

## Synthesis and study the Structural properties of perovskite $\text{Sr}_2 (\text{Co}_{1-y}/\text{Cr}_y)\text{O}_4$ that belongs to The series RUDDLESDEN-POPPER ( RP).

Dr. Mohamad Hisham Abazli\*

Dr. Ahmed Kelzyeh\*\*

Dr. Manar Hassan\*\*\*

Ola Ameer Alkhoja\*\*\*\*

(Received 28 / 6 / 2021. Accepted 3 / 3 / 2022)

### □ ABSTRACT □

Oxides are a cornerstone in the technological revolution from electronics to nanotechnology, so they have received special attention by researchers in materials chemistry because of the large number of these compounds that play an important role in industries, and they are broad families whose physical properties vary from superconductivity and magnetism. Among these families is the family of Perovskites. These compounds are metal oxides with the formula  $\text{ABO}_3$ , and they include many compounds that have interesting properties of great importance in microelectronics and telecommunications. Compounds derived from the perovskite structure (layered structure) called Ruddlesden and Popper series, the main component of solid oxide cells. In this study, new oxides were synthesized belonging to the Ruddlesden and Popper series ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ), prepared using the two methods, the ceramic method and the sol-gel method. The effect of partial substitution of cobalt in the crystal lattice with the transition element chromium was studied With different doping ratios. The X-ray diffraction results showed that the prepared oxides crystallize according to the tetragonal crystal structure within the space system  $\text{I4/mmm}$  at  $n = 1$ , and the lattice constants  $a$  and  $b$  decreased and  $c$  increased, thus increasing the size of the unit cell.

**Key words** : perovskite; Ruddlesden-Popper; Solid-oxide fuel cells; Cathode; X-ray diffraction.

---

\* Prof. Faculty of Science -Tishreen University-Lattakia-Syria. [hishamabazli@gmail.com](mailto:hishamabazli@gmail.com)

\*\* Prof. faculty of science- -Tishreen University-Lattakia-Syria. [profahmad\\_kelzeih@gmail.com](mailto:profahmad_kelzeih@gmail.com)

\*\*\*Assistant Professor- Faculty of Science -Tishreen University-Lattakia-Syria [manara.g.h@gmail.com](mailto:manara.g.h@gmail.com)

\*\*\*\*PhD student - Faculty of Science-Tishreen University- Lattakia –Syria. [olaalkhoja17@gmail.com](mailto:olaalkhoja17@gmail.com).

اصطناع ودراسة الخواص البنيوية للبيروفسكيت (perovskite)  
 $Sr_2 (Co_{1-y}/Cr_y)O_4$  المنتمي لسلسلة رادلسدين وبوير  
(RP) (RUDDLESDEN-POPPER).

د. محمد هشام أبظلي\*

د. أحمد كلزية\*\*

د. منار حسن\*\*\*

علا أمير الخوجه\*\*\*\*

(تاريخ الإيداع 28 / 6 / 2021. قُبِلَ للنشر في 3 / 3 / 2022)

□ ملخص □

تعد الأكاسيد ركيزة أساس في الثورة التكنولوجية من الإلكترونيات إلى النانو، لهذا فقد لقيت عناية خاصة من قبل الباحثين في كيمياء المواد بسبب العدد الكبير من هذه المركبات التي تلعب دوراً هاماً في الصناعات، كما أنها عائلات واسعة تنتوع خصائصها الفيزيائية من الناقلية الفائقة، والمغناطيسية. ومن بين هذه العائلات نجد عائلة Perovskites. هذه المركبات عبارة عن أكاسيد معدنية تملك الصيغة  $ABO_3$ ، وهي تشمل العديد من المركبات التي تملك خواص ملفتة للانتباه ذات الأهمية الكبيرة في الإلكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية، وتعد المركبات المشتقة من البنية البيروفسكيتية (بنية طبقية) التي تسمى بسلسلة رادلسدين وبوير المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة إذ تم في هذه الدراسة اصطناع أكاسيد جديدة تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوير ( $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ )، حضرت باستخدام الطريقتين، الطريقة السيراميكية وطريقة السول-جل. وتم دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت في الشبكة البلورية بالعنصر الانتقالي الكروم بنسب إشابة مختلفة. وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأكاسيد المحضرة تتبلور وفق البنية البلورية Tetragonal ضمن النظام الفراغي I4/mmm عند  $n=1$  وانخفاض ثوابت الشبكة a و b وازدياد c وبالتالي زيادة حجم وحدة الخلية.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، رادلسدين وبوير، خلايا الوقود الصلبة، كاتود، الأشعة السينية.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. [hishamabazli@gmail.com](mailto:hishamabazli@gmail.com)

\*\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. [profahmad.kelzeih@gmail.com](mailto:profahmad.kelzeih@gmail.com)

\*\*\* مدرسة - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. [manara.g.h@gmail.com](mailto:manara.g.h@gmail.com)

\*\*\*\* طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. [olaalkhoja17@gmail.com](mailto:olaalkhoja17@gmail.com)

## مقدمة

تعد الأكاسيد إحدى ركائز الثورة التكنولوجية الحديثة ، إذ أنها تعتبر من أكثر المركبات تنوعاً من حيث الخصائص الفيزيائية ، فعائلة الأكاسيد  $ABO_3$  (البيروفسكيت) تمتلك تنوعاً كبيراً يتوزع على الناقلية الفائقة ، أنصاف النواقل ، العوازل الكهروحرارية... كما أنها تمتلك تطبيقات هامة في مجال الطاقات المتجددة ، إذ تعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة (SOFC) Solid Oxide Fuel Cells.

