

اصطناع ودراسة الخواص البنيوية للأكاسيد $(Co_{1-x}/Sr_{2-x}/Gd_x, Eu_x)$ $(Co_{1-x}/Cu_y, Cr_y)O_4$

المنتمة لسلسلة رادلسدين وبوبير عند $n=1$.

* الدكتور محمد هشام أبظلي

** الدكتور أحمد كلزية

*** الدكتورة منار حسن

**** علا أمير الخوجه

(تاريخ الإيداع 2022 /3/3 – تاريخ النشر 2022 /6/ 21)

□ ملخص □

تظهر الأكاسيد البيروفسكيتية خواصاً فيزيائية هامة مثل الناقلية الفائقة، المقاومة المغناطيسية، التألق الضوئي، الفعالية الحفزية، التي أدت إلى استخدامها في التطبيقات المهبطية، في خلايا وقود الأكاسيد الصلبة SOFCs. وتعد المركبات المشتقة من البنية البيروفسكيتية (بنية طبقية) التي تسمى بسلسلة رادلسدين وبوبير المكون الأساسي لخلايا الأكاسيد الصلبة إذ تم في هذه الدراسة اصطناع أكاسيد جديدة تنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير $(A_{n+1} B_n O_{3n+1})$ ، حضرت باستخدام الطريقتين، الطريقة السيراميكية وطريقة السول-جل. وتم دراسة تأثير الاستبدال الجزئي للكوبالت في الشبكة البلورية في الموقع B بالعناصر الانتقالية (الكروم، النحاس) بنسب إشابة مختلفة وفي الموقع A بعناصر أترية نادرة (الأوروبيوم والجادولينيوم). وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأكاسيد المحضرة تتبلور وفق البنية البلورية Tetragonal ضمن النظام الفراغي $I4/mmm$ عند $n=1$ وانخفاض ثوابت الشبكة a و b وازدياد c وبالتالي زيادة حجم وحدة الخلية عند إجراء استبدال جزئي للكوبالت بالنحاس، وازدياد الحجم عند إجراء استبدال جزئي للموقع (A) بال (Gd) مقارنة بالاستبدال الجزئي بال (Eu).

كلمات مفتاحية: بيروفسكيت، رادلسدين وبوبير، خلايا الوقود الصلبة، الناقلية الكهربائية، الأشعة السينية.

*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 .

Synthesis and study of structural properties of oxides ($\text{Sr}_{2-x}/\text{Gd}_x,\text{Eu}_x$) ($\text{Co}_{1-y}/\text{Cu}_y,\text{Cr}_y$) O_4 belonging to the RUDDLESDEN-POPPER series at $n=1$

Dr. Mohamad Hisham Abazli*

Dr. Ahmed Kelzyeh**

Dr. Manar Hassan***

Ola Ameer Alkhoja****

(Received 3/3/2022.Accepted 21/6/2022)

□ABSTRACT □

Perovskite oxides show important physical properties such as superconductivity, magnetism, photoluminescence, and catalytic activity, which led to their use in cathodic applications in SOFCs. The compounds derived from the perovskite structure

(a stratified structure) called the Ruddlesden and Popper series are the main component of solid oxide cells. In this study, new oxides belonging to the Ruddlesden and Popper series were synthesized ($\text{A}_{n+1} \text{B}_n \text{O}_{3n+1}$), prepared using the two methods, the ceramic method and the sol-gel method.

The effect of partial substitution of cobalt in the crystal lattice at site B with transitional elements (chromium, copper) with different dopant ratios and at site A with rare earth elements (Europium and Gadolinium) was studied.

The X-ray diffraction results showed that the prepared oxides crystallize according to the tetragonal crystal structure within the vacuum system $I4/mmm$ at $n = 1$, decreasing the lattice constants a and b and increasing c , thus increasing the volume of the unit cell when performing a partial replacement of cobalt with copper, and increasing the size when performing a partial substitution of the site (A) with (Gd) compared to partial substitution with (Eu).

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

*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.

