دراسة بنية وخصائص ستانات الكالسيوم $CaSnO_3$ المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel

تسنيم عبد الرحمن نوح [1] إبراهيم أسعد إسماعيل[2] فائز الحزواني[3]

ملخص البحث:

وجه هذا العمل لتحضير ودراسة البنية البلورية الفراغية للأكسيد المختلط قصديرات الكالسيوم والمحضر بتقنية الـ sol-gel وذلك انطلقاً من أملاح القصدير والكالسيوم كمواد أولية وذلك باستخدام حمض الحماض بنسبة مولية 1:1 والذي لعب دور عامل مثبت لزيادة تشتت الجسيمات النانوية المصطنعة في المحلول والحصول على محلول متجانس ومن ثم أجريت عمليات تشكيل الـ Gel والتجفيف ثم الطحن متبوع بالتكليس الحراري عند درجات الحرارة ˚C (700-900-1000) لمدة ساعتين حيث تم توصيف بنية العينات المحضرة باستخدام تقنية انعراج الاشعة السينية XRD لملاحظة الطور المتبلور وحساب الحجم البلوري وثوابت الشبكة البلورية المتكونة بالإضافة لتحديد النظام البلوري الخاص بقصديرات الكالسيوم حيث أظهرت النتائج تشكل طور قصديرات الكالسيوم النقية عند درجة الترميد 700˚C. كما تبين أن المركب يتبلور ضمن النظام المعيني القائم وذلك بإتباع طريقة التجارب والأخطاء وذلك بحساب قرائن ميلر للشبكة البلورية وبعد الحساب والمطابقة مع البطاقات المرجعية فكانت معاملات الخلية البلورية a= 5.49520 Å b= 5.64860 Å c= 7.85610 Å نتج عنها المجموعة الفراغية للتناظر pbnm (62) وتم حساب المسافة بين المستويات البلورية d وذلك بتطبيق قانون براغ في الانعراج

$n\lambda = 2d \sin\theta$ كما درست العينة المحضرة بتقنية FT-IR لتأكيد بنية المركب المصطنع.

كلمات مفتاحية: ستانات الكالسيوم – $CaSnO_3$ – بيروفسكايت – XRD- Sol-Gel.

(1) طالبة ماجستير في الكيمياء اللاعضوية _جامعة حمص
(2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية _جامعة حمص
(3) دكتور في الكيمياء اللاعضوية _ جامعة حمص

Study of the structure and properties of calcium stannate ($CaSnO_3$) prepared by the sol-gel Method.

Abstract

This work aimed to prepare and study the three-dimensional crystalline structure of mixed calcium stannate oxide, synthesized using the sol-gel technique, starting from tin and calcium salts as raw materials and using a 1:1 molar ratio of citric acid, which acted as a stabilizing agent to increase the suspension of the synthesized nanoparticles in the solution and obtain a homogeneous solution. Then, gel formation, drying, and grinding processes were carried out, followed by thermal calcification at temperatures of 700,900 and 1000 °C for two hours.

The synthesized samples were analyzed via X-ray diffraction (XRD) to analyze the crystalline phase, compute the crystalline size, ascertain the crystal lattice constants, and identify the crystal system of calcium stannate.

It resulted in the spatial symmetry group pbnm (62), and the distance between the crystal planes, (d-spacing), was calculated by applying Bragg's law in diffraction $n\lambda = 2d \sin\theta$. The prepared sample was also studied using the FT-IR technique to confirm the structure of the synthesized compound.

Keywords: Calcium stannate ($CaSnO_3$), Perovskite, Sol–gel method, XRD

1-المقدمة:

تعد القصديرات (Stannates)من الأكاسيد المعدنية المميزة والتي تتبلور وفق النمط البنيوي للفلز الطبيعي perovskite ، وتأخذ الصيغة العامة $MSnO_3$ أو M_2SnO4 حيث M عنصراً قلوياً ترابياً مثل الكالسيوم أو المغنزيوم أو الباريوم [1].

كما حظي بيروفسكايت ABO_3 باهتمام كبير التطبيقات المميزة التي حققها في مجال التحفيز الضوئي، ومستشعرات الرطوبة، والمكثفات الحرارية، والأجهزة الإلكترونية وتفاعلات توليد الأكسجين، وأجهزة استشعار الغاز. وقد تحققت هذه الفعالية نتيجة لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة، مثل النشاط التحفيزي، والتوافق الحيوي الدقيق، والمساحة السطحية، والاستقرار الكيميائي العالي بالمقارنة مع أكاسيد المعادن الأخرى [2][3] .

