

تحضير ودراسة السلوك الحراري للزجاج (AgPO₃) و (AgI-AgPO₃)

أميرة الخلف¹، صالح الرحيل²، محمود عامر³

ملخص البحث

في هذا العمل حُضِرَ الزجاج ذو التركيب (AgPO₃) و (AgI-AgPO₃) بطريقة صهر-تبريد (melt-quenching method) وحُدِدت بنية المركب المحضّر باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) ودرِس السلوك الحراري وحُدِدت درجة حرارة التحول الزجاجي للعينات المحضّرة باستخدام جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC)، وتبيّن أنّ درجة حرارة التزجج للمركب (AgPO₃) ($T_g=209.03^\circ\text{C}$) أما درجة حرارة التزجج للمركب (AgI-AgPO₃) بلغت ($T_g=143.46^\circ\text{C}$).

الكلمات المفتاحية: زجاج (AgPO₃)، زجاج (AgI-AgPO₃) -درجة حرارة التزجج -DSC.

¹ طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
² أستاذ دكتور في الكيمياء الكهربائية قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
³ أستاذ مساعد في الكيمياء الفيزيائية قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

**Preparation and studying the thermal behavior of
(AgPO₃) and (AgI-AgPO₃) glass**

Amera Alkhalaf¹, Saleh AlRaheel², Mahmoud Amer³

Abstract

In this work, the glass (AgPO₃) and (AgI-AgPO₃) have been prepared by (melt-quenching method), the structure of this compound have been confirmed X-ray diffraction device.

The thermal behavior (DSC) have been also studied and the glass transition temperature of the samples was determined. By using differential thermal scanning device, it was found that the glass transition temperature of (AgPO₃) (T_g=209.03°C) and for (AgI-AgPO₃) is (T_g=143.46°C).

Key words: glass (AgPO₃), glass (AgI-AgPO₃) – glass transition temperature – DSC.

1) master student, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

2) professor of electrochemistry, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

3) assistant professor of physical chemistry, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

1-مقدمة

تعدّ الكهرليّات الصلبة غير المتجانسة (الزجاج) صنف جديد من المواد عالية الناقلية والتي جذبت اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب تطبيقاتها التكنولوجية الواسعة [1]. تتميز الكهرليّات الصلبة (ويطلق عليها أيضاً المواد الصلبة فائقة الأيونية) بناقلية أيونية عالية، ويمكن أحياناً مقارنتها بالكهرليّات السائلة المركّزة من حيث النقل السريع للأيونات في الشبكة، أما ناقليتها الإلكترونية فإنّها تكون صغيرة بالنظر إلى عدد نقل الإلكترون (t_e) أقل من (10^{-4}) [2].

مهّدت المواد الصلبة فائقة الأيونية الطريق لتطوير الكيمياء الكهرائية للحالة الصلبة وعززت أيضاً التقدم في التقنيات ذات الصلة مثل الخلايا الغلفانية (البطاريات) وخلايا الوقود والمكثفات والأجهزة الكهرائية وأجهزة الاستشعار، وهي محط الاهتمام الأساسي لفهم آلية النقل الأيوني في المواد غير المتبلورة. ومن بين هذه المواد تلك التي تحتوي على أيونات (I^- و Ag^+) و تعد من المواد عالية الناقلية الكهرائية [3].

عادةً ما تكون ناقلية المواد الصلبة فائقة الأيونية مثل ($RbAg_4I_5$) (0.27 S/cm) أعلى بكثير من المواد المعروفة ($NaCl, KCl$) (10^{-16} S/cm) [4].

تظهر العديد من المواد الصلبة الأيونية بناقلية كهرائية عالية عند درجة حرارة معينة وغالباً ما ترتبط مع التغيير الهيكلي المميز (AgI) بالإضافة إلى ذلك فإنّ الهياكل التي تسمح بالنقل الأيوني السريع تكون مميزة بالاضطراب البلوري أو اتجاه النقل الأيوني [5]. تحدث الناقلية الأيونية مجهرياً بسبب وجود عيوب أو اضطراب ويمكن تصنيف المواد الصلبة فائقة الأيونية بناءً على أنواع العيوب أو الاضطراب على النحو التالي [6]:

- عيب النقطة: وهنا يكون تركيز عيوب النقطة في حدود (10^{20} cm^{-3}).
- نوع الشبكة شبه المنصهرة: تتميز أنّ عدد الأيونات من نوع معين أقل من عدد المواقع المتاحة لها، وتكون عدد حاملات الشحنة الأيونية المتقلة من مرتبة (10^{22} cm^{-3}) و

يتم غالباً تمييز هذه المواد ببنية ذات قنوات أو مناطق غير متبلورة شبيهة بالسائل كما في المواد البوليميرية.

