

Synthesis of Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ compound and investigating some of its physical properties

Dr. Mohammed Hesham Abazli*

Dr. Manar Hasan**

Ali Shaban Abdullah***

(Received 22 / 11 / 2022. Accepted 20 / 3 / 2023)

□ ABSTRACT □

In this paper the Ni-doping effect on structure and electrical properties of Ruddlesden-Popper Sr_2CoO_4 : n=1 have been investigated for the first time. The synthesis conditions of novel $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ compound have been determined and investigated, The conventional ceramic method were obliged at 1100°C temperature for 6 hours and according to structural study of XRD pattern, co-phases were noticed owing to the incomplete decomposition of strontium carbonate, Sol-Gel Citrate Nitrate Gel method was obliged for obtaining single phase at relatively low-temperature 1050°C for 96 hours heating duration, the major role Co_3O_4 plays in the course of reaction have been notified, and by investigating the electrical properties by measuring the disc resistivity to AC in the range (0.5+ – 0.5-v) it was found that it has a good dielectric properties and by measuring the electrical capacitance at 1kHz it was found that the disc had a good capacitance value, good relative dielectric constant, and low loss tangent.

Keywords: Ruddlesden-Popper, Sol-Gel, XRPD, Impudence, Capacitor capacitance.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Professor- Dept. of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University- Syria. (hishamabazli@gmail.com)

** Assistant Professor -Dept. of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University- Syria. (manara.g.h@gmail.com)

*** Postgraduate Student (Master)- Dept. of Chemistry-Faculty of Science- Tishreen University- Syria. (ali.abdullah.academic@gmail.com)

اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ المنتمي لسلسلة رذلسدين - بوبر ودراسة بعض خواصه الفيزيائية

د. محمد هشام أبظلي*

د. منار حسن**

علي شعبان عبدالله***

(تاريخ الإيداع 22 / 11 / 2022. قُبِلَ للنشر في 20 / 3 / 2023)

□ ملخص □

تم في هذه الورقة البحثية دراسة تأثير الإشابة بعنصر النيكل على البنية البلورية والخواص الكهربائية للمركب Sr_2CoO_4 المنتمي لسلسلة رذلسدين - بوبر : $n=1$ لأول مرة. إذ تم تحديد شروط اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ الجديد باستخدام الطريقة السيراميكية التقليدية عند درجة الحرارة $1100^\circ C$ لمدة 6 ساعات ودراسة البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية للمساحيق XRPD لوحظ وجود أطوار مرافقة ناتجة عن عدم التفكك الكامل لكاربونات السترونسيوم ، وبالاعتماد على طريقة Sol-Gel Citrate Nitrate Gel تم الحصول على طور وحيد للمركب عند درجة الحرارة $1050^\circ C$ التي تعتبر منخفضة نسبياً وتم التسخين لمدة 96 ساعة كما تم إضافة إلى ذلك الإشارة إلى الدور الجوهري الذي يلعبه Co_3O_4 في مسار التفاعل، ودراسة الخواص الكهربائية للمركب بقياس مقاومة القرص لمرور التيار المتناوب AC في المجال $(0.5+ - 0.5-v)$ تبين أنه يملك خواصاً عازلةً جيدة ويقاس السعة الكهربائية عند التردد 1kHz تبين أن للقرص سعة كهربائية جيدة وثابت عزل كهربائي نسبي جيد وظل زاوية فقد منخفض.

الكلمات المفتاحية: رذلسدين - بوبر، Sol-Gel، XRPD، المقاومة النوعية، سعة المكثفة.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

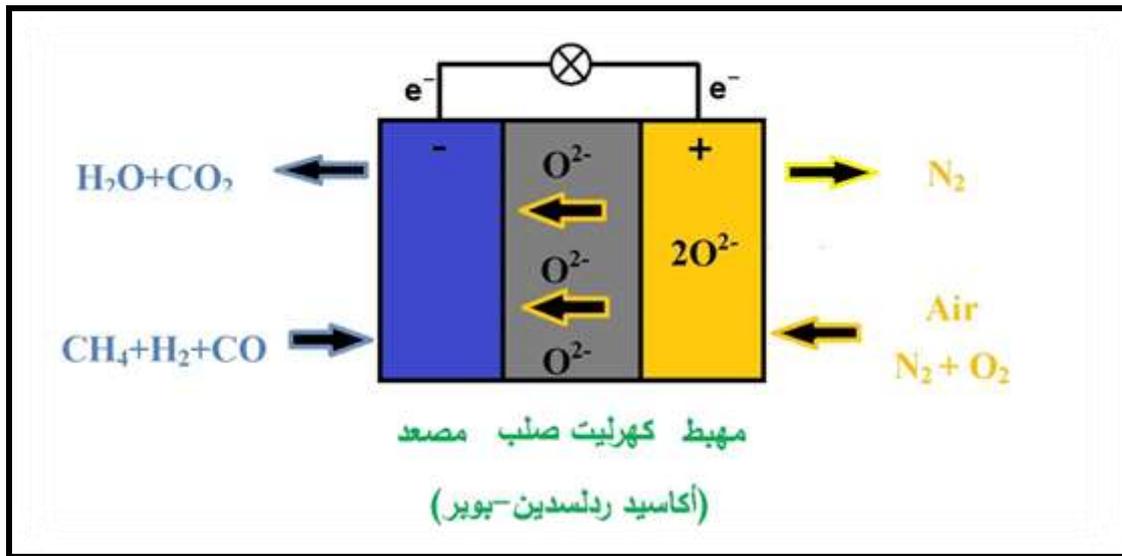
*أستاذ-قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-سورية.

