

نماء بلورة من أملاح كبريتات السيزيوم الهيدروجينية $CsHSO_4$

طارق عبد الرضا الظاهر

خالد هلال حربي

علاء عزيز عباس الزبيدي

قسم الفيزياء/كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم/جامعة بغداد

أستلم البحث في ١٦ كانون الاول ٢٠١٤، قبل البحث في ٢٣ شباط ٢٠١٥

الخلاصة

تم نماء بلورة من المركب $CsHSO_4$ من خلال عملية التبخير البطيء للمحلول المائي وبعياريه $N=1$. واطهرت الدراسة اهمية عملية اعادة النماء لبلورات $CsHSO_4$ من خلال تحسن المواصفات العامة للبلورة (الشفافية و الحجم و الشكل و العدد والنوعية) . اعتمدت تقنية حيود الاشعة السينية للتأكد من التركيب البلوري للبلورات المنمأة عن طريق ايجاد ثوابت خلية الوحدة للشبيكة البلورية. الانماط الاهتزازية للبلورات المنمأة تمت دراستها باعتماد تقنية FTIR. وأخيرا تمت دراسة التركيب المجهرى للبلورات باعتماد تقنية المجهر البصري ذي الضوء المستقطب المزود بمنصة تسخين عند درجات حرارية مختلفة ، ولوحظت التغيرات التي تحدث على هذه البلورات من خلال تغير مواضع الذرات وتغير الوانها لا سيما عند درجات الحرارة القريبة من درجات انتقالاتها الطورية.

الكلمات المفتاحية: $CsHSO_4$ ، الخلايا الوقودية ، التوصيلية البروتونية المفرطة

المقدمة

اولى الباحثون اهتماما كبيرا لعملية نماء بلورات كبريتات السيزيوم الهيدروجينية $CsHSO_4$ لاسيما خلال العقدين الماضيين وذلك نظراً لاستعمالها في انتاج الخلايا الوقودية [2,1] ، وتمتاز هذه البلورات بالتوصيلية البروتونية الفائقة عند درجات حرارة عالية [3-6] . اذ تمتلك البروتونات حركية انتقالية عند درجة حرارة T إذ $T > T_c$ و تمثل T_c درجة حرارة الانتقال الطوري التي تعد الحد الطوري الفاصل ما بين التركيب البلوري الاحادي الميل للطور II بمجموعة فضائية $(P2_1/c)$ عند درجة الحرارة الواطئة و التركيب البلوري الرباعي للطور I بمجموعة فضائية $(I4_1/amd)$ عند درجة الحرارة العالية.

تصنف بلورات سيزيوم هيدروجين سلفات $CsHSO_4$ ضمن عائلة المركبات $MHXO_4$ بحيث $(M=Rb,Cs)$ و $(X=S,Se)$ وبحسب ما وجده [7] عام 1982 انه عند تسخين املاح $CsHSO_4$ الى درجة حرارة 414 K تزداد التوصيلية البروتونية بصورة سريعة تصل الى نحو ثلاثة الى اربعة اضعاف قيمتها الاصلية قبل التسخين لتصل الى نحو $10^{-2} Scm^{-1}$ ، وعند تبريدها الى درجة حرارة الغرفة لا ترجع التوصيلية الى قيمتها الاصلية التي كانت عليها قبل التسخين بل تكون اكبر. وتعاني املاح $CsHSO_4$ لثلاثة انتقالات طورية صلبة بحسب درجة الحرارة وهي كالآتي :- عند درجة الحرارة الواطئة $(300-370) K$ يكون الطور III وعند درجة الحرارة المتوسطة $(370-414) K$ يكون الطور II وعند درجة حرارة عالية نسبيا $414 K$ يبدأ الطور I . ان سبب حصول هذه الانتقالات الطورية لـ $CsHSO_4$ هو ناتج عن تشوه Disorder في التركيب البلوري Structure والاصرة الهيدروجينية. تعاني بلورة $CsHSO_4$ من انتقالات طورية مبينة في المخطط الآتي :-



Phase III($P2_1/c$) \longrightarrow phase II($P2_1/c$) \longrightarrow phase I($I4_1/amd$)

عند درجة حرارة الغرفة تكون بلورة $CsHSO_4$ في الطور III بتمائل بلوري احادي الميل Monoclinic وبمجموعة فضائية $P2_1/c$ ، ويستمر هذا الطور لغاية درجة حرارة $343 K$ تقريباً .