تلقي المركبات ذات البنية البيروفسكيتية اهتماماً كبيراً من قبل الباحثين في مجال كيمياء الجسم الصلب، نظراً لامتلاكها خصائص فيزيائية وكيميائية كثيرة ومجموعة واسعة من التطبيقات. وذلك لأن بنية البيروفسكيت يمكن أن تشابه (استبدالات) بطرق عديدة بأيونات مختلفة الأحجام، مما يؤدي إلى تشابه بالبنية لإعطاء أطوار أخرى، مما جعله واحداً من أهم المركبات البنوية من الناحية التكنولوجية.

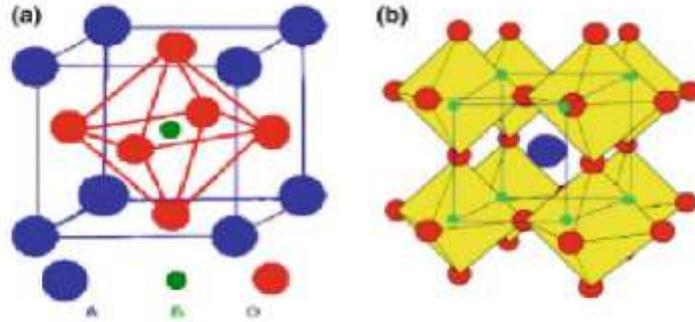
تتجه الأنظار حالياً إلى تخفيض درجات حرارة تشغيل خلايا الأكاسيد الصلبة وذلك عن طريق تطعيم الالكتروليت بمركبات معينة تلعب دوراً هاماً في الصناعات والبحوث الجديدة [1] إذ تتنوع خصائصها الفيزيائية من الناقلية الفائقة، الخواص المغناطيسية، الخواص العازلة. إضافة لذلك تطوير مادة المصعد ضمن الخلية وذلك لإعطاء كفاءة أعلى [2] .

يزداد البحث عن امكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة [3]، الناقلية الأيونية، والعديد من الخصائص العازلة [4] ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية [5] وتعد أكاسيد البيروفسكيت أحد أهم الأكاسيد التي تثير الكثير من الانتباه بسبب التنوع الكبير في الظواهر الفيزيائية التي تظهرها كجسم صلب. لمركبات البيروفسكيت عدة تطبيقات صناعية هامة في مجال الطاقات المتجددة إذ تستعمل في التطبيقات الكهربائية كالمعالجة الكهروضوئية للماء لإنتاج الهيدروجين [6] ، وتعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة التي تستعمل الهيدروجين لإنتاج الكهرباء والتي تجد مؤخراً تطبيقاً مهماً في بطاريات السيارات الكهربائية [7].

## بنية البيروفسكيت:

تم وصف خام البيروفسكيت للمرة الأولى في العام 1839 [8]، حيث أرسل Kämmerer قطعة حجر جمعت من جبال الأورال إلى مختبر Gustav Rose في جامعة برلين و بعد اجراء الفحوصات على الحجر تبين أن البلورات تنتمي لخام جديد له تناظر مكعبي مكون من أكاسيد الكالسيوم و التيتانيوم و بناءً على اقتراح Kämmerer وافق Rose على تسمية الخام الجديد على شرف Lev Alekseevich Von Perovski و هو أرسنقراطي و جامع خامات معروف [9].

لم يتم تحديد التركيب الكيميائي الدقيق حتى عام 1844 من قبل Hinnich Rose حيث وجد أن تركيبه الكيميائي هو  $CaTiO_3$  و الذي يعطى على شكل مزيج من أكاسيد  $CaO.TiO_2$  كما كان متعارفاً عليه في تلك الأيام [10]. تأخذ بنية البيروفسكيت الصيغة العامة  $ABX_3$  حيث: A: أيونات معدنية موجبة Cations تقع في رؤوس الخلية البلورية، وهي عناصر لها درجات أكسدة مختلفة (أحادية، أو ثنائية أو ثلاثية) درجة الأكسدة. B أيونات معدنية موجبة الشحنة تقع في مركز الخلية البلورية، وهي عناصر لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية) درجة الأكسدة. X أيونات سالبة غير معدنية Anions غالباً تكون الأكسجين تقع في مراكز الوجوه [11].

الشكل (1): وحدة الخلية لنظام البيروفسكيت  $ABO_3$  [12].

تؤثر حجوم الأيونات A و B بشكل رئيسي على الخصائص الفيروكهربائية في نظام البيروفسكيت  $ABO_3$ . بشكل عام، تتواجد الأيونات A بأحجام كبيرة في بنية البيروفسكيت ( $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ )، وأيونات B صغيرة ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Co^{3+}$ )، وليس ضرورياً أن يكون الأيون السالب هو الأكسجين، بل يمكن أن تكون فلور، كلور، كبريت، آزوت، وتصنف مركباتها بأن بنيتها بيروفسكيتية.

تسمح بنية البيروفسكيت باستبدال للأيونات الموجبة A و B بالإضافة الى الأيونات السالبة والحصول على مركبات جديدة، فيسبب الاختلاف في حجم الأيونات والانزياح الصغير للذرات الى تشوه واختلال التناظر في البنية البلورية فتؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية [13]، إذ تتعلق الخصائص البيزو كهربائية Piezoelectricity، البيروكهربائية Pyroelectricity والفيروكهربائية Ferroelectricity بإزاحة الأيونات التي تسبب تشوهات في النظام البلوري. تلعب المواد ذات بنية البيروفسكيت هذا الدور الهام في السيراميك العازل [14] [15].