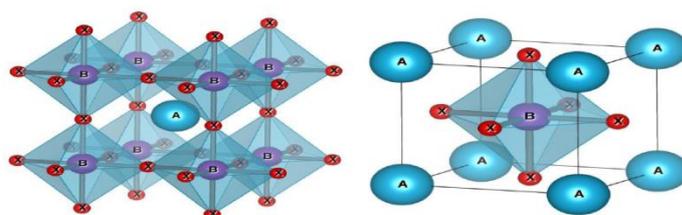
مقدمة:

تعتبر كيمياء المواد الصلبة بصورة عامة من أهم المجالات التي تختص في دراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة، نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك. ففي السنوات الأخيرة، تم توجيه العديد من الأبحاث العلمية نحو استخدام هذه المواد لأنها تلعب دوراً مهماً للغاية في التطبيقات التكنولوجية، وتم تركيز معظم الأعمال البحثية على تطوير مواد صلبة جديدة بفضل خصائصها المحددة [1-2].

كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة، على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية أو الفوتوضوئية، فمثلاً أنصاف النواقل التي أثارت اهتماماً شديداً في كل من تحليلها التجريبي وتطورها النظري، فمن بين المواد النصف ناقلة، أثارت المواد ذات بنية البيروفسكيت ذات الصيغة ABO_3 اهتماماً كبيراً لأكثر من عقدين بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية [3].

البنية البلورية لمركبات البيروفسكيت:

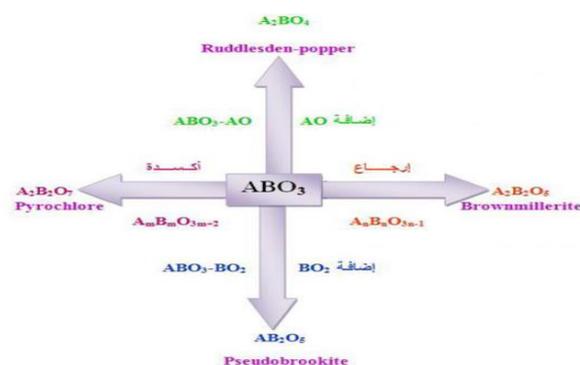
في الحالة العامة لـ ABO_3 : A : كاتيون من المعادن القلوية الترابية أو اللانثيدات، يتميز بعدد تساندي يساوي 12 ذو حجم كبير، B : من المعادن الانتقالية، أقل حجماً من (A) يتميز بعدد تساندي يساوي 6، O : أنيون أكسجين يتميز بعدد تساندي يساوي 6 ، بنية البيروفسكيت المثالية هي مكعب بسيط، يتم وصفها بواسطة من خلال ثماني الوجوه (BX_6) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ذرات X، كما هو موضح في الشكل (1).



الشكل (1): يمثل البنية المثالية للبيروفسكيت ABX_3 ، والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX_6) [4]

المشتقات البيروفسكيتية:

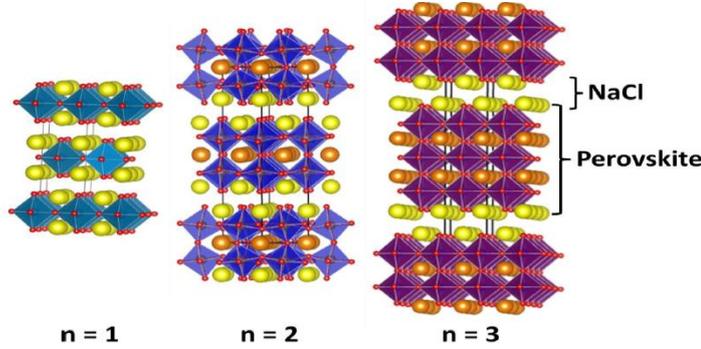
إن مرونة البنية البيروفسكيتية، بالإضافة إلى عدم تجانسها (Non-stoichiometric) ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (2).