**مدرس- قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-سورية.

***طالب ماجستير -قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-سورية.

مقدمة:

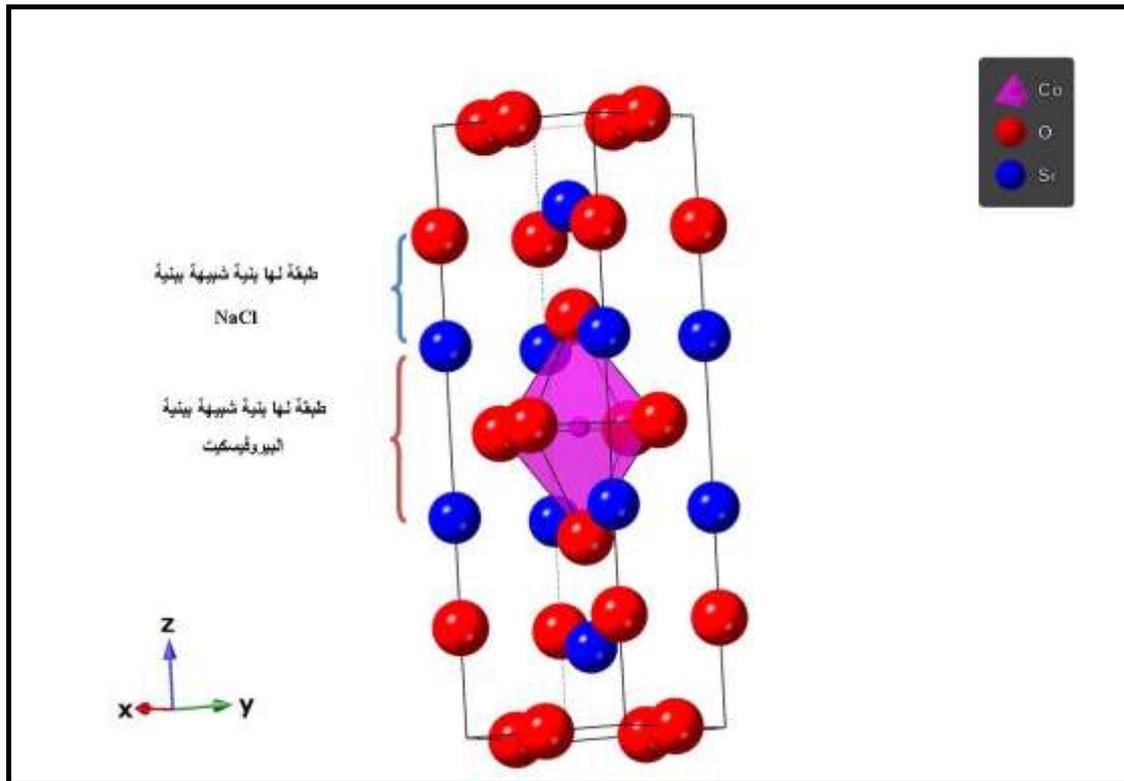
قاد بحث الإنسان المتصل على مصادر الطاقة إلى إقتراح مصادر بديلة ومتجددة وصديقة للبيئة وهو ما يعرف اليوم بمصادر الطاقة البديلة ، وتعد خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFCs) (Solid Oxide Fuel Cells) إحدى الحلول المقترحة لمشكلة الطاقة ومصدراً جيداً للطاقة البديلة تقوم هذه الخلايا بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية "نظيفة" حيث أن الناتج الثانوي الرئيسي لعمل الخلية هو الماء [1] يعتمد مبدأ عمل هذه الخلايا الكهركيميائية على التفاعل بين غاز الأوكسجين O_2 الذي يمثل مهبط الخلية (Cathode) وغاز الهيدروجين H_2 الذي يلعب دور المصعد (Anode) ويصل بين المسريين وسط صلب يمثل الإلكتروليت الذي يسمح بعملية إنتشار شوارد الأوكسيد O^{2-} عبره [2] شكل(1)



