σε ένα μόριο πολυμερούς:



Το κιτρικό οξύ (CA) και η αιθυλενογλυκόλη (EG) είναι το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο ζεύγος στην διεργασία Pechini, επειδή:

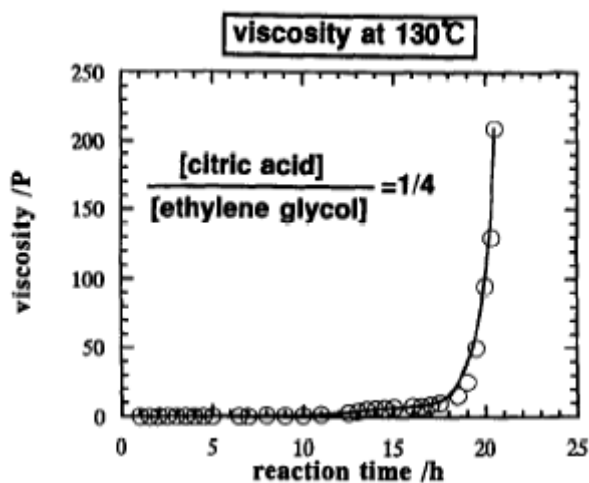
- ✓ Ιόντα αρκετών μετάλλων, εκτός των μονοσθενών κατιόντων, σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα με CA.
- ✓ Οι ενώσεις κιτρικών μετάλλων που σχηματίζονται μπορούν να σταθεροποιηθούν επιπλέον με EG καθώς αυτή διαθέτει δύο αλκοολικές υδροξυλικές ομάδες με ισχυρή συνάφεια στα ιόντα μετάλλου.
- ✓ Μεταξύ CA και EG μπορούν να εκδηλωθούν διαδοχικές αντιδράσεις εστεροποίησης προς σχηματισμό μιας πολυεστερικής ρητίνης, καθώς το CA περιέχει τρεις ομάδες καρβοξυλικού οξέως (-COOH) σε ένα μόριο CA και η EG περιέχει δύο ομάδες υδροξυλίου (-OH) σε ένα μόριο EG [44, 46].

Ο μηχανισμός στον οποίο στηρίζεται η παραπάνω μέθοδος δίνεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα I.2. Απεικόνιση των αρχικών αντιδράσεων της σύνθεσης Pechini.

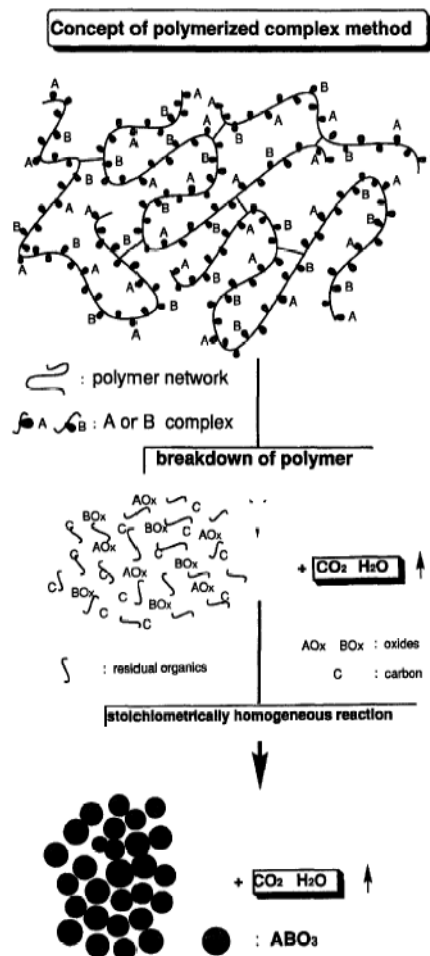
Στο Σχήμα I.3 παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους, ενός καθαρού μίγματος κιτρικού οξέος [CA] και αιθυλενογλυκόλης [EG], με CA/EG=1:4, στους 130°C, συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης. Παρατηρείται μια αργή αύξηση του ιξώδους, μετά από 19 ώρες στους 130°C, που αποδίδεται στην αντίδραση εστεροποίησης (ολιγομερισμός) και εκδηλώνεται μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου της EG και των καρβοξυλικών ομάδων του CA. Η ζελοποίηση εκδηλώνεται μετά από 19 ώρες για τα διαλύματα καθαρού CA/EG, συνοδευόμενη από απότομη αύξηση του ιξώδους. Το ζέλ με το υψηλό ιξώδες εμφανίζει θερμοπλαστικότητα. Παρατεταμένη θέρμανση στους 130°C προωθεί αλληπάλληλες αντιδράσεις πολυεστεροποίησης. Εφόσον το CA έχει τρεις διαθέσιμες ομάδες υδροξυλίου προκύπτουν διακλαδωμένα μόρια πολυεστέρα.



Σχήμα I.3. Μεταβολή του ιξώδους ενός καθαρού μίγματος κιτρικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης με μοριακή αναλογία 1:4 στους 130°C

Το πρώτο βήμα της διεργασίας Pechini είναι να παρασκευαστούν σταθερά σύμπλοκα μεταλλοκατιόντων, όπως είναι τα κιτρικά σύμπλοκα. Οι περισσότερες από τις ενώσεις κιτρικών μετάλλων είναι διαλυτές στον μίγμα αιθυλενογλυκόλης και νερού. Η εστεροποίηση του κιτρικού οξέος (τόσο του ελεύθερου όσο και του συμπλοκοποιημένου) εκδηλώνεται αμέσως με την παρουσία της αιθυλενογλυκόλης σε μέτριες θερμοκρασίες (100-150°C). Παρατεταμένη θέρμανση του διαλύματος με συνακόλουθη εξάτμιση της περίσσειας EG προωθεί την πολυεστεροποίηση και παράγεται έτσι, μια πολυμερική πρόδρομη ρητίνη. Είναι πολύ σημαντικό να ληφθεί ένα ομογενές πολυμερικό πρόδρομο υλικό με ακριβώς την ίδια στοιχειομετρία μετάλλων όπως αυτή του τελικού προϊόντος.

Η βασική επιδίωξη της διεργασίας Pechini είναι να παρασκευαστεί μια πρόδρομη πολυμερική ρητίνη που αποτελείται από τυχαία διακλαδιζόμενα πολυμερικά μόρια μέσω των οποίων τα κατιόντα διανέμονται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του υλικού. Θέρμανση της πολυμερικής ρητίνης σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί κατάρρευση του πολυμερούς και σχηματισμό κεραμικών υλικών. Στο Σχήμα I.4 δίνεται μία απεικόνιση των διεργασιών κατά την τελική έψηση [44].



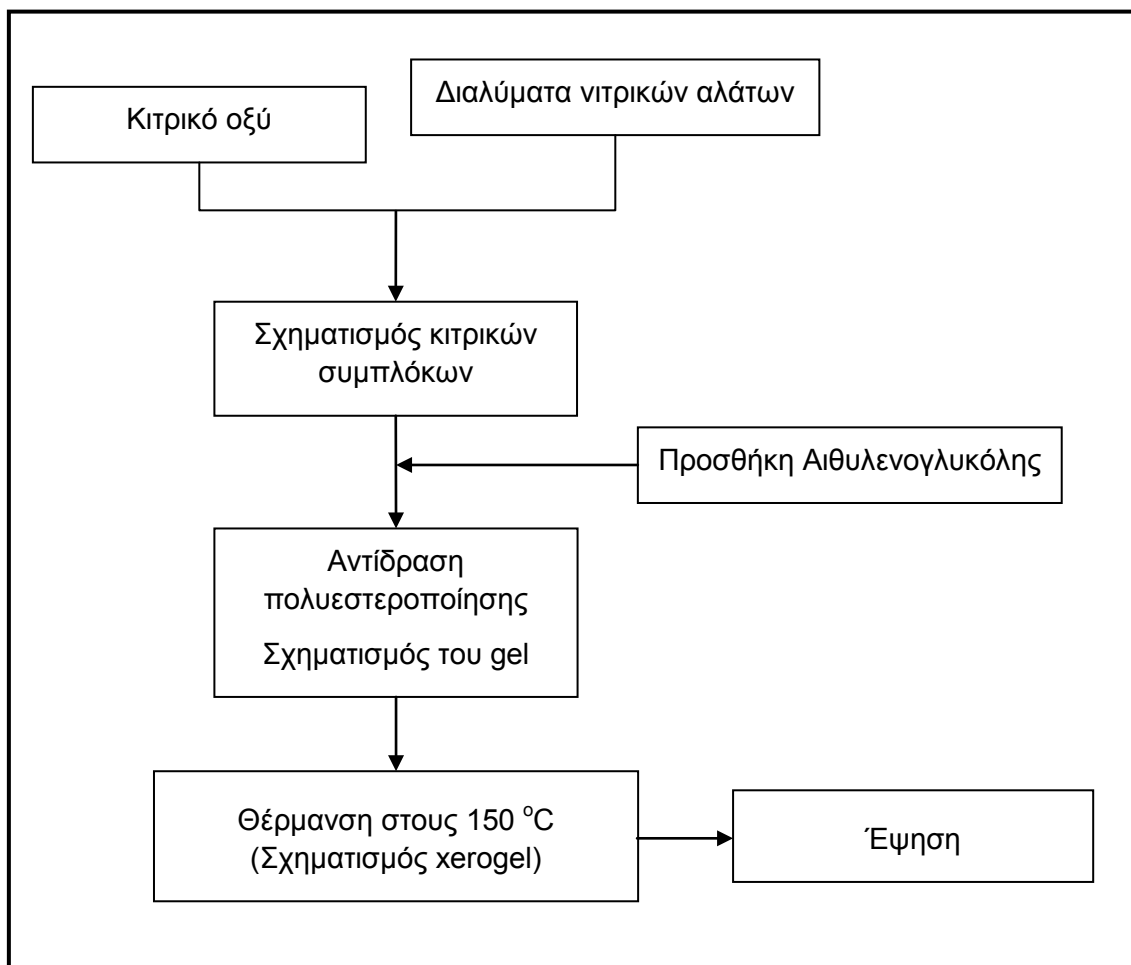
Σχήμα I.4. Απεικόνιση των διεργασιών κατά την τελική έψηση της ρητίνης.

Τα κύρια στάδια της σύνθεσης Pechini

Τα κύρια στάδια της σύνθεσης είναι:

- η ανάμειξη των αντιδρώντων σε μορφή διαλυμάτων
- η συμπλοκοποίηση των κατιόντων (Me) με κιτρικό οξύ (CA)
- η πολυεστεροποίηση των κιτρικών συμπλόκων με αιθυλενογλυκόλης (EG)
- η απομάκρυνση των διαλυτών
- η έψηση του στερεού που προκύπτει.

Συνοπτικά, η πειραματική πορεία που ακολουθείται στη σύνθεση Pechini, απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5. Πειραματική πορεία που ακολουθείται στη σύνθεση Pechini

Παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση Pechini

Μερικοί από τους παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος κατά τη σύνθεση Pechini είναι το είδος και η αναλογία των αρχικών ενώσεων καθώς και η θερμοκρασία εστεροποίησης [35, 47-50].

Ως πηγές κατιόντων χρησιμοποιούνται συνήθως τα νιτρικά άλατα, επειδή έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και επειδή οι νιτρικές ρίζες απομακρύνονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Το μειονέκτημα των νιτρικών αλάτων είναι η υψηλή υγροσκοπικότητά τους, η οποία δημιουργεί προβλήματα ακριβούς ζύγισης.

Η θέρμανση του αρχικού διαλύματος είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων εστεροποίησης και πολυμερισμού. Χαμηλές θερμοκρασίες επιμηκύνουν το χρόνο ζελοποίησης, ενώ υψηλές θερμοκρασίες είναι δυνατόν να οδηγήσουν στην υδρόλυση των κιτρικών συμπλόκων και την καταβύθιση κρυσταλλικών ενώσεων των μετάλλων, με αποτέλεσμα την παραλαβή πολυκρυσταλλικού και ανομοιογενούς προδρόμου υλικού.

Βέβαια, το σημαντικότερο ρόλο στη σύνθεση Pechini παίζουν οι αναλογίες των αρχικών υλών και ιδιαίτερα οι αναλογίες κιτρικό οξύ : μεταλλοκατιόντα (CA/Me) και αιθυλενογλυκόλη : κιτρικό οξύ (EG/CA). Σε προηγούμενες εργασίες έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αναλογίες και έχει διερευνηθεί η επίδρασή τους στην καθαρότητα, την κοκκομετρία και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων [48, 51-54].

1.2.2. Εναλλακτικές Τεχνικές Σύνθεσης των ενώσεων με δομή Απατίτη

Αν και η μέθοδος Pechini αποτελεί μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες τεχνικές σύνθεσης, λόγω της απλότητας και του σχετικά χαμηλού της κόστους, δεν έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή κεραμικών οξειδίων με τη δομή Απατίτη [55, 56].

Ευρεία εφαρμογή στην σύνθεση των απατιπικών ενώσεων έχει η μέθοδος λύματος πηκτής (sol-gel method) [15, 33, 57-67], κατά την οποία χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες ιδιαίτερα υψηλού κόστους, (π.χ. αλκοξειδία των κατιόντων) και απαιτούνται ειδικές και έντονα ελεγχόμενες συνθήκες σύνθεσης. Βασικότερα στάδια της συγκεκριμένης τεχνικής, αποτελούν η υδρόλυση των αλκοξειδίων και η πολυσυμπύκνωση του αρχικού διαλύματος. Οι λεπτομέρειες των αντιδράσεων και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τις συνθήκες της αντίδρασης όπως οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η θερμοκρασία του συστήματος, οι τιμές pH των διαλυμάτων, καθώς και ο τύπος του καταλύτη και του εκκινητή. Η επιτυχής παραλαβή απατιπικών δομών μέσω της σύνθεσης sol-gel γίνεται ύστερα από έψηση του gel σε θερμοκρασίες 800 – 1000°C για 2 – 10 h [15, 58, 67].

Άλλη μία μέθοδος για την παρασκευή των κεραμικών οξειδίων με τη δομή Απατίτη, αποτελεί η σύνθεση άλεσης υψηλής ενέργειας (High energy ball milling synthesis) [33, 55, 56, 68-76]. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, είναι ότι καθίσταται δυνατή η

παραλαβή τελικών προϊόντων ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συγκεκριμένη τεχνική, οι υπολογιζόμενες ποσότητες των αντιδρώντων τοποθετούνται σε μύλο άλεσης υψηλής ισχύος μαζί με τα κατάλληλα αλεστικά. Με αύξηση της ταχύτητας περιστροφής αναπτύσσεται υψηλή ενέργεια λόγω κρούσεων μεταξύ των τμημάτων του μύλου, με αποτέλεσμα τα συστατικά του αρχικού μείγματος να αντιδρούν μεταξύ τους. Η ομάδα των Rodriguez – Reina et al. [76] κατάφερε να συνθέσει απατιτικές ενώσεις του La τόσο με βάση το Si όσο και με το Ge, ύστερα από άλεση σε μύλο υψηλής ενέργειας για 6 h και ταχύτητα περιστροφής 350 rpm. Μία αύξηση της ταχύτητας περιστροφής στα 1200 rpm, από την ομάδα των Kharlamova et al.[55, 56], οδήγησε στη σύνθεση απατιτικών ενώσεων (μητρικών και υποκατεστημένων) ύστερα από άλεση σε μύλο υψηλής ενέργειας για 35 min. Βέβαια, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά πολύπλοκη καθώς εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων όπως ο τύπος των αρχικών αντιδραστηρίων και του μύλου, η ταχύτητα περιστροφής, η αναλογία αλεστικών προς το αντιδρών μείγμα, το υλικό παρασκευής αλλά και το μέγεθος των αλεστικών και των κυπέλλων καθώς και η διάρκεια της άλεσης που επηρεάζουν τη μορφή του τελικού προϊόντος.

Για τη σύνθεση των απατιτικών ενώσεων χρησιμοποιούνται επίσης μέθοδοι «καύσης» (Combustion methods), των οποίων η βασική αρχή είναι η χρήση νιτρικών αλάτων και ενός καυσίμου, το οποίο θα δώσει τη δυνατότητα στο διάλυμα να αναφλεγεί υπό κατάλληλες συνθήκες, αναπτύσσοντας υψηλές θερμοκρασίες ικανές να προάγουν την δημιουργία των μικτών οξειδίων [77]. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται κυρίως η γλυκίνη (glycine-nitrate self combustion) καθώς και άλλα όπως η oxalyl hydrazine ή το μείγμα νιτρικών-κιτρικού οξέος (Citrate-nitrate combustion) [78-81].

Άλλες τεχνικές που εφαρμόζονται για τη σύνθεση των ενώσεων $\text{La}_{9.33+x}(\text{Si/GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ είναι η μέθοδος της συγκαταβύθισης (co-precipitation) [82, 83] καθώς και οι τεχνικές freeze drying [84] και gel casting [85, 86].

1.3. Απατίτες Σπάνιων Γαιών (Ln) της μορφής $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$

1.3.1. Γενικά

Οι απατιτικές δομές που περιέχουν πυρίτιο με γενικό τύπο $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία) έχουν παρασκευαστεί είτε ως πολυκρυσταλλικά υλικά είτε ως μονοκρυσταλλοί. Στην περίπτωση των μονοκρυσταλλικών δειγμάτων, ως συνθετική οδός έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική floating zone [5, 6, 87-90] ενώ τα πολυκρυσταλλικά δείγματα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχουν παρασκευαστεί με πλήθος μεθόδων όπως οι αντιδράσεις στερεάς κατάστασης (solid state reaction), η μέθοδος λύματος – πήκτης (sol – gel) [4, 15, 22, 87, 91] καθώς και η σύνθεση άλεσης υψηλής ενέργειας

(mechanical activation synthesis) [68, 70]. Ένα σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένες ενώσεις είναι ότι απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες έψησης (τυπικά > 1600°C) ώστε να καταστεί δυνατή η παραλαβή πυκνοδομημένων υλικών ($d_{rel} > 90 - 95\%$), που είναι απαραίτητα για διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές όπως η χρησιμοποίηση τους ως ηλεκτρολύτες σε Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs). Η προσπάθεια πυροσυσσώματωσης των απαιτικίων δομών σε ηπιότερες συνθήκες οδηγεί σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας, στις οποίες κυριαρχούν οι ηλεκτρικές διεργασίες στα όρια των κόκκων (grain boundary contribution).

Όσον αφορά τις έρευνες πάνω στα πολυκρυσταλλικά δείγματα, ενώσεις με γενικό τύπο $Ln_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$ και Gd) οι οποίες είναι στοιχειομετρικές σε οξυγόνο αλλά έχουν κενές θέσεις κατιόντων Ln (6.7% των κρυσταλλικών θέσεων των σπάνιων γαιών είναι κενές) εμφανίζουν υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Στον Πίνακα I.1 δίνονται τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις ενώσεις $Ln_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$ και Gd). Όπως φαίνεται μείωση του μεγέθους του κατιόντος της σπάνιας γαίας ($La < Pr < Nd < Sm < Gd$) οδηγεί σε σταδιακή μείωση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας (σ) [11, 91, 92].

Πίνακας I.1. Επιλεγμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης των δειγμάτων $Ln_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ ($Ln =$ Σπάνια Γαία)

Δείγμα	σ (Scm ⁻¹) / 500°C	Ea (eV)		Παραπομπή
		Χαμηλές T / Υψηλές T		
$La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$1.1 * 10^{-4}$	0.74		[91]
$Pr_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$8.1 * 10^{-5}$	0.75		[92]
$Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$1.0 * 10^{-4}$	0.72		[92]
$Sm_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$2.2 * 10^{-5}$	0.83/0.71		[92]
$Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	$1.5 * 10^{-6}$	0.95		[92]
$La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$	$1.3 * 10^{-3}$	0.62		[91]
$Nd_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$	$1.6 * 10^{-3}$	0.66/0.49		[92]
$Sm_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$	$3.4 * 10^{-4}$	0.66		[92]
$La_{10}(SiO_4)_6O_3$	$4.3 * 10^{-3}$	0.64/0.38		[4]
$Nd_{10}(SiO_4)_6O_3$	$3.8 * 10^{-4}$	0.61/0.49		[4]
$Sm_{10}(SiO_4)_6O_3$	$4.7 * 10^{-5}$	0.77		[4]
$Pr_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,*}$	$1.3 * 10^{-2}$	0.68/0.33		[6]
$Pr_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,**}$	$1.2 * 10^{-3}$	0.62/0.48		[6]
$Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,*}$	$6.4 * 10^{-3}$	0.62/0.31		[5]
$Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,**}$	$1.3 * 10^{-3}$	0.61/0.50		[5]
$Sm_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,*}$	$1.2 * 10^{-2}$	0.77/0.45		[6]
$Sm_{9.33}(SiO_4)_6O_{2,**}$	$2.6 * 10^{-3}$	0.69/0.49		[6]

* μονοκρυσταλλικά δείγματα
 * παράλληλα στον άξονα c
 **κάθετα στον άξονα c

Περαιτέρω έρευνες, έδειξαν ότι υλικά τα οποία περιέχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε κατιόντα σπάνιων γαιών (> 9.33) οδηγεί στην ταυτόχρονη ενσωμάτωση περίσσειας οξυγόνου στη δομή, με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες ενώσεις να εμφανίζουν ακόμη υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας, που συνοδεύονται από χαμηλές τιμές ενέργειας

ενεργοποίησης (E_a). Έχει φανεί πως η επιτυχής παρασκευή των προαναφερθέντων ενώσεων είναι πιθανή μέχρι και για την ένωση $\text{Ln}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ ενώ η περαιτέρω εισαγωγή κατιόντων σπάνιας γαίας Ln οδηγεί στην παραλαβή προϊόντων με παρουσία της δευτερεύουσας φάσης Ln_2SiO_5 [93]. Όπως είναι εμφανές από τον Πίνακα I.1, μία αύξηση του περιεχομένου των Ln από 9.33 σε 9.67 οδηγεί σε μία αντίστοιχη αύξηση του οξυγόνου της δομής από 2 σε 2.5. Οι μεταβολές αυτές οδηγούν σε θεαματική άνοδο των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας κατά μία τάξη μεγέθους.

Στην περίπτωση των μονοκρυστάλλων $\text{Ln}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα πολυκρυσταλλικά υλικά (Πίνακας I.1) [5, 6, 87-90]. Οι έρευνες πάνω στους μονοκρυστάλλους $\text{Ln}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ έχει δείξει ότι η ιοντική αγωγή δεν είναι ισότροπη αλλά εξαπλώνεται τόσο κατά την διεύθυνση c όσο και κατά το κάθετο επίπεδο a, b. Μάλιστα, έχει δείχθει ότι η αγωγιμότητα που αναπτύσσεται παράλληλα στην διεύθυνση c είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την αγωγιμότητα κατά την κάθετη διεύθυνση (π.χ. $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\sigma_c = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, $\sigma_{ab} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ στους 500°C). Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την διεύθυνση c αναπτύσσονται τα κανάλια οξυγόνου (O4) της δομής. Οι παραπάνω διαπιστώσεις ενισχύουν την θεώρηση πως τα κανάλια οξυγόνου της δομής των απατιτικών ενώσεων είναι υπεύθυνα για τις υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Όμως, θα πρέπει να αναφερθεί πως η ενίσχυση της αγωγιμότητας κατά την διεύθυνση c, δεν είναι τόσο μεγάλη όσο θα αναμενόταν αν η αγωγή λάμβανε μέρος μόνο κατά την συγκεκριμένη διεύθυνση. Επιπροσθέτως, μια σύγκριση των ενεργειών ενεργοποίησης για την διάχυση κατά μήκος της διεύθυνσης c αλλά και κατά μήκος του επιπέδου a, b της δομής των ενώσεων, δείχνει πως δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις τιμές τους. Έτσι, αν και ως κύριος μηχανισμός διάχυσης στις απατιτικές ενώσεις θεωρείται αυτός που λαμβάνει μέρος μέσω των καναλιών οξυγόνου (κατά τη διεύθυνση c), παρατηρείται σημαντική διάχυση και κατά το κάθετο επίπεδο a, b. Η διάχυση κάθετα στα κανάλια οξυγόνου της δομής πιθανότατα λαμβάνει μέρος μέσω των κενών θέσεων κατιόντων των σπάνιων γαιών Ln.

1.3.2. Δομή των ενώσεων $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία)

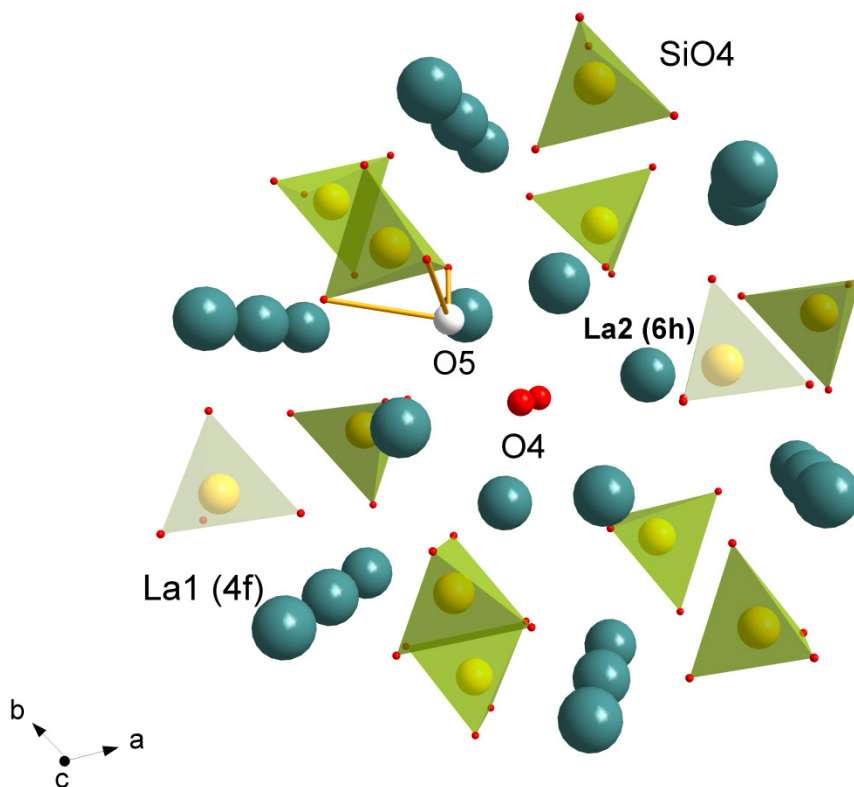
Με σκοπό να αποσαφηνιστούν πλήρως όλες οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι των πυριτικών ενώσεων με δομή Απατίτη, μελέτες προσομοίωσης και ανάλυσης (structural and modeling studies) της δομής έλαβαν χώρα από ένα εύρος ερευνητικών ομάδων. Τα παραδοσιακά υλικά με δομή Απατίτη έχει βρεθεί ότι κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική συμμετρία με ομάδες συμμετρίας χώρου τις $P6_3$, $P6_3/m$ και $P-3$. Μελέτες ανάλυσης της δομής για την ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ που βασίστηκαν σε δεδομένα περίθλασης νετρονίων (Neutron Diffraction Studies – NPD) έδειξαν πως οι θέσεις των οξυγόνων O4 που

τοποθετούνται μέσα στα κανάλια της δομής (0, 0, ≈ 0.25) δεν είναι πλήρως κατειλημμένες αλλά είναι κατά 10% κενές. Για αυτό τον λόγο, έγιναν προσπάθειες να εντοπιστεί το εκτοπισμένο οξυγόνο. Η αναζήτηση αυτή οδήγησε στον προσδιορισμό μιας θέσης στο κέντρο των αγωγίμων καναλιών της δομής (0, 0, ≈ 0.37) προτείνοντας την ύπαρξη αταξιών δομής κατά Frenkel [22]. Η καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιήθηκε για ομάδα συμμετρίας χώρου $P-3$, υποδεικνύοντας ότι οι πυριτικές ενώσεις με δομή Απατίτη εμφανίζουν κυρίως σημαντική παραμόρφωση (disorder) της δομής και λιγότερο χαμηλή συμμετρία. Παραπλήσιες έρευνες στο πλήρως στοιχειομετρικό δείγμα $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, έδειξαν παρόμοια κρυσταλλικά χαρακτηριστικά με την ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, με μόνη αλλά σημαντική διαφοροποίηση πως, για την $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, παρατηρήθηκε πολύ μικρής έκτασης παραμόρφωση στα κανάλια οξυγόνου της δομής. Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων αποδίδουν την υψηλότερη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας της ένωσης $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ σε σχέση με αυτήν της $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ στην ύπαρξη αταξιών δομής τύπου Frenkel.

Μελέτες ανάλυσης NPD έχουν αναφερθεί και για την ένωση $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Σε αντίθεση με την προαναφερθείσα ανάλυση, εδώ χρησιμοποιήθηκε ως ομάδα συμμετρίας χώρου, η $P6_{3/m}$ η οποία είναι υψηλότερης συμμετρίας σε σχέση με την $P-3$ [89, 94]. Για την συγκεκριμένη ένωση δεν βρέθηκαν ενδείξεις ύπαρξης μη πλεγματού οξυγόνου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην διαφορετική συμπεριφορά που εμφανίζουν οι ενώσεις που περιέχουν κατιόντα La και Nd στην θέση Ln. Όμως, από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, είναι φανερό πως τα οξυγόνα O4 της δομής παρουσιάζουν υψηλές τιμές ανισότροπων θερμικών συντελεστών δόνησης ($100 \cdot U_{33} = 11.4 \text{ \AA}^2$). Η ένδειξη αυτή δείχνει μία έντονη θερμική κίνηση των ιόντων οξυγόνου γύρω από τις ιδανικές κρυσταλλικές τους θέσεις ή ακόμα και μετακίνηση των ιόντων αυτών σε άλλες ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος.

Στις αρχικές μελέτες ανάλυσης της δομής (Powder Diffraction Structural Studies) δόθηκε μεγάλη έμφαση στη συσχέτιση των υψηλών τιμών ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων, με τις αντίστοιχα υψηλές τιμές των θερμικών συντελεστών δόνησης των οξυγόνων που τοποθετούνται στο κέντρο των αγωγίμων καναλιών της δομής (O4). Λίγη προσοχή είχε δοθεί στις ανάλογα υψηλές τιμές των θερμικών παραμέτρων των οξυγόνων που ανήκουν στα πυριτικά τετράεδρα (O1, O2 και O3) και ειδικά σε εκείνα τα οποία βρίσκονται απέναντι από τα αγωγή κανάλια της δομής. Οι υψηλές τιμές των θερμικών συντελεστών δόνησης των οξυγόνων των πυριτικών τετραέδρων, μπορεί να υποδηλώνουν ότι αυτές οι μονάδες παίζουν ρόλο στην ιοντική αγωγή των ενώσεων. Η συγκεκριμένη θεώρηση προτάθηκε για πρώτη φορά ύστερα από μελέτες προσομοίωσης της δομής. Στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάστηκαν επιτυχημένες προσομοιώσεις δομής σε ατομικό επίπεδο (atomic level

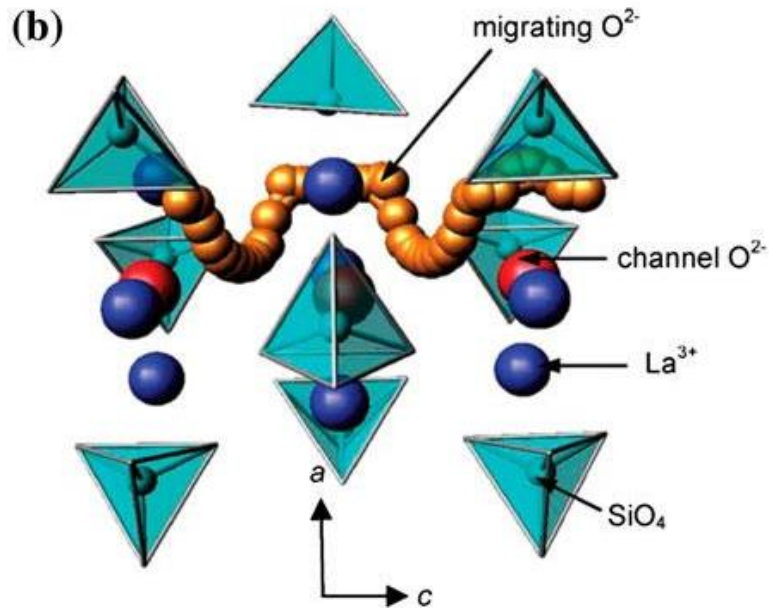
modeling studies) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ και $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [17, 95]. Από τις μελέτες εξήχθη πως οι δομές είναι υβριδικές, αποτελούμενες από ομοιοπολικού τύπου SiO_4 τετράεδρα και ιοντικού τύπου La/O πολυέδρα. Η προσομοίωση οδήγησε, εκ νέου, στον εντοπισμό μίας ενεργειακά αποδεκτής ενδιάμεσης θέσης του κρυσταλλικού πλέγματος η οποία μπορεί να φιλοξενήσει το εκτοπισμένο οξυγόνο από το κέντρο των αγωγίμων καναλιών της δομής. Η προτεινόμενη θέση βρίσκεται σε παρόμοια απόσταση από τα O4 με την αντίστοιχη που αναφέρθηκε στην περίπτωση της ανάλυσης δομής της $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Μοναδική αλλά σημαντική διαφοροποίηση αποτελεί το γεγονός ότι η νέα θέση προσδιορίστηκε στην περιφέρεια των καναλιών O4 και όχι στο κέντρο τους. Στο Σχήμα I.6 φαίνεται η ενδιάμεση πλεγματική θέση του εκτοπισμένου οξυγόνου της δομής (interstitial oxygen sites).



Σχήμα I.6. Απεικόνιση της ενδιάμεσης πλεγματικής θέσης για το εκτοπισμένο οξυγόνο (O5) της δομής.

Η συγκεκριμένη ενδιάμεση θέση σταθεροποιήθηκε με την μετακίνηση των γειτονικών πυριτικών τετραέδρων προς την πλευρά των καναλιών που διατρέχουν τα ιόντα La στην δομή των απατιτικών ενώσεων. Πρόσφατες μελέτες ανάλυσης της δομής με δεδομένα περίθλασης νετρονίων (Neutron Powder Diffraction Studies) σε δείγματα τα οποία περιέχουν πλεονάζον οξυγόνο $\text{La}_{9.33+x}(\text{Si/GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ επιβεβαίωσαν την ύπαρξη της συγκεκριμένης ενδιάμεσης μη πλεγματικής θέσης [96].

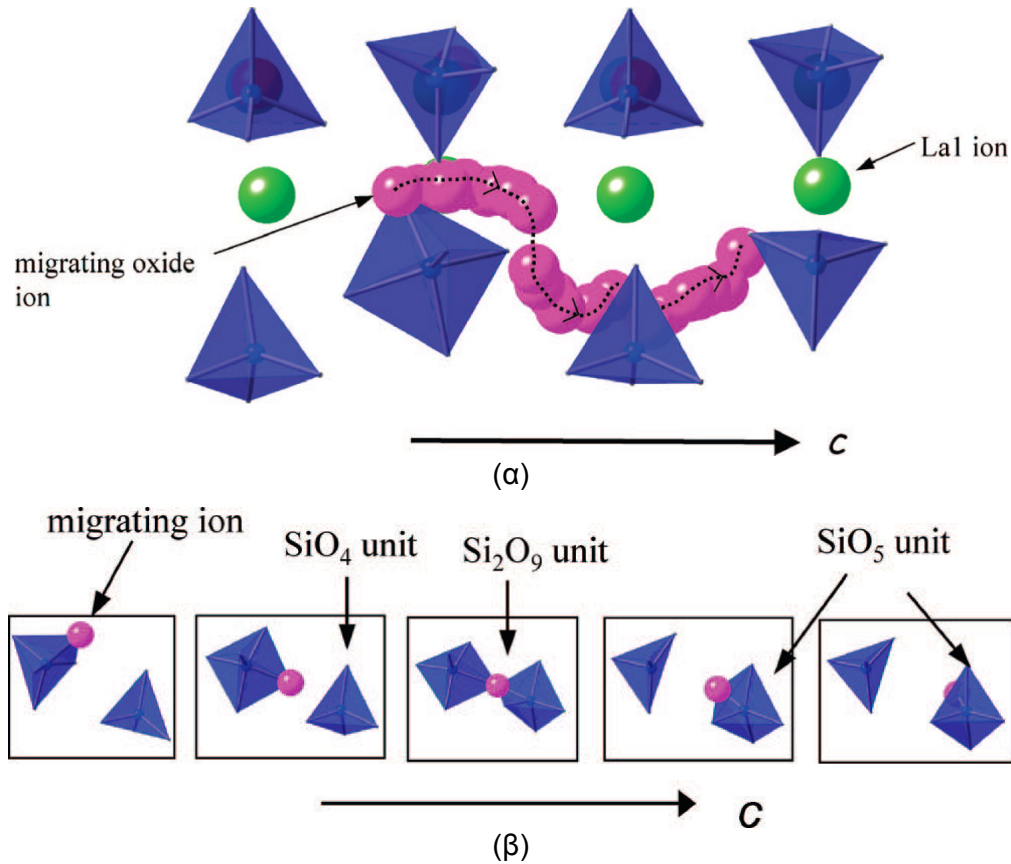
Οι μελέτες προσομοίωσης της δομής χρησιμοποιήθηκαν, πέρα από το να προσδιορίσουν τη θέση του μη πλεγματικού οξυγόνου, για να εξετάσουν τους πιθανούς μηχανισμούς ιοντικής αγωγής που λαμβάνουν μέρος στις συγκεκριμένες ενώσεις. Δύο μοντέλα προτάθηκαν για να περιγράψουν τη διάχυση που ακολουθούν τα ιόντα οξυγόνου μέσα στην δομή των απατιτικών ενώσεων. Το πρώτο σχετίζεται με ένα μηχανισμό διάχυσης μέσω κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancy migration) ενώ το δεύτερο σχετίζεται με ένα μηχανισμό μέσω ενδιάμεσων θέσεων του κρυσταλλικού πλέγματος (interstitial mechanism). Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν ότι η ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ακολουθεί το δεύτερο μοντέλο μέσω ενδιάμεσων πλεγματικών θέσεων ενώ η $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ακολουθεί το πρώτο μοντέλο μέσω κενών θέσεων οξυγόνου [17, 95]. Την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων ενισχύει η καλή ταύτιση ανάμεσα στις τιμές ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) της μελέτης προσομοίωσης και αυτών που προέκυψαν από πειραματικές μετρήσεις. Επιπλέον, δε θα πρέπει να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας να είναι ένας συνδυασμός των δύο προαναφερθέντων τύπων στον οποίο θα ενεργούν τόσο οι κενές θέσεις οξυγόνου, O4, όσο και οι ενδιάμεσες πλεγματικές θέσεις, O5 (interstitialcy mechanism). Βέβαια, για να αποσαφηνιστεί επακριβώς ποιος είναι ο μηχανισμός ιοντικής αγωγής που λαμβάνει μέρος σε αυτές τις ενώσεις θα πρέπει να πραγματοποιηθούν μελέτες μοριακής δυναμικής (molecular dynamics), οι οποίες δίνουν μια πιο δυναμική εικόνα της δομής. Όπως φαίνεται στο Σχήμα I.7, ο μηχανισμός ιοντικής αγωγής για τις πυριτικές ενώσεις με δομή Απατίτη, οι οποίες είναι στοιχειομετρικές σε οξυγόνο, ακολουθεί μία πολύπλοκη ημιτονοειδούς τύπου διαδρομή (sinusoidal type process). Ο μηχανισμός διάχυσης λαμβάνει μέρος μέσω μιας χαλάρωσης - μετατόπισης των πυριτικών τετραέδρων της δομής. Απόδειξη του συγκεκριμένου γεγονότος, αποτελούν οι υψηλές τιμές των θερμικών συντελεστών δόνησης που παρατηρήθηκαν για τα οξυγόνα των πυριτικών τετραέδρων και συγκεκριμένα αυτών που αντιστοιχούν στα οξυγόνα (O3) τα οποία βρίσκονται απέναντι από τα αγωγή κανάλια οξυγόνου.



Σχήμα I.7. Προτεινόμενος μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη που είναι στοιχειομετρικές σε οξυγόνο. Η διάχυση πραγματοποιείται στα κανάλια O4 μέσω μίας ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής [97].

Οι Jones et al. [98] προσπάθησαν να αποσαφηνίσουν τον μηχανισμό ιοντικής αγωγής για τις πυριτικές ενώσεις που είναι υπερστοιχειομετρικές σε οξυγόνο. Στην έρευνα τους γύρω από την ένωση $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$, επιβεβαίωσαν εκ νέου την ύπαρξη πλεονάζοντος οξυγόνου (O5) το οποίο καταλαμβάνει μία θέση στην περιφέρεια των καναλιών O4. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η διάχυση των ιόντων οξυγόνου λαμβάνει μέρος κοντά στα πυριτικά πολύεδρα, σε αντίθεση με την $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ που η διάχυση πραγματοποιείται πιο κοντά στο κέντρο των καναλιών οξυγόνου [97]. Η διάχυση των ιόντων οξυγόνου στην $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ περιλαμβάνει τη συγχρονισμένη κίνηση των ενδιάμεσων πλεγματικών οξυγόνων (O5) μέσω γειτονικών πυριτικών τετραέδρων και την δημιουργία δομών SiO_5 [99-105]. Όσο η διαδικασία της διάχυσης προχωράει παρατηρείται μία σημαντική παραμόρφωση - χαλάρωση της δομής γύρω από τα πυριτικά τετράεδρα. Ρίχνοντας μια πιο διεξοδική ματιά στον μηχανισμό ιοντικής αγωγής των υπερστοιχειομετρικών ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη (Σχήμα I.8), φαίνεται πως η διάχυση των ιόντων οξυγόνου συμβαίνει στην περιφέρεια των αγωγίμων καναλιών της δομής, με τα ιόντα να περνούν από το ένα πυριτικό τετράεδρο στο επόμενο μέσω ενός μηχανισμού «Hand – over». Επίσης, στο Σχήμα I.8 (β) φαίνεται πως κατά την διάρκεια της διάχυσης παρατηρείται μερική περιστροφή των πυριτικών τετραέδρων. Κατά την διάρκεια της μετακίνησης ενός ιόντος οξυγόνου κατά την κατεύθυνση c, υπάρχει ένα ενδιάμεσο στάδιο κατά το οποίο το ιόν οξυγόνου βρίσκεται ανάμεσα σε δύο πυριτικά τετράεδρα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται στιγμιαία μονάδες Si_2O_9 . Από τα παραπάνω, είναι εμφανής

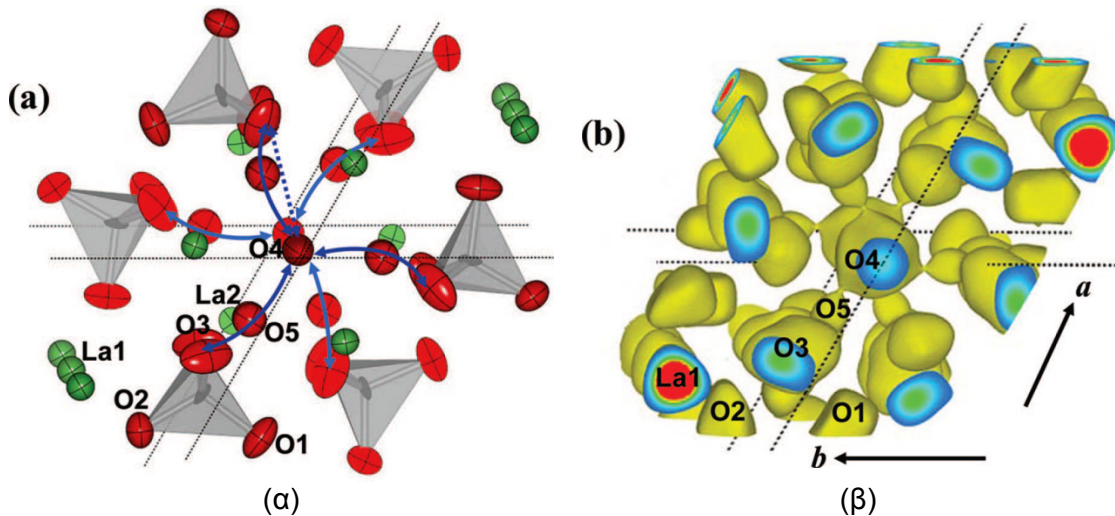
ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζουν τα πυριτικά τετράεδρα στην ιοντική αγωγή των ενώσεων.



Σχήμα 1.8. Προτεινόμενος μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας για τις υπερστοιχειομετρικές σε οξυγόνο ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη (α). Στάδια του μηχανισμού «Hand – over» (β) [98].

Η ομάδα των Ali et al.[106] έδωσε μια διαφορετική προσέγγιση, για την λειτουργία του μηχανισμού ιοντικής αγωγής των ενώσεων που έχουν υποστεί υποκατάσταση Mg στην θέση του Si. Συγκεκριμένα, οι Ali et al. προσπάθησαν να αποσαφηνίσουν το μηχανισμό ιοντικής αγωγής της ένωσης $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$ με τη βοήθεια μελετών ανάλυσης της δομής που στηρίζονταν σε δεδομένα περίθλασης νετρονίων (Neutron Powder Diffraction Studies) σε συνδυασμό με την μέθοδο της μέγιστης εντροπίας (maximum entropy method). Στις εργασίες τους ανέφεραν ότι τα O4, που απαρτίζουν το αγωγίμο κανάλι, διαχέονται γραμμικά κατά τον άξονα c της δομής, μέσω ενός μηχανισμού κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancy mechanism). Επίσης, έγινε η θεώρηση πως υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός διάχυσης, ο οποίος συμβαίνει κάθετα στον άξονα c της δομής και περιλαμβάνει την μετακίνηση οξυγόνων σε ενδιάμεσες πλεγματικές θέσεις. Συγκεκριμένα, τα O3 των πυριτικών τετραέδρων μετακινούνται προς το κέντρο του αγωγίμου καναλιού (O4) μέσω των ενδιάμεσων πλεγματικών οξυγόνων O5 που υπάρχουν στην περιφέρεια

των καναλιών O4 [107, 108]. Στο Σχήμα I.9 φαίνεται ο μηχανισμός ιοντικής αγωγής όπως προτάθηκε από τους Ali et al.



Σχήμα I.9. Μηχανισμός ιοντικής αγωγής όπως αυτός προτάθηκε από τους Ali et al. για την $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$. Σχηματική απεικόνιση της πορείας διάχυσης των ιόντων O3 προς το κέντρο των καναλιών O4 (α) καθώς και της δόνησης των ατόμων O2 (β) [106].

Οι μελέτες προσομοίωσης και ανάλυσης της δομής κατέδειξαν τον σημαντικό ρόλο που κατέχουν τα μη πλεγματικά ιόντα οξυγόνου (O5) καθώς και η δομή των πυριτικών τετραέδρων (SiO_4) στον μηχανισμό διάχυσης των πυριτικών ενώσεων με δομή Απατίτη.

1.3.3. Ιδιότητες των ενώσεων $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Σπάνια Γαία}$)

Υλικά $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ με υποκατάσταση στην θέση Ln ($\text{Ln} = \text{Σπάνια Γαία}$)

Ένα πολύ σημαντικό ζήτημα για τα συγκεκριμένα υλικά είναι ο τρόπος επίδρασης των κενών θέσεων κατιόντων Ln στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας (σ). Μελέτες τόσο σε πολυκρυσταλλικά όσο και σε μονοκρυσταλλικά δείγματα με γενικό τύπο $\text{Ln}_{9.33-x}\text{Sr}_{3x/2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), στα οποία πραγματοποιήθηκε προσθήκη Sr στην θέση Ln και ταυτόχρονη διατήρηση της στοιχειομετρίας του οξυγόνου, έδειξαν πως με αύξηση του ποσού προσθήκης (άρα και με ταυτόχρονη μείωση των κενών θέσεων Ln), η ιοντική αγωγιμότητα είχε την τάση να μειωθεί. Τα πλήρως στοιχειομετρικά δείγματα, που δεν περιείχαν κενές θέσεις κατιόντων $\text{Ln}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$), εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [22, 89, 91, 94]. Στον Πίνακα I.2 δίνονται επιλεγμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης δειγμάτων που έχουν υποστεί υποκατάσταση στη θέση Ln.

Πίνακας I.2. Επιλεγμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης δειγμάτων που έχουν υποστεί υποκατάσταση στη θέση Ln.

Δείγμα	σ (S cm^{-1}) / 500°C	Ea (eV)	Παραπομπή
La _{9.33} (SiO ₄) ₆ O ₂	1.1 * 10 ⁻⁴	0.74	[91]
La _{8.67} Ba(SiO ₄) ₆ O ₂	1.4 * 10 ⁻⁴	0.67	[91]
La _{8.33} Ba _{1.5} (SiO ₄) ₆ O ₂	6.6 * 10 ⁻⁵	0.75	[10]
La ₈ Ba ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	5.4 * 10 ⁻⁷ (800°C)	1.21	[91]
La ₉ Ba(SiO ₄) ₆ O _{2.5}	6.6 * 10 ⁻³	0.58	[91]
La _{8.67} Sr(SiO ₄) ₆ O ₂	8.3 * 10 ⁻⁵	0.87	[91]
La _{8.33} Sr _{1.5} (SiO ₄) ₆ O ₂	1.3 * 10 ⁻⁵	0.88	[10]
La ₈ Sr ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	5.6 * 10 ⁻⁷ (800°C)	1.14	[91]
La ₉ Sr(SiO ₄) ₆ O _{2.5}	1.2 * 10 ⁻³	0.56	[91]
La _{8.67} Ca(SiO ₄) ₆ O ₂	5.8 * 10 ⁻⁵	0.86	[91]
La _{8.33} Ca _{1.5} (SiO ₄) ₆ O ₂	3.4 * 10 ⁻⁵	0.88	[10]
La ₈ Ca ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂	9.9 * 10 ⁻⁷ (800°C)	1.62	[91]
La ₉ Ca(SiO ₄) ₆ O _{2.5}	1.6 * 10 ⁻³	0.71	[10]
Nd ₈ Sr ₂ (SiO ₄) ₆ O ₂ *	1.8 * 10 ⁻⁶ (760°C)	1.01	[94]

*παράλληλα στον άξονα c

Περαιτέρω έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που υπέστησαν υποκατάσταση με άλλες αλκαλικές γαίες (όπως Ca και Ba) ή ακόμη και με στοιχεία μετάπτωσης (Mn, Fe και Co) στη θέση Ln, έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας για τις πλήρως υποκατεστημένες φάσεις La₈M₂(SiO₄)₆O₂ (M = Mn, Ca, Ba) είναι πολύ χαμηλές ενώ αντίστοιχα οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης είναι υψηλές (Πίνακας I.2) [91, 109].

Πειράματα που έγιναν σε ενώσεις με υποκατάσταση αλκαλικών γαίων που περιέχουν περίσσεια οξυγόνου αλλά μηδενικό ποσοστό κενών θέσεων κατιόντων (La₉M(SiO₄)₆O_{2.5} (M = Ca, Sr, Ba) έδωσαν τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ιδιαίτερα υψηλές (>10⁻³ S cm^{-1}) στους 500°C, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με αυτές των ανάλογων δειγμάτων που περιέχουν ταυτόχρονα τόσο κενές θέσεις κατιόντων Ln, όσο και περίσσεια οξυγόνου, όπως συμβαίνει στην La_{9.67}(SiO₄)₆O_{2.5} (Πίνακες I.1 και 2). Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων ερευνών κατέδειξαν πως η ύπαρξη κενών θέσεων κατιόντων Ln στη δομή των απατιτικών ενώσεων που εμφανίζουν υπερστοιχειομετρία οξυγόνου δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην εμφάνιση υψηλών τιμών ιοντικής αγωγιμότητας [91]. Από τις παραπάνω στρατηγικές υποκατάστασης στις πυριτικές ενώσεις με τη δομή Απατίτη αποκαλύπτεται η σημαντική επίδραση της μη ύπαρξης στοιχειομετρίας τόσο στις κενές θέσεις κατιόντων όσο και στην περίσσεια οξυγόνου στην εμφάνιση υψηλών τιμών ιοντικής αγωγιμότητας. Όμως, η ύπαρξη περίσσειας οξυγόνου φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση στις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τις κενές θέσεις κατιόντων Ln.

Πρόσφατες έρευνες [110] έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα για απατιτικές δομές αλκαλικών γαίων με υποκατάσταση Ce (Na_{4/3}Ce_{26/3}(SiO₄)₆O_{4/3}F_{2/3} και Na_{4/3}Ce_{26/3}(SiO₄)₆O₂), οι οποίες παρασκευάστηκαν κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Αν και τα προαναφερθέντα δείγματα είναι πλήρως στοιχειομετρικά, οι τιμές ιοντικής

αγωγιμότητας οι οποίες μετρήθηκαν ήταν υψηλές, με τις τιμές για την ένωση $\text{Na}_{4/3}\text{Ce}_{26/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ να είναι της τάξης των 10^{-3} Scm^{-1} στους 600°C . Οι υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των συγκεκριμένων ενώσεων μπορεί να σχετίζονται με την ήπια οξειδωση των δειγμάτων (όπως έδειξαν μετρήσεις θερμοβαρυμετρίας) οδηγώντας σε μία αύξηση βάρους του δείγματος κατά 0.25% με αποτέλεσμα την εισαγωγή επιπλέον οξυγόνου στη δομή. Από τα πειράματα φάνηκε να υπάρχει ηλεκτρονική συνεισφορά στην αγωγιμότητα της ένωσης $\text{Na}_{4/3}\text{Ce}_{26/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Υλικά $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ με υποκατάσταση στην θέση του Si

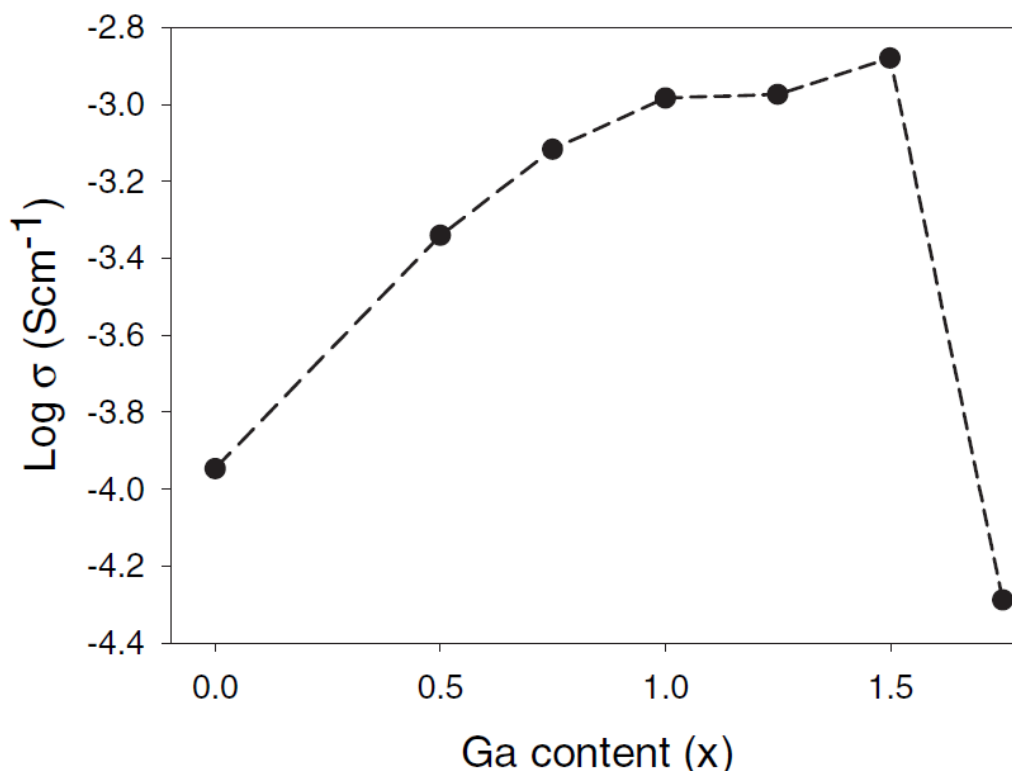
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι μελέτες προσομοίωσης της δομής κατέδειξαν την σημασία των πυριτικών τετραέδρων στη διάχυση των ιόντων οξυγόνου, κατά μήκος των αγωγίμων καναλιών της δομής, για τους ιοντικούς αγωγούς με δομή Απατίτη. Για αυτόν τον λόγο, οι έρευνες εστιάστηκαν σε στρατηγικές υποκατάστασης στην θέση του Si με σκοπό την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων. Αρχικά, οι Abram et al [13] ανέφεραν σε εργασίες τους την υποκατάσταση του Si από Al για τις, στοιχειομετρικές σε οξυγόνο, ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_2$. Ο αρχικός σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν να μελετηθεί η επίδραση του ποσοστού των κενών θέσεων La στην ιοντική αγωγιμότητα των απατιτικών ενώσεων, καθώς, με την εισαγωγή των χαμηλότερου σθένους ιόντων Al^{3+} στις θέσεις Si^{4+} , απαιτείται η ενσωμάτωση μεγαλύτερης ποσότητας La ώστε να εξισορροπηθεί το φορτίο. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως μία αύξηση του ποσοστού προσθήκης των ιόντων Al^{3+} άρα και μια ταυτόχρονη ελάττωση των κενών θέσεων La^{3+} , οδήγησε αρχικά σε μία αύξηση των τιμών αγωγιμότητας, φτάνοντας σε ένα ανώτατο σημείο για $x = 1.5$ ($\text{La}_{9.83}(\text{SiO}_4)_{4.5}(\text{AlO}_4)_{1.5}\text{O}_2$).

Πίνακας I.3. Τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AO}_4)_x\text{O}_2$ όπου A = Ga ή B.

Δείγμα	σ (Scm^{-1}) / 500°C	Ea (eV)	Παραπομπή
$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$1.1 * 10^{-4}$	0.74	[91]
$\text{La}_{9.5}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{GaO}_4)_{0.5}\text{O}_2$	$4.6 * 10^{-4}$	0.67	[10]
$\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_2$	$1.0 * 10^{-3}$	0.70	[10]
$\text{La}_{9.83}(\text{SiO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_2$	$1.3 * 10^{-3}$	0.73	[10]
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{GaO}_4)_2\text{O}_2$	$4.1 * 10^{-6}$	0.72	[10]
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{2.5}$	$2.4 * 10^{-3}$	0.70	[10]
$\text{La}_{9.5}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}\text{O}_2$	$4.1 * 10^{-4}$	0.69	[10]
$\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_5(\text{BO}_4)\text{O}_2$	$3.3 * 10^{-4}$	0.75	[10]
$\text{La}_{9.83}(\text{SiO}_4)_{4.5}(\text{BO}_4)_{1.5}\text{O}_2$	$4.9 * 10^{-4}$	0.73	[10]
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$	$5.5 * 10^{-7}$	0.98	[10]
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{BO}_4)\text{O}_{2.5}$	$1.1 * 10^{-3}$	0.68	[10]

Περαιτέρω προσθήκη Al, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας, με την πλήρως στοιχειομετρική ένωση, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{AlO}_4)_2\text{O}_2$, να εμφανίζει την μικρότερη τιμή. Η παραπάνω παρατήρηση, είναι σε πλήρη συμφωνία με εργασίες

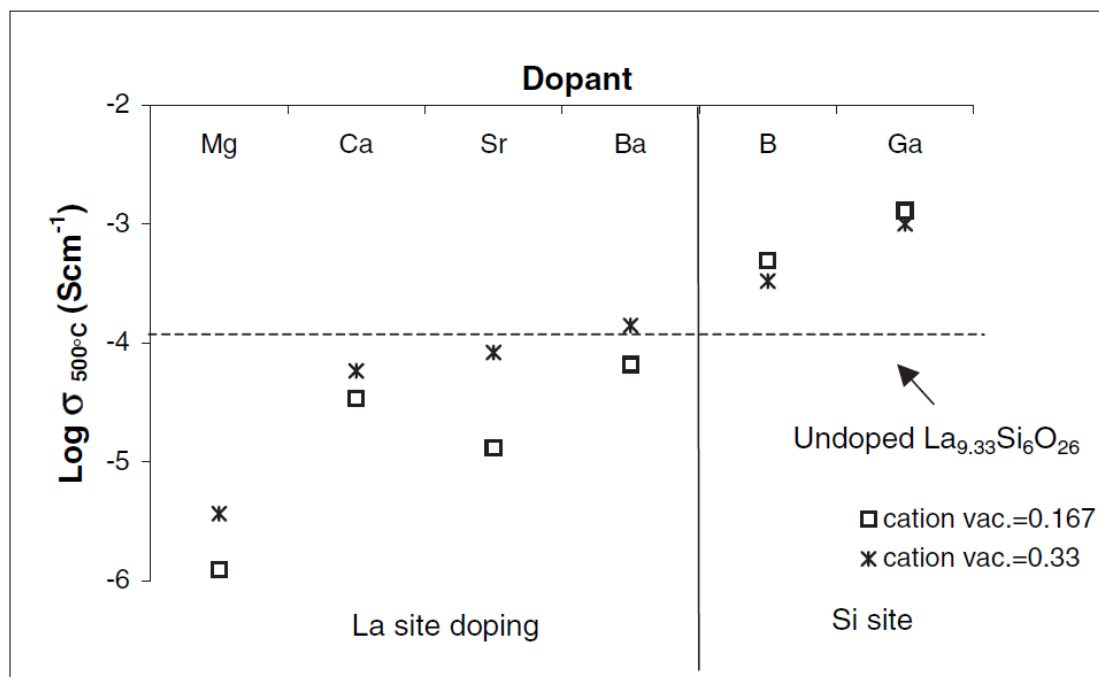
υποκατάστασης της θέσης La με αλκαλικές γαίες, στις οποίες οι πλήρως στοιχειομετρικές ενώσεις εμφανίζουν πολύ μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, ανάλογα αποτελέσματα έδωσε η υποκατάσταση Si με ιόντα B και Ga [10, 111, 112]. Στον Πίνακα I.3 παρουσιάζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις σειρές ενώσεων με προσθήκη B και Ga στην θέση του Si ενώ στο Σχήμα I.10 δίνεται μια διαγραμματική απεικόνιση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_2$.



Σχήμα I.10. Συσχέτιση του δεκαδικού λογάριθμου της ιοντικής αγωγιμότητας με το ποσοστό Ga (x), για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_2$ [113].

Αυτή η συμπεριφορά των ενώσεων αποδόθηκε αρχικά στην ύπαρξη ενός βέλτιστου ποσού κενών θέσεων La όπου παρατηρείται η μέγιστη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας. Όμως, αντίστοιχες εργασίες υποκατάστασης στην θέση του La για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33-x}\text{A}_{3x/2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (A = αλκαλική γαία) δεν έδειξαν καμία αρχική αύξηση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας, αντίθετα, παρατηρήθηκε μείωση των τιμών για όλο το εύρος των ενώσεων. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί μέσω του Σχήμα I.11, όπου παρουσιάζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας δειγμάτων που περιέχουν το ίδιο ποσοστό κενών θέσεων La, αλλά έχουν υποστεί υποκατάσταση με διαφορετικά ιόντα (Mg, Sr, Ba, Ca, B και Ga) σε διαφορετικές θέσεις (La ή Si), στους 500°C. Όπως φαίνεται τα δείγματα που έχουν υποστεί υποκατάσταση στην θέση του Si παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με δείγματα υποκατεστημένα στην θέση του La. Η

συγκεκριμένη διαπίστωση αποδεικνύει πως αυτή η αύξηση στην αγωγιμότητα, σχετίζεται περισσότερο με την εισαγωγή κατιόντος χαμηλότερου σθένους στην θέση του Si, παρά με μείωση των κενών θέσεων La. Τα παραπάνω υποστηρίζονται και από το γεγονός πως οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των πλήρως στοιχειομετρικών ενώσεων με υποκατάσταση στην θέση του Si εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ($\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{GaO}_4)_2\text{O}_2$, $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 6.81 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) σε σχέση με τις αντίστοιχες ενώσεις που υπόκεινται σε υποκατάσταση στην θέση του La ($\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 5.64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$) [91, 112].



Σχήμα I.11. Σύγκριση τιμών ιοντικής αγωγιμότητας στους 500 °C για δείγματα που περιέχουν το ίδιο ποσό κενών θέσεων La, αλλά έχουν υποστεί υποκατάσταση με διαφορετικά ιόντα (Mg, Sr, Ba, Ca, B και Ga) σε διαφορετικές θέσεις (La και Si) [113].

Ύστερα από μελέτες υποκατάστασης του Si από κατιόντα μικρότερου σθένους, έγινε προσπάθεια να ερευνηθεί η επίδραση που θα είχε η προσθήκη ιόντων μεγαλύτερου σθένους στην ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων. Για αυτόν τον λόγο, παρασκευάστηκαν οι ενώσεις $\text{La}_{9.33-x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η προσθήκη του P^{5+} στην θέση του Si^{4+} οδηγεί στην αύξηση των κενών θέσεων κατιόντων La. Όμως, η παρασκευή των ενώσεων $\text{La}_{9.33-x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ αποδείχτηκε αρκετά δύσκολη, με τα δείγματα που περιείχαν ποσοστό P^{5+} μεγαλύτερο του $x = 0.5$ να παρουσιάζουν αυξανόμενο περιεχόμενο σε δευτερεύουσες φάσεις. Βέβαια, για το δείγμα με $x = 0.5$ ($\text{La}_{9.17}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{PO}_4)_{0.5}\text{O}_2$) η ιοντική αγωγιμότητα ήταν μικρότερη σε σχέση με την μητρική ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($8 \cdot 10^{-4}$ και $2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, αντίστοιχα στους 800°C) υποδηλώνοντας

ότι η προσθήκη P έχει αρνητική επίδραση στην ιοντική αγωγή των ενώσεων όπως είχε προβλεφθεί [10].

Όπως έχει αναφερθεί για τις ενώσεις με υποκατάσταση στη θέση του La, έτσι και στην περίπτωση υποκατάστασης του Si, υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας εμφανίζουν οι φάσεις που περιέχουν πλεονάζον οξυγόνο στη δομή, $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{MO}_{26.5}$ ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$). Μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα διαπίστωση είναι ότι τα υλικά, που περιέχουν επιπλέον οξυγόνο σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, εμφανίζουν, αντίστοιχα, υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ($\geq 1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) στους 500 °C, ανεξάρτητα από το αν αυτά είναι υποκατεστημένα ή μη στη θέση του La και Si αντίστοιχα (Πίνακες 1.2 και 3). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει πως η επίδραση του πλεονάζοντος οξυγόνου της δομής είναι πολύ πιο σημαντική σε σχέση με την επίδραση που προκαλείται από τις εργασίες υποκατάστασης στην θέση του La και Si των απατιτικών ενώσεων.

Ένα σύστημα στο οποίο δεν ισχύει η παραπάνω θεώρηση είναι η περίπτωση των ενώσεων με υποκατάσταση P, όπου δεν κατέστη δυνατή η παραλαβή μονοφασικών τελικών προϊόντων με υπερστοιχειομετρία οξυγόνου [10]. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως με αύξηση του ποσοστού προσθήκης P, η ικανότητα της δομής να ενσωματώσει πλεονάζοντα οξυγόνα μειώνεται, με τα δείγματα $\text{La}_{9-x}\text{Sr}_{1+x}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2.5}$ να μπορούν να παραληφθούν μονοφασικά μόνο για εισαγωγή P κάτω του 50% της θέσης του Si ($x < 3$). Έτσι η παρουσία P στις τετραεδρικές θέσεις του Si φαίνεται να παρεμποδίζει την ύπαρξη πλεονάζοντος οξυγόνου, επισημαίνοντας πως η εισαγωγή κατιόντων μεγαλύτερου σθένους στην θέση του Si είναι επιβλαβής για την σύνθεση και τις ιδιότητες των συγκεκριμένων ενώσεων. Τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύονται από μελέτες αγωγιμότητας απατιτικών ενώσεων με βάση το Βανάδιο $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$, στις οποίες δεν κατέστη δυνατή η ενσωμάτωση πλεονάζοντος οξυγόνου στη δομή ($x > 2$) [10, 114, 115].

Δεν υπάρχει καμία αναφορά στη διεθνή βιβλιογραφία όσον αφορά την ύπαρξη ενδοπλεγματικού οξυγόνου της δομής για φθόρο – απατιτικές δομές. Έρευνες των ηλεκτρικών ιδιοτήτων για την ένωση $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, έδειξαν πως η ιοντική αγωγιμότητά της είναι πολύ χαμηλή στους 800°C, κάτι το οποίο έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την θεώρηση πως για την εμφάνιση υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας απαιτείται η παρουσία είτε κενών θέσεων κατιόντων ή / και πλεοναζόντων ανιόντων στη δομή. Προσπάθειες εισαγωγής πλεοναζόντων ανιόντων F για τα συστήματα $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2+x}$ και $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_{2+x}$ δεν ήταν επιτυχείς, με τις δευτερεύουσες φάσεις να εμφανίζονται σε όλη την σειρά των ενώσεων. Η παρουσία προσμίξεων στα τελικά προϊόντα των ενώσεων συνοδεύτηκε από μείωση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας [10].

Συμπερασματικά, η σύσταση των τετραέδρων της δομής των απατιτικών ενώσεων αποτελεί σημαντικό παράγοντα στον προσδιορισμό των κατάλληλων στοιχειομετριών καθώς και στην πρόβλεψη της ιοντικής αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό εξηγεί τον μεγάλο αριθμό εργασιών που ασχολήθηκαν με την έρευνα απατιτικών συστημάτων που έχουν ως βάση Si ή Ge καθώς εμφανίζουν υψηλές τιμές διάχυσης πλεοναζόντων ανιόντων κατά μήκος της δομής.

Υλικά $La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ υποκατεστημένα με Στοιχεία Μετάπτωσης

Μεγάλο εύρος από διαφορετικά στοιχεία μετάπτωσης (Co, Fe, Mn και Ti) κατάφεραν να εισαχθούν στην δομή των ενώσεων $La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+3x/2}$ [109, 116-121]. Κατά την διαδικασία εισαγωγής στοιχείων μετάπτωσης στη δομή των απατιτικών ενώσεων, ο Fe και το Ti φαίνεται να υποκαθιστούν το Si, ενώ το Mn και το Co είναι πιθανό να προστεθούν τόσο στην θέση του La όσο και σε αυτή του Si.

Λεπτομερείς μελέτες των Kharton et al [116-118] στις στοιχειομετρικές σε οξυγόνο ενώσεις $La_{9.33+x/3}(SiO_4)_{6-x}(FeO_4)_xO_2$, έδειξαν πως η αγωγιμότητα της πλήρους στοιχειομετρικής ένωσης ($x = 2$), $La_{10}(SiO_4)_4(FeO_4)_2O_2$, είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των ενώσεων με μικρότερο ποσό προσθήκης Fe. Αντίθετα για την περίπτωση των ενώσεων που περιέχουν B ή Al ή Ga στις θέσεις των πυριτικών τετραέδρων, παρατηρήθηκε μία ενίσχυση των τιμών αγωγιμότητας με προσθήκη Fe. Η συγκεκριμένη ενίσχυση συνοδεύτηκε από μία ταυτόχρονη αύξηση των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης. Για να εξηγηθεί το παραπάνω φαινόμενο πραγματοποιήθηκαν μελέτες Mössbauer, οι οποίες ανίχνευαν την ύπαρξη Fe^{4+} στη δομή των ενδιάμεσων προϊόντων. Η αλλαγή στην οξειδωτική βαθμίδα του Fe (Fe^{3+} σε Fe^{4+}) οδήγησε στην εισαγωγή μεγαλύτερης ποσότητας πλεοναζόντος οξυγόνου ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα της ένωσης. Αυτή η επιπλέον ποσότητα οξυγόνου ευθύνεται για την ενίσχυση της αγωγιμότητας κατά την προσθήκη Fe στη δομή των ενώσεων.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ιοντικού αριθμού μεταφοράς (ion transference number, t_i), οι οποίες έδωσαν τιμές κοντά στην μονάδα και συνεπάγονταν την καλή ιοντική συμπεριφορά των ενώσεων με υποκατάσταση Fe, για ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Βέβαια, σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η τύπου ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα που εμφανίζουν οι ενώσεις υπό την επίδραση αναγωγικών συνθηκών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τις ενώσεις που υπήρχε ταυτόχρονη υποκατάσταση Pr στην θέση του La ($La_{9.33+x/3-y}Pr_y(SiO_4)_{6-x}(FeO_4)_xO_2$) με μόνη διαφορά ότι στα συγκεκριμένα συστήματα εμφανίζεται εντονότερος ο ηλεκτρονιακός χαρακτήρας της αγωγιμότητας.

Επιπροσθέτως, για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{MO}_4)_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) που πραγματοποιήθηκε υποκατάσταση της θέσης του Si από Co και Mn, παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση των τιμών αγωγιμότητας με μειωμένες ενέργειες ενεργοποίησης [109]. Στην περίπτωση της υποκατάστασης με Mn κατέστη δυνατή η εισαγωγή μόνο μικρών ποσοστών ($x \leq 0.5$) ενώ αντίθετα κατά την υποκατάσταση με Co μπόρεσαν να ενσωματωθούν στη δομή μεγαλύτερα ποσά ($x \leq 1.5$). Και στις δύο περιπτώσεις όμως δεν κατέστη δυνατή η παραλαβή των πλήρως στοιχειομετρικών ενώσεων ($x = 2$). Η καταπάτηση του ορίου διαλυτότητας για τα συγκεκριμένα στερεά διαλύματα οδήγησε στην παραλαβή υλικών με αυξανόμενο ποσό δευτερευουσών φάσεων με τη δομή περοβσκίτη LaMO_3 . Μετρήσεις διαπερατότητας οξυγόνου για τα δείγματα που περιέχουν Mn και Co έδειξαν πτώση στις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας σε μικρές πιέσεις οξυγόνου, δείγμα της $p - \rho$ τύπου ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας των συγκεκριμένων ενώσεων.

Τα κατιόντα Mn και Co μπορούν, εκτός του Si, να υποκαταστήσουν το La των απατιτικών ενώσεων. Στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί η παρασκευή των πλήρως στοιχειομετρικών συστημάτων, $\text{La}_8\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ και $\text{La}_8\text{BaCo}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [109, 122]. Δεδομένα μετρήσεων XANES (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) σε υλικά που περιείχαν Co, έδειξαν πως όταν τα στοιχεία μετάπτωσης υποκαθιστούν τα Si^{4+} , διαθέτουν σθένος $3+$ ενώ όταν υποκαθιστούν τα La^{3+} , έχουν σθένος $2+$ [122].

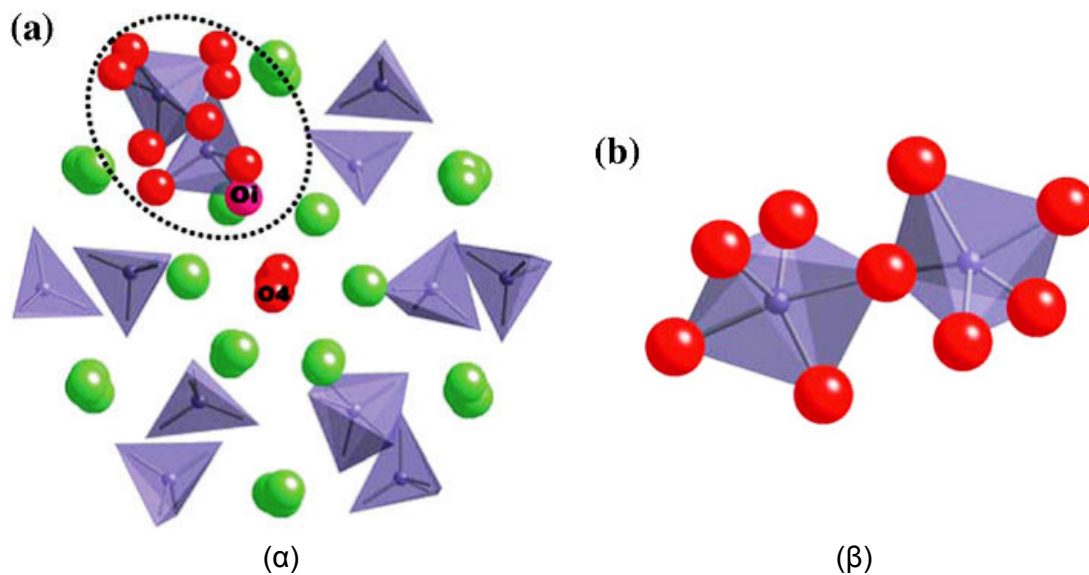
Μελέτες υποκατάστασης έδειξαν ότι οι τετραεδρικές θέσεις Si μπορούν να φιλοξενήσουν ιόντα Ti [119]. Σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στα σθένος της ένωσης, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται μεταβολή της στοιχειομετρίας, για να μπορέσει να εξισορροπηθεί το πλεονάζον φορτίο. Η υποκατάσταση με Ti φαίνεται πως μειώνει σημαντικά τις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των πυριτικών ενώσεων με δομή Απατίτη. Συγκεκριμένα, η ένωση $\text{La}_9\text{Ba}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ παρουσιάζει $\sigma_{500^\circ\text{C}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, ενώ η $\text{La}_9\text{Ba}(\text{SiO}_4)_4(\text{TiO}_4)_2\text{O}_{2.5}$ που περιέχει Ti μόλις $2 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$. Μια πιθανή εξήγηση για την σημαντική μείωση των τιμών αγωγιμότητας κατά την εισαγωγή Ti, μπορεί να είναι η ικανότητα των κατιόντων Ti να αλλάζουν την διάταξη τους, ανεβάζοντας τον αριθμό ένταξής τους πάνω από 4. Η συγκεκριμένη αλλαγή οδηγεί στην παγίδευση πλεονάζοντος οξυγόνου στην δομή των απατιτικών ενώσεων. Βέβαια, η συγκεκριμένη θεώρηση απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

I.4. Απατίτες Σπάνιων Γαιών (Ln) της μορφής $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$

I.4.1. Δομή των ενώσεων $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (Ln = Σπάνια Γαία)

Η σημαντική διάχυση ιόντων οξυγόνων που παρατηρήθηκε στις πυριτικές ενώσεις Λανθανίου με δομή Απατίτη, οδήγησε τις έρευνες στην μελέτη συστημάτων που

περιέχουν Ge στις τετραεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος ($\text{La}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$) [9, 123-125]. Η δομή των απατιτικών ενώσεων με βάση το Ge μελετήθηκε από μία σειρά ερευνητικών ομάδων με την βοήθεια μελετών ανάλυσης και προσομοίωσης της δομής [126-129]. Στην περίπτωση των συγκεκριμένων υλικών, βρέθηκε πως το πλεονάζον οξυγόνο της δομής, είτε καταλαμβάνει μια ενδιάμεση πλεγματική θέση στην περιφέρεια των καναλιών O_4 , σε πλήρη αντιστοιχία με τις πυριτικές ενώσεις Λανθανίου, είτε τοποθετείται ανάμεσα σε δύο γειτονικά τετράεδρα GeO_4 δημιουργώντας ψευδ - πολυέδρα Ge_2O_9 [126]. Στο Σχήμα I.12 παρουσιάζεται η δομή της ένωσης $\text{La}_{9.67}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ με την εικόνα (α) να παρουσιάζει την αρχική διευθέτηση των τετραέδρων GeO_4 και του μη πλεγματικού οξυγόνου O_i ενώ η εικόνα (β) αντικατοπτρίζει την τελική διευθέτηση των τετράεδρων GeO_4 , στην οποία παρατηρείται η δομή του ψευδ - πολυέδρου Ge_2O_9 . Και για τις δύο περιπτώσεις διευθέτησης του πλεονάζοντος μη πλεγματικού οξυγόνου (O_i) παρατηρήθηκε σημαντική παραμόρφωση – μετατόπιση των τετραέδρων GeO_4 . Είναι αξιοσημείωτο ότι η ύπαρξη των ψευδ - πολυέδρων Ge_2O_9 έχει παρατηρηθεί σε πλήθος δημοσιευμένων εργασιών [105, 126, 129].



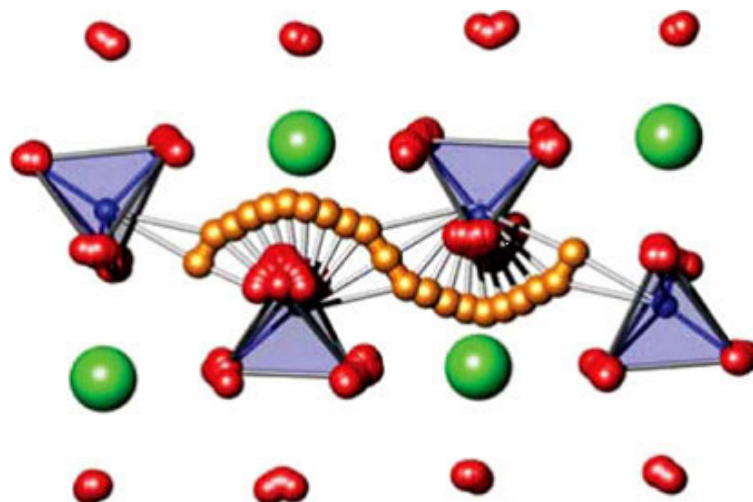
Σχήμα I.12. Δομή της ένωσης $\text{La}_{9.67}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ με την εικόνα (α) να παρουσιάζει την αρχική διευθέτηση των τετραέδρων GeO_4 και του μη πλεγματικού οξυγόνου O_i ενώ η εικόνα (β) αντικατοπτρίζει την τελική διευθέτηση των τετράεδρων GeO_4 , στην οποία παρατηρείται η δομή του ψευδ - πολυέδρου Ge_2O_9 [130].

Είναι ξεκάθαρο πως οι ενώσεις με δομή Απατίτη, διαθέτουν πολύπλοκη δομή η οποία είναι δύσκολο να εξεταστεί με τεχνικές που βασίζονται σε δεδομένα περίθλασης νετρονίων (NPD). Υπό το πρίσμα ότι οι τεχνικές NPD δίνουν μια γενική περιγραφή της δομής, μελέτες προσομοίωσης σε ατομικό επίπεδο έλαβαν μέρος για τον χαρακτηρισμό της δομής των απατιτικών ενώσεων με βάση το Ge. Οι συγκεκριμένες μελέτες παρέχουν

σημαντικές πληροφορίες για τις εντοπισμένες παραμορφώσεις της δομής αλλά και για το πώς αυτές επηρεάζουν τις ιδιότητες διάχυσης των ενώσεων [126, 131].

Μελέτες προσομοίωσης της δομής για την ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ έδειξαν πως ο κυρίαρχος μηχανισμός διάχυσης λαμβάνει μέρος μέσω αταξιών δομής κατά Frenkel, ακριβώς όπως είχε θεωρηθεί για τον πυριτικό Απατίτη $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, ιόντα οξυγόνου των αγωγίμων καναλιών της δομής μετατοπίζονται σε μία ενδιάμεση πλεγματική θέση κοντά στα τετράεδρα GeO_4 , οδηγώντας σε έναν μηχανισμό διάχυσης που βασίζεται, στο συνδυασμό ενδιάμεσων πλεγματικών θέσεων και κενών θέσεων οξυγόνου της δομής. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για κάθε αταξία δομής είναι 1.47 eV, η οποία είναι αισθητά χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη για την ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι στην περίπτωση της $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ δημιουργείται μεγαλύτερο ποσό αταξιών σε σχέση με τον πυριτικό Απατίτη οδηγώντας σε εντονότερη διάχυση στη μάζα του υλικού [126].

Περαιτέρω έρευνα στην δομή των απατιτικών ενώσεων με βάση το Ge μέσω μελετών μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics), αποκάλυψε ότι η παρατηρούμενη διάχυση κατά τον άξονα c της δομής της ένωσης $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ γίνεται μέσω ενός μηχανισμού ελικοειδούς μορφής γύρω από τα τετράεδρα GeO_4 (fan – like mechanism) [126]. Κάθετα στον άξονα c, στο επίπεδο ab, η διάχυση ιόντων οξυγόνου λαμβάνει χώρα, μέσω της δημιουργίας και της αποδόμησης των ψευδο - πολυέδρων Ge_2O_9 [126]. Ο μηχανισμός διάχυσης της ένωσης $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ παρουσιάζεται στο Σχήμα I.13. Η μέση τιμή ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για το συγκεκριμένο τύπο διάχυσης είναι 0.98 eV ($873 \leq T \leq 1273$ K) και βρίσκεται σε απόλυτη αντιστοιχία με την τιμή των 0.94 eV που έχει υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα [126].



Σχήμα I.13. Μηχανισμός διάχυσης ελικοειδούς μορφής της ένωσης $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$. Αναπαράσταση κατά τον άξονα c της δομής [126].

Οι απατιπικές ενώσεις με βάση το Ge διαθέτουν έναν αριθμό από ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τα οποία είναι πολύ σημαντικά και παρουσιάζονται παρακάτω [126, 132, 133]:

- ❖ Μπορούν να φιλοξενήσουν μεγαλύτερα ποσά πλεονάζοντος οξυγόνου στη δομή τους σε σχέση με τους αντίστοιχους πυριτικούς Απατίτες.
- ❖ Τα ιόντα οξυγόνου που τοποθετούνται στο κέντρο των αγωγίμων καναλιών (O4) χρησιμοποιούνται ως δεξαμενή – απόθεμα για την δημιουργία φορέων διάχυσης (interstitial oxygen). Τα εκτοπισμένα ιόντα O4 κινούνται είτε κατά τον άξονα c της δομής ενισχύοντας τον ελικοειδή μηχανισμό διάχυσης (fan – like mechanism) είτε συμμετέχουν στην επαναλαμβανόμενη δημιουργία και αποδόμηση ψευδό - πολυέδρων Ge_2O_9 .
- ❖ Η διάχυση οξυγόνου των ενώσεων γίνεται μέσω μια σημαντικής χαλάρωσης – παραμόρφωσης της δομής μέσω περιστροφής των τετραέδρων GeO_4 .
- ❖ Οι μελέτες μοριακής δυναμικής υπέδειξαν ότι η διάχυση οξυγόνου στην ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ αποτελεί μία πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει την συμμετοχή όλων των οξυγόνων της δομής.

Ένα σημαντικό πρόβλημα των απατιπικών ενώσεων με βάση το Ge είναι η παρατηρούμενη εξάτμιση του GeO_2 [134]. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αύξηση της αναλογίας La / Ge στην στοιχειομετρία της ένωσης, με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να παραλαμβάνονται με την παρουσία δευτερεύουσας φάσης. Το παραπάνω πρόβλημα φαίνεται να είναι υπεύθυνο για το μεγάλο εύρος τιμών ιοντικής αγωγιμότητας που έχει παρατηρηθεί σε αυτές τις ενώσεις.

Οι ομάδες των Berastegui et al. και Leon-Reina et al. πραγματοποίησαν μελέτες ανάλυσης δομής σε συστήματα με βάση το Ge, με σκοπό να αποσαφηνιστούν τα δομικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων ενώσεων [96, 135, 136]. Η πρώτη ομάδα ανέφερε πως η ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ αποτελείται από δύο κρυσταλλικές φάσεις με την πρώτη να κατέχει εξαγωνική συμμετρία και την δεύτερη να κρυσταλλώνεται στην τρικλινή συμμετρία [135]. Την ύπαρξη τρικλινούς συμμετρίας επιβεβαίωσαν και οι έρευνες των Leon-Reina et al. για δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε La ($0.33 \leq x \leq 0.42$). Δείγματα με στοιχειομετρία La, $0.19 \leq x \leq 0.27$, αποδείχθηκε πως κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική συμμετρία [136]. Οι Leon-Reina et al. έδειξαν, επίσης, ότι για την σειρά ενώσεων $\text{La}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$, παρασκευάζονται μονοφασικά δείγματα σε εύρος τιμών x, $0.19 \leq x \leq 0.42$ [136].

1.4.2. Ιδιότητες των ενώσεων Απατίτη με βάση το Ge

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για τις απατιτικές δομές με βάση το Ge, μια αύξηση του περιεχομένου σε La, οδηγεί σε μεταβολή της κρυσταλλικής δομής από την εξαγωνική συμμετρία σε τρικλινή [136]. Έχει δειχθεί, ότι αυτή η αλλαγή οδηγεί σε σημαντική παγίδευση των φορέων διάχυσης (trapping defect), με αποτέλεσμα τα υλικά να εμφανίζουν μειωμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Έτσι, οι στρατηγικές υποκατάστασης, που εφαρμόστηκαν, έθεσαν ως στόχο την σταθεροποίηση της, ευνοϊκής για τις ιδιότητες, εξαγωνικής συμμετρίας.

Οι αρχικές έρευνες εστιάστηκαν στην υποκατάσταση της θέσης του La με κατιόντα αλκαλικών γαιών [135, 137, 138]. Όπως και στην περίπτωση των πυριτικών Απατιτών, έτσι και εδώ τα πλήρως στοιχειομετρικά δείγματα, όπως το $\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [138]. Η χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα της ένωσης $\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, δικαιολογείται από τις μικρές τιμές των θερμικών συντελεστών δόνησης των ιόντων οξυγόνου, που υποδηλώνουν αμελητέα παραμόρφωση δομής γύρω από το αγωγιμο κανάλι των O_4 . Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για επιλεγμένες απατιτικές ενώσεις με βάση το Ge.

