

## تحديد المحتوى الأكسجيني لأكاسيد البيروفسكيت (perovskite) المنتمئة لسلسلة رادلستين وبوبير [(RUDDLESDEN–POPPER)(RP)] ، و دراسة الناقلية والمقاومة الكهربائية.

\* الدكتور محمد هشام أبظلي

\* الدكتور أحمد كلزية

\*\*\* الدكتورة منار حسن

\*\*\*\* علا أمير الخوجه

(تاريخ الإيداع 2022 /9/22 – تاريخ النشر 2022 /11/16)

### □ ملخص □

تعد مركبات البيروفسكيت من أوسع عائلات الأكاسيد، كما وتتواجد مركبات مشتقة من البنية البيروفسكيتية تكون ذات طبقات والتي تسمى سلسلة رادلستين وبوبير، إذ تم اصطناع أكاسيد معدنية جديدة تنتمي لسلسلة رادلستين وبوبير  $(A_{n+1} B_n O_{3n+1})$ .

قمنا بتحضير هذه الأكاسيد باستخدام الطريقة السيراميكية، وتمّ تحديد المحتوى الأكسجيني ودراسة تأثير هذا المحتوى على البنية البلورية، وأبعادها، والناقلية والمقاومة الكهربائية لهذه الأكاسيد. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأكاسيد المحضرة تحافظ على البنية البلورية Tetragonal ضمن النظام الفراغي  $I4/mmm$  عند  $n=1$  كما يرافقها ازدياد البارامتر (C) وبالتالي زيادة حجم وحدة الخلية ونقصان في الناقلية الكهربائية وازدياد المقاومة عند زيادة المحتوى الأكسجيني ( $\delta+$ ) والعكس تماماً عند نقصان المحتوى الأكسجيني ( $\delta-$ ).  
كلمات مفتاحية: بيروفسكيت، رادلستين وبوبير، خلايا الوقود الصلبة، كاتود، الأشعة السينية، الناقلية الكهربائية.

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

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

\*\*\*مدرسة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

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

## Determination of the oxygen content of perovskite oxides belonging to [RUDDLESDEN-POPPER( RP)] series, and studying conductivity and electrical resistance.

Dr. Mohamad Hisham Abazli\*

Dr. Ahmed Kelzyeh\*\*

Dr. Manar Hassan\*\*\*

Ola Ameer Alkhoja\*\*\*\*

(Received 22/9/2022. Accepted 16/11/2022)

### □ABSTRACT □

Perovskite compounds are one of the widest families of oxides, and there are compounds derived from the layered perovskite structure called the Ruddlesden and Popper series. New metal oxides belonging to the Ruddlesden and Popper series ( $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ ) have been synthesized.

We prepared these oxides using the ceramic method, and the oxygen content was determined and the effect of this content on the crystal structure, dimensions, conductivity and electrical resistance of these oxides was studied. The results of X-ray diffraction showed that the prepared oxides maintain the Tetragonal crystal structure within the stereo system I4/mmm at  $n = 1$  as it is accompanied by an increase in the parameter (c) and consequently an increase in the volume of the cell unit, a decrease in electrical conductivity and an increase in resistance when the oxygen content increases (+ $\delta$ ) and the opposite is completely opposite when decreased oxygen content (- $\delta$ ).

**Key words** : Perovskite, Ruddlesden and Popper, Solid Fuel Cells, Cathode, X-ray, Electrical Conductivity.

---

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

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

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

\*\*\*\*PhD student in the Department of Chemistry-Faculty of Science-Tishreen University-Lattakia –Syria.

## 1-مقدمة:

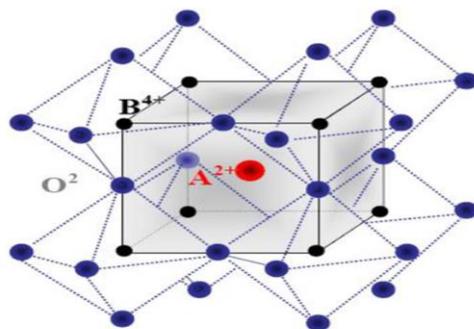
تعد الطاقة عصب الحضارة الحديثة وأحد طرفي معادلة التقدم والارتقاء الاقتصادي والاجتماعي [1]، ووسط التحديات التي يتعرض لها العلماء للبحث عن وقود المستقبل الجديد ظهرت في الآفاق مجدداً خلايا الوقود (fuel cell) كبديل شامل وعام عن الوقود الأحفوري، والتي يرجع تاريخ اختراعها إلى سنة 1839م من قبل وليام جروف (William Grove) [2, 3].

من أهم تلك الخلايا خلية وقود الأكسيد الصلب التي تتميز بكفاءتها العالية التي تصل إلى 70%، إلا أن درجة حرارة التشغيل العالية التي تصل إلى 1000°C، تعد من العيوب، لأنها تستغرق وقتاً طويلاً للوصول إلى ظروف التشغيل النظامية كما تتطلب الحرارة العالية لخلايا الوقود مواداً أعلى لتصنيعها [4].