تخضع عملية استبدال أيونات البيروفسكيت الى معايير تم تحديدها من خلال قاعدة غولدن\_شميت [16]:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2(R_B + R_O)}$$

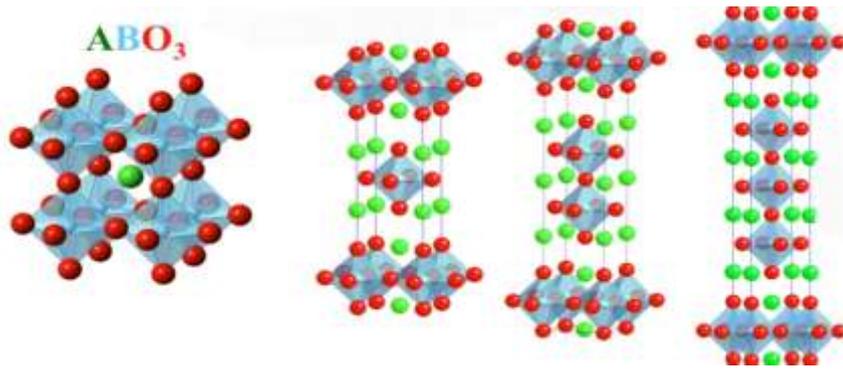
حيث t : عامل التحمل (السماح) لغولد شميت (Goldschmidts) Tolerance Factor

$R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$  : نصف القطر الأيوني للأيونات الموجبة الكبيرة، للأيونات الموجبة الصغيرة، والأيونات السالبة على التوالي.

في حالة البيروفسكيت المكعب المثالي  $t=1.0$ ، لكن بشكل عام تهمل التشوهات في بنية المادة عندما يكون عامل التحمل ضمن المجال (0.9-1.0) وتكون غير فيروكهربائية، والتي تزيد قليلاً عن 1.0 تكون فيروكهربائية [17].

هناك مركبات مشتقة من البنية البيروفسكيتية تسمى بسلسلة رادلسدين وبويير وصيغتها العامة  $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$  ذات بنية صفائحية تفصل الصفائح عن بعضها البعض بطبقات ذات بنية مشابهة لبنية NaCl.

وتكون A و B هي الكاتيونات و n : تدل على عدد الطبقات الفاصلة  $n=1,2,3$  [18].



الشكل (2): يوضح بنية رادلدن وبوير من أجل  $n=1,2,3$  [19].

تم التوصل لبنية المركبات التي تنتمي لسلسلة رادلدين وبوير عندما  $(n=1)$  [20] بالنسبة للمركب  $k_2NiF_4$  ومن  $(n=2)$  للمركب  $Sr_3Ti_2O_7$  [21] ومن  $(n=3)$  للمركب  $Sr_4Ti_3O_{10}$  وذلك في عام 1958 [22].

نتيجة الخصائص المميزة التي تمتلكها هذه الأكاسيد، قامت العديد من الدراسات على هذه الأكاسيد نذكر منها:

في اسبانيا عام 2002 تم استخدام أكاسيد تنتمي لسلسلة رادلدين وبوير (Ruddelsden and Popper (RP)  $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ ) كقطب موجب في خلايا الوقود (sofc) مع الأخذ بعين الاعتبار أن  $A=Sr, Nd, Eu$  و  $B=Co, Mn, Fe$  باستخدام أكاسيد كمعاد لمساعد في خلايا كهربية تستخدم أكسيد السيليسيوم كمادة الكتروليت [23].

وفي كولومبيا عام 2017، قام (Cristina Tealdi) وآخرون بتحضير مركبات المنغنيز  $La_xSr_{2-x} MnO_{4+\delta}$  لتطوير مواد الكتروليتية جديدة عالية الأداء لخلايا وقود الأكسيد الصلب تلبى المتطلبات الأساسية للاستقرار والتوصيل الكهربي وأمكن أيضاً خفض درجة حرارة التشغيل [24].

وفي أمريكا عام 2017، أظهرت العديد من الدراسات خصائص حركة أيونات الأكسجين في أكاسيد RP التي يمكن أن تستوعب الأكسجين الزائد إذ أن الأكسجين الزائد يؤثر بقوة على طاقة التنشيط لحركة الأكسجين [25].

## أهمية البحث وأهدافه:

### - أهمية البحث :

- تأتي أهمية البحث بأن هذه الأكاسيد تمتلك خصائص هامة كما ذكرنا من الناحيتين النظرية والتطبيقية مثل الخواص المغناطيسية، الناقلية الكهربية، الناقلية الحرارية والخواص الحفزية.
- يمتلك المركب البيروفسكيتي خصائص نوعية في المجالات التطبيقية التكنولوجية ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية.
- إن الخصائص الكهربية والحرارية والمغناطيسية الهامة التي تتمتع بها هذه الأكاسيد جعلتها مميزة إضافة إلى التدرج في تغير نسبة الأكسجين في التركيب جعلتها هامة في العديد من التطبيقات التقنية كاستعمالها على شكل الكتروليتات في العديد من الأجهزة الكهربية.

• إن انتقال الأكسجين الكبير له أهمية كبيرة باستخدامه في أجهزة الطاقة الكهروكيميائية مثل خلايا الوقود ذات أكسيد الصلب (sofs)[25].