وخاصة البيروفسكايت $CaSnO_3$ ذات شكل معيني قائم مشوه ذو مجموعة فراغية Pbnm ، وينتمي إلى مجموعة ستانات الفلزات القلوية الأرضية [4]

ويكون مستقرًا حتى ضغوط تبلغ حوالي 40 GPa ودرجات حرارة تبلغ حوالي 2000 كلفن كما أنها تتبلور بأكثر من نمط (مثل الإلمنيت، والسداسية، والمعينية، والرباعية، والمكعبة) ويبقى الطور المعيني الشكل الأكثر دراسة [5]

حيث استخدمت ستانات الكالسيوم $CaSnO_3$ كمادة أساسية للتحفيز الضوئي يعمل بالأشعة الفوق البنفسجية لتحلل الأصبغة العضوية والنفايات وفي معالجة مياه الصرف الصحي [6] [4] كما حُضرت أنانيب نانوية من ستانات الكالسيوم مغلفةً بالكربون باستخدام الطريقة الحرارية المائية لتحسين أداء بطاريات أيونات الليثيوم [3] .

كما درست ستانات الكالسيوم لتطبيقها كمواد استشعار للعديد من الغازات بما في ذلك CO, CH_3, H_2, Cl, NO. بالإضافة للخصائص التحفيزية الضوئية المميزة ل $CaSnO_3$ جعلها تدخل في إنتاج وقود الهيدروجين النقي من الماء وتحلل الملوثات العضوية.[7]

حيث اصطنعت ستانات الكالسيوم $CaSnO_3$ في البحث [6] بالطريقة الهيدروحرارية لتكون مادة أساسية للتحفيز الضوئي كما كان الهدف من اصطناعها تعزيز قدرتها على تحلل الأصبغة العضوية مثل برتقالي الميتيل بوجود معدن الفضة وبالتالي يساهم في حلول أكثر فعالية لمعالجة مياه الصرف الصحي [6] [4].

كما اصطنعت ستانات الكالسيوم ($CaSnO3$) بتطبيق طريقة الترسيب المشترك البسيطة باستخدام اليوريا كدعامة. ووظفت كمحفز كهربائي للكشف عن الميتول (MT) (كبريتات 4- ميثيل أمينو فينول)المستخدم كعامل تحميض الصور الفوتوغرافية.[3]

استخدمت الطريقة الصلبة لتحضير البيروفسكايت الخزفي $CaSnO_3$ وذلك بهدف توظيفه كموصل كهربائي لخلايا الوقود المؤكسدة واستخدم الطور النقي منه كمكثفات حرارية نظراً لخصائصها العازلة الجيدة.[8]

2- أهمية وهدف البحث:

- يهدف هذا البحث إلى اصطناع قصديرات الكالسيوم $CaSnO_3$ وذلك بإتباع طريقة الـ Sol_Gel كطريقة فعالة والتي تعتبر من أهم الطرائق في تحضير الأكاسيد المختلطة وذلك لأنها تحتاج لدرجات حرارة منخفضة، حيث يتم الحصول أيضا بواسطة هذه الطريقة على جسيمات نانوية متجانسة وعالية النقاوة.
- إيجاد المثبت الأفضل قصديرات الكالسيوم بالإضافة لقرائن ميلر وثابت الشبكة البلورية وحجم الخلية.

- تفسير أثر التركيب وشروط التحضير على الخصائص البنيوية والتركيبية، الطورية، والبصرية لهذه المركبات، تمهيداً لفهم أعمق لإمكانيات تطبيقها في المجالات المتقدمة.
- تكمن أهمية هذا البحث في إمكانية تحضير ستانات الكالسيوم ضمن شروط حرارية أخفض مقارنة بالطرائق التقليدية مما يساهم في تقليل استهلاك الطاقة وتحسين الكفاءة العلمية . كما أن دراسة تأثير المثبتات على استقرار الجسيمات النانوية تسهم في تحسين تجانس المادة المحضرة وهو عامل أساسي في تعزيز خواصها الفيزيائية والكيميائية . وتُعد هذه الدراسة خطوة تمهيدية لفهم أفضل لأمكانيات توظيف ستانات الكالسيوم في تطبيقات مستقبلية مثل المواد الحفزية والحساسات الغازية والمواد السيراميكية المتقدمة .

3-القسم العملي:

3-1- المواد الكيميائية المستخدمة:

تم استخدام مواد ذات نقاوة عالية لتحضير الأكسيد المختلط $CaSnO_3$:

الجدول (1): توصيف المواد الأولية المستخدمة في التحضير :

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	النقاوة	الشركة المصنعة
كلوريد القصدير الرباعي	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	(99 %)	(SIGMA_ALDRICH)
نترات الكالسيوم	$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$	(98%)	(BDH)
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	(98,8%)	(POCH)
حمض الخل	(CH3COOH)	(100%)	(BDH)
حمض السيتريك	$(C_6H_8O_7)$	(100%)	(sigma Aldrich)
نترات الفضة	$AgNO_3$	(99,8%)	(RIEDEL_DEHAEN)
حمض الحماض	$(COOH)_2.2H_2O$	(99%)	(PRS)

3-2-الأجهزة والأدوات المستخدمة في التحضير:

- مجفف للعينات من شركة memmert.
- مرمدة لحرق العينات من شركة Carbolite تصل درجة حرارتها حتى 1200°C.
- سخانة كهربائية تصنيع شركة DLAB تصل درجة حرارتها حتى 550°C.
- قمع بوخنر بلاستيكي مزود بمضخة كهربائية لتخلية الهواء.
- هاون بورسلان لطحن العينات وتنعيمها.
- بوتقات خزفية تتحمل الحرارة العالية حتى 1200°C.
- دوارق تحضير سعة 50 ml –بياشر سعة 100 ml – سيلندرات مدرجة سعة (100-25) ml.

