

بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی پروسکیت‌های حاوی نئودیمیم و مس دوپه شده با مقادیر

متفاوت از عنصر کلسیم

زهره شقاقی^{۱*}، مهری علیقلی‌وند^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوساختارهای نوع پروسکیت با فرمول کلی $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ که در آن x نسبت مولی تجربی و مقادیر ۰ تا ۰/۳ را دارد، از طریق روش سل-ژل و حرارت دهی در دمای بالا سنتز شدند. ساختار و مورفولوژی ترکیبات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات نشان داد که $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ دارای ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ می‌باشد. پیک‌های پراش در نمونه‌های دوپ شده با کلسیم، بدلیل انقباض شبکه، کمی به سمت زاویه‌های 2θ بزرگتر نسبت به ترکیب فاقد یون کلسیم جابه‌جا می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی نشان‌دهنده یک ساختار یکپارچه با اشکال چندوجهی برای هر دو نوع نانوذرات $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ می‌باشد. ضمن آن‌که برای نمونه با درصد دوپینگ بالاتر از ۰/۱، تخلخل بالا و ساختار غیر یکپارچه را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: پروسکیت‌های برپایه Nd و Cu، الگوی پراش پرتو X، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، روش سل-ژل

Study of the crystal structure and morphology of perovskites containing neodymium and copper doped with different amounts of calcium element

Zohreh Shaghaghi¹; Mehri Aligholivand¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

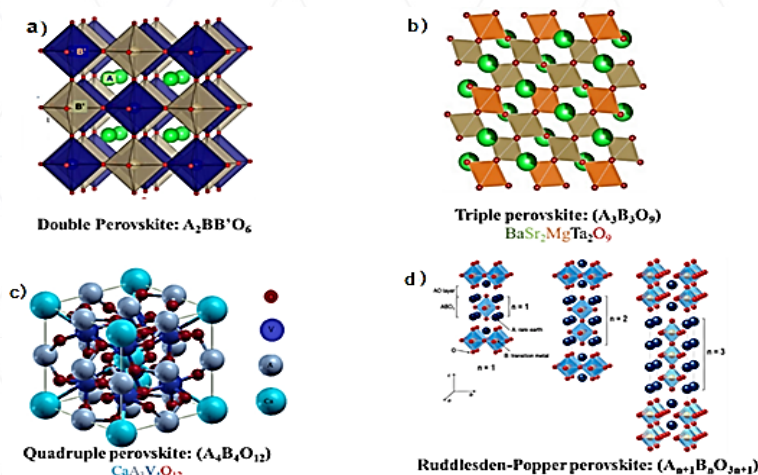
In the present research work, perovskite-type nanostructures with the general formula $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$, where x is the empirical molar ratio and the values are 0 to 0.3, were synthesized by sol-gel method and heating at high temperature. The structure and morphology of the prepared compounds were investigated. Studies showed that $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ had a tetragonal structure with the space group $I4/mmm$. The diffraction peaks in the calcium-doped samples, due to lattice contraction, slightly shifted towards larger 2θ angles compared to the composition without calcium ions. Field emission scanning electron microscope images show a monolithic structure with polyhedral shapes for both types of $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ and $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ nanoparticles. Meanwhile, for the sample with a doping percentage higher than 0.1, it shows high porosity and a non-monolithic structure.

Keywords: Nd and Cu based perovskites, X-ray diffraction pattern, Scanning electron microscope images, Sol-gel method

۱- مقدمه

اولین ساختار پروسکیت کشف شده کلسیم تیتانات با فرمول CaTiO_3 است. این ماده در سال ۱۸۳۹ توسط گوستارز در کوه‌های اورال روسیه کشف شد و نام آن از نام کانی شناس لئوپروسکی برگرفته شده است. در کل هر ساختاری که مانند CaTiO_3 به فرمول کلی ABX_3 باشد پروسکیت نام دارد. گلداشمیت و همکارانش نیز به خاطر کارهای اولیه خود در دهه ۱۹۲۰ شناخته می‌شوند که بسیاری از حقایق مربوط به ساختار و پیکربندی پروسکیت‌ها را بیان کردند. در واقع مطالعه دقیق ساختار ترکیبات پروسکیت توسط ویکتور گلداشمیت در سال ۱۹۲۶ انجام گرفت که منجر به تعریف مفهوم ضربی به نام ضرب تحمل شد که این ضرب تحمل با در نظر گرفتن شعاع کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در شبکه کریستالی محاسبه می‌شود [۱]. ساختارهای مکعبی ساده رایج ترین آرایش اتم‌ها در پروسکیت‌ها هستند.

