اصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكيت(perovskite) المنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير(RUDDLESDEN-POPPER) (RP). $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$

الدكتور أحمد كلزية *

الدكتورة منار حسن**

علا أمير الخوجه***

(تاريخ الإيداع 17 / 12 / 2019. قُبِل للنشر في 9 / 3 /2020)

□ ملخّص □

يزداد البحث عن امكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة ، الناقلية الأيونية، والعديد من الخصائص العازلة ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية ، ويعد أحد أهم تلك الأكاسيد أكاسيد البيروفسكيت والمركبات المشتقة من البنية البيروفسكيتيّة (بنية طبقية) والتي تسمى بسلسلة رادلسدين وبوبير Ruddlesden and Popper التي تعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة إذ تم اصطناع أكاسيد جديدة تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير $(A_{n+1}\ B_n\ O_{3n+1})$، حضرت باستخدام الطريقتين، الطريقة السيراميكية وطريقة السول– جل فلاش. وتم دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت في الشبكة البلورية بالعنصر الانتقالي النحاس وفي الوقت نفسه دراسة الاستبدال الجزئي للسترونسيوم بعنصر الجادولينيوم (أحد عناصر الأتربة النادرة). وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأكاسيد المحضرة تتبلور وفق البنية البلوريةTetragonal ضمن النظام الفراغي I4/mmm عند n=1 وانخفاض ثوابت الشبكة a وb وازدياد c وبالتالي زيادة حجم وحدة الخلية وذلك عند الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس والسترونسيوم بالجادولينيوم إذ تستقر ذرات الأكسجين في المواقع الشاغرة عند الانتقال من درجة الأكسدة الثنائية للسترونسيوم الى الثلاثية للجادولينيوم.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، رادلسدين وبوبير، خلايا الوقود الصلبة، كاتود، الأشعة السنية.

* **أستاذ – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– سورية.**

** **مدرسة – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – سورية.**

*** **طالبة ماجستير – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين–سورية.**

Synthesis and study the physical properties of perovskite $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$ that belongs to the series RUDDLESDEN-POPPER (RP).

Dr. Ahmed Kelzyeh.*
Dr. Manar Hassan.**
Ola Ameer Alkhoja.***

(Received 17 / 12 / 2019. Accepted 9 / 3 /2020)

□ ABSTRACT □

The search for oxidation possesses distinctive properties of superconductivity, ionic conductivity, and many insulating properties that are of great importance in microelectronics and wired and wireless communications are increasing,and one of the most important oxides is perovskite oxides and compounds derived from the perovskite structure of layers called the Ruddlesden and Popper series and which are the main component of solid oxide cells where new oxides belonging to the Ruddlesden and Popper series ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$) are synthesized. It was prepared using the ceramic and Sol-Gel methods. The effect of partial cobalt substitution in the crystal lattice with the transition element Copper was studied and at the same time the partial substitution of Strontium with the element Gadolinium (a rare earth element). The results of X-ray diffraction showed that the prepared oxides crystallized according to the Tetragonal crystalline structure within the I4 / mmm space group at n = 1 and the decrease of the lattice constants a and b and the increase in c and thus the increase of the cell unit size when partial substitution of cobalt with copper and strontium with gadolinium where the oxygen atoms are located in the vacant sites when moving from 2+ oxidation states of strontium to 3+ oxidation states of Gadolinium.

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

*Professor, faculty of scince-dep.of chemistry-Tishreen Univ-Lattakia-Syria.
**Assistant Professor, scince-dep.of chemistry-Tishreen Univ-Lattakia-Syria.
***Postgraduate student-prof.faculty of scince-dep.of chem-Tishreen Univ- Lattakia-Syria.

مقدمة:

يزداد الطلب العالمي على مصادر الطاقة البديلة والمتجددة صديقة للبيئة وأحد أهم هذه المصادر خلية الوقود الصلبة Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) هي خلية كهركيميائية تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية للوقود المغذي لها (كالهيدروجين أو الغاز الطبيعي) بشكل مباشر الى طاقة كهربائية وتعد وسيلة فعالة لاستعادة الطاقة المخزونة في الهيدروجين على هيئة طاقة كهربائية لذا تعد من التقنيات الحديثة للتوليد المباشر للطاقة الكهربائية بكفاءة عالية.

تتجه الأنظار حالياً إلى تخفيض درجات حرارة التشغيل وذلك عن طريق تطعيم الالكتروليت بمركبات معينة تلعب دوراً مهماً في الصناعات والبحوث الجديدة [1] إذ تتنوع خصائصها الفيزيائية من الناقلية الفائقة، الخواص المغناطيسية، الخواص العازلة. إضافة لذلك تطوير مادة المصعد ضمن الخلية وذلك لاعطاء 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 مهمة في مجال الطاقات المتجددة إذ تستعمل في التطبيقات الكهربائية كالمعالجة الكهرضوئية للماء لانتاج االهيدروجين [6] ، وتعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة التي تستعمل الهيدروجين لانتاج الكهرباء والتي تجد مؤخراً تطبيقاً مهماً في بطاريات السيارات الكهربائية.