من بين المواد التي تدخل في تركيب خلية الوقود الأكسيد الصلب أكاسيد البيروفسكيت التي تعد المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة وأحد 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 فهي تُستخدم في التطبيقات الكهربائية كالمعالجة الكهروضوئية للماء لانتاج الهيدروجين [5].

### بنية البيروفسكيت:

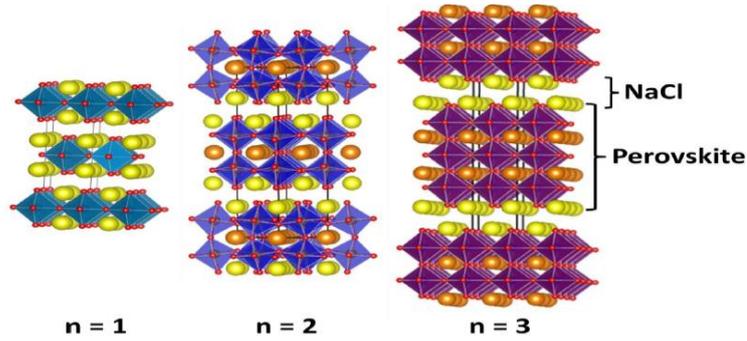
يعرف البيروفسكيت على أنه اسم لعائلة هيكلية بالإضافة إلى كونه اسم للمعدن الطبيعي لأكسيد الكالسيوم والتيتانيوم  $CaTiO_3$  [6,7]. توصف البنية المثالية للبيروفسكيت بالصيغة  $ABO_3$  ذات البنية البلورية المكعبة وهي عبارة عن بنية يكون فيها الكاتيون الأصغر B موجود في بنية ثماني الوجوه، وثمانيات الوجوه هذه ترتبط مع بعضها البعض عن طريق القمم، كما أن الكاتيون A موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة [8,9] كما هو في الشكل (1) [10].



الشكل (1) رسم يوضح ثماني الوجوه  $BO_6$  في خلية البيروفسكيت.

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

وتكون A و B هي الكاتيونات و n تدل على عدد الطبقات الفاصلة  $n = 1, 2, 3$  [11,12].

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

في عام ٢٠١٧، أظهرت العديد من الدراسات في أمريكا خصائص نقل أيونات الأكسجين في أكاسيد RP التي يمكن أن تستوعب الأكسجين الزائد إذ وجد أن درجة الأكسجين الزائدة تؤثر بقوة على طاقة التنشيط لهجرة الأكسجين [13].

قام G.Nirala عام ٢٠٢٠ في الهند بإجراء دراسة على بنية وخواص أكاسيد طور رادلدين وبوير  $A_2BO_4$  التي لها بنية  $K_2NiF_4$  حيث يمكن اصطناع المركبات منقوصة الأكسجين وزائدة المحتوى الأكسجيني عن طريق تغيير شروط عمليات المعالجة [14].

## 2- المواد والطرائق:

### 2-1- تحضير المركبات المدروسة:

تم تحديد المحتوى الأكسجيني للأكاسيد التي تم اصطناعها بالطريقة السيراميكية (تفاعل الحالة الصلبة) حيث جُففت المواد الأولية التالية: كربونات السترونسيوم  $SrCO_3$ ، أكسيد الكوبالت  $Co_3O_4$ ، أكسيد الكروم  $Cr_2O_3$ ، أكسيد النحاس  $CuO$ ، أكسيد الجادولينيوم  $Gd_2O_3$ ، أكسيد الأوروبيوم  $Eu_2O_3$ .

$Sr_2 Co_{0.25} Cu_{0.75} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Co_{0.5} Cu_{0.5} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{4\pm \delta}$
$Sr_2 Co_{0.25} Cr_{0.75} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{4\pm \delta}$
$Sr_2 Cr_{0.25} Cu_{0.75} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Cr_{0.5} Cu_{0.5} O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Cr_{0.75} Cu_{0.25} O_{4\pm \delta}$
$Sr_2 Cr O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Co O_{4\pm \delta}$	$Sr_2 Cu O_{4\pm \delta}$
$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{4\pm \delta}$		$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{4\pm \delta}$
$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{4\pm \delta}$		$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{4\pm \delta}$

ثم وُزنت العينات المراد دراستها وطُحنت وفق النسب الستوكيومترية في هاون عقيق بشكل جيد، بعد ذلك تم تسخين العينات داخل فرن الترميد عند الدرجة  $1000^\circ C$  لمدة 32 ساعة، وذلك في عدة قيم لمحتوى الأكسجين (الأكسجين 100% - الهواء 20% - الأرجون 0%).

تمت عملية التليد وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1)، ومن ثم تُبرد العينة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة. وبعد عملية التليد الأخيرة طحنت العينات بشكل جيد جداً لدراستها بالأشعة السينية (XRD).