پروسکیت‌ها خانواده بزرگی از جامدات معدنی می‌باشند. پنج نوع ساختار مختلف نماینده پروسکیت‌ها، شامل پروسکیت‌های کلاسیک (ABO_3) ، پروسکیت‌های دوتایی $(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6)$ ، پروسکیت‌های سه تایی $(\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9)$ ، پروسکیت‌های چهارتایی $(\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{12})$ و در نهایت پروسکیت‌های Ruddlesden-Popper $(\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ می‌باشند (شکل ۱). در این ساختارها، A یک فلز قلیایی، قلیایی خاکی یا خاکی کمیاب و B یک فلز واسطه است. ساختار پروسکیت از هشت وجهی‌های BO_6 تشکیل شده است که کاتیون‌های بزرگتر A در حفره‌های هشت وجهی قرار دارند [۲]. مواد پروسکیت به دلیل ساختار بلوری قابل تنظیم و خواص الکتریکی مطلوب، به عنوان الکتروکاتالیست‌های کارآمد مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با برخورداری از رسانایی یونی-الکترونی مناسب، سطح فعال بالا و قابلیت تنظیم حالت‌های اکسایش کاتیون‌های فلزی، فعالیت الکتروکاتالیستی قابل توجهی در واکنش‌هایی نظیر شکافت آب جهت تولید هیدروژن و اکسیژن نشان می‌دهند [۳]. همچنین، پایداری شیمیایی مناسب و امکان جایگزینی فلزات گران‌بها، پروسکیت‌ها را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای الکتروشیمیایی پیشرفته تبدیل کرده است.



شکل ۱: ساختار پروسکیت‌ها

با توجه به مطالب ذکر شده و اهمیت نانوذرات اکسیدهای نوع پروسکیت جهت کاربردهای مختلف، در کار پژوهشی حاضر به سنتز و بررسی ساختار و مورفولوژی تعدادی از ترکیبات پروسکیت‌های حاوی یون خاک نادر نئودیمیم و فلز واسطه مس دوپ نشده و دوپ شده با مقدر مختلف از یون کلسیم در مکان A پروسکیت پرداخته می‌شود

۲- مواد و روش‌ها

نئودیمیم استات هیدرات، مس (II) نیترات سه‌آبه، کلسیم استات تک‌آبه، اوره، نیتریک اسید و سیتریک اسید از شرکت‌های فلوکا و مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های FT-IR، پس از مخلوط کردن با KBr و تهیه قرص، در حالت جامد توسط دستگاه FT-IR Spectrometer Bruker Tensor 27 در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} حاصل شدند. الگوهای XRD، توسط دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ ثبت شدند. تصاویر مورفولوژی سطح نانوذرات تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM و دستگاه EM5000 CIQTEK که مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و نقشه عنصری می‌باشد، ثبت شدند.

روش تهیه پروسکایت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

ابتدا نمک‌های فلزی $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۲ به ۱، به همراه ۱۵ میلی‌مول اوره به ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شدند. سپس حدود ۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک به مخلوط اضافه شد تا یک محلول یکنواخت به دست آید. در مرحله بعد، ۱۵ میلی‌مول اسید سیتریک به تدریج به محلول اضافه شد. بعد از آن، محلول در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد به طور مداوم هم زده شد تا ژل تشکیل شود. ژل حاصل در دمای 170°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا آب باقی‌مانده حذف شود و سپس در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

