

اصطناع المركبات ($Sr_{3-x}Tb_xCo_{2-y}Cu_yO_7$) حيث $x:0.5$, $y:0.5$ (1 , المنتمية لسلسلة رادلسدن بوبر عندما $n=2$)

* أ.د. أحمد كلزية

** د. منار حسن

*** أ.د. محمد هشام أبظلي

*** ميرنا منير صالح

(تاريخ الإيداع 2023 / 9/2 - تاريخ النشر 2023 / 12 / 7)

□ ملخص □

تهدف هذه الدراسة الى اصطناع المركبات ($Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$, $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$) بالطريقتين السيراميكية والسول جل فلاش تمت الدراسة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD وتقنية المجهر الالكتروني (FESEM) ، إذ درس الاستبدال الجزئي للكوبالت (Co) بالعنصر (Cu) والاستبدال الجزئي للسترونسيوم (Sr) بعنصر التربيوم (Tb) في السلسلة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ عندما $n=2$ حضرت العينات عند درجة الحرارة $1050\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 48 ساعة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية XRD بأن الأكاسيد المحضرة تتبلور وفق بنية رباعية الوجوه (Tetragonal) ضمن النظام البلوري $P4_2/mnm$. كما أظهرت نتائج المجهر الالكتروني (FESEM) بأن أبعاد الجسيمات نانوية ، حجم الجسيمات المحضرة بطريقة السول جل فلاش أصغر منها من المركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية .
الكلمات المفتاحية : برنامج حراري ، رادلسدن بوبر ، بيروفسكيت ، استبدال جزئي .

*أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرسة - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Synthesis Of Compounds ($\text{Sr}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Co}_{2-y}\text{Cu}_y\text{O}_7$) Where ($x:0.5, y:0.5,1$) Belonging To The Ruddlesden-Popper Series When $n=2$

Dr. Ahmed Kalzyeh*

Dr. Manar Hasan **

Dr. Muhammad Hicham Abazli***

Mirna Mouneer Saleh****

(Received 2/9/2023.Accepted 7/12/2023)

□ABSTRACT □

This study aims to synthesize compounds ($\text{Sr}_{2.5}\text{Tb}_{0.5}\text{CoCuO}_7$ $\text{Sr}_{2.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_7$) by both ceramic and sol-gel flash methods. The study was carried out using X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (FESEM) techniques, where the partial substitution of cobalt (Co) by the element (cu) and the partial substitution of strontium (Sr) by terbium (Tb) in the chain $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ when $n=2$ were studied.

Samples were prepared at 1050 °C for 48 hours. The results of X-ray diffraction (XRD) showed that the prepared oxides crystallized according to the tetragonal structure within the crystal system $\text{P4}_2/\text{mmn}$.

Electron microscope (FESEM) results also showed that the dimensions of the particles are nano, and the size of the particles prepared by the sol-gel flash method is smaller than that of the compounds prepared using the ceramic method.

Key Words: Thermal program, Ruddlesden-Popper , Perovskite, Partial Replacement.

*Prof.faculty of science-dep.of chemistry-Tishreen University-Lattakia-Syria.

** . Assistant Professor- Faculty of Science-Tishreen University-Lattakia-Syria.

*** Prof.faculty of science-dep.of chemistry-Tishreen University-Lattakia-Syria

****Phd student- Faculty of Science-Tishreen University-Lattakia-Syria.

مقدمة :

تعد الطاقة مطلباً أساسياً لحياتنا اليومية ويشكل الوقود الأحفوري مصدراً كبيراً لإمدادات الطاقة. وقد حذر العلماء لسنوات عديدة من عواقب تغير المناخ نتيجة الاستخدام المتعدد لهذه الطاقة لما يسبب من انبعاث للغازات الدفينة الملوثة للغلاف الجوي والأرض .

لذا وجب الاعتماد على مصادر طاقة أخرى صديقة للبيئة وآمنة للاستخدام وتعد خلايا الوقود الصلبة أحد هذه الحلول التي تم تقديمها والتي تلبي هذه المتطلبات [1,2,3].

يعتمد مبدأ عمل خلايا الوقود الصلبة على تركيب الماء من الهيدروجين والأكسجين ويعد الماء النقي ناتجاً ثانوياً لهذه الخلايا ، و تتكون خلايا الوقود الصلب من المصعد والمهبط والالكتروليت الصلب .

أثبتت الدراسات أن العديد من مركبات البيروفسكيت ومشتقاتها تلعب دور الالكتروليت في خلايا الوقود الصلبة فهي تنقل الأكسجين بين الأقطاب الكهربائية [4]

البيروفسكيت :

يعد البيروفسكيت من المركبات التي لاقت اهتماماً واسعاً من قبل الباحثين نتيجة لخصائصها المميزة التي تختلف من مركب الى اخر ، لوحظ استخدام البيروفسكيت بعد ظهوره لأول مرة عام 1839 و تتشارك بالصيغة العامة نفسها لمركبات تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ [5]

تم وصف البنية الأساسية للبيروفسكيت ببنية بلورية مكعبية تنتمي إلى مجموعة الفراغ P_{m3m} ذات الصيغة العامة ABO_3 حيث A أيون معدني وهي عناصر قلووية أترابية ذات حجم كبير نسبياً تقع على زوايا وحدة الخلية للتركيب البلوري ، B أيونات معدنية لعناصر انتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية) ذات حجم صغير تقع في مركز الخلية لبنية البيروفسكيت ، O ذرات أكسجين تقع في مراكز الوجوه لوحدة الخلية .