3-3- طريقة التحضير:

حضرت قصديرات الكالسيوم في هذا البحث بطريقة ال Sol-gel على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تحضير هيدروكسيد القصدير $Sn(OH)_4$:

حضر هيدروكسيد القصدير انطلاقاً من ملح كلوريد القصدير الرباعي $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ بتركيز (1M)، ثم تم تحضير هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (4M)، فسار التفاعل وفق المعادلة التالية:

$$SnCl_4 \cdot 5H_2O + 4NaOH \rightarrow Sn(OH)_4 \downarrow + 4\ NaCl + 5\ H_2O$$

فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد القصدير الرباعي، رشح الراسب على قمع بوخنر وتم غسل الراسب بشكل متكرر وعلى فترات زمنية متقطعة حتى التأكد من إزالة شوارد الكلور بالكامل، حيث تم التحقق من ذلك باستخدام محلول نترات الفضة.

المرحلة الثانية: تحضير هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$:

حضير هيدروكسيد الكالسيوم انطلاقاً من ملح نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$بتركيز (1M) ثم حضر هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (2M)نتيجة لإضافة المحلولين إلى بعضهما جرى التفاعل على النحو التالي:

$$Ca(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2 \downarrow + 2NaNO_3$$

فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الكالسيوم رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر. عند مزج الهيدروكسيدين وفق النسبة المولية 1:1 وعند تعريضه لعملية التكليس يتشكل المركب الوسيط الحراري $CaSn(OH)_6$ والذي يتفكك بفعل نزع جزيئات الماء مما يؤدي إلى تكون ستانات الكالسيوم وفق التفاعل:

$$Sn(OH)_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSn(OH)_6 \downarrow \rightarrow CaSnO_3$$

يوضح الشكل ( ) صورة المزيج المحضر سابقاً بعد ترشيحه على قمع بوخنر حيث جفف الراسب الأبيض الناتج على ورقة الترشيح قبل إضافة المثبت .

الشكل (1) $CaSnO_3$ بعد التجفيف بدون إضافة مثبت

الجدول (2) يبين أوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير المركب حسب التراكيز المذكورة

المركب $CaSnO_3$		
عدد المولات	**كتلة الملح**	**صيغة الملح**
1M	17,53 gr	**$SnCl_4 \cdot 5H_2O$**
6M	12 gr	**NaOH**
1M	11,807 gr	**$Ca(NO_3)_2$**

3-4- تحضير المثبتات واختيار المثبت الأفضل:

لوحظ اثناء عملية الإضافة أثناء إضافة هيدروكسيد القصدير إلى هيدروكسيد الكالسيوم حدوث ترسيب واضح للهيدروكسيدات حيث يترسب هيدروكسيد القصدير أولاً كونه ذات كثافة أعلى وأقل ذوبانية. مما وجهنا لإضافة مادة مثبتة تعمل عل تجانس المزيج وزيادة تشتت الجسيمات داخل المحلول وبقائها معلقة لوقت أطول وبالتالي الحفاظ على استقرارية المركب المصطنع.

لذلك قمنا بتحضير ثلاث مثبتات بتراكيز محددة وذلك لدراسة تأثير هذه المثبتات على استقرارية الجمل المصطنعة واختيار المثبت الأنسب منها وكذلك اختبار النسبة المولية الأفضل لهذا المثبت.

والجدول (3) التالي يوضح أسماء وصيغ المثبتات المستخدمة وتراكيزها:

اسم الحمض	حمض الستريك	حمض الخل	حمض الحماض
صيغته	**$C_6H_8O_7$**	**CH_3COOH**	**$(COOH)_2.2H_2O$**
تركيزه	**1M**	**1M**	**1M**

الكتلة المولية	**192,124 gr**	**60,025 gr**	**126,07gr**

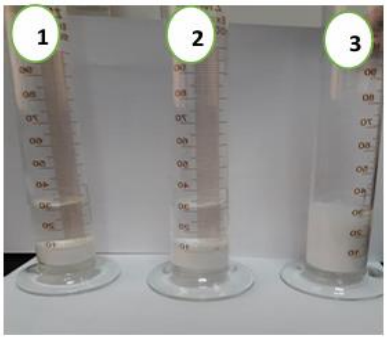
3-5- دراسة تأثير المثبتات المحضرة على الجملة $CaSnO_3$:

- فتم إضافة 100ml ماء مقطر إلى مزيج $CaSn(OH)_6$ والتحريك مدة 3 ساعات مع التسخين عند درجة حرارة معتدلة لضمان تجانس المزيج بشكل جيد.
- ثم صب منه 25 ml في 3 سيلندرات مع إضافة كمية ثابتة من المثبتات كميتها 5ml.
- تمت متابعةاستقرار العينات بصرياً مع الزمنوبعد مرور 72 ساعة وذلك بعد خض السسيلندرات بالتساوي.
- أظهرت أن المثبت الأكثر كفاءة هو حمض الحماض أي السيلندر رقم 3.