Πίνακας 1.4. Τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για επιλεγμένες απατιτικές ενώσεις με βάση το Ge

Δείγμα	σ (Scm^{-1}) / 800 °C	Ea (eV)	Παραπομπή
$\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$	0.08	-	[9]
$\text{La}_{9.55}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2.33}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	0.99/0.42	[136]
$\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$	0.01	1.28	[139]
$\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$	0.01	1.09/0.46	[140]
$\text{La}_{8.93}\text{Sr}_{0.6}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$	0.16 (887°C)	-	[135]
$\text{La}_9\text{Ba}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2.5}$	0.03	1.06	[137]
$\text{La}_{8.67}\text{Ba}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	0.97	[137]
$\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	1.05/0.62	[137]
$\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_2$	0.16	1.10/0.50	[141]
$\text{La}_{9.67}(\text{GeO}_4)_5(\text{BO}_4)\text{O}_2$	0.01	0.91	[137]
$\text{La}_{9.83}(\text{GeO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.5}$	0.02	1.27	[137]
$\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{2.5}$	0.02	1.10	[138]
$\text{La}_{7.67}\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_2$	0.01	1.09	[138]
$\text{La}_9\text{Ba}(\text{GeO}_4)_4(\text{TiO}_4)_2\text{O}_{2.5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.27	[119]
$\text{La}_{8.67}\text{Ba}(\text{GeO}_4)_4(\text{TiO}_4)_2\text{O}_2$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	1.27	[119]
$\text{La}_8\text{Ba}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{TiO}_4)_2\text{O}_2$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	0.85	[119]
$\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_4(\text{TiO}_4)_2\text{O}_2$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	1.02	[119]

Σε πρόσφατες έρευνες, οι Kendrick et al. [30, 142] πρότειναν την εισαγωγή ιόντων Y στην θέση του La, σε μία περαιτέρω προσπάθεια να σταθεροποιηθεί η εξαγωνική δομή των απατιτικών ενώσεων με βάση το Ge. Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως για την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{7.33+x}\text{Y}_2(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.67$), κατέστη δυνατή η ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα μη υποκατεστημένα δείγματα τρικληνούς συμμετρίας [30]. Η

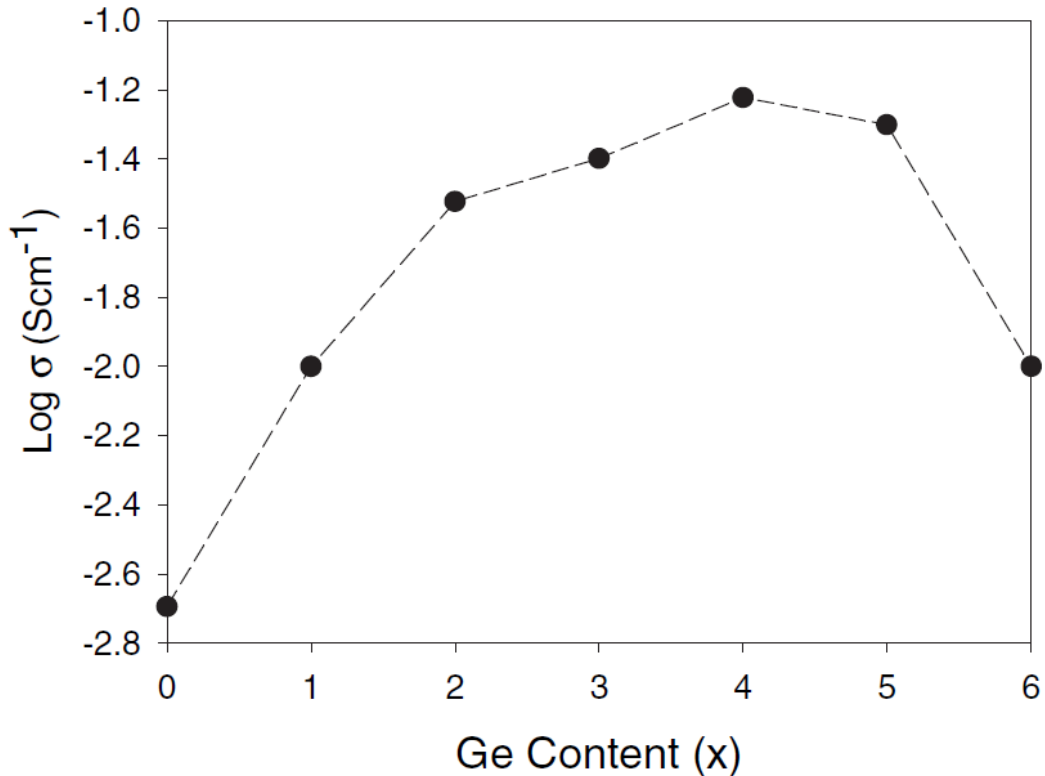
διατήρηση του κρυσταλλικού πλέγματος εξαγωνικής συμμετρίας βασίζεται στην εκλεκτική υποκατάσταση των ιόντων Y στα πολύεδρα $\text{La}_4(\text{GeO}_4)_6$. Επιπροσθέτως, έγινε δοκιμή προσθήκης ιόντων Bi στις θέσεις των La [137, 138], με την παρουσία του Bi να μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία παρασκευής καθώς και τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Η προσθήκη Bi στη δομή των ενώσεων, βοηθάει να ξεπεραστεί το πρόβλημα της εξάτμισης Ge. Βέβαια, μελέτες διαπερατότητας οξυγόνου, έδειξαν πως οι συγκεκριμένες ενώσεις αποσυντίθενται δραστικά, κάτω από αναγωγικές συνθήκες σε θερμοκρασίες άνω των 600°C δημιουργώντας επιπρόσθετα προβλήματα στην χρήση των συγκεκριμένων ενώσεων ως ηλεκτρολυτών σε κελιά καύσης στερεού οξειδίου.

Όσον αφορά την υποκατάσταση στην θέση του Ge, έχει εξεταστεί η προσθήκη Ga σε δείγματα με ταυτόχρονη παρουσία Bi [137, 138], καθώς επίσης και η μονή υποκατάσταση του Ge από B [137]. Οι ενώσεις με υποκατάσταση B απαίτησαν χαμηλότερες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης ($1450\text{--}1500^\circ\text{C}$), γεγονός το οποίο έχει θετική επίδραση στον περιορισμό της εξάτμισης Ge. Η υποκατάσταση με Al, As και Ti στην θέση του Ge έχει επίσης αναφερθεί με τους δύο τελευταίους υποκαταστάτες να οδηγούν σε προϊόντα με μειωμένες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας [119, 128, 141, 143]. Για την περίπτωση του Al, οι Nakayama et al. ανέφεραν πως οδηγεί σε μείωση των τιμών αγωγιμότητας [143], ενώ αντίθετα οι Leon-Reina et al. παρατήρησαν μια σημαντική ενίσχυση των τιμών (Πίνακας I.4) [128]. Οι διαφορές ανάμεσα στις δύο ερευνητικές ομάδες, μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικές στρατηγικές υποκατάστασης, με την τελευταία ομάδα να ερευνά συστήματα με μεγαλύτερο περιεχόμενο οξυγόνου.

I.5. Ενώσεις Απατίτη με βάση το Si / Ge - $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$

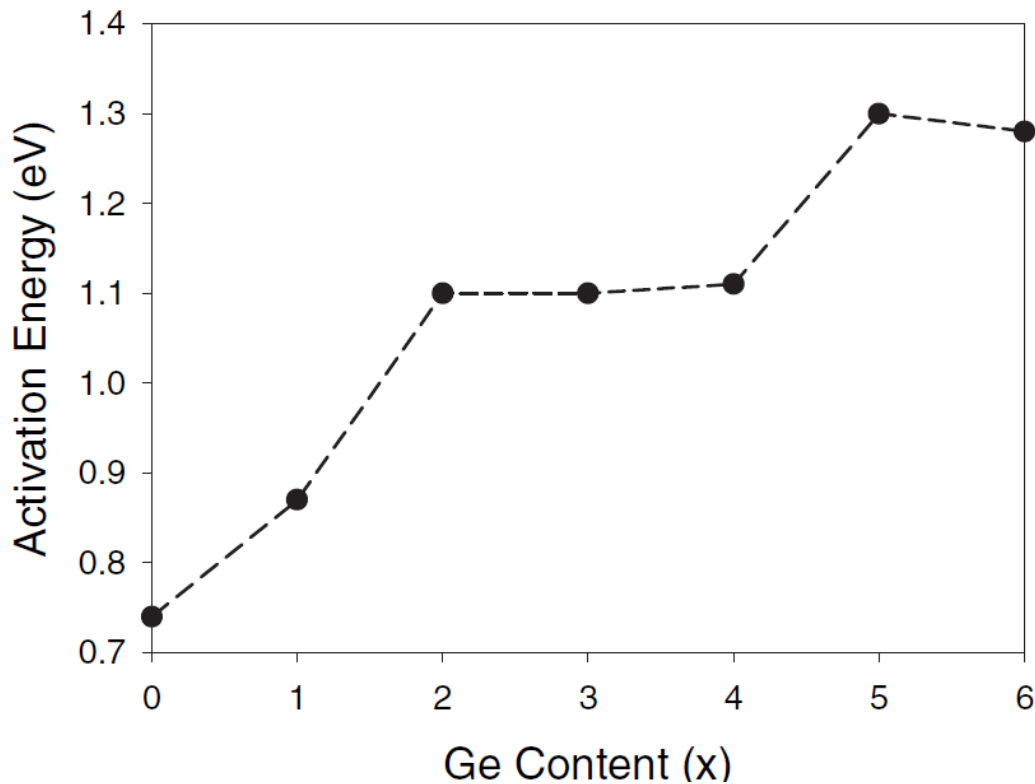
Οι απατιτικές δομές με βάση του Ge, εμφανίζουν υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τις αντίστοιχες πυριτικές δομές, αλλά παρουσιάζουν το πρόβλημα της εξάτμισης του πτητικού Ge. Για αυτόν τον λόγο, οι έρευνες οδηγήθηκαν στην παρασκευή μεικτών απατιτικών ενώσεων, που περιέχουν τόσο Si όσο και Ge, σε μία προσπάθεια να παραληφθούν προϊόντα με υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας αλλά ταυτόχρονα χωρίς τα προβλήματα εξάτμισης του GeO_2 . Μελέτες στην σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$, έδειξαν πως δείγματα με ταυτόχρονη παρουσία Si και Ge στις τετραεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, κατέχουν υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα ακραία μέλη [139, 144]. Στο Σχήμα I.14, δίνεται η διαγραμματική συσχέτιση του δεκαδικού λογάριθμου της ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$ στους 800°C και του ποσοστού προσθήκης Ge (x). Η μέγιστη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας (0.06 Scm^{-1}) στους 800°C , υπολογίστηκε για την ένωση $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_2(\text{GeO}_4)_4\text{O}_2$, στην οποία αντιστοιχεί το ανώτερο περιεχόμενο σε Ge, που

παραλαμβάνεται προϊόν με εξαγωνική συμμετρία. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι εξαιτίας των προβλημάτων του πτητικού Ge, είναι πιθανή μια μεταβολή της στοιχειομετρίας του δείγματος μετά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης.



Σχήμα I.14. Διαγραμματική απεικόνιση του δεκαδικού λογάριθμου της ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$, στους 800°C , σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης Ge (x) [113].

Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται από την συρρίκνωση των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας του δείγματος ύστερα από πυροσυσσωμάτωση στους 1600°C , υποδεικνύοντας την απώλεια πτητικού Ge από την δομή των ενώσεων. Αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται ο λόγος $\text{La} / (\text{Si}/\text{Ge})$ και συνακόλουθα να αυξάνεται το περιεχόμενο οξυγόνου. Συμπερασματικά, η υψηλή τιμή ιοντικής αγωγιμότητας που παρατηρείται στο συγκεκριμένο δείγμα μπορεί να συνδέεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου. Τέλος, η προσθήκη Ge στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$ οδήγησε σε αύξηση των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα I.15.



Σχήμα I.15. Διαγραμματική απεικόνιση των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) των ενώσεων $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$, στους 800°C , σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης Ge (x) [113].

I.6. Μηχανισμός διάχυσης μέσω κενών θέσεων κατιόντων

Ένα θέμα το οποίο δεν έχει εξεταστεί εκτενώς στους απαιτητικούς ιοντικούς αγωγούς είναι η περίπτωση διάχυσης μέσω κενών θέσεων κατιόντων της δομής. Η αγωγή μέσω κενών θέσεων κατιόντων έχει, παλαιότερα, αναφερθεί για συστήματα Απατιτών που περιέχουν αλκάλια. Αν και τα ιόντα των αλκαλίων αποτελούν φορείς που είναι αρκετά ευκίνητοι (mobile species), υπολογίστηκαν τιμές ιοντικής αγωγιμότητας πολύ μικρές σε σχέση με τις αντίστοιχες, των ισχυρών ιοντικών αγωγών που περιέχουν αλκάλια, όπως η Na/Li-b-Alumina [145, 146]. Επιπροσθέτως, έχουν πραγματοποιηθεί αντίστοιχες μελέτες σε απαιτητικές δομές σπάνιων γαιών στο πλαίσιο της έρευνας υλικών που είναι κατάλληλα για γεωχημικές εφαρμογές όπως υλικών που λειτουργούν ως αναστολείς διάχυσης πυρηνικών αποβλήτων (migration barriers for nuclear waste) [147-150]. Οι συγκεκριμένες έρευνες έδειξαν μικρή διάχυση κενών θέσεων κατιόντων για ενώσεις που είναι πλήρως στοιχειομετρικές ($\text{Ca}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ και $\text{Ca}_6\text{Nd}_4(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$). Βέβαια, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση αυτού του τύπου ιοντικής αγωγής και σε υλικά τα οποία περιέχουν κενές θέσεις κατιόντων.

Αν και γενικά η διάχυση κατιόντων θεωρείται πως είναι περιορισμένη στα συστήματα των απαιτητικών δομών, θα μπορούσε να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά την

εφαρμογή τους, ως ηλεκτρολυτών σε Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs). Οι συγκεκριμένες συσκευές απαιτούν μεγάλους χρόνους λειτουργίας (10000 h) σε υψηλές θερμοκρασίες (800 – 1000°C) με αποτέλεσμα να είναι πιθανή η διάχυση κάποιου ποσοστού κατιόντων. Η διάχυση όσο μικρή και αν είναι θα οδηγήσει σε μία μεταβολή της στοιχειομετρίας του ηλεκτρολύτη γεγονός που θα επιδράσει στις ιδιότητες των υλικών. Όπως γίνεται αντιληπτό, μια περαιτέρω διερεύνηση πάνω στο συγκεκριμένο πεδίο, θα μπορούσε να μας υποδείξει αν οι στοιχειομετρικές σε κατιόντα La απατιτικές ενώσεις, $\text{La}_9\text{M}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ (M = Ca, Sr, Ba), είναι πιο ελπιδοφόρες στην εφαρμογή τους στα κελιά καύσης στερεού οξειδίου σε σχέση με τις μη στοιχειομετρικές ενώσεις όπως η $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$.

1.7. Πρωτονιακή Αγωγιμότητα των ενώσεων με δομή Απατίτη

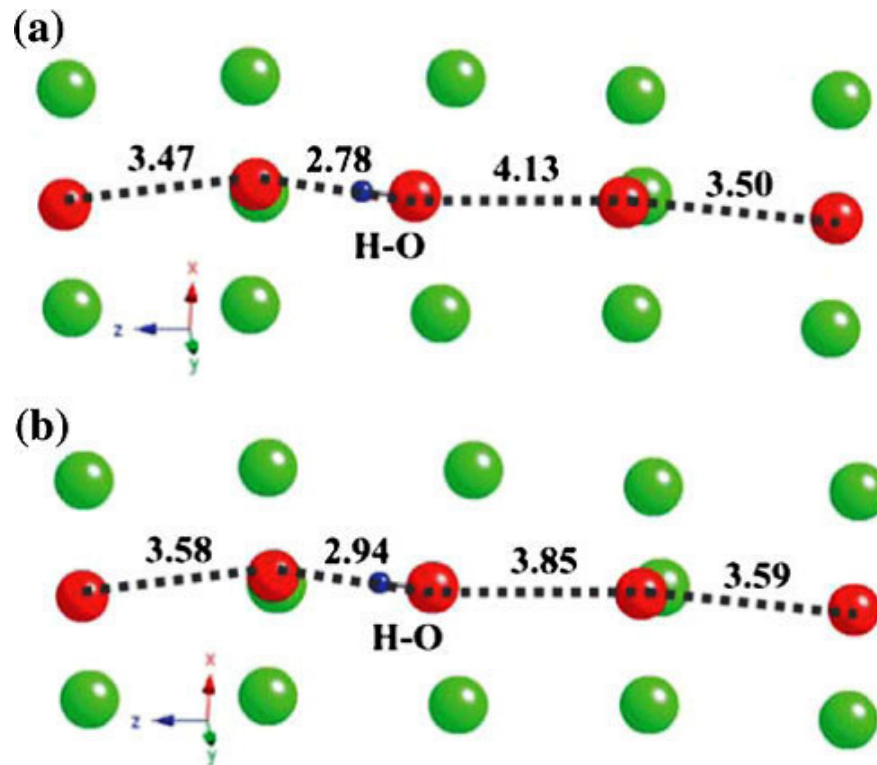
Η ενσωμάτωση μορίων H_2O και η δημιουργία πρωτονιακών ατελειών στη δομή των απατιτικών ενώσεων, αποτελεί πεδίο μεγάλης τεχνολογικής σημασίας, καθώς επηρεάζει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητά τους. Έχει παρατηρηθεί ότι απατιτικές δομές που περιέχουν τόσο Si όσο και Ge στις τετραεδρικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, μπορούν να φιλοξενήσουν σημαντικά ποσά μορίων H_2O . Συγκεκριμένα, οι Leon-Reina et al. [127] απέδωσαν την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων $\text{La}_{10-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{3-3x/2}$ στη διάχυση πρωτονίων, προτείνοντας πως οι συγκεκριμένες ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως μεικτοί ιοντικοί και πρωτονιακοί αγωγοί. Πιο πρόσφατα, οι Ogera και Slater [151] χρησιμοποίησαν τεχνικές Περίθλασης ακτινών X (X-ray diffraction) και Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (thermogravimetric experiments) με σκοπό να προσδιορίσουν την ποσότητα H_2O που μπορούν να ενσωματώσουν οι απατιτικές δομές. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν, πως οι Απατίτες με βάση το Ge μπορούν ευκολότερα να εισάγουν μόρια H_2O στη δομή τους, είτε με την μορφή πρωτονιακών ατελειών είτε με την παρουσία πλεονάζοντος οξυγόνου, σε σύγκριση με τους πυριτικούς Απατίτες [151]. Οι Ogera και Slater [151], κατέληξαν στην διαπίστωση πως η εισαγωγή μορίων H_2O στη δομή των απατιτικών ενώσεων Ge, οδηγεί σε μία μεταβολή της τρικλινούς συμμετρίας σε εξαγωνική, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια αύξηση στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Καθώς το υδρογόνο δεν μπορεί να ανιχνευτεί μέσω τεχνικών περίθλασης, οι Panchmatia et al. [131] πραγματοποίησαν μελέτες προσομοίωσης της δομής σε ατομικό επίπεδο, ώστε να προσδιορίσουν τη θέση που φιλοξενεί τις πρωτονιακές ατέλειες. Επίσης, κατάφεραν να περιγράψουν τις αντιδράσεις μέσω των οποίων γίνεται η εισαγωγή του H_2O στη δομή των απατιτικών ενώσεων που περιέχουν είτε Si είτε Ge. Οι μηχανισμοί δίνονται παρακάτω σε συμβολισμό κατά Kröger – Vink:



Στις παραπάνω αντιδράσεις, τα O_O^x και O_i^{\cdot} συμβολίζουν ένα οξυγόνο σε πλεγματική και σε ενδιάμεση πλεγματική θέση, αντίστοιχα, ενώ τα $(OH)_O$ και $(OH)_i^{\cdot}$ συμβολίζουν την ύπαρξη υδροξυλομάδας σε πλεγματική και ενδιάμεση πλεγματική θέση, αντίστοιχα. Η αντίδραση (I.2) απαιτεί για την πραγματοποίησή της, την ύπαρξη O_i^{\cdot} και είναι απίθανο να λαμβάνει χώρα σε δείγματα τα οποία είναι στοιχειομετρικά σε οξυγόνο, όπου η συγκέντρωση των O_i^{\cdot} είναι σχεδόν μηδενική [131].

Οι Panchmatia et al. [131] υπολόγισαν ότι για τις απαιτικές ενώσεις με βάση το Ge, υπάρχει μεγαλύτερη εισαγωγή μορίων H_2O στο πλέγμα των ενώσεων, σε σύγκριση με τις πυριτικές ενώσεις, επιβεβαιώνοντας τις προηγούμενες έρευνες [127, 151]. Ο μηχανισμός διάχυσης των μεικτών ιοντικών / πρωτονιακών αγωγών περιγράφεται μέσω της αντίδρασης (I.3), από την οποία προκύπτει η δημιουργία περίσσειας οξυγόνου σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος [131]. Τα παραπάνω είναι σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες πειραματικές μελέτες κατά τις οποίες παρατηρήθηκε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε απαιτικές δομές γερμανίου, σε συνθήκες υγρασίας [127].

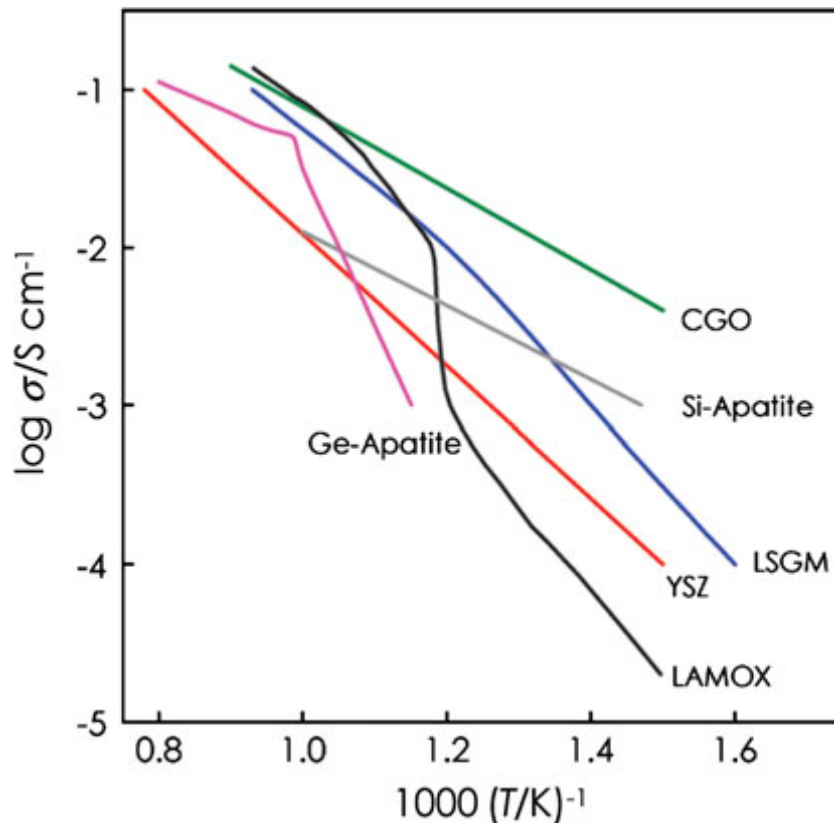
Οι εργασίες των Panchmatia et al. [131] μέσω προσομοίωσης της δομής σε ατομικό επίπεδο, αποκάλυψαν πως τα πρωτόνια τοποθετούνται σε μια θέση στο κέντρο των αγωγίμων καναλιών O4 και για τα δύο συστήματα απαιτικών δομών. Στο Σχήμα I.16 παρουσιάζεται η θέση των ιόντων υδροξυλίου κατά τον άξονα c της δομής, όπως αυτή υπολογίστηκε για την ένωση $La_{9.67}(GeO_4)_6O_{2.5}$ μέσω μελετών προσομοίωσης της δομής (α) και πειραματικών δεδομένων (β). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς εύκολα, τα πρωτόνια κατευθύνονται προς τα ιόντα οξυγόνου O4, σχηματίζοντας ομάδες υδροξυλιόντων [131]. Οι Malavasi et al. [152] πραγματοποιώντας μετρήσεις σκέδασης νετρονίων (total neutron scattering) και ανάλυση της συνάρτησης κατανομής ζευγών σωματιδίων (pair distribution function analysis), τόσο σε ξηρά όσο και σε υγροποιημένα δείγματα Απατιτών γερμανίου, επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα των Panchmatia et al., ανιχνεύοντας ομάδες υδροξυλίων στο κέντρο των καναλιών οξυγόνου (O4), για την ένωση $La_{9.67}(GeO_4)_6O_{2.5}$ [131, 152].



Σχήμα I.16. Απεικόνιση της θέσης των ιόντων υδροξυλίου κατά τον άξονα c της δομής, όπως αυτή υπολογίστηκε για την ένωση $\text{La}_{9.67}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ μέσω μελετών προσομοίωσης της δομής (α) και πειραματικών δεδομένων (β) [131].

I.8. Σύγκριση ενώσεων με δομή Απατίτη με άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες

Οι απατιπικές ενώσεις των σπάνιων γαιών θεωρούνται ελπιδοφόρα υλικά για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες σε Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs), καθώς εμφανίζουν ανταγωνιστικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τους περισσότερους υπάρχοντες ηλεκτρολύτες [153-160]. Στο Σχήμα I.17 παρουσιάζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών, που έχουν βρει εφαρμογή ως ηλεκτρολύτες στα SOFCs. Όπως φαίνεται από το Σχήμα, οι πυριτικοί Απατίτες εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας, σε μέσες θερμοκρασίες, σε σχέση με τις απατιπικές δομές Γερμανίου. Η απαίτηση για χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs (600 – 800°C) προσδίδει μεγαλύτερη δυναμική στα υλικά που έχουν ως βάση το Si. Επίσης, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, οι πυριτικοί Απατίτες παρουσιάζουν ανώτερη απόδοση σε σύγκριση με παραδοσιακά υλικά, όπως η YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ [154]) και η LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [157]). Η απόδοση των Απατιτών, τόσο με βάση το Si όσο και με Ge, μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω με την επιλογή νέων και καταλληλότερων υποκαταστατών.



Σχήμα I.17. Σύγκριση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε Κελιά Καύσης Στερεού Οξειδίου (SOFCs) [130].

Βέβαια, οι ενώσεις με δομή Απατίτη παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα τα οποία θα πρέπει να ξεπεραστούν ώστε να αποκτήσουν μεγαλύτερο έρεισμα στον τομέα των στερεών ηλεκτρολυτών. Πρώτον, οι απατιτικές δομές έχουν εμφανίσει σημαντικά προβλήματα θερμικής συμβατότητας (thermal expansion coefficient mismatching) με τα υπόλοιπα υλικά που απαρτίζουν ένα κελί καύσης (ηλεκτρόδια και διασυνδετικό υλικό). Αποτέλεσμα είναι να έχει δοκιμαστεί ένας περιορισμένος αριθμός στοιχειομετριών ως ηλεκτρολυτών, ανεξάρτητα από τις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν. Επίσης, οι τιμές ισχύος (power output) σε κελιά τα οποία έχουν κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με τη δομή Απατίτη, απέχουν από τις επιθυμητές. Παραδείγματος χάριν, το κελί που κατασκεύασε η ομάδα των H. Yoshioka et al. [12], που αποτελείται από ηλεκτρολύτη $\text{La}_{9.8}(\text{SiO}_4)_{5.7}(\text{MgO}_4)_{0.3}\text{O}_{2.4}$, άνοδο Ni-SDC και κάθοδο περοβσκιτικής φάσης έδωσε απόδοση ισχύος της τάξης των 120 mW cm^{-2} . Ένα επιπλέον μειονέκτημα που έχει παρατηρηθεί είναι η μερική διάχυση κατιόντων στον όγκο των απατιτικών ηλεκτρολυτών, ύστερα από αντιδράσεις στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων σε θερμοκρασίες 1350°C . Συγκεκριμένα, έρευνες έδειξαν πως οι ενώσεις $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [109] και $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ [161] αντιμετωπίζουν προβλήματα μόλυνσης από ιόντα Fe, Co και Mn σε αυτές τις θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, ένα πρόβλημα που παρατηρείται σε κελιά που χρησιμοποιούνται Απατίτες με βάση το Si, είναι

η εξάτμιση SiO_2 από την μάζα του ηλεκτρολύτη, σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φάση του SiO_2 επικάθεται στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων με αποτέλεσμα να λειτουργεί ως εμπόδιο στη διάχυση των ιόντων οξυγόνου και έτσι οδηγεί στη μείωση της απόδοσης του SOFC [161]. Συνοψίζοντας, αν και οι ενώσεις με δομή Απατίτη αποτελούν ελπιδοφόρα συστήματα για τη χρήση τους ως στερεών ηλεκτρολυτών σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, θα πρέπει να υπάρξει περαιτέρω έρευνα στην αριστοποίηση υλικών, τα οποία θα διαθέτουν χημική και θερμοδυναμική συμβατότητα με τα υπόλοιπα μέρη του κελιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. Τοποθέτηση Θέματος

Οι πυριτικές ενώσεις Λανθανίου, με δομή Απατίτη και γενικό τύπο $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ είναι μία νέα κατηγορία υλικών που εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες 500-800°C, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για ηλεκτροχημικές εφαρμογές όπως κελιά καύσης στερεού οξειδίου (SOFCs), αισθητήρες και αντλίες O_2 , ημιδιαπερατές μεμβράνες κλπ. Από τη βιβλιογραφική έρευνα, που παρουσιάζεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, προκύπτει ότι:

- Η κλασική σύνθεση των παραπάνω ενώσεων γίνεται με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης και περιλαμβάνει συνάλεση των απλών οξειδίων και έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες παραλαβής τελικών προϊόντων που διαθέτουν ικανοποιητικές τιμές πυκνότητας είναι της τάξης των 1600 – 1700 °C, με αποτέλεσμα να απαιτούνται εναλλακτικοί τρόποι σύνθεσης των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία παραλαβής πυκνοδομημένων τελικών προϊόντων.
- Η δομή των ενώσεων αυτών επιτρέπει ένα μεγάλο εύρος χημικών υποκαταστάσεων και μη-στοιχειομετρίας (οπές κατιόντων ή/και περίσσεια οξυγόνου) που μεταβάλλουν σημαντικά την συμπεριφορά τους. Έχουν μελετηθεί διεξοδικά συστήματα με μονή υποκατάσταση είτε στην θέση του La είτε στην θέση του Si, με ένα μεγάλο αριθμό υποκαταστατών. Ωστόσο η αντίστοιχη διερεύνηση για συστήματα με ταυτόχρονη υποκατάσταση τόσο στην θέση του La όσο και σε αυτήν του Si, είναι εξαιρετικά περιορισμένη. Και στις δυο περιπτώσεις, η έρευνα περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό σε υψηλές τιμές υποκατάστασης, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για τις χαμηλές τιμές υποκατάστασης
- Οι παραπάνω μεταβολές της στοιχειομετρίας είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την κρυσταλλική δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη. Η εκτενής μελέτη της δομής με τη μέθοδο Rietveld οδηγεί στην πλήρη καταγραφή της επίδρασης της υποκατάστασης ή της μη στοιχειομετρίας στις κρυσταλλικές παραμέτρους. Μέχρις στιγμής, ένας περιορισμένος αριθμός δημοσιευμένων εργασιών αφορά την ανάλυση δομής σε πλήρεις σειρές ενώσεων, με αποτέλεσμα οι θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί γύρω από την δομή να μην είναι καλά εδραιωμένες.
- Οι ιδιότητες των ενώσεων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με το ποσοστό περίσσειας οξυγόνου. Η αύξηση της περίσσειας οξυγόνου έχει δείξει ότι βελτιώνει θεαματικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ενώσεων. Η εισαγωγή μεγαλύτερου ποσού οξυγόνου στην δομή οδηγεί σε περιορισμό των οπών Λανθανίου των ενώσεων με αποτέλεσμα να παραλαμβάνονται τελικά προϊόντα με την ύπαρξη δευτερευόντων φάσεων.

- Η υποκατάσταση της θέσης του La με δισθενή κατιόντα μεγαλύτερου μεγέθους (όπως Sr) καθώς και η υποκατάσταση της θέσης του Si με κατιόντα μικρότερου σθένους και μεγέθους (όπως Al) φαίνεται πως επιδρά θετικά στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Επίσης, η ύπαρξη υπερστοιχειομετρίας οξυγόνου επηρεάζει σημαντικά τον μηχανισμό διάχυσης.

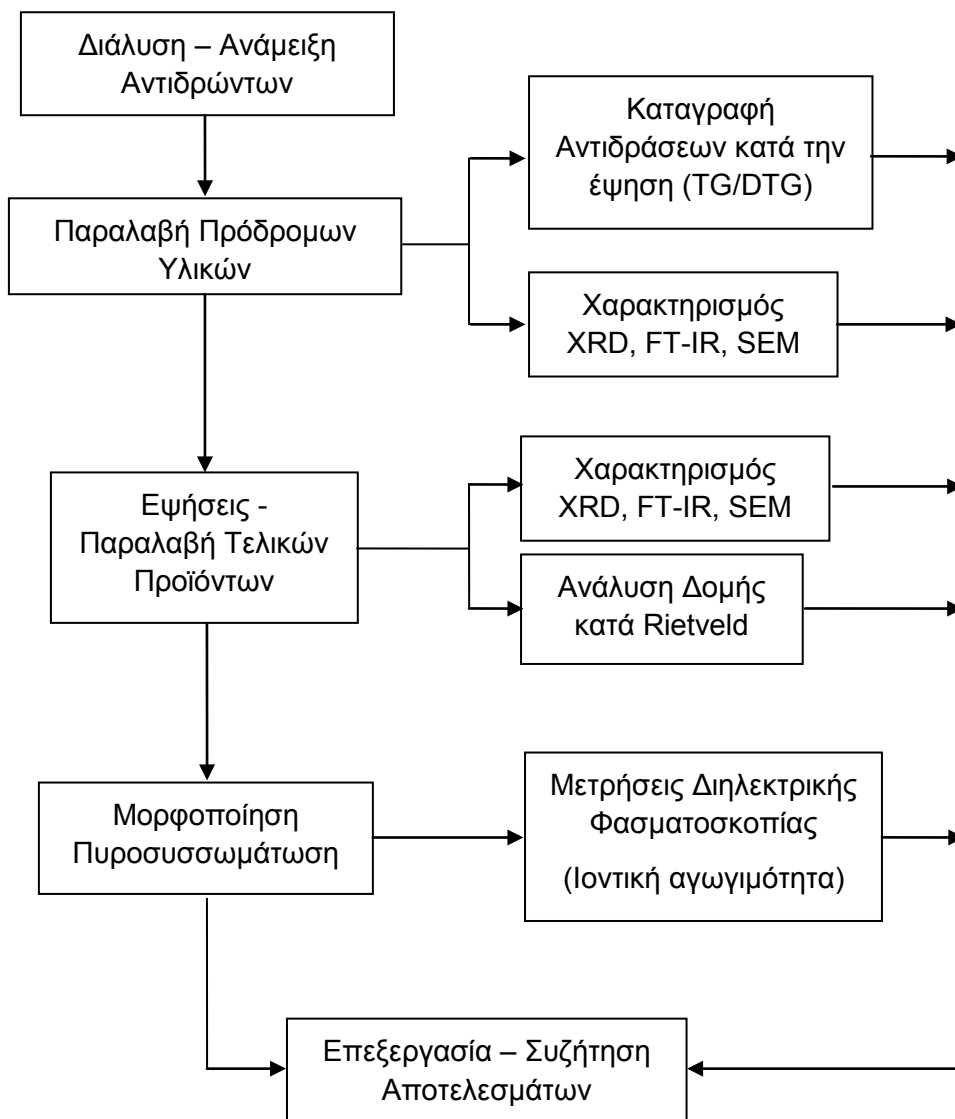
Από τα παραπάνω είναι σαφής η ανάγκη συσχέτισης της στοιχειομετρίας, της δομής και των ιδιοτήτων για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη.

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής είναι οι ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη του τύπου $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$) και συγκεκριμένα η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης, η επιτυχής σύνθεση αυτών των ενώσεων, η σε βάθος ανάλυση της δομής τους, η μέτρηση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων και η συσχέτιση δομής και ιδιοτήτων. Με βάση τα παραπάνω σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν τα παρακάτω στάδια:

- Εφαρμογή τριών διαφορετικών τεχνικών σύνθεσης για την παρασκευή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκαν η μέθοδος πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων (Pechini Method), η σύνθεση Καύσης μέσω γλυκίνης και νιτρικών αλάτων (Combustion Synthesis) καθώς και η άλεση υψηλής Ενέργειας (High Energy Ball Milling). Στόχος του συγκεκριμένου σταδίου ήταν η σύγκριση των παραπάνω τεχνικών και η επιλογή της καταλληλότερης για την σύνθεση των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$).
- Σύνθεση της πλήρους σειράς ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$). Στόχος του σταδίου αυτού ήταν η παραλαβή μονοφασικών τελικών προϊόντων σε όλο το εύρος των τιμών υποκατάστασης. Ένας επιπλέον στόχος του σταδίου αυτού ήταν η καταγραφή των φυσικοχημικών μεταβολών κατά την σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.
- Ανάλυση της κρυσταλλικής δομής κατά Rietveld, προσδιορισμός των χαρακτηριστικών κρυσταλλογραφικών μεγεθών (παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας, ατομικές θέσεις, αποστάσεις και γωνίες δεσμών) και γραφική απεικόνιση των κρυσταλλικού πλέγματος. Στόχος του σταδίου αυτού ήταν να συσχετισθεί το εύρος και το είδος της υποκατάστασης με τις μεταβολές της κρυσταλλικής δομής και να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$).
- Μελέτη των ιδιοτήτων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.50$). Το τεχνολογικό ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές βασίζεται στις ηλεκτρικές τους

ιδιότητες. Στόχος του σταδίου αυτού ήταν η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας με την φασματοσκοπία εμπέδησης και η συσχέτισή τους με την κρυσταλλική δομή και την στοιχειομετρία.

Στο Σχήμα II.1 δίνεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα II.1. Διάγραμμα ροής πειραματικών μετρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ. Πειραματική Διαδικασία

III.1. Σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη

Για τη σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές τεχνικές σύνθεσης, με σκοπό να διαπιστωθεί η καταλληλότητά τους στην παρασκευή αυτών των ενώσεων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων, η οποία βασίζεται στην μέθοδο Pechini, η σύνθεση μέσω καύσης γλυκίνης και νιτρικών αλάτων (Glycine–nitrate combustion Method) καθώς και η τεχνική σύνθεσης άλεσης υψηλής ενέργειας (High Energy Ball Milling). Οι δύο πρώτες ανήκουν στις τεχνικές υγρής σύνθεσης ενώ η τρίτη αποτελεί τεχνική αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Τα προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν πως αποδοτικότερη μέθοδος σύνθεσης των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη, αποτελεί η μέθοδος πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων.

Στην συνέχεια έγινε σύνθεση 14 διαφορετικών απατιτικών δομών της σειράς $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) όπου εφαρμόστηκε υποκατάσταση Sr (x) και Al (y) στις θέσεις La και Si, αντίστοιχα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις με διαφοροποιημένο ποσοστό κατάληψης της θέσης του La (z). Με αυτόν τον τρόπο εκτιμήθηκε ο τρόπος επίδρασης, τόσο της υποκατάστασης στην θέση του La και του Si των ενώσεων όσο και της διαφοροποίησης του ποσοστού κατάληψης La (z) στη σύνθεση, την δομή αλλά και τις ιδιότητες των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη. Στον Πίνακα III.1 παρουσιάζεται το σύνολο των ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή. Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς και η προετοιμασία των πρώτων υλών για την πραγματοποίηση των μετρήσεων.

Πίνακας III.1. Σειρά των ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία.

$\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$
$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$
$\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$
$\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$
$\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$	$\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$	

III.1.1. Πρώτες Ύλες – Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) με την μέθοδο πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα III.2. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χημικώς καθαρά.

Πίνακας III.2. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών

Χημική Ένωση	Χημ. Τύπος	CAS N°	Καθαρότητα	M.B.	Προμηθευτής
Lanthanum oxide	La ₂ O ₃	1312-81-8	99.99 %	325.82	Sigma-Aldrich
Strontium carbonate	SrCO ₃	1633-05-2	99.9 %	147.63	Sigma-Aldrich
Silicon oxide in Ethylene Glycol (sol)	SiO ₂	7631-86-9	30%w/w	60.09	Alfa Aesar
Aluminium oxide in water (sol)	Al ₂ O ₃	1344-28-1	20%w/w	101.96	Alfa Aesar
Nitric Acid	HNO ₃	7697-37-2	65%	63	Sigma-Aldrich
Citric Acid 1 hydrate	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	5949-29-1	99.5-102.0 %	210.14	Panreac
Ethylene Glycol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	≥99.5 %	62.07	Panreac

Στη μέθοδο πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων ως πηγές των κατιόντων χρησιμοποιούνται συνήθως νιτρικά άλατα. Όμως, τα νιτρικά άλατα είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ζύγιση των αντιδραστηρίων με την απαιτούμενη ακρίβεια. Για την επίτευξη της απαιτούμενης ακρίβειας μια λύση είναι ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών νερών των ενώσεων με θερμική ανάλυση και η πολύ προσεκτική χρήση των αντιδραστηρίων κατά την αποθήκευση και ζύγισή τους. Όμως η θερμική ανάλυση εφαρμόζεται σε πολύ μικρή ποσότητα δείγματος με αποτέλεσμα να μην είναι ιδιαίτερα αντιπροσωπευτική. Για τον λόγο αυτό έγινε μια προσπάθεια να αντικατασταθούν τα νιτρικά άλατα με άλλες σταθερότερες ενώσεις όπως οξείδια, ή να χρησιμοποιηθούν σε μορφή διαλυμάτων. Η προσθήκη Si και Al έγινε με τη μορφή υδατικών αιωρημάτων γνωστής συγκέντρωσης.

III.1.2. Διαδικασία της σύνθεσης

Τεχνική Πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων

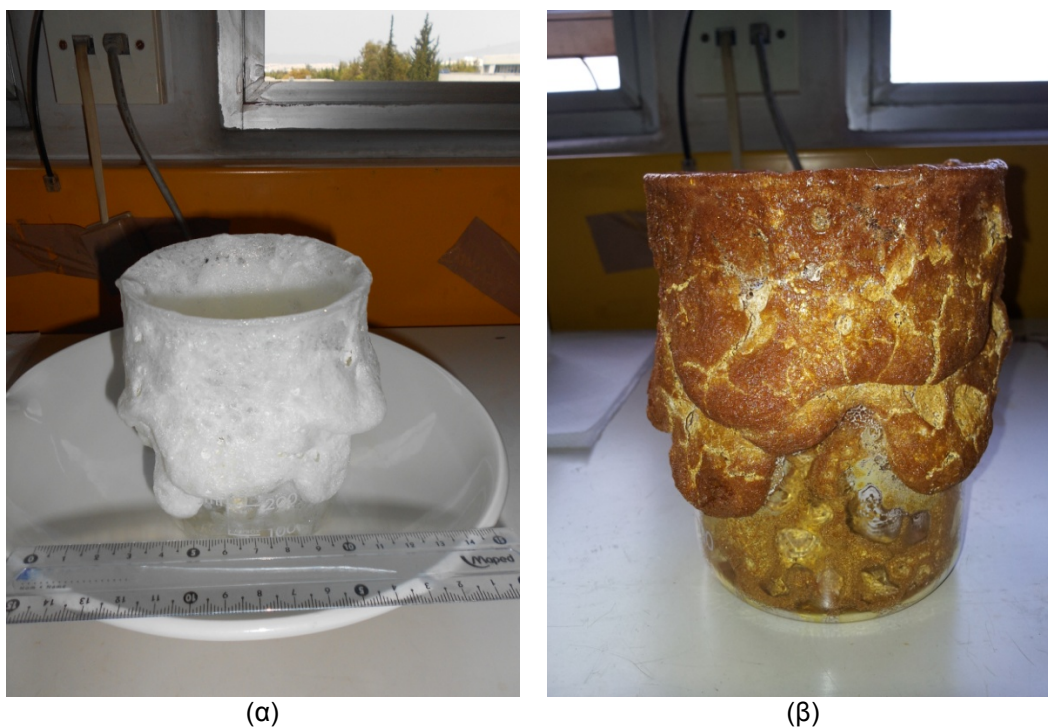
Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν η ίδια για όλες τις παρασκευές. Οι απαιτούμενες ποσότητες των πηγών κατιόντων, για κάθε παρασκευή, ζυγίζονται με μεγάλη ακρίβεια και διαλύονται σε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία 45°C, με την χρήση συγκεκριμένης ποσότητας HNO₃. Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται το κιτρικό οξύ (CA) ώστε να λάβει χώρα η συμπλοκοποίηση των κατιόντων και μετά από ανάδευση 30 λεπτών ακολουθεί η προσθήκη της αιθυλενογλυκόλης (EG). Μετά την προσθήκη της αιθυλενογλυκόλης, το διάλυμα αναδεύεται στους 60°C, για τουλάχιστον 30 λεπτά, ώστε να ομογενοποιηθεί και μεταφέρεται σε φούρνο μικροκυμάτων όπου θερμαίνεται επανειλημμένα στα 700 W για 15 λεπτά μέχρι να προκύψει η πολυμερική ρητίνη, η οποία

είναι σχεδόν ξηρή. Σε όλες τις παρασκευές παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος (περίπου στους 100°C), η οποία συνοδεύτηκε από ταυτόχρονη έκλυση πορτοκαλί-καφέ ατμών και χαρακτηριστικής οσμής. Η χρήση μικροκυμάτων διακόπηκε προσωρινά έως ότου η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 100°C. Αυτή η απρόσμενη αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία συμβαίνει πάντοτε ύστερα από την προσθήκη της EG, υποδεικνύει ότι λαμβάνουν χώρα κάποιες εξώθερμες δράσεις. Οι δράσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στην αναγωγή των νιτρικών ανιόντων προς NO_x, συμπέρασμα το οποίο ενισχύεται και από την παρατήρηση των πορτοκαλόχρωμων ατμών. Το γεγονός ότι το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε στα διαλύματα όλων των παρασκευών, υποδεικνύει ότι αυτές οι οξειδοαναγωγικές δράσεις είναι μέρος της διαδικασίας ζελοποίησης. Στο Σχήμα III.1 παρατίθεται χαρακτηριστική φωτογραφία που παρουσιάζει το φαινόμενο των πορτοκαλί ατμών.



Σχήμα III.1. Φαινόμενο παρατήρησης πορτοκαλί ατμών κατά την διάρκεια της σύνθεσης Pechini.

Στη συνέχεια οι πολυμερικές ρητίνες παρέμειναν στο πυριατήριο στους 150°C για περίπου 24 ώρες για να απομακρυνθεί η υγρασία. Μετά την παραλαβή των ξεροζέλ ακολούθησε η λειοτρίβιση τους σε μηχανικό αχάτη. Στο Σχήμα III.2 δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της ρητίνης που προκύπτει ύστερα από την αντίδραση πολυεστεροποίησης (α) αλλά και του ξεροζέλ ύστερα από την διαδικασία της ξήρανσης (β) της ένωσης La_{9,83}Si₆O_{26+δ}.



Σχήμα III.2. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της ρητίνης (α) και του ξεροζέλ (β) της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

Η χρήση μικροκυμάτων για την ζελοποίηση επιτάχυνε δραματικά την παραλαβή των πρόδρομων υλικών. Ο χρόνος παραλαβής των gel στη θερμαντική πλάκα κυμαίνεται μεταξύ 3 – 6 ωρών, ενώ απαιτούνται επιπλέον τουλάχιστον 20 h σε θερμοκρασίες 150 – 200°C για την ξήρανση. Με τη χρήση μικροκυμάτων ο χρόνος παραλαβής της πολυμερικής ρητίνης κυμάνθηκε μεταξύ 10 – 30 min και το προϊόν είναι σε μεγάλο βαθμό ξηρό. Επιπλέον, η χρήση μικροκυμάτων επέτρεψε στα υλικά να διογκωθούν και κατά συνέπεια να αναπτύξουν υψηλό πορώδες, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό.

Οι βέλτιστοι λόγοι κιτρικού οξέος:μεταλλοκατιόντα ($R_C=2$) και αιθυλενογλυκόλης:κιτρικό οξύ ($R_E=3$), οι οποίοι προέκυψαν από προκαταρκτικές μετρήσεις [162], χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων καθώς και η κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) παρουσιάζονται στους Πίνακες III.3 και III.4.

Συγκεκριμένα, στον Πίνακα III.3 δίνονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων καθώς και η κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων με υποκατάσταση μόνο στην θέση του La (x) αλλά και με διαφοροποίηση του ποσοστού κατάληψης της θέσης του La (z) ενώ στον Πίνακα III.4 οι ενώσεις με υποκατάσταση τόσο στη θέση του La (x) όσο και στη θέση του Si (y). Η κωδικοποίηση ακολούθησε το σχήμα LSSZX και LSSAXY αντίστοιχα, όπου LSSA τα αρχικά των κατιόντων, $X=100x$, $Z=100z$ και $Y=100y$.

Πίνακας III.3. Ποσότητες αντιδραστηρίων και κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (LSSZX).

x	z	Κωδικός	La_2O_3 (g)	SrCO_3 (g)	Sol SiO_2 (mL)	HNO_3 (mL)	CA (g)	EG (mL)	H_2O (mL)
0	0	LS	10.0468	-	5.80	40	41.7406	28.5	60
0	0.50	LS50	9.9468	-	6.00	40	42.1645	28.6	60
0.15	0	LSS15	9.9788	0.1401	5.85	40	42.1004	28.7	62
0.30	0	LSS30	9.8241	0.2803	5.85	40	42.1004	28.7	72
0.45	0	LSS45	9.7522	0.4240	5.90	40	42.4603	28.9	70
0.50	0	LSS50	9.7002	0.4711	5.90	40	42.4603	28.9	75

Πίνακας III.4. Ποσότητες αντιδραστηρίων και κωδικοποίηση των παρασκευών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ (LSSAXY).

x	y	Κωδικός	La_2O_3 (g)	SrCO_3 (g)	Sol SiO_2 (mL)	Sol Al_2O_3 (μL)	HNO_3 (mL)	CA (g)	EG (mL)	H_2O (mL)
0.15	0.15	LSSA1515	9.7973	0.1376	5.6	40	40	41.3346	29	73
0.30	0.30	LSSA3030	9.7225	0.2774	5.5	81	40	41.6649	29	71
0.45	0.30	LSSA4530	9.7435	0.4236	5.6	82	40	42.4224	30	70
0.45	0.45	LSSA4545	10.0068	0.4351	5.6	126	40	43.5680	30	70
0.45	0.50	LSSA4550	10.0978	0.4390	5.6	142	40	43.9650	31	70
0.50	0.3	LSSA5030	9.6915	0.4708	5.6	82	40	42.4224	30	80
0.50	0.45	LSSA5045	9.9534	0.4834	5.6	126	40	43.5680	30	80
0.50	0.50	LSSA5050	10.0439	0.4878	5.6	142	40	43.9650	31	80

Τα ξεροζέλ όλων των συνθέσεων κατεργάστηκαν σε θερμοκρασία 600°C για 6 ώρες ώστε να προκύψουν τα πρόδρομα υλικά. Οι εψήσεις των πρόδρομων υλικών έγιναν σε μορφή σκόνης, με απευθείας εισαγωγή στην θερμοκρασία έψησης. Μετά το τέλος της έψησης τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο και διατηρούνται σε ξηραντήρα. Η διάρκεια των εψήσεων ήταν 3 - 20 h και οι θερμοκρασίες κυμάνθηκαν μεταξύ 900 – 1400°C κατά περίπτωση.

Τεχνική Άλεσης Υψηλής Ενέργειας

Ως εναλλακτική συνθετική οδός για την παρασκευή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) εφαρμόστηκε η μέθοδος άλεσης υψηλής ενέργειας. Στην συγκεκριμένη σύνθεση πραγματοποιείται συνάλεση των αντιδρώντων σε στερεή μορφή, τα οποία αντιδρούν με την βοήθεια της ενέργειας που αναπτύσσεται ύστερα από τις κρούσεις μεταξύ αλεστικών, κυπέλλου και αντιδρώντος μίγματος. Πρόσφατα, έχει βρεθεί ότι η μηχανική άλεση υψηλής ενέργειας μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό των ενώσεων αυτών ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [70, 74]. Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την άλεση υψηλής ενέργειας δίνονται στον Πίνακα III.5.

Πίνακας III.5. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών μέσω άλεσης υψηλής ενέργειας.

Χημική Ένωση	Χημ. Τύπος	CAS N°	Καθαρότητα	M.B.	Προμηθευτής
Lanthanum oxide	La ₂ O ₃	1312-81-8	99.99 %	325.82	Sigma-Aldrich
Silicon oxide (Quartz)	SiO ₂	14808-60-7	99.9 %	60.08	Fluka
Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	97%	284.47	Acros Organics

Η άλεση πραγματοποιήθηκε σε μύλο Pulverisette 7 Premium Line του οίκου Frisch, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με δύο κύπελλα (grinding bowls) χωρητικότητας 80 mL καθώς και αλεστικά σφαιρίδια (grinding balls) διαμέτρου 5mm. Όλα τα μέρη είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο ατσάλι.

Για την αριστοποίηση της μεθόδου επιλέχθηκε η σύνθεση της μητρικής ένωσης La_{9.83}Si₆O_{26+δ}. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής. Οι απαιτούμενες ποσότητες των πηγών κατιόντων ζυγίστηκαν με μεγάλη ακρίβεια και τοποθετήθηκαν εντός των κυπέλλων του μύλου μαζί με τον καθορισμένο αριθμό των αλεστικών. Για την αποφυγή φαινομένων προσκόλλησης του αντιδρώντος μίγματος στα τοιχώματα των κυπέλλων, λόγω επιφανειακών τάσεων, χρησιμοποιήθηκε Stearic acid (97%) ως διασπορέας. Η ποσότητα του αντιστοιχεί στο 2.5% του αντιδρώντος μίγματος. Η αναλογία μάζας των αντιδρώντων προς τα αλεστικά ορίστηκε 1:7. Για να επιτευχθεί ομογενοποίηση του αρχικού μίγματος, έγινε ανάμειξη σε χαμηλές ταχύτητες λειτουργίας - 400 στροφές / min (rpm) για 5 λεπτά. Στη συνέχεια, η ταχύτητα του μύλου ορίστηκε στις 900 rpm. Ανά 5 λεπτά υπήρχε παύση του μύλου ώστε να συλλεχθεί δείγμα καθώς και να ψυχθούν τα κύπελλα. Η παύση διαρκούσε περίπου 30 min ώστε η εξωτερική θερμοκρασία των κυπέλλων να πέσει κάτω των 40 °C. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε μέχρι τα 60 min. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ύστερα από 5 έως 60 min κατεργάστηκαν σε θερμοκρασία 1200 °C για 3 h.

Τεχνική σύνθεσης μέσω καύσης Γλυκίνης και Νιτρικών Αλάτων

Η Σύνθεση Καύσης (Combustion synthesis) βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ νιτρικών αλάτων και γλυκίνης, γι' αυτό ονομάζεται και Glycine – Nitrate Process (GNP). Σημαντικό παράγοντα στην διαδικασία σύνθεσης αποτελεί ο ρόλος της γλυκίνης, η οποία συμπλοκοποιεί τα μεταλλοκατιόντα του διαλύματος. Επίσης, χρησιμοποιείται ως καύσιμο καθώς οξειδώνεται από τα νιτρικά ιόντα οδηγώντας σε μια έντονα εξώθερμη, αυτοσυντηρούμενη αντίδραση καύσης, από την οποία προκύπτει το τελικό προϊόν.

Στον Πίνακα III.6 παρουσιάζονται τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία της σύνθεσης.

Πίνακας III.6. Χημικά αντιδραστήρια για την σύνθεση των υλικών μέσω σύνθεσης καύσης.

Χημική Ένωση	Χημ. Τύπος	CAS N°	Καθαρότητα	M.B.	Προμηθευτής
Lanthanum oxide	La ₂ O ₃	1312-81-8	99.99 %	325.82	Sigma-Aldrich
Silicon oxide in Ethylene Glycol (sol)	SiO ₂	7631-86-9	30 % w/w	60.09	Alfa Aesar
Nitric Acid	HNO ₃	7697-37-2	65%	63	Sigma-Aldrich
Glycine	NH ₂ CH ₂ COOH	56-40-6	≥ 99 %	75.07	Sigma-Aldrich

Για τη σύνθεση των ενώσεων La_{9,83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0 ≤ x, y, z ≤ 0.5) χρησιμοποιήθηκαν οξειδία ως πηγές μεταλλοκατιόντων, στις απαιτούμενες ποσότητες που ορίζει η στοιχειομετρία του τελικού προϊόντος. Αρχικά, ζυγίζονται με ακρίβεια οι ποσότητες των οξειδίων και διαλύονται σε ποτήρι ζέσεως των 600 mL με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού και την απαιτούμενη στοιχειομετρικά ποσότητα HNO₃. Το διάλυμα αφήνεται προς ανάδευση για 15 min. Από την διαλυτοποίηση των οξειδίων προκύπτουν τα νιτρικά άλατα που αποτελούν τα οξειδωτικά σώματα της αντίδρασης καύσης. Ακολουθεί η προσθήκη της γλυκίνης και το διάλυμα αναδεύεται εκ νέου για 15 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η συμπλοκοποίηση των μεταλλοκατιόντων. Στη συνέχεια το υγρό μίγμα γλυκίνης και νιτρικών αλάτων θερμαίνεται σε θερμαντική πλάκα (140 - 150 °C) έως ότου συμπυκνωθεί και δημιουργηθεί gel. Όταν όλο το νερό απομακρυνθεί τότε το gel αναφλέγεται έντονα. Από την διεργασία αυτή προκύπτει το τελικό προϊόν, το οποίο στη συνέχεια ψήνεται στους 600 - 1200 °C για 3 ώρες ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα οργανικών ενώσεων. Στο Σχήμα III.3 παρουσιάζεται το τελικό προϊόν της ένωσης La_{9,33}Si₆O_{26+δ}, όπως αυτό προέκυψε ύστερα από την αντίδραση καύσης γλυκίνης και νιτρικών αλάτων.



Σχήμα III.3. Τελικό προϊόν της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, όπως αυτό προέκυψε ύστερα από την αντίδραση καύσης γλυκίνης και νιτρικών αλάτων.

III.1.3. Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση Ιδιοτήτων

Για τις μετρήσεις εμπέδησης μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας απαιτούνται δείγματα υψηλής πυκνότητας. Τα δείγματα μορφοποιήθηκαν σε δισκία (pellets) διαμέτρου 13 mm και πάχους ~ 1mm, σε πρέσα Graseby Specac 25011 υπό κενό και πίεση 370 MPa. Στην διαδικασία της μορφοποίησης χρησιμοποιήθηκαν τα προϊόντα έψησης των 1200 °C / 3h για όλες τις παρασκευές. Στη συνέχεια ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωση (sintering) των μορφοποιημένων δισκίων σε ατμόσφαιρα αέρα και θερμοκρασία 1550°C για 20h. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν 2 °/min.

III.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

III.2.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού που προσδιορίζει πλήρως τις κρυσταλλικές φάσεις που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό τόσο των πρόδρομων υλικών, όσο των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν με χρήση του οργάνου *Siemens D5000* το οποίο λειτουργεί με λυχνία $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν συνεχής σάρωση σε εύρος γωνιών 2θ , 15–55°, βήμα σάρωσης 0.045°/s, χρόνος βήματος 1 s ή 0.020°/s και 3 s.

III.2.2. Ανάλυση κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld

Η κρυσταλλική δομή των τελικών προϊόντων μελετήθηκε με τη μέθοδο Rietveld και χρήση του λογισμικού FullProf [163].

Η μέθοδος Rietveld βασίζεται στην παραδοχή ότι ένα πειραματικό διάγραμμα περίθλασης, το οποίο δίνεται συνήθως ως ένταση I προς την γωνία σκέδασης 2θ , μπορεί να υπολογισθεί με βάση τα χαρακτηριστικά μεγέθη της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων (κρυσταλλικό σύστημα, ατομικές θέσεις κλπ.) και τις παραμέτρους του περιθλασόμετρου. Η μέθοδος χρησιμοποιεί τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για την ελαχιστοποίηση της διαφοράς μεταξύ πειραματικού και υπολογιστικού ακτινογραφήματος. Η όλη διαδικασία που ακολουθεί η μέθοδος Rietveld ονομάζεται refinement όρος που στο παρόν κείμενο αποδόθηκε αυθαίρετα ως "ανάλυση κρυσταλλικής δομής" ή απλά "ανάλυση". Η ανάλυση έχει σαν σκοπό να μειώσει την διαφορά μεταξύ των πειραματικών εντάσεων των κορυφών περίθλασης y_{obs} και των εντάσεων y_{calc} οι οποίες υπολογίζονται βάσει των παραμέτρων του αρχικού μοντέλου. Για να εφαρμοστεί πρέπει να είναι γνωστές οι παράμετροι της κρυσταλλικής δομής της ένωσης οι οποίες εισάγονται ώστε να υπολογισθεί το αρχικό μοντέλο.

Οι παράμετροι της κρυσταλλικής δομής που προέκυψαν από την ανάλυση Rietveld, χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει απεικόνιση των μοναδιαίων κυψελίδων, με χρήση του εξειδικευμένου λογισμικού Diamond [164].

Για την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld απαιτούνται πολύ ακριβή ακτινογραφήματα. Για το λόγο αυτό ελήφθησαν ακτινογραφήματα με βηματική σάρωση, βήμα $0.02^\circ/s$ και χρόνο βήματος 20 s.

Τα αρχικά κρυσταλλικά μοντέλα των ενώσεων αναζητήθηκαν στην Βάση Δεδομένων ISCD μέσω του προγράμματος Findit [165, 166]. Όταν υπήρχε διαφορά στη στοιχειομετρία, η στοιχειομετρία του αρχικού κρυσταλλικού μοντέλου διορθώθηκε σύμφωνα με την ονομαστική στοιχειομετρία της υπό εξέταση ένωσης.

Η πορεία της ανάλυσης ήταν η ίδια για όλα τα δείγματα. Το μοντέλο προφίλ που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Pseudo Voigt. Οι παράμετροι που εισήχθησαν στην ανάλυση ήταν οι εξής:

- Συντελεστής δομής (Structure factor)
- Παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας (unit cell parameters: a , b , c , α , β , γ)
- Παράμετροι πειραματικής μέτρησης (Instrumental parameters: zero shift, displacement)

- Παράμετροι background (πολυωνυμική εξίσωση 6 παραμέτρων)
- Παράμετροι προφίλ (Profile parameters: U, V, X, Eta_0, IG)
- Ατομικές κρυσταλλικές θέσεις (Atom positions x, y, z)
- Συντελεστές θερμικής δόνησης ατόμων (Thermal factors b)
- Συντελεστές κατάληψης κρυσταλλικών θέσεων (f_{occ})

Σε γενικές γραμμές η στρατηγική της ανάλυσης που εφαρμόστηκε ήταν η ακόλουθη: Αρχικά εισήχθησαν στην ανάλυση οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας και το zero shift. Ακολούθησαν οι παράμετροι του background μαζί με το displacement και διαδοχικά οι παράμετροι του προφίλ, οι ατομικές θέσεις και οι συντελεστές θερμικής διαστολής. Σε ορισμένα δείγματα εισήχθησαν στην ανάλυση και οι συντελεστές κατάληψης κρυσταλλικών θέσεων ορισμένων ατόμων, αφού όμως είχε επιτευχθεί ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ του πειραματικού και αρχικού μοντέλου.

Οι παράμετροι συμφωνίας υπολογίζονται (στο λογισμικό Fullprof) από τις Εξισώσεις III.1 – III.4 και αποτελούν ένα μέτρο της σύγκλισης μεταξύ πειραματικού και υπολογιζόμενου ακτινογραφήματος :

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} |y_{obs,i} - y_{calc,i}|}{\sum_{i=1,n} y_{obs,i}} \quad (III.1)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_{obs,i} - y_{calc,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i \cdot y_{obs,i}^2} \right]^{1/2} \quad (III.2)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1,n} w_i \cdot y_{obs,i}^2} \right]^{1/2} \quad (III.3)$$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2 \quad (III.4)$$

όπου y_{obs} και y_{calc} ένταση των πειραματικών και υπολογιζόμενων εντάσεων των κορυφών περίθλασης αντίστοιχα της φάσης I, $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$ σ_i η διασπορά του y_i , n ο συνολικός αριθμός των πειραματικών σημείων του ακτινογραφήματος και P ο συνολικός αριθμός των παραμέτρων που αναλύθηκαν κατά το refinement.

III.2.3. Θερμική Ανάλυση (TG / DTG)

Η Θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για να καταγραφεί η συμπεριφορά των πρόδρομων υλικών κατά τη θερμική τους κατεργασία. Με την τεχνική αυτή καταγράφονται οι αντιδράσεις διάσπασης του πολυμερικού δικτύου, καθώς και όποιες άλλες αντιδράσεις συνοδεύονται από μεταβολή μάζας. Η Θερμική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση του οργάνου Mettler Toledo 851. Η ανάλυση περιλάμβανε την θερμική κατεργασία των δειγμάτων από 25 έως 1200 °C, με ρυθμό 10 °C /min, σε ατμόσφαιρα αέρα με ροή 50 ml/min.

III.2.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)

Τα πρόδρομα, ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα μελετήθηκαν με Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) σε όργανο Perkin Elmer 880. Τα φάσματα ελήφθησαν σε εύρος από 370 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} με την τεχνική της παστίλιας KBr κατά την οποία μίγμα KBr και δείγματος (δείγμα: KBr περίπου 1:200) μορφοποιήθηκε σε παστίλιες στους 6 ton/cm^2 . Σε ορισμένα δείγματα, κυρίως ενδιάμεσα ή πρόδρομα υλικά, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με χρήση του εξαρτήματος ATR όπου τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης σε εύρος από 600 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} .

III.2.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία επιλεγμένων δειγμάτων μελετήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε μικροσκόπιο JEOL6380LV εξοπλισμένο με φασματόμετρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDX) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεγαλουργιών του Ε.Μ.Π.. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε την επικάλυψη με γραφίτη.

III.2.6. Μέτρηση πυκνότητας

Για να ελεγχθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έγινε υπολογισμός της σχετικής πυκνότητας (relative density) των δειγμάτων. Ως σχετική πυκνότητα ορίζεται ο λόγος της φαινόμενης – πειραματικής πυκνότητας προς την θεωρητική πυκνότητα των δειγμάτων. Γενικά, θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί ικανοποιητική πυροσυσσωμάτωση για τιμές πυκνότητας μεγαλύτερες του 90% της θεωρητικής.

Φαινόμενη πυκνότητα

Η φαινόμενη πυκνότητα (σε g/cm^3) υπολογίστηκε με τη μέθοδο του Αρχιμήδη σε πυκνόμετρο stereopycnometer της Quantachrome ή με βάση τον τύπο $d=m/V$ σύμφωνα με τις διαστάσεις δισκίων. Η μάζα του δείγματος μετρήθηκε σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων

δεκαδικών με απόκλιση ± 0.0001 g ενώ οι διαστάσεις μετρήθηκαν με μικρόμετρο με απόκλιση ± 0.001 mm.

Θεωρητική πυκνότητα

Η θεωρητική πυκνότητα d_{th} σε g/cm^3 υπολογίζεται με βάση κρυσταλλογραφικά δεδομένα από την Περίθλαση Ακτίνων Χ και δίνεται από την Εξίσωση III.5:

$$d_{th} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N} \quad (III.5)$$

Όπου: Z ο αριθμός των μονάδων $La_{10}Si_6O_{27}$ στη μοναδιαία κυψελίδα, M το μοριακό βάρος της ένωσης (g/mol), V ο όγκος της στοιχειώδους κυψελίδας ο οποίος προσδιορίζεται από τις πλεγματικές παραμέτρους και A ο αριθμός Avogadro.

III.2.7. Μετρήσεις ηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Impedance Spectroscopy)

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ενώσεων Πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη μελετήθηκαν μέσω μετρήσεων εμπέδησης με τη μέθοδο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Impedance Spectroscopy - IS). Η εμπέδηση είναι η αντίσταση ενός κυκλώματος όταν διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα και μπορεί να εκφραστεί ως μιγαδικός αριθμός $Z = Z' + Z'' \cdot i$, όπου το πραγματικό μέρος Z' είναι η αντίσταση του κυκλώματος στη διέλευση του ρεύματος, ενώ το φανταστικό μέρος Z'' είναι η αντίσταση του κυκλώματος στην εναλλαγή του ρεύματος εξαιτίας των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται.

Για την ευκολότερη αξιολόγηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται συνήθως τα διαγράμματα Nyquist, όπου στον άξονα των x προβάλλεται το πραγματικό μέρος της εμπέδησης (Z'), ενώ στον άξονα των y το φανταστικό ($-Z''$), με παράμετρο την συχνότητα f . Τα διαγράμματα Nyquist απαρτίζονται από διαδοχικά ημικύκλια, το κάθε ένα από τα οποία αναπαριστά την συνεισφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες των διεργασιών στο εσωτερικό των κόκκων (intergrain or bulk material), στα όρια των κόκκων (grain boundary effects) ή και στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίων - ηλεκτρολύτη (interfacial polarization phenomena). Έτσι, η διαδικασία διαχωρισμού των φαινομένων που οφείλονται σε διαφορετικές διεργασίες, σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό, καθίσταται αρκετά απλή. Το κάθε ημικύκλιο και κατ' επέκταση κάθε ηλεκτρική διεργασία μπορεί να μελετηθεί σαν αποτέλεσμα χωρητικής και ωμικής συμπεριφοράς. Γι' αυτόν τον λόγο τα φάσματα μπορούν να προσομοιωθούν με την μορφή ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων τα

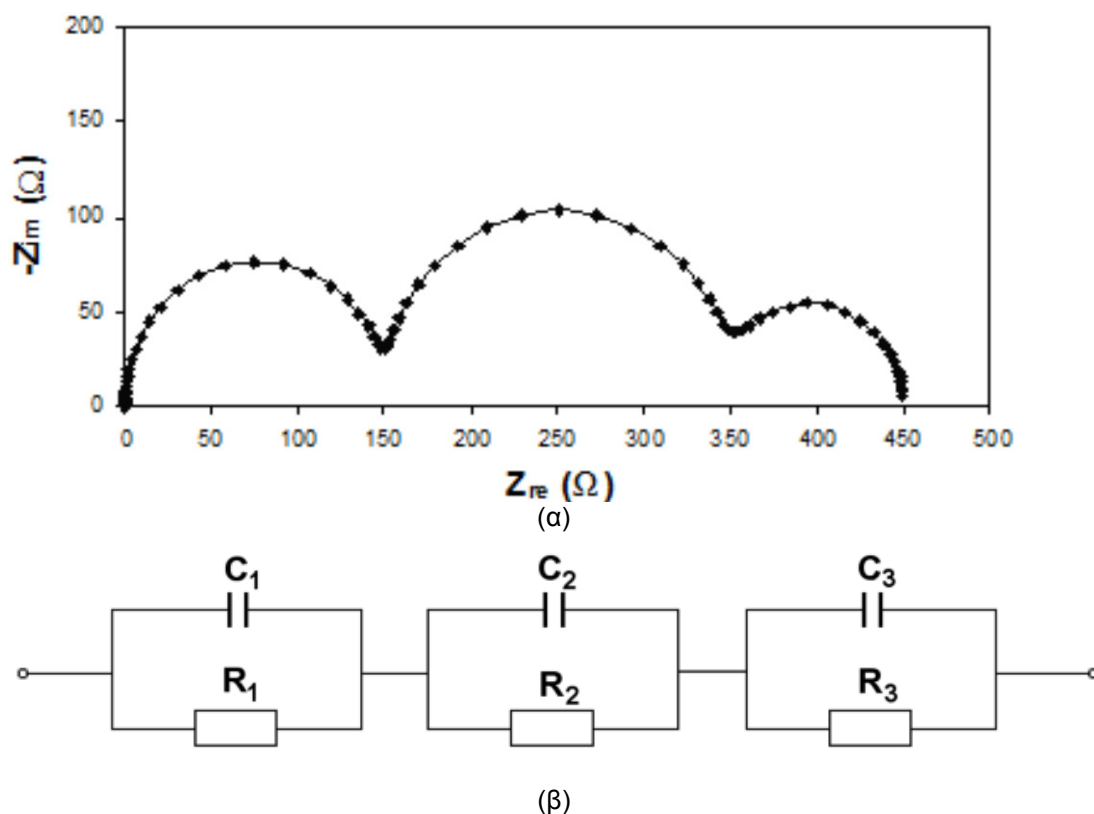
οποία αποτελούνται από αντιστάσεις (R), πυκνωτές (L), πηνία (C) καθώς και άλλα ηλεκτρικά στοιχεία σε σειρά ή παράλληλα.

Κάθε ημικύκλιο του φάσματος της εμπέδησης διαθέτει χαρακτηριστική κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε μία μοναδική κυκλική συχνότητα (ω_{max}) και μπορεί να αποδοθεί σε ηλεκτρικά φαινόμενα λόγω διαφορετικών στοιχείων στο προς εξέταση δείγμα. Η μέγιστη κυκλική συχνότητα (ω_{max}) του κάθε ημικυκλίου εκφράζεται με τις παρακάτω Εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \omega_{max} RC = \omega_{max} \tau = 1 &\Rightarrow \omega_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \\ \Rightarrow f_{max} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \end{aligned} \quad (III.6)$$

όπου R είναι η αντίσταση και C η χωρητικότητα του κυκλώματος ενώ με f συμβολίζεται η μέγιστη συχνότητα (που προέρχεται από την κυκλική μέσω του τύπου $f = \frac{\omega}{2\pi}$) και με τ , ο χρόνος χαλάρωσης. Η κυκλική συχνότητα (ω) καθώς και ο χρόνος χαλάρωσης (τ) είναι παράμετροι που εξαρτώνται μόνο από τις ενδογενείς ιδιότητες του υλικού και όχι από γεωμετρικούς παράγοντες. Ο όρος «ενδογενείς» αναφέρεται στις ιδιότητες εκείνες που σχετίζονται με τη δομή / μικροδομή (εσωτερικό των κόκκων, όρια των κόκκων κλπ.). Οι ιδιότητες αυτές ελέγχουν την κατανομή των ωμικών και χωρητικών στοιχείων στο προς εξέταση υλικό, από τα οποία εξαρτάται ο χρόνος χαλάρωσης (τ) όπως είναι εμφανές από την Εξίσωση III.6. Έτσι τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις ειδικής σύνθετης αντίστασης είναι σαφή και παρέχουν την πραγματική εικόνα για την ηλεκτρική συμπεριφορά του δείγματος.

Στο Σχήμα III.4 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist ($Z' - Z''$) μαζί με το ισοδύναμο κύκλωμα, το οποίο προέκυψε ύστερα από προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα. Το διάγραμμα Nyquist αποτελείται από τρία διακεκριμένα ημικύκλια σε διαφορετικές συχνότητες.



Σχήμα III.4. Χαρακτηριστικό διάγραμμα Nyquist το οποίο αποτελείται από τρία διακεκριμένα ημικύκλια (α). Ισοδύναμο κύκλωμα όπως προέκυψε ύστερα από προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα (β).

Η απόδοση του κάθε ημικυκλίου σε μια ξεχωριστή ηλεκτρική διεργασία, που συμβαίνει στο προς εξέταση υλικό, γίνεται μέσω των τιμών μέγιστης συχνότητας (f_{max}) κάθε ημικυκλίου. Στις υψηλές συχνότητες εμφανίζονται τα ηλεκτρικά φαινόμενα που οφείλονται στο εσωτερικό των κόκκων (bulk component) ενός δείγματος, σε μέσες συχνότητες λαμβάνουν μέρος φαινόμενα που σχετίζονται με διεργασίες στα όρια των κόκκων (grain boundary component) ενώ σε χαμηλές συχνότητες παρατηρούνται φαινόμενα τα οποία οφείλονται σε διάχυση στην διεπιφάνεια υλικού - ηλεκτροδίου (interfacial polarization component). Όπως γίνεται κατανοητό από την Εξίσωση III.6, τα προαναφερθέντα ηλεκτρικά φαινόμενα μπορούν να συσχετιστούν και με τις τιμές χωρητικότητας C_i που εξάγονται για κάθε ημικύκλιο. Μικρές τιμές χωρητικότητας C_i της τάξης των $\sim 10^{-12}$ F σχετίζονται συνήθως με φαινόμενα στο εσωτερικό των κόκκων, τιμές της τάξης των $\sim 10^{-11}$ - 10^{-8} F, με φαινόμενα στα όρια των κόκκων ενώ της τάξης των $\sim 10^{-7}$ - 10^{-5} F, με διεργασίες πόλωσης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

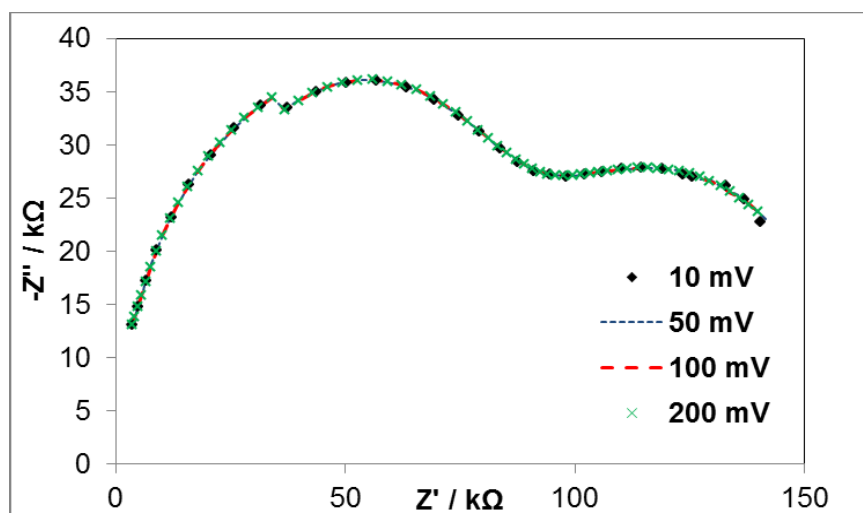
Οι μετρήσεις εμπέδησης με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας των Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. με την βοήθεια του ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη SP – 150 της

Biologic Instruments. Τα φάσματα συλλέχθηκαν σε θερμοκρασίες από 175 έως 700°C εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο σήμα με πλάτος 200 mV (potentiostatic mode). Η σάρωση έγινε σε εύρος 140 συχνοτήτων οι οποίες ήταν λογαριθμικά κατανομημένες στη ζώνη από 1 Hz έως 1 MHz με τη χρήση ηλεκτροδίων Ag. Οι συνθήκες προετοιμασίας των δειγμάτων δίνονται στην παράγραφο III.1.3.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κάθε θερμοκρασία με ένα ισοδύναμο κύκλωμα έγινε μέσω του υπολογιστικού προγράμματος *EC – Lab V 10.23* [167] της εταιρίας Biologic Instruments. Τα ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά και αντιστοιχούν στο πρότυπο των κυβικών στρωμάτων αποτελούνται από αντιστάσεις (R) και στοιχεία σταθερής φάσης (Q ή CPE) τα οποία βρίσκονται σε παράλληλη σύνδεση. Κάθε ισοδύναμο κύκλωμα γράφεται σύμφωνα με τον κώδικα το προγράμματος *EC – Lab V 10.23* ως $R1/Q1+R2/Q2+R3/Q3$ αν αποτελείται από τρία στοιχεία R/Q σε σειρά, ως $R1/Q1+R2/Q2$ αν αποτελείται από δύο στοιχεία R/Q σε σειρά ή τέλος ως $R1/Q1$ αν αποτελείται από ένα στοιχείο R/Q σε σειρά.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την αντιστοίχιση των μηχανισμών αγωγιμότητας μιας ένωσης σε ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, προϋποθέτουν πως η ένωση εμφανίζει γραμμική συμπεριφορά, δηλαδή ότι η εμπέδηση (Z) της ένωσης είναι ανεξάρτητη από το πλάτος της εφαρμοζόμενης τάσης (V) της μέτρησης. Για το σκοπό αυτό έγιναν μετρήσεις εμπέδησης των ενώσεων με εφαρμογή τεσσάρων διαφορετικών τάσεων στα δισκία. Τα πλάτη τάσεων που εφαρμόστηκαν ήταν 10, 50, 100 και 200 mV.

Στο Σχήμα III.5 φαίνονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων για την ένωση $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$ στους 300 °C. Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν για όλες τις ενώσεις του τύπου $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) σε διάφορες θερμοκρασίες.



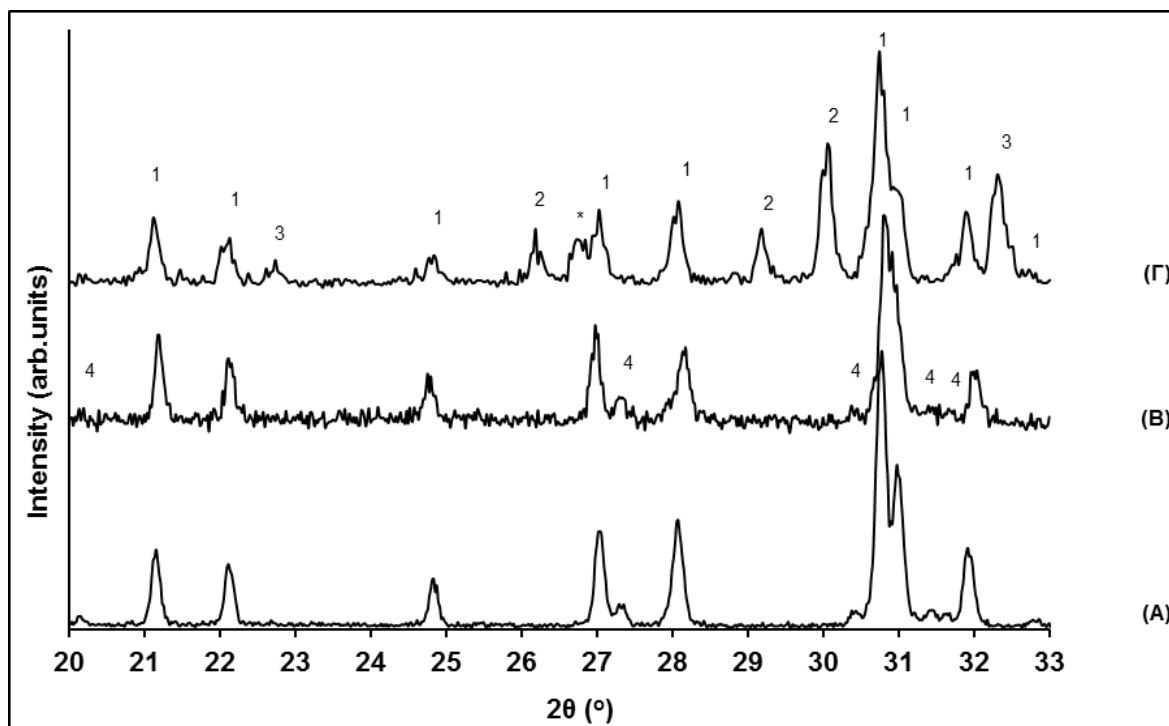
Σχήμα III.5. Διάγραμμα Nyquist της ένωσης $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$ στους 300 °C για διάφορα πλάτη ταλάντωσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα III.5, μία μεταβολή στο πλάτος ταλάντωσης δεν έχει καμία επίδραση στην γραφική παράσταση των διαγραμμάτων Nyquist, δείγμα της καλής γραμμικής συμπεριφοράς των πυριτικών ενώσεων Λανθανίου με δομή Απατίτη. Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων αποφασίστηκε οι μετρήσεις εμπέδησης να γίνουν με την εφαρμογή σταθερού πλάτους ταλάντωσης 200 mV σε όλα τα δισκία.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.Αποτελέσματα – Συζήτηση
Αποτελεσμάτων**

IV.1. Επιλογή τεχνικής σύνθεσης

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συνθετικές οδοί για την παρασκευή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκαν η μέθοδος πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων (Τεχνική Pechini), η σύνθεση καύσης μέσω γλυκίνης και νιτρικών αλάτων (Combustion Synthesis) καθώς και η άλεση υψηλής ενέργειας (High Energy Ball Milling). Για να εξακριβωθεί ποια μέθοδος σύνθεσης δίνει τα καλύτερα τελικά προϊόντα, έγινε παρασκευή της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και με τις τρεις τεχνικές. Στο Σχήμα IV.1 δίνονται τα ακτινογραφήματα XRD για το προϊόν της $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ύστερα από έψηση στους 1200°C / 3h για τους διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης. Διευκρινίζεται πως το τελικό προϊόν Άλεσης Υψηλής Ενέργειας πρόκυψε από έψηση στους 1200°C του αλεσμένου αντιδρώντος μίγματος για 5 min στις 900 rpm.



Σχήμα IV.1. Ακτινογραφήματα XRD για το προϊόν της $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στους 1200°C όπως προέκυψε ύστερα από διαφορετικές συνθετικές οδούς: (A) Σύνθεση Pechini, (B) Σύνθεση Καύσης και (Γ) Άλεση υψηλής Ενέργειας. (1) Απατίτης, (2) La_2O_3 (3) LaFeO_3 και (4) La_2SiO_5 (*) άγνωστη φάση.

Όπως γίνεται αντιληπτό και στις τρεις περιπτώσεις σύνθεσης παρατηρείται η παραλαβή της φάσης του Απατίτη, η οποία μάλιστα αποτελεί την κύρια κρυσταλλική φάση των προϊόντων. Το τελικό προϊόν της άλεσης υψηλής ενέργειας περιέχει αυξημένο ποσοστό δευτερευόντων φάσεων (της τάξης του 50%) αφού ανιχνεύονται σημαντικά ποσοστά των La_2O_3 και LaFeO_3 . Η ύπαρξη της περοβσκιτικής φάσης LaFeO_3 σχετίζεται με την μόλυνση

του αντιδρώντος μίγματος από το υλικό του μύλου (ανοξειδωτος χάλυβας) κατά τις κρούσεις αλεστικών - κυπέλλων. Πρέπει να αναφερθεί πως για την σύνθεση άλεσης υψηλής ενέργειας (High Energy Ball Milling) δεν κατέστη δυνατή η απευθείας παραλαβή της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [68, 70]. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν αλέσεις του αντιδρώντος μίγματος για χρονικά διαστήματα 5 – 60 min, με ταχύτητα περιστροφής του μύλου στα 900 rpm, οδηγώντας σε προϊόντα τα οποία αποτελούνται από αυξανόμενα ποσοστά των φάσεων La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, SiO_2 και μεταλλικού Fe. Έτσι, τα προϊόντα άλεσης για 5 – 60 min κατεργάστηκαν στους 1200°C σε μια προσπάθεια παραλαβής της φάσης του Απατίτη. Αυτό κατέστη δυνατό για την περίπτωση του υλικού άλεσης των 5 min στα 900 rpm ενώ περαιτέρω αύξηση του χρόνου άλεσης οδήγησε σε υλικά με την παρουσία του περοβσκίτη LaFeO_3 ως κύρια φάση.

Τα προϊόντα των υγρών μεθόδων σύνθεσης εμφανίζονται σαφώς καθαρότερα με την ύπαρξη της δευτερεύουσας φάσης La_2SiO_5 . Συγκρίνοντας τα προϊόντα έψησης για την $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ των δύο υγρών τεχνικών σύνθεσης, είναι εμφανές πως εκείνο της μεθόδου Pechini εμφανίζεται πιο καλά κρυσταλλωμένο και με μικρότερο ποσοστό δευτερεύουσας φάσης. Ποσοτικός υπολογισμός της φάσης La_2SiO_5 μέσω ανάλυσης δομής κατά Rietveld, για τα υλικά των δύο συνθέσεων έδωσε τιμές 8.3% και 11.1% για τα τελικά προϊόντα της σύνθεσης Pechini και σύνθεσης καύσης, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, εξήχθη το συμπέρασμα πως καλύτερη συνθετική οδός για την παρασκευή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) αποτελεί η μέθοδος πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων. Ένας επιπλέον λόγος επιλογής της συγκεκριμένης συνθετικής οδού είναι ότι επιτρέπει τη δυνατότητα ρύθμισης ενός μεγάλου εύρους παραμέτρων με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτιστοποίησης.

Η αποτυχία παραλαβής Απατίτη από απευθείας άλεση υψηλής ενέργειας μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως το υλικό κατασκευής του μύλου καθώς και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση. Φαίνεται πως το ανοξειδωτο ατσάλι, από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα κύπελλα καθώς και τα αλεστικά σφαιρίδια του μύλου, δεν είναι τόσο ανθεκτικό με αποτέλεσμα οι κρούσεις καθώς και η τριβή που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της άλεσης να οδηγεί σε προϊόντα που περιέχουν αυξανόμενο ποσό πρόσμιξης Fe. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος μπορεί να είναι συνετή μία αλλαγή στα μέρη του μύλου με άλλα τα οποία να είναι κατασκευασμένα από πιο ανθεκτικό και σκληρότερο σε κρούσεις υλικό. Παραδείγματος χάριν, η Ζirkονία (ZrO_2) και το καρβίδιο του Βολφραμίου είναι υλικά τα οποία εμφανίζουν καλύτερη αντίσταση στην τριβή των μερών του μύλου. Επιπροσθέτως, για την σύνθεση των ενώσεων προτιμήθηκε ως πηγή Si, χαλαζίας (quartz). Ο χαλαζίας αποτελεί μία ένωση

με δομή ατόμων πολύ καλά κρυσταλλωμένη. Για να γίνει ενεργός στην αντίδρασή του με το La_2O_3 θα πρέπει πρώτα να αποδομηθεί το κρυσταλλικό του πλέγμα. Το γεγονός αυτό απαιτεί την σπατάλη περισσότερης ενέργειας άρα και χρόνου άλεσης. Η περίπτωση σύνθεσης σε μύλο με μέρη από ανοξείδωτο ατσάλι έδειξε πως η απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο άλεσης οδηγεί σε συσσώρευση υψηλότερου ποσού πρόσμιξης στα προϊόντα. Οπότε απαιτείται η επιλογή μιας καταλληλότερης πηγής Si η οποία θα είναι σε θέση να αντιδράσει άμεσα. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί η άμορφη πυριτία (Silica fumed).

Η σύνθεση μέσω καύσης γλυκίνης και νιτρικών αλάτων εμφανίζεται ελπιδοφόρα για την σύνθεση ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη. Όμως, για την παραλαβή καθαρών τελικών προϊόντων απαιτείται μια βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης. Παράμετροι όπως ο λόγος καυσίμου προς νιτρικά ιόντα, ο χρόνος ανάμιξης του διαλύματος για να επιτευχθεί πλήρης συμπλοκοποίηση των μεταλλοκατιόντων, η επιλογή του είδους καυσίμου καθώς και της πηγής των κατιόντων Si είναι σημαντικές στην αριστοποίηση της μεθόδου σύνθεσης.

Συνοψίζοντας:

- Η άλεσης υψηλής ενέργειας δεν οδήγησε στην επιτυχή παραλαβή τελικού προϊόντος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακόμη και ύστερα από έψηση στους 1200°C για 3 h, τα προϊόντα της σύνθεσης περιείχαν υψηλό περιεχόμενο σε δευτερεύουσες φάσεις.
- Η εφαρμογή υγρών μεθόδων σύνθεσης (τεχνική Pechini και σύνθεση καύσης) οδήγησε στην παραλαβή τελικών προϊόντων με κύρια κρυσταλλική φάση, αυτή του Απατίτη ύστερα από έψηση στους $1200^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$.
- Η καταλληλότερη μέθοδος σύνθεσης για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) είναι η τεχνική σύνθεσης Pechini λόγω της καθαρότητας και της καλύτερης κρυσταλλικότητας των τελικών προϊόντων. Επίσης, η συγκεκριμένη τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα ρύθμισης ενός μεγάλου εύρους παραμέτρων με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτιστοποίησης.

IV.2. Χαρακτηρισμός Πρόδρομων Υλικών

IV.2.1. Μορφολογία πρόδρομων υλικών

Για να μελετηθεί η επίδραση των αρχικών συνθηκών στην μορφολογία των πρόδρομων υλικών, πάρθηκαν φωτογραφίες ύστερα από το στάδιο της ξήρανσης ($150^{\circ}\text{C} / 24 \text{ h}$). Στο Σχήμα IV.2 δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (α), $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β) $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ).