في الطور III يحوي التركيب البلوري $CsHSO_4$ على سلاسل متعرجة Zigzag Chains للاواصر الهيدروجينية التي تكون ممتدة على طول المحور b ، التي ترتبط مع رباعي الواجه SO₄ Tetrahedral ، كما في الشكل (1) . وعند درجة حرارة نحو $343 K$ تنتقل البلورة من الطور III الصلب الى الطور II الصلب ايضا ويستمر فيه التماثل البلوري احادي الميل وبمجموعة فضائية $P2_1/c$ كما في الطور III وتختلف ثوابت خلية الوحدة للطور II عن الطور III ، وبالرغم من تساوي حجم خلية الوحدة ، ويستمر التعرج في الاصرة الهيدروجينية لبلورة $CsHSO_4$ للطور II بينما يكون الامتداد للاواصر الهيدروجينية على طول المحور c .

وعند درجة حرارة $414 K$ تقريباً يحصل الانتقال الطوري الصلب من الطور II الى الطور I (الصلب - الصلب) الذي يسمى بالطور التوصيل البروتوني الفائق ويكون التماثل البلوري في هذه الحالة رباعي Tetragonal بمجموعة فضائية $(I4_1/amd)$ وتكون في هذا الطور المواقع المحتملة للبروتونات لكل وحدة خلية اكبر من العدد الفعلي للبروتونات وعليه تتمكن هذه البروتونات بالقفز في المواقع الفارغة ، وهذا يفسر ميكانيكية التوصيل البروتوني من نوع Grothuss الذي ياخذ بالحسبان عملية اعادة التوجه Reorientation لرباعي الواجه SO₄ . ويبين الشكل (2) التركيب البلوري لبلورة $CsHSO_4$ للطور I ذي التماثل الرباعي .

الجزء العملي

تم تحضير بلورة $CsHSO_4$ باضافة كميات مولارية متساوية من المركب Cs_2SO_4 والحامض H_2SO_4 بحسب المعادلة (1). التي اعتمدت لتحضير البلورة [8] .



باتباع طريقة التبخير البطيء للمحلول التي تعد تقنية النمء المناسبة لهذا النوع من المركبات بحسب القابلية الذوبانية ، نحصل على بلورات صغيرة بعد مرور 10 ايام ويزداد كبر هذه البلورات باستمرار بعملية التبخر وتنتهي عملية النمء بعد مرور 20 يوماً والشكل (3) يمثل بلورة $CsHSO_4$ المحضرة وكانت ابعاد اكبر بلورة $(5.5 \times 3.5 \times 1) mm^3$. اعيد نماء البلورات الناتجة من الطريقة السابقة مع تقليل عملية التبخر وحصلنا على بلورات ذات نوعية وشفافية جيدة وكان ابعاد اكبر بلورة $(9.5 \times 6.5 \times 3.5) mm^3$ كما مبينة في الشكل (4) .

للتأكد من التركيب البلوري استعمل جهاز حيود الاشعة السينية من نوع SHIMADZU (Japan) XRD 6000 . تم اخذ مسح طيفي لمساحيق البلورة المنمأة باستعمال الاشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورير لمدى من الاطوال الموجية التي تتراوح $(400 - 4000) cm^{-1}$ نوع الجهاز (IRAFFINITY-1 SHIMADZU) وذلك لدراسة ومعرفة الانماط الاهتزازية للمجاميع المكونة لهذه البلورة.

فحصت البلورة المنماة بأستعمال تقنية المجهر البصري المستقطب المزود بمنصة تسخين لمدى من الدرجات الحرارية من نوع BEL (model MPL-1) Italy ، وملاحظة التغيرات في التركيب المجهرى لهذه البلورة لا سيما عند الدرجات الحرارية الحرجة لها .

النتائج والمناقشة

1- نتائج اطياف الاشعة تحت الحمراء المزودة بمحول فورير (FTIR)

يمثل الشكل (5) المسح الطيفي (FTIR) لانيون CsHSO₄ والذي نجد فيه ان هنالك امتصاصا قويا عند الاطوال الموجية التي تتراوح $(2924 - 2480.46) \text{cm}^{-1}$ ناتجة من تمدد وانكماش (مط) (Stretching) للاصرة OH ضمن المجموعة HSO₄ ، اما القمتان 1321.24cm^{-1} ، 1288.45cm^{-1} فهي ناتجة بسبب انحناء (Bending) للاصرة المزودة الواقعة في مستوى الاصرة S - O - H نفسها للمجموعة HSO₄ . وعند 1170.79cm^{-1} يلاحظ حركة تمدد وانكماش غير متناظرة (Asymmetric Stretching) لمجموعة SO₄ . وعن الى حركة التمدد والانكماش المتناظر (Symmetric Stretching) لمجموعة SO₄ فيظهر عند القمتين 1068.56cm^{-1} ، 1006.84cm^{-1} .

