

## تحديد البرنامج الحراري لإصطناع أكاسيد جديدة تنتمي لسلسلة رادلسدن بوبر عندما $n=2$

\* د. أحمد كلزية \*

\* د. محمد هشام أبظلي \*

\*\*\* د. منار حسن \*\*\*

\*\*\* ميرنا منير صالح \*\*\*

(تاريخ الإيداع 30/10/2022 – تاريخ النشر 28/2/2023)

### □ ملخص □

تهدف هذه الدراسة الى تحديد البرنامج الحراري لاصطناع أكاسيد جديدة تنتمي لسلسلة رادلسدن بوبر عندما  $n=2$  (  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCu O_7$ ,  $Sr_3CoCuO_7$ ,  $Sr_3Co_2O_7$  ) باستخدام الطريقة السيراميكية . وتم دراسة الاستبدال الجزئي للكوبالت (Co) في الشبكة البلورية بالعنصر الانتقالي النحاس (Cu) ومن ثم الاستبدال الجزئي للسترونسيوم (Sr) بالإتريبيوم (Yb) في السلسلة  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  . أظهرت نتائج حيود الاشعة السيني بأن الأكاسيد المحضرة لها بنية بلورية رباعية عنصرية (Tetragonal) ضمن النظام البلوري (P4<sub>2</sub>/mnm) ، وتكون درجة الحرارة المثلى لتحضير المركبين  $Sr_3CoCuO_7$ ,  $Sr_3Co_2O_7$  عند 900°C لمدة 48 ساعة وللمركب  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCuO_7$  لمدة 48 ساعة .

**الكلمات المفتاحية:** برنامج حراري ، رادلسدن بوبر ، بيروفسكيت ، استبدال جزئي .

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

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

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

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

## Determination Of The Thermal Program For The Synthesis Of New Oxides Belonging To The Ruddlesden-Popper Series When $n = 2$

Dr. Ahmed Kalzyeh\*

Dr. Muhammad Hicham Abazli\*\*

Dr. Manar Hasan \*\*\*

Mirna Mouneer Saleh\*\*\*\*

(Received 30/10/2022.Accepted 28/2/2023)

### □ABSTRACT □

This study aims to determine the thermal program for the synthesis of new oxides belonging to the Ruddlesden-Popper series when  $n = 2$  ( $\text{Yb}_{0.5} \text{Sr}_{2.5} \text{CoCuO}_7$ ,  $\text{SrCoCuO}_7$ ,  $\text{SrCo}_2\text{O}_7$ ) using the ceramic method. We studied The partial substitution of cobalt (Co) in the crystal lattice with the transition element of Copper (Cu), then the partial replacement of strontium (Sr) with ytterbium (Yb) in the chain  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ .

X-ray diffraction results showed that the prepared oxides have a tetragonal crystal structure within the crystal system ( $P4_2/mnm$ ), and then the optimum temperature for the preparation of the two compounds  $\text{Sr}_3\text{CoCuO}_7$  and  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  is at  $900^\circ\text{C}$  for 48 hours.

And for the compound  $\text{Yb}_{0.5} \text{Sr}_{2.5} \text{CoCuO}_7$  at  $1050^\circ\text{C}$  for 48 hours.

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

---

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

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

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

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

## المقدمة :

تعد الأكاسيد إحدى ركائز الثورة التكنولوجية ، فعائلة الأكاسيد ( $ABO_3$ ) البيروفسكيت (perovskite) تملك تنوعاً كبيراً يتوزع على الناقلية الفائقة ، أنصاف النواقل ...، كما أنها تمتلك تطبيقات هامة في مجال الطاقات المتجددة ، إذ تعد المكون الأساسي لخلايا الوقود الصلبة SOFCs .  
تتجه الأنظار حالياً إلى تخفيض درجات حرارة تشغيل خلايا الأكاسيد الصلبة عن طريق تطعيم الالكتروليت بعناصر معينة تلعب دوراً هاماً في الصناعات والأبحاث الجديدة .

