

## اصطناع مركب كوبالتات الزنك $ZnCo_2O_4$ بطريقة الـ Sol-Gel ودراسة خصائصه البنيوية

أريج يوسف\*، إبراهيم أسعد اسماعيل\*\*

### ملخص البحث

تم في هذا البحث تحضير مركب كوبالتات الزنك  $ZnCo_2O_4$  بطريقة الـ Sol-Gel انطلاقاً من ملح كبريتات الكوبالت ونيترات الزنك باستخدام البكتين كمثبت. تم حرق العينات عند درجات حرارة مختلفة بين  $(400 - 1000^\circ C)$  لتحديد درجة الحرارة الأفضل للحصول على البلورات المطلوبة. درست الخصائص البنيوية للأكسيد المحضّر باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) وجهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، ومطيافية تحت الأحمر (IR). حيث تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند  $700^\circ C$ . بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية أن المركب يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه FCC من نمط السباينل ومجموعة تناظر فراغية S.G هي  $Fd3m$ . كما أظهرت منحنيات التحليل الحراري التفاضلي وجود أربع آثار حرارية آخرها عند الدرجة  $750^\circ C$  الذي يدل على اكتمال تشكل المركب. يؤكد مخطط الطيف تحت الأحمر (IR) الحصول على المركب المطلوب من خلال القمم العائدة لاهتزازات الروابط (Co-O) و (Zn-O).

كلمات مفتاحية : كوبالتات الزنك ،  $ZnCo_2O_4$  ، Sol-Gel ، أكسيد مختلط.

(\* طالبة دكتوراة في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(\*\* أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

## Preparing of Zinc Cobaltite $ZnCo_2O_4$ by Sol-gel method and studying of its structural properties

Areej Yousef\*, Ibrahim Ismaeel\*\*

### Abstract

In this research, zinc cobaltite compound was prepared started of cobalt sulfate  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  and zinc nitrate by sol-gel method. Using pectine as a stabilizer. The prepared samples were calcinated at different temperatures range ( $400-1000^\circ C$ ) to determine the synthesis optimum temperature. The compositional properties of synthesis compounds were studied by X-ray diffraction (XRD) technique, Differential thermal analysis (DTA), Fourier transform infra-Red spectroscopy (FT-IR). Optimum synthesis temperature was determined at  $700^\circ C$ . X-ray diffraction patterns showed that the  $ZnCo_2O_4$  spinel was crystalline with a face-centered cubic crystal (FCC) and belongs to  $Fd3m$  space group. The thermal characteristic shows four effects the last one explain formation of the compound. The IR spectroscopy encourage our results during the bonding vibrations of Co-O, Zn-O

**Keywords:** zinc cobaltite,  $ZnCo_2O_4$ , sol-gel, mixed oxide.

\*) PHD Student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

\*\*\*) professor of inorganic chemistry , Department of chemistry -Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

## 1. مقدمة:

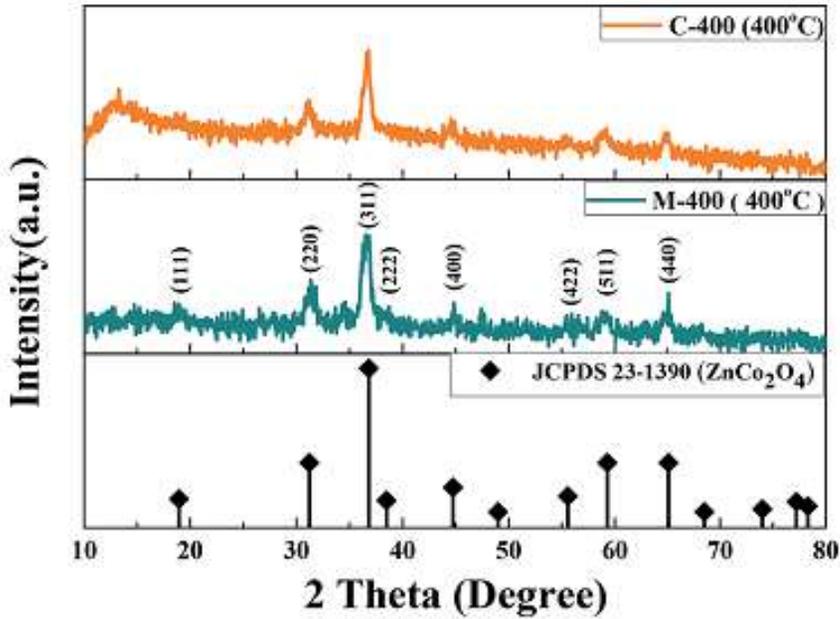
إن التطور التقني الهائل في كل أنحاء العالم مشروط بالحاجة المستمرة إلى مواد جديدة بمواصفات فيزيائية وكيميائية مميزة وقابلة للعمل في شروط معينة. حيث إن أي مجال من مجالات التقنية المعاصرة يحتاج للتعامل بشكل أو بآخر مع المواد التي تملك مواصفات ميكانيكية وكهربائية وحرارية وضوئية ومغناطيسية مختلفة، وبهذا تزداد الحاجة دائماً إلى اصطناع مواد جديدة تمتاز بخصائص معروفة سابقاً كما يسمى في علم المواد الاصطناع الموجه (أي معرفة المواصفات المختلفة للمادة قبل اصطناعها) وذلك اعتماداً على البنية البلورية التي ستأخذها المادة فرضياً وهنا لا بد من معرفة الظروف النموذجية للاصطناع والحصول على هذه المواد أي معرفة طريقة الاصطناع والتحكم بها.

شهدت السنوات الأخيرة موجة من النشاط البحثي في مجال تصنيع أحجام وأشكال مختلفة من جزيئات المعادن النانوية، حيث تتمتع جسيمات هذه المواد بالعديد من الخصائص البصرية والالكترونية والمغناطيسية والكيميائية المثيرة للاهتمام [1]، والتي جعلتها ذات أهمية كبيرة في تطبيقات صناعية عديدة كأجهزة الاستشعار الكهركيميائية للكشف عن الغازات والمعالجة البيئية، والالكترونيات الضوئية، وأجهزة النانو، وتخزين المعلومات، والحفز والعديد من التطبيقات الأخرى [2-6].