تمتلك مركبات البيروفسكيت خصائص هامة مما جعلها من المركبات التي لاقت استخداماً واسعاً وعالمياً في تصنيع الخلايا الشمسية [6] الأصباغ غير الملونة [7] المكثفات [8] السيراميك [9] خلايا الوقود الصلبة [10] .

الطبقات المرتبطة في مركبات البيروفسكيت :

يوجد عدد كبير من المركبات المرتبطة بالهيكل البيروفسكيت ، تسمى مركبات هذا النوع بالبيروفسكيت ذات الطبقات ، حيث يتكون البيروفسكيت من طبقات من مستوي 2D لانتهائية من نوع ABX_3 التي يتم فصلها بشكل متكرر .

وعليه تم تحديد ثلاث سلاسل هيكلية درست على نطاق واسع تمت تسميتها نسبة لأسماء الباحثين الأوائل وهي :

• سلسلة رادلندن - وبوبر .

• سلسلة داين - ماكسون .

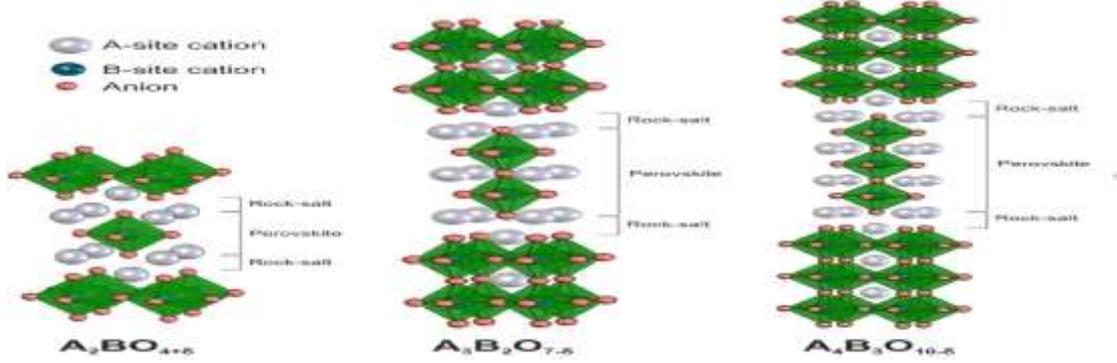
• سلسلة أريفيليوس .

وفي دراستنا هذه درسنا سلسلة رادلندن وبوبر .

سلسلة رادلندن وبوبر :

تمتلك مركبات هذه السلسلة خصائصاً مميزة مثل الناقلية الفائقة [11] والمقاومة المغناطيسية [12-13] .

ولهذه السلسلة الصيغة العامة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ يأخذ الكاتيون A ذو الحجم الكبير عدداً تساندياً مساوياً 9 ويكون عادة معدناً قليلاً ترابياً أو أترية نادرة تتوضع على الحد الفاصل بين الطبقات ، B ذي الحجم الصغير يأخذ عدداً تساندياً مساوياً 6 وهي عناصر معادن انتقالية تتوضع في مركز الخلية ، وأيون الأكسجين O يأخذ عدداً تساندياً مساوياً 8 يقع في مركز الوجوه . تشير n الى عدد الطبقات المتوضعة على طول المحور C ويفصل بينها طبقات من ملح NaCl [14] .
تأخذ n القيم $n=1,2,3,\infty$.



يوضح الشكل (1) بنية رادلدن بوبر من اجل $n=1,2,3$ [15]

عندما $n=1$ تشير الى وجود طبقة واحدة من AO.

$n=2$ تشير الى وجود طبقتين من AO من ثمانيات الوجوه .

تم التحقق من المركب (K_2NiF_4) من هذه السلسلة عند $n=1$ [16] ، تحقق رادلدين وبوبر من بنية

$Sr_3Ti_2O_7$ ($n=2$) [17] ، $Sr_4Ti_3O_{10}$ ($n=3$) عام 1958 [18].

إن طور (RP) يحتوي على طبقة ملح منفصلة بنسبة A/B من 1:1

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

نذكر منها :

عام 2020 قام Qi Wang آخرون في الصين بإصطناع المركب $Pr_2BaNiMnO_{7-\delta}$ عند درجة

الحرارة ($1000-1200^\circ C$) وتبين أن المركب يتبلور ضمن البنية الرباعية $I4/mmm$ [19]

عام 2019 قام Khalid Boulahya وآخرون في اسبانيا بإصطناع المركب

$Eu_2SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ عند درجة الحرارة $1250^\circ C$. [20]

في بلا روسيا عام 2018 قام Inga M. Kharlamova بإصطناع المركب $Sr_3Ni_{2-x}Al_xO_{7-\delta}$ عند

درجة الحرارة $1100-1150^\circ C$ ومن خلال الدراسة تبين أن المقاومة الكهربائية تتخفض مع زيادة نسبة

الألمنيوم في المركب . [21]

أهمية البحث :

أدت الحاجة المستمرة للطاقة الى البحث عن الطاقة النظيفة صديقة البيئة ، وتعد أكاسيد البيروفسكيت

ومشتقاتها كالأكاسيد المنتمية إلى سلسلة رادلدن بوبر من اهم الأكاسيد نظرا لخصائصها المميزة إذ تلعب دورا

هاماً في الصناعة والتطبيقات التكنولوجية ، ومن هنا جاءت أهمية بحثنا هذا .