الجدول (1) البرنامج الحراري لتحضير المركبات المحضرة

الزمن (ساعة)	درجة الحرارة المئوية (°C)
2	100-105
2	700
32	1000

## 2-2- تحديد البنية البلورية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية على المساحيق:

دُرست العينات المُحضّرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية على المساحيق P-XRD ، نوع (PW 3710) في المعهد العالي للعلوم والتكنولوجيا - دمشق، ذو مصعد من النحاس (Cu) إنتاج شركة (PHILIPS) متصل مع حاسوب مزود ببرنامج لمعالجة أطياف الانعراج XRD.

## 2-3- المعايير اليودية:

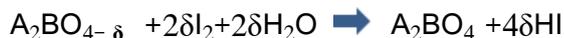
تم تحديد المحتوى الأكسجيني لسلسلة المركبات السابقة المحضرة في عدة قيم لمحتوى الأكسجين (الهواء- الأكسجين-الأرغون) وصيغتها  $A_2BO_{4\pm\delta}$ . وذلك بتحديد ( $\pm\delta$ ) بطريقة المعايرة اليودية. تعتمد هذه الطريقة على تحرر اليود عندما تكون ( $\delta$ ) موجبة، حيث الأكسجين الزائد عن (4) ( $\delta$ ) يُؤكسد أيون اليوديد إلى اليود.



الذي يُعابير بمحلول عياري من الثيوسلفات .



كما تعتمد على استهلاك اليود عندما تكون ( $\delta$ ) سالبة ، حيث يُؤمن اليود الأكسدة للمركب إلى  $A_2BO_4$ .



الذي يحدد من فرق معايرة اليود قبل التفاعل وبعده بالثيوسلفات الموضحة بالمعادلة أعلاه [15].

## 2-4- قياس المقاومة و الناقلية الكهربائية:

تمّ قياس المقاومة والناقلية الكهربائية لسلسلة المركبات السابقة في عدة قيم لمحتوى الأكسجين ضمن المركب  $A_2BO_{4\pm\delta}$ ، إذ تمّ قياس المقاومة الكهربائية والناقلية الكهربائية باستخدام جهاز المسابر الأربعة في المعهد العالي للعلوم والتكنولوجيا - دمشق.

### 3- النتائج والمناقشة:

#### 3-1- الخصائص البنيوية:

أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الأشكال 6-1) في الملحق أن جميع الأوكاسيد المحضرة ذات الصيغة  $A_2BO_{4\pm\delta}$  تحافظ على البنية البلورية Tetragonal ضمن النظام الفراغي  $I4/mmm$  عند  $n=1$  ، لكن يرافق ذلك ازدياد البارامتر (c) مع زيادة المحتوى الأوكسجيني وبالتالي زيادة حجم وحدة الخلية (V) ، وانخفاض بسيط جداً للبارامتر (a) و (b). كما هو موضح في الجداول (4-2). حيث أنه من الممكن أن يكون الأوكسجين قد شغل مواقع بينية ضمن البنية البلورية وذلك في حالة (+ $\delta$ ) وبالتالي أدى لزيادة البارامتر (c) ، و مغادرة الأوكسجين أدت لنشوء ثغرات (فراغات) عند حالة (- $\delta$ ) وبالتالي انخفاض البارامتر (c).

#### 3-2- المحتوى الأوكسجيني وتأثيره على أبعاد الشبكة البلورية:

أظهرت نتائج تحديد المحتوى الأوكسجيني للأوكاسيد المحضرة  $A_2BO_{4\pm\delta}$  بتحديد ( $\pm \delta$ ) بالمعايرة اليودية الأشكال (9-4) والجداول (4-2) ازدياد أو انخفاض المحتوى الأوكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي لعنصر انتقالي بعنصر انتقالي آخر ، حيث نلاحظ :

- 1- تغيرات طفيفة بزيادة المحتوى الأوكسجيني بزيادة نسبة النحاس في الموقع (B) (Cu,Co) ، لأن النحاس أثبت في درجات الأوكسدة المنخفضة كما هو موضح في الشكل (4) ، ومنه نستنتج أن الأوكسجين يميل للارتباط بالكوبالت بشكل أكبر من النحاس. كما هو موضح في الجداول (4-2).
- 2- ارتفاع في محتوى الأوكسجين بزيادة نسبة الكروم في الموقع (B) (Cr,Co) ، لأن الكروم يميل لدرجات الأوكسدة العليا كما هو موضح في الشكل (5) ، ومنه نستنتج أن الأوكسجين يميل للارتباط بالكروم بشكل أكبر من الكوبالت كما هو موضح في الجداول (4-2).
- 3- انخفاض في محتوى الأوكسجين بزيادة نسبة النحاس في الموقع (B) (Cu,Cr) ، لأن النحاس يميل لدرجات الأوكسدة الدنيا كما هو موضح في الشكل (6).
- 4- ارتفاع طفيف بالمحتوى الأوكسجيني عند إدخال عنصر موقع (A) (Eu) مع المحافظة على الاستبدال للموقع (B) (Cu) و (Cr) كما هو موضح في الجداول (4-2).
- 5- ارتفاع واضح بالمحتوى الأوكسجيني عند إدخال عنصر موقع (A) (Gd) مع المحافظة على مكونات الموقع (B) (Cu) و (Cr) ، بسبب الانتقال من درجة الأوكسدة للموقع (A) الثنائية (+2) للأوروبيوم إلى الثلاثية (+3) للجادولينيوم سيؤدي ذلك لدخول ذرات الأوكسجين بالمواقع البينية فيؤدي إلى الزيادة الواضحة عند المركب الحاوي على (Gd) مقارنة مع المركب الحاوي على (Eu) كما هو موضح في الجداول (4-2).
- 6- انخفاض محتوى الأوكسجين للمركبات جميعها عند تسخينها في جو من الأرغون.
- 7- ازدياد محتوى الأوكسجين للمركبات جميعها عند تسخينها في جو من الأوكسجين (100%  $O_2$ ) مقارنة بتسخين نفس المركبات في الهواء (20%  $O_2$ ) مما يدل على أن الأوكسجين ممكن ان يغادر مواقع أو يحتل مواقع بينية.