الشكل (2) : مشتقات البنية البيروفسكيتية [5]

فمثلاً عند إضافة AO إلى البنية البيروفسكيتية تتحول إلى الطور $(n=1)A_2BO_4$ [6] والتي تنتمي لسلسلة رادلستين وبوبر (Ruddlesden-popper) وصيغتها العامة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ذات بنية صفائحية تفصل الصفائح

عن بعضها البعض بطبقات ذات بنية مشابهة لبنية NaCl، وتكون A و B هي الكاتيونات و n: تدل على عدد الطبقات الفاصلة n=1,2,3 [7].



الشكل (3): يوضح بنية رادلستين وبوبير من أجل n=1,2,3 [8].

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

تم التوصل لبنية المركبات التي تنتمي لسلسلة رادلستين وبوبير عندما (n=1) [9] بالنسبة للمركب k₂NiF₄ ومن (n=2) للمركب Sr₃Ti₂O₇ [10] ومن (n=3) للمركب Sr₄Ti₃O₁₀ وذلك في عام [11].
1958

قامت (Manar) في عام 2016 في إسبانيا بتحضير ودراسة أكاسيد كوبات جديدة تندرج تحت أكاسيد الكوبات المتقدمة وأظهرت النتائج بأن هذه الأكاسيد لها خصائص كهربائية تستخدم في خلايا الوقود الصلبة [12].

أهمية البحث وأهدافه:

- أهمية البحث :

لمركب البيروفسكيت أهمية كبيرة في التكنولوجيا المعاصرة، حيث يجلب الانتباه بسبب التنوع الكبير في الظواهر الفيزيائية التي يظهرها كجسم صلب، وتشمل مركبات البيروفسكيت عدة ميادين صناعية مهمة من بينها ميدان الطاقة النظيفة.

لقد جذبت المواد البيروفسكيتية اهتماماً علمياً وتطبيقياً كبيراً فهي مرشحة واعدة في التحفيز الضوئي للأسباب التالية: السعر المنخفض، والقدرة على التكيف، والاستقرار الحراري وامتلاكها عدة خصائص منها الكهربائية، المغناطيسية، الحرارية والبصرية [13].

- أهداف البحث:

اصطناع المركبات التالية بالاستبدال الجزئي بالموقع A و B بالطريقتين السيراميكية والسول-جل ودراستها بتقنية XRD للتأكد من بنيتها إن كانت تنتمي لسلسلة رادلستين وبوبير.



المواد والتجهيزات وطرائق الدراسة:

-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

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

في دمشق .

المواد المستخدمة:

كربونات السترونيوم، نترات الكوبالت، نترات الكروم، نترات النحاس، أكسيد الكوبالت، أكسيد الكروم، أكسيد النحاس، أكسيد الجادولينيوم، أكسيد الأوروبيوم.

طرائق العمل:

تم تحضير العينات بالطريقتين من أجل المقارنة وفق الخطوات الآتية :

1-الطريقة السيراميكية(Ceramic method):

تم اصطناع العينات بالطريقة السيراميكية وفق المراحل الآتية:

- ١- جُففت المواد الأولية ووزنت العينات المراد دراستها، وطُحنت العينات وفق النسب الستكيومترية في هاون عقيق طحناً جيداً.
- 2- تسخين العينات داخل فرن الترميد وفق البرنامج الحراري الوارد في النتائج والمناقشة.
- 3- تُبرد العينة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة ثم يُؤخذ قسم من نواتج التحضير بعد طحنها جيداً لدراستها بالأشعة السينية (XRD).

2- طريقة سول-جل (Sol-gel method)

- تم استخدام المواد الأولية التالية: 1

1. $Cr(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ، $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Sr(NO_3)_2$ ، $Cu(NO_3)_2 \cdot 2/1/2H_2O$ ، Gd_2O_3 ، Eu_2O_3
- 2- تم إذابة هذه المواد بالكميات الموافقة ضمن بيشر وبوجود محرك مغناطيسي بالنسب الستكيومترية للحصول على المركب المطلوب بحيث يصبح الحجم 250 مل ، وتمت إضافة محلول الأمونيا قطرة قطرة من الساحة مع تحريك هذه المكونات حتى تشكل الجل(الهلام).
- 3- يتم تسخين المحلول حتى الجفاف، ثم يتم معاودة تسخين المسحوق وفق البرنامج الحراري.
- 4- يتم طحن الناتج بشكل جيد جداً ومن ثم دراسة العينات الناتجة بالأشعة السينية (XRD).