#### – أهداف البحث:

أولاً: اصطناع المركبين  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$ ،  $Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$  بالاستبدال الجزئي للكوبالت بالكروم بنسبتين مختلفتين بالطريقتين السيراميكية والسول-جل.  
ثانياً: سوف يتم دراسة الأكاسيد المحضرة بتقنية XRD للتأكد من بنيتها إن كانت تنتمي لسلسلة رادلسدين ويوبير.

#### المواد والتجهيزات وطرائق الدراسة:

##### –الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان وزني حساس (TE 64 – Sartorius) مجال حساسيته (10 mg – 60 g) .
- 2- فرن ترميد (Carbolite, BAMFORD, SHEFFIEJD, ENGLAND, S30 2AU)، في مخبر الدراسات العليا –كلية العلوم–جامعة تشرين.
- 3- جهاز XRD جهاز انعراج الأشعة السينية (X-ray diffractometer) في المعهد العالي للعلوم والتكنولوجيا في دمشق.

##### المواد المستخدمة:

كربونات السترونسيوم– نترات الكوبالت– نترات الكروم–أكسيد الكوبالت– أكسيد الكروم.

##### طرائق العمل:

تم تحضير عينات وفق الخطوات الآتية :

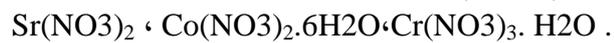
#### 1-الطريقة السيراميكية(Ceramic method):

تم اصطناع العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (Solid state reaction) الطريقة السيراميكية وفق المراحل الآتية:

- 1- تم تجفيف المواد الأولية ووزن العينات المراد دراستها.
- 2- طحنت العينات وفق النسب الستكيومترية في هاون عقيق طحناً جيداً.
- 3-بعد ذلك يتم تسخين العينات داخل فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في النتائج والمناقشة.
- 4-تُبرد العينة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة.
- 5-يؤخذ قسم من نواتج التحضير بعد طحنها جيداً لدراستها بالأشعة السينية (XRD)

#### 2- طريقة سول-جل (Sol-gel method) :

1- تم استخدام المواد الأولية التالية:



2-تم إذابة هذه المواد بالكميات الموافقة بالنسب الستكيومترية للحصول على المركب المطلوب في ورق الإذابة بحيث يصبح الحجم 250مل.

- 3- تمت إضافة محلول الأمونيا قطرة قطرة مع تحريك هذه المكونات حتى تشكل الجل .
- 4- يتم تسخين المحلول حتى الجفاف.
- 5- ثم يتم معاودة تسخين المسحوق وفق البرنامج الحراري.

6- يتم طحن الناتج بشكل جيد جداً ومن ثم دراسة العينات الناتجة بالأشعة السينية (XRD).

### النتائج والمناقشة:

#### 1- الطريقة السيراميكية Ceramic method:

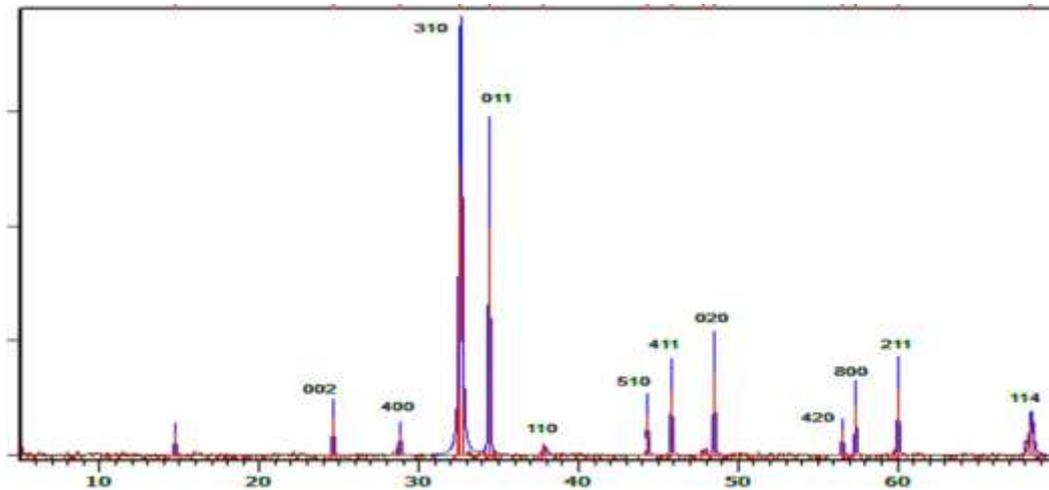
1-1: تحضير العينات المدروسة:

تم اصطناع المركبات التالية:  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$  ،  $Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$  ، بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1).

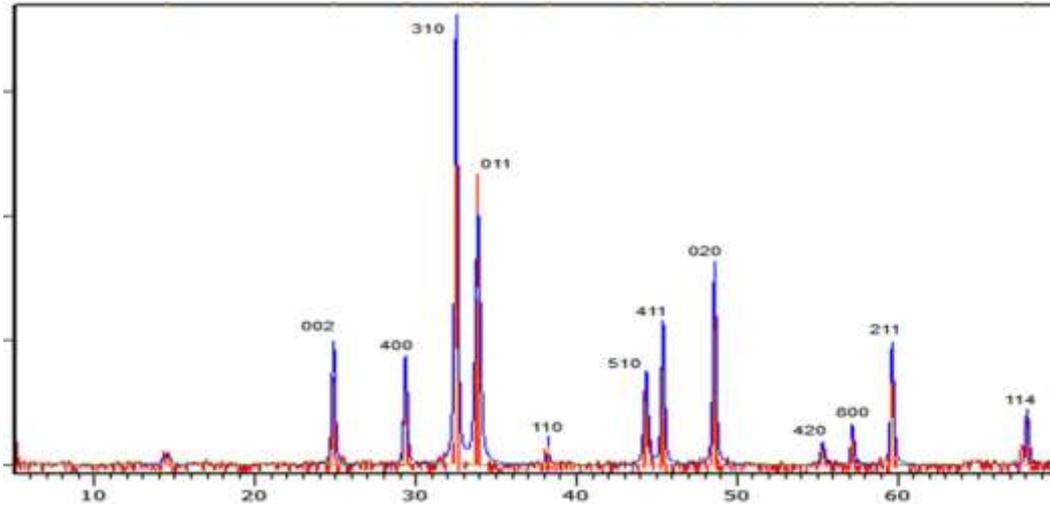
الجدول (1): البرنامج الحراري لتحضير المركبات  $Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$  ،  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$