- أما بالنسبة لتأثير المحتوى الأكسجيني على أبعاد الشبكة البلورية فنلاحظ:
  - 1-ازدياد في البارامتر C والحجم V في جميع المركبات التي يدخل فيها النحاس عند زيادة نسبته كما هو موضح في الجداول (2-4).
  - 2- ازدياد في البارامتر C والحجم V (Cr,Co) عند زيادة نسبة الكروم في الموقع (B) كما هو موضح في الجداول (2-4).
  - 3-ازدياد طفيف في البارامتر C والحجم V عند إدخال عنصر موقع (A) (Eu) مع المحافظة على الاستبدال في الموقع (B) (Cu) و (Cr) كما هو موضح في الأشكال (7-8) .
  - 4- ازدياد واضح عند إدخال عنصر موقع (A) (Gd) مع المحافظة على الاستبدال في الموقع (B) (Cu) و (Cr) كما هو موضح في الأشكال (9-10).

الجدول (2) النتائج البنوية والمحتوى الأوكسجيني والخصائص الكهربائية للأوكاسيد المحضرة في جو من الأوكسجين

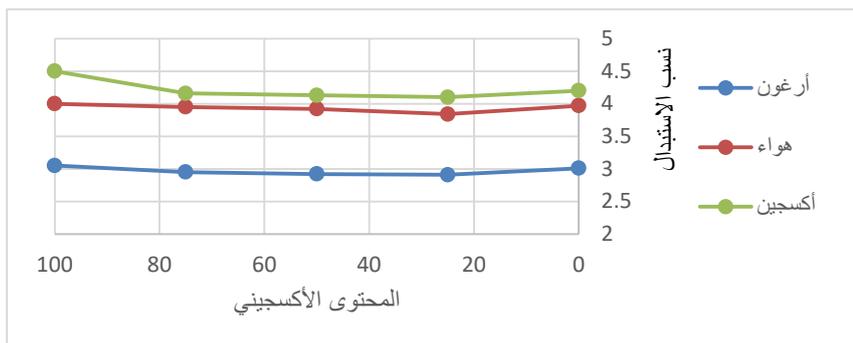
المقاومة ( $\rho$ /cm)	الناقلية (s/cm)	$v(\text{Å}^3)$	$c(\text{Å}^\circ)$	$a(\text{Å}^\circ)=b(\text{Å}^\circ)$	$\theta$	$\pm \delta$	العينات
624	0.0016	177.94	12.4112	3.7907	3.84	0.16	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{3.84}$
619	0.0020	178.020	12.4322	3.7714	3.92	0.08	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.5} \text{Cu}_{0.5} \text{O}_{3.92}$
614	0.0024	178.210	12.463	3.7602	3.95	0.05	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.25} \text{Cu}_{0.75} \text{O}_{3.95}$
610	0.0041	180.01	12.91	3.7413	3.97	0.03	$\text{Sr}_2 \text{Cu} \text{O}_{3.97}$
899	0.0011	174.81	12.1935	3.8572	4	0	$\text{Sr}_2 \text{Co} \text{O}_4$
634	0.0009	174.342	12.1221	3.6701	4.07	0.07	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{4.07}$
640	0.0007	174.681	12.3341	3.6621	4.16	0.16	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_{4.16}$
647	0.0004	174.843	12.4221	3.6431	4.22	0.22	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.25} \text{Cr}_{0.75} \text{O}_{4.22}$
649	0.0003	174.931	12.499	3.6110	4.3	0.30	$\text{Sr}_2 \text{Cr} \text{O}_{4.3}$
639	0.0006	175.99	12.3341	3.5802	4.09	0.09	$\text{Sr}_{1.95} \text{Eu}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{4.09}$
620	0.0014	178.09	12.4341	3.4802	3.93	0.07	$\text{Sr}_{1.95} \text{Eu}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{3.93}$
641	0.0005	177.642	12.9633	3.1411	4.28	0.28	$\text{Sr}_{1.95} \text{Gd}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{4.28}$
740	0.00013	180.21	13.0641	3.1211	3.99	0.01	$\text{Sr}_{1.95} \text{Gd}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{3.99}$
624	0.0006	179.91	12.54	3.7251	4.2	0.2	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{4.2}$
620	0.0008	179.962	12.643	3.6741	4.08	0.08	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.5} \text{Cu}_{0.5} \text{O}_{4.08}$
611	0.0022	179.990	12.731	3.6442	3.96	0.04	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.25} \text{Cu}_{0.75} \text{O}_{3.96}$