أهداف البحث :

- ١- اصطناع المركبات $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$, $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ بالطريقة السيراميكية وطريقة السول جل فلاش .
- ٢- دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت بعنصر النحاس والاستبدال الجزئي لعنصر السترونسيوم بعنصر التريبوم على الخواص البنيوية في السلسلة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ عندما $n=2$.
- ٣- دراسة المركبات الناتجة بتقنية الأشعة السينية XRD للتأكد من بنيتها وإنتائها الى سلسلة رادلسدن بوبير
- ٤- دراسة المركبات الناتجة بطريقة المجهر الالكتروني (FESEM)

طرائق البحث والأجهزة والمواد :

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ١- ميزان وزني حساس (TE 64-Sartorius) مجال حساسيته (10 mg -60 mg) .
 - ٢- فرن ترميد (Carbolite,BAMFORD,SHEFFIEJD,ENGLAND,S30 2AU) ، في مخبر الدراسات العليا - كلية العلوم - جامعة تشرين .
 - ٣- جهاز XRD جهاز انعراج الأشعة السينية (X-ray diffractometer) جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران.
 - ٤- هاون عقيق .
 - ٥- مقياس PH وأدوات زجاجية .
 - ٦- جهاز المجهر الالكتروني (FESEM) جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران.
- المواد المستخدمة :

كربونات السترونسيوم $SrCO_3$ ، أكسيد النحاس CuO ، أكسيد التريبوم Tb_4O_7 ، هيدروكسيد الكوبالت $(Co(OH)_2)$ ، نترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ ، نترات الكوبالت $(Co(NO_3)_2)$ ، حمض السيتريك ، حمض الآزوت المركز .

طريقة العمل :

- ١- تم تحضير العينات بطريقتين : سيراميكية ، سول جل فلاش .
الطريقة السيراميكية (Ceramic method).
 - ٢- تم اصطناع العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (Solid state reaction) وفق المراحل التالية :
 - ١- تم تجفيف المواد الأولية ووزن العينات المراد دراستها وفق النسب الاستيكيومترية الموضحة في الجدول (1)
 - ٢- طحنت العينات في هاون العقيق .
 - ٣- تم تسخين العينات داخل فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (2).
- طريقة السول جل فلاش (Sol-gel Flash method):

- 1 - إذابة المواد الأولية (كربونات السترونسيوم ، نترات النحاس ، نترات الكوبالت ، أكسيد الترييوم) في حمض الآزوت المركز والماء الموافقة للنسب الستوكيومترية الموضحة في الجدول (1) ، في دورق الإذابة .
 - 2 - تسخين المحلول في الدورق وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (3) بعد إضافة (1g) من حمض السيتريك للوصول إلى حالة الجل .
 - 3- يبدأ المحلول بالتبخر عند درجة الحرارة $100^{\circ}C$ حتى الوصول للجفاف ونستمر بالتسخين تدريجيا الى الدرجة $250^{\circ}C$ حيث تتفكك النترات وينطلق NO_2 حتى الوصول إلى نقطة الوميض لحمض السيتريك واحتراق المادة بشكل كامل .
 - 4- تطحن المادة باستخدام هاون العقيق وتوضع بعد ذلك في المرمدة وفق البرنامج الحراري الموضح في الجدول (3)
- تحضير العينات المدروسة :
- تم اصطناع المركبات التالية :

الجدول (1) النسب الستوكيومترية للعناصر

$Sr_{3-x}Tb_xCo_{2-y}Cu_yO_7$
(x =0.5 , y =1) $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$
(x =0.5 , y =0.5) $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$

تم اصطناع المركبات $Sr_{3-x}Tb_xCo_{2-y}Cu_yO_7$ بالطريقة السيراميكية وطريقة السول جل فلاش وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (2):

الجدول (2) البرنامج الحراري لتحضير $Sr_{3-x}Tb_xCo_{2-y}Cu_yO_7$ بالطريقة السيراميكية :

عدد مرات الطحن والكبس	الزمن	درجة الحرارة المثوية
	2ساعة	100/105
1	3ساعة	700
2	48 ساعة	900
5	48 ساعة	950
5	48 ساعة	1050

الجدول (3) البرنامج الحراري لتحضير $Sr_{3-x}Tb_xCo_{2-y}Cu_yO_7$ بطريقة سول جل - فلاش :

عدد مرات الطحن والكبس	الزمن	درجة الحرارة المثوية
	2ساعة	250
1	3ساعة	700
5	48 ساعة	950
5	48 ساعة	1050

دراسة الأكاسيد الناتجة بمطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD):