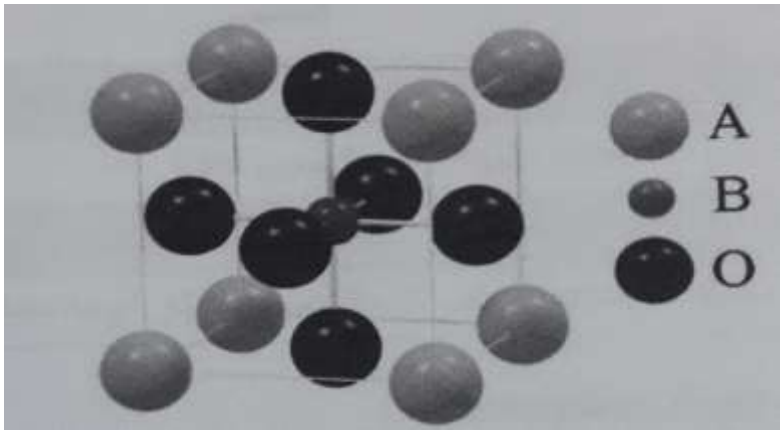
إن تحضير عدة أكاسيد للكوبالت ذات بنية بلورية جديدة تنتمي لعائلة البيروفسكيت تؤدي إلى حالات مغناطيسية والكترونية عن طريق التحكم في محتوى الأكسجين تعطي تطبيقات هامة تستخدم في خلايا الوقود الصلبة [7]

بنية البيروفسكيت:

يستخدم مصطلح Perovskite لوصف فئة من المركبات التي تتشارك بنفس الصيغة العامة للمركب $CaTiO_3$ [8] .إذ تم العمل على الابتكار الهيكلي للبيروفسكيت من قبل العالم غولد شميدت في عام 1920 وتمت تسمية البيروفسكيت على اسم عالم المعادن Cont Lev Aleksevich Von Perovski الذي اكتشفه لأول مرة عام 1839 في جبال الأورال الروسية [9] .

أول بيروفسكيت تم تحضيره في جامعة أوسلوعام 1926. وتم تحديد البنية البلورية للبيروفسكيت عام 1945 إذ تمت دراسة بلورة $BaTiO_3$ [10].

تأخذ بنية البيروفسكيت الصيغة العامة ABO_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. O 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 وB 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، هيدروجين، وتصنف مركباتها بأن بنيتها بيروفسكيتية.

تسمح بنية البيروفسكيت باستبدال للأيونات الموجبة A و B بالاضافة 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 البيزوكهربائية 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]:

$$t=(R_A+R_o)/\sqrt{2}(R_B+R_0)$$

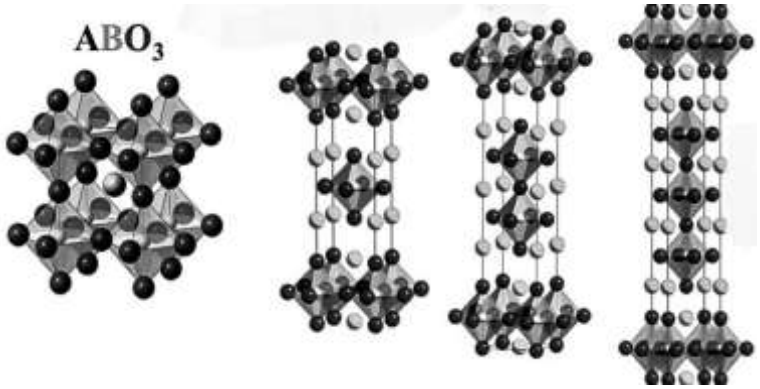
حيث t : عامل التحمل (السماح) لغولد شميت Tolerance Factor (Goldschmidts)

RA، RB، Ro : 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 قليلا" عن 1.0 تكون فيروكهربائية [17].

هناك مركبات مشتقة من البنية البيروفسكيتيّة تسمى بسلسلة رادلسدين وبوبير وصيغتها العامة $A_{n+1}\ B_n\ O_{3n+1}$ ذات بنية صفائحيّة 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 رادلدسن وبوبير من أجل n=1,2,3 [19].