الجدول (3) النتائج البنوية والمحتوى الأوكسجيني والخصائص الكهربائية للأكاسيد المحضرة في جو من الهواء

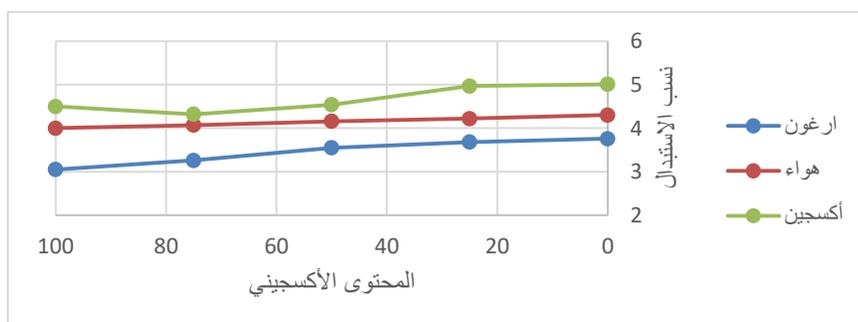
المقاومة ( $\Omega/cm$ )	النقلية (s/cm)	$v(\text{Å}^3)$	$c(\text{Å}^\circ)$	$a(\text{Å}^\circ) = b(\text{Å}^\circ)$	$\theta$	$+\delta$	العينات
628	0.0013	181.44	12.9422	3.2841	4.1	0.10	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{4.1}$
625	0.0015	181.75	12.971	3.1641	4.13	0.13	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.5} \text{Cu}_{0.5} \text{O}_{4.13}$
621	0.0018	181.92	12.9931	3.0061	4.16	0.16	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.25} \text{Cu}_{0.75} \text{O}_{4.16}$
616	0.0024	184.30	13.34	2.9867	4.2	0.20	$\text{Sr}_2 \text{Cu} \text{O}_{4.2}$
907	0.0008	178.10	12.642	3.2320	4.5	0.50	$\text{Sr}_2 \text{Co} \text{O}_{4.5}$
637	0.0007	179.340	12.734	3.1013	4.32	0.32	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{4.32}$
644	0.0006	179.881	12.852	3.0012	4.54	0.54	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_{4.54}$
650	0.0003	180.221	12.9134	2.9810	4.97	0.97	$\text{Sr}_2 \text{Co}_{0.25} \text{Cr}_{0.75} \text{O}_{4.97}$
653	0.0002	180.921	12.981	2.8720	5.01	1.01	$\text{Sr}_2 \text{Cr} \text{O}_{5.01}$
642	0.0004	179.88	12.856	3.0430	4.36	0.36	$\text{Sr}_{1.95} \text{Eu}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{4.36}$
623	0.0011	181.93	13.01	2.9220	4.18	0.18	$\text{Sr}_{1.95} \text{Eu}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{4.18}$
643	0.0002	182.23	13.824	2.7500	5.2	1.2	$\text{Sr}_{1.95} \text{Gd}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cr}_{0.25} \text{O}_{5.2}$
753	0.0001	184.43	13.881	2.5620	4.98	0.98	$\text{Sr}_{1.95} \text{Gd}_{0.05} \text{Co}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{4.98}$
627	0.0005	182.11	13.01	3.2710	4.7	0.70	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.75} \text{Cu}_{0.25} \text{O}_{4.7}$
625	0.0006	183.001	13.11	3.0250	4.36	0.36	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.5} \text{Cu}_{0.5} \text{O}_{4.36}$
616	0.0018	184.25	13.235	2.931	4.25	0.25	$\text{Sr}_2 \text{Cr}_{0.25} \text{Cu}_{0.75} \text{O}_{4.25}$

الجدول (4) النتائج البنوية والمحتوى الأوكسجيني والخصائص الكهربائية للأوكاسيد المحضرة في جو من الأرجون