وتمثل القمتان 613.36cm^{-1} ، 572.86cm^{-1} حركة انحناء غير متماثل Asymmetric Bending لمجموعة SO₄ ويوضح الجدول (1) الانماط الاهتزازية لبلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة الغرفة اما الجدول (2) فهو عبارة عن مقارنة القيم المستحصلة مع الدراسات السابقة

2- فحوصات الاشعة السينية XRD

يبين الجدول (3) القيم العملية للمواضع (2θ) والفسح البلورية (d) لانيون CsHSO₄ ومقارنتها مع القيم المقاسة من قبل [9] Mitchell .

ونلاحظ تقارباً معقولاً ما بين القراءات المستحصلة مع القيم القياسية. يلاحظ ان اعلى شدة لنمط الحيود لبلورة CsHSO₄ تحصل عند السطوح (111) .

ان النظام البلوري لـ CsHSO₄ عند درجة حرارة الغرفة احادي الميل Monoclinic ، ومن قانون الفسح البلورية (d space) نجد a , b , c وايضاً β .

ويوضح الجدول (4) القيم المستحصلة لـ a , b , c ، وايضاً β عملياً ومقارنتها بالقيم القياسية .

3- فحوصات المجهر البصري المستقطب

يعد المجهر البصري ذو الضوء المستقطب من التقنيات المفيدة لدراسة وملاحظة معالم التركيب الداخلي للبلورات. عند سقوط الضوء المستقطب على البلورة تتولد انعكاسات تظهر بصورة ملونة داخل البلورة ، وتتغير هذه الالوان عند تدوير البلورة بزوايا مختلفة [10،14] .

يمكن ملاحظة التغيرات المجهرية التي تحصل في بعض مواقع البلورة عند معاملتها حرارياً لا سيما عند درجات يحصل فيها انتقال طوري .

ويبين الشكلان (7) و (8) بلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة 40°C ، 60°C على التوالي ، ولا يلاحظ أي تغيير بالملاح العامة للبلورة أما الشكل (9) فهو يمثل بلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة 145°C . ويبين ان هناك تغييراً في بعض مواقع الذرات وكذلك يتغير لون بعض المواقع الذرية مما نستدل على حصول تغيرات في التوجهات البلورية عند هذه الدرجة ومن ثم حصول انتقال طوري .

الاستنتاجات

من الدراسة العملية لنماء بلورات احادية من CsHSO₄ نستنتج ما يأتي :-

- 1 - طريقة التبخير البطيء للمحلول المائي هي الطريقة المثلى لنماء هذا النوع من البلورات .
- 2 - عملية اعادة النماء تؤدي الى تحسين ملحوظ في شكل ونوعية وحجم البلورات المنماة .
- 3 - أكدت فحوصات XRD ان النظام البلوري لـ CsHSO₄ هو احادي الميل بثوابت خلية وحدة مقارنة لقيم الدراسات السابقة ، وان اعظم شدة انعكاس تحصل عند السطوح (111) لبلورة CsHSO₄ .
- 4 - أن عدم حصول انتقال طوري عند مدى درجات حرارة $(40-60)^\circ\text{C}$ هو بسبب عدم حصول انتقال لبعض مواقع الذرات داخل البلورة ، اما عند درجة حرارة 145°C فيلاحظ حصول انتقال وتغير في مواقع بعض الذرات وحصول بعض التباين في الوان البلورة مما يشير الى حصول انتقال طوري عند هذه الدرجة .