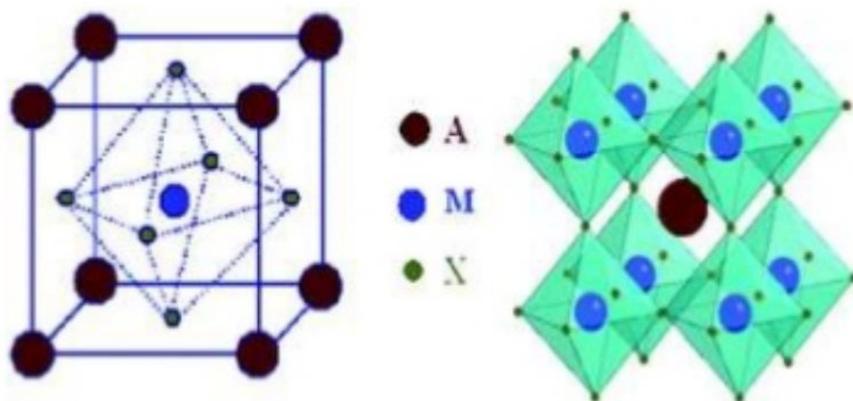
## بنية البيروفسكيت :

البيروفسكيت (perovskite) اسم لعائلة هيكلية لديها ترتيب ذري معين في شكلها المثالي والذي وصف بواسطة الصيغة العامة  $ABX_3$  ، التي تتكون من مكعبات مكونة من ثلاثة عناصر كيميائية مميزة (A,B,X) موجودة بنسب (1:1:3) الذرات A و B أيونات معدنية موجبة (metallic cations) وذرات X أيونات سالبة (non-metallic anions) الأيونات الموجبة A معادن تقع في رؤوس الخلية البلورية، وتقع الأيونات الموجبة B في مركز الخلية وتتوضع الأيونات السالبة X في منتصف النقاط في مراكز الوجوه [1].

• أول بيروفسكيت تم تحضيره في جامعة اوسلو عام 1926 [2,3].

• تم انشاء هيكل البيروفسكيت عام 1945 من قبل هيلين ديت ماكجاو [4] التي قامت مع زملائها

بدراسة بلورة  $BaTiO_3$  [5]

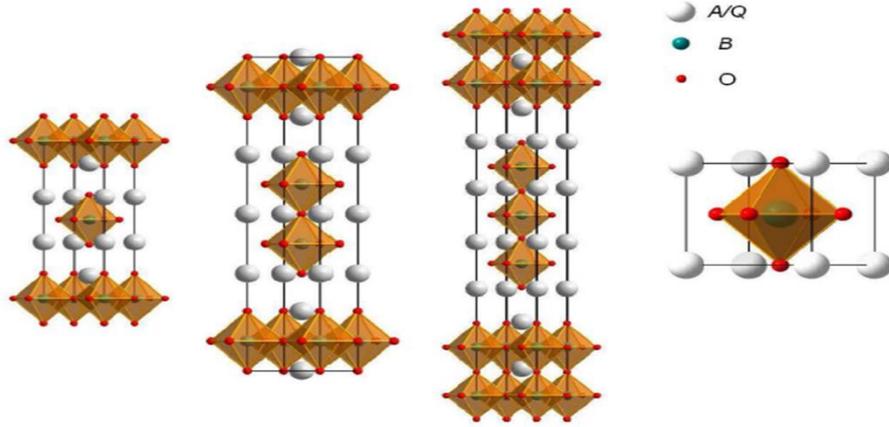


الشكل العام ل  $ABX_3$  [6]

هناك مركبات مشتقة من المركبات ذات بنية البيروفسكيت ، تسمى هذه المركبات بالبيروفسكيت ذات الطبقات .  
تتمتع لسلسلة رادلسدين وبويير [7]

ان طور RP يحتوي على طبقة ملح منفصلة مع نسبة A/B من 1:1 ، وصيغتها العامة  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  في هذه الصيغة تدل n الى حجم ألواح المشاركة في الزاوية الثنائية الابعاد التي يتم تكديسها على طول المحور c .  
بالنسبة لهذه المراحل تكون A,B هي الكاتيونات والعنصر الفاصل هو طبقة من ملح من AO .  
بالنسبة لمراحل RP يحتوي الموقع A على عناصر القلوية الترابية واللانثانيدات ، بينما الموقع B العناصر المعدنية الانتقالية .

$$n = 1,2,3$$



يوضح الشكل بنية رادلدن بوبر من اجل  $n=1,2,3$  [8]

تحقق رادلدين وبوبر في بنية  $Sr_3Ti_2O_7$  ( $n=2$ ) [9] ،  $Sr_4Ti_3O_{10}$  ( $n=3$ ) عام 1958 [10] ، على الرغم من أن ( $n=1$ ) من هذه السلسلة ( $K_2NiF_4$ ) تم التحقق منها سابقا [11]. نتيجة الخصائص المميزة التي تمتلكها هذه الأكاسيد ، قامت العديد من الدراسات على هذه الأكاسيد نذكر منها :