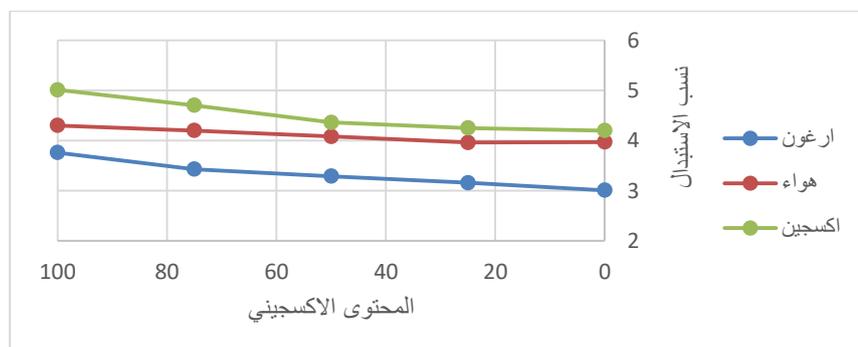
المقاومة ( $\Omega/cm$ )	الناقلية ( $s/cm$ )	$v(\text{Å}^3)$	$c(A^\circ)$	$a(A^\circ) = b(A^\circ)$	$\alpha$	$-\delta$	العينات
622	0.0019	176.012	12.234	3.9913	2.91	1.09	$Sr_2 Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{2.91}$
617	0.0023	177.80	12.321	3.8520	2.92	1.08	$Sr_2 Co_{0.5} Cu_{0.5} O_{2.92}$
612	0.0027	178.023	12.379	3.7961	2.95	1.05	$Sr_2 Co_{0.25} Cu_{0.75} O_{2.95}$
604	0.0046	179.42	12.70	3.7620	3.01	0.99	$Sr_2 Cu O_{3.01}$
896	0.0013	174.12	11.9541	4.102	3.05	0.95	$Sr_2 Co O_{3.05}$
632	0.0010	173.521	12.021	3.816	3.26	0.74	$Sr_2 Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{3.26}$
638	0.0008	173.943	12.192	3.744	3.55	0.45	$Sr_2 Co_{0.5} Cr_{0.5} O_{3.55}$
642	0.0006	174.015	12.364	3.711	3.68	0.32	$Sr_2 Co_{0.25} Cr_{0.75} O_{3.68}$
644	0.0005	174.210	12.385	3.6992	3.76	0.24	$Sr_2 Cr O_{3.76}$
636	0.0009	175.40	12.142	3.743	3.2	0.2	$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{3.2}$
616	0.0017	177.24	12.331	3.652	2.89	1.11	$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{2.89}$
638	0.0008	177.140	12.8134	3.320	3.7	0.3	$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_{3.7}$
735	0.0001 7	179.25	12.912	3.310	3.4	0.6	$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_{3.4}$
620	0.0009	179.11	12.44	3.801	3.43	0.57	$Sr_2 Cr_{0.75} Cu_{0.25} O_{3.43}$
617	0.0013	179.245	12.468	3.792	3.29	0.71	$Sr_2 Cr_{0.5} Cu_{0.5} O_{3.29}$
608	0.0027	179.332	12.59	3.771	3.16	0.84	$Sr_2 Cr_{0.25} Cu_{0.75} O_{3.16}$



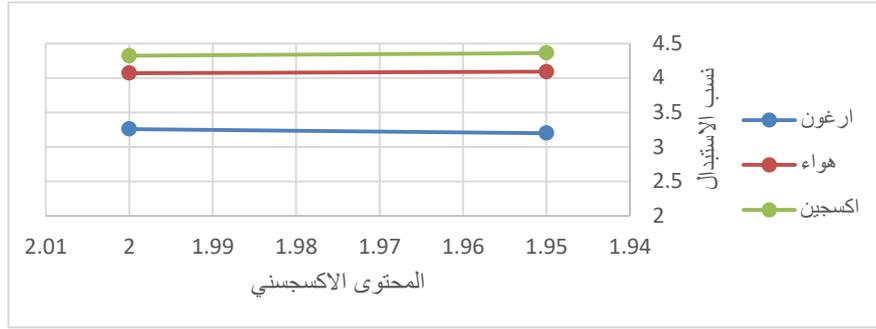
الشكل (4) تغيرات المحتوى الأوكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (B) للمركبات  $Sr_2 (Co_{1-y}/Cu_y) O_{4\pm \delta}$



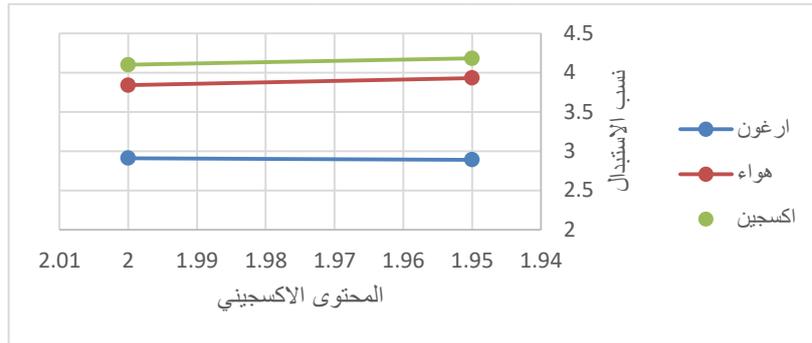
الشكل (5) تغيرات المحتوى الأوكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (B) للمركبات  $Sr_2 (Co_{1-y}/Cr_y) O_{4\pm \delta}$