شكل (1) يمثل مخطط عمل لخلية وقود عاملة بالأكاسيد الصلبة

إن الإلكتروليتات المستخدمة بهذه الخلايا يجب أن تتمتع بعدة مواصفات أهمها: الناقلية الأيونية الجيدة إضافة للثبات الحراري و معامل التمدد الحراري المنخفض الذي يعتبر أساسياً لعمل هذه الخلايا عند درجة الحرارة المثلى $700^{\circ}C$ - 800 وبالتالي هذه الإلكتروليتات عبارة عن مركبات أوكسيدية قادرة على نقل أيونات الأوكسجين وثابتة عند درجات الحرارة المتوسطة ($700-900^{\circ}C$) من أشهر الأكاسيد المستخدمة (الزركونيا المشابة بأكسيد الإيتريوم) YSZ [3] تم مؤخراً الإعتماد على الأكاسيد ذات البنية الطبقيّة التي تتمتع بناقلية ممتازة للأوكسجين ومن أشهر هذه المركبات البيروفسكيتات الطبقيّة المنتمية لسلسلة رنلسدين-بوبر (Ruddlesden-Popper) RP [4] وتندرج الأكاسيد ذات الصيغة العامة $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ حيث $n=1,2,3,\infty$ ، ضمن هذه السلسلة. قام الباحثان Ruddlesden و Popper [5] بإصطناع أول أفراد السلسلة عندما $n=1$ المتجانسة والتي سميت على اسمهما فيما بعد، وحددا بنيته البلورية بأنها تطابق بنية K_2NiF_4 وأنه يمكن تصورها على أنها عبارة عن طبقات متعاقبة من بنية البيروفسكيت وبنية NaCl باتجاه المحور c حيث يأخذ الكاتيون A ذو الحجم الكبير عدداً تساندياً مساوياً 9 وأنيون الأوكسجين عدداً مساوياً 8 أما لكاتيون B الصغير الحجم فيشغل الموقع ذو التساند 6، يعد العنصر الأول من السلسلة المتجانسة A_2BO_4 حيث $n=1$ أكثر عناصر السلسلة دراسةً،

ويمكن تقسيم الأكاسيد المندرجة تحت هذه الصيغة العامة إلى فئتين رئيسيتين الأولى RE_2MO_4 (RE: Rare earth) و element عنصر من مجموعة الأتربة النادرة بدرجة الأكسدة +3 و M معدن إنتقالي بدرجة الأكسدة +2 مثل: (La_2NiO_4) ، و $AE_2M'O_4$ (AE: Alkaline earth metal) عنصر قلوي ترابي وهو بدرجة الأكسدة +2 و M معدن إنتقالي أو ما بعد إنتقالي بدرجة الأكسدة +4 مثل: (Sr_2TiO_4) إذ تتبلور مركبات هذه الفئة وفق النظام الرباعي tetragonal system ومجموعة الفراغ I4/mmm التي تعتبر الأكثر مصادفة في هذه الأكاسيد [6] شكل (2)، وهذه الفئة هي موضوع هذه الورقة البحثية، تم اصطناع كوبالتات السترونسيوم ذات الصيغة Sr_2CoO_4 في العام 2005 من قبل Wang وآخرين بشروط اصطناع صعبة وقاسية، باستخدام فوق أكسيد السترونسيوم SrO_2 ومعدن الكوبالت عند ضغط 6Gpa ودرجة حرارة $1000-1500c^\circ$ [7] مما يشير لصعوبة إصطناع هذه المركبات عند الضغوط الجوية الطبيعية وهو ما أشار إليه Nitadori و Mison [8] إذ لم يتمكنوا من اصطناع المركب عند الضغط الجوي النظامي وحتى عند التسخين للدرجة $1300c^\circ$ و بعد النتائج التي أشار لها Wang وتأثير الإشابة على تسهيل عملية وشروط اصطناع المركب تتالت الأبحاث عالمياً لدراسة تأثير الإشابة في بنية المركب خواصه الفيزيائية - [11] [9]، ويجدر الإشارة إلى أنه لم يتم دراسة تأثير الإشابة بالنيكل: $Sr_2Co_{1-y}Ni_yO_4$ حيث $y=0.25$ حتى تاريخ إيداع هذا البحث.



شكل(2) خلية الوحدة للفرد الأول من سلسلة ريلسدين-بوبر Sr_2CoO_4 الذي يتبلور وفق النظام الرباعي والتناظر I4/mmm تخضع عملية الإشابة في هذه المركبات لعلاقة غولدشميدت الشهيرة [12]، إذ يتنبأ معامل السماحية tolerance factor "t" بالنظام البلوري للمركب الجديد بناء على أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات والأنيونات المشكلة للمركب وفق العلاقة التالية:

$$t = \frac{rA+rO}{\sqrt{2(rB + rO)}}$$

حيث rA و rB و rO هي أنصاف الأقطار الأيونية للكاثيونين A و B و الأنيون O على الترتيب و تقع البنية الرباعية في المجال $0.87 \leq t \leq 0.99$ [6]

تتميز بنى هذه الأكاسيد الطبقية بصفات كهربائية هامة إذ تنتم البيروفسكيتات إجمالاً والبيروفسكيتات الطبقية على وجه الخصوص كأكاسيد سلسلة-رلدسدين بوبر التي تتبلور وفق البنية الرباعية بالصفة الفيروكهربائية Ferroelectricity لإنعدام مركز التناظر في خلية الوحدة [13] مما يجعل دراسة خواصها الكهربائية موضوعاً بحثياً هاماً ويكشف عن تطبيقات محتملة لهذه الأكاسيد في المكثفات الكهربائية [14] وقد أجريت العديد من الدراسات على الخواص العازلة لهذه الأكاسيد ووجد أن تيناتات الباريوم ذات البنية الرباعية تتمتع بسعة كهربائية كبيرة [15].