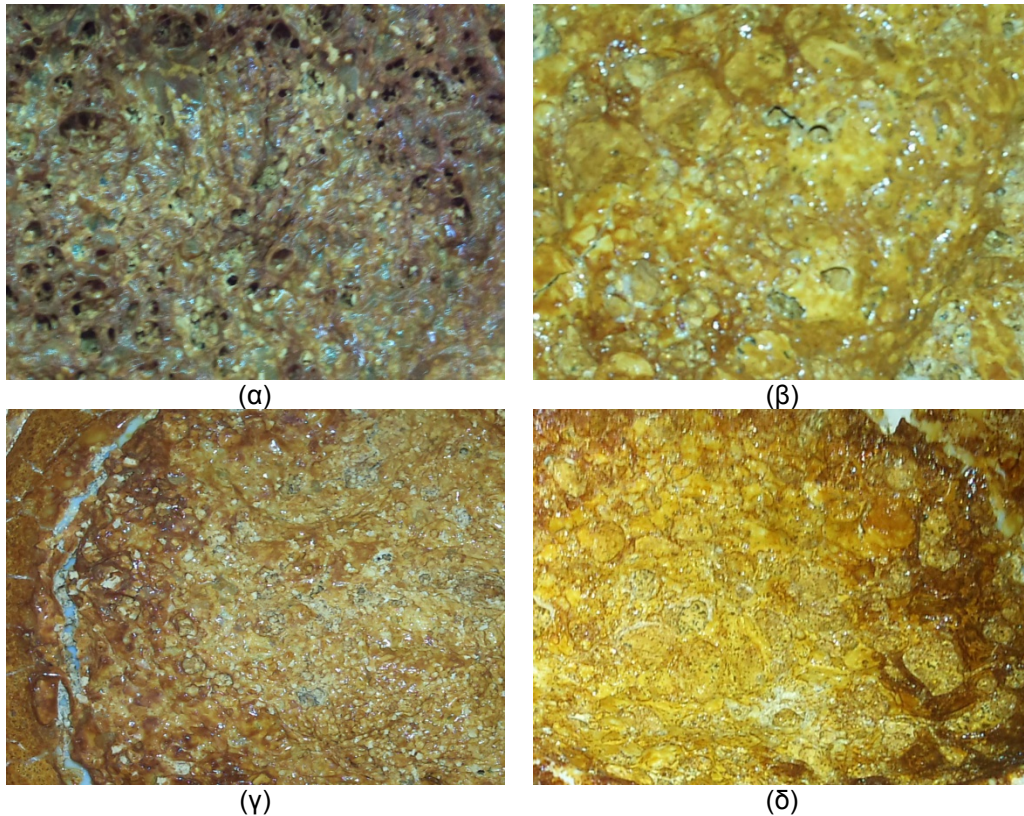
Σχήμα IV.2. Φωτογραφίες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (α), $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β) $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ).

Από την εξέταση των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι τόσο το ποσοστό προσθήκης Sr ($0 \leq x \leq 0.5$) όσο και το ποσοστό προσθήκης Al ($0.3 \leq y \leq 0.5$) επιδρούν σημαντικά στην μορφολογία των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$).

Το πρόδρομο υλικό της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ παρουσιάζεται ιδιαίτερα διογκωμένο, εύθρυπτο με μεγάλο πορώδες και ομοιογένεια δομής. Ο χρωματισμός του υλικού έχει μία πορτοκαλοκίτρινη χροιά. Με αυξανόμενη προσθήκη Sr (x) στη δομή των ενώσεων, τα πρόδρομα υλικά γίνονται σταδιακά πιο συμπαγή και σκληρά, με μικρότερους κενούς χώρους στο δίκτυο τους. Φαίνεται πως η αυξανόμενη προσθήκη Sr ευνοεί το σχηματισμό γραμμικών πολυμερικών δικτύων με λιγότερες διακλαδώσεις, με αποτέλεσμα να παραλαμβάνονται πρόδρομα υλικά με συμπαγέστερη δομή που καταλαμβάνουν μικρότερο όγκο. Επιπλέον, η υποκατάσταση με Sr δε επηρεάζει σημαντικά τον χρωματισμό των πρόδρομων υλικών αφού παρουσιάζεται παρόμοιος με αυτόν του πρόδρομου υλικού της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ενώ δεν επιδρά στην ομοιογένεια δομής τους.

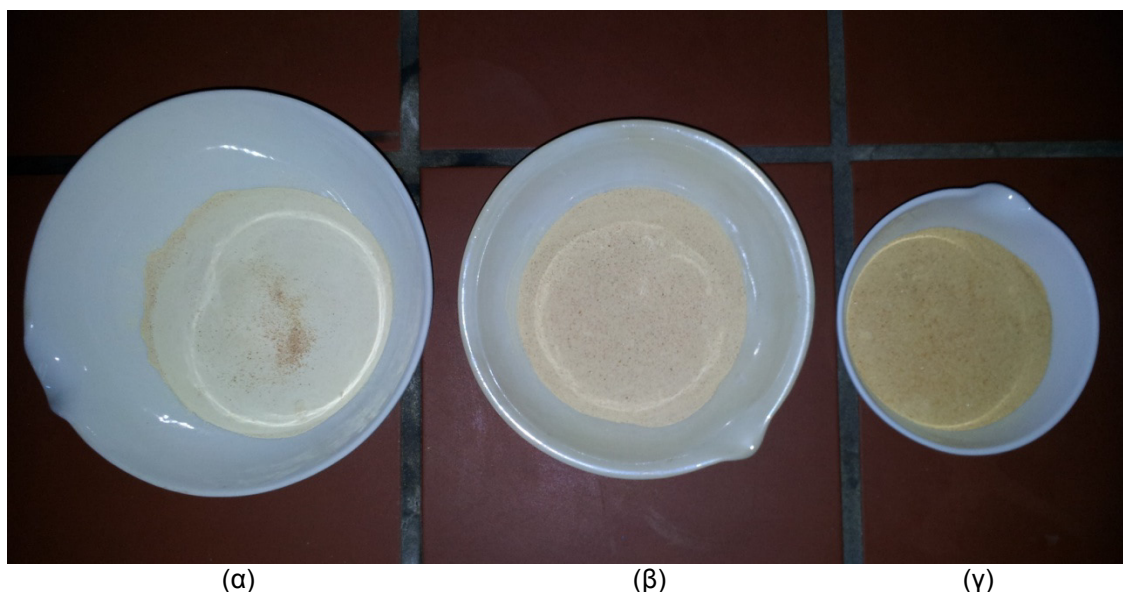
Ταυτόχρονη προσθήκη Al (y) στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) δεν έχει σημαντική επίδραση στην μορφολογία των υλικών ως προς την διόγκωση, το πορώδες καθώς και τον χρωματισμό τους. Εκεί που παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις είναι στην ομοιογένεια των πρόδρομων υλικών. Αυξανόμενη προσθήκη Al (y) οδήγησε στην παραλαβή πρόδρομων υλικών με ανομοιογένεια σύστασης. Από την φωτογραφία του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (Σχήμα IV.2 γ) είναι εμφανής η δημιουργία λευκών περιοχών στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσης. Επίσης, για μεγάλα ποσοστά υποκατάστασης Al παρατηρούνται ανομοιογένειες και στην κυρίως μάζα των πρόδρομων υλικών. Στο Σχήμα IV.3 παρουσιάζονται τα πρόδρομα υλικά των παρασκευών $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ (α) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (γ) μαζί με αυτά αντίστοιχου περιεχομένου σε Sr και μηδενικού περιεχομένου σε Al, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ). Από τις φωτογραφίες είναι εμφανές ότι τα πρόδρομα υλικά των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ παρουσιάζουν λευκούς κόκκους στην κύρια μάζα του υλικού τους. Αντίστοιχες ανομοιομορφίες δεν παρατηρούνται στα πρόδρομα υλικά των συνθέσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ οπότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αυξανόμενη προσθήκη Al (y) στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ οδηγεί σε έντονη ανομοιογένεια. Η ανομοιογένεια αυτή μπορεί να σχετίζεται με προϊόντα καταβύθισης τα οποία δεν συγκρατήθηκαν στο πολυμερικό δίκτυο των υλικών καθώς και να έχουν επίδραση στα τελικά προϊόντα των συνθέσεων παραλαμβάνοντας μη μονοφασικά υλικά.

Η αύξηση του ποσοστού κενών θέσεων κατιόντων La (z) στην παρασκευή $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ δεν φαίνεται να επιδρά στην μορφολογία του πρόδρομου υλικού αφού παρουσιάζεται παρόμοια με αυτή της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, με καλή ομοιογένεια δομής.



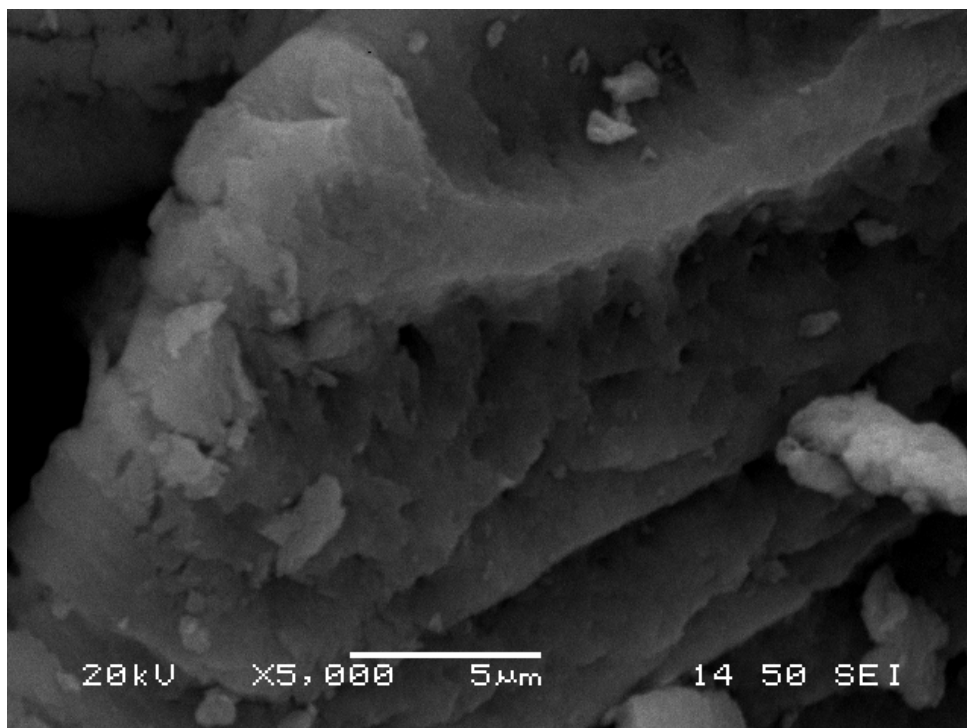
Σχήμα IV.3. Φωτογραφίες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26+\delta}$ (α), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β), $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$ (γ) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ).

Όσον αφορά τον χρωματισμό των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές ύστερα από την ξήρανση τους, καθώς αυτός εμφανίζεται ταυτόσημος για όλες τις παρασκευές (πορτοκαλοκίτρινη χροιά). Όμως, λειοτρίβηση των δειγμάτων σε εμφανείς διαφοροποιήσεις. Στο Σχήμα IV.4 παρουσιάζονται τα πρόδρομα υλικά των ενώσεων $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (α), $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26+\delta}$ (β) και $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ) ύστερα από λειοτρίβηση σε μηχανικό αχάτη. Αύξηση της προσθήκης Sr (x) ή/και Al (y) οδηγεί σε πιο σκούρα υλικά. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο αυξανόμενο οργανικό περιεχόμενο των πρόδρομων υλικών για την παραλαβή ίδιας ποσότητας τελικού προϊόντος.



Σχήμα IV.4. Πρόδρομα υλικά των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (α), $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ (β) και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ).

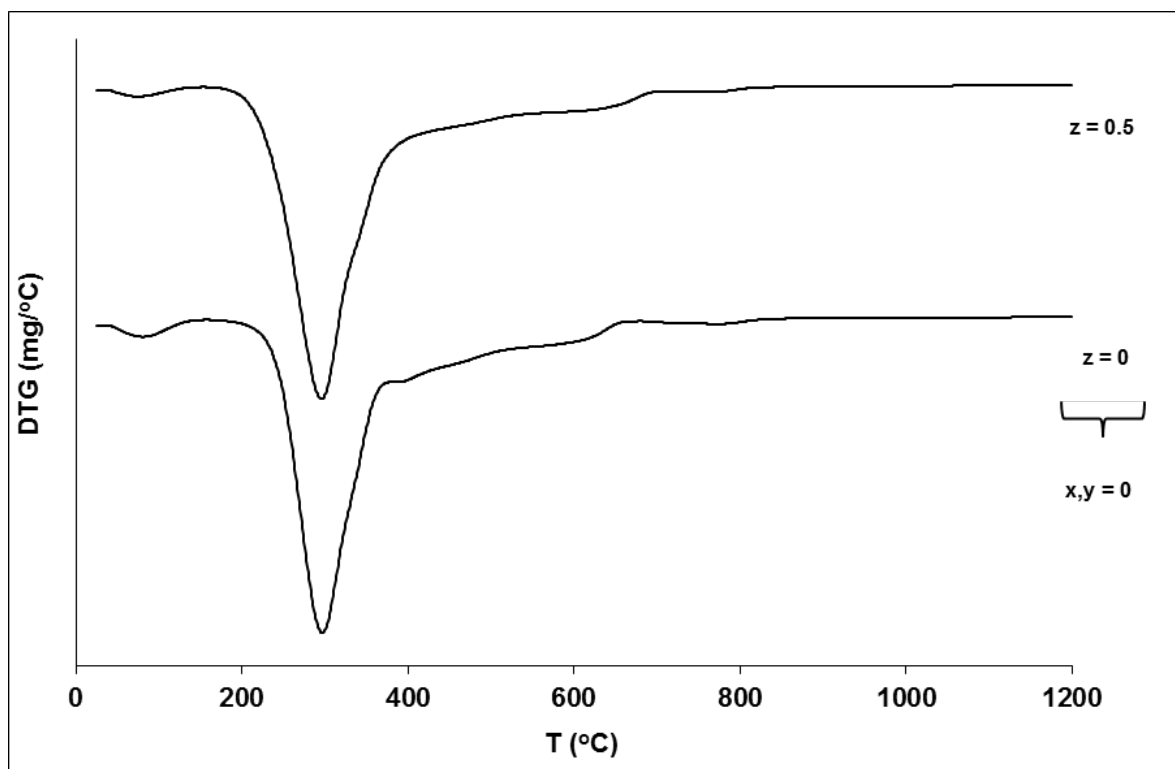
Στο Σχήμα IV.5 δίνεται φωτογραφία του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ που λήφθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο. Αν και μακροσκοπικά το υλικό φαίνεται πορώδες, με αρκετούς κενούς χώρους, μικροσκοπικά φαίνεται αρκετά συμπαγές, με μικρό πορώδες και λίγους κενούς χώρους.



Σχήμα IV.5. Φωτογραφία SEM του πρόδρομου υλικού της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.

IV.2.2. Θερμική Ανάλυση

Η Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG / DTG) χρησιμοποιήθηκε για να καταγραφεί η συμπεριφορά των πρόδρομων υλικών κατά τη θερμική τους κατεργασία. Με την τεχνική αυτή καταγράφονται οι αντιδράσεις διάσπασης του πολυμερικού δικτύου, καθώς και όποιες άλλες αντιδράσεις συνοδεύονται από μεταβολή μάζας. Στο Σχήμα IV.6 δίνονται τα θερμογραφήματα των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ με μεταβαλλόμενο ποσοστό κενών θέσεων La ($0 \leq z \leq 0.50$) και μηδενικό περιεχόμενο σε Sr (x) και Al (y). Στον Πίνακα IV.1 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά στάδια απώλειας μάζας και το κεραμικό υπόλοιπο των προαναφερθέντων δειγμάτων.



Σχήμα IV.6. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).

Η απώλεια βάρους έως τους 160°C οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας που τυχόν απορροφήθηκε στα υλικά μετά την ξήρανση. Η κύρια απώλεια βάρους ($\sim 70\%$) παρατηρείται στην περιοχή μεταξύ $\sim 160\text{--}570^\circ\text{C}$ και πραγματοποιείται σε δύο στάδια, κατά τα οποία συντελείται η αποικοδόμηση του πολυμερικού δικτύου. Το πρώτο σχετίζεται με την αποδόμηση του κυρίου μέρους του πολυμερούς (διάσπαση εστέρων και καρβοξυλικών οξέων), ενώ το δεύτερο με την περαιτέρω αποδόμηση των οργανικών ειδών. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια μικρή και σταθερή απώλεια βάρους μεταξύ $\sim 550\text{--}710^\circ\text{C}$, η οποία οφείλεται στον σχηματισμό και την διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων αποικοδόμησης, όπως οι οξοανθρακικές ενώσεις ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) [168-171]. Η παρατήρηση

αυτή επιβεβαιώνεται τόσο από τα ακτινογραφήματα XRD όσο και από τα φάσματα FTIR. Η μικρή απώλεια βάρους μεταξύ ~710-850°C πιθανόν να οφείλεται στην απομάκρυνση του υπολειπόμενου άνθρακα ή στην απώλεια οξυγόνου από το πλέγμα των ενώσεων, η οποία πιθανώς να συνοδεύεται από ανακρυστάλλωση φάσεων και τη δημιουργία της φάσης του Απατίτη. Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται καθώς στα φάσματα IR των ενώσεων, στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή, παρατηρούνται για πρώτη φορά οι δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων [SiO₄] που είναι χαρακτηριστικές της φάσης του Απατίτη. Το κεραμικό υπόλοιπο των πρόδρομων υλικών της La_{9.83}Si₆O_{26+δ} και La_{9.33}Si₆O₂₆ είναι 21.36 και 20.06%, αντίστοιχα.

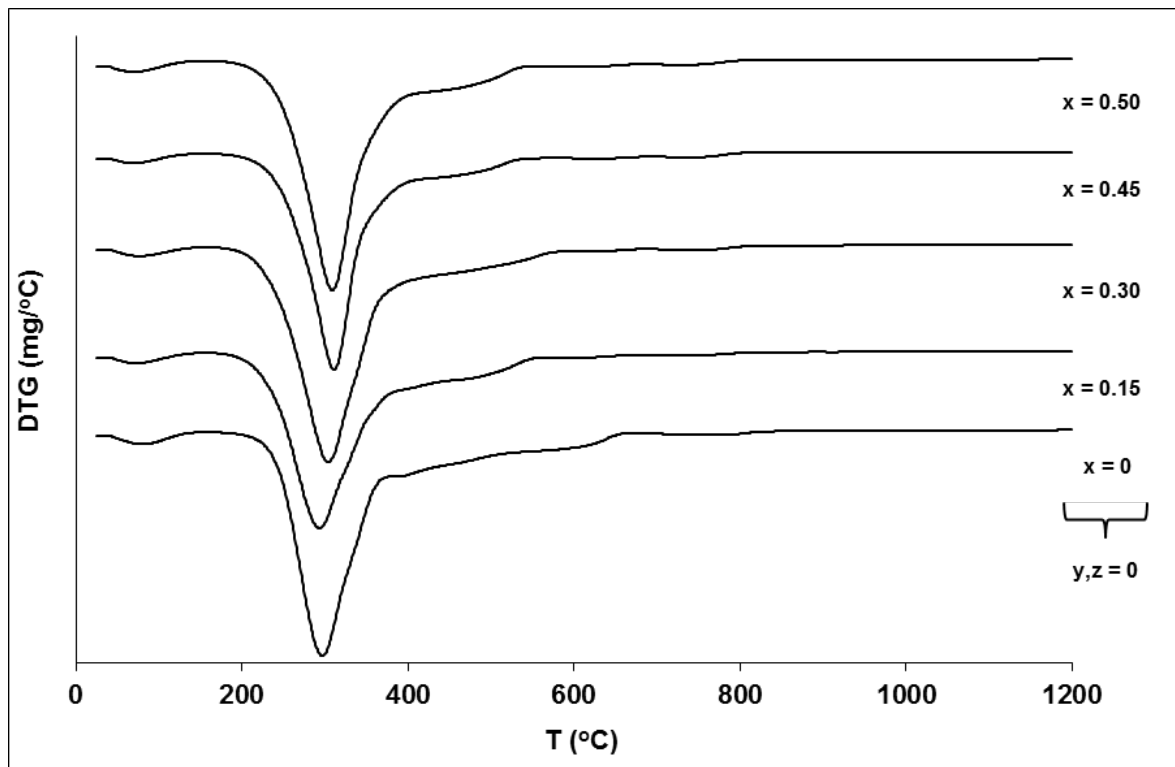
Η αύξηση του ποσοστού κενών θέσεων La ($z = 0.50$), στο πρόδρομο υλικό της La_{9.33}Si₆O₂₆, δεν επιδρά σημαντικά στη θερμική συμπεριφορά των ενώσεων La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρείται είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία διάσπασης (της τάξης των 20-40°C) τόσο του πολυμερούς όσο και των ενδιάμεσων προϊόντων για την ένωση La_{9.83}Si₆O_{26+δ} σε σχέση με την La_{9.33}Si₆O₂₆. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στην παραλαβή τελικών προϊόντων σε αισθητά χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας IV.1. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών La_{9.83-z}Si₆O_{26+δ} ($0 \leq z \leq 0.50$).

<i>Δείγμα</i>	<i>Θερμοκρασιακό Στάδιο (°C)</i>	<i>Απώλεια Μάζας (%)</i>	<i>Συνολική Απώλεια (%)</i>	<i>Απόδοση Κεραμικών (%)</i>
z = 0	25-157	2.84		
	157-381	53.13		
	381-431	6.31		
	431-550	9.76	78.64	21.36
	550-679	4.94		
	679-880	1.67		
z = 0.5	25-153	1.44		
	153-386	57.41		
	386-570	14.39	79.94	20.06
	570-710	5.37		
	710-920	1.34		

Η ίδια θερμική συμπεριφορά παρατηρείται για όλη των σειρά των ενώσεων La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) με μικρές διαφοροποιήσεις στις θερμοκρασίες εμφάνισης των σταδίων απώλειας μάζας. Στο Σχήμα IV.7 δίνονται οι DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών των ενώσεων La_{9.83-x}Sr_xSi₆O_{26+δ} με μεταβαλλόμενο περιεχόμενο σε Sr ($0 \leq x \leq 0.50$)

αλλά μηδενικό περιεχόμενο σε Al (y). Το περιεχόμενο σε κενές θέσεις La παραμένει μηδέν (z=0) τόσο για τις ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x) όσο και Al (y).



Σχήμα IV.7. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρείται κατά την υποκατάσταση Sr (x) στην δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με Δομή Απατίτη σχετίζεται με το διπλό στάδιο διάσπαση του πολυμερικού δικτύου. Με την αύξηση του περιεχομένου σε x, οι κορυφές των σταδίων αυτών μεταφέρονται σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες (της τάξης των 40 °C) και η απώλεια κατά το δεύτερο στάδιο φαίνεται να ενισχύεται σε σχέση με το πρώτο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην υποκατάσταση του τρισθενούς La^{3+} από το δισθενές Sr^{2+} , οδηγώντας σε αύξηση της περισσειας CA στην πολυμερική ρητίνη, με αποτέλεσμα την δημιουργία συμπαγών και γραμμικών πολυμερικών δικτύων, τα οποία απαιτούν μεγαλύτερη θερμοκρασία διάσπασης.

Στον Πίνακα IV.2 παρουσιάζονται τα κύρια στάδια απώλειας μάζας για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Είναι εμφανές ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά τις θερμικές απώλειες των ενώσεων. Η προσθήκη Sr οδηγεί σε μια ελαφρά αύξηση στις συνολικές απώλειες των πρόδρομων υλικών. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την, κατά τι, μεγαλύτερη ποσότητα οργανικών αντιδραστηρίων (CA και EG) που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή ίδιας ποσότητας τελικού προϊόντος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μικρότερου Μοριακού Βάρους των ενώσεων που περιέχουν αυξανόμενο περιεχόμενο σε

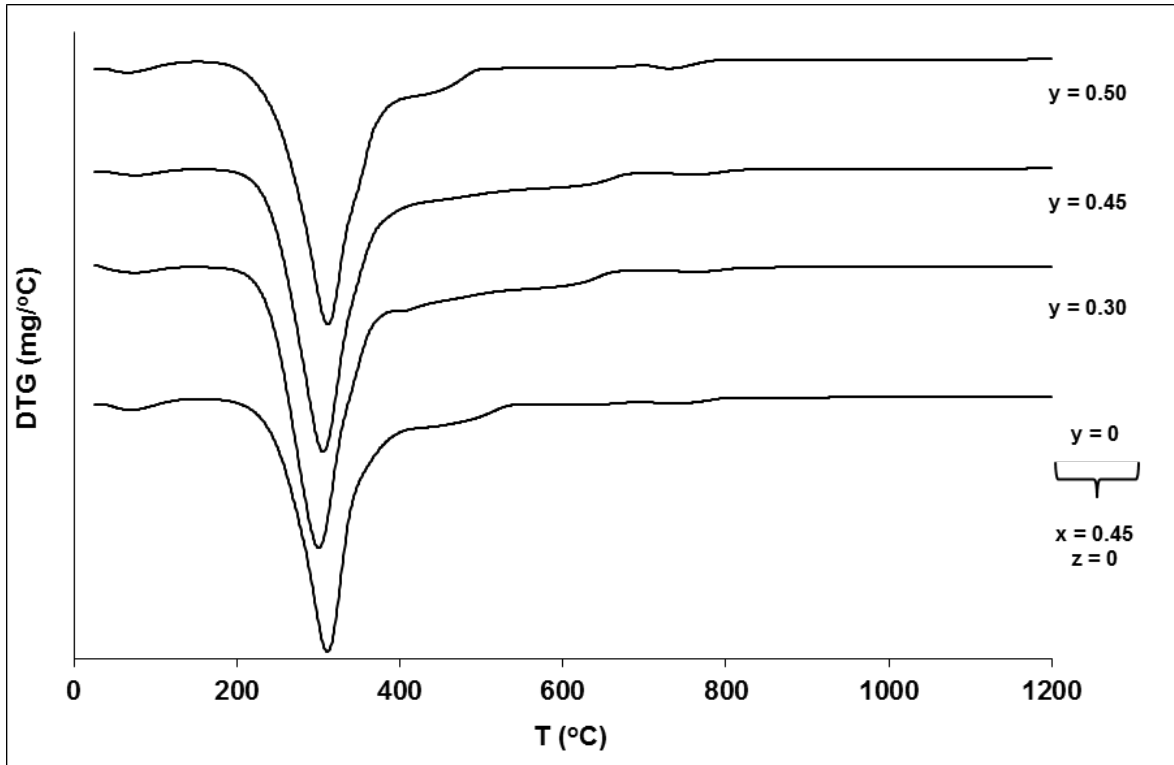
Sr. Επιπλέον, αύξηση της υποκατάστασης Sr ($0.15 \leq x \leq 0.50$) οδηγεί σε χρησιμοποίηση μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακικού στροντίου (SrCO_3), με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια βάρους εξαιτίας της απομάκρυνσης περισσότερων ανθρακικών ενώσεων.

Πίνακας IV.2. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

<i>Δείγμα</i>	<i>Θερμοκρασιακό Στάδιο (°C)</i>	<i>Απώλεια Βάρους (%)</i>	<i>Συνολική Απώλεια (%)</i>	<i>Απόδοση Κεραμικών (%)</i>
x = 0	25-157	2.84		
	157-381	53.13		
	381-431	6.31		
	431-550	9.76	78.64	21.36
	550-679	4.94		
	679-880	1.67		
x = 0.15	25-156	2.84		
	156-385	50.80		
	385-450	7.20		
	450-569	8.98	76.98	23.02
	569-687	5.24		
	687-870	1.93		
x = 0.30	25-157	2.60		
	157-395	61.71		
	395-590	13.65	81.50	18.50
	590-689	1.75		
	689-982	1.79		
x = 0.45	25-154	2.82		
	154-397	62.33		
	397-578	11.74	80.89	19.11
	578-696	2.47		
	696-792	1.54		
x = 0.50	25-155	2.81		
	155-398	61.54		
	398-574	12.29	80.40	19.60
	574-689	2.23		
	689-805	1.53		

Στα Σχήματα IV.8 και Σχήμα IV.9 δίνονται οι DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ με σταθερό περιεχόμενο σε Sr ($x = 0.45$

και αντίστοιχα 0.50) και μεταβαλλόμενο ποσοστό Al ($0 \leq y \leq 0.5$). Στους Πίνακες IV.3 και IV.4 παρουσιάζονται τα κύρια στάδια απώλειας μάζας των προαναφερθέντων πρόδρομων υλικών.



Σχήμα IV.8. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).

Η ταυτόχρονη προσθήκη Al (y) στη δομή των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) οδηγεί σε πρόδρομα υλικά που εμφανίζουν παραπλήσια θερμική συμπεριφορά. Η μόνη σημαντική διαφοροποίηση που παρατηρείται, σχετίζεται με τον διαχωρισμό του πρώτου σταδίου διάσπασης του πολυμερικού δικτύου ($\sim 150\text{--}400^\circ\text{C}$) σε δύο υπό-στάδια. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται για όλη την σειρά των ενώσεων $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ενώ στην περίπτωση των ενώσεων $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ διακρίνεται στο δείγμα με υψηλό ποσό Al ($y = 0.50$). Παραδείγματος χάριν, το πρόδρομο υλικό της $La_{0.50}Sr_{0.50}Si_{5.50}Al_{0.50}O_{26+\delta}$ εμφανίζει τον διαχωρισμό αυτό, με το πρώτο υπό-στάδιο να βρίσκεται ανάμεσα στους $156\text{--}348^\circ\text{C}$ ενώ το δεύτερο παρατηρείται στους $348\text{--}436^\circ\text{C}$. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το πρώτο υπό-στάδιο οφείλεται στην αποδόμηση των εστερικών ομάδων (de-esterification) του πολυμερικού δικτύου (COOROH και COOROOC) ενώ το δεύτερο υπό-στάδιο μπορεί να αποδοθεί στην διάσπαση των καρβοξυλικών ομάδων (decarboxilation) [170]. Είναι σύνηθες στα θερμογραφήματα αρκετών δειγμάτων να μην είναι διακριτός ο διαχωρισμός αυτός, με τα υπό-στάδια της αποδόμησης των εστερομάδων και των καρβοξυλομάδων όμως να συμβαίνουν πάντα.

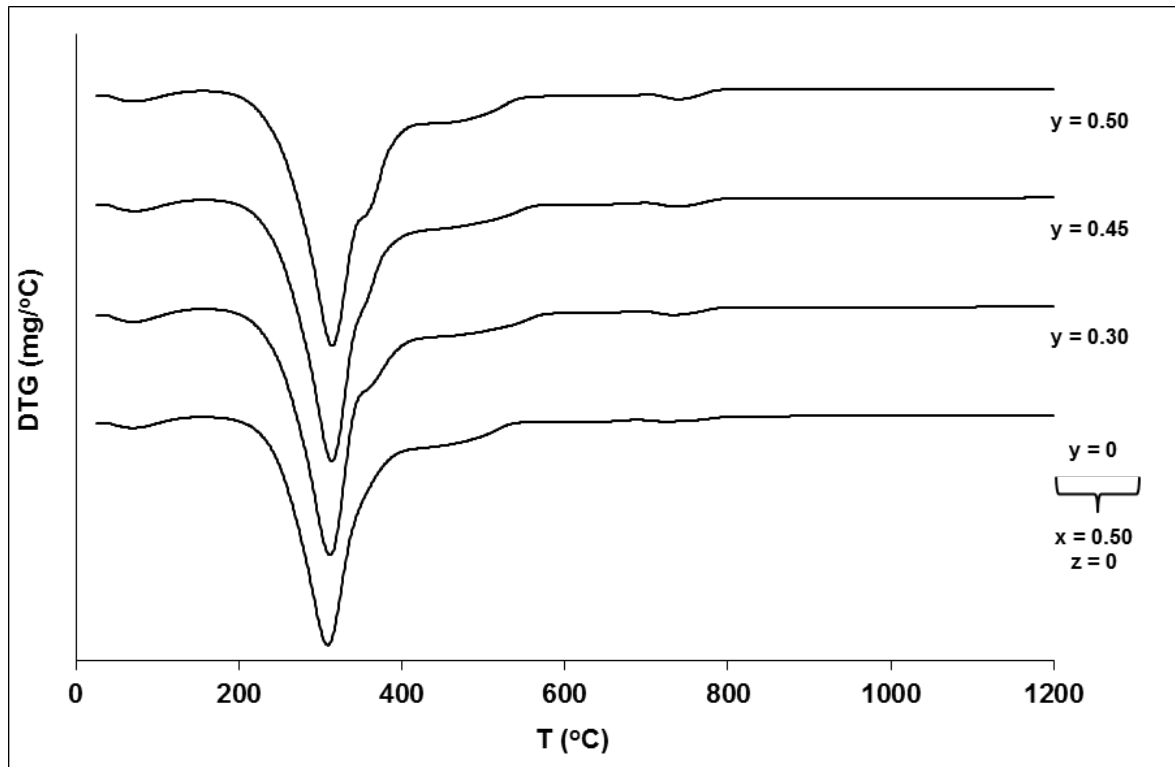
Πίνακας IV.3. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).

Δείγμα	Θερμοκρασιακό Στάδιο (°C)	Απώλεια Βάρους (%)	Συνολική Απώλεια (%)	Απόδοση Κεραμικών (%)
y = 0	25-154	2.82	80.89	19.11
	154-397	62.33		
	397-578	11.74		
	578-696	2.47		
	696-792	1.54		
y = 0.30	25-146	0.90	80.01	19.99
	146-387	58.48		
	387-466	8.09		
	466-560	6.43		
	560-699	4.75		
y = 0.45	25-153	1.11	79.65	20.35
	153-396	59.79		
	396-570	12.73		
	570-707	4.63		
	707-876	1.38		
y = 0.50	25-152	2.67	81.21	18.79
	152-391	63.66		
	391-584	11.02		
	584-698	2.44		
	698-770	1.42		

Φαίνεται πως η ταυτόχρονη προσθήκη Al (y) στα αρχικά διαλύματα των συνθέσεων οδηγεί σε διαφορετική δόμηση πολυμερούς καθώς και σε διαφοροποίηση του τρόπου διάσπασης του, με αποτέλεσμα να γίνεται διακριτός ο διαχωρισμός των δύο υπό-σταδίων [170]. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), όπου συμπεραίνεται πως η διάσπαση του πολυμερικού δικτύου των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) ξεκινά από τις ομάδες των εστέρων. Συγκεκριμένα, τα IR φάσματα στους 300°C δείχνουν πως οι δονήσεις των εστέρων έχουν σχεδόν εξαλειφθεί και έχουν δημιουργηθεί νέες, οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις καρβοξυλικών ομάδων (RCOOH).

Αξίζει να αναφερθεί πως όλα τα δείγματα με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) παρουσιάζουν θερμογραφήματα στα οποία το δεύτερο στάδιο διάσπασης του

πολυμερικού δικτύου εμφανίζεται ενισχυμένο. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό σχετίζεται περισσότερο με τα υψηλά ποσοστά προσθήκης Sr των ενώσεων ($x = 0.45$ ή 0.50), αποκαλύπτοντας πως υλικά με ταυτόχρονη προσθήκη Sr και Al στην δομή τους παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά με υλικά που έχουν υποστεί προσθήκη μόνο Sr.



Σχήμα IV.9. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).

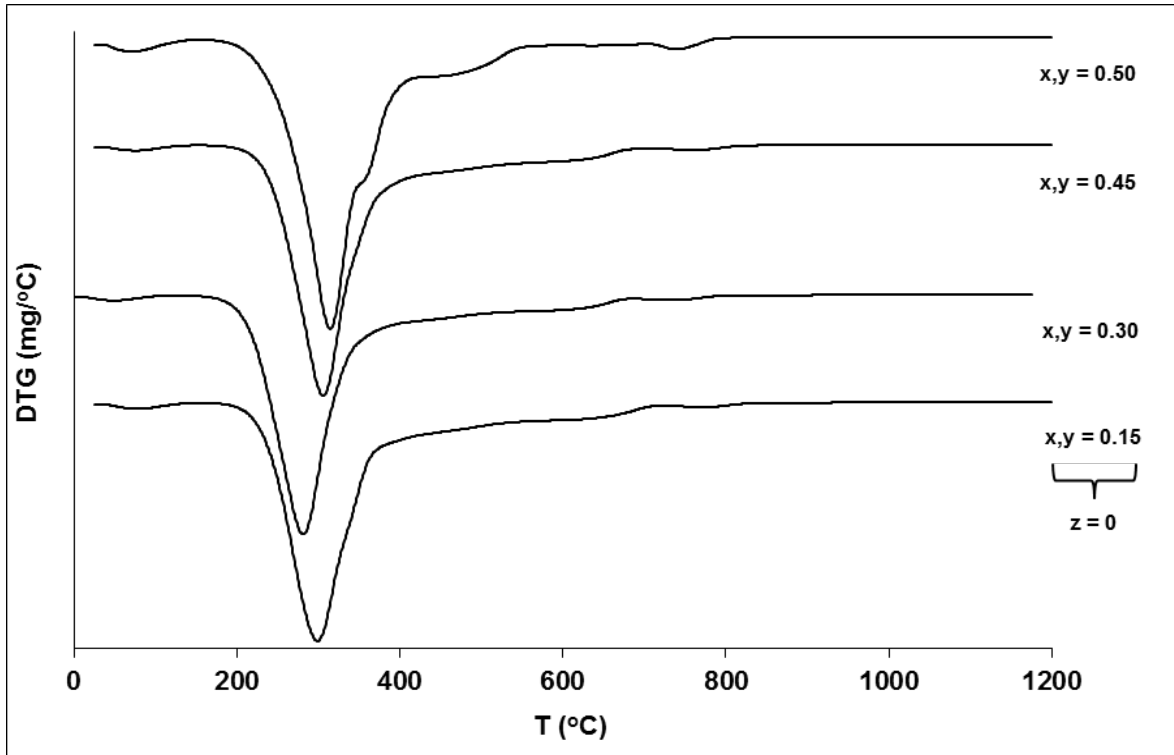
Όσον αφορά τις συνολικές απώλειες μάζας των πρόδρομων υλικών των ενώσεων με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y), αυτές είναι της τάξης του 80 – 82 %, παραπλήσιες με αυτές των δειγμάτων όπου πραγματοποιείται προσθήκη Sr (x). Η μικρή αύξηση των απωλειών, με ταυτόχρονη προσθήκη y , αποδίδεται εκ νέου στις μεγαλύτερες ποσότητες οργανικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή ίδιας ποσότητας τελικού προϊόντος. Άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάζει τις συνολικές απώλειες μάζας είναι το ποσοστό απομάκρυνσης του οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα του Απατίτη κατά την θερμική του κατεργασία. Μια μεταβολή στην περιεκτικότητα σε Sr (x) ή/και Al (y) των αρχικών διαλυμάτων οδηγεί, σε μεταβαλλόμενη στοιχειομετρία οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα των παραγόμενων ενώσεων. Συγκεκριμένα, αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης x ή/και y οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση ποσότητας οξυγόνου ώστε να παρασκευαστεί το τελικό οξείδιο. Επίσης, η διαφορετική στοιχειομετρία των ενώσεων με αυξανόμενο ποσοστό υποκατάστασης Sr ή/και Al οδηγεί στην

δημιουργία πολυμερικών δικτύων διαφοροποιημένης δομής που εμφανίζουν διαφορετική θερμική συμπεριφορά.

Πίνακας IV.4. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).

<i>Δείγμα</i>	<i>Θερμοκρασιακό Στάδιο (°C)</i>	<i>Απώλεια Βάρους (%)</i>	<i>Συνολική Απώλεια (%)</i>	<i>Απόδοση Κεραμικών (%)</i>
y = 0	25-155	2.81	80.40	19.60
	155-398	61.54		
	398-574	12.29		
	574-689	2.23		
	689-805	1.53		
y = 0.30	25-157	3.39	82.04	17.96
	157-351	52.32		
	351-447	14.17		
	447-610	9.04		
	610-694	1.42		
	694-862	1.69		
y = 0.45	25-157	3.39	82.04	17.96
	157-345	50.73		
	345-405	11.70		
	405-603	12.98		
	603-697	1.59		
	697-867	1.65		
y = 0.50	25-156	2.52	81.23	18.77
	156-348	49.55		
	348-436	16.43		
	436-599	9.07		
	599-703	1.99		
	703-806	1.67		

Στο Σχήμα IV.10 και στον Πίνακα IV.5 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες και τα κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ με ίδιο περιεχόμενο Sr και Al ($x=y= 0.15-0.5$), αντίστοιχα.



Σχήμα IV.10. DTG καμπύλες των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).

Όσον αφορά τα δείγματα τα οποία περιέχουν ίδιο περιεχόμενο x και y παρατηρείται μία μετατόπιση του διπλού σταδίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (της τάξης των 20 °C) για την ένωση με $x=y=0.30$, η οποία σταδιακά αναιρείται για μεγαλύτερα ποσά υποκατάστασης. Για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.50$) είναι εμφανής η ενίσχυση του δεύτερου σταδίου διάσπασης του πολυμερικού δικτύου. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η ενίσχυση του δεύτερου σταδίου σχετίζεται περισσότερο με την αύξηση του περιεχομένου σε Sr. Επίσης, για ποσοστά υποκατάστασης $x=y > 0.30$ παρατηρείται το φαινόμενο του διαχωρισμού του πρώτου σταδίου διάσπασης του πολυμερούς στα δύο υπό-στάδια αποδόμησης των εστερικών και καρβοξυλικών ομάδων, αντίστοιχα. Ο διαχωρισμός αυτός σχετίζεται με το υψηλό περιεχόμενο σε Al των δειγμάτων και όχι σε Sr.

Σύμφωνα με τον Πίνακα IV.5, τα ποσοστά απωλειών για τις ενώσεις με ίδιο περιεχόμενο x και y είναι σχεδόν ταυτόσημα, με το ακραίο μέλος, $x=y=0.50$, να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες απώλειες.

Γενικά, η αύξηση των ποσοστών υποκατάστασης x και y στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x,y,z \leq 0.5$) οδηγεί στην παραλαβή πρόδρομων υλικών με αυξημένες απώλειες μάζας λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου των αρχικών διαλυμάτων τους. Φαίνεται πως αυτή η διαφοροποίηση του οργανικού περιεχομένου οδηγεί σε

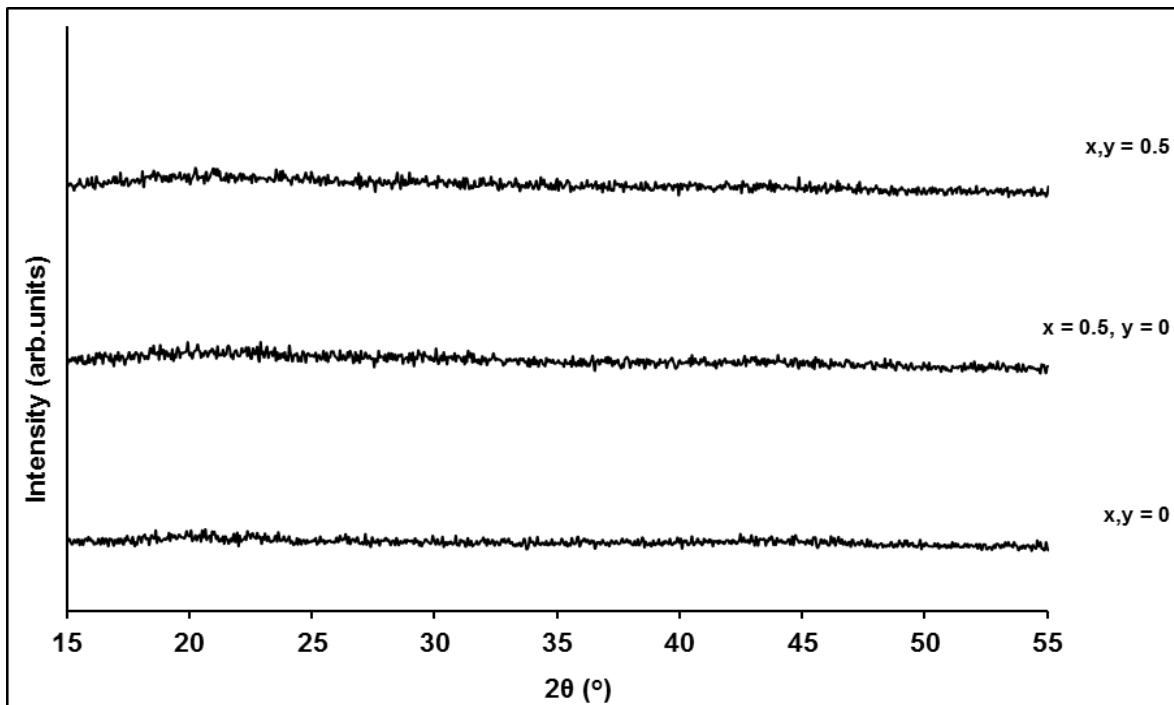
εντονότερη διάσπαση του πολυμερικού δικτύου με αποτέλεσμα τα στάδια στα θερμογραφήματα των ενώσεων να εμφανίζονται πιο διακριτά.

Πίνακας IV.5. Κύρια στάδια απώλειας μάζας των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).

<i>Δείγμα</i>	<i>Θερμοκρασιακό Στάδιο (°C)</i>	<i>Απώλεια Βάρους (%)</i>	<i>Συνολική Απώλεια (%)</i>	<i>Απόδοση Κεραμικών (%)</i>
x,y = 0.15	25-156	1.25	79.58	20.42
	156-388	57.38		
	388-583	14.60		
	583-719	5.00		
	719-909	1.35		
x,y = 0.30	25-150	1.08	79.58	20.42
	150-408	60.66		
	408-588	12.11		
	588-711	4.37		
	711-888	1.36		
x,y = 0.45	25-153	1.11	79.65	20.35
	153-396	59.79		
	396-570	12.73		
	570-707	4.63		
	707-876	1.38		
x,y = 0.50	25-156	2.52	81.23	18.77
	156-348	49.55		
	348-436	16.43		
	436-599	9.07		
	599-703	1.99		
	703-806	1.67		

IV.2.3. Περίθλαση ακτίνων X

Όλα τα πρόδρομα υλικά μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X για να ταυτοποιηθούν τυχόν κρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες υποδηλώνουν την καταβύθιση τους από το αρχικό διάλυμα. Για όλη την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) παρατηρούνται άμορφα πρόδρομα υλικά, γεγονός που πιστοποιεί την καλή ανάμιξη των αρχικών διαλυμάτων και την συγκράτηση των μεταλλοκατιόντων στην πολυμερική ρητίνη. Στο Σχήμα IV.11 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ακτινογραφήματα XRD των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$. Τα υπόλοιπα ακτινογραφήματα παρατίθενται στο Παράρτημα VI.2.

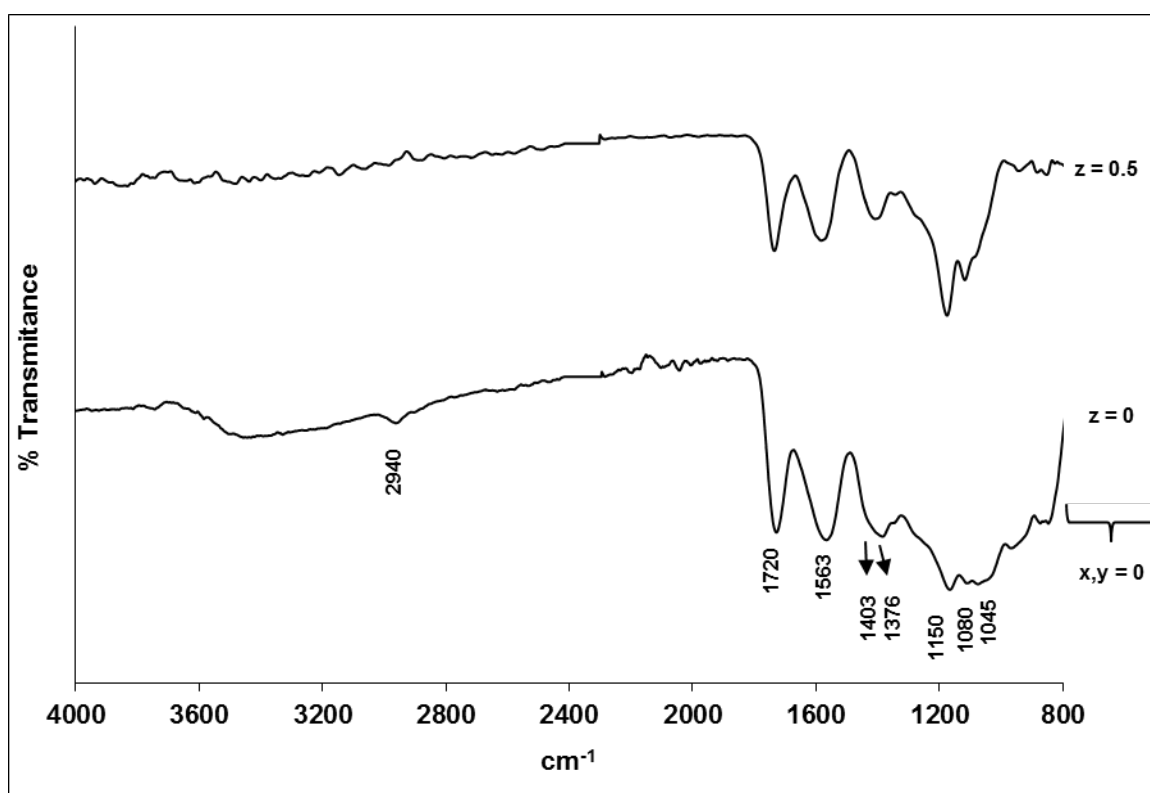


Σχήμα IV.11. Ακτινογραφήματα XRD των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$.

IV.2.4. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Όλα τα πρόδρομα υλικά χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερέυθρου (FTIR) ώστε να μελετηθεί η δομή του πολυμερικού δικτύου. Στα φάσματα των πρόδρομων υλικών κυριαρχούν οι απορροφήσεις των οργανικών ενώσεων (κιτρικό ιόν, δεσμοί εστέρων κλπ.) που βρίσκονται στο δίκτυο του πολυμερούς.

Τα φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών των ενώσεων $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ με $0 \leq z \leq 0.50$ και $x, y = 0$ δίνονται στο Σχήμα IV.12.



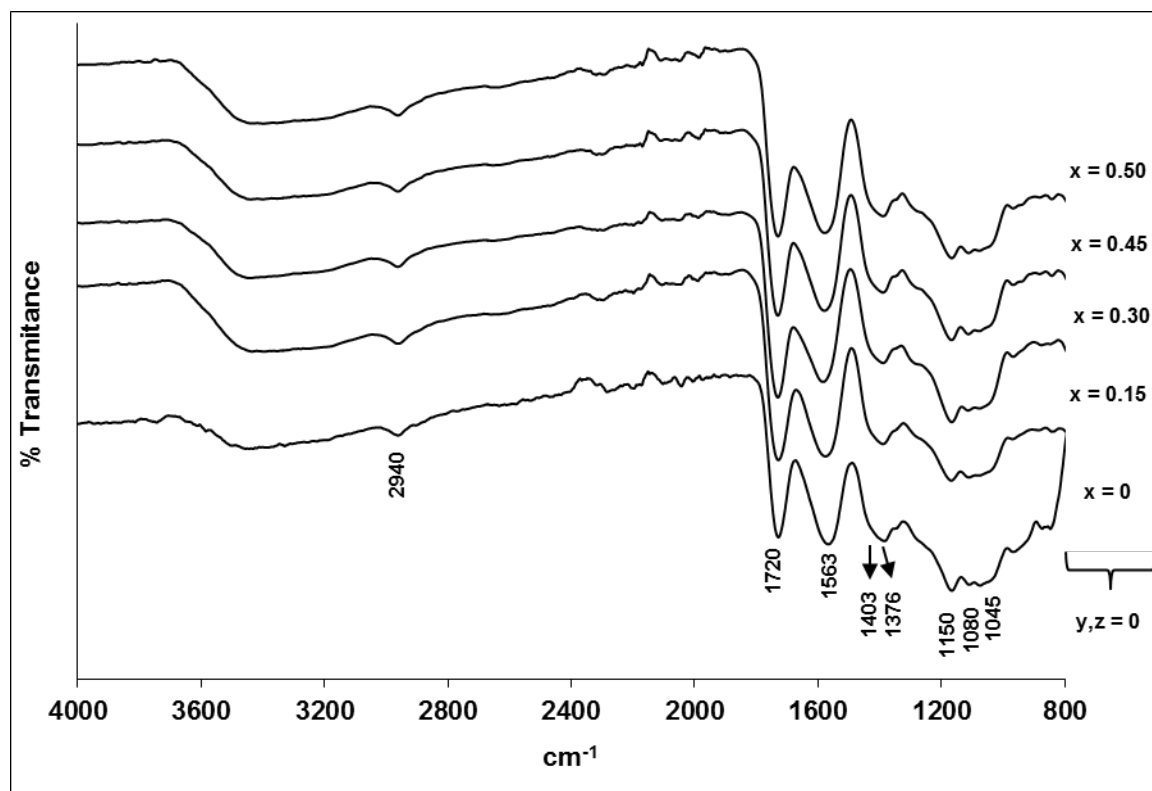
Σχήμα IV.12. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9,83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).

Και στα δύο φάσματα κυριαρχούν οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των κιτρικών συμπλόκων (~ 1560 (ν_{as}) και $\sim 1405 - 1370$ (ν_{s})) και των εστέρων (~ 1720 , ~ 1150 και ~ 1080 cm^{-1}) του πολυμερικού δικτύου. Ειδικότερα, η απορρόφηση στους 1725 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης των C=O των εστέρων που δημιουργήθηκαν από την εστεροποίηση μεταξύ κιτρικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης, η απορρόφηση στους 1150 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O στους εστέρες καθώς και αυτή στους 1080 cm^{-1} χαρακτηρίζει τις δονήσεις της EG όταν αυτή σχηματίζει εστέρες. Όσον αφορά στις απορροφήσεις στην περιοχή των ~ 1600 cm^{-1} αυτές αποδίδονται στις ασυμμετρικές δονήσεις (ν_{as}) δονήσεις των COO^- των κιτρικών συμπλόκων με τα μεταλλοκατιόντα. Οι απορροφήσεις στους $\sim 1418-1378$ cm^{-1} αποδίδονται στις συμμετρικές (ν_{s}) δονήσεις των

κιτρικών συμπλόκων σε διμεταλλικά και μονομεταλλικά σύμπλοκα αντίστοιχα [38, 169, 172-174]. Η διαφορά τους ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) αποτελεί μια ένδειξη για το είδος των συμπλόκων [171, 175]. Η διαφορά $\Delta\nu$ προσδιορίστηκε σε όλα τα πρόδρομα υλικά μεγαλύτερη από 165 cm^{-1} υποδηλώνοντας την ύπαρξη μονομεταλλικών συμπλόκων. Η απορρόφηση στους $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στους δεσμούς C–H των κιτρικών ιόντων, ενώ αυτή στους 1045 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της ασυμμετρικής δόνηση τάσης του δεσμού C–O της αδέσμευτης αιθυλενογλυκόλης. Η ευρεία απορρόφηση στους $3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών O–H λόγω της προσροφημένης υγρασίας ύστερα από την ξήρανση των υλικών [169, 171]. Επίσης, παρατηρούνται οι απορροφήσεις στους 1320 cm^{-1} που συνδέονται με την ύπαρξη των δεσμών C–H. Βιβλιογραφικά, οι απορροφήσεις των δεσμών αυτών θεωρούνται μέτρο του βαθμού αποδόμησης του πολυμερούς [171]. Οι υπόλοιπες απορροφήσεις κάτω από τους 1000 cm^{-1} θα μπορούσαν να αποδοθούν στους δεσμούς Me–O των συμπλόκων.

Τα φάσματα δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές. Η μόνη παρατήρηση αφορά στην αύξηση της έντασης της απορρόφησης στους $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ σε σχέση με την απορρόφηση των κιτρικών συμπλόκων ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$) στο πρόδρομο υλικό της ένωσης με $z=0.50$, καθώς επίσης και στην εμφάνιση πιο έντονων των απορροφήσεων ~ 1150 και $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$. Οι μεταβολές αυτές υποδηλώνουν την αύξηση της σχετικής ποσότητας των εστερομάδων σε σχέση με τα κιτρικά σύμπλοκα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία περισσειας CA η οποία δεν συμπλοκοποιεί κάποιο από τα μεταλλοκατιόντα και αντιδρά με την EG προς σχηματισμό εστέρων. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ελαφρά μεγαλύτερες ποσότητες οργανικών αντιδραστηρίων για την παρασκευή ίδιας ποσότητας τελικού προϊόντος εξαιτίας του μικρότερου Μοριακού Βάρους της $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

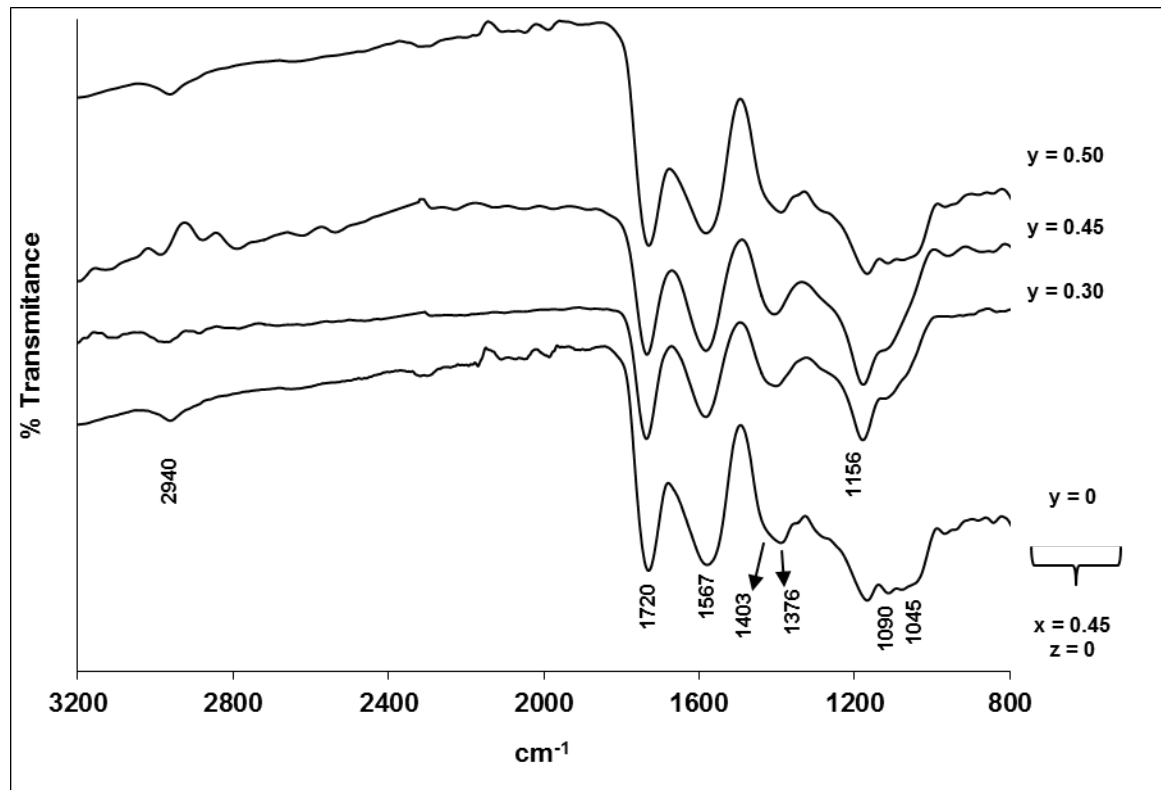
Στο Σχήμα IV.13 δίνονται τα φάσματα FTIR για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ με μεταβαλλόμενο περιεχόμενο σε Sr ($0 \leq x \leq 0.50$) αλλά μηδενικό περιεχόμενο σε Al (y). Το περιεχόμενο σε κενές θέσεις La παραμένει μηδέν ($z=0$) τόσο για τις ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x) όσο και Al (y).



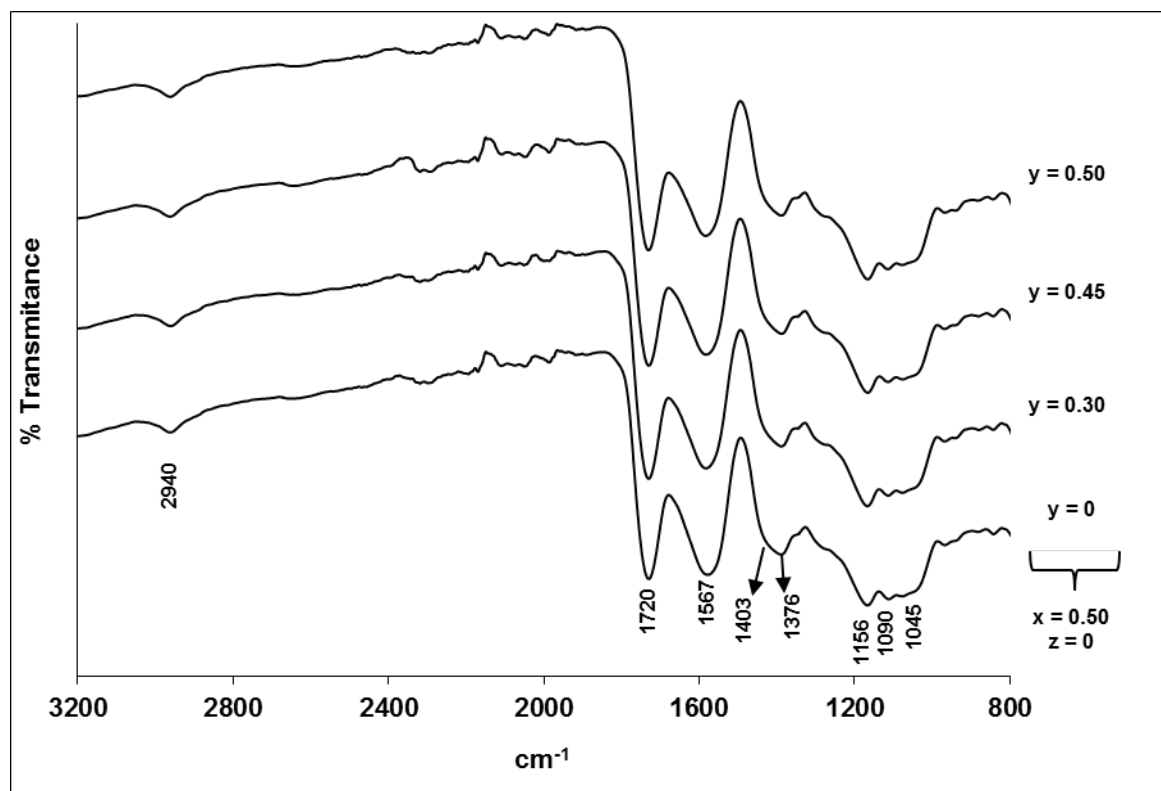
Σχήμα IV.13. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Τα φάσματα με υποκατάσταση Sr (x) εμφανίζουν ταυτόσημη συμπεριφορά με την μητρική ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, καθώς όλες οι χαρακτηριστικές δονήσεις των κιτρικών συμπλόκων και των εστέρων είναι παρούσες. Αύξηση του ποσοστού προσθήκης Sr οδηγεί στην αύξηση της έντασης απορρόφησης των εστερομάδων, στην περιοχή των 1700 cm^{-1} , σε σύγκριση με την απορρόφηση στους 1560 cm^{-1} που αποδίδεται στα κιτρικά σύμπλοκα. Όπως και στην περίπτωση αύξησης των κενών θέσεων La (z) έτσι και στα αρχικά διαλύματα των ενώσεων με υποκατάσταση Sr (x) συνυπάρχει πλεονάζουσα ποσότητα CA, η οποία αντιδρά με την αδέσμευτη EG προς σχηματισμό εστέρων. Επίσης, η απορρόφηση στους 1320 cm^{-1} (δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H) μειώνεται με την αύξηση του x γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις θερμοβαρυμετρίας όπου με την αύξηση του x η διάσπαση του πολυμερικού δικτύου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στα Σχήματα IV.14 και IV.15 και δίνονται τα φάσματα FTIR των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ με σταθερό περιεχόμενο σε Sr ($x = 0.45$ και αντίστοιχα 0.50) και μεταβαλλόμενο ποσοστό Al ($0 \leq y \leq 0.5$). Τα φάσματα των ενώσεων με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) είναι πανομοιότυπα με τα αντίστοιχα των μητρικών υλικών ($x=0.45$ και 0.50 , $y=z=0$) με τις δονήσεις των εστέρων να εμφανίζονται εντονότερες.

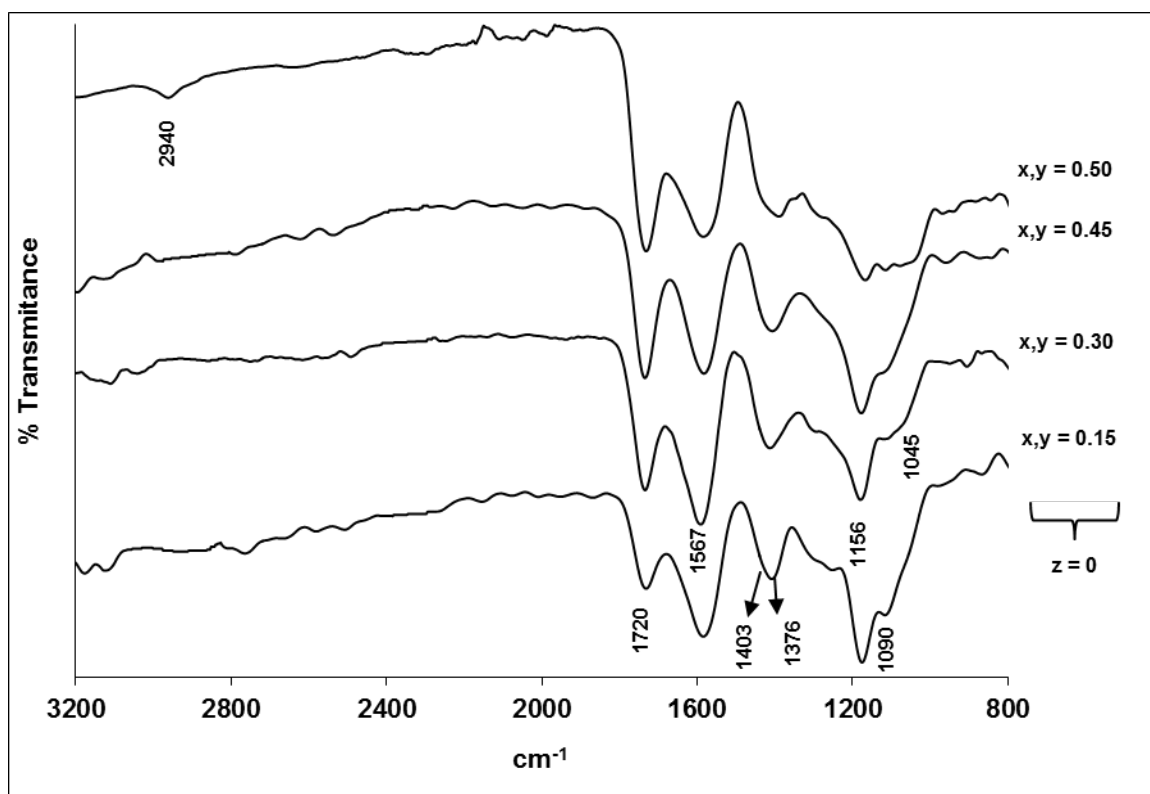


Σχήμα IV.14. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).



Σχήμα IV.15. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$).

Τέλος, στο Σχήμα IV.16 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ενώσεων με ίδιο περιεχόμενο Sr και Al ($x=y=0.15-0.5$).



Σχήμα IV.16. Φάσματα FTIR των πρόδρομων υλικών $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+z}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$).

Στα δείγματα με ίδιο περιεχόμενο σε x και y είναι εμφανές πως για χαμηλά ποσοστά υποκατάστασης $x=y < 0.45$ παρατηρείται μια εξασθένηση των δονήσεων των εστέρων στην περιοχή των 1700 cm^{-1} σε σχέση με τις δονήσεις των κίτρικων συμπλόκων στους 1560 cm^{-1} καθώς επίσης συντελείται εξάλειψη της απορρόφησης στους 1045 cm^{-1} που οφείλεται στην αδέσμευτη EG. Το γεγονός αυτό αποτελεί δείγμα της καλής συμπλοκοποίησης των μεταλλοκατιόντων στην πολυμερική ρητίνη, καθώς δεν υπάρχει σημαντικό ποσό αδέσμευτης αιθυλενογλυκόλης προς σχηματισμό εστέρων. Για μεγάλα ποσοστά υποκατάστασης $x=y \geq 0.45$, ενισχύονται οι απορροφήσεις των εστέρων σε πλήρη αντιστοιχία με τα φάσματα των ενώσεων με υποκατάσταση Sr (x).

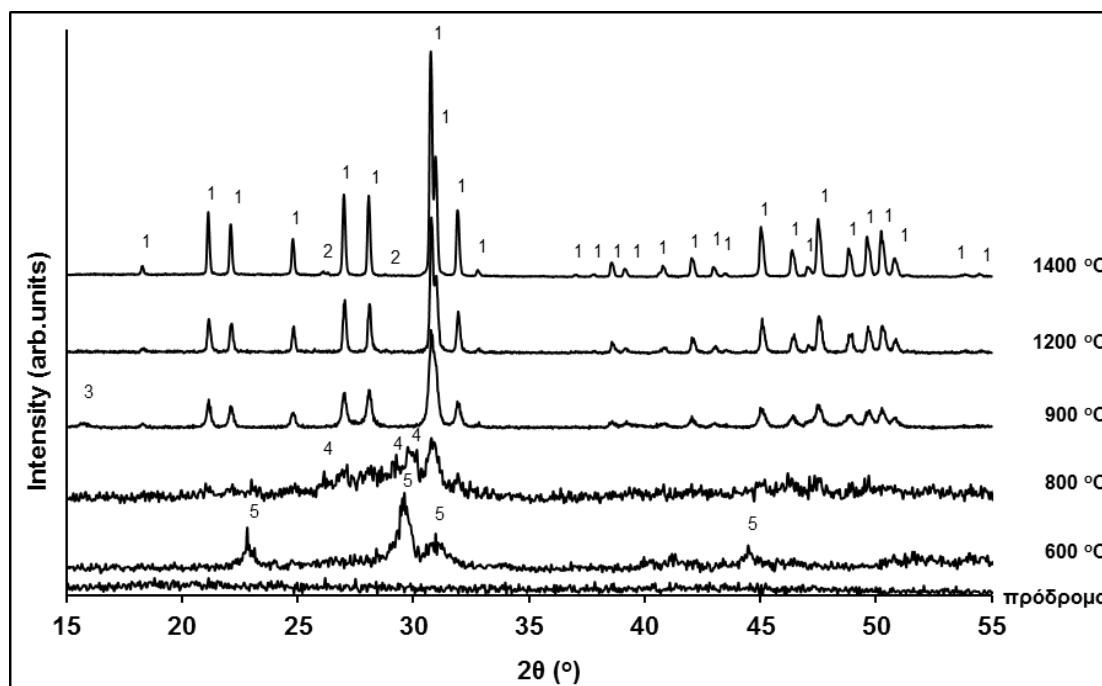
Συνοψίζοντας:

- Η υποκατάσταση στη θέση La και Si, επηρεάζει τη μορφολογία και την θερμική αποδόμηση των πρόδρομων υλικών. Όλα τα πρόδρομα υλικά είναι άμορφα υποδηλώνοντας την καλή ανάμιξη των αρχικών διαλυμάτων και την συγκράτηση των μεταλλοκατιόντων στο πολυμερικό δίκτυο.
- Η αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr ευνοεί την παραλαβή πρόδρομων υλικών με αυξημένη σκληρότητα και μειωμένο πορώδες. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την ύπαρξη περίσσειας κιτρικού οξέος λόγω της υποκατάστασης των ιόντων La^{3+} από Sr^{2+} . Αντίθετα, η αύξηση της υποκατάστασης του Si από Al δεν προκαλεί ιδιαίτερες μεταβολές.
- Κατά την θερμική αποδόμηση των πρόδρομων υλικών καταγράφονται δύο κύρια στάδια στην περιοχή $\sim 150 - 600$ °C, τα οποία αποδίδονται στην διάσπαση του πολυμερικού δικτύου. Η αύξηση του ποσοστού Sr μετατοπίζει τη διάσπαση του πολυμερικού δικτύου σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ενισχύει το δεύτερο στάδιο. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την χρήση περίσσειας κιτρικού οξέος που έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη σκληρότητα και το μικρό πορώδες των πρόδρομων υλικών. Η ταυτόχρονη υποκατάσταση του Si από Al οδηγεί στον διαχωρισμό του πρώτου σταδίου διάσπασης του πολυμερικού δικτύου σε δύο υπό-στάδια που αποδίδονται σε διαφοροποίηση της δόμησης της πολυμερικής ρητίνης.

IV.3. Χαρακτηρισμός ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων

IV.3.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ

Τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ ώστε να καταγραφεί η ανάπτυξη των κρυσταλλικών φάσεων με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης. Στο Σχήμα IV.17 δίνονται ενδεικτικά τα ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης της ένωσης $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. Στο Παράρτημα VI.2 υπάρχουν αντίστοιχα Σχήματα για όλη την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Στους Πίνακες IV.6 και IV.7 παρουσιάζονται οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν με βάση τα ακτινογραφήματα XRD, για μεταβαλλόμενο ποσοστό στοιχειομετρίας τόσο στην θέση του La (x, z) όσο και στην θέση του Si (y).



Σχήμα IV.17. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 3: $\text{La}(\text{OH})_3$, 4: La_2O_3 και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Ύστερα από έψηση στους 400°C όλα τα υλικά είναι άμορφα. Στους 600°C , τα υλικά συνεχίζουν να είναι κατά βάση άμορφα ενώ ανιχνεύονται ίχνη της οξοανθρακικής ένωσης $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Η παρουσία της ένωσης αυτής στα ακτινογραφήματα XRD ενισχύει τα αποτελέσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας όπου στην ίδια θερμοκρασία εμφανίζονται απορροφήσεις της ομάδας CO_3^{2-} . Στην θερμοκρασία των 800°C , εξαλείφονται οι κορυφές των οξοανθρακικών ενώσεων και εμφανίζονται για πρώτη φορά

οι κορυφές της φάσης του Απατίτη, η οποία συνοδεύεται σε όλα τα υλικά από δευτερεύουσες φάσεις (La_2O_3 και $\text{La}(\text{OH})_3$). Οι φάσεις αυτές αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία δεν έχουν ακόμη ενσωματωθεί στα τελικά προϊόντα. Η ύπαρξη της φάσης του Απατίτη επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα FTIR των ενώσεων στην ίδια θερμοκρασία. Στους 900°C , δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση στα προϊόντα τα οποία ανιχνεύονται αλλά παρατηρείται η σταδιακή ενίσχυση της φάσης του Απατίτη εις βάρος των ενδιάμεσων προϊόντων La_2O_3 και $\text{La}(\text{OH})_3$.

Πίνακας IV.6. Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων έψησης σε διάφορες θερμοκρασίες των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.50$).

Δείγμα	400 °C	600 °C	800 °C	900 °C	1200 °C	1400 °C
$x, z = 0$	Άμορφο*	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2SiO_5	Απατίτης
$x = 0$ $z = 0.5$	Άμορφο	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2SiO_5 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Απατίτης
$x = 0.15$ $z = 0$	Άμορφο	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης $\text{La}(\text{OH})_3$ La_2O_3	Απατίτης $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Απατίτης $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
$x = 0.30$ $z = 0$	Άμορφο	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2SiO_5 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Απατίτης $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
$x = 0.45$ $z = 0$	Άμορφο	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2SiO_5	Απατίτης
$x = 0.50$ $z = 0$	Άμορφο	Άμορφο $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$	Απατίτης La_2SiO_5	Απατίτης

*με έντονους χαρακτήρες δίνεται η κύρια φάση

Ύστερα από έψηση στους 1200°C , για τα υλικά με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr (x) ή μεταβαλλόμενο ποσοστό κενών θέσεων La (z), οι κρυσταλλικές φάσεις του La_2O_3 και $\text{La}(\text{OH})_3$ έχουν εξαλειφθεί πλήρως. Η κατανάλωση αυτών των φάσεων οδηγεί στην περαιτέρω ενίσχυση της φάσης του Απατίτη καθώς και την δημιουργία μεικτών οξειδίων πυριτικού Λανθανίου (La_2SiO_5 και $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Το προϊόν της ένωσης $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ παραλαμβάνεται με πολύ μικρό ποσοστό δευτερεύουσας φάσης ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) ακόμη και στην θερμοκρασία των 1200°C . Υλικά τα οποία περιέχουν χαμηλά ποσοστά υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al ($x, y = 0.15-0.3$) εμφανίζουν τις ίδιες κρυσταλλικές

φάσεις με τις ενώσεις που έχουν υποστεί μόνο υποκατάσταση Sr (x) ενώ σε αυτές με $x=0.45-0.5$ και $y=0.3-0.5$ συνεχίζει να συνυπάρχει ως δευτερεύουσα φάση το La_2O_3 . Στην περίπτωση της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ παρατηρείται και η La_2SiO_5 .

Πίνακας IV.7. Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων έψησης σε διάφορες θερμοκρασίες των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$).

Δείγμα	400 °C	600 °C	800 °C	900 °C	1200 °C	1400 °C
$x, y = 0.15$	Άμορφο*	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x, y = 0.30$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5	La_2SiO_5
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x = 0.45$ $y = 0.30$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x = 0.45$ $y = 0.45$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x = 0.45$ $y = 0.50$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$	La_2SiO_5	
$x = 0.50$ $y = 0.30$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x = 0.50$ $y = 0.45$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		
$x = 0.50$ $y = 0.50$	Άμορφο	Άμορφο	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης
		$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	La_2O_3	La_2O_3	La_2O_3	La_2SiO_5
			$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{La}(\text{OH})_3$		

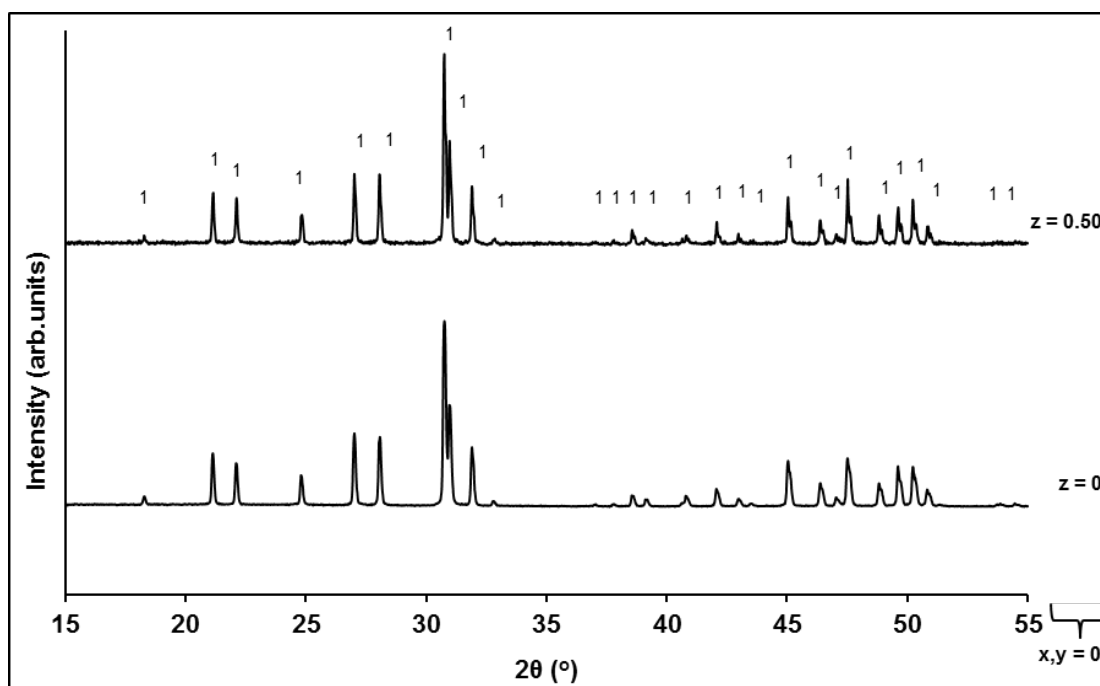
*με έντονους χαρακτήρες δίνεται η κύρια φάση

Στους 1400°C παραλαμβάνεται καθαρό τελικό προϊόν για τις συνθέσεις $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ ενώ στις υπόλοιπες συνθέσεις παραμένουν ίχνη των La_2SiO_5 ή $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Για πρώτη φορά αναφέρεται η παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος για τις προαναφερθείσες ενώσεις εκτός της $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Συγκεκριμένα, η παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος για την $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Leon Reina et al. οι οποίοι κατάφεραν να παραλάβουν μονοφασικά τελικά προϊόντα για μη

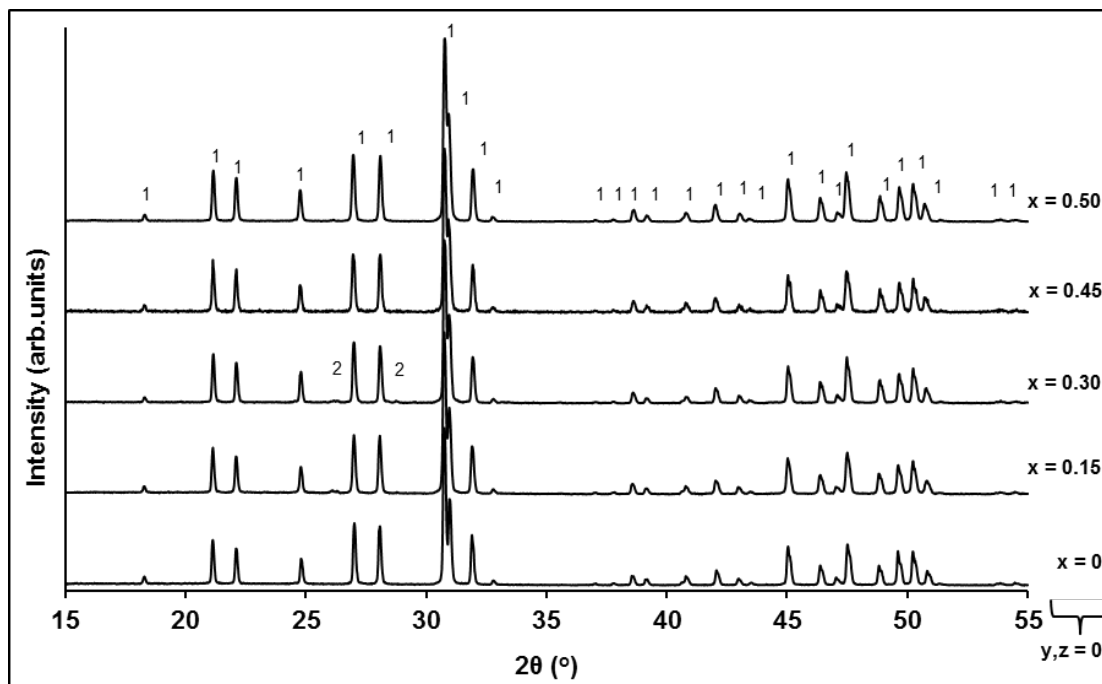
υποκατεστημένες ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με μέγιστο περιεχόμενο σε La ίσο με 9.60 [93]. Οι παραπάνω διαπίστωσης αυξάνουν το εύρος στοιχειομετριών επιτυχούς σύνθεσης για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη.

Από τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης φαίνεται πως οι παρασκευές με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) καθυστερούν θερμοκρασιακά (1200°C) την κατανάλωση των ενδιάμεσων προϊόντων La_2O_3 και $\text{La}(\text{OH})_3$ σε σχέση με τις αντίστοιχες παρασκευές που περιέχουν μόνο υποκατάσταση Sr (x), όπου η διαδικασία της κατανάλωσης συμβαίνει στην θερμοκρασία των 900°C. Αυτή η υστέρηση οδηγεί στην παραλαβή τελικών προϊόντων με αυξανόμενο ποσοστό δευτερεύουσας φάσης. Εξάιρεση αποτελούν τα τελικά προϊόντα των παρασκευών $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ τα οποία παραλαμβάνονται μονοφασικά. Επίσης, οι παρασκευές με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) συνήθως ευνοούν την παραλαβή τελικών προϊόντων στα οποία συνυπάρχει ως δευτερεύουσα φάση η La_2SiO_5 ενώ παρασκευές με υποκατάσταση Sr οδηγούν στην παραλαβή τελικών προϊόντων με την συνύπαρξη της $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Αυτό σχετίζεται με την αναλογία La:Si στις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$, με αυτές που περιέχουν μεγάλα ποσοστά Sr ($x=0.45-0.50$) και Al ($0.30 \leq y \leq 0.50$) να διαθέτουν αναλογία κοντά σε αυτήν της La_2SiO_5 ενώ ενώσεις με υποκατάσταση Sr ($0 \leq x \leq 0.50$) και μηδενικά ή μικρά ποσά Al ($0 \leq y \leq 0.30$) έχουν αναλογία La:Si κοντά σε αυτήν της $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

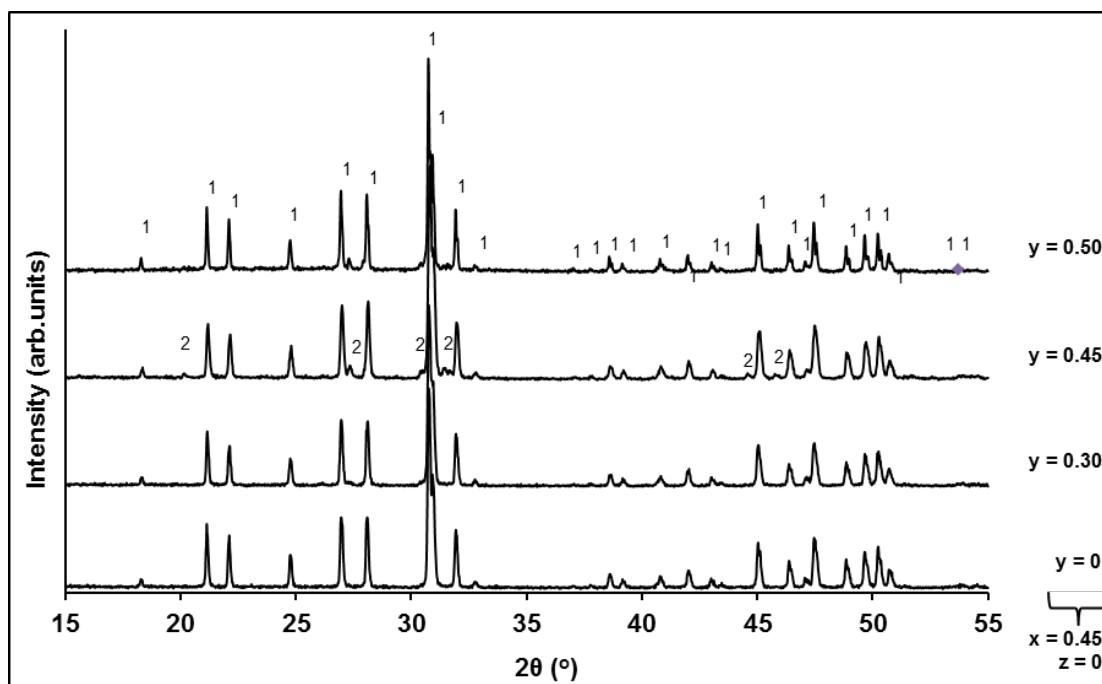
Στα Σχήματα IV.18 - IV.22 δίνονται τα ακτινογραφήματα XRD των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h.



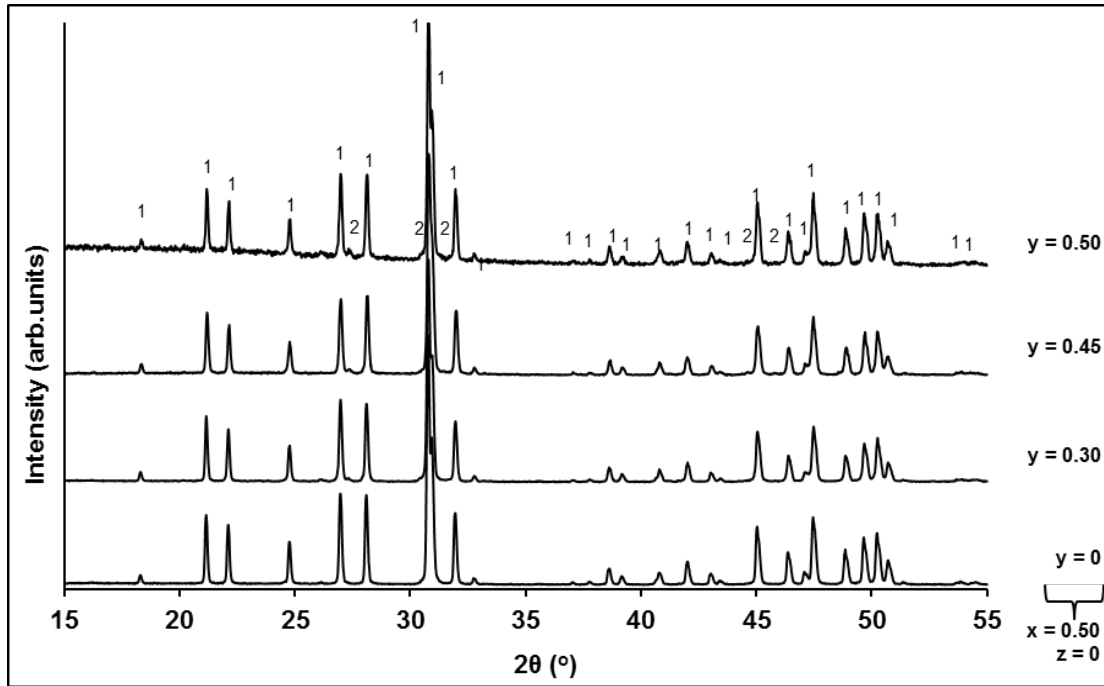
Σχήμα IV.18. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$). 1: Απατίτης.