الزمن	درجة الحرارة المئوية
2 ساعة	100/105
2 ساعة	700
32 ساعة	1000

2-1: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 3- 4) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قرائن ميلر hkl لكل قمة، والبعد البلوري d، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)، والحجم الحبيبي (D) في الجداول (2-3) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal I4/mmm) مقارنة بالمركبات المحضرة  $[26] NdSrCo_{1-x} Cu_x O_{4-y}$  ،  $[27] La_{n+1} Ni_n O_{3N+1}$  ،  $[28] (Hg, Cr) Sr_2 CuO_4$  التي تتبلور وفق نفس البنية ولكن بأبعاد مختلفة.



الشكل (3): طيف XRD للمركب  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$



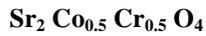
الشكل(4): طيف XRD للمركب  $Sr_2Co_{0.5}Cr_{0.5}O_4$

الجدول(2): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2Co_{0.75}Cr_{0.25}O_4$	24.911	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.2786	13.562	3.6701	12.5221
	29.322	(400)	3.0412	24.21	0.2362	6.338			
	32.490	(310)	2.7537	100.00	0.3542	4.2589			
	33.835	(011)	2.6470	55.32	0.0900	16.818			
	38.255	(110)	2.3508	6.23	0.2592	5.914			
	44.331	(510)	2.0429	20.75	0.2362	6.6203			
	45.422	(411)	1.9979	31.72	0.2362	6.6454			
	48.566	(020)	1.8731	45.36	0.2952	4.947			
	55.395	(420)	1.6602	4.95	0.2362	6.9215			
	57.234	(800)	1.6105	8.69	0.2362	6.981			
	59.613	(211)	1.5496	27.59	0.2362	7.0659			
68.222	(114)	1.3771	12.28	0.2362	7.3966				

الجدول(3): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2Co_{0.5}Cr_{0.5}O_4$	24.239	(002)	3.6462	15.45	0.0900	16.4695	7.186	3.6621	12.7341
	28.819	(400)	3.0954	10.11	0.0900	16.622			
	32.526	(310)	2.7528	100.00	0.3542	4.2593			
	34.177	(011)	2.6213	87.77	0.0900	16.834			
	38.135	(110)	2.3577	7.92	0.0900	17.025			
	44.429	(510)	2.0374	19.64	0.0900	17.3822			
	45.943	(411)	1.9737	27.07	0.0900	17.4785			
	49.205	(020)	1.8502	26.73	0.0900	17.697			
	56.120	(420)	1.6389	14.49	0.2952	5.559			
	57.150	(800)	1.6117	7.10	0.2952	5.5867			
	60.272	(211)	1.5342	28.24	0.2362	7.0896			
	68.264	(114)	1.3739	10.79	0.0900	19.439			

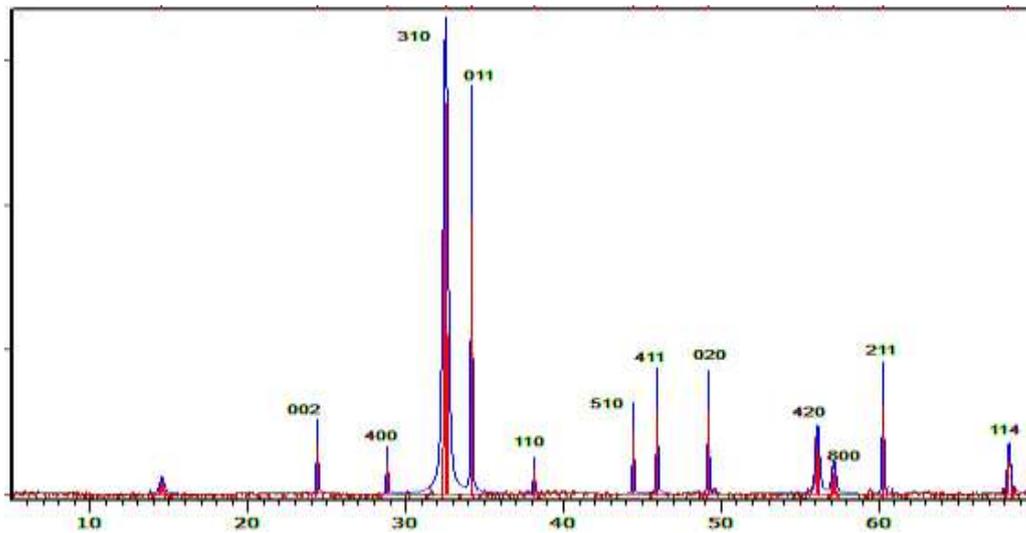
## 2- طريقة سول-جل (Sol-gel method) :