على الرغم من حقيقة أنّ الكاتيونات والأنيونات يمكن أن تتحرك في الشبكة الصلبة، إلا أنّ حركة الكاتيونات مفضّلة بشكل عام نظراً لصغر حجمها الأيوني ومنها (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺) [1,7,8]. يتميز الكهرليت الصلب بخصائص فائقة فيما يتعلق بالاستقرار الحراري، إلا أنّه لا يمكن الاستغناء عن المحاليل السائلة بالرغم من العيوب الكثيرة مثل السميّة، القابلية للاشتعال وعدم الاستقرار. ومع ذلك حتى الآن ثبت أنّه لا يمكن الاستغناء عنها إلى حد كبير [8,9]. لهذه الأسباب فإنّ الباحثين من كل التخصصات الأولى مثل كيمياء الحالة الصلبة والفيزياء يبحثون عن المواد الصلبة المناسبة التي تعمل كمواد كهرليتيّة قويّة وقطب كهربائي مناسب.

يعتمد النقل الأيوني بشكل عام على تركيز وتوزيع العيوب (عيوب النقطة فرينكل وشوتكي) ومع ذلك فإنّ هناك بعض المواد ذات الهياكل الخاصة يمكن أن تحقق ناقلية عالية بدون تركيز عالٍ من العيوب، تتكون هذه الهياكل عادة من شبكتين، تكون الشبكة الأولى عبارة عن إطار بلوري مؤلفة من أيونات غير متحركة والثانية شبكة فرعية من الأيونات المتحركة [10].

بدأ تاريخ اكتشاف المواد الناقلة الأيونية في ثلاثينيات القرن التاسع عشر (1830s) عندما أبلغ Faraday عن نقل أيونات الفضة عبر (Ag₂S) و (PbF₂) [12,13]، أما في الستينات (1960s) يعد نقطة التحوّل للمواد الصلبة عالية التوصيل ونقطة البداية لمصطلح (أيونات الحالة الصلبة) وبعد ثلاثة اكتشافات ناجحة لتخزين الطاقة Ag₃SI، (alumina, RbAg₄I₅) في الستينات و أوائل التسعينات زادت تطبيقات كهرليتيّات الحالة الصلبة بعد اكتشاف النقل الأيوني في عام 1973 في بوليمير صلب يعتمد على بولي أوكسيد الإيثيلين (PEO) [13]، اكتُشف عام 1972 أول جهاز تنظيم ضربات

القلب مزود ببطارية من (I₂/Li) وتمّ زرعها في جسم الإنسان وعملت هذه البطارية على الرغم من أنّ الكهرليت (LiI) كان صلباً وذو ناقلية (10⁻⁷ S.cm⁻¹) وكان هذا الحدث مفتاحاً لتطوير أدوات طبية صغيرة وموثوقة قابلة للزرع ويتم الاستفادة منها حتى الوقت الحالي من خلال تصميمات مختلفة لـ(I₂/Li) [14].

2- أهمية البحث:

تبدى كهرليات الحالة الصلبة أهمية كبيرة واهتماماً متزايداً لإمكانية استبدالها للبطاريات الكيميائية المتاحة الموجودة في الأسواق والتي تحتاج إلى تطوير الطاقة المقدمة وإطالة فترة حياتها وتخفيف تكلفتها، من هنا كانت الغاية هي الحصول على كهرليت صلب للتغلب على مشاكل الكهرليت السائل (مثل عدم كفاءة الركائز للطاقة الكهركيميائية والحرارية) واستخدام خليط من المواد المنشطة وإمكانية استخدامها كمحلول كهرليت صلب.

3- هدف البحث:

- يهدف هذا البحث إلى تحضير محلول كهرليتي صلب وذلك عن طريق تحضير الشبكة الأساسية (AgPO₃) وتدعيمها ب (AgI).
- التأكد من أنّ طبيعة المواد المحضرة غير متبلورة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية.
- دراسة السلوك الحراري للمواد المحضرة وتحديد درجة حرارة التزجج بواسطة جهاز المسح الحراري التفاضلي.