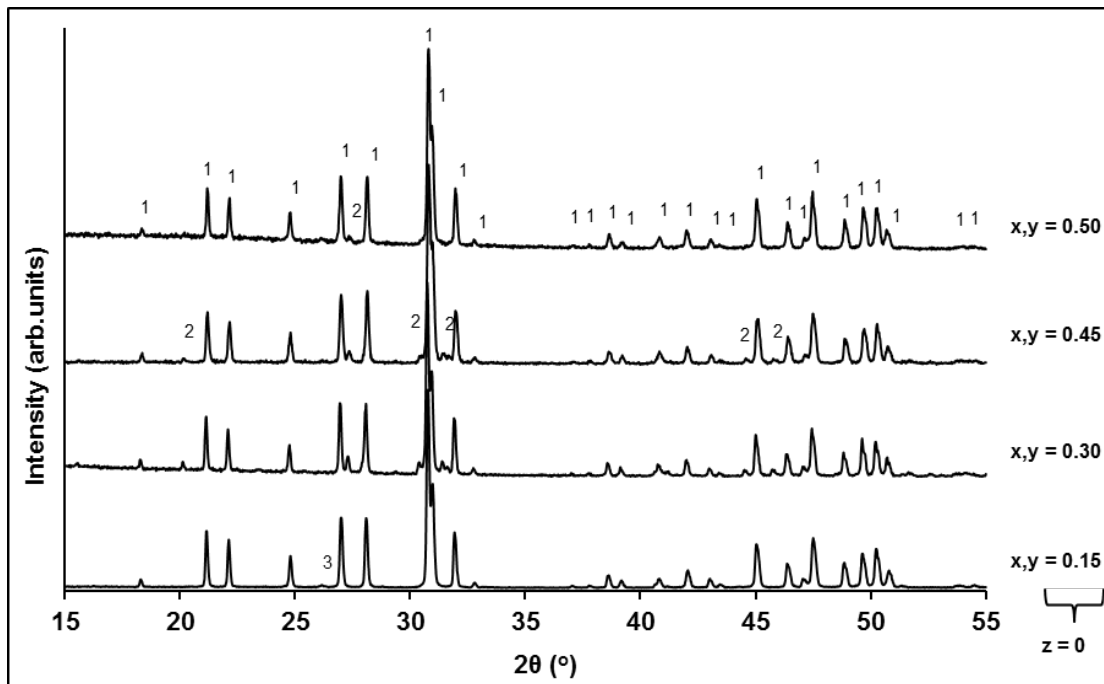
Σχήμα IV.19. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$



Σχήμα IV.20. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{S}_{6-y}\text{Al}_\gamma\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: La_2SiO_5 .



Σχήμα IV.21. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{S}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$). 1: Απατίτης και 2: La_2SiO_5 .

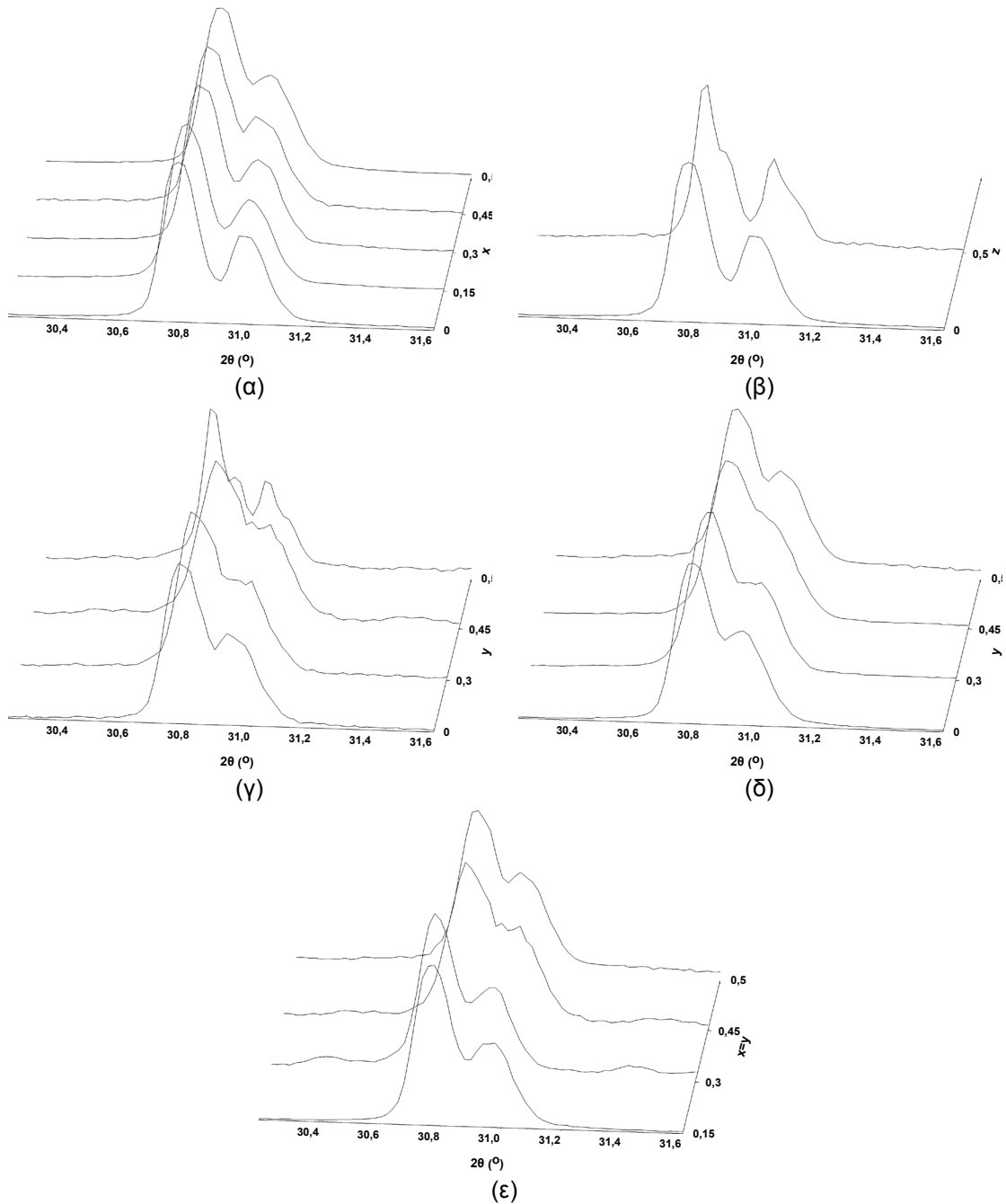


Σχήμα IV.22. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης στους 1400°C των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.50$). 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 και 3: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Από τα ακτινογραφήματα XRD των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_z\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) είναι εμφανής μία διαφοροποίηση στις κύριες κορυφές της κρυσταλλικής φάσης του Απατίτη. Συγκεκριμένα, στα ακτινογραφήματα XRD πραγματοποιείται μια σταδιακή αλληλοεπικάλυψη των κορυφών της φάσης του Απατίτη

στις 30.8 και 31°, είτε με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης Sr (x) είτε και του ποσοστού Al (y). Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση υποδηλώνει κάποια μεταβολή στην κρυσταλλική δομή των ενώσεων, η οποία σχετίζεται περισσότερο με την περιεκτικότητα των ενώσεων σε πλεονάζον οξυγόνο παρά με το περιεχόμενο σε υποκαταστάτες Sr και Al. Έχει ερευνηθεί πως το πλεονάζον οξυγόνο της δομής τοποθετείται σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος οι οποίες είναι γειτονικές των πυριτικών τετραέδρων [SiO₄]. Για να γίνει η εισαγωγή του οξυγόνου στις συγκεκριμένες θέσεις πραγματοποιείται στρέβλωση ή / και μετατόπιση των πυριτικών τετραέδρων. Η παραμόρφωση αυτή αντικατοπτρίζεται στα ακτινογραφήματα XRD με τον διαχωρισμό των δύο κύριων κορυφών της κρυσταλλικής φάσης του Απατίτη (~ 30.8 και 31°). Όμως, αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al έχει ως άμεση συνέπεια την σταδιακή μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου της δομής με αποτέλεσμα να αναιρείται η προαναφερθείσα παραμόρφωση και να παρατηρείται η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών στις 30.8 και 31° των ακτινογραφημάτων. Στο Σχήμα IV.23 παρουσιάζονται οι XRD κορυφές στις 30.8 και 31° για τις ενώσεις La_{9.83-x}Sr_xSi₆O_{26+δ} (0≤x≤0.50) (α), La_{9.83-z}Si₆O_{26+δ} (0≤z≤0.5) (β), La_{9.38}Sr_{0.45}S_{6-y}Al_yO_{26+δ} και La_{9.33}Sr_{0.50}S_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0≤y≤0.50) (γ και δ αντίστοιχα) και τις ενώσεις La_{9.83-x}Sr_xS_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0.15≤x=y≤0.50) (ε).

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται για τις ενώσεις με μεταβαλλόμενο ποσό κενών θέσεων La (z) με την αλληλοεπικάλυψη, όμως, να μην παρουσιάζεται το ίδιο έντονη. Η ύπαρξη κενών θέσεων La στη δομή της La_{9.33}Si₆O₂₆ οδηγεί σε ευκρινέστερο διαχωρισμό των κύριων κορυφών της φάσης του Απατίτη σε σχέση με την La_{9.83}Si₆O_{26+δ}. Φαίνεται πως επίδραση στην χωροταξία των πυριτικών τετραέδρων έχουν εκτός από το πλεονάζον οξυγόνο της δομής και οι κενές θέσεις La. Μάλιστα, η συγκεκριμένη επίδραση παρουσιάζεται πιο σημαντική με τον διαχωρισμό στις κύριες κορυφές της φάσης του Απατίτη για την La_{9.33}Si₆O₂₆ να είναι πιο οξύς σε σύγκριση με την La_{9.83}Si₆O_{26+δ} η οποία διαθέτει το μεγαλύτερο περιεχόμενο πλεονάζοντος οξυγόνου για την σειρά των ενώσεων La_{9.83-x-z}Sr_xS_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0≤x,y,z≤0.5). Η ύπαρξη οπών κατιόντων στις θέσεις La οι οποίες εντοπίζονται μακριά από τα αγωγιμα κανάλια των οξυγόνων της δομής, έχει ως συνέπεια την μετατόπιση και παραμόρφωση των πυριτικών τετραέδρων λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται.



Σχήμα IV.23. XRD κορυφές στις 30.8 και 31° για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.5$) (β), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) (γ και δ αντίστοιχα) και τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x=y \leq 0.50$) (ε).

Για να μελετηθεί ο ρόλος που παίζει το ποσοστό υποκατάστασης της θέσης του La και Si των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), στην ύπαρξη των δευτερευόντων φάσεων στα τελικά προϊόντα (έψηση στους 1400°C για 20h) γίνεται μία εκτίμηση των σχετικών ποσοτήτων των ενώσεων La_2SiO_5 και $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, μετρώντας τον λόγο $A_\delta / A_\pi + A_\delta$, όπου A_δ το άθροισμα των εντάσεων της κύριας κορυφής όλων των δευτερευόντων φάσεων και A_π η ένταση της κύριας κορυφής του Απατίτη.

Στους Πίνακες IV.8 και IV.9 παρουσιάζονται οι τιμές των λόγων $A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ για τις ενώσεις $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.5$) και για τις ενώσεις $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$), αντίστοιχα.

Πίνακας IV.8. Τιμές των λόγων $A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%) για τις ενώσεις $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.5$). Με 1 συμβολίζεται η δευτερεύουσα φάση La_2SiO_5 και 2 η $La_2Si_2O_7$.

Δείγμα	Συνθήκες Έψησης	Κρυσταλλικές Φάσεις	$A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%)
$x, z = 0$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0
$x = 0$ $z = 0.50$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0
$x = 0.15$ $z = 0$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 2	2.3 (3.3*)
$x = 0.30$ $z = 0$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 2	2.4
$x = 0.45$ $z = 0$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0
$x = 0.50$ $z = 0$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0

*τιμή λόγου $A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%) για το προϊόν έψησης στους 1200°C για 3h.

Πίνακας IV.9. Τιμές των λόγων $A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%) για τις ενώσεις $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$). Με 1 συμβολίζεται η δευτερεύουσα φάση La_2SiO_5 και 2 η $La_2Si_2O_7$.

Δείγμα	Συνθήκες Έψησης	Κρυσταλλικές Φάσεις	$A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%)
$x, y = 0.15$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 2	1.9
$x, y = 0.30$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 1	12.3
$x = 0.45$ $y = 0.30$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0
$x = 0.45$ $y = 0.45$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 1	7.5
$x = 0.45$ $y = 0.50$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 1	6.3
$x = 0.50$ $y = 0.30$	1400 °C (20h)	Απατίτης	0
$x = 0.50$ $y = 0.45$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 1	2.5
$x = 0.50$ $y = 0.50$	1400 °C (20h)	Απατίτης + 1	4.1

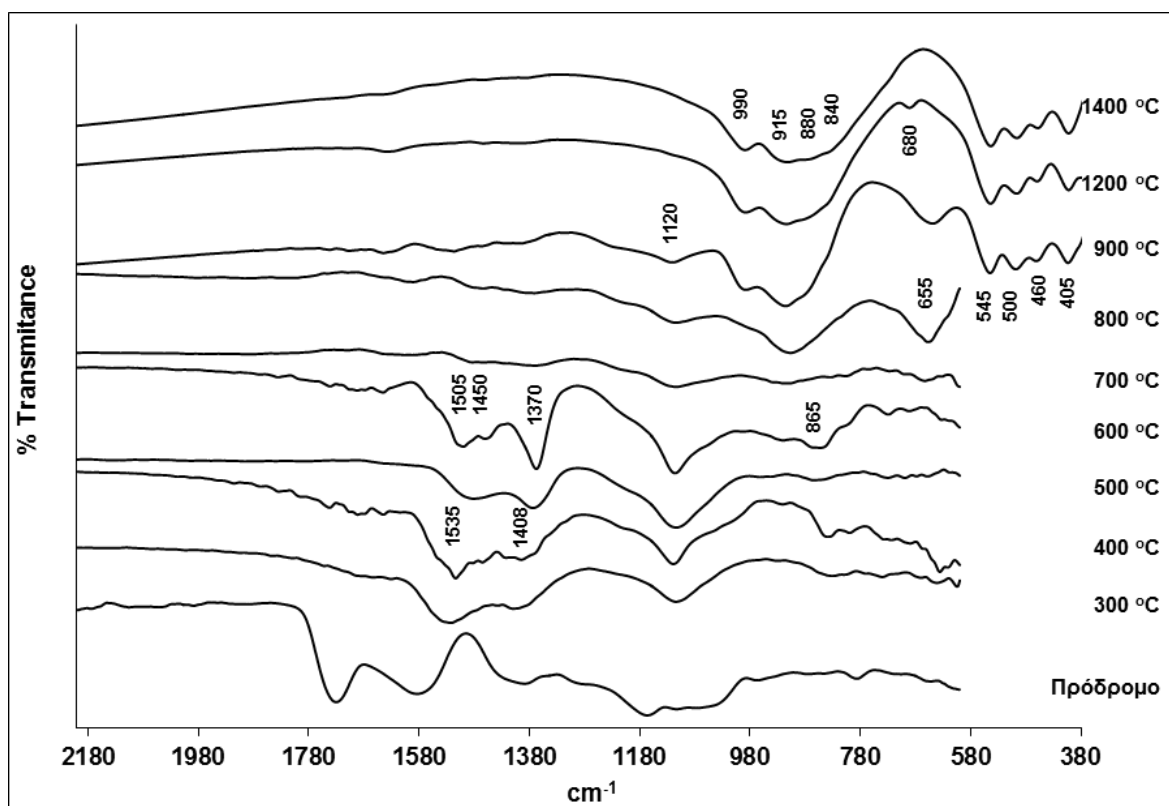
Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μητρική ένωση $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$ καθώς και οι ενώσεις $La_{9.83-x}Sr_xSi_6Al_0O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), που περιέχουν υψηλό περιεχόμενο σε Sr ($x = 0.45-0.5$), οδηγούν

στην παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος. Αντίθετα, ενώσεις με χαμηλό ποσοστό υποκατάστασης x ($x = 0.15-0.3$) δίνουν τελικά προϊόντα στα οποία περιέχονται ίχνη δευτερεύουσας φάσης $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Σημειώνεται ότι για την ένωση $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, η μείωση της θερμοκρασίας και του χρόνου έψησης (1200°C για 3h) δεν οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού της δευτερεύουσας φάσης.

Επίσης, η σύνθεση των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), που περιέχουν υψηλό περιεχόμενο σε Sr ($x = 0.45-0.50$) και ταυτόχρονα χαμηλό περιεχόμενο σε Al ($y = 0.30$) οδηγεί στην παραλαβή καθαρών τελικών προϊόντων, ενώ αύξηση του περιεχομένου σε Al ($y = 0.45-0.50$) οδηγεί σε προϊόντα με αυξανόμενο ποσοστό της δευτερεύουσας φάσης La_2SiO_5 .

IV.3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Όλα τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα αναλύθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR προκειμένου να καταγραφεί η αποδόμηση του πρόδρομου υλικού και ο σχηματισμός του τελικού προϊόντος. Ενδεικτικά, στο Σχήμα IV.24 παρουσιάζονται τα φάσματα των προϊόντων έψησης της παρασκευής $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 150 – 1400 °C. Στο Παράρτημα VI.3 υπάρχουν αντίστοιχα Σχήματα για όλη την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Όλες οι παρασκευές εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.



Σχήμα IV.24. Φάσματα FTIR της ένωσης $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε διάφορες θερμοκρασίες έψησης.

Στο φάσμα του προϊόντος των 300 °C οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν στο πολυμερικό δίκτυο (ομάδες εστέρων ~ 1725 , ~ 1170 και $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ και κιτρικών συμπλόκων ~ 1580 και $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$) σχεδόν εξαλείφονται καθώς αυτό διασπάται. Οι μόνες κορυφές του πολυμερούς που διακρίνονται, αντιστοιχούν στην απορρόφηση των εστέρων στους $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$, η οποία παρουσιάζεται ως μια ευρεία και ασθενής κορυφή, καθώς επίσης και η κορυφή των κιτρικών συμπλόκων στους $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$. Δύο νέες απορροφήσεις εμφανίζονται στους ~ 1535 και 1408 cm^{-1} , οι οποίες είναι τυπικές των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων των καρβοξυλικών ιόντων (RCOO^-), αντίστοιχα [169]. Ύστερα

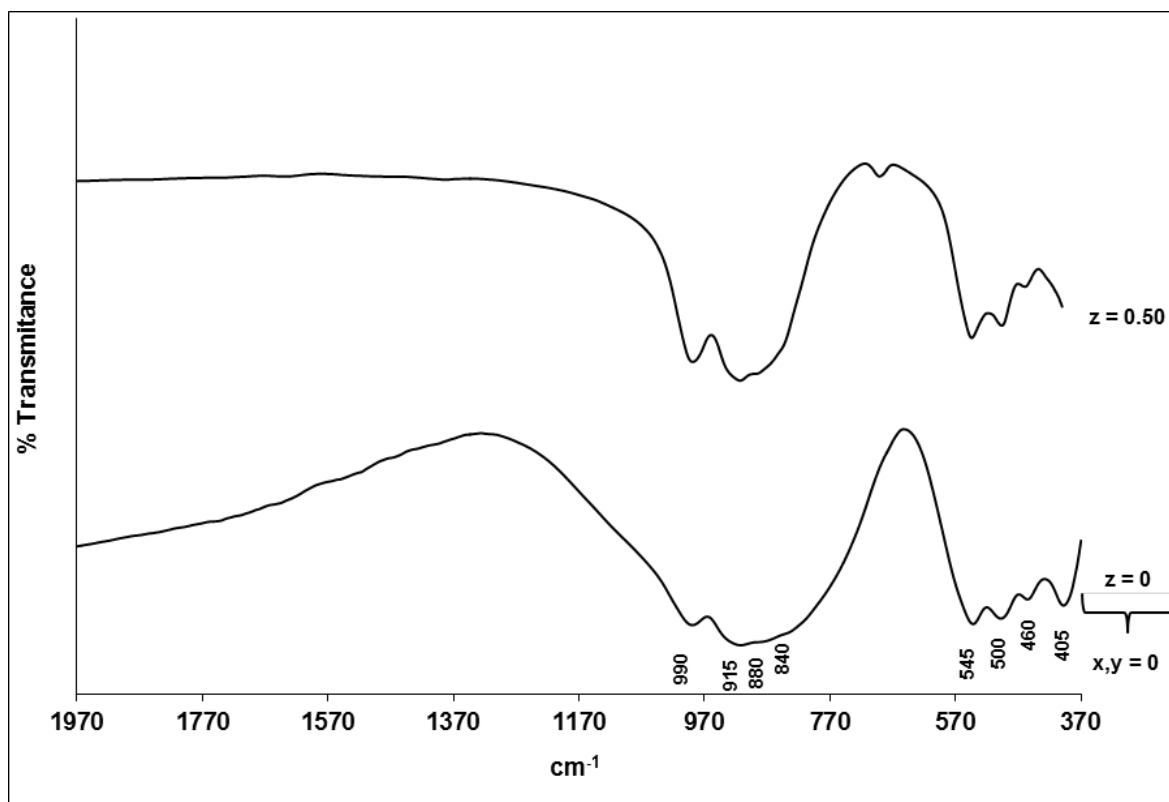
από έψηση στους 400°C, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στο φάσμα του υλικού. Οι απορροφήσεις του οργανικού μέρους του πολυμερικού δικτύου εξαφανίζονται ενώ οι κορυφές των καρβοξυλικών ιόντων γίνονται οξείες. Στους 500 - 600°C παρατηρείται η σταδιακή εξάλειψη των δονήσεων των καρβοξυλικών ιόντων ενώ εμφανίζονται νέες κορυφές στην περιοχή των 1480 - 1320 cm^{-1} καθώς και στους 865 cm^{-1} που μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}). Το αυξημένο πλάτος της απορρόφησης στην περιοχή 1480 - 1320 cm^{-1} υποδεικνύει τον σχηματισμό άμορφων οξοκαρβονικών προϊόντων όπως το $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [176]. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα ακτινογραφήματα XRD των ενώσεων στους 600°C, όπου ταυτοποιείται η ένωση $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Επίσης, όπως έδειξε η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των ενώσεων σε αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος (580 – 720°C) παρατηρείται μία απώλεια βάρους που μπορεί να αποδοθεί στην διάσπαση οξυανθρακικών ενώσεων.

Στην θερμοκρασία των 700 °C παρατηρείται η δραστική μείωση των απορροφήσεων που οφείλονται στις δονήσεις των ανθρακικών ιόντων. Ύστερα από έψηση στους 800 °C εμφανίζονται για πρώτη φορά οι δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων [SiO_4] στους 915 cm^{-1} , γεγονός που αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού της φάσης του Απατίτη. Ο σχηματισμός της φάσης του Απατίτη επιβεβαιώνεται και από το ακτινογράφημα XRD του υλικού στην ίδια θερμοκρασία. Επιπλέον, το θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού συνοδεύεται από μια απώλεια βάρους γύρω στους 800°C, η οποία αποδίδεται σε ανακρυστάλλωση φάσεων και μπορεί να συσχετιστεί με την δημιουργία της φάσης του Απατίτη. Στο ίδιο φάσμα οι δονήσεις των ανθρακικών ιόντων εξαλείφονται ενώ δύο νέες απορροφήσεις είναι παρούσες στους 3605 και 657 cm^{-1} . Οι νέες αυτές απορροφήσεις μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό υδροξειδίων στο υλικό και συγκεκριμένα στις δονήσεις των δεσμών La-OH [68, 76, 177-180]. Το υδροξείδιο του Λανθανίου μπορεί να προήλθε από προσρόφηση υγρασίας του La_2O_3 το οποίο περιέχεται ως ενδιάμεσο προϊόν σε όλα τα δείγματα στις θερμοκρασίες των 800 και 900°C. Η παρουσία του $\text{La}(\text{OH})_3$ επιβεβαιώνεται και από τα ακτινογραφήματα XRD των ενώσεων στις ίδιες θερμοκρασίες. Στους 900 °C οι δονήσεις που οφείλονται στις ενώσεις υδροξειδίων καταναλώνονται προς όφελος της ενίσχυσης τη φάσης του Απατίτη. Σε αυτή την θερμοκρασία οι κορυφές των πυριτικών τετραέδρων γίνονται εύκολα διακριτές. Οι κορυφές στους 990, 915 και 880 cm^{-1} αποδίδονται στις ασυμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si – O των πυριτικών τετραέδρων ενώ η απορρόφηση στους 840 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των πυριτικών τετραέδρων. Οι απορροφήσεις στην περιοχή χαμηλών κυματιθμών (545, 500, 460 και 405 cm^{-1}) οφείλονται στις δονήσεις κάμψης (bending modes) των πυριτικών τετραέδρων. Ύστερα από έψηση στους 1200 και 1400°C μόνο οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των πυριτικών τετραέδρων είναι παρούσες στα IR

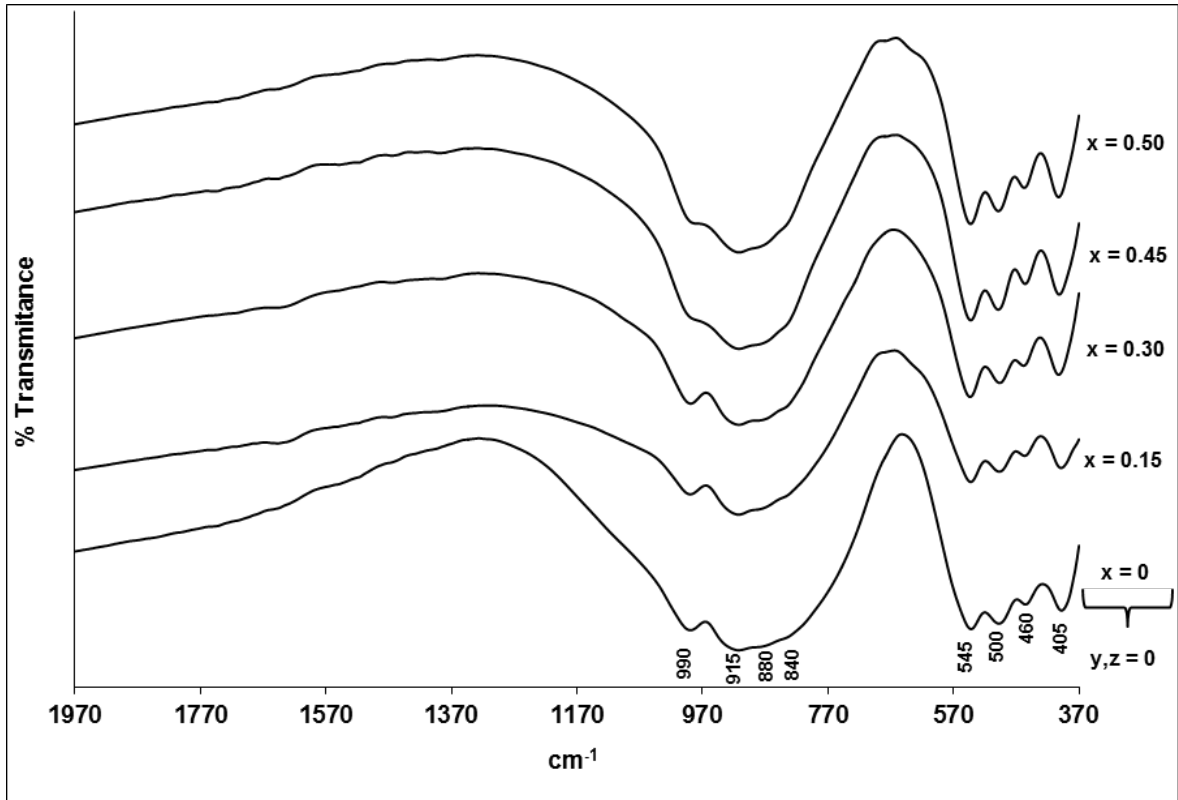
φάσματα. Στο φάσμα των 1200°C παρατηρείται μία επιπλέον ασθενής κορυφή στους 680 cm^{-1} η οποία μπορεί να σχετίζεται στις δονήσεις των δεσμών Si – O – Si στις $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ομάδες που υπάρχουν στην δευτερεύουσα φάση $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [68, 181]. Η ύπαρξη αυτής της δευτερεύουσας φάσης είναι ορατή και στα ακτινογραφήματα XRD των ενώσεων στην ίδια θερμοκρασία.

Στο θερμοκρασιακό εύρος των 300 - 900°C παρατηρείται μια έντονη απορρόφηση στους 1120 cm^{-1} η οποία μειώνεται δραστικά ύστερα από έψηση στους 700°C και εξαλείφεται στους 1200°C. Η συγκεκριμένη κορυφή μπορεί να συσχετιστεί με τις δονήσεις των δεσμών Si – O στο αδέσμευτο SiO_2 [68, 76, 181-183]. Η παρουσία του SiO_2 δεν γίνεται αντιληπτή από τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων σε αντίστοιχες θερμοκρασίες υποδηλώνοντας ότι το αδέσμευτο SiO_2 είναι άμορφο. Σε κάθε περίπτωση από την εξέταση των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου προκύπτει πως τόσο η φάση του SiO_2 όσο και η φάση του La_2O_3 καταναλώνονται προς όφελος της φάσης του Απατίτη.

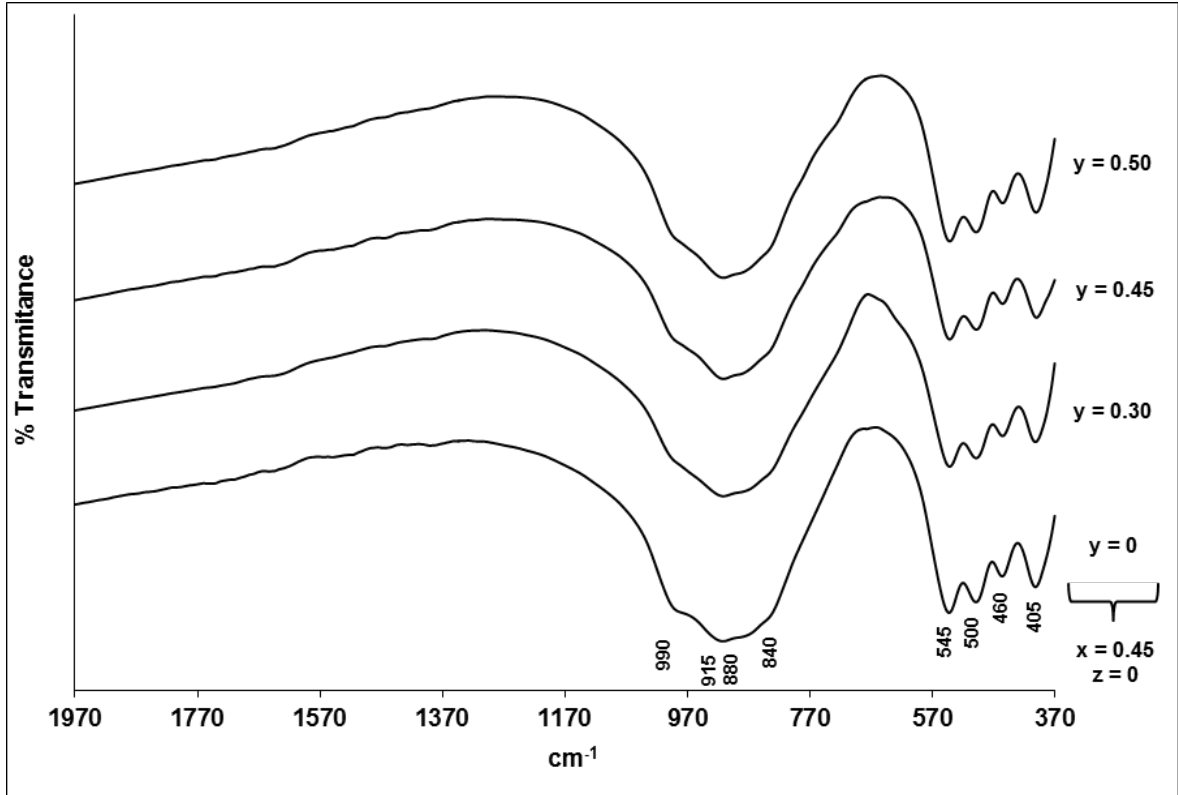
Τα Σχήματα IV.25 – IV.29 δείχνουν τα φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h.



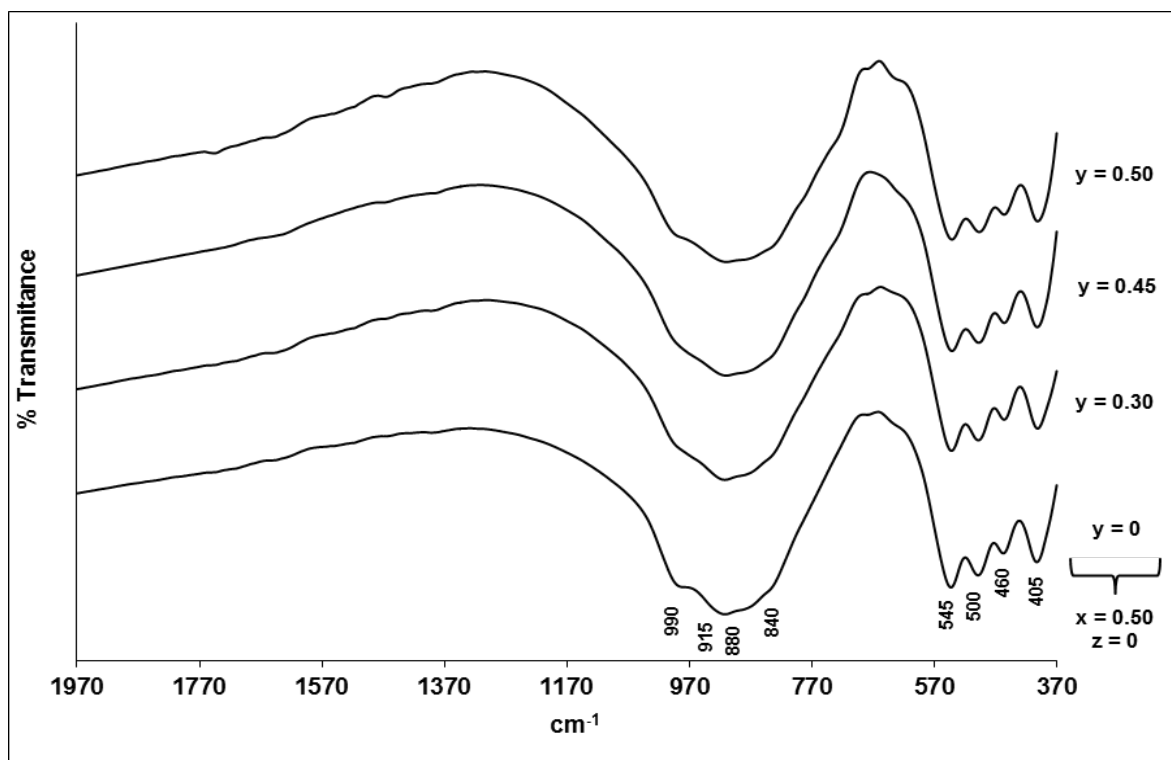
Σχήμα IV.25. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$).



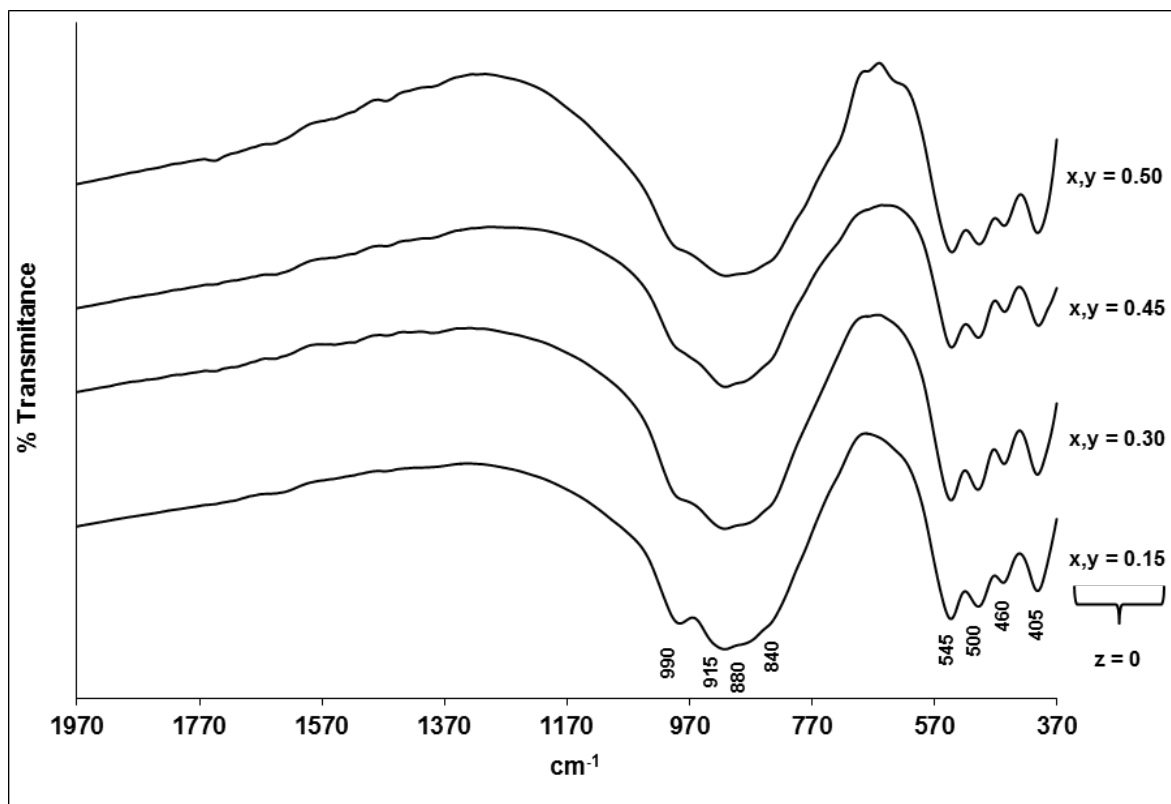
Σχήμα IV.26. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).



Σχήμα IV.27. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{SeyAl}_\gamma\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).



Σχήμα IV.28. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).



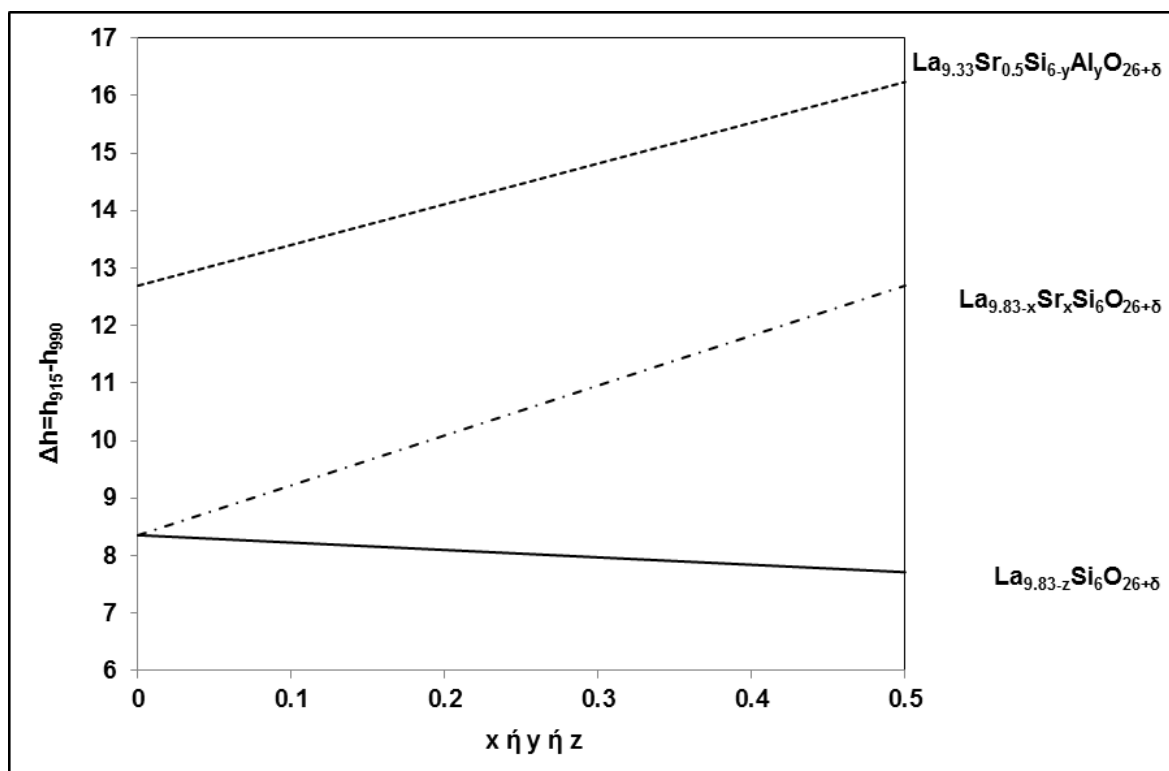
Σχήμα IV.29. Φάσματα FTIR των τελικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{S}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x=y \leq 0.5$).

Από την παρατήρηση των φασμάτων είναι εμφανής μία διαφοροποίηση ως προς την ένταση των ασύμμετρων δονήσεων τάσης (990 , 915 και 880 cm^{-1}) των πυριτικών τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$ τόσο με την προσθήκη Sr (x) ή/και Al (y) όσο και με την εισαγωγή κενών θέσεων La (z). Συγκεκριμένα, η αύξηση της υποκατάστασης Sr (x) στην θέση του La οδηγεί στην σταδιακή εξάλειψη των κορυφών 990 και 880 cm^{-1} (Σχήμα IV.26). Το τελικό προϊόν των ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ που περιέχει υψηλό ποσοστό Sr ($x = 0.5$) παρουσιάζει μία εξασθένηση της κορυφής στους 990 cm^{-1} σε σχέση με την κορυφή των 915 cm^{-1} ενώ η απορρόφηση στους 880 cm^{-1} σχεδόν εξαλείφεται. Η προσθήκη Sr επιδρά και στο πλάτος των απορροφήσεων των πυριτικών τετραέδρων, όπου αυξανόμενη προσθήκη Sr κάνει τις κορυφές να εμφανίζονται οξείς.

Η ταυτόχρονη προσθήκη Al (y) στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) επιτείνει το φαινόμενο. Είναι εμφανές από τα Σχήματα IV.27 και IV.28 πως με αύξηση του ποσοστού Al (y), η απορρόφηση στους 990 cm^{-1} εξασθενεί περαιτέρω σε σχέση με την απορρόφηση στους 915 cm^{-1} . Τα ακραία μέλη των ενώσεων με σταθερό ποσοστό Sr ($x = 0.45$ και αντίστοιχα 0.50) και μεταβαλλόμενο ποσοστό Al (y), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$, εμφανίζουν την μεγαλύτερη εξασθένηση. Για τις ενώσεις με ίδιο περιεχόμενο Sr (x) και Al (y), το φαινόμενο της εξάλειψης των κορυφών των πυριτικών τετραέδρων εξελίσσεται ταχύτατα με την ταυτόχρονη αύξηση των x και y (Σχήμα IV.29). Η προσθήκη Al στη δομή των ενώσεων δεν επιδρά στο πλάτος των κορυφών των πυριτικών τετραέδρων.

Επιπλέον, η μεταβολή των κενών θέσεων La (z) επιδρά στη δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με Δομή Απατίτη, με τα φάσματα FTIR να εμφανίζουν εκ νέου το παραπάνω φαινόμενο. Το δείγμα $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ με $z = 0.50$ εμφανίζει καλά διαχωρισμένες και έντονες τις κορυφές των πυριτικών τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$ (990 , 915 και 880 cm^{-1}), όμως μείωση των κενών θέσεων La στο δείγμα $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($z=0$) οδηγεί στην εξασθένηση της απορρόφησης των 990 cm^{-1} . Επίσης, οι δονήσεις στους 880 και 840 cm^{-1} σχεδόν εξαλείφονται. Η μείωση κενών θέσεων La (z) κάνει τις απορροφήσεις των πυριτικών τετραέδρων να εμφανίζονται πεπλατυσμένες, σε πλήρη αντιστοιχία με την προσθήκη Sr (x).

Για να γίνει πιο διακριτή η διαφοροποίηση των απορροφήσεων υπολογίστηκε η διαφορά $h_{915}-h_{990}$ του σχετικού ύψους των εντάσεων των κορυφών 915 και 990 cm^{-1} για τις ομάδες ενώσεων $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0 \leq z \leq 0.5$), $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) και παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα IV.30.



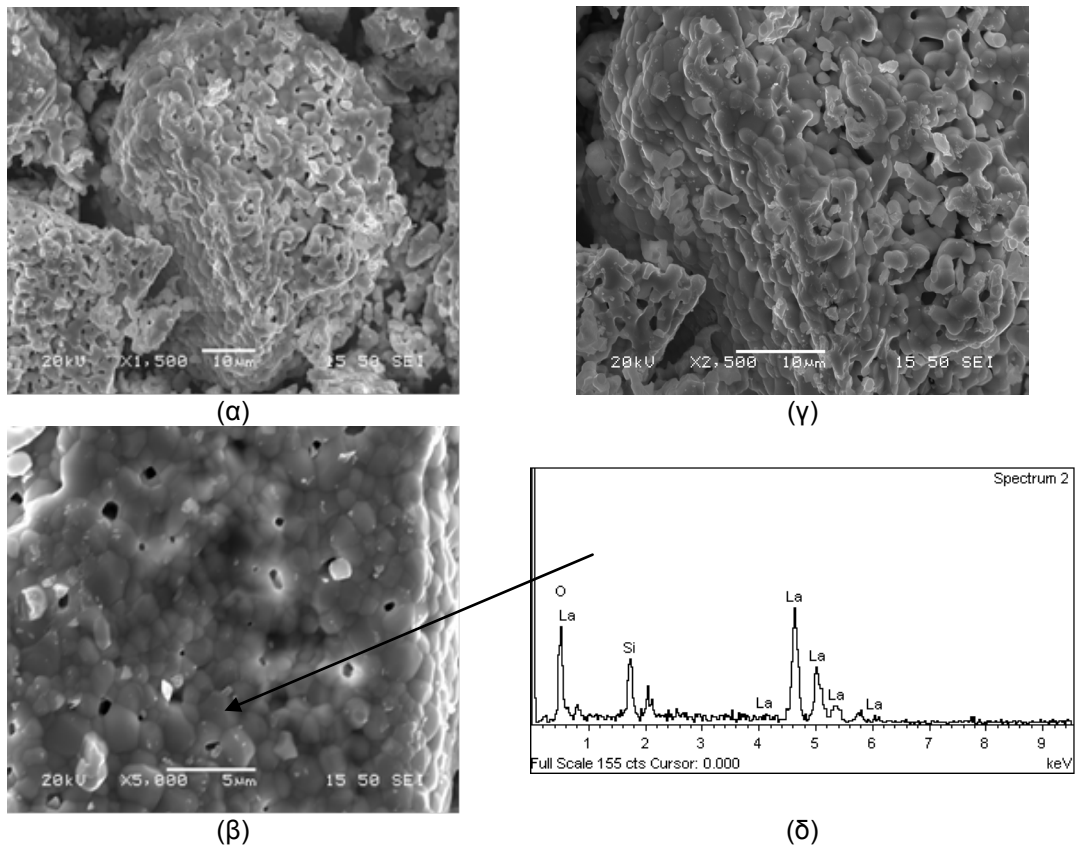
Σχήμα IV.30. Διαφορά του σχετικού ύψους των εντάσεων των κορυφών 915 και 990 cm^{-1} σε σχέση με το ποσοστό υποκατάστασης Sr (x) και Al (y) ή το ποσοστό προσθήκης κενών θέσεων La (z).

Είναι εμφανές ότι η προσθήκη Sr ή/και Al, η οποία συνεπάγεται μικρότερο ποσοστό ενδιάμεσων θέσεων ιόντων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα, οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές της διαφοράς $h_{915} - h_{990}$ οπότε και μικρότερη στρέβλωση στα πυριτικά τετράεδρα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση της μείωσης του ποσοστού των οπών La με την τιμή του λόγου να υπολογίζεται για την ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε σύγκριση με αυτή για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ η οποία περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό κενών θέσεων La. Τέλος, είναι εμφανές ότι για τις ενώσεις η ύπαρξη ενδιάμεσων θέσεων οξυγόνου έχει πιο σημαντική επίδραση στην διευθέτηση των πυριτικών τετραέδρων σε σχέση με την εισαγωγή κενών θέσεων La στη δομή των ενώσεων.

IV.3.3. Μικροδομή τελικών προϊόντων

Τα τελικά προϊόντα επιλεγμένων συνθέσεων μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, με σκοπό να εξεταστεί η μορφολογία και το μέγεθος των κόκκων καθώς και ο βαθμός πυροσυσσωμάτωσης που έχουν υποστεί τα υλικά. Στα Σχήμα IV.31-Σχήμα IV.34 δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM μαζί με τα φάσματα EDX για τις ενώσεις $\text{La}_{9,83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h. Η στοιχειακή ανάλυση σε διάφορα σημεία των δειγμάτων, έδωσε λόγους La:Si:Al πολύ κοντά στις ονομαστικές στοιχειομετρίες.

Στο Σχήμα IV.31 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM καθώς και φάσμα EDX για το τελικό προϊόν της $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



Σχήμα IV.31. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM (α, β, γ) και φάσμα EDX (δ) του τελικού προϊόντος του δείγματος $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.

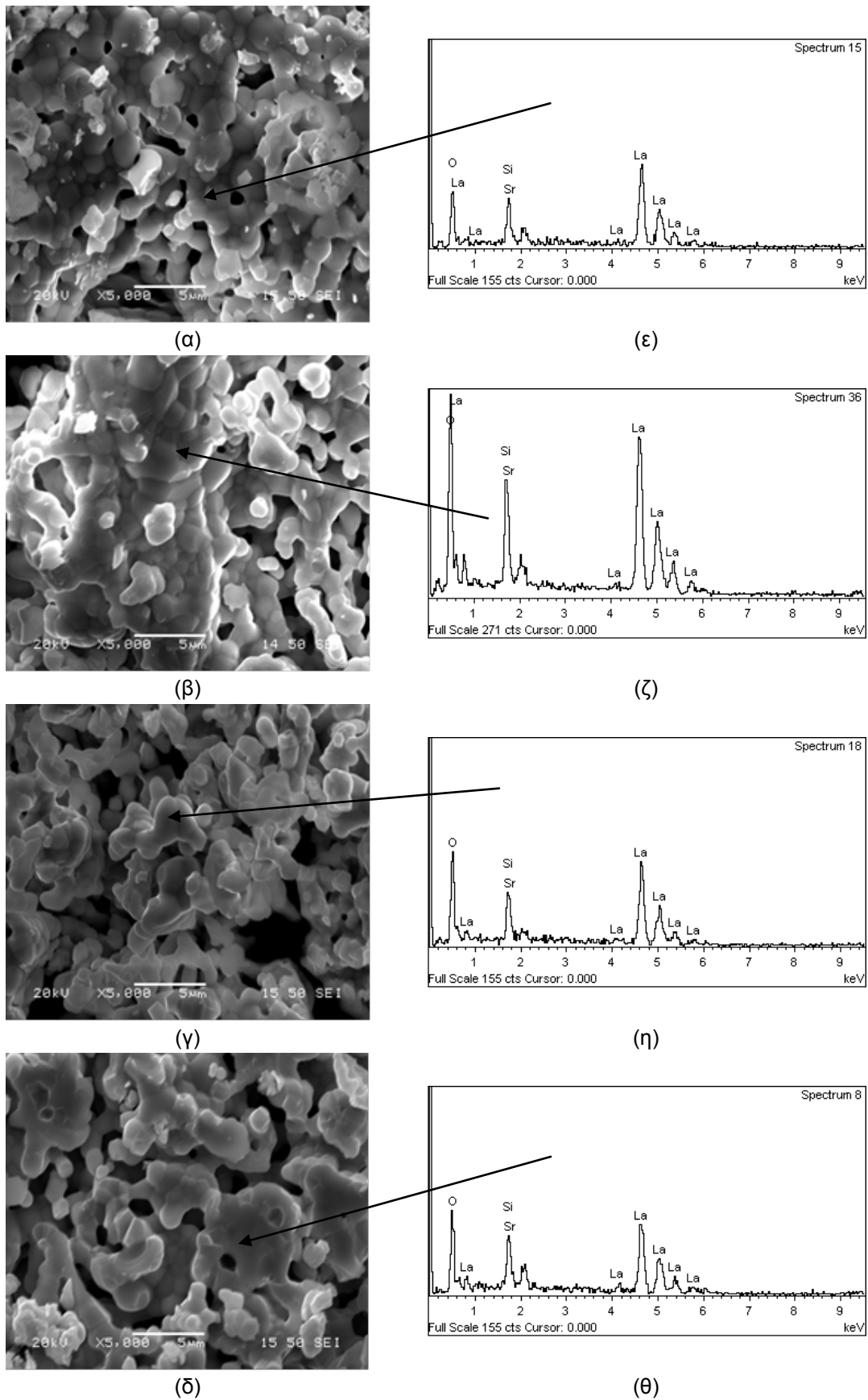
Όπως παρατηρείται οι κόκκοι του υλικού έχουν υποστεί εκτεταμένη πυροσυσσωμάτωση. Το υλικό παρουσιάζει καλή ομοιομορφία σε όλη του την έκταση. Λόγω του εκτεταμένου φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης είναι δύσκολο να γίνει μια αξιολογή εκτίμηση του μεγέθους των κόκκων του υλικού. Φαίνεται πως το μέγεθος των πυροσυσσωματωμένων κόκκων του υλικού είναι της τάξης του 1 μm , δείχνοντας ότι οι αρχικοί κόκκοι είχαν

μικρότερη διάμετρο (submicron) ενώ το σχήμα τους ήταν σφαιρικό. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDX έδωσαν λόγους La:Si \approx 9.83:6.

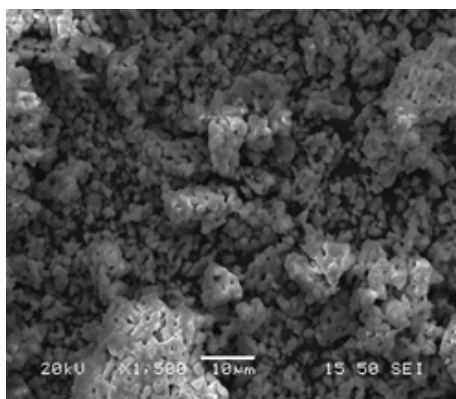
Στο Σχήμα IV.32 παρουσιάζονται διαδοχικά φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων με υποκατάσταση Sr (x) για την ένωση $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (α, ε), $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β, ζ), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (γ, η) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ, θ). Σε όλα τα δείγματα είναι εμφανές το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης το οποίο παρατηρείται με τον σχηματισμό λαιμών και αλυσίδων ανάμεσα στους κόκκους των υλικών. Το φαινόμενο αυτό δεν εμφανίζεται το ίδιο εκτενές σε σύγκριση με την μητρική ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Τα δείγματα διαθέτουν αρκετά καλή ομοιομορφία με το μέγεθος των πυροσυσσωματωμένων κόκκων να είναι της τάξης του 1 μm ενώ το σχήμα των κόκκων παραμένει σφαιρικό. Η στοιχειακή ανάλυση, σε διάφορα σημεία των υλικών, έδειξε πως υπάρχει στοιχειακή αναλογία La:Sr:Si:Al πολύ κοντά στην στοιχειομετρία των δειγμάτων.

Στα Σχήμα IV.33 και Σχήμα IV.34 δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM μαζί με φάσματα EDX για τα τελικά προϊόντα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) όπου πραγματοποιείται ταυτόχρονη υποκατάσταση Al. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα IV.33 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM και τα φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ (α, β και ε), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ, ζ) και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ, η), ενώ στο Σχήμα IV.34 δίνονται οι φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των δειγμάτων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (α, β και ε), $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ (γ, ζ) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ, η). Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες των δειγμάτων παρατηρείται καλή ομοιογένεια δομής για όλη την σειρά των ενώσεων με το μέγεθος των κόκκων να είναι παραπλήσιο αυτού της μητρικής ένωσης (1μm). Το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης είναι εμφανές αλλά όχι εκτεταμένο. Με προσθήκη Al στη δομή των ενώσεων φαίνεται να υπάρχει αλλαγή στο σχήμα των κόκκων των δειγμάτων, όπου από σφαιρικό μετατρέπεται σε πολυγωνικό. Τα φάσματα EDX έδωσαν εκ νέου στοιχειακούς λόγους La:Sr:Si:Al πολύ κοντά στις ονομαστικές στοιχειομετρίες.

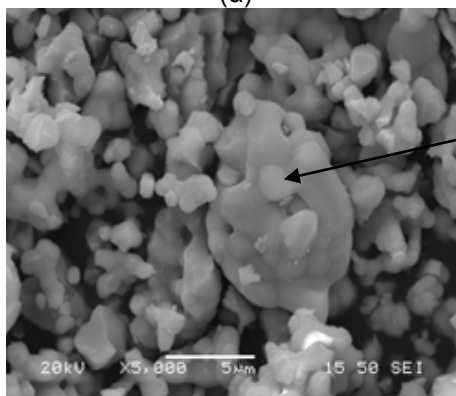
Από την ανάλυση SEM δεν κατέστη δυνατή η παρατήρηση δευτερευόντων φάσεων στα τελικά προϊόντα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$). Το γεγονός αυτό συμπληρώνει τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης όπου όλα τα δείγματα εκτός της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ παραλαμβάνονται είτε μονοφασικά είτε με ίχνη δευτερεύουσας φάσης.



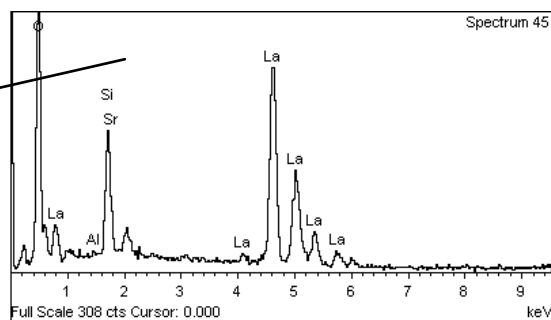
Σχήμα IV.32. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (α, ε), $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β, ζ), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (γ, η) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ, θ).



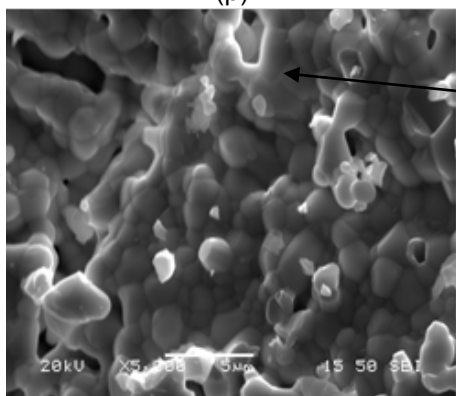
(α)



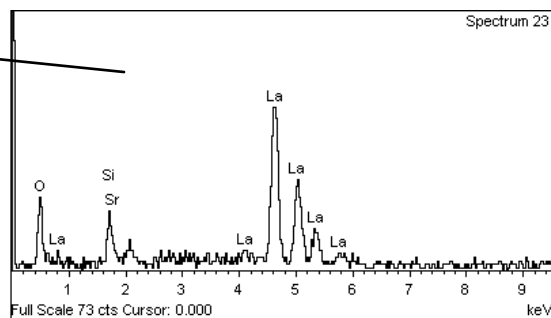
(β)



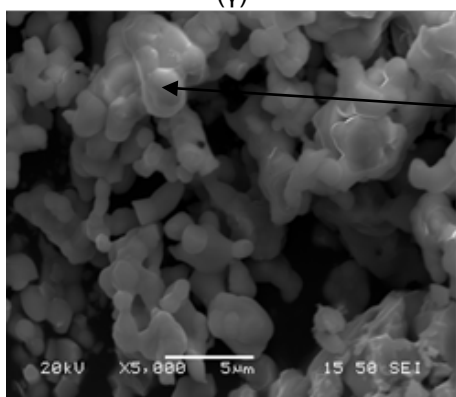
(ε)



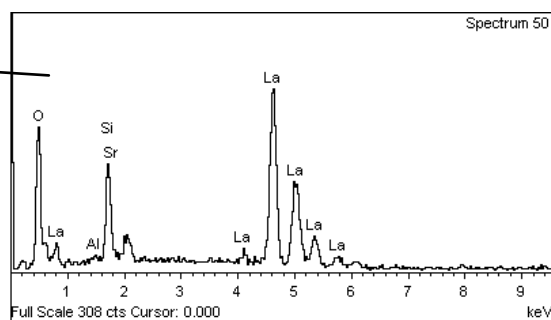
(γ)



(ζ)

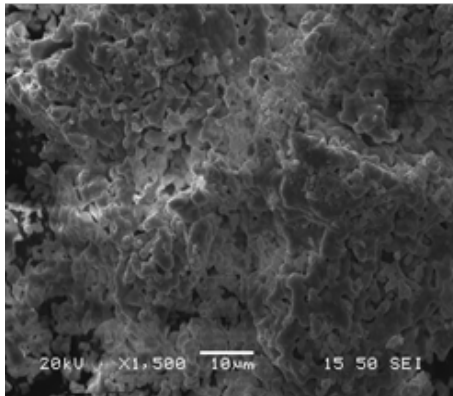


(δ)

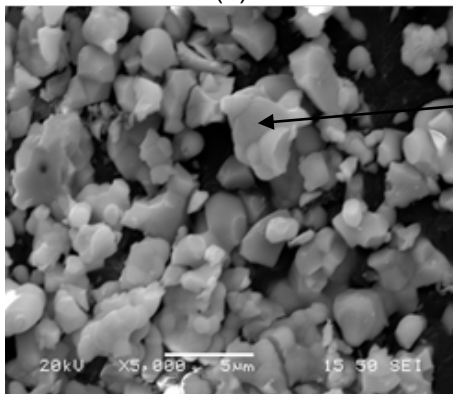


(η)

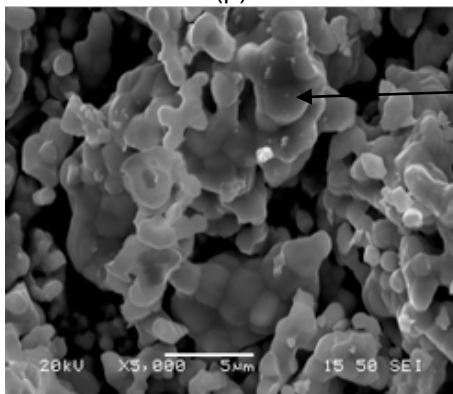
Σχήμα IV.33. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ (α, β και ε), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (γ, ζ) και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ, η).



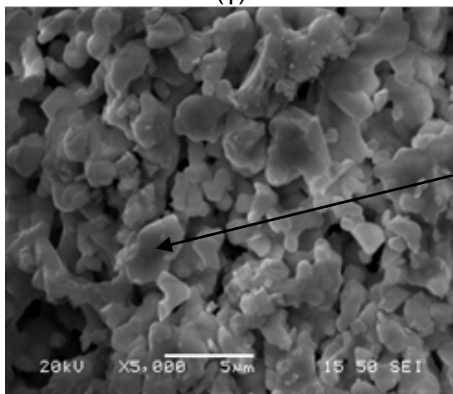
(α)



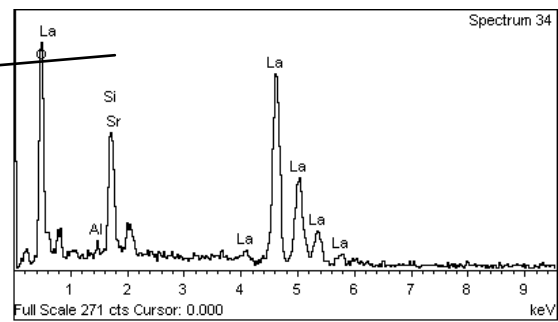
(β)



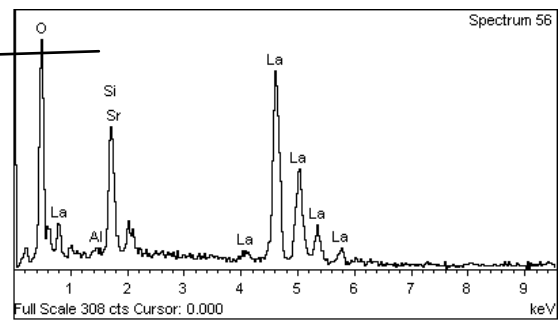
(γ)



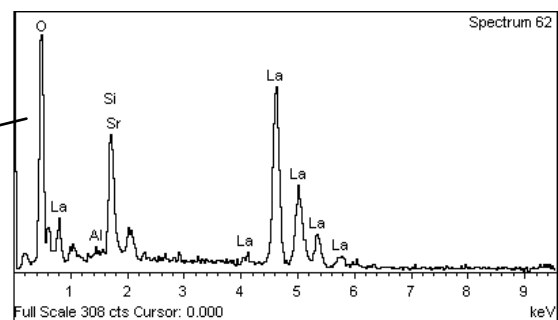
(δ)



(ε)



(ζ)



(η)

Σχήμα IV.34. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX των τελικών προϊόντων των δειγμάτων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (α, β και ε), $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ (γ, ζ) και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (δ, η).

Συνοψίζοντας:

- Η υποκατάσταση τόσο του La από Sr όσο και του Si από Al επηρεάζει το είδος των ενδιάμεσων προϊόντων καθώς και την καθαρότητα των τελικών προϊόντων.
- Η σύνθεση των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) μέσω πολυμερισμού των αρχικών διαλυμάτων οδήγησε στην παραλαβή καθαρών τελικών προϊόντων για τις ενώσεις $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.33}Si_6O_{26}$, $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ και $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ ύστερα από έψηση στους $1400^\circ C$ για 20 h. Οι υπόλοιπες ενώσεις παραλήφθηκαν με μικρά ποσοστά δευτερευόντων φάσεων La_2SiO_5 και $La_2Si_2O_7$. Συγκεκριμένα, η υποκατάσταση La από Sr ευνοεί το σχηματισμό της δευτερεύουσας φάσης $La_2Si_2O_7$ ενώ η υποκατάσταση του Si από Al ευνοεί τον σχηματισμό της δευτερεύουσας φάσης La_2SiO_5 . Σε όλες τις περιπτώσεις τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι οξοανθρακικές ενώσεις του La ($La_2O_2CO_3$), La_2O_3 και $La(OH)_3$. Η υποκατάσταση του Si από Al καθυστερεί την διάσπαση των ενδιάμεσων ενώσεων.
- Η ύπαρξη πλεονάζοντος οξυγόνου ή/και η παρουσία κενών θέσεων La οδηγεί σε παραμόρφωση της δομής γύρω από τα πυριτικά τετράεδρα. Αύξηση της προσθήκης Sr και Al έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση μέρους του πλεονάζοντος οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα με συνέπεια να ελαττώνεται η στρέβλωση – μετατόπιση των πυριτικών μονάδων.
- Η αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης Sr οδηγεί σε περιορισμό του βαθμού πυροσυσσωμάτωσης ενώ ταυτόχρονη υποκατάσταση του Si από Al επιδρά στη μορφολογία των κόκκων του υλικού, οι οποίοι μετατρέπονται από σφαιρικούς σε πολυγωνικούς.
- Είναι η πρώτη φορά που αναφέρεται η παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος για την ένωση $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ και $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$. Το γεγονός αυτό αυξάνει το εύρος στοιχειομετριών επιτυχούς σύνθεσης για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη.

IV.4. Βελτίωση των συνθηκών σύνθεσης

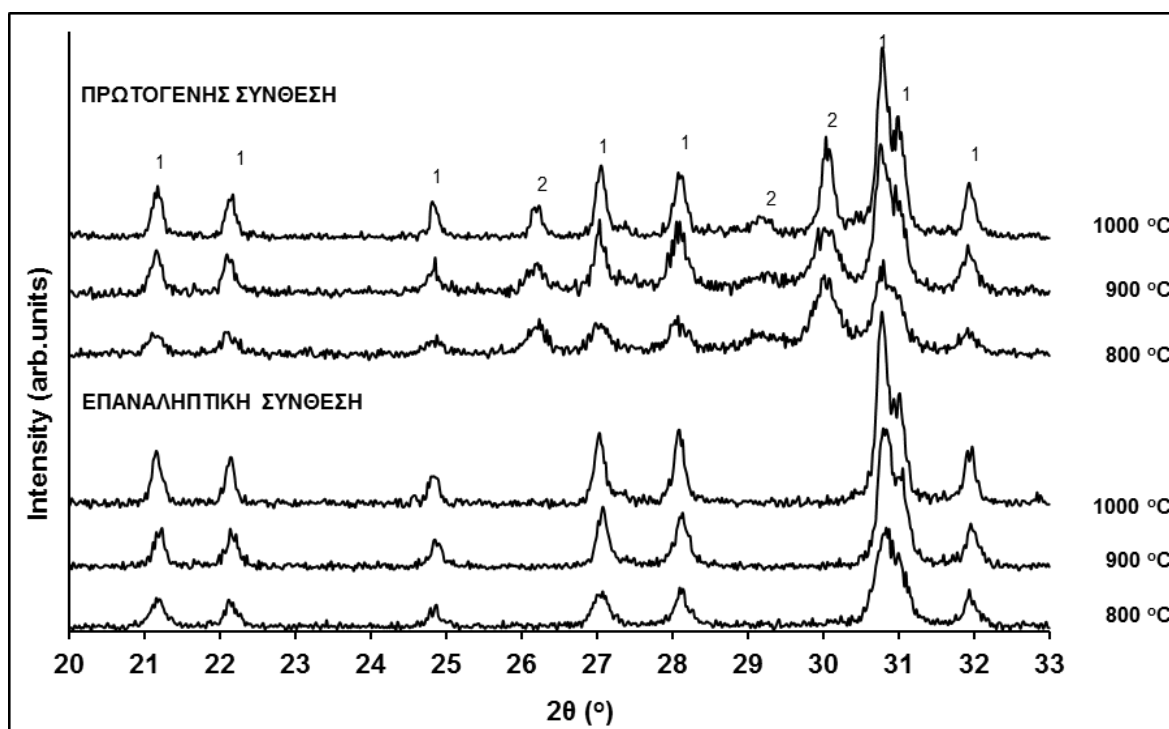
Σε μια προσπάθεια βελτίωσης των παραμέτρων της μεθόδου σύνθεσης ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία παραλαβής καθαρού τελικού προϊόντος των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές συνθέσεις για τα δείγματα $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$. Η επιλογή των συγκεκριμένων ενώσεων έγινε με γνώμονα το ποσοστό δευτερεύουσας φάσης που βρέθηκε στα τελικά προϊόντα ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h. Τα τελικά προϊόντα των $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό δευτερεύουσας φάσης με 12.3 και 7.5 % σε La_2SiO_5 , αντίστοιχα. Εκτός αυτών των ενώσεων, επαναληπτικές συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα με μονοφασικά τελικά προϊόντα ($\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$) ή τελικά προϊόντα με ίχνη δευτερεύουσας φάσης ($\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$) με σκοπό να εξαχθεί μία πλήρης εικόνα της επίδραση των τροποποιημένων παραμέτρων της σύνθεσης για ολόκληρη την σειρά των ενώσεων.

Στις επαναληπτικές συνθέσεις τροποποιήθηκαν η τιμή του μοριακού λόγου κιτρικό οξύ (CA) / μεταλλοκατιόντα (Me) καθώς και του λόγου H_2O / αρχικά αντιδρώντα. Το H_2O χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στα αρχικά διαλύματα των συνθέσεων. Συγκεκριμένα, η τιμή του λόγου CA / Me αυξήθηκε και πήρε την τιμή 3.3 σε σχέση με τις πρωτογενείς συνθέσεις που ο λόγος είχε την τιμή 2. Η συγκεκριμένη τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με την λογική να χρησιμοποιηθεί επιπλέον ποσότητα CA με αποτέλεσμα την επιτυχή συμπλοκοποίηση όλων των μεταλλοκατιόντων που περιέχονται στα αρχικά διαλύματα.

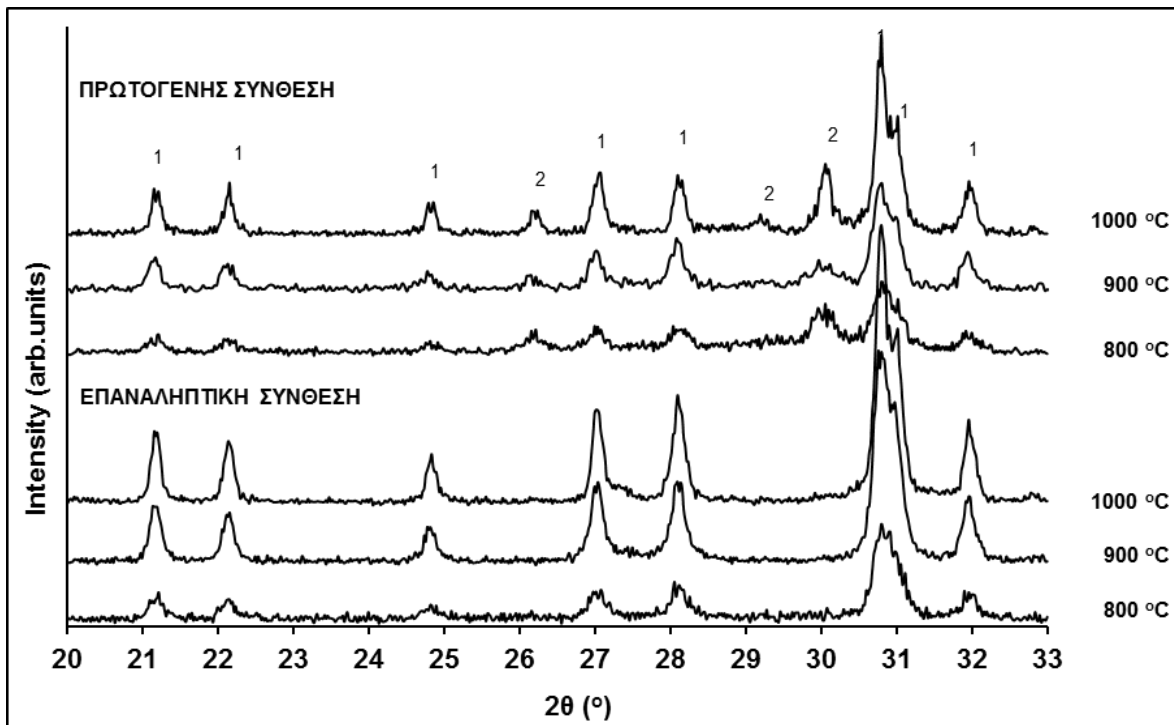
Όσον αφορά την ποσότητα του διαλύτη των αρχικών διαλυμάτων είναι γνωστό πως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην σύνθεση Pechini με σκοπό την παραλαβή μιας ομοιογενούς πολυμερικής ρητίνης. Η χρήση περίσσειας H_2O παρουσιάζει το σημαντικό μειονέκτημα πως κατά το στάδιο της συμπύκνωσης του διαλύματος όπου παράλληλα λαμβάνει μέρος η διαδικασία της πολυεστεροποίησης η εξάτμιση του διαλύτη καταστρέφει το ευαίσθητο πολυμερικό δίκτυο και οδηγεί στην παραλαβή πρόδρομων υλικών τα οποία είναι πιο ανομοιογενή με μικρότερο πορώδες. Οπότε υπάρχει ανάγκη να τυποποιηθεί η ποσότητα του για την παραλαβή μονοφασικών τελικών προϊόντων. Στις πρωτογενείς συνθέσεις η ποσότητα H_2O η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν της τάξης των 60 – 80 mL ανάλογα με τις ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή ίδιας ποσότητας τελικού προϊόντος. Στις επαναληπτικές συνθέσεις πραγματοποιήθηκε μείωση της ποσότητας του νερού στα αρχικά τους διαλύματα στα 40 mL. Έτσι ο μοριακός λόγος H_2O / αρχικά αντιδρώντα μειώθηκε από 0.21 – 0.28 σε 0.14.

Στα Σχήματα IV.35 - IV.39 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD όλων των επαναληπτικών συνθέσεων σε θερμοκρασίες έψησης από 800 έως 1000 °C για 3 h μαζί με τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα των πρωτογενών συνθέσεων. Τα ακτινογραφήματα XRD των υλικών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζονται ταυτόσημα για αυτό τον λόγο και δεν παρατίθενται.

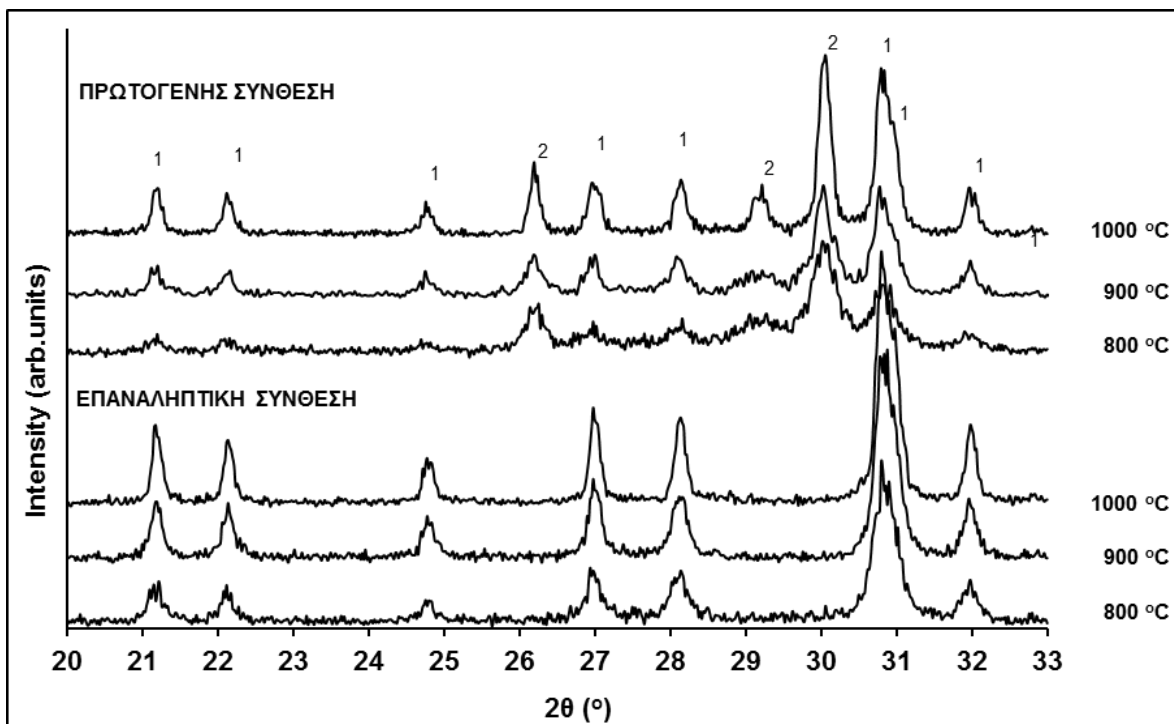
Είναι εμφανές από τα Σχήματα IV.35 - IV.39 πως η τροποποίηση των παραμέτρων της σύνθεσης είχε ευεργετικές συνέπειες στην παραλαβή βελτιωμένων τελικών προϊόντων. Σε όλα τα δείγματα των επαναληπτικών συνθέσεων η φάση του Απατίτη εμφανίζεται από την θερμοκρασία των 800°C πολύ καλά κρυσταλλωμένη. Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα των ενδιάμεσων προϊόντων για τις πρωτογενείς συνθέσεις παρουσιάζονται ως ημίμορφες κρυσταλλικές φάσεις όπου περιέχονται η φάση του Απατίτη και σε μεγάλο ποσοστό La_2O_3 . Αύξηση της θερμοκρασίας έψησης στους 900 και 1000°C των πρόδρομων υλικών των επαναληπτικών συνθέσεων οδηγεί στην παραλαβή μονοφασικών προϊόντων με αρκετά καλή κρυσταλλικότητα σε αντίθεση με τα αντίστοιχα προϊόντα των πρωτογενών συνθέσεων που παραλήφθηκαν με την ύπαρξη σημαντικών ποσών δευτερεύουσας φάσης La_2O_3 .



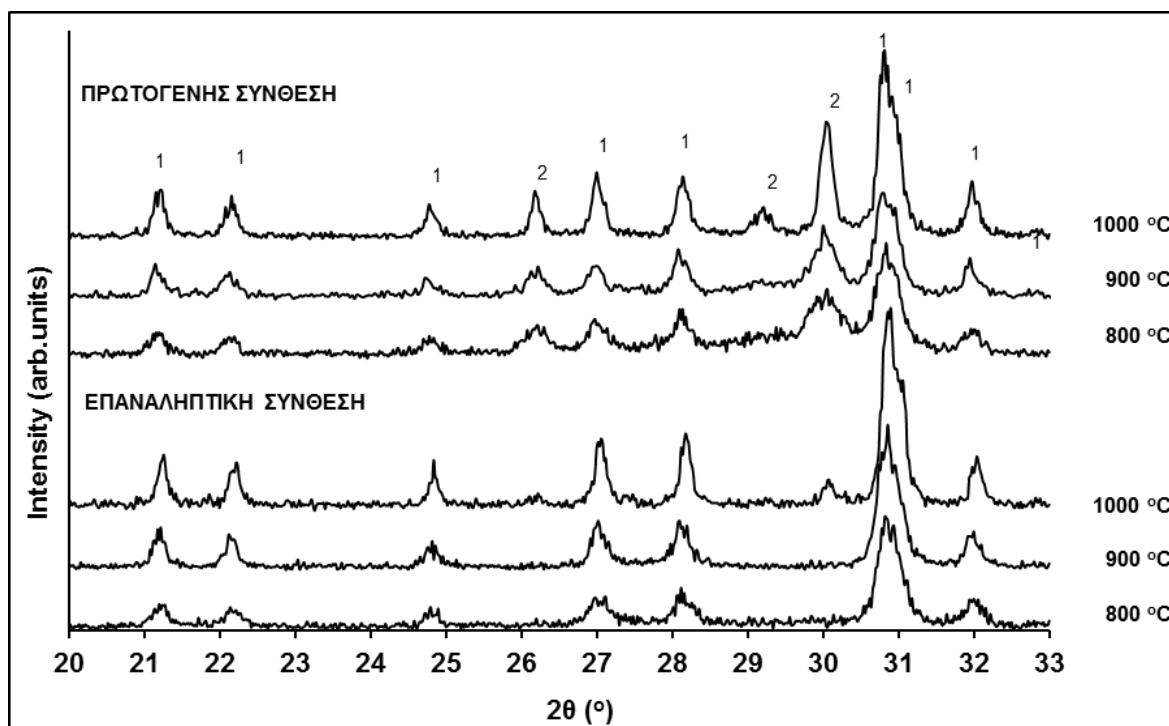
Σχήμα IV.35. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3



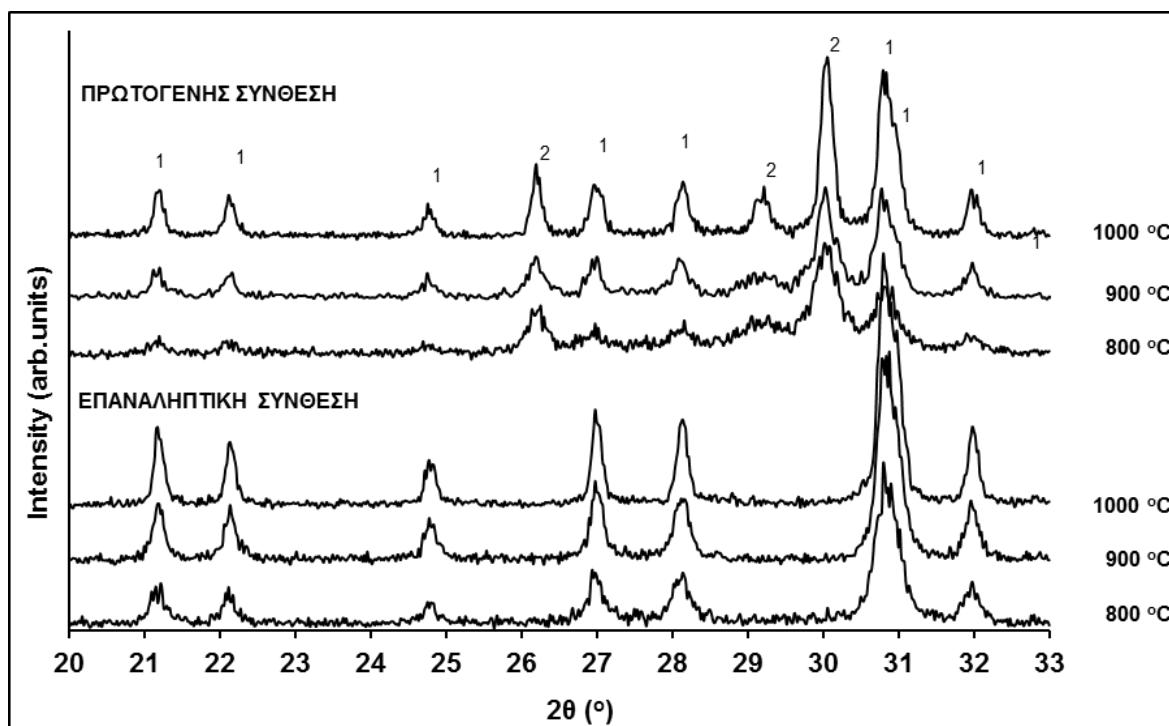
Σχήμα IV.36. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3



Σχήμα IV.37. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3



Σχήμα IV.38. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3



Σχήμα IV.39. Ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων έψησης του πρόδρομου υλικού της πρωτογενούς και επαναληπτικής σύνθεσης της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3

Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση της επαναληπτικής σύνθεσης της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ όπου το προϊόν των 1000 °C περιέχει εκτός της φάσης του

Απατίτη, La_2O_3 και ίχνη της ένωσης La_2SiO_5 . Και πάλι το προϊόν αυτό είναι καλύτερο σε σχέση με το προϊόν της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ της πρωτογενούς σύνθεσης που περιέχει μεγαλύτερο ποσό δευτερεύουσας φάσης.

Για πρώτη φορά στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται η παραλαβή μονοφασικών προϊόντων στους 800°C για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη μέσω της μεθόδου Pechini. Ανάλογες έρευνες των T. Kharlamova et al [55, 56] με την χρήση της ίδιας συνθετικής οδού οδήγησαν στην παραλαβή Απατίτη με ίχνη δευτερεύουσας φάσης (La_2O_3) στους 900°C . Για να παραληφθεί το τελικό προϊόν, το πρόδρομο υλικό είχε υποστεί διαδικασία ενεργοποίησης για 5 min σε μύλο άλεσης υψηλής ενέργειας πριν ψηθεί στους 900°C . Επίσης, είναι η πρώτη φορά που οι ενώσεις $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ παραλαμβάνονται καθαρές σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα των εργασιών των Tao και Irvine [15] που κατάφεραν να παραλάβουν καθαρή την φάση του Απατίτη ύστερα από έψηση στους 800°C / 6 h μέσω της τεχνικής sol – gel για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ και $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

Συνοψίζοντας:

- Στη σύνθεση Pechini, η αναλογία κιτρικού οξέος, αιθυλενογλυκόλης, μεταλλοκατιόντων και διαλύτη (H_2O) στο αρχικό διάλυμα επηρεάζει σημαντικά την παραλαβή των τελικών προϊόντων, γεγονός που υποδεικνύει την ευελιξία της συγκεκριμένης τεχνικής και τα μεγάλα περιθώρια αριστοποίησης της σύνθεσης.
- Η αύξηση του μοριακού λόγου κιτρικού οξέος / μεταλλοκατιόντα από 2 σε 3.3 και η μείωση του μοριακού λόγου H_2O / αντιδρώντα από 0.21 – 0.28 σε 0.14 οδήγησε στην παραλαβή μονοφασικών προϊόντων των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ ύστερα από έψηση στους 800°C για 3 h.
- Είναι η πρώτη φορά που οι ενώσεις $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ παραλαμβάνονται καθαρές σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία.

IV.5. Ανάλυση Κρυσταλλικής Δομής με τη μέθοδο Rietveld

Οι απατιτικές δομές πυριτικού Λανθανίου αποτελούν συστήματα ενώσεων τα οποία κρυσταλλώνονται σε εξαγωνική συμμετρία. Η λεπτομερής ανάλυση της δομής των ενώσεων αυτών μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη αποσαφήνιση του τρόπου λειτουργίας της ιοντικής αγωγιμότητας. Η επικρατέστερη μέχρι στιγμής θεωρία αναφέρει ότι πλεονάζοντα ιόντα οξυγόνου τοποθετούνται σε ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και μετακινούνται μέσω μιας ημιτονοειδούς-τύπου διαδρομής κατά την διεύθυνση των καναλιών οξυγόνου που διατρέχουν την δομή των ενώσεων. Για αυτόν το λόγο, πραγματοποιείται ανάλυση κατά Rietveld ώστε να εξακριβωθεί η πιθανότητα ύπαρξης αυτών των «έξτρα» θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+z}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) αλλά και να προσδιορισθεί η ακριβής τους θέση. Επίσης, γίνεται προσπάθεια να μελετηθεί η επίδραση του ποσοστού υποκατάστασης τόσο στην θέση του La (x) όσο και στην θέση του Si (y) στις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους και κατ'επέκταση στη δομή των ενώσεων αυτών. Για την ανάλυση κατά Rietveld χρησιμοποιήθηκαν τα τελικά προϊόντα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+z}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), ύστερα από έψηση στους 1400°C για 20 h. Για τα δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκε ποσοστό δευτερεύουσας φάσης, η ανάλυση ολοκληρώθηκε με την συμμετοχή αυτής της φάσης.

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκε με δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και την βοήθεια του προγράμματος Fullprof [163] ενώ τα αρχικά κρυσταλλικά μοντέλα των ενώσεων αναζητήθηκαν στην βάση δεδομένων ICSD μέσω του προγράμματος Findit [165, 166]. Όταν υπήρχε διαφορά στη στοιχειομετρία, η στοιχειομετρία του αρχικού κρυσταλλικού μοντέλου διορθώθηκε σύμφωνα με την ονομαστική στοιχειομετρία της υπό εξέταση ένωσης. Για την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld απαιτούνται πολύ ακριβή ακτινογραφήματα. Για το λόγο αυτό ελήφθησαν ακτινογραφήματα με βηματική σάρωση, βήμα $0.02^\circ/\text{s}$ και χρόνο βήματος 20 s. Η απεικόνιση των κρυσταλλικών δομών έγινε με την βοήθεια του προγράμματος Diamond 3.0 [164].

IV.5.1. Μεθοδολογία

Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες στην βιβλιογραφία, υπάρχουν τρεις πιθανές ομάδες συμμετρίας χώρου (Ο.Σ.Χ.) που έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς για αυτές τις ενώσεις, η P-3 (no. 147) [22], η $P6_3$ (no. 173) [21] και η $P6_3/m$ (no. 176) [93]. Στη συγκεκριμένη έρευνα πραγματοποιήθηκε δοκιμή και των τριών προαναφερθέντων Ο.Σ.Χ. Η επιλογή της κατάλληλης Ο.Σ.Χ. έγινε με κριτήριο την καλή προσαρμογή των πειραματικών με τα

θεωρητικά δεδομένα όπου οδηγεί σε μειωμένους συντελεστές συμφωνίας (R_p , R_{wp} , R_B , και χ^2). Επίσης, ρόλο έπαιξε η ρεαλιστικότητα των αποτελεσμάτων. Για τις δευτερεύουσες φάσεις $La_2Si_2O_7$ και La_2SiO_5 που παρατηρήθηκαν στα τελικά προϊόντα των ενώσεων $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) χρησιμοποιήθηκε ως Ο.Σ.Χ. η $P12_1/c1$ που ανήκει στη μονοκλινή συμμετρία με αριθμό καρτέλας ISCD 71807 και 109414, αντίστοιχα.

Αξίζει να αναφερθεί πως η ανάλυση δομής κατά Rietveld πραγματοποιήθηκε για όλη των σειρά των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), πλην της $La_{9.33}Si_6O_{26}$, η οποία περιέχει μεγαλύτερο ποσό κενών θέσεων La ($z = 0.50$). Όποτε στην συγκεκριμένη ενότητα δεν θα εξεταστεί η επίδραση που έχει η μεταβολή του ποσού των οπών La (z) στη δομή των ενώσεων. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα διαθέτουν $z = 0$.