يبين الجدول (4) كمية المثبتات المختلفة والماء المقطر المستخدمة مع ستانات الكالسيوم :

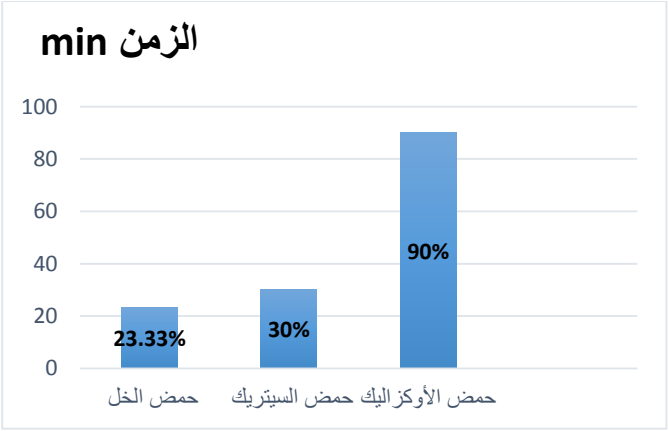
الحمض	حمض السيتريك	حمض الخل	حمض الحماض
كمية الراسب	1,3 gr	1,3 gr	1,3 gr
الماء المقطر	25 ml	25 ml	25 ml
الحمض	5ml	5 ml	5 ml
رقم السيلندر	1	2	3

يبين الشكل (2) تأثير المثبتات المحضرة مع الجملة $CaSnO_3$ بعد مراقبتها ثلاثة أيام :



الشكل (2) الجملة المحضرة $CaSnO_3$ مع المثبتات المحضرة

يوضح المخطط البياني(1) العلاقة بين زمن استقرار الجملة ونوع المثبت المضاف:

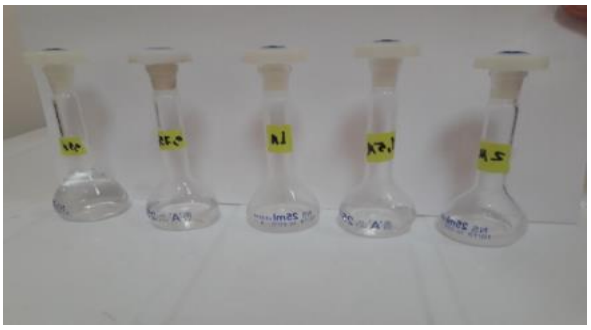


المخطط البياني (1) العلاقة بين زمن استقرار المركب ونوع المثبت المضاف

نلاحظ من المخطط البياني أن حمض الأوكزاليك أفضل مثبت للجملة المحضرة بالمقارنة مع حمض السيتريك وحمض الخل.

3-6-اختيار النسبة المولية بين الجملة $CaSnO_3$ والمثبت:

- حضرت سلسلة عيارية من حمض الأوكزاليك كما يوضح الشكل (3) واختبرت التراكيز مع كمية ثابتة من الجملة المحضرة بتركيز 1M.



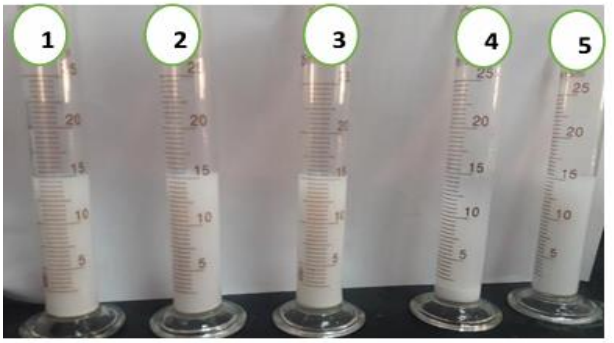
الشكل (3) السلسلة العيارية المحضرة من حمض الحماض

- تركت السيلندرات لمدة 72 ساعة بعد رجها بالتساوي وتعريضها للحرارة اللطيفة.
- وجدنا أن المحلول في السيلندر رقم 3 ذات التركيز 1Mهو الأكثر تجانساً واستقراراًكما هو موضح في الشكل (3) .
- وبالتالي النسبة المولية الأفضل بين الجملة والمثبت هي 1:1أي السيلندر رقم 3 .