• قام (O. MYAKUSH) وآخرون في ألمانيا عام 2010 بدراسة إعداد وبنية بلورية جديدة للكوبالت من نوع  $(R_{1-x}R'_xCoO_3)$  perovskite [12] عند الدرجة  $1150-1200^\circ C$  تستخدم هذه المركبات في خلايا الوقود الصلبة ومحفزات لاحتراق أحادي أكسيد الكربون والهيدروكربونات وأكاسيد النتروجين.

• تمت دراسة طبقات جديدة من الكوبالت أوكسي فلورايد ،  $Sr_2CoO_3F$  من قبل ( Jun J. Li) وآخرون عام 2011 في اسبانيا [13] عند الدرجة  $1700^\circ C$  وأظهرت النتائج بأن دمج اثنين من الأنيونات المختلفة في بنية واحدة يؤمن فرصة أخرى لحث فعال على المواد الكيميائية والخصائص الفيزيائية التي لا يمكن أن تمتلكها أكاسيد نقية.

• قام Manar Hassan وآخرون في اسبانيا عام 2019 باصطناع المركب  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  عند درجة الحرارة  $1200^\circ C$  وأظهرت النتائج بأن المقاومة الكهربائية لهذا المركب يمكن مقارنتها مع أفضل ما توصلت إليه التكنولوجيا [14].

### أهمية البحث :

بناء على الخصائص المميزة التي تمتلكها هذه الأكاسيد ، كالخصائص البصرية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والحفزية تم التعرف على العديد من تطبيقاتها التكنولوجية على سبيل المثال: أكاسيد صلبة ، خلايا الوقود الصلبة، كمواد قطب كهربائي المواد الكيميائية ، أجهزة الاستشعار ، أغشية الأكسجين النفوذة ، الأجهزة الحرارية ، ومحفزات لاحتراق الهيدروكربونات و تفكيك أكاسيد النتروجين. أكاسيد الكوبالت المعقدة مع هياكل البيروفسكيت في درجات الحرارة العالية للاستخدام في الأجهزة الكهروكيميائية مثل خلايا الوقود ذات أكسيد الصلب.

## أهداف البحث :

اصطناع المركب  $Sr_3Co_2O_7$  ثم دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت Co في الشبكة البلورية بعناصر أخرى من العناصر الانتقالية النحاس (Cu) وتأثيرها على البنية البلورية للأكسيد باستخدام تقنية XRD وذلك بتحضير الأكسيد  $Sr_3CoCuO_7$ .

اصطناع المركب  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCu O_7$  ودراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكابتيون A وذلك باستبدال عنصر السترونسيوم Sr بعناصر الأترية النادرة مع (Yb) تحديد درجة الحرارة لتحضير المركب  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCu O_7$  بالطريقة السيراميكية .

## المواد والتجهيزات وطرائق الدراسة :

### - 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) في هيئة الطاقة الذرية في دمشق

٤- هاون عقيق .

### المواد المستخدمة :

كربونات السترونسيوم ، أكسيد النحاس ، أكسيد اليتريوم ، هيدروكسيد السترونسيوم .

### طريقة العمل :

تم تحضير العينات وفق الخطوات التالية :

- ١- الطريقة السيراميكية (Ceramic method).
- تم اصطناع العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (Solid strste reaction) الطريقة السيراميكية وفق المراحل التالية :

أ- تم تجفيف المواد الأولية ووزن العينات المراد دراستها وفق نسب استيكيومترية .

ب- طحنت العينات في هاون العقيق .

ت- تم تسخين العينات داخل فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في النتائج.