Το πρώτο στάδιο της ανάλυσης πραγματοποιήθηκε στις μη ήλεκτρο-ουδέτερες στοιχειομετρίες των ενώσεων $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) όπου δεν λήφθηκε υπόψη το πλεονάζον οξυγόνο (δ), το οποίο καταλαμβάνει ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση της μητρικής ένωσης, η οποία διαθέτει ονομαστική στοιχειομετρία $La_{9.83}Si_6O_{26.745}$, ως μη ήλεκτρο-ουδέτερη στοιχειομετρία θεωρήθηκε η $La_{9.83}Si_6O_{26}$. Με αυτό τον τρόπο έγινε προσπάθεια να εξαχθεί ένα αρχικό μοντέλο πάνω στο οποίο θα βασιστεί η περαιτέρω ανάλυση. Στον Πίνακα IV.10 παρουσιάζονται οι μη ήλεκτρο-ουδέτερες στοιχειομετρίες όλων των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάλυση μαζί με τις ονομαστικές στοιχειομετρίες των δειγμάτων.

Η πορεία της ανάλυσης ήταν η ίδια για όλα τα δείγματα. Το μοντέλο προφίλ που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Pseudo Voight. Οι παράμετροι που εισήχθησαν στην ανάλυση ήταν οι εξής:

- ❖ Συντελεστής δομής (Structure factor)
- ❖ Παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας (unit cell parameters: a, b, c, α , β , γ)
- ❖ Παράμετροι πειραματικής μέτρησης (Instrumental parameters: zero shift, displacement)
- ❖ Παράμετροι background (πολυωνυμική εξίσωση 6 παραμέτρων)
- ❖ Παράμετροι προφίλ (Profile parameters: U, V, X, Eta_0, IG)
- ❖ Ατομικές κρυσταλλικές θέσεις (Atom positions x, y, z)
- ❖ Συντελεστές θερμικής δόνησης ατόμων (Thermal factors b)
- ❖ Συντελεστές κατάληψης κρυσταλλικών θέσεων (f_{occ})

Επειδή τα δεδομένα που προέρχονται από περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) δεν είναι αρκετά ευαίσθητα στον προσδιορισμό ελαφροβαρών στοιχείων όπως το οξυγόνο (O), οι συντελεστές κατάληψης των στοιχείων που συμμετέχουν στα πυριτικά τετράεδρα (SiO_4) δεν έλαβαν μέρος στην ανάλυση κατά Rietveld αλλά ορίστηκαν στην ονομαστική τους τιμή. Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων, η οποία θα περιλαμβάνει και τους συντελεστές κατάληψης των πυριτικών τετραέδρων (SiO_4), απαιτείται ανάλυση κατά Rietveld, η οποία θα βασίζεται σε δεδομένα περίθλασης νετρονίων (NPD) [21, 22, 184-186].

Πίνακας IV.10. Οι ονομαστικές και μη ήλεκτρο-ουδέτερες στοιχειομετρίες των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση κατά Rietveld.

Δείγμα	Ονομαστική Στοιχειομετρία	Μη Ηλεκτρο-ουδέτερη Στοιχειομετρία
$x, y = 0$	$\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26,745}$	$\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
$x = 0.15$ $y = 0$	$\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26,670}$	$\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
$x = 0.30$ $y = 0$	$\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26,590}$	$\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
$x = 0.45$ $y = 0$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_6\text{O}_{26,520}$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
$x = 0.50$ $y = 0$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26,495}$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26}$
$x, y = 0.15$	$\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26,595}$	$\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26}$
$x, y = 0.30$	$\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26,445}$	$\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26}$
$x = 0.45$ $y = 0.30$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26,370}$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26}$
$x = 0.45$ $y = 0.45$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26,295}$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26}$
$x = 0.45$ $y = 0.50$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26,270}$	$\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26}$
$x = 0.50$ $y = 0.30$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26,345}$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,7}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26}$
$x = 0.50$ $y = 0.45$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26,270}$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26}$
$x = 0.50$ $y = 0.50$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26,245}$	$\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26}$

Η προαναφερθείσα στρατηγική οδήγησε σε σταθερά αποτελέσματα με καλή προσαρμογή πειραματικού και θεωρητικού μοντέλου. Οι προκαταρκτικές στοιχειομετρίες που προέκυψαν από το πρώτο στάδιο της ανάλυσης παρουσιάζουν μια μικρή μείωση των ποσοστών κατάληψης του La, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην προσπάθεια διατήρησης της ήλεκτρο-ουδετερότητας των ενώσεων. Στην περίπτωση της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ πρόεκυψε η στοιχειομετρία $\text{La}_{9,74}\text{Si}_6\text{O}_{25,97}$.

Επίσης, σε αυτό το στάδιο της ανάλυσης έγινε προσπάθεια να εντοπιστούν οι θέσεις του πλέγματος που προτιμούν οι κενές θέσεις La καθώς και το ποσοστό υποκατάστασης Sr. Οι δύο πιθανές «κοιλότητες» είναι η θέση La (4f) με αριθμό ένταξης (A.E.) 9 και η La (6h) με A.E. 7. Στην βιβλιογραφία έχει μελετηθεί ευρέως το συγκεκριμένο ζήτημα, με τις περισσότερες των ερευνών να καταλήγουν στο συμπέρασμα πως τόσο οι οπές La όσο και το ποσό υποκατάστασης Sr προτιμούν την κατάληψη των θέσεων La (6h), οι οποίες εντοπίζονται μακριά από τα κανάλια οξυγόνου της δομής, αφήνοντας τις θέσεις La (4f) πλήρως υποκατεστημένες. Στη συγκεκριμένη διατριβή, αρχικά, εξετάστηκε η θέση των οπών La στη δομή της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ όπου δεν υπάρχει ταυτόχρονη υποκατάσταση. Εν συνεχεία, τα αποτελέσματα της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθούν δείγματα με υποκατάσταση Sr στην θέση του La. Πραγματοποιήθηκε δοκιμή όλων των πιθανών συνδυασμών τόσο για τις κενές θέσεις La όσο και για το ποσοστό υποκατάστασης Sr. Η επιλογή του καλύτερου συνδυασμού έγινε με γνώμονα την καλή σύγκλιση θεωρητικού και πειραματικού μοντέλου όπου οδηγεί σε μειωμένους συντελεστές συμφωνίας.

Το επόμενο στάδιο της ανάλυσης περιελάμβανε την προσπάθεια να προβλεφθεί η ύπαρξη ενδιάμεσης θέσης του πλέγματος η οποία φιλοξενεί την περίσσεια οξυγόνου των ενώσεων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, δύο μοντέλα έχουν προταθεί για την ύπαρξη αυτών των «έξτρα» θέσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το πρώτο μοντέλο υποστηρίζει ότι μία κοιλότητα κοντά στο κέντρο των (0,0,z) καναλιών της δομής, ανάμεσα στα O4, μπορεί να φιλοξενήσει την περίσσεια οξυγόνου [22]. Το δεύτερο προτείνει την κατάληψη μια ενδιάμεσης θέσης του πλέγματος κοντά στην περιφέρεια των αγωγίμων καναλιών οξυγόνου, δίπλα στα πυριτικά τετράεδρα [17, 20, 21, 93, 98, 187]. Στη συγκεκριμένη ανάλυση έγινε δοκιμή και των δύο μοντέλων. Ακολουθώντας το πρώτο μοντέλο έγινε προσπάθεια να τοποθετηθεί η περίσσεια οξυγόνου, αρχικά στη θέση (0,0,0.375) και ύστερα στην (0,0,0.5), οι οποίες έχουν προταθεί από τον J.E.H. Sansom et al [22]. Στη συνέχεια, έγινε δοκιμή κατάληψης της θέσης (0.0045,0.2223,0.6309), η οποία έχει προταθεί για την ένωση $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ ύστερα από μελέτες υπολογιστικών προσομοιώσεων (atomistic simulation studies) [98]. Σε κάθε περίπτωση, η τιμή του συντελεστή κατάληψης της θέσης του πλεονάζοντος οξυγόνου (O5) ορίστηκε έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρο-ουδετερότητα της ένωσης.

IV.5.2. Αποτελέσματα Ανάλυσης κατά Rietveld

Οι προκαταρκτικές αναλύσεις κατά Rietveld έδειξαν πως η ομάδα συμμετρίας χώρου $P6_3/m$ (ICSD: 162281), η οποία διαθέτει την υψηλότερη συμμετρία, δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα με μειωμένους συντελεστές συμφωνίας (R_p , R_{wp} , R_B , και χ^2). Επίσης, η

υιοθέτηση των άλλων δύο Ο.Σ.Χ. (P6₃ και P-3) χαμηλότερης συμμετρίας οδήγησε σε εξωπραγματικές τιμές για τα μήκη των δεσμών Si – O. Έτσι, κατά την ανάλυση Rietveld εφαρμόστηκε η Ο.Σ.Χ. P6₃/m για όλη την σειρά των ενώσεων La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0 ≤ x, y ≤ 0.5). Όσον αφορά την μελέτη που σχετίζεται με τις θέσεις τις οποίες προτιμούν οι οπές La καθώς και το ποσοστό υποκατάστασης Sr, ύστερα από δοκιμή όλων των πιθανών συνδυασμών, βρέθηκε ότι τοποθετούνται στις θέσεις La (4f) αφήνοντας τις θέσεις La (6h), που γειτνιάζουν με τα κανάλια οξυγόνου της δομής, πλήρως υποκατεστημένες. Η παρατήρηση αυτή είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [185, 188-190].

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας κατά την ανάλυση Rietveld έγινε διερεύνηση της ενδιάμεσης θέση του κρυσταλλικού πλέγματος, στην οποία τοποθετείται το πλεονάζον οξυγόνο της δομής. Εφαρμόζοντας το μοντέλο των J.E.H. Sansom et al [22] έγινε δοκιμή των θέσεων (0,0,0.375) και (0,0,0.5), οι οποίες τοποθετούνται στο κέντρο των αγωγίμων καναλιών, με την ανάλυση να μην επιτυγχάνει σύγκλιση του μοντέλου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση με το πλεονάζον οξυγόνο να καταλαμβάνει μία θέση στην περιφέρεια των καναλιών οξυγόνου της απατιτικής δομής (0.0045,0.2223,0.6309) [98]. Αυτό το μονοπάτι οδήγησε την ανάλυση σε σταθερά αποτελέσματα με μειωμένους συντελεστές συμφωνίας (R_p, R_{wp}, R_B, και χ²). Γίνεται κατανοητό ότι για όλο το εύρος των ενώσεων La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0 ≤ x, y ≤ 0.5) παρατηρείται καλύτερη σύγκλιση θεωρητικού - πειραματικού μοντέλου όταν γίνεται προσθήκη ενδιάμεσων θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η θέση του «έξτρα» οξυγόνου, όντως, τοποθετείται στην περιφέρεια των αγωγίμων καναλιών επιβεβαιώνοντας τη θεωρία που έχει αναπτυχθεί στη βιβλιογραφία [17, 20, 21, 96, 98, 187]. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της μητρικής ένωσης La_{9.83}Si₆O_{26+δ}, η θέση του πλεονάζοντος οξυγόνου βρέθηκε στην (0.02(3),0.188(17),0.69(2)) με συντελεστή κατάληψης 0.052(9) και τελική στοιχειομετρία La_{9.74}Si₆O_{26.59}, η όποια είναι ανάλογη της ονομαστικής. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν για ολόκληρη την σειρά των ενώσεων La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+δ} (0 ≤ x, y ≤ 0.5).

Οι τελικές και οι προκαταρκτικές στοιχειομετρίες των δειγμάτων επισημαίνονται στον Πίνακα IV.11 Ο όρος τελική στοιχειομετρία υποδηλώνει την στοιχειομετρία του δείγματος, η οποία προκύπτει ύστερα από την ολοκλήρωση της ανάλυσης κατά Rietveld. Ως προκαταρκτική στοιχειομετρία ονομάζεται η στοιχειομετρία που προκύπτει για το προς εξέταση δείγμα πριν την εισαγωγή της ποσότητας του πλεονάζοντος οξυγόνου στην ανάλυση δομής κατά Rietveld. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα δείγματα La_{9.38}Sr_{0.45}Si₆O_{26+δ} και La_{9.33}Sr_{0.50}Si₆O_{26+δ} περιέχουν παραπλήσιο ποσό οξυγόνου με την ένωση La_{9.68}Sr_{0.30}O_{26+δ} ενώ αναμενόταν μία σταδιακή μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου

με προσθήκη Sr στη δομή των ενώσεων. Σημαντικό ρόλο στο παραπάνω φαινόμενο φαίνεται ότι έχει η παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας La στα τελικά προϊόντα των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Επίσης, για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) παρατηρείται μία υποστοιχειομετρία La στα δείγματα με $y=0.45$ και $y=0.50$ που έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου της δομής σε σχέση με την ένωση $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$. Το ίδιο ισχύει για το δείγμα με $y=0.45$ των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) το οποίο παρουσιάζει ελλειμματική κατάληψη στην θέση του La.

Πίνακας IV.11. Προκαταρκτικές και τελικές στοιχειομετρίες όλων των δειγμάτων

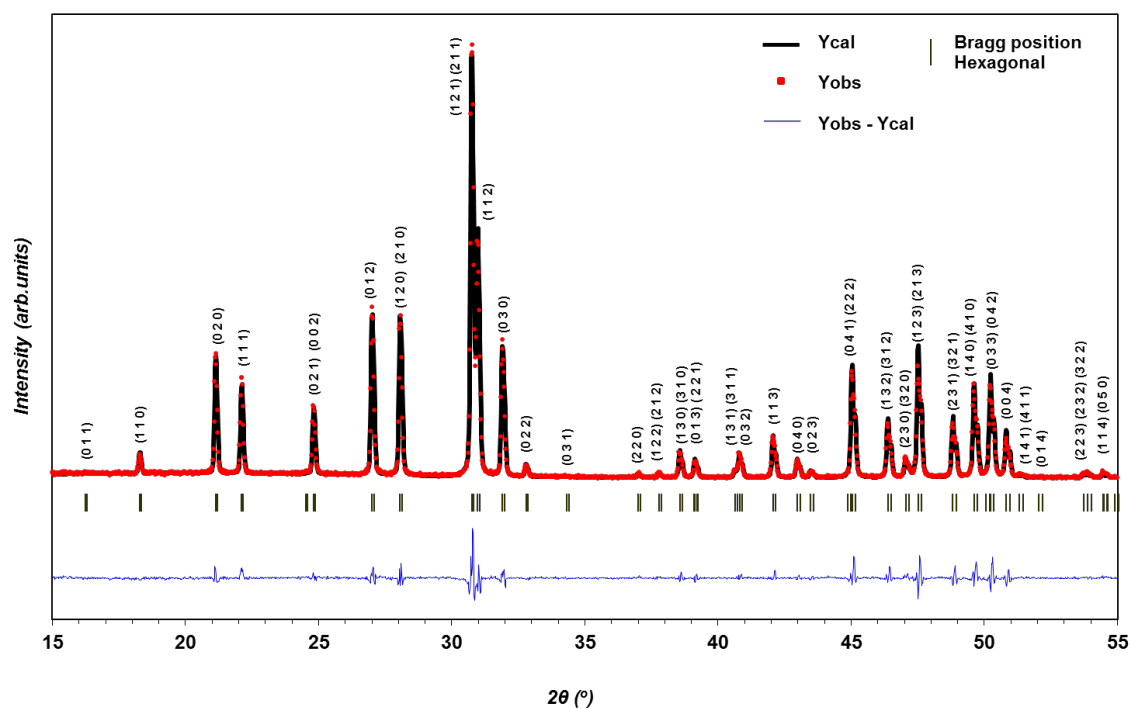
Δείγμα	Προκαταρκτική Στοιχειομετρία	Τελική Στοιχειομετρία
$x, y = 0$	$\text{La}_{9.74}\text{Si}_6\text{O}_{25.97}$	$\text{La}_{9.74}\text{Si}_6\text{O}_{26.59}$
$x = 0.15$ $y = 0$	$\text{La}_{9.58}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{25.98}$	$\text{La}_{9.58}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26.53}$
$x = 0.30$ $y = 0$	$\text{La}_{9.43}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{25.95}$	$\text{La}_{9.43}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26.46}$
$x = 0.45$ $y = 0$	$\text{La}_{9.34}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.34}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26.46}$
$x = 0.50$ $y = 0$	$\text{La}_{9.29}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{25.96}$	$\text{La}_{9.29}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.44}$
$x, y = 0.15$	$\text{La}_{9.61}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{25.96}$	$\text{La}_{9.61}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26.48}$
$x, y = 0.30$	$\text{La}_{9.47}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.47}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26.35}$
$x = 0.45$ $y = 0.30$	$\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.34}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26.38}$
$x = 0.45$ $y = 0.45$	$\text{La}_{9.32}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{25.99}$	$\text{La}_{9.32}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26.18}$
$x = 0.45$ $y = 0.50$	$\text{La}_{9.32}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.32}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26.18}$
$x = 0.50$ $y = 0.30$	$\text{La}_{9.28}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{25.99}$	$\text{La}_{9.28}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.7}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{25.28}$
$x = 0.50$ $y = 0.45$	$\text{La}_{9.27}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{25.96}$	$\text{La}_{9.27}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26.17}$
$x = 0.50$ $y = 0.50$	$\text{La}_{9.28}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26}$	$\text{La}_{9.28}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26.18}$

Οι προαναφερθείσες μεταβολές της περισσειας οξυγόνου στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) αποτελούν σημαντικό παράγοντα της διάχυση των ιόντων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και κατ' επέκταση στις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας. Έτσι μία μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου της δομής θα οδηγούσε στην ελάττωση των φορέων διάχυσης με αποτέλεσμα μία ταυτόχρονη μείωση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας.

Στο Σχήμα IV.40 δίνονται, ενδεικτικά, τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, με το πειραματικό (Y_{obs}) και το υπολογιζόμενο (Y_{cal}) ακτινογράφημα καθώς και την διαφορά τους ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$), στα οποία παρατηρείται η ικανοποιητική συμφωνία

μεταξύ των ακτινογραφημάτων. Αντίστοιχα διαγράμματα για όλη την σειρά των ενώσεων πυριπικού Λανθανίου με δομή Απατίτη και τύπο $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) παρατίθενται στο Παράρτημα VI.4.

Επιπρόσθετα, στους Πίνακες IV.12 και IV.13 παρουσιάζονται, συγκεντρωτικά, οι παράμετροι δομής (διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας, ατομικές κρυσταλλικές θέσεις και συντελεστές κατάληψης), η ποσοτική ανάλυση της δευτερεύουσας φάσης καθώς και οι συντελεστές συμφωνίας (R_p , R_{wp} , R_B , και χ^2) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) και $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.50$), αντίστοιχα. Εκτός των παραπάνω τιμών, στους Πίνακες IV.12 και IV.13 αναφέρονται η υπολογιζόμενη πυκνότητα (D_{cal}) καθώς και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ($D_{Scherrer}$) όπως αυτό προσδιορίστηκε από την εξίσωση Scherrer.



Σχήμα IV.40. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.

Οι τιμές στις παρενθέσεις προσδιορίζουν τις τυπικές αποκλίσεις ενώ στην περίπτωση των συντελεστών συμφωνίας οι τιμές των παρενθέσεων αντικατοπτρίζουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων όπου δεν συμπεριλήφθηκε έξτρα θέση για το πλεονάζον οξυγόνο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι εμφανές ότι η ύπαρξη μη πλεγματικού οξυγόνου στην περιφέρεια των αγωγίμων καναλιών της δομής οδηγεί την ανάλυση σε μειωμένους συντελεστές συμφωνίας.

Πίνακας IV.12. Κρυσταλλικές παράμετροι των $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$).

Δείγμα	x = 0	x = 0.15	x = 0.30	x = 0.45	x = 0.50
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας – Υπολογιζόμενη Πυκνότητα (D_{cal}) – Μέγεθος Κρυσταλλιτών (D_{Scherrer})					
a,b (Å)	9.72351(9)	9.71802(11)	9.71923(9)	9.71654(14)	9.71650(9)
c (Å)	7.18602(11)	7.18785(13)	7.19565(11)	7.19917(17)	7.20227(11)
V (Å ³)	588.389(12)	587.875(14)	588.660(12)	588.622(19)	588.870(12)
D_{cal} (g/cm ³)	5.480	5.465	5.437	5.402	5.412
D_{Scherrer} (nm)	88.44	87.08	85.45	77.98	81.29
Ατομικές Θέσεις - Συντελεστές Κατάληψης					
La(1)/Sr(1), 4f (1/3 2/3 z)					
z	0.0006(6)	0.0004(13)	0.0021(10)	0.0019(12)	0.0009(7)
Occ. Fac.	0.3145(13)/-	0.3013(17)/0.012(3)	0.2878(13)/0.025(2)	0.2803(18)/0.037(3)	0.2759(12)/0.0416(18)
La(2), 6h (x y 1/4)					
x	0.0119(3)	0.0104(4)	0.0103(3)	0.0113(4)	0.0112(3)
y	0.2421(2)	0.2427(2)	0.24267(19)	0.2423(3)	0.24249(18)
Occ. Fac.	0.497(2)	0.497(2)	0.498(2)	0.498(3)	0.498(2)
Si(1)/Al(1), 6h (x y 1/4) Occ. Fac.= 0.5					
x	0.4007(11)	0.4029(14)	0.4028(12)	0.4025(14)	0.4019(10)
y	0.3704(12)	0.3676(16)	0.3666(12)	0.3705(17)	0.3688(11)
O(1), 6h (x y 1/4), Occ. Fac.= 0.5					
x	0.3286(19)	0.336(2)	0.3340(18)	0.330(3)	0.3308(17)
y	0.4836(15)	0.483(2)	0.4841(15)	0.483(2)	0.4841(14)
O(2), 6h (x y 1/4), Occ. Fac.= 0.5					
x	0.5914(16)	0.5913(18)	0.5921(15)	0.591(2)	0.5915(14)
y	0.4744(15)	0.4744(19)	0.4732(15)	0.473(2)	0.4734(14)
O(3), 12i (x y z), Occ. Fac.= 1					
x	0.3398(11)	0.3405(13)	0.3397(10)	0.3401(15)	0.3402(10)
y	0.2581(11)	0.2566(14)	0.2559(11)	0.2567(16)	0.2569(10)
z	0.0746(15)	0.0777(18)	0.0774(14)	0.076(2)	0.0747(13)
O(4), 2a (0 0 1/4)					
Occ. Fac.	0.164(5)	0.165(6)	0.162(5)	0.167(7)	0.163(5)
O(5), 12i (x y z)					
x	0.02(3)	0.04(4)	0.06(3)	0.09(4)	0.05(3)
y	0.188(17)	0.22(3)	0.21(2)	0.23(5)	0.19(2)
z	0.69(2)	0.68(3)	0.67(3)	0.71(9)	0.67(3)
Occ. Fac.	0.052(9)	0.046(9)	0.043(6)	0.044(12)	0.040(8)
Ποσοπική Ανάλυση Δευτερεύουσας Φάσης					
	-	2.33% $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	2.39% $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-	-
Συντελεστές Συμφωνίας					
R_p (%)	12.5 (12.8)	11.2 (11.6)	12.0 (12.5)	17.6 (17.8)	10.2 (10.4)
R_{wp} (%)	14.1 (14.3)	12.9 (13.2)	14.3 (14.7)	19.0 (19.1)	13.1 (13.2)
R_B (%)	2.79 (3.32)	2.19 (2.75)	2.28 (3.24)	2.53 (3.28)	2.38 (2.68)
χ^2	2.76 (2.98)	2.41 (2.53)	2.57 (2.72)	1.53 (1.55)	3.03 (3.08)

Πίνακας IV.13. Κρυσταλλικές παράμετροι των $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{Al}_y\text{O}_{26+y}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.50$).

Δείγμα	x = 0.45 y = 0.30	x = 0.45 y = 0.45	x = 0.45 y = 0.50	x = 0.50 y = 0.30	x = 0.50 y = 0.45	x = 0.50 y = 0.50	x = 0.15 y = 0.15	x = 0.30 y = 0.30
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας – Υπολογιζόμενη Πυκνότητα (D_{cal}) – Μέγεθος Κρυσταλλιτών ($D_{Scherrer}$)								
<i>a, b</i> (Å)	9.71562(12)	9.71536(14)	9.71393(12)	9.71393(13)	9.71787(9)	9.71964(13)	9.72032(12)	9.71733(13)
<i>c</i> (Å)	7.20543(14)	7.20365(17)	7.20162(14)	7.20314(16)	7.21239(12)	7.20917(17)	7.19448(15)	7.19953(15)
<i>V</i> (Å ³)	589.021(15)	588.845(15)	588.506(15)	588.630(12)	589.864(13)	589.815(18)	588.695(23)	588.746(14)
D_{cal} (g/cm ³)	5.415	5.442	5.404	5.418	5.387	5.383	5.455	5.429
$D_{Scherrer}$ (nm)	81.16	71.01	85.99	76.77	71.65	79.52	79.33	84.94
Ατομικές Θέσεις - Συντελεστές Κατάληψης								
La(1)/Sr(1), 4f (1/3 2/3 z)								
<i>z</i>	-0.0004(11)	0.0000(11)	-0.0006(12)	0.0000(8)	-0.0007(7)	0.0004(13)	0.0000(14)	-0.0012
<i>Occ. Fac.</i>	0.2804(16)/ 0.037(2)	0.2785(16)/ 0.037(2)	0.2795(17)/ 0.037(3)	0.2739(11)/ 0.0416(17)	0.2761(12)/ 0.0416(18)	0.2786(19)/ 0.042(3)	0.303(2)/ 0.012(3)	0.2923(13)/ 0.025(2)
La(2), 6h (x y 1/4)								
<i>x</i>	0.0116(3)	0.0121(4)	0.0120(4)	0.0121(3)	0.0115(3)	0.0114(4)	0.0112(5)	0.0120(7)
<i>y</i>	0.2422(2)	0.2422(3)	0.2420(3)	0.24209(18)	0.24232(17)	0.2425(3)	0.2425(3)	0.2421(4)
<i>Occ. Fac.</i>	0.502	0.496(3)	0.497(3)	0.499(2)	0.4969(19)	0.494(3)	0.498(4)	0.497(3)
Si(1)/Al(1), 6h (x y 1/4)								
<i>x</i>	0.4021(12)	0.4018(13)	0.4007(14)	0.4013(10)	0.4029(9)	0.4033(14)	0.4018(18)	0.4000(17)
<i>y</i>	0.3704(14)	0.3699(15)	0.3700(16)	0.3695(12)	0.3696(10)	0.3708(18)	0.3700(19)	0.3692(15)
<i>Occ. Fac.</i>	0.475/ 0.025	0.4625/ 0.0375	0.4583/ 0.0417	0.475/ 0.025	0.4625/ 0.0375	0.4583/ 0.0417	0.4875/ 0.0125	0.475/ 0.025
O(1), 6h (x y 1/4), Occ. Fac.= 0.5								
<i>x</i>	0.329(2)	0.327(2)	0.326(2)	0.3269(16)	0.3281(16)	0.333(2)	0.333(3)	0.328(4)
<i>y</i>	0.4845(17)	0.4858(18)	0.4839(19)	0.4848(14)	0.4849(14)	0.483(2)	0.487(3)	0.484(2)
O(2), 6h (x y 1/4), Occ. Fac.= 0.5								
<i>x</i>	0.591(2)	0.5928(18)	0.591(2)	0.5926(14)	0.5908(14)	0.588(2)	0.590(3)	0.5899(12)
<i>y</i>	0.4697(19)	0.4699(19)	0.471(2)	0.4729(14)	0.4704(14)	0.473(2)	0.473(2)	0.473(2)
O(3), 12i (x y z), Occ. Fac.= 1								
<i>x</i>	0.3402(13)	0.3392(14)	0.3420(15)	0.3409(10)	0.3398(10)	0.3401(14)	0.3399(18)	0.3402(16)
<i>y</i>	0.2575(13)	0.2578(14)	0.2592(15)	0.25718(10)	0.2577(10)	0.2592(15)	0.2593(18)	0.2601(12)
<i>z</i>	0.0735(17)	0.0751(18)	0.0750(19)	0.0740(14)	0.07458(13)	0.0746(19)	0.073(2)	0.0714(15)
O(4), 2a (0 0 1/4)								
<i>Occ. Fac.</i>	0.166(4)	0.166(6)	0.167(5)	0.166(5)	0.164(5)	0.167(7)	0.163(9)	0.166(8)
O(5), 12i (x y z)								
<i>x</i>	0.01(10)	0.01(13)	0.03(11)	0.02(9)	0.01(7)	-0.01(5)	0.01(5)	0.01(6)
<i>y</i>	0.24(3)	0.20(9)	0.16(7)	0.23(4)	0.16(4)	0.23(4)	0.18(3)	0.23(5)
<i>z</i>	0.70(6)	0.66(9)	0.63(8)	0.62(9)	0.61(5)	0.73(7)	0.65(4)	0.63(3)
<i>Occ. Fac.</i>	0.032(8)	0.015(2)	0.015(4)	0.024(4)	0.017(3)	0.023(4)	0.043(11)	0.028(11)
Ποσοτική Ανάλυση Δευτερεύουσας Φάσης								
	-	7.47%	6.07%	-	2.26%	4.40%	2.07%	12.98%
		La ₂ SiO ₅	La ₂ SiO ₅		La ₂ SiO ₅	La ₂ SiO ₅	La ₂ Si ₂ O ₇	La ₂ SiO ₅
Συντελεστές Συμφωνίας								
R_p (%)	15.9 (16.0)	14.0 (14.7)	18.2 (18.7)	10.6 (10.7)	10.6 (11.1)	20.6 (21.5)	10.8 (10.9)	15.3 (15.9)
R_{wp} (%)	16.1 (16.1)	16.8 (17.8)	17.6 (18.1)	13.3 (13.4)	12.3 (13.1)	18.0 (18.5)	13.2 (13.6)	15.5 (16.1)
R_B (%)	2.90 (3.31)	2.28 (2.66)	2.40 (2.27)	2.49 (2.74)	1.99 (2.20)	3.43 (3.99)	2.20 (2.77)	2.22 (2.26)
χ^2	1.69 (1.92)	1.29 (1.44)	1.52 (1.61)	2.85 (2.90)	1.98 (2.21)	1.60 (1.67)	2.52 (2.64)	1.70 (1.70)

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες IV.12 και IV.13, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) παρουσιάζει μια μειωτική τάση με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης τόσο στην θέση του La όσο και σε αυτήν του Si, υποδηλώνοντας ότι η αυξανόμενη προσθήκη Sr (x) και Al (y) στην δομή των ενώσεων οδηγεί σε δείγματα τα οποία υπόκεινται σε μη εκτεταμένο φαινόμενο πυροσυσσωμάτωσης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε άμεση συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη των τελικών προϊόντων των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) όπως αυτά παρουσιάζονται στην παράγραφο IV.3.3.

Επιπροσθέτως, είναι φανερό ότι οι θέσεις του O4 δεν είναι πλήρως κατειλημμένες για όλες τις ενώσεις. Από τον Πίνακα IV.12 παρατηρείται ότι η μητρική ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ καθώς και οι ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x) εκτός των $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ παρουσιάζουν ελλειμματικούς συντελεστές κατάληψης για το O4 με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου στο κέντρο του αγωγίμου καναλιού. Οι ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) εμφανίζουν σχεδόν πλήρως κατειλημμένες θέσεις O4. Οι κενές αυτές θέσεις που δημιουργούνται μπορεί να λειτουργούν ως ενεργά σημεία της αγωγίμης διαδρομής που ακολουθούν τα ιόντα οξυγόνου κατά την διάχυση τους στο μόριο της ένωσης. Τα συγκεκριμένα ενεργά κέντρα μπορεί να έχουν θετική επίδραση στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) [191].

Στα δείγματα $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ εκτός από την φάση του Απατίτη ανιχνεύτηκαν ως δευτερεύουσες κρυσταλλικές φάσεις, οι $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ και La_2SiO_5 . Οι φάσεις αυτές εισήχθησαν στην ανάλυση Rietveld ώστε μέσω της ποσοτικής ανάλυσης να εκτιμηθεί το ποσοστό τους στη δομή των ενώσεων. Στον Πίνακα IV.14 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης των δευτερευόντων φάσεων μέσω ανάλυσης Rietveld και λόγου $A_\delta / A_\pi + A_\delta$. Συγκεκριμένα, δίνονται τα ποσοστά των δευτερευόντων φάσεων όπως αυτά υπολογίσθηκαν μέσω της ανάλυσης Rietveld και του λόγου $A_\delta / A_\pi + A_\delta$ μαζί με το μέτρο της απόκλισης ανάμεσα στις δύο μεθόδους υπολογισμού.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ποσοστά των δευτερευόντων φάσεων που υπολογίσθηκαν μέσω της ανάλυσης Rietveld βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του λόγου $A_\delta / A_\pi + A_\delta$. Συμπερασματικά, ο λόγος $A_\delta / A_\pi + A_\delta$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του ποσού παρεμβολής από δευτερεύουσες φάσεις, δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα.



Πίνακας IV.14. Σύγκριση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης δευτερευόντων φάσεων μέσω ανάλυσης Rietveld και λόγου $A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$.

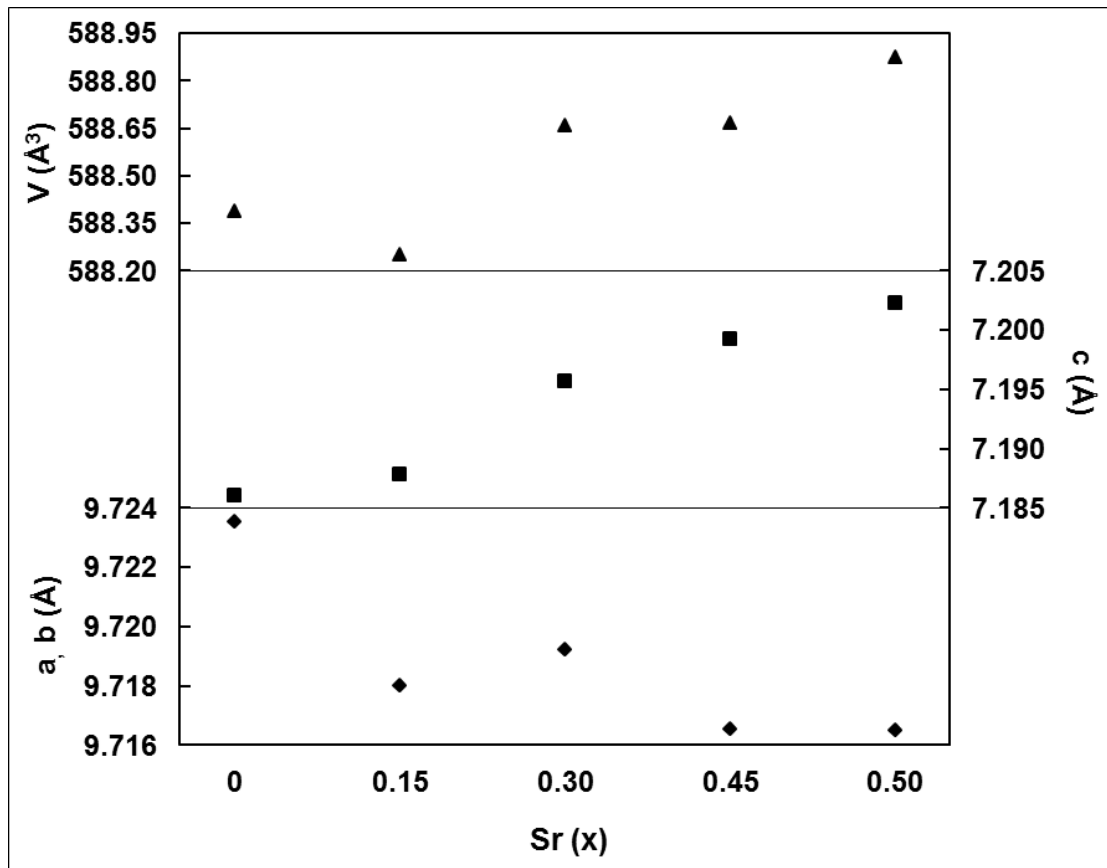
Δείγμα	Ανάλυση Rietveld (%)	$A_{\delta} / A_{\pi} + A_{\delta}$ (%)	Απόκλιση (%)
$x = 0.15$ $y = 0$	2.3	2.3	0
$x = 0.30$ $y = 0$	2.4	2.4	0
$x, y = 0.15$	2.1	1.9	0.2
$x, y = 0.30$	13.0	12.3	0.7
$x, y = 0.45$	7.5	7.5	0
$x = 0.45$ $y = 0.50$	6.1	6.3	0.2
$x = 0.50$ $y = 0.45$	2.3	2.5	0.2
$x, y = 0.50$	4.4	4.1	0.3

IV.5.3. Επίδραση της στοιχειομετρίας στα κρυσταλλογραφικά μεγέθη

Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον ιοντικό χαρακτήρα των ενώσεων $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) καθώς μία μεταβολή των διαστάσεων της μπορεί να έχει επίδραση στον μηχανισμό διάχυσης των ιόντων οξυγόνου. Έτσι, γίνεται προσπάθεια να εξετασθούν οι πιθανές μεταβολές στις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας κατά την προσθήκη υποκαταστάσεων τόσο στην θέση του La όσο και στην θέση του Si.

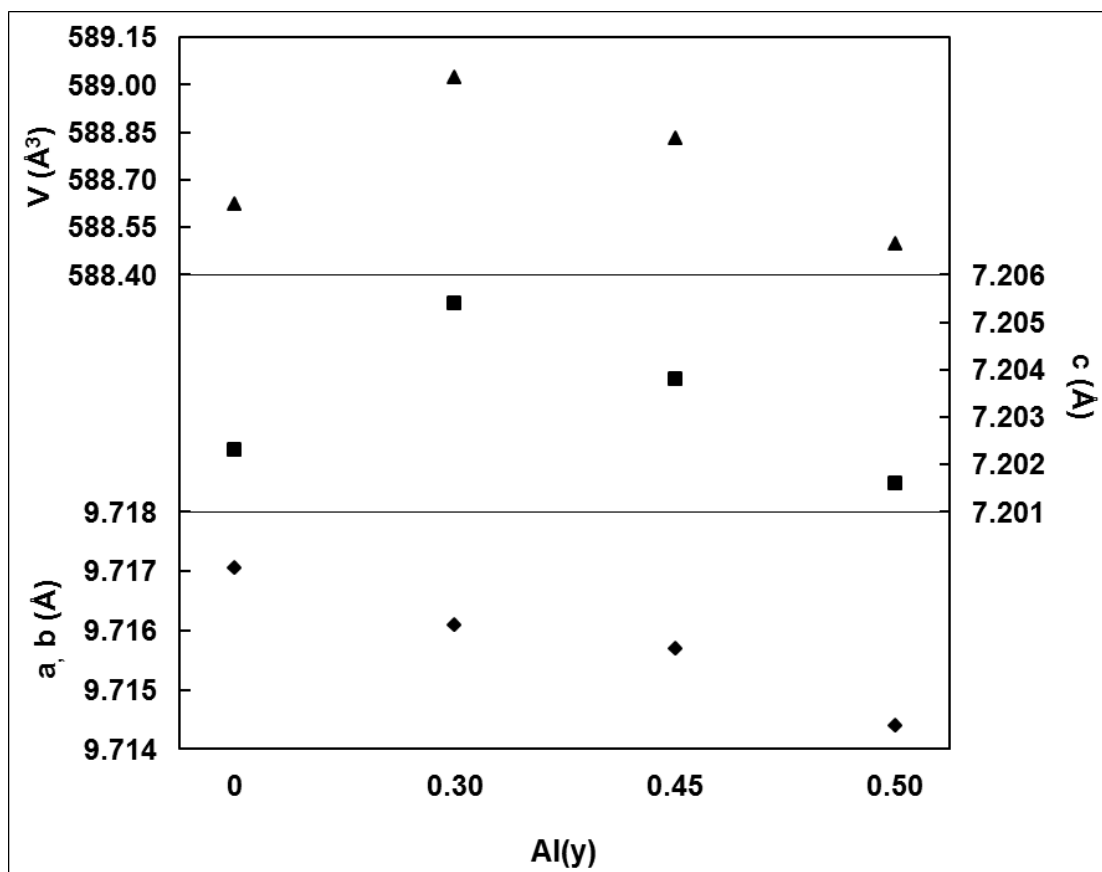
Στα Σχήματα IV.41 - IV.44 παρουσιάζονται οι διαστάσεις (a, b και c) και ο όγκος (V) της μοναδιαίας κυψελίδας με αύξηση του ποσοστού Sr (x) και Al (y) στη δομή των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα IV.41 απεικονίζονται οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας για τις ενώσεις $La_{9.83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), στα Σχήματα IV.42 και IV.43 για τις ενώσεις $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ και $La_{9.33}Sr_{0.50}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$), αντίστοιχα ενώ στο Σχήμα IV.44 παρουσιάζονται οι ενώσεις με ίδιο ποσοστό υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al $La_{9.83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$). Τα διαγράμματα προέκυψαν από τις τιμές των Πινάκων IV.12 και IV.13.





Σχήμα IV.41. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

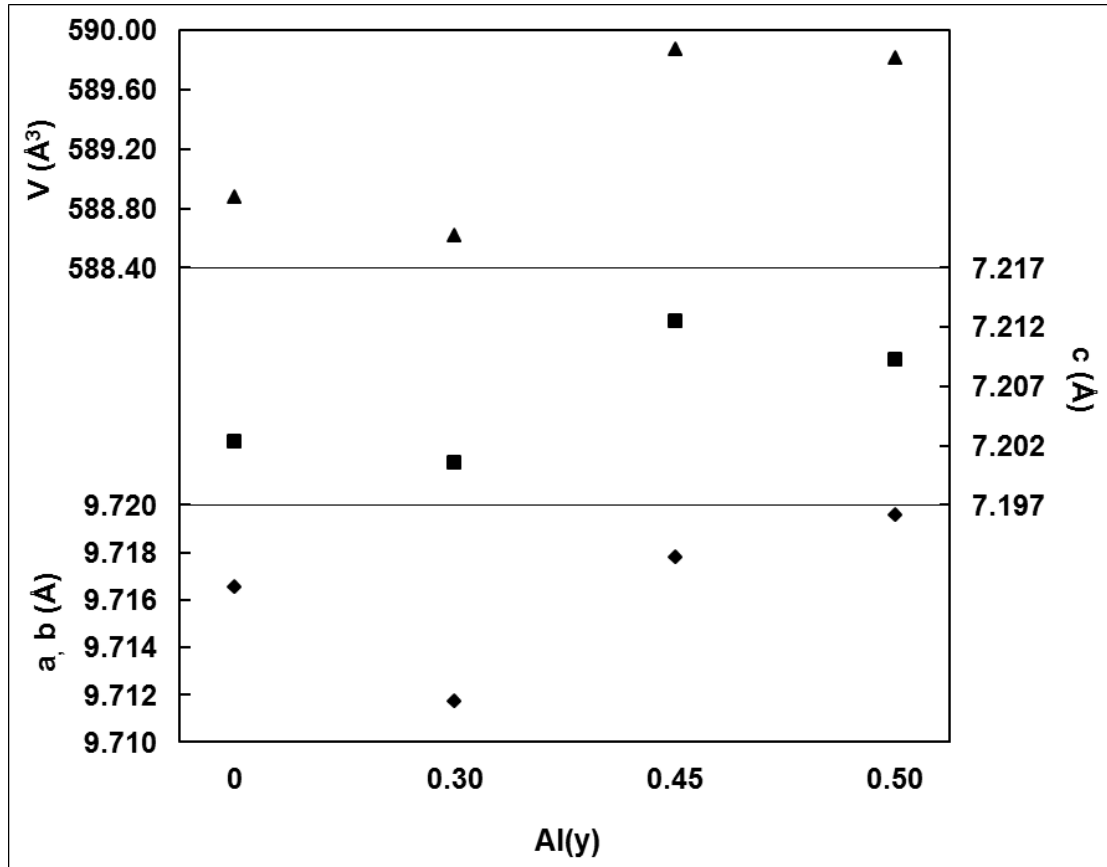
Είναι εμφανές ότι η προσθήκη τόσο Sr (x) όσο και Al (y) στην δομή των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου οδηγεί κατά κύριο λόγο σε μια μικρή αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο αφού οι ιοντικές ακτίνες των υποκαταστατών Sr^{2+} και Al^{3+} είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των ιόντων La^{3+} και Si^{4+} . Συγκεκριμένα, τα La (4f) με Α.Ε. 9 και ιοντική ακτίνα 1.216 Å υποκαθίστανται από ιόντα Sr με ακτίνα 1.310 Å ενώ τα ιόντα Si που βρίσκονται σε τετραεδρική διάταξη και διαθέτουν ακτίνα 0.26 Å υποκαθίστανται από ιόντα Al με ακτίνα 0.39 Å. Βέβαια, η αυξανόμενη προσθήκη υποκαταστατών τόσο στην θέση του La όσο και σε αυτήν του Si έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή απομάκρυνση οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα του Απατίτη για να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα των ενώσεων. Το γεγονός αυτό μπορεί να παρουσιάζει ανταγωνιστική δράση σε σχέση με την προσθήκη Sr και Al στο μέγεθος της κυψελίδας.



Σχήμα IV.42. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

Συγκεκριμένα, για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), παρατηρείται μια αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας με σταδιακή προσθήκη Sr, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα IV.41. Η αύξηση αυτή φαίνεται πως οφείλεται στην διαστολή της διάστασης c καθώς οι διαστάσεις a και b συνεχώς συρρικνώνονται.

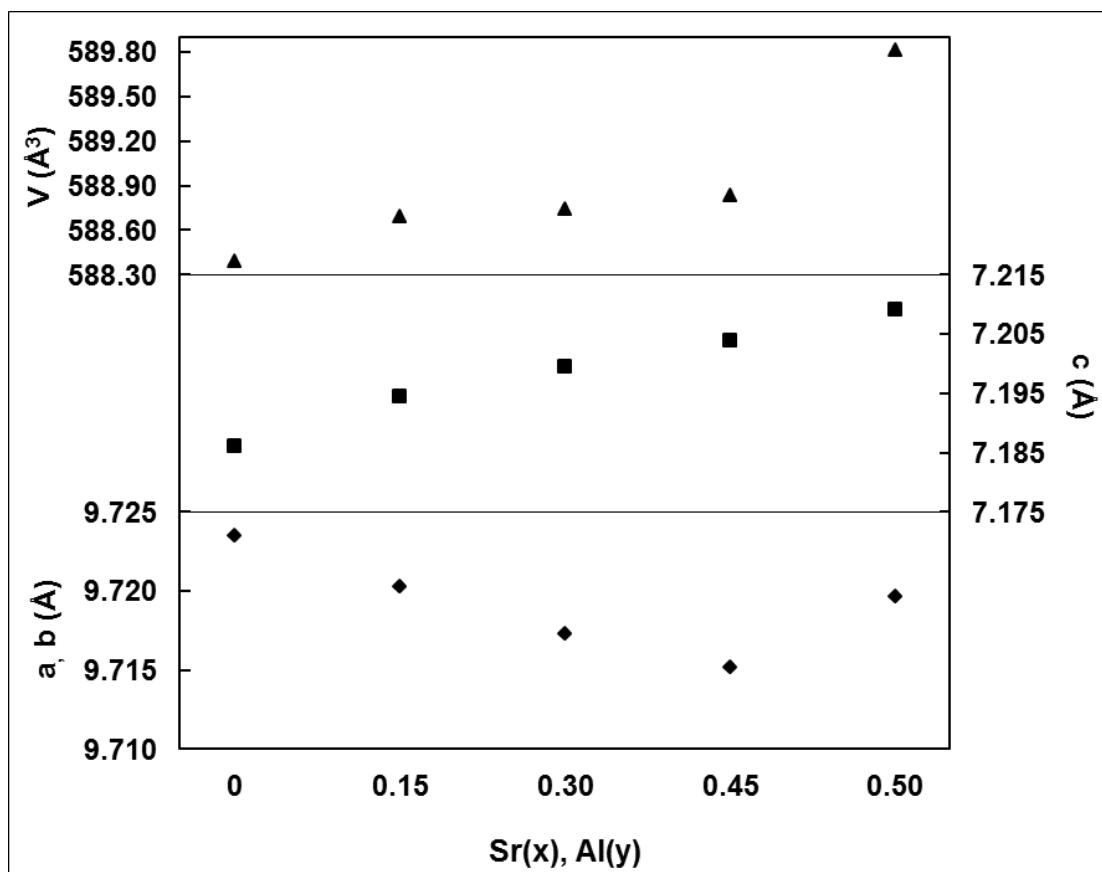
Όσον αφορά τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) αρχικά υπάρχει μια αύξηση της μοναδιαίας κυψελίδας για το δείγμα της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε σχέση με την $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ αλλά περαιτέρω προσθήκη Al (y) οδηγεί σε ελάττωση του όγκου για τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ (Σχήμα IV.42). Φαίνεται πως και στην περίπτωση αυτή η πορεία της διάστασης c είναι υπεύθυνη για την διόγκωση ή την συρρίκνωση της μοναδιαίας κυψελίδας. Η ελάττωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας για τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μικρότερου ποσού La στο μόριο των ενώσεων αυτών σε σχέση με την $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ όπως φαίνεται από τις τελικές στοιχειομετρίες στον Πίνακα IV.11, οι οποίες προέκυψαν ύστερα από την ανάλυση κατά Rietveld. Επίσης, τα δύο αυτά δείγματα περιέχουν αρκετά χαμηλότερο ποσοστό κατάληψης της θέσης O5 (0.015) σε σχέση με το δείγμα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (0.032) το οποίο συμβάλει περαιτέρω στην συρρίκνωση της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα IV.43. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

Οι ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) δεν ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες ενώσεις με σταθερό ποσοστό Sr ($x = 0.45$) αφού με αύξηση του ποσοστού Al παρατηρείται μία διόγκωση τόσο της a και b διάστασης όσο και της c διάστασης με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Τέλος οι ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15-0.50$) έχουν παραπλήσια συμπεριφορά με τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) όπου παρατηρείται διόγκωση της μοναδιαίας κυψελίδας λόγω της c διάστασης και σταδιακή συρρίκνωση των a και b διαστάσεων.

Φαίνεται πως η αυξανόμενη προσθήκη τόσο Sr (x) όσο και Al (y) στη δομή των ενώσεων οδηγεί κατά κύριο λόγο σε μοναδιαίες κυψελίδες η οποίες εμφανίζουν μία συρρίκνωση κατά το επίπεδο a, b και μία διόγκωση κατά την κατεύθυνση c της δομής. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιδρά στο μέγεθος των καναλιών οξυγόνου, O_4 , της δομής των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) με αποτέλεσμα αυτά να παρουσιάζονται πιο στενά κατά το επίπεδο a, b αλλά και πιο επιμήκη κατά την διεύθυνση c. Έτσι, σε υλικά που περιέχουν αυξημένα ποσοστά Sr και Al, η διάχυση των ιόντων οξυγόνου δυσχεραίνεται καθώς αυτά θα πρέπει να διανύσουν μεγαλύτερη απόσταση μέσα στην μοναδιαία κυψελίδα (δieleύθυνση c), σε κανάλια τα οποία εμφανίζονται πιο στενά (επίπεδο a, b).



Σχήμα IV.44. Παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15-0.50$).

Στους Πίνακες IV.15 και IV.16 δίνονται επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) και τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.50$), αντίστοιχα, ενώ στα Σχήματα IV.45 - IV.48 παρουσιάζονται διαγραμματικά οι μεταβολές που λαμβάνουν μέρος στα μέσα μήκη των δεσμών La1 - O, La2 - O και Si - O. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα IV.45 απεικονίζονται τα μέσα μήκη δεσμών των πολυέδρων La1, La2 και Si για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), στα Σχήματα IV.46 και IV.47 για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$), αντίστοιχα ενώ στο Σχήμα IV.48 παρουσιάζονται οι ενώσεις με ίδιο ποσοστό υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al, $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15-0.50$).

Από τον Πίνακα IV.15 φαίνεται πως η υποκατάσταση με μικρά ποσά Sr ($x=0.15-0.5$) στη θέση του La των ενώσεων φαίνεται να μην έχει σημαντική επίδραση στα μέσα μήκη των δεσμών La1 - O, La2 - O και Si - O. Η παρατήρηση αυτή είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα του Yoshioka [192], ο οποίος έδειξε ότι η προσθήκη υποκαταστάτη στην θέση του La (x) καθώς και η μεταβολή του ποσοστού των κενών θέσεων La (z) δεν οδηγούν σε αξιοσημείωτη μεταβολή στους δεσμούς των πυριτικών ενώσεων Λανθανίου με δομή Απατίτη.

Πίνακας IV.15. Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) μαζί με τις μέσες τιμές τους για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Δείγμα	x = 0	x = 0.15	x = 0.30	x = 0.45	x = 0.50
La1 - O1 x 3	2.510(12)	2.540(17)	2.518(14)	2.514(14)	2.514(13)
La1 - O2 x 3	2.581(11)	2.580(14)	2.578(11)	2.582(15)	2.578(10)
La1 - O3 x 3	2.933(11)	2.925(13)	2.933(10)	2.928(18)	2.925(10)
<La1 - O>	2.675	2.682	2.676	2.674	2.672
La2 - O1	2.787(13)	2.842(15)	2.832(13)	2.80(2)	2.804(12)
La2 - O2	2.494(19)	2.48(2)	2.484(18)	2.50(2)	2.491(17)
La2 - O3 x 2	2.482(11)	2.507(13)	2.505(10)	2.497(14)	2.489(9)
La2 - O3 x 2	2.611(9)	2.578(11)	2.574(9)	2.591(13)	2.597(9)
La2 - O4	2.298(2)	2.310(3)	2.310(2)	2.301(3)	2.304(2)
<La2 - O>	2.538	2.543	2.541	2.540	2.539
Si - O1	1.57(2)	1.55(3)	1.59(2)	1.57(3)	1.58(2)
Si - O2	1.608(16)	1.590(18)	1.598(16)	1.588(20)	1.598(14)
Si - O3 x 2	1.576(12)	1.553(15)	1.554(11)	1.578(16)	1.576(10)
<Si - O>	1.583	1.562	1.574	1.579	1.583
O3 - O4	3.242(8)	3.233(10)	3.228(8)	3.235(12)	3.240(8)

Η μόνη διαφοροποίηση στους δεσμούς παρατηρείται στην ένωση $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, η οποία εμφανίζει την μικρότερη τιμή όγκου για την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$). Φαίνεται πως αυτή η ανεξήγητη ελάττωση όγκου προκαλεί συρρίκνωση στους δεσμούς των πυριτικών τετραέδρων (SiO_4) οδηγώντας σε μία αντίστοιχη διόγκωση τα πολυέδρα La1 – O και La2 – O. Από τον Πίνακα IV.15 είναι φανερό ότι για την ένωση $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ παρατηρείται μία μείωση στους δεσμούς Si – O1 και Si – O3 σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτή η μείωση στους δεσμούς Si – O έχει αντίκτυπο στους δεσμούς του La1 και La2 με τα O1 και O3 προκαλώντας την διόγκωση τους.

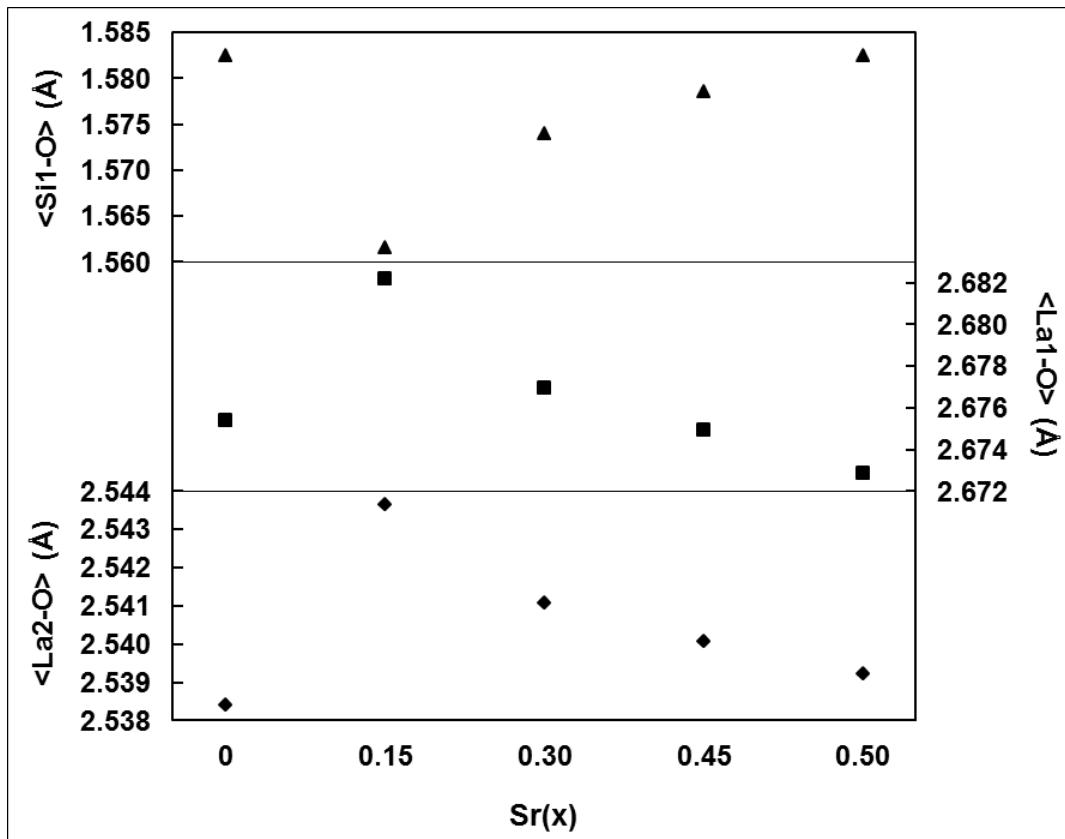
Για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.5$) παρατηρείται περαιτέρω επέκταση των δεσμών των πυριτικών τετραέδρων [SiO_4] (Πίνακας IV.16). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το Si υποκαθίσταται από ιόντα μεγαλύτερου μεγέθους (Al^{+3}) με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στις μέσες τιμές των δεσμών Si – O. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη καλής προσαρμογής πειραματικού και θεωρητικού μοντέλου (good refinement procedure) υποδηλώνοντας ότι όντως τα ιόντα Al υποκαθιστούν το Si κατά την διαδικασία της ανάλυσης Rietveld.

Πίνακας IV.16. Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) μαζί με τις μέσες τιμές τους για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.5$).

Δείγμα	x = 0.45 y = 0.30	x = 0.45 y = 0.45	x = 0.45 y = 0.50	x = 0.50 y = 0.30	x = 0.50 y = 0.45	x = 0.50 y = 0.50	x = 0.15 y = 0.15	x = 0.30 y = 0.30
La1 - O1 x 3	2.513(14)	2.495(16)	2.508(11)	2.501(11)	2.510(12)	2.517(12)	2.51(2)	2.511(13)
La1 - O2 x 3	2.550(14)	2.544(13)	2.557(14)	2.563(10)	2.556(10)	2.594(15)	2.58(2)	2.578(15)
La1 - O3 x 3	2.923(13)	2.936(14)	2.912(11)	2.916(10)	2.929(10)	2.932(14)	2.934(13)	2.929(10)
<La1 - O>	2.662	2.658	2.659	2.660	2.665	2.681	2.674	2.673
La2 - O1	2.791(14)	2.779(14)	2.767(15)	2.774(11)	2.788(11)	2.817(15)	2.83(2)	2.777(12)
La2 - O2	2.53(2)	2.53(2)	2.52(2)	2.504(17)	2.520(17)	2.50(2)	2.50(3)	2.51(4)
La2 - O3 x 2	2.482(12)	2.488(13)	2.495(13)	2.486(10)	2.490(3)	2.448(13)	2.473(14)	2.463(13)
La2 - O3 x 2	2.608(11)	2.609(12)	2.616(13)	2.605(9)	2.607(7)	2.643(12)	2.623(15)	2.638(13)
La2 - O4	2.299(2)	2.297(3)	2.295(3)	2.295(2)	2.301(2)	2.304(3)	2.306(4)	2.296(3)
<La2 - O>	2.543	2.543	2.543	2.536	2.543	2.543	2.547	2.540
Si - O1	1.59(3)	1.62(3)	1.60(3)	1.61(2)	1.61(2)	1.58(3)	1.58(4)	1.59(3)
Si - O2	1.590(19)	1.608(18)	1.60(2)	1.611(14)	1.595(14)	1.555(20)	1.59(3)	1.600(16)
Si - O3 x 2	1.588(14)	1.575(14)	1.568(15)	1.581(10)	1.579(7)	1.604(16)	1.580(17)	1.581(14)
<Si - O>	1.589	1.595	1.584	1.596	1.588	1.585	1.583	1.587
O3 - O4	3.245(10)	3.235(11)	3.256(11)	3.246(7)	3.241(7)	3.247(11)	3.252(13)	3.257(12)

Σε κάθε περίπτωση τα πυριτικά τετραέδρα των ενώσεων με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y) παρουσιάζουν μεγαλύτερα μέσα μήκη δεσμών Si – O από τα αντίστοιχα των ενώσεων με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr (x). Η προαναφερθείσα διόγκωση των δεσμών Si – O έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική συστολή των μέσων αποστάσεων των δεσμών La1 – O. Όπως και στην περίπτωση των ενώσεων με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr (x), το περιβάλλον γύρω από τις θέσεις La2 δεν φαίνεται να διαφοροποιείται σημαντικά στις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.5$).

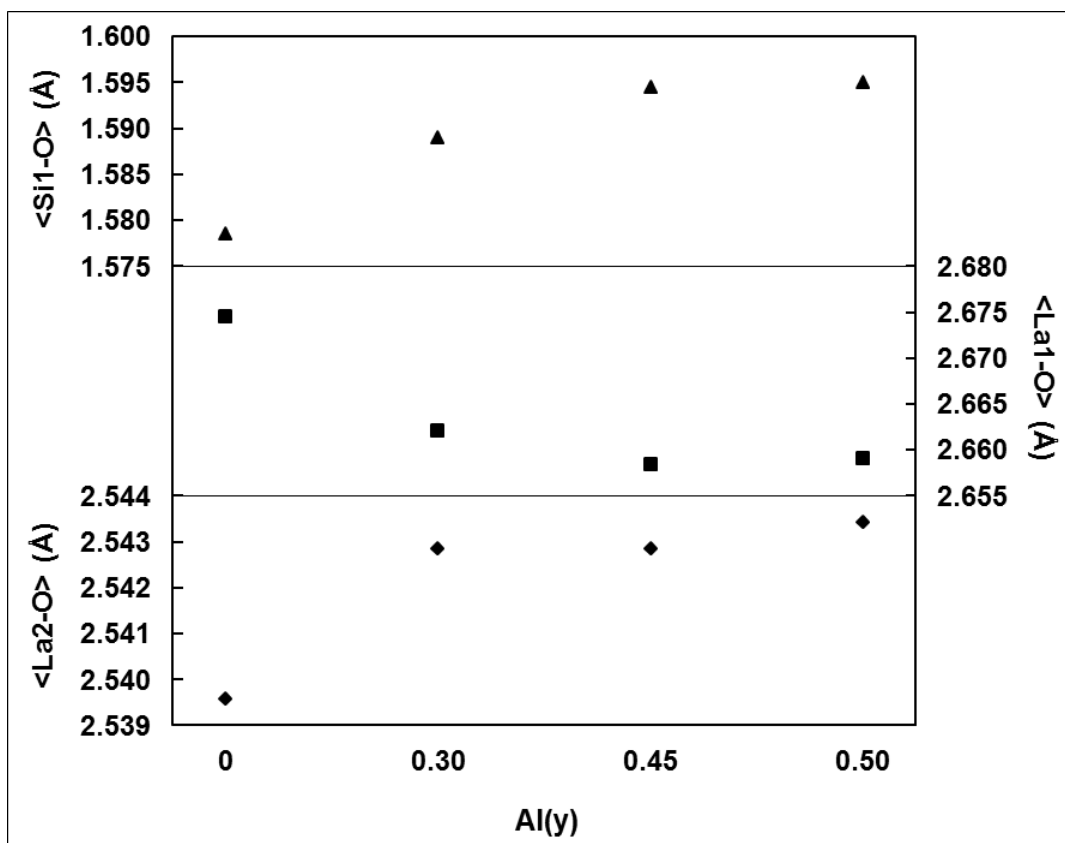
Αν και από τις τιμές του Πίνακα IV.15 δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στους μέσους δεσμούς των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), η διαγραμματική απεικόνιση του Σχήμα IV.45 υποδηλώνει μια τάση μεταβολής. Συγκεκριμένα, αύξηση του ποσοστού Sr (x) οδηγεί σε μία μικρή αλλά σταδιακή αύξηση των μέσων τιμών των δεσμών Si – O, με την τιμή για το υλικό με Sr, $x = 0.50$ ($\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$), να είναι παραπλήσια της μητρικής ένωσης ($\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$). Η σταδιακή διόγκωση των μέσων δεσμών Si – O επηρεάζει τις αντίστοιχες τιμές των δεσμών γύρω από τα πολυέδρα La1 – O και La2 – O. Συγκεκριμένα, η διόγκωση των πυριτικών τετραέδρων οδηγεί σε μια μικρή συρρίκνωση του περιβάλλοντος γύρω από τα La1 και La2.



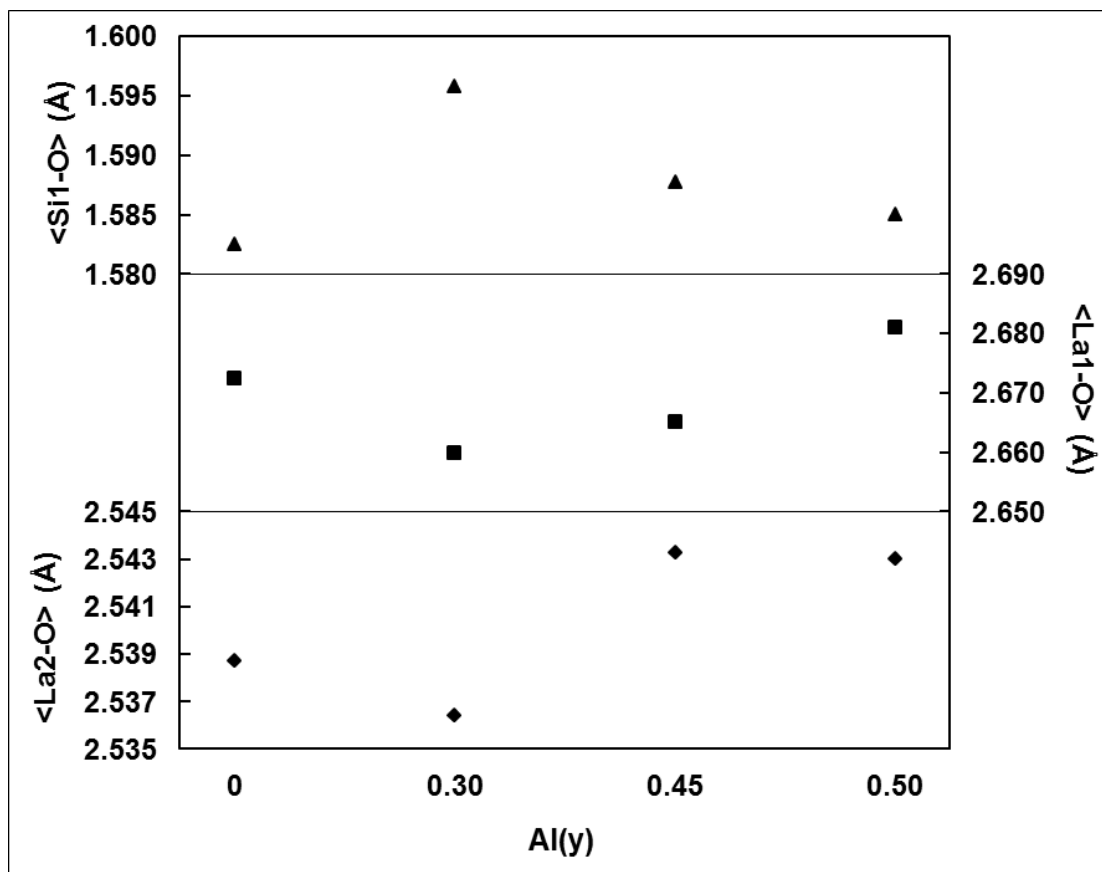
Σχήμα IV.45. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Τα Σχήματα IV.46 - IV.47 επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις που εξήχθησαν από τον Πίνακα IV.16 αφού για τις ενώσεις με σταθερό ποσοστό Sr και μεταβαλλόμενο ποσοστό Al είναι εμφανής η διόγκωση των πυριτικών τετραέδρων σε σχέση με τις μητρικές ενώσεις όπου δεν υπάρχει ταυτόχρονη υποκατάσταση Al. Επίσης, αποκαλύπτεται η εξάρτηση που έχουν τα μέσα μήκη των δεσμών Si – O με τα αντίστοιχα των δεσμών La1 – O. Μία διόγκωση των πρώτων οδηγεί σε συρρίκνωση των δεύτερων. Όμως από τα σχήματα γίνεται αντιληπτή και μία τάση διόγκωσης του περιβάλλοντος γύρω από τα ιόντα La2 που περιβάλλουν το αγωγίμο κανάλι των ιόντων οξυγόνου, O4.

Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να διατυπωθούν για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.5$) με ίδιο ποσοστό υποκατάστασης τόσο Sr (x) όσο και Al (y). Η μόνη διαφοροποίηση που είναι εμφανής από το Σχήμα IV.48 είναι ότι για τις συγκεκριμένες ενώσεις δεν παρατηρήθηκε τάση διόγκωσης των πολυέδρων La2 – O.

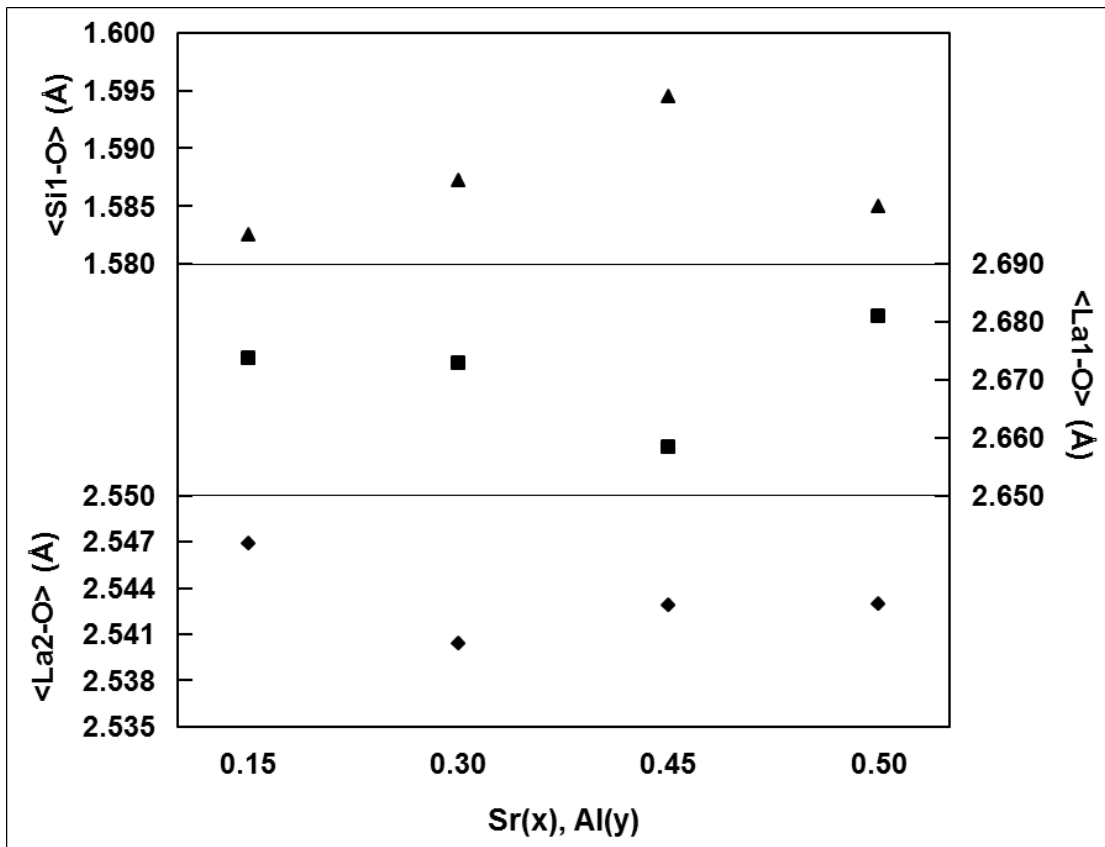


Σχήμα IV.46. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).



Σχήμα IV.47. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

Συμπερασματικά, μπορεί να εξαχθεί ότι η υποκατάσταση στην θέση του Si των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) έχει σημαντικότερη επίδραση στους δεσμούς σε σχέση με την αντίστοιχη υποκατάσταση στην θέση του La. Επίσης φαίνεται πως το περιβάλλον των ιόντων La2 που περιβάλλουν το αγωγίμο κανάλι των ιόντων O4 δεν επηρεάζεται σημαντικά από την υποκατάσταση σε οποιαδήποτε θέση των ενώσεων. Συσχέτιση της συγκεκριμένης διαπίστωσης με τις παρατηρήσεις για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) δείχνει πως η συρρίκνωση των διαστάσεων a, b με αύξηση της υποκατάστασης επηρεάζει περισσότερο το περιβάλλον των πολυέδρων La1 και λιγότερο αυτό των πολυέδρων La2. Κατ' επέκταση τα αγωγίμα κανάλια της δομής (O4) δεν δέχονται τόσο έντονα την παρατηρούμενη συρρίκνωση.

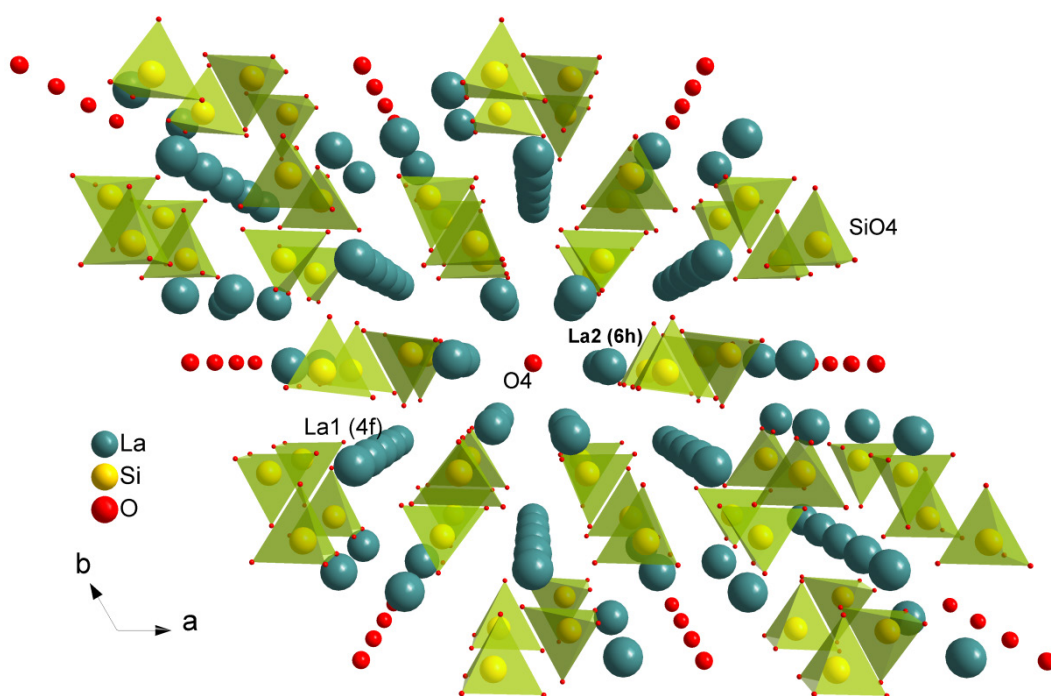


Σχήμα IV.48. Επιλεγμένα μήκη δεσμών για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15 - 0.50$).

Επίσης, οι μέσες αποστάσεις των δεσμών Si – O και La1 – O φαίνεται να είναι αλληλένδετες αφού μια αύξηση των μεν οδηγεί σε μείωση των δε. Τέλος, εξάγεται το συμπέρασμα πως η μεταβολή των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας οφείλεται κατά κύριο λόγο στις μέσες αποστάσεις Si – O.

IV.5.4. Απεικόνιση κρυσταλλικών δομών

Στο Σχήμα IV.49 παρουσιάζεται η αναπαράσταση της δομής των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη η οποία εξήχθη με την βοήθεια του προγράμματος Diamond 3.0 [164]. Για την αναπαράσταση χρησιμοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές παράμετροι δομής της μητρικής ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, οι οποίες προέκυψαν ύστερα από την ανάλυση Rietveld.

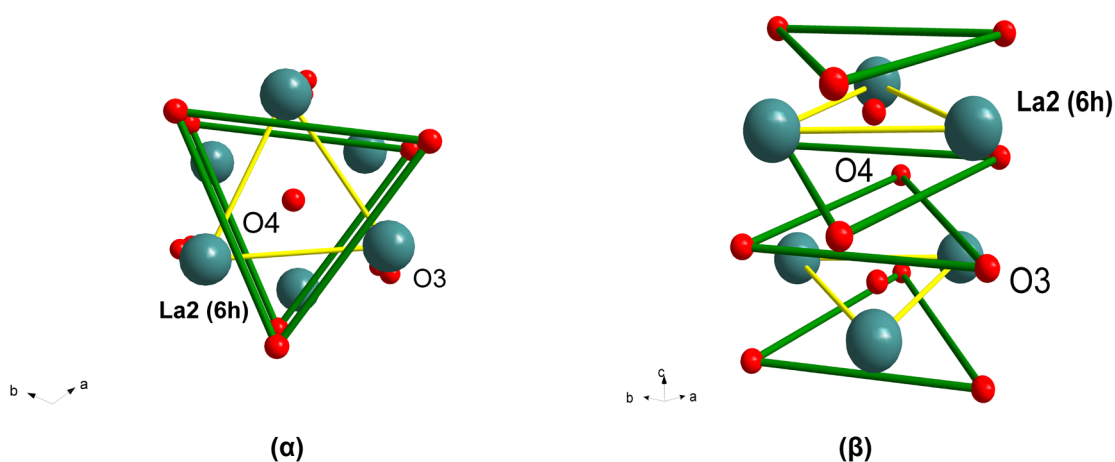


Σχήμα IV.49. Αναπαράσταση της δομής των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη.

Αντίστοιχες απεικονίσεις δομής εξήχθησαν για όλη την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) όπου δεν παρατηρήθηκαν, σχηματικά, σημαντικές διαφοροποιήσεις. Οι όποιες διαφοροποιήσεις έχουν επισημανθεί σε σχέση με τους δεσμούς και τις γωνίες των πολυέδρων La1 – O, La2 – O και Si – O που απαρτίζουν τη δομή των ενώσεων δεν είναι σημαντικές ώστε να καθίστανται παρατηρήσιμες στην απεικόνιση των δομών.

Στο Σχήμα IV.50 παρουσιάζεται η διευθέτηση των ιόντων οξυγόνου και λανθανίου γύρω από το αγωγίμο κανάλι της δομής. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα IV.50 (α) δίνεται η κάτωψη του αγωγίμου καναλιού ενώ στο (β) η πλάγια όψη του. Είναι εμφανές ότι το κανάλι των ιόντων O4 αποτελείται από ισόπλευρα τρίγωνα ιόντων La2 και O3. Σύμφωνα με την

θεώρηση ότι ο μηχανισμός ιοντικής αγωγής λαμβάνει μέρος διαμέσου των εξαγωνικών καναλιών της δομής, η διάχυση των ιόντων Οξυγόνου αναγκαία πραγματοποιείται μέσω των ισόπλευρων τριγώνων που απαρτίζουν το κανάλι. Ο Yoshioka [192] πρότεινε ότι η ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη συνδέεται στενά με το μέγεθος των ισόπλευρων τριγώνων La2 και O3. Το μέγεθος αυτών των τριγώνων μπορεί να καθοριστεί από το εμβαδό της επιφάνειας που καλύπτουν. Κατάφερε έτσι να συγκρίνει τις τιμές επιφάνειας των τριγώνων με τις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας αρκετών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων και κάποιων της βιβλιογραφίας καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η διόγκωση των ισόπλευρων τριγώνων O3 και η πιθανή συρρίκνωση των αντίστοιχων τριγώνων La2 οδηγεί στην αύξηση των τιμών αγωγιμότητας.



Σχήμα IV.50. Χωροταξική διεύθυνση ιόντων γύρω από το αγωγίμο κανάλι των ιόντων O4. Παρουσίαση του καναλιού κατά τις διευθύνσεις a,b (α) και κατά μήκος της διεύθυνσης c (β).

Στη συνέχεια γίνεται υπολογισμός της επιφάνειας που καλύπτουν τα ισόπλευρα τρίγωνα La2 και O3 στις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) καθώς και συσχετίζονται με το ποσοστό υποκατάστασης Sr (x) και Al (y). Επίσης, γίνεται προσπάθεια να προβλεφθεί η τάση των τιμών αγωγιμότητας σύμφωνα με το μέγεθος των ισόπλευρων τριγώνων La2 και O3 της δομής.

Στον Πίνακα IV.17 δίνονται τα εμβαδά των ισόπλευρων τριγώνων La2 (S_{La2}) και O3 (S_{O3}) μαζί με τις αποστάσεις των «υποθετικών» δεσμών La2 – La2 και O3 – O3. Στο Σχήμα IV.51 εμφανίζονται διαγραμματικά οι μεταβολές στις τιμές επιφάνειας των ισόπλευρων τριγώνων La2 (S_{La2}) και O3 (S_{O3}) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$). Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα (α) απεικονίζονται οι τιμές εμβαδού των τριγώνων La2 (S_{La2}) και O3 (S_{O3}) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), στα διαγράμματα (β) και (γ) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) ενώ στο διάγραμμα (δ) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ με ίδιο ποσοστό υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al ($x=y= 0.15 - 0.50$).

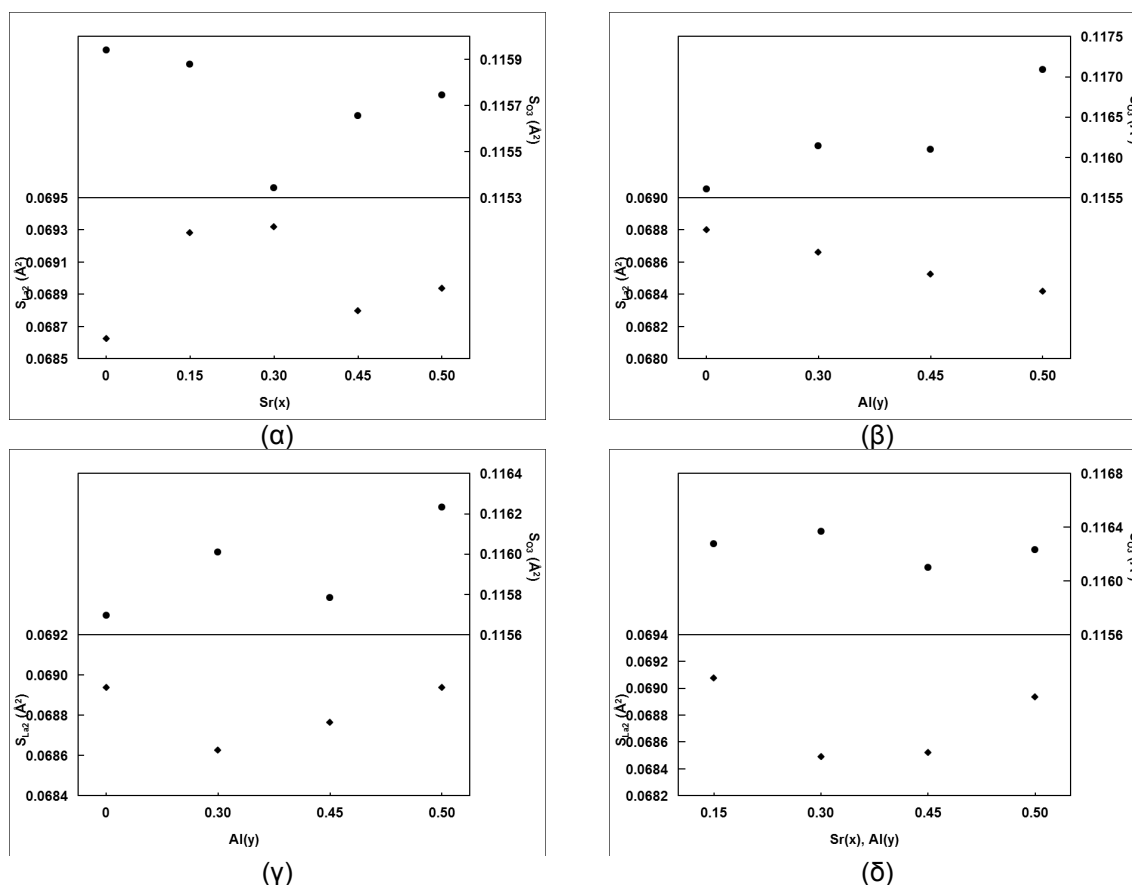
Πίνακας IV.17. Υπολογιζόμενες τιμές εμβαδού των ισόπλευρων τριγώνων La2 (S_{La2}) και O3 (S_{O3}) μαζί με τις αποστάσεις των «υποθετικών» δεσμών La2 – La2 και O3 – O3 για τις ενώσεις $La_{9,83-x}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.50$).

Δείγμα	La2 - La2 (nm)	O3 - O3 (nm)	S_{La2} (nm ²)	S_{O3} (nm ²)
x,y = 0	0.3981	0.5173	0.068625	0.115891
x = 0.15 y = 0	0.4000	0.5172	0.069282	0.115829
x = 0.30 y = 0	0.4001	0.5160	0.069317	0.115292
x = 0.45 y = 0	0.3986	0.5167	0.068798	0.115605
x = 0.50 y = 0	0.3990	0.5169	0.068936	0.115695
x,y = 0.15	0.3994	0.5182	0.069074	0.116277
x,y = 0.30	0.3977	0.5184	0.068488	0.116367
x = 0.45 y = 0.30	0.3982	0.5179	0.06866	0.116143
x = 0.45 y = 0.45	0.3978	0.5178	0.068522	0.116098
x = 0.45 y = 0.50	0.3975	0.5200	0.068419	0.117087
x = 0.50 y = 0.30	0.3974	0.5176	0.068625	0.116008
x = 0.50 y = 0.45	0.3985	0.5171	0.068763	0.115784
x = 0.50 y = 0.50	0.3990	0.5181	0.068936	0.116233

Για τις ενώσεις με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr, ($0 \leq x \leq 0.5$) παρατηρείται μία συνεχόμενη συρρίκνωση των τριγώνων O3. Το γεγονός αυτό είναι απολύτως φυσιολογικό αφού με αύξηση του ποσοστού Sr, έχουμε ελάττωση της ποσότητας του πλεονάζοντος οξυγόνου της δομής ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα των ενώσεων, με αποτέλεσμα να εξασθενούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης ανάμεσα στα ιόντα οξυγόνου. Τα τρίγωνα La2 δεν παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τρίγωνα O3 καθώς αυτά έχουν μία μικρή τάση να διογκωθούν. Η διογκωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί εκ νέου μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων αφού η μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου στα κανάλια της δομής οδηγεί σε εξασθένηση την ηλεκτροστατική έλξη με τα ιόντα La2. Τα δείγματα $La_{9,68}Sr_{0,15}Si_6O_{26+\delta}$ και $La_{9,53}Sr_{0,30}Si_6O_{26+\delta}$ εμφανίζουν την εντονότερη διογκωση στα ισόπλευρα τρίγωνα La2. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με το γεγονός ότι δεν έχουν πλήρως κατειλημμένες τις θέσεις του O4 με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες απωθούν περαιτέρω τα ιόντα La2.

Για όλη την σειρά των ενώσεων με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al στην θέση του Si, παρατηρούνται τρίγωνα O3 τα οποία είναι πιο διογκωμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα των ενώσεων $La_{9,83-x}Sr_xSi_6O_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$). Συγκεκριμένα, τα δείγματα $La_{9,38}Sr_{0,45}Si_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$

$\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές επιφάνειας για τα τρίγωνα O3 σε σχέση με τις μητρικές τους ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί υπό το πρίσμα της διόγκωση της μοναδιαίας κυψελίδας η οποία οδηγεί σε πιο ανοιχτά κανάλια O4 στη δομή. Από τους Πίνακες δεσμών είναι φανερό ότι η σταδιακή προσθήκη Al (y) οδηγεί κατά κύριο λόγο σε επιμηκυμένους δεσμούς O3 - O4, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό.



Σχήμα IV.51. Ενδεικτικές τιμές επιφάνειας των ισόπλευρων τριγώνων La2 ($S_{\text{La}2}$) και O3 ($S_{\text{O}3}$) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-3x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) (β), $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.50$) και $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15 - 0.50$) (δ).

Ανάλογη μεταβολή δεν φαίνεται να παρατηρείται στα ισόπλευρα τρίγωνα La2 με τις τιμές της επιφάνειας να έχουν μία μικρή τάση μείωσης. Τόσο για τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ όσο και για τα $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) παρατηρείται μια κάμψη των τιμών επιφάνειας των τριγώνων O3 στα ενδιάμεσα μέλη $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$, οι οποίες παρουσιάζονται κατά τι μικρότερες των $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, αντίστοιχα.

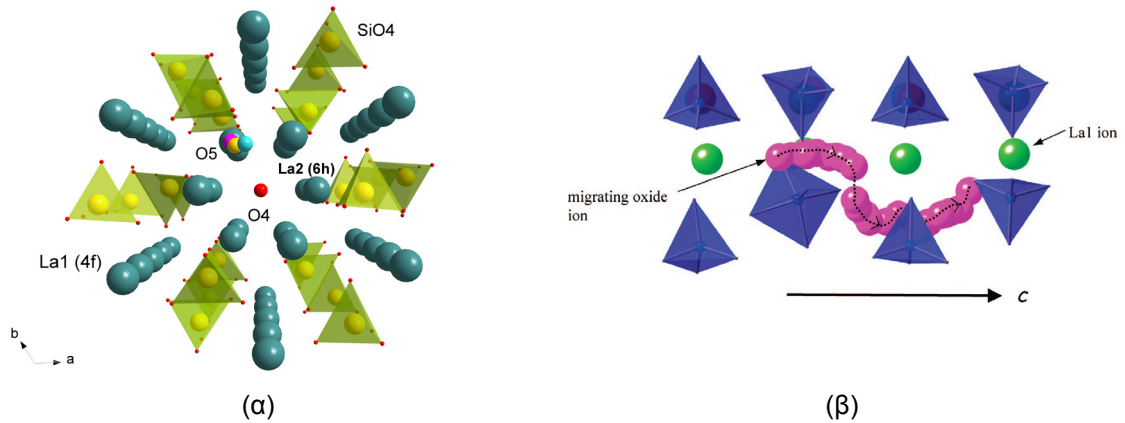
Για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) με ίδιο ποσοστό προσθήκης Sr (x) και Al (y) θα αναμενόταν μία σταδιακή μείωση των τιμών επιφάνειας (s) για τα ισόπλευρα τρίγωνα O3 γεγονός το οποίο θα εξηγούταν υπό το πρίσμα της ραγδαίας μείωσης του

πλεονάζοντος οξυγόνου στη δομή των ενώσεων με αποτέλεσμα να έχουμε συρρίκνωση των τριγώνων λόγω εξασθενημένων απωστικών δυνάμεων. Αντίθετα όμως δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις στις τιμές επιφάνειας, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ταυτόχρονη αύξηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας των συγκεκριμένων ενώσεων με αποτέλεσμα να διανοίγονται τα αγώγιμα κανάλια O4. Όπως και στην περίπτωση των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$), τα τρίγωνα La2 δε φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά με αύξηση της υποκατάστασης Sr (x) και Al (y), έχοντας μια μικρή τάση να μειωθούν. Η παρατήρηση αυτή είναι σε άμεση συνάφεια με τις αποστάσεις δεσμών La2 – O4 του Πίνακα IV.16 όπου δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις αποστάσεις των συγκεκριμένων δεσμών για τις ενώσεις με ίδιο περιεχόμενο τόσο σε Sr (x) όσο και σε Al (y).