تلعب الأكاسيد المختلطة وأكاسيد المعادن دوراً محورياً في هذا المجال وتتميز الأكاسيد المختلطة عن باقي الأكاسيد بنظام تبلور ثنائي المعدن مما يعطيها خصائص فريدة عند مقارنتها مع أكاسيد المعادن المفردة، تتعدد أنماط تبلور هذه المركبات فنجد السباينيل Spinel والبروفسكايت Perovskite والشيليت Chilete وغيرها من الأنماط المختلفة [7]، ومن بين هذه الأنماط تظهر الكوبالتات ( $MC_2O_4$ ) كواحدة من الأكاسيد المختلطة ذات نمط تبلور السباينيل والذي يظهر العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة من نوعها بجانب الخصائص الحرارية والميكانيكية [8] وسنستعرض فيما يلي بعض الدراسات والأبحاث العلمية

التي تم فيها اصطناع الجمل الحاوية على أكسيد الكوبالت وأكسيد أحد المعادن الانتقالية.

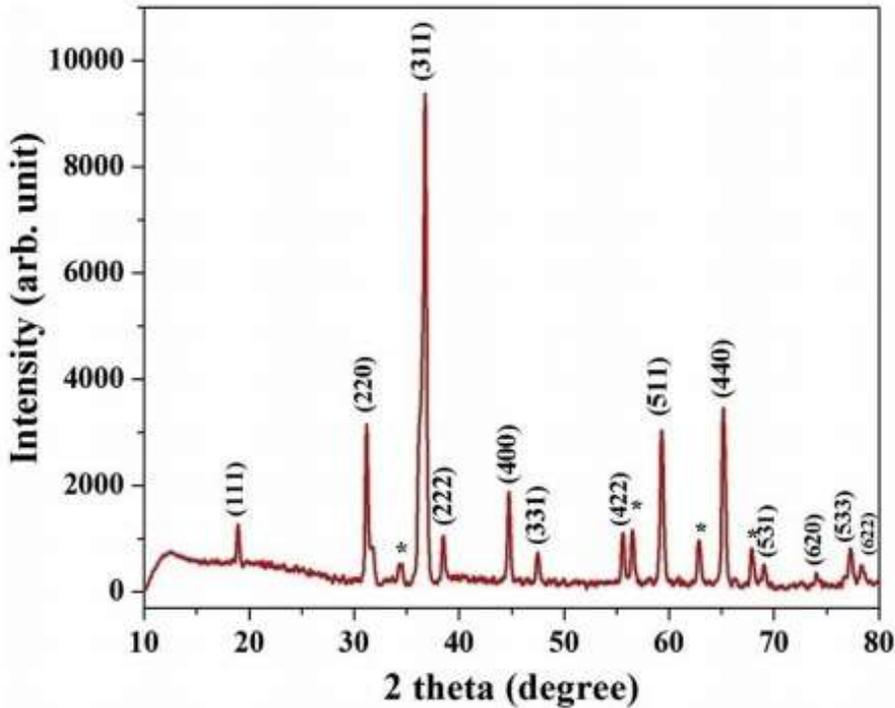
حيث حضر المركب ( $ZnCo_2O_4$ ) من قبل الباحث (G.H. Shih, 2017) بالطريقة الهيدروحرارية انطلاقاً من نترات الزنك المائية ونترات الكوبالت بوجود حمض الأزوت المركز، حيث عولج المزيج بهيدروكسيد الأمونيوم لضبط قيمة (pH=7) ثم نقل الى إلى مفاعل مغلق ووضع في فرن الميكروويف للتسخين عند درجة حرارة ( $190^\circ$ ) لمدة (15min) ليحصل الباحث على راسب بلون وردي يرشح ويجفف عند درجة حرارة ( $80^\circ$ ) رمد المركب بعدها عند الدرجة ( $400^\circ$ ) مدة ثمان ساعات وتم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD) ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [9].



شكل (1) مخططات XRD لمركب كوبالتات الزنك المحضر بطريقة الـ Sol-gel

كما قام الباحث (L.S. Lobo, 2019) بتحضير كوبالتات الزنك بطريقة الـ (Sol-gel) انطلاقاً من خلاصات الزنك وخلاصات الكوبالت بوجود مثبت الغلايسين وهو

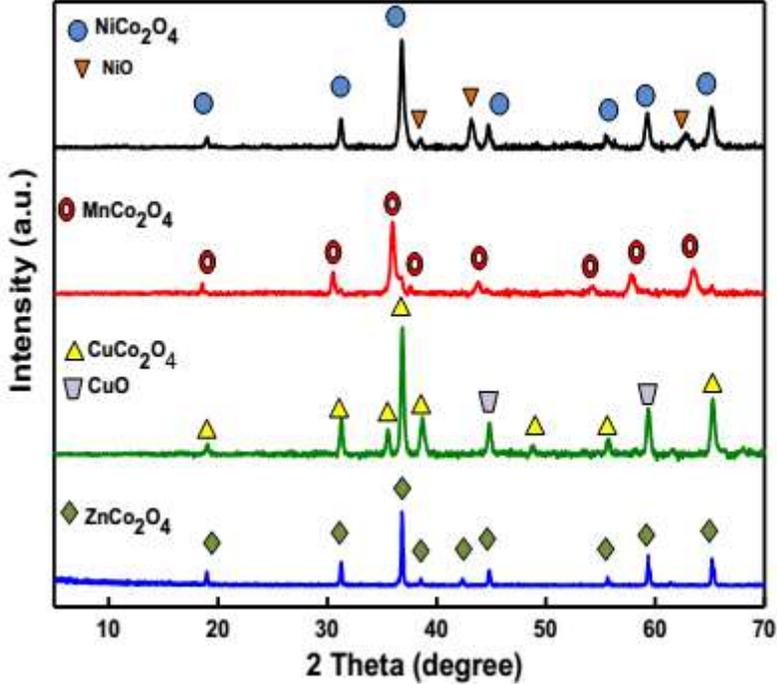
حمض أميني وفق النسب المولية التالية (6.17:2:1)، حُلّت هذه المواد بالماء المقطر وأضيف الغلايسين بالتقسيط مع التحريك عند درجة حرارة (60°) وبعد تجانس الجل جفف عند درجة حرارة (120°) لمدة (12) ساعة ثم رمد عند الدرجة (300°) مدة ثلاث ساعات، أعيد طحن المركب الناتج ثم سخن باستخدام فرن الميكرويف حتى الدرجة (800°) مدة ساعة واحدة لينتج مركب كوبالتات الزنك الذي تم توصيفه باستخدام تقنية الـ (X-Ray) ويظهر الشكل التالي المخطط الناتج [10].