حيث يوضح الجدول (5) التراكيز المختلفة من حمض الحماض والماء المقطر المستخدمة مع الجملة :

رقم السيلندر	1	2	3	4	5
كمية المزيج	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
كمية الحمض	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
تركيز الحمض	0,5 M	0,75 M	1 M	1,5 M	2 M

يبين الشكل (4) تأثير التراكيز المختلفة من حمض الحماض مع الجملة $CaSnO_3$ بعد مراقبتها ثلاثة أيام :

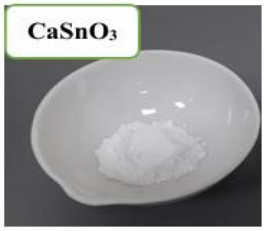


الشكل (4) الجملة المحضرة $CaSnO_3$ بوجود المثبت حمض الحماض.

3-7- التجفيف والحرق:

- جهزت عينة جديدة من الجملة $CaSnO_3$ حيث وضع الراسب مع الحمض في بيشر جاف وأضيف 20 ml ماء مقطر وحرك بواسطة محرك مغناطيسي بشكل سريع ومستمر مع القليل من الحرارة مدة ساعتين تقريباً.
- في اليوم التالي رشح المحلول على قمع بوخنر ووضع الراسب في المجفف عند الدرجة 90 °C مدة أربع ساعات تقريباً للحصول على راسب جاف خال من الماء ثم تم طحنه على شكل مسحوق ناعم وتقسيمه لعدة عينات، ستة منها حرقت عند درجات حرارة مختلفة

(700_900_1100) °C مدة ساعتين لكل عينة وتمت عملية الحرق باستخدام بوتقات من الخزف كما يبين الشكل:



الشكل (5) $CaSnO_3$ في البوتقات قبل الحرق

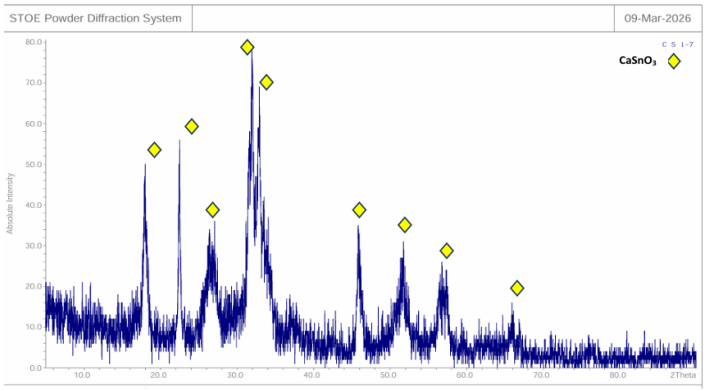
4-الدراسة والنتائج :

4-1-دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CaSnO_3$:

أجري تحليل ستانات الكالسيوم عند درجات حرارة مختلفة باستخدام حيود الأشعة السينية جهاز حيود مسحوق الأشعة السينية من شركة(Philips-PW-1840) بواسطة آنود من النحاس بطول موجة قدره Cu Kα=1.54060 A°

يوضح الشكل(6) مخطط حيود الأشعة السينية ل $CaSnO_3$ المحضر بنسبة مولية 1:1، والذي تم تحضيره بطريقة ال sol- gel وتم تلدينه عند الدرجة 700 °C لمدة ساعتين.

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) من خلال قيمة زوايا الحيود باستخدام علاقة براغ $\mathbf{n\lambda = 2d \sin\theta}$ ثم تم حساب قرائن ميلر (hkl) وتبين من االشكل (6) وبمطابقة شدات وزوايا قمم الانعراج مع البطاقات المرجعية العائدة لستانات الكالسيوم JCPDS القياسي رقم [96-901-4467] أن الجملة المحضرة اكتمل تشكلها عند الدرجة 700 °C لمدة ساعتين.



الشكل (6) مخطط XRD لستانات الكالسيوم المرمدة عند الدرجة 700 ˚C.

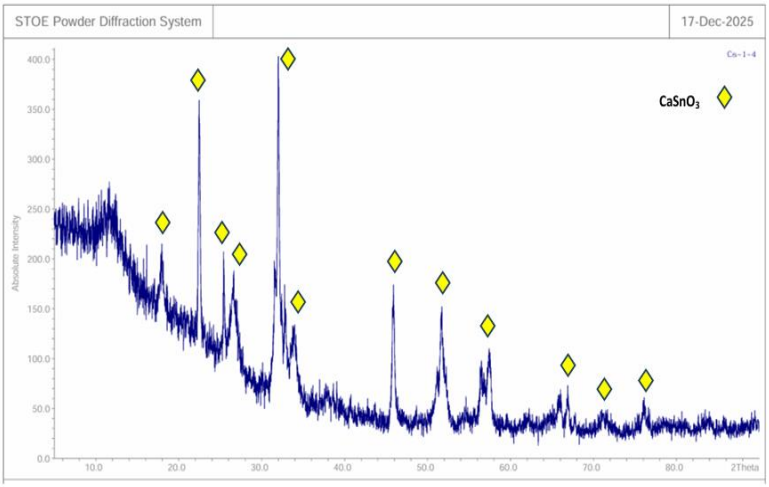
أظهر الجدول التالي (6) أن درجة الحرارة المثلى لاصطناع الجملة 700˚C حيث تم إسناد جميع القمم إلى طور البيروفسكايت فظهرت تسع قمم انعراج حادة ذات شدة مرتفعة وبعدالمطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية تبين أن جميع القمم المتشكلة عائدة لستانات الكالسيوم.