روش تهیه پروسکایت $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$

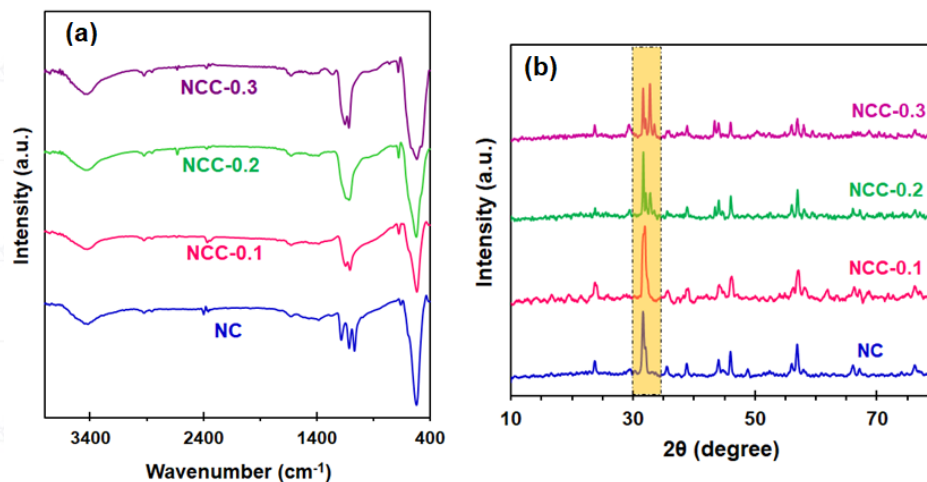
پروسکایت‌های $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. این فرآیند با حل کردن نمک‌های فلزی شامل $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه به همراه ۱۵ میلی‌مول اوره آغاز شد. سپس حدود ۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک به مخلوط اضافه گردید و در ادامه ۱۵ میلی‌مول اسید سیتریک به آرامی به این محلول به عنوان عامل کمپلکس‌کننده افزوده شد. بعد از آن، مخلوط در حین هم زدن تا دمای 80°C درجه سانتی‌گراد گرم شد تا ژل تشکیل شود. ژل حاصل در دمای 170°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا آب باقی‌مانده از آن خارج گردد و پس از آن در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد تا ساختار پروسکایت شکل گیرد. برای تهیه $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ مقادیر $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، بر اساس استوکیومتری و مقدار مشخص X تنظیم شدند که برابر با ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ بود و مجموع مول‌های نئودیمیم و کلسیم در ۳/۷۵ میلی‌مول حفظ شد تا اطمینان حاصل شود که این مقدار ۲ برابر با مول‌های $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ استفاده شده در سنتز باشد.

۲- بحث

شکل ۲ قسمت a طیف‌های FT-IR پروسکایت‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، باندهای ارتعاشی در اکسیدهای پروسکایتی در بازه 400 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} می‌شوند [۴]. پیک‌های مشاهده شده در 3425 cm^{-1} و 1627 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه OH- می‌باشند [۵]. همچنین باندهای جذبی M-O و M- در O-M طیف FT-IR در گستره 675 cm^{-1} - 516 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۶].