تم التوصل لبنية المركبات التي تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير 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 الاكاسيد ، قامت العديد من الدراسات على هذه الاكاسيد نذكر منها:

في اسبانيا عام 2002 تم استخدام أكاسيد تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير Ruddelsden and Popper(RP) ($A_{n+1}\ B_n\ O_{3n+1}$) كقطب موجب في خلايا الوقود (sofc) مع الأخذ بعين الاعتبار أنّ A=Sr,Nd,Eu وB=Co,Mn,Fe باستخدام أكاسيد كمواد لمصاعد في خلايا كهربائية تستخدم أكسيد السيليسيوم كمادة الكتروليت[23].

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

وفي أمريكا عام 2017، أظهرت العديد من الدراسات خصائص حركة أيونات الأكسجين في اكاسيد 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 بأنّ هذه الأكاسيد تمتلك خصائص مهمة كما ذكرنا من الناحيتين النظرية والتطبيقيّة مثل الخواص المغناطيسيّة ،الناقلية الكهربائية، الناقلية الحرارية والخواص الحفزية.
- تملك هذه الأكاسيد خصائص نوعية في المجالات التطبيقية التكنولوجيّة ذات الأهمية الكبيرة في الالكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية.
- إنّ انتقال الأكسجين الكبير له أهمية كبيرة باستخدامه في أجهزة الطاقة الكهروكيميائية مثل خلايا الوقود ذات أكسيد الصلب (sofs)[25].

- أهداف البحث:

أولاً: 1- تحضير المركب الأساسي $Sr_2\ Co\ O_4$ للمقارنة.

2- اصطناع المركب $Sr_2\ Co_{1-y}\ Cu_y\ O_4$ بالاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس.

3- اصطناع المركب $Sr_{2-x}\ ER_x\ Co_{1-y}\ Cu_y\ O_4$ وذلك بالاستبدال الجزئي للعنصرين (A) بالنحاس و (B) باللانثنيدات (استبدال السترونسيوم بالجادولينيوم وبنفس الوقت الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس).

ثانياً: سوف يتم دراسة الأكاسيد المحضرة بتقنية XRD للتأكد من بنيتها إن كانت تنتمي لسلسة رادلسدين وبوبير.

طرائق البحث ومواده

-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.

4- جهاز قياس الناقلية الكهربائية في المعهد العالي للعلوم والتكنولوجيا في دمشق.

المواد المستخدمة:

كربونات السترونسيوم- نترات الكوبالت- نترات النحاس-أكسيد الكوبالت- أكسيد النحاس- أكسيد الجادولينيوم.

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.(XRD)-يُؤخذ قسم من نواتج التحضير بعد طحنها جيداً لدراستها بالأشعة السينية (

طريقة سول-جل-فلاش 2- (Sol-gel Flash method) :

1- تم استخدام المواد الأولية التالية:

$Sr(NO3)_2$ ، $Co(NO3)_2.6H2O$،$Cu(NO3)_2.2/½H2O$.

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

3- يتم تسخين المحلول وفق البرنامج الحراري الوارد في النتائج والمناقشة بعد إضافة 1 غرام من حمض الستريك عند pH.4.6 وضبط قيمة ال

4- يبدأ المذيب بالتبخر عند الدرجة 100 درجة مئوية.

5-يتم طحن المركب المتشكل باستخدام هاون العقيق بعد الوصول إلى نقطة الوميض.

6-يتم تسخين المسحوق وفق البرنامج الحراري.

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

النتائج والمناقشة:

1-الطريقة السيراميكية Ceramic method:

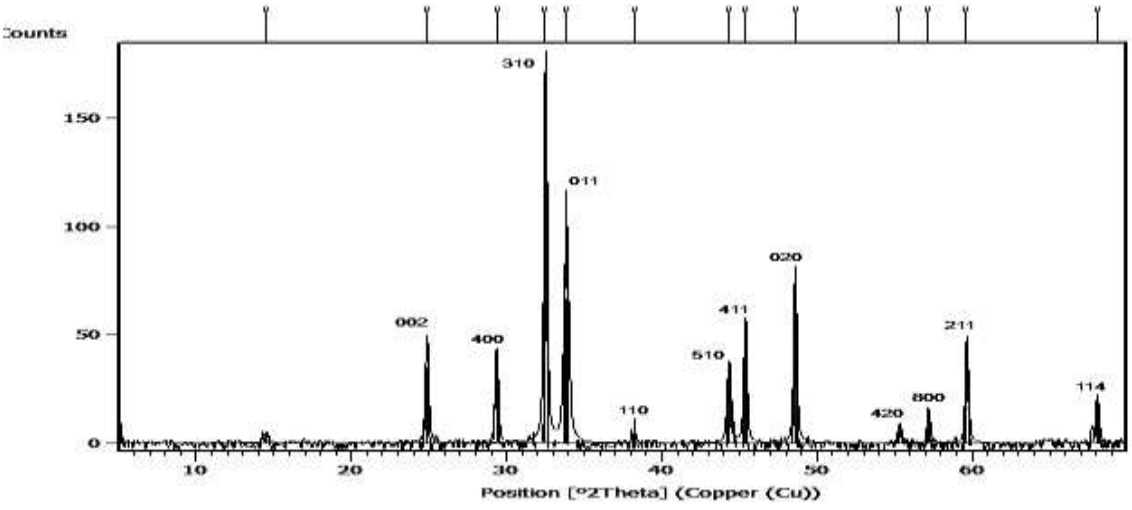
1-1: تحضير العينات المدروسة:

تم اصطناع المركبات التالية: Sr_2CoO_4، $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$ ، $Sr_2\ Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$ بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1).