ومن خلال الحسابات نلاحظ أن المركب يتوافق مع نمط التناظر المعيني القائم، وأن جميع قيم مؤشرات مولر (hkl) لجميع القمم تتوافق مع هذا النمط من التبلور.وبالمقارنة مع طرق الاصطناع الأخرى فقد تم تحضير ستانات الكالسيوم وفق المرجع [8] وذلك بإتباع الطريقة الصلبة وبترميد العينة عند الدرجة 1200 ˚C ولمدة 3 ساعات مما يظهر فارق كبير مقارنةً في بحثنا فقد تم الاصطناع وفق طريقة ال Sol-Gel عند الدرجة 700 ˚C .

والنتائج التي تم الحصول عليها لخصت في الجدول جدول (6) الحسابات البنيوية لمركب $CaSnO_3$ والمرمد عند الدرجة 700 ˚C.

No.	2theta [°] مرجع	2thet[°] التجريبي	d [Å]	I/I_0 (%)	hkl	Matched	Peak
1	17,374	17.374	4.9356	149	003	[34-939]	$CaSnO_3$
2	22.560	22.556	3,9588	454.8	110	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
3	26.507	26.461	3.3600	12	110	[1-989]	$CaSnO_3$
4	31.650	31.655	2.8243	251.3	020	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
5	32.160	32.157	2.7813	100	112	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
6	46.050	45.901	1.9694	29	221	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
7	51.891	51.894	1.7605	14	222	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
8	57,850	57.846	1.5927	27	312	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
9	67.270	67.271	1.3907	16	224	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
a =5.5469 A° b=5.6500 A° c=7.8206 A°							

من المخطط نلاحظ أن القمم بقيت ظاهرة بشكل حاد وبشدات عالية وتابعة إلى ستانات الكالسيوم. بعد ذلك رمدت عينات أخرى عند درجات حرارة أعلى من درجة التشكل لمعرفة مدى استقرارالمركب تبعاً للطريقة اتي اصطنع بها. فرمدت عينة أخرى عند الدرجة ˚C 900. يبين الشكل (7) مخطط انعراج الأشعة السينية لستانات الكالسيوم المرمدة عند الدرجة ˚C 900 لمدة ساعتين .



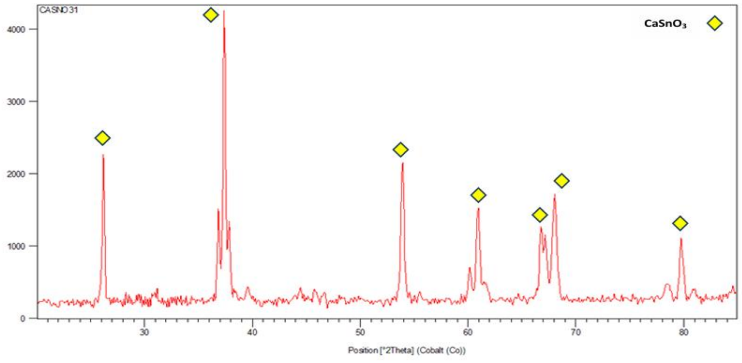
الشكل (7) مخطط XRD لستانات الكالسيوم المرمدة عند الدرجة C ˚900.

يبين الجدول (7) قيم كل من Θ2 I/I_0 hkl d للمركب $CaSnO_3$ المرمد عند الدرجة C˚900.

No.	2theta [°] مرجع	2thet[°] التجريبي	d [Å]	I/I_0 (%)	hkl	Matched	Peak
1	17.374	17.458	4.9356	15	003	[34-939]	$CaSnO_3$
2	22.560	22.556	3.9388	46	110	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
3	25.270	25.274	3.5210	16	111	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
4	26.507	26.589	3.3600	12	110	[1-998]	$CaSnO_3$

5	32.162	32.157	2.7813	100	112	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
6	34.062	34.077	2.6300	12	102	[1-998]	$CaSnO_3$
7	46.050	46.050	1.9694	29	220	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
8	52.471	52.475	1.7424	48	310	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
9	57.850	57.846	1.5927	27	312	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
10	67.27	67.271	1.3907	16	224	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
11	71.040	71.040	1.3258	2.4	215	[96-901-4467]	$CaSnO_3$
12	76.329	76.336	1.2465	9	161	[31-312]	$CaSnO_3$

إن الشكل الآتي (8) يظهر مخطط انعراج الأشعة السينية للمسحوق المحضر بواسطة أنود من الكوبالت بطول موجة قدره λ= 1.7889 A° Co K.



الشكل (8) مخطط XRD لستانات الكالسيوم المرمدة عند الدرجة C° 1100.

