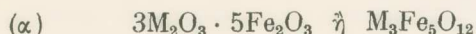


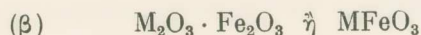
ΧΗΜΕΙΑ.— 'Ημιαγωγικές ιδιότητες και καταλυτική δράση φερριτών των στοιχείων της σειράς των λανθανιδών, υπό 'Α. 'Ι. Χαραλάμπους - Ζ. Λοΐζου - Ν. Σπυρέλλη - Π. Σακελλαρίδη\*, δια του 'Ακαδημαϊκού κ. Π. Σακελλαρίδη.

#### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οί φερρίτες των στοιχείων της σειράς των λανθανιδών είναι μικτά όξειδια σιδήρου και ενός μετάλλου της σειράς των λανθανιδών, που περιγράφονται από τους ακόλουθους δύο γενικούς τύπους:



οί όποιοι χαρακτηρίζονται ως φερρίτες δομής γρανάτη ή γρανάτες, και



οί όποιοι χαρακτηρίζονται ως φερρίτες δομής περοφσκήτη ή όρθοφερρίτες (*M. M. Schieber, 1967*).

Οί φερρίτες της σειράς των λανθανιδών χαρακτηρίζονται από ενδιαφέρουσες μαγνητικές και ήλεκτρικές ιδιότητες. Οί μαγνητικές ιδιότητες των δύο παραπάνω τύπων φερριτών είναι πολύ διαφορετικές. Πράγματι, οί μόν όρθοφερρίτες είναι άντισιδηρομαγνητικά ύλικά, ένω οί γρανάτες είναι σιδηρομαγνητικά ύλικά (*H. Forestier, G. Guillot-Guillain, 1950. R. M. Bozorth et al., 1958. G. Gorodetsky et al., 1968. R. Pauthenet, 1958. K. Καγκαράκης 1986*).

'Από τις μελέτες, που άφορούν στις ήλεκτρικές ιδιότητες των γρανατών (*H. B. Lal, B. K. Verma, V. R. Yadava, 1982. V. R. Yadava, H. B. Lal, 1979. P. K. Larsen, R. Met-selaar, 1979. Ya. M. Ksendsov et al., 1974. D. Elwell, A. Dixon, 1968. V. R. Yadava, 1980 κ.ά.*), προκύπτει ότι ή ήλεκτρική άγωγιμότητά τους όφείλεται στην παρουσία όπών. Οί φορείς αύτοι ήλεκτρικής ά-

---

\* A. J. HARALAMBOUS - Z. LOI'ZOS - N. SPYRELLIS - P. SAKELLARIDIS, **Semiconductive properties and catalytic behavior of ferrites of the rare earth elements.**

γωγιμότητας αντιστοιχούν στην παρουσία μεταλλοκατιόντων  $Fe^{4+}$ , τα όποια προκύπτουν από αταξίες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποιήσεως τής ήμιαγωγιμότητας τύπου **p**, η όποια παρέχεται με την αύξηση τής θερμοκρασίας, επιτρέπει, λόγω τής παρουσίας των παραπάνω μεταλλοκατιόντων, τή μεταπήδηση ηλεκτρονίων προς αυτά από γειτονικά μεταλλοκατιόντα  $Fe^{3+}$  με αποτέλεσμα τήν πραγματοποίηση κινήσεως θετικών όπων. Οί γρανάτες, πάντως, στη συνήθη θερμοκρασία είναι μονωτές. Οί τιμές τής ειδικής ηλεκτρικής άγωγιμότητας των γρανατών των βαρέων λανθανιδών κυμαίνονται μεταξύ  $10^{-9}$  και  $10^{-1} \Omega^{-1}m^{-1}$  σε θερμοκρασίες μεταξύ 450 και 1200 K. Η ηλεκτρική τους άγωγιμότητα όφείλεται, έπομένως, στον ήμιαγωγικό χαρακτήρα τους. Έξάλλου, η ένδογενής ήμιαγωγιμότητα άποτελεί τó 9% τής συνολικής για τήν παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή ηλεκτρικής άγωγιμότητας. Η ύπαρξη των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{4+}$  έχει έπιβεβαιωθεί και από μαγνητικές μελέτες (*V. R. Yadava - H. B. Lal, 1979*).

Από τις αντίστοιχες μελέτες, που άφορούν στις ηλεκτρικές ιδιότητες των όρθοφερριτών των λανθανιδών (*G. H. Jonker, 1954* και *G. V. Subba Rao, B. M. Wanklyn, C. N. Rao, 1971*), η ήμιαγωγιμότητα τύπου **p** των ύλικών αυτών άποδίδεται επίσης στην παρουσία μεταλλοκατιόντων  $Fe^{4+}$  λόγω τής ύπάρξεως άταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα τους.

Η παρουσία άταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα των όρθοφερριτών και των γρανατών προκύπτει από τή διαδικασία βαφής (άπότομης ψύξης), που εφαρμόζεται κατά τήν παρασκευή φερριτών όρισμένης συστάσεως. Κατά τή διαδικασία αυτή είναι δυνατό να άπορροφηθεί περισσότερο όξυγόνο με άποτέλεσμα τή δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων.

Στήν έργασία αυτή για τή μελέτη του ήμιαγωγικού χαρακτήρα των φερριτών των λανθανιδών επιλέχθηκαν όρισμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα φερριτών (όρθοφερριτών και γρανατών έρβίου) και μετρήθηκε τó εύρος τής άπαγορευμένης ζώνης με κατάλληλη τεχνική όπτικής φασματοσκοπίας.

Οί φερρίτες, γενικά, κυρίως λόγω των ήμιαγωγικών τους ιδιοτήτων βρίσκουν σημαντική εφαρμογή ως καταλύτες σε αντίδράσεις τόσο τής Άνοργάνου όσο και τής Όργανικής Χημείας (*Z. Λοίζος, 1986* και οι περιεχόμενες σχετικές βιβλιογραφικές άναφορές). Τα τελευταία χρόνια η μελέτη των καταλυτικών ιδιοτήτων των φερριτών σε πιθανές εφαρμογές τους στην αντιμετώπιση των προβλημάτων τής ρυπάνσεως του περιβάλλοντος έχει προκαλέσει έντονο έρευνητικό ένδιαφέρον (*A. I. Χαράλάμπος, 1987* και οι περιεχόμενες σχετικές βιβλιογραφικές άναφορές).

Κατά την έργασία αυτή μελετήθηκε ή καταλυτική δράση τών φερριτών τών λανθανιδών (όρθοφερριτών και γρανατών) στη θερμική διάσπαση τών χλωρικών και ύπερχλωρικών αλάτων τοῦ καλίου και τοῦ νατρίου, έπειδή θεωρήθηκε ένδιαφέρον νά συγκριθεῖ αὐτή με τήν καταλυτική δράση τών σπινελλικῶν φερριτών νικελίου, ή όποία άποτέλεσε άντικείμενο προηγούμενης μελέτης (Ζ. Λοῖζος, 1986 και Ζ. Λοῖζος, Ν. Σπυρέλλης, Π. Σακελλαρίδης, 1987).