### دراسة الأكاسيد الناتجة بمطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD) :

أجريت قياسات الانعراج بالأشعة السينية بطريقة المساحيق على جهاز الانعراج للأشعة السينية في هيئة

الطاقة الذرية في دمشق

## النتائج والمناقشة :

### تحضير العينات المدروسة :

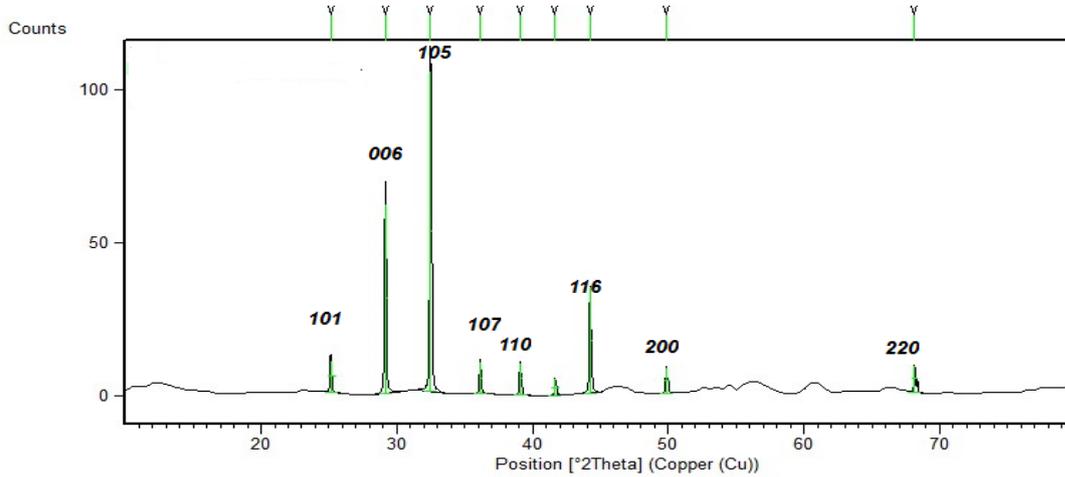
تم اصطناع المركبات التالية  $Sr_3CoCuO_7$  ،  $Sr_3Co_2O_7$  بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري

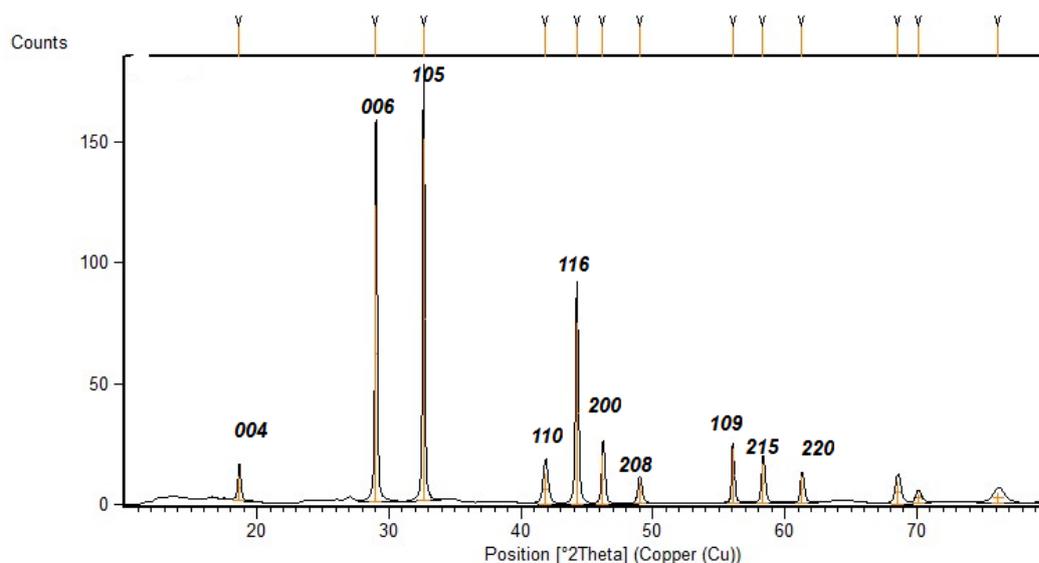
الوارد في الجدول (1):

الجدول (1) البرنامج الحراري لتحضير المركبات  $Sr_3Co_2O_7$  ،  $Sr_3CoCuO_7$ 

الزمن	درجة الحرارة المئوية
2 ساعة	100/105
3 ساعة	700
48 ساعة	900

أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 3-4) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قراءن ميلر hkl لكل قمة ، البعد البلوري d ، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM) ) في الجدول (3-2) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal  $P4_2/mnm$ ) عند درجة الحرارة  $900^\circ C$  مقارنة مع المركبات المحضرة  $[15]Sr_3Fe_2O_{10}$  ، والمركب  $[16]Sr_3Co_2O_7$  عند درجة الحرارة  $1200^\circ C$  لمدة 12 ساعة. ونلاحظ اختلاف في الأبعاد a,b,c نتيجة الاستبدال الجزئي حيث نلاحظ زيادة في a,b ونقصان c .