4- القسم العملي:

4-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) (XRD) (PW-) من شركة (Philips) (1840) المجهز بعنصر الكوبالت كمصدر للأشعة السينية (Co K α) بطول موجي (1.54 $^{\circ}$ A) الموجود في قسم الفيزياء كلية العلوم جامعة البعث.
- جهاز المسح الحراري (DSC) Differential Scanning Calorimetry من النوع SHIMADZU DSC-60 الموجود في مخبر الهندسة البيئية في كلية الهندسة المدنية جامعة البعث.
- مرمدة كهربائية بدرجات حرارة تتراوح (0-1200 $^{\circ}$ C) من إنتاج شركة (Carbolite).
- مجفف بدرجات حرارة مختلفة (0-250 $^{\circ}$ C) من شركة (Memment) الألمانية.
- ميزان إلكتروني بدقة (0.0001 gr) من (RADWAG 2008-AS220).
- بوتقات خزفية حرارية وهاون لطحن العينات.

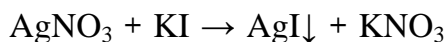
4-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- نترات الفضة AgNO₃ (99.9%)، يوديد البوتاسيوم KI (99%)، فوسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين NH₄H₂PO₄ (99%).

4-3- القسم التجريبي:

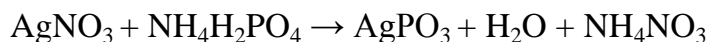
أولاً: تحضير AgI

يتم تحضير ملح يوديد الفضة من محلول نترات الفضة بتركيز (0.1M) ويضاف له محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز (0.1M) ويتشكل الراسب (AgI) ذو اللون الأصفر الفاتح وفق التفاعل الآتي:



ثانياً: تحضير AgPO₃

في الخطوة الأولى من هذه العملية يتم خلط مسحوق نترات الفضة وفوسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين معاً في بوتقة بنسبة وزنية (1:1) ثم يتم تسخين هذا الخليط إلى درجة حرارة عالية تصل إلى 700°C لمدة (2h) يساعد ذلك في التخلص من H₂O و NH₄NO₃ ويبقى AgPO₃ وفق التفاعل الآتي:



ثم يتم في الخطوة اللاحقة اخراج الخليط من الفرن الكهربائي ويُصب على صفيحة ستانلس لإخمادها، وينتج AgPO₃ ذو اللون الأصفر الفاتح.

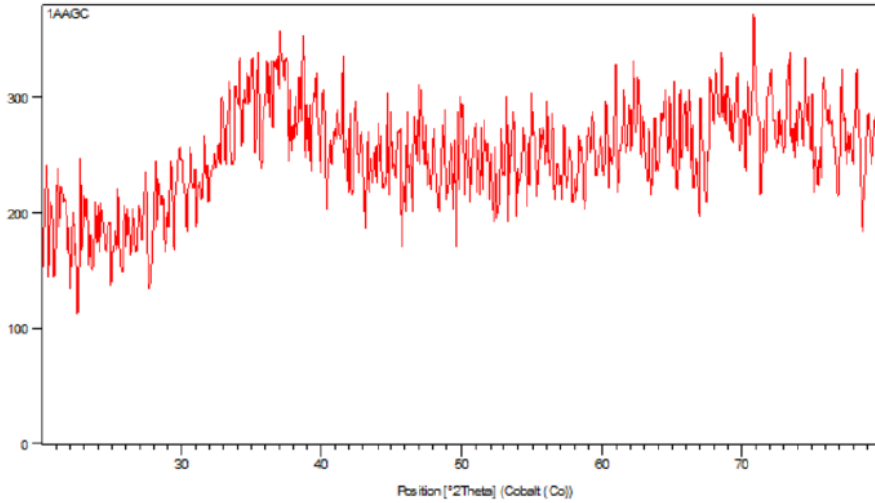
ثالثاً: تحضير (AgI-AgPO₃)

يتم سحق AgPO₃ ثم يخلط مسحوق (3.73 gr) AgPO₃ مع يوديد الفضة (2.01 gr) ويصهر الخليط مرة ثانية في الفرن الكهربائي إلى درجة حرارة 700°C لمدة (6h).