شكل (2) مخطط XRD لمركب  $ZnCo_2O_4$  المحضر بطريقة الـ Sol-gel بوجود مثبت الغلايسين

كما حضرت كوبالتات المعادن (M = Zn, Ni, Mn and Cu) من نمط السباينل بطريقة الـ (Sol-gel) انطلاقاً من نترات الكوبالت المائية ونترات المعادن المائية باستخدام مثبت حمض الستريك. تم ترشيح الجل المتشكل وتجفيفه عند الدرجة

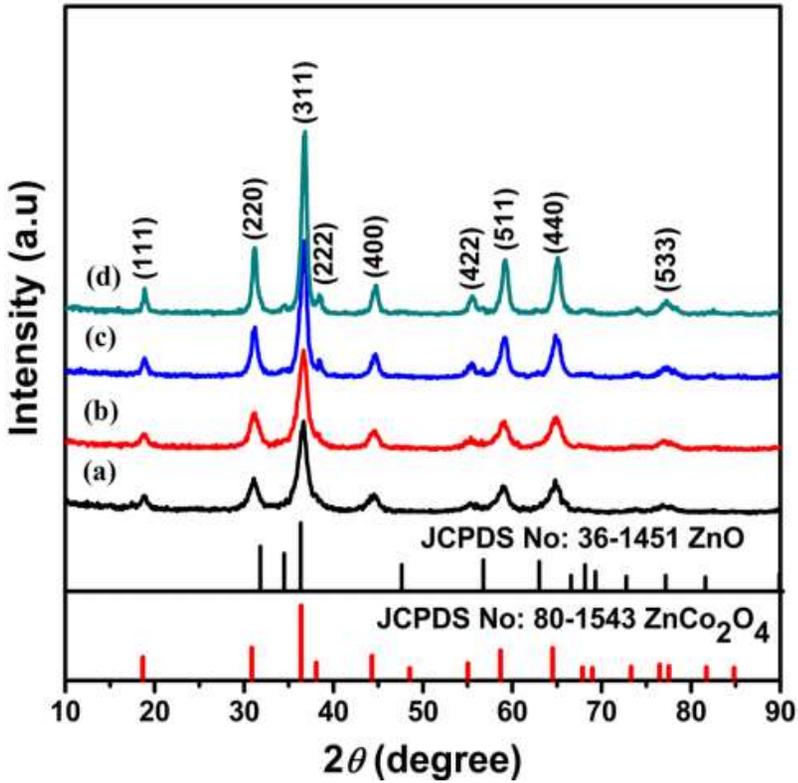
(110°) ثم ترميدة عند الدرجة (550°) مدة خمس ساعات ويبين الشكل التالي مخططات انعراج الأشعة السينية للمركبات المحضرة [11].



شكل (3) مخططات XRD للمركب  $MCo_2O_4$  حيث (M=Zn,Cu,Mn,Ni) المحضرة بطريقة الـ Sol-gel

قام (Xiao.X.2017) وآخرون بتصنيع كوبالتات الزنك بطريقة الترسيب المشترك وذلك بإذابة كمية من نترات الزنك المائية ونترات الكوبالت المائية في (80ml) من الماء المقطر ثم إضافة (24ml) من محلول اكزالات الصوديوم المشبع واستمرار التحريك مدة ساعتين، تم غسل الراسب الوردي المتشكل عدة مرات باستخدام الماء المقطر والايثانول وتجفيفه عند الدرجة  $60^{\circ}C$  طوال الليل ثم ترميده عند درجات حرارة مختلفة (400-350-300-250) مدة ساعتين وتوصيف الراسب الأسود المتشكل باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية، حيث أظهرت المخططات أن جميع قمم الانعراج تعود إلى

تشكل السباينل وان القمم تصبح حادة بشكل متزايد مع ارتفاع درجة حرارة الترميد مما يؤدي إلى تبلور أفضل وحجم حبيبات أكبر والشكل التالي يوضح المخطط الناتج [12]



شكل (4) مخطط (XRD) لجملة كوبالتات الزنك المحضرة بطريقة الترسيب المشترك حيث  
 a) 250°C    b) 300°C    c) 350°C    d) 400°C

## 2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير المركب  $ZnCo_2O_4$  بطريقة الـ Sol-Gel بدءاً من محاليل كبريتات الكوبالت ونترات الزنك. واستخدام البكتين كمثبت ومن ثم دراسة بنيته البلورية والتغيرات البنيوية التي تطرأ على الجملة أثناء الحرق في محاولة لتحضير هذا المركب وفق أفضل الصفات وبأقل التكاليف الممكنة.

