دراسة أهم الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الكوبالت (Co_3O_4) المُحضر بطريقة التكليس الحراري

فاطمة محمود، د. مضر العكلة، د. هاني زيدان

قسم الكيمياء التطبيقية، كليّة العلوم، إدلب

الملخص

حُضر في هذا البحث ثلاث عينات من أكسيد الكوبالت إذ حُضرت العينات انطلاقاً من نترات الكوبالت مصدراً لها وضُبطت PH العينات عند PH=9.5، ثم جُففت عند الدرجة^oC 120، وكُلست العينات المحضرة عند درجات الحرارة 400,500,600 ^oC. حُددَت الأطوار البلورية المتشكلة في العينات المكلسة عند درجات الحرارة^oC 400,500,600 إذ أظهرت وجود الطور البلوري Co_3O_4 في جميع العينات المحضرة وبنسب مختلفة. كما أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء IR حزماً مميزة وواضحة للحركة الاهتزازية للرابطة (Co (III)-O) التي تُعد دليلاً واضحاً على تشكل أكسيد الكوبالت الثلاثي. وبينت أطياف FT-IR للبيريدين الممتز على العينات المكلسة عند درجات الحرارة^oC 500,600 وجود مراكز لويس وبراونشتد الحمضية. وحُددَت خصائص البنية النسيجية لجميع العينات بتحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77 ^oK، وكانت منحنيات الامتزاز للعينات المكلسة من النوع (IV) إذ أبدت أنشوطة تخلفيه ما يدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية. وأبدت المساحة السطحية النوعية نهاية عظمى للعينة المكلسة عند درجة الحرارة^oC500, بمساحة سطحية(m^2/g)4.837، وكما بيّنت حسابات نصف القطر r_a أن العينات تحوي مساماً انتقالية(ميزو).

الكلمات المفتاحيّة:

ترسيب مشترك، الحموضة، أكسيد الكوبالت (Co_3O_4)، الامتزاز، انعراج الأشعة السينية (XRD)، الأشعة تحت الحمراء(IR).

Study of the Most Important Physicochemical Properties of Cobalt Oxide (Co_3O_4) Prepared by Thermal Calcination Method

Fatima Mahmoud, Dr. Mudar Al Okleh, Dr. Hani Zidane

Idlib University, Faculty of Science, Department of Chemistry

Abstract

In this research, three samples of cobalt oxide were prepared, where the samples were prepared from cobalt nitrate as their source, and the samples were controlled at PH=9.5, then dried at 120 ^oC, and the samples prepared at temperatures were calcined at 400,500,600^oC.

The crystal phases formed in calcined samples were determined at temperatures of 400,500,600 ^oC and showed the presence of the crystal phase Co3O4 in all the samples prepared in different proportions. IR spectra also showed distinct and clear beams of the vibrational motion of the bond (Co (III)-O), which is a clear indication of the formation of cobalt (III) oxide. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on calcined samples at 500,600 ^oC showed the presence of Lewis and Brownstead acid centers.

The histological structure characteristics of all samples were determined by analyzing nitrogen adsorption data at 77 k, and the adsorption curves of calcined samples were type (IV) where they showed a loop of retardation indicating capillary condensation in the transition pores. The specific surface area showed a maximum end of the calcined sample at 500^oC with a surface area of 4.837 (m^2/g), and radius calculations showed that the samples contained transition pores (meso).

Keywords:

Co-sedimentation, acidity, Cobalt Oxide (Co_3O_4), Adsorption, X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR).

1.المقدمة Introduction

اهتم الباحثون في الوقت الحاضر بإيجاد خواص جديدة تزيد من فعالية الوسائط، ودراسة تأثير ذلك على خواصها البنيوية والحفزية، وذلك عن طريق إضافة أكاسيد معدنية أو تشكيل جمل هجينة نانومتريه أو إضافة معادن تحسن من الخاصة المرجوة، التي تؤثر بشكل كبير في سرعة التفاعلات الكيميائية وآليتها، فتخفف من تكاليف الإنتاج للصناعات الكيميائية وتوجيه التفاعلات في الاتجاه المرغوب والمطلوب[1].