Συμπερασματικά, φαίνεται πως τα τρίγωνα O3 είναι πιο ευαίσθητα κατά την προσθήκη υποκαταστάτη στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) σε σχέση με τα αντίστοιχα τρίγωνα La2 και παρατηρείται μία μείωση των τιμών επιφάνειας με προσθήκη Sr στην θέση του La των ενώσεων ενώ αντίθετα παρατηρείται μία αύξηση με την εισαγωγή Al στην θέση του Si. Όσον αφορά τα ισόπλευρα τρίγωνα La2 παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή των τιμών τους μόνο για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr (x). Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων στην βιβλιογραφία [12, 192].

Στο Σχήμα IV.52 παρουσιάζονται οι «έξτρα» θέσεις του πλέγματος που μπορούν να φιλοξενήσουν το πλεονάζον οξυγόνο της δομής. Με ροζ χρώμα αναπαριστάται η θέση (0.0045, 0.2223, 0.6309) που προτείνεται από μελέτες προσομοίωσης [98], με γαλάζιο η μέση ενδιάμεση θέση που προέκυψε από την ανάλυση Rietveld για τις ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x), ενώ με κίτρινο χρώμα δίνεται η αντίστοιχη θέση που προκύπτει για τις ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y).

Σε ακολουθία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, είναι προφανές πως η ενδιάμεση θέση των ιόντων οξυγόνου προσδιορίζεται στην περιφέρεια των καναλιών O4. Το γεγονός αυτό ενισχύει την άποψη ότι ο μηχανισμός ιοντικής αγωγής των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου λαμβάνει μέρος μέσω μιας ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής [98] (Σχήμα IV.52 β).



Σχήμα IV.52. Αναπαράσταση: (α) των «έξτρα» θέσεων οξυγόνου. Με ρόζ χρώμα αναπαριστάται η θέση που προτείνεται από μελέτες προσομοίωσης [98], με γαλάζιο η μέση ενδιάμεση θέση που προέκυψε από την ανάλυση Rietveld για τις ενώσεις με υποκατάσταση Sr (x), ενώ με κίτρινο δίνεται η αντίστοιχη θέση που προκύπτει για τις ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y). (β) της ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής που ακολουθούν τα O5 κατά την διάχυσή τους στην δομή [98].

Επίσης, φαίνεται ότι η προσθήκη Sr στη δομή των ενώσεων οδηγεί το πλεονάζον οξυγόνο να καταλάβει μία θέση κατά τι κοννότερα στις θέσεις O4 ενώ ταυτόχρονη προσθήκη Al οδηγεί το έξτρα οξυγόνο της δομής στην περιφέρεια των καναλιών, πολύ κοντά στην θέση που προτείνεται από τις μελέτες προσομοίωσης. Το παραπάνω μπορεί να σχετίζεται και με την σχετική διάνοιξη των ισόπλευρων τριγώνων O3 με προσθήκη Al στη δομή με αποτέλεσμα η θέση του να απομακρύνεται από το κέντρο του αγωγίμου καναλιού των O4.

IV.5.5. Σύνοψη

Όσον αφορά τις αναμενόμενες τιμές αγωγιμότητας φαίνεται πως για την σειρά των ενώσεων με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr, ($0 \leq x \leq 0.5$) αναμένεται μία μείωση των τιμών με αύξηση του ποσοστού Sr αφού παρατηρούνται συρρικνωμένα ισόπλευρα τρίγωνα για όλες τις υποκατεστημένες ενώσεις. Έτσι, είναι πιθανό η $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ να παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας ανάμεσα στις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ με μεταβαλλόμενο ποσοστό Sr ($0 \leq x \leq 0.5$), με την $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ να είναι αυτή με την μικρότερη τιμή. Οι ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al, εμφανίζουν σαφώς πιο διογκωμένα ισόπλευρα τρίγωνα O3 με αποτέλεσμα να διευκολύνουν την διάχυση των ιοντικών φορέων και να εμφανίζουν ακόμη μεγαλύτερες τιμές. Επίσης, για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) με σταδιακή αύξηση της υποκατάστασης Al αναμένεται μία σχετική αύξηση των τιμών αγωγιμότητας. Τα μέλη $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ παρουσιάζουν μία κάμψη στις επιφάνειες των ισόπλευρων τριγώνων O3 η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των τιμών αγωγιμότητας. Για τις ενώσεις με ίδιο ποσοστό Sr και Al ($x=y= 0.15 - 0.50$) φαίνεται

πως δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στα τρίγωνα O3 και La2 αυτό φαίνεται πως έχει σχέση με την αντιστάθμιση της συνεχιζόμενης μείωσης του πλεονάζοντος οξυγόνου από την διόγκωση της μοναδιαίας κυψελίδας με σταδιακή προσθήκη τόσο Sr όσο Al στη δομή των ενώσεων. Έτσι ενώ θα αναμενόταν μια σημαντική μείωση της επιφάνειας του αγωγίμου καναλιού με προσθήκη υποκαταστατών αυτή εξισορροπείται από την διόγκωση της μοναδιαίας κυψελίδας. Τέλος, η μητρική ένωση $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$ εμφανίζει παραπλήσια επιφάνεια ισόπλευρων τριγώνων O3 με τις ενώσεις όπου υπάρχει ταυτόχρονη υποκατάσταση Al και σε συνδυασμό με την παρουσία του μεγαλύτερου ποσού πλεονάζοντος οξυγόνου εικάζεται ότι θα παρουσιάζει μεγάλες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας παραπλήσιες με αυτές των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al (y).

Συνοψίζοντας

- Οι ενώσεις $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική συμμετρία με ομάδα συμμετρίας χώρου την $P6_3/m$. Η δομή αποτελείται από μεμονωμένα τετράεδρα SiO_4 με τα κατιόντα La να καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα (4f και 6h). Τα εναπομείναντα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν εξαγωνικά κανάλια κατά τον άξονα c της μοναδιαίας κυψελίδας τα οποία οριοθετούνται από τις πυριτικές μονάδες και τα La (4f).
- Οι οπές La και το ποσοστό υποκατάστασης Sr εντοπίζονται στις πλεγματικές θέσεις La (6h) ενώ οι θέσεις La (4f) καταλαμβάνονται πλήρως από άτομα La.
- Για όλη την σειρά των ενώσεων επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη περίσσειας οξυγόνου, το οποίο τοποθετείται στην περιφέρεια των εξαγωνικών καναλιών που διατρέχουν τη δομή παράλληλα με τα πυριτικά τετράεδρα. Η προσθήκη Sr μετατοπίζει το πλεονάζον οξυγόνο προς το κέντρο του καναλιού ενώ η ταυτόχρονη προσθήκη Al το απομακρύνει προς την περιφέρεια
- Η σταδιακή προσθήκη Sr και Al προκαλεί περιορισμένη διόγκωση της μοναδιαίας κυψελίδας, η οποία οφείλεται κυρίως στην αύξηση της διάστασης κατά τον άξονα c. Η είσοδος Sr δεν επηρεάζει σημαντικά τα μήκη των δεσμών ενώ η ταυτόχρονη είσοδος Al προκαλεί σημαντική αύξηση του μήκους των δεσμών Si – O, αντίστοιχη μείωση του μήκους των δεσμών La1 – O και τάση διόγκωσης των πολυέδρων La2.

-
- Οι ενώσεις $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) εμφανίζουν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των 70 – 90 nm. Η προσθήκη Sr και Al οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.
 - Η αγωγιμότητα αυτών των ενώσεων συνδέεται άρρηκτα με την διατομή των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου που διατρέχουν τη δομή. Η σταδιακή αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr μειώνει την διατομή των καναλιών ενώ η ταυτόχρονη υποκατάσταση του Si από Al οδηγεί σε αύξηση της διατομής των καναλιών.

IV.6. Μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας (σ) καθώς και να αποσαφηνιστούν οι μηχανισμοί ιοντικής αγωγής των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ μέσω διάταξης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Impedance Spectroscopy).

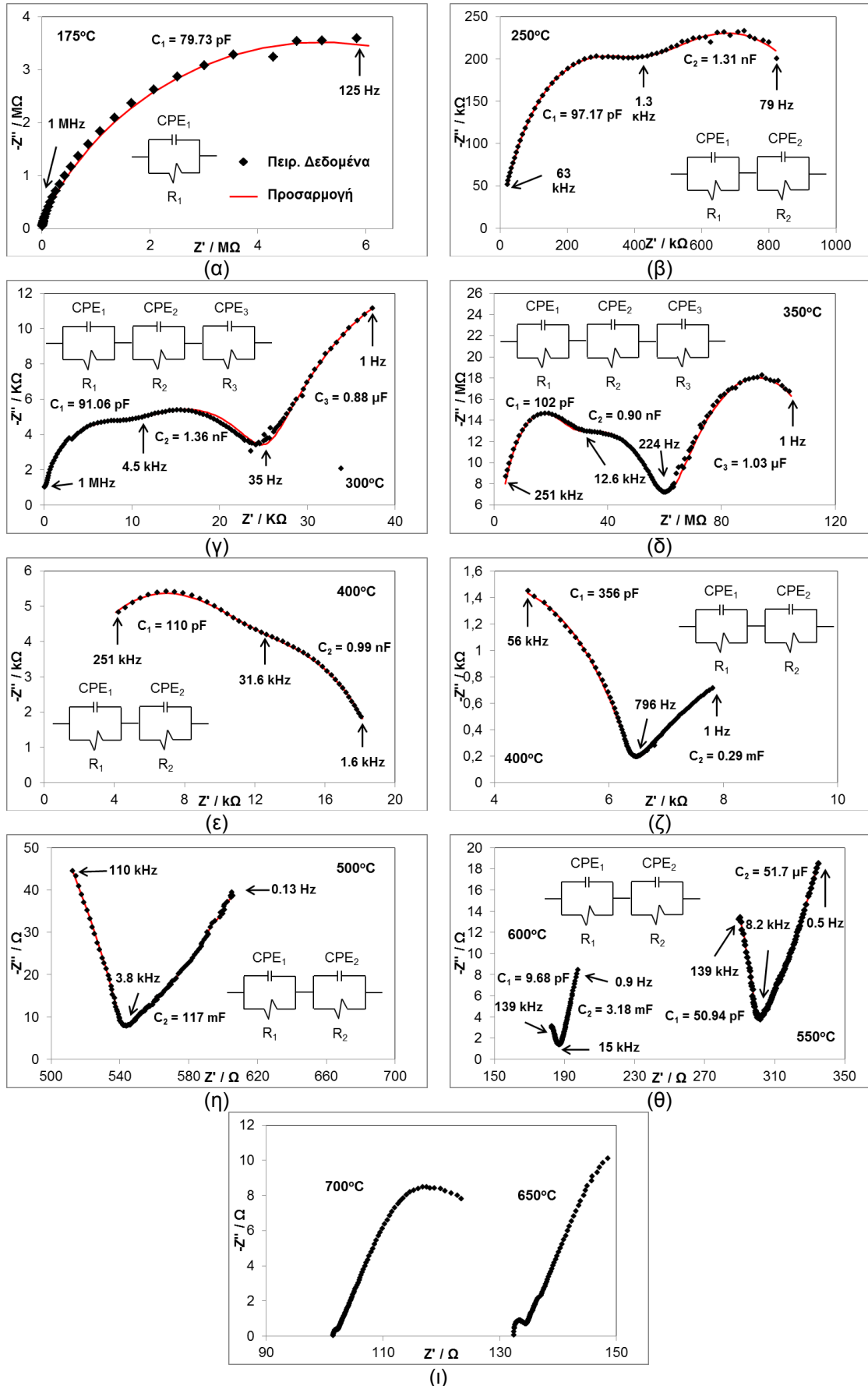
Η αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων έγινε με την βοήθεια διαγραμμάτων Nyquist όπου συναρτώνται το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής συνάρτησης της σύνθετης αντίστασης $Z(\omega)$ με παράμετρο την συχνότητα f .

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κάθε θερμοκρασία με ένα ισοδύναμο κύκλωμα έγινε μέσω του υπολογιστικού προγράμματος *EC – Lab V 10.23* της εταιρίας Biologic Instruments [167]. Η επιλογή του κατάλληλου κάθε φορά ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος γίνεται με γνώμονα να δοθούν ρεαλιστικές πληροφορίες για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας των ενώσεων. Γι' αυτό το σκοπό στη συγκεκριμένη εργασία επελέγη το ισοδύναμο κύκλωμα το οποίο ανταποκρίνεται στο μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε από τους Beekmans και Heyne [193] και στο οποίο δόθηκε το όνομα πρότυπο κυβικών στρωμάτων (Brick layer model) από τους Van Dijk και Burggraaf [194] και Verkerk et al [195]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η δομή της ένωσης προσομοιάζεται με μεγάλους, κυβικούς για απλότητα κόκκους. Κατά το πρότυπο των κυβικών στρωμάτων οι κόκκοι διαχωρίζονται μεταξύ τους με επίπεδα όρια κόκκων. Έτσι παρατηρείται αγωγιμότητα δια μέσου του εσωτερικού των κόκκων, δια μέσου των ορίων των κόκκων και κατά μήκος των ορίων των κόκκων.

Τα ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά και αντιστοιχούν στο πρότυπο των κυβικών στρωμάτων αποτελούνται από αντιστάσεις (R) και στοιχεία σταθερής φάσης (Constant Phase Elements / Q ή CPE) τα οποία βρίσκονται σε παράλληλη σύνδεση. Κάθε ισοδύναμο κύκλωμα γράφεται σύμφωνα με τον κώδικα του προγράμματος *EC – Lab V 10.23* ως $R1/Q1+R2/Q2+R3/Q3$ αν αποτελείται από τρία στοιχεία R/Q σε σειρά, ως $R1/Q1+R2/Q2$ αν αποτελείται από δύο στοιχεία R/Q σε σειρά ή τέλος ως $R1/Q1$ αν αποτελείται από ένα στοιχείο R/Q σε σειρά.

IV.6.1. Φάσματα Εμπέδησης Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Στο Σχήμα IV.53 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμπέδησης μαζί με την προσαρμογή και το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ σε θερμοκρασίες 175 – 700 °C.



Σχήμα IV.53. Μετρήσεις ειδικής σύνθετης αντίστασης $Z(\omega)$ για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 250 – 700 °C.

Αντίστοιχα διαγράμματα εξήχθησαν για όλο το εύρος της σειράς των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) και παρουσιάζονται στο Παράρτημα VI.5. Στα φάσματα εμπέδησης παρατηρούνται δύο περιοχές προσαρμογής ισοδύναμων κυκλωμάτων. Η πρώτη αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες 175 - 500°C (περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών – Χ.Τ.) και η δεύτερη από τους 550 – 700°C (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών Υ.Τ.). Στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών εμφανίζονται συνήθως δύο συμπιεσμένα ημικύκλια τα οποία μπορούν να αποδοθούν το μεν πρώτο στις υψηλές συχνότητες στην αντίσταση στο εσωτερικό των κόκκων ενώ το δε στις χαμηλές συχνότητες στην αντίσταση της επιφάνειας ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη. Η αντίσταση που οφείλεται στα όρια των κόκκων δεν είναι εμφανής είτε γιατί είναι αμελητέα είτε γιατί αλληλεπικαλύπτεται από την απόκριση του δείγματος για το εσωτερικό των κόκκων. Το ίδιο δεν παρατηρείται στα δείγματα $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ όπου εμφανίζονται και οι τρεις διεργασίες με την ύπαρξη ισάριθμων ημικυκλίων σε υψηλές, μέσες και χαμηλές συχνότητες. Με σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας το ημικύκλιο που οφείλεται στην αντίσταση των κόκκων αρχίζει βαθμιαία να εξαλείφεται ενώ αυτό που σχετίζεται με τα όρια των κόκκων εμφανίζεται πιο καλά σχηματοποιημένο. Σε ορισμένες περιπτώσεις η εμπέδηση που οφείλεται στα διεπιφανειακά φαινόμενα ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη εμφανίζεται στα φάσματα ως ένα ημιτελές τόξο. Σε κάθε περίπτωση η εξαγωγή των τιμών εμπέδησης για το ημικύκλιο που αντιστοιχεί στις ηλεκτρικές διεργασίες στο εσωτερικό των κόκκων έγινε από την τομή του ημικυκλίου με τον άξονα x σε χαμηλές συχνότητες.

Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών έχουν εξαλειφθεί τα ημικύκλια τα οποία αντικατοπτρίζουν τις αντιστάσεις του εσωτερικού των κόκκων είτε των ορίων των κόκκων και παρατηρείται μόνο το τόξο που οφείλεται στα φαινόμενα διάχυσης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίων – ηλεκτρολύτη. Η αντίσταση δηλαδή τόσο στο εσωτερικό των κόκκων όσο και στα όρια των κόκκων είναι αμελητέα, γεγονός που βελτιώνει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Ο υπολογισμός της τιμής της αντίστασης R σε αυτές τις θερμοκρασίες γίνεται από την τομή του τόξου με τον άξονα των x για υψηλές συχνότητες. Η επαγωγική συμπεριφορά που εμφανίζεται σε ορισμένα δείγματα οφείλεται στην εμπέδηση των συνδέσεων της διάταξης και δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν.

IV.6.2. Τιμές Ιοντικής Αγωγιμότητας

Η ιοντική αγωγιμότητα (σ_{DC}) των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) είναι διεργασία η οποία εξαρτάται γραμμικά από την θερμοκρασία και ακολουθεί συμπεριφορά κατά Arrhenius σύμφωνα με τον τύπο:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (IV.1)$$

όπου σ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, K η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

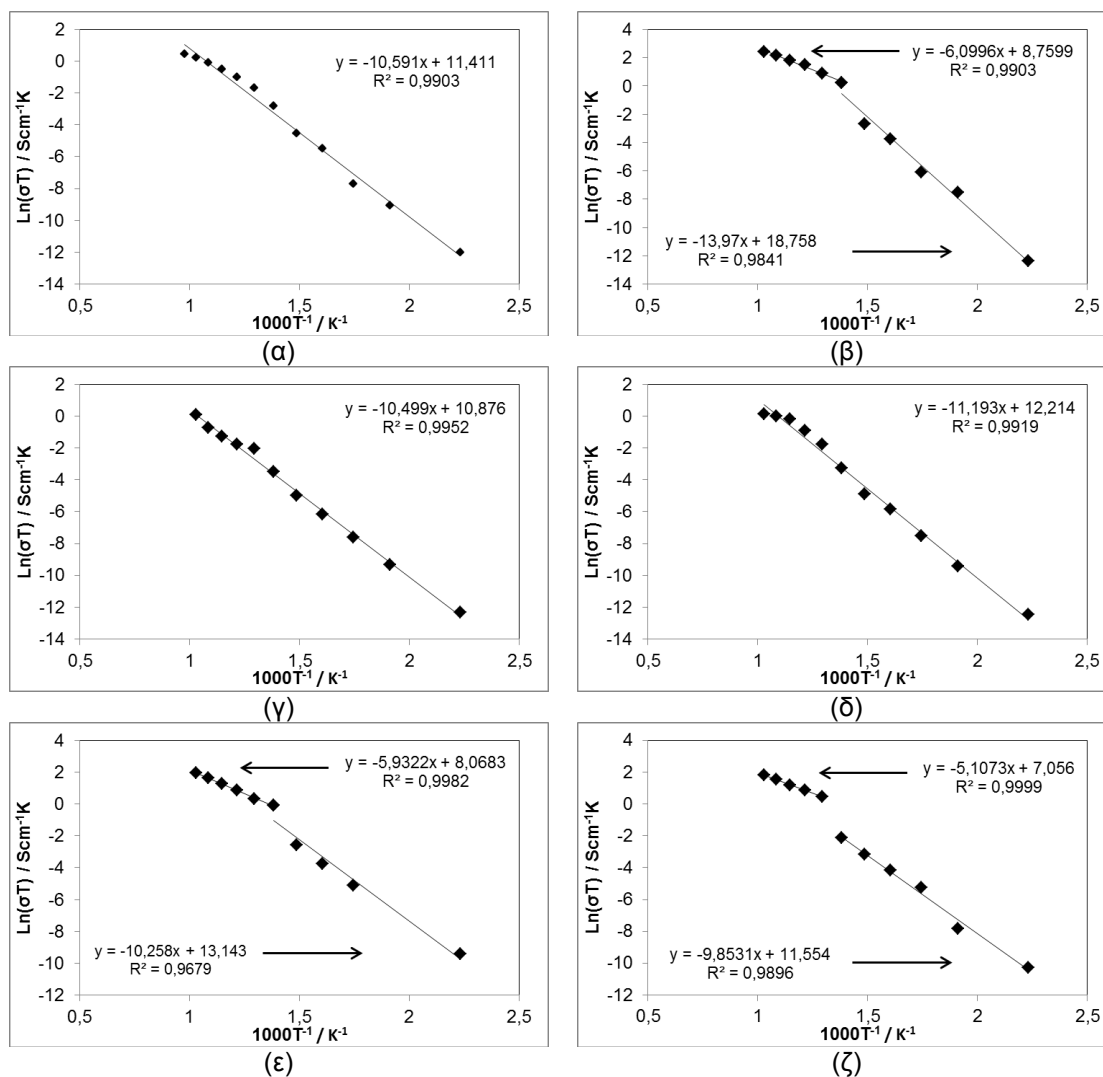
Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε υπολογισμός της συνολικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), επειδή σε ορισμένα δείγματα δεν κατέστη δυνατός ο διαχωρισμός των ηλεκτρικών διεργασιών που οφείλονται στο εσωτερικό των κόκκων (bulk contribution) και εκείνων που οφείλονται στα όρια των κόκκων (grain boundary contribution).

Έτσι, η αγωγιμότητα υπολογίσθηκε από τις τιμές εμπέδησης (Z') οι οποίες εξήχθησαν για μεν τις χαμηλές θερμοκρασίες (175 - 500 °C) από την τομή του ημικυκλίου, που περιλαμβάνει τόσο τις ηλεκτρικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό των κόκκων όσο και στα όρια των κόκκων, με τον άξονα x σε χαμηλές συχνότητες, για δε τις υψηλές θερμοκρασίες (550 - 700 °C) από την αντίσταση μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη (τομή με τον άξονα x στις υψηλές συχνότητες). Ο τύπος που δίνει την αγωγιμότητα είναι ο εξής:

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (IV.2)$$

όπου l είναι το πάχος του δείγματος και A το εμβαδό της επιφάνειας του δείγματος. Η αντίσταση R αντιστοιχεί στην τιμή εμπέδησης του πραγματικού άξονα των φασμάτων σύνθετης αντίστασης $Z(\omega)$.

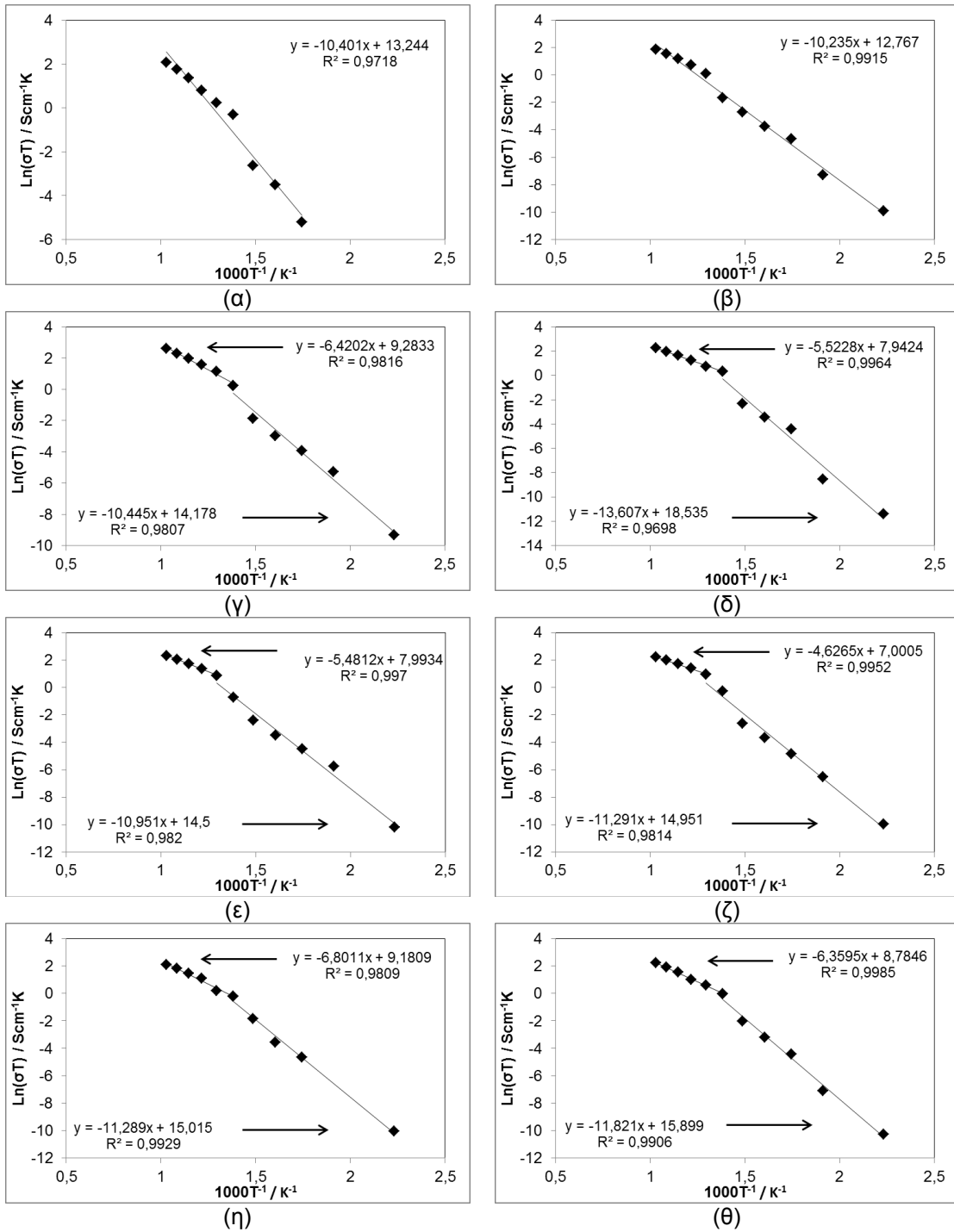
Στα Σχήμα IV.54 και Σχήμα IV.55 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius όπως αυτά προέκυψαν ύστερα από την χρήση της Εξίσωσης IV.1 για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, z \leq 0.5$) και τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.15 \leq x, y \leq 0.5$), αντίστοιχα. Επίσης, στον Πίνακα IV.18 παρουσιάζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας όλων των δειγμάτων για τις θερμοκρασίες των 450 και 700°C. Μαζί με αυτές τις τιμές παρατίθενται οι συνθήκες έψησης των δειγμάτων, η σχετική πυκνότητα ($\rho_{\text{σχετ.}}$), η εμπέδηση (Z') καθώς επίσης και οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης (E_a). Όπου υπάρχουν παρενθέσεις υποδηλώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης σε χαμηλές (Χ.Τ.) και υψηλές (Υ.Τ.) θερμοκρασίες, αντίστοιχα.



Σχήμα IV.54. Διαγράμματα Arrhenius για τις ενώσεις $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (α), $\text{La}_{9,83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (β), $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (γ), $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (δ), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (ε) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (ζ).

Όπως φαίνεται για όλα τα δείγματα υπάρχει αρκετά καλή γραμμική συμπεριφορά με τους δείκτες R^2 να μην πέφτουν κάτω από την τιμή 0.9679. Στα περισσότερα διαγράμματα είναι εμφανής μία αλλαγή στην κλίση της καμπύλης για θερμοκρασίες άνω των 450 °C. Αυτή η αλλαγή μπορεί να υποδηλώνει κάποιο μετασχηματισμό κρυσταλλικής φάσης ή μια αλλαγή στον μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων στις υψηλές θερμοκρασίες. Από την XRD ανάλυση δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην κρυσταλλική δομή των ενώσεων με άνοδο της θερμοκρασίας έψησης. Έτσι η αλλαγή στην καμπύλη μπορεί να συσχετιστεί με μια αλλαγή στον τρόπο διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στα στερεά διαλύματα στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, φαίνεται πως για θερμοκρασίες κάτω των 450°C όπου παρατηρούνται υψηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης (της τάξης των 0.9 – 1.2 eV) ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας θα πρέπει να υπερπηδήσει ένα σημαντικό ενεργειακό σκαλοπάτι ώστε να παρατηρηθεί διάχυση ενώ αντίθετα σε θερμοκρασίες άνω των 450°C η διάχυση των ιόντων στο πλέγμα

της ένωσης γίνεται με μεγαλύτερη ευκολία (χαμηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης της τάξης των 0.4 - 0.6 eV).



Σχήμα IV.55. Διαγράμματα Arrhenius για τις ενώσεις $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{26+\delta}$. (α), $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$. (β), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$. (γ), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26+\delta}$. (δ), $\text{La}_{9,38}\text{Sr}_{0,45}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$. (ε), $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_{26+\delta}$. (ζ), $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{0,45}\text{O}_{26+\delta}$. (η) και $\text{La}_{9,33}\text{Sr}_{0,50}\text{Si}_{5,50}\text{Al}_{0,50}\text{O}_{26+\delta}$. (θ).

Σύμφωνα με παρόμοιες παρατηρήσεις στη διεθνή βιβλιογραφία ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να αποδοθεί σε ένα συνδυασμό διάχυσης ιόντων μέσω κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancy mechanism) και μη

πλεγματικού – πλεονάζοντος οξυγόνου ενώ για θερμοκρασίες άνω των 450 °C σε μηχανισμό ο οποίος βασίζεται εξολοκλήρου στην διάχυση του μη πλεγματικού πλεονάζοντος οξυγόνου (interstitial oxygen mechanism) [70, 93]. Όντως εργασίες προσομοίωσης της δομής των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη [17, 98, 191] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που παρατηρούνται μπορούν να συνδυαστούν με την ύπαρξη του πλεονάζοντος οξυγόνου το οποίο τοποθετείται σε ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος και κινείται μέσω μίας μη γραμμικής αλλά ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής. Αντίστοιχα, στοιχειομετρικές ενώσεις όπως για παράδειγμα η $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [17, 22, 94] όπου δεν παρατηρούνται έξτρα οξυγόνα στη δομή εμφανίζουν υψηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες συνδέονται με ένα μηχανισμό αγωγής μέσω κενών θέσεων οξυγόνου.

Άλλη θεωρία [196] υποστηρίζει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες τα πλεονάζοντα οξυγόνα παγιδεύονται στη δομή με αποτέλεσμα να υπάρχει περιορισμένη διάχυση ιόντων οξυγόνου κατά μήκους του αγωγίμου καναλιού της δομής. Σε υψηλότερες T τα μη πλεγματικά οξυγόνα απελευθερώνονται με αποτέλεσμα να βελτιώνεται ο ρυθμός διάχυσης οδηγώντας σε μικρές τιμές E_a .

Για τις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης παρατηρείται στους 500 °C σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα όπου το φαινόμενο αυτό παρατηρείται 50 °C χαμηλότερα.

Τα μόνα δείγματα στα οποία δεν παρατηρείται η αλλαγή κλίσης στα διαγράμματα Arrhenius είναι τα $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$. Φαίνεται πως για χαμηλά ποσοστά $\text{Sr } x = 0.15, 0.30$ και για μεγάλο ποσό κενών θέσεων La ($z = 0.50$) δεν ευνοείται η αλλαγή του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας. Τα συγκεκριμένα δείγματα εμφανίζουν υψηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες συνοδεύονται με τις χαμηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) γεγονός που ενισχύει τις υποθέσεις περί μηχανισμού μέσω κενών θέσεων οξυγόνου (Πίνακας IV.18).

Όσον αφορά τις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) στους 700°C τις μεγαλύτερες τιμές εμφανίζουν τα δείγματα $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ με 11 και 14 mS/cm, αντίστοιχα ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρούνται για τις ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ με 1.3, 1.1 και 1.2 mS/cm, αντίστοιχα.

Πίνακας IV.18. Συνθήκες έψησης, σχετική πυκνότητα, τιμές ιοντικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$).

Δείγμα	$T_{\text{πυρ.}}(^{\circ}\text{C}) / t \text{ (h)}$	$\rho_{\text{σχετ.}} (\%)$	$T = 450^{\circ}\text{C}$		$T = 700^{\circ}\text{C}$		$E_a \text{ (eV)}$ (Y.T./X.T.)
			σ (mS/cm)	$Z' (\Omega)$	σ (mS/cm)	$Z' (\Omega)$	
$x, y, z = 0$	1550 / 20	0,84	1.8	76.56	11	11.8	(1.2 / 0.52)
$x, y = 0$ $z = 0.50$	1550 / 20	0,94	0.083	1593	1.3	101	0.91
$x = 0.15$ $y, z = 0$	1550 / 20	0,88	0.042	3000	1.1	114	0.91
$x = 0.30$ $y, z = 0$	1550 / 20	0,89	0.052	2389	1.2	106	0.96
$x = 0.45$ $y, z = 0$	1550 / 20	0,91	1.3	97.28	7.4	16.4	(0.88 / 0.51)
$x = 0.50$ $y, z = 0$	1550 / 20	0,87	0.17	701.7	6.2	19	(0.84 / 0.44)
$x, y = 0.15$ $z = 0$	1550 / 20	0,92	1.0	112.83	8.1	14.3	0.90
$x, y = 0.30$ $z = 0$	1550 / 20	0,93	0.26	452.3	6.7	17.4	0.88
$x = 0.45$ $y = 0.30$ $z = 0$	1550 / 20	0,90	1.8	67.25	14	8.47	(0.90 / 0.55)
$x, y = 0.45$ $z = 0$	1550 / 20	0,69	2.0	75,6	9.7	15.2	(1.2 / 0.48)
$x = 0.45$ $y = 0.50$ $z = 0$	1550 / 20	0,83	0.66	185.92	11	11.6	(0.94 / 0.44)
$x = 0.50$ $y = 0.30$ $z = 0$	1550 / 20	0,75	1.1	113.48	9.5	12.62	(0.97 / 0.40)
$x = 0.50$ $y = 0.45$ $z = 0$	1550 / 20	0,88	1.1	94.57	8.4	12.8	(1.0 / 0.55)
$x, y = 0.50$ $z = 0$	1550 / 20	0,88	1.3	93.75	9.6	13.1	(0.97 / 0.59)

Σύγκριση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) με την διεθνή βιβλιογραφία δείχνει πως οι ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26.3}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26.6}$ παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές με την ένωση $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.75}$ (10 mS/cm στους 700°C) [197] και μεγαλύτερες κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με την $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$ (0.52 mS/cm στους 700 °C) [56] η οποία διαθέτει το ίδιο ποσό κενών θέσεων La. Η ένωση $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26.6}$ παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με την $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ η οποία διαθέτει παραπλήσια στοιχειομετρία (3.5 mS/cm στους 700°C) [12, 192]. Βέβαια οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης στην συγκεκριμένη εργασία ήταν αρκετά εντονότερες (1750°C / 4 h) σε σχέση με την παρούσα διδακτορική διατριβή. Επίσης, για την περίπτωση της

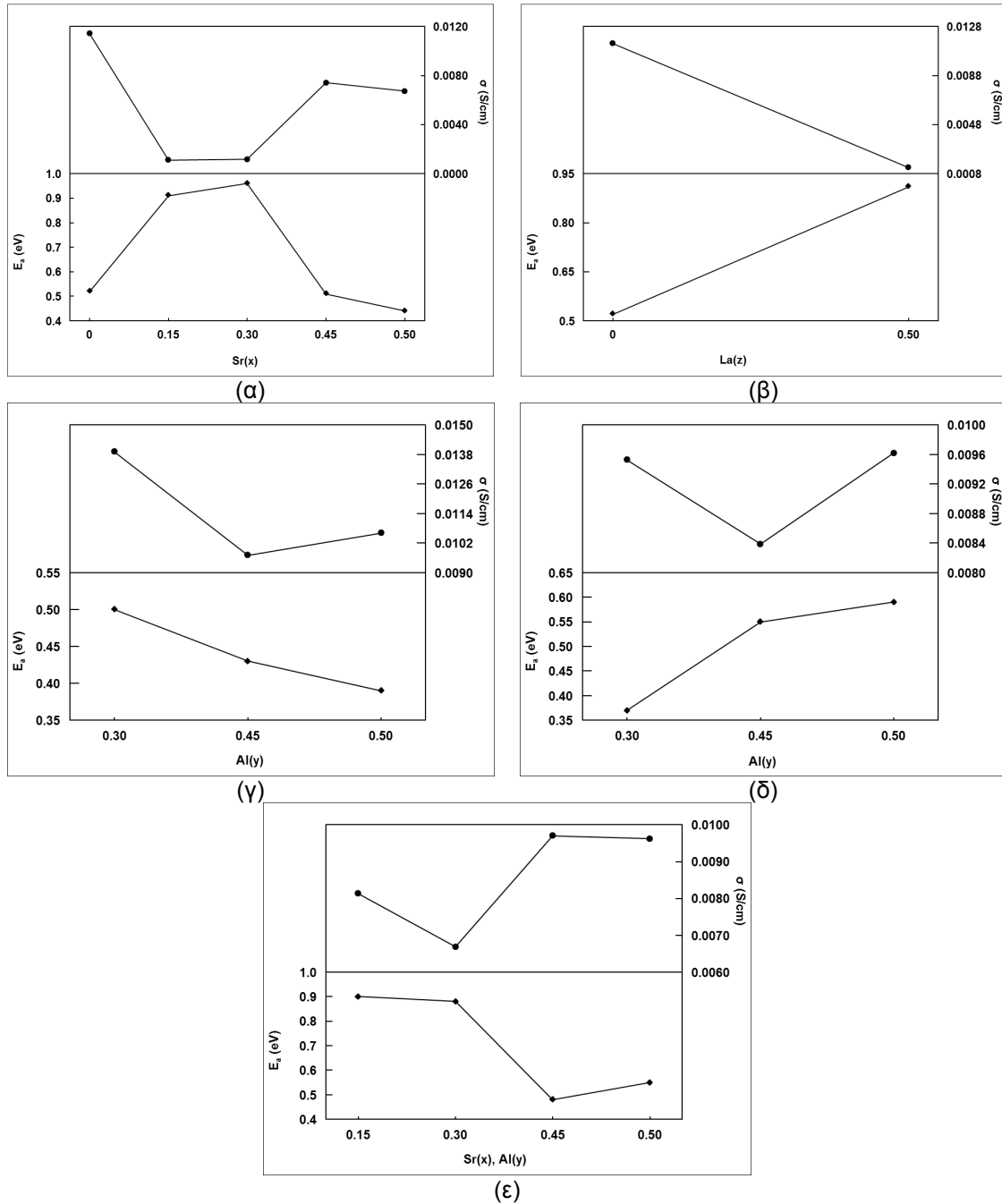
$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ έχει υπολογιστεί ικανοποιητικά μεγάλη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας (1.3 mS/cm) στους 700°C σε σχέση με αντίστοιχες έρευνες στην βιβλιογραφία όπου βρέθηκαν οι τιμές των 0.01 mS/cm [56] 0.26 mS/cm [12] και 2.9 mS/cm [197]. Οι μέγιστες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας που έχουν παρατηρηθεί για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη αντιστοιχούν στις ενώσεις με υποκατάσταση Mg στην θέση του Si, $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ και $\text{La}_{9.8}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.4}$ με τιμές 51 και 43 mS/cm στους 700 °C, αντίστοιχα [12].

Στο Σχήμα IV.56 απεικονίζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) μαζί με τις αντίστοιχες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης E_a στους 700°C. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα (α) απεικονίζονται οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας (σ) και ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$), στο διάγραμμα (β) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$), στα διαγράμματα (β) και (γ) για τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$), αντίστοιχα ενώ στο διάγραμμα (ε) για τις ενώσεις με ίδιο ποσοστό υποκατάστασης τόσο Sr όσο και Al $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y= 0.15 - 0.50$).

Όπως είναι προφανές υπάρχει μια αντιστοιχία ανάμεσα στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας (σ) και σε αυτές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a). Οι μέγιστες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ζευγαρώνουν με τις αντίστοιχες ελάχιστες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης αποδεικνύοντας πως στα δείγματα με μέγιστη ιοντική αγωγή δεν απαιτείται να υπερπηδηθεί μεγάλο ενεργειακό κενό για να λειτουργήσει ο μηχανισμός διάχυσης. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ όπου όμως οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες.

IV.6.3. Σύνοψη

Από τον Πίνακα IV.18 είναι εμφανές ότι η υποκατάσταση του La με μικρά ποσά Sr (x) δεν επιδρά θετικά στις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων. Οι τιμές όλων των υποκατεστημένων με Sr ενώσεων παρουσιάζουν τιμές αγωγιμότητας κάτω των 11 mS/cm που κατέχει η μητρική ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως σταδιακή προσθήκη Sr (x) έχει ως ταυτόχρονο αποτέλεσμα την απομάκρυνση πλεονάζοντος μη πλεγματικού οξυγόνου από τη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) οδηγώντας σε παράλληλη μείωση των ενεργών φορέων ιοντικής αγωγής. Φαίνεται πως το πλεονάζον οξυγόνο έχει σημαντικότερη επίδραση στην διαμόρφωση της ιοντικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με την υποκατάσταση του La από μεταλλοκατιόντα μεγαλύτερου μεγέθους τα οποία οδηγούν στη διόγκωση της δομής καθώς και στη δημιουργία κενών θέσεων κατιόντων που ενεργοποιούν περαιτέρω την ιοντική αγωγή.



Σχήμα IV.56. Σύγκριση τιμών ιοντικής αγωγιμότητας (σ) και ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) στους 700°C για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) (α), $\text{La}_{9.83-z}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.50$) (β), $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) (γ και δ, αντίστοιχα) και τις $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($x=y=0.15-0.50$) (ε).

Η θεώρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των J.E.H. Sansom et al όπου η προσθήκη Sr δεν βελτιώνει τις τιμές αγωγιμότητας [11]. Επίσης, οι εργασίες των H. Arikawa [9] και A. Vincent et al [198] έδειξαν πως μια μείωση του πλεονάζοντος οξυγόνου με ταυτόχρονη προσθήκη Sr οδηγεί σε τελικά προϊόντα με μειωμένη ιοντική αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, η τιμή που υπολογίστηκε για τις ενώσεις $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ στους 700°C κάτω από τις ίδιες συνθήκες κατεργασίας ($1700^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$) ήταν 10.8 mS/cm και 8.7

mS/cm, αντίστοιχα. Βέβαια μπορεί κανείς εύκολα να διαπιστώσει πως μια αύξηση του ποσού Sr οδηγεί σε σταδιακά υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$). Ίσως μια διεύρυνση του ποσοστού υποκατάστασης της θέσης La με Sr (x) με ταυτόχρονη μείωση των κενών θέσεων La (z) να είχε ευεργετικές συνέπειες στην ιοντική αγωγιμότητα. Η διαφορά που παρατηρείται στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας των ενώσεων $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ είναι λογική σύμφωνα και με τον παραπάνω ισχυρισμό αφού το δείγμα $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ διαθέτει μηδενικό ποσό πλεονάζοντος οξυγόνου στη δομή της ένωσης του.

Οι ενώσεις με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al στην θέση του Si εμφανίζουν αύξηση των τιμών ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τις αντίστοιχες ενώσεις με ταυτόσημο ποσό Sr. Το γεγονός αυτό έρχεται να επιβεβαιώσει τα βιβλιογραφικά δεδομένα όπου αναφέρεται ότι η υποκατάσταση στην θέση του Si των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη έχει σημαντικότερη επίδραση στην αγωγιμότητα σε σχέση με αυτήν στη θέση του La [11, 13, 199, 200]. Συγκεκριμένα, υποκατάσταση της θέσης του Si των ενώσεων με μεταλλοκατιόντα τα οποία διαθέτουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα και μικρότερο σθένος σε σχέση με το Si οδηγούν τόσο σε μία διόγκωση όσο και σε παραμόρφωση των πυριτικών τετραέδρων που έχει ως αποτέλεσμα την διάνοιξη των αγωγίμων καναλιών της δομής. Θα περίμενε κανείς πως με σταδιακή αύξηση του ποσού Al θα παρατηρούταν μια ανοδική πορεία για τις τιμές της αγωγιμότητας κάτι το οποίο πειραματικά δεν παρατηρείται. Τον μεγαλύτερο ρόλο σε αυτήν την συμπεριφορά παίζει το ποσό του πλεονάζοντος οξυγόνου που περιέχεται στην δομή των ενώσεων. Τα πλεονάζοντα οξυγόνα αποτελούν τους ενεργούς φορείς μέσω των οποίων πραγματοποιείται η διάχυση των ιόντων οξυγόνου. Με σταδιακή προσθήκη Al στη δομή των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) απομακρύνεται ολοένα και περισσότερο πλεονάζον οξυγόνο ώστε να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι φορείς διάχυσης και να παρατηρείται μια μειωτική τάση στις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας.

Επίσης, επίδραση στις τιμές ιοντικής αγωγιμότητας έχει η πιθανότητα ύπαρξης δευτερευόντων φάσεων στα τελικά προϊόντα, οι οποίες λειτουργούν ως μονωτές με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ασυνέχειες στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ενώσεων κατά μήκος της δομής. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν δείγματα με χαμηλές τιμές πυκνότητας. Από τα δεδομένα του Πίνακα IV.18 φαίνεται για την σειρά των ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) σημαντική επίδραση έχει τόσο το ποσοστό των δευτερευόντων φάσεων όσο και η σταδιακή μείωση της σχετικής πυκνότητας των υλικών. Αντίστοιχα, για τα δείγματα $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) σημαντικότερη επίδραση φαίνεται να έχει το ποσοστό των δευτερευόντων φάσεων, καθώς αύξηση του ποσοστού Al (y) οδηγεί σε μία αύξηση της σχετικής πυκνότητας των υλικών.

Οι παρατηρήσεις για τις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld των ενώσεων όπου καταδείχτηκε η σημασία του μεγέθους των αγωγίων καναλιών στην ιοντική αγωγή των ενώσεων. Συγκεκριμένα, έγινε προσπάθεια να συσχετιστεί η ιοντική συμπεριφορά των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) με το μέγεθος των ισοπλευρών τριγώνων $\text{La}_2 - \text{La}_2$ και $\text{O}_3 - \text{O}_3$ που περιβάλλουν τα αγωγή κανάλια O_4 . Εικάστηκε πως μία αύξηση των ισόπλευρων τριγώνων O_3 οδηγεί σε μια αντίστοιχη αύξηση της διάχυσης των ιοντικών φορέων κατά μήκος της δομής, η οποία επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιοντικής αγωγιμότητας. Σταδιακή προσθήκη Sr οδήγησε σε ισόπλευρα τρίγωνα O_3 τα οποία καλύπτουν μικρότερη επιφάνεια σε σχέση με την μητρική ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ οπότε είναι αναμενόμενη η μείωση των τιμών της ιοντικής αγωγιμότητας. Βέβαια αν και στην περίπτωση του δείγματος $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ εμφανίζονται διογκωμένα ισόπλευρα τρίγωνα σε σχέση με τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, αυτό παρουσιάζει αισθητά μειωμένη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας. Η μείωση αυτή μπορεί εκ νέου να εξηγηθεί υπό το πρίσμα της ύπαρξης ποσοστού δευτερεύουσας φάσης στο μόριο της ένωσης σε αντίθεση με τις ενώσεις $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, οι οποίες παραλήφθηκαν μονοφασικές καθώς επίσης και του αντίστοιχου περιεχομένου σε πλεονάζον οξυγόνο.

Στην περίπτωση των ενώσεων με ταυτόχρονη υποκατάσταση Al, το μέγεθος των ισόπλευρων τριγώνων O_3 είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των ενώσεων με ταυτόσημο ποσό Sr αλλά μηδενικό ποσό Al, με αποτέλεσμα οι τιμές ιοντικής αγωγιμότητας να είναι πάντοτε μεγαλύτερες για τις πρώτες ενώσεις. Επίσης για τις ομάδες ενώσεων $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0.3 \leq y \leq 0.5$) τα μέλη με ποσοστό υποκατάστασης Al, $y = 0.45$, εμφανίζουν συρρικνωμένα τρίγωνα O_3 σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα με $y = 0.30$. Η παρατήρηση αυτή έρχεται να ενισχύσει τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων όπου τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ διαθέτουν μικρότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα δείγματα με τα δείγματα $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.

Συνοψίζοντας:

- Η ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) συνδέεται κυρίως με την διατομή των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου και την ποσότητα πλεονάζοντος οξυγόνου. Η σωστή αναλογία μεγέθους καναλιών και ποσότητας οξυγόνου ευνοεί την διάχυση. Σημαντική επίδραση στην αγωγιμότητα έχει η ύπαρξη δευτερευόντων φάσεων καθώς και η πυκνότητα των δειγμάτων.
- Στη σειρά των ενώσεων $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$), την μεγαλύτερη αγωγιμότητα εμφανίζουν οι ενώσεις $La_{9.83}Si_6O_{26+\delta}$ και $La_{9.38}Sr_{0.45}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ (11 και 14 mS/cm, αντίστοιχα) ενώ την χαμηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζουν οι ενώσεις $La_{9.33}Si_6O_{26}$, $La_{9.68}Sr_{0.15}Si_6O_{26+\delta}$ και $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$ (1.3, 1.1 και 1.2 mS/cm, αντίστοιχα).
- Οι ενώσεις $La_{9.83-x-z}Sr_xSi_{6-y}Al_yO_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) εμφανίζουν μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης στην περιοχή ~ 550 °C. Στις χαμηλές θερμοκρασίες ($\sim 175 - 550$ °C) η ενέργεια ενεργοποίησης είναι 0.9 – 1.2 eV, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 550 - 700$ °C), η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται δραστικά (0.4 - 0.6 eV). Το γεγονός αυτό σχετίζεται με μεταβολή στον μηχανισμό διάχυσης του οξυγόνου. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η διάχυση πραγματοποιείται μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου με τη συμβολή των πλεοναζόντων οξυγόνων να είναι περιορισμένη καθώς αυτά βρίσκονται παγιδευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στις υψηλές θερμοκρασίες αναιρείται η παγίδευση των μη πλεγματικών οξυγόνων τα οποία μπορούν πλέον να μετακινούνται ελεύθερα. Στις ενώσεις $La_{9.33}Si_6O_{26}$, $La_{9.68}Sr_{0.15}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$, $La_{9.68}Sr_{0.15}Si_{5.85}Al_{0.15}O_{26+\delta}$ και $La_{9.53}Sr_{0.30}Si_{5.70}Al_{0.30}O_{26+\delta}$ δεν παρουσιάζεται αυτή η μεταβολή με αποτέλεσμα να διατηρούν υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V. Συμπεράσματα

Από την διδακτορική διατριβή προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η καταλληλότερη μέθοδος σύνθεσης για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) είναι η τεχνική σύνθεσης Pechini η οποία οδηγεί σε τελικά προϊόντα μεγαλύτερης καθαρότητας και καλύτερης κρυσταλλικότητας, συγκρινόμενη με τις τεχνικές σύνθεσης μέσω καύσης γλυκίνης-νιτρικών αλάτων και άλεσης υψηλής ενέργειας. Επίσης, η τεχνική Pechini προσφέρει τη δυνατότητα ρύθμισης μεγαλύτερου εύρους παραμέτρων με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτιστοποίησης.
- Οι ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) παραλαμβάνονται μετά από έψηση στους 1400 °C για 20 h. Συγκεκριμένα, παρελήφθησαν μονοφασικά τελικά προϊόντα για τις μητρικές ενώσεις ($x=y=0$), για τις ενώσεις με υψηλά ποσοστά υποκατάστασης Sr ($x=0.45$ και 0.50) και για τις ενώσεις με χαμηλά ποσοστά υποκατάστασης Al ($y=0.30$). Στα υπόλοιπα δείγματα ανιχνεύονται δευτερεύουσες φάσεις μεικτών οξειδίων με διάφορες στοιχειομετρίες. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ήταν της τάξης των 70 – 90 nm για όλη την σειρά των ενώσεων.
- Είναι η πρώτη φορά που αναφέρεται η παραλαβή καθαρού τελικού προϊόντος για την ένωση $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$. Το γεγονός αυτό αυξάνει το εύρος στοιχειομετριών επιτυχούς σύνθεσης για τις ενώσεις πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη.
- Η τροποποίηση των παραμέτρων της σύνθεσης Pechini μειώνει σημαντικά την θερμοκρασία παραλαβής τελικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, αύξηση του μοριακού λόγου κιτρικού οξέος / μεταλλοκατιόντα και μείωση της αναλογία διαλύτη / αρχικών αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα την παραλαβή μονοφασικών ενώσεων $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ ύστερα από έψηση στους 800°C για 3 h. Η αλλαγή των συνθηκών της τεχνικής Pechini αναδεικνύει την ευελιξία της ως μεθόδου σύνθεσης και τα μεγάλα περιθώρια βελτιστοποίησής της.
- Για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται η παρασκευή μονοφασικών προϊόντων για τις ενώσεις $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$, $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες.
- Όλα τα πρόδρομα υλικά είναι άμορφα, υποδεικνύοντας την ικανοποιητική δέσμευση των κατιόντων στο πολυμερικό δίκτυο. Το εύρος της υποκατάστασης του La από Sr και του Si από Al διαφοροποιεί το μηχανισμό διάσπασης του πολυμερικού δικτύου. Η διάσπαση του πολυμερικού δικτύου πραγματοποιείται σε δύο στάδια ξεκινώντας από τις ομάδες των εστέρων. Η αύξηση της υποκατάστασης Sr οδηγεί τα δύο στάδια σε

υψηλότερες θερμοκρασίες και ενισχύει την απώλεια κατά το δεύτερο στάδιο. Ταυτόχρονη αύξηση της υποκατάστασης Al επιδρά στο πρώτο στάδιο διάσπασης το οποίο διαχωρίζεται σε δύο υπό-στάδια. Σε κάθε περίπτωση τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι κυρίως άμορφα οξοανθρακικά άλατα και οξειδία ή υδροξειδία του La. Αύξηση της προσθήκης Al καθυστερεί την διάσπαση των ενδιάμεσων ενώσεων.

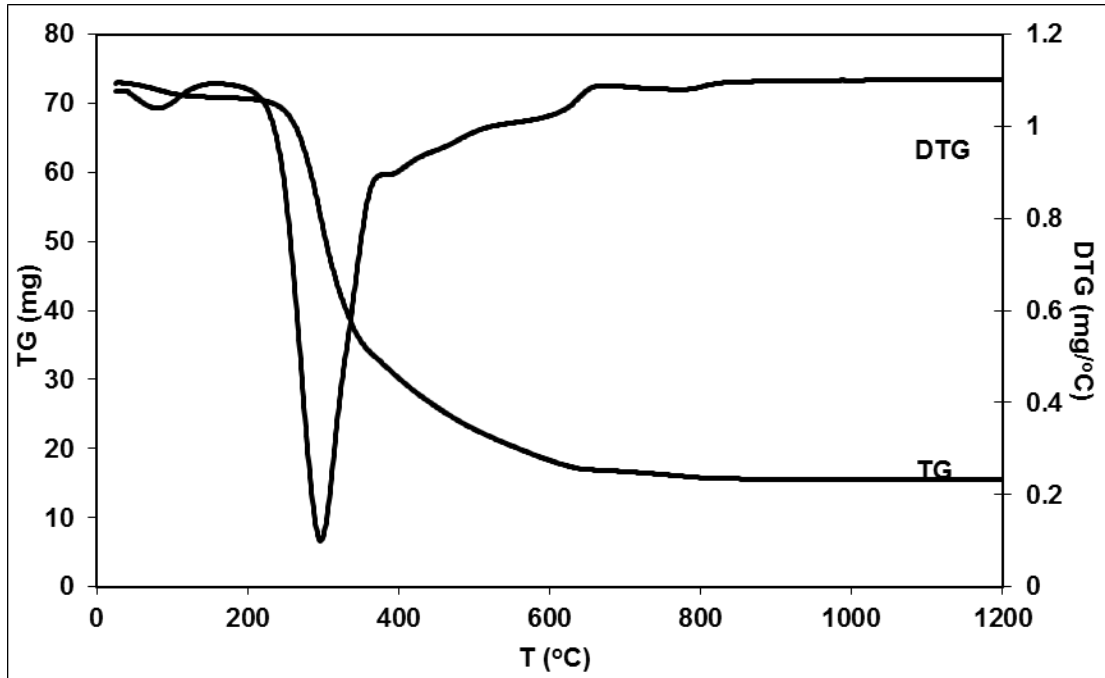
- Η ύπαρξη πλεονάζοντος οξυγόνου ή/και η παρουσία κενών θέσεων La οδηγεί σε παραμόρφωση της δομής γύρω από τα πυριτικά τετράεδρα. Αύξηση της προσθήκης Sr και Al έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση μέρους του πλεονάζοντος οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα με συνέπεια να ελαττώνεται η στρέβλωση – μετατόπιση των πυριτικών μονάδων.
- Η ανάλυση της δομής των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) κατά Rietveld οδήγησε στον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών παραμέτρων, στην απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας, στον καθορισμό της κρυσταλλογραφικής θέσης του πλεονάζοντος οξυγόνου και στην αποσαφήνιση του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας. Οι ενώσεις κρυσταλλώνονται στο εξαγωνικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου την $P6_3/m$. Η υποκατάσταση στην θέση του Si έχει σημαντικότερη επίδραση στα μέσα μήκη δεσμών σε σύγκριση με την υποκατάσταση στην θέση του La. Το πλεονάζον οξυγόνο της δομής προσδιορίστηκε σε κάθε περίπτωση και βρέθηκε να καταλαμβάνει μια ενδιάμεση κρυσταλλική θέση του πλέγματος στην περιφέρεια των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου με αποτέλεσμα να ενισχύεται η θεώρηση για διάχυση των ιόντων μέσω μιας ημιτονοειδούς τύπου διαδρομής. Τέλος, πιστοποιήθηκε πως η ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με τη δομή Απατίτη είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη διατομή των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου και ευνοείται με αύξηση της διατομής. Προσθήκη Sr οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των καναλιών ενώ αντίθετη επίδραση έχει η προσθήκη Al.
- Η ιοντική αγωγιμότητα των ενώσεων πυριτικού Λανθανίου με δομή Απατίτη $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) συνδέεται κυρίως με την διατομή των εξαγωνικών καναλιών οξυγόνου και την ποσότητα πλεονάζοντος οξυγόνου. Η βέλτιστη αναλογία μεγέθους καναλιών και ποσότητας οξυγόνου ευνοεί την διάχυση. Σημαντική επίδραση στην αγωγιμότητα έχει η ύπαρξη δευτερευόντων φάσεων καθώς και η πυκνότητα των δειγμάτων. Την μεγαλύτερη αγωγιμότητα στους 700°C εμφανίζουν οι ενώσεις $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ (11 και 14 mS/cm, αντίστοιχα) ενώ την χαμηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζουν οι ενώσεις $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ και $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ (1.3, 1.1 και 1.2 mS/cm, αντίστοιχα).
- Για τις ενώσεις $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) παρατηρείται μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης στην περιοχή $\sim 450^\circ\text{C}$. Γεγονός που υποδηλώνει την

ύπαρξη δύο διαφορετικών μηχανισμών ιοντικής αγωγιμότητας. Ο μηχανισμός στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργεί μέσω ενός συνδυασμού κενών θέσεων οξυγόνου και περιορισμένης κίνησης πλεονάζοντος οξυγόνου ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω αποκλειστικά από την μετακίνηση πλεονάζοντος οξυγόνου.

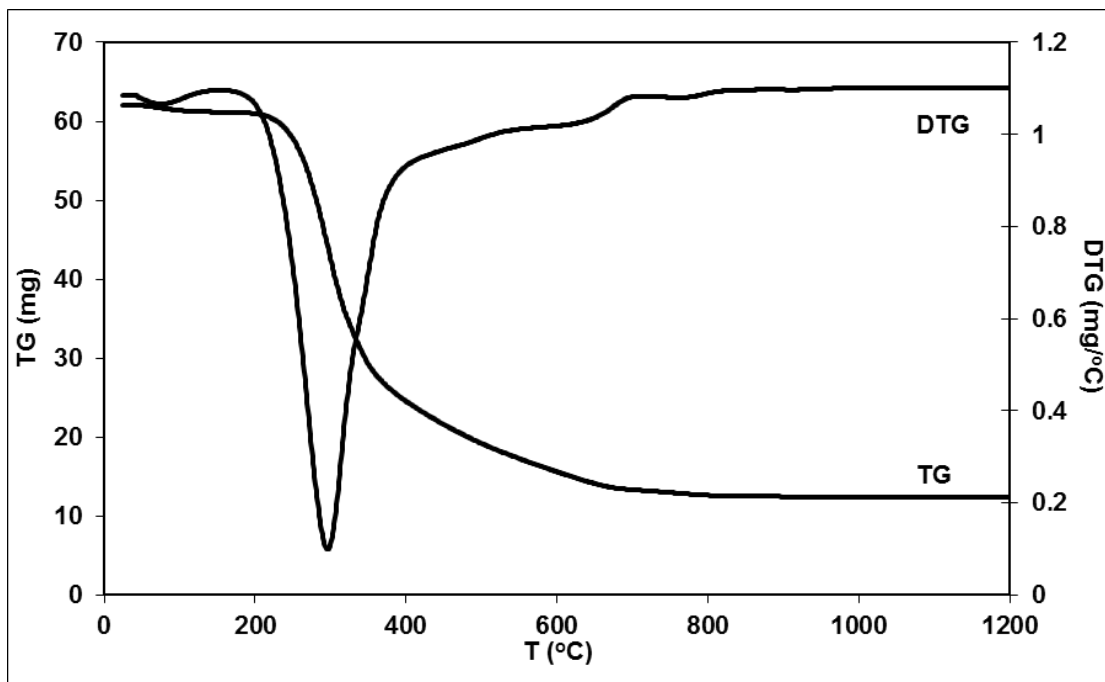
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI. Παράρτημα

VI.1. Θερμογραφήματα TG / DTG

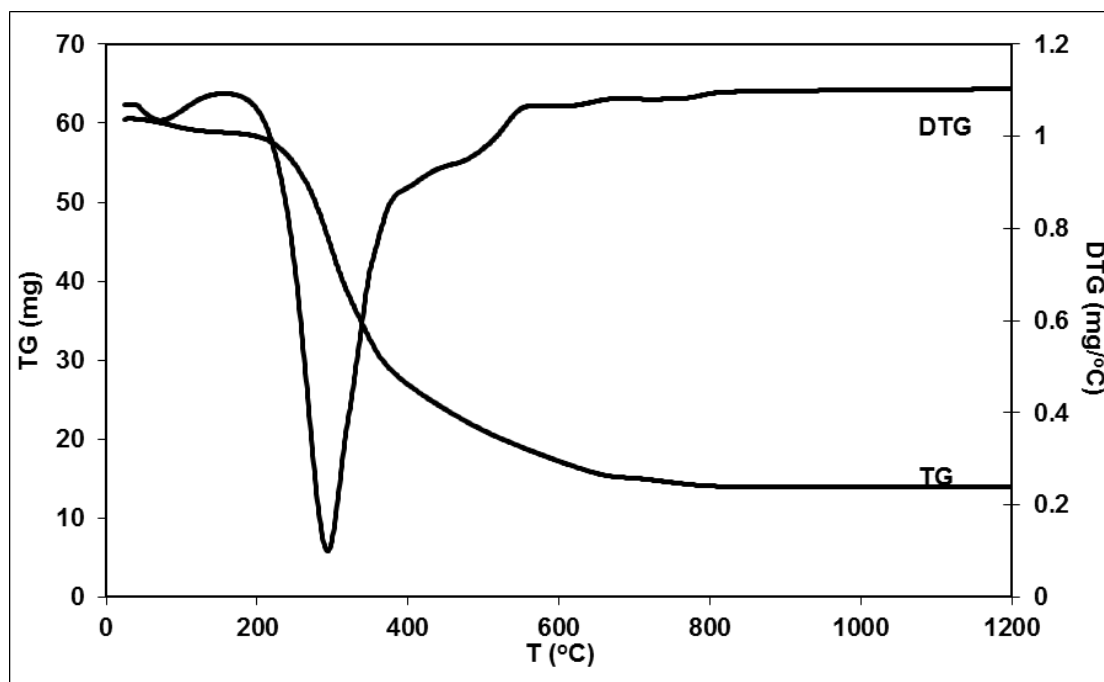
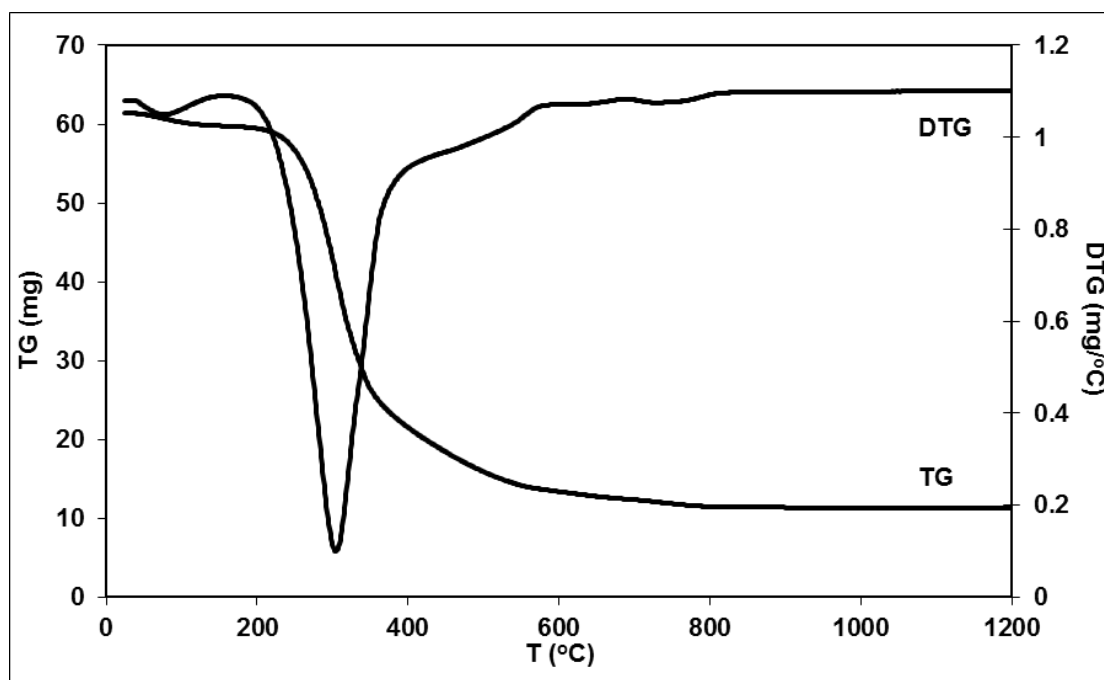
Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$).

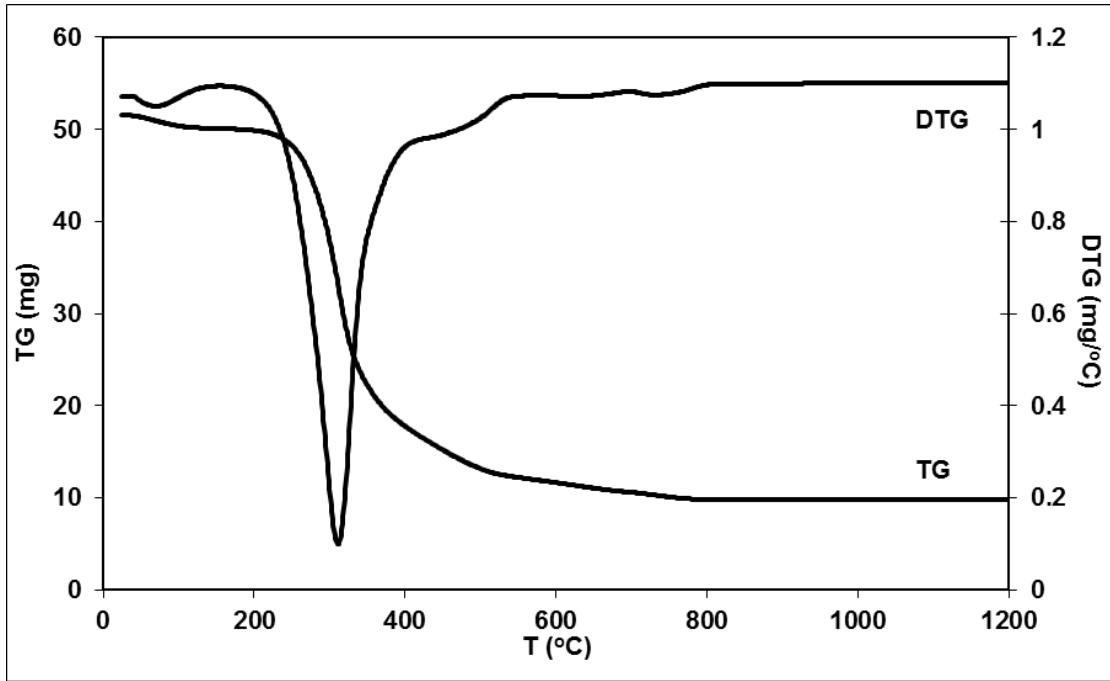


Σχήμα VI.1. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.

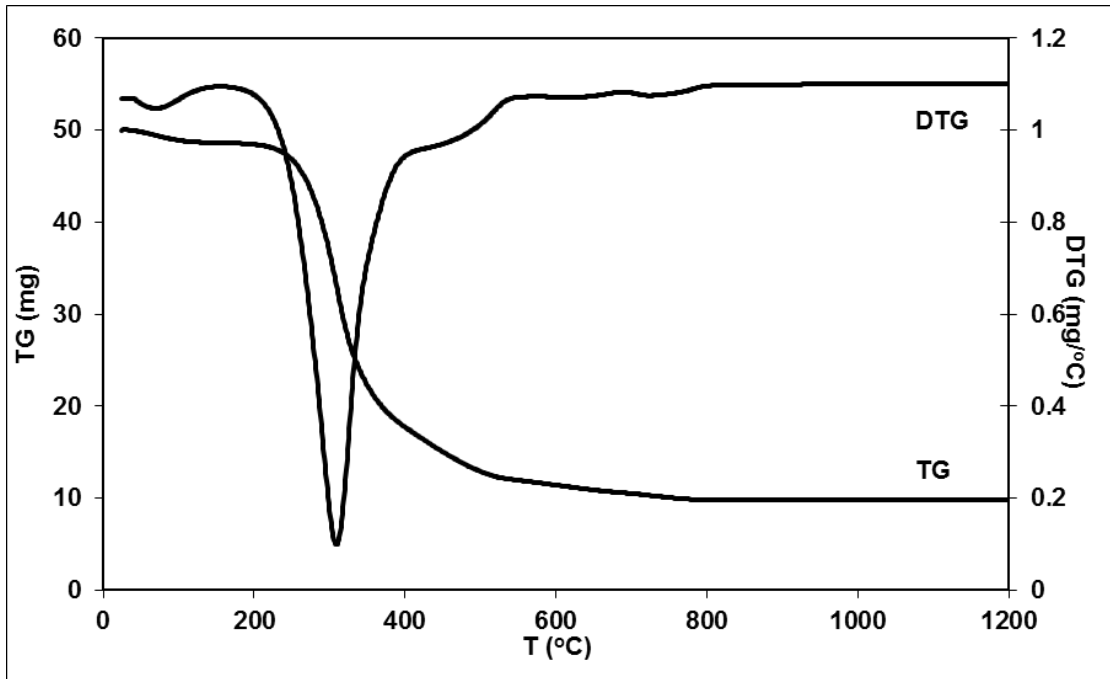


Σχήμα VI.2. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

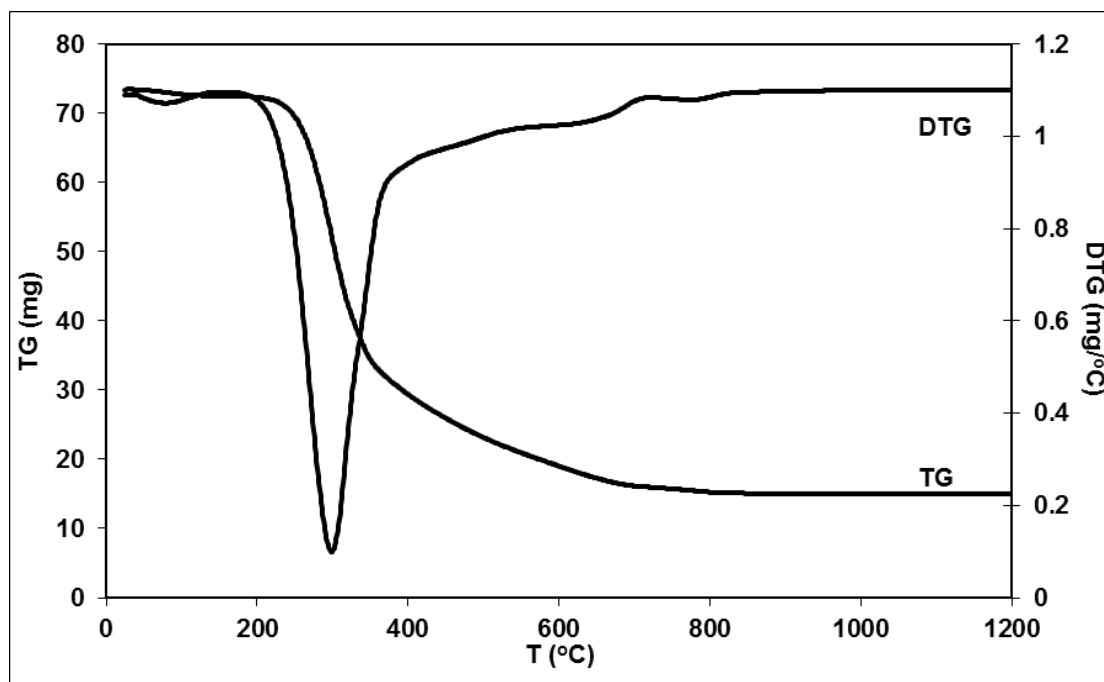
Σχήμα VI.3. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.Σχήμα VI.4. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



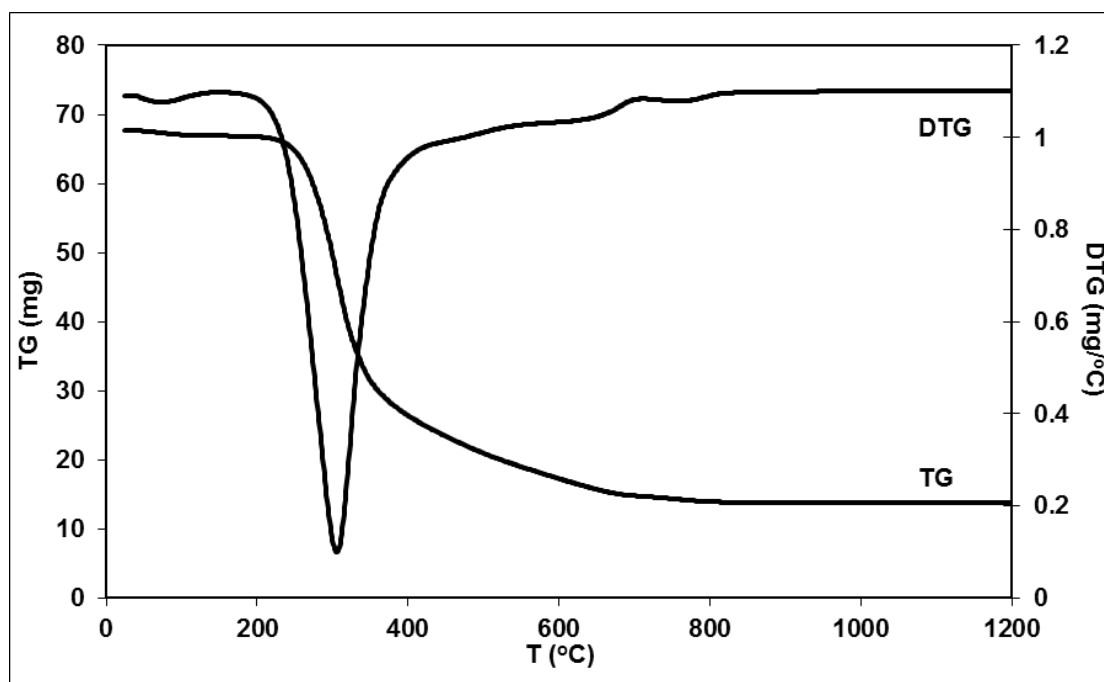
Σχήμα VI.5. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



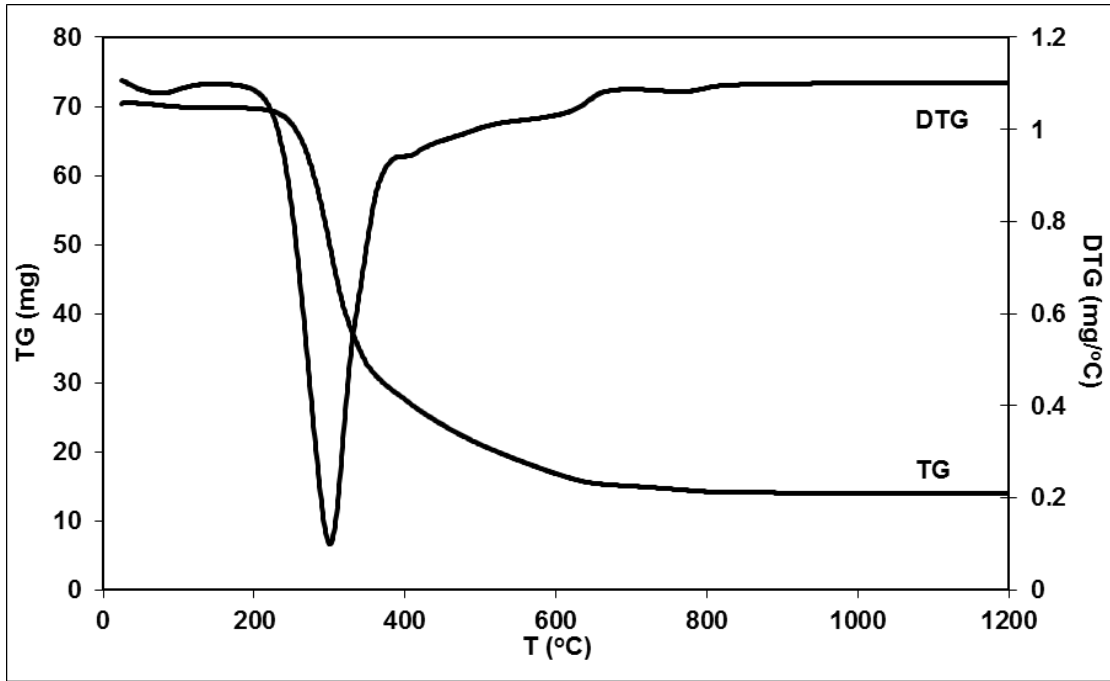
Σχήμα VI.6. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



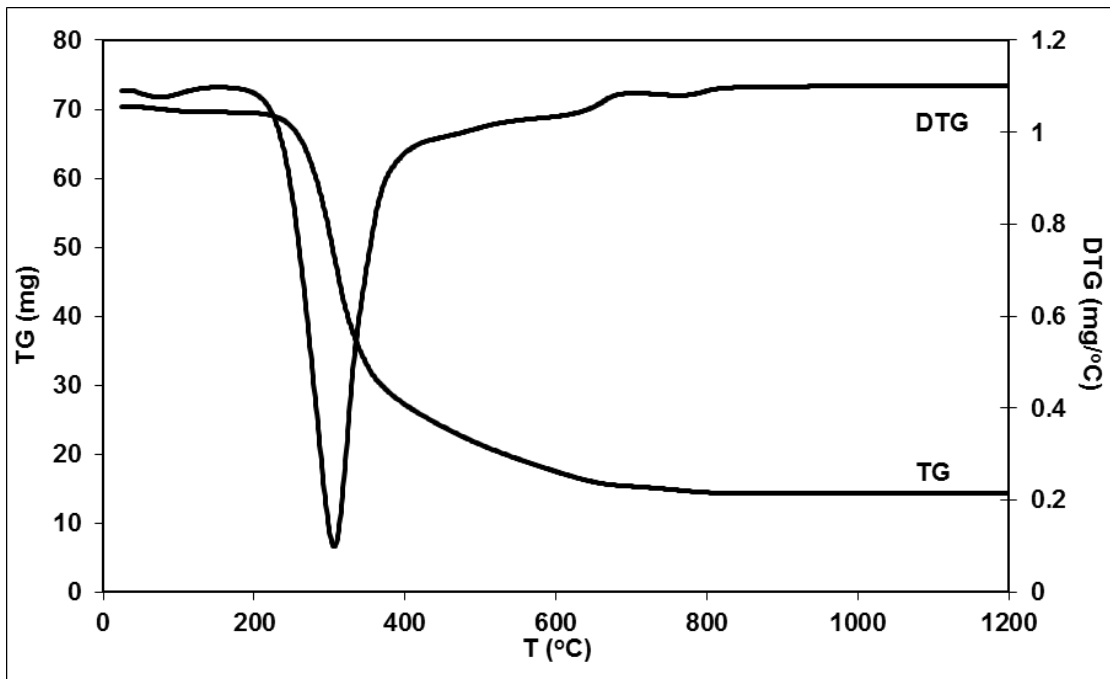
Σχήμα VI.7. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$.



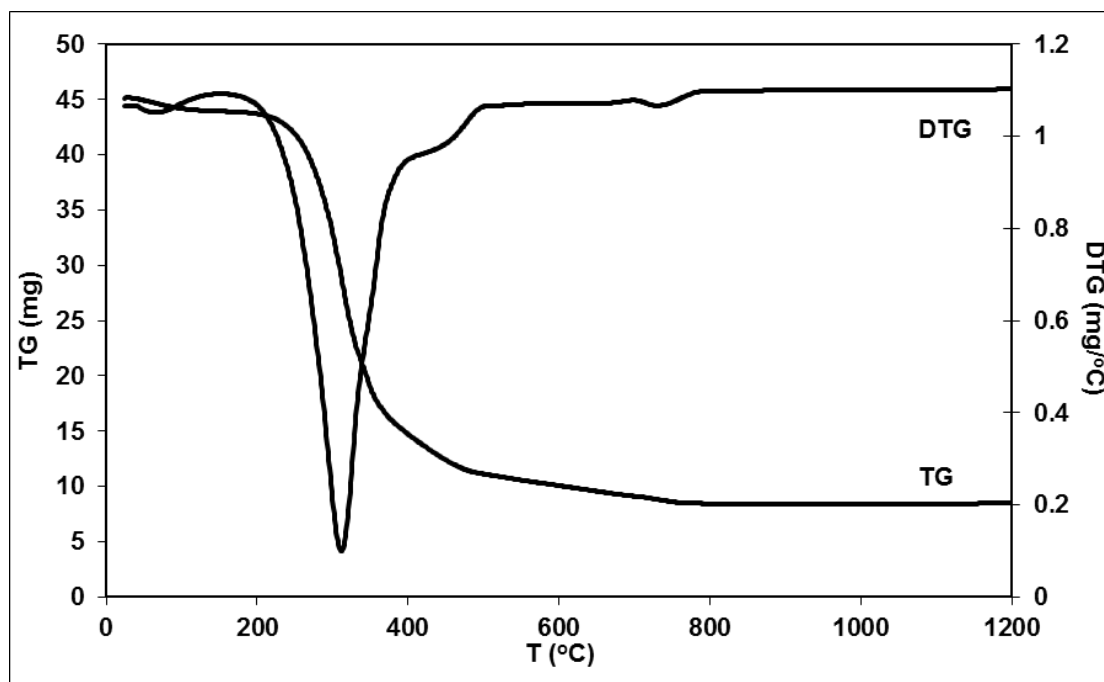
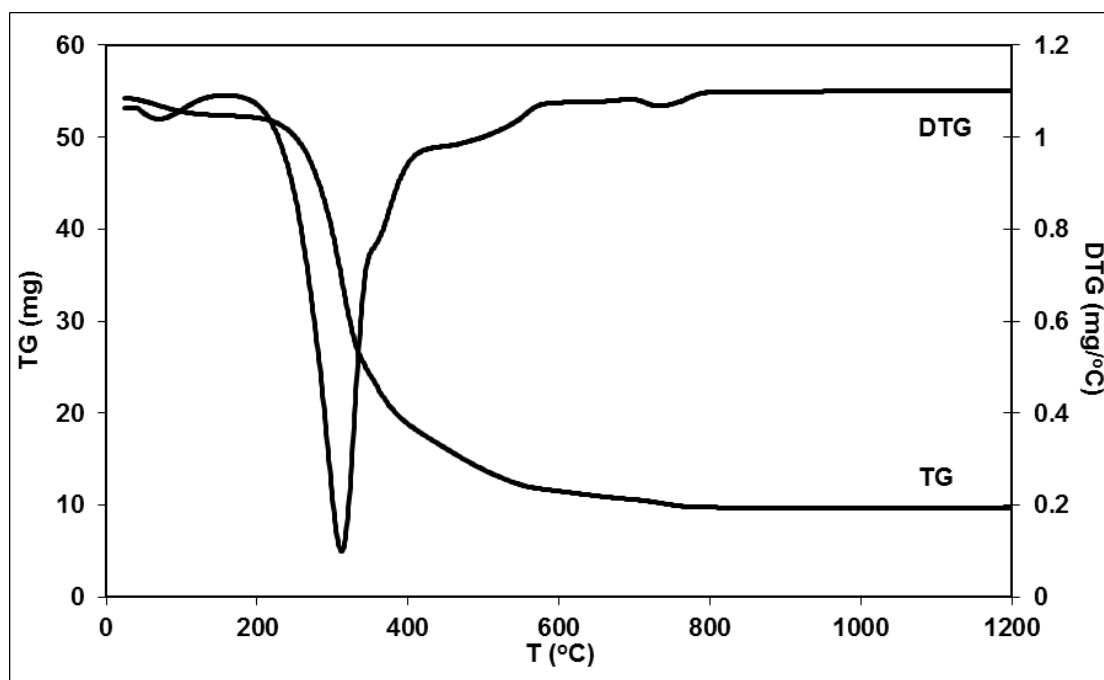
Σχήμα VI.8. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.

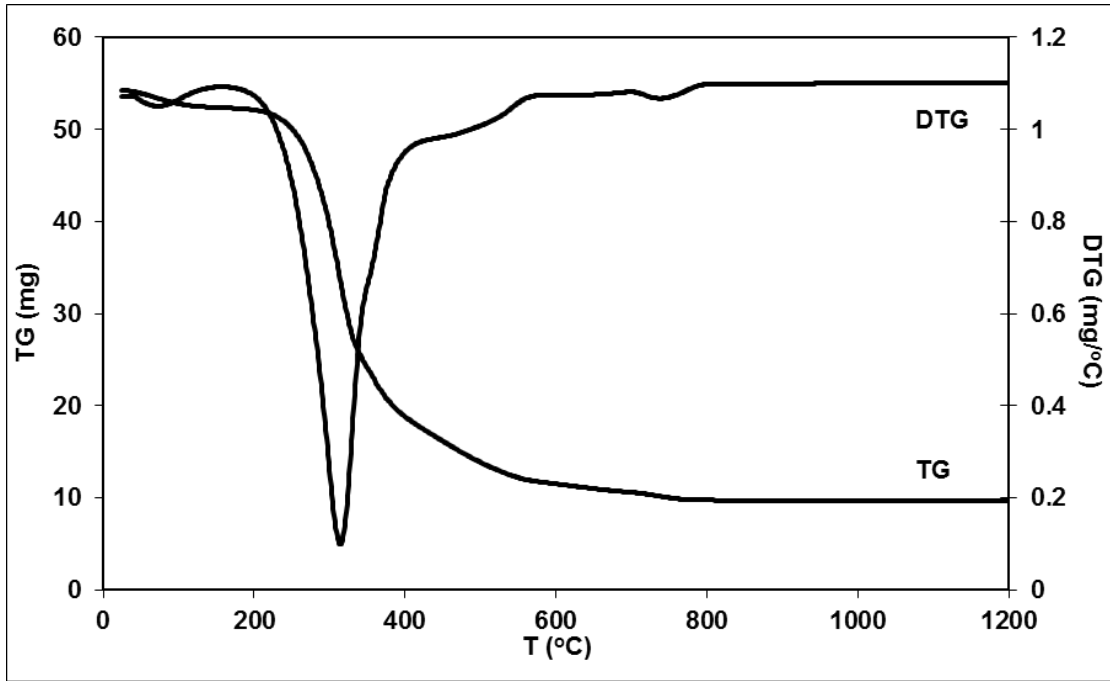


Σχήμα VI.9. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.

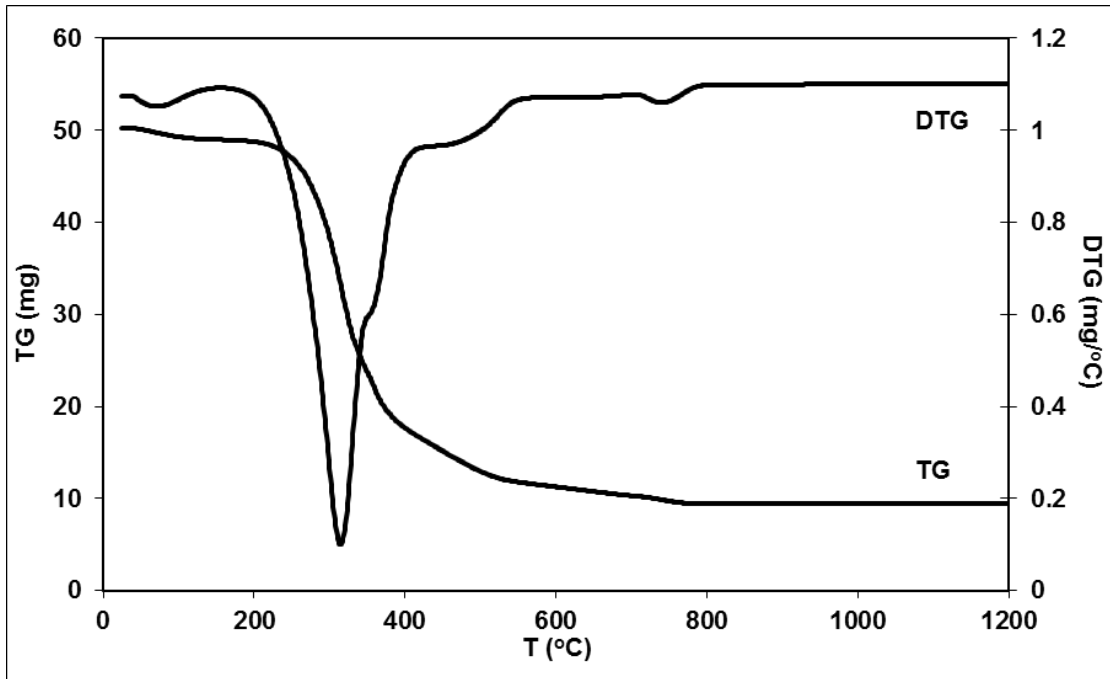


Σχήμα VI.10. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$.