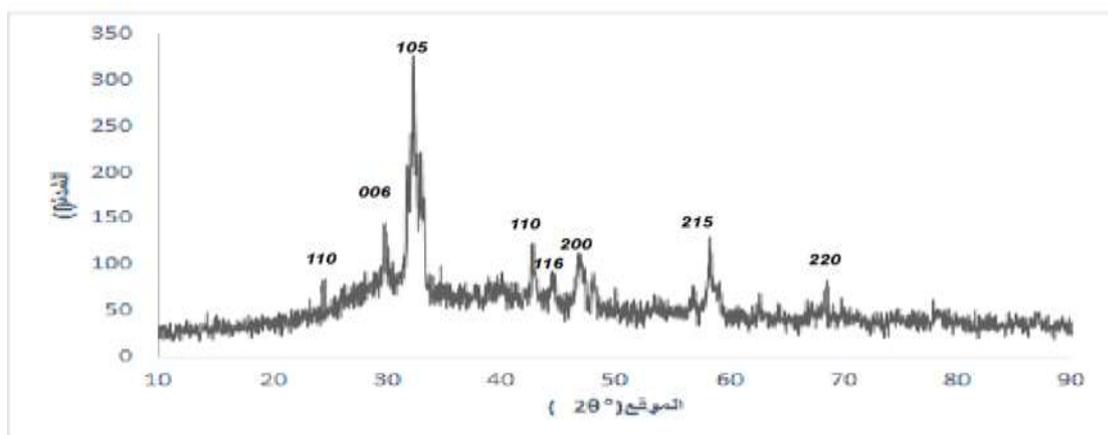
تم طحن العينات بهاون العقيق حتى الوصول إلى أفضل نعومة وأرسلت العينات لإجراء القياسات على جهاز الأشعة على المساحيق XRD

دراسة المركبات المحضرة بتقنية المجهر الإلكتروني (FESEM)

تمت الدراسة باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني (FESEM) جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران ، وتمت معالجة النتائج باستخدام برنامج (Digimizer) لتحديد متوسط حجم الجسيمات.

النتائج والمناقشة :

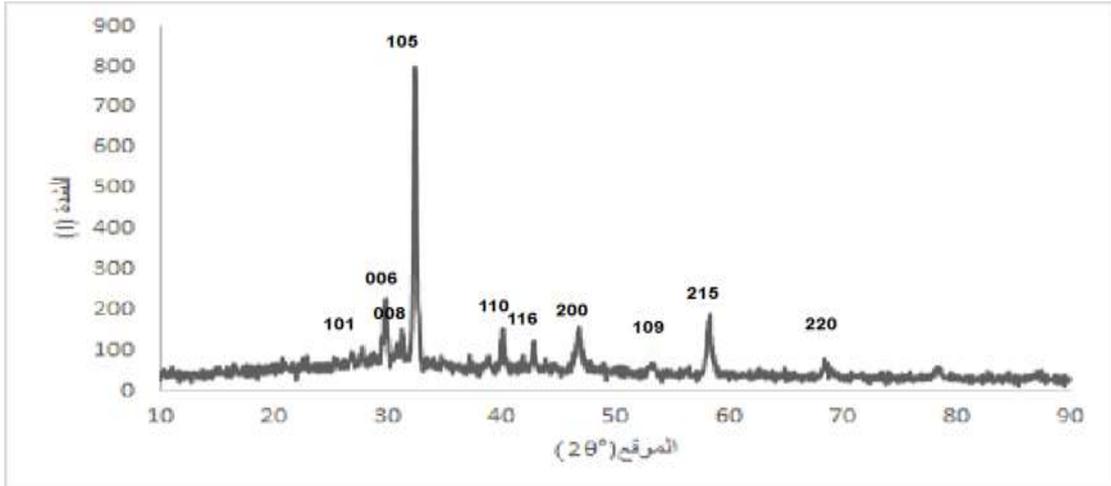
أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 5-4-3-2) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بأن المركبات تتشكل عند درجة الحرارة 1050°C لمدة 48 ساعة وفق البنية الرباعية (Tetragonal $p4_2/mnm$) وذلك بعد حساب الفاقد الوزني بعد كل فترة تسخين إذ تم التأكد من خلال الفاقد الوزني على أن كربونات السترونسيوم قد تفككت (في الطريقة السيراميكية).



الشكل (2) طيف XRD للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بالطريقة السيراميكية

الجدول (4) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بالطريقة السيراميكية

c(A°)	a(A°)=b(A°)	hkl	Rel. [%]	Height	d- [A]	FWHM [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
		101	4.28	0.669	3.648	0.078	24.396
		006	23.81	38.114	2.984	0.529	29.911
		105	100	247.247	2.766	0.789	32.335
23.92	3.42	110	23.6	58.272	2.110	0.203	42.805
		116	11.7	29.006	2.032	0.279	44.552
		200	22.0	54.280	1.934	0.636	46.923
		215	28.0	69.325	1.579	0.255	58.388
		220	2.59	0.405	1.373	0.196	68.271

الشكل (3) طيف XRD للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر بالطريقة السيراميكية