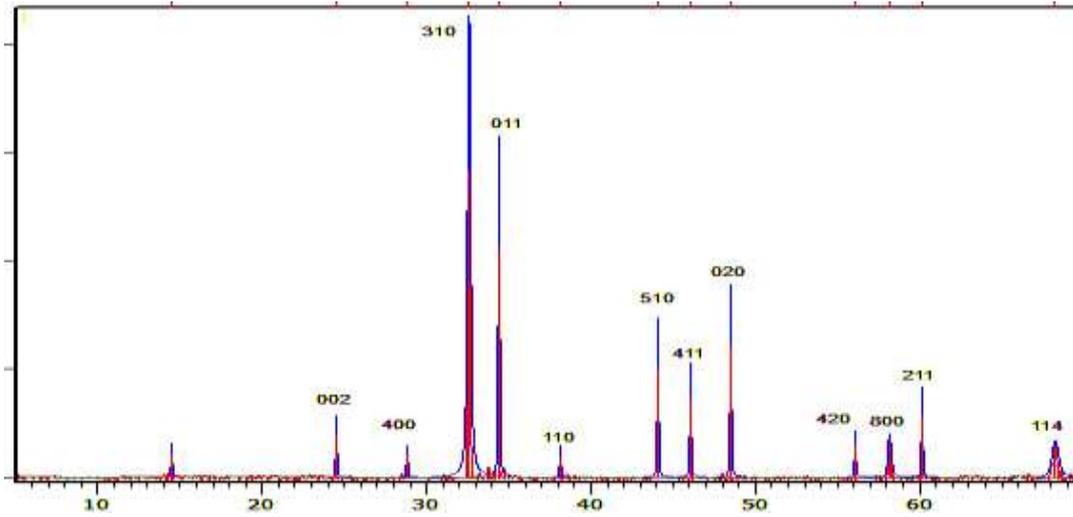
1-2: اصطناع العينات المدروسة:

تم تحضير المركبات التالية:  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$ ،  $Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$ ، بطريقة السول-جل وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (4).الجدول (4): شروط تحضير المركبات  $Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$ ،  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$ 

الزمن	درجة الحرارة المثوية
2 ساعة	100/105
2 ساعة	250
32 ساعة	930

2-2: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 5-6) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قارئ ميلر لكل قمة، والبعد البلوري  $d$ ، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)، والحجم الحبيبي (D) في الجداول (5-6) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (I4/mmm Tetragonal):

الشكل (5): طيف XRD للمركب  $Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$



الشكل(6): طيف XRD للمركب  $Sr_2Co_{0.5}Cr_{0.5}O_4$

الجدول(5): قرانن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية البلورية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب

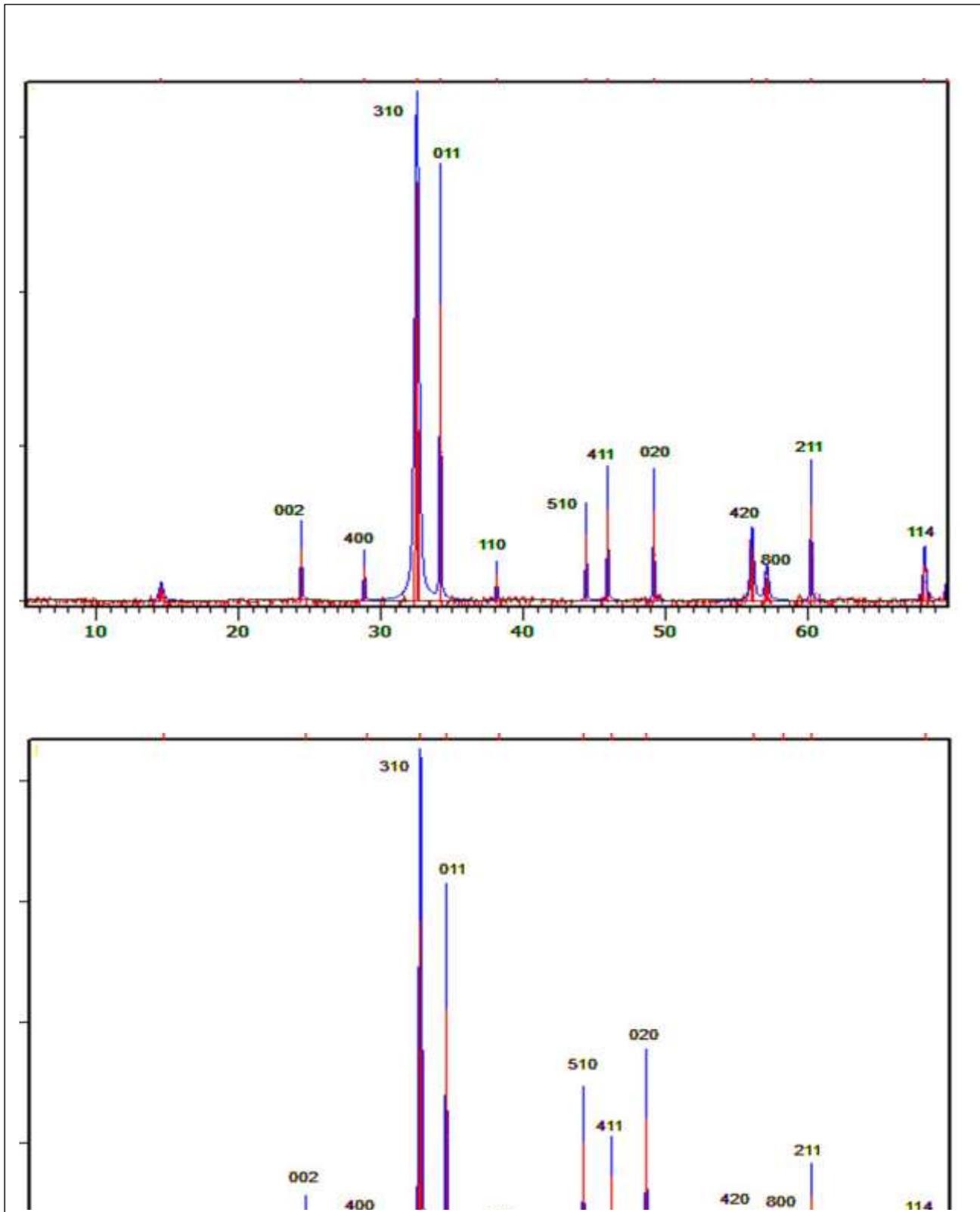


Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(Å)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2Co_{0.75}Cr_{0.25}O_4$	24.289	(002)	3.6562	15.47	0.0900	16.459	13.491	3.6701	12.5221
	28.849	(400)	3.0954	11.11	0.0900	16.615			
	32.524	(310)	2.7528	100.00	0.3542	4.2593			
	34.186	(011)	2.6213	87.27	0.0900	16.834			
	38.134	(110)	2.3577	6.92	0.0900	17.025			
	44.429	(510)	2.0474	19.84	0.0900	17.382			
	45.943	(411)	1.9437	27.47	0.0900	18.136			
	49.245	(020)	1.8502	26.33	0.0900	17.701			
	56.120	(420)	1.6289	14.49	0.2972	5.524			
	57.130	(800)	1.6177	7.19	0.2972	5.548			
	60.232	(211)	1.5322	28.26	0.2352	7.1181			
	68.454	(114)	1.3719	10.99	0.0900	19.461			

الجدول (6): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية البلورية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



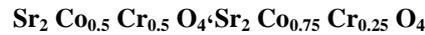
Sample	2 $\theta$ (deg)	(hkl)	d (A $^\circ$ )	Rel.int. [%]	$\beta$ (deg)	D (nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_4$	24.816	(002)	3.5792	27.37	0.2367	6.264	7.021	3.6621	12.7341
	29.344	(400)	3.0562	24.21	0.2362	6.333			
	32.448	(310)	2.7573	100.00	0.3541	4.259			
	33.835	(011)	2.6470	55.42	0.0900	16.818			
	38.155	(110)	2.3555	6.23	0.2592	5.9122			
	44.300	(510)	2.0122	20.55	0.2362	6.37261			
	45.342	(411)	1.9879	31.72	0.2362	6.6447			
	48.165	(020)	1.8371	45.36	0.2952	5.373			
	55.435	(420)	1.6502	4.88	0.2362	6.9262			
	57.148	(800)	1.6145	8.99	0.2367	6.966			
	59.615	(211)	1.5796	27.49	0.2367	7.0509			
	68.058	(114)	1.3781	12.32	0.2367	7.382			



بطريقة سول-جل  $Sr_2Co_{0.5}Cr_{0.5}O_4$  ،  $Sr_2Co_{0.75}Cr_{0.25}O_4$  للمركبات XRD: طيوف (8) الشكل

ومن الدراسة البنيوية الناتجة عن طيوف XRD، لاحظنا أن هذه البنية متطابقة في كلا الطريقتين (السيراميكية والسول-جل فلاش) الموضحة في الجدول (7).

الجدول (7): النتائج الحسابية للدراسة البنيوية بالطريقتين السيراميكية والسول-جل للمركبات:



Samples	$Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$	$Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_4$
a(Å)	3.6701	3.6621
b(Å)	3.6701	3.6621
c(Å)	12.5221	12.7341
$\alpha$	90	90
$\beta$	90	90
$\gamma$	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	180.21	183.91

من مقارنة الجداول نلاحظ مايلي:

1- عندما يتم الاستبدال الجزئي للكوبالت بالكروم نلاحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية (b،a) وازدياد البارمتر (c) ، ويمكن أن نستنتج من ذلك: إن شاردة الكروم تقع ضمن ثماني الوجوه المشوه ناتج عن عدم تجانس في توزيع الالكترونات التي تؤدي الى تشوه ثماني الوجوه بتأثير مفعول جان تللر Jhan-Teller Effect وتحوله الى ثماني وجوه مشوه باتجاه c فيزداد c وبالتالي يزداد الحجم ولأن عملية التشوه قد تسبب في الانضغاط قليلاً فلذلك نلاحظ نقصان (b،a) [23].

2- إن الحجم الحبيبي والبارامترات a,b,c مطابقة تماماً بين الطريقتين السيراميكية والسول - جل ويعود السبب في ذلك الى أن المعالجات الحرارية كانت واحدة في كلا الطريقتين.

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات:

- 1- نلاحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية (b،a) وازدياد c بشكل يؤدي لزيادة الحجم عند إجراء استبدال جزئي للكوبالت بالكروم وهذا يعود الى مفعول جان تللر .
- 2- لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين السيراميكية والسول -جل ويعود السبب في ذلك الى أن المعالجات الحرارية كانت ذاتها في كلا الطريقتين.

