

# **ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ** ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστικότητα περοβσκιτών La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub>

Αντιγόνη Μαργέλλου Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA 2018



# **ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ** ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστικότητα περοβσκιτών La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub>

Αντιγόνη Μαργέλλου Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA 2018

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 893<sup>A</sup>/15-9-2014

# Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Δημήτριος Πετράκης, Αναπληρωτής Καθηγητής

# Μέλη:

Φίλιππος Πομώνης, Ομότιμος Καθηγητής Τιβέριος Βαϊμάκης, Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 28-11-2014

Θέμα: «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστικότητα περοβ<br/>σκιτών La(Sr)Fe(Co)O\_3»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 961/22-12-2017

1. Πετράκης Δημήτριος, Αν. Καθηγητής, Τμ. Χημείας Παν. Ιωαννίνων (Επιβλέπων)

- 2. Πομώνης Φίλιππος, Ομότιμος Καθηγητής, Τμ. Χημείας Παν. Ιωαννίνων
- 3. Βαϊμάκης Τιβέριος, Καθηγητής, Τμ. Χημείας Παν. Ιωαννίνων
- 4. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής, Τμ. Χημείας Παν. Ιωαννίνων
- 5. Κωνσταντίνου Ιωάννης, Αν. Καθηγητής, Τμ. Χημείας Παν. Ιωαννίνων

6. Τριανταφυλλίδης Κωνσταντίνος, Αν. Καθηγητής, Τμ. Χημείας Αριστοτέλειο Παν. Θεσσαλονίκης

 Αρματάς Γεράσιμος, Αν. Καθηγητής, Τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Παν. Κρήτης

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 9-1-2018

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια Η Γραμματέας του Τμήματος Ξανθή Τουτουνζόγλου

Αφιερώνεται στην οικογένεια μου

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Ιούνιο του 2014 έως το Δεκέμβριο του 2017.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου, Αν. Καθηγητή Δημήτριο Πετράκη, για την υπόδειξη του θέματος και τη συνεχή βοήθεια του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Φίλιππο Πομώνη για την άριστη και ευρύτερη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της παραμονή μου στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Τιβέριο Βαϊμάκη για τη βοήθεια του στην ολοκλήρωση της διατριβής και για τη λήψη των διαγραμμάτων θερμικής ανάλυσης καθώς και τον κ. Αλέζιο Δούβαλη Αν. Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής για τη λήψη των φασμάτων Mössbauer.

Ευχαριστώ πολύ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε εντός και εκτός εργαστηρίου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Γιώργο και Φανή για τη συνεχή στήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1

bstract
---------

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° : Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1. Περοβσκίτες	15
1.2. Δομή Περοβσκιτών	16
1.3. Σύνθεση περοβσκιτών	19
1.4. Συσχέτιση δομής και ιδιοτήτων	34
1.5. Μαγνητικές, Οπτικές και Ηλεκτρικές ιδιότητες	37
1.6. Καταλυτικές εφαρμογές	38
1.7. Καταλυτική αναγωγή του ΝΟ από CO	43
1.8. Σκοπός	49

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: Πειραματικό Μέρος

2.1. Αντιδραστήρια	. 51
2.2. Σύνθεση	51
2.2.1. Σύνθεση περοβσκιτών παρουσία γλυκίνης	52
2.2.2. Σύνθεση περοβσκιτών παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού	52
2.3. Τεχνικές Χαρακτηρισμού	53
2.4. Καταλυτική δραστικότητα	69

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°: Αποτελέσματα

3.1. Επιλογή συνθηκών σύνθεσης παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού	.71
3.2. Χαρακτηρισμός απύρωτων υλικών	. 80

3.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) 80
3.2.1.1. Σύνθεση παρουσία γλυκίνης
3.2.1.2. Σύνθεση παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού
3.2.2. Θερμική Ανάλυση
3.3. Χαρακτηρισμός πυρωμένων υλικών
3.3.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ
3.3.2. Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων Χ93
3.3.3. Φασματοσκοπία Mössbauer97
3.3.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
3.3.5. Проброфијан-екрофијан N2 104
3.3.6. Κοκκομετρική Ανάλυση
3.3.7. Αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση Ο <sub>2</sub> 117
3.3.8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης120
3.4. Καταλυτική δραστικότητα124
3.5. Συσχέτιση ιδιοτήτων των περοβ σκιτών και της καταλυτικής δραστικότητας 133
Συμπεράσματα153
Βιβλιογραφία

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και σχετίζεται με τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών της δομής La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub>.

Οι περοβσκίτες χαρακτηρίζονται από τον γενικό τύπο ABX<sub>3</sub> όπου A και B είναι δύο κατιόντα, μέταλλα ή στοιχεία μετάπτωσης και X είναι ένα ανιόν συνήθως οξυγόνο. Εμφανίζουν σημαντικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταλυτικές διεργασίες. Οι ιδιότητες τους και κατ' επέκταση οι χρήσεις τους καθορίζονται από τη μέθοδο σύνθεσης τους.

Οι περοβσκίτες της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης ή ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether και οι αντίστοιχοι συμβολισμοί των δύο σειρών δηλώνονται με τα ακρωνύμια -Gly και -AS αντίστοιχα. Στους περοβσκίτες La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του La από Sr στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής (La1-<sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS) ή του Fe από Co στη B-θέση της δομής (LaFe<sub>1-</sub>  $_{x}Co_{x}O_{3}$ -Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS). Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές της θερμικής ανάλυσης, της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της φασματομετρίας ακτίνων X (XRF), φασματοσκοπίας Mössbauer, της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασγηματισμό Fourier (FTIR), της προσρόφησης-εκρόφησης  $N_{2}$ της κοκκομετρικής ανάλυσης (DLS), της θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφησηεκρόφησης O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>-TPD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών μελετήθηκε στην αντίδραση αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η καταλυτική μετατροπή των αερίων θεωρείται σημαντική καθώς οδηγεί στη μείωση δύο επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων.

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης με υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής, εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη περοβσκιτική δομή και ήταν μεσοπορώδη υλικά με ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονταν από 22-53 m<sup>2</sup>/g. Η αύξηση της υποκατάστασης οδήγησε σε σταδιακή μείωση του Fe<sup>3+</sup> και αύξηση του Fe<sup>4+</sup>. Τα υλικά αυτά εμφάνισαν την ιδιότητα του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου. Τα αντίστοιχα υλικά La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού,

εμφάνισαν εκτός της κλασσικής περοβσκιτικής φάσης και τις φάσεις του SrCO<sub>3</sub>, του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ομόλογων περοβσκιτικών σειρών. Τα υλικά ήταν μεσοπορώδη με μικρότερες επιφάνειες 6-13 m<sup>2</sup>/g και παρατηρήθηκε  $Fe^{3+}$  εκτός της περοβσκιτικής φάσης. Οı περοβσκίτες παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού που επιφανειοδραστικού δεν εμφάνισαν την ιδιότητα του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου. Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν τόσο παρουσία γλυκίνης όσο και ανιονικού επιφανειοδραστικού με υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής (LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS) εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη περοβσκιτική δομή και ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονταν από 22-11 m<sup>2</sup>/g και 13-9  $m^2/g$  και δεν εμφάνισαν αντιστρεπτή παραλαβή οξυγόνου.

Όλα τα υλικά εμφάνισαν δραστικότητα στην αναγωγή του ΝΟ από το CO σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αναγωγή του NO από το CO οδήγησε στην παραγωγή N2O ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες σε παραγωγή N2. Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly παρουσίασε άμεση συσχέτιση με την ιδιότητα να προσλαμβάνουν αντιστρεπτά οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της υποκατάστασης οδήγησε σε αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου και σε μείωση της δραστικότητας που αποδίδεται στην αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης και την εμφάνιση των φάσεων SrCO3, του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Μελετώντας τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O παρατηρήθηκε ότι στα υλικά  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly που εμφανίζουν αντιστρεπτά προσλαμβανόμενο οξυγόνο, παρεμποδίζεται η αντίδραση μετατροπής του N2O, επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής του ΝΟ. Στα υλικά La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS, δεν παρατηρήθηκε συστηματική μεταβολή της δραστικότητας με την αντίστοιχη μεταβολή του βαθμού υποκατάστασης. Η σχετική δραστικότητα των La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS ως προς τα La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly υλικά αποδίδεται στην αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης είτε κατά το στάδιο της σύνθεσης των υλικών είτε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Η αύξηση της υποκατάστασης Fe με Co στα υλικά LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS οδήγησε σε αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας, εκφρασμένη ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας, εξαιτίας της αναγωγής της περοβσκιτικής φάσης LaFe(Co)O<sub>3</sub> στη δομή Ruddlesden-Popper La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> και την δημιουργία συστημάτων La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-LaCoO<sub>3</sub>, γεγονός που ευνοεί την αναγωγή του NO από το CO.

#### ABSTRACT

The present Ph.D. thesis was took place at the Laboratory of Industrial Chemistry at Department of Chemistry of University of Ioannina and presents the synthesis, the characterization and the catalytic activity of La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub> perovskites.

Perovskite materials possess the general form of ABX<sub>3</sub> where A and B are metal cations connected with an anion X, usually oxygen. These materials exhibit interesting properties and are widely used in catalytic applications. Their properties and consequently their uses are determined by the procedure followed for their synthesis.

The perovskite materials of this thesis were prepared by the sol gel auto combustion method in presence of glycine or the anionic surfactant glycolic acid ethoxylate layryl ether. The final materials are denoted by the acronyms -Gly and -AS. In the synthesized perovskites La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub>, a gradual substitution between La with Sr in the A-site of perovskite structure (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS) or Fe with Co in the B-site of perovskite structure (LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly and LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS) was taken place. The synthesized materials were characterized by thermal analysis, X-Ray Powder Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Mössbauer Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Adsorption-Desorption porosimetry,  $N_2$ Diffuse Light Scattering (DLS). O<sub>2</sub>Temperature programmed adsorption-desorption (O<sub>2</sub>-TPD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The catalytic activity of the perovskites was evaluated in the NO reduction by CO. This reaction is important because the reactants are gases produced by motor vehicles and contribute to the deterioration of the environment.

The La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly materials synthesized in presence of glycine with substitution in the A-site of perovskite structure exhibit well crystalline perovskite phases and are mesoporous materials with specific surface areas in the range 22-53 m<sup>2</sup>/g. Increase in the substitution led to decrease in Fe<sup>3+</sup> amount and increase of Fe<sup>4+</sup>in the perovskite phase. The perovskites exhibit the property of oxygen reverse uptake of perovskites materials. The materials with the similar form of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS synthesized in presence of anionic surfactant exhibit not only the classic perovskite phase but also the phases of SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the phases of the homologous series. These materials are mesoporous with surface areas in the range of 6-13 m<sup>2</sup>/g, exhibited Fe<sup>3+</sup> amount out of the perovskite structure and do not exhibit the property

of oxygen reverse uptake. The perovskites synthesized either in presence of glycine or anionic surfactant and substituted in the B-site of the structure (LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly and LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS) exhibit well crystalline perovskite phase and surface areas in the ranges of 22-11 m<sup>2</sup>/g and 13-9 m<sup>2</sup>/g. Both these series do not exhibit the property of oxygen reverse uptake.

The perovskites of this thesis exhibit catalytic activity toward the reduction of NO by CO in the temperature range of 100-600°C. At low reaction temperatures the reduction of NO yield to N<sub>2</sub>O production whereas at higher temperatures the reduction of NO leads to N<sub>2</sub>. The catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly exhibits a strong correlation with the oxygen reverse uptake. Increase of substitution leads to increase of oxygen reverse uptake and decrease of activity, attributed to the decomposition of perovskite phase into SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the homologous perovskite series during the NO reduction reaction. Moreover, N<sub>2</sub>O decomposition over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly seems to be inhibited by oxygen reverse uptake and as a result, the selectivity of NO reduction seems to be influenced. The catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS materials do not exhibit a systematic change with corresponding change in the degree of substitutions and the relative activity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS with regard to La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly materials is attributed to the decomposition of the perovskite phase into SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the homologous perovskite phase into SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the homologous perovskite series of substitutions and the relative activity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS with regard to La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly materials is attributed to the decomposition of the perovskite phase into SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the homologous perovskite series either during the synthesis of the materials or during the NO reduction.

Increase in the substitution of Fe with Co in the perovskites  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ -Gly and  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ -AS leads to increase of catalytic activity expressed as conversion per m<sup>2</sup>, due to the reduction of perovskite phase  $LaFe(Co)O_3$  into the Ruddlesden-Popper phase  $La_2CoO_4$  and the creation of  $La_2CoO_4$ -LaCoO<sub>3</sub> systems which enhances the reduction of NO by CO.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

## 1.1. Περοβσκίτες

Περοβσκίτες ονομάζονται οι ενώσεις με γενικό χημικό τύπο *ABX*<sub>3</sub>, όπου A και B είναι δύο κατιόντα και X είναι ένα ανιόν, συνήθως οξυγόνο (ABO<sub>3</sub>). Οφείλουν την ονομασία τους στο ορυκτό CaTiO<sub>3</sub> που ανακαλύφθηκε από τον ορυκτολόγο Gustav Roose στα Ουράλια Όρη της Ρωσίας το 1839 και ονομάστηκαν έτσι προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου Count Lev Aleksevich von Perovski. Τελευταία έχουν παρασκευασθεί περοβσκίτες στη δομή των οποίων έχει πραγματοποιηθεί αντικατάσταση του οξυγόνου με αλογόνα και προκύπτουν περοβσκίτες των δομών *ABI*<sub>3</sub>, *ABCl*<sub>3</sub> και *ABBr*<sub>3</sub> [Moure, 2015].



Σχήμα 1.1. Ορυκτό περοβσκίτης.

## 1.2. Δομή περοβσκιτών

Η ιδανική δομή των περοβσκιτών είναι η κυβική στο σύστημα *Pm3m*, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2. Τα κατιόντα Α βρίσκονται σε δωδεκαεδρική ένταξη με αριθμό ένταξης Α.Ε.=12, τοποθετημένα στο κέντρο του κύβου που περιγράφεται από τα κατιόντα Β, τα οποία βρίσκονται σε οκταεδρική ένταξη (Α.Ε.=6) στις γωνίες του κύβου. Τα ανιόντα του οξυγόνου βρίσκονται και αυτά σε οκταεδρική ένταξη (Α.Ε.=6) στις πλευρές του κύβου [Royer, 2014]. Η σταθερότητα των περοβσκιτών εξαρτάται από τους γεωμετρικούς περιορισμούς των οκταεδρικών και δωδεκαεδρικών κενοτήτων. Στην κυβική δομή, η απόσταση Β-Ο είναι ίση με  $a/\sqrt{2}$  ώστε να ισχύει η εξίσωση:

$$r_{\rm A} + r_{\rm O} = \sqrt{2} (r_{\rm B} + r_{\rm O}) \tag{1.1}$$

όπου  $r_A$ ,  $r_B$  και  $r_O$  οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων A, B και του οξυγόνου αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον Goldschmidt, οι περοβσκίτες μπορεί να βρίσκονται σε κυβική δομή ακόμα και αν δεν ισχύει η εξίσωση (1.1). Ο ίδιος εισάγαγε τον παράγοντα ανοχής  $t_R$  (tolerance factor), που ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (1.2):

$$t_{\rm R} = \frac{r_{\rm A} + r_{\rm O}}{\sqrt{2} (r_{\rm B} + r_{\rm O})} \tag{1.2}$$

Η ιδανική κυβική δομή χαρακτηρίζεται από  $t_R = 1$  ενώ για τιμές 0.75 <  $t_R < 1$ , η κυβική δομή μετασχηματίζεται σε τετράγωνη ή ρομβοεδρική. Για τιμές  $t_R > 1.0$  και για  $r_A > r_B$  οι περοβσκίτες λαμβάνουν την εξαγωνική δομή [Labhasetwar, 2015].



Σχήμα 1.2. Κυβική και ορθορομβική δομή περοβσκίτη.

Εκτός από τους γεωμετρικούς περιορισμούς, η σταθερότητα των περοβσκιτών εξαρτάται και από την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας σύμφωνα με την οποία τα σθένη των κατιόντων θα πρέπει να ανήκουν σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες [Royer, 2014]:

i. 
$$A = +1 \text{ } \kappa \alpha 1 \text{ } B = +5 \rightarrow \text{ } A^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_{3}$$
  
ii.  $A = +2 \text{ } \kappa \alpha 1 \text{ } B = +4 \rightarrow A^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{3}$   
iii.  $A = +3 \text{ } \kappa \alpha 1 \text{ } B = +3 \rightarrow A^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3}$ 

Λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς περιορισμούς και την αρχή της ηλεκτρονιακής ουδετερότητας, στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές προκύπτουν με το συνδυασμό πολλών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής συνήθως χρησιμοποιούνται στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα των λανθανίδων (La, Nd, Sm, Er), στα αλκάλια (Li, Na, K) και στις αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba) και στη Β-θέση μέταλλα μετάπτωσης των ομάδων ΙΙΙΒ-ΙΙΒ (Fe, Co, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Ni). Επιπλέον είναι δυνατή και η σύνθεση περοβσκιτών στην Α ή/και τη Β-θέση ώστε να προκύψουν δομές Α<sub>1-x</sub>Α'<sub>x</sub>Β<sub>1-y</sub>Β'<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.



Σχήμα 1.3. Συνδυασμός στοιχείων για το σχηματισμό περοβσκιτών.

Εκτός από τις στοιχειομετρικές δομές υπάρχουν και οι μη στοιχειομετρικοί περοβσκίτες στους οποίους υπάρχει έλλειμμα σε κάποιο από τα κατιόντα ή στο ανιόν, οπότε προκύπτουν οι δομές A<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>, AB<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> και ABO<sub>3-δ</sub>. Γνωστές είναι και οι ομόλογες σειρές Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper και Aurivillius. Στη σειρά Dion-Jacobson antikouv oi  $\pi \epsilon \rho o \beta \sigma \kappa (\tau \epsilon \zeta \tau \eta \zeta \delta o \mu \eta \zeta A' [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  kai o  $\phi \epsilon (\lambda o u v \tau \eta v)$ ονομασία τους στους Dion και Jacobson, οι οποίοι ασχολήθηκαν με τις δομές A'Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (n=3) [Granger, 2016].  $\Sigma$ τη δομή αυτή το κατιόν A' ανήκει στα αλκάλια και η μετατόπιση των περοβσκιτικών επιπέδων είναι είτε (1/2, 0) είτε (0, 0) [Glasser, 2017]. Οι περοβσκίτες αυτοί εμφανίζουν σημαντικές ηλεκτρονικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Στη σειρά Ruddlesden-Popper ανήκουν οι περοβσκίτες της δομής  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  και αποτελούνται από η αριθμό περοβσκιτών της δομής ABO<sub>3</sub> χωριζόμενοι από οξείδια AO [Thomas, 1997]. Όταν ο αριθμός n=1 προκύπτουν δομές τύπου  $A_2BO_4$ , για n=2 δομές τύπου  $A_3B_2O_7$  και για n= $\infty$  η κλασσική περοβσκιτική δομή ABO3. Οι περοβσκίτες της σειράς αυτής εμφανίζουν μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες [Glasser, 2017]. Στη σειρά Aurivillius ανήκουν οι περοβσκίτες της δομής  $(Bi_2O_2)$   $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  και οφείλουν την ονομασία τους στον Σουηδό Aurivillius που την ανακάλυψε τη δεκαετία του 1940. Η δομή των υλικών αυτών προκύπτει από  $(Bi_2O_2)^{2+}$  που εναλλάσσονται με τα περοβσκιτικά στρώματα. Ο αριθμός η υποδεικνύει τα περοβσκιτικά οκτάεδρα που βρίσκονται ανάμεσα από τα επίπεδα  $(Bi_2O_2)^{2+}$ . Γενικά, το κατιόν Α είναι μεγαλύτερο και τοποθετείται στα διάκενα των περοβσκιτικών επιπέδων, το κατιόν Β είναι οκταεδρικό και ο αριθμός n κυμαίνεται συνήθως από 1 έως 5 [Thomas, 1997]. Οι δομές των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών απεικονίζονται στο Σχήμα 1.4.



**Σχήμα 1.4.** Δομές ομόλογων σειρών περοβσκιτικών υλικών που προκύπτουν από την κλασσική περοβσκιτική δομή ABO<sub>3</sub> [Benedek, 2015].

Στη συνέχεια της διατριβής πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση των κυριότερων μεθόδων σύνθεσης περοβσκιτών που ανήκουν στην ευρύτερη δομή La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, οι ιδιότητες και οι κυριότερες εφαρμογές τους σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες.

#### 1.3. Σύνθεση περοβσκιτών

Η σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών έχει μελετηθεί με μια πληθώρα μεθόδων και τεχνικών με σκοπό τη βελτίωση των επιφανειακών τους ιδιοτήτων και κυρίως την αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται συνοπτική βιβλιογραφική αναφορά των μεθόδων που χρησιμοποιούνται.

### Αντιδράσεις στερεάς φάσης

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πιο παλαιές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση των περοβσκιτών. Η κεραμική μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμιξη οξειδίων των μετάλλων που αποτελούν τον περοβσκίτη και θέρμανση τους σε υψηλές θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C. Η σύνθεση αυτή είναι πολύ αργή σε θερμοκρασία δωματίου και επιταχύνεται όταν η θερμοκρασία φτάσει στα 2/3 των θερμοκρασιών τήξης των δύο αντιδρώντων [Granger, 2016]. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η ανομοιογένεια των υλικών, η μικρή ειδική επιφάνεια και το μεγάλο μέγεθος των κρυσταλλιτών, με αποτέλεσμα τα υλικά που προκύπτουν να είναι ακατάλληλα για καταλυτικές εφαρμογές [Royer, 2014]. Ενδεικτικά, με τη μέθοδο αυτή έχουν παρασκευαστεί περοβσκίτες της δομής LaBO<sub>3</sub>, B= Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr από διάσπαση νιτρικών και οξικών πρόδρομων αλάτων με πύρωση στους 850°C και προέκυψαν ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονταν από 0.6 έως 4.8 m<sup>2</sup>/g [Arai, 1986].

Βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες μπορούν να προκύψουν εάν αντικατασταθεί η συμβατική πύρωση των υλικών από τη θέρμανση με τη χρήση μικροκυμάτων, αυξάνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης και διάχυσης. Υπερέχει ως προς το μικρότερο χρόνο σύνθεσης, τη χρήση μικρότερης ποσότητας διαλυτών και την καλύτερη κρυσταλλικότητα των τελικών υλικών. Με τη μέθοδο αυτή νιτρικές πρόδρομες ενώσεις θερμάνθηκαν σε μικροκύματα και προέκυψε περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> υψηλής κρυσταλλικότητας με ειδική επιφάνεια ίση με 17.2 m<sup>2</sup>/g [Tang, 2013].

## Αντιδράσεις υγρής φάσης

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πιο σύγχρονες μέθοδοι σύνθεσης περοβσκιτών: η μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel), συγκαταβύθισης (co-precipitation), υδροθερμική (hydrothermal) και καύσης (combustion).

### Μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel)

Μέθοδος λύματος-πηκτής ορίζεται η διαδικασία παρασκευής ανόργανων πολυμερών ή κεραμικών από διάλυμα με μετασχηματισμό υγρών πρόδρομων ενώσεων αρχικά σε μορφή λύματος και στη συνέχεια σε δικτυωτή δομή που ονομάζεται γέλη [Danks,2016]. Στηρίζεται στη προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου που δρα ως συμπλοκοποιητής και βοηθάει στην αποφυγή της συσσωμάτωσης των κατιόντων, όπως για παράδειγμα κάποιο α-υδροξυκαρβοξυλικό οξύ. Η ποσότητα και η φύση του οξέος έχει βρεθεί ότι επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού υλικού [Tereaoka,1993]. Αναλυτικότερα, η μέθοδος λύματος-πηκτής διεξάγεται μέσω των ακόλουθων βημάτων [Danks, 2016]:

i.Σύνθεση του λύματος με υδρόλυση και μερική συμπύκνωση αλκοξειδίων.

ii.Σχηματισμός της γέλης με πολυσυμπύκνωση για το σχηματισμό δεσμών μετάλλου-οξο-μετάλλου ή μετάλλου-υδροξυ-μετάλλου.

iii.Γήρανση κατά την οποία η συμπύκνωση ολοκληρώνεται στο δίκτυο της γέλης, συρρικνώνοντας την και αποβάλλοντας τον διαλύτη.

iv.Ξήρανση της γέλης είτε με κατάρρευση του πορώδους δικτύου προς σχηματισμού μιας πυκνής ξερής γέλης (xerogel) είτε προς σχηματισμού αερογέλης (aerogel).

ν.Απομάκρυνση επιφανειακών ομάδων M-OH με πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία (800°C).

Πιο διαδεδομένη συνθετική πορεία που ανήκει σε αυτή την κατηγορία είναι η μέθοδος Pechini. Κατά τη σύνθεση των περοβσκιτών και γενικά στερεών υλικών πραγματοποιείται συμπλοκοποίηση του κιτρικού οξέος με τα κατιόντα και στη συνέχεια με τη βοήθεια της θέρμανσης, εστεροποίηση του κιτρικού με την αιθυλενογλυκόλη (ethylene glycol). Σημαντικό ρόλο στη σύνθεση αυτή παίζει το pH του διαλύματος: σε χαμηλές τιμές pH, το κιτρικό οξύ βρίσκεται σε πρωτονιομένη μορφή ενώ σε υψηλές τιμές pH διακινδυνεύεται η καταβύθιση των υδροξειδίων των

20

μετάλλων [Danks, 2016]. Παραλλαγές της μεθόδου αυτής περιλαμβάνουν την αντικατάσταση της αιθυλενογλυκόλης με άλλες πολυαλκοόλες ή/και του κιτρικού οξέος με δι-, τρι- και τετρα-καρβοξυλικά οξέα ή με ενώσεις που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες αποσύνθεσης όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA). Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η καθαρότητα, η ομοιογένεια και ο έλεγχος της σύστασης του τελικού υλικού [Cousin, 1990].

Περοβσκίτες της δομής LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> έχουν παρασκευαστεί παρουσία περίσσειας κιτρικού οξέος και εμφάνισαν ειδική επιφάνεια που κυμαίνονταν από 7.5 έως 15.3  $m^2/g$  και μεγέθη κρυσταλλιτών 31-47 nm στους 700°C [Escalona, 2010], περοβσκίτες της δομής La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> με επιφάνεια 32.3  $m^2/g$  στους 600°C [Toro, 2013] και της δομής La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> στους 700°C με επιφάνεια 14.65  $m^2/g$  [Shao, 2009]. Σαν συμπλοκοποιητές έχουν χρησιμοποιηθεί και πολυμερικά υλικά, όπως πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) για τη σύνθεση του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> [Feng, 2011].

## Μέθοδος συγκαταβύθισης

Στη μέθοδο αυτή απαιτούνται συνθήκες υπερκορεσμού όπου το διάλυμα των μετάλλων αναμιγνύεται με το διάλυμα καταβύθισης, όπως περιγράφεται και στο Σχήμα 1.5. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των υλικών είναι: η θερμοκρασία, ο ρυθμός ανάδευσης, το pH και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων [Athayde, 2016]. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> με καταβύθιση νιτρικών αλάτων από NaOH, εμφανίζοντας μέγεθος κρυσταλλίτη περίπου ίσο με 73 nm και πολύ μικρές ειδικές επιφάνειες [Haron, 2017]. Χρησιμοποιώντας τα ίδια αντιδραστήρια, οι Royer et al. παρασκεύασαν μικρότερου μεγέθους περοβσκίτες (32 nm) στους 700°C με ειδική επιφάνεια 3.5 m<sup>2</sup>/g [Royer, 2005]. Πιο αποδοτικότερη ως προς την ειδική επιφάνεια ήταν η πορεία που χρησιμοποιήθηκε από τους Seyfi et al. που παρασκεύασαν περοβσκίτες LaCoO<sub>3</sub> με συγκαταβύθιση νιτρικών από NH<sub>4</sub>OH μέχρι pH=10 όπου προέκυψε επιφάνεια 20.3 m<sup>2</sup>/g στους 700°C [Seyfi, 2009].

Συγκρίνοντας τις μεθόδους λύματος-πηκτής και συγκαταβύθισης για τη σύνθεση περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> οι Gosavi et al. κατέληξαν ότι πιο αποδοτικότερη μέθοδος είναι η λύματος-πηκτής δίνοντας καλύτερα κρυσταλλωμένη τη περοβσκιτική φάση με ειδική επιφάνεια 16.5 m<sup>2</sup>/g στους 800°C έναντι 5.4 m<sup>2</sup>/g που προέκυψε με τη συγκαταβύθιση [Gosavi, 2010]. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους Royer et al. με μικρότερη διαφορά ανάμεσα στις ειδικές επιφάνειες: 6.6 m<sup>2</sup>/g για τη μέθοδο λύματος-πηκτής και 3.2 m<sup>2</sup>/g για τη συγκαταβύθιση [Royer, 2005].



Σχήμα 1.5. Απεικόνιση της μεθόδου της συγκαταβύθισης [Athayde, 2016].

## Υδροθερμική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη καταβύθιση ενός στερεού σε κλειστό δοχείο κατασκευασμένο συνήθως από ανοξείδωτο ατσάλι με επένδυση από Teflon, σε θερμοκρασίες 150-500°C και υπό υψηλές πιέσεις [Granger, 2016]. Σφαιρικοί περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> υψηλής κρυσταλλικότητας με επιφάνεια ίση με 8.5 m<sup>2</sup>/g παρασκευάστηκαν με υδροθερμική κατεργασία νιτρικού σιδήρου και λανθανίου παρουσία κιτρικού οξέος στους 180°C [Thirumalairajan, 2012]. Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ίση με 90.25 m<sup>2</sup>/g επιτεύχθηκε με υδροθερμική κατεργασία La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O και K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] παρουσία PVP στους 180°C για 12h και τελική πύρωση στους 800°C [Thirumalairajan, 2014].

## Μέθοδος Καύσης

Η μέθοδος της καύσης ή αυτανάφλεξης έχει προταθεί ως η πιο αποδοτική μέθοδος για τη σύνθεση νανοκρυσταλλικών υλικών. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της μεθόδου αυτής είναι: i. η χρήση της χημικής ενέργειας έναντι της ηλεκτρικής, ii. η απλή διάταξη, iii. η γρήγορη σύνθεση των υλικών και iv. η προσαρμογή της μεθόδου

για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών (scale up) [Royer, 2014]. Η γενική αρχή της μεθόδου περιγράφεται από την εξίσωση:

$$sum(n_iR_i)=sum(n_iP_i)$$

όπου n<sub>i</sub> και n<sub>j</sub> οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται από τέσσερις σημαντικές θερμοκρασίες:  $T_0$ - η αρχική θερμοκρασία,  $T_{ig}$ - η θερμοκρασία ανάφλεξης,  $T_{ad}$  - η θερμοκρασία αδιαβατικής καύσης και  $T_c$ - η μέγιστη πειραματική θερμοκρασία καύσης [Moore, 1995]. Οι θερμοκρασίες αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.6.



**Σχήμα 1.6.** Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών της θερμοκρασίας κατά τη σύνθεση υλικών με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης [Moore, 1995].

Η μέθοδος της καύσης κατηγοριοποιείται ανάλογα με τη φύση των αντιδρώντων σε καύση στερεάς φάσης (solid state combustion) που χωρίζεται στην αυτοπροωθούμενη καύση υψηλών θερμοκρασιών (self-propagating- SHS) και τη καύση όγκου (volume combustion synthesis-VCS) και στην καύση διαλυμάτων (solution combustion synthesis, SCS) που χωρίζεται στη καύση γέλης ή μικρογαλακτώματος και στην καύση συστημάτων γλυκίνης-νιτρικών (glycine-nitrate process, GN). Στη συνέχεια παρατίθεται αναφορά στις βασικές αρχές των παραπάνω μεθόδων [Patil, 2002].

Στην μέθοδο καύσης στερεάς φάσης, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε στερεά κατάσταση και η σύνθεση του υλικού πραγματοποιείται με ανάφλεξη αυτών. Στη αυτοπροωθούμενη καύση, η αντίδραση διεξάγεται με διάδοση ζεστών κυμάτων από τα προϊόντα υψηλότερων θερμοκρασιών προς τα αντιδρώντα γαμηλότερων θερμοκρασιών και προέργονται από τις γρήγορες εξώθερμες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στις αντιδράσεις αυτές, στην αναγωγική αντίδραση τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τους δότες ηλεκτρονίων που ονομάζονται αναγωγικά αντιδραστήρια στους δέκτες ηλεκτρονίων που ονομάζονται οξειδωτικά αντιδραστήρια. Η σημαντικότερη διαφορά της παραπάνω μεθόδου με τη μέθοδο καύσης όγκου είναι το είδος θέρμανσης: Στην αυτοπροωθούμενη καύση η θέρμανση είναι τοπική και πριν την αντίδραση ενώ στην καύση όγκου η θέρμανση είναι ομοιόμορφη και είναι δυνατή η ενεργοποίηση ασθενών εξώθερμων αντιδράσεων, με τη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες διαφορές είναι ο μικρότερος χρόνος καύσης, οι υψηλότεροι ρυθμοί ανόδου θερμοκρασίας και ο στοιχειομετρικός λόγος καύσιμης ύλης/οξειδωτικό. Συνεπώς, τα υλικά που προέργονται από τις παραπάνω μεθόδους εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως η ειδική επιφάνεια που συνήθως είναι μεγαλύτερη με τη μέθοδο αυτοπροωθούμενης καύσης [Borisov, 2002-Birol, 2013].

Η μέθοδος καύσης διαλυμάτων είναι ιδανική για τη σύνθεση ομογενών και πολύ κρυσταλλικών υλικών. Το πρώτο βήμα στη μέθοδο αυτή είναι η ανάμιξη του οξειδωτικού που συνήθως είναι νιτρικά άλατα μετάλλων με μια οργανική ένωση που λειτουργεί ως καύσιμη ύλη. Τα νιτρικά άλατα επιλέγονται συχνά επειδή είναι διαλυτά στο νερό και λειτουργούν ικανοποιητικά ως οξειδωτικά ενώ ως καύσιμες ύλες επιλέγονται ενώσεις που περιέγουν καρβοξυλικές και αμιδικές ομάδες, όπως η ουρία και οι υδραζίνες. Οι ενώσεις αυτές είναι πλούσιες σε άνθρακα και υδρογόνο και διευκολύνουν την απελευθέρωση θερμότητας προς το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και νερού κατά τη διάρκεια της καύσης. Επιπλέον, βοηθούν τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων με τα κατιόντα αποφεύγοντας το διαχωρισμό τους. Το δεύτερο βήμα στη σύνθεση είναι η αυτανάφλεξη που προέργεται από την εξώθερμη φύση των αντιδράσεων. Η παραγόμενη θερμότητα διευκολύνει το σχηματισμό και την κρυσταλλικότητα των επιθυμητών φάσεων ενώ η περίσσεια αυτής έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των κρυστάλλων και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [Borisov, 2002-Birol, 2013]. Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται η σύνθεση υλικού με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης σε κεραμικό φούρνο στους 600°C. Στις εικόνες, οι αριθμοί κάτω αριστερά αντιστοιχούν στο χρόνο αντίδρασης [Civera, 2003].