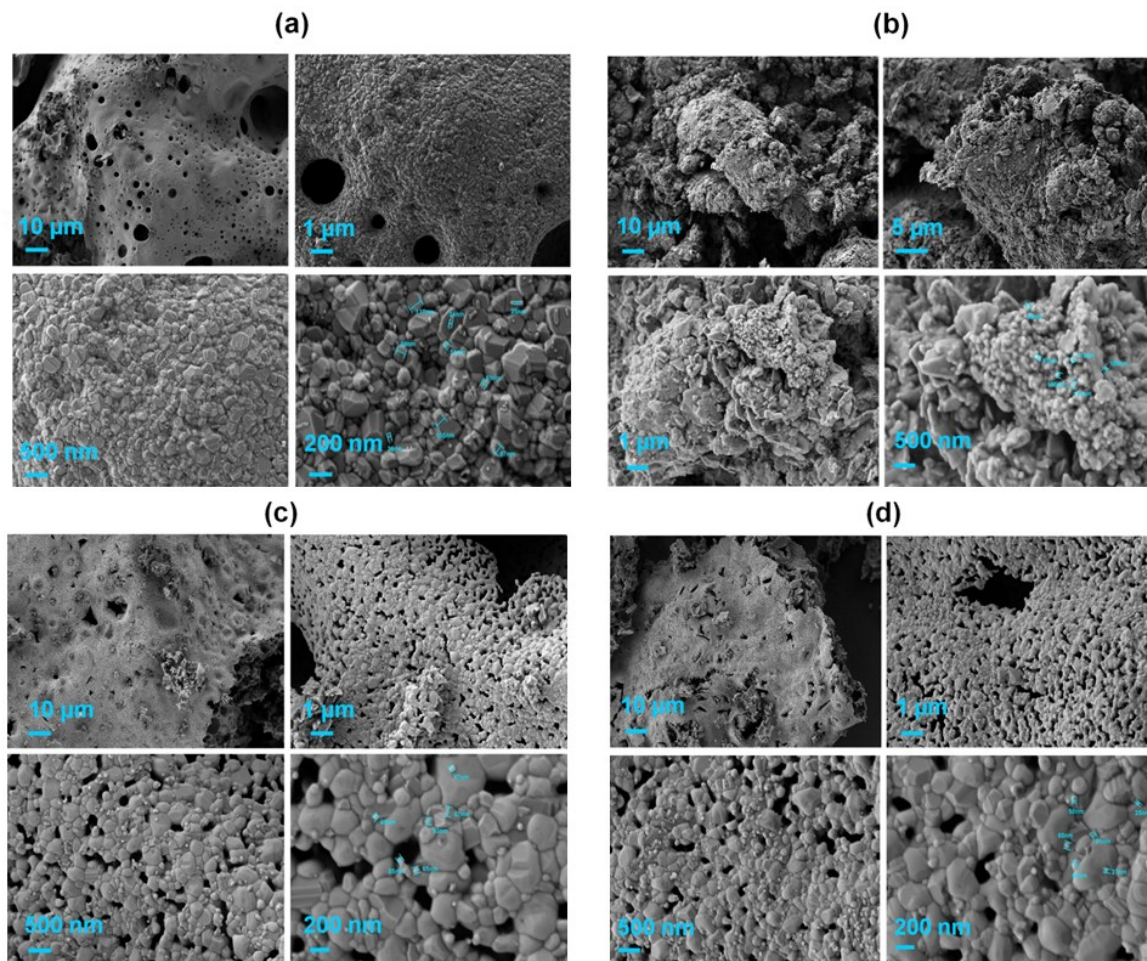
شکل ۲ قسمت b الگوهای XRD پروسکایت‌های $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ (x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳) را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های تیز در الگوهای XRD نشان‌دهنده بلورینگی مواد سنتز شده است. اندازه کریستالیت برای

پروسکایت‌ها با استفاده از معادله دبای شرر بر اساس پیک پراش پر شدت از اصلی صفحه (۱۰۳) محاسبه شد و اندازه‌های $۳۶/۹۲^\circ$ ، $۵۷/۴۰^\circ$ ، $۵۵/۳۸^\circ$ نانومتر به ترتیب برای پروسکایت‌های $\text{Ca}_{0.1}\text{Nd}_{1.99}\text{CuO}_{4-\delta}$ ، $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_{0.3}\text{Nd}_{1.97}\text{CuO}_{4-\delta}$ به دست آمد. در الگوی XRD مربوط به $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ، پیک‌های مشخص در مقادیر 2θ برابر با $۲۳/۷۳^\circ$ ، $۳۱/۶۹^\circ$ ، $۳۲/۰۲^\circ$ ، $۴۳/۹۵^\circ$ ، $۴۴/۸۸^\circ$ ، $۴۵/۹۵^\circ$ ، $۵۲/۴۸^\circ$ ، $۵۵/۹۶^\circ$ ، $۵۶/۸۴^\circ$ ، $۵۸/۰۳^\circ$ ، $۶۷/۱۴^\circ$ و $۷۶/۲۱^\circ$ مشاهده می‌شوند که مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۱۰)، (۱۱۴)، (۰۰۶)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۱۱۶)، (۲۱۳)، (۱۰۷)، (۲۰۶)، (۲۰۰) و (۳۱۰) می‌باشند که ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ را نشان می‌دهد [۸،۷]. همچنین تمام پیک‌های پراش در الگوی پراش پروسکایت‌های دوپه شده با کلسیم مشاهده می‌شوند که نشان دهنده عدم تغییر شبکه کریستالی در اثر ورود کلسیم می‌باشد. اما نکته مهم اینجاست که پیک‌های پراش بخصوص پیک پرشدت اصلی و مشخصه پروسکایت در اثر دوپینگ یون کلسیم کمی به سمت مقادیر 2θ بزرگتر نسبت به نمونه دوپه نشده جابجا می‌شود که این جابجایی به دلیل انقباض شبکه در اثر جایگزینی یون کلسیم کوچکتر به جای یون نئودیمیم بزرگتر می‌باشد.