الشكل (3) طيف XRD للمركب  $Sr_3Co_2O_7$



الشكل (4) طيف XRD للمركب  $Sr_3CoCuO_7$

الجدول (2) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب  $Sr_3Co_2O_7$

c(A°)	a(A°)=b(A°)	Rel. Int. [%]	Height [cts]	d-spacing [A°]	(hkl)	2θ(deg)
21.042	4.330	9.96	10.629	3.545	(101)	25.121
		58.87	62.803	3.064	(006)	29.140
		100	106.681	2.756	(105)	32.477
		9.86	10.519	2.486	(107)	36.122
		10.08	10.754	2.305	(110)	39.076
		33.12	35.335	2.048	(116)	44.222
		8.11	8.6507	1.829	(200)	49.845
		8.31	8.8643	1.376	(220)	68.148

الجدول (3) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب  $Sr_3CoCuO_7$

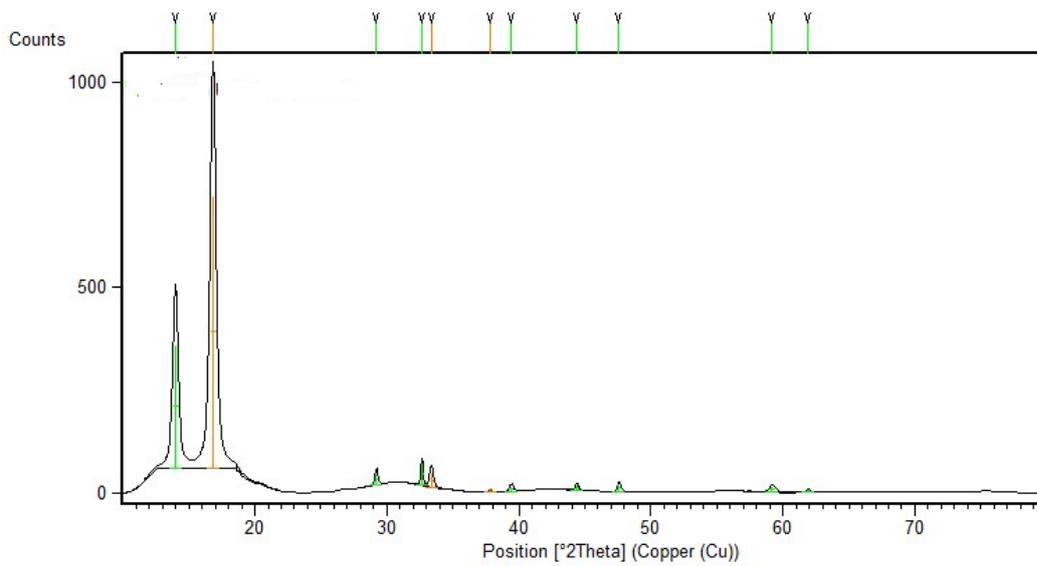
c(A°)	a(A°)=b(A°)	Rel. Int. [%]	Height [cts]	d-spacing [A]	(hkl)	2θ(deg)
19.066	6.1702	6.35	9.7387	4.756	(004)	18.656
		82.05	125.910	3.078	(006)	29.002
		100	153.459	2.745	(105)	32.616
		8.75	13.426	2.158	(110)	41.845
		49.98	76.704	2.048	(116)	44.216
		13.7	21.017	1.964	(200)	46.209
		5.67	8.702	1.859	(208)	48.976
		15.35	23.562	1.641	(109)	56.034
		11.03	16.926	1.582	(215)	58.326
		6.55	10.054	1.369	(220)	68.512

تم اصطناع المركب  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCu O_7$  بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (4):