يُعد مُحفز أكسيد الكوبالت بديلاً جذاباً للمعادن النبيلة نظراً لنشاطه العالي، إذ إن أكسيد الكوبالت هو أكسيد فلز انتقالي فريد من نوعه ويجد العديد من التطبيقات بسبب خصائصه الممتازة في مجالات مختلفة، إذ استعمل أكسيد الكوبالت في الأقطاب الكهربائية لأنظمة تخزين الطاقة، والمكثفات وأجهزة المقاومة المغناطيسية والتحفيز، لذلك فإن الدراسة الحالية تدرس تصنيع أكسيد الكوبالت الثلاثي (Co_3O_4).

إن أحد الدوافع الأساسية للبحث في الحفز هو استخدام مواد منخفضة التكلفة ومتوفرة على الأرض يمكنها تلبية احتياجات التوسع للتكنولوجيات ذات الصلة، فإن المحفزات القائمة على الكوبالت جزء لا غنى عنه في جميع مجالات التحفيز تقريباً، وغالباً ما يُنظر إليها على أنها بدائل منخفضة التكلفة للمحفزات القائمة على المعادن الثمينة، في سياق تطبيقات الطاقة والبيئة تُستعمل المحفزات القائمة على أكسيد الكوبالت في تفاعلات التحلل المائي للهيدريدات الكيميائية، وعمليات الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes(AOPS)) ، كما يستعمل أكسيد الكوبالت الثلاثي في أكسدة أحادي أكسيد الكربون الذي يُعد غازاً ضاراً إلى ثنائي أكسيد الكربون (CO_2)[2]. ويُستعمل أيضاً لتحلل المركبات العضوية المتطايرة [3]. كما أن حفاز أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) المدعوم بأكسيد تانتالات الصوديوم ($NaTaO_3$) يُستعمل في أكسدة P-Xylene في الطور السائل إلى P-methyl benzyl alcohol.[4] كما يُستعمل في الأكسدة الكلية المحفزة بشكل غير متجانس للمركبات العضوية المتطايرة

مثل الألكانات الخفيفة البروبان والإيثان والميثان إذ إن التخلص من المركبات العضوية المتطايرة قضية مهمة نظراً لآثارها الخطيرة في البيئة [5].

من المعروف أن خصائص أكسيد الكوبالت مثل الطور والشكل تؤثر على خصائص الأكسدة والاختزال التي تعد مهمة لتفاعل المحفز في تفاعلات الأكسدة والهدرجة المختلفة [6]، درس Fabian وزملاؤه تأثير الرقم الهيدروجيني PHعلى خواص أكسيد الكوبالت (Co_3O_4)، وتوصلوا إلى أن تبلور الأكسيد زاد مع زيادة الرقم الهيدروجيني، إذ رسبَ Fabian وزملاؤه أغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) على ركائز زجاجية باستعمال طريقة الترسيب الكيميائي في حمام قلوي عند درجة الحرارة 80 ^oC مع الحفاظ على قيمة الرقم الهيدروجيني 10، ثم رفعوا قيمة الرقم الهيدروجيني ولاحظوا التغير في خواص أكسيد الكوبالت[7].

درسَ ويكن فان وزملاؤه[8] محفزات أكسيد الكوبالت المعزز بالمنغنيز محفزاً معدنياً فعالاً ومستقراً للأكسدة التفضيلية لأول أكسيد الكربون (CO) إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، إذ اختبروا بالبداية الأداء التحفيزي ل Co_3O_4 بمفرده ولاحظوا الأداء التحفيزي الجيد لأكسدة (CO) عند درجات حرارة منخفضة، إذ إنه عادة ما تعمل المحفزات القائمة على Co_3O_4 عند درجات حرارة ^oC(150-200) ووجدوا أن تعديل Co_3O_4 مع MnOx يمكن أن يزيد بشكل كبير من نشاط أكسيد الكوبالت ويوسع منطقة درجة حرارة التشغيل.