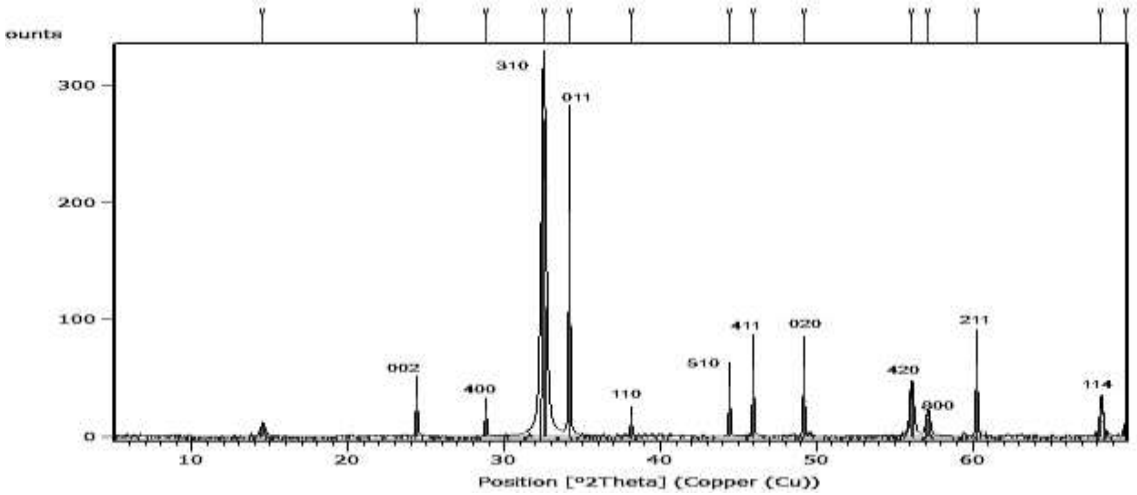
الجدول(1):البرنامج الحراري لتحضير المركباتSr_2CoO_4 ، $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$،$Sr_2\ Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

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

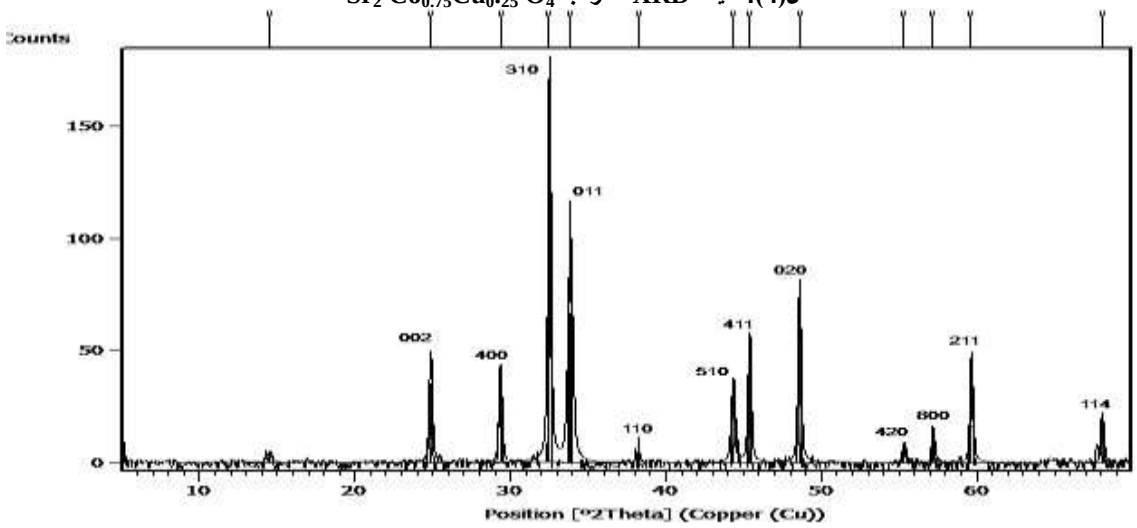
1-2: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 3- 4- 5) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قرائن ميلر hkl لكل قمة، والبعد البلوري d،وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)،والحجم الحبيبيD) في الجداول(2-3-4) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal I4/mmm) مقارنة بالمركبات المحضرة $NdSrCo_{1-x}Cu_xO_{4-Y}$[26] ، $La_{n+1}Ni_nO_{3N+1}$ [27] ، Sr_2CuO_4 (Hg,Cr)[28] التي تتبلور وفق نفس البنية ولكن بأبعاد مختلفة.