المصادر

- 1-Kreuer, K.D. (1996), Proton conductivity :Materials and applications" Chem. Mater. 8,610-614

- 2- Haile ,S. M. (2003) Fuel cell materials and components" Acta Materialia 51,5981-6000.
- 3- Komukae, M. ; Osaka, T. ;Makita, Y.; Ozaki, T.; Itoh, K. and Nakamura,E. (1981),Dielectric and thermal studies on new phase transitions of CsHSO₄,Journ. Phys.Soc.Japan,50,3187-3188.
- 4- Ponyatovski, E.G.; Rashchupkin, V.I. ; Sinitsyn, V. V. ; Baranov, A.I.; Shuvalov L.A. and Shchagina, N.M. (1985), P-T phase diagram of proton superionic conductor CsHSO₄ ,JETP Lett 41,139 .
- 5- Pham-Thi,M.; Colomban, Ph. ; Novak, A. and Blinc, R. (1985),Phase conductors CsHSO₄ and CsHSeO₄" Solid State Comm. 55, 265.
- 6- Yoshida, Y.; Matsuo, Y. and Ikehata, S. (2003),NMR study on irreversible and super-ionic phase transition of CsHSO₄, Journ.Phys.Soc.Jap. 72,1590.
- 7- Baranov, A.I.;Shuvalov, L.A. and Shehagina N.M. (1982),Superion conductivity and phase transition in CsHSO₄ crystals, JETP Lett 36,459-462.
- 8- Chisholm,C.R.I. (2003) , Superprotonic phase transition in solid acids , A thesis,California Institute of Technology ,Pasadena ,California.
- 9- Mitchell, L.E.E.(2008). Development of thin CsHSO₄ membrane electrode assemblies,A thesis,University of South Florida ,Florida.
- 10- Baran, J. (1987),Polarized infrared and Raman spectra of CsHSO₄ single crystal, Journal of Molecular structure,162 ,211-228.
- 11- Pham-Thi,M.; Colomban,Ph. ;Novak,A.and Blinc, R. (1987) Vibrational spectra of and phase transition in caesateium hydrogen sulphate ,Jou.of Raman spect.,18,185-194.
- 12- Varama, V. ; Rangavittal, N.and Rao, C.N.R.(1993),A study of superionic of CsHSO₄ and Cs_{1-x}Li_xHSO₄ by vibrational spectroscopy and x-ray diffraction, Journal of Solid State Chemistry.106 ,164-173
- 13- Baran, J.and Marchewka, M.K. (2002),Vibrational investigation phase transition in CsHSO₄ crystal, Journal of Molecular structure 614 ,133-149
- 14- Magono, C. and Suzuki S. (1967),A study on crystal axes of snow crystals with complicated shapes , Utilizing a polarization microscopy,Journal of faculty of science ,Japan 3:(1).

جدول رقم (1) الانماط الاهتزازية للاواصر لأنموذج CsHSO₄

IR cm ⁻¹	Assignment
2924.09	OH stretching H ₂ SO ₄ group
2906.73	
2893.22	
2600.04	
2480.46	
1321.24	S – O – H Plane bending
1288.45	
1170.79	ν_{as} SO ₄
1068.56	ν_{ss} SO ₄
1006.84	
613.36	ν_{ab} SO ₄
572.86	