Τά όξειδια τών μετάλλων και ιδιαίτερα έκείνα τών στοιχείων μεταπτώσεως καταλύνουν θετικά τήν αντίδραση τῆς θερμικῆς διασπάσεως τόσο τών χλωρικῶν όσο και τών ύπερχλωρικῶν ανιόντων, φαινόμενο που άποδίδεται στις ήμιαγωγικές τους ιδιότητες. Έχει βρεθεῖ (W. K. Rudloff, E. S. Freeman, 1970) ότι τά όξειδια, τά όποια εἶναι ήμιαγωγοί τύπου p, εἶναι πολύ πιό δραστικοί καταλύτες ως προς τή θερμική διάσπαση τών χλωρικῶν και τών ύπερχλωρικῶν αλάτων σε σχέση με' έκείνα, που εἶναι ήμιαγωγοί τύπου n. Για τήν άνάλυση τών πειραματικῶν άποτελεσμάτων ελήφθησαν υπόψη οί σύγχρονες άντιλήψεις σχετικά με τόν μηχανισμό τῆς θερμικῆς διασπάσεως τών χλωρικῶν και τών ύπερχλωρικῶν αλάτων παρουσία ή μη όξειδίων ως καταλυτῶν, όπως αὐτές διαμορφώθηκαν με τή βοήθεια τών τεχνικῶν τῆς θερμικῆς άνάλυσεως (TGA, DTA) (W. K. Rudloff, E. S. Freeman 1969, 1970 @ 1980 και Ζ. Λοῖζος, Ν. Σπυρέλλης, Π. Σακελλαρίδης, 1987).

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στήν έργασία αὐτή, που άποτελεῖ συνέχεια προηγούμενης έργασίας για τή μελέτη τών ήμιαγωγικῶν και καταλυτικῶν ιδιοτήτων τών φερριτών τών στοιχείων τών λανθανιδών, επιλέχτηκαν οί φερρίτες τοῦ έρβίου. Για τήν παρασκευή τών διαφόρων δειγμάτων φερριτών έρβίου ακολουθήθηκε ή τεχνική τῆς υγρῆς όδοῦ (G. Winkler, 1976. Α. Ι. Χαράλάμπους, 1987 κ.ά.). Παρασκευάσθηκαν, δηλαδή, με τήν τεχνική τῆς συγκαταβυθίσεως ένυδρα μικτά όξειδια διαφόρων περιεκτικότητων σε σίδηρο και έρβιο, τά όποια στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε πύρωση μέχρι τοῦ 1600 °C με σταθερό ρυθμό άνόδου τῆς θερμοκρασίας 5 °C/min. Η πύρωση πραγματοποιήθηκε με τή βοήθεια θερμοανλυτῆ (θερμοζυγοῦ) τύπου Netzsch παρουσία άτμοσφαιρικῶν άέρα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ένυδρα όξειδια τοῦ έρβίου και τοῦ σιδήρου (συμβολιζόμενα χάριν συντομίας: φ(σ) και φ(0) αντίστοιχα) και ένυδρα μικτά όξειδια τών ίδιων στοιχείων υπό άναλογίες γραμμοατόμων Er÷Fe ἴσες προς: 1÷4, 1÷2, 3÷5, 4÷5, 1÷1, 2÷1 και 4÷1, συμβολιζόμενα αντίστοιχα φ(1,4), φ(1,2), φ(3,5), φ(4,5), φ(1,1), φ(2,1), και φ(4,1). Επίσης παρασκευάσθηκαν δείγματα τών φερριτών φ(1,1) και φ(3,5), τά όποια πυρώθηκαν μέχρι



κάποια όρισμένη θερμοκρασία, διαφορετική κάθε φορά. Συγκεκριμένα πυρώθηκαν δείγματα τών δύο παραπάνω αναλογιών μέχρι τούς 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 και 1600 °C. Τα δείγματα αυτά αποτελούν τυπικές περιπτώσεις φερριτών έρβίου (και γενικότερα τών στοιχείων τής σειράς τών λανθανιδών): Η σύσταση του φ(1,1) αντιστοιχεί σ' αυτήν του στοιχειομετρικού όρθοφερρίτη έρβίου ( $\text{ErFeO}_3$ ), ενώ του φ(3,5) στη σύσταση του στοιχειομετρικού γρανάτη ( $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ).

Για τή μελέτη τής καταλυτικής δράσεως τών παραπάνω φερριτών παρασκευάστηκε μιá σειρά μιγμάτων άλατος ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) και φερρίτη. Για όλα τα πειράματα επιλέχτηκε ή αναλογία (moles άλατος) ÷ (g. at. έρβίου):  $5 \div 1$ , έπειδή στα μίγματα τής αναλογίας αυτής ή αντίδραση τής θερμικής διασπάσεως έπιταχύνεται μόν άρκετά αλλά συγχρόνως ή ταχύτητά της δέν είναι ύπερβολικά μεγάλη, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή ή παρακολούθηση όλων τών εκδηλουμένων φαινομένων. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν ως άκολούθως: Ζυγίστηκαν οι άπαιτούμενες ποσότητες φερρίτη και άλατος και στη συνέχεια ύπέστησαν έπιμελημένη κοκιοποίηση και ανάμιξη. Τα μίγματα, μετά τήν παραπάνω έπεξεργασία τους, πυρώθηκαν στο θερμοζυγό με ρυθμό άνόδου τής θερμοκρασίας 2 °C/μν μέχρι πλήρους διασπάσεως του περιεχομένου σ' αυτά άλατος. Τέλος, από τα διαγράμματα τής θερμικής ανάλυσεως (TGA, DTA) κατασκευάστηκαν καμπύλες, που άπεικονίζουν το ποσοστό τής συνολικής άπώλειας βάρους του δείγματος —το όποιο όφείλεται στο εκλυόμενο όξυγόνο ( $\text{O}_2$ )— που συντελείται για κάθε θερμοκρασία. Η καταλυτική δράση τών φερριτών έρβίου μελετήθηκε σέ συνάρτηση με διάφορες παραμέτρους. Συγκεκριμένα μελετήθηκε:

α. Η επίδραση τής τελικής θερμοκρασίας πυρώσεως κατά τήν παρασκευή του φερρίτη στην καταλυτική δράση τών φερριτών.

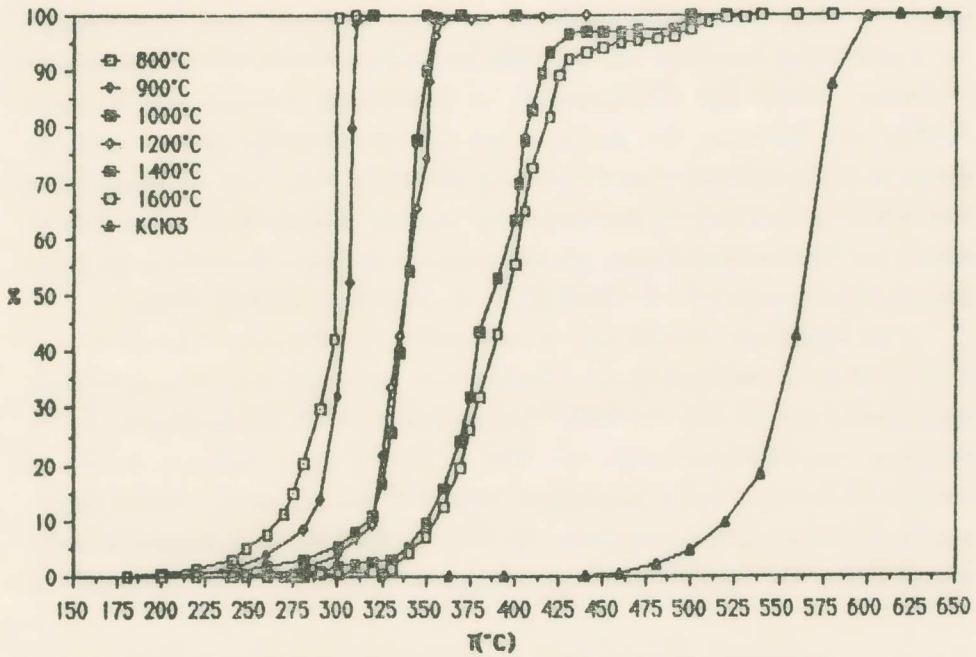
β. Η μεταβολή τής καταλυτικής δράσεως κατά τήν πολλαπλή χρήση του ίδιου δείγματος φερρίτη ως καταλύτου, και:

γ. Η καταλυτική δράση τών φερριτών, που πυρώθηκαν μέχρι τή θερμοκρασία τών 1600 °C, διάφορων αναλογιών γραμμοατόμων έρβίου-σιδήρου.