### التوصيات:

- 1- إمكانية إجراء موسباور للكوبالت الذي يحدد درجات الأكسدة للكوبالت بالموقع B بالإضافة للخواص المغناطيسية والكهربائية.
- 2- إمكانية إجراء مسح ضوئي بواسطة المجهر الالكتروني الماسح SEM لتأكيد البنية واعطاء معلومات عن العينة وخصائصها مثل السطح وتضاريس السطح وتكوينها .
- 3- دراسة حالات زيادة ونقصان الاكسجين في المركب الذي تؤثر على درجة أكسدة العنصر المرتبط به .
- 4- إجراء المساحة السطحية لإعطاء معلومات أكثر دقة عن الحجم الحبيبي.
- 5- متابعة البحث في هذا المجال من أجل شواذب أخرى.

- 6- متابعة البحث في هذا المجال من أجل نسب إشابة مختلفة للكروم.  
7- إمكانية إجراء قياسات كهربائية لمقارنتها مع نتائج سابقة.

## Reference

- [1] LEE; K. T., “MANTHIRAM. A. “*LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>10-δ</sub> (0 < y < 1.5) Intergrowth Oxide Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*”, chem. Matar, Austin. 2006, pp. 1621-1626.
- [2] LIGHTSEY; P. A. Phys. Rev. 1973, pp. 8-3586.
- [3] MITRA; C. and et al. “ *Ground state and spin-wave dynamics in Brownmillerite SrCoO<sub>2.5</sub>A combined Hybrid Functional and LSDA+U study*” , Materials science and Technology Division, U.S.A.2013.
- [4] DEMONT; A. and et al. “ *The Sr<sub>2.75</sub>Ce<sub>0.25</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-d</sub> oxide, n ¼ 2 member of the Ruddlesden–Popper series: Structural and magnetic evolution depending on oxygen stoichiometry*”, Science direct, France. 2008, pp. 1314-1320.
- [5] KULKARNI; A. and et al, “ *Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells*”, since direct, Australia. 2012, I9092-I9I02.
- [6] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev. 1972, pp. 6-1499.
- [7] R. D. Shannon, Acta Cryst. 1976, 751, p. 32.
- [8] PARIJ; B., “*Study of Structural, Electrical and Optical Properties of Lead- Free (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramic Oxides*”, NIT Rourkela, India. 2012.
- [9] KIM; Y., “*Syntheses, Crystal Structures, and Dielectric property of Oxynitride Perovskites*”. Ph.D Thesis, The Ohio State University, 2005.
- [10] SAHU; N., “*Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Based Ceramic Oxides*”. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2011.
- [11] VENKATACHALAM; V., “*Microwave Assisted Proceaaing of Nanocrystalline Barium Titanate Based Capacitor Devices*”. Ph.D Thesis, Loughborough University, British, 2011.
- [12] BOROWSKI; M., “*Perovskites; Structure, Properties and Uses*”. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010.
- [13] MOHAPATRA; C., “*Synthesis and Characterization of Ferroelectric ceramic by soft chemical route*”. Ms.Thesis, NIT Roukela, India, 2010.
- [14] ROUT; K. S., “*Phase Formation and studies of Some BaO-TiO<sub>2</sub> -ZrO<sub>2</sub> Based Perivskites System*”. Ph.D Thesis, A Deemed University. India, 2006.
- [15] LIU; Y. Y., and et al, “*Microstructures and electric characteristics of SrNdCoO<sub>4</sub> ceramics with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> structure*”. J Electroceram, China. 2008, PP. 706–710.
- [16] SAHOO; K. G., “*Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics*”. ph.D Theis , NIT Rourkela, India, 2015.
- [17] SAHOO; G., “*Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics*”. Ph.D. Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2015.
- [18] MIKKO; M., “*Synthesis And Characterization Of Some Ruddlesden-Popper And Spinel Type Oxides*”, Inorganic Chemistry Publication Series. Espoo , 2007 .

- [19] M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. (1976), pp. 30-389 .
- [20] PLIETH, K. B., D, "Die Struktur Des Kaliumnickel-Fluorids". Acta. crystallographica, 1954. 7(10): p. 637.
- [21] RUDDLESDEN, S. P., P, "The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure". ACTA.CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): pp. 54-55.
- [22] Popper, S. N. R. a. P., "New compounds of the  $K_2NiF_4$  type". ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).
- [23] MITCHELL.R.H. "Perovskites (Modern And Ancient)", ALmaz press Inc., Canada. 2002, pp. 41-44.
- [24] SANDOVAL; M. V.,. and et al, "In-depth study of the Ruddlesden-Popper  $LaxSr_{2-x}MnO_{4\pm d}$  family as possible electrode materials for symmetrical SOFC", Science direct, France, 2017.
- [25] LEE; D. and et "Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden-Popper Oxides material s", U.S.A, 31 March 2017.
- [26] GRANDJEAN; D. and et "STRUCTURE AND OXYGEN In Complex Neodymium Strontium Cobalt Copper Oxides: [NdSrCo Xcu ~O4.V] al, STOICHIOMETRY Stoichiometry", Department of chemistry, U.S.A, 1993, 28, PP. 685-692.
- AMOW; G. and et al , "A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, ] 27 [  $Lan+1NinO_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode Applications", Science direct, Canada. 2006, pp. 1205-1210.
- [28] BALAMURUGAN; S., "Magnetization Study of  $(Hg,Cr)Sr_2CuO_4$  Superconductor", journal of superconductivity, India, 2001.
- [29] SINGH; S., "Effect of increasing Sr content on structural physical and of  $K_2NiF_4$ -type phase  $GdSrFeO_4$  Properties", science direct, India, 2016.