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تظهر أكاسيد سلسلة رلدسدين - بوبر RP خواصاً فيزيائية هامة مثل الناقلية الفائقة، المقاومة المغناطيسية، التألق الضوئي، الفعالية الحفزية، و الناقلية المختلطة الأيونية والالكترونية التي أدت إلى استخدام هذه المركبات في التطبيقات المهبطية في خلايا وقود الأكاسيد الصلبة SOFCs إضافة إلى العديد من الخواص الأخرى التي تعد هامة للغاية في العديد من الأجهزة الالكترونية [6].

أهداف البحث:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

- 1- تحضير المركب $Sr_2Co_{1-y}Ni_yO_4$ بالاستبدال الجزئي للكوبالت بالنيكل.
- 2- دراسة بنية المركب المحضر باستخدام إنعراج الأشعة السينية للمساحيق XRPD.
- 3- دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضر.

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان وزني حساس (TE 64-Sartorius)
- 2- أفران ترميد :
- فرن ترميد شركة (Carbolite s30 2Au) في مخبر أبحاث الكيمياء اللاعضوية 2-كلية العلوم-جامعة تشرين.
- فرن ترميد شركة (Labtech LEF-103 S-2) في مخبر النفط والغاز - كلية العلوم-جامعة تشرين.
- فرن ترميد شركة (Carbolite CSF 1200) في المعهد العالي لبحوث البيئة- كلية العلوم-جامعة تشرين.
- 3- مكبس هيدروليكي (Carver model C) في مخبر أبحاث الكيمياء اللاعضوية 2-كلية العلوم-جامعة تشرين.
- 4- جهاز إنعراج الأشعة السينية في المعهد العالي لبحوث التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.
- 5- جهاز إنعراج الأشعة السينية في الهيئة العليا للطاقة الذرية في دمشق.

6-جهاز قياس المقاومة النوعية وسعة المكثفة في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

المواد المستخدمة:

تمتاز جميع المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث بدرجة عالية من النقاوة 99% على الأقل ومن صنع الشركات (Himedia, Merck): كربونات السترونسيوم، كربونات الكوبالت القلوية، نترات الكوبالت، أكسيد النيكل، نترات النيكل، حمض الآزوت المركز و حمض السيتريك .

البرمجيات المستخدمة:

X'Pert Highscore plus v.3.00-1

Fullprof v.2021 -2

1-اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$:

تم تحضير المركب وفق الطريقتين الآتيتين:

1-1- الطريقة السيراميكية Ceramic method:

تم اصطناع المركب باستخدام المواد الأولية: NiO ، $SrCO_3$ ، $Co(OH)(CO_3)$ وفق الخطوات الآتية:

1-جُففت المواد الأولية لمدة أسبوع في مجفف زجاجي.

2-وزنت المواد الأولية وفق النسب الاستوكيومترية باستخدام ميزان حساس.

3-طحنت المواد بشكل جيد بعد خلطها في هاون من العقيق.

4-كبس المسحوق على شكل قرص في مكبس هيدروليكي عند ضغط 4 طن لتقليل المسافة بين الأسطح البلورية.

5-رمدت العينات وفق البرنامج الحراري المذكور في النتائج والمناقشة.

6-أعيدت الخطوات 3 و 4 عدة مرات بعد كل دورة ترميد.

7-طحنت العينات إلى مسحوق ناعم لتحديد بنيتها البلورية باستخدام جهاز إنعراج الأشعة السينية للمساحيق.

1-2- طريقة Sol-Gel:

تم اصطناع المركب باستخدام طريقة Sol-Gel Citrate nitrate gel باستخدام الأملاح والحموض التالية:

$SrCO_3$ ، $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، HNO_3 ، $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ وفق الخطوات التالية:

1- جففت المواد الأولية لمدة شهر في مجفف زجاجي.

2- وزنت المواد الأولية وفق النسب الاستوكيومترية المطلوبة على ميزان حساس.

3-أذيبت كربونات السترونسيوم في كمية موافقة حمض الآزوت المركز 65% للحصول على النترات المنحلة.

4- أذيبت نترات المعادن الإنتقالية و حمض السيتريك (بغية تشكيل الجل) في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر.

5-مزجت جميع المحاليل السابقة في بيشر مناسب مع التحريك بمحرك مغناطيسي.

6-سُخن المحلول المتجانس حتى بدء تشكل الجل.

7-جفف الجل الناتج في مجفف كهربائي.

8-سخن الناتج على مصباح بنزن ونتج عنه الإحتراق التلقائي للجل.

9-أخذ ناتج الإحتراق وطحن بشكل جيد في هاون من العقيق.

10-كبس المسحوق الناتج على شكل قرص بمكبس هيدروليكي عند ضغط 4 طن.

11-رمد المسحوق الناتج وفق البرنامج الحراري المذكور في النتائج والمناقشة.

- 12- أعيدت الخطوات 9 و 10 عدة مرات بعد كل دورة تسخين.
- 13- طحنت العينات إلى مسحوق ناعم لتحديد بنيتها البلورية باستخدام جهاز إنعراج الأشعة السينية للمساحيق.
- 2- دراسة الخواص الكهربائية للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$:
- 1- كُبس مسحوق المركب الجديد في مكبس هيدروليكي عند ضغط 4 طن للحصول على القرص.
- 2- ليد القرص عند درجة الحرارة $1050c^\circ$ لمدة ثلاث ساعات.
- 3- قيس قطر وسماكة القرص باستخدام بياكوليس يدوي.
- 4- تم إجراء القياس في هيئة الطاقة الذرية في دمشق بإسقاط لبوسين على سطح العينة بعد 1mm وتغيير فرق الكمون بين اللبوسين في المجال $0.5v-$ وحتى $0.5v+$.