### 3. الجزء العملي:

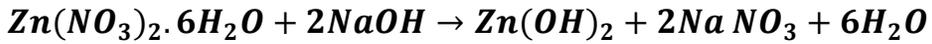
#### 1.3. الأجهزة والمواد المستخدمة:

- ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr.
  - أدوات زجاجية مختلفة.
  - هاون عقيق لطحن العينات وبيوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
  - مرمدة لحرق العينات من شركة (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة  $1100^{\circ}C$ .
  - جهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray Powder Diffractometer (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co بطول موجة  $\lambda = 1.7889\text{\AA}$  إنتاج شركة (PHILIPS)- جامعة البعث.
  - جهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential Thermal Analysis) وهو من نوع Shimadzu- جامعة تشرين.
  - جهاز طيف ماتحت الأحمر IR-spectrometer من شركة Jasco- جامعة البعث
  - مواد كيميائية نقية: كبريتات الكوبالت المائي  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  97%، نترات الزنك  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  98%، هيدروكسيد الصوديوم NaOH، البكتين
- 2.3. طريقة العمل:

تم تحضير المركب باستخدام طريقة الـ (Sol-gel) و التي تتضمن عدة مراحل تشمل حلمهة مركبات المعادن المستخدمة (تشكيل الـ Sol)، تكثيف وبلمره المركبات المحلمهة (تشكيل الـ Gel)، نمو الجل، التجفيف و الحرق و من ميزات هذه الطريقة الحصول على بلورات متجانسة تماماً و يعزى هذا التجانس إلى مرحلة نمو الجل، بالإضافة الى إمكانية التحضير عند درجات حرارة منخفضة.

### 2.3.1. تحضير هيدروكسيد الزنك:

تم تحضير هيدروكسيد الزنك انطلاقاً من ملح نترات الزنك المائية وهيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة الاستوحيمة الآتية:



حيث قمنا بتحضير محلول نترات الزنك بتركيز (0.1M) وذلك بإذابة (3.0354g) منها في (100ml) من الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.2M) بإذابة (0.8g) منه في (100ml) من الماء المقطر، ثم قمنا بمزج المحلولين معا بواسطة محرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الزنك استمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة تم قمنا بفصل الراسب المتشكل بالترشيح وغسلة عدة مرات باستخدام الماء المقطر.

### 2.3.2. تحضير هيدروكسيد الكوبالت:

بنفس الطريقة السابقة قمنا بتحضير هيدروكسيد الكوبالت انطلاقاً من ملح كبريتات الكوبالت المائي وفق المعادلة الاستوحيمة التالية:

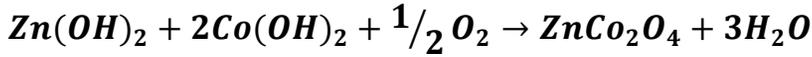


حيث قمنا بتحضير محلول كبريتات الكوبالت بتركيز (0.2M) وذلك بإذابة (5.7959g) منه في (100ml) من الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.4M) بإذابة (1.6g) منه في (100ml) من الماء المقطر، ثم قمنا بمزج المحلولين

معا بواسطة محرك مغناطيسي بدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أخضر مزرق من هيدروكسيد الكوبالت واستمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة ثم قمنا بفصل الراسب المتشكل بالترشيح وغسلة عدة مرات باستخدام الماء المقطر.

### 2.3.3. مزج الهيدروكسيدين المحضرين بوجود عامل تثبيت:

قمنا بمزج الهيدروكسيديات المحضرة وفق نسبة مولية قدرها (1:2) (Zn:Co) وهي النسبة التي تؤدي إلى تشكل كوبالتات الزنك بناء على المعادلة الكيميائية التالية:



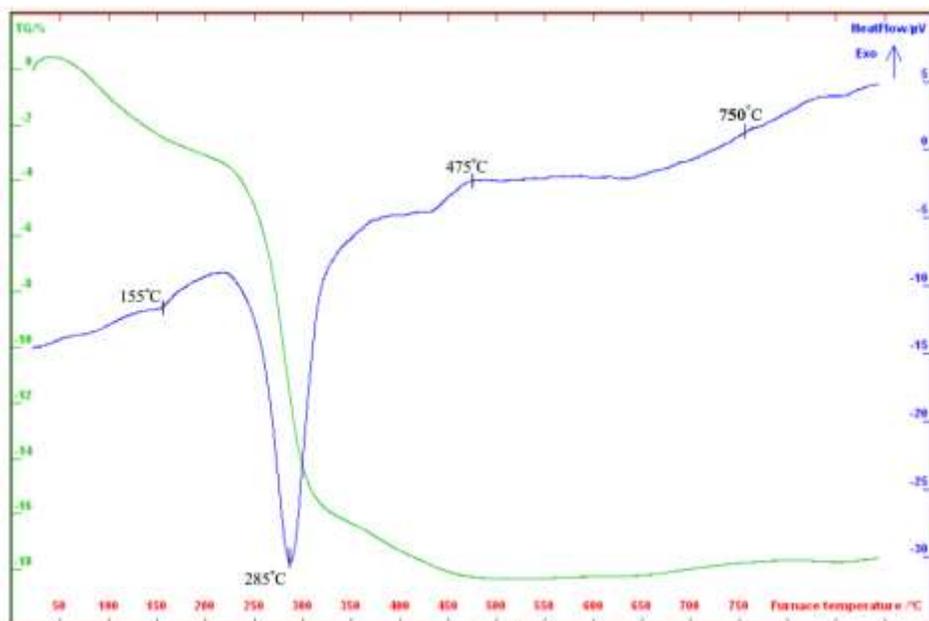
حركنا المزيج جيداً لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة فحصلنا على مزيج متجانس من الجملة. ثم أضفنا 10ml من البكتين بتركيز  $5g.l^{-1}$  كعامل تثبيت للجملة المحضرة، ثم رشحنا الجل المتشكل وجففناه عند الدرجة  $105^\circ C$ . ومن ثم تم حرقه عند درجات حرارة مختلفة (400-500-600-700-800-900-1000) مدة ست ساعات.