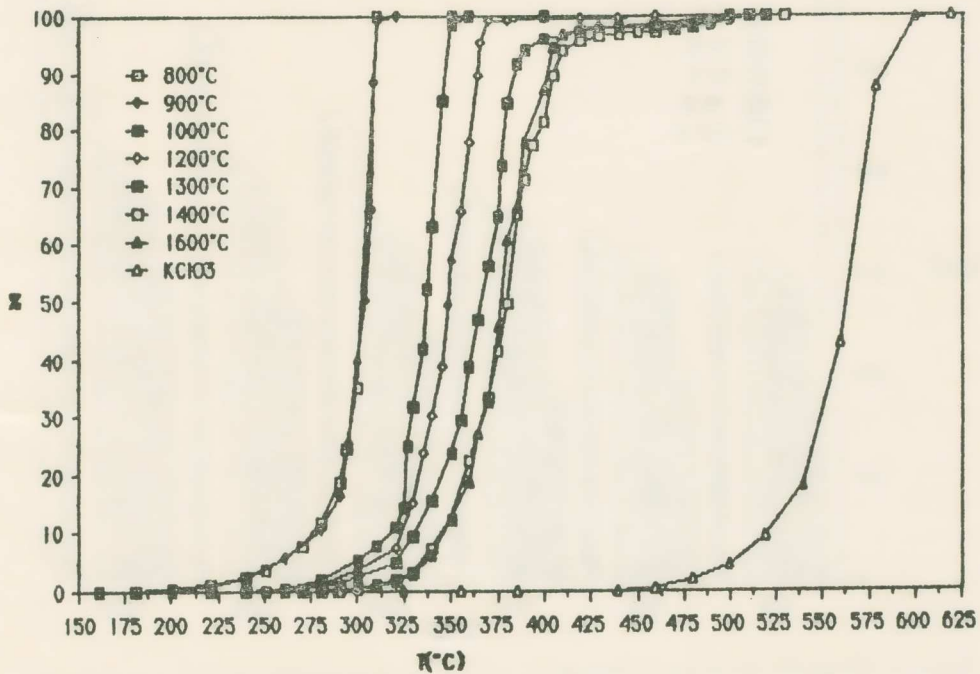
Τέλος, με κατάλληλη τεχνική όπτικής φασματοσκοπίας, μετρήθηκε το εύρος τής άπαγορευμένης ζώνης τών έπιμέρους συστατικών, από τα όποια αποτελούνται όρισμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα φ(1,1) και φ(3,5).

### 3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Για τή μελέτη τής καταλυτικής δράσεως τών φερριτών έρβίου άρχικά έξετάστηκε ή καταλυτική συμπεριφορά τών φερριτών φ(1,1) και φ(3,5) με παρά-



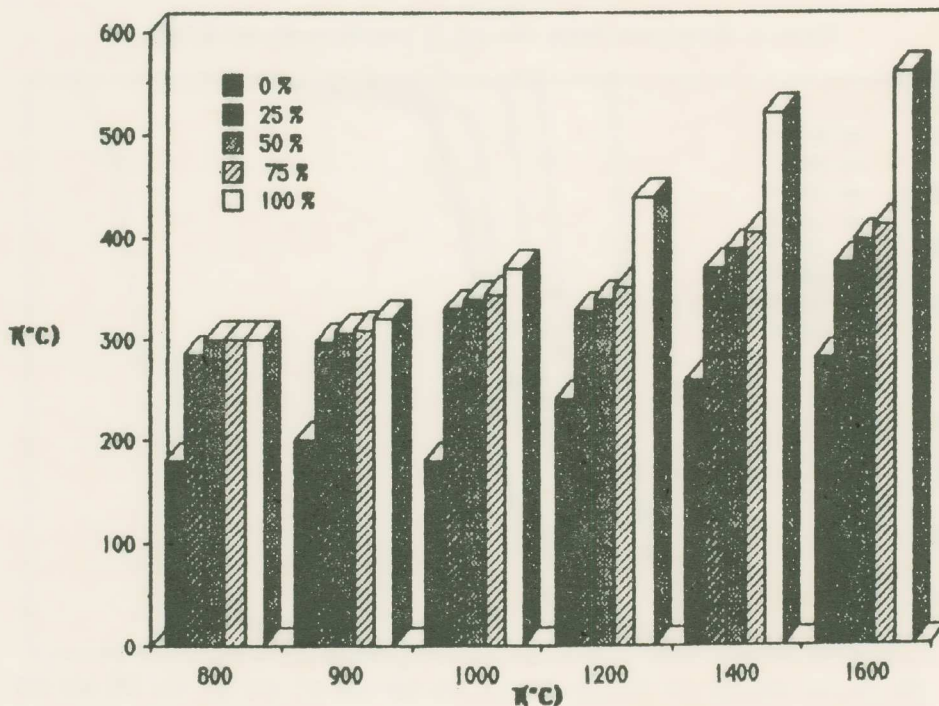
Σχήμα 1. Καταλυτική δράση τών  $\phi(1,1)$  στη διάσπαση του  $KClO_3$ .



Σχήμα 2. Καταλυτική δράση τών  $\phi(3,5)$  στη διάσπαση του  $KClO_3$ .

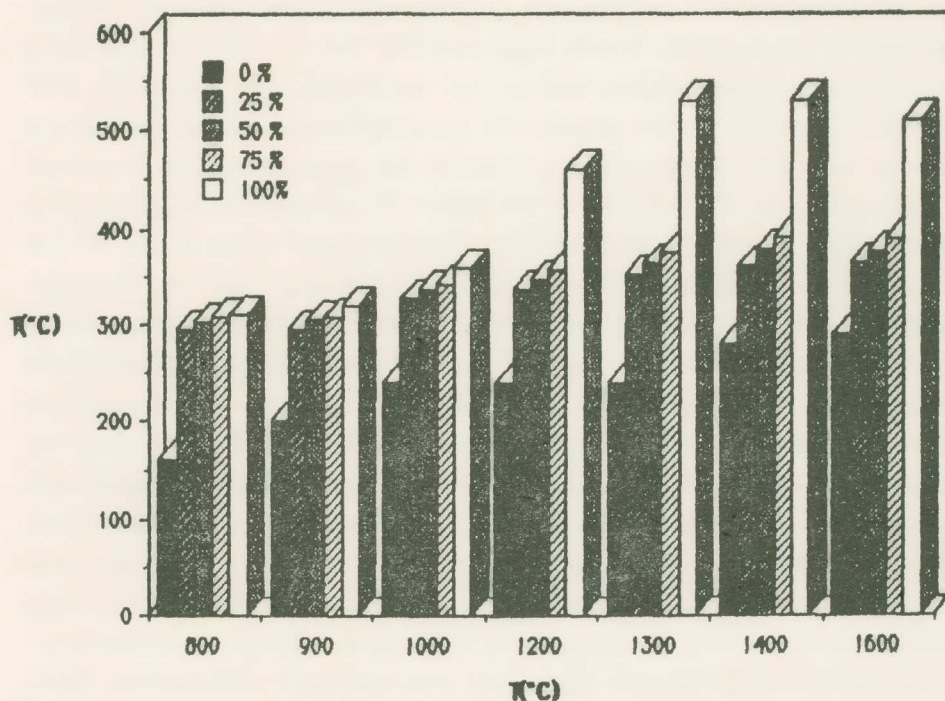
μετρο τήν τελική θερμοκρασία πυρώσεως κατά τήν παρασκευή τους. Διαπιστώθηκε ότι ή καταλυτική ικανότητα τών φερριτών επηρεάζεται έντονα από τή θερμοκρασία πυρώσεως. "Όπως έχει ήδη αναφερθεῖ, οί καταλυτικές ιδιότητες τών διαφόρων όξειδίων στή διάσπαση τών χλωρικών και τών υπερχλωρικών αλάτων συνδέεται άμεσα με τόν ήμιαγωγικό τύπο **n** ή τύπου **p** χαρακτήρα τους. "Όσο πιδ εκφρασμένος είναι ό **n** ή ό **p** ήμιαγωγικός χαρακτήρας τοῦ φερρίτη, τόσο πιδ ισχυρή είναι ή καταλυτική του άποτελεσματικότητα, με τήν έννοια ότι τά άλατα διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (*W. K. Rudloff, E. E. Freeman, 1970 @ 1980*).