النتائج والمناقشة:

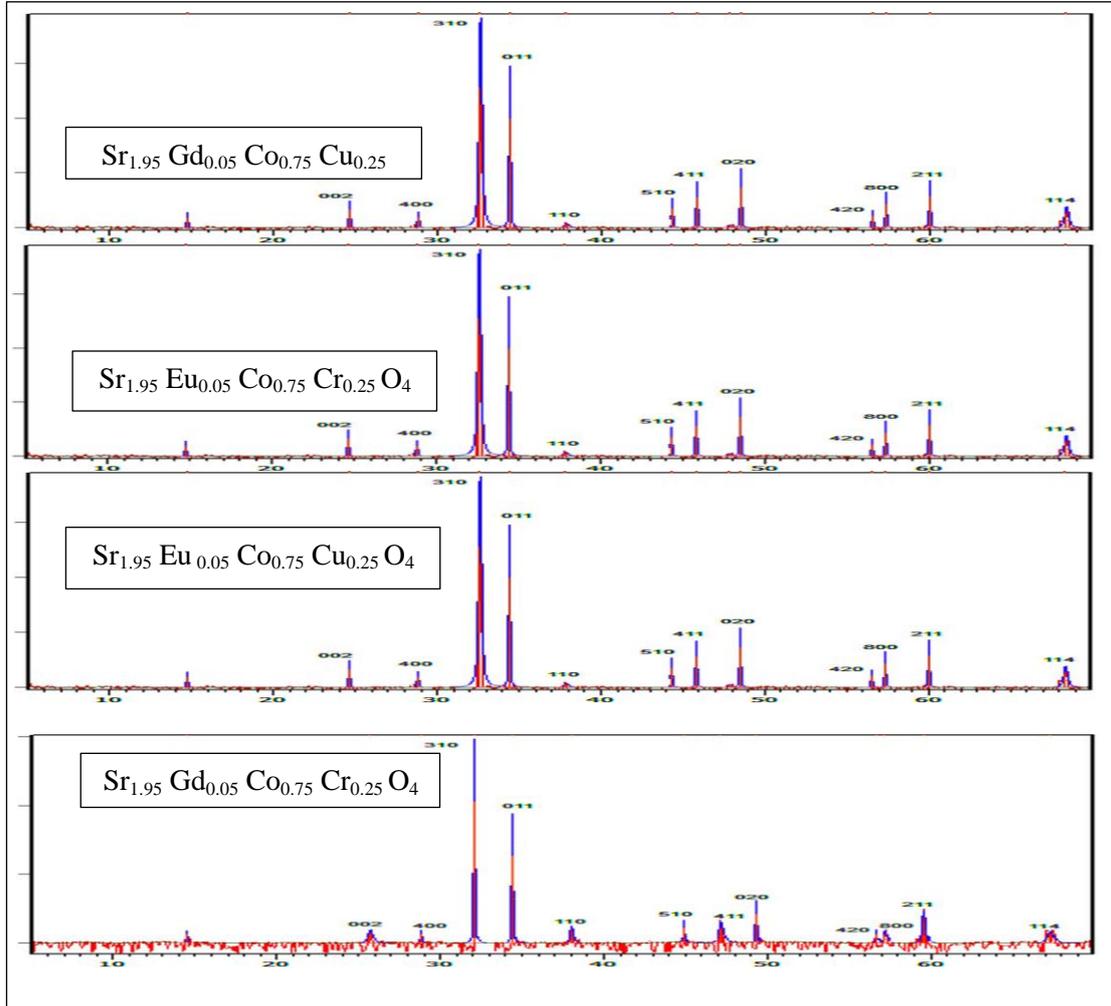
1- الطريقة السيراميكية Ceramic method:

1-1: تم اصطناع المركبات بالطريقة السيراميكية وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (1)، وتم تشكيل الأطوار المطلوبة عند الدرجة 1000 بمدة زمنية قدرها 32 ساعة وهذا يؤكد أنه ليس بالضروري التسخين لدرجات الحرارة العالية من أجل تشكيل الطور المطلوب.