## 4. النتائج والمناقشة:

### 4.1. دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (TG-DTA):

عندما يتم تسخين المركب فإنه يخضع لتفاعلات كيميائية وتغيرات فيزيائية ينطوى عليها امتصاص أو نشر للحرارة لذلك كان من الضروري قبل البدء بترميز العينة المحضرة القيام بدراسة السلوك الحراري لها باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي حيث تعطي هذه الدراسة فكرة عن التغيرات الحرارية للمركب أثناء ترميده، يبين المنحني التالي السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح في مجال درجات الحرارة ( $0-900^\circ C$ ) يظهر المنحني أول قمة عند الدرجة ( $151^\circ C$ ) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، أما

القمة الثانية عند الدرجة (285°C) وهي ماصة للحرارة أيضا وتعود لتفكك المثبت وبترافق ذلك بانخفاض ملحوظ في الوزن. القمة الناشرة للحرارة عند الدرجة (475°C) مع ثبات الوزن تعود لبدء تشكل نمط بلوري للمركب، والقمة الناشرة عند الدرجة (750°C) تعود إلى اكتمال تشكل المركب.



شكل (5) منحنى التحليل الحراري التفاضلي لعينة  $ZnCo_2O_4$  المحضرة بطريقة السول جل

الجدول التالي يوضح تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة كوبالتات الزنك المحضرة قبل الترميد.

جدول (1) تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة كوبالتات الزنك قبل الترميد

المركب	DTA peak	نوعها	التفسير
$ZnCo_2O_4$	155°C	Endo	نزع جزيئات ماء التبلور

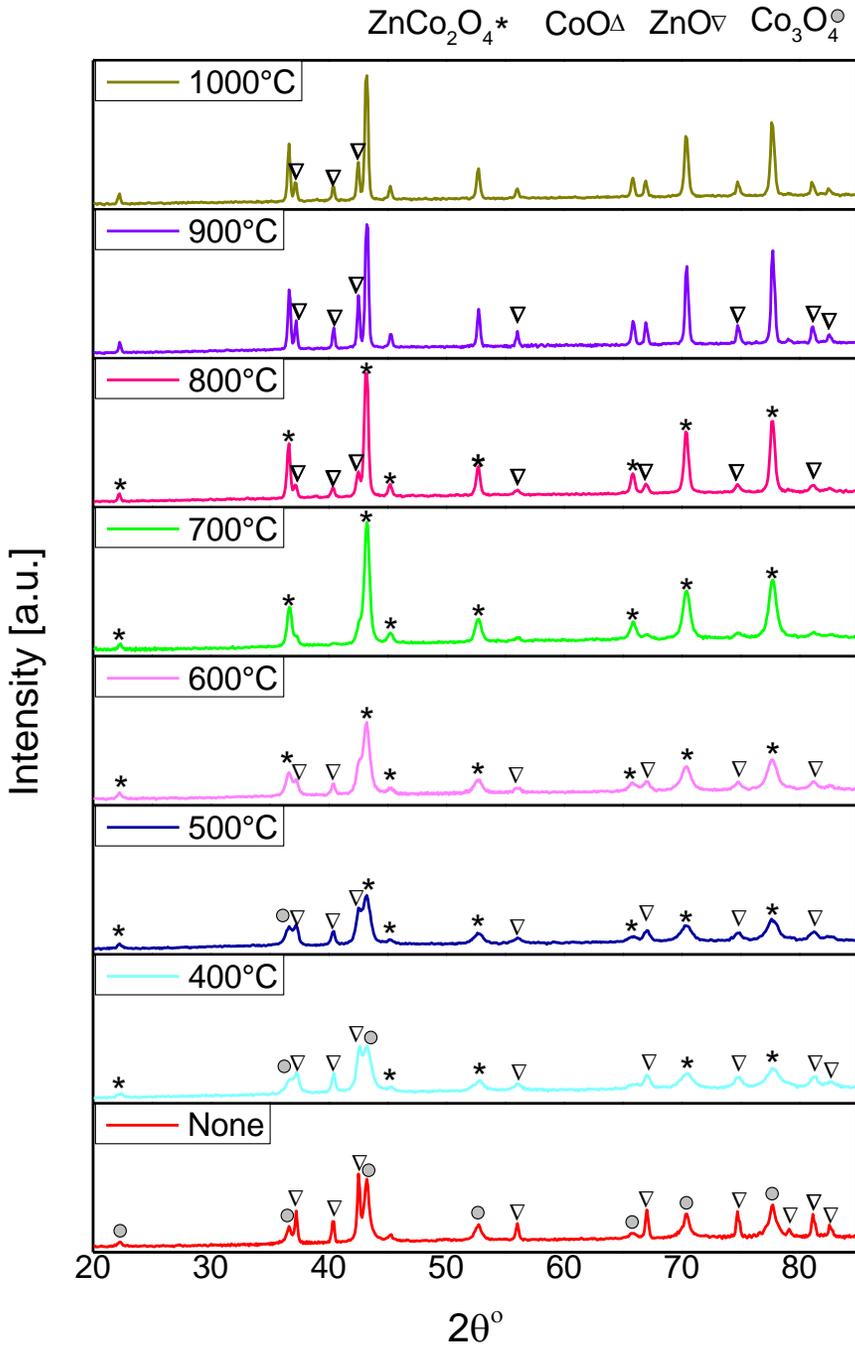
	285°C	Endo	تفكك المثبت العضوي
	475°C	Exo	بداية تشكل الكوبالتات
	750°C	Exo	اكتمال تشكل الكوبالتات

#### 4.2. تحديد درجة الاصطناع المثلى باستخدام تقنية (XRD):

طالما أن التفاعل في الحالة الصلبة والذي يختلف بطبيعته عن التفاعلات في الحالات الأخرى كونه يحصل بطريقة النفاذية أو الانتشار (diffusion) فلا بد من إعطاء كل من الزمن ودرجة الحرارة الأهمية البالغة بهذا المضمار بالإضافة إلى أن النفاذية ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالبنية والمسامات والقنوات المتشكلة.