**Σχήμα 1.7.** Σύνθεση υλικών με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης. Οι αριθμοί κάτω αριστερά αντιστοιχούν στο χρόνο αντίδρασης [Civera, 2003].

Η κινητήριος δύναμη της αντίδρασης αυτής είναι η τάση μείωσης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος, μετατρέποντας το χημικό δυναμικό σε θερμότητα [Varma, 2016]. Το σύστημα αυτό θεωρείται απομονωμένο και δεν αλληλεπιδρά με το περιβάλλον, με ανταλλαγή ενέργειας και μάζας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το αρχικό διάλυμα δεν υφίσταται σημαντικές μεταβολές σύστασης, θερμοκρασίας και πίεσης, σε αντίθεση με τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η χημική αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Ως αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία ολοκληρώνεται όταν όλα τα αντιδρώντα μετατραπούν στα προϊόντα και το σύστημα φτάσει σε νέα στάσιμη κατάσταση.

Μελετώντας το σύστημα γλυκίνης (αναγωγικό)- νιτρικών αλάτων (οξειδωτικό) θερμοδυναμικά, μπορούν να υπολογιστούν τα προϊόντα της αντίδρασης και η αδιαβατική θερμοκρασία ανάφλεξης [Varma, 2016]. Στην αντίδραση αυτή, τα μέταλλα, ο άνθρακας και το υδρογόνο θεωρούνται αναγωγικά στοιχεία και χαρακτηρίζονται από σθένος (v), +4 και +1 αντίστοιχα, το οξυγόνο θεωρείται οξειδωτικό και συμμετέχει με σθένος -2 και το άζωτο συμμετέχει με σθένος 0. Επίσης, ως αέρια προϊόντα της αντίδρασης θεωρούνται τα: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Οι επιμέρους αντιδράσεις καθώς και η συνολική αντίδραση που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} \cdot mH_2O \rightarrow MO_{\nu/2} + mH_2O + \nu/2 N_2 + 5/2 \cdot \nu O_2$$
$$2C_2H_5NO_2 + 9/2O_2 \rightarrow 5H_2O + 4CO_2 + N_2$$

$$\begin{split} M^{\nu}(NO_{3})_{\nu} \cdot mH_{2}O + 2C_{2}H_{5}NO_{2} + 1/2[9n-5/2 \cdot \nu]O_{2} &\rightarrow MO_{\nu/2}n + (5n+m)H_{2}O + \\ (n+\nu/2)N_{2} + 4CO_{2} \end{split}$$

Θεωρώντας ότι  $9n/(5/2 \cdot v) = n18/5v = φ$  και άρα  $n = (5/18) \cdot φv$ , η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφτεί ως:

$$M^{v}(NO_{3})_{v} \cdot mH_{2}O + 5/9 \ \varphi vC_{2}H_{5}NO_{2} + (5/4)v[\varphi - 1]O_{2} \rightarrow MO_{v/2}n + (25/18 \cdot \varphi v + m)H_{2}O + v(5/18\varphi + 1/2)N_{2} + 4(10/9) \cdot v\varphi CO_{2}$$

Η διαφορά ανάμεσα στις ενθαλπίες σχηματισμού  $(\Delta H_f^{\circ})$  των προϊόντων και των πρόδρομων ενώσεων αντιστοιχεί στη θερμότητα (Q) που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης:

$$Q{=}\Delta H_{j}^{o}{=}\sum_{j}n_{j}\Delta_{f}H_{j}^{o}\text{ - }\sum_{i}n_{i}\Delta_{f}H_{i}^{o}$$

όπου: i και j τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, n<sub>i</sub> και n<sub>j</sub> οι ποσότητες αυτών. Σε αδιαβατικές συνθήκες, η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται ως θέρμανση, με σκοπό την επίτευξη της θερμοκρασίας αδιαβατικής καύσης T<sub>ad</sub>, η οποία προσδιορίζεται από την εξίσωση:

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum_j n_j C_{p,j} dT$$

όπου:  $C_{p,j}$  η θερμοχωρητικότητα του προϊόντος και συνήθως ορίζεται  $C_p$ = A+B·T+C·T<sup>2</sup>. Με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων μπορεί να υπολογιστεί η αλγεβρική τιμή της θερμοκρασίας  $T_{ad}$ :

$$\frac{\sum_{j} n_{j}C_{j}}{3}T_{ad}^{3} + \frac{\sum_{j} n_{j}B_{j}}{2}T_{ad}^{2} + \sum_{j} n_{j}BA_{j}T_{ad} - \left\lfloor Q + \frac{\sum_{j} n_{j}C_{j}}{3}T_{0}^{3} + \frac{\sum_{j} n_{j}B_{j}}{2}T_{0}^{2} + \sum_{j} n_{j}BA_{j}T_{0} \right\rfloor = 0$$

Η σύνθεση υλικών με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης μπορεί να συνδυάζει διάφορα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, διαλύτες και θερμοκρασία ανάφλεξης. Ως οξειδωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ένυδρα ή άνυδρα νιτρικά άλατα των μετάλλων, νιτρικό αμμώνιο και νιτρικό οξύ, ως αναγωγικά μέσα ουρία, αμινοξέα κυρίως γλυκίνη ή αλανίνη, σουκρόζη, κιτρικό οξύ και υδραζίνες ενώ ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν νερό, αλκοόλες και υδρογονάνθρακες [Varma, 2016]. Η αναλογία οξειδωτικά/αναγωγικά φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στη διεργασία, επηρεάζοντας τη θερμότητα που απελευθερώνεται και κατά συνέπεια τη μέγιστη θερμοκρασία ανάφλεξης. Η σύνθεση των υλικών μπορεί να διεξάγεται σε οξειδωτικές (έλλειψη καύσιμης ύλης), στοιχειομετρικές και αναγωγικές συνθήκες (επάρκεια καύσιμης ύλης). Οι Civera et al. μελέτησαν τη μεταβολή των ιδιοτήτων του περοβσκίτη LaMnO3 κατά τη μεταβολή της αναλογίας καύσιμης ύλης/οξειδωτικό [Civera, 2003]. Παρατηρήθηκε ότι η έλλειψη ουρίας, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμη ύλη, οδήγησε σε ελλιπή κρυστάλλωση της περοβσκιτικής φάσης, ενώ η χρήση μεγάλων συγκεντρώσεων ουρίας οδήγησαν στον σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων, όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα του Σχήματος 1.8. Αναφορικά με την ειδική επιφάνεια των περοβσκιτών, η χρήση ενδιάμεσων αναλογιών φαίνεται να οδηγεί σε μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες.



**Σχήμα 1.8.** Σχηματισμός της περοβσκιτικής φάσης LaMnO<sub>3</sub> με τη χρήση διαφορετικών αναλογιών καύσιμης ύλης/οξειδωτικό [Civera, 2003].

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο καύσης και με συνδυασμό διαφόρων αναγωγικών και οξειδωτικών μέσων έχει παρασκευαστεί πληθώρα περοβσκιτών La-Sr-Fe-Co, όπως ενδεικτικά αναφέρονται στον Πίνακα 1.1. Με τον κλασσικό συνδυασμό γλυκίνης-νιτρικών παρασκευάστηκαν περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> σε διάφορες αναλογίες γλυκίνης-νιτρικών και σε διάφορες θερμοκρασίες ανάφλεξης [Kondakindi, 2012]. Αυξάνοντας την ποσότητα της γλυκίνης στη σύνθεση των περοβσκιτών, παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και μείωση του κρυσταλλίτη, με τις βέλτιστες τιμές να προκύπτουν σε αναλογία γλυκίνης/νιτρικά=2.0 και να είναι ίσες με 13.5 m<sup>2</sup>/g και 65 nm. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας την αυξημένη ποσότητα των αερίων προϊόντων που παράγονται κατά την ανάφλεξη. Μεταβολή στη θερμοκρασία ανάφλεξης, δεν οδήγησε σε μεταβολή των ιδιοτήτων των τελικών υλικών.

Ποροβανίατο	Καύσιμη	moles Fuel/	Tignition	S <sub>BET</sub>	<b>D</b> <sub>1</sub> <b>(</b> ) to up of a first
Περορσκιτης	ύλη	Σmetal	(°C)	(m <sup>2</sup> /g)	Βιρκιογραφια
LaFeO <sub>3</sub> -800°C		2.00	200	9.3	Gosavi, 2010
LaFeO <sub>3</sub> -700°C	Γλυκίνη	0.75	300	6.9	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		1.00	300	5.7	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		1.50	300	10.5	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		2.00	300	13.5	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		2.00	450	16.4	Kondakindi 2012
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		2.00	100	15.6	Rondukindi,2012
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		2.50	300	13.6	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		3.00	300	13.4	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		3.50	300	9.3	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		4.00	300	13.6	
LaFeO <sub>3</sub> -700°C		2.00	700	7.6	Wang 2006
LaCoO <sub>3</sub> -700°C		2.00	700	8.9	, ung, 2000
LaFeO <sub>3</sub> -600°C	Ουρία	-	600	12.3	Russo, 2007
LaCoO <sub>3</sub> -600°C		-	600	7.7	1000, 2007
LaFeO <sub>3</sub> -700°C	Σοοβιτόλη	1.00	700	11.3	Ziaei-Azad 2011
LaCoO <sub>3</sub> -700°C		1.00	700	4.0	
LaFeO <sub>3</sub>	$(C_2H_5)_3N\cdot HCl$	0.25	-	84.5	Li, 2011

**Πίνακας 1.1.** Περοβσκίτες La-Sr-Fe-Co που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης.

Η σύνθεση του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> έχει πραγματοποιηθεί και στους 200°C, με αναλογία γλυκίνης/νιτρικά=2.0 και προέκυψε ειδική επιφάνεια 9.3 m<sup>2</sup>/g [Gosavi, 2010]. Με την ίδια αναλογία έχουν παρασκευαστεί οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> στους 700°C και εμφάνισαν μέγεθος κρυσταλλίτη 59 και 47 nm και επιφάνειες 7.6 και 8.9 m<sup>2</sup>/g [Wang, 2006]. Ως καύσιμη ύλη, εκτός της γλυκίνης έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες οργανικές ενώσεις που εμφανίζουν ικανότητες ανάφλεξης. Παρουσία ουρίας έχουν παρασκευαστεί οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> στους 600°C που χαρακτηρίζονται από ειδική επιφάνειες 12.3 και 7.7 m<sup>2</sup>/g [Russo, 2007] ενώ παρουσία σορβιτόλης οι ίδιοι περοβσκίτες εμφάνισαν ειδικές επιφάνειες ίσες με 11.3 και 4.0 m<sup>2</sup>/g [Ziaei-Azad, 2011]. Τελευταία στη σύνθεση περοβσκιτών με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης έχουν χρησιμοποιηθεί και μη κλασσικές καύσιμες ύλες, όπως ιοντικά υγρά π.χ.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·HCl, παρουσία των οποίων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των περοβσκιτών LaFeO<sub>3</sub> και προέκυψαν ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονται από 34 έως 84 m<sup>2</sup>/g [Li, 2011].



Σχήμα 1.9. Φωτογραφίες SEM υλικών που έχουν παρασκευαστεί με τη χρήση διαφορετικών καύσιμων υλών: (A) LaFeO<sub>3</sub> (γλυκίνη) [Kondakindi, 2012], (B) LaCoO<sub>3</sub> (γλυκίνη) [Russo, 2007], (Γ) LaCoO<sub>3</sub> (σορβιτόλη) [Ziaei-Azad, 2011] και (Δ) LaFeO<sub>3</sub> (ιονικό υγρό ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>N·HCl) [Li, 2011].

## Άλλες μέθοδοι και τεχνικές

Σπανιότερα χρησιμοποιούνται η τεχνική εξάτμισης υπό μορφή νέφους (spraydrying), η μέθοδος λυοφιλιοποίησης (freeze drying) και η σύνθεση παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών. Κατά την πρώτη, διάλυμα κατιόντων διασπείρεται με τη βοήθεια ψεκαστήρα, για τον έλεγχο του μεγέθους των σταγονιδίων, σε επιφάνεια υψηλής θερμοκρασίας. Ο διαλύτης εξατμίζεται ακαριαία και το στερεό υπόλειμμα αντιδρά και αποσυντίθεται, σχηματίζοντας σφαιρικά σωματίδια. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για τον έλεγγο του μεγέθους των σωματιδίων του τελικού υλικού είναι η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος και το μέγεθος των σταγονιδίων [Rives, 2016]. Με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευασθεί περοβσκίτες LaMnO<sub>3</sub> από νιτρικά άλατα παρουσία κιτρικού οξέος στους  $550^{\circ}$ C και προέκυψε ειδική επιφάνεια ίση 14.62 m<sup>2</sup>/g [Song, 1999]. Κατά τη δεύτερη τεχνική, το διάλυμα των κατιόντων προστίθεται στάγδην σε υγρό άζωτο, όπου καταψύχεται αμέσως. Στη συνέχεια, το στερεό μεταφέρεται στους -40°C με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού και ο διαλύτης απομακρύνεται χωρίς θέρμανση και ξήρανση με αποτέλεσμα να προκύπτουν πορώδη στερεά με χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα [Rives, 2016]. Με τη τεχνική αυτή έχουν παρασκευασθεί περοβσκίτες La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.34</sub>CoO<sub>3</sub> από νιτρικά άλατα με επιφάνεια 17.4  $m^2/g$  [Kirchnerova, 1993].

Επιφανειοδραστικές ουσίες ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις με τουλάχιστον μία λυόφιλη και μία λυόφοβη ομάδα στη σύσταση τους. Στην περίπτωση που ο διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται είναι το νερό, τότε οι ομάδες χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλες και υδρόφοβες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.10. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες ταξινομούνται είτε ανάλογα με το φορτίο που φέρουν οπότε διακρίνουμε τις ανιονικές, κατιονικές και ουδέτερες είτε ανάλογα με τη χαρακτηριστική ομάδα που εμφανίζουν στη δομή τους. Στις ανιονικές επιφανειοδραστικές ανήκουν οι ενώσεις που περιέχουν θειικές και φωσφορικές ομάδες δίνοντας αρνητικό φορτίο, στις και στις ουδέτερες, οι ενώσεις που δεν φέρουν κανένα φορτίο. Επίσης, υπάρχουν και ομάδες που εμφανίζουν ταυτόχρονα και αρνητικό και θετικό φορτίο και οι επιφανειοδραστικές ουσίες που φέρουν τέτοιες ομάδες ονομάζονται αμφοτερικές. Στον Πίνακα 1.2. αναφέρονται ενδεικτικές επιφανειοδραστικές ενώσεις καθώς και οι μοριακοί και χημικοί τύποι των χαρακτηριστικών ομάδων. Υδρόφοβη ουρά Υδρόφιλη κεφαλή

Σχήμα 1.10. Δομή επιφανειοδραστικών ουσιών.

Παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού AOT (dioctyl sulfosuccinate sodium) παρασκευάσθηκε περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> με μέγεθος σωματιδίων  $\approx 25$ nm [Abazari, 2013]. Περοβσκίτες της δομής La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> παρασκευάσθηκαν με ανάστροφα μικρογαλακτώματα του κατιονικού επιφανειοδραστικού CTAB (cetyl-trimethyl-ammonium-bromide), παρουσία βουτανόλης και οκτανίου και προέκυψαν ειδικές επιφάνειες 31 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> και 28 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> [Giannakas, 2006]. Τέλος, παρουσία του ουδέτερου επιφανειοδραστικού Triton X-100 (4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol) παρασκευάσθηκε ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> με μέγεθος σωματιδίων 42.7nm [Li, 2010].

Ionic Type	Example	Structure		
	Sulphate	-OSO <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		
	Sulphonate	$-SO_2O^-$		
Anionic	Ether sulphate	$-(OCH_2CH_2)_nOSO_2O^-$		
	Ether phosphate	$-(CH_2CH_2O)_nP(O)O^-$		
	Ether carboxylate	$-(CH_2CH_2O)_nCO_2^-$		
	Carboxylate	-C(O)O <sup>-</sup>		
	Primary ammonium	$-N^+H_3$		
Cationic	Secondary Ammonium	$-N^+(R)H_2$		
	Tertiary ammonium	$-N^{+}(R)_{2}H$		
	Quartenary ammonium	$-N^{+}(R)_{3}$		
	Amine oxide	$-N^{+}(R)_{3}O^{-}$		
Amphoteric	Betaine	$-N^{+}(R)_{3}(CH_{2})_{n}C(O)O^{-}$		
	Aminocarboxylates	$-N^{+}H(R)_{2}(CH_{2})_{n}C(O)O^{-}$		
	Polyoxyethylene (an ethoxylate)	-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH		
	Acetylenic	-CH(OH)C=CH(OH)		
	Monoethanolamine	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		
Non-ionic	Diethanolamine	$-N(CH_2CH_2OH)_2$		
	Polyglucoside	HO HO CH <sub>2</sub> OH n		

Πίνακας 1.2. Υδρόφιλες ομάδες επιφανειοδραστικών ενώσεων [Karsa, 2006].

## Υποστηριζόμενοι περοβσκίτες (nanocasting)

Με στόχο τη σύνθεση οργανωμένων περοβσκιτών με καθορισμένο μέσο- ή μάκρο-πορώδες χρησιμοποιούνται υλικά που φέρουν τις παραπάνω ιδιότητες και λειτουργούν ως καλούπια. Για να προκύψουν μεσοπορώδες περοβσκίτες συνήθως ως καλούπι χρησιμοποιούνται οξείδια του πυριτίου με οργανωμένη δομή, μεγάλες ειδικές επιφάνειες και μεγάλο μέγεθος πόρων όπως το MCM-41 και το KIT-6. Η διαδικασία σύνθεσης αρχικά περιλαμβάνει τη σύνθεση του καλουπιού, την προσθήκη (εμποτισμό) του διαλύματος των κατιόντων του περοβσκίτη μαζί με κιτρικό οξύ, τη πύρωση του μίγματος σε υψηλή θερμοκρασία για τη κρυστάλλωση του περοβσκίτη και τέλος την απομάκρυνση του καλουπιού με κατεργασία του στερεού με NaOH ή HCl. Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης περοβσκιτών με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιήθηκε από τον Wang που παρασκεύασε μεσοπορώδη περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> παρουσία KIT-6 με ειδική επιφάνεια 96.7 m<sup>2</sup>/g και διάμετρο πόρων 6 nm [Wang, 2008]. Χρησιμοποιώντας το KIT-6, οι Nair et al. παρασκεύασαν οργανωμένους μεσοπορώδεις περοβσκίτες LaCoO3 και LaFeO3 που μετά την απομάκρυνση του πυριτικού υπόστρωματος με NaOH προέκυψαν επιφάνειες 125 και 110 m<sup>2</sup>/g στους 700°C [Nair, 2012]. Ίδια ειδική επιφάνεια παρουσίασε και ο περοβσκίτη LaFeO3 που παρασκευάστηκε με οξείδιο του πυριτίου υπό τη μορφή ξηρής γέλης (silica xerogel) [Valdes-Solis, 2005]. Εκτός από πυριτικά υποστρώματα, ως υπόστρωμα για τη σύνθεση μεσοπορωδών περοβσκιτών της δομής LaFe1-xCoxO3 έχει χρησιμοποιηθεί και ο άνθρακας, με τον οποίο προέκυψαν επιφάνειες  $\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$ μετά την απομάκρυνση του καλουπιού [Lima, 2009].

Επιπλέον έχει μελετηθεί και η χρήση στερεών καλουπιών για τη σύνθεση μακροπορωδών περοβσκιτών όπου σε πολυμερικά υλικά, όπως σφαιρικά σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) και πολυστυρενίου (PS), προστίθενται νιτρικά άλατα των κατιόντων με εμποτισμό και στη συνέχεια απομακρύνονται τα πολυμερή με οργανικούς διαλύτες και πύρωση [Sadakane, 2016]. Περοβσκίτες της δομής La-Sr-Fe-Co έχουν παρασκευαστεί με χρήση των παραπάνω πολυμερών με σφαιρικά σωματίδια πολυμερών διαφόρων διαμέτρων. Χρησιμοποιώντας σφαίρες PMMA διαμέτρου 280 nm προέκυψε περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> με ειδική επιφάνεια 25 m<sup>2</sup>/g και διάμετρο σωματιδίων 191 nm [Qin, 2015] και περοβσκίτης La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> επιφάνειας 11-35 m<sup>2</sup>/g και διαμέτρου πόρων 60-170nm χρησιμοποιώντας PMMA-

αλάτων στο PMMA [Zhao, 2012]. Με τη χρήση PMMA-300 nm παρασκευάστηκε περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> επιφάνειας 28 m<sup>2</sup>/g [Li, 2013] ενώ με το ίδιο πολυμερές προέκυψαν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες  $\approx$  34-61 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub> [Ji, 2012]. Με τη χρήση PS διαμέτρου 161 και 350 nm παρασκευάστηκαν περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> και LaFeO<sub>3</sub> με ειδικές επιφάνειες 24-49 m<sup>2</sup>/g και 44 m<sup>2</sup>/g αντίστοιχα [Sadakane, 2005-He, 2013].

## Τεχνικές βελτίωσης επιφανειακών ιδιοτήτων

Με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας αναπτύχθηκαν μέθοδοι κατεργασίας παρασκευασθέντων περοβσκιτών. Κατά τη μέθοδο reactive grinding process, μίγματα οξειδίων τοποθετούνται σε πλανητικό μύλο για συγκεκριμένο γρονικό διάστημα. Με την κατεργασία αυτή παρασκευάσθηκαν περοβσκίτες LaMnO<sub>3</sub> από Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε πλανητικό μύλο με 700rpm για 10 min και προέκυψε ειδική επιφάνεια 9.8 m<sup>2</sup>/g [Zhang, 2000]. Η κρυσταλλικότητα των υλικών βελτιώθηκε με αύξηση του χρόνου κατεργασίας στα 120 min, σε αντίθεση με την ειδική επιφάνεια που δεν παρουσίασε μεταβολή. Περαιτέρω έρευνα στη μέθοδο αυτή έχει διεξαχθεί από τους Kaliaguine et al. οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του χρόνου, της ατμόσφαιρας και του διαλύτη άλεσης και επιτεύχθηκαν επιφάνειες έως 100 m<sup>2</sup>/g [Kalianguine, 2001]. Διεξάγοντας τη διεργασία για 20 ώρες παρασκευάστηκε περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> με επιφάνεια 16 m<sup>2</sup>/g [Kalianguine, 2000] ενώ χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο άλεσης ZnO επιτεύχθηκε επιφάνεια 82 m<sup>2</sup>/g [Kaliaguine, 2001]. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι η πιθανή επιμόλυνση από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται για την άλεση και το αυξημένο κόστος λειτουργίας, ιδιαίτερα σε μεγάλους χρόνους άλεσης [Alamdari, 2016].

Άλλη τεχνική η οποία έχει αναπτυχθεί είναι η κατεργασία περοβσκιτών με αμινοξέα και επιφανειοδραστικές ουσίες. Περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης, κατεργάστηκαν με αμινοξέα και στη συνέχεια με το ουδέτερο επιφανειοδραστικό Pluronic P123 [Margellou, 2016]. Η κατεργασία αυτή οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 18 m<sup>2</sup>/g σε 48-59 m<sup>2</sup>/g. Η επιφάνεια παρουσίασε άμεση εξάρτηση από το μέγεθος του αμινοξέος και τον συντελεστή υδροφοβικότητας, με το μικρότερο και πιο υδρόφιλο αμινοξύ, την αλανίνη, να οδηγεί σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων στο τελικό υλικό.

#### 1.4. Συσχέτιση δομής και ιδιοτήτων

Τα περοβσκιτικά υλικά μπορούν να προκύψουν από το συνδυασμό των περισσότερων χημικών στοιχείων και κατά συνέπεια να εμφανίζουν πληθώρα ιδιοτήτων, γεγονός που οδήγησε στο χαρακτηρισμό των περοβσκιτών ως «χημικούς χαμαιλέοντες». Γενικά, η συσχέτιση μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων των περοβσκιτών βασίζεται [Yamazoe, 1990]:

i. Στο συνδυασμό των Α (καταλυτικά αδρανή) και Β (καταλυτικά ενεργά) κατιόντων που σχηματίζουν την περοβσκιτική δομή καθώς και στη μερική υποκατάσταση τους χωρίς αλλαγή στην κρυσταλλική δομή.

ii. Κατάλληλος συνδυασμός και υποκατάσταση των Α και Β κατιόντων οδηγεί στην αλλαγή του σθένους του Β κατιόντος (ή στη δημιουργία θετικών οπών) και/ή στη δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου.

iii. Η δημιουργία ατελειών στη δομή προκαλεί αλλαγές στις χημικές ιδιότητες των
 οξειδίων επιδρώντας στην καταλυτική δραστικότητα.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των περοβσκιτών είναι η κινητικότητα του οξυγόνου είτε από την επιφάνεια (surface  $O_2$ ) είτε από το εσωτερικό του υλικού (bulk  $O_2$ ). Στο Σχήμα 1.11 παρατίθεται αναπαράσταση της εκρόφησης του οξυγόνου και της δημιουργίας κενότητας είτε από την επιφάνεια (θέση I) είτε από το εσωτερικό (θέση II). Έχει βρεθεί ότι οι περοβσκίτες μπορούν να προσροφούν μεγάλα ποσά οξυγόνου και να εκροφούν δύο είδη: τα α και β. Αρχικά σε χαμηλές θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C, απομακρύνονται τα α- $O_2$  που είναι ασθενώς συνδεδεμένα στην επιφάνεια του περοβσκίτη και στη συνέχεια σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα β- $O_2$ .



Σχήμα 1.11. Αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου από την περοβσκιτική δομή [Ladavos, 2016].
Η συμπεριφορά αυτή εξαρτάται από τη δομή των περοβσκιτών. Βιβλιογραφικά, μεγαλύτερη αναφορά γίνεται για τα περοβσκιτικά συστήματα υποκατεστημένα στην Α-θέση. Έχει βρεθεί ότι το ποσό του εκροφούμενου οξυγόνου αυξάνεται με αύξηση της υποκατάστασης στην Α-θέση και δεν μεταβάλλεται με υποκατάσταση στην Βθέση [Tereoka, 1985]. Σύμφωνα με τους Tereoka et al. η εκρόφηση του α-O<sub>2</sub> αυξάνεται, με μερική υποκατάσταση των Α-κατιόντων της περοβσκιτικής δομής ενώ η εκρόφηση των β-O<sub>2</sub> του κρυσταλλικού πλέγματος οδηγούν σε αναγωγή του Βκατιόντος σε μικρότερο σθένος [Tereoka, 1984]. Σε περοβσκίτες στους οποίους στη Β-θέση βρίσκεται ο σίδηρος έχει βρεθεί ότι το εκροφούμενο α-O<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που εκροφάται από περοβσκίτες που στη Β-θέση βρίσκεται κοβάλτιο, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 1.12 [Zhang, 1989].



**Σχήμα 1.12.** Εκροφούμενο α και β-O<sub>2</sub> από περοβσκίτες της δομής La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>B'<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> [Zhang, 1989].

Η επίδραση του αντιστρεπτά εκροφούμενου οξυγόνου στις καταλυτικές ιδιότητες των A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> περοβσκιτών μπορεί να εξηγηθεί μέσω τριών προσεγγίσεων [Yamazoe, 1990]. Σύμφωνα με την πρώτη, όσο αυξάνεται η υποκατάσταση, το ποσό του δραστικού οξυγόνου (α-O<sub>2</sub>) αυξάνεται ενώ η καταλυτική δραστικότητα μειώνεται. Η βέλτιστη τιμή της καταλυτικής δραστικότητας παρατηρείται σε ενδιάμεσες τιμές υποκατάστασης. Στην δεύτερη προσέγγιση, αύξηση της υποκατάστασης οδηγεί σε αύξηση της δυνατότητας αναγωγής αλλά και μείωσης της δυνατότητας επανοξείδωσης. Η τρίτη προσέγγιση λαμβάνει υπόψη την κινητικότητα του οξυγόνου κατά την οποία αύξηση της υποκατάστασης ευνοεί τη μεταφορά οξυγόνου από τη μάζα προς την επιφάνεια του υλικού.

Στο σύστημα  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  παρατηρήθηκε ότι η εκρόφηση του οξυγόνου και ο σχηματισμός των κενοτήτων είναι ευκολότερος με μερική υποκατάσταση του La από το Sr, εξαιτίας του σχηματισμού του λιγότερου σταθερού σθένους του σιδήρου Fe<sup>4+</sup> [Nitadori, 1985]. Η ιδιότητα αυτή των περοβσκιτών έχει συσχετισθεί με την δραστικότητα τους σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Περοβσκίτες του συστήματος  $La_{1-x}Sr_x(Fe^{3+}/Fe^{4+})O_{3\pm\delta}$  εμφάνισαν αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου που ήταν ανάλογη με την αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr και η αντιστρόφως ανάλογη της δραστικότητας τους στην αντίδραση αναγωγής του ΝΟ από το CO [Leontiou, 2003]. Οι κενότητες οξυγόνου φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο και στην αντίδραση διάσπασης του  $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ , καθώς διευκολύνουν την προσρόφηση και ενεργοποίηση των μορίων του ΝΟ και την κινητικότητα του οξυγόνου του πλέγματος ευνοώντας την αναγέννηση των ενεργών θέσεων [Zhao, 1996]. Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στην αναγωγή του NO από CH<sub>4</sub> [Belessi, 2000-Stathopoulos, 2009] καθώς και σε διάφορες φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ο προσδιορισμός του εκροφούμενου οξυγόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο τεχνικών: με θερμοπρογραμματιζόμενα πειράματα προσρόφησης- εκρόφησης οξυγόνου και με ισοτοπική ανάλυση χρησιμοποιώντας  $^{18}O$ 

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν και οι οξινο-βασικές ιδιότητες των περοβσκιτών, οι οποίες προσδιορίζονται κυρίως με προσρόφηση NH<sub>3</sub> και CO<sub>2</sub>. Εξετάζοντας τις επιφανειακές ιδιότητες των περοβσκιτών La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> βρέθηκε ότι εμφανίζουν βασικές και όξινες θέσεις κατά Lewis, ο αριθμός των οποίων σχετίζεται με το ποσοστό Sr. Η υποκατάσταση του La<sup>3+</sup> από Sr<sup>2+</sup> οδηγεί σε μεταβολές στο φορτίο, δημιουργώντας τις όξινες θέσεις. Αντίθετα, οι βασικές θέσεις σχετίζονται με ποσοστό του Co, το οποίο οξειδώνεται δυσκολότερα από τον Fe, δημιουργώντας περισσότερες κενότητες οξυγόνου επιτρέποντας την αλληλεπίδραση του οξυγόνου με το περοβσκιτικό πλέγμα [Kuhn, 2008].

## 1.5. Μαγνητικές, Οπτικές και Ηλεκτρικές ιδιότητες

Τα περοβσκιτικά υλικά εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και η χρήση τους σε αντίστοιχες εφαρμογές παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Από μαγνητικής άποψης, οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> εμφανίζουν αντισιδηρομανγητισμό, όπου οι μαγνητικές ροπές, σχετίζονται με τα σπιν των ηλεκτρονίων και στοιχίζονται σε κανονική διάταξη με τα γειτονικά σπιν προς αντίθετες κατευθύνσεις [Cao, 2017]. Ο αντισιδηρομαγνητισμός των περοβσκιτών LaFeO<sub>3</sub> οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των ιόντων Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>- Fe<sup>3+</sup> και φαίνεται να εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων από 74 nm σε 34.8 nm οδήγησε σε αύξηση του μαγνητισμού από 0.07 emu/g σε 0.32 emu/g [Phokha, 2015].

Οι περοβσκίτες λανθανίου εμφανίζουν σημαντικές οπτικές ιδιότητες που καθορίζονται από τη μέθοδο σύνθεσης, την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων. Περοβσκίτης LaFeO3 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο καύσης παρουσία κιτρικού οξέος και πυρώθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσίασε ενεργειακό χάσμα ζώνης (energy band gap) ίσο με  $E_g=2.11-2.07$  eV και παρατηρήθηκε μείωση του ενεργειακού χάσματος με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των περοβσκιτών [Parida, 2010]. Μετατοπισμένο προς τη μπλε περιοχή ενεργειακό χάσμα ίσο με 2.43 eV εμφάνισε ο περοβσκίτης LaFeO3 που παρασκευάστηκε παρουσία του επιφανειοδραστικού CTAB [Abazari, 2014]. Μετατόπιση προς την κόκκινη περιογή οδήγησε η κατεργασία περοβσκιτών LaFeO<sub>3</sub> με αμινοξέα με το ενεργειακό χάσμα να μειώνεται από 2.12 eV σε 1.89 eV [Margellou, 2016]. Η διαφορετική μορφολογία που προέκυψε για το υλικό LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο παρουσία διαφορετικού συμπλεκτικού αντιδραστηρίου, οδήγησε σε διαφορετικά ενεργειακά γάσματα ίσα με 2.01 eV για νανοκύβους, 2.05 eV για νανοράβδους και 2.1 eV για νανοσφαίρες [Thirumalairajan, 2013]. Οπτικές ιδιότητες εμφανίζουν και οι περοβσκίτες LaCoO<sub>3</sub>. Σφαίρες του συγκεκριμένου υλικού εμφανίζουν ενεργειακό γάσμα ίσο με 2.07 eV [Fu, 2013].