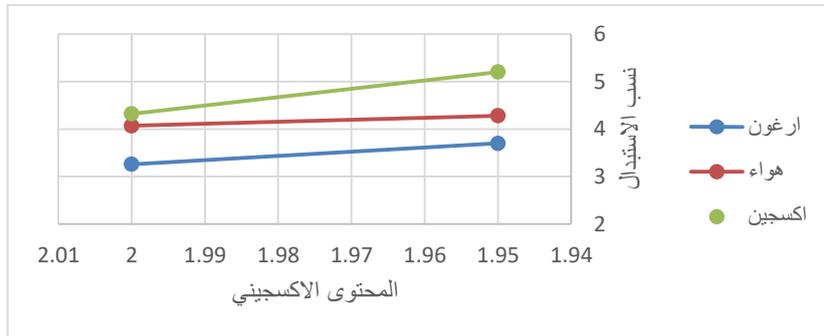
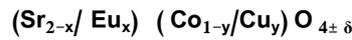
الشكل (6) تغيرات المحتوى الأوكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (B) للمركبات  $Sr_2 (Cr_{1-y}/Cu_y) O_{4\pm \delta}$



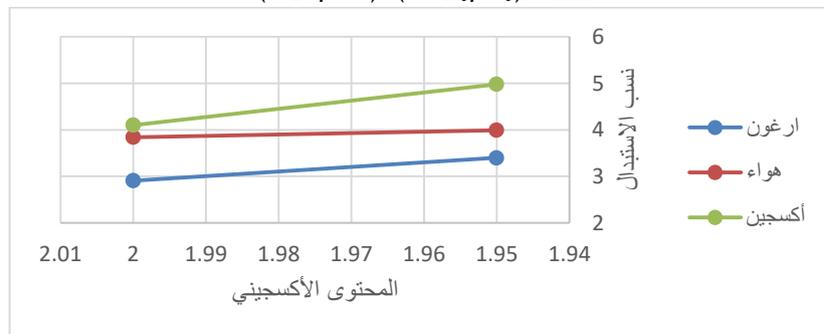
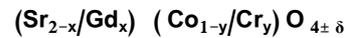
الشكل (7) تغيرات المحتوى الأكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (A)



الشكل (8) تغيرات المحتوى الأكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (A)



الشكل (9) تغيرات المحتوى الأكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (A)



الشكل (10) تغيرات المحتوى الأكسجيني بدلالة نسب الاستبدال الجزئي في الموقع (A)



### 3-3- الناقلية والمقاومة الكهربائية:

أظهرت نتائج قياس الناقلية والمقاومة الكهربائية باستخدام جهاز المسابر الأربعة لهذه المركبات:

1- انخفاض قيمة المقاومة الكهربائية وزيادة الناقلية الكهربائية عند إجراء استبدال للموقع (B) (Co,Cu) و (Cu,Cr) بزيادة نسبة النحاس كما هو موضح في الجداول (2-4) ، والسبب في ذلك يرجع إلى مساهمة الإلكترونات الجديدة التي قدمت من النحاس ، وتحديداً الإلكترون القادم من مدار  $dx^2-y^2$  عند حدوث انشطار يرتفع من المدارات المتماثلة ويقترّب من مدارات الناقلية بحيث تزيد الناقلية وتقل المقاومة ، أي أن هجرة الأكسجين البيني في طبقة NaCl أكبر من هجرة الأماكن الشاغرة في طبقة perovskite ، مما يزيد من الناقلية الكهربائية.

2- انخفاض قيمة الناقلية الكهربائية وزيادة المقاومة الكهربائية في مكونات الموقع (B) (Co,Cr) بزيادة نسبة الكروم كما هو موضح في الجداول (2-4) ، بسبب زيادة المحتوى الأكسجيني .

3- عند إدخال Gd مع وجود عنصر النحاس والكروم ، أدى لزيادة المقاومة بشكل واضح ونقص في الناقلية كما هو موضح في الجداول (2-4) ، والسبب يرجع إلى حقيقة أن Gd لديه درجة الأكسدة (+3) الذي يحتاج إلى شحنة أكبر مما يؤدي إلى امتلاء الفراغات بجميع الإلكترونات الحرة مما يؤدي إلى عدم وجود إلكترونات حرة بحيث تصبح المقاومة عالية جداً، فتتخفص الناقلية مما يعني أن الزيادة في المقاومة ترجع إلى حركة الإلكترونات وتحديداً مع عنصر النحاس بسبب وجود مفعول جان تلو.

4- عند إدخال Eu مع وجود عنصر النحاس أو الكروم يوجد تغيرات طفيفة جداً في قيم الناقلية والمقاومة الكهربائية كما هو موضح في الجداول (2-4) ، هذا يدل على دخول ال Eu بدرجة أكسدة ثنائية.

مما سبق نلاحظ انخفاض الناقلية الكهربائية وبالتالي زيادة المقاومة في جميع المركبات المحضرة وذلك بزيادة المحتوى الأكسجيني، مما يعني ازدياد الناقلية الكهربائية وبالتالي نقصان المقاومة الكهربائية وذلك عند نقصان المحتوى الأكسجيني، ويُرجح سبب ذلك أن الموقع (B) هو الذي يُؤثر على الخصائص الكهربائية وانتقال الإلكترونات مرتبط بشحنة الأيونات أي في جو من الأرجون سوف تتخفص درجة الأكسدة للموقع B ستؤدي لزيادة الكثافة الإلكترونية التي ستقدمها للأكسجين ، وبما أن الأكسجين عدد ذراته قليل في هذا الوسط سوف يؤدي لتنشيط الناقلية الكهربائية وانخفاض المقاومة الكهربائية.