تبين مخططات الانعراج الأشعة السينية للمركب المراد الحصول عليه  $ZnCo_2O_4$  أن التفاعل بشكل حالة بلورية بدأ بشكل طفيف في الدرجة 400°C، حيث يتشكل جزء بسيطاً من المركب مع وجود قمم تعود للمواد الأولية وهذا دليل على أن التفاعل لم يكتمل، بالإضافة إلى بعض القمم التي تنسب إلى بعض التحولات الطورية للأكاسيد المشاركة في الاصطناع برفع درجة الحرارة إلى 500°C نلاحظ تحسناً في مخطط الانعراج وأصبحت القمم أكثر حدة ووضوحاً لكن التفاعل لم يكتمل بعد، وباستمرارية رفع درجة الحرارة نلاحظ تغيراً واضحاً في مخططات الانعراج إذ أن القمم العائدة للمركب تزداد حدة ووضوحاً بينما القمم العائدة للمواد الأولية تكاد تختفي إلى أن وصلت درجة الحرارة إلى 700°C حيث لوحظ اختفاء القمم العائدة للأكاسيد الأولية وأصبحت قمم المركب المراد الحصول عليه واضحة تماماً وهذا دليل قاطع على إتمام عملية التفاعل بالحالة الصلبة. وباستمرار رفع درجة الحرارة لاحظنا عودة ظهور بعض القمم العائدة

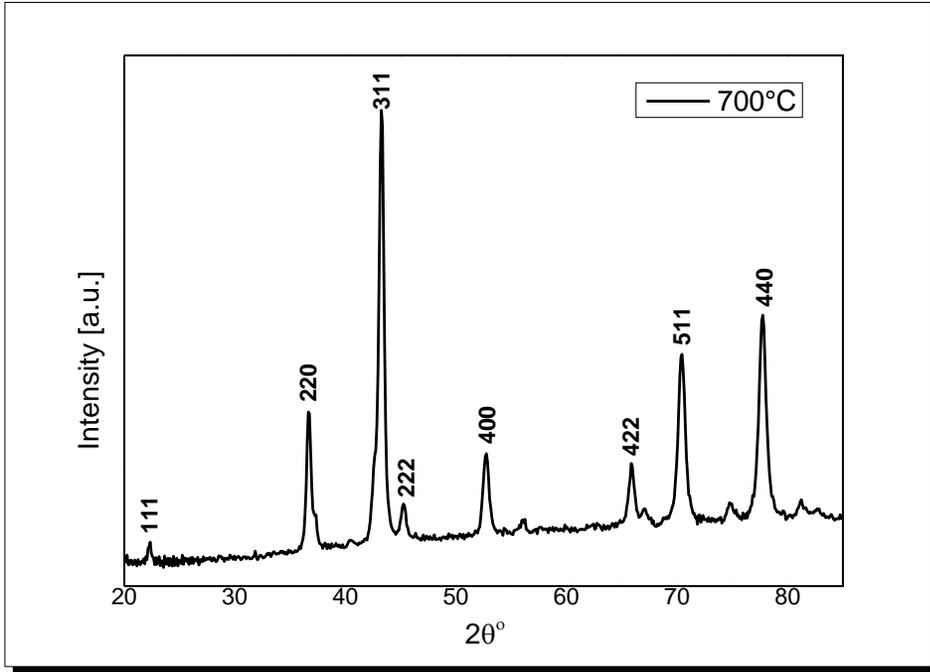
للأكاسيد الأولية أي يمكن القول هنا أن المركب بعد الدرجة  $700^{\circ}\text{C}$  بدأ بالتفكك، وهكذا تكون هذه الدرجة هي الدرجة المثلى لاصطناع المركب المطلوب. يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للمركبات المحضرة والمرمدة عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



شكل (6) مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب  $ZnCo_2O_4$  عند درجات حرارة مختلفة.

### 4.3. دراسة الخصائص البلورية للمركب $ZnCo_2O_4$ :

يبين الشكل التالي مخطط انعراج السينية للمركب  $ZnCo_2O_4$  المحضر بطريقة الـ sol-gel والمرمد عند درجة الحرارة  $700^\circ C$  مدة ست ساعات، حيث قمنا بمعالجة المخطط الطيفي لهذا المركب كما يلي:



شكل (7) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب  $ZnCo_2O_4$  المحضر بطريقة الـ Sol-gel والمرمد عند الدرجة  $700^\circ C$  مدة ست ساعات

بالاعتماد على قانون براغ في الانعراج عن الشبكات البلورية  $n\lambda = 2d\sin\theta$  تم حساب قيم  $d$  بالأخذ بعين الاعتبار أن طول الموجه  $\lambda_{Co} = 1.7889 \text{ \AA}$  العائدة لمهبط الكوبالت ولسهولة الحساب والتعامل السلس مع الأرقام قمنا بحساب  $\frac{1}{d^2}$  وبعدها  $\frac{10^4}{d^2}$  لأننا

نحتاج الى تبيان النسب بين هذه الأرقام وعلاقتها بقيم  $hkl$  حسب نمط التبلور المقترح. وقد تم اتباع طريقة التجارب والأخطاء في هذه العملية.

كانت البداية من نمط التبلور المكعبي الذي تمثله العلاقة التالية:  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+\ell^2}{a^2}$  وإذا فرضنا إن  $\frac{1}{d^2} = Q$  ،  $\frac{1}{a^2} = A$  ، تغدو العلاقة بالشكل:  $Q = A(h^2 + k^2 + \ell^2)$  وبهذه الحالة ستأخذ قيم  $Q$  مجموعة من الأرقام مطابقة للمجموعة  $N = h^2 + k^2 + \ell^2$  أي سيكون  $Q_1:Q_2:Q_3 = N_1:N_2:N_3$  وهذا مايسهل عملية الحساب.