النتائج والمناقشة:

1- الطريقة السيراميكية:

1-1- اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ عند درجة الحرارة $1100c^\circ$:

تم الحصول على المركب باستخدام الطريقة السيراميكية التقليدية ووفق البرنامج الحراري التالي:

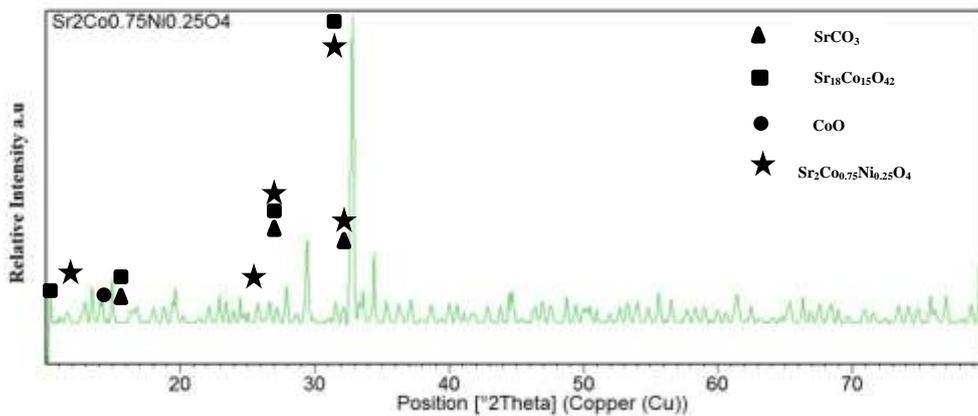
الجدول (1) البرنامج الحراري لتحضير المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$

درجة الحرارة	الزمن بالساعات
100	2
900	10
1100	6

1-1-1- نتائج دراسة إنعراج الأشعة السينية:

يوضح الشكل (3) نمط إنعراج الأشعة السينية للمركب المحضر بعد المعالجة باستخدام برنامج X'Pert Highscore Plus ولوحظ ما يلي:

- 1- الحصول على المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ الذي يتبلور في نظام رباعي وفق المجموعة الفراغية $I4/mmm$.
- 2- وجود طور كربونات السترونسيوم غير متفكك .



شكل(3) يمثل النمط المعالج لإنعراج الأشعة السينية للمركب المحضر بالطريقة السيراميكية والأطوار المرافقة عند الدرجة $1100c^\circ$

يمكن التخلص من الأطوار $Sr_{18}Co_{15}O_{42}$ و CoO بالتسخين لأزمنة طويلة عند درجة الحرارة ذاتها أما عن طور كربونات السترونسيوم فيعزى السبب في وجوده إلى درجة حرارة تفكك الكربونات المرتفعة و إطالة زمن التسخين لا يؤدي بدوره إلى التفكك الكامل للكربونات [16] وهذا ما تم تجريبه عملياً إذ تم التسخين عند الدرجة السابقة 48 ساعة أخرى ولم يلاحظ أي خسارة بالوزن مما يدل على عدم تفكك طور الكربونات.

2-طريقة سول جل:

2-1-اصطناع المركب عند الدرجة $1050^{\circ}C$:

تم اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ باستخدام طريقة sol-gel وفق البرنامج الحراري المبين في الجدول (2)

الجدول (2) البرنامج الحراري وشروط تحضير المركب

درجة الحرارة $^{\circ}C$	الزمن بالساعات (h)
100	6
350	1
لهب بنزن	نقطة الوميض
700*	3
900	1
1050	96**

*درجة الحرارة اللازمة لتشكل Co_3O_4

**96 ساعة مقسمة على 12 دورة تسخين و 4 مراحل طحن وكبس .

2-2-نتائج دراسة إنعراج الأشعة السينية للمركب:

لوحظ ما يلي :

1-اصطناع المركب على شكل طور وحيد.

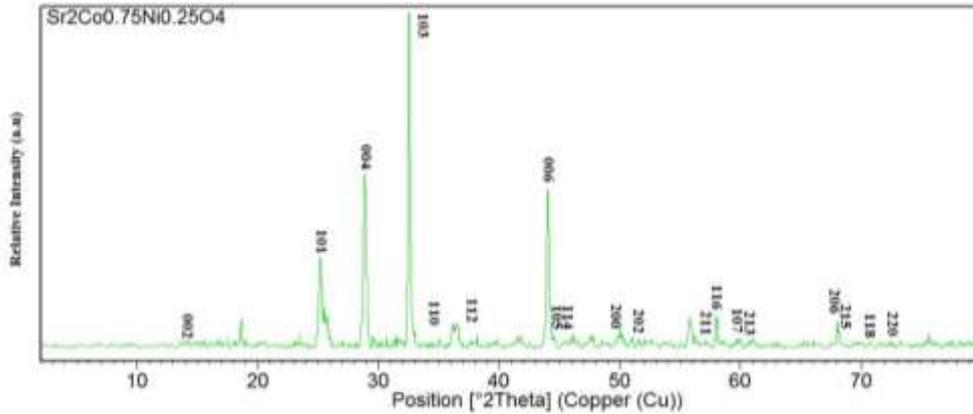
2-وجود شوائب من المواد الأولية المتفاعلة بنسب لا تكاد تذكر.