الجدول (5) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر بالطريقة

السيراميكية

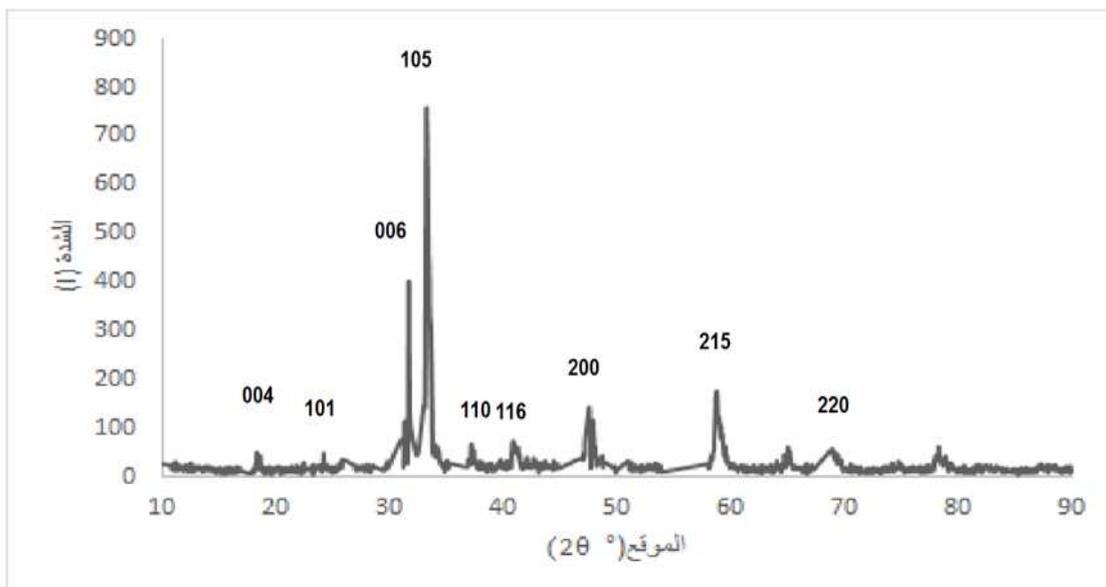
c(A°)	a(A°)=b(A°)	hkl	Rel. Int. [%]	Height	d- [A]	FWHM [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
		101	3.1	22.049	3.307	0.192	26.934
		006	20.4	145.610	2.985	0.230	29.905
		008	8.1	57.712	2.849	0.396	31.372
22.03	3.44	105	100	714.495	2.754	0.281	32.472
		110	8.7	61.817	2.244	0.281	40.146
		116	9.2	65.389	2.106	0.202	42.900
		200	11.4	81.392	1.938	0.399	46.822
		109	3.5	24.890	1.720	0.493	53.210
		215	16.9	120.660	1.581	0.323	58.314
		220	4.0	28.936	1.367	0.289	68.580

من مقارنة الجداول (4,5) للمركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية اختلاف بارمترات الخلية عند تغير

نسبة النحاس التي تحل محل الكوبالت في مركز ثماني الوجوه حيث يحدث تشوه لثماني الوجوه وذلك بسبب

اختلاف بأنصاف الأقطار لعنصري النحاس والكوبالت $r(Cu^{+2})=0.87 \text{ \AA}$ ، $r(Co^{+2})=0.79 \text{ \AA}$ مع زيادة

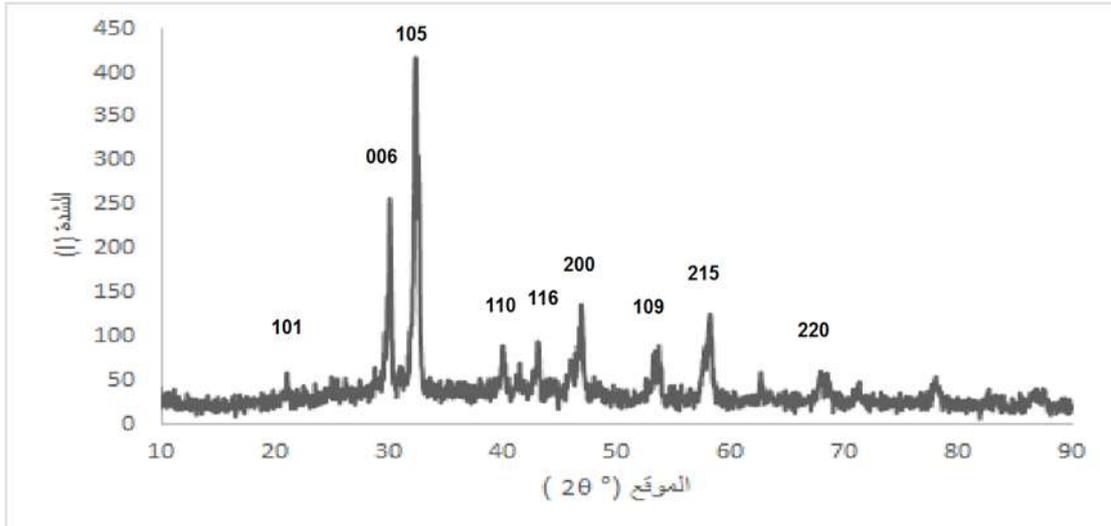
نسبة الأشابة بالنحاس تصبح لدينا استطالة على المحور c، وانخفاض في a,b وذلك حسب مفهوم جان تالر .



الشكل (4) طيف XRD للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بالطريقة سول جل فلاش

الجدول (6) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بالطريقة سول جل فلاش

c(A°)	a(A°)=b(A°)	hkl	Rel.Int. [%]	Height	d [A]	FWHM [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
		004	5.24	2.525	4.702	0.236	18.839
		101	3.66	1.761	4.262	0.472	23.766
		006	54.59	48.169	2.803	0.314	31.814
20.58	3.17	105	100	26.295	2.721	0.314	33.862
		110	7.64	3.678	2.265	0.236	37.033
		116	9.99	4.811	2.201	0.236	40.898
		200	41.84	20.152	1.924	0.393	47.631
		215	25.63	12.347	1.583	0.787	58.708
		220	7.62	3.671	1.386	0.944	68.987

الشكل (5) طيف XRD للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر بطريقة سول جل فلاش