الجدول(1): شروط تحضير المركبات بالطريقة السيراميكية

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

2-1: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 4) لكل مركب محضر بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قرائن ميلر لكل قمة، والبعد البلوري d، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)، والحجم الحبيبي (D) في الجداول (2-5)، أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal I4/mmm) مقارنة بالمركبات المحضرة $NdSrCo_{1-x} Cu_x O_4$ [14]، $La_{n+1} Ni_n O_{3n+1}$ [15]، $Sr_2 Cu O_4$ (Hg,Cr) [16] التي تتبلور وفق نفس البنية ولكن بأبعاد مختلفة.



الشكل(4): طيوف XRD للمركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية.

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



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Gd _{0.05} Co _{0.75} Cu _{0.25} O ₄	24.853	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.2886	7.1863	3.6211	12.5641
	29.321	(400)	3.0412	24.21	0.2362	6.338			
	32.489	(310)	2.7737	100.00	0.3542	4.2589			
	33.735	(011)	2.6470	55.32	0.0900	16.858			
	38.251	(110)	2.3508	6.23	0.2592	5.9140			
	44.271	(510)	2.0429	20.75	0.2362	6.6203			
	45.412	(411)	1.9979	31.72	0.2362	6.6454			
	48.568	(020)	1.8631	45.36	0.2952	4.9473			
	55.386	(420)	1.6602	4.95	0.2362	6.9215			
	57.233	(800)	1.6105	8.69	0.2362	6.9812			
	59.614	(211)	1.5596	27.59	0.2362	7.0659			
	68.221	(114)	1.3771	12.28	0.2362	7.3976			

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



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β (deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Eu _{0.05} Co _{0.75} Cr _{0.25} O ₄	24.856	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.6790	7.194	3.6510	12.5432
	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	٦٣ 0.2362	7.3966			

الجدول (4): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Eu _{0.05} Co _{0.75} Cu _{0.25} O ₄	24.239	(002)	3.6462	15.45	0.0900	16.4695	13.453	3.7802	12.4341
	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 (5): قرائن ميلر، وبارامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Gd _{0.05} Co _{0.75} Cr _{0.25} O ₄	24.856	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.2786	7.1812	3.6411	12.563
	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 (Sol-gel method)