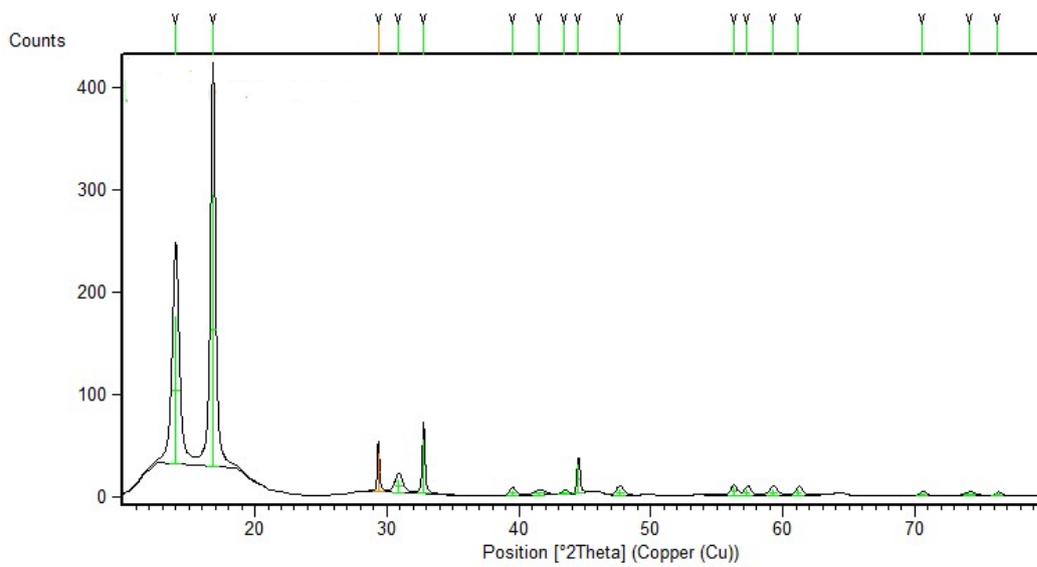
الجدول (4) البرنامج الحراري لتحضير  $Yb_{0.5} Sr_{2.5} CoCu O_7$  :

الزمن	درجة الحرارة المثوية
2 ساعة	100/105
3 ساعة	700
48 ساعة	900
48 ساعة	950
72 ساعة	950
48 ساعة	1050

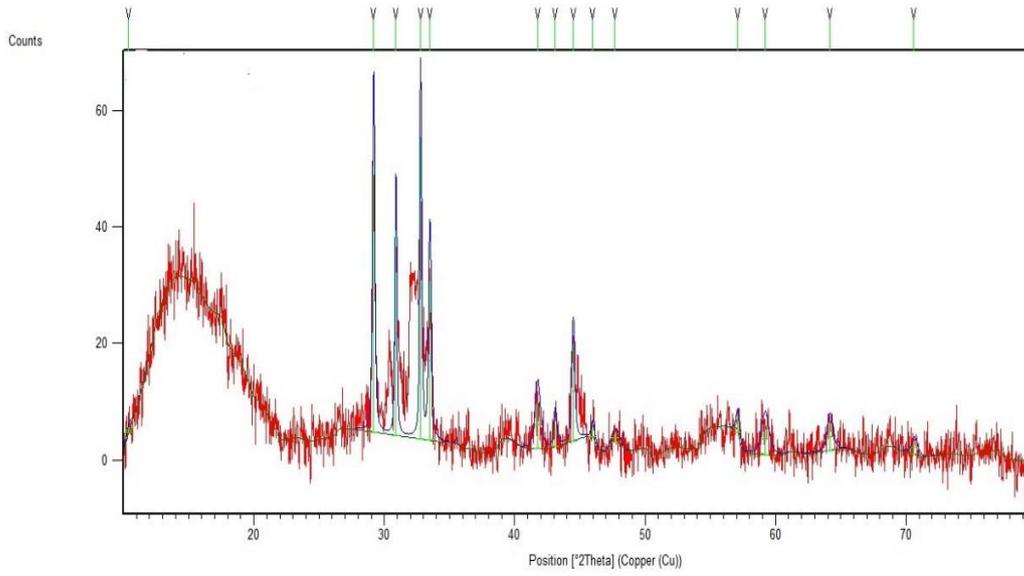
أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 7-6-5) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بأن المركب لا يتشكل عند درجة الحرارة  $900^{\circ}C$  لمدة 48 ساعة (الشكل 5) ويزيادة درجة الحرارة إلى  $950^{\circ}C$  لمدة  $48^{\circ}C$  تزداد شدة القمم ولا يتشكل المركب (الشكل 6) ، عند زيادة فترة التسخين عند درجة الحرارة  $950^{\circ}C$  لمدة 72 ساعة نلاحظ بدء تشكل المركب وظهور أكثر من طور (الشكل 7) ، عند رفع درجة الحرارة إلى  $1050^{\circ}C$  لمدة 48 ساعة (الشكل 8) نلاحظ تشكل المركب وفق البنية الرباعية (Tetragonal  $P4_2/mnm$ ) بالأبعاد والمعطيات الواردة في الجدول (5) (قرائن ميلر hkl لكل قمة ، البعد البلوري d ، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM) مقارنة مع المركبات  $Gd_2SrCo_2O_7$  الذي يتشكل عند الدرجة  $950^{\circ}C$  لمدة 12 ساعة [17] والمركب  $Eu_2SrCo_{1.5}Mn_{0.5}O_7$  الذي يتشكل عند الدرجة  $1200^{\circ}C$  لمدة 48 ساعة [18] ، ونلاحظ اختلاف في الأبعاد a,b,c نتيجة الاستبدال الجزئي حيث نلاحظ نقصان في a,b ونقصان c .