الجدول (7) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر سول جل فلاش

:

c(A°)	a(A°)=b(A°)	hkl	Rel. Int. [%]	Height	d- [A]	FWHM [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
		101	7.2	26.812	4.194	0.120	21.165
		006	56.1	209.785	2.958	0.199	30.186
		105	100	373.971	2.756	0.495	32.452
20.6	3.19	110	13.0	48.476	2.245	0.309	40.117
		116	13.2	49.285	2.090	0.203	43.235
		200	25.8	96.501	1.932	0.389	46.971
		109	15.3	57.260	1.703	0.408	53.773
		215	24.4	91.401	1.583	0.509	58.235
		220	8.1	30.170	1.378	0.535	67.942

من مقارنة الجداول (6,7) للمركبات المحضرة بطريقة السول جل فلاش اختلاف بارمترات الخلية عند تغير نسبة النحاس التي تحل محل الكوبالت في مركز ثماني الوجوه حيث يحدث تشوه لثماني الوجوه وذلك بسبب اختلاف بأنصاف الأقطار لعنصري النحاس والكوبالت $r(Cu^{+2})=0.87 \text{ \AA}$ ، $r(Co^{+2})=0.79 \text{ \AA}$ مع زيادة نسبة الأشابة بالنحاس لدينا استطالة على المحور c، وانخفاض في a,b وذلك وفق مفهوم جان تالر.

من مقارنة الجداول (4-5-6-7) للطريقتين السيراميكية والسول جل فلاش نلاحظ اختلاف في بارمترات الخلية واختلاف في مواقع القمم الرئيسية للمركبات المحضرة مقارنة مع المركب الأم $Sr_3Co_2O_7$ [22] يعزى ذلك الى الاختلاف في الحجم الحبيبي ونسبة الأكسجين في المركب وذلك مقارنة مع المركبات $Gd_2SrCo_2O_7$ [23] ، والمركب $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ [24] .

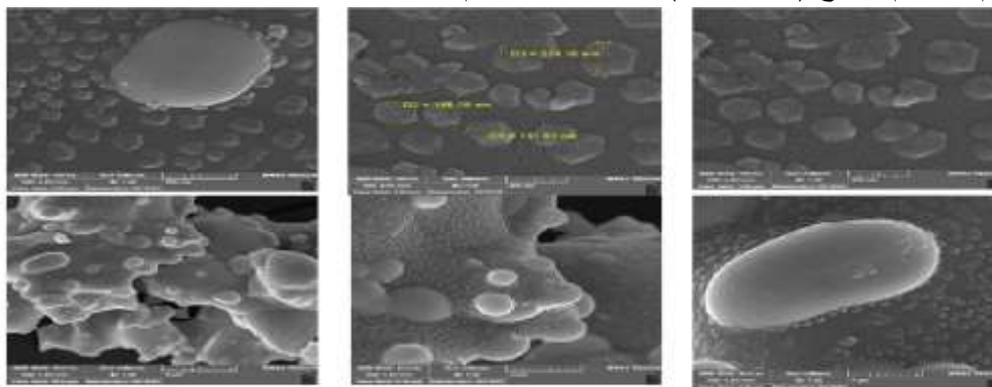
الجدول (8) يوضح الحجم الحبيبي ودرجة التبلور مع ابعاد الخلية لكل من المركبات المحضرة

اسم المركب	$a(A^\circ)=b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	الحجم (nm) V(الحبيبي)	درجة التبلور
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ (الطريقة السيراميكية)	3.42	23.92	29.5611	44.9076
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ (الطريقة السيراميكية)	3.44	22.03	29.4730	44.6346
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ (طريقة سول جل-فلاش)	3.17	20.58	28.1226	31.5789
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ (طريقة سول جل-فلاش)	3.19	20.6	28.6128	37.2620

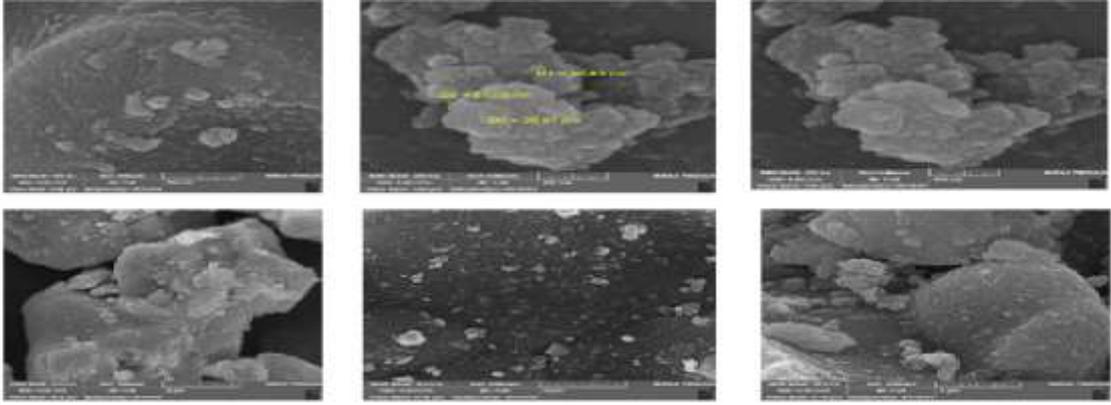
نلاحظ من الجدول (8) وعند مقارنة الحجم الحبيبي ودرجة التبلور بأنها قيمتها أصغر في المركبات المحضرة بطريقة السول جل فلاش ويعزى ذلك إلى التجانس الأكبر عند تحضير المركبات بطريقة السول جل فلاش ، كما أن المركبات المحضرة نانوية الحجم .
طريقة المجهر الإلكتروني :

المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM) هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية (المستخدمة في تقنيات النانو) التي تعطي صوراً عينة عن طريق المسح مع شعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول الشكل الظاهري للسطح وتكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام الماسح بالانبعاث الحثلي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة. تنتج الصورة فيها بواسطة الإلكترون بدلا من الضوء إذ يستخدم الإلكترون لأنه يمتلك موجة أصغر بكثير من موجات الضوء المرئي ، إذ تستخدم العدسات الكهرومغناطيسية لتوجيه وتركيز الإلكترونات .

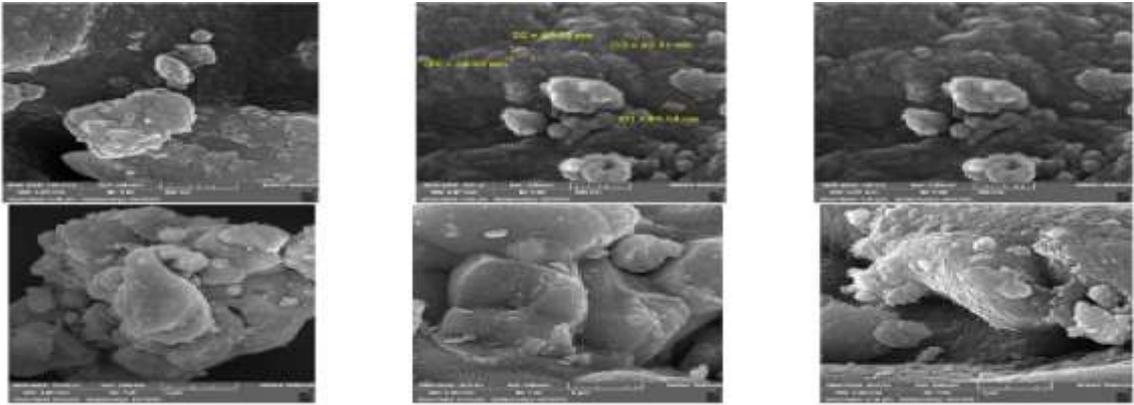
تم الحصول على الصور المدروسة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني (FESEM) واعتماد المقياس نفسه لعرضها وتم استخدام برنامج (Digimizer) لتحديد متوسط حجم الجسيمات .



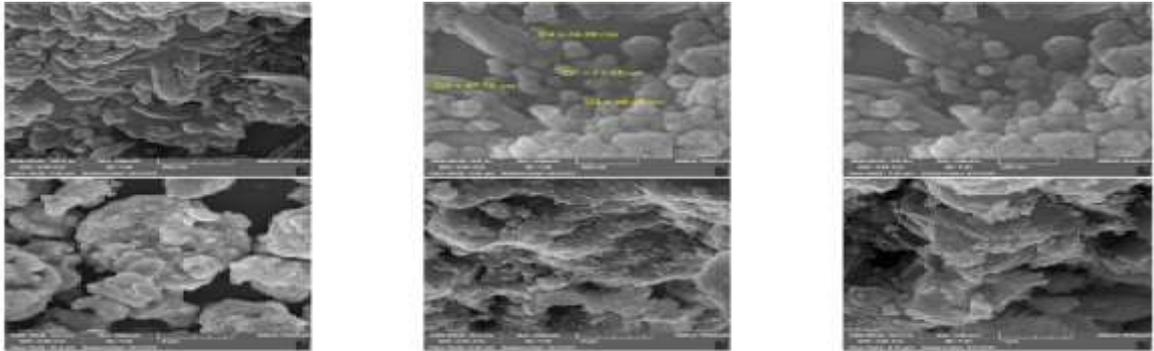
الشكل (6) صور المجهر الإلكتروني (FESEM) للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بالطريقة السيراميكية



الشكل (7) صورة المجهر الالكتروني (FESEM) للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر بالطريقة السيراميكية



الشكل (8) صورة المجهر الالكتروني (FESEM) للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ المحضر بطريقة السول جل-فلاش



الشكل (9) صورة المجهر الالكتروني (FESEM) للمركب $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ المحضر بطريقة السول جل-فلاش

نلاحظ من الأشكال (6-7-8-9) وجود تجمعات ضخمة وكبيرة في العينات المحضرة بالطريقة السيراميكية بينما تكون عبارة عن كرات صغيرة الحجم والتجمعات أقل في المركبات المحضرة بطريقة السول جل-فلاش نتيجة للتجانس بين المركبات المحضرة في طريقة السول جل-فلاش يكون أكبر منه في الطريقة السيراميكية.