Ηλεκτρικές ιδιότητες εμφανίζουν οι περοβσκίτες κοβαλτίου που οφείλονται στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του κοβαλτίου (Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>4+</sup>). Ο περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός ως τους 400 K και η αγωγιμότητα του αυξάνεται μέχρι τους 823 K. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των

37

1200 Κ εμφανίζει μεταλλική συμπεριφορά. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το κοβάλτιο βρίσκεται στην χαμηλού σπιν κατάσταση Co<sup>III</sup> και συνυπάρχει με το παραμαγνητικό και υψηλού σπιν Co<sup>3+</sup> σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας τα ζεύγη Co<sup>3+</sup> και Co<sup>III</sup> μετατρέπονται σε ζεύγη Co<sup>2+</sup> και Co<sup>IV</sup> [Khattak, 1979]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει βρεθεί ότι αυξάνεται με αύξηση της υποκατάστασης του λανθανίου από στρόντιο με τον περοβσκίτη La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> να εμφανίζει την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στο μικρότερο μήκος δεσμού Co-O. Υποκατάσταση του κοβαλτίου από νικέλιο για το σχηματισμό περοβσκιτών LaCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3±δ</sub> οδήγησε σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χωρίς να επηρεάζεται το μήκος του δεσμού B-O [Kozuka, 2015].

## 1.6. Καταλυτικές εφαρμογές

Η πληθώρα των ιδιοτήτων των περοβσκιτών τους κατατάσσει ανάμεσα στα υλικά με τις περισσότερες εφαρμογές σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες. Χρησιμοποιούνται σε οξειδωτικές και αναγωγικές αντιδράσεις, σε αντιδράσεις αναμόρφωσης, σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες και στην ηλεκτροκατάλυση.

# Οζειδωτικές αντιδράσεις

Στις οξείδωτικές αντιδράσεις οι περοβσκίτες έχουν χρησιμοποιηθεί στην οξείδωση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην οξείδωση του CH<sub>4</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες, στην οξείδωση του CH<sub>4</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες, σε διεργασίες απορρύπανση υδάτων και σε επιλεγμένες οξείδωτικές διεργασίες. Οι πιο αποδοτικοί περοβσκίτες στην οξείδωση του CO έχει βρεθεί ότι είναι οι περοβσκίτες Mn και Co. Ο περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> εμφάνισε θερμοκρασία  $T_{50\%}$ = 134°C ενώ καθοριστικό παράγοντα στη δραστικότητα έπαιξε η χρήση διπλάσιας ποσότητας αιθυλενογλυκόλης στη σύνθεση του υλικού μειώνοντας τη θερμοκρασία  $T_{50\%}$  σε 124°C [Taguchi, 2008]. Υποκαθιστώντας το La με Sr παρατηρήθηκε μέγιστη δραστικότητα στους περοβσκίτες La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> [Isupova, 2001]. Επιπλέον, η υποστήριξη του περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> σε 3DOM υλικά οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας  $T_{90\%}$  από 204°C για τον μη υποστηριζόμενο περοβσκίτη σε 178°C [Li, 2013]. Οι περοβσκίτες σιδήρου είναι λιγότερο δραστικοί στην οξείδωση του CO και η μερική υποκατάσταση του La με Sr επιλέγεται για ενίσχυση της καταλυτικής δραστικότητα να εμφανίζεται σε x=0.3 και

σε μικρότερο βαθμό σε x=0.8. Η δραστικότητα των υποκατεστημένων υλικών αποδόθηκε στην συνύπαρξη δύο φάσεων:  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  και  $Sr_zLa_{1-z}FeO_{3-y}$  [Yakovleva, 2004].

Στην οξείδωση του μεθανίου σε υψηλές θερμοκρασίες περοβσκίτες Co έχουν ελάχιστα μελετηθεί. Περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε με την τεχνική της λυοφιλοποίησης εμφάνισε μεγαλύτερη δραστικότητα συγκρινόμενος με τον καταλύτη Pt/Al2O3 που λόγω της ύπαρξης του ευγενούς μετάλλου θεωρείται πιο δραστικός [Lee, 2006]. Υποκατάσταση του Α-κατιόντος θεωρείται ότι οδηγεί σε βελτίωση της δραστικότητας και ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης, διαφορετικοί βαθμοί υποκατάστασης έχουν θεωρηθεί αποδοτικότεροι. Για παράδειγμα, τα υλικά La<sub>1</sub>xSrxCoO3 που παρασκευάστηκαν παρουσία ουρίας, η δραστικότητα ακολουθεί τη σειρά: 0.1 > x = 0.2 > x = 0 και 0.3 [Gao, 2010] ενώ με την τεχνική της ηλεκτροστατικής ινοποίησης πιο δραστικός βρέθηκε ο καταλύτης La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> [Chen, 2010]. Σε περοβσκιτικά υλικά σιδήρου πραγματοποιήθηκε μερική υποκατάσταση του La<sup>3+</sup> με  $Sr^{2+}$  με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου και τη μεγαλύτερη καταλυτική δραστικότητα [Leontiou, 2003]. Η υποκατάσταση του Β-κατιόντος έχει επίσης μελετηθεί με τους περοβσκίτες LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> να εμφανίζονται αρκετά δραστικοί στην οξείδωση του μεθανίου, με τις οποιεσδήποτε διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην ειδική επιφάνεια [Royer, 2005].

### Αναγωγικές αντιδράσεις

Σε αναγωγικές αντιδράσεις τα περοβσκιτικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στη διάσπαση του N<sub>2</sub>O και στην αναγωγή του NO. Η διάσπαση του N<sub>2</sub>O $\rightarrow$ N<sub>2</sub>+ 1/2O<sub>2</sub> έχει μελετηθεί σε περοβσκίτες LaCoO<sub>3</sub> για τους οποίους η μέθοδος σύνθεσης των υλικών έπαιξε σημαντικό ρόλο επηρεάζοντας τις ιδιότητες τους και κυρίως την ειδική επιφάνεια και τις κενότητες οξυγόνου [Dacquin, 2009]. Η δραστικότητα του ίδιου περοβσκίτη ενισχύθηκε σημαντικά με την προσθήκη Pd [Dacquin, 2008]. Στην ίδια αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν και οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> παρασκευασμένοι με τη μέθοδο καύσης παρουσία ουρίας, για τους οποίους μετρήθηκαν T<sub>50%</sub> = 645°C και 455°C, αντίστοιχα [Russo, 2007]. Η σταδιακή υποκατάσταση του Fe από Co στα υλικά LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> οδήγησε σε αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας με πιο δραστικό καταλύτη τον LaCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> με θερμοκρασία T<sub>50%</sub> = 582°C έναντι 638°C και 592°C για τους περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> [Wu, 2013]. Περαιτέρω αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας εμφανίστηκε στον περοβσκίτη La<sub>0.8</sub>CoO<sub>3</sub> [Wu, 2012].

Περοβσκίτες La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-x</sub> έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην αναγωγή του NO παρουσία H<sub>2</sub> ή CH<sub>4</sub> ως αναγωγικά μέσα, με το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης να παρατηρείται στους 350°C και η δραστικότητα των υλικών να αποδίδεται στην κρυσταλλική φάση SrFeO<sub>3-x</sub>, όπου συνυπάρχουν τα σθένη του σιδήρου Fe<sup>3+</sup> και Fe<sup>5+</sup> και παρουσία της οποίας ευνοείται η προσρόφηση οξυγόνου [Stathopoulos, 2009]. Μερική υποκατάσταση του La με Sr οδήγησε σε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας T<sub>50%</sub> της αναγωγής του NO παρουσία H<sub>2</sub> από 350°C για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> σε 220°C για τον La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> [Furfori, 2010]. Περαιτέρω μείωση παρατηρήθηκε υποκαθιστώντας μερικώς τον σίδηρο με παλλάδιο La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Pd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> με τη θερμοκρασία T<sub>50%</sub> να μειώνεται στους 130°C. Αντίστοιχη, υποκατάσταση σε περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> οδήγησε και πάλι σε αύξηση της δραστικότητας στην αναγωγή του NO από CH<sub>4</sub> με τον πιο δραστικό καταλύτη να είναι ο La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> [Agarwal, 1992].

## Αντιδράσεις Αναμόρφωσης

Σε αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης (dry reforming) και ατμοαναμόρφωσης (steam reforming) του μεθανίου έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως περοβσκίτες νικελίου. Μερική υποκατάσταση του νικελίου με σίδηρο σε καταλύτες της δομής LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> δεν οδήγησε σε αύξηση της δραστικότητας αλλά σε αύξηση της σταθερότητας των υλικών με μη εναπόθεση άνθρακα ακόμα και μετά από 250h στους 800°C [Provendier, 1998]. Καταλύτες παρόμοιας δομής LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (0<x<1) εμφάνισαν ικανοποιητική καταλυτική δραστικότητα στην αντίδραση ατμοαναμόρφωσης του μεθανίου και η μέγιστη δραστικότητα παρατηρήθηκε στα υλικά με 0.2<x<0.8. Στα υλικά με μικρότερα ποσά νικελίου τα οποία δεν εμφάνισαν αναγωγή, η δραστικότητα ήταν μειωμένη [Provendier, 2001].

Περοβσκιτικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης για την παραγωγή υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση:  $C_2H_5OH+3H_2O\rightarrow 2CO_2+6H_2$ . Και πάλι οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub> αποδείχθηκαν λιγότερο δραστικοί σε σχέση με τους περοβσκίτες νικελίου. Στην ίδια αντίδραση μελετήθηκε και η επίδραση του λόγου Co/Fe σε περοβσκίτες της δομής La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-v</sub>Fe<sub>v</sub>O<sub>3-δ</sub>. Η αναγωγή των υλικών πριν την καταλυτική αντίδραση είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία Co<sup>0</sup> και Fe<sup>0</sup> στην επιφάνεια των υλικών. Πιο δραστικό υλικό βρέθηκε ο περοβσκίτης La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> με την πλήρη μετατροπή της αιθανόλης στους 577°C, δραστικότητα που αποδόθηκε στην παρουσία του Co<sup>0</sup>. Αυξάνοντας το λόγο Co/Fe >1 παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του Co<sup>0</sup> με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση του υλικού και τη μείωση της δραστικότητας [Natile, 2008].

### Φωτοκαταλυτικές διεργασίες

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των περοβσκιτών σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές με τη δραστικότητα τους να εξαρτάται κυρίως από το B-κατιόν της δομής. Περοβσκίτες LaFeO3 έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή H2 ή O2 και ιδανικότερα και τον δυο από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του H2O, με τιμές συγκρίσιμες με αυτές που προκύπτουν με τη χρήση ημιαγωγών. Η θερμοκρασία πύρωσης των υλικών φαίνεται να επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα μέσω των μεταβολών στην ειδική επιφάνεια και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών αφού ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> που πυρώθηκε στους 500°C εμφάνισε μεγαλύτερη δραστικότητα και ίση με 1290 μmol H<sub>2</sub> και 640 μmol O<sub>2</sub> στα 180 min σε αντίθεση με το πυρωμένο στους 900°C που εμφάνισε 820 μmol H2 και 380 μmol O2 [Parida, 2010]. Η χρήση του ίδιου περοβσκίτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματοςπηκτής παρουσία υπερήχων και φέρει χάσμα ζώνης 2.07 eV οδήγησε μόνο σε παραγωγή H<sub>2</sub> ίση με 3315 μmol/h [Tijare, 2012]. Για την παραγωγή οξυγόνου από την ίδια αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν περοβσκίτες κοβαλτίου υποκατεστημένοι στην Α-θέση. Τα ποσοστά παραγωγής Ο2 υπολογίστηκαν ίσα με 74, 59 και 24% αντίστοιχα για τους περοβσκίτες LaCoO3, NdCoO3 YCoO3, ενώ μερική υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο δεν βελτίωσε την καταλυτική δραστικότητα δίνοντας 47% για τον περοβσκίτη  $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$  [Yamada, 2012].

Πέρα από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του H<sub>2</sub>O, η δραστικότητα των περοβσκιτικών υλικών έχει μελετηθεί και στην φωτοκαταλυτική διάσπαση χρωστικών ουσιών. Νανοσωματίδια LaFeO<sub>3</sub> έχουν χρησιμοποιηθεί για τη πλήρη διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) σε 60 min, πολύ γρηγορότερα σε σχέση με το βιομηχανικό οξείδιο του τιτανίου Degussa P25 [Tang, 2013], όπως και της χρωστικής ροδαμίνη B (Rhodamine B) με τη πλήρη διάσπαση της στις 3h [Thirumalairajan, 2012]. Η μορφολογία, το μέγεθος των σωματιδίων και η ειδική επιφάνεια φαίνεται να επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα και κατά συνέπεια τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα [Thirumalairajan, 2014]. Στη διάσπαση των χρωστικών έχει μελετηθεί και ο περοβσκίτης SrFeO<sub>3</sub> για τη διάσπαση της χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου (methyl orange), με τη δραστικότητα να αποδίδεται στην ύπαρξη των οκταεδρικών FeO<sub>6</sub> [Yang, 2006]. Η δραστικότητα του περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub> στη διάσπαση του μπλε του μεθυλενίου παρουσίασε σημαντική βελτίωση με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων με την τεχνική της άλεσης [Ghaffari, 2011].

### Ηλεκτροκατάλυση

Στην ηλεκτροκατάλυση περοβσκιτικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (oxygen reduction reaction-ORR) και για την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolution reaction- OER) και τα καθιστούν κατάλληλα υλικά για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμων. Η σύσταση των υλικών φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στις παραπάνω αντιδράσεις καθώς η επάρκεια ή έλλειψη του Α κατιόντος και η ισχύ του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των Β κατιόντων επηρεάζει τη δραστικότητα των υλικών [Zhu, 2015]. Μελετώντας την επίδραση του Α κατιόντος σε περοβσκίτες της δομής  $La_{1-x}FeO_{3-\delta}$  (x = 0.02, 0.05, 0.1) παρατηρήθηκε ότι μερική έλλειψη σε Α-κατιόν οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της ηλεκτροχημικής δραστικότητας και για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου και για την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο  $La_{0.95}FeO_{3-\delta}$  εξαιτίας των κενοτήτων οξυγόνου και του μικρού ποσοστού  $Fe^{4+}$  που δημιουργήθηκε από την μερική έλλειψη σε  $La^{3+}$  [Zhu, 2016]. Μελετώντας την επίδραση του B κατιόντος σε περοβσκίτες LaMO<sub>3</sub> (M = Ni, Co, Fe, Mn, Cr) πιο δραστικός για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου βρέθηκε ο LaCoO<sub>3</sub> [Sunarso, 2012].

### 1.7. Καταλυτική αναγωγή του ΝΟ από CO

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί μείζων πρόβλημα για την υγεία και την κοινωνία των ανθρώπων. Η προσπάθεια για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα κρίνεται επιτακτική και εστιάζεται στη μείωση των ενώσεων που αποτελούν ρυπαντές για την ατμόσφαιρα: τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), τα οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι υδρογονάνθρακες (HC) και τα αιωρούμενα σωματίδια (TSP).





Η παρουσία των οξειδίων του αζώτου NO<sub>x</sub> (NO, N<sub>2</sub>O και NO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε φυσικές πηγές και σε μικρότερο βαθμό σε ανθρωπογενείς, όπως φαίνεται και στα Σχήματα 1.13A και 1.14. Τα οξείδια αυτά συμμετέχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις στη στρατόσφαιρα και στην τροπόσφαιρα καθώς και στον σχηματισμό της φωτοχημικής καπνομίχλης. Οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα οξείδια του αζώτου είναι [Κουϊμτζής, 1997]:

$$NO_2 + hv (380-660nm) \rightarrow NO_2^*$$
  
 $NO_2 + hv (< 380nm) \rightarrow NO + O$ 

Τα παραγόμενα άτομα οξυγόνου στη συνέχεια αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο και δίνουν όζον, το οποίο αντιδρά με το NO για τον επανασχηματισμό του NO<sub>2</sub>. Ο κύκλος αυτός είναι γνωστός ως φωτολυτικός κύκλος των οξειδίων του αζώτου. Ο μέσος χρόνος παραμονής του NO στην ατμόσφαιρα είναι 4 ημέρες και του NO<sub>2</sub> 3

ημέρες. Και τα δύο οξείδια θεωρούνται τοξικές ενώσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό.



**Σχήμα 1.14.** Μεταβολές στις εκπομπές NO<sub>x</sub> στην Ευρωπαϊκή Ένωση κατά τα έτη 1990-2014 [ΕΕΑ report, 2016].



Σχήμα 1.15. Μεταβολές στις εκπομπές CO στην Ευρωπαϊκή Ένωση κατά τα έτη 1990-2014 [ΕΕΑ report, 2016].

Το μονοξείδιο του άνθρακα CO παράγεται κυρίως από την ατελή καύση του άνθρακα. Η προέλευση του μπορεί να είναι και φυσική από εκπομπές ηφαιστείων, οξείδωσης υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, πυρκαγιές και βακτηριακές δράσεις και ανθρωπογενής όπως παρατηρείται στα Σχήματα 1.13B και 1.15. Το αέριο αυτό είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι θανατηφόρο. Η τοξική του δράση οφείλεται στη χημική του συγγένεια με την αιμογλοβίνη του αίματος στην οποία αντικαθιστά το οξυγόνο σχηματίζοντας την καρβοξυαιμογλοβίνη [Κουϊμτζής, 1997]. Με στόχο τον έλεγχο της ρύπανσης του αέρα με CO από τα αυτοκίνητα έχει καθιερωθεί το όριο των 5 ppm. Αύξηση του λόγου αέρα-καυσίμου στις μηχανές εσωτερικής καύσης οδηγεί σε μείωση των εκπομπών CO αλλά αυξάνει τις εκπομπές NO<sub>x</sub>, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 1.16. Στη στοιχειομετρική αναλογία παρατηρείται η μέγιστη εκπομπή NO<sub>x</sub> ενώ με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας μειώνονται τα NO<sub>x</sub> αλλά αυξάνεται η έκλυση υδρογονανθράκων [Βασιλικιώτης, 1993].



Σχήμα 1.16. Καμπύλες εκπομπής CO, NO<sub>x</sub> και HC συναρτήσει του λόγου αέρακαυσίμου στις μηχανές εσωτερικής καύσης [Βασιλικιώτης, 1993].

Η αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση στερεών καταλυτών διεξάγεται μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:

2NO+CO 
$$\rightarrow$$
 N<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> кан N<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>+1/2 O<sub>2</sub> Поре*i*а I  
2NO+2CO  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>+2CO<sub>2</sub> Поре*i*а II

Η διεξαγωγή της αντίδρασης μέσω της πορείας Ι πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και προϊόν της αντίδρασης είναι το πρωτοξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε N<sub>2</sub> σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η πορεία ΙΙ πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ μπορεί να προσδιοριστεί και η ακριβής θερμοκρασία μετάβασης από την πορεία Ι στην πορεία ΙΙ από τον λόγο των βαθμών μετατροπής  $x_{NO}/x_{CO}$ , ο οποίος ελαττώνεται από 2 προς 1 καθώς η αντίδραση μεταβαίνει από την πορεία Ι στην πορεία ΙΙ. Σε τιμές  $1 < x_{NO}/x_{CO} < 2$  η αντίδραση διεξάγεται ταυτόχρονα μέσω και των δυο πορειών.

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για τη διεξαγωγή της καταλυτικής αναγωγής του NO από το CO προβλέπει την αρχική προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη και την μετέπειτα προσρόφηση του CO και περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις [Voorhoeve, 1977]:

$$\begin{split} & \text{NO}_{\text{gas}} \rightarrow \text{NO}_{\text{ads}} \\ & \text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \\ & \text{CO}_{\text{gas}} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} \\ & \text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ ads} \\ & 2\text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 \\ & \text{NO}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{\text{ads}} \\ & \text{N}_2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_{\text{ads}} \\ & 2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 \end{split}$$

Η αντίδραση αυτή έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση πολλών καταλυτών όπως απλών οξειδίων ενισχυμένων με ευγενή μέταλλα και διπλών οξειδίων υπό τη μορφή περοβσκιτών και κυρίως σε περοβσκίτες λανθανίου. Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών στην αναγωγή του NO από το CO εξαρτάται από τις ατέλειες της δομής και κυρίως από τις κενότητες οξυγόνου και τις αναγωγικές ιδιότητες των υλικών που οφείλονται στα ζεύγη των μετάλλων μετάπτωσης. Η υποκατάσταση του κατιόντος της Α-θέσης διευκολύνει την ενεργοποίηση του O<sub>2</sub> και των NO<sub>x</sub> ενώ η υποκατάσταση του Β-κατιόντος με ίδιου σθένους κατιόν ενισχύει τις αναγωγικές ιδιότητες των υλικών διευκολύνοντας την αντίδραση [Dai, 2004]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, αρχικά πραγματοποιείται διάσταση των προσροφημένων μορίων NO στην ανηγμένη επιφάνεια των περοβσκιτών οδηγώντας στον σχηματισμό N<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub> ενώ μπορούν να σχηματιστούν και διμερή είδη όπως το N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> το οποίο προϋποθέτει τη διάσπαση του δεσμού N-O και το σχηματισμό δεσμού N-N. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται στο Σχήμα 1.17. Στη συνέχεια, η οξείδωση του CO πραγματοποιείται από τα είδη  $M^{n+O^{-}}$ οδηγώντας στην αναγέννηση της επιφάνειας του καταλύτη.



Σχήμα 1.17. Αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής του NO [Zhang, 2006].

Συγκρίνοντας τους περοβσκίτες LnFeO<sub>3</sub> (Ln= La, Sm, Er) πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο LaFeO<sub>3</sub> με θερμοκρασία  $T_{50\%} \approx 250^{\circ}$ C σε αντίθεση με τους περοβσκίτες SmFeO<sub>3</sub> και ErFeO<sub>3</sub> που εμφανίζουν  $T_{50\%} \geq 300^{\circ}$ C [Li Xun, 2010]. Με μερική υποκατάσταση του La από Sr προς σχηματισμό των περοβσκιτών La<sub>1</sub>. xSr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> παρατηρήθηκε ότι αύξηση του Sr οδήγησε στο σχηματισμό Fe<sup>4+</sup> και σε μείωση της καταλυτικής δραστικότητας που αποδόθηκε στη μειωμένη προσρόφηση του NO [Leontiou, 2003]. Διπλή υποκατάσταση στην A-θέση οδήγησε στον σχηματισμό περοβσκιτών της δομής La<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>FeO<sub>3</sub> και πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.3</sub>FeO<sub>3</sub> λόγω της ύπαρξης των κρυσταλλικών φάσεων SrFeO<sub>3-x</sub> και CeO<sub>2</sub> [Belessi, 2000]. Με παρόμοια υποκατάσταση προέκυψαν οι περοβσκίτες La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> και La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> και η δραστικότητα τους μειωνόταν σύμφωνα με την εξής σειρά: La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>.

Συγκρίνοντας την καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών LaBO<sub>3</sub>, B=Mn, Fe, Co, Ni, Zn στην αναγωγή του NO από το CO, η δραστικότητα φαίνεται να μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: LaFeO<sub>3</sub> > LaCoO<sub>3</sub> > LaNiO<sub>3</sub> > LaMnO<sub>3</sub> > LaZnO<sub>3</sub>. Περαιτέρω βελτίωση της καταλυτικής δραστικότητας του LaFeO<sub>3</sub> παρατηρήθηκε με μερική υποκατάσταση του Fe από Mn, Cu και Co. Η υποκατάσταση του σιδήρου από μαγγάνιο οδήγησε σε βελτίωση της δραστικότητας ενώ η υποκατάσταση από χαλκό ή κοβάλτιο δεν οδήγησε σε σημαντικές αλλαγές στη δραστικότητα. Η καλύτερη συμπεριφορά του περοβσκίτη LaFe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στις αυξημένες ενεργές θέσεις που μπορούν να αναχθούν ευκολότερα παρουσία του μαγγανίου αφήνοντας ελεύθερες κενότητες οξυγόνου [Izadkhah, 2017]. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε και από τους Peter et al. χρησιμοποιώντας τους περοβσκίτες LaMO<sub>3</sub>, M=Cr, Mn, Fe, Co, Cu. Η δραστικότητα των περοβσκιτών στους 300°C φαίνεται να μειώνεται LaFeO<sub>3</sub> >> LaNiO<sub>3</sub>  $\approx$  LaMnO<sub>3</sub>  $\approx$  LaCoO<sub>3</sub> > LaCrO<sub>3</sub>. Η καταλυτική δραστικότητα του LaFeO<sub>3</sub> ενισχύθηκε σημαντικά υποστηρίζοντας των περοβσκίτη σε σπινέλιο MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας T<sub>50%</sub> από 340°C στους 330°C και μείωση της θερμοκρασίας T<sub>80%</sub> κατά 110°C από 490°C σε 380°C [Peter, 2000].

Μεταβάλλοντας το κατιόν της Β-θέσης της περοβσκιτικής δομής και μέσω της μεθόδου των μικρογαλακτωμάτων παρασκευάστηκαν οι περοβσκίτες LaMnO<sub>3</sub> και LaFeO<sub>3</sub>. Πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο LaFeO<sub>3</sub> που εμφάνισε μετατροπή 92% στους 400°C [Giannakas, 2004]. Ενίσχυση της καταλυτικής δραστικότητας του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> επιχειρήθηκε με μερική υποκατάσταση του σιδήρου με χαλκό ή παλλάδιο δημιουργώντας τους περοβσκίτες LaFe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> και LaFe<sub>0.97</sub>Pd<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>. Η καταλυτική δραστικότητα των υλικών φαίνεται να μειώνεται με την εξής σειρά: LaFe<sub>0.97</sub>Pd<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> με μετατροπή NO στους 350°C ίση με 96%, LaFe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> με μετατροπή NO στους 350°C ίση με 69% [Zhang, 2006]. Η αυξημένη δραστικότητα του LaFe<sub>0.97</sub>Pd<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στην ευκολότερη κινητικότητα του οξυγόνου με μερική υποκατάσταση του σιδήρου με παλλάδιο.

Η υποκατάσταση στην Β-θέση της περοβσκιτικής δομής  $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$  οδήγησε σε βελτίωση της καταλυτικής δραστικότητας με τους περοβσκίτες  $LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O_3$  και  $LaCo_{0.8}Cu_{0.2}O_3$  να εμφανίζουν πλήρη μετατροπή του NO στους 400°C σε αντίθεση με τον  $LaCoO_3$  που εμφάνισε πλήρη μετατροπή στους 500°C [Zhang, 2006].

Οι Lima et al. μελέτησαν τόσο τη μέθοδο σύνθεσης όσο και την υποκατάσταση του Fe με Co σε περοβσκίτες της δομής LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.0 και 0.4). Ο υποστηριζόμενος περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub>/σίλικα Aerosil 200 εμφάνισε πλήρη μετατροπή του NO στους 400°C σε αντίθεση με τον μη υποστηριζόμενο που παρασκευάστηκε με τη κιτρική μέθοδο και εμφάνισε πλήρη μετατροπή στους 580°C. Η αυξημένη καταλυτική δραστικότητα αποδίδεται στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του υποστηριζόμενου περοβσκίτη (49.3 m<sup>2</sup>/g) έναντι του μη υποστηριζόμενου (3.6 m<sup>2</sup>/g) [Lima, 2009]. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τον περοβσκίτη LaFe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> ο οποίος όμως εμφάνισε μικρότερη δραστικότητα από τον LaFeO<sub>3</sub> εξαιτίας της παρουσίας της μη δραστικής κρυσταλλικής φάσης La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι Shen et al. μελέτησαν την υποκατάσταση στη Β-θέση σε 16 υλικά της περοβσκιτικής δομής La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>, B= Mn, Fe, Co, Ni [Shen, 1998]. Στην σειρά στην οποία το Β-κατιόν ήταν ο σίδηρος, πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο LaFeO<sub>3</sub> ενώ η προσθήκη στροντίου οδήγησε σε μείωση της δραστικότητας. Αντίθετα, χρησιμοποιώντας στη Β-θέση Co ή Mn η προσθήκη στροντίου οδήγησε σε αύξηση δραστικότητας με τους περοβσκίτες La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> και La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> να εμφανίζουν τη μέγιστη δραστικότητα. Η χρήση του νικελίου και η υποκατάσταση του La με Sr δεν είχε σημαντική επίδραση στην καταλυτική δραστικότητα. Οι μειώσεις στην δραστικότητα πιθανώς να οφείλονται στην παρουσία των κρυσταλλικών φάσεων SrBO<sub>3</sub>, B=Fe, Co, Mn, Ni. Επιπλέον, οι περοβσκίτες που εμφάνισαν μεγάλο λόγο B/La+Sr καθώς και μεγάλα ποσά εκρόφησης NO και CO, εμφάνισαν και τη μεγαλύτερη δραστικότητα.

## 1.8. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υποκατεστημένων στην Α ή Β-θέση περοβσκιτών LaFeO<sub>3</sub> της δομής La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub> με βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες. Η σύνθεση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης και παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού και μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης στις ιδιότητες των περοβσκιτών.

Η καταλυτική δράση των παρασκευασθέντων υλικών μελετήθηκε στην αντίδραση αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η καταλυτική δραστικότητα συσχετίσθηκε με τις ιδιότητες των υλικών.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

### 2.1. Αντιδραστήρια

Στη σύνθεση των περοβσκιτών χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις κατιόντων, τα νιτρικά άλατα:

- La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (≥ 99.0%, MW=433.01 g/mol, Fluka),
- $Fe(NO_3)_3$ ·9H<sub>2</sub>O ( $\geq$  99.0%, MW=404.00 g/mol, Merck),
- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O (\geq 98.0\%, MW=291.03 \text{ g/mol}, Fluka) \kappa \alpha \iota$
- SrNO<sub>3</sub> ( $\geq$  99.0%, MW=211.63 g/mol, Ferak-Berlin).

Στη σύνθεση παρουσία γλυκίνης χρησιμοποιήθηκε: Glycine Molecular Biology Grade ( $\geq$  99.5%, MW=75.07 g/mol, AppliChem) και στη σύνθεση παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού: Glycolic acid ethoxylate layryl ether ( $\geq$  99.0%, Mn≈360, Aldrich). Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με νιτρικό οξύ 1N HNO<sub>3</sub> (MW=63.013 g/mol, Fixanal, Fluka).

### 2.2. Σύνθεση περοβσκιτών

Η σύνθεση των περοβσκιτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο καύσηςαυτανάφλεξης παρουσία γλυκίνης και παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether.

### 2.2.1. Σύνθεση περοβσκιτών παρουσία γλυκίνης

Η σύνθεση των περοβσκιτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο αυτανάφλεξης παρουσία του αμινοξέος γλυκίνη που χρησιμοποιήθηκε σαν καύσιμη ύλη. Αρχικά, προϋπολογισθείσες ποσότητες La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ή/και SrNO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O ή/και Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O διαλύθηκαν σε 10 ml H<sub>2</sub>O υπό ανάδευση στους 25°C και στη συνέχεια προστέθηκε γλυκίνη σε αναλογία moles Gly= Σmoles metals. Ακολούθησε ανάδευση στους 100°C με σκοπό την εξάτμιση του H<sub>2</sub>O και περαιτέρω θέρμανση στους 250°C με σκοπό την ανάφλεξη της γλυκίνης και την παραλαβή του τελικού στερεού. Η τελική πύρωση του στερεού έγινε στους 600°C/6h. Οι περοβσκίτες που προέκυψαν θα αναφέρονται στο κείμενο ως La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly.



**Σχήμα 2.1.** Δομή (**A**) αμινοξέος γλυκίνη και (**B**) ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether.

#### 2.2.2. Σύνθεση περοβσκιτών παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού

Η σύνθεση των περοβσκιτών πραγματοποιήθηκε παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether μοριακού βάρους MW=360. Αρχικά, 100 ml διαλύματος 0.05M ανιονικού επιφανειοδραστικού αναδεύθηκε για 10 min στους 25°C, προστέθηκε 1N HNO<sub>3</sub> με σκοπό τη ρύθμιση του pH=1.00 και ακολούθησε ανάδευση για 1h. Στη συνέχεια, προστέθηκαν προϋπολογισθέντες όγκοι 0.05M νιτρικών αλάτων La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ή/και Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> με συνολικό όγκο 100ml και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση 1h και ακολούθησε η προσθήκη 100 ml προϋπολογισθέντων όγκων 0.05M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O ή/και Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Ανάδευση για 24h, ξήρανση στους 90°C και τελική πύρωση του στερεού στους 600°C/6h. Οι περοβσκίτες που προέκυψαν θα αναφέρονται στο κείμενο ως La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS.

Σημειώνεται ότι για την επιλογή των συνθηκών στη σύνθεση των περοβσκιτών παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού, μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση και συνεπώς τις ιδιότητες των τελικών υλικών: i. pH [1.00 (HNO<sub>3</sub>), 2.27, 9.00 (NH<sub>3</sub>), 7.00 (NH<sub>3</sub>)], ii. Αναλογία επιφανειοδραστικού προς περοβσκίτη (1:1 και 2:1), iii. Μοριακό βάρος επιφανειοδραστικού (360, 690), iv. Προσθήκη συμπολυμερούς (P123, F127), v. Θερμοκρασία (25°C, 40°C) και vi. Ξήρανση της γέλης (90°C σε πυριαντήριο και σε συσκευή spray-drying).

Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί συνοψίζονται τα παρασκευασθέντα δείγματα και οι μέθοδοι σύνθεσης τους.

Περοβσκίτης	Μέθοδος παρασκευής	Περοβσκίτης	Μέθοδος παρασκευής	
LaFeO <sub>3</sub>	Γλυκίνη	LaFeO <sub>3</sub>	Ανιονικό	
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$		$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$		
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$		$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	Επιφαγειοδοαστικό	
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$		$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	- Επιφανειοσραστικό	
SrFeO <sub>3</sub>		SrFeO <sub>3</sub>		
LaFeO <sub>3</sub>	Γλυκίνη	LaFeO <sub>3</sub>	Ανιονικό	
LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>		LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>		
LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>		LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Επιφανειοδοαστικό	
LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>		LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	Lhiquveloopuotiko	
LaCoO <sub>3</sub>		LaCoO <sub>3</sub>		

Πίνακας	2.1.	Παρασ	σκευασ	θέντα	υλικά.
---------	------	-------	--------	-------	--------

### 2.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Τα απύρωτα υλικά χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της θερμικής ανάλυσης για την εύρεση της τελικής θερμοκρασίας πύρωσης τους και με φασματοσκοπία υπερύθρου για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της γλυκίνης και του ανιονικού επιφανειοδραστικού με τις πρόδρομες ενώσεις των κατιόντων. Τα πυρωμένα υλικά χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), φασματοσκοπία Mössbauer, φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), ποροσιμετρία N<sub>2</sub>, κοκκομετρική ανάλυση (DLS), αντιστρεπτή προσρόφησηεκρόφηση οξυγόνου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

### 2.3.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και την εύρεση της σύνταξης των ενώσεων μέσω των απορροφήσεων διαφόρων ομάδων. Η υπέρυθρη περιοχή καλύπτει το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος 1-300μm αλλά στη πράξη η λήψη των φασμάτων πραγματοποιείται στην περιοχή 4000-400cm<sup>-1</sup>. Η κάθε

χαρακτηριστική ομάδα αποδίδει διαφορετική απορρόφηση, σε διαφορετική συχνότητα και έτσι επιτυγχάνεται η αναγνώριση της.