الشكل(3): طيف XRD للمركب Sr_2CoO_4



الشكل(4): طيف XRD للمركب $Sr_2\ Co_{0.75}Cu_{0.25}\ O_4$



الشكل(5): طيف XRD للمركب $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}\ O_4$

الجدول(2): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف،والحجم الحبيبي للمركب Sr_2CoO_4

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β (deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr_2CoO_4	24.856	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.6790	7.192	3.8572	12.1935
	29.344	(400)	3.0412	24.21	0.2362	6.338			
	32.488	(310)	2.7537	100.00	0.2362	6.3865			
	33.835	(011)	2.6470	55.32	0.3542	4.2735			
	38.255	(110)	2.3508	6.23	0.0900	17.0326			
	44.302	(510)	2.0429	20.75	0.2952	5.2971			
	45.355	(411)	1.9979	31.72	0.2362	6.645			
	48.565	(020)	1.8731	45.36	0.2362	6.7263			
	55.285	(420)	1.6602	4.95	0.2952	5.5431			
	57.148	(800)	1.6105	8.69	0.2362	6.9830			
	59.615	(211)	1.5496	27.59	0.2362	7.0659			
	68.019	(114)	1.3771	12.28	0.2362	7.3966			

الجدول(3):قرائن ميلر ،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمةعندالمنتصف،والحجم الحبيبي للمركب$Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$	24.239	(002)	3.6462	15.45	0.0900	16.4695	13.500	3.7907	12.4112
	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			

الجدول(4): قرائن ميلر ،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمةعند المنتصف،والحجم الحبيبي للمركب$Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$	24.856	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.2786	7.176	3.7720	12.532
	29.344	(400)	3.0412	24.21	0.2362	6.338			
	32.488	(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			
	44.302	(510)	2.0429	20.75	0.2362	6.6203			
	45.355	(411)	1.9979	31.72	0.2362	6.6454			
	48.565	(020)	1.8731	45.36	0.2952	4.947			
	55.285	(420)	1.6602	4.95	0.2362	6.9215			
	57.148	(800)	1.6105	8.69	0.2362	6.981			
	59.615	(211)	1.5496	27.59	0.2362	7.0659			
	68.019	(114)	1.3771	12.28	0.2362	7.3966			

2-طريقة سول-جل فلاش (Sol-gel Flash method) :

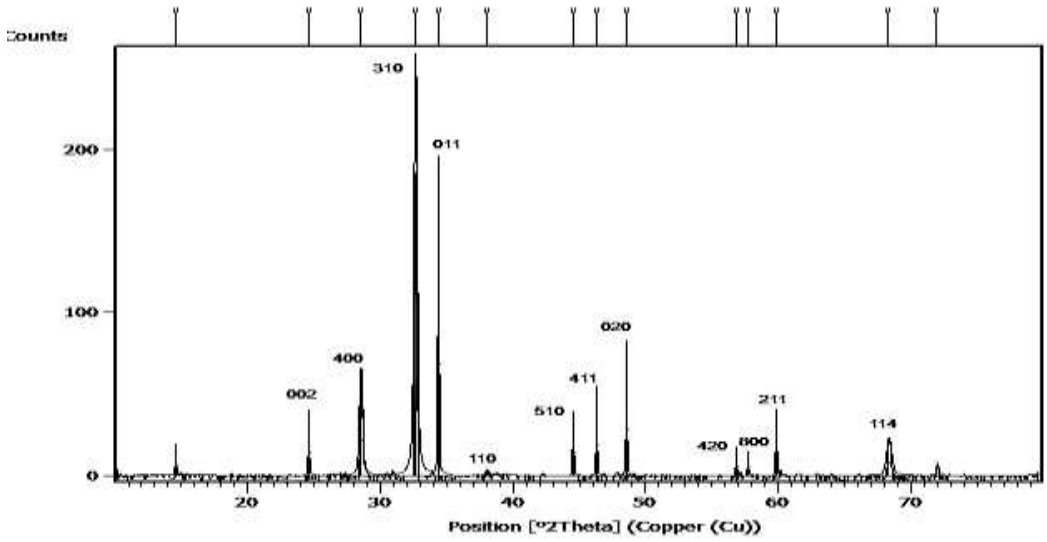
2-1:اصطناع العينات المدروسة:

تم تحضير المركبات التالية: Sr_2CoO_4، $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$ ، $Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$ بطريقة السول-جل وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (5).