شکل ۲: طیف های FT-IR (a) و الگوهای پراش با اشعه X (b) برای پروسکایت های $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ (x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳) که با علائم اختصاری NC، NC-0.1، NC-0.2 و NC-0.3 به ترتیب نشان داده شده‌اند.

تصاویر FE-SEM پروسکایت های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ قسمت a نشان داده شده است، پروسکایت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ متشکل از اشکال چندوجهی با اندازه‌های متنوع می‌باشد که کنار هم قرار می‌گیرند و ساختار یکپارچه نسبتاً صاف دارای حفره های ریز و کمی متخلخل را حاصل می‌شود. برای پروسکایت های حاوی ۰/۲ و ۰/۳ مول یون کلسیم دوپه شده، همین مورفولوژی مشاهده می‌شود، با این تفاوت که میزان تخلخل سطح افزایش می‌یابد که احتمالاً مربوط به افزایش مساحت سطح با دوپینگ کلسیم به ساختار است (شکل ۳، قسمت‌های c و d). نکته جالب توجه این است که همین مورفولوژی ذرات چندوجهی شکل کنار هم قرار گرفته برای پروسکایت با مقدار دوپینگ کمتر از یون کلسیم (۰/۱ مول) هم مشاهده می‌شود، اما به صورتی متفاوت از سه ترکیب دیگر کنار هم قرار می‌گیرند، طوریکه سطح صاف و یکپارچه پروسکایت‌های قبلی در آن مشاهده نمی‌شود. یعنی ویژگی‌های سطح پروسکایت با دوپینگ کمتر از یون کلسیم تغییر می‌یابد (شکل ۳، قسمت b).



شکل ۳: تصاویر FE-SEM برای پروسکیت‌های (a) NCC، (b) NCC-01، (c) NCC-0.2 و (d) NCC-0.3

۴- نتیجه‌گیری

در کارپژوهشی حاضر، جهت بهبود خواص سطحی پروسکیت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4.6}$ ، یون کلسیم با مقادیر مولی متفاوت ۰/۱ الی ۰/۳ در مکان A آن با استفاده از روش سل-ژل و حرارت‌دهی در دمای بالا دوپه گردید، ساختار و مورفولوژی تمام پروسکیت‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها مشخص کرد که با دوپه شدن یون کلسیم ساختار پروسکیت اصلی حفظ می‌شود، اما ویژگی‌های سطحی تغییر پیدا می‌کند که آن‌ها را برای کاربردهای الکتروکاتالیستی مناسب می‌سازد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

[1] Goel, p., et al., 2021. Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications. *Nano Energy* 80, 105552.

- [2] Liu, D., et al., 2021. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small* 17, 2101605.
- [3] Aligholivand, M., Shaghghi, Z., 2025. Sulfonated reduced graphene oxide encapsulated perovskite-type ErCoFe oxide nanoparticles for efficient electrochemical water oxidation. *Dalton Transactions* 54, 2366-2385.
- [4] Shahabuddin, S., et al., 2016. Synthesis of polyaniline-coated graphene oxide@ SrTiO₃ nanocube nanocomposites for enhanced removal of carcinogenic dyes from aqueous solution. *Polymers* 8, 305.
- [5] Eskandari, N., et al., 2019. Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe₂O₄-SrTiO₃ perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible irradiation. *Composites Part B: Engineering* 176, 107343.
- [6] Hanna, F. F., Ibrahim, P. N., Hannora, A. E., 2022. Mechanochemical synthesis of soft ferromagnetic perovskite lanthanum strontium manganite (La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃). *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 11, 053002.
- [7] Jia, L., Yan, X., Chen, X., 2003. Growth of semiconducting Nd₂CuO₄ and as-grown superconductive Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} single crystals. *Journal of Crystal Growth* 254, 437-442.
- [8] Padervand, M., et al., 2019. Photochemical degradation of the environmental pollutants over the worm-like Nd₂CuO₄-Nd₂O₃ nanostructures. *Nano-Structures & Nano-Objects* 18, 100258.