Σχήμα VI.11. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{0.938}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$.Σχήμα VI.12. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{0.933}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.



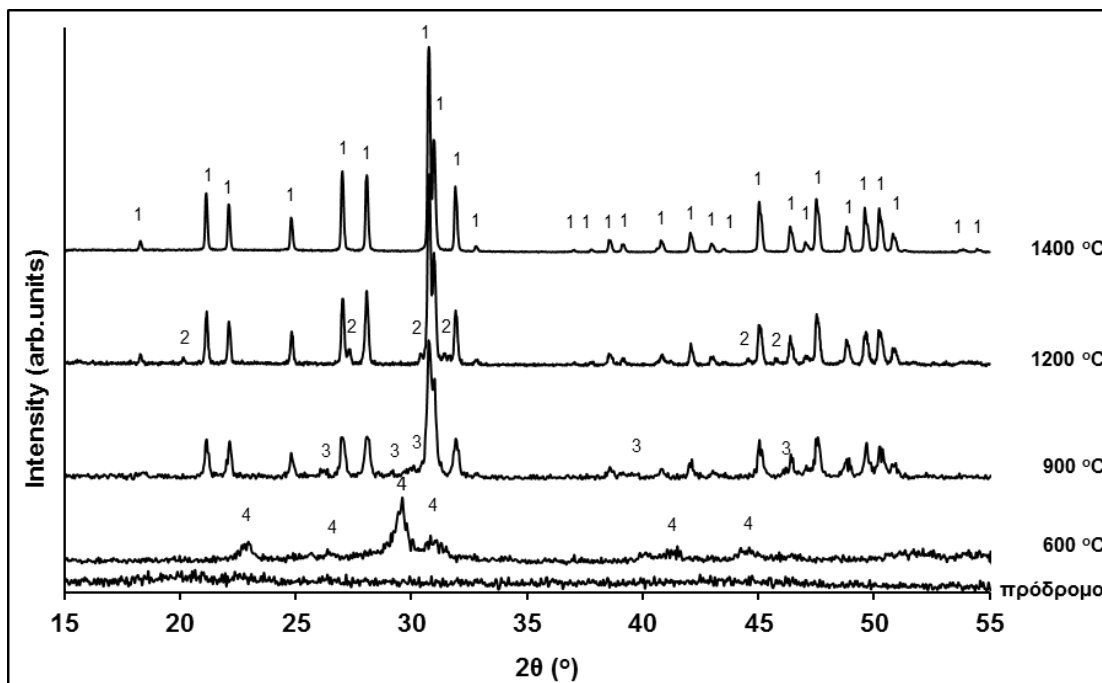
Σχήμα VI.13. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$.



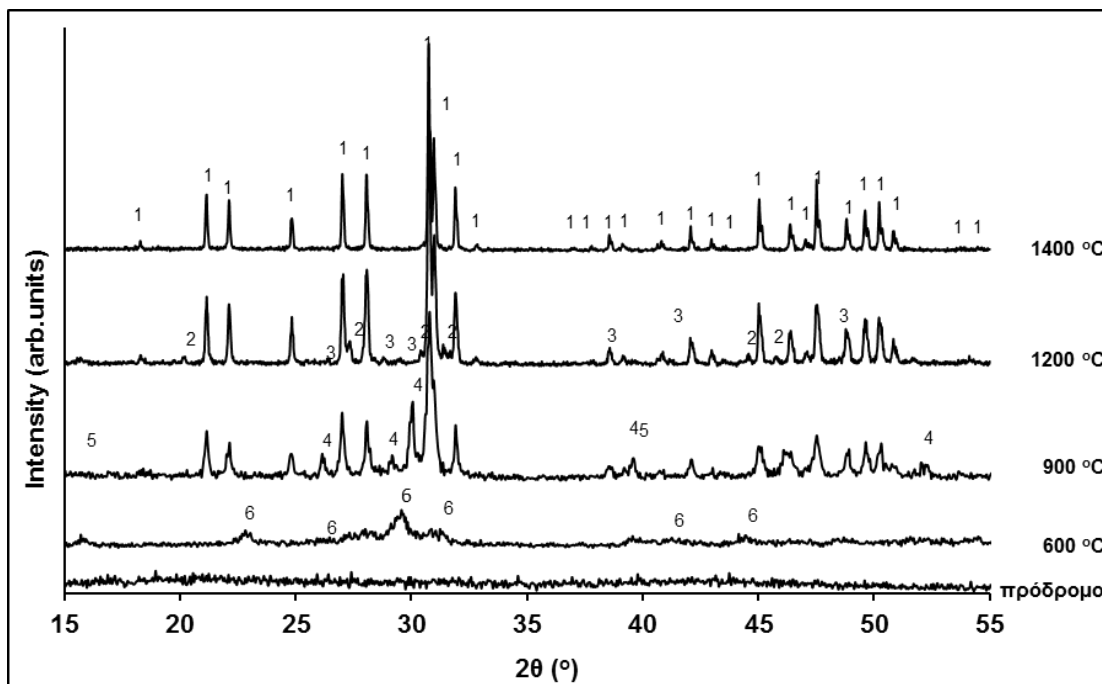
Σχήμα VI.14. Θερμογράφημα του πρόδρομου υλικού της $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$.

VI.2. Ακτινογραφήματα XRD

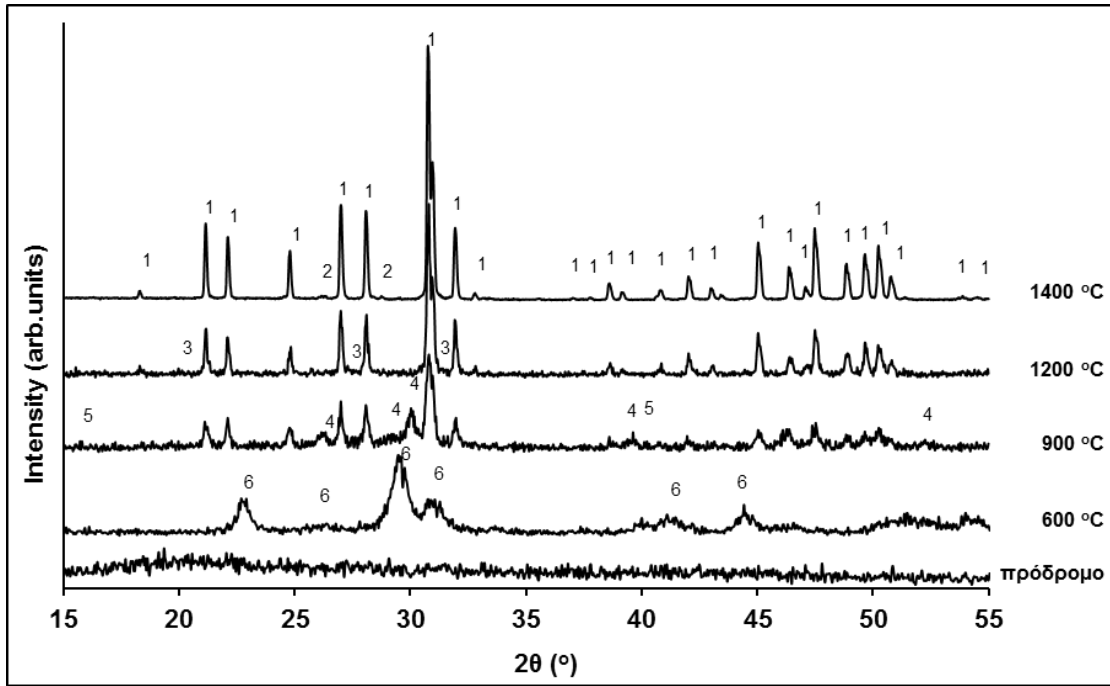
Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



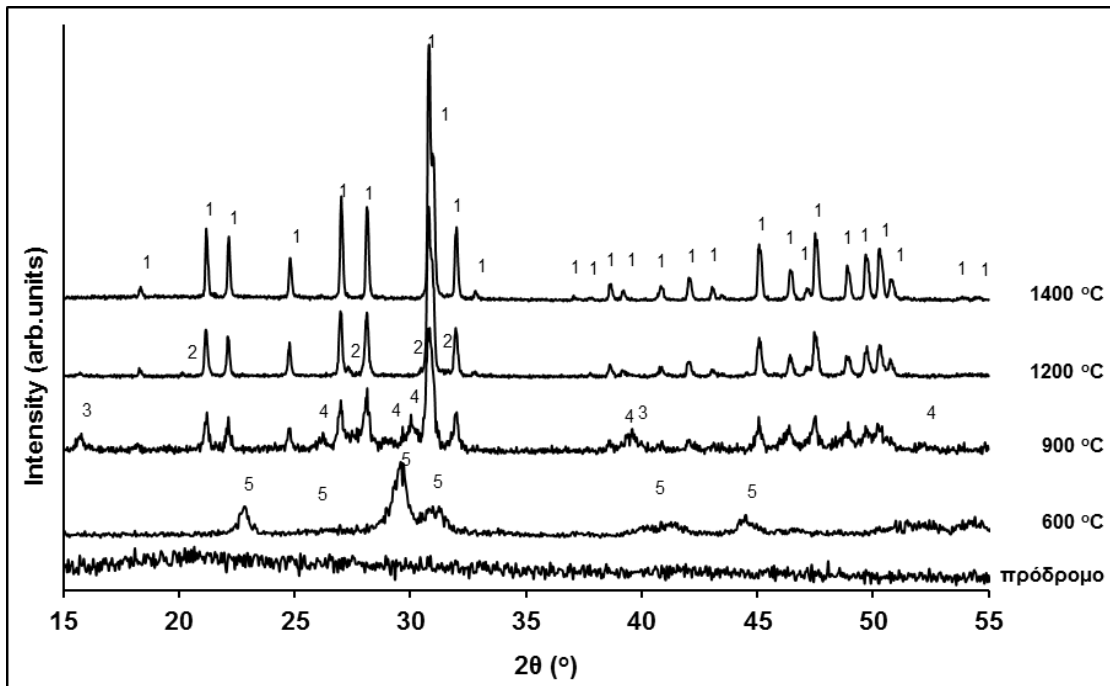
Σχήμα VI.15. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 και 4: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



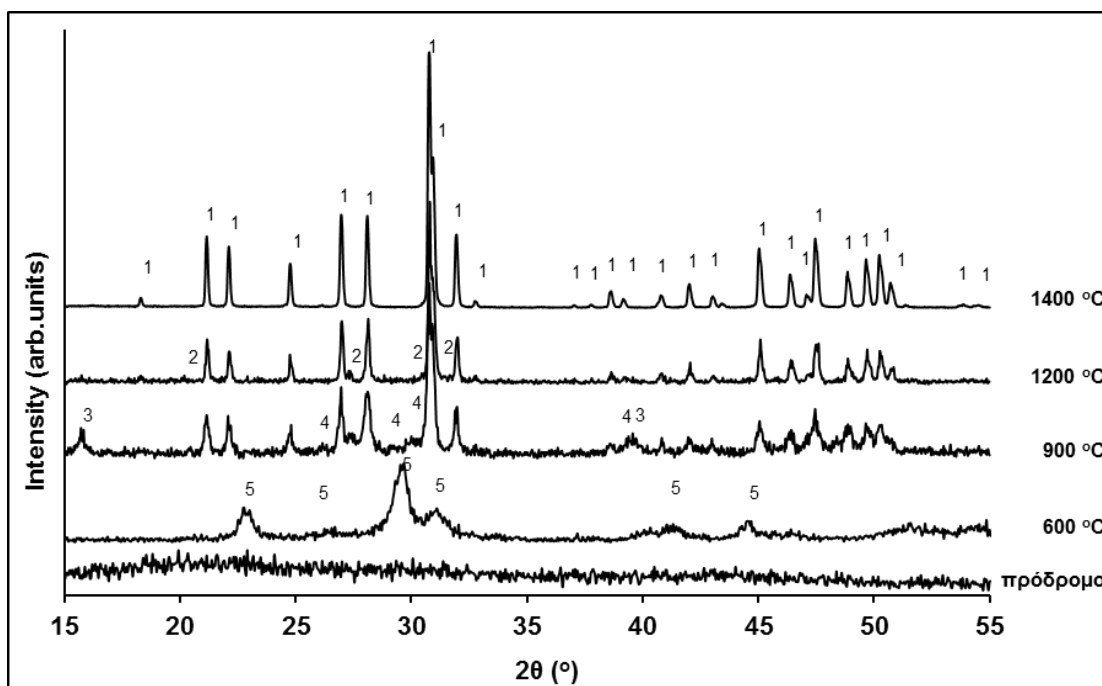
Σχήμα VI.16. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 4: La_2O_3 , 5: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 6: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



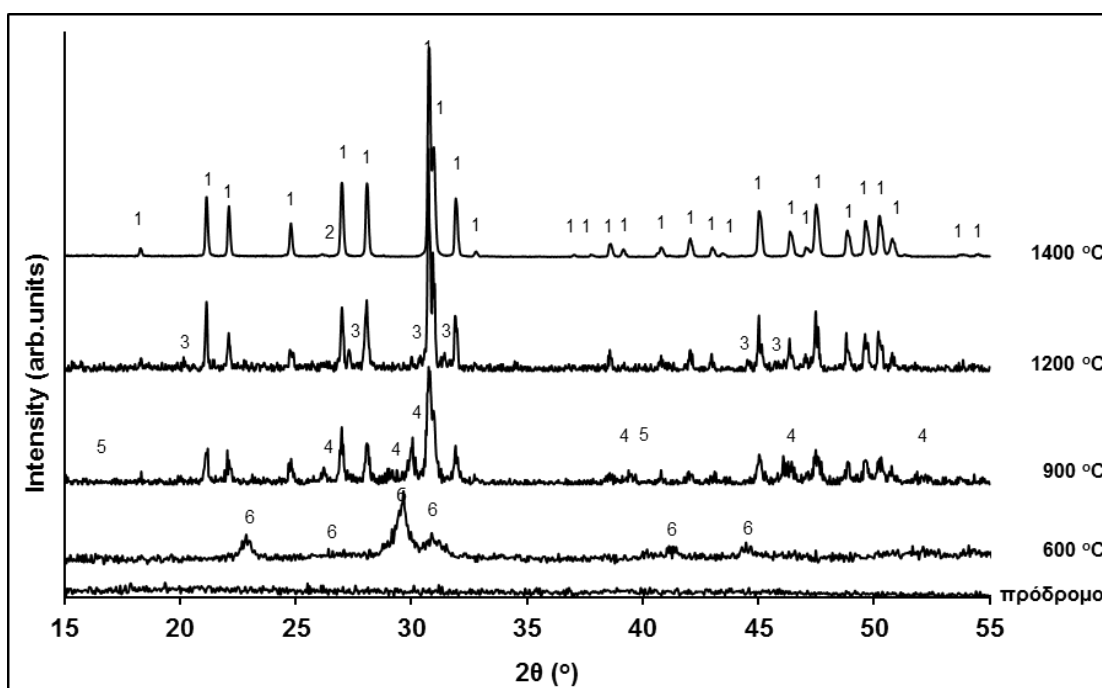
Σχήμα VI.17. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 3: La_2SiO_5 , 4: La_2O_3 , 5: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 6: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



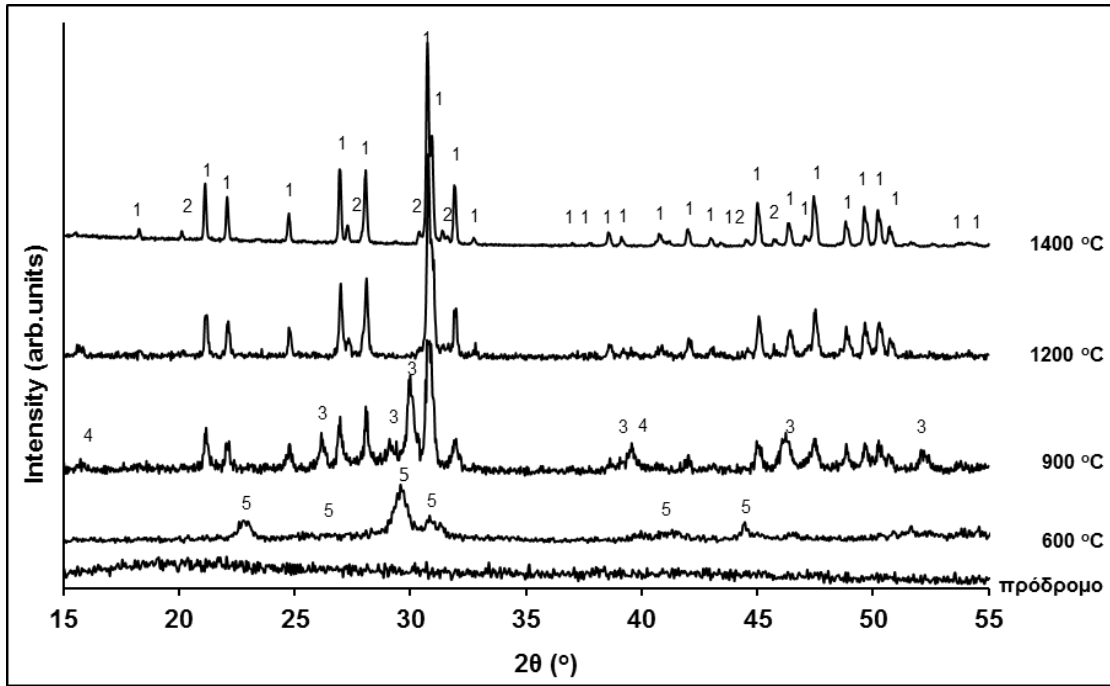
Σχήμα VI.18. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: $\text{La}(\text{OH})_3$, 4: La_2O_3 και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



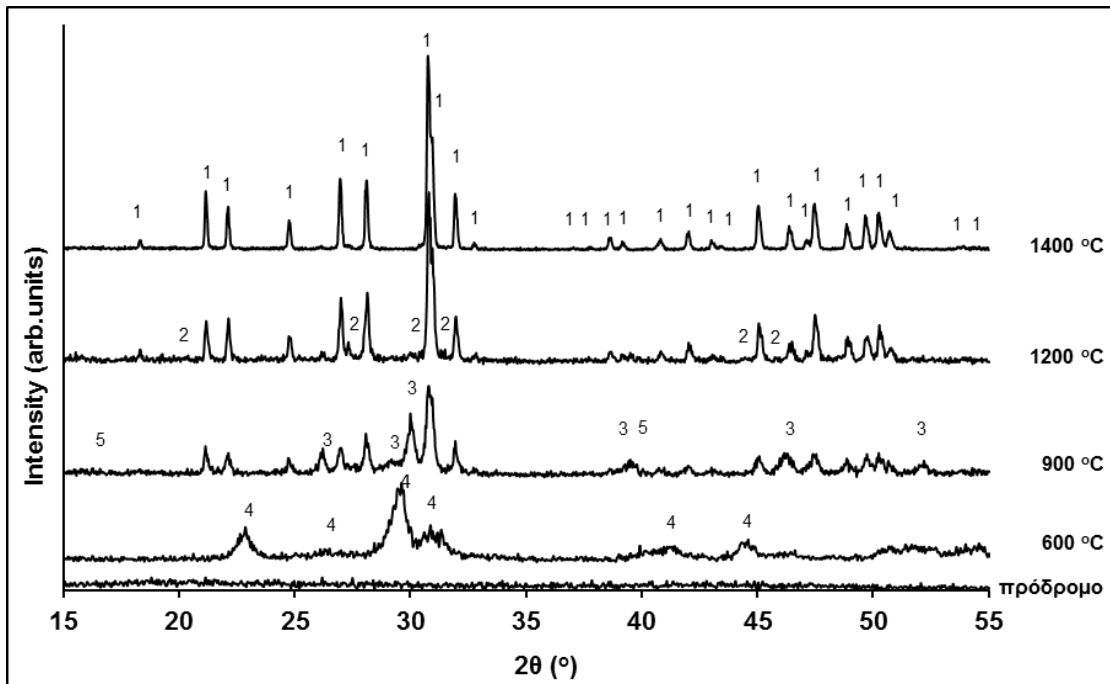
Σχήμα VI.19. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: $\text{La}(\text{OH})_3$, 4: La_2O_3 και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



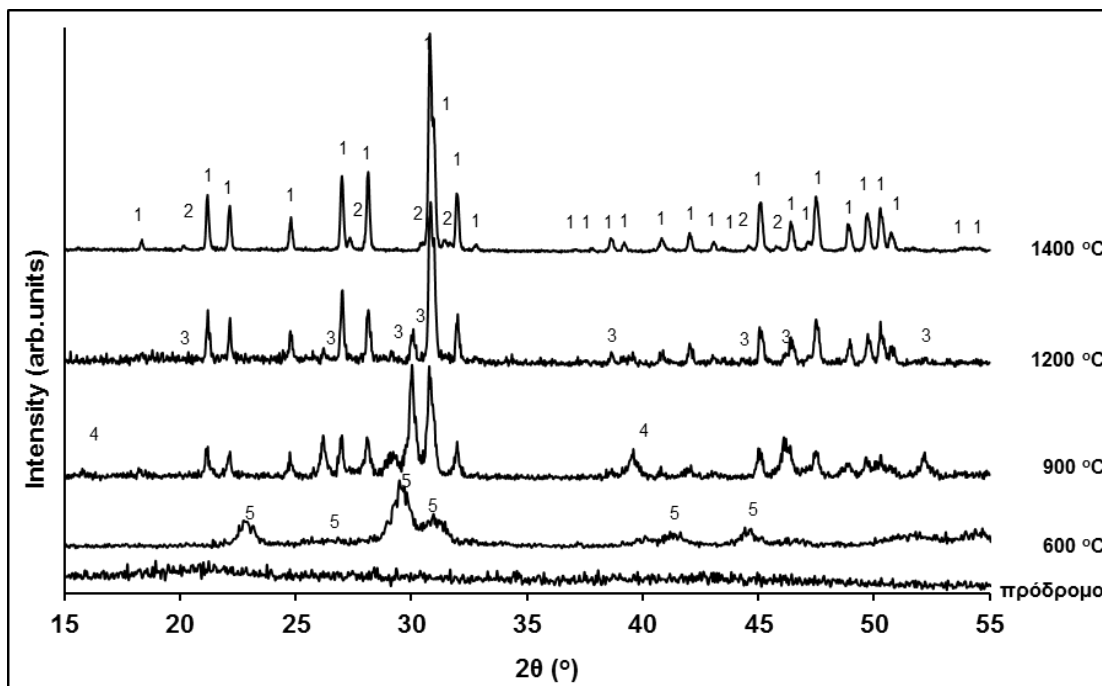
Σχήμα VI.20. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 3: La_2SiO_5 , 4: La_2O_3 , 5: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 6: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



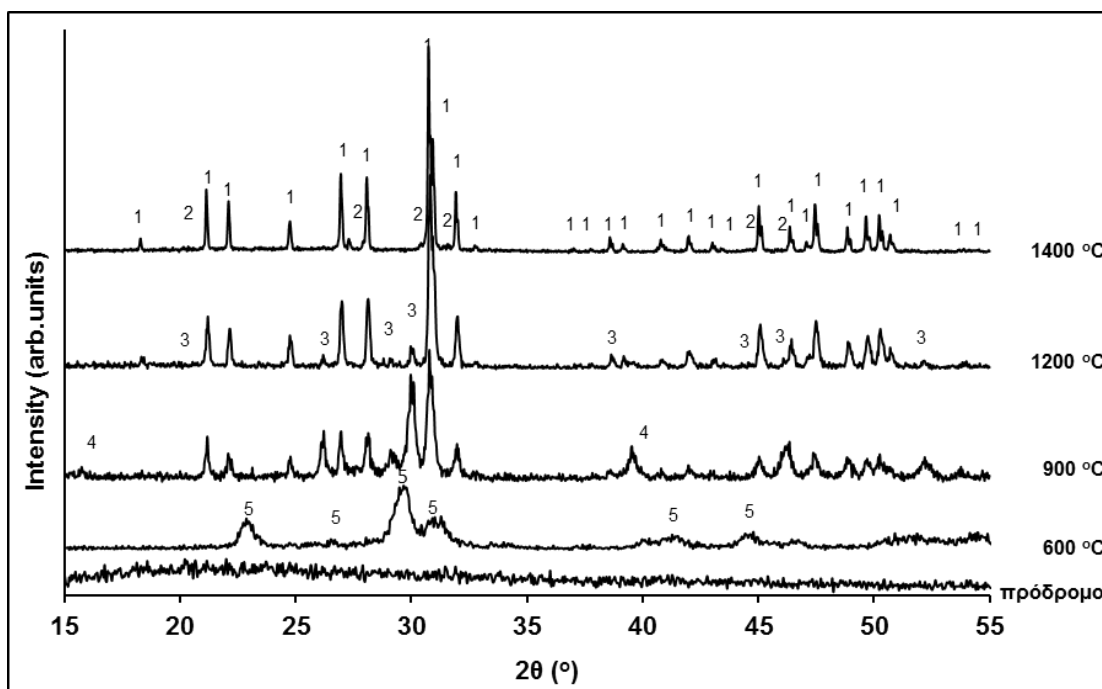
Σχήμα VI.21. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



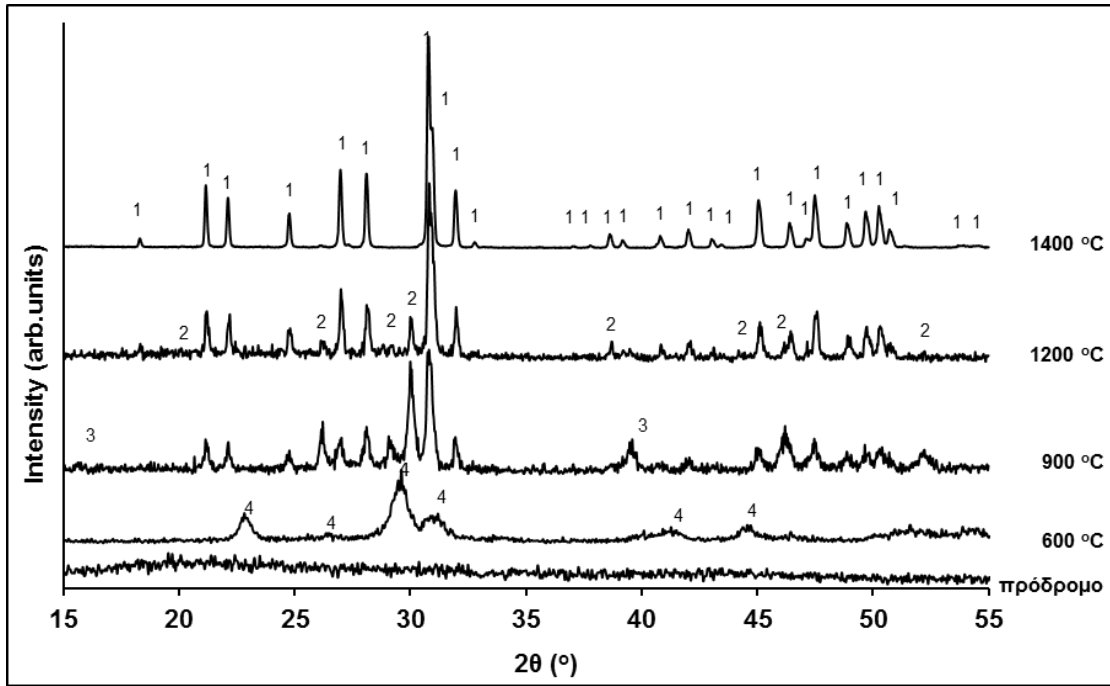
Σχήμα VI.22. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ και 5: $\text{La}(\text{OH})_3$.



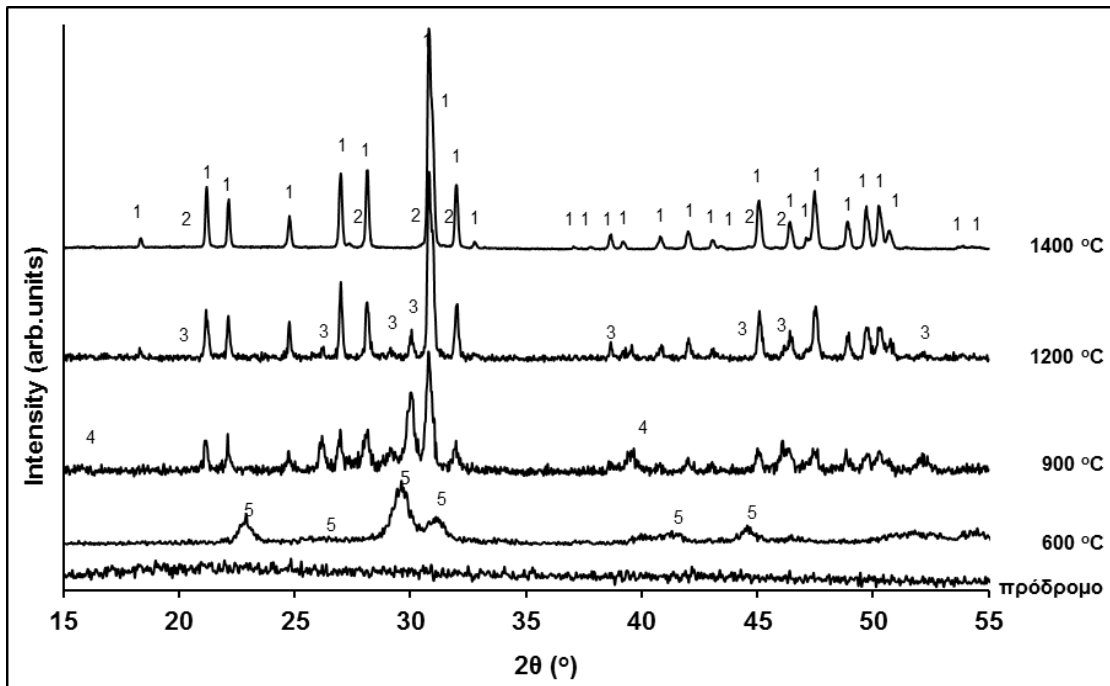
Σχήμα VI.23. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



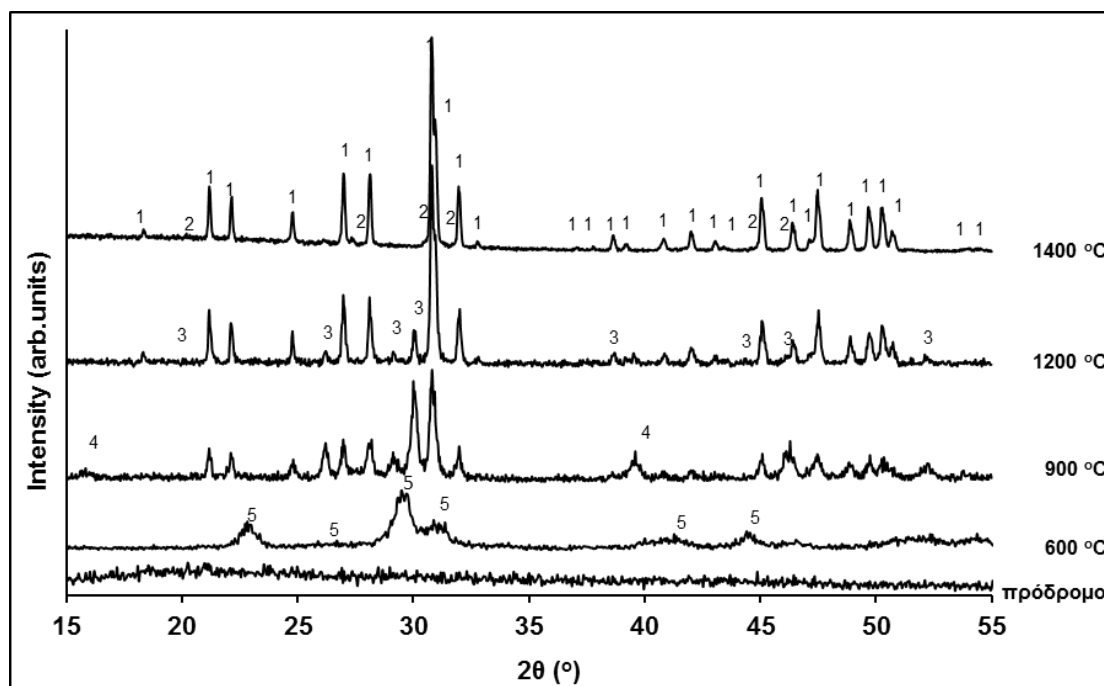
Σχήμα VI.24. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



Σχήμα VI.25. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 4: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



Σχήμα VI.26. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.



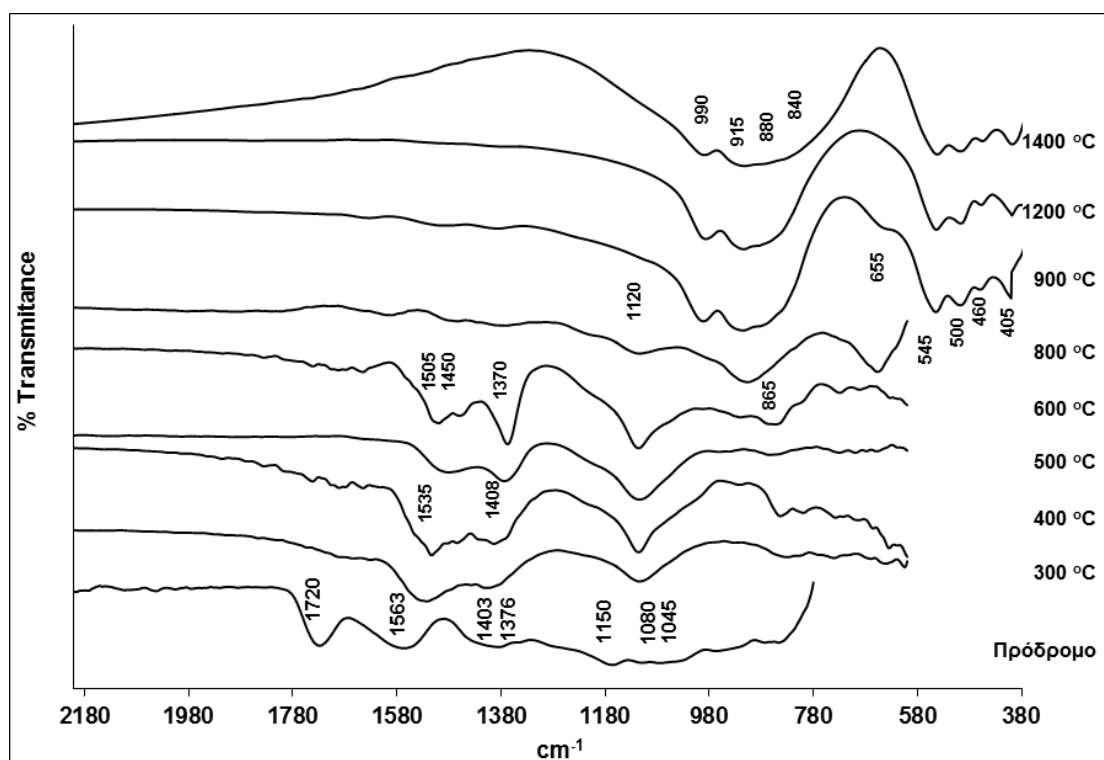
Σχήμα VI.27. Ακτινογραφήματα XRD της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. 1: Απατίτης, 2: La_2SiO_5 , 3: La_2O_3 , 4: $\text{La}(\text{OH})_3$ και 5: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

VI.3. Φάσματα IR

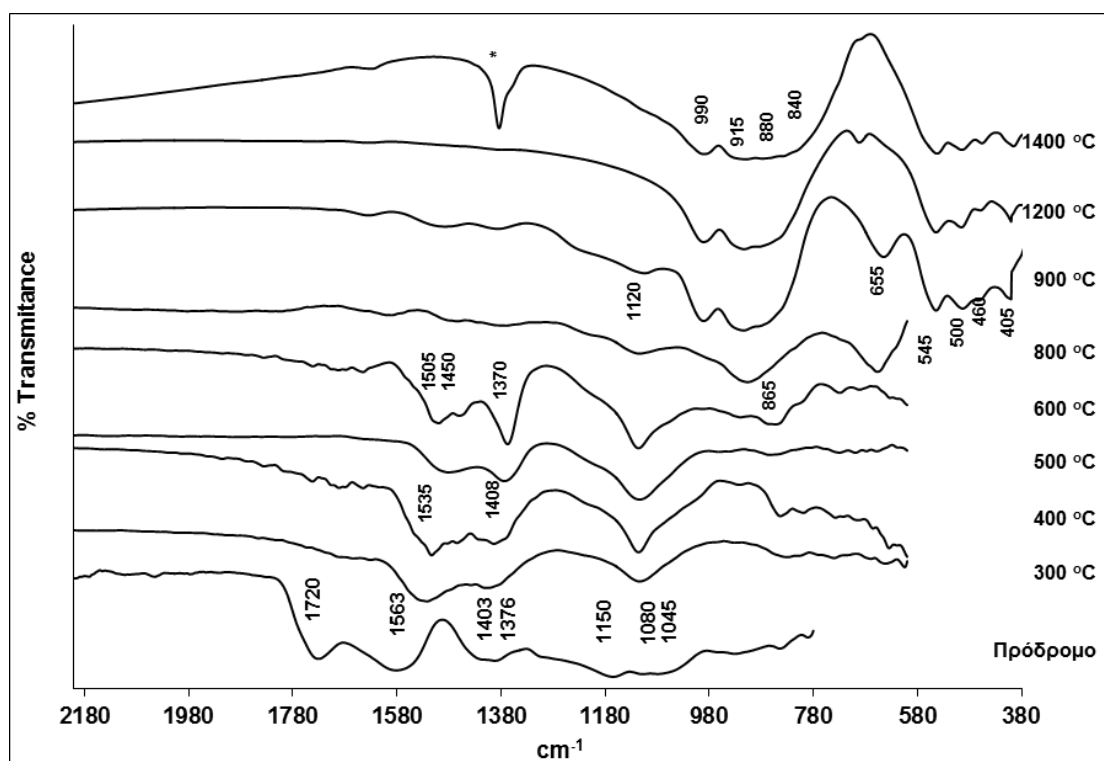
Τα φάσματα των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) παρουσιάζουν τις εξής χαρακτηριστικές απορροφήσεις:

- των κιτρικών συμπλόκων (~ 1560 (ν_{as}) και $\sim 1405 - 1370$ cm^{-1} (ν_{s})) και των εστέρων (~ 1720 , ~ 1150 και ~ 1080 cm^{-1}) του πολυμερικού δικτύου
- των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων των καρβοξυλικών ιόντων (RCOO^-) που εμφανίζονται στους ~ 1535 και 1408 cm^{-1} , αντίστοιχα.
- των δονήσεων των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) στους $1480 - 1320$ cm^{-1} και στους 865 cm^{-1} που υποδηλώνουν τον σχηματισμό άμορφων οξοκαρβονικών προϊόντων όπως το $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
- των δονήσεων των δεσμών La-OH στους 657 cm^{-1} .
- των δεσμών των πυριτικών τετραέδρων $[\text{SiO}_4]$ στους $990 - 405$ cm^{-1} . Συγκεκριμένα, οι απορροφήσεις στους 990 , 915 και 880 cm^{-1} αποδίδονται στις ασυμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si – O των $[\text{SiO}_4]$ ενώ η απορρόφηση στους 840 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των $[\text{SiO}_4]$. Οι απορροφήσεις στην περιοχή χαμηλών κυματαριθμών (545 , 500 , 460 και 405 cm^{-1}) οφείλονται στις δονήσεις κάμψης (bending modes) των $[\text{SiO}_4]$.
- στους 680 cm^{-1} η οποία σχετίζεται στις δονήσεις των δεσμών Si – O – Si στις $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ομάδες που υπάρχουν στην δευτερεύουσα φάση $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
- στους 1120 cm^{-1} η οποία σχετίζεται στις δονήσεις των δεσμών Si – O στο αδέσμευτο SiO_2 .

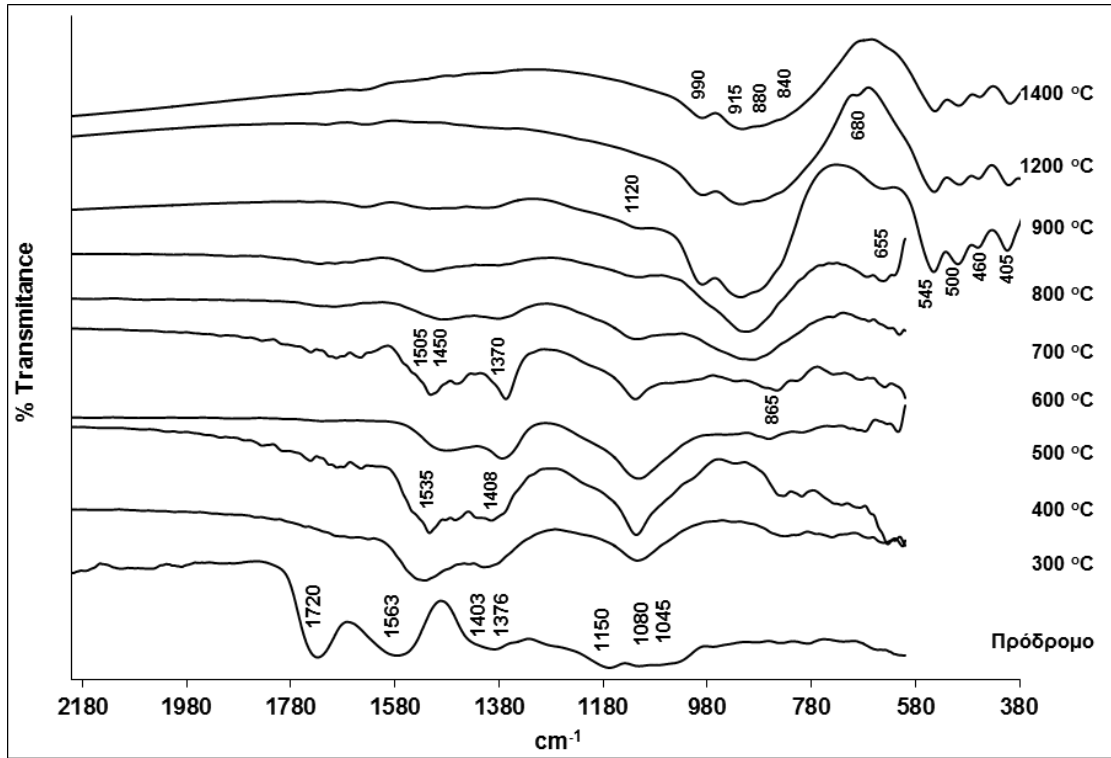
Με αστερίσκο (*) δηλώνεται η απορρόφηση που βρέθηκε σε μερικά φάσματα, η οποία σχετίζεται με την ατμόσφαιρα του φασματοφωτομέτρου FTIR και δεν προέρχεται από τις δονήσεις του προς εξέταση δείγματος.



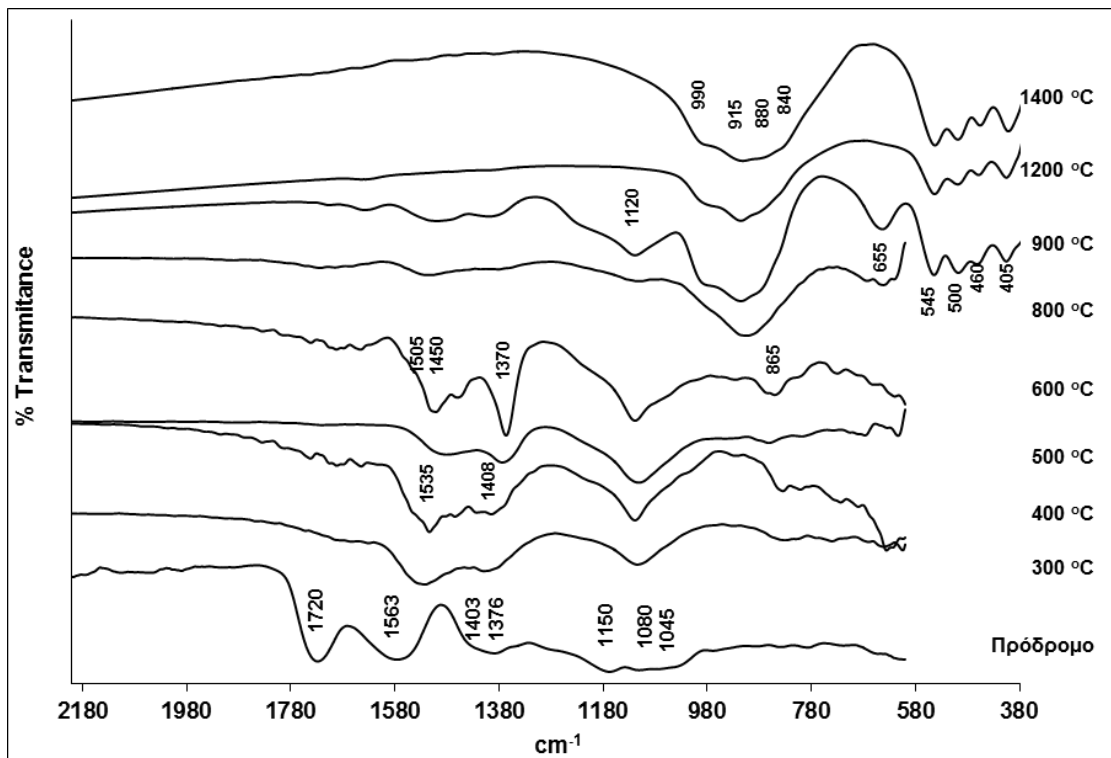
Σχήμα VI.28. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



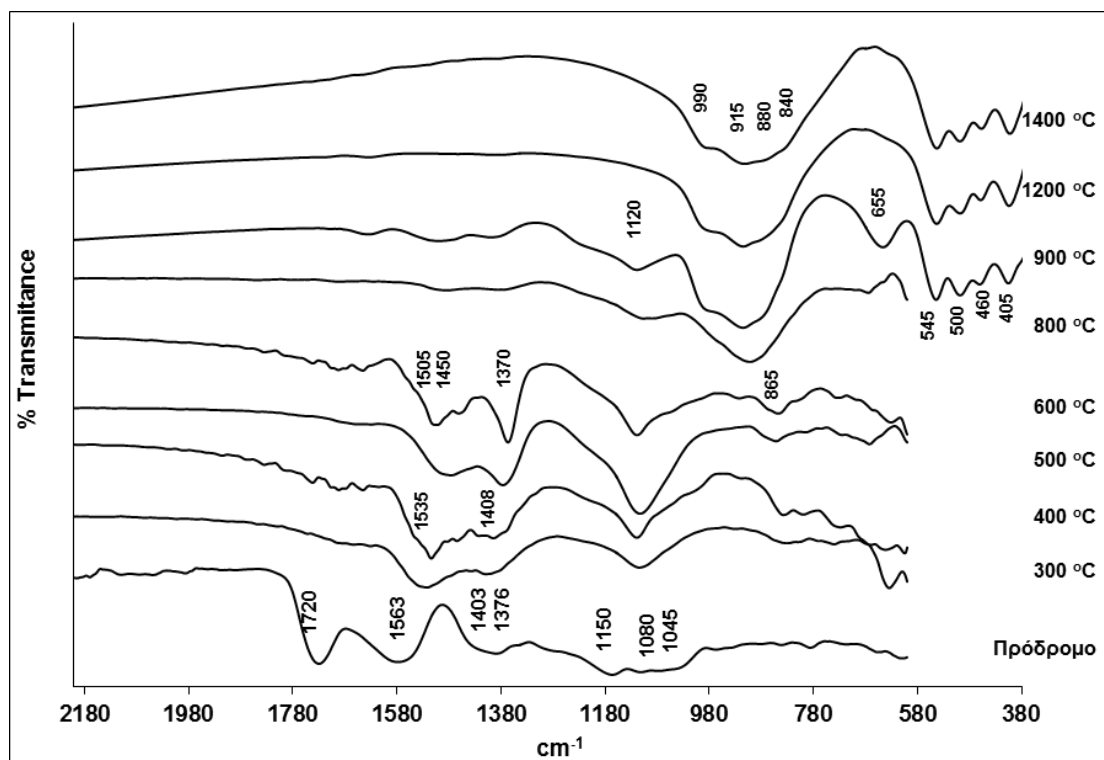
Σχήμα VI.29. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



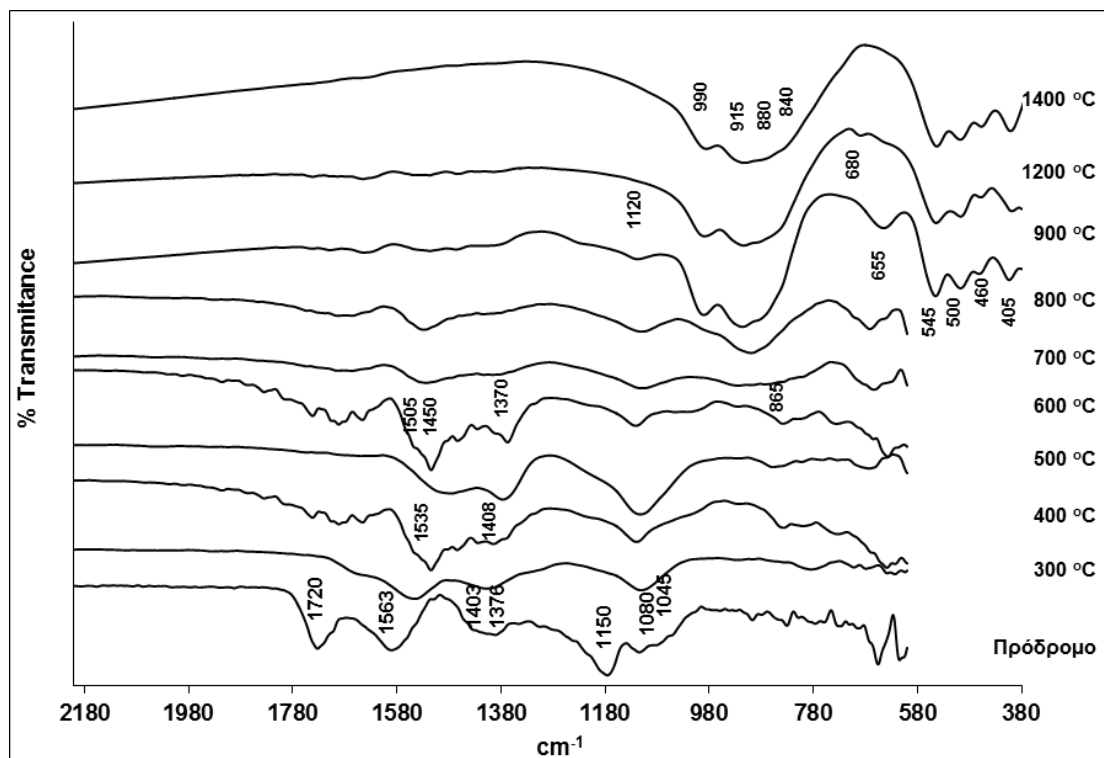
Σχήμα VI.30. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



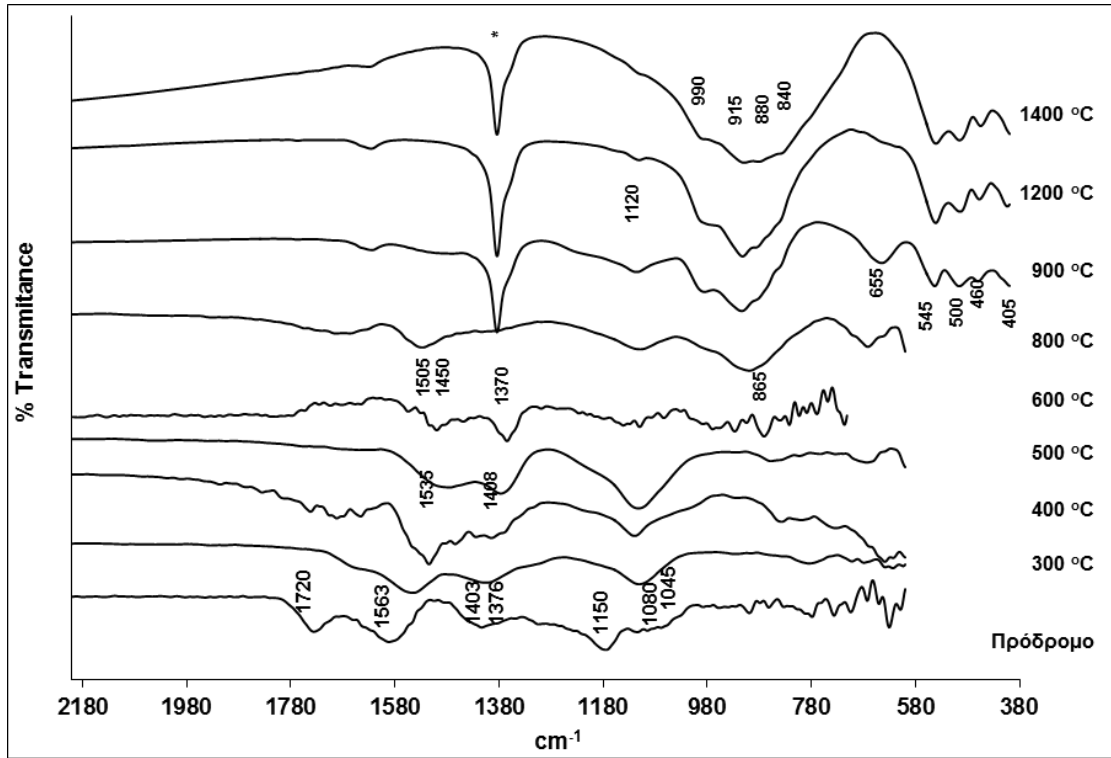
Σχήμα VI.31. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



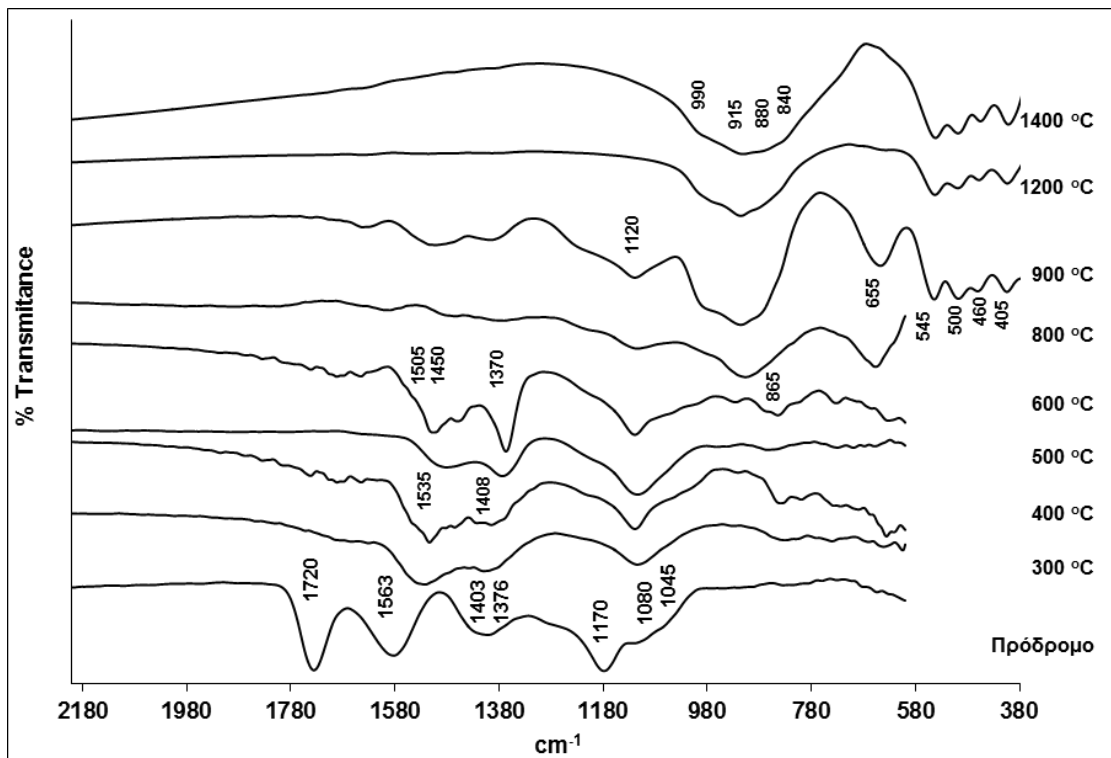
Σχήμα VI.32. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



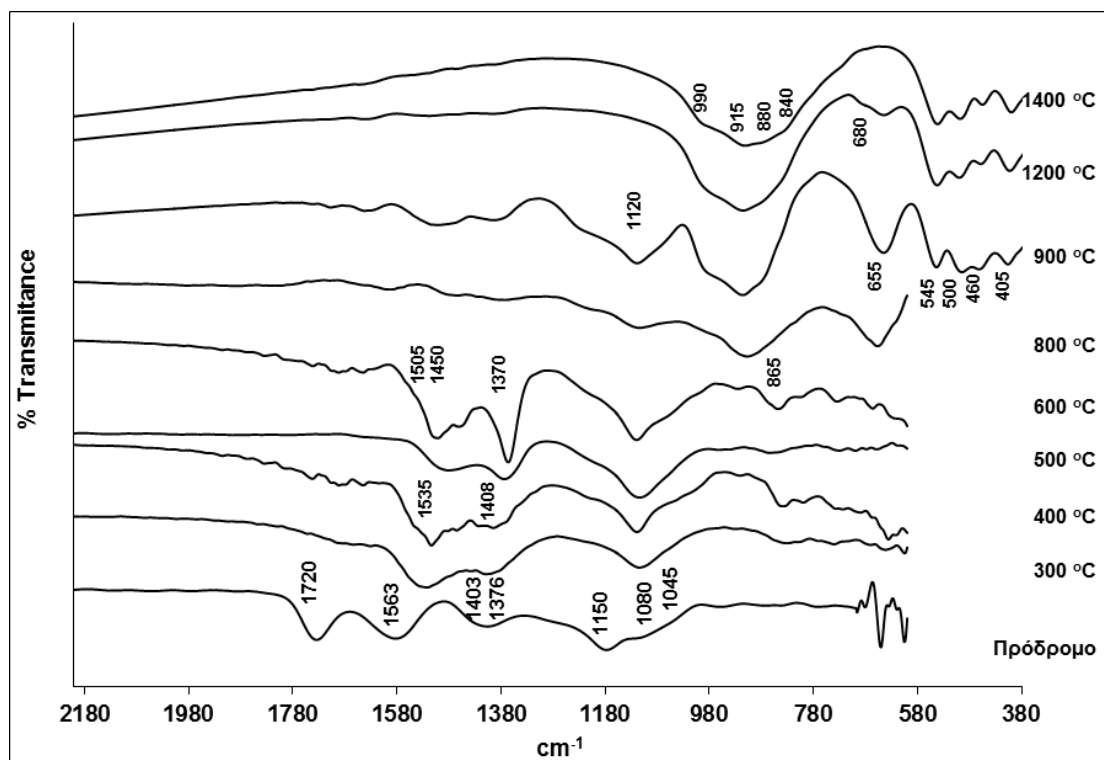
Σχήμα VI.33. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



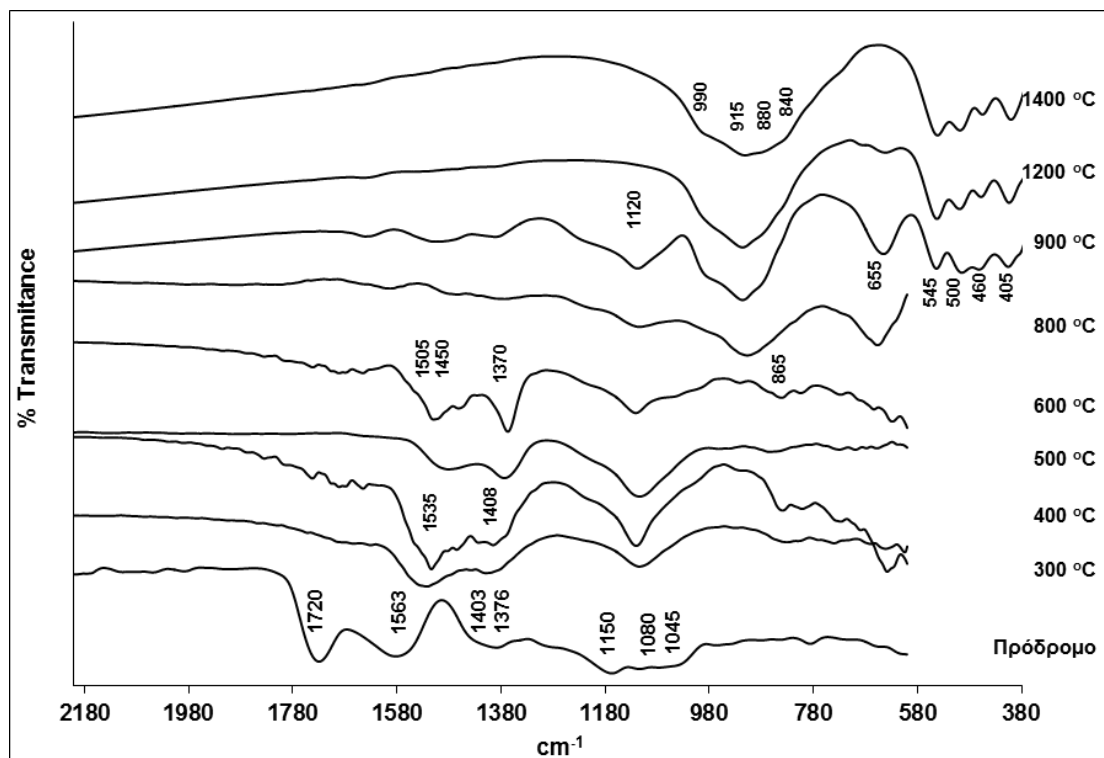
Σχήμα VI.34. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



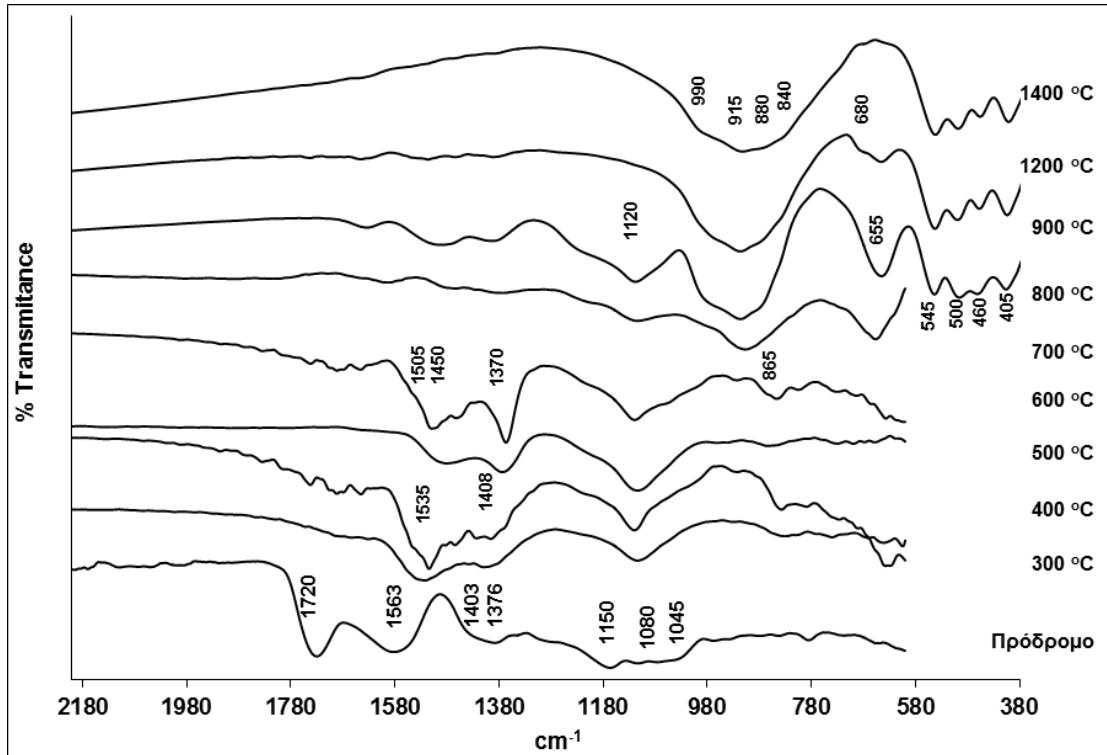
Σχήμα VI.35. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



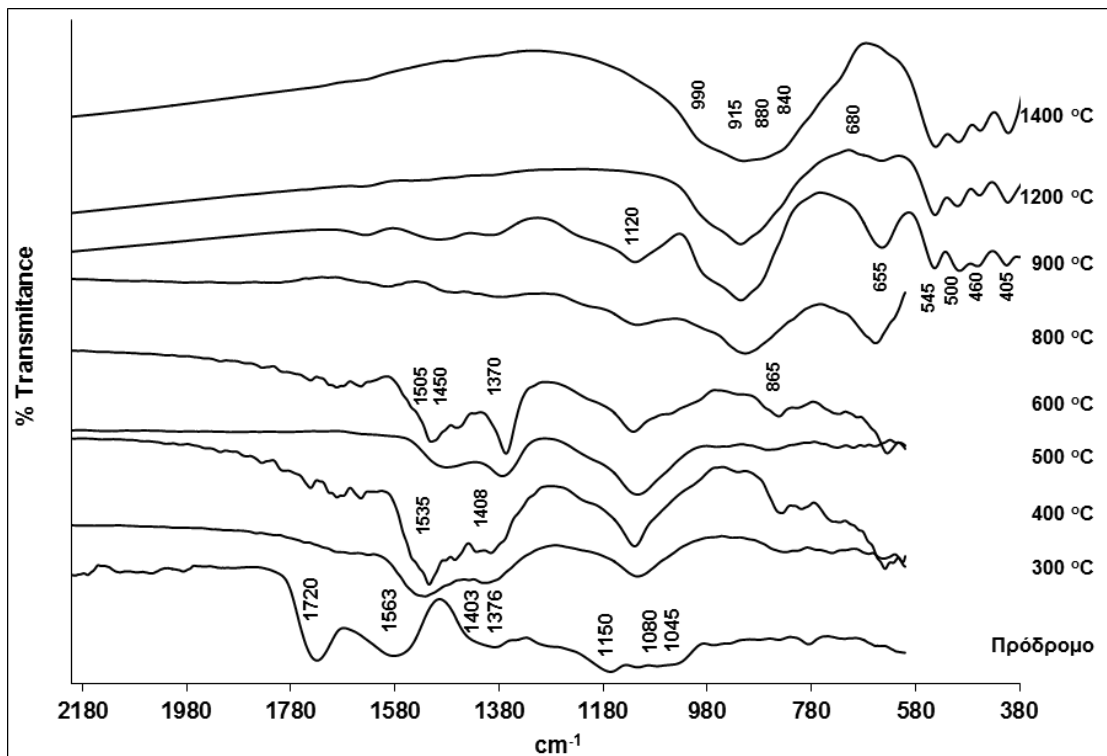
Σχήμα VI.36. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



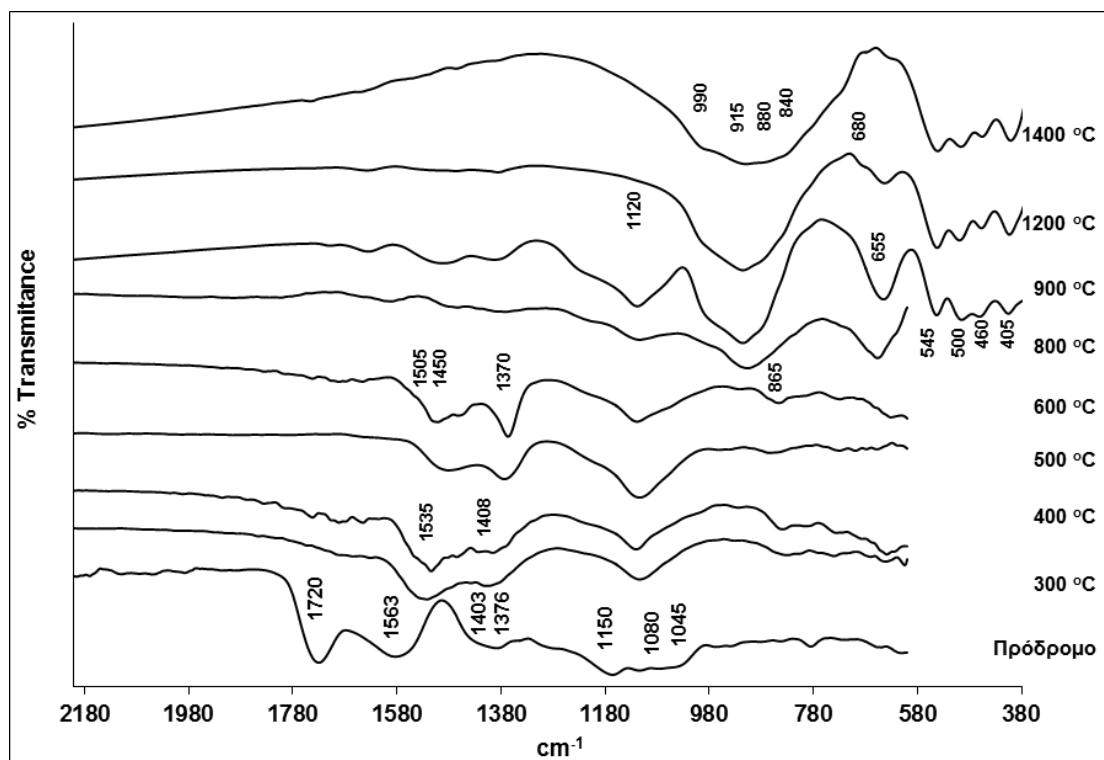
Σχήμα VI.37. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



Σχήμα VI.38. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



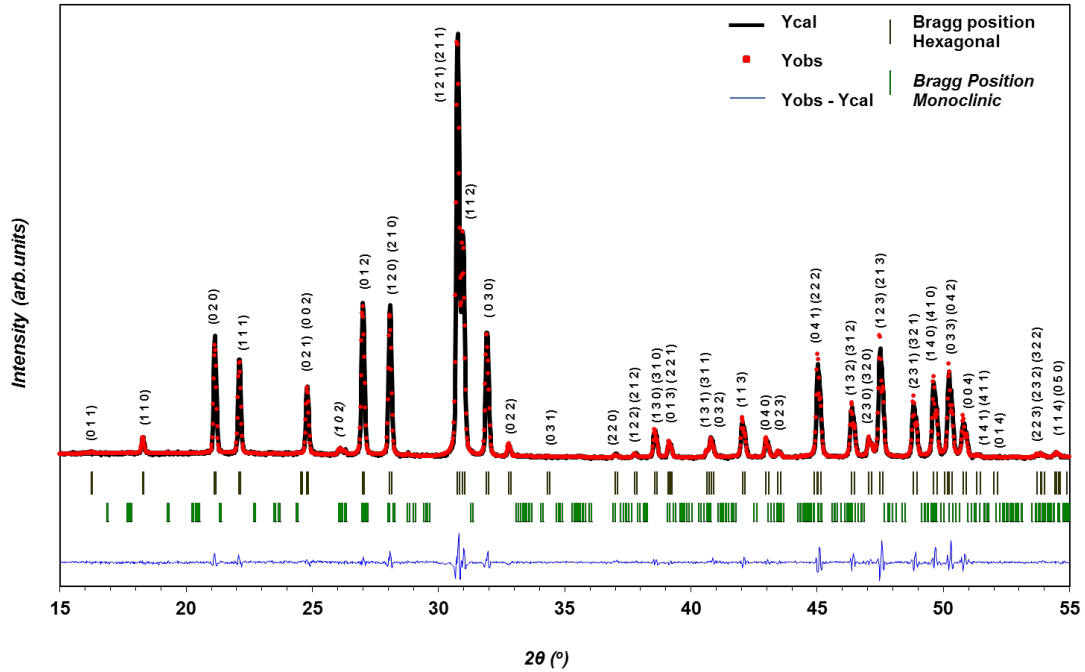
Σχήμα VI.39. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.



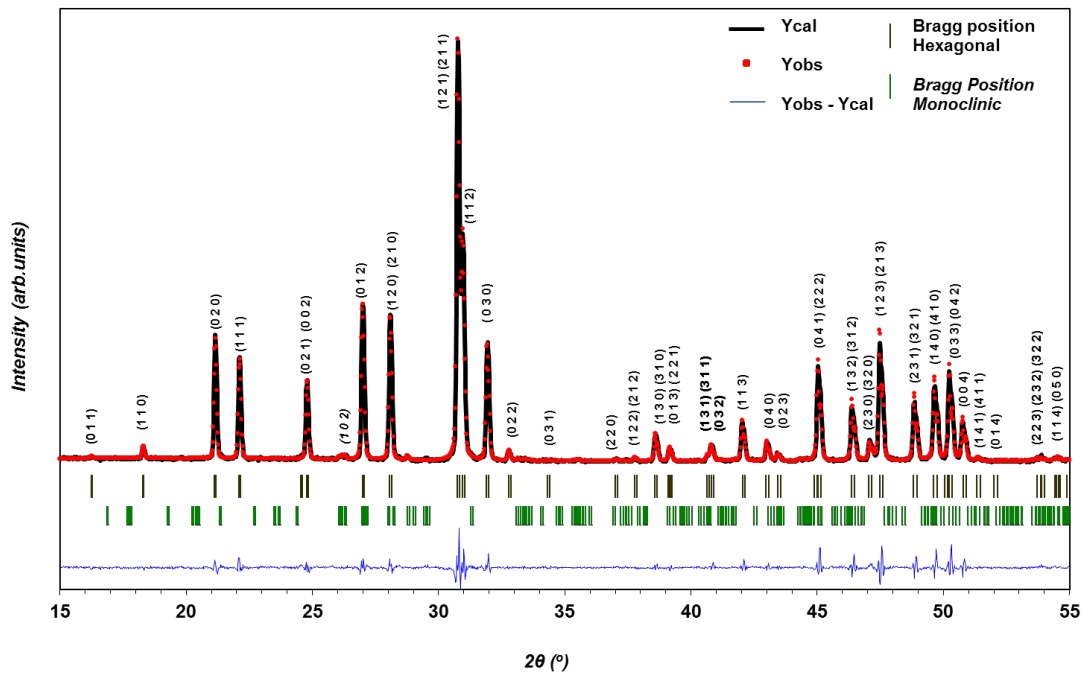
Σχήμα VI.40. Φάσματα IR της ένωσης $\text{La}_{0.933}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.

VI.4. Αποτελέσματα της ανάλυσης δομής κατά Rietveld

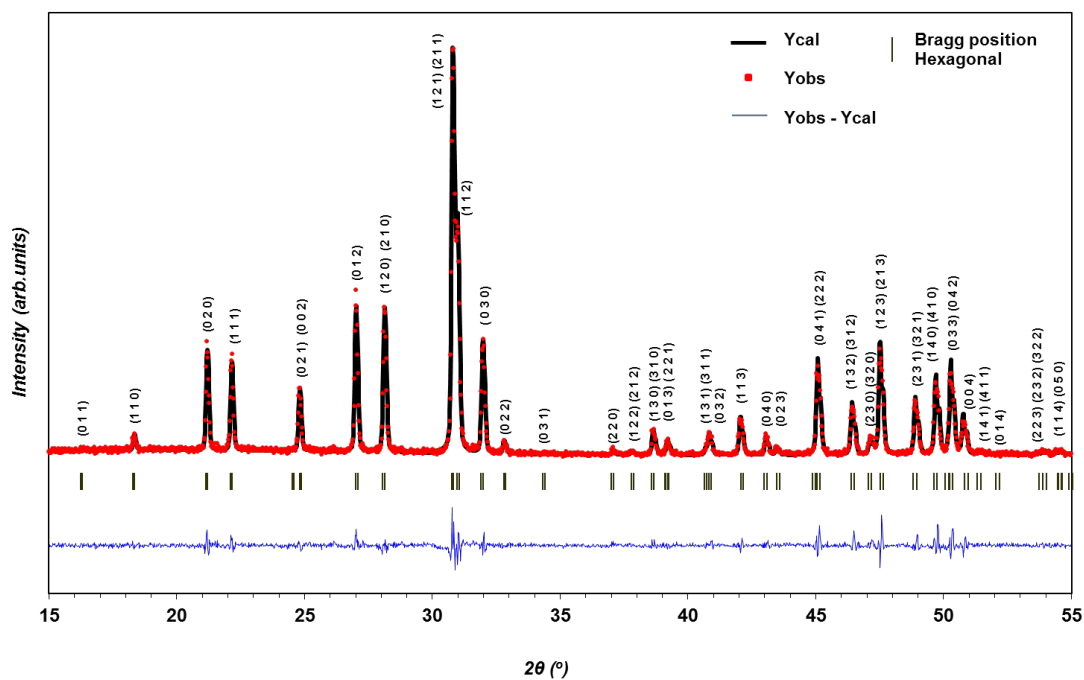
Στα Σχήματα που ακολουθούν να παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης δομής κατά Rietveld για τις ενώσεις $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$).



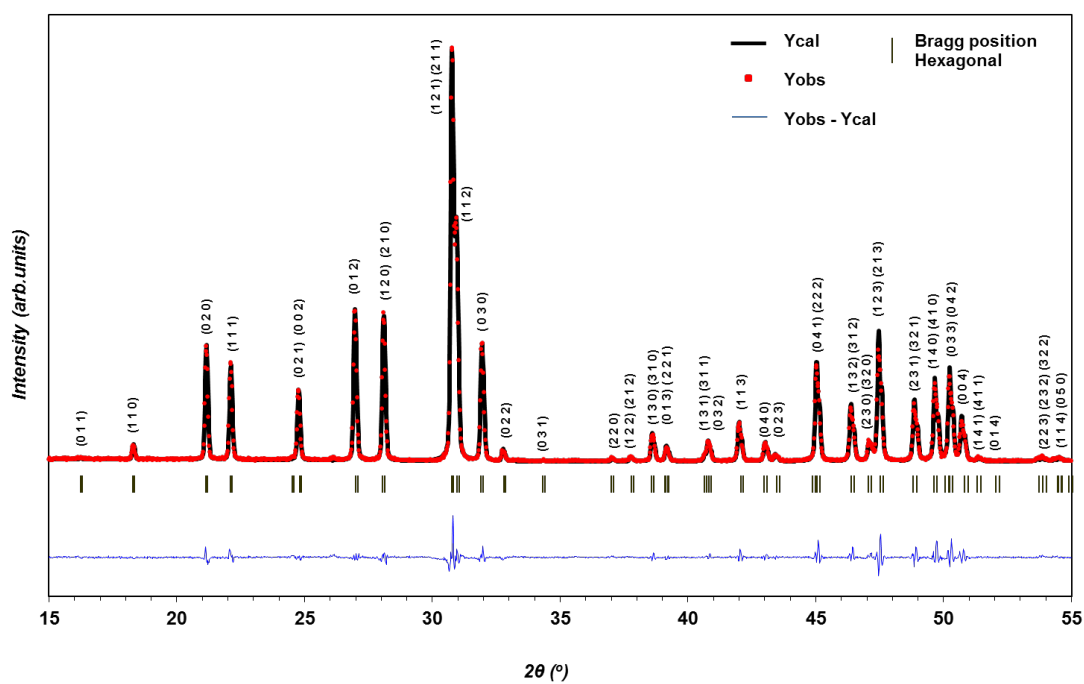
Σχήμα VI.41. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9,68}\text{Sr}_{0,15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



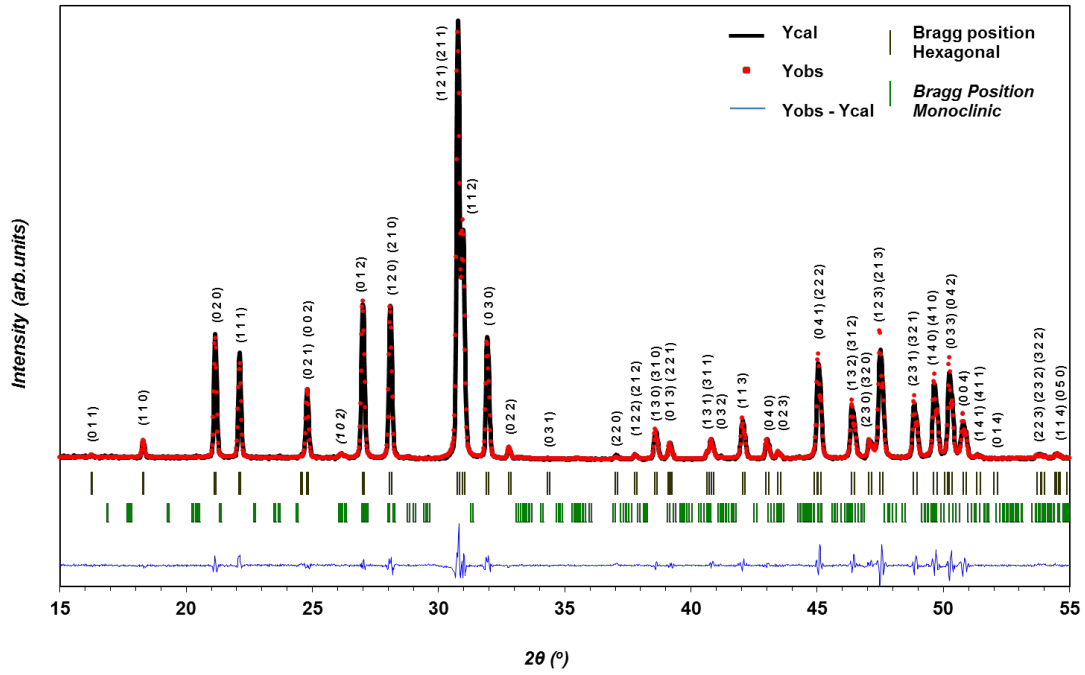
Σχήμα VI.42. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9,53}\text{Sr}_{0,30}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



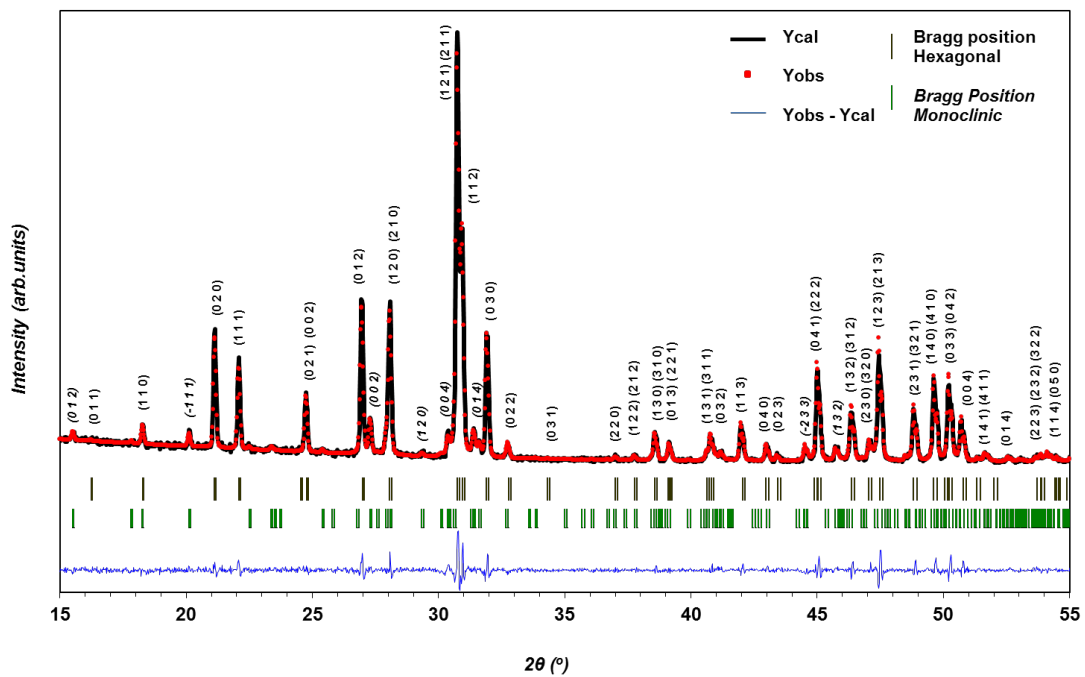
Σχήμα VI.43. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



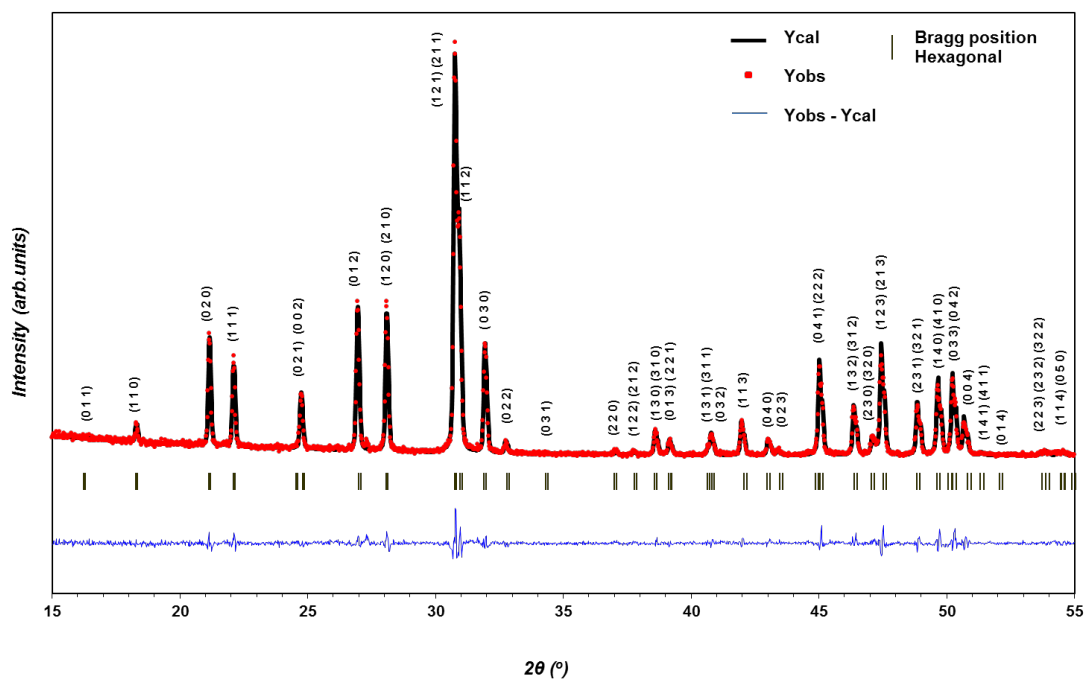
Σχήμα VI.44. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$.



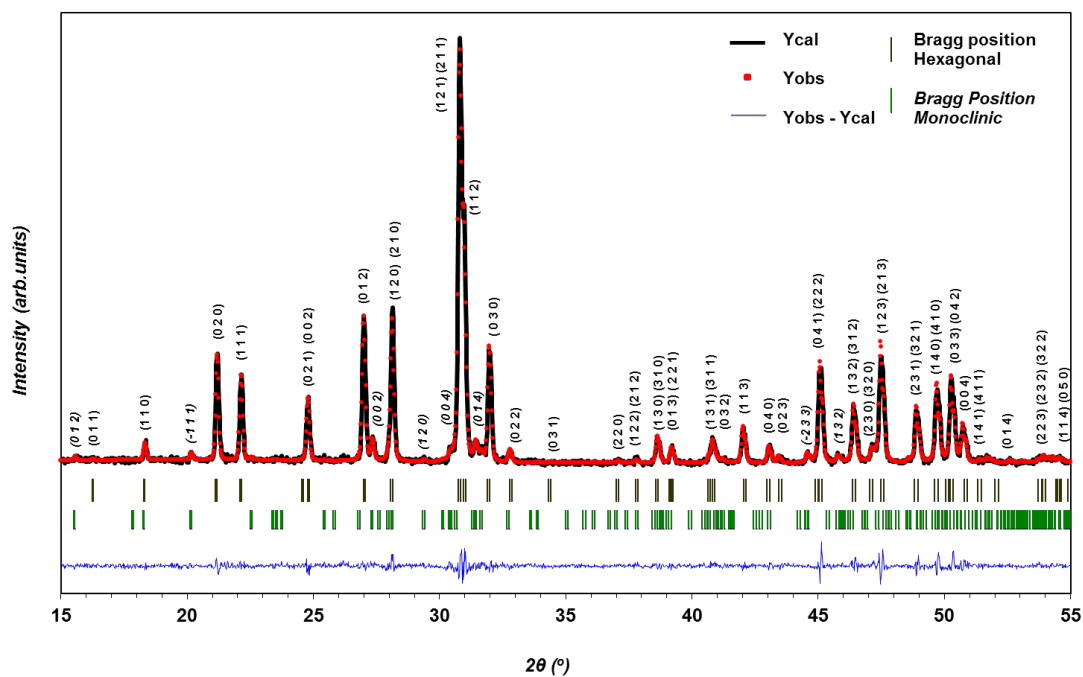
Σχήμα VI.45. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$.



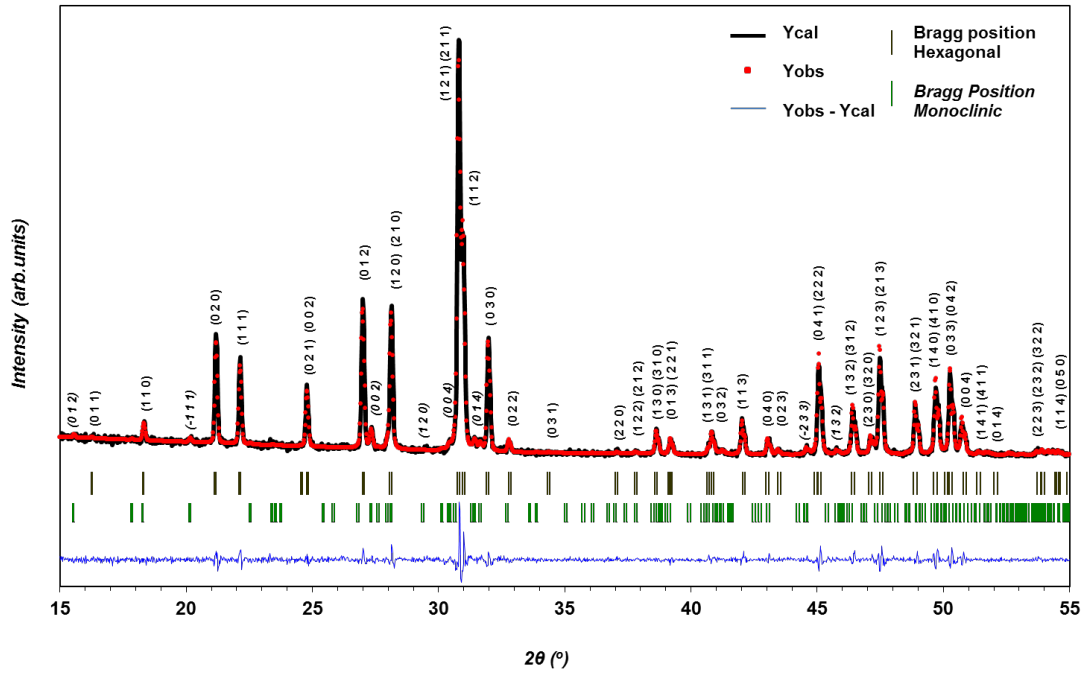
Σχήμα VI.46. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.