يوجد عدة طرق لتحضير أكسيد الكوبالت الثلاثي منها التحلل الحراري لسلائف الكوبالت، الانحلال الحراري بالرش الكيميائي عند درجات حرارة ضمن المجال (300-400) ^oC، ترسيب الأبخرة الكيميائية ((Chemical Vapor Deposition(CVD) [9]، في هذا البحث صُنع أكسيد الكوبالت الثلاثي (Co_3O_4) بطريقة التكليس الحراري انطلاقاً من نترات الكوبالت مصدراً لأكسيد الكوبالت ($Co\ (NO_3)_2.6H_2O$)، والسبب الرئيس لاعتماد طريقة التكليس الحراري لتحضير أكسيد الكوبالت هو أن عملية التكليس تساعد في إزالة الشوائب التي قد تؤدي إلى تسمم المُحفز، كما تساعد عملية التكليس في تأمين مرحلة التبلور ، إضافة إلى هذه

الأهداف تعمل عملية التكليس على إزالة الماء المرتبط ، كما تعمل على معالجة المُحفز وتصلبه ، كما تُساعد طريقة التكليس بتوفير حل اقتصادي بالحصول على حفّاز محلي الصنع ويُشكل ركيزة أساسية للعديد من الصناعات كصناعة حمض الآزوت وتكسير الغازات الناتجة عن الاحتراق.

2. القسم العملي Experimental Section

1.2- الأجهزة والأدوات Apparatus and Tools

ميزان تحليلي حساس بدقة 0.001 g± من شركة (DENSI , Turkey)، مقياس درجة الحموضة PH رقمي من شركة (Wincom , Taiwan) دقته 0.01، جهاز حيود الأشعة السينية من شركة (Bruker D_8 advance مع إشعاع Cu Kα ومرشح من النيكل، ألمانيا) ، مقياس تساوي درجة حرارة الامتزاز–الامتصاص لN_2 عند الدرجة $77\ ^{\circ}K$ باستعمال جهاز تحليل مساحة السطح / المسامية للنتروجين Tristar II-3020(Micromeritics , USA)، أدوات مخبرية زجاجية مختلفة، خلاط مغناطيسي من شركة (Thermomac USA)، قمع بوخنر، مرشحات ميكروئية دقتها 0.45µm، فرن تجفيف من شركة (Memmert , Germany) ، مرمدة من شركة(Carbolite , Germany)، جهاز IR طراز (Nicolet FTIR 6700-Wattlam) إنتاج شركة Thermomac صُنع في USA، جهاز PH-mv(MW 150 USA) دقة 0.001.

2.2- المواد الكيميائية Chemical

نترات الكوبالت المائية ($Co\ (NO_3)_2.6H_2O$) نقاوته (97%) CAS:10141-05-6، محلول الأمونيا النقي (NH_4OH) ذي التركيز (24%) CAS:1336-21-6، خلات الأمونيوم (CH_3COONa) CAS:127-09-3، أسيتونتريل (CH_3CN) CAS:75-05-8، نظامي بوتيل أمين ($C_4H_{11}N$) CAS:75-64-9، بيريدين (C_5H_5N) CAS:110-86-1، جميع المواد المستعملة في البحث من شركة (Merck).

3. العمل التجريبي Experimental Work

1.3- تحضير الحفاز Catalyst Preparation

1-1.3- تحضير محلول نترات الكوبالت Preparation of Cobalt Nitrate Solution

وُزِن 32 g من نترات الكوبالت المائية بدقة، وحُلَت في أقل كمية ممكنة من الماء المنزوع الشوارد وبعد التأكد من تمام الانحلال قيسَ PH المحلول فوجد أنَّ PH=3.5.