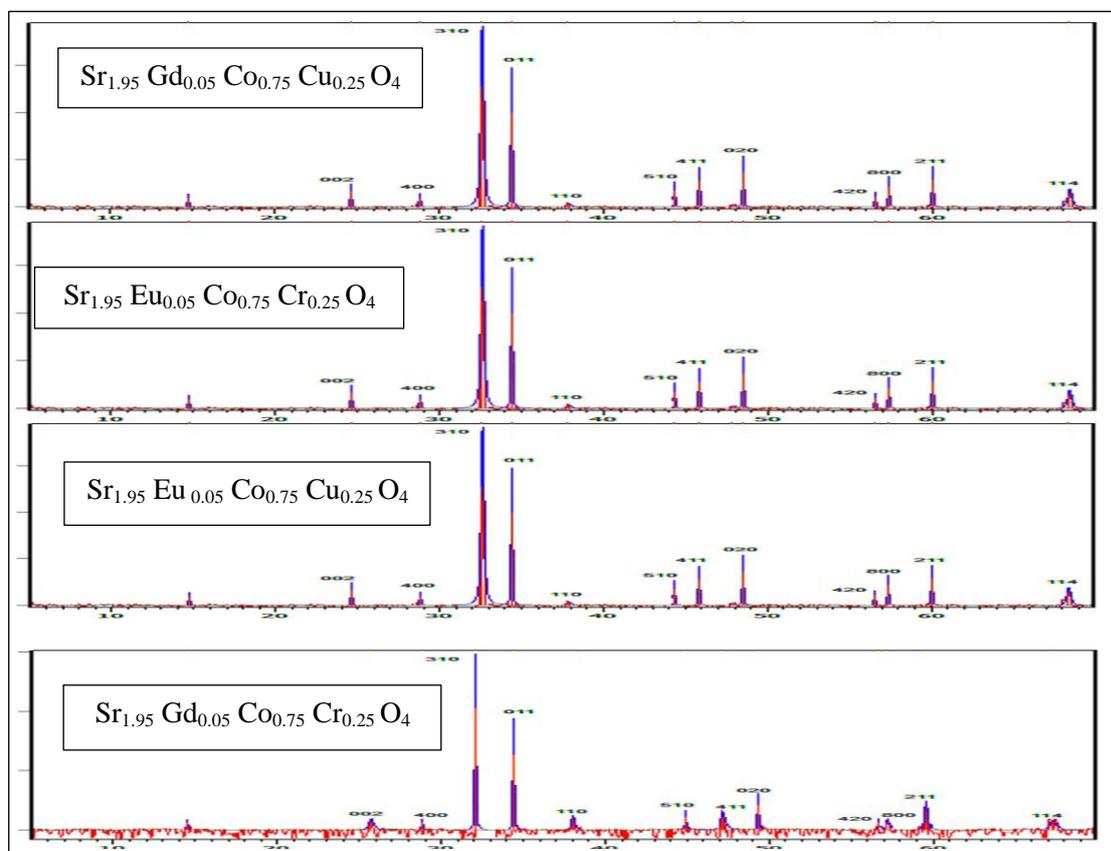
1-2: اصطناع العينات المدروسة:

تم تحضير المركبات بطريقة السول-جل وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول (6).

الجدول (6): شروط تحضير المركبات بطريقة السول-جل

الزمن	درجة الحرارة المثوية
2 ساعة	90
8 ساعة	100/105
2 ساعة	250
32 ساعة	930

2-2: أظهرت نتائج الدراسة من خلال مخططات حيود الأشعة السينية (الشكل 5) لكل مركب بالاعتماد على برنامج High Score Plus بالأبعاد والمعطيات الواردة (قارئ ميلر، والبعد البلوري d، وعرض القمة عند المنتصف (FWHM)، والحجم الحبيبي (D) في الجداول (7-10) أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية الرباعية (14/mmm Tetragonal).



الشكل (5): طيوف XRD للمركبات المحضرة بطريقة السول-جل.

الجدول (7): قرائن ميلر، وبأامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Gd _{0.05} Co _{0.75} Cu _{0.25} O ₄	24.854	(002)	3.5792	27.35	0.2362	6.2886	7.1821	3.6211	12.6541
	29.321	(400)	3.0412	24.21	0.2362	6.338			
	32.479	(310)	2.7637	100.00	0.3542	4.2589			
	33.835	(011)	2.6470	55.32	0.0900	16.858			
	38.241	(110)	2.3508	6.23	0.2592	5.9140			
	44.371	(510)	2.0429	20.75	0.2362	6.6203			
	45.412	(411)	1.9979	31.72	0.2362	6.6454			
	48.568	(020)	1.8731	45.36	0.2952	4.9473			
	55.396	(420)	1.6602	4.95	0.2362	6.9215			
	57.233	(800)	1.6205	8.69	0.2362	6.9812			
	59.614	(211)	1.5496	27.59	0.2362	7.0659			
	68.221	(114)	1.3771	12.28	0.2362	7.3976			

الجدول (8): قرائن ميلر، وبأامترات وحدة الخلية، وعرض القمة عند المنتصف، والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Eu _{0.05} Co _{0.75} Cr _{0.25} O ₄	24.756	(002)	3.5792	27.44	0.237 2	6.250	7.1448	3.6510	12.5432
	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(9):قراءن ميلر،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمة عندالمنتصف،والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ(deg)	(hkl)	d(A°)	Rel.int.[%]	β(deg)	D(nm)	Average D(nm)	a(Å)=b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Eu _{0.05} Co _{0.75} Cu _{0.25} O ₄	24.289	(002)	3.6562	15.47	0.0900	16.459	13.5052	3.7802	12.4341
	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(10):قراءن ميلر،وبارامترات وحدة الخلية،وعرض القمة عندالمنتصف،والحجم الحبيبي للمركب