Οι απορροφήσεις στην περιοχή αυτή οφείλονται στις μοριακές διεγέρσεις, οι οποίες γίνονται στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση. Για να παρατηρηθεί απορρόφηση στο υπέρυθρο πρέπει το μόριο κατά τη διάρκεια της δόνησης του να παρουσιάζει μεταβολή της διπολικής ροπής και όταν αυτό δε συμβαίνει η απορρόφηση θεωρείται απαγορευμένη. Σύμφωνα με τον πρώτα κανόνα επιλογής, προβλέπεται ότι μια απορρόφηση στο υπέρυθρο είναι απαγορευμένη, όταν δεν έχουμε μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δόνησης και κατά τον δεύτερο, μια διέγερση είναι απαγορευμένη όταν γίνεται μεταξύ μη γειτονικών επιπέδων ενέργειας δόνησης [Αλεξάνδρου, 1996]. Στα πολυατομικά μόρια παρατηρούνται πολλά είδη δονήσεων που περιγράφονται στο Σχήμα 2.2 και είναι: οι θεμελιώδεις δονήσεις τάσης (stretching), συμμετρική, αντισυμμετρική και οι δονήσεις κάμψης (bending), η ψαλιδοειδής (scissoring), η παλλόμενη (wagging), η στρεφόμενη (twisting) και η αιώρησης (rocking).



Σχήμα 2.2. Είδη δονήσεων στην φασματοσκοπία υπερύθρου.

Τα φάσματα της παρούσας διατριβής λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο FTIR Perkin Elmer Spectrum BX σε εύρος κυματάριθμων 4000-400 cm<sup>-1</sup>, μετρώντας τη διαπερατότητα (%Transmittance). Πριν τη λήψη των φασμάτων τα υλικά αναμίχτηκαν με KBr (for Spectroscopy, IR grade 99+, Acros Organics) και μορφοποιήθηκαν σε δισκίο με τη βοήθεια κατάλληλου καλουπιού και πρέσας.

### 2.3.2. Θερμική Ανάλυση

Θερμική ανάλυση είναι το σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετράται μια ιδιότητα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασία κατά την διάρκεια μιας θερμικής διεργασίας σε καθορισμένο περιβάλλον [Λάλια-Καντούρη, 2006]. Οι κυριότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι:

Θερμοστάθμιση (TG): Η τεχνική κατά την οποία η μεταβολή της μάζας του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας και λαμβάνονται καμπύλες m=f(t) ή m=f(T). Από τις καμπύλες αυτές προσδιορίζεται η θερμοκρασία έναρξης και τερματισμού της διάσπασης της ουσίας που μελετάται, το βάρος του υπολείμματος και τα πτητικά συστατικά. Η τεχνική αυτή μας δίνει την δυνατότητα να μελετήσουμε την θερμική διάσπαση ή σταθερότητα ουσιών, την αφυδάτωση, την υγροσκοπικότητα, την καθαρότητα, την εξάτμιση, την εξάχνωση και την οξειδοαναγωγική ικανότητα των δειγμάτων.

Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC): Η τεχνική κατά την οποία μετράται η μεταβολή της διαφοράς του ποσού θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται μεταξύ του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς όταν και τα δύο θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό. Διακρίνουμε δύο τύπους: DSC ροής θερμότητας όπου οι υποδοχείς του δείγματος και του υλικού αναφοράς θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό σε ενιαίο χώρο και την τεχνική DSC αντιστάθμισης ισχύος όπου το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμότητας όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση φυσικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, όπως της διαστολής, της μηχανικής παραμόρφωσης, του εκπεμπόμενου ήχου και της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι: η θερμική διαστολή, η θερμομηχανική και δυναμική θερμομηχανική μέτρηση, η θερμοηχητική και θερμοακουστική μέτρηση, η θερμοηλεκτρική, η θερμομαγνητική μέτρηση και η ανάλυση για τον προσδιορισμό των παραγόμενων αερίων (EGA).

Η θερμική ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό Netzsch STA 449 C σε ρεύμα αέρα και ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 15K/min στην περιοχή θερμοκρασιών 15-900°C. Το καψάκι που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση ήταν κατασκευασμένο από α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

55

### 2.3.3. Περίθλαση Ακτίνων- Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό Φυσικό Wilhelm Röentgen το 1895 και υπέδειξε ότι επρόκειτο για ηλεκτρομαγνητικά κύματα μήκους κύματος της τάξης των 10<sup>-10</sup>m. Παράλληλα, άρχισε να διαμορφώνεται η ιδέα ότι τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διευθετημένα στις θέσεις ενός πλέγματος, σε μια κατά κανονικά διαστήματα περιοδική διάταξη. Συνδυάζοντας τις ιδέες αυτές, ο Max von Laue πρότεινε το 1912 ότι θα ήταν δυνατό ένας κρύσταλλος να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης ακτίνων Χ. Επομένως, μια δέσμη ακτίνων Χ θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση και στη συνέχεια εκπεμφθεί από τα μεμονωμένα άτομα ενός κρυστάλλου, ενώ τα σκεδασθέντα κύματα θα μπορούσαν να συμβάλλουν [Young, 1994].

Εάν θεωρήσουμε δύο διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3, τα άτομα του ίδιου επιπέδου θα σκεδάσουν εποικοδομητικά την ακτινοβολία αν η γωνία ανάκλασης  $\theta_{\alpha}$  είναι ίση με την γωνία πρόσπτωσης  $\theta_{\pi}$ . Άτομα σε διαδοχικά επίπεδα θα σκεδάσουν εποικοδομητικά κατά μια γωνία θ αν η διαφορά διαδρομής μεταξύ των ακτίνων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ (n·λ). Έτσι προκύπτει η συνθήκη Bragg:

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

όπου n- η τάξη του μέγιστου της έντασης, λ- το μήκος των ακτίνων X, d- η απόσταση μεταξύ των επιπέδων και θ - η γωνία του μέγιστου της έντασης μετρούμενη ως προς το επίπεδο [Serway, 2007].



Σχήμα 2.3. Περίθλαση ακτίνων Χ σε διαδοχικά επίπεδα.

Από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ προσδιορίζεται η ταυτότητα του στερεού, η κρυσταλλική του δομή, υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά της μεγέθη όπως η σταθερά (a) και ο όγκος της κυψελίδας και οι δείκτες Miller (hkl). Λαμβάνοντας υπόψη την κύρια κορυφή στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μεγέθους του κρυσταλλίτη μέσω της εξίσωσης Sherrer:

$$D(nm) = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

όπου D - το μέγεθος του κρυσταλλίτη, λ- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, B- το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στο μέσο πλάτος της κύριας κορυφής και θ- η γωνία που αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X με την μέθοδο σκόνης λήφθηκαν σε περιθλασίμετρο D8 Bruker Advance με ακτινοβολία CuKa ( $\lambda = 1.5406$ Å). Η σάρωση έγινε στην περιοχή 10 < 20 <90°, με βήμα 0.02° (20) και ρυθμό 0.01°/sec.

### 2.3.4. Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-Χ (X-Ray Fluorescence Spectrometry) είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύστασης ενός δείγματος. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, ακτίνες Χ που εκπέμπονται από λυχνία παραγωγής ακτίνων-Χ ή από κλειστή ραδιενεργό πηγή, χρησιμοποιούνται για την ακτινοβόληση ενός δείγματος, με αποτέλεσμα τα χημικά στοιχεία του δείγματος να εκπέμπουν δευτερογενείς ακτίνες-Χ, χαρακτηριστικής ενέργειας. Από τη μελέτη του ενεργειακού φάσματος που προκύπτει, είναι δυνατή η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), καθώς και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του κάθε χημικού στοιχείου στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση).

Οι αναλύσεις των υλικών της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα φασματομετρίας XRF του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Παν/μίου Ιωαννίνων. Στη διάταξη XRF του Σχήματος 2.4A, η διέγερση των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσω δακτυλιοειδούς ραδιοϊσοτοπικής πηγής <sup>109</sup>Cd (εκπεμπόμενη ενέργεια ακτίνων-X ~22.2 keV), η οποία στεγάζεται σε κυλινδρικό

δοχείο αλουμινίου. Για την ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων-Χ, χρησιμοποιείται ανιχνευτής Si(Li) (τύπος SL80175 της CANBERRA), με ενεργό επιφάνεια 80 mm<sup>2</sup> και διακριτική ικανότητα 171 eV στα 5.9 keV (κορυφή  $K_a$  του Mn). Η γεωμετρία ακτινοβόλησης-ανίχνευσης φαίνεται στο Σχήμα 2.4B. Η συλλογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό MAESTRO-32 της ORTEC, ενώ για τη φασματική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα WinQxas της IAEA (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria). Ποσότητα 10 mg από τα προς μέτρηση υλικά αναμίχθηκαν με 90 mg μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης (Sigma-Aldrich) και συμπιέστηκαν με υδραυλική πρέσσα (Specac, UK) σε δισκία διαμέτρου 12 mm. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου, κοβαλτίου, στροντίου και λανθανίου κατασκευάστηκαν κατάλληλες καμπύλες βαθμονόμησης βάσει πρότυπων δισκίων  $Fe_3O_4$ ,  $(CH_3COO)_2Cox4H_2O$ ,  $SrCO_3$  και  $La_2O_3$ , αντίστοιχα. Τα πρότυπα δισκία παρασκευάστηκαν κατά τρόπο παρόμοιο με τα άγνωστα δείγματα, αναμιγνύοντας γνωστές ποσότητες των παραπάνω αντιδραστηρίων uε μικροκρυσταλλική κυτταρίνη.



Σχήμα 2.4. (A) Τμήμα της διάταξης XRF που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των δειγμάτων και (B) Η γεωμετρία ακτινοβόλησης-ανίχνευσης: η διεγείρουσα ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία φ, ενώ η ακτινοβολία φθορισμού εκπέμπεται από το δείγμα υπό γωνία θ και ανιχνεύεται.

### 2.3.5. Φασματοσκοπία Mössbauer

Η φασματοσκοπία Mössbauer ανακαλύφθηκε από τον Rudolf Mössbauer το 1958 και βασίζεται στο φαινόμενο συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των οξειδωτικών καταστάσεων και της αλληλεπίδρασης των στοιχείων Fe και Sn. Η τεχνική βασίζεται στην εξής θεωρία:

Ελεύθερος πυρήνας με μάζα M<sub>o</sub> είναι αρχικά σε ηρεμία και μπορεί να βρίσκεται σε μια από τις δύο πυρηνικές ενεργειακές στάθμες που απέχουν κατά E<sub>o</sub>. Η μετάβαση από την ανώτερη ενεργειακή στάθμη στην κατώτερη μπορεί να γίνει με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας:

$$E_{\gamma} = E_{o} \{ 1 - \frac{E_{o}}{2M_{o}c^{2}} \}$$

Η διαφορά  $E_o$ - $E_\gamma$  οφείλεται στην ενέργεια ανακρούσεως  $E_R$  του πυρήνα. Κατά τη διέγερση ενός όμοιου πυρήνα πρέπει η ενέργεια της ακτίνας γ να είναι:

$$E_{\gamma(A)} = E_o \{ 1 + \frac{E_o}{2M_o c^2} \} = E_o + E_R$$

Επομένως ισχύει  $E_{\gamma(E)} < E_o < E_{\gamma(A)}$  με αποτέλεσμα να μην είναι ενεργειακά δυνατός ο συντονισμός εκπομπής και απορρόφησης ακτίνων-γ μεταξύ ομοίων και ελεύθερων πυρήνων, διότι το εύρος Γ των σταθμών είναι πολύ μικρότερο της ενέργειας ανάκρουσης  $E_R$ .

Εάν θεωρήσουμε ότι τα άτομα των πυρήνων που εκπέμπουν και εκείνων που μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία μέσα σε ένα κρυσταλλικό υλικό, τότε υπάρχει σημαντική πιθανότητα συντονισμού των πυρήνων. Εάν η ενέργεια ανάκρουσης  $E_R$  είναι μικρότερη από την ενέργεια δεσμού των ατόμων στο πλέγμα τότε οι ανακρούοντες πυρήνες μεταφέρουν όλη την ενέργεια  $E_R$  και την ορμή τους σε πάρα πολλά άτομα του περιβάλλοντος τους διεγείροντας νέες ταλαντώσεις. Η απορρόφηση της ενέργειας αυτής γίνεται κατά κβαντισμένες ποσότητες. Επομένως όταν η ενέργεια  $E_R$  είναι μικρότερη από το στοιχειώδες κβάντο ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί από το πλέγμα, τότε υπάρχει σημαντική πιθανότητα να έχουμε εκπομπή ή απορρόφηση με ενέργεια ανάκρουσης ίση με το μηδέν, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το φαινόμενο Mössbauer.

Επειδή ο πυρήνας του απορροφητή δεν βρίσκεται πάντα στο ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα αλλά σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτόν της πηγής, οι πυρηνικές ενεργειακές καταστάσεις του είναι διαφορετικές από αυτές της πηγής λόγω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων. Για να καλυφθεί αυτή η διαφορά και να υπάρχει συντονισμός χρησιμοποιείται το φαινόμενο Doppler. Η εκπεμπόμενη ενέργεια που προκύπτει από την κίνηση της πηγής σε σχέση με τον απορροφητή δίνεται από την εξίσωση:

$$\mathrm{E}(\mathrm{v}) = \mathrm{E}_{\mathrm{\gamma}} \left(1 \pm \frac{\mathrm{v}}{\mathrm{c}}\right)$$

όπου  $E_{\gamma}$ - η ενέργεια της ακτινοβολίας όταν η ταχύτητα της πηγής είναι ίση με το μηδέν, ν- η ταχύτητα της πηγής και c-η ταχύτητα του φωτός. Η ταχύτητα με την οποία κινείται η πηγή στην περίπτωση του <sup>57</sup>Fe είναι περίπου ± 10 mm/sec. Οι μεταβολές στην ταχύτητα της πηγής επιφέρουν κατάλληλη μεταβολή στην ενέργεια των ακτίνων-γ ώστε να επιτευχθεί ο συντονισμός.

Ένα φασματόμετρο Mössbauer αποτελείται από τη ραδιενεργό πηγή που για τον προσδιορισμό του σιδήρου χρησιμοποιείται ραδιενεργό <sup>57</sup>Co που αποδιεγείρεται σε <sup>57</sup>Fe και εμφανίζει χρόνο ημιζωής 207 ημέρες, τον απορροφητή και το σύστημα καταγραφής. Με στόχο την μονοχρωματική ακτινοβολία στην πηγή χρησιμοποιείται κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας χωρίς μαγνητισμό. Η ακτινοβολία διέρχεται από το δείγμα-απορροφητή που περιέχει άτομα Mössbauer και μετριέται από τον ανιχνευτή σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής, η ακτινοβολία που δεν απορροφάται από το δείγμα. Τα μέρη που αποτελούν το σύστημα του φασματομέτρου Mössbauer απεικονίζονται στο Σχήμα 2.5.



**Σχήμα 2.5.** Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου Mössbauer [Royal Society of Chemistry, 2013].

Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη φασματοσκοπία αυτή εκφράζονται από τις εξής παραμέτρους:

Ισομερής ή χημική μετατόπιση-δ: Είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s ηλεκτρόνια του ατόμου με αποτέλεσμα την μετατόπιση της ενέργειας των πυρηνικών σταθμών. Επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται σε διαφορετικό περιβάλλον από αυτόν της πηγής δεν εμφανίζεται συντονισμός για v=0 αλλά για v≠0. Εάν δE(A), η διαφορά των πυρηνικών σταθμών στον απορροφητή και δE(π) η διαφορά στην πηγή, η ισομερής μετατόπιση ισούται με: δ= δE(A)- δE(π) εκφράζοντας τη διαφορά στα χημικά περιβάλλοντα μεταξύ του πυρήνα της πηγής και του απορροφητή, προσδιορίζοντας το χημικό περιβάλλον του πυρήνα όπως το σθένος των ατόμων.

*Τετραπολική αλληλεπίδραση-*  $\Delta E_Q$ : Σε πολλούς πυρήνες η κατανομή του φορτίου δεν είναι σφαιρική. Το ποσό της απόκλισης αυτής εκφράζεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή η οποία εξαρτάται από τη συμμετρία των φορτίων γύρω από τον πυρήνα και από την τιμή της οποίας προσδιορίζεται η κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης (Σχήμα 2.6A).

Μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση-Η: Μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο που «αισθάνεται» ο πυρήνας. Είναι μια εσωτερική ιδιότητα από την οποία εξάγονται πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού (Σχήμα 2.6B).



**Σχήμα 2.6.** (**A**) Τετραπολική μετατόπιση και (**B**) Μαγνητική αλληλεπίδραση στη φασματοσκοπία Mössbauer [Royal Society of Chemistry, 2013].

Οι περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Mössbauer <sup>57</sup>Fe. Τα φάσματα λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (298K) και χρησιμοποιήθηκε ο πυρήνας <sup>57</sup>Co που αποδιεγείρεται σε <sup>57</sup>Fe.

### 2.3.6. Ποροσιμετρία Αζώτου

Ο προσδιορισμός του πορώδους των υλικών στα προσροφητικά υλικά πραγματοποιείται τις περισσότερες φορές με προσρόφηση- εκρόφηση αερίου αζώτου  $N_2$  στη θερμοκρασία υγροποίησης αυτού στους 77Κ. Από τα αποτελέσματα της παραπάνω μεθόδου είναι δυνατόν να προκύψουν καμπύλες του Σχήματος 2.7. Σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC το 1985, προτάθηκαν οι ισόθερμες τύπου I-VI ενώ με τη νεότερη κατάταξη το 2015 προστέθηκαν και οι ισόθερμες τύπου I(a) και IV(b) [Rouquerol,1999-Thommes, 2015]. Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της κάθε ισοθέρμου [Thommes, 2015].



Σχήμα 2.7. Κατάταξη ισοθέρμων κατά IUPAC [Thommes, 2015].

Τύπος Ι: Η ισόθερμος τύπου Ι είναι χαρακτηριστική των μικροπορωδών υλικών με πολύ μικρή εξωτερική επιφάνεια, όπως ο ενεργός άνθρακας και οι ζεόλιθοι. Οι ισόθερμες αυτές είναι κοίλες ως προς τον άξονα Ρ/Ρ<sup>ο</sup> εμφανίζοντας περιορισμένο όγκο αερίου που προσροφάται. Η χαρακτηριστική απότομη αύξηση του προσροφούμενου όγκου σε πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις εμφανίζεται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού-προσροφημένου αερίου σε στενούς μικροπόρους. Η ισόθερμος τύπου Ι(a) αντιστοιχεί σε μικροπορώδη υλικά με στενούς πόρους < 1nm και η ισόθερμος I(b) αντιστοιχεί σε υλικά με ευρύτερες κατανομές πόρων έως ~ 2.5 nm.

Τύπος ΙΙ: Η ισόθερμος τύπου ΙΙ είναι χαρακτηριστική των μη πορωδών ή μακροπορωδών υλικών. Το σημείο Β που εμφανίζεται σε χαμηλές πιέσεις αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση της κάλυψης της μονοστιβάδας. Όταν το σημείο αυτό εμφανίζει βαθμιαία καμπυλότητα είναι μια ένδειξη αλληλοεπικάλυψης της μονοστρωματικής και της έναρξης της πολυστρωματικής προσρόφησης.

Τύπος ΙΙΙ: Αντιστοιχεί σε μη πορώδη και μακροπορώδη υλικά, δεν εμφανίζει το σημείο Β και επομένως δεν υπάρχει διακριτή συμπλήρωση του μονοστρώματος. Οι αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-προσροφημένου αερίου είναι ασθενείς.

*Τύπος ΙV:* Αντιστοιχεί σε μεσοπορώδη υλικά. Η προσροφητική ικανότητα καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-προσροφημένου αερίου καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Μετά τη συμπλήρωση του μονοστρώματος και την πολυστρωματική προσρόφηση ακολουθεί η τριχοειδής συμπύκνωση στους πόρους, δηλαδή η υγροποίηση του αερίου στους πόρους σε πίεση μικρότερη από τη πίεση κορεσμού. Στην ισόθερμο τύπου IV(a) η συμπύκνωση συνοδεύεται από υστέρηση και αντιστοιχεί σε υλικά με πόρους  $\geq$  4nm ενώ η ισόθερμος τύπου IV(b) αντιστοιχεί σε μεσοπορώδη υλικά με μικρότερο μέγεθος πόρων ή σε υλικά με κωνικό ή κυλινδρικό σχήμα πόρων.

Τύπος V: Σε χαμηλές πιέσεις, η ισόθερμος αυτή είναι παρόμοια με την ισόθερμο τύπου ΙΙΙ και αντιστοιχεί σε υλικά με ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητικούπροσροφημένου αερίου.

Τύπος VI: Η ισόθερμος αυτή είναι χαρακτηριστική των υλικών που εμφανίζουν πολυστρωματική προσρόφηση σε διακριτά στρώματα. Η ένταση του κάθε βήματος εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία προσρόφησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσρόφηση αργού ή κρυπτού σε άνθρακα.

Κατά αντιστοιχία με τις ισοθέρμους προσρόφησης, κατατάσσονται και οι βρόγχοι υστέρησης. Η δημιουργία τους οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό της προσρόφησης (ακτινική) από την εκρόφηση (αξονική) σε συνδυασμό με το σχήμα των πόρων και την ύπαρξη δικτύου πόρων. Στην κατάταξη του 1985 αναφέρονται μόνο οι βρόγχοι υστέρησης *H1*, *H2(a)*, *H3 και H4*, στους οποίους προστέθηκαν οι βρόγχοι *Τύπου H2(b)* και *H5* [Thommes, 2015]. Ο βρόγχος υστέρησης *Τύπου H1* αντιστοιχεί σε υλικά με στενούς και ομοιόμορφους μεσοπόρους. Ο βρόγχος υστέρησης Τύπου H2 αντιστοιχεί σε υλικά που εμφανίζουν δίκτυο πόρων. Στον βρόγχο Τύπου H2(a), ο απότομος κλάδος της εκρόφησης αποδίδεται είτε στη πλήρωση των πόρων είτε στην εξάτμιση του αερίου από την παγίδευση του στους πόρους. Ο βρόγχος αυτός είναι χαρακτηριστικός για οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά όπως SBA-15 και KIT-6. Ο βρόγχος Τύπου H2(b) σχετίζεται και αυτός με το γέμισμα των πόρων μεγαλύτερου μεγέθους. Ο βρόγχος υστέρησης Τύπου H3 παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικά: Ο κλάδος της προσρόφησης είναι τύπου ΙΙ και το κατώτερο όριο του κλάδου της εκρόφησης είναι η πίεση παγίδευση του αζώτου. Βρόγχο υστέρησης Τύπου H3 εμφανίζουν υλικά όπως οι πηλοί. Ο βρόγχος Τύπου H4 αποτελείται από κλάδο προσρόφησης τύπου Ι και ΙΙ και η αύξηση του σε χαμηλές σχετικές πιέσεις σχετίζεται με την ύπαρξη μικροπόρων. Ο βρόγχος αυτός εμφανίζεται σε ζεόλιθους και άνθρακες με μικτό πορώδες. Ο βρόγχος Τύπου H5 είναι χαρακτηριστικός των υλικών που εμφανίζουν ανοικτούς και κλειστούς μεσοπόρους, όπως η εξαγωνική SiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 2.8. Κατάταξη βρόγχων υστέρησης κατά IUPAC [Thommes, 2015].

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού είναι η μέθοδος BET που προτάθηκε από τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller το 1938. Η θεωρία αυτή βασίζεται στην δημιουργία περισσότερων του ενός στρωμάτων κατά την διεργασία της προσρόφησης [Brunauer, 1940]. Η εξίσωση BET που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας είναι:

$$\frac{V}{V_{m}} = \theta = \frac{C(P/P^{o})}{1 + (C-1)(P/P^{o})} \frac{1}{1 - (P/P^{o})}$$

ή στην γραμμική της μορφή:

$$\frac{(P/P^{o})}{V(1-(P/P^{o}))} = \frac{1}{CV_{m}} + \frac{(C-1)}{CV_{m}}(P/P^{o})$$

όπου V- ο προσροφούμενος όγκος, V<sub>m</sub>- ο όγκος του μονομοριακού στρώματος, θ-το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη προσροφούμενη ουσία και C-η σταθερά της προσρόφησης. Από την κλίση και την τεταγμένη της γραφικής παράστασης P/((P°-P)V)= f (P/P°) μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος V<sub>m</sub>. Όταν το αέριο που χρησιμοποιείται είναι το άζωτο, η επιφάνεια του στερεού δίνεται από την εξίσωση:

$$S_p = \frac{N_A \cdot \omega \cdot V_m}{22400} = 4.356 \cdot V_m$$

όπου N<sub>A</sub>- ο αριθμός Avogadro (6.023.10<sup>23</sup> μόρια/mol) και ω- η επιφάνεια του μορίου N<sub>2</sub> (0.162 .10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>/μόριο).

Εκτός από τη μέθοδο BET, η ειδική επιφάνεια μπορεί να προσδιοριστεί και από τη μέθοδο του σημείου-Ι (I-point) [Pomonis, 2004]. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μέθοδο BET και περιλαμβάνει τη μετεγγραφή της εξίσωσης BET υπό τη μορφή:

$$V[1-(P/P^{o})]/(P/P^{o}) = CV_{m} - (C-1)[V[1-(P/P^{o})]]$$

αλλά εμφανίζει της εξής διαφορές: i) Η σταθερά προσρόφησης C δεν θεωρείται σταθερή όπως στη μέθοδο BET αλλά μεταβάλλεται σε όλο το εύρος πιέσεων και ii) ο όγκος  $V_m$  υπολογίζεται απευθείας από το σημείο αναστροφής της καμπύλης (Inversion point).

Η προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε σε ποροσίμετρο Autosorb-1 της εταιρείας Quantachrome σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K, χρησιμοποιώντας κυψελίδα μέτρησης 9mm με την αντίστοιχη ράβδο. Πριν τη μέτρηση, στα υλικά πραγματοποιήθηκε καθαρισμός της επιφάνειας με απαέρωση στους 180°C για 6h.

# 2.3.7. Κοκκομετρική Ανάλυση (Diffraction Light Scattering- DLS)

Η μέθοδος DLS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων ενός υλικού και βασίζεται στη θεωρία ότι σφαιρικά σωματίδια ενός μεγέθους διαθλούν το φως σε γωνία, η οποία αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, όπως περιγράφεται και στο Σχήμα 2.9. Η θεωρία που περιγράφει την αλληλεπίδραση των σωματιδίων και της ακτινοβολίας ονομάζεται Lorenz-Mie και προκύπτει από τις εξισώσεις του Maxwell για το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αν τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση εκφράζεται ως διάθλαση. Αντίθετα, αν οι αποστάσεις μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και των ανιχνευτών είναι από το σημείο σκέδασης του σωματιδίου είναι μεγαλύτερη από το μήκος κύματος, η αλληλεπίδραση περιγράφεται από τη θεωρία περίθλασης Frauhofer [Boer, 1987]. Συνήθως, η θεωρία Fraunhofer χρησιμοποιείται για σφαιρικά, μη πορώδη σωματίδια μεγάλων διαμέτρων ενώ η θεωρία Mie χρησιμοποιείται για σωματίδια μικρότερων διαμέτρων. Με τη χρήση των παραπάνω θεωριών μέτρησης προκύπτουν η διαφορική και η αθροιστική καμπύλη κατανομής των σωματιδίων και υπολογίζονται η επικρατέστερη (dmodal) και η μεσαία διάμετρος ( $d_{median}$ ).

Οι κατανομές μεγεθών των σωματιδίων της παρούσας διατριβής προσδιορίστηκαν σε συσκευή Shimadzu Sald-2300, όπου δέσμη μονοχρωμάτορα μήκους κύματος 680 nm διέρχεται μέσα από τη κυψελίδα, η οποία περιέχει το μετρούμενο δείγμα σε μορφή αιωρήματος υπό ανάδευση και διαθλάται προς τους 84 ανιχνευτές. Για τη δημιουργία του αιωρήματος, 10mg στερεού διαλύθηκαν σε 10ml απεσταγμένου νερού και τοποθετήθηκαν στους υπέρηχους για 10 min.



Σχήμα 2.9. Αρχή λειτουργίας της κοκκομετρικής ανάλυσης-DLS.

# 2.3.8. Αντιστρεπτή εκρόφηση-προσρόφηση Οξυγόνου

Η ιδιότητα των περοβσκιτών να αποβάλλουν και να λαμβάνουν οξυγόνο με εναλλαγές της θερμοκρασίας όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 1, μπορεί να μελετηθεί με θερμική ανάλυση με καταγραφή της αύξησης ή ελάττωσης του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου σε συσκευή Netzch STA 449C, μάζα υλικού  $\approx$  10 mg, σε 20% O<sub>2</sub> με ροή 10ml/min σε καψάκι από Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι:

 i. Θέρμανση του υλικού από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 600°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min υπό ροή αζώτου.

ii. Παραμονή στη θερμοκρασία των  $600^{\circ}$ C και υπό ροή αζώτου για 30min.

iii. Αλλαγή του φέροντος αερίου από άζωτο σε οξυγόνο και παραμονή στους 600°C για 30 min.

iv. Ψύξη του υλικού από τους 600°C στους 70°C με ρυθμό ελάττωσης της θερμοκρασίας 10°C/min υπό ροή οξυγόνου.

ν. Παραμονή στη θερμοκρασία των  $70^{\rm o}{\rm C}$ και υπό ροή οξυγόνου για 30min.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαδοχικά επαναλαμβανόμενους κύκλους και συνοπτικά περιγράφεται στο Σχήμα 2.10.



**Σχήμα 2.10.** Πειραματική διαδικασία για την αντιστρεπτή προσρόφηση εκρόφηση οξυγόνου.

# 2.3.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για την απεικόνιση του μεγέθους και του σχήματος των υλικών. Για την λειτουργία του απαιτείται ένα οπτικό σύστημα για την παραγωγή της ηλεκτρονιακής δέσμης, ένα φορέα όπου τοποθετείται το υπό εξέταση δείγμα, ένα δευτερεύοντα ανιχνευτή ηλεκτρονίων για την συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μια μονάδα απεικόνισης των εικόνων και ένα λειτουργικό σύστημα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.11. Το οπτικό σύστημα αποτελείται από το θάλαμο ηλεκτρονιακού πιστολιού (electron gun) τον ηλεκτρομαγνητικό φακό, τους φακούς συμπύκνωσης και έναν αντικειμενικό φακό για την παραγωγή της ηλεκτρονιακής δέσμης [Jeol].

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την κάθοδο που είναι κατασκευασμένη από λεπτό σύρμα βολφραμίου (0.1 mm) θερμαίνοντας σε υψηλή θερμοκρασία περίπου 2800 K, συναθροίζονται σε δέσμη που διέρχεται μέσω της ανόδου με τη βοήθεια μιας διαφοράς δυναμικού 1-30 kV και προσπίπτουν στην επιφάνεια του υλικού, διέρχονται στο εσωτερικό του και δημιουργούν εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού και τον ατομικό του αριθμό εκπέμποντας δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Οι φακοί συμπύκνωσης βοηθούν στην προσαρμογή της διαμέτρου της ηλεκτρονικής δέσμης.



Σχήμα 2.11. Διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

### 2.4. Καταλυτική δραστικότητα

Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών μελετήθηκε στην καταλυτική αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε αντιδραστήρα PFR εργαστηριακής κλίμακας. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 2.12.



**Σχήμα 2.12.** Πειραματική διάταξη για τη μελέτη της καταλυτικής αναγωγής του NO από το CO.

Αρχικά, σε 100 mg υλικού πραγματοποιήθηκε καθαρισμός στους 500°C για 20 λεπτά υπό ροή He. Στη συνέχεια διοχετεύθηκε μίγμα αερίων NO+CO με αναλογία He:NO:CO= 2:2:96 και ροή 80 cc/min και η καταλυτική δραστικότητα μελετήθηκε σε συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ταχύτητα χώρου WSHV = 48000h<sup>-1</sup>. Στην ανάλυση χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος GC-15A της εταιρείας Shimadzu με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και συνδυασμό στηλών ανάλυσης Porapak Q και Molecular Sieve 13X. Στο χρωματογράφο ρυθμίστηκε θερμοκρασία στήλης 80°C, θερμοκρασία εισαγωγής δείγματος 120°C και θερμοκρασία ανιχνευτή 160°C. Αρχικά, τα αέρια διέρχονται μέσα από τη στήλη Molecular Sieve 13X για 2.7 min. Στη συνέχεια, η βαλβίδα στρέφεται για 2 min προς τη Porapak Q ώστε να εκλύονται μόνο το CO<sub>2</sub> και το N<sub>2</sub>O και τα υπόλοιπα αέρια να μείνουν παγιδευμένα στον ζεόλιθο. Τέλος, χρησιμοποιείται συνδυασμός των στηλών Porapak Q+13X για 2.4 min ώστε να εκλύονται τα αέρια N<sub>2</sub>, NO και CO. Η χρονική εναλλαγή των στηλών καθώς και τα αέρια που εκλύονται από κάθε χρωματογραφική στήλη παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.13.



**Σχήμα 2.13.** Συνθήκες ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων στον αέριο χρωματογράφο.

Προς αποφυγή φαινομένων διάχυσης στον αντιδραστήρα, μετρήθηκε η μετατροπή των αερίων ΝΟ και CO σε τρεις διαφορετικές ροές με τρεις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Χρησιμοποιήθηκαν οι ροές 40.0, 60.0 και 80.0 cc/min, μετρήθηκε η μετατροπή στους 400°C και βέλτιστη ροή βρέθηκε η 80.0 cc/min.
# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**°

## 3.1. Επιλογή συνθηκών σύνθεσης παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού

Η σύνθεση περοβσκιτών παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether (AS) δεν έχει αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία, επομένως στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε μελέτη των συνθηκών σύνθεσης των περοβσκιτών. Μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση του αρχικού περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub>: το pH σύνθεσης, η αναλογία του επιφανειοδραστικού και το μοριακό βάρος του επιφανειοδραστικού, η προσθήκη συμπολυμερούς, η θερμοκρασία σύνθεσης και ο τρόπος ξήρανσης της προκύπτουσας γέλης. Η επιλογή των συνθηκών βασίστηκε στα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων X και την ποροσιμετρία αζώτου.