جدول رقم (2) مقارنة قيم طيف الامتصاص FTIR لبلورة CsHSO₄ مع دراسات سابقة

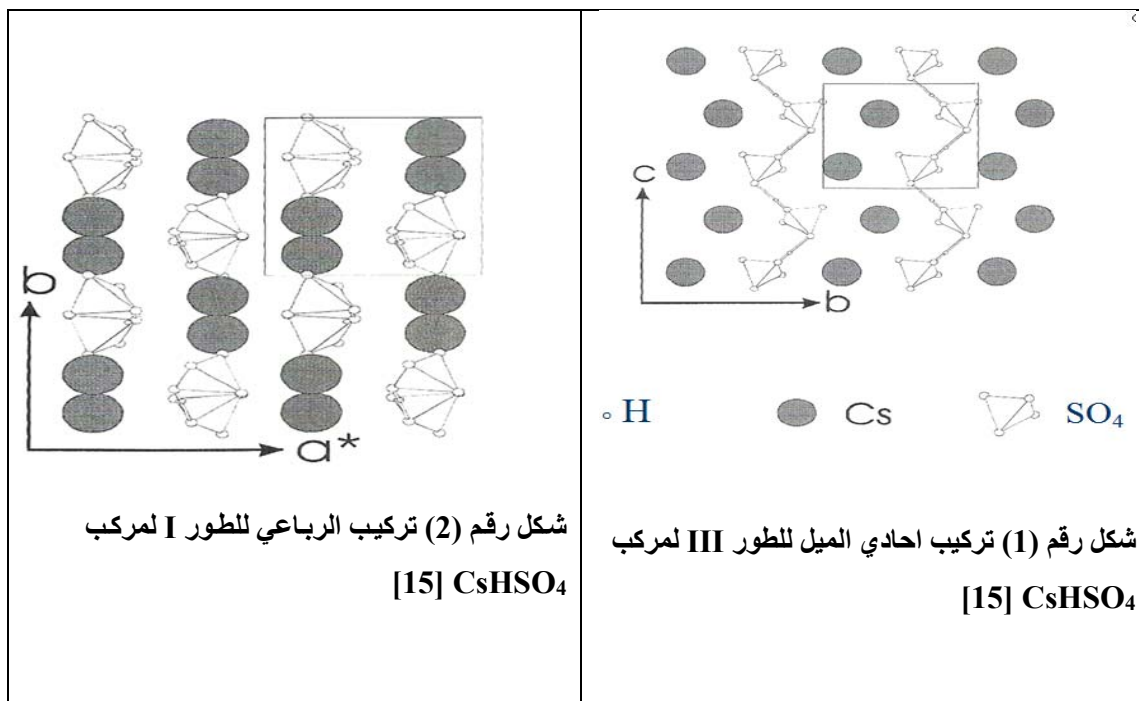
IR cm ⁻¹					
Experimental	Baran[10]	Pham-Thi[11]	Varma[12]	Baran[13]	Assignment
2924.09	2850	2900	2920	2850	OH stretching H ₂ SO ₄ group
2906.73	2640	2430	2600	2670	
2893.22	2530			2535	
2600.04	2460			2485	
2480.46					
1321.24	1379	1370	1330	1379	S – O – H Plane bending
1288.45	1332	1340		1332	
1170.79	1175 1125	1175	1180	1175	ν_{as} SO ₄
1068.56	1060	1040	1048	1003	ν_{ss} SO ₄
1006.84	1030	1000	1005		
	1000				
613.36	600	600	586	584	ν_{ab} SO ₄
572.86	584	590	573	572	
	574	570			

جدول رقم (3) مقارنة نتائج نمط الحيود (XRD) للمركب CsHSO₄ عند درجة حرارة الغرفة

2θ exp.	2θ Standard	d(Å) exp.	d(Å) standard	(hkl)
25.3701	24.079	3.50787	3.69287	(111)
38.1131	38.0565	2.35926	2.36257	($\bar{3}$ 0 1)
65.3983	65.2517	1.42588	1.42360	(1 4 0)
27.686	27.3286	3.21942	3.26068	(1 1 1)
51.3716	50.9991	1.7772	1.78925	(4 0 0)
67.2147	67.3609	1.39169	1.38899	($\bar{1}$ 4 1)
68.5897	68.4707	1.36711	1.36916	(4 0 2)

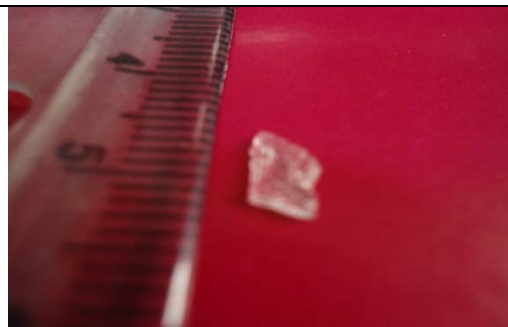
جدول رقم (4) يوضح مقارنة ثوابت الشبكة لبلورة CsHSO₄ ومقارنته بالقيم القياسية

	This work	Standard
a(Å)	7.51201	7.3039
b(Å)	5.63034	5.8099
c(Å)	5.342101	5.4908
β°	102.01	101.5