"Ας ληφθεῖ ως παράδειγμα ή περίπτωση τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ  $KClO_3$  από φ(1,1) και φ(3,5), πού δείγματά τους πυρώθηκαν στον άέρα σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 800 και 1600 °C (σχήματα 1 και 2). Διαπιστώνεται ότι τά δείγματα, πού πυρώθηκαν μέχρι τούς 800 και 900 °C χαρακτηρίζονται από έντονη καταλυτική δράση, ή όποία περιορίζεται σημαντικά όσο αυξάνεται ή τελική θερμοκρασία πυρώσεως. Στή θερμοκρασία τών 1600 °C εμφανίζεται ή μικρότερη καταλυτική δράση τών φερριτών αὐτῶν. Στά σχήματα 3 και 4, τά όποία προέκυψαν με



Σχῆμα 3. Μεταβολή τοῦ ποσοστοῦ διάσπασης τοῦ  $KClO_3$  σε συνάρτηση με τή θερμοκρασία πυρώσεως τών φ(1,1).





Σχήμα 4. Μεταβολή του ποσοστού διάσπασης του  $KClO_3$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πύρωσης των  $\varphi(3,5)$ .

βάση τὰ σχήματα 1 καὶ 2, παρουσιάζεται ἡ θερμοκρασία συμπληρώσεως τῆς διάσπασεως ὀρισμένου ποσοστοῦ ἄλατος. Ἔτσι, στὸ σχῆμα 3 εἶναι δυνατὸ νὰ παρατηρηθεῖ π.χ. ὅτι τὸ 50% τῆς ποσότητας τοῦ  $KClO_3$  παρουσία τοῦ  $\varphi(1,1)$ , ποὺ πυρώθηκε μέχρι τοὺς 800 °C, ἔχει διασπασθεῖ στοὺς 298 °C, ἐνῶ παρουσία τοῦ  $\varphi(1,1)$ , ποὺ πυρώθηκε μέχρι τοὺς 1600 °C, διασπᾶται στοὺς 396 °C ( $\Delta T$ : 98 °C). Ἀνάλογη εἶναι καὶ ἡ καταλυτικὴ συμπεριφορὰ τῶν φερριτῶν  $\varphi(3,5)$ . Ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὸ σχῆμα 4, τὸ 50% τῆς ποσότητας τοῦ  $KClO_3$  παρουσία τοῦ  $\varphi(3,5)$ , ποὺ πυρώθηκε μέχρι τοὺς 800 °C, ἔχει διασπασθεῖ στοὺς 304 °C, ἐνῶ ἡ ἴδια ποσότητα ἄλατος παρουσία τοῦ  $\varphi(3,5)$ , ποὺ πυρώθηκε μέχρι τοὺς 1600 °C, διασπᾶται στοὺς 378 °C ( $\Delta T$ : 75 °C).

Ἀνάλογη εἶναι καὶ ἡ καταλυτικὴ συμπεριφορὰ τῶν φερριτῶν  $\varphi(1,1)$  καὶ  $\varphi(3,5)$  στὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ  $NaClO_3$ , ἐνῶ οἱ ἴδιοι φερριτεῖς ἐμφανίζονται λιγότερο ἀποτελεσματικοὶ ὡς πρὸς τὴ διάσπαση τῶν ἀντιστοίχων ὑπερχλωρικών ἀλάτων, γεγονός ποὺ ἄλλωστε ἀναμένεται ἐξαιτίας τῆς μεγαλύτερης σταθερότητας τῶν τελευταίων.

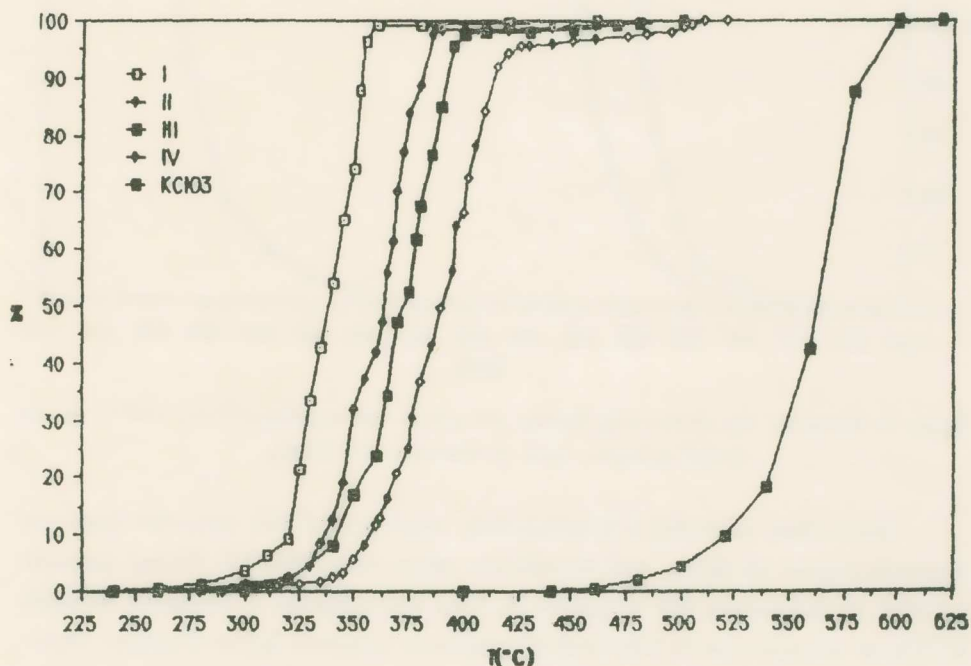
Ἡ ἔντονη καταλυτική δράση τῶν φερριτῶν  $\varphi(1,1)$ , πού πυρώθηκαν σέ σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή μέχρι τοὺς 800 καὶ τοὺς 900 °C, ἀλλὰ καὶ ἡ ἀξιοσημείωτη καταλυτική δράση ἐκείνων, πού πυρώθηκαν μέχρι τοὺς 1000, 1100 καὶ 1200 °C, ἀποδίδεται στὸ γεγονός ὅτι χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἡμιαγωγιμότητα τύπου **p**. Στὶς θερμοκρασίες αὐτὲς ἡ σύσταση τῶν φερριτῶν  $\varphi(1,1)$  ἀντιστοιχεῖ σὲ ὀρθοφερρίτη, γρανάτη καὶ ὀξειδιο τοῦ ἑρβίου. Οἱ ὀρθοφερρίτες καὶ οἱ γρανάτες τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν εἶναι ἡμιαγωγοὶ τύπου **p** (*H. B. Lal et al., 1982. G. Y. Subba Rao et al., 1971*). Ἡ ἡμιαγωγιμότητά τους εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ὑπάρξεως ἀταξιῶν στὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα τους καὶ τῆς δημιουργίας τετρασθενῶν μεταλλοκατιόντων σιδήρου ( $\text{Fe}^{4+}$ ). Ἡ παρουσία τῶν ἀταξιῶν αὐτῶν προέκυψε ἀπὸ τὴ διαδικασία τῆς βαφῆς (ἀπότομης ψύξεως), πού ἐφαρμόστηκε γιὰ τὴν παρασκευὴ φερριτῶν ὀρισμένης συστάσεως. Κατὰ τὴ διάρκεια αὐτῆς τῆς διαδικασίας εἶναι δυνατὸ νὰ ἀπορροφηθεῖ περισσότερο ὀξυγόνο μὲ ἀποτέλεσμα τὴ δημιουργία κενῶν πλεγματοκέντρων θέσεων μεταλλοκατιόντων. Ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως, πού παρέχεται σ' αὐτὴν τὴ θερμοκρασία, ἐπιτρέπει λόγω τῆς παρουσίας τῶν μεταλλοκατιόντων  $\text{Fe}^{4+}$  τὴ μεταπήδηση ἠλεκτρονίων πρὸς αὐτὰ ἀπὸ γειτονικά τους μεταλλοκατιόντα  $\text{Fe}^{3+}$ , μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐκδήλωση κινήσεως θετικῶν ὀπῶν (φορέων ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητας). Αὐξανομένης, ὅμως, τῆς τελικῆς θερμοκρασίας πυρώσεως, περιορίζεται προοδευτικὰ ἡ παραπάνω περίσσεια ὀξυγόνου μὲ συνέπεια τὴν αἰσθητὴ μείωση τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὀπῶν, δηλαδή τῶν μεταλλοκατιόντων  $\text{Fe}^{4+}$ . Σὲ θερμοκρασίες μεγαλύτερες τῶν 1400 °C, ὅπου ἔχει ἀπομακρυνθεῖ τὸ μεγαλύτερο μέρος τοῦ ὀξυγόνου, ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῶν φερριτῶν  $\varphi(1,1)$  μειώνεται αἰσθητὰ. Ἔτσι, οἱ φερρίτες αὐτοὶ χαρακτηρίζονται ἀπὸ σχετικά περιορισμένη καταλυτικὴ δράση.