والجدول (8) يوضح نتائج التحليل الطوري بواسطة الأشعة السينية للمركب المصطنع والمرمد عند الدرجة C° 1100:

No.	2theta [°] مرجع	2thet[°] التجريبي	d [Å]	I/I_0 (%)	hkl	Matched	Peak
1	26.224	26.200	3.333	60	020	[31-0312]	CaSnO3
2	37.413	37.510	2.392	100	121	[31-0312]	CaSnO3
3	53.67	53.990	1.743	30	040	[31-0312]	CaSnO3
4	60.136	60.110	1.509	7	301	[31-0312]	CaSnO3
5	61.541	61.500	1.402	4	103	[31-0312]	CaSnO3
6	66.750	66.710	1.367	30	214	[34-0939]	CaSnO3
7	68.058	68.000	1.140	25	123	[31-0312]	CaSnO3
8	79.757	79.800	1.137	2	242	[31-0312]	CaSnO3

نلاحظ من الجدول ظهور ثمان قمم عائدة للمركب المحضر وبشدات مختلفة مع توافق القمة الأعلى شدة 100 مع قمة البيروفسكايت المدروس أي أنه لايزال متبلور بشكل جيد حتى عند درجات الحرارة العالية.

حيث تم حساب حجم الخلية البلورية الأساسية V (Å)^3 التابع للنمط المعيني القائم من خلال قيم معاملات الشبكة البلورية a,b,c التي تم حسابها من قيم الجدول (6) وبعد تطبيق العلاقة التالية:

$$V= a\times b\times c$$

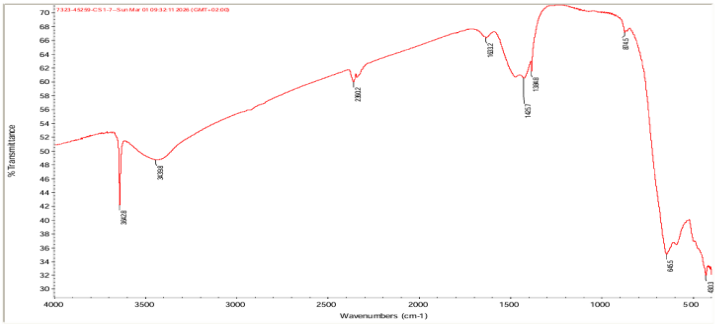
$$V=5.5469\times5.6500\times7.8206$$

$$V=245.0974\ (Å)^3$$

4-2- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء Ft-IR :

تم سحب أطيف FT-IR للعينات المدروسة باستخدام جهاز IR-Spectrometer من شركة Jscco الموجود في هيئة الطاقة الذرية في دمشق وذلك بهدف تحديد التركيب ومعرفة الروابط الكيميائية من خلال تحديد قيم عصابات الامتصاص ونمط الاهتزاز الحاصل.

يبين الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة ال-Sol Gel والمرمدة عند الدرجة 700 ˚C.

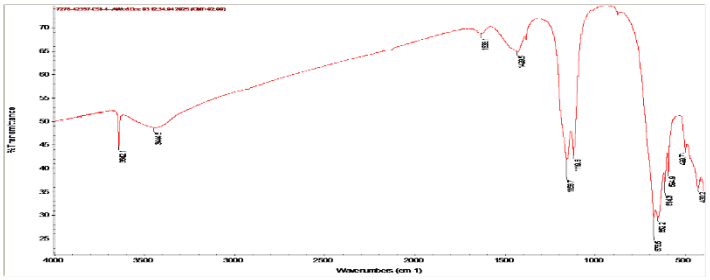


الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة الSol-Gel والمرمدة عند الدرجة 700 ˚C.

الجدول(9) عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لمركب ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة الSol-Gel والمرمدة عند الدرجات ˚C (700-900-1100) .

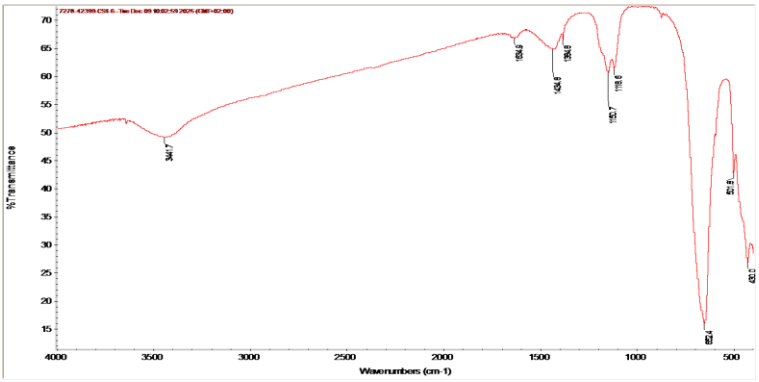
نمط الاهتزاز	العدد الموجي Cm^{-1} عند الدرجة 700 ˚C	العدد الموجي Cm^{-1} عند الدرجة 900 ˚C	العدد الموجي Cm^{-1} عند الدرجة 1100 ˚C
اهتزاز امتطاط للرابطة **O-H**	3439.8	3444.1	3441.7
اهتزاز انحناء جزيئات الماء داخل الشبكة البلورية	1633.2	1633.3	1634.9
اهتزاز امتطاط **Sn-O**	645	652.5	650.4
اهتزاز امتطاط **Ca-O**	430	430.0	430.0

الشكل التالي (10) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة الSol–Gel والمرمدة عند الدرجة ˚C 900.