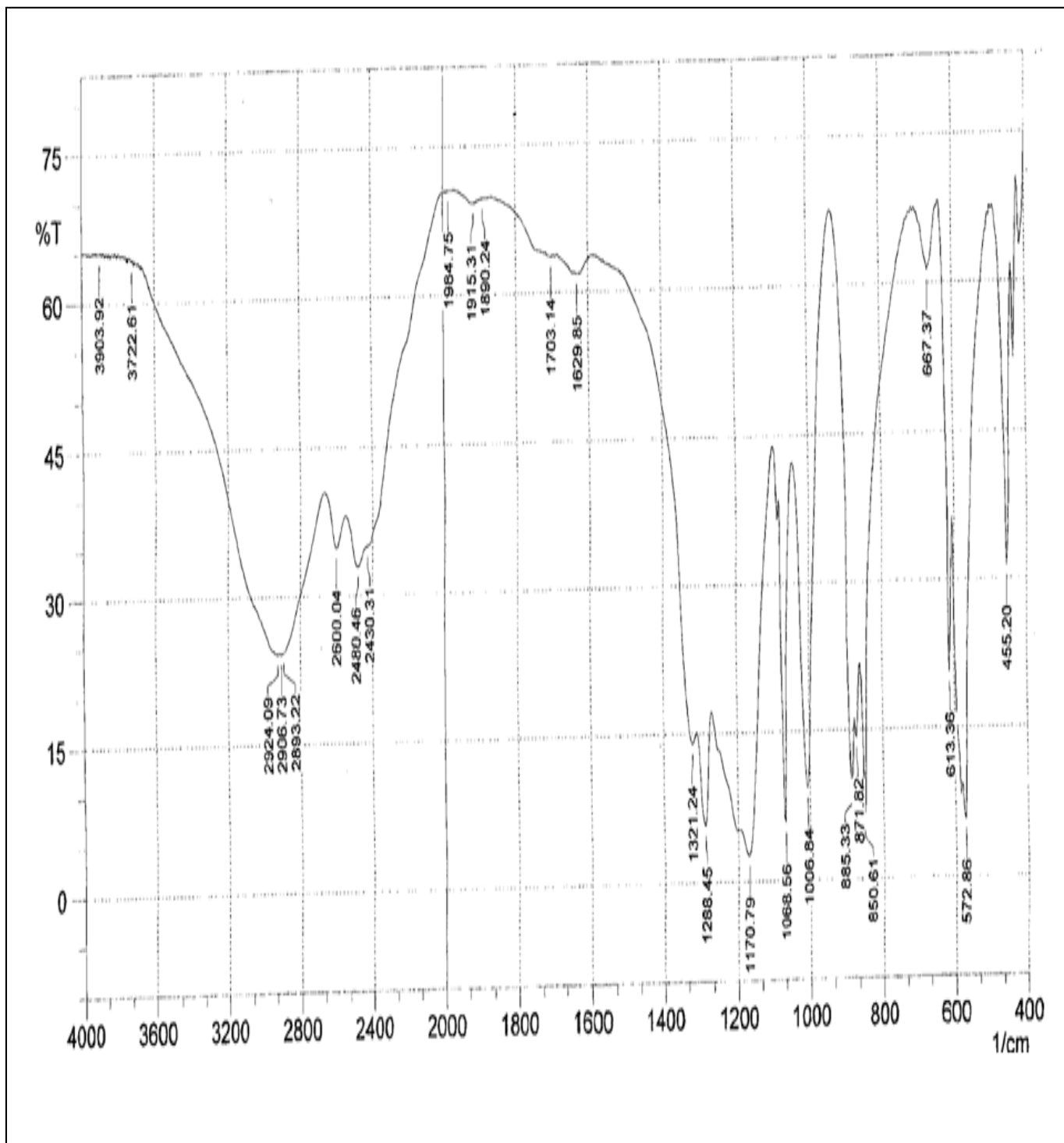


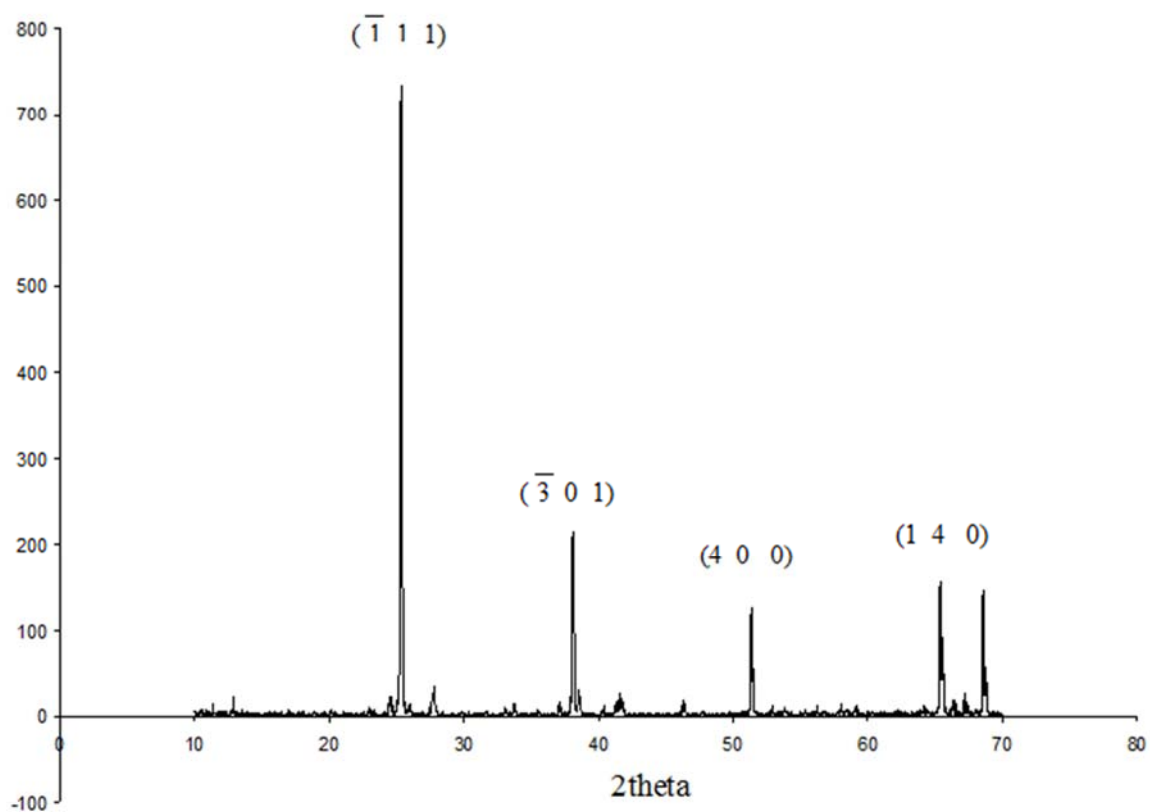


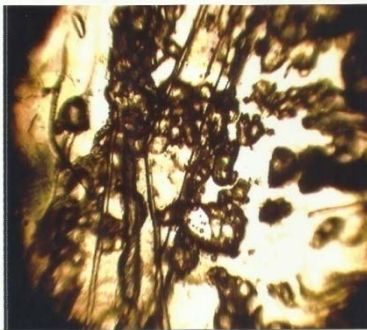
شكل رقم (4) بلورات $CsHSO_4$ ناتجة من عملية اعادة التبلور و خلال التبخر البطيء للمحلول ، حجم اكبر بلورة $9.5*6.5*3.5 \text{ mm}^3$



شكل رقم (3) بلورة $CsHSO_4$ المحضرة من كميات مولارية متساوية من المركب Cs_2SO_4 والحامض H_2SO_4

شكل رقم (5) المسح الطيفي FTIR لبلورة CsHSO₄

شكل رقم (6) حيود الاشعة السينية لمسحوق CsHSO₄

<p>شكل رقم(9) بلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة 145°C</p>	 <p>شكل رقم(8) بلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة 60°C</p>	<p>شكل رقم (7) بلورة CsHSO₄ عند درجة حرارة 40°C</p>
--	---	--

Crystal Growth of Cesium Hydrogen Sulfate Salts CsHSO_4

Tariq A.Al-Dhahir
Khalid H.Al-Harbi
Ala'a.A.A.Al-Zubaidi

Department of Physics/College of Education for Pure Science (Ibn Al-Haitham)/
University of Baghdad

Received in:16 December 2014 ,Accepted in: 23 February 2015

Abstract

Single crystal of CsHSO_4 component was grown by slow evaporation method of aqueous solution with normality $N=1$. The study shows that the importance of the process of Re-crystal growth of CsHSO_4 crystals. The results show the improve of the characteristics of crystals (transparent, size, shape, number and quality) .

By X-Ray diffraction, the crystal structure of these crystals have been confirmed by measurement constants of unit cell of crystal lattice. The vibration modes of crystals were studied by FTIR (Fourier Transform Infrared) technique. Finally, achieving the study of microstructure of crystals by polarization of microscopy that is supported with hot stage at different temperatures. The changes occur on these crystals by changing in positions of atoms and changing in the colors of crystals especially at temperatures near the phase transition were studied.

Key words: CsHSO_4 , Fuel Cells , Super Conductors