3-لم يلاحظ وجود الأطوار السابقة للكوبالت.

يعزى عدم ملاحظة أطوار الكوبالت إلى زمن التسخين القصير نسبياً عند الدرجة $900^{\circ}C$ ولكن من الضرورة لضمان التفكك الكامل لنترات السترونسيوم المتبقية في المزيج كما يجب التنويه إلى ضرورة التسخين عند الدرجة $700^{\circ}C$ وهي الحرارة اللازمة لتشكل أكسيد الكوبالت المغناطيسي Co_3O_4 ($m.p=895^{\circ}C$) وهو الذي يلعب دوراً جوهرياً في حدوث التفاعل عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ بسبب درجة انصهاره المنخفضة ($895^{\circ}C$) مقارنة بأكسيد الكوبالت CoO ($1520^{\circ}C$) إذ يتفكك عند الإنصهار معطياً CoO بحجم حبيبي صغير نسبياً وهذا ساعد في عملية تشكل المركب البيروفسكيتي.

2-3-تحديد البنية البلورية للمركب الجديد $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$:

تم استخدام برنامج fullprof لتحديد البنية البلورية وبناءً على المطابقة fitting بطريقة لوبيل Le Bail والمعالجة بطريقة ريتفيلد Reitveld refinement تم تحديد بارامترات خلية الوحدة وبنية المركب ومجموعة الفراغ وقرائن ميلر الموضحة في جدول (3) إذ يلاحظ من الشكل تتطابق كبير بين الحسابات النظرية والتجريبية ويتبين من المعالجة أن المركب يتبلور وفق النظام البلوري الرباعي ذو المجموعة الفراغية $I4/mmm$ وأبعاد الشبكة البلورية $a=3.6857$ و $c=12.3372$ ويوضح الشكل (4) نمط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ المحضر.



شكل (4) نمط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ المحضر بطريقة Sol-Gel عند الدرجة $1050^{\circ}C$ يظهر في الشكل قرائن ميلر

جدول (3) يبين قيم زوايا براغ والشدة النسبية والتباعد بين المستويات d وقرائن ميلر للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$

الرقم	موقع 02 درجة	الشدة النسبية $I/100$	التباعد بين المستويات $A^{\circ} d$	قرائن ميلر hkl
1	14.333	11.13	6.174650	0 0 2
2	25.273	78.33	3.521109	1 0 1
3	28.896	88.48	3.087325	0 0 4
4	32.645	100	2.740868	1 0 3
5	34.500	5.39	2.597627	1 1 0
6	37.533	4.68	2.394374	1 1 2
7	43.957	21.95	2.058217	0 0 6
8	44.149	55.21	2.049677	1 0 5
9	45.603	3.96	1.987660	1 1 4
10	49.590	15.27	1.836800	2 0 0
11	51.893	6.98	1.760554	2 0 2
12	56.459	21.34	1.628536	2 1 1
13	57.044	3.76	1.613204	1 1 6
14	57.943	9.99	1.590309	1 0 7
15	58.416	5.04	1.578550	2 0 4
16	59.869	5.60	1.543663	0 0 8
17	60.641	8.33	1.525850	2 1 3
18	68.400	12.43	1.370434	2 0 6
19	68.544	3.76	1.367904	2 1 5
20	70.967	4.86	1.327029	1 1 8
21	72.752	6.92	1.298814	2 2 0

جدول (4) يمثل المعلومات البنوية للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$