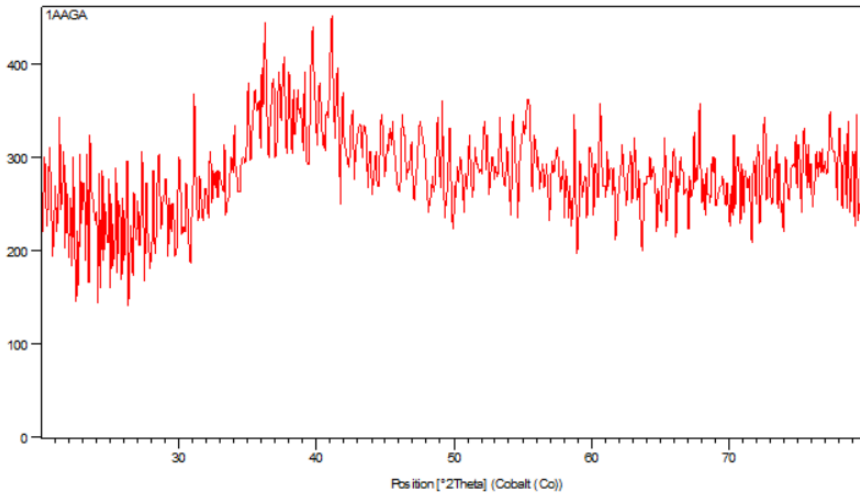
5- النتائج والمناقشة:

5-1- جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD):

تمّ دراسة انعراج الأشعة السينية للعينات المحضّرة وبيّنت النتائج بأنّها لا تمتلك بنية بلّورية محددة.



الشكل (1): انعراج الأشعة السينية للمركب (AgPO_3)

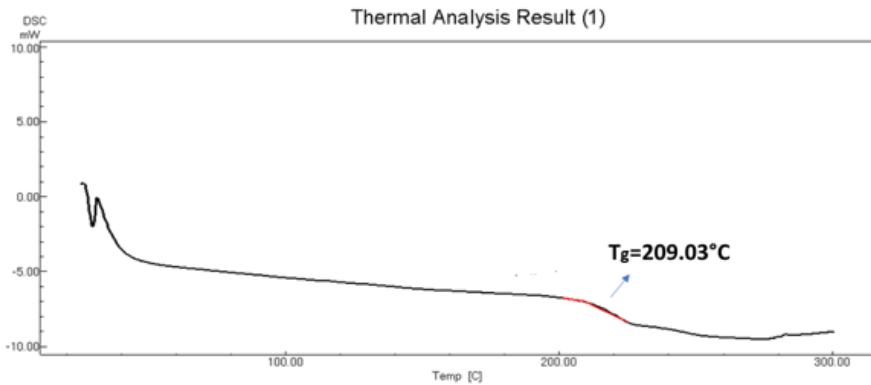


الشكل (2): انعراج الأشعة السينية للمركب (AgI-AgPO_3)

يُلاحظ من الأشكال السابقة الحالة الزجاجية للعينات المدروسة بواسطة X-Ray حيث لم تُظهر الأشكال قمم مميزة وحادة وإنما تُظهر فقط ذروة واسعة تشير إلى مادة غير متبلورة أو بما يُسمى (خاصية الحالة الزجاجية)، والذي بدوره يؤكد الإعداد الناجح لعينات الزجاج التي لا تحتوي على تبلور.

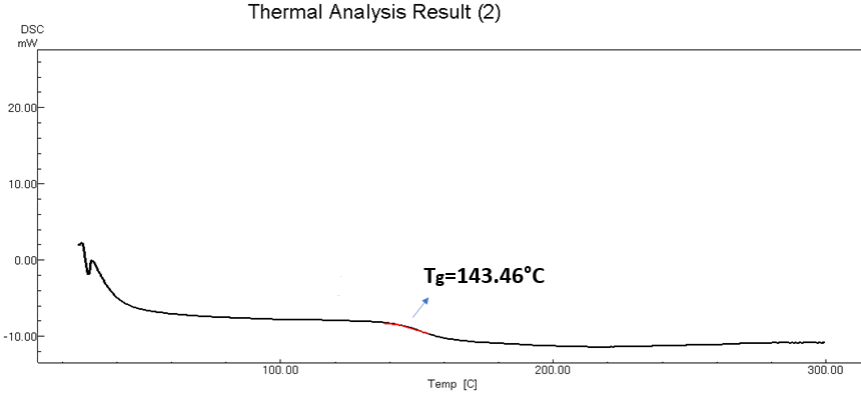
5-2- جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC):

تمّ دراسة السلوك الحراري للعينات المحضّرة بواسطة جهاز DSC حيث تمّ القياس من الدرجة (27°C) حتى الدرجة (300°C) وهو يسمح بتحديد درجة حرارة التزجج T_g



الشكل (3): السلوك الحراري للمركب (AgPO₃)

تحضير ودراسة السلوك الحراري للزجاج (AgI-AgPO₃) و (AgPO₃)



الشكل (4): السلوك الحراري للمركب (AgI-AgPO₃)

يُلاحظ من الخطوط البيانية السابقة وجود انخفاض بالمنحني نحو الأسفل (T_g) وهو يعبر عن وجود امتصاص للحرارة ونقطة تليين المادة غير المتبلورة و يُلاحظ بأنها مرتفعة للشبكة الأساسية الزجاجية (AgPO₃) والتي تبلغ $T_g=209.03^\circ\text{C}$ مقارنةً بدرجة حرارة التحول الزجاجي للمركب (AgI-AgPO₃) التي انخفضت إلى $T_g=143.46^\circ\text{C}$.