### 4-الاستنتاجات:

- 1- حدوث تغيرات طفيفة بزيادة المحتوى الأكسجيني بزيادة نسبة النحاس في الموقع (B) (Cu,Co).
- 2- ارتفاع في محتوى الأكسجين بزيادة نسبة الكروم في الموقع (B) (Cr,Co).
- 3- انخفاض في محتوى الأكسجين بزيادة نسبة النحاس في الموقع (B) (Cu,Cr).
- 4- إنّ ميل الأكسجين للارتباط بالكروم يكون أكبر من الكوبالت.
- 5- إنّ ميل الأكسجين للارتباط بالكوبالت يكون أكبر من النحاس.
- 6- ارتفاع طفيف بالمحتوى الأكسجيني عند إدخال عنصر موقع (A) (Eu) مع المحافظة على الاستبدال للموقع (B) (Cu) و (Cr).
- 7- ارتفاع واضح بالمحتوى الأكسجيني عند إدخال عنصر موقع (A) (Gd) مع المحافظة على مكونات الموقع (B) (Cu) و (Cr) .

- 8- انخفاض محتوى الأوكسجين للمركبات جميعها عند تسخينها في جو من الأرجون.
- 9- ازدياد محتوى الأوكسجين للمركبات جميعها عند تسخينها في جو من الأوكسجين مقارنة بتسخين نفس المركبات في الهواء .
- 10- ازدياد في البارامتر C والحجم V في جميع المركبات التي يدخل فيها النحاس عند زيادة نسبته .
- 11- ازدياد في البارامتر C والحجم V (Cr,Co) عند زيادة نسبة الكروم في الموقع (B) .
- 12- ازدياد طفيف في البارامتر C والحجم V عند إدخال عنصر موقع (A) (Eu) مع المحافظة على الاستبدال في الموقع (B) (Cu) و (Cr) .
- 13- ازدياد واضح عند إدخال عنصر موقع (A) (Gd) مع المحافظة على الاستبدال في الموقع (B) (Cu) و (Cr).

### التوصيات:

- 1- إجراء موسابور للكوبالت الذي يحدد درجات الأكسدة للكوبالت بالموقع B بالإضافة للخواص المغناطيسية والكهربائية.
- 2- إجراء مسح ضوئي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لتأكيد البنية واعطاء معلومات عن العينة وخصائصها مثل السطح وتضاريس السطح وتكوينها.
- 3- قياس المساحة السطحية لإعطاء معلومات أكثر دقة عن الحجم الحبيبي.
- 4- متابعة البحث في هذا المجال من أجل استبدالات أخرى.

### المراجع:

- [1] LEE; K. T., "MANTHIRAM. A. "LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3-y</sub>CoyO<sub>10-ä</sub> (0 < y < 1.5) Intergrowth Oxide Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", chem. Matar, Austin. 2006, pp. 1621-1626.
- [2] A.B. Sambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6433-455(2002).
- [3] LIGHTSEY; P. A. Phys. Rev. 1973, pp. 8-3586.
- [4] EG& G Technical Services, Inc, Fuel Cell Handbook, Morgantown, West Virginia, 26507-0880(2004).
- [5] E. C. C. Souza, R. Muccillo, Properties and Application of Perovskite Proton Conductors , Materials Research, 13(3): 385-394 (2010).
- 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.
- KIM; Y., "Syntheses, Crystal Structures, and Dielectric property of Oxynitride Perovskites". Ph.D Thesis, The Ohio State University, 2005.
- [8] 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, pp.5-8.

- [9] VENKATACHALAM; V., “ *Microwave Assisted Proceaaing of Nanocrystalline Barium Titanate Based Capacitor Devices*”. Ph.D Thesis, Loughborough University, British, 2011.
- [10] BOROWSKI; M., “*Perovskites;Structure,Properties and Uses*”. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010.
- [11] MIKKO; M., “*Synthesis And Characterization Of Some Ruddlesden-Popper And Spinel Type Oxides*”, Inorganic Chemistry Publication Series.Espoo , 2007 .
- [12] M. Seppanen and M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. (1976), pp. 30-389 .
- [13] LEE; D. and et “*Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden–Popper Oxides material s*”,U.S.A, 31 March 2017.
- [14]NIRALA,Gurudeo,YADAV,Dharmendra and UPADHYAY,Shail.(2020) .*Ruddlesden–Popper phase A2BO4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties*.Journal of Advanced Ceramics,9(2),129-143.
- [15] K. Conder , E.Pomjakushina, A.Soldatov, E.Mitberg,*Oxygen content determination in perovskite- type cobaltates* ,Materials Research Bulletin40(2005)257–263.