Ἡ ἔντονη καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν  $\varphi(3,5)$ , πού πυρώθηκαν μέχρι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (800 καὶ 900 °C), ἀποδίδεται στὴν παρουσία τῆς φάσεως τοῦ γρανάτη, λόγω τοῦ ἐκφρασμένου της τύπου **p** ἡμιαγωγικοῦ χαρακτήρα. Ἀξίζει νὰ σημειωθεῖ ὅτι οἱ φερρίτες  $\varphi(3,5)$  χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὴ μεγαλύτερη καταλυτικὴ δράση σὲ σχέση μὲ τοὺς ὑπόλοιπους φερρίτες, ἐπειδὴ περιέχουν τὸ μεγαλύτερο ποσοστὸ γρανάτη στὴ σύστασή τους. Ὅπως προαναφέρθηκε ἤδη, ἡ αὐξηση τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται τὸν περιορισμὸ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κενῶν πλεγματοκέντρων θέσεων μὲ ἀποτέλεσμα τὸν ταυτόχρονο περιορισμὸ καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὀπῶν καί, ἐπομένως, τὴν αἰσθητὴ μείωση τῆς ἠλεκτρικῆς τους ἀγωγιμότητας καὶ παράλληλα τῆς καταλυτικῆς τους δράσεως.

Στὴ συνέχεια μελετήθηκε ἡ δυνατότητα πολλαπλῶν χρήσεων τοῦ ἴδιου δείγματος φερρίτη ὡς καταλύτη. Γιὰ τὸ σκοπὸ αὐτὸ ἐπιλέχθηκαν δείγματα φερριτῶν



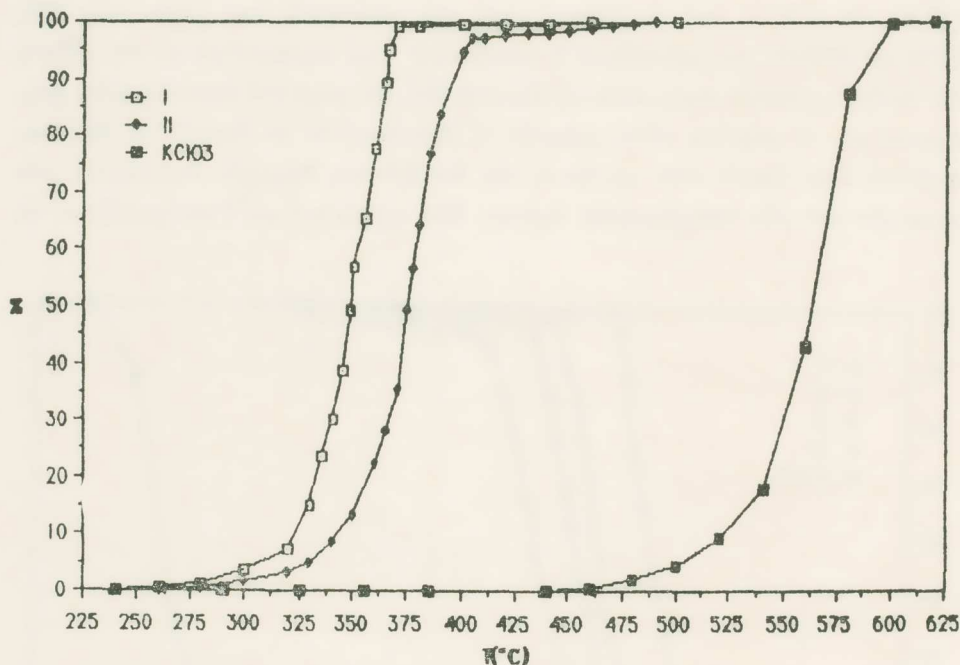
$\varphi(1,1)$  και  $\varphi(3,5)$ , που πυρώθηκαν κατά την παρασκευή τους μέχρι τους 800, 1200 και 1600 °C και μελετήθηκε η καταλυτική τους συμπεριφορά με την αύξηση του αριθμού χρήσεων τους, ώστε να εξακριβωθεί, αν, μετά από επανειλημμένη χρησιμοποίηση, οι φερριτές αυτοί μπορούν να εξακολουθούν να θεωρούνται αποτελεσματικοί όσον αφορά στην κατάλυση της αντίδρασης θερμικής διάσπασης των χλωρικών και των υπερχλωρικών αλάτων. Στα σχήματα 5 και 6 παρουσιάζεται ως



Σχήμα 5. Μεταβολή της καταλυτικής δράσης του  $\varphi(1,1)$  που πυρώθηκε στους 1200°C με τον αριθμό χρήσεων, κατά τη διάσπαση του  $\text{KClO}_3$

παράδειγμα ή μεταβολή της καταλυτικής αποτελεσματικότητας των φερριτών  $\varphi(1,1)$  και  $\varphi(3,5)$  αντίστοιχα, που πυρώθηκαν μέχρι τους 1200 °C ως προς τη θερμική διάσπαση του  $\text{KClO}_3$ . Όπως διαπιστώνεται και από τα αντίστοιχα ιστογράμματα (σχήματα 7 και 8), η επανειλημμένη χρήση των ίδιων φερριτών οδηγεί σε προοδευτικό περιορισμό της καταλυτικής αποτελεσματικότητάς τους.