يعزى ذلك إلى إضافة AgI للشبكة الأساسية الزجاجية (AgPO₃)، تؤدي إضافة AgI إلى توسيع الشبكة الأساسية لأنّ الأوكسجين الطرفي يشكل روابط أيونية مع معدن الفضة القادم من AgI ويُضعف أيونات اليود روابط (O-Ag-O) في سلاسل الفوسفات، يؤدي ذلك إلى تخفيض استقرار الشبكة الزجاجية، وبالتالي تكون أيونات اليود بمثابة أداة لتخريب وإنهاء الشبكة الزجاجية، وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل انضغاط الشبكة الزجاجية و تزيد المسافة بين سلاسل الفوسفات مما يزيد من قنوات التوصيل لأيونات الفضة، وهو ما يساهم التحسين الحركي لأيونات (Ag^+) الناقلية الأيونية.

6- الخلاصة:

1. حُضِّرَت الشبكة الأساسية الزجاجية ($AgPO_3$) بطريقة صهر - تبريد.
2. دُعِّمَت الشبكة الأساسية بـ (AgI) وتشكيل ($AgI-AgPO_3$).
3. لا تمتلك العينات المحضّرة بنية بلورية محددة.
4. دُرِسَ السلوك الحراري وحُدِّدَت درجة التحول الزجاجي للعينات المحضّرة.

7- التوصيات:

- يوصى بتحضير الزجاج ($AgI-AgPO_3$) بطرائق أخرى.
- يوصى باستبدال (AgI) بمواد مدعمة أخرى مثل (Ag_2O).

8- المراجع:

- [1] Agrawal RC, Gupta RK. Transport property and battery discharge characteristic studies on $1-x (0.75 \text{ AgI} : 0.25 \text{ AgCl}) : x\text{Al}_2\text{O}_3$ composite electrolyte system. Journal of materials science. 1995 Jul;30(14):3612–3618.
- [2] Van Gool W. Structural aspects of anomalously fast ionic conductivity in solids. Journal of Solid State Chemistry. 1973 May 1;7(1):55–58.
- [3] Suthanthiraraj SA, Sarojini S. Ionic transport and surface morphological studies on $\text{SbI}_3\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ mixed system for solid state battery applications. Chem. Sci. Trans. 2012;1(1):13–22.
- [4] Akin M, Wang Y, Qiao X, Yan Z, Zhou X. Effect of relative humidity on the reaction kinetics in rubidium silver iodide based all–solid–state battery. Electrochimica Acta. 2020 Sep 20;355:136779.
- [5] Tomaev VV, Tver'yanovich YS, Bal'makov MD. Mechanical modification of $\beta\text{-AgI}$ nanocrystals. Crystallography Reports. 2012 Dec;57(7):948–954.

- [6] Rice MJ, Roth WL. Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model. *Journal of solid state chemistry*. 1972 Mar 1;4(2):294–310.
- [7] Galy J, Dolle M, Hungria T, Rozier P, Monchoux JP. A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes. *Solid State Sciences*. 2008 Aug 1;10(8):976–981.
- [8] Owens BB, Reale P, Scrosati B. Silver solid–state batteries: A 33 years storage realities. *Electrochemistry communications*. 2007 Apr 1;9(4):694–696.
- [9] Delaizir G, Manafi N, Jouan G, Rozier P, Dollé M. All–solid–state silver batteries assembled by Spark Plasma Sintering. *Solid State Ionics*. 2012 Jan 18;207:57–63.
- [10] Park M, Zhang X, Chung M, Less GB, Sastry AM. A review of conduction phenomena in Li–ion batteries. *Journal of power sources*. 2010 Dec 15;195(24):7904–7929.
- [11] Boris AV, Bredikhin SI. Interface charge transport and the electronic conductivity of RbAg₄I₅ solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1990 Aug 1;40:269–271.

[12] Funke K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension. Science and Technology of Advanced Materials. 2013 Aug 13.

[13] Takahashi T. Early history of solid state ionics. MRS Online Proceedings Library (OPL). 1988;135.

[14] Owens BB. Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century. Journal of power sources. 2000 Sep 1;90(1):2-8.