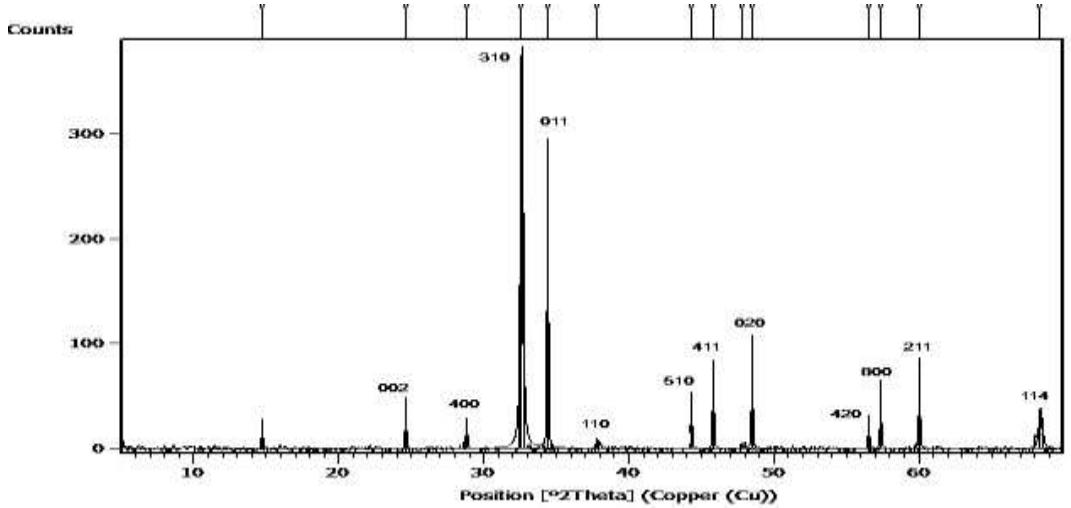
الجدول(5): شروط تحضير المركبات Sr_2CoO_4 ،$Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$، $Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

درجة الحرارة المئوية	الزمن
90(محلول)	2 ساعة(إذابة حمض الستريك)
100(محلول)	8 ساعة(للتبخير)
250	2 ساعة
930	32 ساعة

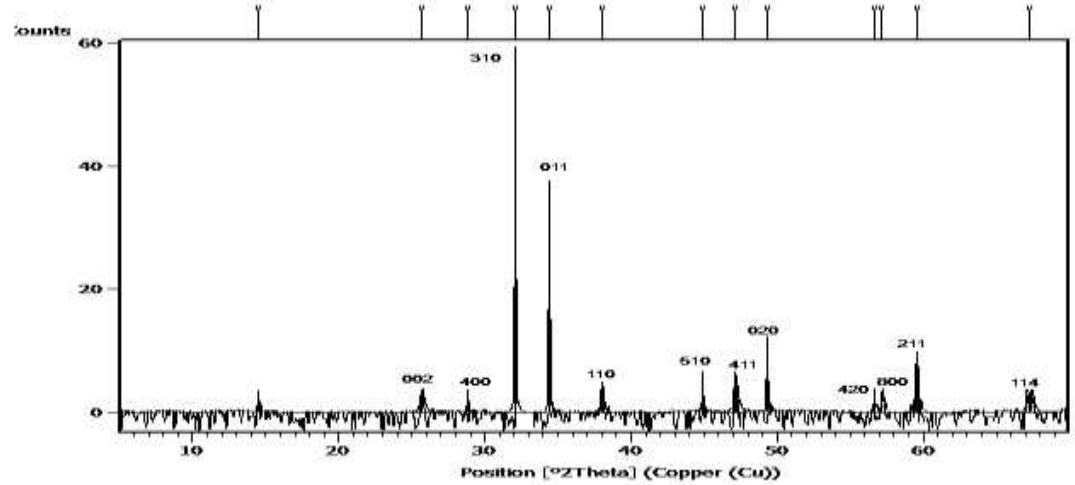
2-2: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 6-7- 8) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قرائن ميلر hkl لكل قمة، والبعد البلوري d،وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)،والحجم الحبيبيD) في الجداول(6-7- 8) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (I4/mmm Tetragonal):



الشكل(6): طيف XRD للمركب Sr_2CoO_4



الشكل(7): طيف XRD للمركب $Sr_2\ Co_{0.75}Cu_{0,25}\ O_4$



الشكل(8): طيف XRD للمركب $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

الجدول(6): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية البلورية، وعرض القمة عند المنتصف،الحجم الحبيبي للمركبSr_2CoO_4