Ανάλογα, διαπιστώνεται ότι η επανειλημμένη χρήση των ίδιων φερριτών ως καταλυτών για τη θερμική διάσπαση του χλωρικού νατρίου και των υπερχλωρικών αλάτων οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής τους δράσεως.

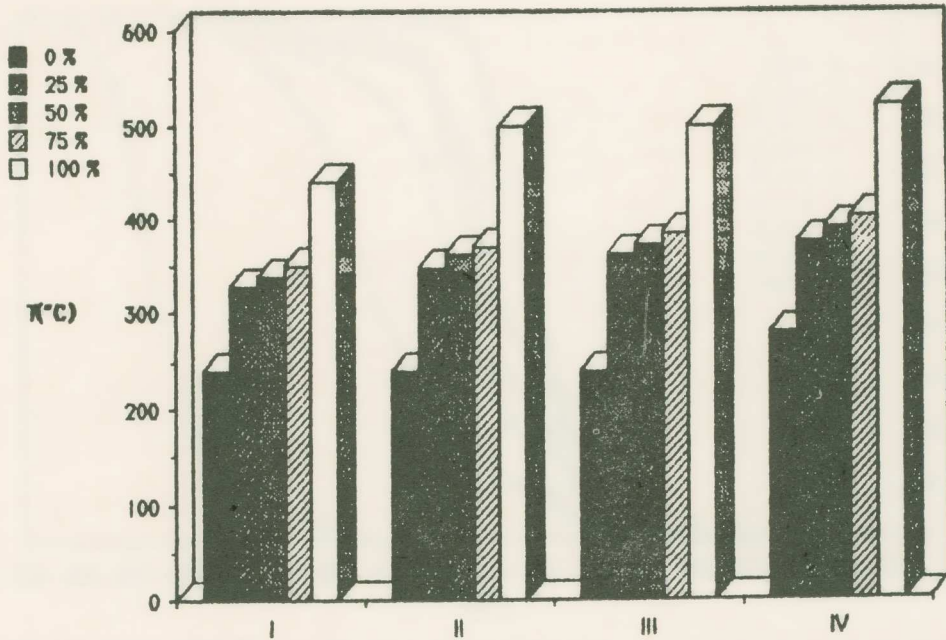


Σχήμα 6. Μεταβολή τῆς καταλυτικῆς δράσης τοῦ φ(3,5) ποῦ πυρώθηκε στοὺς 1200°C μετὸν ἀριθμὸ χρήσεων, κατὰ τὴ διάσπαση τοῦ  $\text{KClO}_3$ .

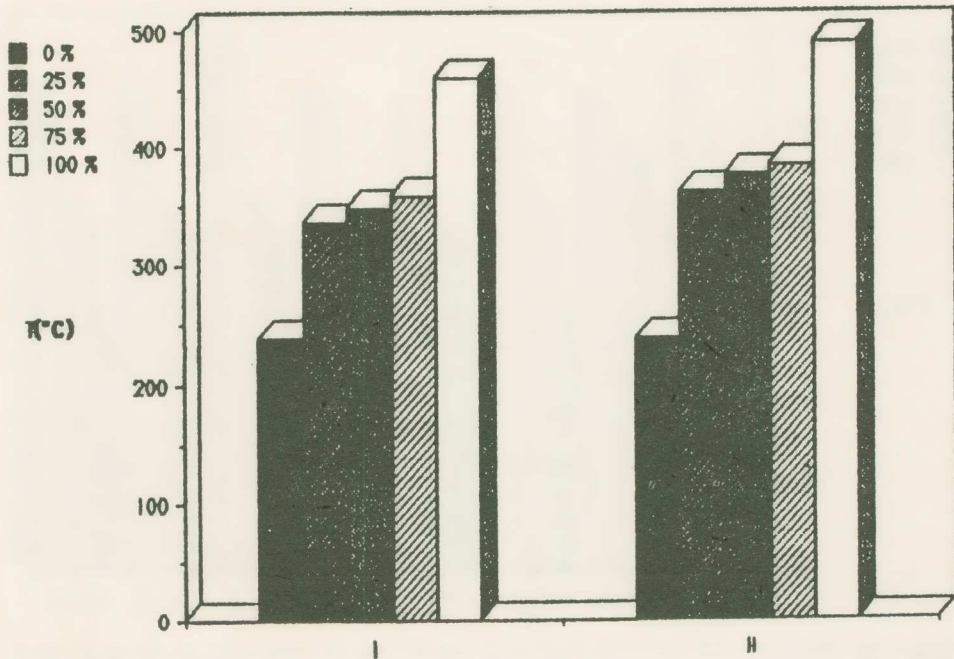
Ἀκολουθῶς μελετήθηκε ἡ καταλυτικὴ συμπεριφορὰ τῶν φερριτῶν διαφόρων περιεκτικότητων σὲ ἔρβιο, ποῦ πυρώθηκαν μέχρι τοὺς 1600°C. Ὅπως φαίνεται καὶ ἀπὸ τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 9, ὅπου περιγράφεται ἡ διάσπαση καθαρῶ  $\text{KClO}_3$  σὲ σύγκριση μετὸ τὴ διάσπασή του παρουσία φερριτῶν ἔρβιου διαφόρων περιεκτικότητων σὲ ἔρβιο καὶ σίδηρο, καὶ ἀπὸ τὸ ιστόγραμμα (σχῆμα 10), ποῦ προκύπτει μετὰ βάρη αὐτῶ, διαπιστώνονται τὰ ἑξῆς:

Τὴ μεγαλύτερη καταλυτικὴ δράση ἐμφανίζουν κατὰ σειρὰ οἱ φερρίτες φ(3,5), φ(1,1) καὶ φ(4,5). Ἐτσι, ἡ καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν ἀποδίδεται κυρίως στὴν ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τοῦ γρανάτη καὶ τοῦ ὀρθοφερρίτη, ποῦ εἶναι καὶ οἱ ἐπικρατέστερες φάσεις γιὰ τὰ δείγματα τῶν παραπάνω ἀναλογιῶν (Α. Ι. Χαράλαμπος, 1987), ἐνῶ δὲν φαίνεται νὰ ἐπηρεάζεται σημαντικὰ ἀπὸ τὴν παρουσία τῶν ἄλλων φάσεων, δηλαδὴ τοῦ αἰματίτη, τοῦ μαγνητίτη καὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἔρβιου, οἱ ὁποῖες χαρακτηρίζονται ἐπίσης ἀπὸ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῆς περιοχῆς τῶν ἡμιαγωγῶν.

Τὴ μικρότερη καταλυτικὴ δράση ἐμφανίζει τὸ δείγμα φ(∞), ἡ σύσταση τοῦ ὁποῖου ἀντιστοιχεῖ σὲ καθαρὸ ὀξείδιο τοῦ ἔρβιου.