## i. pH

Η σύνθεση των περοβσκιτών μελετήθηκε σε τέσσερις τιμές pH: 1.00, 2.27, 7.00 και 9.00. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: Αναλογία AS:Περοβσκίτη =1:1, μοριακό βάρος AS=360, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς, θερμοκρασία σύνθεσης ίση με 25°C και ξήρανση στους 90°C. Η αρχική τιμή pH του ανιονικού επιφανειοδραστικού σε συγκέντρωση 0.01 M ήταν ίση με 3.49 και οι μεταβολές στις άλλες τιμές πραγματοποιήθηκαν ως εξής:

*pH*=1.00: Η ρύθμιση σε pH=1.00 πραγματοποιήθηκε στο αρχικό διάλυμα του ανιονικού επιφανειοδραστικού με την προσθήκη 1Ν HNO<sub>3</sub>. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η προσθήκη των κατιόντων όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.2.2.

pH=2.27: Η σύνθεση των υλικών σε pH=2.27 πραγματοποιήθηκε χωρίς ρύθμιση του pH. Η προσθήκη του νιτρικού λανθανίου στο αρχικό διάλυμα του ανιονικού επιφανειοδραστικού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH στην τιμή 2.89 και η μετέπειτα προσθήκη του νιτρικού σιδήρου τη μείωση του pH στην τιμή 2.47. Η τελική τιμή pH μετά από την ωρίμανση για 24 h ήταν ίση με 2.27.

pH=7.00: Η σύνθεση των υλικών σε pH=7.00 πραγματοποιήθηκε ως εξής: Μετά την προσθήκη του νιτρικού λανθανίου στο διάλυμα του ανιονικού επιφανειοδραστικού το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 9.00 με την προσθήκη διαλύματος NH<sub>3</sub> 5% και στη συνέχεια προστέθηκε το διάλυμα του νιτρικού σιδήρου. Η τελική τιμή του pH ήταν ίση με 7.00.

*pH*=9.00: Η σύνθεση των υλικών σε pH=9.00 πραγματοποιήθηκε ως εξής: Μετά την προσθήκη του νιτρικού σιδήρου το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 9.00 με την προσθήκη διαλύματος NH<sub>3</sub> 5% και στη συνέχεια προστέθηκε το διάλυμα του νιτρικού σιδήρου.

Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ παρατηρήθηκε ότι η περοβσκιτική φάση σχηματίζεται σε μικρότερες τιμές pH με το υλικό που παρασκευάστηκε σε pH=1.00 να εμφανίζει την καλύτερη κρυσταλλικότητα, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.1. Ο περοβσκίτης που παρασκευάστηκε σε pH=2.27 εμφάνισε την περοβσκιτική φάση με μικρότερη όμως κρυσταλλικότητα ενώ τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε τιμές pH=7.00 και 9.00 δεν εμφάνισαν την περοβσκιτική φάση αλλά μίγματα οξειδίων του λανθανίου και του σιδήρου. Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών για την περοβσκιτική φάση υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Scherrer και βρέθηκαν ίσα με 20 nm για το υλικό που παρασκευάστηκε σε pH=2.27.

Από την προσρόφηση- εκρόφηση N<sub>2</sub> στους 77 K προέκυψαν οι ισόθερμες του Σχήματος 3.2 και αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά. Μέσω της εξίσωσης BET υπολογίστηκαν οι ειδικές επιφάνειες των περοβσκιτών και βρέθηκαν ίσες με 13 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε σε pH=1.00 και μεγαλύτερη ίση με 18 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη σε pH=2.27. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε υψηλότερα pH (7.00 και 9.00) εμφάνισαν μεγαλύτερες επιφάνειες ίσες με 31 και 34 m<sup>2</sup>/g. Οι αυξημένες τιμές των ειδικών επιφανειών σε αυτά τα υλικά πιθανότατα οφείλονται στην ύπαρξη των κρυσταλλικών φάσεων των οξειδίων και όχι στην περοβσκιτική δομή. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων X και από την ποροσιμετρία αζώτου, ως pH σύνθεσης επιλέχθηκε η τιμή pH=1.00 επειδή εμφανίζεται καλά κρυσταλλωμένη η περοβσκιτική φάση LaFeO<sub>3</sub>.



Σχήμα 3.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν σε διάφορες τιμές pH.



**Σχήμα 3.2.** Προσρόφηση-εκρόφηση  $N_2$  των υλικών που παρασκευάστηκαν LaFeO<sub>3</sub>-AS σε διάφορες τιμές pH.

## ii. Αναλογία επιφανειοδραστικού προς περοβσκίτη

Η σύνθεση των περοβσκιτών μελετήθηκε σε δύο αναλογίες επιφανειοδραστικού: περοβσκίτη: 1:1 και 2:1. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: pH=1.00, μοριακό βάρος AS=360, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς, θερμοκρασία σύνθεσης ίση με 25°C και ξήρανση στους 90°C. Στην περίθλαση ακτίνων X παρατηρήθηκε ότι η χρήση της μεγαλύτερης αναλογίας οδήγησε σε μικρότερης κρυσταλλικότητας περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> (Σχήμα 3.3A). Το μέγεθος του κρυσταλλίτη υπολογίστηκε 21 nm περίπου ίσο με τον κρυσταλλίτη που υπολογίστηκε για τη χρήση της μικρότερης ποσότητας επιφανειοδραστικού (20 nm).



Σχήμα 3.3. (A) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ και (B) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές αναλογίες επιφανειοδραστικού : περοβσκίτη.

Από τη προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> προέκυψαν οι ισόθερμες του Σχήματος 3.3B, τύπου IV και αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά. Μέσω της εξίσωσης BET υπολογίστηκαν οι ειδικές επιφάνειες των περοβσκιτών και βρέθηκαν ίσες με 13 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε σε αναλογία επιφανειοδραστικού/περοβσκίτη ίση με 1:1 και 18 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε σε αναλογία επιφανειοδραστικού/περοβσκίτη ίση με 2:1. Ως βέλτιστη αναλογία επιφανειοδραστικού/περοβσκίτη επιλέχθηκε η 1:1 με τη χρήση της οποίας παρασκευάστηκε υλικό καλύτερης κρυσταλλικότητας.

## iii. Μοριακό βάρος επιφανειοδραστικού

Η σύνθεση των περοβσκιτών μελετήθηκε σε δύο μοριακά βάρη του ανιονικού επιφανειοδραστικού: 360 και 690. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: pH=1.00, Αναλογία AS:Περοβσκίτη =1:1, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς, θερμοκρασία σύνθεσης ίση με 25°C και ξήρανση στους 90°C.Στην περίθλαση ακτίνων Χ παρατηρήθηκε ότι η χρήση επιφανειοδραστικού με μοριακό βάρος 690 οδήγησε σε περοβσκίτη μικρότερης κρυσταλλικότητας (Σχήμα 3.4A). Το μέγεθος του κρυσταλλίτη υπολογίστηκε 21 nm περίπου ίσο με τον κρυσταλλίτη που υπολογίστηκε για τη χρήση του επιφανειοδραστικού του μικρότερου μοριακού βάρος (20 nm).

Στην προσρόφηση-εκρόφηση  $N_2$  προέκυψαν οι ισόθερμες του Σχήματος 3.4B, τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H3 και αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά. Η ειδική επιφάνεια του περοβσκίτη που παρασκευάστηκε με τη χρήση επιφανειοδραστικού μοριακού βάρους 690 βρέθηκε ίση με 18 m<sup>2</sup>/g έναντι 13 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη που παρασκευάστηκε παρουσία του επιφανειοδραστικού με μοριακό βάρος 360. Ως βέλτιστο μοριακό βάρος επιφανειοδραστικού επιλέχθηκε το 360 με τη χρήση του οποίου παρασκευάστηκε περοβσκίτης καλύτερης κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 3.4. (A) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ και (B) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά μοριακά βάρη επιφανειοδραστικού.

# iv. Προσθήκη συμπολυμερούς

Η δράση του ανιονικού επιφανειοδραστικού επιχειρήθηκε να ενισχυθεί με τη προσθήκη συμπολυμερούς και πιο συγκεκριμένα με την προσθήκη των ουδέτερων

επιφανειοδραστικών Pluronic P-123 ((EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>) και Pluronic F-127 ((EO)<sub>106</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>106</sub>), οι δομές των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: pH=1.00, Αναλογία AS:Περοβσκίτη =1:1, μοριακό βάρος AS=360, θερμοκρασία σύνθεσης ίση με 25°C και ξήρανση στους 90°C.



Σχήμα 3.5. Δομές (A) Pluronic P-123 και (B) Pluronic F-127

Στην περίθλαση ακτίνων Χ παρατηρήθηκε ότι η χρήση συμπολυμερούς οδήγησε στο σχηματισμό της περοβσκιτικής φάσης με τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν απουσία συμπολυμερούς και παρουσία του Pluronic F-127 να εμφανίζουν την ίδια κρυσταλλικότητα σε αντίθεση με το υλικό που παρασκευάστηκε παρουσία του Pluronic P-123 που εμφανίζει μικρότερη κρυσταλλικότητα (Σχήμα 3.6A). Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών βρέθηκαν ίσα με 20, 23 και 17 nm για τα υλικά που παρασκευάστηκαν απουσία συμπολυμερούς, παρουσία του Pluronic F-127 και παρουσία του Pluronic P-123, αντίστοιχα.

Στην προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> προέκυψαν οι ισόθερμες του Σχήματος 3.6B, τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H3 και αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά. Οι ειδικές επιφάνειες βρέθηκαν ίσες με 13, 23 και 18 m<sup>2</sup>/g για τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν απουσία συμπολυμερούς, παρουσία του Pluronic F-127 και παρουσία του Pluronic P-123, αντίστοιχα.

Στην τελική σύνθεση των υλικών δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιο συμπολυμερές. Λαμβάνοντας υπόψη κυρίως τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων Χ, δεν επιλέχθηκε η χρήση κάποιου συμπολυμερούς καθώς στην περίπτωση του Pluronic P-123 παρατηρήθηκε μικρότερη κρυσταλλικότητα και στην περίπτωση του Pluronic F-127 μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη.



Σχήμα 3.6. (A) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ και (B) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν απουσία και παρουσία συμπολυμερούς.

#### **ν.** Θερμοκρασία

Η σύνθεση των περοβσκιτών μελετήθηκε σε δύο θερμοκρασίες: 25 και 40°C, η οποία ρυθμίστηκε με τη χρήση υδατόλουτρου. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η ήπια θέρμανση βοηθάει τη δράση των επιφανειοδραστικών επιδρώντας κυρίως στο μέγεθος των μικκυλίων που σχηματίζονται. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: pH=1.00, Αναλογία AS:Περοβσκίτη =1:1, μοριακό βάρος AS=360, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς και ξήρανση στους 90°C.

Στην περίθλαση ακτίνων Χ παρατηρήθηκε ότι και τα δύο υλικά εμφανίζουν την περοβσκιτική φάση LaFeO<sub>3</sub> αλλά η χρήση μεγαλύτερης θερμοκρασίας δεν φαίνεται να βοήθησε στη σύνθεση του υλικού καθώς ο περοβσκίτης που παρασκευάστηκε στους 40°C εμφάνισε μικρότερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με το αντίστοιχο που παρασκευάστηκε στους 25°C (Σχήμα 3.7A). Αντίστοιχη τάση παρατηρείτε και στα μεγέθη των κρυσταλλιτών που βρέθηκαν ίσα με 20 και 28 nm για τα υλικά που παρασκευάστηκαν στους 25 και 40°C, αντίστοιχα.

Μικρότερες διαφορές παρατηρήθηκαν στην προσρόφηση-εκρόφηση  $N_2$  όπου τα υλικά φαίνεται να εμφανίζουν ίδιες ισοθέρμους και ειδικές επιφάνειες 13 και 15 m<sup>2</sup>/g (Σχήμα 3.7B). Ως τελική θερμοκρασία σύνθεσης των υλικών επιλέχθηκαν οι 25°C

λόγω της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας και του μικρότερου μεγέθους κρυσταλλιτών.



Σχήμα 3.7. (A) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ και (B) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

## vi. Ξήρανση

Τελευταίος παράγοντας που μελετήθηκε για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού ήταν ο τρόπος ξήρανσης της προκύπτουσας γέλης. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε είτε σε πυριαντήριο στους 90°C είτε σε συσκευή εξάτμισης υπο μορφή νέφους (spray-drying) ρυθμιζόμενη σε θερμοκρασίες ξήρανσης  $T_{inlet} = 210$  °C και  $T_{outlet} = 140$  °C. Οι τιμές για τους υπόλοιπους παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ήταν: pH=1.00, Αναλογία AS:Περοβσκίτη =1:1, μοριακό βάρος AS=360, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς και θερμοκρασία σύνθεσης ίση με 25°C.

Στο Σχήμα 3.8Α παρουσιάζονται τα διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων Χ και παρατηρείται ότι η ξήρανση της γέλης σε πυριαντήριο στους 90°C οδήγησε σε περοβσκίτη μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας με μέγεθος κρυσταλλίτη 20 nm σε αντίθεση με τη ξήρανση σε συσκευή spray-drying από όπου προέκυψε περοβσκίτης μικρότερης κρυσταλλικότητας και μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλιτών ίσο με 30 nm. Σημειώνεται ότι η ευρεία κορυφή στις 20-30° πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη κάποιον νανοσωματιδίων περοβσκίτη.

Στο Σχήμα 3.8B παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των δύο υλικών και προέκυψαν επιφάνειες ίσες με 13  $m^2/g$  για το υλικό που η ξήρανση

πραγματοποιήθηκε σε πυριαντήριο και 6 m<sup>2</sup>/g για το υλικό που η ξήρανση πραγματοποιήθηκε στη συσκευή spray-drying. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε στην ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης η χαρακτηριστική μορφολογία σφαιρών που συνήθως παρατηρείται σε υλικά που παρασκευάζονται σε συσκευή spray-drying.

Λόγω της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας, του μικρότερου μεγέθους κρυσταλλιτών και της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας ως τρόπος ξήρανσης της γέλης επιλέχθηκε η ξήρανση σε πυριαντήριο στους 90°C και όχι η ξήρανση σε συσκευή spray-drying που οδήγησε σε υλικό μικρότερης κρυσταλλικότητας, μεγαλύτερων κρυσταλλιτών και μικρότερης ειδικής επιφάνειας.



**Σχήμα 3.8.** (**A**) Περίθλαση ακτίνων X και (**B**) Προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub> των υλικών LaFeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς τρόπους ξήρανσης.

Συνοψίζοντας ως επιλεχθείσες συνθήκες σύνθεσης των περοβσκιτών είναι οι ακόλουθες: Αναλογία ανιονικού επιφανειοδραστικού:περοβσκίτη=1:1, μοριακού βάρους 360 σε pH=1.00, χωρίς προσθήκη συμπολυμερούς, σε θερμοκρασία σύνθεσης 25°C και ξήρανση σε πυριαντήριο στους 90°C. Με σκοπό τη σύνθεση μεγαλύτερης ποσότητας τελικού υλικού, οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων αυξήθηκαν αναλογικά και χρησιμοποιήθηκαν 100 ml 0.05 M διαλύματος ανιονικού επιφανειοδραστικού.

#### 3.2. Χαρακτηρισμός απύρωτων υλικών

#### 3.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στα απύρωτα υλικά χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του τρόπου σύνδεσης της γλυκίνης και του ανιονικού επιφανειοδραστικού με τις πρόδρομες ενώσεις των κατιόντων.

#### 3.2.1.1. Σύνθεση παρουσία γλυκίνης

Ως αμινοξύ η γλυκίνη σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρεται ως διπολικό (zwitter) ιόν λαμβάνοντας τη δομή του Σχήματος 3.9. Στη σύνθεση παρουσία γλυκίνης, έχει βρεθεί ότι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες ως πιο βασικά στοιχεία έχουν την τάση να συνδέονται μέσω του καρβοξυλίου -COO<sup>-</sup> του αμινοξέος ενώ τα μέταλλα μετάπτωσης με την αμινομάδα (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) [Chick, 1990].



Σχήμα 3.9. Διπολική δομή αμινοξέος γλυκίνη.

Στην φασματοσκοπία υπερύθρου και στο φάσμα της γλυκίνης εντοπίστηκαν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές που πιστοποιούν ότι η γλυκίνη συμπεριφέρεται ως διπολικό ιόν. Η προσθήκη της γλυκίνης στο διάλυμα των νιτρικών αλάτων των κατιόντων είχε ως αποτέλεσμα τη σύμπλεξη του αμινοξέος με τα κατιόντα, όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 3.10 όπου δεν παρατηρούνται οι ευδιάκριτες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα της γλυκίνης. Η μεταβολή αυτή είναι παρατηρείται τόσο για τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αμινομάδα της γλυκίνης στους 3176, 2620, 1520 και 1130 cm<sup>-1</sup> όσο και για αυτές της καρβοξυλομάδα στους 1412, 690 και 607 cm<sup>-1</sup>. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία υπερύθρου καθώς και όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία, στη σύνθεση του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> ο σίδηρος ως στοιχείο μετάπτωσης συμπλέκεται με την αμινομάδα της γλυκίνης και το λανθάνιο με την καρβοξυλομάδα, δίνοντας πιθανώς τις δομές του Σχήματος 3.11 [Chick, 1990]. Στη σύνθεση των υπόλοιπων περοβσκιτών, αντικατάσταση του λανθανίου με το βασικό κατιόν στρόντιο και του σιδήρου με το αντίστοιχο στοιχείο μετάπτωσης, το κοβάλτιο θεωρείται ότι δεν επιφέρει καμία αλλαγή στον προτεινόμενο τρόπο σύμπλεξης με τη γλυκίνη.



Σχήμα 3.10. Φάσματα υπερύθρου της σύνθεσης παρουσία γλυκίνης.



Σχήμα 3.11. Σύμπλεξη κατιόντων και γλυκίνης.

## 3.2.1.2. Σύνθεση παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού

Στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού, ο τρόπος σύμπλεξης των κατιόντων με το επιφανειοδραστικό είναι πιο περίπλοκος, δεδομένων της πιο περίπλοκης δομής του επιφανειοδραστικού σε σχέση με τη γλυκίνη καθώς και των περιορισμένων στοιχείων στη βιβλιογραφία. Στο Σχήμα 3.12 παρατίθενται τα φάσματα υπερύθρου του ανιονικού επιφανειοδραστικού, του διαλύματος του επιφανειοδραστικού σε pH=1.00 και του διαλύματος μετά την προσθήκη του νιτρικού λανθανίου. Στο φάσμα του ανιονικού επιφανειοδραστικού παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του: ο δεσμός O-H στους 3453 cm<sup>-1</sup>, ο δεσμός C-H στους 2927 και 2854 cm<sup>-1</sup>, ο δεσμός C=O του καρβοξυλίου στους 1750 cm<sup>-1</sup> και ο αιθερικός δεσμός C-O-C στους 1120 cm<sup>-1</sup>. Η μικρή κορυφή στους 1640 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στη μετατόπιση του δεσμού C=O σε μικρότερους κυματαριθμούς λόγω της επίδρασης δεσμών υδρογόνου στον δεσμό C=O. Οι ομάδες των κορυφών σε εύρος κυματαριθμών 1250-1500 και 600-1000 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στους δεσμούς C-H.



Σχήμα 3.12. Φάσματα υπερύθρου της σύνθεσης παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Η προσθήκη του επιφανειοδραστικού σε νερό και η ρύθμιση του pH=1.00 οδήγησε στη διαφοροποίηση της κορυφής του O-H στους 3453 cm<sup>-1</sup>, δίνοντας πιο ευρεία κορυφή και στην μετατόπιση της κορυφής του C=O κατά 100 cm<sup>-1</sup> περίπου στους 1640 cm<sup>-1</sup> λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ του δεσμού C=O και των αιθερικών οξυγόνων του ανιονικού ή/και του H<sub>2</sub>O, σχηματίζοντας πιθανώς τις δομές του Σχήματος 3.13. Η ύπαρξη των παραπάνω δεσμών υδρογόνου αιτιολογεί την παρουσία της κορυφής στους 1640 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα υπερύθρου του καθαρού

ανιονικού (Σχήμα 3.12, AS). Επίσης, πιθανή είναι και η συμβολή της ατμοσφαιρικής υγρασίας στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου με το C=O.

Αντίστοιχο φάσμα προέκυψε και μετά την προσθήκη του νιτρικού λανθανίου. Το νιτρικό λανθάνιο συνδέεται με το επιφανειοδραστικό μέσω του αιθερικού οξυγόνου ενώ ο σίδηρος και το κοβάλτιο μέσω του καρβοξυλικού οξυγόνου όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.14, σχηματίζοντας γλύμες λανθανίου [Baxter, 1995, Drake, 1993, Malandrino, 1998].



Σχήμα 3.13. Πιθανές δομές συντονισμού της καρβοξυλικής ομάδας του ανιονικού επιφανειοδραστικού.



Σχήμα 3.14. Πιθανός τρόπος σύμπλεξης του ανιονικού επιφανειοδραστικού με τα κατιόντα.

Μέσω της κοκκομετρικής ανάλυσης υπολογίστηκαν τα μεγέθη των μικυλλίων του ανιονικού επιφανειοδραστικού πριν και μετά τη ρύθμιση του pH. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν οι αθροιστικές και οι διαφορικές καμπύλες του Σχήματος 3.15 και υπολογίστηκαν η επικρατέστερη και η μεσαία διάμετρος των μικυλλίων. Η επικρατέστερη διάμετρος βρέθηκε ίση με d<sub>modal</sub>= 0.282 μm τόσο πριν όσο και μετά τη ρύθμιση του pH=1.00 ενώ η μεσαία διάμετρος βρέθηκε ίση με d<sub>median</sub>= 0.286 μm πριν τη ρύθμιση του pH και ίση με d<sub>median</sub>= 0.268 μm μετά. Επομένως δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στο μέγεθος των μικυλλίων του ανιονικού επιφανειοδραστικού με τη ρύθμιση του pH.



Σχήμα 3.15. Κατανομές μεγέθους μικυλλίων του ανιονικού επιφανειοδραστικού.

## 3.2.2. Θερμική Ανάλυση (TGA)

Το πρόδρομο υλικό LaFeO<sub>3</sub> που προέκυψε μετά την ανάφλεξη της γλυκίνης στους  $250^{\circ}$ C καθώς και αυτό που προέκυψε με το ανιονικό επιφανειοδραστικό μετά από αρχική πύρωση στους  $350^{\circ}$ C μελετήθηκε με την τεχνική της θερμικής ανάλυσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.16. Το υλικό που προέκυψε μετά την ανάφλεξη της γλυκίνης εμφανίζει απώλεια μάζας ίση με -3.23% μέχρι τους  $350^{\circ}$ C που οφείλεται στην απομάκρυνση της φυσικά προσροφημένης υγρασίας από την ατμόσφαιρα και των υπολειμμάτων από την ανάφλεξη. Μέχρι τους  $670^{\circ}$ C παρατηρείται επιπλέον απώλεια μάζας ίση με -3.31% που προγματοποιείται σε δύο στάδια και αποδίδεται στην καύση των ανθρακούχων υπολειμμάτων που προέκυψαν κατά την ανάφλεξη της γλυκίνης. Η πύρωση του υλικού στους  $600^{\circ}$ C για 6 ώρες φαίνεται να είναι ικανοποιητική για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων αφού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια μάζας (-0.34%).

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο υλικό που προέκυψε με το ανιονικό επιφανειοδραστικό. Μέχρι τους 350°C παρατηρήθηκε απώλεια μάζας ίση με -2.10% και μέχρι τους 680°C παρατηρείται επιπλέον απώλεια μάζας ίση με -2.89% που πραγματοποιείται σε τρία στάδια και αποδίδεται στην καύση των ανθρακούχων υπολειμμάτων που προέκυψαν μετά την ανάφλεξη του ανιονικού επιφανειοδραστικού.



Σχήμα 3.16. Διαγράμματα θερμικής ανάλυση των περοβσκιτών LaFeO<sub>3</sub>.

## 3.3. Χαρακτηρισμός πυρωμένων υλικών

Τα υλικά που πυρώθηκαν στους 600°C χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X, της φασματομετρίας ακτίνων X, φασματοκοπίας Mössbauer, φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>, κοκκομετρικής ανάλυσης, θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφηση-εκρόφησης O<sub>2</sub> και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

#### 3.3.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ προσδιορίστηκαν οι κρυσταλλικές δομές των παρασκευασθέντων υλικών και από την εξίσωση Scherrer τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που αντιστοιχούν στην κύρια κρυσταλλική φάση.

#### Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και στους οποίους πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη την περοβσκιτική δομή όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.17. Όλες οι κορυφές στις 2θ= 22.7, 32.4, 39.9, 46.4, 52.3, 57.7, 67.5 και 76.9° αντιστοιχούν στην περοβσκιτική δομή. Αύξηση της υποκατάστασης του λανθανίου με στρόντιο οδήγησε σε σταδιακή μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μεγαλύτερες μοίρες εξαιτίας της αλλαγής της κρυσταλλικής δομής από LaFeO<sub>3</sub> ορθορομβικού συστήματος σε x=0.0 σε SrFeO<sub>3</sub> κυβικού συστήματος σε x=1.0, σύμφωνα με το πρόγραμμα Match 3. Η υποκατάσταση θεωρείται επιτυχής καθώς η περοβσκιτική δομή διατηρείται και δεν αλλοιώνεται με την υποκατάσταση του La<sup>3+</sup> με Sr<sup>2+</sup>.

Λαμβάνοντας υπόψη την κύρια κορυφή και μέσω της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών (D) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Ο αρχικός περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε μέγεθος κρυσταλλίτη ίσο με 21 nm ενώ η προσθήκη στροντίου οδήγησε σε μικρή μείωση του κρυσταλλίτη περίπου 15-17 nm με το πλήρως υποκατεστημένο υλικό SrFeO<sub>3</sub> να εμφανίζει κρυσταλλίτη ίσο 19 nm.



**Σχήμα 3.17.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Στους περοβσκίτες La1-xSrxFeO3-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και στους οποίους πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο δεν παρατηρήθηκε μόνο η περοβσκιτική δομή αλλά και η ύπαρξη άλλων φάσεων όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.18. Η κύρια κορυφή στις 20~ 32.2-32.4° αντιστοιχεί στην περοβσκιτική δομή και σε ορθορομβικό σύστημα και μειώνεται όσο αυξάνεται η υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο. Σε υποκατάσταση μεγαλύτερη από x=0.50, η περοβσκιτική φάση μειώνεται σημαντικά και παρατηρείται η εμφάνιση των φάσεων του ανθρακικού στροντίου SrCO<sub>3</sub> με την κύρια κορυφή στις  $2\theta \approx 25^\circ$ , της φάση του οξειδίου του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς και μείγματα των περοβσκιτικών δομών που ανήκουν στις σειρές των διπλών ομόλογων περοβσκιτών, π.χ.  $Sr_2Fe_2O_5$ ,  $Sr_3Fe_2O_6$  και  $Sr_4Fe_4O_{11}$ . και των Συμπεραίνεται ότι παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού, η υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο δεν μπορεί να επιτευχθεί. Κατά την υποκατάσταση του λανθανίου με στρόντιο δεν πραγματοποιείται σύμπλεξη του στροντίου με το αιθερικό οξυγόνο, όπως συμβαίνει με το λανθάνιο (Κεφάλαιο 3.2.1.2, Σχήμα 3.14) αλλά το στρόντιο ανταγωνίζεται το σίδηρο ο οποίος συμπλέκεται με την καρβοξυλική ομάδα

87

με αποτέλεσμα να μην σχηματίζονται μόνο περοβσκιτικές δομές, αλλά και η φάση του ανθρακικού στροντίου.

Λαμβάνοντας υπόψη την κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στην περοβσκιτική φάση και μέσω της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Ο αρχικός περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε μέγεθος κρυσταλλίτη ίσο με 20 nm ενώ η προσθήκη στροντίου οδήγησε αρχικά σε αύξηση του κρυσταλλίτη έως 30 nm για x=0.50 ενώ ο πλήρως υποκατεστημένος περοβσκίτης SrFeO<sub>3</sub> εμφάνισε κρυσταλλίτη ίσο 37 nm.



Σχήμα 3.18. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Περοβσκίτης	D <sub>Scherrer</sub> (nm)		Περοβσκίτης	D <sub>Scherrer</sub> (nm)	
	Gly	AS	-F-F (5	Gly	AS
LaFeO <sub>3</sub>	21	20	LaFeO <sub>3</sub>	21	20
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	17	29	LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	15	13
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	15	30	LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	12	10
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	15	20	LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	11	9
SrFeO <sub>3</sub>	19	37	LaCoO <sub>3</sub>	13	13

Πίνακας 3.1. Μεγέθη κρυσταλλιτών των παρασκευασθέντων περοβσκιτών.

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του σιδήρου από κοβάλτιο εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη περοβσκιτική δομή όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.19. Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στην περοβσκιτική φάση. Αύξηση της υποκατάστασης του Fe από Co οδήγησε σε σταδιακή μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μεγαλύτερες μοίρες που οφείλεται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής από LaFeO<sub>3</sub> ορθορομβικού συστήματος σε x=0.0 σε LaCoO<sub>3</sub> σε μονοκλινές σύστημα σε x=1.0 και οφείλεται στην υποκατάσταση ενός κατιόντος με ένα μικρότερης ακτίνας με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους της κυψελίδας του περοβσκίτη. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει και σε περοβσκίτες παρόμοιας δομής [Escalona, 2010]. Από την κύρια κορυφή και μέσω της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Ο αρχικός περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε μέγεθος κρυσταλλίτη ίσο με 21 nm ενώ η προσθήκη του κοβαλτίου οδήγησε σε μείωση του κρυσταλλίτη περίπου 11-15 nm με το πλήρως υποκατεστημένο υλικό LaCoO<sub>3</sub> να εμφανίζει κρυσταλλίτη ίσο με 13 nm.



**Σχήμα 3.19.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη την περοβσκιτική δομή όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.20. Αύξηση της υποκατάστασης του Fe από Co οδήγησε σε σταδιακή μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μεγαλύτερες μοίρες και οφείλεται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής από LaFeO<sub>3</sub> ορθορομβικού συστήματος σε LaCoO<sub>3</sub> κυβικού συστήματος. Από την κύρια κορυφή και μέσω της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε μέγεθος κρυσταλλίτη ίσο με 20 nm ενώ η προσθήκη του κοβαλτίου οδήγησε σε μείωση του κρυσταλλίτη περίπου 9-13 nm με το πλήρως υποκατεστημένο υλικό LaCoO<sub>3</sub> να εμφανίζει κρυσταλλίτη ίσο 13 nm.



**Σχήμα 3.20.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης ήταν περίπου ίσα με τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού. Στη σύνθεση παρουσία γλυκίνης, η υποκατάσταση του Α-κατιόντος της περοβσκιτικής δομής δηλαδή η υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο οδήγησε σε μικρή μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη ενώ στην υποκατάσταση του Β-κατιόντος της περοβσκιτικής δομής δηλαδή στην υποκατάσταση του σιδήρου από κοβάλτιο παρατηρήθηκε εντονότερη η μείωση αυτή. Στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των υποκατεστημένων στην Αθέση περοβσκιτών παρουσίασαν μεγάλη αύξηση λόγω αλλοίωσης της περοβσκιτικής φάσης και της δημιουργίας των φάσεων του ανθρακικού στροντίου και του οξειδίου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αντίθετα, η υποκατάσταση στη Β-θέση οδήγησε σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Οι μεταβολές στα μεγέθη των κρυσταλλιτών συναρτήσει της υποκατάστασης και της μεθόδου παρασκευής των περοβσκιτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.21.





Οι περοβσκίτες της παρούσας διατριβής εμφάνισαν κρυσταλλίτες που κυμαίνονται από 9-21 nm, οι οποίοι συγκρινόμενοι με αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας είναι αρκετά μικρότεροι. Πιο συγκεκριμένα, είναι μικρότεροι από τα 31-42 nm που προέκυψαν για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με την κιτρική μέθοδο [Escalona, 2010]. Μικρότεροι κρυσταλλίτες εμφανίζονται και για τον περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> σε σχέση με τα 27, 32 και 74 nm που προέκυψαν μέσω

της κιτρικής, της συγκαταβύθισης και της κεραμικής μεθόδου [Royer, 2005]. Στη παρούσα διατριβή ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε κρυσταλλίτη  $\approx 20$  nm πολύ μικρότερο από τα 59-88 nm που προέκυψαν με την υδροθερμική μέθοδο και πύρωση στους 800°C [Thirumalairajan, 2012] ή τα 42.7 nm παρουσία του επιφανειοδραστικού Triton X [Li, 2010] και τα 25 nm παρουσία του επιφανειοδραστικού AOT [Abazari, 2010].

Ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης και πυρώθηκε στους 600°C εμφάνισε κρυσταλλίτη ίσο με 21 nm αρκετά μικρότερο από τους κρυσταλλίτες που προέκυψαν με ίδια μέθοδο και καύσιμη ύλη και κυμαίνονταν από 58-139 nm με τον μεγαλύτερο να εμφανίζεται στην ίδια αναλογία molesγλυκίνης=Σmoles κατιόντων που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή [Kondakindi, 2012]. Μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες ίσοι με 35.4 και 26.7 nm προέκυψαν παρουσία σορβιτόλης [Ziaei-Azad, 2011] και ιονικών υγρών [Li, 2011]. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρήθηκε και για τον περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> ο οποίος εμφάνισε κρυσταλλίτη ίσο με 13 nm εν συγκρίσει με 18.1 nm που προέκυψαν παρουσία σορβιτόλης στους 700°C [Ziaei-Azad, 2011]. Περοβσκίτες La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> με περίπου ίδιο μέγεθος κρυσταλλίτων ≈12.5 nm πρόεκυψαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτής [Toro, 2013].