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b (Å)	c(Å)
Sr_2CoO_4	24.756	(002)	3.5792	27.44	0.2372	6.250	7.140	3.8572	12.1935
	29.324	(400)	3.0411	24.21	0.2372	6.3109			
	32.488	(310)	2.7537	100.00	0.2372	6.3596			
	33.835	(011)	2.6470	55.32	0.3543	4.272			
	38.255	(110)	2.3508	6.26	0.0900	17.032			
	44.300	(510)	2.0425	20.75	0.2952	5.2971			
	45.355	(411)	1.9979	31.78	0.2372	6.6174			
	48.565	(020)	1.8731	45.36	0.2372	6.7002			
	55.225	(420)	1.6603	4.95	0.2952	5.5362			
	57.248	(800)	1.6105	8.63	0.2372	6.9559			
	59.753	(211)	1.5563	27.59	0.2372	7.0409			
	68.012	(114)	1.3771	12.28	0.2372	7.3654			

الجدول(7): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية البلورية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب $Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
$Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$	24.289	(002)	3.6562	15.47	0.0900	16.459	13.446	3.7907	12.4112
	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(8): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية البلورية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$

Sample	2θ (deg)	(hkl)	d (A°)	Rel.int. [%]	β (deg)	D (nm)	Average D(nm)	a(Å) =b(Å)	c(Å)
$Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$	24.816	(002)	3.5792	27.37	0.2367	6.264	7.168	3.7720	12.5321
	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			

ومن الدراسة البنيوية الناتجة عن طيوف XRD، لاحظنا أن هذه البنية متطابقة في كلا الطريقتين(السيراميكية والسول–جل فلاش) الموضحة في الجدول (9).

الجدول (9): النتائج الحسابية للدراسة البنيوية بالطريقتين السيراميكية والسول–جل للمركبات:
$Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$، $Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$، Sr_2CoO_4

Samples	Sr_2CoO_4	$Sr_2Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$	$Sr_1Gd_1Co_{0.75}Cu_{0.25}O_4$
a(Å)	3.8572	3.7907	3.7720
b(Å)	3.8572	3.7907	3.7720
c(Å)	12.1935	12.4112	12.5321
α	90	90	90
β	90	90	90
ɣ	90	90	90
$V(Å^3)$	175.41	177.94	179.85

من مقارنة الجداول نلاحظ مايلي:

1–عندما يتم الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس نلاحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية(a،b) وازدياد c مع الأخذ بعين الاعتبار أن $r(Co^{+2})$=0.79 Å ، $r(Cu^{+2})$ =0.87Å ويعود سبب ذلك الى: إن شاردة النحاس cu^{2+} التي تقع في مركز ثماني الوجوه (d^9) يكون التوزيع الالكتروني $(t2g)^6(eg)^3$.إن المدار dx^2-y^2 يحوي الكتروناً واحداً تزداد طاقته في حين أن المدار dz^2 يحوي الكترونين تنخفض طاقته إلا أن الارتفاع في الطاقة لايساوي الانخفاض لأن هذين المدارين غير مملوءين بالتساوي(عدم تجانس في توزع الالكترونات)التي تؤدي الى تشوه ثماني الوجوه وانفصام مدارات t2g و eg بتأثير مفعول جان تللر Jhan-Teller Effect وتحوله الى ثماني وجوه مشوه باتجاه c فيزداد cوبالتالي يزداد الحجم ولأن عملية التشوه قد تسبب في الانضغاط قليلاً فلذلك نلاحظ نقصان (a،b).ويمكن اعتبار البنية في هذه الحالة ذات تساند رباعي لمربع مستو[23].

2– عندما يتم الاستبدال الجزئي للسترونسيوم بالجادولينيوم وبنفس الوقت الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس نلاحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية(a،b) وازدياد c مع الأخذ بعين الاعتبار أن r_{Sr2+}=1.58 Å، r_{Gd3+}=1.24 Å ويعود سبب ذلك الى أن:على الرغم من الحجم الذري الأصغر للجادولينيوم مقارنة بالسترونسيوم والتقلص اللانتنيدي الذي يعمل على تخفيض c وبالتالي تقليل الحجم و ولكن هناك أيضا" مفعول جان تللر الذي يؤدي الى استطالة المحور c وتقلص(a،b) وزيادة الحجم بالاضافة لذلك عند الانتقال من درجة الأكسدة الثنائية للسترونسيوم الى الثلاثية للجادولينيوم سيحدث فراغات تدخل فيها ذرات الأكسجين وتسمى في هذه الحالة فراغات بينية ستؤدي لزيادة الحجم مقارنة بالمركبات $NdSrCo_{1-x}Cu_xO_{4-Y}$ [26]، $GdSrFeO_4$ [29].

3–بالنسبة للحجم الحبيبي: نلاحظ من النتائج السابقة لايوجد فرق واضح 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 وبالتالي ازدياد الحجم عند إجراء استبدال جزئي للكوبالت بالنحاس وهذا يعود الى مفعول جان تللر.

2- نلاحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية(b،a) وازدياد c وبالتالي ازدياد الحجم عند إجراء استبدال جزئي للسترونسيوم بالجادولينيوم وبنفس الوقت الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس وهذا يعود الى مفعول جان تللر.