من الطبيعي أن تختفي بعض الخطوط وهذا يرتبط بقاعدة الإنطفاء لكل أنماط التبلور المكعبي، حيث نعلم أن الشبكة المكعبية البسيطة يجوز أن تأخذ  $hkl$  أي قيم ممكنة، أما إذا كانت على سبيل المثال شبكة مكعبية متمركزة الحجم I فإن قيم  $hkl$  ستخضع للعلاقة التالية:  $h + k + \ell = 2n$  حيث  $n$  عدد صحيح، أي مجموع قيم  $h, k, \ell$  هو عدد زوجي

بملاحظة قيم  $Q$  نلاحظ أن الأرقام بهذه الحالة لا تتناسب باعداد صحيحة فيما بينها ماعدا

$$463:1850 = 1:4 , 463:4158 = 1:9$$

فيما عدا ذلك لا يوجد تناسب عددي صحيح، الان إذا قمنا بقسمة  $Q_1 = 463$  على 2 أي اخذنا  $\frac{Q_1}{2}$  فإن هذه القيمة لا تعتبر قاسم مشترك لجميع القيم وبالتالي سيكون الحساب غير مجدي، أما إذا أخذنا  $\frac{Q_1}{3}$  أي 154 سنلاحظ أن جميع القيم للقمم هي مضاعفات هذا الرقم وبهذه الحالة تعطى  $Q_1$  قيمة 3 والتي هي مساوية إلى  $h^2 + k^2 + \ell^2 = 3$  سنقوم بقسمة باقي قيم  $Q$  على 154 وسينتج معنا الأعداد الصحيحة الدالة على  $h^2 + k^2 + \ell^2$

نلاحظ مما سبق أن جميع القيم كانت من مضاعفات  $154 = \frac{Q_1}{3}$  ، لا يوجد قيمة مخالفة.

ونعتبر أن مخطط الانعراج قد تم حسابه بالكامل. وبالنظر لجميع قيم  $hkl$  في الجدول (2) نلاحظ أن هذه القيم مطابقة للعلاقة  $h + k = 2n, k + \ell = 2n, h + \ell = 2n$  وهذا يدل أن الشبكة البلورية ذات خلية مكعبية متمركزة الوجوه  $F$ .

أما حساب قيمة أبعاد الخلية الأساسية يتم من العلاقة:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} \Rightarrow a = d\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$$

عند القيمة الأولى نجد أن:

$$a = 4.648213 \times \sqrt{3} = 8.050941A^\circ$$

وهكذا نحسب عند باقي القيم ونأخذ المتوسط الذي يساوي:

$$a = 8.055377A^\circ$$

أما فيما يتعلق بمجموعة التناظر الفراغية فإذا أمعنا النظر إلى قيم  $hkl$  في مخطط الانعراج سنلاحظ أنها جميعا تطابق القاعدة التالية:

$$hkl \rightarrow h + k + \ell = 2n \text{ أو } 2n + 1$$

$$hk0 \rightarrow h + k = 4n$$

$$h00 \rightarrow h = 4n$$

وبالعودة لجدول مجموعات التناظر نلاحظ أنها متفقة مع مجموعة التناظر الفراغية

$Fd3m$

$SG (227) Fd3m$

من حساب قيمة  $a$  الوسطية قمنا بحساب حجم الخلية الأساسية  $V(A^\circ)^3$

$$V = a^3 = 522.706 (A^\circ)^3$$

ومن معرفة الوزن الجزيئي للمادة  $ZnCo_2O_4$  وبعد حساب الكثافة التجريبية للمادة باستخدام ورق الكثافة **picknometer** وبتطبيق القانون  $Z = \frac{\rho \cdot N \cdot V}{M}$  نحسب عدد الصيغ في الخلية الواحدة  $Z$  ويحول إلى أقرب عدد صحيح.

$$Z = \frac{522.706 \times 6.022 \times 10^{23} \times 6.202}{247.236} = 7.896205955 \approx 8$$

حيث:

$M$  الوزن الجزيئي للمادة،  $N$  عدد أفوغادر،  $V$  حجم الخلية البلورية الأساسية  $(cm)^3$ .  
وأخيراً تم حساب حجم التبلور من معادلة ديبياي شرر scherrer's formula:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} = 19.3nm$$

$L$ : هو حجم التبلور للمادة مقدراً بـ (nm)

$K$ : ثابت الشبكة ويكون ضمن المجال 0.89-0.93 وعادة تؤخذ وسيطاً 0.9

$\lambda$ : طول موجة جهاز الأشعة السينية المستخدم مقدراً بـ (nm)

$\theta$ : هي زاوية انعراج الأشعة السينية للقمة الأعلى شدة

$\beta$ : مقدار يعبر عن كامل عرض القمة الأكثر شدة في الطيف عند منتصف هذه القمة ويمكن حسابه من مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب.

تفيد هذه المعادلة في حساب حجم التبلور في حال غياب جهاز انعراج الأشعة السينية للبلورة الوحيدة وهي تعطي فكرة بسيطة عن حجم التبلور أو حجم الدقيقة للمسحوق

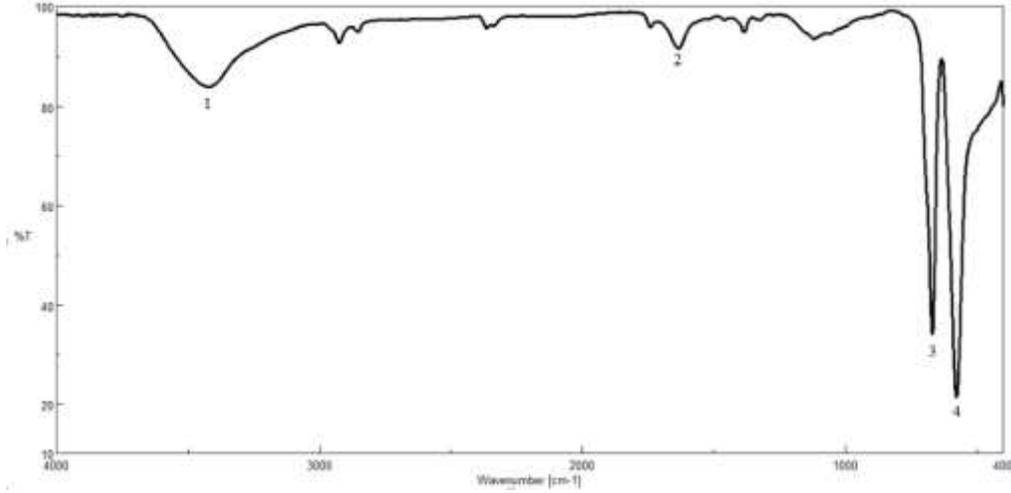
الموجود وبالتالي تسهل التأكد من النتائج التجريبية التي يتم الحصول عليها حول بنية المركب الناتج ومقارنتها بالنتائج التي تم الحصول عليها باستخدام طرق أخرى. يبين الجدول التالي قيم كل من ( $2\theta$  ،  $d$  ،  $a$  وقرائن ميلر) للمركب  $ZnCo_2O_4$  والتي تتوافق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (#231390)