Sample	2θ (deg)	(hkl)	d (A°)	Rel.int. [%]	β (deg)	D (nm)	Average D(nm)	a(Å) =b(Å)	c(Å)
Sr _{1.95} Gd _{0.05} Co _{0.75} Cr _{0.25} O ₄	24.816	(002)	3.5792	27.37	0.2367	6.264	7.1918	3.6411	12.5633
	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) (الموضحة في الجدول (11)).

الجدول (11): النتائج الحسابية للدراسة البنيوية بالطريقتين السيراميكية والسول-جل للمركبات المحضرة :
من مقارنة الجدول نلاحظ مايلي:

Samples	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	V(Å ³)
$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_4$	3.7802	3.7802	12.4341	90	90	90	177.99
$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cu_{0.25} O_4$	3.6211	3.6211	12.5641	90	90	90	179.99
$Sr_{1.95} Eu_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$	3.6510	3.6510	12.5432	90	90	90	174.442
$Sr_{1.95} Gd_{0.05} Co_{0.75} Cr_{0.25} O_4$	3.6411	3.6411	12.5633	90	90	90	174.642

من مقارنة الجدول نلاحظ مايلي:

• الاستبدال الجزئي للموقع B :

1- نلاحظ وجود مفعول جان-تيلر Jhan-Teller Effect الذي يظهر بشكل أوضح عندما يتم الاستبدال الجزئي للكوبالت بشاردة النحاس مقارنة بالاستبدال الجزئي للكوبالت بشاردة الكروم وتحوله لثمانى وجوه مشوه باتجاه (c) فيزداد (c) وبالتالي يزداد الحجم (V) ولأن عملية التشوه تسبب انضغاط قليلاً فنلاحظ نقصان (a,b) وذلك بالطريقتين السيراميكية والسول-جل.

2- بالمقارنة بين الطريقتين السيراميكية والسول-جل لكل مركب على حدى نلاحظ الحجم والبارامترات a,b,c,v كانت متطابقة ويعود سبب ذلك إلى أن المعالجات الحرارية كانت واحدة في كلا الطريقتين.

• الاستبدال الجزئي للموقع A مع المحافظة على الاستبدال الجزئي للموقع B :

1- عند الانتقال من درجة الأكسدة الثنائية (+2) للأوروبيوم إلى الثلاثية (+3) للجادولينيوم ستحدث فراغات تدخل فيها ذرات الأكسجين وتسمى في هذه الحالة فراغات بينية ستؤدي لزيادة الحجم عند المركب الحاوي على (Gd) مقارنة مع المركب الحاوي على (Eu) ومقارنة بالمركبات المرجعية $NdSrCo_{1-x}Cu_xO_4$ [14] و $GdSrFeO_4$ [17].

2- بالمقارنة بين الطريقتين السيراميكية والسول-جل لكل مركب على حدى نلاحظ الحجم والبارامترات a,b,c,v كانت متطابقة ويعود سبب ذلك إلى أن المعالجات الحرارية كانت واحدة في كلا الطريقتين.

ن أ

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- لوحظ انخفاض بارامترات الخلية الأولية (b, a) وازدياد c بشكل يؤدي لزيادة الحجم عند إجراء استبدال جزئي للكوبالت بالنحاس (الموقع B) وهذا يعود الى مفعول جان تالر .
- 2- لوحظ ظهور مفعول جان تالر بشكل أوضح عند شاردة النحاس مقارنة بشاردة الكروم.
- 3- عندما تزيد نسبة الإشابة لشاردة النحاس لوحظ ازدياد البارامتر (c) والحجم بشكل أوضح.
- 4- لوحظ ازدياد الحجم عند إجراء استبدال جزئي للموقع (A) بال (Gd) مقارنة بالاستبدال الجزئي بال (Eu) ويعود ذلك إلى دخول الأكسجين في المواقع الشاغرة للمستوى الأساسي ل Octahedral.
- 5- لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين السيراميكية والسول-جل ويعود السبب في ذلك الى أن المعالجات الحرارية كانت ذاتها في كلا الطريقتين.