الشكل التالي (10) يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة الSol-Gel والمرمدة عند الدرجة ˚C 900.

الشكل (11) عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لمركب ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة الSol-Gel والمرمدة عند الدرجة C ˚1100.



الشكل (11) عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لمركب ستانات الكالسيوم المحضرة بطريقة ال-Sol Gel والمرمدة عند الدرجة C ˚1100.

5-الاستنتاجات والخلاصة:

1- في هذا البحث تم تحضير ستانات الكالسيوم باستخدام طريقة ال Sol-Gel
2- المثبت الأفضل لاصطناع ستانات الكالسيوم $CaSnO_3$ هو حمض الحماض بتركيز 1M بسبب قدرته على تحسين استقرلر النظام في أثناء اختباره مقارنة مع المثبتات الأخرى.
3- الدرجة المثلى لتحضير ستانات الكالسيوم $CaSnO_3$ بطريقة الـ Sol-Gel هي الدرجة C ˚700 والتي تعتبر أخفض درجة اصطنع عنده المركب بنفس الطريقة.
4- بعد تفسير مخططات انعراج الأشعة السينية يتبلور المركب المصطنع وفق النمط المعيني القائم Orthorombic ومجموعة تناظر Pbnm(62)

5- بنية ستانات الكالسيوم ثابتة حتى الدرجة 1100 $^{\circ}C$ ممايعزز ثباتيتها في التطبيقات المختلفة عند تحضيرها في ظل الشروط المستخدمة.

6-التوصيات:

1-تحضير ستانات الكالسيوم بطرائق جديدة ومقارنتها بطريقة الـ Sol-Gel.

2-تحضير المزيد من المثبتات المختلفة ودراسة مدى فعاليتها على ستانات الكالسيوم.

3- إجراء دراسات جديدة لتطعيم $CaSnO_3$ النانوي بعناصر قليلة التواجد مثل Eu^{3+} لاختباره في عملية تحلل الملوثات تحت أشعة uv-vis .

4-مقارنة البنية الفراغية ل$CaSnO_3$ مع ستانات المعادن الأخرى مثل ل$BaSnO_3$ لتحديد افضل تركيب للحساسات الغازية.

7-المراجع:

7-Referces:

[1] Mohammadi, S. V., Ghodsi, F. E., & Mazloom, J. (2024). Sol-gel combustion synthesis of porous Mg2SnO4@ SnO2 nanocomposites: A study on the structural parameters, optical properties, and electrochemical activity. *Ceramics International*, *50*(4), 6425-6440.

[2] Venkatesh, G., Prabhu, S., Geerthana, M., Baskaran, P., Ramesh, R., & Prabu, K. M. (2020). Facile synthesis of rGO/CaSnO3 nanocomposite as an efficient photocatalyst for the degradation of organic dye. *Optik*, *212*, 164716.

[3] Muthukutty, B., Krishnapandi, A., Chen, S. M., Abinaya, M., & Elangovan, A. (2020). Innovation of novel stone-like perovskite

structured calcium stannate (CaSnO3): synthesis, characterization, and application headed for sensing photographic developing agent metol. ***ACS Sustainable Chemistry & Engineering*****,** ***8*****(11), 4419-4430**

[4] Lucena, G. L., Lima, L. D., Honório, L. M. C., Oliveira, A. D., Tranquilim, R. L., Longo, E., ... & Santos, I. D. (2017). CaSnO 3 obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. Cerâmica, 63(368), 536-541.

[5] Maul, J., Santos, I. M. G., Sambrano, J. R., & Erba, A. (2016). Thermal properties of the orthorhombic CaSnO3 perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. Theoretical Chemistry Accounts, 135(2), 36.

[6] Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2024). Synthesis and investigation of photocatalytic properties of CaSnO3/Ag composite. ***Journal of Particle Science and Technology*****,** ***10*****(2), 109-115.**

[7] Moshtaghi, S., Salavati-Niasari, M., & Ghanbari, D. (2015). Characterization of CaSn (OH) 6 and CaSnO3 nanostructures synthesized by a new precursor. ***Journal of Nanostructures*****,** ***5*****(2), 169-174.**

[8] Htut, Z. B., Khaing, P. P., Moe, W. K., Kyaw, W., & New, S. S. (2019). CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE-TYPE XSnO3 (WHERE X= Ca, Sr AND Ba) CERAMICS. J. Myanmar Acad. Arts Sci., 17(2B).