2.1.3- تحضير هلام هيدروكسيد الكوبالت

Preparation of Cobalt Hydroxide Gel

حُضرت ثلاث عينات من أكسيد الكوبالت عن طريق إضافة محلول نترات الكوبالت المائية، وضبط قيمة PH المحلول بإضافة محلول الأمونيا ذي التركيز 24% قطرة قطرة مع التحريك المستمر باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 4 hrs لضبط قيم ال PH عند 9.5 فيظهر لون المحلول أزرق مُخضراً، الذي يدل على تشكيل هيدروكسيد الكوبالت الثنائي($Co(OH)_2$) الذي يتأكسد بأكسجين الهواء على الفور إلى هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي ذو اللون البني الداكن($Co(OH)_3$)، ثم يُترك الهلام ليرقد لمدة 12 hrs، ثم نُضيف وزن 1 gr من خلات الأمونيوم NH_4CH_3COO ذي التركيز (1wt%) إلى الهلام لضمان الترسيب الجيد، وغُسل الراسب بالماء منزوع الشوارد للتخلص من شوارد النترات غير المتفاعلة، ثم جُفف الراسب عند الدرجة 120°C حتى ثبات الوزن، ثم هُرش الراسب وقُسمَ الراسب المُجفف إلى ثلاث كميات متساوية رُمز لها Co400, Co500, Co600 وحُفظت العينات في زجاجات مصنفرة، إذ تُعبر المعادلات الكيميائية الآتية عن التفاعلات الكيميائية المتوقع حدوثها حتى يتشكل هيدروكسيد الكوبالت [10].

$$Co(NO_3)_2.6H_2O + NH_4OH \rightarrow Co(OH)NO_3 + NH_4NO_3$$

$$Co(OH)NO_3 + NH_4OH \rightarrow Co(OH)_2 + NH_4NO_3$$

$$4\,Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

3.1.3-المعالجة الحرارية Heat Treatment

أُخذت كميات معينة من العينات المُحضرة الجافة في جفنات بورسلانية موزونة بدقة 0.1mg، وكُلست في مرمدة تكليس عند درجات الحرارة 400,500,600°C وبمعدل تسخين 10 °C/min، وعند بلوغ درجة حرارة المعالجة المطلوبة استمر التسخين لمدة 4hrs مع ثبات درجة الحرارة، بعدئذٍ وُزنت نواتج التكليس، ووضِعت في زجاجات مصنفرة مغلقة بإحكام [10].

$$6\ Co(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} 2Co_3O_{4(s)} + 9H_2O_{(g)} + \tfrac{1}{2}\ O_{2(g)}$$

2.3- الإجراءات القياسية Standard Procedures

2.3-1- التحليل باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)

XRD Analysis

سُحب طيف انعراج الأشعة السينية لجميع العينات المُكلسة باستعمال جهاز Bruker D_8 advance من نوع مع إشعاع Cu Kα عند طول الموجة λ=1.5418 A° ومرشح من النيكل، وتوتر 30 KV وشدة تيار 30 mA. ومُسِحت زاوية الانعراج 2θ في المجال 0-80°C، ثم قورنت قيم 2θ لقمم العينات مع البطاقات الدولية لمعرفة الأطوار البلورية المتشكلة [1].

2.3-2- التحليل باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء IR IR Analysis

سُحبت طيوف الأشعة تحت الحمراء IR لجميع العينات المُكلسة ، ثم حُدِدت المجموعات الوظيفية السطحية لمعرفة طبيعة الروابط المتشكلة ، إذ استعملت أطياف الأشعة تحت الحمراء IR لتحديد المجموعات الوظيفية السطحية ، ولمعرفة طبيعة الروابط المُتشكلة في جميع العينات المُحضرة والمجففة عند 120°C، والمُكلسة عند درجات الحرارة 400 , 500 , 600°C ، إذ يمكن أن تُعطي أطياف IR بعض المعلومات عن المجموعات الوظيفية المحتملة والموجودة على السطح [11].