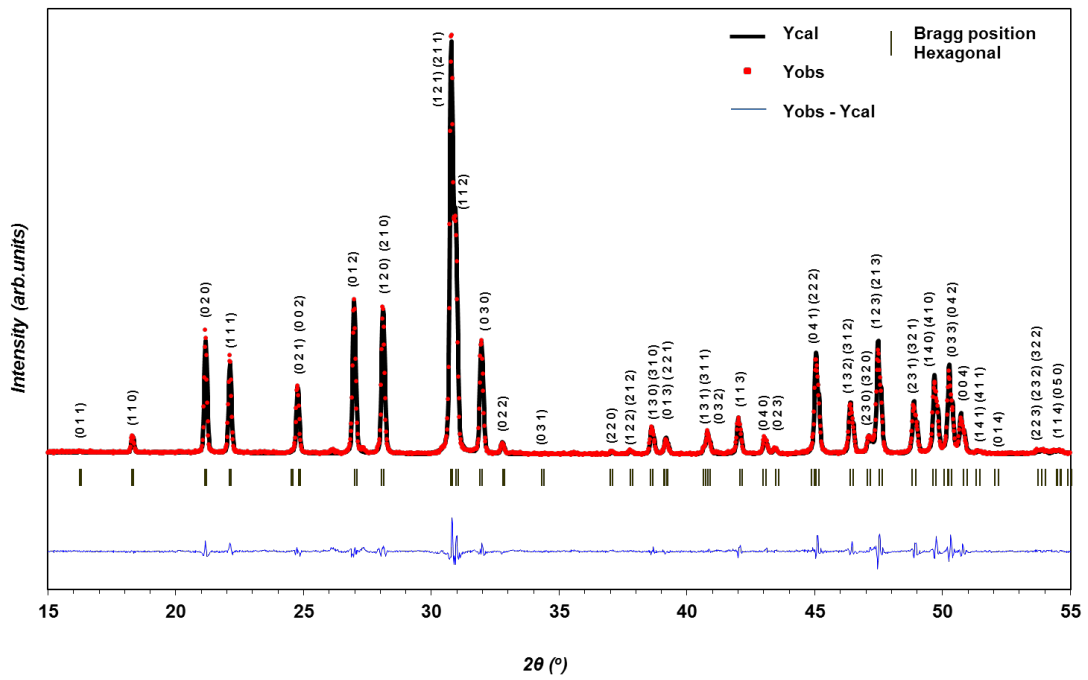
Σχήμα VI.47. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.



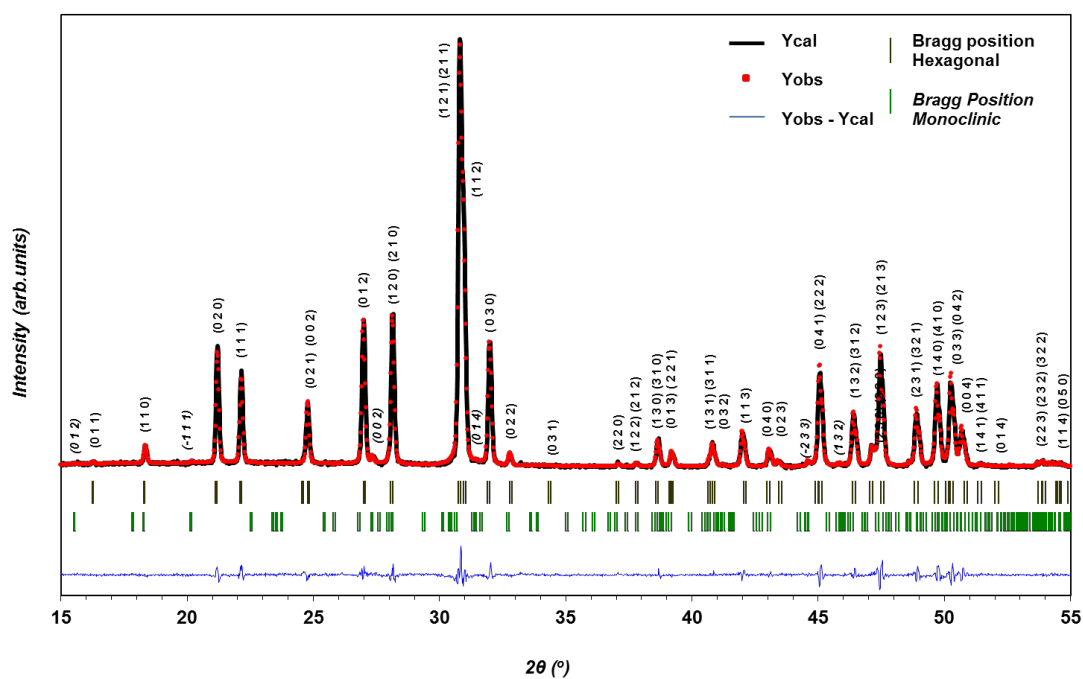
Σχήμα VI.48. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$.



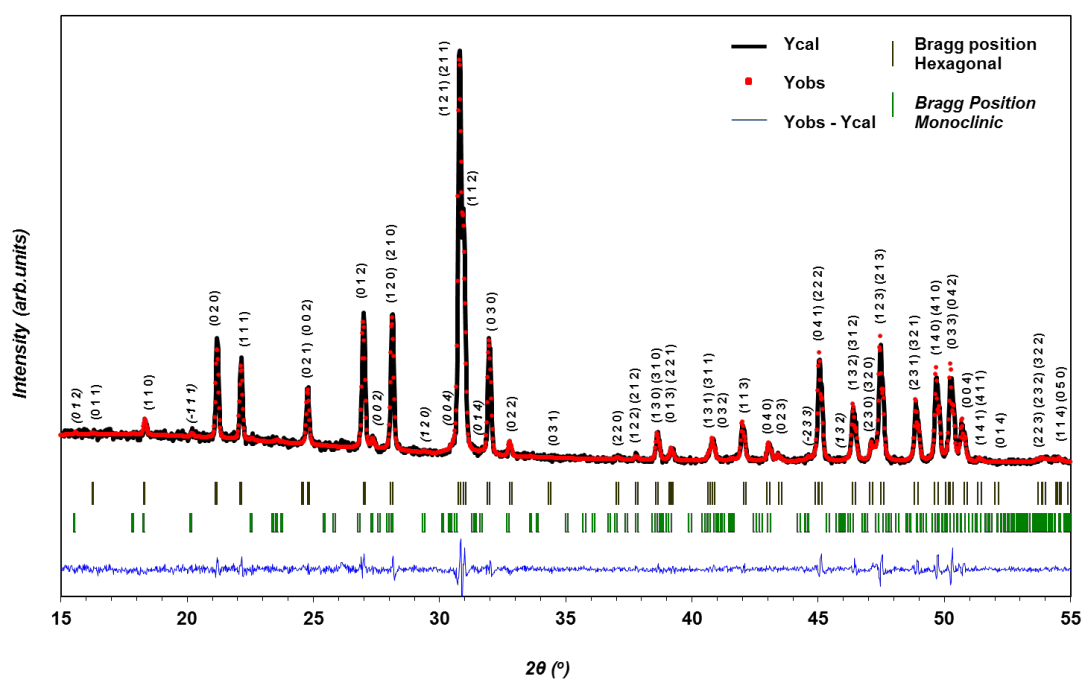
Σχήμα VI.49. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$.



Σχήμα VI.50. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$.



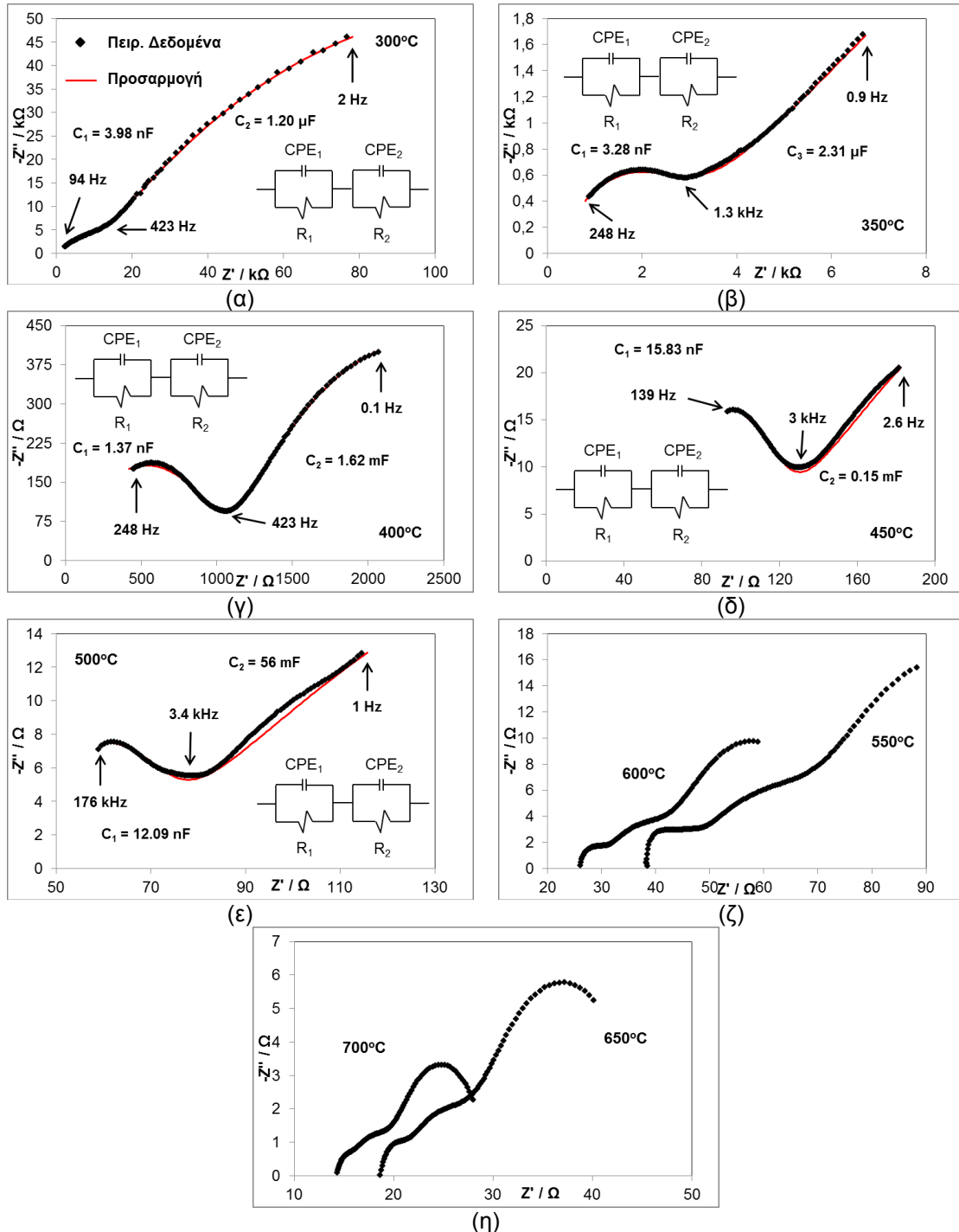
Σχήμα VI.51. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{0.933}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$.



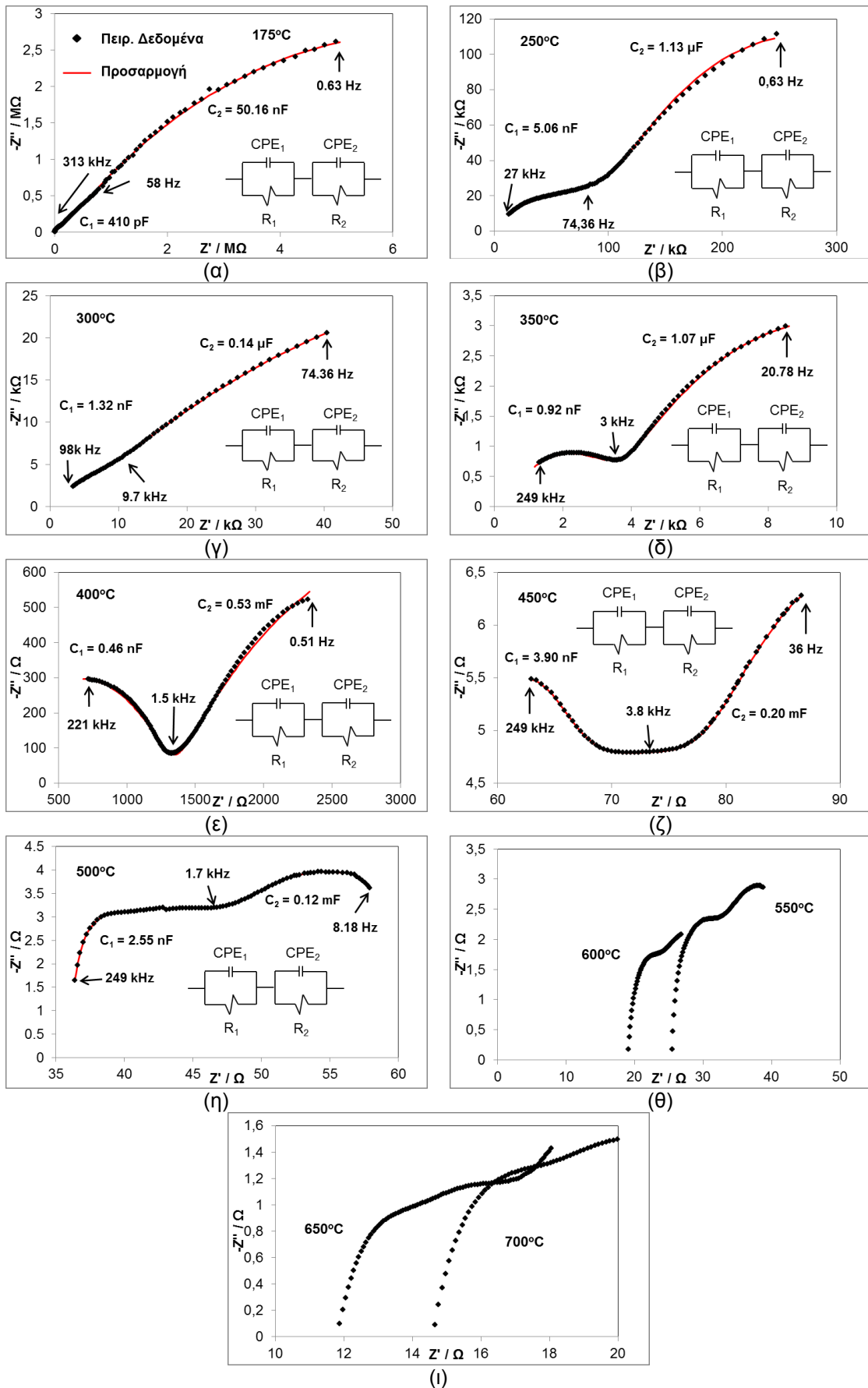
Σχήμα VI.52. Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για την ένωση $\text{La}_{0.933}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$.

VI.5. Φάσματα εμπέδησης

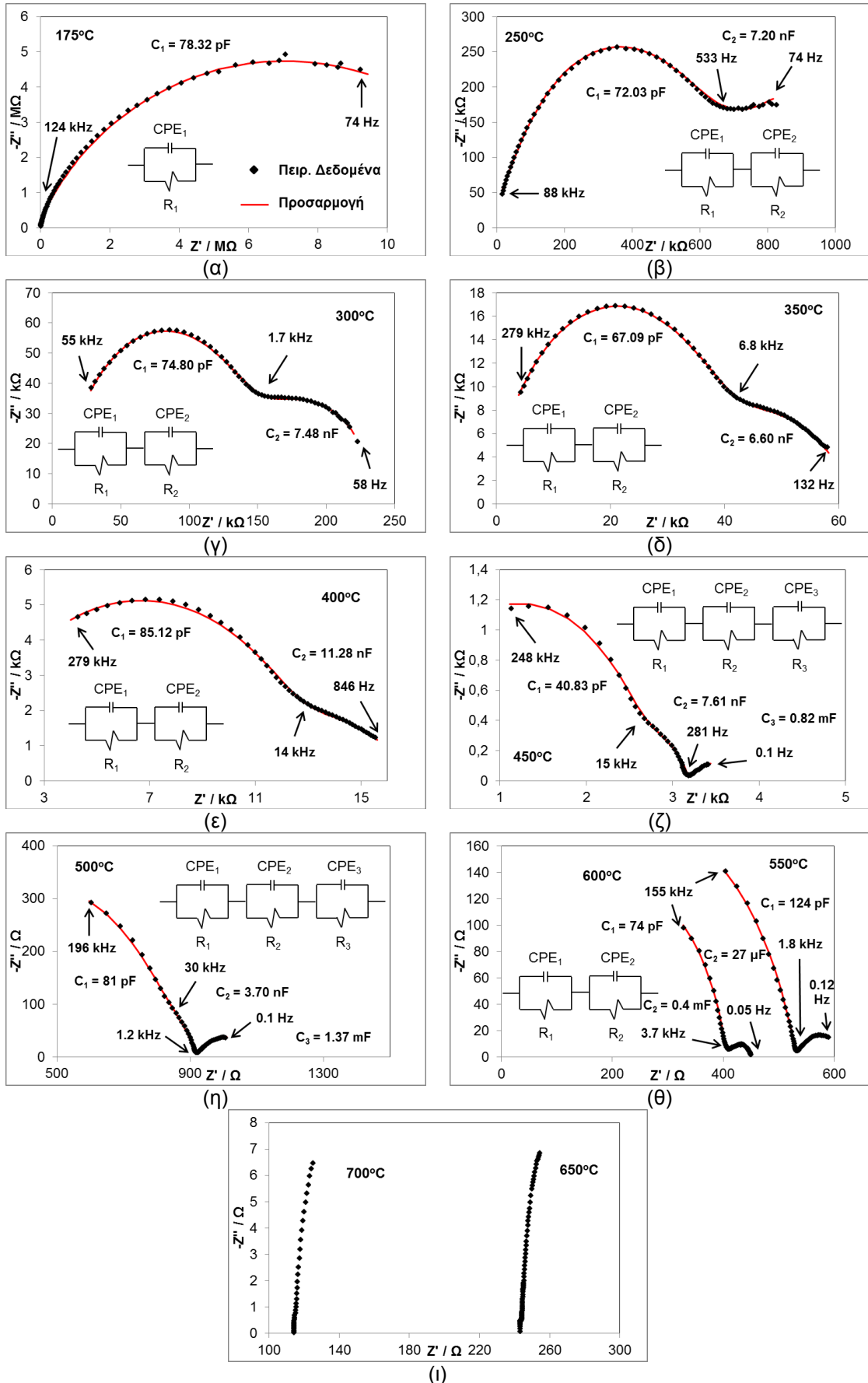
Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα εμπέδησης (Z) των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x-z}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.5$) όπως αυτά προέκυψαν ύστερα από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.



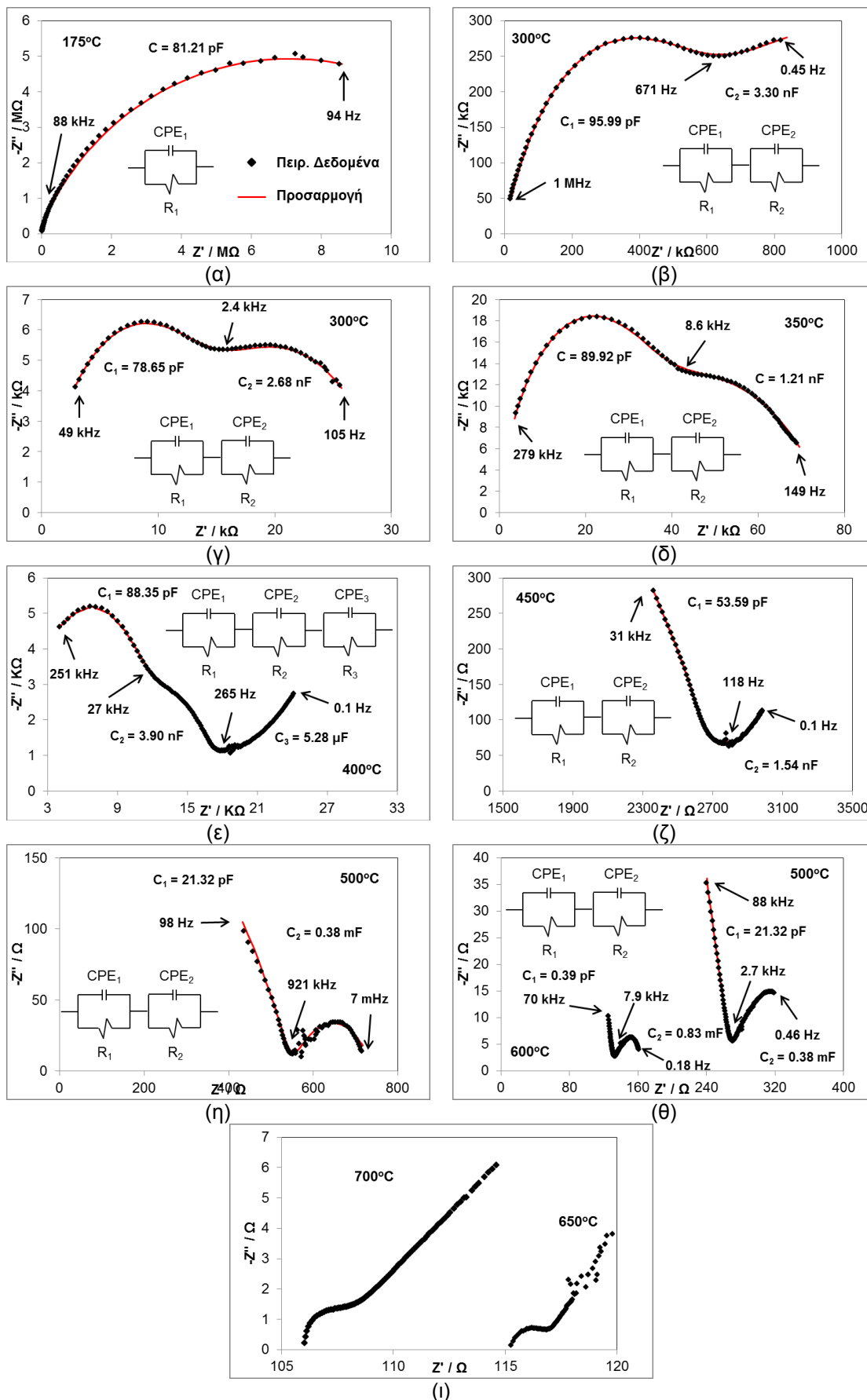
Σχήμα VI.53. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.68}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



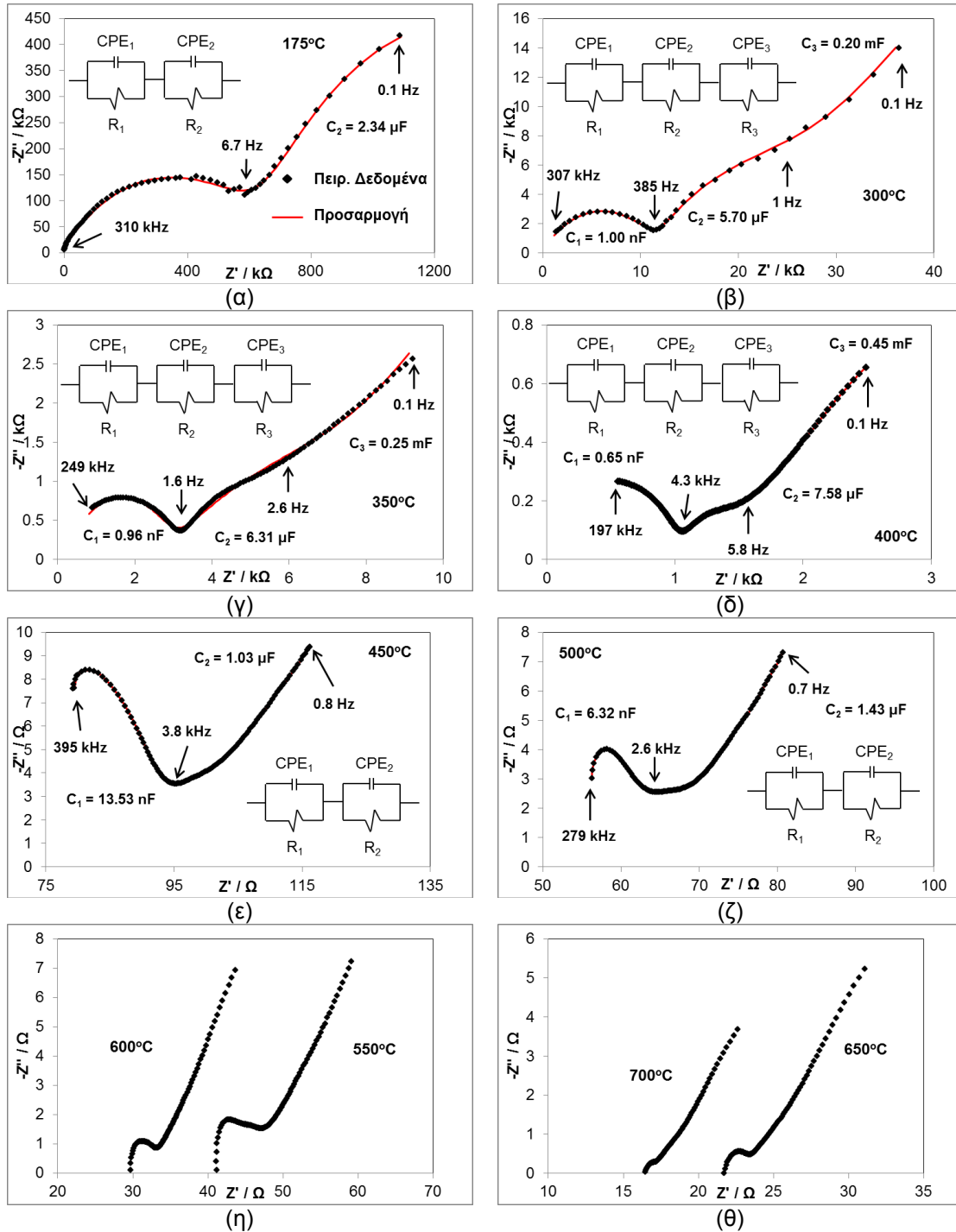
Σχήμα VI.54. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.83}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



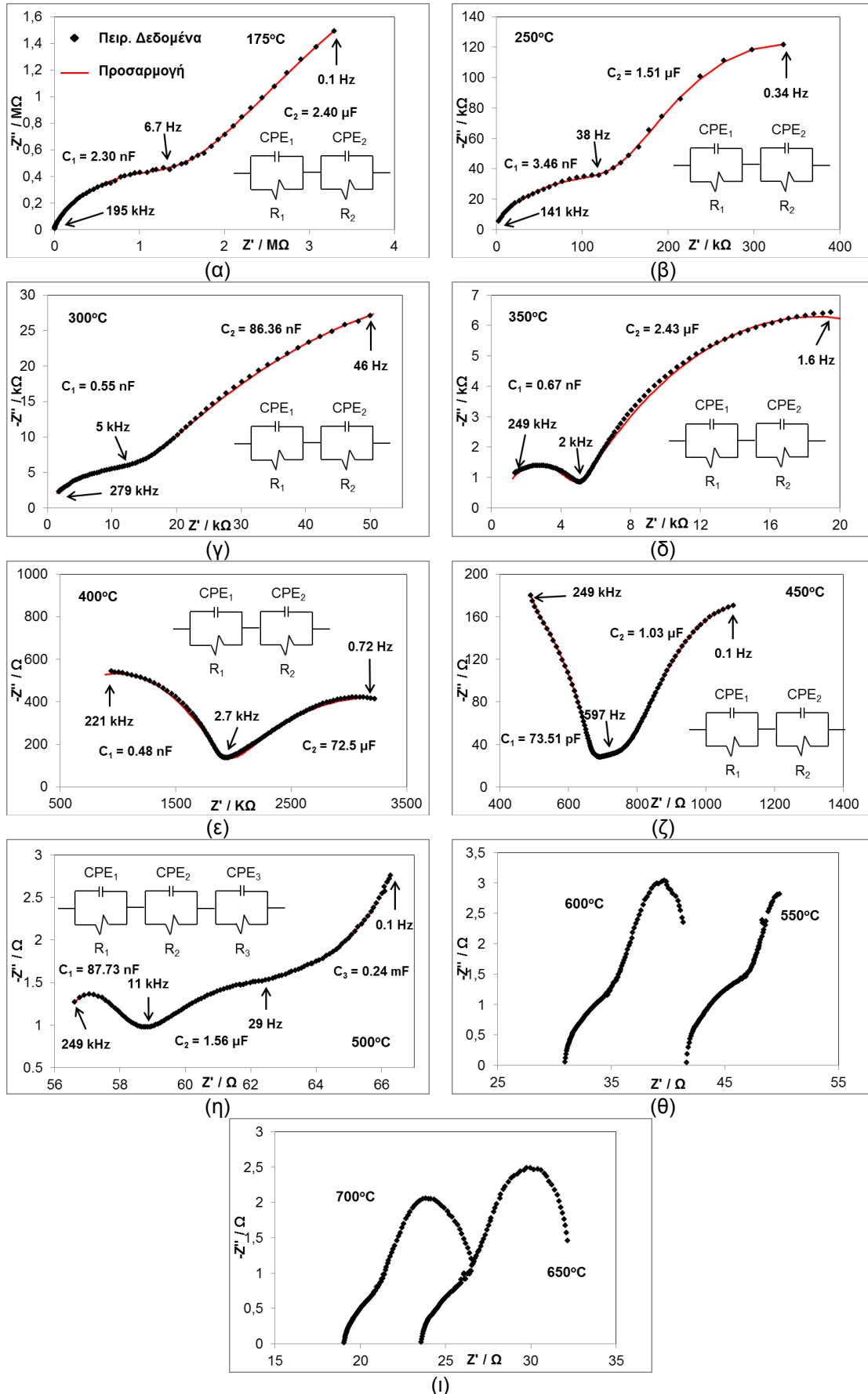
Σχήμα VI.55. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{0.968}\text{Sr}_{0.15}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



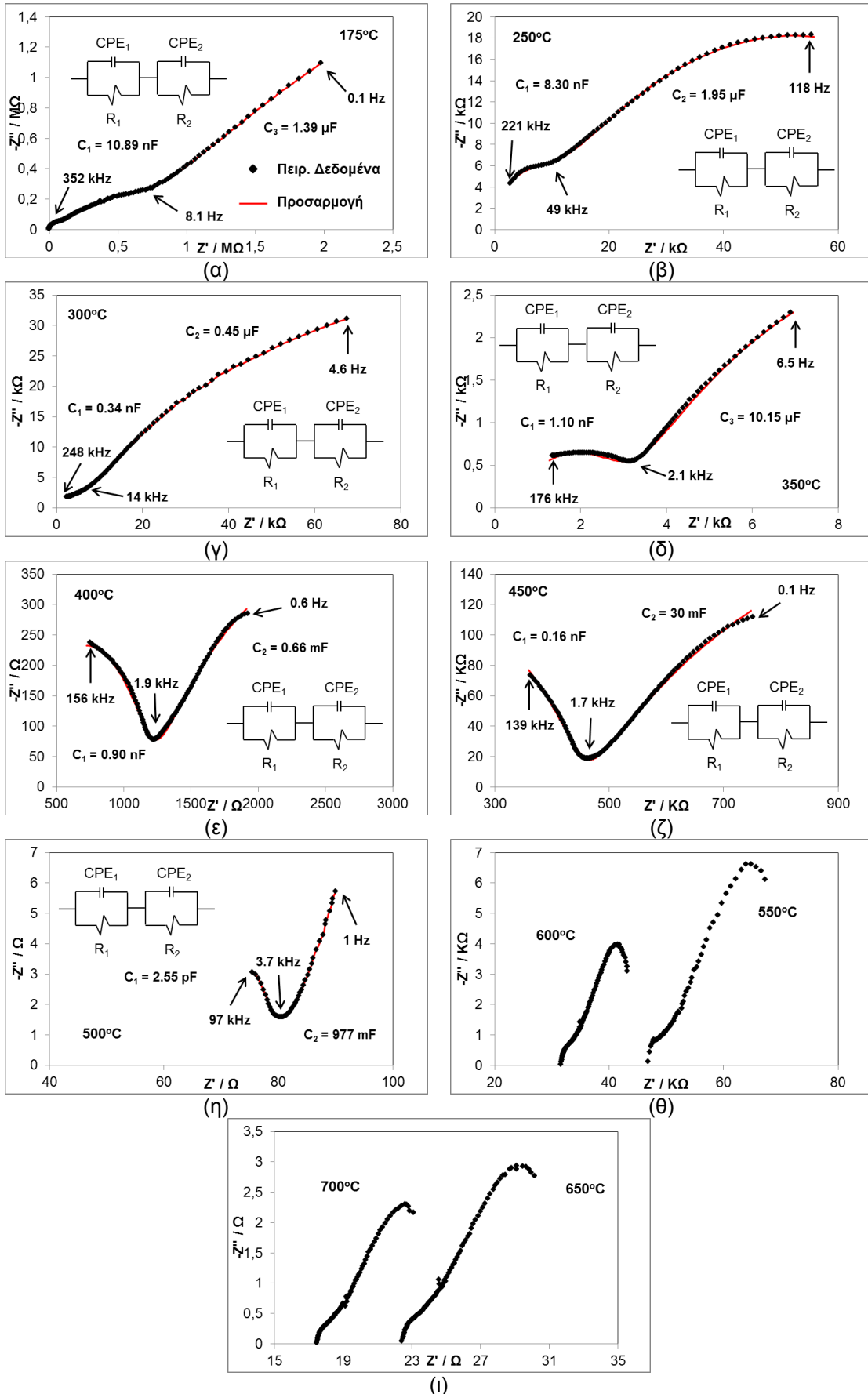
Σχήμα VI.56. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $La_{0.953}Sr_{0.30}Si_6O_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



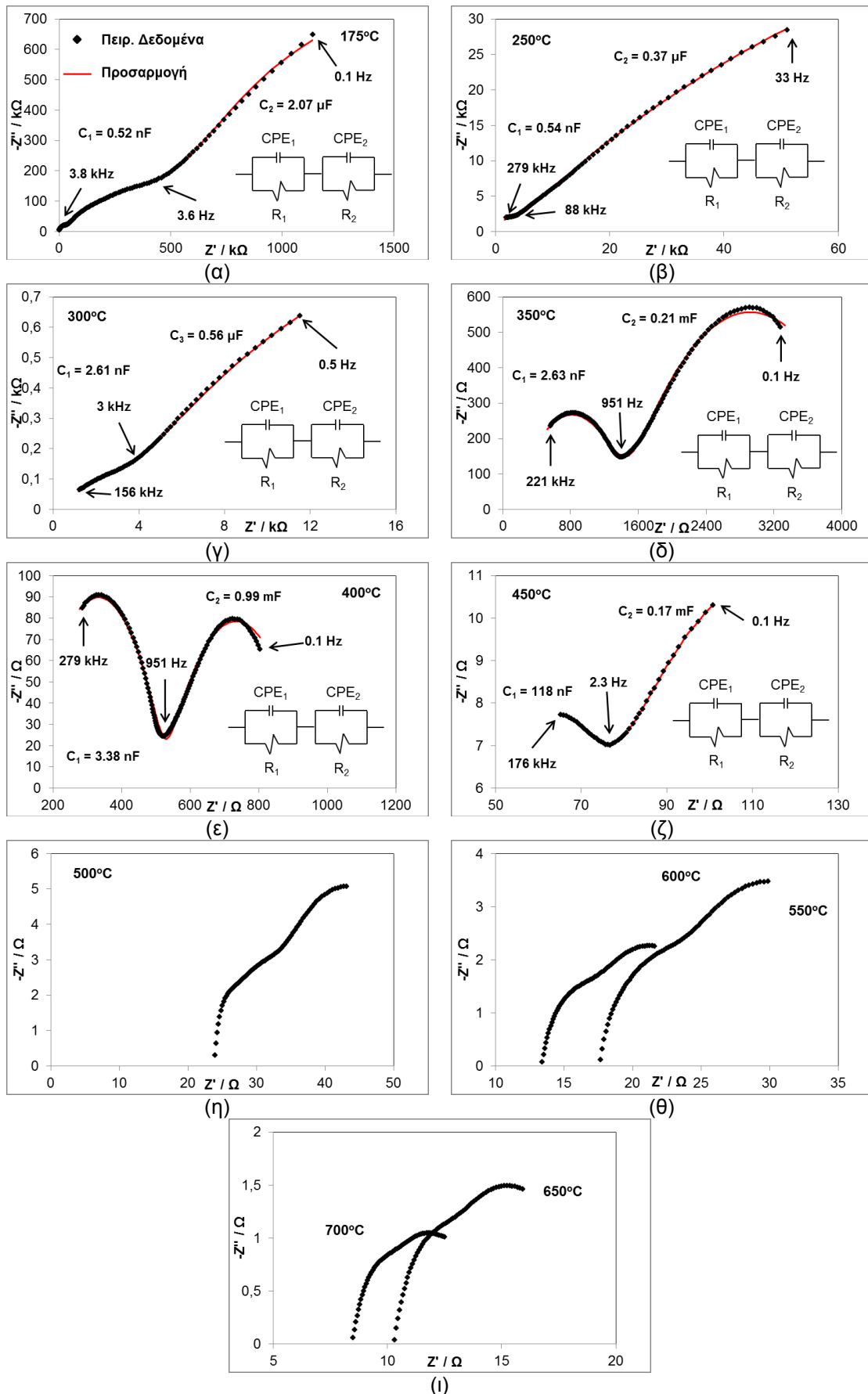
Σχήμα VI.57. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



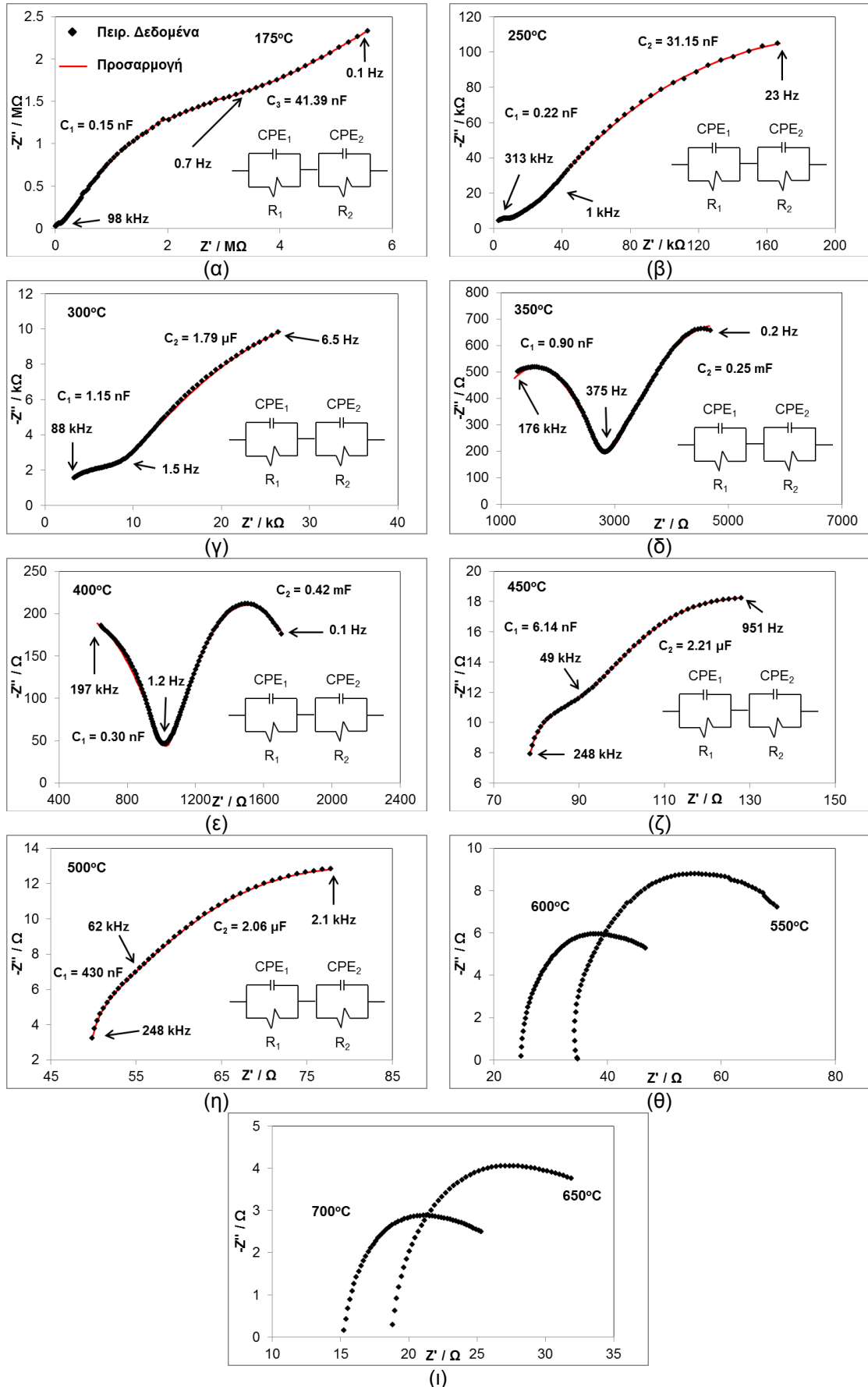
Σχήμα VI.58. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



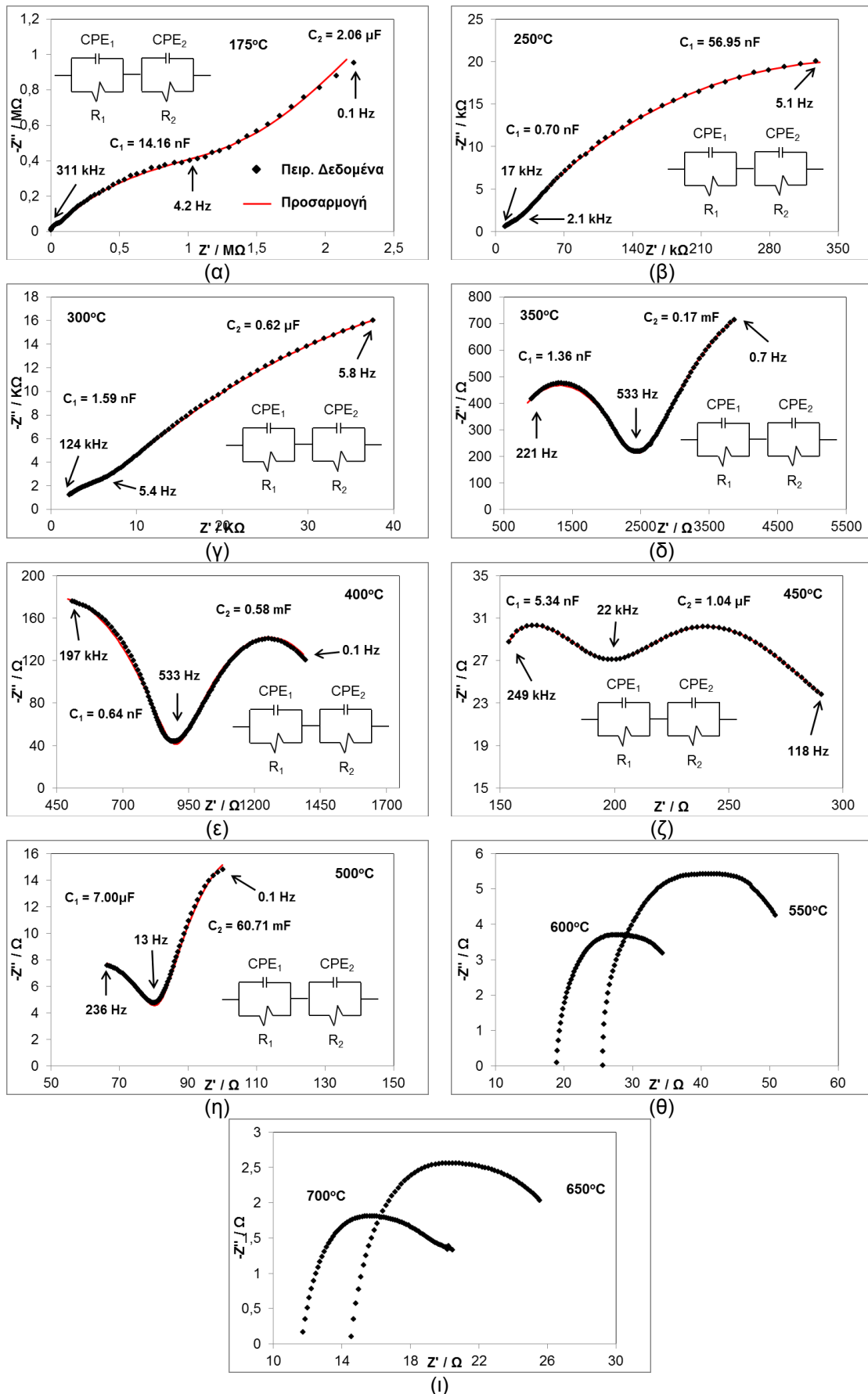
Σχήμα VI.59. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.30}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



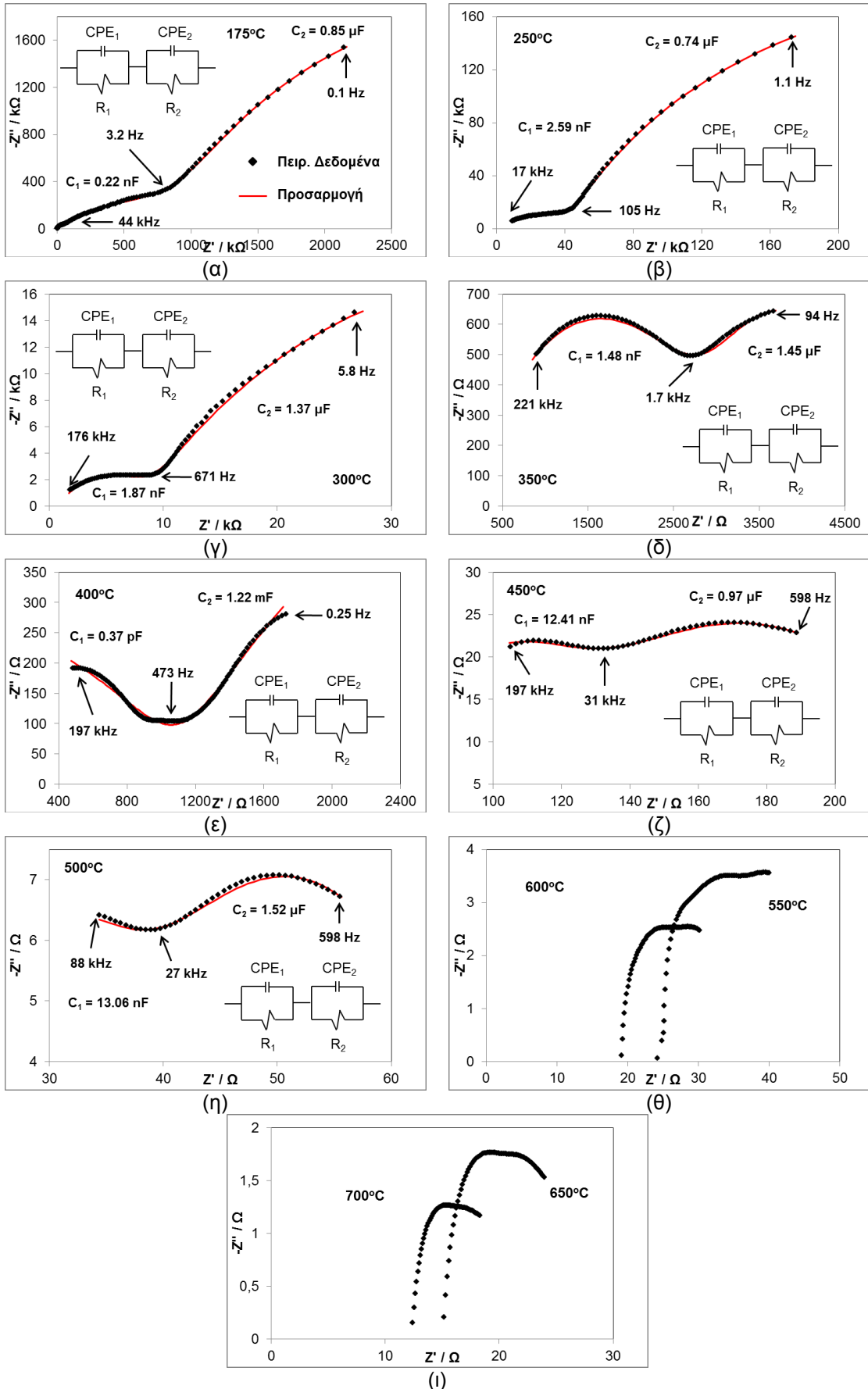
Σχήμα VI.60. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



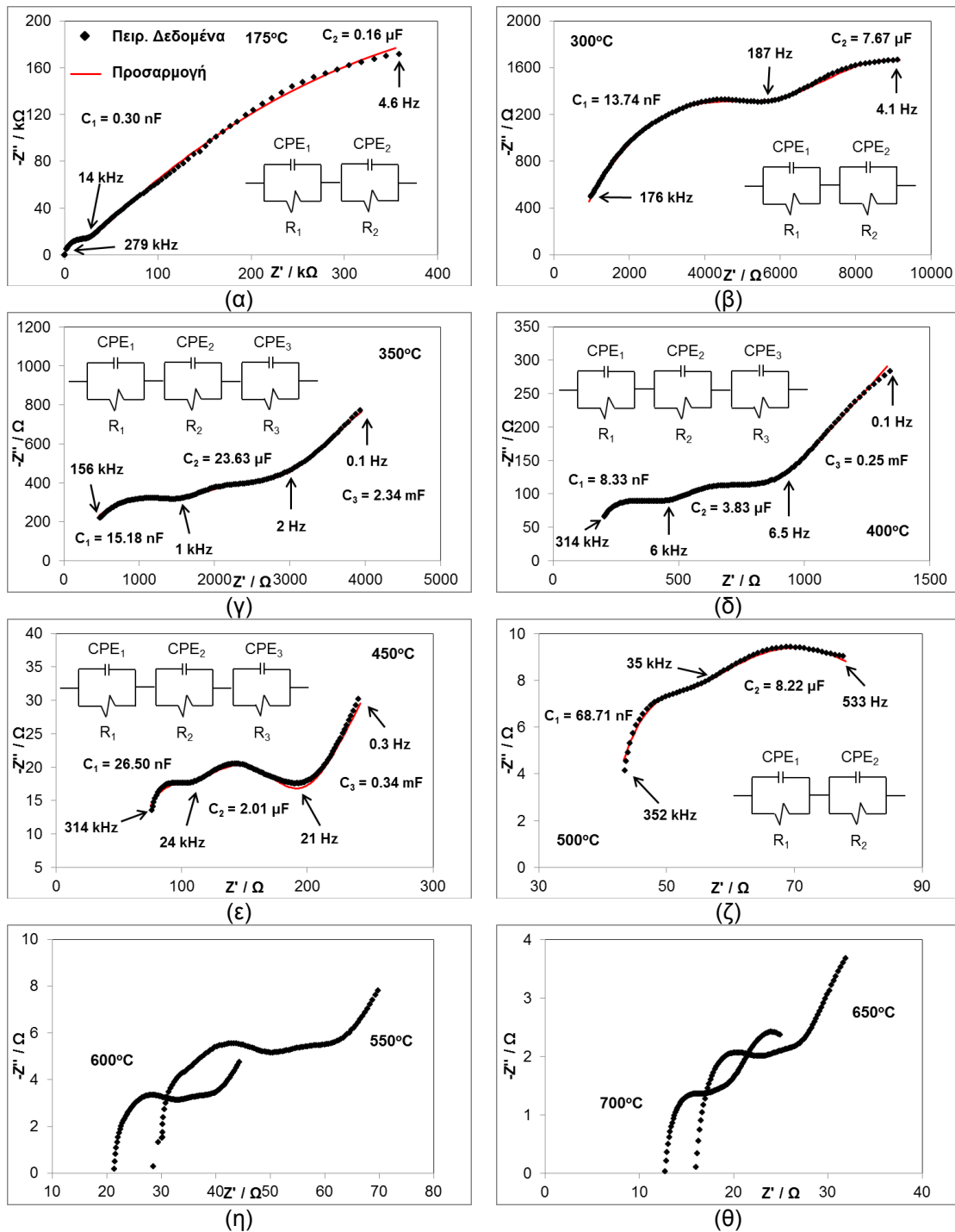
Σχήμα VI.61. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



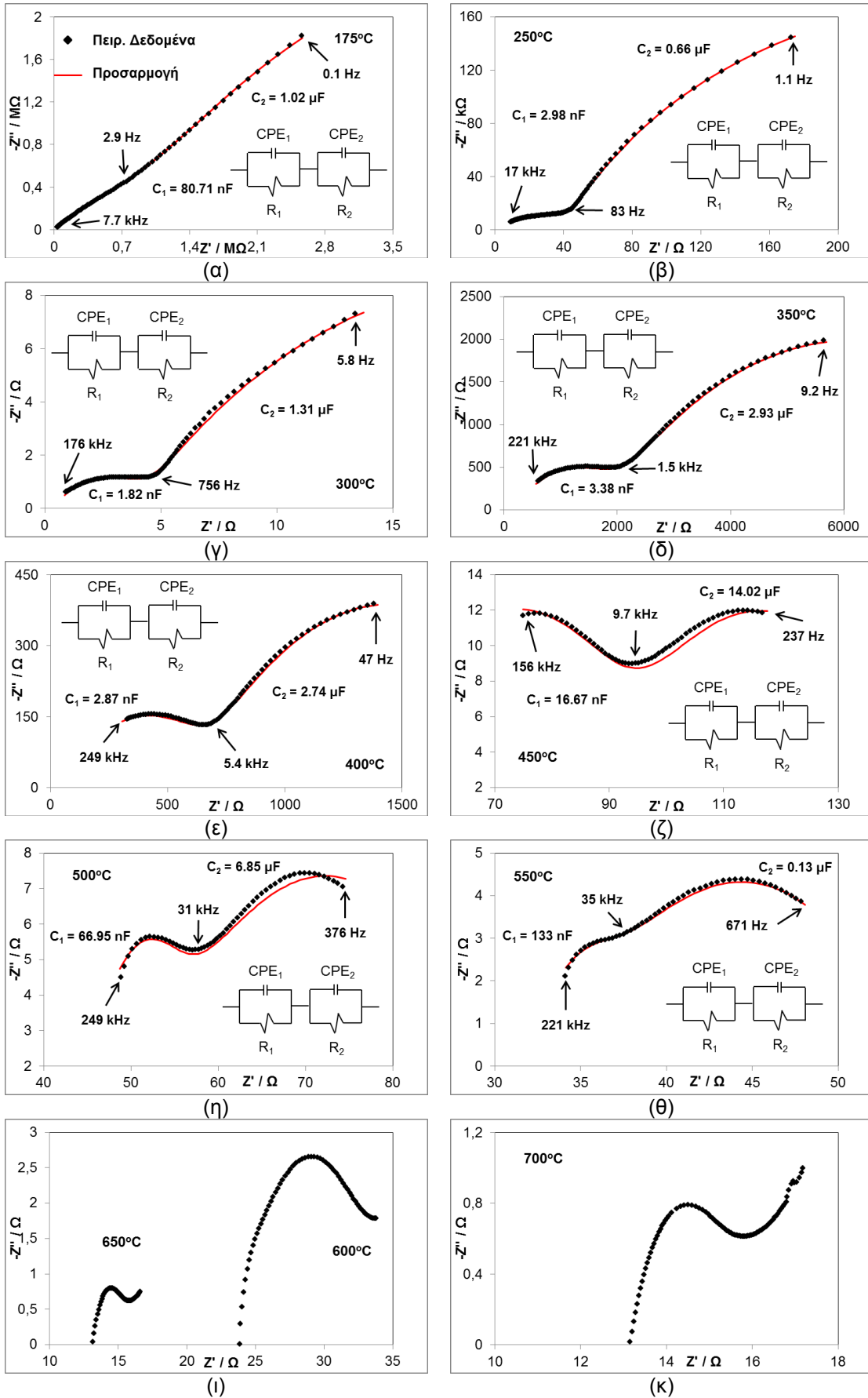
Σχήμα VI.62. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.38}\text{Sr}_{0.45}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



Σχήμα VI.63. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.70}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



Σχήμα VI.64. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.50}\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.



Σχήμα VI.65. Μετρήσεις εμπέδησης $Z(\omega)$ της ένωσης $\text{La}_{0.933}\text{Sr}_{0.050}\text{Si}_{5.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{26+\delta}$ σε θερμοκρασιακό εύρος 175 – 700 °C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII.Βιβλιογραφία

1. Atkinson, A., et al., *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. Nature Materials, 2004. **3**(1): p. 17-27.
2. Ormerod, R.M., *Solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 2003. **32**(1): p. 17-28.
3. Steele, B.C.H. and A. Heinzel, *Materials for fuel-cell technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 345-352.
4. Nakayama, S. and M. Sakamoto, *Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$)*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(10): p. 1413-1418.
5. Nakayama, S., et al., *Ionic conductivities of apatite type $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$ ($X = 9.20$ and 9.33) single crystals*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(2): p. 91-93.
6. Nakayama, S. and M. Highchi, *Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $Re_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ ($RE = Pr, Nd$ and Sm) single crystals*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(10): p. 913-915.
7. Zhou, Z.P., Haile, S.M., Nature, 2004. **431**.
8. Mamak, M., et al., *Lanthanum strontium manganite/yttria-stabilized zirconia nanocomposites derived from a surfactant assisted, co-assembled mesoporous phase*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(17): p. 5161-5175.
9. Arikawa, H., et al., *Oxide ion conductivity in Sr-doped $La_{10}Ge_6O_{27}$ apatite oxide*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 31-37.
10. Najib, A., et al., *Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors*. Dalton Transactions, 2004(19): p. 3106-3109.
11. Sansom, J.E.H., et al., *A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**(8): p. 562-568.
12. Yoshioka, H., Y. Nojiri, and S. Tanase, *Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions*. Solid State Ionics, 2008. **179**(38): p. 2165-2169.
13. Abram, E.J., D.C. Sinclair, and A.R. West, *A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$* . Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(8): p. 1978-1979.
14. McFarlane, J., et al., *Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26+z}$ ($M = Co, Fe, Mn$) and $La_8Mn_2Si_6O_{26}$* . Ionics, 2002. **8**(1-2): p. 149-154.
15. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(7-8): p. 1245-1258.
16. Béchade, E., et al., *Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(14): p. 2717-2724.
17. Tolchard, J.R., M.S. Islam, and P.R. Slater, *Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$* . Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(8): p. 1956-1961.
18. Jones, A., P.R. Slater, and M. Saiful Islam, *Local defect structures and ion transport mechanisms in the oxygen-excess apatite $La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$* . Chemistry of Materials, 2008. **20**(15): p. 5055-5060.
19. Béchade, E., et al., *Diffusion path and conduction mechanism of oxide ions in apatite-type lanthanum silicates*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(12): p. 2508-2517.
20. León-Reina, L., et al., *Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(25): p. 2489-2498.
21. Tolchard, J.R. and P.R. Slater, *A high temperature powder neutron diffraction structural study of the apatite-type oxide ion conductor, $La_{9.67}Si_6O_{26.5}$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(10): p. 2433-2439.
22. Sansom, J.E.H., D. Richings, and P.R. Slater, *Powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$* . Solid State Ionics, 2001. **139**(3-4): p. 205-210.
23. Yoshioka, H., J Alloys Compd, 2006. **408**.
24. C.N. Rao, B.R., *Transition Metal Oxides (2nd ed.)*. Wiley, New York, 1998.
25. Fukuda, K., et al., *Anisotropy of oxide-ion conduction in apatite-type lanthanum silicate*. Solid State Ionics, 2012. **217**(0): p. 40-45.

26. Kuo, Y.-L. and Y.-Y. Liang, *Assessment of thermochemically stable apatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ as electrolyte for solid oxide fuel cells*. *Ceramics International*, 2012. **38**(5): p. 3955-3961.
27. Zhang, H., et al., *Synthesis and characterization of (Mg, Al)-doped apatite-type lanthanum germanate*. *Solid State Ionics*, 2008. **179**(21–26): p. 1024-1028.
28. Panteix, P.J., et al., *Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC*. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. **95**(2–3): p. 313-320.
29. Boughzala, K., et al., *Synthesis and characterization of strontium–lanthanum apatites*. *Materials Research Bulletin*, 2007. **42**(7): p. 1221-1229.
30. Kendrick, E. and P.R. Slater, *Synthesis of hexagonal lanthanum germanate apatites through site selective isovalent doping with yttrium*. *Materials Research Bulletin*, 2008. **43**(8-9): p. 2509-2513.
31. Kendrick, E. and P.R. Slater, *Synthesis of Ga-doped Ge-based apatites: Effect of dopant and cell symmetry on oxide ion conductivity*. *Materials Research Bulletin*, 2008. **43**(12): p. 3627-3632.
32. Xiang, J., et al., *Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates*. *Electrochimica Acta*, 2012. **65**(0): p. 251-256.
33. Gasparyan, H., et al., *Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications*. *Solid State Ionics*, 2011. **192**(1): p. 158-162.
34. Brinker, C.J.G.W.S., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
35. Tai, L.-W. and P.A. Lessing, *Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors*. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(2): p. 502-510.
36. Tai, L.-W. and P.A. Lessing, *Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders*. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(2): p. 511-519.
37. P., P., *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. 2nd ed. McGraw-Hill, 2004.
38. Taş, A.C., P.J. Majewski, and F. Aldinger, *Chemical Preparation of Pure and Strontium- and/or Magnesium-Doped Lanthanum Gallate Powders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000. **83**(12): p. 2954-2960.
39. Jain, S.R., K.C. Adiga, and V.R. Pai Verneker, *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*. *Combustion and Flame*, 1981. **40**(0): p. 71-79.
40. Wagner, C., *Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift*. *Die Naturwissenschaften*, 1943. **31**(23-24): p. 265-268.
41. Kröger, F.A. and H.J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, Editors. 1956, Academic Press. p. 307-435.
42. Cherry, M., M.S. Islam, and C.R.A. Catlow, *Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995. **118**(1): p. 125-132.
43. Basset, D., P. Matteazzi, and F. Miani, *Designing a high energy ball-mill for synthesis of nanophase materials in large quantities*. *Materials Science and Engineering: A*, 1993. **168**(2): p. 149-152.
44. Kakihana, M., *"Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996. **6**(1): p. 7-55.
45. Pechini, M., *U.S. Patent*. No. 3 330 697, 1967.
46. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(9): p. 3893-3946.
47. Kakihana, M., et al., *Synthesis of high surface area $LaMnO_{3+d}$ by a polymerizable complex method*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999. **283**(1-2): p. 102-105.
48. Hernández, M.T. and M. González, *Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. **22**(16): p. 2861-2868.
49. Pena, J. and M. Vallet-Regí, *Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. **23**(10): p. 1687-1696.
50. Leite, E.R., et al., *Influence of polymerization on the synthesis of $SrTiO_3$: Part II. Particle and agglomerate morphologies*. *Ceramics International*, 1995. **21**(3): p. 153-158.

51. Guelguen, M.A., O.O. Popoola, and W.M. Kriven, *Chemical synthesis and characterization of calcium aluminate powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(2): p. 531-539.
52. Yang, W.D., Y.H. Chang, and S.H. Huang, *Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ materials via polymerizable complex process*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(16): p. 3611-3618.
53. Xu, Y., et al., *Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of $BaTi_4O_9$ via polymeric precursor*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **96**(2-3): p. 427-432.
54. Tsay, J.D., et al., *Evolution of the formation of barium titanate in the citrate process: The effect of the pH and the molar ratio of barium ion and citric acid*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(14): p. 3721-3727.
55. Kharlamova, T., et al., *Low-Temperature Synthesis Methods of Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates*. Journal Of Chemical Engineering Of Japan, 2007. **40**(13): p. 1187-1191.
56. Kharlamova, T., et al., *Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates*. Solid State Ionics, 2008. **179**(21-26): p. 1018-1023.
57. Nallamuthu, N., et al., *Electrical conductivity studies of nanocrystalline lanthanum silicate synthesized by sol-gel route*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(4): p. 1138-1145.
58. Célérier, S., et al., *New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $La_{9.33}Si_6O_{26}$* . Ceramics International, 2006. **32**(3): p. 271-276.
59. Jothinathan, E., et al., *Powder synthesis, processing and characterization of lanthanum silicates for SOFC application*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **495**(2): p. 552-555.
60. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(7-8): p. 1245-1258.
61. Nakajima, T., et al., *Preparation and Electrical Properties of $Ln_x(SiO_4)_6O_{(1.5x-12)}$ (Ln : Nd, La) with Apatite Structure*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005. **33**(1): p. 107-111.
62. Yuji Masubuchi, M.H., Takashi Takeda, Shinichi Kikkawa, *Preparation of apatite-type $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 641-644.
63. Yuan, W., R. Shen, and L. Li, *Synthesis and Conductivity of Oxyapatite Ionic Conductor $La_{10-x}V_x(SiO_4)_6O_{3+x}$* . Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010. **18**(2): p. 328-332.
64. Yuan, W., Y. Gu, and L. Li, *Synthesis and Ionic Conduction of Cation-deficient Apatite $La_{9.332x/3}M_xSi_6O_{26}$ Doped with Mg, Ca, Sr*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(3): p. 488-491.
65. Celerier, S., et al., *Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2665-2668.
66. E. Jothinathan, K.V., J. Vleugels, O. Van der Biest, *Synthesis of nano-crystalline apatite type electrolyte powders for solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**: p. 1699-1706.
67. Kobayashi, K., et al., *Water-based sol-gel synthesis and crystal structure refinement of lanthanum silicate apatite*. Solid State Ionics, 2008. **179**(38): p. 2209-2215.
68. Kharlamova, T., et al., *Al-Doped Apatite-Type Nanocrystalline Lanthanum Silicates Prepared by Mechanochemical Synthesis: Phase, Structural and Microstructural Study*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(6): p. 939-947.
69. Tzvetkov, G. and N. Minkova, *Effects of Mechanochemical Treatment on Yttrium Oxyapatite Formation*. Journal of Materials Synthesis and Processing. **9**(3): p. 125-130.
70. Rodríguez-Reyna, E., et al., *Facile synthesis, characterization and electrical properties of apatite-type lanthanum germanates*. Solid State Sciences, 2006. **8**(2): p. 168-177.
71. Kharlamova, T., et al., *Fe- and Al-doped apatite-type lanthanum silicates: Structure and property characterization*. Solid State Ionics, 2009. **180**(11-13): p. 796-799.
72. Martínez-González, L.G., et al., *Ionic conductivity of apatite-type rare-earth silicates prepared by mechanical milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **476**(1-2): p. 710-714.
73. Tzvetkov, G. and N. Minkova, *Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite*. Materials Letters, 1999. **39**(6): p. 354-358.

74. Kharlamova, T., et al., *Mechanochemical Synthesis of Fe-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010. **2010**(4): p. 589-601.
75. A.F. Fuentes, E.R.-R., L.G. Martínez-González, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, *Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides*. Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 1869–1873.
76. Rodríguez-Reyna, E., et al., *Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(2): p. 522-531.
77. Chick, L.A., et al., *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*. Materials Letters, 1990. **10**(1-2): p. 6-12.
78. Guo, C., et al., *Synthesis and characterization of Al³⁺-doped La_{9.33}Ge₆O₂₆ intermediate temperature electrolyte for SOFCs*. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 2010. **171**(1-3): p. 50-55.
79. Changan, T., et al., *Auto-combustion synthesis of apatite-type La_{9.33}Ge₆O₂₆ ultrafine powder and its characterization*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **460**(1-2): p. 646-650.
80. Tian, C., et al., *Direct synthesis of La_{9.33}Si₆O₂₆ ultrafine powder via sol-gel self-combustion method*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **458**(1-2): p. 378-382.
81. Tian, C.A., et al., *Synthesis of La_{9.33}Si₆O₂₆ single-phase ultrafine powder by sol-gel self-combustion method*. Wujia Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials, 2008. **23**(1): p. 77-81.
82. Yao, H.-C., et al., *New approach to develop dense lanthanum silicate oxyapatite sintered ceramics with high conductivity*. Solid State Ionics, 2010. **181**(1–2): p. 41-47.
83. Li, B., W. Liu, and W. Pan, *Synthesis and electrical properties of apatite-type La₁₀Si₆O₂₇*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(8): p. 2196-2201.
84. Chesnaud, A., et al., *Influence of synthesis route and composition on electrical properties of La_{9.33+x}Si₆O_{26+3x/2} oxy-apatite compounds*. Solid State Ionics, 2008. **179**(33–34): p. 1929-1939.
85. Zhang, L., et al., *Synthesis and characterization of doped La₉ASi₆O_{26.5} (A=Ca, Sr, Ba) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(11): p. 6862-6874.
86. Jiang, S.P., et al., *Synthesis and characterization of lanthanum silicate apatite by gel-casting route as electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(2): p. 972-981.
87. Nakayama, S., et al., *Oxide ionic conductivity of apatite type Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ single crystal*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(4): p. 507-510.
88. Higuchi, M., K. Kodaira, and S. Nakayama, *Growth of apatite-type neodymium silicate single crystals by the floating-zone method*. Journal of Crystal Growth, 1999. **207**(4): p. 298-302.
89. Masubuchi, Y., et al., *Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 357-360.
90. Higuchi, M., et al., *Float zone growth and characterization of Pr_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sm_{9.33}(SiO₄)₆O₂ single crystals with an apatite structure*. Journal of Crystal Growth, 2000. **218**(2): p. 282-286.
91. Slater, P.R. and J.E.H. Sansom, *The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors*. 2003. p. 195-200.
92. Slater, P.R., Sansom, J.E.H., Tolchard, J.R., *Proc RTST2005*. submitted.
93. Leon-Reina, L., et al., *Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(7): p. 1142-1149.
94. Masubuchi, Y., et al., *Oxide ion conduction in Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sr₂Nd₃(SiO₄)₆O₂ single crystals grown by floating zone method*. Solid State Ionics, 2004. **166**(1-2): p. 213-217.
95. Islam, M.S., J.R. Tolchard, and P.R. Slater, *An apatite for fast oxide ion conduction*. Chemical Communications, 2003. **9**(13): p. 1486-1487.
96. León-Reina, L., et al., *Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(7): p. 1142-1149.
97. Kendrick, E., M.S. Islam, and P.R. Slater, *Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(30): p. 3104-3111.

98. Jones, A., P.R. Slater, and M.S. Islam, *Local Defect Structures and Ion Transport Mechanisms in the Oxygen-Excess Apatite $La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$* . Chemistry of Materials, 2008. **20**(15): p. 5055-5060.
99. Brown, I., *Predicting bond lengths in inorganic crystals*. Acta Crystallographica Section B, 1977. **33**(5): p. 1305-1310.
100. Stebbins, J.F., *NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure*. Letters to Nature, 1991. **351**: p. 638 - 639.
101. Schoenitz, M., A. Navrotsky, and N. Ross, *Enthalpy of formation of $CaSi_2O_5$, a quenched high-pressure phase with pentacoordinate silicon*. Physics and Chemistry of Minerals, 2001. **28**(1): p. 57-60.
102. R. J. Angel, N.L.R., F. Seifert & T. F. Fliervoet, *Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate*. Letters to Nature, 1996. **384**: p. 441 - 444.
103. Kendrick, E., M.S. Islam, and P.R. Slater, *Atomic-scale mechanistic features of oxide ion conduction in apatite-type germanates*. Chemical Communications, 2008. **0**(6): p. 715-717.
104. Pramana, S.S., W.T. Klooster, and T.J. White, *Framework 'interstitial' oxygen in $La_{10}(GeO_4)_5(GeO_5)O_2$ apatite electrolyte*. Acta Crystallographica Section B, 2007. **63**(4): p. 597-602.
105. Pramana, S.S., W.T. Klooster, and T.J. White, *A taxonomy of apatite frameworks for the crystal chemical design of fuel cell electrolytes*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(8): p. 1717-1722.
106. Ali, R., et al., *Diffusion path of oxide ions in an apatite-type ionic conductor $La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}$* . Chemistry of Materials, 2008. **20**(16): p. 5203-5208.
107. Yashima, M., et al., *Conduction path and disorder in the fast oxide-ion conductor $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_{2.8}$* . Chemical Physics Letters, 2003. **380**(3-4): p. 391-396.
108. Ali, R., M. Yashima, and F. Izumi, *Diffusion path of oxide ions in an oxide ion conductor $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_{2.99}$ with a double perovskite-type structure*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(13): p. 3260-3264.
109. McFarlane, J., et al., *Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $La_{9.33+x}Si_{6-y}MyO_{26+z}$ ($M = Co, Fe, Mn$) and $La_8Mn_2Si_6O_{26}$* . Ionics, 2002. **8**(1-2): p. 149-154.
110. Maisonneuve, V., et al., *Synthesis and structure of $Na_{4/3}Ce_{26/3}(SiO_4)_6(F_{1/3}O_{2/3})_2$; ionic conductivity in the apatite series $Na_{4/3}Ln_{26/3}(SiO_4)_6(F_{1/3}O_{2/3})_2$ ($Ln = La, Ce, Gd$) and $Na_{4/3}Ce_{26/3}(SiO_4)_6O_2$* . Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5220-5222.
111. Sansom, J.E.H., Slater, P.R., Proc 5th Euro SOFC Forum, 2002. **2**.
112. Tolchard, J.R., Sansom, J.E.H., Slater, P.R., Islam, M.S., Solid State Ionics, 2004(167).
113. Slater, P.R., J.E.H. Sansom, and J.R. Tolchard, *Development of apatite-type oxide ion conductors*. The Chemical Record, 2004. **4**(6): p. 373-384.
114. Benmoussa, H., M. Mikou, and J.L. Lacout, *Synthesis and physicochemical study of new rare-earth-containing vanadocalcic oxyapatites*. Materials Research Bulletin, 1999. **34**(9): p. 1429-1434.
115. Benmoussa, H., et al., *Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(3): p. 369-375.
116. Yaremchenko, A.A., et al., *Ionic and electronic conductivity of $La_{9.83-x}Pr_xSi_{4.5}Fe_{1.5}O_{26±δ}$ apatites*. Solid State Ionics, 2004. **171**(1-2): p. 51-59.
117. Kharton, V.V., et al., *Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type solid electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(8): p. A1236-A1246.
118. Shaula, A.L., et al., *Transport properties and Mössbauer spectra of Fe-substituted $La_{10-x}(Si,Al)_6O_{26}$ apatites*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(6): p. 763-773.
119. Sansom, J.E.H., Sermon, P.A., Slater, P.R., Solid State Ionics, in press.
120. Tolchard, J.R., et al., *Structural studies of apatite-type oxide ion conductors doped with cobalt*. Dalton Transactions, 2005. **0**(7): p. 1273-1280.
121. Sansom, J.E.H., P.A. Sermon, and P.R. Slater, *Synthesis and conductivities of the Ti doped apatite-type phases $(La/Ba)_{10-x}(Si/Ge)_6-yTi_yO_{26+z}$* . Solid State Ionics, 2005. **176**(19-22): p. 1765-1768.
122. Tolchard, J.R., Sansom, J.E.H., Islam, M.S., Slater, P.R., Dalton Trans., submitted.
123. Huang, K., M. Feng, and J.B. Goodenough, *Synthesis and electrical properties of dense $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(2): p. 357-362.

124. Ishihara, T., et al., *Intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO₃ electrolyte II. Improvement of oxide ion conductivity and power density by doping Fe for Ga site of LaGaO₃*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1332-1337.
125. Takeuchi, T., et al., *Improvement of mechanical strength of 8 mol % yttria-stabilized zirconia ceramics by spark-plasma sintering*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(4): p. A455-A461.
126. Kendrick, E., M.S. Islam, and P.R. Slater, *Atomic-scale mechanistic features of oxide ion conduction in apatite-type germanates*. Chemical Communications, 2008(6): p. 715-717.
127. León-Reina, L., et al., *Phase transition and mixed oxide-proton conductivity in germanium oxyapatites*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(4): p. 1250-1258.
128. León-Reina, L., et al., *High oxide ion conductivity in Al-doped germanium oxyapatite*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(3): p. 596-600.
129. Pramana, S.S., W.T. Klooster, and T.J. White, *Framework interstitial oxygen in La₁₀(GeO₄)₅(GeO₅)O₂ apatite electrolyte*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2007. **63**(4): p. 597-602.
130. Chroneos, A., R.V. Vovk, and I.L. Goulatis, *Oxygen self-diffusion in apatites*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2012. **143**(3): p. 345-353.
131. Panchmatia, P.M., et al., *Protonic defects and water incorporation in Si and Ge-based apatite ionic conductors*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(14): p. 2766-2772.
132. Kendrick, E., et al., *Neutron diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors*. Faraday Discussions, 2007. **134**: p. 181-194.
133. Tolchard, J.R., P.R. Slater, and M.S. Islam, *Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(14): p. 2564-2571.
134. Sansom, J.E.H., L. Hildebrandt, and P.R. Slater, *An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems*. Ionics, 2002. **8**(1-2): p. 155-160.
135. Berastegui, P., et al., *A structural investigation of La₂(GeO₄)O and alkaline-earth-doped La_{9.33}(GeO₄)₆O₂*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **168**(1): p. 294-305.
136. León-Reina, L., et al., *Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(10): p. 2099-2108.
137. Slater, P.R., Sansom, J.E.H., Tolchard, J.R., Islam, M.S., Proc MRS Conf Solid State Ionics-2002, 2003.
138. Tolchard, J.R., et al., *Effect of Ba and Bi doping on the synthesis and sintering of Ge-based apatite phases*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004. **8**(9): p. 668-673.
139. Sansom, J.E.H. and P.R. Slater, *Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases La_{9.33}Si_{6-x}Ge_xO₂₆*. Solid State Ionics, 2004. **167**(1-2): p. 23-27.
140. Nakayama, S. and M. Sakamoto, *Ionic conductivities of apatite-type La_x(GeO₄)₆O_{1.5x-12} (X = 8-9.33) polycrystals*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(17): p. 1627-1629.
141. León-Reina, L., Losilla, E.R., Martínez-Lara, M., Martín-Sedeno, M.C., Bruque, S., Nunez, P., Sheptyakov, D.V., (...), Aranda, M.A.G., Chem Mater, in press.
142. Kendrick, E., A. Orera, and P.R. Slater, *Neutron diffraction structural study of the apatite-type oxide ion conductor, La₈Y₂Ge₆O₂₇: Location of the interstitial oxide ion site*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(42): p. 7955-7958.
143. Nakayama, S., et al., *Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics*. Solid State Ionics, 2004. **170**(3-4): p. 219-223.
144. Sansom, J.E.H. and P.R. Slater, *The synthesis and conductivities of the apatite-type phases La_{9.33}Si_{6-x}Ge_xO₂₆*. 2003. p. 189-194.
145. Laghzizir, A., et al., *Ionic conductivities of lithium fluorapatites*. Solid State Ionics, 1999. **126**(3): p. 245-250.
146. Laghzizir, A., P. Barboux, and A. Bouhaouss, *Cationic conductivity and structural studies in the Pb₈K_{2-x}Nax(PO₄)₆ system*. Solid State Ionics, 2000. **128**(1-4): p. 177-181.
147. Cherniak, D.J., *Rare earth element diffusion in apatite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000. **64**(22): p. 3871-3885.

148. Martin, P., et al., *Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite*. Journal of Nuclear Materials, 1999. **275**(3): p. 268-276.
149. Martin, P., A. Chevarier, and G. Panczer, *Diffusion under irradiation of rare earth elements in apatite*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **278**(2): p. 202-206.
150. Vance, E.R., et al., *Pu, U, and Hf incorporation in Gd silicate apatite*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(7): p. 1223-1225.
151. Orera, A. and P.R. Slater, *Water incorporation studies in apatite-type rare earth silicates/germanates*. Solid State Ionics, 2010. **181**(3-4): p. 110-114.
152. Malavasi, L., et al., *Local structure investigation of oxide ion and proton defects in Ge-apatites by pair distribution function analysis*. Chemical Communications, 2011. **47**(1): p. 250-252.
153. Malavasi, L., C.A.J. Fisher, and M.S. Islam, *Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4370-4387.
154. Kwon, O.H. and G.M. Choi, *Electrical conductivity of thick film YSZ*. Solid State Ionics, 2006. **177**(35-36): p. 3057-3062.
155. Pérez-Coll, D., Mather, G.C., Solid State Ionics, 2010. **181**.
156. Feng M., G.J.B., Eur J Solid State Inorg Chem, 1994. **31**.
157. Goutenoire, F., et al., *Crystal structure of La₂Mo₂O₉, a new fast oxide-ion conductor*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(9): p. 2575-2580.
158. Kushima, A. and B. Yildiz, *Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: Where is the fastest strain?* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(23): p. 4809-4819.
159. Chroneos, A., et al., *Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations*. Energy and Environmental Science, 2011. **4**(8): p. 2774-2789.
160. Pérez-Coll, D. and G.C. Mather, *Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria*. Solid State Ionics, 2010. **181**(1-2): p. 20-26.
161. Yaremchenko, A.A., et al., *Performance of perovskite-related oxide cathodes in contact with lanthanum silicate electrolyte*. Solid State Ionics, 2009. **180**(11-13): p. 878-885.
162. Gaki, A., et al., *Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **451**(1-2): p. 305-308.
163. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
164. Pennington, W.T., *DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**: p. 1028-1029.
165. <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de>.
166. Belsky, A., et al., *New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design*. Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(3 Part 1): p. 364-369.
167. <http://www.bio-logic.info/>.
168. Tsay, J.-d. and T.-t. Fang, *Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1409-1415.
169. Cho, S.G., P.F. Johnson, and R.A. Condrate, Sr., *Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(11): p. 4738-4744.
170. Todorovsky, D.S., M.M. Getsova, and M.A. Vasileva, *Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(18): p. 4029-4039.
171. Δ., Γ.Α., *Σύνθεση Νανοκόνεων Των Ενώσεων La_{1-x}Sr_xMeO₃ (0 ≤ x ≤ 1, Me:Fe, Co, Mn) ΚΑΙ La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ Με Τεχνικές Υγρής Σύνθεσης. Μελέτη Δομής Και Ιδιότητων*. 2009.
172. Worayingyong, A., et al., *The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO₃ perovskite oxidation catalysts*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **315**(1-3): p. 217-225.

173. Katsube, H.N.a.M., *Preparation of BaTiO₃ thin films using glycolate precursor*. Journal Of Solid State Chemistry, 1997. **131**: p. 43-48.
174. Yang, W.-D., Y.-H. Chang, and S.-H. Huang, *Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ materials via polymerizable complex process*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(16): p. 3611-3618.
175. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York 1986. **4th edition**.
176. Datta, P., P. Majewski, and F. Aldinger, *Structural studies of Sr- and Mg-doped LaGaO₃*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **438**(1-2): p. 232-237.
177. S. Bernal, J.A.D., R. Garcia, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *Study of some aspects of the reactivity of La₂O₃ with CO₂ and H₂O*. Journal Of Materials Science, 1985. **20**: p. 537-541.
178. Imanaka, N., T. Masui, and Y. Kato, *Preparation of the cubic-type La₂O₃ phase by thermal decomposition of LaI₃*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(1): p. 395-398.
179. Ross, J.H.D.a.S.D., *The vibrational spectra and structures of rare earth oxides in the A modification*. J. Phys. C: Solid State Phys., 1972. **5**.
180. Fuentes, A.F., et al., *Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25.): p. 1869-1873.
181. Plusnina, I.I., *Infrared Spectra of Silicates*. Moscow University, 1967
182. Miller, F.A. and C.H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(8): p. 1253-1294.
183. R.A. Nyquist, C.L.P., M.A. Leugers *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*. Academic Press Ltd, New York, 1997.
184. Guillot, S., et al., *Evidence of local defects in the oxygen excess apatite La_{9.67}(SiO₄)₆O_{2.5} from high resolution neutron powder diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(12): p. 3358-3364.
185. Masubuchi, Y., et al., *Oxide ion conduction mechanism in RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sr₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction*. Solid State Ionics, 2006. **177**(3-4): p. 263-268.
186. Lambert, S., et al., *Structural investigation of La_{9.33}Si₆O₂₆- and La₉AE_{Si₆O_{26+δ}}-doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2602-2608.
187. Islam, M.S., J.R. Tolchard, and P.R. Slater, *An apatite for fast oxide ion conduction*. Chemical Communications, 2003. **0**(13): p. 1486-1487.
188. Kendrick, E., K.S. Knight, and P.R. Slater, *Ambi-site substitution of Mn in lanthanum germanate apatites*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**(8): p. 1806-1809.
189. Kendrick, E., et al., *Neutron diffraction and atomistic simulation studies of Mg doped apatite-type oxide ion conductors*. Faraday Discussions, 2007. **134**(0): p. 181-194.
190. Pivak, Y.V., et al., *Phase relationships and transport in Ti-, Ce- and Zr-substituted lanthanum silicate systems*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(6): p. 2445-2454.
191. Béchade, E., et al., *Diffusion Path and Conduction Mechanism of Oxide Ions in Apatite-Type Lanthanum Silicates*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(12): p. 2508-2517.
192. Yoshioka, H., *Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(10): p. 3099-3105.
193. Beekmans, N.M. and L. Heyne, *Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia*. Electrochimica Acta, 1976. **21**(4): p. 303-310.
194. van Dijk, T. and A.J. Burggraaf, *Grain Boundary Effects On Ionic Conductivity In Ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)} Solid Solutions*. Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1981. **63**(1): p. 229-240.
195. Verkerk, M.J., B.J. Middelhuis, and A.J. Burggraaf, *Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂ - Y₂O₃ ceramics*. Solid State Ionics, 1982. **6**(2): p. 159-170.
196. Shi, Q., et al., *Electrical properties and thermal expansion of cobalt doped apatite-type lanthanum silicates based electrolytes for IT-SOFC*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(3): p. 719-723.
197. Chafi, S., et al., *Electrical properties of Al-doped oxyapatites at intermediate temperature*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 464-469.

198. Vincent, A., S.B. Savignat, and F. Gervais, *Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $La_{10-x}Ba_x(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ with $x = 0.25-2$* . Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1187-1192.
199. Najib, A., et al., *Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors*. Dalton Trans, 2004(19): p. 3106-9.
200. Shaula, A.L., V.V. Kharton, and F.M.B. Marques, *Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type $La_{10-x}(Si,Al)_6O_{26±δ}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 2050-2061.

Βιογραφικό σημείωμα

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

του ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Θ. ΚΙΟΥΠΗ

Δερβενακίων 100, 18122 Κορυδαλλός, ΑΘΗΝΑ

Τηλ.: 210-4943782, 6936279623

E-mail: kiupid@gmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., βαθμός διπλώματος 7.63 (2001–2007)
- Μεταπτυχιακός Τίτλος στο Δ.Π.Μ.Σ. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του Τ.Ε.Μ.Φ.Ε. – Ε.Μ.Π., βαθμός διπλώματος 7.78 (2007-2009)
- Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. (2008–2013)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά (Cambridge Certificate of Proficiency in English)

ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Πρακτική άσκηση στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) στην Ανάβυσσο (2005)
- Εκπαίδευση στην Επαλήθευση Ετήσιων Εκθέσεων Εκπομπών Αερίων Θερμοκηπίου (EU ETS Verifier), G.F.G. Μ.Ε.Π.Ε. (2010–2011)
- Διδασκαλία και Διεξαγωγή εργαστηριακών ασκήσεων στα πλαίσια των μαθημάτων «ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ» και «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ» της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και «ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΦΜΑ» της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.(2008-2013).

Ερευνητικά Προγράμματα

1. “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες νανοκόνεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$)”. Ερευνητικό πρόγραμμα του Ε.Μ.Π. (2009–2011)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

I. Διπλωματική Εργασία

- I.1 Κιούπης Δ., «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοκόνεων των ενώσεων SrMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe)», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Οκτώβριος 2007.
- I.2 Κιούπης Δ., «Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ηλεκτρικές Ιδιότητες των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x, y \leq 0.3$)», Μεταπτυχιακή Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Οκτώβριος 2009.

Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

- I.3 A. Gaki, O. Anagnostaki, D. Kioupi, T. Perraki, D. Gakis, G. Kakali, Optimization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route, Journal of Alloys and Compounds 451, 305–308 (2008)

- I.4 D. Kioupis, A. Gaki, G. Kakali, Wet chemical synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) powders", Materials Science Forum 636-637, 908-913 (2010)

II. Διεθνή Συνέδρια

- II.1 A. Gaki, O. Anagnostaki, D. Kioupis, T. Perraki, D. Gakis, G. Kakali, Optimization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route, 6th International Conference on f-elements (ICFE'06), Wrocław, Poland (2006), p. CP19
- II.2 D. Kioupis, A. Gaki, G. Kakali, Wet chemical synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) powders, Fifth International Materials Symposium (MATERIAIS 2009), Lisbon, Portugal (2009), p. 565
- II.3 "Synthesis and Characterization of $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) powders", Kioupis D., Gaki A., Argirusis Ch., Kakali G., International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2011), Namur 2011, P-158.

III. Πανελλήνια Συνέδρια

- III.1 A. Γάκη, O. Αναγνωστάκη, Δ. Κιούπης, Θ. Περράκη, Γ. Κακάλη. "Σύνθεση SrCoO_x με την μέθοδο Pechini", 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα (2007), σελ. 317.
- III.2 "Σύνθεση των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) μέσω πολυμερισμού των αρχικών διαλυματων", Κιούπης Δ., Γάκη Α., Κακάλη Γ., 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα 2009, V-29
- III.3 "Synthesis, structural analysis and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x, y \leq 0.3$) powders", Kioupis D., Gaki A., Kakali G., XXVI Panhellenic Conference on Solid State Physics & Solid State Physics, Ioannina 2010, p. 265 – POS69
- III.4 "Σύνθεση και χαρακτηρισμός των ενώσεων $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.15$)", Κιούπης Δ., Γάκη Α., Αργυρούσης Χ., Κακάλη Γ., 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 2011, P-277.
- III.5 "Σύνθεση Χαρακτηρισμός και Ανάλυση Δομής κατά Rietveld ενώσεων πυριπτικού λανθανίου με τύπο $\text{La}_{9.83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)", Κιούπης Δ., Γάκη Α., Κακάλη Γ, 9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2013, CH0277