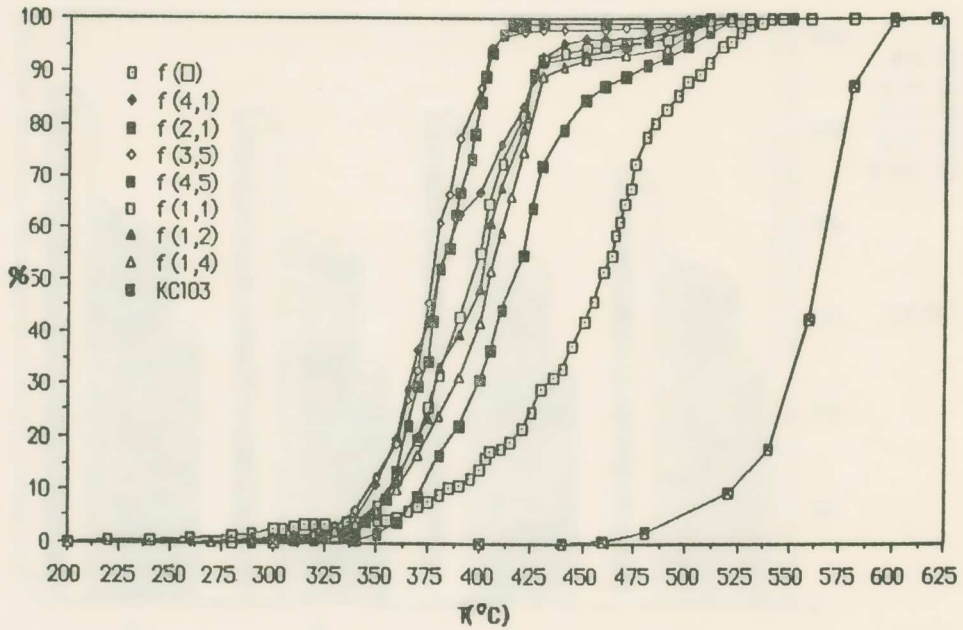


Σχήμα 7. Μεταβολή του ποσοστού διάσπασης του  $KClO_3$  σε συνάρτηση με τον αριθμό χρήσεων του φ(1,1) που πυρώθηκε στους  $1200^{\circ}C$ .

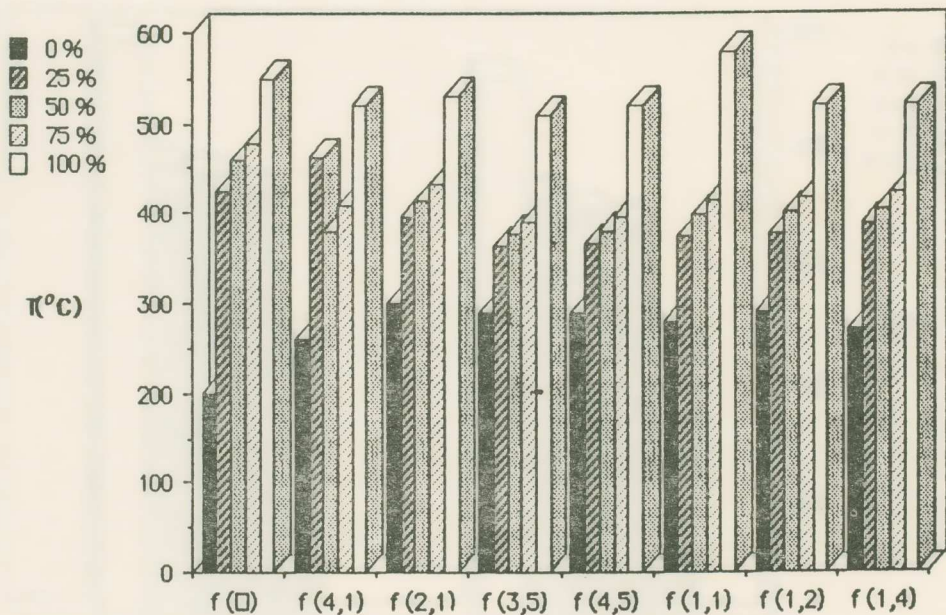


Σχήμα 8. Μεταβολή του ποσοστού διάσπασης του  $KClO_3$  σε συνάρτηση με τον αριθμό χρήσεων του φ(3,5) που πυρώθηκε στους  $1200^{\circ}C$ .





Σχήμα 9. Καταλυτική δράση τών φερριτών διαφόρων αναλογιών g. at. Er/Fe στη διάσπαση του KClO<sub>3</sub>.



Σχήμα 10. Μεταβολή του ποσοστού διάσπασης του KClO<sub>3</sub> σε συνάρτηση με την αναλογία g. at. Er/Fe τών φερριτών.

Ἀνάλογη εἶναι καὶ ἡ συμπεριφορὰ τῶν διαφόρων φερριτῶν ἑρβίου στὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ  $\text{NaClO}_3$ . Ἀξίζει νὰ σημειωθῇ ὅτι οἱ διάφοροι φερρίτες ἑρβίου, ποὺ παρασκευάστηκαν, παρουσιάζονται λιγότερο δραστικοὶ ὡς πρὸς τὴν κατάλυση τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ  $\text{NaClO}_3$ , παρὰ τὸ γεγονός ὅτι τὸ  $\text{KClO}_3$  εἶναι θερμικὰ σταθερότερο.

Τέλος, ἀπὸ τίς τιμὲς τοῦ εὗρους τῆς ἀπαγορευμένης ζώνης ( $E_g$ ) τῶν δειγμάτων  $\varphi(1,1)$  καὶ  $\varphi(3,5)$ , οἱ ὁποῖες προέκυψαν μὲ κατάλληλη τεχνικὴ ὀπτικῆς φασματοσκοπίας καὶ εἶναι τῆς τάξεως τῶν 2 eV, ἐπιβεβαιώνεται τόσο ἡ παρουσία τοῦ ὀρθοφερρίτη, τοῦ γρανάτη καὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἑρβίου ὡς διακεκριμένων φάσεων, ὅσο καὶ ὁ ἡμιαγωγικὸς χαρακτήρας τους.

#### 4. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γιὰ τὴ μελέτη τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων τῶν φερριτῶν τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθονιδῶν ἐπιλέχθηκε ἡ ἀντίδραση τῆς θερμικῆς διασπάσεως τῶν χλωρικῶν καὶ τῶν ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων τοῦ καλίου καὶ τοῦ νατρίου, ἡ ὁποία πραγματοποιήθηκε παρουσία φερριτῶν ἑρβίου. Ἡ καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν ἀποδίδεται στὶς ἡμιαγωγικὲς τους ιδιότητες καὶ εἶναι τόσο πιὸ ἰσχυρὴ, ὅσο μεγαλύτερη εἶναι καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ τους ἀγωγιμότητα. Ἡ καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν ἑρβίου μελετήθηκε μὲ παραμέτρους:

- 1) Τὶς τελικὲς θερμοκρασίες πυρώσεως.
- 2) Τὸν ἀριθμὸ χρήσεων τοῦ ἴδιου δείγματος φερρίτη ὡς καταλύτη, καὶ
- 3) Τὴν περιεκτικότητα τοῦ φερρίτη σὲ ἑρβιο.

Διαπιστώθηκαν τὰ ἀκόλουθα:

**α.** Ὅσον ἀφορᾷ στὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ χλωρικοῦ καλίου, διαπιστώθηκε μεγάλη καταλυτικὴ δραστικότητα γιὰ τοὺς φερρίτες  $\varphi(3,5)$  καὶ  $\varphi(1,1)$ , ποὺ πυρώθηκαν στὶς θερμοκρασίες τῶν 800 καὶ 900 °C. Ἡ καταλυτικὴ δραστικότητα τῶν  $\varphi(3,5)$  καὶ  $\varphi(1,1)$  παρουσιάζει συνεχὴ μείωση μὲ τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τους. Ἡ συμπεριφορὰ αὐτὴ ἀποδίδεται στὸ γεγονός ὅτι τὰ ὑλικά αὐτὰ χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἡμιαγωγικότητα τύπου **p**, τῆς ὁποίας πλειοψηφοῦντες φορεῖς εἶναι οἱ ὀπές, λόγω τῆς παρουσίας μικροῦ ἀριθμοῦ μεταλλοκατιόντων τετρασθενοῦς σιδήρου ( $\text{Fe}^{4+}$ ). Μὲ τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως, λόγω ἀποβολῆς ὀξυγόνου, μειώνεται ἡ συγκέντρωση τῶν ὀπῶν (δηλαδὴ τῶν μεταλλοκατιόντων  $\text{Fe}^{4+}$ ) καὶ κατὰ συνέπεια καὶ ἡ καταλυτικὴ δράση.