2.3-3- تحديد كمية المراكز الحامضية وقوتها

Determine the amount and Strength of Acidic Centers

حُددت المراكز الحمضية السطحية بواسطة المعايرة الكمونية، إذ توضع كمية قدرها(0.2gr) من الأكسيد المُكلس عند الدرجة 120°C لمدة 24 hrs في 20 mLأسيتونتريل وُيحرك لمدة 3 hrs، بعدئذٍ يُعاير المعلق بمحلول نظامي بوتيل أمين تركيزه 0.005M والمُحضر بالأسيتونتريل بمعدل تدفق 0.1ml/min، وتُقاس تغيرات كمون المسرى بمقياس PH-mV رقمي باستعمال مسرى كالوميل قياسي، حيث تُحدد الحمضية السطحية الكلّية من بلوغ الهضبة (Plateau) بواحدة mmol/g، وتُحدد قوة المراكز الحامضية السطحية من أول قراءة للmV [12].

2.3-4- تحديد البنية النسيجية Determination of Textural Structure

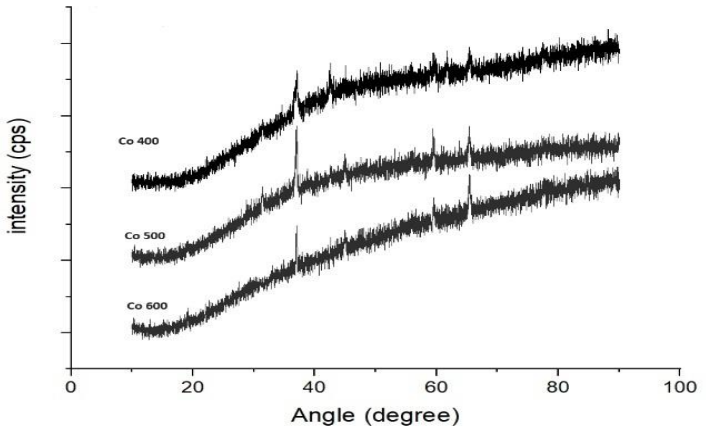
حُددت البنية النسيجية بطريقة امتزاز النتروجين(امتزاز-مج) عند الدرجة 77°K على نواتج التكليس باستعمال جهاز امتزاز حجمي آلي ، وقبل إجراء القياس فُرِغت العينات باستخدام محطة تفريغ خاصة من نوع Tristar II-3020 عند الضغط المخفف 10^{-4} torr، والتسخين عند الدرجة 200 °C لمدة 6 hrs على الأقل من أجل نزع المواد الممتزة مسبقاً وتنظيف السطح[13].

4- النتائج والمناقشة Results and Discussion

4-1- طيف انعراج الأشعة السينية X-Ray Diffraction

تتميز كل مادة بإعطاء نموذج مميز عند استعمال تقنية انعراج الأشعة السينية بغض النظر فيما لو كانت هذه المادة نقية أو كانت تمثل أحد مكونات مزيج من المواد. لهذا فإن التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية يُعد ضرورياً لمعرفة الحالة التي توجد فيها المواد أو الحالة التي ترتبط فيها العناصر في مركب معين والأطوار الموجودة فيها. مُسِح طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المُكلسة

Co400,Co500,Co600 ضمن المجال من درجات الحرارة (2θ= 0-80 ˚C) كما هو

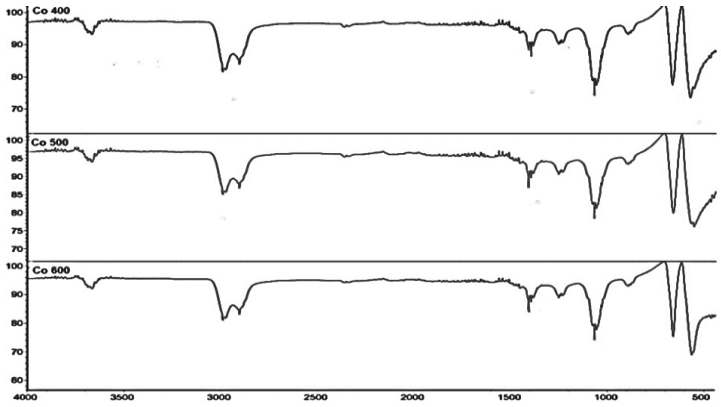


موضح بالشكل (1).