#### 3.3.2. Φασματομετρία Ακτίνων Χ (XRF)

Μέσω της φασματομετρίας ακτίνων Χ προσδιορίστηκε η σύσταση των περοβσκιτών και πιο συγκεκριμένα η αναλογία σε moles των κατιόντων λανθανίου, στροντίου, σιδήρου και κοβαλτίου και συγκρίθηκαν με τις στοιχειομετρικά αναμενόμενες αναλογίες.

## Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Η αναλογία moles των κατιόντων των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης προσδιορίστηκε και τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.22 και στον Πίνακα 3.2, στον οποίο δίπλα από τις πειραματικά ευρισκόμενες τιμές, παρατίθενται οι θεωρητικά αναμενόμενες σε παρένθεση. Σε όλα τα υλικά η πειραματικά προσδιοριζόμενη αναλογία βρέθηκε ίση με τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη ενώ παρατηρήθηκαν και κάποιες αποκλίσεις θετικές ή αρνητικές. Στο υλικό La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly παρατηρήθηκε η θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα λανθανίου αλλά μεγαλύτερη ποσότητα στροντίου ίση με 0.95 έναντι 0.75 και μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου ίση με 1.56 έναντι 1.00 που θεωρητικά στροντίου ίση με 1.27 έναντι 1.00. Οι παρατηρήθηκε αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα του μερικού εμπλουτισμού της επιφάνειας των περοβσκιτών κυρίως σε στρόντιο και δευτερευόντος σε σίδηρο.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.22 και στον Πίνακα 3.2. Σε όλα τα υλικά παρατηρήθηκε ότι η πειραματικά ευρισκόμενη ποσότητα βρέθηκε περίπου ίση με τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη. Στο υλικό SrFeO<sub>3</sub>-AS μετρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου στην επιφάνεια (1.56 έναντι 1.00) εμπλουτίζοντας την επιφάνεια σε σίδηρο.



Σχήμα 3.22. Φασματομετρία ακτίνων X των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS.

**Πίνακας 3.2.** Αναλογίες moles των κατιόντων που προσδιορίστηκαν από το XRF για τους περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ . Σε παρένθεση παρατίθενται οι θεωρητικές αναλογίες.

Περοβσκίτης		Gly		
mopoponenty	La	Sr	Fe	Со
LaFeO <sub>3</sub>	1.05±0.12 (1.00)	-	0.97±0.09 (1.00)	-
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	0.72±0.06 (0.75)	0.26±0.02 (0.25)	0.96±0.10 (1.00)	-
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	0.51±0.04 (0.50)	0.59±0.05 (0.50)	1.29±0.14 (1.00)	-
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	0.25±0.02 (0.25)	0.95±0.09 (0.75)	1.56±0.17 (1.00)	-
SrFeO <sub>3</sub>	-	1.27±0.11 (1.00)	1.81±0.20 (1.00)	-
Περοβσκίτης		AS		
LaFeO <sub>3</sub>	1.02±0.08 (1.00)	-	0.88±0.10 (1.00)	-
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	0.72±0.06 (0.75)	0.21±0.02 (0.25)	0.95±0.10 (1.00)	-
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	0.46±0.04 (0.50)	0.51±0.05 (0.50)	0.93±0.10 (1.00)	-
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	0.19±0.10 (0.25)	0.85±0.08 (0.75)	1.10±0.12 (1.00)	-
SrFeO <sub>3</sub>	-	0.87±0.10 (1.00)	1.56±0.14 (1.00)	-

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας ακτίνων Χ για τον προσδιορισμό της μοριακής σύστασης των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Glyπου παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.23 και στον Πίνακα 3.3. Σε όλους τους περοβσκίτες, η πειραματικά προσδιοριζόμενη ποσότητα κάθε κατιόντος βρέθηκε ίση με τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη και δεν παρατηρήθηκαν θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις.

Αντίστοιχα για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού η πειραματικά ευρισκόμενη ποσότητα των κατιόντων βρέθηκε πολύ κοντά με τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.23 και στον Πίνακα 3.3. Εξαίρεση αποτελεί ο περοβσκίτης LaFe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>-AS για τον οποίο μετρήθηκε μικρότερο ποσό σιδήρου ίσο με 0.61 έναντι 0.75 που αναμενόταν και μικρότερο ποσό κοβαλτίου ίσο με 0.17 έναντι 0.25.



Σχήμα 3.23. Φασματομετρία ακτίνων X των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS.

**Πίνακας 3.3.** Αναλογίες moles των κατιόντων που προσδιορίστηκαν από το XRF για τους περοβσκίτες  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ -Gly και  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ -AS. Σε παρένθεση παρατίθενται οι θεωρητικές αναλογίες.

Πεοοβσκίτης	Gly					
	La	Sr	Fe	Со		
LaFeO <sub>3</sub>	1.05±0.12 (1.00)	-	0.97±0.09 (1.00)	-		
LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	1.05±0.08 (1.00)	-	0.76±0.08 (0.75)	0.22±0.02 (0.25)		
LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1.12±0.12 (1.00)	-	0.46±0.04 (0.50)	0.46±0.02 (0.50)		
LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	1.03±0.08 (1.00)	-	0.29±0.03 (0.25)	0.78±0.09 (0.75)		
LaCoO <sub>3</sub>	1.08±0.12 (1.00)	-	-	0.94±0.08 (1.00)		
Περοβσκίτης			AS			
LaFeO <sub>3</sub>	1.02±0.08 (1.00)	-	0.88±0.10 (1.00)	-		
LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	1.02±0.08 (1.00)	-	0.61±0.07 (0.75)	0.17±0.02 (0.25)		
LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1.02±0.08 (1.00)	-	0.46±0.05 (0.50)	0.39±0.04 (0.50)		
LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	1.08±0.09 (1.00)	-	0.25±0.02 (0.25)	0.71±0.08 (0.75)		
LaCoO <sub>3</sub>	1.06±0.08 (1.00)	-	-	0.96±0.10 (1.00)		

#### 3.3.3. Φασματοσκοπία Mössbauer

Μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση του σθένους του σιδήρου στα υλικά στα οποία αναμένεται η ύπαρξη του σιδήρου σε περισσότερα του ενός σθένους. Τα φάσματα Mössbauer, που λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνη παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.24. Σε όλο το εύρος υποκατάστασης του λανθανίου από στρόντιο εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές συνιστώσες για τα υλικά περοβσκιτικής δομής: Η χαρακτηριστική εξάδα κορυφών που αντιστοιχούν στο Fe<sup>3+</sup> σε οκταεδρική συμμετρία και η χαρακτηριστική κορυφή στο κέντρο που αντιστοιχεί στο Fe<sup>4+</sup>. Η αύξηση της υποκατάστασης του λανθανίου από στρόντιο σδηγεί σε σταδιακή εξαφάνιση της εξάδας των κορυφών του τρισθενούς σιδήρου και στη σταδιακή επικράτηση της κορυφής στο κέντρο του τετρασθενούς σιδήρου. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά Fe<sup>3+</sup> και Fe<sup>4+</sup> στην περοβσκιτική φάση. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε υλικά παρόμοιας σύστασης που παρασκευάστηκαν με άλλες μεθόδους σύνθεσης [Leontiou, 2003].



**Σχήμα 3.24.** Φάσματα Mössbauer των περοβσκιτών  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Τα υλικά La1-xSrxFeO3-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και για τα οποία στην περίθλαση ακτίνων Χ προσδιορίστηκαν εκτός της περοβσκιτικής δομής και οι φάσεις του ανθρακικού στροντίου, του οξειδίου του σιδήρου  $Fe_2O_3$  και των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών,  $Sr_2Fe_2O_5$ ,  $Sr_3Fe_2O_6$  και Sr<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, εμφάνισαν διαφορετική συμπεριφορά στη φασματοσκοπία Mössbauer. Στον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> παρατηρούνται οι κορυφές του οκταεδρικού  $Fe^{3+}$  της περοβσκιτικής δομής καθώς και κορυφές που αντιστοιγούν σε κρυσταλλικές φάσεις όπου ο Fe<sup>3+</sup> βρίσκεται σε τετραεδρική συμμετρία και δεν προσδιορίστηκαν στην περίθλαση ακτίνων Χ. Αυξάνοντας την υποκατάσταση λανθανίου από στρόντιο έως x=0.50 παρατηρούμε ότι το ποσοστό του Fe<sup>3+</sup> στην περοβσκιτική φάση παραμένει σταθερή αλλά αυξάνεται σημαντικά το ποσοστό του τετραεδρικού Fe<sup>3+</sup> εκτός της περοβσκιτικής φάσης. Επίσης παρατηρείται και μια μικρή αύξηση στην ποσότητα του  $Fe^{4+}$ . Ο τετραεδρικός  $Fe^{3+}$  πιθανώς να αντιστοιχεί σε κάποια από τις επιπλέον κρυσταλλικές φάσεις που προσδιορίστηκαν στην περίθλαση ακτίνων Χ. Τα φάσματα Mössbauer των περοβσκιτών  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.25.



**Σχήμα 3.25.** Φάσματα Mössbauer των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

	Gly		AS			
Περοβσκίτης	Περοβσκιτική φάση		Περοβσκιτική φάση		Εκτός Περοβσκιτικής φάσης	
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	
LaFeO <sub>3</sub>	100%	0%	86%	0%	14%	
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	97%	3%	88%	0%	12%	
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	78%	22%	86%	3%	11%	
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	24%	76%	59%	9%	32%	
SrFeO <sub>3</sub>	32%	68%	55%	13%	32%	

**Πίνακα 3.4** Ποσοστά  $Fe^{3+}$  και  $Fe^{4+}$  που προσδιορίστηκαν από τη φασματοσκοπία Mössbauer για τα υλικά  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly και  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -AS.

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους σύνθεσης παρατηρούμε ότι η μέθοδος καύσης παρουσία γλυκίνης οδηγεί σε περοβσκιτική δομή με αναμενόμενη μείωση του Fe<sup>3+</sup> και αύξηση του Fe<sup>4+</sup> με υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο σε αντίθεση με τη σύνθεση παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού, που οδηγεί τόσο σε Fe<sup>3+</sup> εντός περοβσκιτικής φάσης όσο και εκτός περοβσκιτικής φάσης και σε μικρό ποσοστό Fe<sup>4+</sup>, όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.4 και στο Σχήμα 3.26.



Σχήμα 3.26. Μεταβολές  $Fe^{3+}$  και  $Fe^{4+}$  για τους περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly και  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -AS.

#### 3.3.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Τα φάσματα υπερύθρου των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.27. Σε όλο το εύρος υποκατάστασης La με Sr, σταθερή παραμένει η κορυφή στους  $\approx 570$  cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στα οκταεδρικά FeO<sub>6</sub> της περοβσκιτικής δομής. Αύξηση της υποκατάστασης του La με Sr οδήγησε σε ελαφριά μετατόπισης της κορυφής σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Επιπλέον, αύξηση της υποκατάστασης οδήγησε στην εμφάνιση των κορυφών στους 858 και 1450 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχούν σε ανθρακικές ομάδες και η ένταση των οποίων αυξάνεται όσο αυξάνεται η προσθήκη του στροντίου. Η υποκατάσταση του λανθανίου με ένα πολύ βασικότερο κατιόν ευνοεί την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό ανθρακικού στροντίου SrCO<sub>3</sub>. Επίσης, η προσρόφηση ευνοείται και από την ύπαρξη των κενοτήτων οξυγόνου που δημιουργούνται στη δομή λόγω της υποκατάστασης ενός τρισθενούς κατιόντος (La<sup>3+</sup>) με ένα δισθενές κατιόν (Sr<sup>2+</sup>) και οι οποίες προσδιορίζονται σε επόμενη παράγραφο. Σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς παρατηρήθηκε μόνο η κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό O-H της υγρασίας στους  $\approx$  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 3.27.** Φάσματα υπερύθρου των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Οι περοβσκίτες της ίδιας δομής που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές με τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με γλυκίνη και τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.28. Εμφανίζεται η κορυφή στους  $\approx 570$  cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στα οκταεδρικά FeO<sub>6</sub> της περοβσκιτικής δομής και είναι σταθερή σε όλο το εύρος υποκατάστασης La με Sr, ακόμα και όταν η περοβσκιτική φάση μειώνεται όπως παρατηρήθηκε στην περίθλαση ακτίνων X. Οι κορυφές στους 858 και 1450 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχούν σε ανθρακικές ομάδες εμφανίζονται και στους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με το ανιονικό επιφανειοδραστικό και η ένταση των οποίων αυξάνεται όσο αυξάνεται η προσθήκη του στροντίου λόγω σχηματισμού της φάσης του ανθρακικού στροντίου, όπως διαπιστώνεται και στην περίθλαση ακτίνων. Σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς παρατηρήθηκε μόνο η κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό Ο-Η της υγρασίας στους ≈ 3500 cm<sup>-1</sup>.



Σχήμα 3.28. Φάσματα υπερύθρου των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Στους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly, στους οποίους πραγματοποιήθηκε υποκατάσταση στη B-θέση της δομής, και παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης παρατηρήθηκε μόνο μια κορυφή όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.29. Παρατηρήθηκε η κορυφή στους 605 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στο δεσμό Fe-O ή Co-O στα οκταεδρικά FeO<sub>6</sub> και CoO<sub>6</sub> της περοβσκιτικής δομής. Αύξηση της υποκατάστασης του σιδήρου από κοβάλτιο οδήγησε σε μετατόπισης της κορυφής σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Οι κορυφές που παρατηρήθηκαν στους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και αντιστοιχούν σε ανθρακικές ενώσεις δεν παρατηρήθηκαν στους περοβσκίτες της δομής LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly επειδή δεν υπάρχει το βασικό κατιόν του στροντίου και δεν σχηματίζονται κενότητες οξυγόνου ώστε να ευνοείται η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα.



**Σχήμα 3.29.** Φάσματα υπερύθρου των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού. Στο Σχήμα 3.30 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου και παρατηρείται η ύπαρξη της κορυφής στους ≈605 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στους δεσμούς Fe-O και Co-O των οκταεδρικών FeO<sub>6</sub> και CoO<sub>6</sub> της περοβσκιτικής δομής. Αύξηση της υποκατάστασης του σιδήρου από κοβάλτιο οδήγησε σε μετατόπισης της κορυφής σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Και στους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού δεν παρατηρήθηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν σε ανθρακικές ενώσεις αλλά παρατηρήθηκε η κορυφή στους 670 cm<sup>-1</sup> στον περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> που πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη Co<sup>4+</sup>.



Σχήμα 3.30. Φάσματα υπερύθρου των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

## 3.3.5. Προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub>

# Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  (77K) για τους περοβσκίτες La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης παρατίθενται στο Σχήμα 3.31. Για το υλικό LaFeO<sub>3</sub> οι ισόθερμες είναι Τύπου ΙΙ, χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC [Thommes, 2015]. Η αντικατάσταση του La με Sr οδηγεί στο σχηματισμό μεσοπορωδών υλικών και σε ισόθερμες Τύπου IV με το χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης Τύπου H3.



**Σχήμα 3.31.** Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  (77K) των περοβσκιτών La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο BET σε εύρος πιέσεων  $0.05 < P/P^{\circ} < 0.30$  και μέσω των διαγραμμάτων I-Point που παρουσιάζονται στην αριστερή πλευρά του Σχήματος 3.32. Η ειδική επιφάνεια του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> βρέθηκε ίση με 22 m<sup>2</sup>/g και η μερική υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας μέχρι τα 53 m<sup>2</sup>/g για τον

περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub>. Παρόμοιες επιφάνειες υπολογίστηκαν και με τη χρήση των διαγραμμάτων I-point και κυμαίνονται από 21-43 m<sup>2</sup>/g όπως παρατηρείται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3.5. Στο Σχήμα 3.33 παρατίθενται και οι κατανομές πόρων υπολογισμένες με τη μέθοδο BJH για τα μεσοπορώδη υλικά και η μέγιστη διάμετρος των πόρων κυμαίνεται από 3.8-31.5 nm. Οι μικρές τιμές των διαμέτρων οφείλονται στο φαινόμενο τάσης εφελκισμού (tensile strength) και αποδίδονται στην ύπαρξη μικροπόρων.



Σχήμα 3.32. Διαγράμματα I-point των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).



**Σχήμα 3.33.** Κατανομές πόρων με τη μέθοδο BJH των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν ισόθερμες Τύπου IV χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά με βρόγχο υστέρησης τύπου H3, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.34. Η ειδική επιφάνεια του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> βρέθηκε ίση με 13 m<sup>2</sup>/g και η μερική υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας έως 6 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub>. Τδιες τιμές ειδικών επιφανειών υπολογίστηκαν και από διαγράμματα I-point του Σχήματος 3.32. Από τις κατανομές μεγέθους των πόρων του Σχήματος 3.33 υπολογίστηκαν οι μέγιστες διάμετροι των πόρων και κυμαίνεται από 3.8-12.5 nm. Οι μικρές τιμές των διαμέτρων οφείλονται στο φαινόμενο τάσης εφελκυσμού (tensile strength) και αποδίδονται πιθανώς στην ύπαρξη μικροπόρων.



Σχήμα 3.34. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.
Περοβσκίτης	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)		$S_{I-point} (m^2/g)$		$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)		D <sub>p</sub> (nm)	
	Gly	AS	Gly	AS	Gly	AS	Gly	AS
LaFeO <sub>3</sub>	22	13	21	13	-	0.038	-	3.8
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	25	11	32	10	0.068	0.034	31.5	12.5
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	31	9	37	9	0.082	0.027	17.6	3.8
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	34	11	38	10	0.076	0.035	17.4	3.8
SrFeO <sub>3</sub>	53	6	43	6	0.073	0.016	3.8	3.7
LaFeO <sub>3</sub>	22	13	21	13	-	0.038	-	3.8
LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	25	12	25	12	-	0.034	-	3.8
LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	18	9	17	8	-	0.030	-	3.8
LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	17	8	16	8	-	0.028	-	2.7
LaCoO <sub>3</sub>	11	9	10	9	-	0.032	-	17.9

**Πίνακας 3.5.** Ειδικές επιφάνειες, όγκοι και διάμετροι πόρων και μεγέθη σωματιδίων των παρασκευασθέντων περοβσκιτών.

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν ισόθερμες Τύπου ΙΙ χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.35. Αύξηση της υποκατάστασης του σιδήρου από κοβάλτιο οδήγησε σε μείωση των ειδικών επιφανειών από 22 σε 11 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub>. Παρόμοιες ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονται από 21-10 m<sup>2</sup>/g υπολογίστηκαν με τη χρήση των διαγραμμάτων I-point του Σχήματος 3.36.



**Σχήμα 3.35.** Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  των περοβσκιτών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.



Σχήμα 3.36. Διαγράμματα I-point των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν ισόθερμες Τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H3 όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.37. Η αύξηση της υποκατάστασης του Fe από Co δεν επηρέασε σημαντικά το πορώδες των περοβσκιτών αλλά οδήγησε σε μείωση των ειδικών επιφανειών από 13 σε 9 m<sup>2</sup>/g Ίδιες ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν και με τη χρήση των διαγραμμάτων I-point του Σχήματος 3.36. Οι μέγιστες διάμετροι που προέκυψαν από τη μέθοδο BJH του Σχήματος 3.38 κυμαίνεται από 3.8-17.9 nm.



**Σχήμα 3.37.** Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  των περοβσκιτών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.



Σχήμα 3.38. Κατανομές πόρων με τη μέθοδο BJH των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Οι ειδικές επιφάνειες των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης ήταν αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τις ειδικές επιφάνειες των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού. Στη σύνθεση παρουσία γλυκίνης, η υποκατάσταση του Α-κατιόντος της περοβσκιτικής δομής δηλαδή η υποκατάσταση La με Sr οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 22 έως 53 m<sup>2</sup>/g σε αντίθεση με την υποκατάσταση του Β-κατιόντος της περοβσκιτικής δομής δηλαδή η υποκατάσταση Fe με Co που οδήγησε σε μείωση της επιφάνειας στο μισό. Στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού οι ειδικές επιφάνειες των υποκατεστημένων στην Α ή Β-θέση περοβσκιτών δεν παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις και εμφάνισαν μικρή τάση μείωσης της επιφάνειας με τον βαθμό υποκατάστασης. Οι μεταβολές στις ειδικές επιφάνειες συναρτήσει της υποκατάστασης και της μεθόδου παρασκευής των περοβσκιτών



**Σχήμα 3.39.** Μεταβολές των ειδικών επιφανειών συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης και της μεθόδου παρασκευής των περοβσκιτών.

Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης εμφανίζουν μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες από αρκετούς περοβσκίτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα, ο περοβσκίτης LaCoO3 εμφάνισε επιφάνεια ίση με 11 m<sup>2</sup>/g μεγαλύτερη από τα 3 m<sup>2</sup>/g που προέκυψε με την κεραμική μέθοδο [Arai, 1986] αλλά μικρότερη από τα 20.3 m<sup>2</sup>/g που προέκυψαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [Seyfi, 2009]. Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly εμφάνισαν μεγαλύτερες επιφάνειες (11-22  $m^2/g$ ) από τις αντίστοιχες που προέκυψαν με την κιτρική μέθοδο και κυμαίνονταν από 7.5 έως 15.3 m<sup>2</sup>/g [Escalona, 2010]. Ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε με γλυκίνη εμφάνισε επιφάνεια ίση με 22  $m^2/g$  μεγαλύτερη από τα 16.5  $m^2/g$  που προέκυψε με συγκαταβύθιση [Gosavi, 2010] και τα 17.2 m<sup>2</sup>/g από τη θέρμανση των πρόδρομων ενώσεων με χρήση μικροκυμάτων [Tang, 2013]. Η επιφάνεια που προέκυψε ήταν μεγαλύτερη και από τα 8.5  $\rm m^2/g$  που προέκυψαν με την υδροθερμική μέθοδο παρουσία κιτρικού οξέος [Thirumalairajan, 2012], όχι όμως και από τα 90.25  $m^2/g$  χρησιμοποιώντας La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] και PVP [Thirumalairajan, 2014]. Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν με γλυκίνη εμφάνισαν επιφάνειες 22-53 m<sup>2</sup>/g αρκετά μεγαλύτερες από τα 32.3 m<sup>2</sup>/g του περοβσκίτη  $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$  που παρασκευάστηκε με την κιτρική

μέθοδο [Toro, 2013] και των περοβσκίτων LaFeO<sub>3</sub> και La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> με επιφάνειες 28 και 31 m<sup>2</sup>/g με τη χρήση μικρογαλακτωμάτων [Giannakas, 2006]. Μεγαλύτερες επιφάνειες αναφέρονται στη βιβλιογραφία για περοβσκίτες που έχουν παρασκευαστεί με πιο σύνθετες μεθόδους όπως η υποστήριξη τους σε μεσοπορώδη πυριτικά υλικά και η μέθοδος της άλεση με χρήση της οποίας αναφέρονται επιφάνειες έως και 100 m<sup>2</sup>/g [Kalianguine, 2001].

Γενικά, η μέθοδος της καύσης θεωρείται αρκετά αποδοτική λόγω των υψηλών επιφανειών που προκύπτουν σε σχέση με την απλότητα της. Με τη μέθοδο αυτή σε συνθήκες molesGly/ $\Sigma$ moles metals=1.0 και θερμοκρασία ανάφλεξης 250°C προέκυψε επιφάνεια 22 m<sup>2</sup>/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> πολύ μεγαλύτερη από τα 6.9 έως 13.6  $m^2/g$  των περοβσκιτών ίδιας δομής που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές αναλογίες molesGly/ $\Sigma$ moles metals που κυμαίνονταν από 0.75 έως 2.5 ή με την ανάφλεξη της γλυκίνης σε μικρότερες (100°C) ή μεγαλύτερες (450°C) θερμοκρασίες και molesGly/Σmoles metals=2.00 οπότε προέκυψαν επιφάνειες ίσες με 15.6 και 16.4  $m^2/g$  [Kondakindi, 2012]. Η επιφάνεια του περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> της παρούσας διατριβής ήταν μεγαλύτερη και από τα 9.3 m<sup>2</sup>/g που προέκυψαν σε αναλογία molesGly/Σmoles metals=2.00 και θερμοκρασία ανάφλεξης  $200^{\circ}$ C [Gosavi, 2010]. Μεγαλύτερη θερμοκρασία ανάφλεξης ίση με 700°C δεν οδήγησε σε αύξηση της επιφάνειας καθώς οι περοβσκίτες LaFeO3 και LaCoO3 εμφάνισαν επιφάνειες ίσες με 7.6 και 8.9  $m^2/g$  [Wang, 2006]. Σε μικρότερες επιφάνειες οδήγησε η χρήση διαφορετικών καύσιμων υλών όπως η χρήση ουρίας που οδήγησε σε ειδικές επιφάνειες ίσες με 12.5 και 7.7 m<sup>2</sup>/g για τους περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> [Russo, 2007] και η χρήση σορβιτόλης σε επιφάνειες 11.3 και 4 m<sup>2</sup>/g [Ziaei-Azad, 2011]. Μεγαλύτερη επιφάνεια ίση με 84.5 m<sup>2</sup>/g προέκυψε για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub>  $\mu\epsilon$  τη χρήση του ιονικού υγρού (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·HCl [Li, 2011].

#### 3.3.6. Κοκκομετρική Ανάλυση (DLS)

### Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν τις αθροιστικές και διαφορικές κατανομές του Σχήματος 3.40. Από τις κατανομές αυτές προέκυψαν η επικρατέστερη και η μεσαία διάμετρος των σωματιδίων των περοβσκιτών οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Η επικρατέστερη διάμετρος των σωματιδίων βρέθηκε για όλους τους περοβσκίτες  $\approx$  355 nm και η μεσαία διάμετρος κυμαινόταν από 351 έως 480 nm. Ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> και οι υποκατεστημένοι με x=0.25-0.50 εμφάνισαν ίδια επικρατέστερη διάμετρο ίση με 355 nm και ο πλήρως υποκατεστημένος περοβσκίτης SrFeO<sub>3</sub> μεγαλύτερη ίση με 480 nm. Εξαίρεση από την τάση αυτή παρατηρήθηκε για τον περοβσκίτη La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub> ο όποιος εμφάνισε επικρατέστερη διάμετρο ίση με d<sub>modal</sub>= 1412 nm και μεσαία διάμετρο ίση με d<sub>median</sub>= 1871 nm. Οι πολύ μεγαλύτερες διάμετροι στον περοβσκίτη αυτόν πιθανώς να οφείλεται σε σφάλμα κατά την ανάλυση και πιο συγκεκριμένα στην περιορισμένη δυνατότητα αποσυσσωμάτωσης του περοβσκίτη στο νερό.

Οι αντίστοιχες αθροιστικές και διαφορικές κατανομές των περοβσκιτών La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού παρουσιάζονται στην δεξιά πλευρά του Σχήματος 3.40. Από τις κατανομές αυτές προέκυψαν η επικρατέστερη και η μεσαία διάμετρος των σωματιδίων των περοβσκιτών οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Η επικρατέστερη διάμετρος των σωματιδίων κυμαινόταν από 224-447 nm και η μεσαία διάμετρος από 288 έως 485 nm. Παρατηρήθηκε ότι η μερική υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο με x=0.25-0.75 οδήγησε σε αύξηση της διαμέτρου από 224 nm σε 282 nm ενώ η πλήρης υποκατάσταση οδήγησε σε επικρατέστερη διάμετρο ίση με 447 nm.



Σχήμα 3.40. Αθροιστικές και διαφορικές κατανομές των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

	Gly		AS			
Περοβσκίτης	Επικρατέστερη Μεσαία		Επικρατέστερη	Μεσαία		
	d <sub>modal</sub> (nm)	d <sub>median</sub> (nm)	d <sub>modal</sub> (nm)	d <sub>median</sub> (nm)		
LaFeO <sub>3</sub>	355	382	224	288		
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	355	396	282	346		
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	355	480	282	373		
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	1412	1871	282	306		
SrFeO <sub>3</sub>	282	351	447	485		
LaFeO <sub>3</sub>	355	382	224	288		
LaFe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	282	309	282	322		
LaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	282	309	282	309		
LaFe <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	282	316	282	306		
LaCoO <sub>3</sub>	282	325	282	366		

**Πίνακας 3.6.** Επικρατέστερες και μεσαίες διάμετροι σωματιδίων των παρασκευασθέντων περοβσκιτών.

## Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν τις αθροιστικές και διαφορικές κατανομές του Σχήματος 3.41. Η επικρατέστερη διάμετρος των σωματιδίων βρέθηκε ίση με 355 nm για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> και ίδια και ίση με 282 nm για όλους τους υποκατεστημένους περοβσκίτες. Προέκυψαν όμως διαφορετικές μεσαίες διάμετροι που κυμαίνονταν σε εύρος 382-309 nm.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και των οποίων οι αθροιστικές και διαφορικές κατανομές παρουσιάζονται στην δεξιά πλευρά του Σχήματος 3.41. Και με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης παρατηρήθηκαν ίδιες επικρατέστερες διάμετροι με τη σύνθεση παρουσία γλυκίνης ίσες με 282 nm. Οι αντίστοιχες μεσαίες διάμετροι κυμαίνονταν από 288-322 nm.

Γενικά δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική διαφοροποίηση των διαμέτρων με τις μεθόδους σύνθεσης και με τον βαθμό υποκατάστασης καθώς όλοι οι περοβσκίτες εμφανίζουν διαμέτρους (επικρατέστερες και μεσαίες) που κυμαίνονται στο ίδιο εύρος.



Σχήμα 3.41. Αθροιστικές και διαφορικές κατανομές των περοβσκιτών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

#### 3.3.7. Αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση Οξυγόνου

## Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν στα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφησης-εκρόφησης οξυγόνου αντιστρεπτή παραλαβή οξυγόνου. Το φαινόμενο αυτό ήταν επαναλήψιμο και στους τρείς διαδοχικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκε η ανάλυση. Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.42. Το οξυγόνο που εκροφάται αντιστοιχεί στο α-O<sub>2</sub> από την επιφάνεια του περοβσκίτη, που όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία εκροφούται στο τελευταίο στάδιο της μέτρησης, βρέθηκε ότι αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδήγησε σε αύξηση του εκροφούμενου οξυγόνου από 0.114 mmol/g για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub> σε 1.029 mmol/g για τον περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub>. Τα ποσά του οξυγόνου που εκροφούνται στο εκροφούνται στο μεροβσκίτας παρατήθενται στο Πίνακα 3.7. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε περοβσκίτες παρόμοιας δομής που εμφάνισαν μικρότερα ποσά εκροφούμενου οξυγόνου που κυμαίνονταν από 0-0.63 mmol/g [Leontiou, 2003].



**Σχήμα 3.42.** Θερμοπρογραμματιζόμενη προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.

Περοβσκίτης	mmoles O <sub>2</sub> /g			
	Gly			
LaFeO <sub>3</sub>	0.114			
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$	0.419			
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	0.550			
$La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$	0.850			
SrFeO <sub>3</sub>	1.029			

**Πίνακας 3.7.** Τιμές mmoles/g οξυγόνου για τα υλικά που εμφάνισαν αντιστρεπτά προσλαμβανόμενο οξυγόνο.

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού δεν εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.43. Η έλλειψη της ιδιότητας αυτής πιθανώς να οφείλεται στον ατελή σχηματισμό της περοβσκιτικής δομής και στην ύπαρξη των φάσεων του ανθρακικού στροντίου και του οξειδίου του σιδήρου. Δηλαδή η διατήρηση του σιδήρου στο Fe<sup>3+</sup> σθένος και όχι η μεταβολή του στο Fe<sup>4+</sup> δεν οδήγησε στην δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου. Μόνο ο αρχικός περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> εμφάνισε αντιστρεπτή παραλαβή οξυγόνου με το εκροφούμενο οξυγόνο να υπολογίζεται ίσο με 0.119 mmol/g.



Σχήμα 3.43. Θερμοπρογραμματιζόμενη προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly δεν εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφησηεκρόφηση οξυγόνου ή εμφάνισαν περιορισμένα την ιδιότητα αυτή και ήταν αδύνατον να μετρηθεί με την υπάρχουσα διάταξη όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.44. Ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.45.



**Σχήμα 3.44.** Θερμοπρογραμματιζόμενη προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης.



Σχήμα 3.45. Θερμοπρογραμματιζόμενη προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

#### 3.3.8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

## Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν ακανόνιστου σχήματος δομή με πολλές εσωτερικές κοιλότητες, χαρακτηριστική των υλικών που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της ανάφλεξης παρουσία γλυκίνης. Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων των περοβσκιτών παραμένουν αμετάβλητα σε όλο το εύρος υποκατάστασης του λανθανίου από στρόντιο. Οι μικροφωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατίθενται στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.46.

Οι αντίστοιχες μικροφωτογραφίες των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού παρατίθενται στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.46. Οι περοβσκίτες LaFeO<sub>3</sub>-AS και La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-AS εμφανίζουν τη σπογγώδη μορφολογία που εμφάνισαν και οι αντίστοιχοι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης. Μεγαλύτερες όμως υποκαταστάσεις με x=0.50-1.00 οδηγούν σε αλλαγή της μορφολογίας αυτής σε πιο συμπαγείς δομές. Επιπλέον, λόγω συνύπαρξης της περοβσκιτικής φάσης με τις φάσεις του ανθρακικού στροντίου, του οξειδίου του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των περοβσκιτών των ομόλογων σειρών παρατηρήθηκαν και άλλες μορφολογίες όπως σφαίρες και πλάκες και παρατηρούνται στο Σχήμα 3.47.

## Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν την σπογγώδη και ακανόνιστου σχήματος που παρατηρήθηκε και στους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης. Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων των περοβσκιτών και πάλι δεν βρέθηκαν να επηρεάζονται από την υποκατάσταση του σιδήρου με κοβάλτιο στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής. Οι μικροφωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατίθενται στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.48.

Οι αντίστοιχες μικροφωτογραφίες των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού παρατίθενται στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.48 εμφανίζοντας και αυτοί την ίδια μορφολογία, η οποία για x=0.50-1.00 εμφανίζεται ελαφρά πιο συμπαγής.



Σχήμα 3.46. Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).



Σχήμα 3.47. Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS με x=0.50-1.00 που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Τα μεγέθη των σωματιδίων όπως παρατηρούνται από τις φωτογραφίες SEM είναι τάξη μεγέθους μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα που προσδιορίστηκαν με την τεχνική DLS. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί είτε στο γεγονός ότι τα παρατηρούμενα στο SEM σωματίδια των υλικών αποσυσσωματώνονται σε μικρότερα κατά τη διάρκεια της κατεργασίας τους με υπερήχους πριν την DLS μέτρηση είτε σε σφάλματα της χρησιμοποιήσας DLS τεχνική στη μέτρηση του μεγέθους μη σφαιρικών πορωδών σωματιδίων.