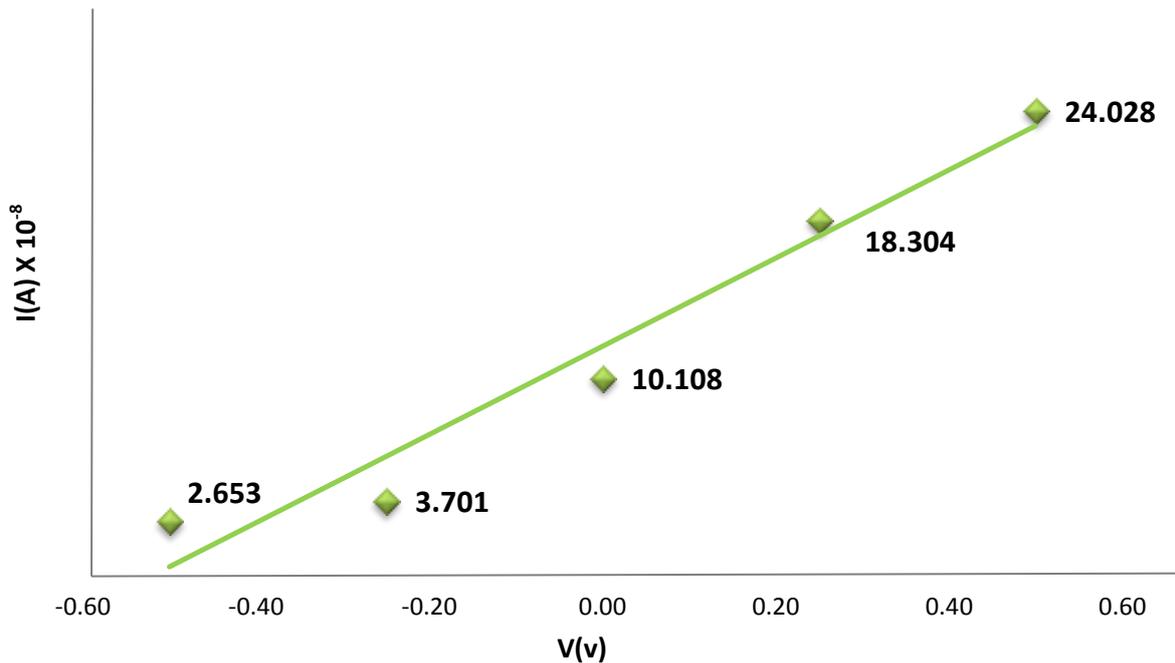
مجموعة الفراغ	النظام البلوري	البنية البلورية	معامل السماحية t	حجم التبلور nm d	v	c A°	a A°
I4/mmm	الرباعي	K ₂ NiF ₄	0.99	36.27	167.5932	12.3372	3.6857

3- الخواص الكهربائية للمركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$:

3-1- المقاومة الكهربائية النوعية ρ والمقاومة الكهربائية النوعية R :

3-1-1- قياس المقاومة الأومية R :

يمكن حساب المقاومة الأومية R بتقسيم فرق الكون على التيار المار في العينة الشكل (5) ووجد أن المقاومة الأومية للمركب هي $R = 2.0 \times 10^6 \Omega$ ويلاحظ من المقاومة المرتفعة أنه يمكن تصنيف المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ كعازل جيد Dielectric عند درجة حرارة الغرفة ويعزى السبب في ذلك إلى نوع الرابطة الأيونية في هذه المركبات العائد إلى فرق الكهرسلبية الكبير بين العناصر المشكلة للمركب مما يؤدي بدوره إلى اتساع كبير في الفجوة العصابية مما يؤثر على الناقلية الإلكترونية لهذه المركبات أما بالنسبة للناقلية الأيونية فهي أصغر بعدة مراتب والناقلية الإلكترونية والأيونية تزدادان برفع درجة الحرارة.



شكل (5) يمثل تغير شدة التيار الكهربائي بالأمبير (A) بدلالة فرق الكون بالفولط (v) للقرص المقاس

3-1-2 المقاومة الكهربائية النوعية ρ والناقلية الكهربائية σ :

تم حساب المقاومة النوعية وفق العلاقة:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (1)$$

حيث A: مساحة القرص (cm^2) و d: سماكة القرص (cm)

ووجد أن المقاومة النوعية $\rho = 5.75 \times 10^7 \Omega \cdot cm$

ويلاحظ إرتفاع في قيمة المقاومة النوعية للمركب المحضر للأسباب نفسها المذكورة سابقاً

وبالتالي يمكن حساب الناقلية الكهربائية باعتبارها مقلوب المقاومة $\sigma = 1/\rho = 1.73 \times 10^8 \text{ s/cm}$

3-2-3- سعة المكثفة C وثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ وظل زاوية الفقد $\tan\delta$:

3-2-3-1- سعة المكثفة C:

تم قياس سعة المكثفة عند التردد 1kHz فوجد أن سعة المكثفة هي $C=1000 \text{ pF}$ وتعزى سعة المركب الكهربائية الكبيرة نسبياً إلى الصفة الفيروكهربائية التي تتميز بها بنية الأكاسيد البيروفسكيتية الطبقيّة (أكاسيد سلسلة رنلستين-بوير) مما يجعلها مواداً مناسبة للإستخدام كمكثفات كهربائية.

3-2-3-2- وثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r :

يمكن حساب ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_0 من العلاقة [17]:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2)$$

ومنه ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r :

$$\epsilon_r = 11.3 \cdot 10^{12} C \frac{d}{A} \quad (3)$$

باعتبار أن سعة القرص تقدر بوحدة pF وأبعاد القرص بوحدة cm وجد أن $\epsilon_r=408.5$

3-2-3-3- ظل زاوية الفقد $\tan\delta$:

عند التردد $f=1\text{kHz}$ تم حساب ظل زاوية الفقد وفق العلاقة:

$$\tan\delta = 1/(\rho \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \quad (4)$$

حيث ω التردد الزاوي (rad/sec) والذي يمكن حسابه من العلاقة

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (5)$$

ومنه ظل زاوية الفقد $\tan\delta=76.44 \times 10^4$ ومن القيمة المنخفضة لظل زاوية الفقد الذي يعبر عن مقدار الطاقة المتبددة في المادة العازلة نلاحظ أن المركب المصطنع يملك خواصاً عازلة ممتازة ويعود السبب في ذلك إلى الصفة الفيروكهربائية المميزة لأكاسيد سلسلة رنلستين-بوير كما أشرنا سابقاً.