الشكل (1) يُبيّن طيف انعراج الأشعة السينية للحفازات المكلسة عند الدرجة 400,500,600ºC

يبيّن الشكل(1) انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة في المجال-0 = 2θ 80ºC، إذ يُبدي طيف XRD للعينة المُكلسة عند درجة الحرارة 500ºC عدداً من القمم عند القيم30.3, 36.46, 60, 67 التي تتوافق مع قرائن ميللر 210, 311, 400, 511 من Co_3O_4 على التوالي[14]. ويُلاحظ من القمم المميزة للعينة التي تظهر عند 2θ~46º و2θ~67º أنها متوافقة مع نمط بلورة السبينيل المكعبية [15]. كما يُلاحظ من طيف XRD اختلاف في شدة القمم إذ تكون أوضح ما يمكن عند الدرجة500ºC ما يدل على بداية تشكل أكسيد الكوبالت عند الدرجة 400ºC ، كما يُلاحظ بدء تفكك أكسيد الكوبالت عند درجة الحرارة 600ºC بسبب ضعف القمم المميزة لأكسيد الكوبالت [16].

2-4- تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء IR IR Spectra Analysis



الشكل (2) يمثل أطياف IR لعينات أكسيد الكوبالت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

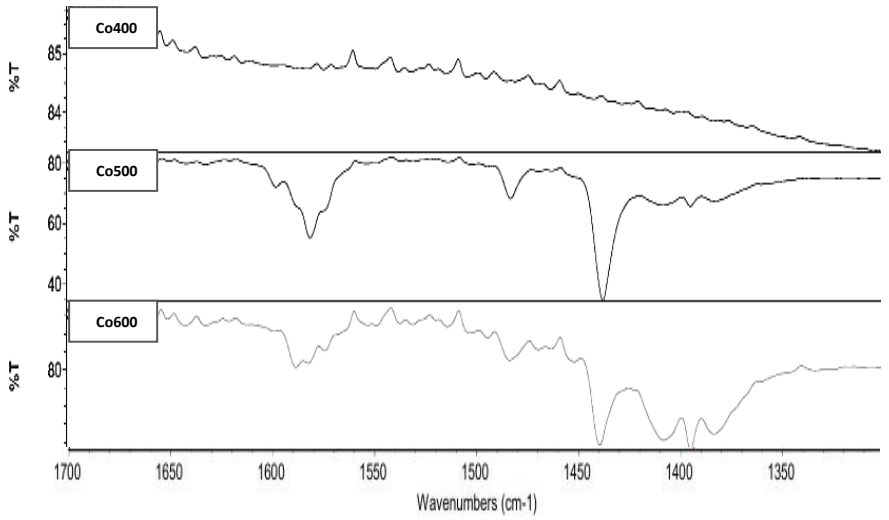
يُوضح الشكل (2) طيوف IR للعينات المُكلسة ,Co500, Co400 Co600، إذ تُبدي طيوف IR قمة واضحة عند 569cm^{-1} و662 cm^{-1} تُعزى إلى اهتزاز الامتطاط للرابطة (Co-O). أيضاً يُبدي طيف IR قمماً عند 1090cm^{-1} و 1070 cm^{-1} وهي تعود لاهتزاز الانحناء المتماثل وغير المتماثل للربطة (Co-O) ونتيجة لهذه القمم يتبيّن وجود أكسيد الكوبالت Co_3O_4 [10].