الشكل (5) طيف XRD للمركب  $\text{Yb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{CoCuO}_7$  عند درجة الحرارة  $900^\circ\text{C}$  لمدة 48 ساعة



الشكل (6) طيف XRD للمركب  $\text{Yb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{CoCuO}_7$  عند درجة الحرارة  $950^\circ\text{C}$  لمدة 48 ساعة

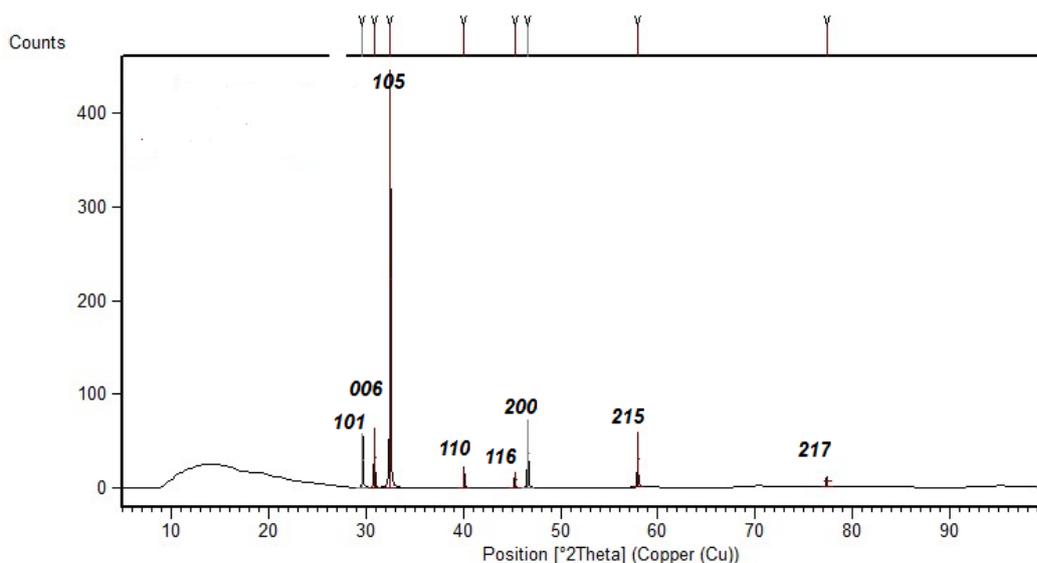


الشكل (7) طيف XRD للمركب  $Yb_{0.5}Sr_{2.5}CoCuO_7$  عند درجة الحرارة  $950^{\circ}C$  لمدة 72 ساعة

الجدول (5) قرائن ميلر وبارمترات وحدة الخلية وعرض القمة عند المنتصف للمركب

$Yb_{0.5}Sr_{2.5}CoCuO_7$  عند الدرجة  $1050^{\circ}C$  لمدة 48 ساعة

c(A°)	a(A°)=b(A°)	Rel. Int. [%]	Height [cts]	d-spacing [A]	hkl	Pos. [°2Th.]
		13.32	60.542	3.011	(101)	29.644
		14.39	65.414	2.895	(006)	30.852
		100	454.514	2.754	(105)	32.477
17.310	3.179	4.89	22.225	2.247	(110)	40.080
		4.01	18.183	2.0005	(116)	45.292
		16.5	74.989	1.946	(200)	46.627
		13.51	61.426	1.590	(215)	57.926
		2.47	11.241	1.232	(217)	77.341



الشكل (8) طيف XRD للمركب  $\text{Yb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{CoCuO}_7$  عند درجة الحرارة  $1050^\circ\text{C}$  لمدة 48 ساعة