التوصيات:

- 1- إمكانية إجراء موسباور للكوبالت الذي يحدد درجات الأكسدة للكوبالت بالموقع B بالإضافة للخواص المغناطيسية والكهربائية.
- 2- إمكانية إجراء مسح ضوئي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لتأكيد البنية واعطاء معلومات عن العينة وخصائصها مثل السطح وتضاريس السطح وتكوينها.
- 3- دراسة حالات زيادة ونقصان الأكسجين الذي تؤثر على درجة أكسدة العنصر المرتبط به بتسخين المركبات تحت ضغط من الأرجون والأكسجين.
- 4- إجراء المساحة السطحية لإعطاء معلومات أكثر دقة عن الحجم الحبيبي.
- 5- متابعة البحث في هذا المجال من أجل شوائب أخرى.
- 6- إمكانية إجراء قياسات كهربائية لمقارنتها مع نتائج سابقة.

المراجع:

- [1] LEE; K. T., "MANTHIRAM. A. "LaSr₃Fe_{3-y}Co_yO_{10-δ} (0 < y < 1.5) Intergrowth Oxide Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", chem. Matar, Austin. 2006, pp. 1621-1626.
- [2] LIGHTSEY; P. A. Phys. Rev. 1973, pp. 8-3586.
- [3] MITRA; C. and et al. " Ground state and spin-wave dynamics in Brownmillerite SrCoO_{2.5} Acombrined Hybrid Functional and LSDA+U study" , Materials science and Technology Division, U.S.A.2013.
- [4] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev. 1972, pp. 6-1499.
- [5] SAHOO; K. G., "Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics ". ph.D Theis , NIT Rourkela, India, 2015.
- [6] SAHOO; G., "Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics ". Ph.D. Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2015.
- [7] MIKKO; M., "Synthesis And Characterization Of Some 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 .
 [8]
 [9] PLIETH, K. B., D, “Die Struktur Des Kaliumnickel-Fluorids”.
 Acta. crystallographica, 1954. 7(10): p. 637.
 [10] RUDDLESSEN, S. P., P, “The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure”.
 ACTA.CRYSTALLOGRAPHICA, 1958. 11(1): pp. 54-55.
 [11] Popper, S. N. R. a. P., “New compounds of the K_2NiF_4 type”. ACTA
 CRYSTALLOGRAPHICA, 1957. 10(8).
 [12] MITCHELL.R.H. “Perovskites(Modern And Ancient)”, ALmaz
 press Inc., Canada. 2002, pp. 41-44.
 SANDOVAL; M. V., and et al, “In-depth study of the Ruddlesden-Popper
 [13]
 *$\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4\pm d}$ family as possible electrode materials for symmetrical
 SOFC*”,
 Science direct, France, 2017.
 [14] GRANDJEAN; *STRUCTURE AND OXYGEN In Complex Neodymium
 Strontium Cobalt Copper Oxides:[Ndsrcol Xcu D. and et al, STOICHIOMETRY
 ~O4.V] Stoichiometry*”, Department of chemistry,U.S.A, 1993, 28, PP. 685-692.
 [15] AMOW; G. and et al , “A comparative study of the Ruddlesden-Popper
 series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode
 Applications”, Science direct, Canada. 2006, pp. 1205-1210.
 [16] BALAMURUGAN; S., “Magnetization Study of $(\text{Hg,Cr})\text{Sr}_2\text{CuO}_4$
 Superconductor”.journal of superconductivity, India, 2001.
 [17] SINGH; S., “Effect of increasing Sr content on structural physical
 and of K_2NiF_4 -type phase GdSrFeO_4 Properties”, science direct, India, 2016.