الجدول (9) متوسط حجم الجسيمات للعينات المحضرة بالاعتماد على برنامج (Digimizer)

اسم المركب	حجم الجسيمات (nm)
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ (الطريقة السيراميكية)	50.2705
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ (الطريقة السيراميكية)	43.2318
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ (طريقة سول جل-فلاش)	40.5746
$Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$ (طريقة سول جل-فلاش)	30.7607

يلاحظ من الجدول (9) بأن أبعاد الجسيمات للمركبات المحضرة نانوية وأن حجم الجسيمات للمركبات المحضرة بطريقة سول جل-فلاش أصغر منها من المركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية

الاستنتاجات والتوصيات :

الاستنتاجات :

- ١- المركبات المحضرة ($Sr_{2.5}Tb_{0.5}CoCuO_7$ ، $Sr_{2.5}Tb_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.5}O_7$) تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal $p4_2/mnm$) عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ لمدة 48 ساعة .
- ٢- عندما يتم الاستبدال الجزئي للكوبالت بالنحاس وبالوقت نفسه الاستبدال الجزئي للسترونسيوم بالترييوم لوحظ إختلاف في قيم بارامترات الخلية بسبب إختلاف أنصاف أقطار الأيونات .
- ٣- يلاحظ إختلاف الحجم الحبيبي ودرجة التبلور بين الطريقتين السيراميكية والسول جل-فلاش وكانت النتائج أفضل في طريقة السول جل-فلاش .
- ٤- يلاحظ أن أبعاد المركبات المدروسة نانوية .
- ٥- حجم الجسيمات للمركبات المحضرة بطريقة سول جل-فلاش أصغر منها من المركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية.
- ٦- وجود تجمعات ضخمة وكبيرة في العينات المحضرة بالطريقة السيراميكية بينما تكون عبارة عن كرات صغيرة الحجم والتجمعات أقل في المركبات المحضرة بطريقة السول جل فلاش

التوصيات :

- ١- إمكانية إجراء دراسة المحتوى الأوكسجيني لدراسة تأثير زيادة ونقصان الأوكسجين على البنية البلورية .
- ٢- إجراء قياسات فيزيائية للمركبات ومقارنة تأثير الاستبدال الجزئي للموقع A,B في البنية البلورية على هذه الخصائص .
- ٣- دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للمواقع A,B بعناصر أخرى .

المراجع :

- [1] S. Basu, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer-Verlag New York Inc., 2007.
- [2] C. Lamy, J-M. Leger. *Les piles à combustible: application au véhicule électrique*. Journal de physique IV Colloque, 1994, 04 (C1), pp. C1-253-C1-281.
- [3] K. Caldeira, M. E. Wickett, *Anthropogenic carbon and ocean PH*. Nature 425, 2003, 365.

- [4]. N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- [5]. E. Schrödinger, Ann. Phys. 79.(1926). 361.
- [6] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al. "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$," Science, vol . 342, pp. 344-347, 201
- [7] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8. (1990). 231.
- [8] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem.and Phys. 8. (1983). 469.
- [9]. H. M. Christen, et al, *Applied Physics Lett.*70. (1997). 2147-2149.
- [10] Ph. Courty et al, *Powder Technology.* 7. (1973). 21.
- [11]. Hirayama T, Nakagawa M, Sumiyama A, et al. *Superconducting properties in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ with excess oxygen.* Phys Rev B 1998, **58**: 5856–5861.
- [12]. Zhu M, Peng J, Zou T, et al. *Colossal magnetoresistance in a Mott insulator via magnetic field-driven insulator–metal transition.* Phys Rev Lett 2016, **116**: 216401.
- [13]. Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, et al. *Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure.* Nature 1996, **380**: 141–144.
- [14]. Ruddlesden SN, Popper P. *The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure.* Acta Cryst 1958, **11**: 54–55.
- [15]. M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. A30 (1976) 389.
- [16]. PLIETH, K. B., D, *DIE STRUKTUR DES KALIUMNICKEL-FLUORIDS.*
- [17]. RUDDLESDEN, S. P., P, *The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure.* ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): p. 54-55.
- [18] . Popper, S. N. R. a. P., *New compounds of the K_2NiF_4 type.* ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).
- [19]. Q. Wang, J. Hou, Y. Fan, Xiu-an Xi, J. Li, Y. Lu, G. Huo, L. shao, X.-Zhu Fu, and J. Li Luo. *$\text{Pr}_2\text{BaNiMnO}_{7-\delta}$ double-layered Ruddlesden-Popper perovskite oxides as efficient cathode electrocatalysts for low temperature proton conducting solid oxide fuel cells.* Journal of Materials Chemistry A . Chem. A, 2020.
- [20]. K. boulahya, D. MUÑOZ, A. Gómez-Herrero, M. T. Azcondo and U. Amador, *J. Mater. Eu₂SrCo_{1.5}Fe_{0.5}O₇ a new promising Ruddlesden–Popper member as cathode component for intermediate temperature solid oxide fuel cells.* Journal of Materials Chemistry A. Chem. A, 2019.
- [21]. Inga M. Kharlamovaa, Leonid V. Makhnachb, Alexandra E. Usenkab, Alexander S. Lyakhovc, Ludmila S. Ivashkevichc, Vladimir V. Pankovb. *Ruddlesden-Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties* , Solid State Ionics 324 (2018) 241–246.
- [22]. S.E.Dann and M.T.Weller. *Structure and Oxygen stichionetry in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$ ($0.94 \leq y \leq 1.22$).* JOURNAL OF SOLIDSTATE CHEMISTRY 115,499-507 (1995).
- [23]. S. Suttiruengwong and W. Sricharussin. *Physical Properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0 - 1.0$) as SOFC Anode.* Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 549-552.
- [24]. P. Hickey . *Structural studies of layered transition metal oxides* . UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON . October 2009 .