### الإستنتاجات والتوصيات :

#### الإستنتاجات :

١-تشكل المركبين  $\text{Sr}_3\text{CoCuO}_7$  ،  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  عند درجة الحرارة  $900^\circ\text{C}$  لمدة 48 ساعة وفق البنية

الرباعية ( Tetragonal  $P4_2/mnm$  )

٢-تشكل المركب  $\text{Yb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{CoCuO}_7$  عند درجة الحرارة  $1050^\circ\text{C}$  لمدة 48 ساعة وفق البنية الرباعية

( Tetragonal  $P4_2/mnm$  )

#### التوصيات :

١-التوسع بنسب الإستبدال الجزئي في الموقع (A,B) لمعرفة تأثير هذا الاستبدال على الخواص البنيوية

والفيزيائية

٢-أمكانية إجراء دراسة المحتوى الأوكسجيني لدراسة تأثير زيادة ونقصان الأوكسجين على البنية البلورية .

٣-إجراء قياسات فيزيائية للمركبات ومقارنة تأثير الاستبدال الجزئي للموقع A,B في البنية البلورية على هذه

الخصائص .

## المراجع :

- [1]. A. K. Saxena, " *High-Temperature Superconductors* " , 2ndEdition 2012.
- [2]. V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14, 477-485(1926).
- [3]. A.S.Bhalla, R. Guo and R.Roy, *The perovskite structure-a review of its • role in ceramic science and technology*, Mat. Res. Innovat. 4, 3-26 (2000) and references therein.
- [4]. Megaw, *Crystal structure of Barrium Titanite*. Nature, 15.4.1945. 155.
- [5]. Megaw, H. D., *Temperature changes in the crystal structure of barium • titanium oxide*. 1947: p.261-283.
- [6]. Junshan Li: *Ruddlesden-Popper type phases in the Ln-Sr-Fe-O (Ln =La, Nd;n = 3) system Synthesis & Characterization*, UNIVERSITY OF OSLO, August 2013.
- [7]. Mikko Matvejeff. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME • RUDDLESDEN-POPPER AND SPINEL TYPE OXIDES*, , Inorganic Chemistry Publication Series Espoo 2007 No.8.
- [8]. M. Seppanen and M. H. Tikkanen, *Acta Chem. Scand.* A30 (1976) 389.
- [9]. RUDDLESDEN, S. P., P, *The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure*. ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): p. 54-55.
- [10]. Popper, S. N. R. a. P., *New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type*. ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).
- [11]. PLIETH, K. B., D, *DIE STRUKTUR DES KALIUMNICKEL- • FLUORIDS*
- [12]. O. MYAKUSH, V. BEREZOVETS, A. SENYSHYN, L. VASYLECHKO. • Preparation and crystal structure of new perovskite-type cobaltites R<sub>1-x</sub>R'<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. Chem. Met. Alloys 184-190, Germany. February 15, 2011.
- [13]. Yoshihiro Tsujimoto, Jun J. Li, Kazunari Yamaura, Yoshitaka Matsushit. *New layered cobalt oxyfluoride, Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>F*. Chem. Commun , January 2011.
- [14]. Manar Hassan, D. Gil, J. Romero, A. Herrero, S. Marin, U. Amador. *Exploring the physical properties of Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub>; a new n=2 member of the Ruddlesden-Popper series (Eu, Sr)<sub>n+1</sub>(Co, Mn)<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>*. Journal of Materials Chemistry . Spain, 2019.
- [15]. S. Suttiruengwong and W. Sricharussin. *Physical Properties of Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> (x = 0 - 1.0) as SOFC Anode*. Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 549-552.
- [16]. S.E.Dann and M.T.Weller. *Structure and Oxygen stichionetry in Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-y</sub> (0.94 ≤ y ≤ 1.22)* . JOURNAL OF SOLIDSTATE CHEMISTRY 115,499-507 (1995).
- [17]. P. Hickey . *Structural studies of layered transition metal oxides* . UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON . October 2009 .
- [18]. K. Boulahya, M Hassan, DMunoz Gil, J Romero, A. G. Herrero, S. Garcia Martin, U. Amador. *Exploring the physical properties of Eu<sub>2</sub>SrCo<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>7</sub>; a new n=2 member of the Ruddlesden-Popper series (Eu, Sr)<sub>n+1</sub>(Co, Mn)<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>*. Journal of Materials Chemistry A. Spin(2015).