3- تعود زيادة الحجم عند اجراء استبدال جزئي للسترونسيوم بالجادولينيوم الى دخول الأكسجين في المواقع الشاغرة للمستوى الأساسي ل Octahedral.

4- لايوجد 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 بالاضافة للخواص المغناطيسية والكهربائية.

2-إمكانية إجراء مسح ضوئي بواسطة المجهر الالكتروني الماسح SEM لتأكيد البنية واعطاء معلومات عن العينة وخصائصها مثل السطح وتضاريس السطح وتكوبنها.

Reference:

[1] LEE; K. T., " MANTHIRAM. A ."*LaSr$_3$Fe3-yCoyO$_{10-ä}$ (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.

Ground state and spin-wave MITRA; C. and et al. "] 3 [

dymamics in Brownmillerite SrCoO$_{2.5}$Acombined Hybrid Functional and LSDA+U study" , Materials science and Technology Division, U.S.A.2013.

[4] DEMONT; A. and et al. " *The Sr$_{2.75}$Ce$_{0.25}$Co$_2$O$_7$_d 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.[

PARIJ; B., "*Study of Structral, Electrical and Optical Properties of Lead- Free*] 8[*(Bi0.5Na0.5)TiO3 Ceramic Oxides*", NIT Rourkela, India. 2012.

KIM; Y., "*Syntheses, Crystal Structures, and Dielectric property of Oxynitride*] 9[*Perovskites*". Ph.D Thesis, The Ohio State University, 2005.

SAHU; N., "*Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead*] 10[*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.
BOROWSKI; M., "Perovskites;*Structure,Properties and Uses*". Nova Science] 12[
Publishers, Inc. New York, 2010.
MOHAPATRA; C., "*Synthesis and Characterization of Ferroelectric ceramic*] 13[
by soft chemical route". Ms.Thesis, NIT Roukela, India, 2010.
ROUT; K. S., "*Phase Formation and studies of Some BaO-TiO_2 -ZrO_2 Based*] 14[
Perivskites System".Ph.D Thesis,A Deemed University.India, 2006.
LIU; Y. Y,. and et al, "*Microstructures and electric characteristics*] 15[
of $SrNdCoO_4$ ceramics with $K2NiF_4$ structure". J Electroceram, China. 2008, PP. 706–710.
SAHOO; K. G., "*Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified $BaTio_3$*]16[
Ferroelectric Ceramics ". ph.D Theis , NIT Rourkela, India, 2015.
SAHOO; G., "*Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified $BaTiO_3$*]17[
Ferroelectric Ceramics" .Ph.D. Thesis,National Institute of Technology, Rourkela, India, 2015.
MIKKO; M., "*Synthesis And Characterization Of Some*] 18[
Ruddlesden-Popper And Spinel Type Oxides", Inorganic Chemistry Publication Series.Espoo , 2007 .
.M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. (1976), pp. 30-389] 19[
PLIETH, K. B., D, "Die *Struktur Des Kaliumnickel-Fluorids*".] 20[
Acta. crystallographica, 1954. 7(10): p. 637.
RUDDLESDEN, S. P., P, "*The compound $Sr3Ti2O_7$ and its structure*".]21[
CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): pp. 54-55.. ACTA
Popper, S. N. R. a. P., "*New compounds of the K2NiF4 type*". ACTA]22[
CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).
MITCHELL.R.H. "*Perovsakites(Modern And Ancient)",* ALmaz] 23[
press Inc., Canada. 2002, pp. 41-44.
SANDOVAL; M. V,. and et al, "*In-depth study of the Ruddlesden-Popper*] 24[
LaxSr2¡xMnO4±d family as possible electrode materials for symmetrical SOFC",
Science direct, France, 2017.
LEE; D. and et "*Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden–Popper Oxides*] 25[
material s",U.S.A, 31 March 2017.
STRUCTURE AND OXYGEN In Complex Neodymium [26] GRANDJEAN; D. and et al, *STOICHIOMETRY Strontium Cobalt Copper Oxides:[Ndsrcol Xcu ~O4.V] Stoichiometry*", Department of chemistry,U.S.A, 1993, 28, PP. 685-692.
[27] AMOW; G. and et al , "*A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, Lan+1NinO3n+1 (n=1, 2 and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode*
Applications", Science direct, Canada. 2006, pp. 1205-1210.
BALAMURUGAN; S., "*Magnetization Study of (Hg,Cr)Sr2CuO4*] 28[
Superconductor",*journal of superconductivity*, India, 2001.
SINGH; S., "*Effect of increasing Sr content on structural physical*] 29[
Properties", science direct, India, 2016. *and of K2NiF4-type phase GdSrFeO4*