Σχήμα 3.48. Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

#### 3.4. Καταλυτική δραστικότητα

Η δραστικότητα των περοβσκιτικών υλικών που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε στην καταλυτική αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σύμφωνα με τις συνθήκες της παραγράφου 2.4. Τα θερμοκρασιακά προφίλ της δραστικότητας των καταλυτών παρατίθενται στο Σχήμα 3.49, ως βαθμός μετατροπής του NO (x<sub>NO</sub>) και του CO (x<sub>CO</sub>) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όλοι οι καταλύτες ήταν δραστικοί σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C και η μετατροπή των δύο μονοξείδιων αυξανόταν παράλληλα με αύξηση της θερμοκρασίας. Γενικά, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.



Σχήμα 3.49. Θερμοκρασιακά προφίλ της καταλυτικής δραστικότητας των περοβσκιτών  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  (αριστερά) και  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  (δεξιά) που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού, σε  $GHSV=48000h^{-1}$ .

### Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν δραστικότητα σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C. Πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο περοβσκίτης La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και λιγότερο δραστικός ο περοβσκίτης SrFeO<sub>3</sub>-Gly, όπως παρατηρείται και στα θερμοκρασιακά προφίλ του Σχήματος 3.50.



Σχήμα 3.50. Θερμοκρασιακά προφίλ των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).

Υπολογίζοντας τη θερμοκρασία  $T_{50\%}$ , δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται το 50% της αναγωγής του NO από το CO είτε προς N<sub>2</sub>O είτε προς N<sub>2</sub>, παρατηρήθηκε ότι οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> εμφανίζουν θερμοκρασίες  $T_{50\%}$ που κυμαίνονται από 228-342°C με τη μικρότερη θερμοκρασία ίση με 228°C να εμφανίζεται στον πιο δραστικό καταλύτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> και τη μεγαλύτερη ίση με 342°C στον λιγότερο δραστικό SrFeO<sub>3</sub>. Η μεταβολή της θερμοκρασίας  $T_{50\%}$ συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.51 και παρατηρείται μια κωδωνοειδής μορφή μεταβολής της δραστικότητας με μέγιστο τον πιο δραστικό καταλύτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>.



Σχήμα 3.51. Μεταβολή της θερμοκρασίας  $T_{50\%}$  για τους περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly και  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες προϊόν της αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου είναι το πρωτοξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) λαμβάνοντας χώρα η *Πορεία Ι*, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες προϊόν της αντίδρασης είναι το N<sub>2</sub> σύμφωνα με την *Πορεία ΙΙ*:

$$\begin{split} 2\text{NO} + \text{CO} &\rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2 \text{ kal } \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{ O}_2 \quad \textit{Popeia I} \quad x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}} = 2.0 \\ 2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 \quad \textit{Popeia II} \quad x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}} = 1.0 \end{split}$$

Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζεται η μεταβολή του λόγου του βαθμού μετατροπής του NO προς το βαθμό μετατροπής του CO ( $x_{NO}/x_{CO}$ ) συναρτήσει των θερμοκρασιών που πραγματοποιείται η αντίδραση και παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των ~250°C ο λόγος  $x_{NO}/x_{CO}=2.0$  αποδεικνύοντας ότι η αντίδραση διεξάγεται μέσω της Πορείας I και στη συνέχεια μειώνεται και τείνει να ισούται με  $x_{NO}/x_{CO}=1.0$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των ~350°C. Στην περιοχή των ενδιάμεσων θερμοκρασιών οι δύο πορείες που αναφέρονται παραπάνω, συνυπάρχουν. Σημειώνεται ότι στον πιο δραστικό καταλύτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> η μετάβαση από την Πορεία I στην Πορεία II πραγματοποιείται σε μικρότερο εύρος θερμοκρασιών.

Επιπλέον, στο Σχήμα 3.53 παρουσιάζεται η παραγωγή του  $N_2O$  συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και παρατηρείται ότι η μέγιστη παραγωγή του  $N_2O$  μετρήθηκε στην περιοχή 225-300°C, με τον πιο δραστικό περοβσκίτη να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό  $N_2O$  ίσο με 17% και σε χαμηλότερη θερμοκρασία ίση με 241°C.



Σχήμα 3.52. Μεταβολή του λόγου  $x_{NO}/x_{CO}$  για τους περοβοκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS.



Σχήμα 3.53. Παραγωγή N<sub>2</sub>O για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS.

Οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν δραστικότητα σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C (Σχήμα 3.49 και 3.50). Δεν παρατηρήθηκε ομαλή μεταβολή της δραστικότητας με το δραστικότερος βαθμό υποκατάστασης και εμφανίζεται 0 περοβσκίτης  $La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_3$ -AS και λιγότερο δραστικός ο περοβσκίτης  $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ -AS. Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού είναι λιγότερο δραστικοί από τους περοβσκίτες ίδιας δομής που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης όπως παρατηρείται και στο ραβδόγραμμα της θερμοκρασίας T<sub>50%</sub> του Σχήματος 3.51. Ο πιο δραστικός περοβσκίτης La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub>-AS εμφάνισε θερμοκρασία  $T_{50\%}$  = 285°C και ο λιγότερο δραστικός  $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ -AS, θερμοκρασία  $T_{50\%}$  ίση με 376°C.

Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής του NO από το CO παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.52. Η Πορεία Ι, δηλαδή η πορεία που οδηγεί σε N<sub>2</sub>O, πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών 100-300°C και στη συνέχεια ο λόγος μειώνεται σε  $x_{NO}/x_{CO}=1.0$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των ~380°C. Στην περιοχή των ενδιάμεσων θερμοκρασιών οι δύο πορείες που αναφέρονται παραπάνω, συνυπάρχουν. Επιπλέον, στο Σχήμα 3.53 παρατηρείται ότι η μέγιστη παραγωγή του N<sub>2</sub>O μετρήθηκε στην περιοχή 275-325°C, με τον πιο δραστικό περοβσκίτη La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub>-AS να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό N<sub>2</sub>O ίσο με 12% και σε θερμοκρασία ίση με 280°C.

## Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν δραστικότητα σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C. Πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο περοβσκίτης LaFe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>-Gly και λιγότερο δραστικός ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub>-Gly, όπως παρατηρείται και στα θερμοκρασιακά προφίλ του Σχήματος 3.54. Γενικά φαίνεται ότι η υποκατάσταση Fe από Co οδηγεί σε αύξηση της δραστικότητας. Οι θερμοκρασίες T<sub>50%</sub> των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly κυμαίνονται από 193 έως 258°C με τη μικρότερη θερμοκρασία ίση με 193°C να εμφανίζεται στον πιο δραστικό καταλύτη LaFe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>-Gly και τη μεγαλύτερη ίση με 258°C στον λιγότερο δραστικό LaFeO<sub>3</sub>-Gly. Η μεταβολή της θερμοκρασίας T<sub>50%</sub> συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.55.



Σχήμα 3.54. Θερμοκρασιακά προφίλ των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης (αριστερά) και ανιονικού επιφανειοδραστικού (δεξιά).



**Σχήμα 3.55.** Μεταβολή της θερμοκρασίας  $T_{50\%}$  για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός N<sub>2</sub>O ως αποτέλεσμα της αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου λαμβάνοντας χώρα η Πορεία I από τους 100-200°C με το λόγο  $x_{NO}/x_{CO}$  να ισούται με 2.0 και στη συνέχεια να μειώνεται σε  $x_{NO}/x_{CO}=1.0$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.56. Η μέγιστη παραγωγή N<sub>2</sub>O ίση με 25% παρατηρήθηκε στον περοβσκίτη LaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-Gly στους 260°C. Γενικά, στους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης η παραγωγή του N<sub>2</sub>O (Πορεία I) ξεκίνησε στους ~100°C και ολοκληρώθηκε στους ~400°C, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.57.



Σχήμα 3.56. Μεταβολή του λόγου  $x_{NO}/x_{CO}$  για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν δραστικότητα σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C. Πιο δραστικός καταλύτης βρέθηκε ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub>-AS και λιγότερο δραστικός ο περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub>-AS, όπως παρατηρείται και στα θερμοκρασιακά προφίλ της

δεξιάς πλευράς του Σχήματος 3.54. Οι θερμοκρασίες  $T_{50\%}$  των περοβσκιτών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS κυμαίνονται σε εύρος θερμοκρασιών από 315 έως 395°C και ήταν πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες των περοβσκιτών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης. Η μικρότερη θερμοκρασία ίση με 315°C εμφανίζεται στον πιο δραστικό καταλύτη LaFeO<sub>3</sub>και η μεγαλύτερη ίση με 395°C στον λιγότερο δραστικό LaCoO<sub>3</sub>. Η μεταβολή της θερμοκρασίας  $T_{50\%}$ συναρτήσει του βαθμού υποκατάστασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.55 και δείχνει ότι η σταδιακή υποκατάσταση του σιδήρου από κοβάλτιο συνεπάγεται και αντίστοιχη μείωση της δραστικότητας.



**Σχήμα 3.57.** Παραγωγή N<sub>2</sub>O για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού.

Η παραγωγή μόνο N<sub>2</sub>O (Πορεία Ι) παρατηρήθηκε για θερμοκρασίες 100-260°C, με το λόγο  $x_{NO}/x_{CO}$  να ισούται με 2.0 και στη συνέχεια μειώνεται σε  $x_{NO}/x_{CO}$ =1.0 σε υψηλότερες θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.56. Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν παρόμοια ποσοστά N<sub>2</sub>O, με την οριακά μέγιστη παραγωγή ίση με 12% να παρατηρείται στον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub>-AS στους 300°C. Γενικά, η παραγωγή του N<sub>2</sub>O παρατηρήθηκε εως τους 600°C για το λιγότερο δραστικό περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub>, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 3.57.

Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης ήταν πιο δραστικοί από τους αντίστοιχους που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και για τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub>-Gly παρατηρήθηκε μετατροπή του NO ίση με 91% στους 400°C. Ο περοβσκίτης αυτός εμφάνισε μεγαλύτερη δραστικότητα από τους περοβσκίτες ίδια δομής που παρασκευάστηκαν με την κεραμική μέθοδο [Belessi, 1999], το ανάστροφο μικρογαλάκτωμα [Giannakas, 2006] και την κιτρική μέθοδο [Izadkhah, 2017-Lima, 2009]. Η δραστικότητα του ήταν ίδια με των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του συνεχούς μικρογαλακτώματος [Giannakas, 2006], της συγκαταβύθισης [Shen, 1998] και μικρότερη από τον περοβσκίτη που παρασκευάστηκε με εμποτισμός σε άνθρακα (nanocasting) [Lima, 2009]. Αντίστοιχα, ο περοβσκίτης LaCoO<sub>3</sub> εμφάνισε μετατροπή ίση με 77% στους 400°C, μεγαλύτερη από τους περοβσκίτες ίδιας δομής που παρασκευάστηκε μέσω της συγκαταβύθισης [Shen, 1998] και της κιτρικής μεθόδου [Izadkhah, 2017]. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, παρατίθεται στον Πίνακα 3.8.

Περοβσκίτης	Μέθοδος Σύνθεσης	T <sub>reaction</sub> (°C)	WHSV	X <sub>NO</sub>	Βιβλιογραφία	
LaFeO <sub>3</sub>	Gly	400		91%		
LaCoO <sub>3</sub>	Gly	400	$48000 (m1/c) h^{-1}$	77%	Παρούσα	
LaFeO <sub>3</sub>	AS	400	48000 (ml/g) n	70%	Διατριβή	
LaCoO <sub>3</sub>	AS	400		53%		
LaFeO <sub>3</sub>	Κεραμική	400	21600 (ml/g) h <sup>-1</sup>	31%	Belessi, 1999	
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	Κεραμική	400	30000 (ml/g) h <sup>-1</sup>	60-30%	Leontiou, 2003	
LaFeO <sub>3</sub>	Αν. Μικρογαλ.	400	$20000 (m1/a) h^{-1}$	82%	Cionnalzas 2006	
LaFeO <sub>3</sub>	Συν. Μικρογαλ.	400	50000 (mi/g) n	92%	Grannakas, 2006	
LaFeO <sub>3</sub>	Κιτρική	400	15000 h <sup>-1</sup>	40%	Lima 2000	
LaFeO <sub>3</sub>	Nanocasting	400	15000 n	100%	Lima, 2009	
LaFeO <sub>3</sub>	Κιτρική	400	12000 h <sup>-1</sup>	78%	Inadhah 2017	
LaCoO <sub>3</sub>	Κιτρική	400	12000 h	70%	izauknan, 2017	
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	Συγκαταβύθιση	400	$24000 (ml/g) h^{-1}$	90-0%	Shen, 1998	
LaCoO <sub>3</sub>	Συγκαταβύθιση	400	24000 (nn/g) n	25%		

**Πίνακας 3.8.** Σύγκριση της καταλυτικής δραστικότητες με αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.

#### 3.5. Συσχέτιση ιδιοτήτων των περοβσκιτών και της καταλυτικής δραστικότητας

Συνοψίζοντας τις ιδιότητες των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη την περοβσκιτική δομή σε όλο το εύρος υποκατάστασης La με Sr, μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες 22-53 m<sup>2</sup>/g και αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου. Αντίθετα, οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν, κατά τη σταδιακή υποκατάσταση La με Sr εκτός της κλασσικής περοβσκιτικής δομής, τις φάσεις του SrCO<sub>3</sub>, του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και φάσεις που ανήκουν σε ομόλογες σειρές των περοβσκιτών, μικρότερες ειδικές επιφάνειες 13-6 m<sup>2</sup>/g και δεν εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου. Αντίστοιχα, οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου. Αντίστοιχα, οι περοβσκιτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου. Αντίστοιχα, οι περοβσκιτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν την αντιστρεπτή προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου. Αντίστοιχα, οι περοβσκιτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν καλά κρυσταλλωμένη την περοβσκιτική δομή σε όλο το εύρος υποκατάστασης Fe με Co και ειδικές επιφάνειες 22-11 και 13-9 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα.

### Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

Στους περοβσκίτες  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης, η αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδήγησε σε σταδιακή μείωση της δραστικότητας όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.58.



Σχήμα 3.58. Μεταβολή της δραστικότητας των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.

Σημαντικός και καθοριστικός παράγοντας για την καταλυτική δραστικότητα φαίνεται να είναι η ιδιότητα των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly να προσλαμβάνουν αντιστρεπτά οξυγόνο. Η αύξηση της υποκατάστασης του λανθανίου από στρόντιο οδηγεί σε αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου. Όσο μεγαλύτερη η τιμή για το αντιστρεπτά προσλαμβανόμενο οξυγόνο, τόσο ευκολότερη η εκρόφηση οξυγόνου και ευκολότερη η σταθεροποίηση του επιφανειακά προσροφημένου οξυγόνου. Παράλληλα, αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδηγεί σε μείωση της δραστικότητας, εκφρασμένη ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.59.



**Σχήμα 3.59.** Επίδραση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου στη δραστικότητα ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly.

Σύμφωνα με το μηχανισμό αναγωγής του ΝΟ από το CO [Voorhoeve, 1977], αρχικά πραγματοποιείται προσρόφηση του ΝΟ στην επιφάνεια και διάσπαση του σε N<sub>ads</sub> και στη συνέχεια προσρόφηση και αντίδραση του CO:

$$\begin{split} & \text{NO}_{\text{gas}} \rightarrow \text{NO}_{\text{ads}} \\ & \text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \\ & \text{CO}_{\text{gas}} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} \\ & \text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ ads} \\ & 2\text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 \\ & \text{NO}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 \text{O}_{\text{ads}} \\ & \text{N}_2 \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_{\text{ads}} \\ & 2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 \end{split}$$

Γενικότερα, σε περοβσκίτες LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> και LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> η δραστικότητα στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO ευνοείται από την ύπαρξη κενοτήτων οξυγόνου [Zhang, 2006]. Για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάσθηκαν παρουσία γλυκίνης, παρατηρήθηκε ότι η δραστικότητα στην αναγωγή του NO από το CO, μειώνεται με την αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου (Σχήμα 3.59). Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισαν και οι περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Fe<sup>3+/</sup>Fe<sup>4+</sup>)O<sub>3±δ</sub>, [Leontiou, 2003]

Η επίδραση των κενοτήτων οξυγόνου φαίνεται να επηρεάζει τη μετατροπή του  $N_2O$ , που αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της αναγωγής του NO, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.60, αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδηγεί σε αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου και παράλληλα σε μετάβαση της θερμοκρασίας T για  $x_{NO}/x_{CO}=1.5$  σε μεγαλύτερες τιμές. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία στην οποία η αντίδραση μεταβαίνει από την Πορεία I στην Πορεία II δηλαδή από την μετατροπή του NO σε  $N_2O$  και στη συνέχεια σε  $N_2$  στην απευθείας μετατροπή του NO σε  $N_2O$ .



**Σχήμα 3.60.** Επίδραση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου στη θερμοκρασία T  $x_{NO}/x_{CO}=1.5$  για τους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly.

Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από τον έλεγχο της καταλυτικής δραστικότητας των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly στην καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O σύμφωνα με την αντίδραση:

$$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Η αντίδραση έλαβε χώρα σε συνθήκες σε συνθήκες 10%N<sub>2</sub>O/He, με 200 mg καταλύτη, συνολική ροή 60 cc/min, ταχύτητα χώρου WSHV= 18000 h<sup>-1</sup> σε αυλωτό αντιδραστήρα PFR εργαστηριακής κλίμακας. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός της επιφάνειας στους 400°C υπό ροή He για 30 min και στη συνέχεια διοχετεύθηκε N<sub>2</sub>O. Στην ανάλυση χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος GC-15A Shimadzu με ανιχνευτή TCD, στήλη διαχωρισμού Porapak Q στη θερμοκρασία των 80°C και ηλεκτρονικός υπολογιστής για την συλλογή των δεδομένων.

Στο Σχήμα 3.61 απεικονίζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ των καταλυτών. Οι περοβσκίτες ήταν δραστικοί σε εύρος θερμοκρασιών 300-600°C και πιο δραστικός καταλύτης φαίνεται να είναι ο περοβσκίτης  $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ -Gly, εμφανίζοντας και τη χαμηλότερη θερμοκρασία T<sub>50</sub>.



**Σχήμα.3.61.** Θερμοκρασιακά προφίλ των περοβσκιτών  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O.

Ο γενικός μηχανισμός διάσπασης του N<sub>2</sub>O που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι [Winter, 1974-Kapteijn, 1996]:

$$2N_{2}O_{(g)} + 2S \leftrightarrow 2N_{2}O_{(ads)} + S^{*} \qquad (1)$$

$$2N_{2}O^{-}_{(ads)} \rightarrow 2N_{2(g)} + 2O^{-}_{(ads)} \qquad (2)$$

$$2O^{-}_{(ads)} + 2S^{+} \leftrightarrow O_{2(g)} + 2S \qquad (3)$$

$$\dot{\eta} O^{-}_{(ads)} + N_{2}O_{(ads)} \rightarrow N_{2(g)} + O_{2(g)} + S \qquad (4)$$

$$2N_{2(ads)} \leftrightarrow 2N_{2(g)} \qquad (5)$$

Η αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδηγεί σε αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου και σε μείωση της δραστικότητας των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly στην καταλυτική μετατροπή του N<sub>2</sub>O στους 500°C όπως παρατηρείται στα Σχήματα 3.62A και B. Η μείωση της δραστικότητας μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον παραπάνω μηχανισμό: Αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου, ευνοεί την εκρόφηση του προσροφημένου οξυγόνου  $O^{-}_{(ads)}$  δηλαδή την αντίδραση (3) περιορίζοντας τη συμμετοχή της αντίδρασης (4) στη συνολική διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Επομένως, ο ρυθμός της αντίδρασης (4) μειώνεται

λόγω μειωμένης διαθεσιμότητας σε  $O^-_{(ads)}$  δηλαδή πρέπει το αργό και καθοριστικό στάδιο της διεργασίας να είναι η αντίδραση (1) ή (2).



**Σχήμα 3.62.** Επίδραση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου στη δραστικότητα των περοβσκιτών  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ -Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O εκφρασμένη ως (A) βαθμός μετατροπής ανά γραμμάριο και (B) βαθμός μετατροπής ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας.

Με σκοπό την επιβεβαίωση της παραπάνω υπόθεσης πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα: Κατά το πρώτο πείραμα, προστέθηκε στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα 5%O<sub>2</sub> και κατά το δεύτερο στον πιο δραστικό καταλύτη προστέθηκε κάλιο ώστε να ενισχυθεί η ηλεκτροθετικότητα της επιφάνειας.

Στα πειράματα που προστέθηκε οξυγόνο, οι συνθήκες τις αντίδρασης διατηρήθηκαν σε 10% N<sub>2</sub>O-5%O<sub>2</sub>/He, 200 mg καταλύτη, συνολική ροή 60 cc/min με ταχύτητα χώρου WSHV= 18000 h<sup>-1</sup> σε αυλωτό αντιδραστήρα PFR. Πιο δραστικοί καταλύτες ήταν οι περοβσκίτες La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>0.50</sub>Sr<sub>0.50</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly ενώ τη μικρότερη δραστικότητα εμφάνισε ο περοβσκίτης SrFeO<sub>3</sub>-Gly. Συγκρίνοντας τη δραστικότητα των περοβσκιτών παρουσία και απουσία O<sub>2</sub> στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, παρατηρήθηκε ότι η δραστικότητα αυξάνεται παρουσία οξυγόνου, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.63.



Σχήμα 3.63. Θερμοκρασιακά προφίλ των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O παρουσία και απουσία O<sub>2</sub>.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσθήκη οξυγόνου στην τροφοδοσία για καταλύτη LaFeO<sub>3</sub> οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστικότητας [Russo, 2007] και η  $T_{50}$  από τους 645°C όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία οξυγόνου αυξήθηκε στους 648°C όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε παρουσία 5%O<sub>2</sub>. Η μικρή μείωση της δραστικότητας αποδόθηκε στον παρόμοιο ρυθμό των αντιδράσεων (1) και (4) υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη του οξυγόνου έχει μικρή επίδραση [Russo, 2007]. Στους περοβσκίτες της παρούσας διατριβής που εμφανίζουν την ιδιότητα του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της δραστικότητας παρουσία οξυγόνου στους περοβσκίτες με βαθμό υποκατάστασης x≤0.75 ενώ για τον περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub> με τη μεγαλύτερη τιμή στο αντιστρεπτά προσλαμβανόμενο οξυγόνο δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή. Η παρουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία, συνεπάγεται αύξηση του O<sup>-</sup> (ads) και αύξηση της συμμετοχής της ταχύτερης αντίδρασης (4) στην συνολική διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Επιβεβαιώνεται δηλαδή ότι το αργό και καθοριστικό στάδιο της διεργασίας θα είναι οι αντιδράσεις (1) ή (2), δηλαδή  $k_4 > k_1$  ή  $k_2$ . Στον περοβσκίτη SrFeO<sub>3</sub> όπου δεν παρατηρήθηκε διαφορά στη δραστικότητα με την προσθήκη οξυγόνου στην τροφοδοσία, θα πρέπει  $k_4 \approx k_1$  ή  $k_2$ . Δηλαδή, πρέπει η αντίδραση (4) να επιταχύνεται γιατί ευνοείται από την παρουσία του Ο (ads) ενώ παράλληλα να μειώνεται κατά ίδιο ποσοστό η συμμετοχή της αντίδρασης (2) λόγω αύξησης της κάλυψης της επιφάνειας με O<sup>-</sup> (ads), επιβραδύνοντας τη διάσπαση του  $N_2O^-$  (ads) ή η ποσότητα του οξυγόνου στην τροφοδοσία δεν είναι αρκετή για τη σταθεροποίηση του προσροφημένου οξυγόνου.

Κατά το δεύτερο πείραμα, προστέθηκαν δύο ποσοστά καλίου στον πιο δραστικό (ανά γραμμάριο) περοβσκίτη, δηλαδή τον La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly. Με την προσθήκη καλίου αυξάνεται η ηλεκτροθετικότητα της επιφάνειας. Η προσθήκη του καλίου πραγματοποιήθηκε στον ήδη πυρωμένο στους 600°C περοβσκίτη, με τη μέθοδο του εμποτισμού, σύμφωνα με την εξής πορεία: Σε 350 mg περοβσκίτη προστέθηκαν 2 ml διαλύματος KNO<sub>3</sub>, ώστε στο τελικό υλικό η περιεκτικότητα σε κάλιο να είναι 0.1 και 0.5%. Ακολούθησαν υπέρηχοι για 15 min, ξήρανση στους 90°C και τέλος πύρωση στους 600°C/6h. Ως προς τις ιδιότητες των εμποτισμένων με κάλιο περοβσκιτών συνοπτικά αναφέρεται ότι: Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 3.64 παρατηρήθηκε ότι η περοβσκιτική δομή διατηρείται και το μέγεθος των κρυσταλλιτών παρουσίασε μικρή αύξηση από 17 nm (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>) στα 19 και 20 nm. Στην προσρόφηση-εκρόφηση N<sub>2</sub>, οι περοβσκίτες εξακολούθησαν να εμφανίζουν ισόθερμες τύπου IV όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.65 και οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν 24 m<sup>2</sup>/g για τους εμποτισμένους περοβσκίτες. Μικρή μείωση παρατηρήθηκε στο αντιστρεπτά προσλαμβανόμενο οξυγόνο όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 3.66, με τους περοβσκίτες 0.1% K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> και 0.5% K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> να εμφανίζουν 0.313 και 0.325 mmol O<sub>2</sub>/g έναντι 0.419 mmol O<sub>2</sub>/g του αρχικού περοβσκίτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>.



Σχήμα 3.64. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτών x%K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 3.65.** Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  των περοβσκιτών x%K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>.



Σχήμα 3.66. Θερμοπρογραμματιζόμενη προσρόφηση-εκρόφηση οξυγόνου των περοβσκιτών x% $K/La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ .

Στη καταλυτική διάσπαση του πρωτοξειδίου του αζώτου, η προσθήκη καλίου οδήγησε σε μείωση της δραστικότητας του περοβσκίτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>, όπως παρατηρείται και στα θερμοκρασιακά προφίλ του Σχήματος 3.67. Συσχετίζοντας το ποσό του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου που προέκυψε από τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης προσρόφησης-εκρόφησης προέκυψαν οι καμπύλες του Σχήματος 3.68 και παρατηρείται ότι η μείωση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου οδήγησε σε μείωση της δραστικότητας, σε αντίθεση με την γενική εικόνα της δραστικότητας των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly (Σχήμα 3.59). Η αύξηση της ηλεκτροθετικότητας της επιφάνειας επιβραδύνει την αντίδραση (1), δηλαδή το σχηματισμό του N<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (ads). Επομένως, η παρατηρούμενη μείωση της δραστικότητας των καταλυτών έρχεται σε συμφωνία με το προηγούμενο πείραμα (προσθήκη οξυγόνου στην τροφοδοσία) και δείχνει επίσης ότι αργή και καθοριστική αντίδραση είναι η (1) και γρήγορη (σε ισορροπία) η αντίδραση (4) (k<sub>1</sub><<k<sub>4</sub>).

Δηλαδή από τη μελέτη της καταλυτική διάσπασης του  $N_2O$  φαίνεται ότι η αντίδραση προσρόφησης του  $N_2O$  προς  $N_2O^-$  (ads), είναι το αργό και καθοριστικό βήμα, ενώ η αντίδραση μεταξύ του  $N_2O^-$  (ads) και του  $O^-$  (ads) είναι σε ισορροπία.


Σχήμα 3.67. Θερμοκρασιακά προφίλ των περοβσκιτών x% K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> στην αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O.



**Σχήμα 3.68.** Επίδραση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου στη δραστικότητα των περοβσκιτών x% K/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O.

Επομένως, όσο αφορά τη δραστικότητα των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly στην καταλυτική αναγωγή του NO από το CO, η ευκολία απομάκρυνσης του οξυγόνου, μπορεί να ερμηνεύσει την εκλεκτικότητα ως προς την πορεία I ή II, δηλαδή τη συσχέτιση T για  $x_{NO}/x_{CO}=1.5=f(x \text{ Sr})$ . Ευνοώντας την εκρόφηση του επιφανειακού O<sup>-</sup> (ads) μειώνεται η συμμετοχή της αντίδρασης μεταξύ του N<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (ads) και του O<sup>-</sup> (ads) με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στα προϊόντα το N<sub>2</sub>O, δηλαδή να ευνοείται η Πορεία I, με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης.

Η παραπάνω ερμηνεία της εκλεκτικότητας της καταλυτικής αναγωγής του ΝΟ από το CO (Πορεία Ι/Πορεία ΙΙ), δεν ερμηνεύει και τη συνολική συμπεριφορά της μείωσης της δραστικότητας των καταλυτών La1-xSrxFeO3 που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης. Για το σκοπό αυτό ελέχθηκε η σταθερότητα των κρυσταλλικών φάσεων των καταλυτών μετά την αντίδραση αναγωγής του ΝΟ από το CO. Οι περοβσκίτες χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ και όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.69, για βαθμό υποκατάστασης x>0.5 γάνουν σταδιακά την περοβσκιτική τους δομή και διασπώνται σε ανθρακικό στρόντιο και οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Η αποδόμηση της περοβσκιτικής δομής αποδίδεται στην αντίδραση του  $Sr^{2+}$  με το παραγόμενο προσροφημένο διοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό ανθρακικού στροντίου. Όπως παρατηρήθηκε και στα φάσματα υπερύθρου, στους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης ευνοείται η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> ακόμα και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στις κενότητες οξυγόνου, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. Φαίνεται ότι η προσρόφηση του CO2 στην επιφάνεια του περοβσκίτη και συγκεκριμένα στις κενότητες είναι αρκετά ισχυρή ώστε να μειώνεται τόσο η προσρόφηση του ΝΟ που ευνοείται παρουσία κενοτήτων (Κεφάλαιο 1.7, σελ.47) όσο και η εκρόφηση του CO<sub>2</sub>, μειώνοντας έτσι συνολικά τη δραστικότητα των καταλυτών. Επιπλέον, το  $Sr^{2+}$  αντιδρά με το προσροφημένο CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την αποδόμηση της δραστικής περοβσκιτικής φάσης και τη δημιουργία της λιγότερο δραστικής φάσης του SrCO<sub>3</sub>. Αντίστοιχη μείωση της δραστικότητας λόγω προσρόφησης CO<sub>2</sub> και σχηματισμό ανθρακικών αλάτων έχει παρατηρηθεί και σε περοβσκίτες LaCoO<sub>3</sub> [Öcal, 1994].

144



**Σχήμα 3.69.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης μετά τη χρήση τους στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO.

Στους καταλύτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού δεν παρατηρήθηκε συστηματική μεταβολή της δραστικότητας για την αντίδραση αναγωγής του NO από το CO με την αντίστοιχη μεταβολή του βαθμού υποκατάστασης. Η μικρότερη δραστικότητα παρατηρήθηκε για τον περοβσκίτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-AS και η μεγαλύτερη για τον La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub>-AS. Για βαθμό υποκατάστασης  $x \le 0.5$  παρατηρείται μεγαλύτερη δραστικότητα στους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης με τη διαφορά στην θερμοκρασία T<sub>50%</sub> να φτάνει τους 150°C για τον περοβσκίτη La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> (Σχήμα 3.51). Αντίθετα για βαθμό υποκατάστασης x=0.75 και x=1.0 οι καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια δραστικότητα ανεξάρτητα της διαδικασίας σύνθεσης. Η μικρότερη δραστικότητα των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS αποδίδεται στην περιορισμένη δημιουργία της περοβσκιτικής δομής και στην παρουσία των φάσεων του ανθρακικού στροντίου, του οξειδίου του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στους περοβσκίτες των ομόλογων σειρών για βαθμό υποκατάστασης  $x \ge 0.25$ . Επιπλέον, τα υλικά αυτά εμφάνισαν και πολύ μικρότερες ειδικές επιφάνειες.

Επίσης, η σύγκλιση των γραμμών των βαθμών μετατροπής του NO στα υλικά La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS (Σχήμα 3.58) σε βαθμό υποκατάστασης x>0.50 οφείλεται στην ύπαρξη της κρυσταλλικής φάσης του ανθρακικού στροντίου. Στους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly, η φάση αυτή δημιουργείται από την αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αναγωγής του NO από το CO ενώ στους περοβσκίτες La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS, η κρυσταλλική φάση αυτή υπάρχει ήδη από τη σύνθεση των υλικών.

Τα παραπάνω υλικά χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X μετά τη χρήση τους στην καταλυτική αναγωγή του NO από το CO. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.70 διατηρείται η αρχική δομή των καταλυτών. Τα υλικά με υποκατάσταση x>0.25 εμφανίζουν εκτός της κλασσικής περοβσκιτικής δομή, τη δομή του ανθρακικού στροντίου, των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών και του οξειδίου του σιδήρου  $Fe_2O_3$ .



Σχήμα 3.70. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού μετά τη χρήση τους στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO.

### Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

Στους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly της παρούσας διατριβής που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης παρατηρήθηκε ότι αύξηση της υποκατάστασης Fe με Co οδήγησε αρχικά σε αύξηση της δραστικότητας έως x=0.5 ενώ περαιτέρω αύξηση της υποκατάστασης οδήγησε σε μείωση της δραστικότητας όπως παρατηρείται στα Σχήματα 3.49, 3.54 και 3.71. Λαμβάνοντας όμως υπόψη και την ειδική επιφάνεια των καταλυτών η καταλυτική δραστικότητα εκφράστηκε ως βαθμός μετατροπής ανά ειδική επιφάνεια-  $x_{NO}/S_p$  και παρατηρήθηκε αύξηση της δραστικότητας με αύξηση της υποκατάστασης Fe με Co (Σχήμα 3.72).

Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού δεν εμφάνισαν σημαντική διαφοροποίηση της δραστικότητας με την μεταβολή του βαθμού υποκατάστασης (Σχήμα 3.71). Εκφράζοντας τη δραστικότητα ανά ειδική επιφάνεια, η υποκατάσταση οδήγησε σε αύξηση της δραστικότητα όπως και στους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly (Σχήμα 3.72).



**Σχήμα 3.71.** Μεταβολή δραστικότητας των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS εκφρασμένη ως βαθμός μετατροπής.