وفي ما يلي جدول يبين الخواص الكهربائية للمركب $Sr_2Co_0.75Ni_0.25O_4$:

جدول (5) يبين الخواص الكهربائية للمركب

المقاومة الكهربائية $R(\Omega)$	المقاومة النوعية $\rho(\Omega/cm)$	الناقلية الكهربائية σ c/cm	سعة المكثفة (pF)C	ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ_r	ظل زاوية الفقد $\tan\delta$
2.0×10^6	5.75×10^7	1.73×10^8	1000	408.5	76.44×10^4

الإستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ بالطريقة السيراميكية عند الدرجة 1100 ممكن ولكن بقاء جزء لا بأس به من كربونات السترونسيوم غير المتفككة يعيق عملية الحصول على طور وحيد للمركب المرغوب.
- 2- يمكن اصطناع المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ بطريقة Sol-Gel وتم تحديد شروط الاصطناع.
- 3- يتميز المركب $Sr_2Co_{0.75}Ni_{0.25}O_4$ بصفات عازلة جيدة وظل زاوية فقد منخفض.

التوصيات:

- 1- توسيع الدراسة على نسب إشابة أخرى بالنيكل.
- 2- دراسة الفجوة العصبية بالتقانات البصرية للحصول على فكرة أفضل وتفسير الناقلية الكهربية بشكل أوضح.
- 3- دراسة الخواص الكهربية عند درجات حرارة مختلفة لتحديد نمط الناقلية.

References:

- [1] Minh NQ. *Ceramic Fuel Cells*, Journal of the American Ceramic Society. vol.76(3) No. 563–8, 1993.
- [2] Chroneos A, Yildiz B, Tarancón A, Parfitt D, Kilner JA. *Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations*, Energy & Environmental Science, vol.4(8) No. 2774,2011.
- [3] Fergus JW. *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, vol. 162(1), No. 30–40,2006.
- [4] Ding P, Li W, Zhao H, Wu C, Zhao L, Dong B, et al. *Review on Ruddlesden–Popper Perovskites as cathode for solid oxide fuel cells*, Journal of Physics: Materials, vol.4(2), No.022002, 2021.
- [5] Ruddlesden SN, Popper P. *New compounds of the K_2NiF_4 type*, Acta Crystallographica, vol.10(8), No.538–9,1957.
- [6] Nirala G, Yadav D, Upadhyay S. *Ruddlesden-Popper Phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties*, Journal of Advanced Ceramics, vol.9(2), No.129–48,2020.
- [7] Wang XL, Sakurai H, Takayama-Muromachi E. *Synthesis, structures, and magnetic properties of novel Ruddlesden–Popper Homologous Series $SR_{n+1}CO_3N+1$ ($n=1,2,3,4$, and ∞)*, Journal of Applied Physics, vol.97(10), 2005.
- [8] Nitadori T, Misono M. *Catalytic properties of $La_{2-x}Sr_xCoO_4$, a K_2NiF_4 -type mixed oxide*, Chemistry Letters, vol.15(8), No.1255–8, 1986.
- [9] Bobrysheva NP, Selyutin AA, Lopatin SI. *Thermal stability and features of the synthesis of mixed ceramic oxides $La_{2-x}Sr_xCO_4$* , Russian Journal of General Chemistry, vol.83(6) No.1035–8, 2013.
- [10] Ghorbani-Moghadam T, Kompany A, Golmohammad M. *Study of structural, electrical and electrochemical properties of $La_{0.7}Sr_{1.3}Co_{1-x}Fe_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) ruddlesden-popper oxides as promising cathode for intermediate solid oxide fuel cells*, Journal of Alloys and Compounds, vol.900, No.163382, 2022.
- [11] Xu M, Balamurugan S, Takayama-Muromachi E. *Magnetic and transport properties and spin states of layered cobalt oxides $SR_{2-x}Ho_xCoO_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$)*, Progress of Theoretical Physics Supplement, vol.159 No.349–54, 2005.

- [12] Goldschmidt VM. *Die gesetze der Krystallochemie*, Die Naturwissenschaften, vol. 14(21), No.477–85, 1926.
- [13] Lunkenheimer P, Krohns S, Riegg S, Ebbinghaus SG, Reller A, Loidl A. *Colossal dielectric constants in transition-metal oxides*, The European Physical Journal Special Topics, vol.180(1), No.61–89, 2009.
- [14] Sinclair DC, Adams TB, Morrison FD, West AR. *CACU3TI4O12: One-step internal barrier layer capacitor*, Applied Physics Letters, vol.80(12), No.2153–5, 2002.
- [15] Hernández Lara JP, Pérez Labra M, Barrientos Hernández FR, Romero Serrano JA, Ávila Dávila EO, Thangarasu P, et al. *Structural evolution and electrical properties of BATiO₃ doped with gd³⁺*, Materials Research, vol.20(2), No.538–42, 2017.
- [16] Ptáček, P. *The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs*. Ceramics International. Vol. 41, 2015, 115–126.
- [17] Saleh RH, Deeb M. *Study of electrical properties of cobalt oxide-doped sodium meta vanadate at different frequencies*, Heliyon, vol.8(9), 2022.