**β.** Ἀνάλογη εἶναι καὶ ἡ συμπεριφορὰ τῶν φερριτῶν  $\varphi(1,1)$  καὶ  $\varphi(3,5)$  ὡς πρὸς τὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ χλωρικοῦ νατρίου, ἐνῶ ἡ θερμικὴ διάσπαση τῶν

άντιστοιχων υπερχλωρικων αλάτων φαίνεται να επηρεάζεται πολύ λιγότερο από την παρουσία τους.

γ. Ἡ καταλυτική συμπεριφορά φερριτών διαφόρων περιεκτικότητων σε ἔρβιο, που πυρώθηκαν μέχρι τους 1600 °C, δείχνει ὅτι οἱ φερρίτες ἔρβιου εἶναι γενικά αποτελεσματικοὶ καταλύτες ὡς πρὸς τὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ χλωρικοῦ καλίου καὶ νατρίου. Τὴ μεγαλύτερη καταλυτικὴ δράση ἐμφανίζουν κατὰ σειρά οἱ φερρίτες: φ(3,5), φ(1,1) καὶ φ(4,5).

δ. Ἡ πολλαπλὴ χρῆση τῶν ἴδιων δειγμάτων φερριτῶν γιὰ τὴ διάσπαση νέων ποσοτήτων ἄλατος ὀδηγεῖ σὲ μείωση τῆς καταλυτικῆς τους δραστηκότητας.

ε. Ἐπιβεβαιώθηκε, τέλος, μὲ μετρήσεις τοῦ εὗρους τῆς ἀπαγορευμένης ζώνης, ὁ ἡμιαγωγικὸς χαρακτήρας τῶν φερριτῶν ἔρβιου.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bozorth, R. M. - Kramer V. - Remoika J. P., *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 3 (1958).  
 Elwell, D. - Dixon A., *Solid State Commun.*, **6**, 585 (1968).  
 Forestier H. - Guillot-Guillain G., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **230**, 1844 (1950).  
 Gorodetsky G. - Sharon, B. - Shtrikman S., *J. Appl. Phys.*, **39**, 1371 (1968).  
 Χαράλάμπος Α. Ι., «Μελέτη τῆς ἐπίδρασης τῆς παρασκευαστικῆς διαδικασίας στίς φυσικοχημικές ιδιότητες τῶν φερριτῶν τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν. Ἐφαρμογή στίς καταλυτικές ιδιότητες» (Διδακτορική Διατριβή) (1987).  
 Jonker G. H., *Physica*, **20**, 1118 (1954).  
 Καγκαράκης, Κ., «Ἠλεκτροτεχνικά Ὑλικά», Ἀθήνα (1986).  
 Ksendsov, Ya. M. - Koten N. A. M., Markov, V. V., *Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.)*, **15**, 1563 (1974).  
 Lal, H. B. - Verma, B. K. - Vijayee V. R., *J. Mater. Sci.*, **17**, 3317 (1982).  
 Larsen, P. K. - Metselaar, R., *Phys. Rev.*, B **14**, 2520 (1976).  
 Λοῖζος Ζ.: «Μελέτη τῆς ἐπίδρασης τῆς παρασκευαστικῆς διαδικασίας στίς φυσικοχημικές ιδιότητες σπινελλικῶν φερριτῶν νικελίου. Ἐφαρμογή στίς καταλυτικές ιδιότητες». (Διδακτορική Διατριβή) (1986).  
 Λοῖζος Ζ. - Σπυρέλλης Ν. - Σακελλαρίδης Π., Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **62**, σ. 370 (1987).  
 Rudloff, W. L. - Freeman E. S., *J. Phys. Chem.*, **73**(5), 1209 (1969).  
 Rudloff W. K. - Freeman E. S., *J. Phys. Chem.*, **74**(18), 3317 (1970).  
 Rudloff, W. K. - Freeman E. S., *J. Therm. Anal.*, **13**, 359 (1980).  
 Schieber M. M., «*Experimental Magnetochemistry: Nonmetallic Magnetic Materials*» ἀπὸ «*Selected Topics in Solid State Physics*», τόμ. VIII (Wohlfarth, «North Holland Publishing Company»), Amsterdam (1967).  
 Subba Rao, G. V. - Wanklyn, B. M. Rao, C. N. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 345 (1971).  
 Winkler G., «*Crystallography, Chemistry and Technology of Ferrites*» ἀπὸ «*Inter-University Electronic Series*», τόμ. **13**, «*Magnetic Properties of Materials*» (ἔκδ. Jan Smit., «Mc Graw-Hill Book Company») (1976).  
 Yadava, V. R. - Lal, H. B., *Jap. J. Appl. Phys.*, **18**, 2229 (1979).  
 Yadava, V. R., Διδακτορική Διατριβή, Gorakhpur University, India (1980).

## SUMMARY

**Semiconductive properties and catalytic behavior of ferrites of the rare earth elements**

In this work, for the study of the catalytic properties of the rare earth ferrites, the reaction chosen was that of the thermal decomposition of potassium and sodium chlorates and perchlorates, using *erbium ferrites* as catalysts.

The erbium ferrites are mixed iron and erbium oxides and can form, depending on their (g. at. Er) ÷ (g. at. Fe) ratio, *erbium iron garnets* or *erbium orthoferrites*.

The preparation procedure followed, in order to obtain the ferrites, crucially affects their composition. The garnet, orthoferrite, hematite, magnetite and erbium oxide phases present, depend on the firing temperature used and on the starting ratio of erbium and iron oxides. Specifically, the various ferrites were prepared from pure erbium and iron hydroxides as well as hydrated mixed oxides with (g. at. Er) ÷ (g. at. Fe) ratio of 1 ÷ 4, 1 ÷ 2, 3 ÷ 5, 4 ÷ 5, 1 ÷ 1, 2 ÷ 1 and 4 ÷ 1 by firing at 1600°C. Also erbium ferrites of the two critical mixtures (3 ÷ 5 and 1 ÷ 1) were fired at a designated temperature, varying each time within the range of 800-1600°C.

The catalytic activity of the ferrites is attributed to their semiconductive properties, and the higher their electrical conductivity is, the better their catalytic activity is exhibited. Thus:

1. In the case of the thermal decomposition of potassium chlorate it was found that the ferrites with an erbium to iron g. at ratio of 3 ÷ 5 and 1 ÷ 1 had an enhanced catalytic activity when fired at 800 and 900°C. The activity showed a continuous decrease with the increase of the firing temperature during their preparation. This behavior may be attributed to the fact that these substances are characterised as p type semiconductors because of the presence of a small number of Fe<sup>4+</sup> metal cations. With the increase of the firing temperature, due to the loss of oxygen, there is a decrease in the concentration of the holes, i.e. the Fe<sup>4+</sup> cations, which subsequently results in a decrease of the catalytic activity.

2. A similar behavior of the above ferrites is exhibited in the thermal decomposition of sodium chlorate, while the thermal decomposition of the

respective perchlorates is affected considerably less by the presence of erbium ferrites.

3. The catalytic behavior of the ferrites with varying starting erbium to iron ratios, that were fired up to 1600°C, indicates that in general erbium ferrites are effective as catalysts in the thermal decomposition of potassium and sodium chlorates. The highest catalytic activity is observed in order by the samples with erbium to iron g. at. ratio of 3÷5, 1÷1 and 4÷5.

4. The repeated use of the same ferrite for the decomposition of new quantities of potassium and sodium chlorates and perchlorates results in a decrease of the catalytic activity.

5. Finally, the semiconductive character of all phases present in the various erbium ferrites prepared was confirmed by the gap energy values obtained, using a suitable optical spectrophotometry method.