جدول (2) قيم ( $hkl \cdot d \cdot a \cdot 2\theta$ ) للمركب  $ZnCo_2O_4$  المرمد عند الدرجة  $700^\circ C$  مدة 6h

NO	$2\theta$	I%	$d (A^\circ)$	$Q = \frac{10^4}{d^2}$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	$hkl$	$a (A^\circ)$
1	22.19	4	4.648213	463	3	111	8.050941
2	36.63	32	2.846494	1234	8	220	8.0511
3	43.25	100	2.427169	1698	11	311	8.050008
4	45.25	8	2.325161	1850	12	222	8.054594
5	52.75	18	2.013498	2467	16	400	8.053992
7	65.85	14	1.645663	3692	24	422	8.06207
8	70.45	38	1.550802	4158	27	511	8.058201
9	77.75	46	1.425194	4923	32	440	8.062113
$\bar{a} = 8.055377 (A^\circ)$							

#### 4.4. دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR:

يعتبر التحليل الطيفي لامتناص أشعة الـ (IR) من الطرق الأساسية المستخدمة في التحليل النوعي الآلي الذي يتم من خلاله التعرف على تركيب الجزيئات و تحديد الزمر الوظيفية والروابط الكيميائية ونوعية الاهتزاز. وقد تمت دراسة طيف الـ (IR) للعينة المحضرة وذلك لتأكد بنية المركب المصطنع وتأكيد النتائج التي كنا قد حصلنا عليها من مخطط انعراج الاشعة السينية. يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة كوبالتات الزنك المحضرة والمرمدة عند الدرجة  $700^\circ C$ .



حيث يظهر الطيف وجود أربع عصابات امتصاص والجدول التالي يبين هذه العصابات والأعداد الموجية الموافقة لكل منها.

جدول (3) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب كوبالتات الزنك

العدد الموجي $Cm^{-1}$	نمط الاهتزاز	عصابة الامتصاص
3419.17	امتطاط الرابطة O-H	1
1633.41	حني جزيئات الماء ضمن الشبكة البلورية	2
670	امتطاط الرابطة $ZnO_4 \downarrow Zn-O$	3
577	امتطاط الرابطة $CoO_6 \downarrow Co-O$	4

## 5- الخلاصة والاستنتاجات:

تم اصطناع مركب كوبالتات الزنك ( $ZnCo_2O_4$ ) بطريقة الـ (Sol-gel) انطلاقاً من الأملاح الأولية، ودراسة بنيته البلورية بتقنية التحليل الحراري التفاضلي وحيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، أظهرت النتائج بدء تشكل المركب عند الدرجة ( $400^\circ C$ ) واكتمال تشكله عند الدرجة ( $700^\circ C$ ) وتفككه إلى الأكاسيد الأولية عند درجات الحرارة الأعلى من ذلك، حسب قرائن ميلر للمركب الناتج ووجد أنه يتبلور

ببنية مكعبيه من نمط السباينل ويتمتع بمجموعة تناظر فراغية (Fd3m) تم تأكيد الحصول على الناتج المطلوب عن طريق طيف تحت الأحمر ومنحني التحليل الحراري التفاضلي.

المراجع:

- [1] Deraz NM, Fouda MMG. Fabrication and Magnetic Properties of Cobalt–Copper Nano– Composite. 2013; 8: 2682–2690.
- [2] Kapse VD. Preparation of Nanocrystalline Spinel–type oxide Materials for Gas sensing applications. 2015; 5: 7–12.
- [3] Katelnikovas A, Grigorjeva L, Millers D, et al. Sol–gel preparation of nanocrystalline  $CaWO_4$ . Epub ahead of print 2007. DOI: 10.3952/lithjphys.47110.
- [4] Alizadeh–gheshlaghi E, Shaabani B, Khodayari A. Investigation of the catalytic activity of nano–sized  $CuO$  ,  $Co_3O_4$  and  $CuCo_2O_4$  powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Powder Technol* 2012; 217: 330–339.
- [5] Chen RX, Zhu SL, Mao J, et al. Synthesis of  $CuO / Co_3O_4$  Coaxial Heterostructures for Efficient and Recycling Photodegradation. 2015.
- [6] Tang A, Zhang X. Mechanochemical route to synthesize  $Co_3O_4 / CuO$  composite nanopowders. 2006; 1: 101–105.
- [7] Paknahad P, Askari M. Characterization of nanocrystalline  $CuCo_2O_4$  spinel prepared by sol – gel technique applicable to the SOFC interconnect coating. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1007/s00339–015–9021–7.
- [8] Zhang GY, Guo B, Chen J.  $MCo_2O_4$  (M = Ni, Cu, Zn)

- nanotubes: Template synthesis and application in gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem* 2006; 114: 402–409.
- [9] Shih G, Liu W. RSC Advances A facile microwave–assisted approach to the synthesis of flower–like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode materials for Li–ion batteries. 2017; 42476–42483.
- [10] Simon L, Kumar AR. Structural and electrical properties of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel synthesized by sol–gel combustion method. *J Non Cryst Solids* 2019; 505: 301–309.
- [11] Merabet L, Rida K, Boukmouche N. Author 's Accepted Manuscript. *Ceram Int*. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.171.
- [12] Xiao X, Peng B, Cai L, et al. The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rods synthesized by oxalate co–precipitation method. *Sci Rep* 2018; 1–13.