**Σχήμα 3.72.** Μεταβολή δραστικότητας των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS εκφρασμένη ως βαθμός μετατροπής ανά ειδική επιφάνεια.

Στα θερμοκρασιακά προφίλ της δραστικότητας των καταλυτών (Σχήμα 3.49) παρατηρήθηκε ότι για τους περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS εμφανίζεται αλλαγή του ρυθμού αύξησης του βαθμού μετατροπής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450°C. Η αύξηση της δραστικότητας εκφρασμένη ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας με αύξηση της υποκατάστασης Fe με Co αλλά και η αλλαγή του ρυθμού αύξησης της μετατροπής του NO σε θερμοκρασίες T>450°C αποδίδεται στην αναγωγή των περοβσκιτών κλασσικής δομής LaCoO<sub>3</sub> (Co<sup>3+</sup>) στην δομή La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> (Co<sup>2+</sup>) της ομόλογης περοβσκιτικής σειράς Ruddlesden-Popper A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> με n=1, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2LaCoO_3 \rightarrow La_2CoO_4 + CoO + \frac{1}{2}O_2$$

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η παραπάνω αναγωγή πραγματοποιείται στους 600°C και σε ποσοστό 80-90% και είναι αντιστρεπτή διαδικασία [Lindstedt, 1994]. Η παρουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία οδηγεί σε επανοξείδωση της επιφάνειας στους 950 °C. Η αντίδραση αναγωγής του ΝΟ από το CO ευνοείται από το σχηματισμό των κενοτήτων ή από τα ανηγμένα στοιχεία μετάπτωσης [Lindstedt, 1994]. Στο Σχήμα

3.73 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλαση ακτίνων X των καταλυτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly μετά τη χρήση τους στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO. Στον πλήρως υποκατεστημένο περοβσκίτη LaCoO<sub>3</sub> παρατηρούνται εμφανώς και οι φάσεις του περοβσκίτη της σειράς Ruddlesden-Popper La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> και του οξειδίου CoO.



Σχήμα 3.73. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης μετά τη χρήση τους στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO.

Αντίστοιχη μετατροπή εμφανίζεται και για τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.74. Σε αυτή τη σειρά, η μετατροπή είναι ευκολότερη και εμφανέστερη με τη σταδιακή αύξηση της υποκατάστασης για x>0.50.



Σχήμα 3.74. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των περοβσκιτών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού μετά τη χρήση τους στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO.

Αντίστοιχη μετατροπή έχει παρατηρηθεί σε περοβσκίτες LaCoO<sub>3</sub> που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο στην ίδια αντίδραση όσο και σε άλλες ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Οι Lindstedt et al. χρησιμοποίησαν τους καταλύτες LaFeO<sub>3</sub> και LaCoO<sub>3</sub> για την αναγωγή του NO από το CO σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (>600°C) και συμπέραναν ότι η αυξημένη δραστικότητα του LaCoO<sub>3</sub> έναντι του LaFeO<sub>3</sub> οφείλεται στην ικανότητα του να ανάγεται σε La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ενώ ο περοβσκίτης LaFeO<sub>3</sub> διατηρεί την κλασσική περοβσκιτική δομή [Lindstedt, 1994]. Αντίστοιχη σταδιακή μετάβαση από την περοβσκιτική δομή LaCoO<sub>3</sub> στη δομή Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω των δομών La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>/LaCoO<sub>3</sub> και La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> παρατηρήθηκε και κατά την καταλυτική απομάκρυνση του οξυγόνου από ροή coal bed methane [Zhao, 2017].

Μια πιθανή ερμηνεία της σχετικής δραστικότητας των υλικών LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly σχετικά με τα υλικά LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>- AS αποδίδεται στις κρυσταλλικές φάσεις που προσδιορίστηκαν. Η διαφοροποίηση αφορά την κρυσταλλική φάση του LaCoO<sub>3</sub> που στο υλικό LaCoO<sub>3</sub>-Gly φαίνεται να βρίσκεται στο μονοκλινές σύστημα, ενώ το αντίστοιχο LaCoO<sub>3</sub>-AS στο κυβικό (Κεφάλαιο 3.3.1). Επιπλέον από τα διαγράμματα

περίθλασης ακτίνων X των Σχημάτων 3.73 και 3.74 φαίνεται να είναι εντονότερη η αποδόμηση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της κυβικής περοβσκιτικής δομής του LaCoO<sub>3</sub> στα λιγότερο δραστικά LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS υλικά και τη δημιουργία των φάσεων του La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> και του οξειδίου CoO. Μια πιθανή εξήγηση που χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση είναι η σχετική δραστικότητα των δύο συστημάτων που δημιουργούνται: La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> -LaCoO<sub>3</sub>-Gly (μονοκλινής) και La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-LaCoO<sub>3</sub>-AS (κυβική) > LaFeO<sub>3</sub>.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν περοβσκιτικά υλικά της δομής La(Sr)Fe(Co)O<sub>3</sub> στα οποία πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο (La  $\leftrightarrow$  Sr) στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής και του σιδήρου με κοβάλτιο (Fe  $\leftrightarrow$  Co) στη Β-θέση της δομής. Η σύνθεση των περοβσκιτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο καύσης παρουσία γλυκίνης ή παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού glycolic acid ethoxylate layryl ether.

### Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

- Στη σύνθεση των περοβσκιτών παρουσία γλυκίνης πραγματοποιείται σύμπλεξη του La και του Sr με την καρβοξυλομάδα του αμινοξέως ως πιο βασικά κατιόντα και του Fe με την αμινομάδα του αμινοξέως. Στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού το La συμπλέκεται με το αιθερικό οξυγόνο ενώ ο Fe με το καρβοξυλικό οξυγόνο. Το Sr δεν συμπλέκεται με το αιθερικό οξυγόνο αλλά συναγωνίζεται με το Fe, με αποτέλεσμα τη σύνθεση υλικών που εμφανίζουν και άλλες δομές εκτός της περοβσκιτικής.
- Παρουσία γλυκίνης παρασκευάστηκαν υλικά με περοβσκιτική δομή και η υποκατάσταση La με Sr οδήγησε σε σταδιακή μετάβαση από την ορθορομβική δομή LaFeO<sub>3</sub> στην κυβική δομή SrFeO<sub>3</sub>. Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών κυμαίνονταν από 15 έως 21 nm. Αντίθετα, στα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού η αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδήγησε στην εμφάνιση εκτός της κλασσικής ορθορομβικής περοβσκιτικής φάσης και των φάσεων του SrCO<sub>3</sub>, του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών. Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που αντιστοιχούν στην περοβσκιτική φάση κυμαίνονταν από 20 έως 37 nm.
- Στη φασματοσκοπία XRF σε όλα τα υλικά και από τις δύο μεθόδους σύνθεσης η πειραματικά προσδιοριζόμενη αναλογία κατιόντων βρέθηκε ίση με τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη με κάποιες μικρές αποκλίσεις στα υλικά La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub> και SrFeO<sub>3</sub>.

- Στη φασματοσκοπία Mössbauer προσδιορίστηκαν τα ποσοστά του Fe<sup>3+</sup> και του Fe<sup>4+</sup>. Στους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης, η αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδήγησε σε μείωση του Fe<sup>3+</sup> και σε αύξηση του Fe<sup>4+</sup>. Στα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και που όπως παρατηρήθηκε στην περίθλαση ακτίνων X η περοβσκιτική φάση συνυπάρχει με άλλες φάσεις. Επίσης βρέθηκε Fe<sup>3+</sup> εκτός της περοβσκιτικής φάσης ενώ δεν παρατηρήθηκε η αντίστοιχη αλλαγή από Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>4+</sup>.
- Στα φάσματα FTIR για όλους τους περοβσκίτες παρατηρήθηκε η κορυφή του δεσμού Fe-O σε οκταεδρική συμμετρία στους 570 cm<sup>-1</sup>. Για τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού παρατηρήθηκε επιπλέον και η κορυφή στους 1450 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχεί στο δεσμό O-C-O στο SrCO<sub>3</sub>.
- Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> αντιστοιχούν σε μεσοπορώδη υλικά με εξαίρεση τον περοβσκίτη LaFeO<sub>3</sub>-Gly με ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονταν από 22-53 m<sup>2</sup>/g, για τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και πολύ μικρότερες επιφάνειες 6 έως 13 m<sup>2</sup>/g για τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού Οι ειδικές επιφάνειες που προέκυψαν ήταν αρκετά μεγαλύτερες από αντίστοιχους περοβσκίτες της βιβλιογραφίας.
- Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν μεσαία διάμετρο σωματιδίων ≈ 402 nm και οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού ≈ 360 nm.
- Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης εμφάνισαν αντιστρεπτή παραλαβή οξυγόνου και με αύξηση της υποκατάστασης La με Sr παρατηρήθηκε αύξηση του αντιστρεπτά εκροφούμενου οξυγόνου από 0.114 mmol/g σε 1.029 mmol/g. Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού δεν εμφάνισαν την ιδιότητα αυτή.

 Η μορφολογία των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης ήταν σπογγώδη και ακανόνιστου σχήματος και των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού εκτός της σπογγώδους δομής παρατηρήθηκαν και άλλες μορφολογίες που αποδίδονται στις δομές που εμφανίζουν εκτός της περοβσκιτικής.

# Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

- Κατά τη σύνθεση των περοβσκιτών με υποκατάσταση στη Β-θέση παρουσία γλυκίνης πραγματοποιήθηκε σύμπλεξη του La με την καρβοξυλομάδα του αμινοξέως και του Fe ή του Co με την αμινομάδα του αμινοξέως. Στη σύνθεση παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού το La συμπλέκεται με το αιθερικό οξυγόνο ενώ ο Fe και το Co με το καρβοξυλικό οξυγόνο.
- Τόσο σύνθεση παρουσία γλυκίνης με τη όσο και ανιονικού επιφανειοδραστικού προέκυψαν περοβσκιτικές δομές και η υποκατάσταση Fe με Co οδήγησε σε σταδιακή μετάβαση από την ορθορομβική δομή LaFeO<sub>3</sub> στη μονοκλινή δομή LaCoO3-Gly και στην κυβική δομή LaCoO3-AS. Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών κυμαίνονταν από 11 έως 21 nm για τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και 9 έως 20 nm για τους περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού.
- Στη φασματοσκοπία XRF παρατηρήθηκε για όλους τους περοβσκίτες η αναμενόμενη αναλογία κατιόντων.
- Στα φάσματα FTIR για όλους τους περοβσκίτες παρατηρήθηκε η κορυφή των δεσμών Fe-O και Co-O σε οκταεδρική συμμετρία στους 605 cm<sup>-1</sup>.
- Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> έδειξαν ότι τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης ήταν μη πορώδη και οι ειδικές επιφάνειες κυμαίνονταν από 22-11 m<sup>2</sup>/g. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν ανιονικού επιφανειοδραστικού, ήταν μεσοπορώδη και οι ειδικές επιφάνειες κυμαίνονταν από 13 έως 9 m<sup>2</sup>/g.

- Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν τόσο παρουσία γλυκίνης όσο και ανιονικού επιφανειοδραστικού εμφάνισαν μεσαία διάμετρο σωματιδίων ≈ 320 nm.
- Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με υποκατάσταση στη Β-θέση δεν εμφάνισαν αντιστρεπτή παραλαβή οξυγόνου.
- Οι περοβσκίτες εμφάνισαν σπογγώδη και ακανόνιστου σχήματος δομή ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής τους.

# Καταλυτική δραστικότητα

Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών μελετήθηκε στην αντίδραση αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε εργαστηριακό αντιδραστήρα PFR.

# Υποκατάσταση στην Α-θέση της περοβσκιτικής δομής

- Οι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν παρουσία γλυκίνης και στους οποίους πραγματοποιήθηκε σταδιακή υποκατάσταση του λανθανίου από στρόντιο εμφάνισαν δραστικότητα σε εύρος θερμοκρασιών 100-600°C. Πιο δραστικοί καταλύτες βρέθηκαν οι La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly και La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>FeO<sub>3</sub>-AS. Η αναγωγή του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην παραγωγή N<sub>2</sub>O και σε υψηλές θερμοκρασίες απευθείας παραγωγή N<sub>2</sub>.
- Η καταλυτική δραστικότητα παρουσίασε άμεση συσχέτιση με την ιδιότητα των περοβσκιτών La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly να προσλαμβάνουν αντιστρεπτά οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της υποκατάστασης La με Sr οδήγησε σε αύξηση του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου και σε μείωση της δραστικότητας. Η μείωση αποδίδεται στην αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης και την εμφάνιση των φάσεων SrCO<sub>3</sub>, του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των ομόλογων περοβσκιτικών σειρών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης αποδίδεται στην αντίδραση του βασικού κατιόντος Sr<sup>2+</sup> με το προσροφούμενο CO<sub>2</sub> στις δημιουργημένες κενότητες οξυγόνου.

- Μελετώντας και τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O παρατηρήθηκε ότι στα υλικά La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly, που εμφανίζουν την ιδιότητα του αντιστρεπτά προσλαμβανόμενου οξυγόνου, παρεμποδίζεται η αντίδραση μετατροπής του N<sub>2</sub>O. Η μείωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του N<sub>2</sub>O στα προϊόντα της αντίδρασης αναγωγής του NO από το CO επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης.
- Στα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS, δεν παρατηρήθηκε συστηματική μεταβολή της δραστικότητας για την αντίδραση αναγωγής του NO από το CO με την αντίστοιχη μεταβολή του βαθμού υποκατάστασης. Η σχετική δραστικότητα των La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-AS, ως προς τα La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-Gly υλικά αποδίδεται στην αποδόμηση της περοβσκιτικής φάσης είτε κατά το στάδιο της σύνθεσης των υλικών είτε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

### Υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής

- Οι περοβσκίτες LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-AS εμφάνισαν δραστικότητα σε θερμοκρασίες 100-600°C. Πιο δραστικοί καταλύτες βρέθηκαν οι LaFe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>-Gly και LaFeO<sub>3</sub>-AS. Η αντίδραση αναγωγής του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην παραγωγή N<sub>2</sub>O και σε υψηλές θερμοκρασίες στην απευθείας μετατροπή σε N<sub>2</sub>.
- Η αύξηση της υποκατάστασης Fe με Co οδήγησε σε αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας, εκφρασμένη ανά m<sup>2</sup> επιφάνειας, εξαιτίας της αναγωγής της περοβσκιτικής φάσης LaFe(Co)O<sub>3</sub> στη δομή Ruddlesden-Popper La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> και τη δημιουργία συστημάτων La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-LaCoO<sub>3</sub>, γεγονός που ευνοεί την αναγωγή του NO από το CO.

Οι νέοι στόχοι που προκύπτουν από την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι:

- Η επέκταση της σύνθεσης παρουσία του ανιονικού επιφανειοδραστικού και για άλλα διπλά οξείδια υπό τη μορφή περοβσκιτών ή σπινελίων χωρίς την παρουσία βασικών κατιόντων.
- Περαιτέρω ανάπτυξη της μεθόδου σύνθεσης παρουσία ανιονικού επιφανειοδραστικού για τη σύνθεση περοβσκιτών που ανήκουν σε ομόλογες περοβσκιτικές σειρές.
- Η τροποποίηση της μεθόδου καύσης παρουσία γλυκίνης με σκοπό να προκύψουν περοβσκιτικά υλικά με ακόμα μεγαλύτερες επιφάνειες από αυτές που προέκυψαν στην παρούσα διατριβή.
- Η διερεύνηση της σχετικής δραστικότητας των σχηματιζόμενων περοβσκιτικών δομών των υποκατεστημένων στη Β-θέση υλικών LaFe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.
- Συστηματική μελέτη της διαδικασίας μετατροπής των περοβσκιτικών δομών κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αναγωγής του ΝΟ από το CO ή κατά τη διάρκεια άλλων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

А

Abazari Reza, Soheila Sanati, Superlattices and Microstructures, 64 (2013) 148-157

Abazari R., Sanati S., and Saghatforoush L.A., *Materials Science in Semiconducting Processing*, 25 (2014) 301-306

Agarwal S.K., B.W.-L. Jang, R. Oukaci, A. Riley, G. Marcelin, *Environmental Catalysis Environmental Catalysis*, edited by John Armor, (**1994**), ACS, 224-232

Alamdari Houshang and Sébastien Royer, *Mechanochemistry* in *Perovskites and Related Mixed Oxides*, edited by Pascal Granger, Vasile I. Parvulescu, Serge Kaliaguine, and Wilfrid Prellier, (2016), Wiley-VCH Weinheim, Germany

Arai H., Yamada T., Eguchi K., and T. Seiyama, Applied Catalysis, 26 (1986) 265-276

Athayde Daniel D., Douglas F. Souza, Alysson M.A. Silva, Daniela Vasconcelos, Eduardo H.M. Nunes, João C. Diniz da Costa, Wander L.Vasconcelos, *Ceramics International*, 42 (**2016**) 6555-6571

B

Baxter I., S.R.Drake, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, J.McAleese, D.J.Otway, J.C.Plakatouras, *Inorganic Chemistry*, 34 (**1995**) 1384-1394

Belessi V. C., Trikalitis P. N., Ladavos A. K., Pomonis P. J., Bakas T. V., *Applied Catalysis A: General*, 177 (**1999**) 53-68

Belessi V. C., Costa C. N., Bakas T. V., Anastasiadou T., Pomonis P. J., Efstathiou A.M. *Catalysis Today*, 59 3-4 (2000) 347-363

Benedek Nicole A., James M. Rondinelli, Hania Djani, Philippe Ghosez and Philip Lightfoot, *Dalton Transactions*, 44 (**2015**) 10543-10558

Birol Hansu, Carlos Renato Rambo, Marcela Guiotoku and Dachamir Hotza, *RSC Advances*, 3 (**2013**) 2873-2884

de Boer Gerben B. J., Cornelis de Weerd, Dirk Thoenes, Hendrik W. J. Goossens, *Particle Characterization*, 4 (**1987**) 14-19

Borisov A.A., L. Luca and A.G. Merzhanov (editors), *Combustion Science and Technology Book Series, Vol. 5, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, (2002) Chapters 9 and 10, Taylor and Francis, New York

Brunauer S., L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 62 (7) (**1940**) 1723-1732

C

Cao Ensi, Yanrong Qin, Tingting Cui, Li Sun, Wentao Hao, Yongjia Zhang, *Ceramics International* 43 (**2017**) 7922-7928

Chen C. Q., Li W., Cao C. Y., Song W. G. Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 6968-6974

Chick L.A., L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G. J. Exarhos, *Materials Letters*, 10 (**1990**) 6-12

Civera Andrea, Matteo Pavese, Guido Saracco, Vito Specchia, *Catalysis Today*, 83 (2003) 199-211

Cousin P., R.A. Ross, Materials Science and Engineering A, 130 (1990) 119-125

D\_\_\_\_\_

Dacquin J. P., Dujardin C., Granger P., Catalysis Today, 137 (2008) 390-396

Dacquin J. P., Lancelot C., Dujardin C., Da Costa P., Djega- Mariadassou G., Beaunier P., Kaliaguine S., Vaudreuil S., Royer S., Granger P., *Applied Catalysis B: Enviromental*, 91 (**2009**) 596-604

Dai H., He H., Li P., Gao L., Au C. T., Catalysis Today, 90 (2004) 231-244

Danks A. E., S. R. Hall and Z. Schnepp, Materials Horizons, 3 (2016) 91-112

Drake S.R., A.Lyons, D.J.Otway, A.M.Z.Slawin, D.J.Williams, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (1993) 0, 2379-2386

E

EEA report, European Union emission inventory report 1990-2014 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), No 16/2016

Escalona Néstor, Soledad Fuentealba, Gina Pecchi, *Applied Catalysis A: General*, 381 (2010) 253-260

F

Fa-tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun, Rui-hong Liu, Cheng-guang Kou, Ye Zhao, Dishun Zhao, *Materials Letters*, 65 (**2011**) 406–408

Feng Jiansheng, Ting Liu, Yebin Xu, Jingyuan Zhao, Yanyan He, *Ceramics International*, 37 (2011) 1203-1207

Fu S. S., H. L. Niu, Z. Y. Tao, J. M. Song, C. J. Mao, S. Y. Zhang, C. L. Chen and D. Wang, *Journal of Alloys Compounds*, 576 (**2013**) 5-12.

Furfori S., Russo N., Fino D., Saracco G., Specchia V. Chemical Engineering Science, 65 (2010) 120-127

G

Gao Z., Wang R., Applied Catalysis B: Enviromental, 98 (2010) 147-153

Ghaffari Mohammad, Pei Yun Tan, Muhammed Enes Oruc, Ooi Kiang Tan, Man Siu Tse, Mark Shannon, *Catalysis Today*, 161 (**2011**) 70-77

Giannakas A.E., A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 49 (2004) 147-158

Giannakas A.E., A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Applied Catalysis A: General*, 309 (2006) 254-262

Glasser Leslie, Inorganic Chemistry, 56 (2017) 8920-8925

Gosavi Priti V., Rajesh B. Biniwale, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 324-329

Н

Haron Wankassama, Anurat Wisitsoraat, Sumpun Wongnaw, *Ceramics International*,43 (2017) 5032-5040

He F., Zhao K., Huang Z., Li X., Wei G., and Li H., *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 1242-1249.

I

Isupova Lyubov A, Galina M Alikina, Sergei V Tsybulya, Natalia N Boldyreva, Galina N Kryukova, Irina S Yakovleva, Vitalii P Isupov, Vladislav A Sadykov, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (**2001**) 559-562

Izadkhah Behrang, Aligholi Niaei, María José Illán-Gómez, Dariush Salari, Ali Tarjomannejad and Vicente Albaladejo-Fuentes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (**2017**) 388-3886 J \_\_\_\_\_

Ji Kemeng, Hongxing Dai, Jiguang Deng, Lei Zhang, Fang Wang, Haiyan Jiang, Chak Tong Au, *Applied Catalysis A: General*, 425- 426 (**2012**) 153- 160

K

Kaliaguine S. and Van Neste A. (2000) U.S. Patent 6,017,504

Kaliaguine S., Van Neste A., Szabo V., Gallot J.E., Bassir M., and Muzychuk R. *Applied Catalysis A:General*, 209 (1) (2001) 345-358

Kapteijn Freek, José Rodriguez-Mirasol, Jacob A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental, 9 (1996) 25-64

Karsa David R., *Chemistry and Technology of Surfactants*, edited by Richard J. Farn,(2006) Blackwell Publishing Ltd

Khattak C.P., Wang F. F. Y, *In Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by Gschneider Jr. K.A., Eyring L., (**1979**), North Holland Publisher, Amsterdam 525

Kirchnerova J., D. Klvana, J. Vaillancourt and J. Chaouki, *Catalysis Letters*, 21 (1993) 77-87

Klingstedt, F.; Arve, K.; Eranen, K.; Murzin, D. Y. Accounts of Chemical Research, 39 (4) (2006) 273-282

Klvana D., J. Vaillancourt, J. Kirchnerova and J. Chaouki, *Applied Catalysis A:* General, 109 (**1994**) 181-193

Kondakindi Rajender R., Kunal Karan, Brant A. Peppley, *Ceramics International*, 38 (2012) 449-456

Kozuka Hisashi, Kazushige Ohbayashi and Kunihito Koumoto, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (**2015**) 026001 (16pp)

Kuhn J. N., Ozkan U. S., Journal of Catalysis, 253 (2008) 200-211

L

Labhasetwar Nitin, Govindachetty Saravanan, Suresh Kumar Megarajan, Nilesh Manwar, Rohini Khobragade, Pradeep Doggali and Fabien Grasset, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (**2015**) 036002 (13pp)

Ladavos Athanasios and Philippos Pomonis, *Methane Combustion on Perovskites* in *Perovskites and Related Mixed Oxides*, edited by Pascal Granger, Vasile I. Parvulescu, Serge Kaliaguine, and Wilfrid Prellier, (**2016**), Wiley-VCH Weinheim, Germany

Lee S., Lee J., Park Y, Wee J. Lee K., Catalysis Today, 117 (2006) 376-381

Leontiou A.A., A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 133-141

Leontiou A.A., A.K. Ladavos, T.V. Bakas, T.C. Vaimakis, P.J. Pomonis, *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 143-154

Li Fa-tang, Ying Liu, Rui-hong Liu, Zhi-min Sun, Di-shun Zhao, Cheng-guang Kou, *Materials Letters*, 64 (2) (**2010**) 223-225

Li Xun, Changjin Tang, Man Ai, Lin Dong, and Zheng Xu, *Chemistry of Materials*, 22 (**2010**) 4879-4889

Li X., Dai H., Deng J., Liu Y., Xie S., Zhao Z., Wang Y., Guo G., and Arandiyan H., *Chemical Engineering Journal*, 228 (**2013**) 965-975

Lima R.K.C., Batista M.S., Wallau M., Sanches E.A., Mascarenhas Y.P., and Urquita-Gonzalez E.A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (3-4) (**2009**) 441-450

Lindstedt Anja, Dan StrOmberg, Miroslawa Abul Milh, *Applied Catalysis A: General*, 116 (**1994**) 109-126

M

Malandrino G., C.Benelli, F.Castelli, I.L.Fragala, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 3434-3444

Margellou A.G., I.T.Papadas, D. E. Petrakis and G. S. Armatas, *Materials Research Bulletin*, 83 (2016) 491-501

Moore John J. and H. J. Feng, Progress in Materials Science, 39 (1995) 243-273

Moure Carlos, Octavio Peña, Progress in Solid State Chemistry, 43 (2015) 123-148

N

Nair M.M., Kleitz F., and Kaliaguine S., ChemCatChem, 4 (3) (2012) 387-394

Natile Marta Maria, Fabio Poletto, Alessandro Galenda, Antonella Glisenti, Tiziano Montini, Loredana De Rogatis, and Paolo Fornasiero, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 2314-2327

Nitadori T., Misono M., Journal of Catalysis, 93 (1985) 459-466

O\_\_\_\_\_

Öcal Meltem, Rachid Oukaci, George Marcelin, Sanjay K. Agarwa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (**1994**) 2930-2934

P\_\_\_\_\_

Parida K.M., K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (**2010**) 12161-12168

Patil Kashinath C., S.T. Aruna, Tanu Mimani, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 507-512

Peter S.D., E. Garbowski, V. Perrichon and M. Primet, *Catalysis Letters*, 70 (2000) 27-33

Phokha Sumalin, Supree Pinitsoontorn, Saroj Rujirawat, Santi Maensiri, *Physica B* Condensed Matter, 476 (2015) 55-60

Pomonis P.J., D.E. Petrakis, A.K. Ladavos, K.M. Kolonia, G.S. Armatas, S.D. Sklari,
P.C. Dragani, A. Zarlaha, V.N. Stathopoulos, A.T. Sdoukos, *Microporous Mesoporous Materials*, 69 (2004) 97-107

Provendier, H., Petit, C., Estournes, C., Kiennemann, A., Studies in Surface Science and Catalysis, 119 (1998) 741-746

Provendier, H., Petit, C., Kiennemann, A., Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 4 (2001) 57-66

Q\_\_\_\_\_

Qin Jian, Zhenduo Cui, Xianjin Yang, Shengli Zhu, Zhaoyang Li, Yanqin Liang, Sensors and Actuators B, 209 (2015) 706-713

R

Rives Vicente, *From Solid-State Chemistry to Soft Chemistry Routes* in *Perovskites and Related Mixed Oxides*, edited by Pascal Granger, Vasile I. Parvulescu, Serge Kaliaguine, and Wilfrid Prellier, (2016), Wiley-VCH Weinheim, Germany

Rouquerol Françoise, Jean Rouquerol and Kenneth Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications, (1999) Academic Press

Royal Society of Chemistry, Introduction to Mössbauer spectroscopy, (2013)

Royer Sébastien, François Bérubé, Serge Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, 282 (**2005**) 273-284

Royer S., D. Duprez F., Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chemical Review*, 14 (**2011**) 10292-10368

Russo N., D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, and V. Specchia, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 4226-4231

S

Sadakane M., Asanuma T., Kubo J., and Ueda W., *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3546-3551.

Sadakane Masahiro and Wataru Ueda, *Three-Dimensionally Ordered Macroporous* (*3DOM*) *Perovskite Mixed Metal Oxides* in *Perovskites and Related Mixed Oxides*, edited by Pascal Granger, Vasile I. Parvulescu, Serge Kaliaguine, and Wilfrid Prellier, (**2016**), Wiley-VCH Weinheim, Germany

Serway Raymond A., Moses Clement J., Moyer Curt A., Σύγχρονη Φυσική, (2007) Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 4<sup>η</sup> Έκδοση, Ηράκλειο

Seyfi Bahman, Morteza Baghalha, Hossein Kazemian, *Chemical Engineering Journal* 148 (**2009**) 306-311

Shao Jing, Youkun Tao, JianxinWang, Cheng Xu, Wei GuoWang, *Journal of Alloys* and Compounds, 484 (2009) 263-267

Shen Shiaw-Tzong and Hung-Shan Weng, *Industrial & Engineering Chemistry* Research, 37 (1998) 2654-2661

Song Kwang-Sup, Hao Xing Cui, Sang Don Kim, Sung-Kyu Kang, *Catalysis Today*, 47 (**1999**) 155-160

Stathopoulos V. N., Belessi V. C., Bakas T. V., Neophytides S. G., Costa C. N., Pomonis P. J., EfstathiouA. M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (**2009**) 1-11

Sunarso Jaka, Angel A. J. Torriero, Wei Zhou, Patrick C. Howlett and Maria Forsyth, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (**2012**) 5827-5834

Т

Taguchi Hideki, Satoshi Yamasaki, Atsushi Itadani, Masashi Yosinaga, Ken Hirota, *Catalysis Communications*, 9 (**2008**) 1913-1915

Tang Peisong, Yi Tong, Haifeng Chen, Feng Cao, Guoxiang Pan, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 340-343

Teraoka, Y., Yoshimatsu, M., Yamazoe, N., Seiyama, T. *Chemistry Letters*, 13 (1984) 893-896

Teraoka Y., H. Zhang, and N. Yamazoe, Chemistry Letters, 9 (1985) 1367-1370

Teraoka Y., H. Kakebayashi, I. Moriguchi and S. Kagawa, *Journal of Alloys and Compounds*, 193 (**1993**) 70-72

Thirumalairajan S., K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, N. Ponpandian, *Chemical Engineering Journal*, 209 (**2012**) 420-428

Thirumalairajan S., K. Girija, Neha Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan and N. Ponpandian, *RSC Advances*, 3 (**2013**) 7549-7561

Thirumalairajan Subramaniam, Kesavan Girija, Valmor Roberto Mastelar and Nagamony Ponpandian, *New Journal of Chemistry*, 38 (**2014**) 5480-5490

Thomas J.M., W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, (1997) VCH, Verlag, Weinheim, Germany,

Thommes Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10) (**2015**) 1051-1069

Tijare Saumitra N., Meenal V. Joshi, Priyanka S. Padole, Priti A. Mangrulkar, Sadhana S. Rayalu, Nitin K. Labhsetwar, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (**2012**) 10451-10456

Toro Raquel, Petra Hernández, Yraida Díaz, Joaquín L. Brito, *Materials Letters*, 107 (2013) 231-234

U\_\_\_\_\_

V

Valdes-Solis T., Marben G., and Fuertes A.B. *Chemistry of Materials*, 17(8) (2005) 1919-1922

Varma Arvind, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev and Khachatur V. Manukyan, *Chemical Reviews*, 116 (**2016**) 14493-14586

Voorhoeve R. J. H., *In Advanced Materials in Catalysis*, edited by Burton J. J., Garten R. L., (**1977**) Academic Press: New York, 129

W

Wang Yangang, Jiawen Ren, Yanqin Wang, Fengyuan Zhang, Xiaohui Liu, Yun Guo, Guanzhong Lu, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (**2008**) 15293-15298

Wang Yanping, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang, *Thermochimica Acta*, 443 (2006) 225-230

Winder E., Journal of Catalysis, 34 (1974) 431-439

Wu Y., X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 149-157

Wu Y., C. Cordier, E. Berrier, N. Nuns, C. Dujardin, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141 (**2013**) 151-163

Х

Y

Yakovleva I. S., L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, A. V. Chernysh, N. N. Boldyreva, G.M. Alikina, V. A. Sadykov, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 5517-5521

Yamada Yusuke, Kentaro Yano, Dachao Honga and Shunichi Fukuzumi, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 5753-5760

Yamazoe N. and Teraoka Y., Catalysis Today, 8 (1990) 175-199

Yang Yang, Zhengquan Cao, Yinshan Jiang, Lihua Liu, Yanbin Sun, *Materials Science and Engineering B*, 132 (**2006**) 311-314

Young Hugh D., Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β', Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική, Σύγχρονη Φυσική, (1994) Εκδόσεις Παπαζήση

Ζ\_\_\_\_\_

Zhang H., N. Yamazoe and Teraoka Y., *Journal of Materials Science Letters*, 8 (1989) 995-996

Zhang, Q., Saito, F., Journal of Alloys Compounds, 297 (2000) 99-103

Zhang Runduo, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 241-253

Zhang Runduo, Adrian Villanueva, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine, Journal *of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258 (**2006**) 22-34

Zhao Z., Yang X., Wu Y., Applied Catalysis B: Environmental, 8 (1996) 281-297

Zhao Zhenxuan, Hongxing Dai, Jiguang Deng, Yucheng Du, Yuxi Liu, Lei Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (**2012**) 131-139

Zhao Zhenyang, Li Wang, Jian Ma, Yafen Feng, Xiaoming Cao, Wangcheng Zhan, Yanglong Guo, Yun Guo and Guanzhong Lu, *RSC Advances*, 7 (**2017**) 15211-15221

Zhu Huiyuan, Pengfei Zhang and Sheng Dai, ACS Catalysis, 5 (2015) 6370-6385

Zhu Yinlong, Wei Zhou, Jie Yu, Yubo Chen, Meilin Liu and Zongping Shao, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 1691-1697

Ziaei-Azad H./ Khodadadi A., Esmaeilnejad-Ahranjani P., Mortazavi Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (**2011**) 62-70

# Ελληνική Βιβλιογραφία

A

Αλεξάνδρου Νικόλαος Ε., Γενική Οργανική Χημεία, Τεύχος Β΄, (**1996**), Εκδόσεις Ζήτη, 66-85

B \_\_\_\_\_

Βασιλικιώτης Γ.Σ., Χημεία Περιβάλλοντος, (1993) University Studio Press

К\_\_\_\_\_

Κουϊμτζής Θεμιστοκλής Αθ., Χημεία Περιβάλλοντος, (1997) Εκδόσεις Ζήτη