إنَّ القمتين عند العدد الموجي 3660 cm^{-1} والقمة مع منكب عند العدد الموجي 2987 cm^{-1} تعود لاهتزاز امتطاط للرابطة (O-H). كما أنَّ القمة عند العدد الموجي 1400 cm^{-1} تعود لامتطاط الرابطة (Co-O-Co). و يتضح من خُلاصة أطيافIR للعينات أن أكسيد الكوبالت يملك بنية السبينيل المكعبية كما هو موضح في XRD [11].

3-4- تحديد نوع المراكز الحمضية Identify the Type of Acid Centers

تحدد نوع المراكز الحمضية براونشتد ولويس على سطح حفازات الأكاسيد من أطياف IR للبيريدين الممتز على سطح تلك الحفازات، إذ يمكن أن يمتز البيريدين في ثلاثة أشكال مهمة هي: البيريدين المرتبط بالربط الهيدروجيني ويظهر في طيف IR بشكل حزم في المجال 1400-1447)cm^{-1}) وفي المجال 1580-1600)cm^{-1}) والبيريدين الممتز بروابط تساندية نتيجة منح الزوج الإلكتروني لذرة النتروجين إلى مركز لويس على سطح الحفاز الذي يظهر بشكل حزم في المجال (1447-1460) cm^{-1} و (1448-1503 cm^{-1}) و(1600-1633 cm^{-1}) أو بشكل شاردة البيريدينيوم

نتيجة امتزازها على مراكز براونشتد وتظهر بشكل قمم في المجالات (1500-1485) cm^{-1} و$1540\ cm^{-1}$ و$1620\ cm^{-1}$ و$1640\ cm^{-1}$.



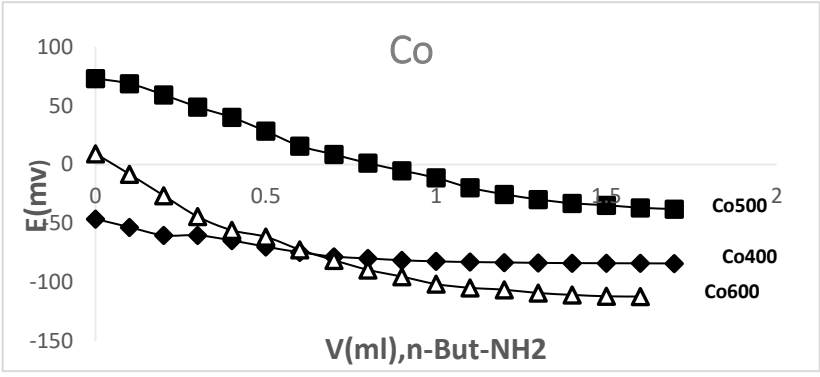
الشكل (3) يبين أطياف FT–IR لامتزاز البيريدين على عينات أكسيد الكوبالت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

يبين الشكل (3) أطياف FTIR للبيريدين الممتز على نواتج المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة ، إذ يلاحظ وجود قمم مميزة في جميع العينات في المجال $1400\text{-}1440cm^{-1}$ والمميزة للبيريدين الممتز بروابط هيدروجينية PH , كذلك تبدي الأطياف قمماً عند الأطوال الموجية $1438cm^{-1}$ و $1482\ cm^{-1}$و $1498\ cm^{-1}$ و $1577\ cm^{-1}$ وفي المجال $1610\text{-}1626\ cm^{-1}$ التي تعود للبيريدين الممتز على مراكز لويس الحامضية[17] , تُظهر أطياف العينات Co500,Co600 قمة امتصاص عند $1470\ cm^{-1}$ ناتجة عن امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد ولويس , كما تبدي العينات قمم امتصاص واضحة عند $1490\ cm^{-1}$ تعود إلى البيريدين المُمتز على مراكز لويس , ومنكب عند $1495cm^{-1}$ يعود إلى مراكز براونشتد وكذلك حزمة عند $1540\ cm^{-1}$ تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد, وكذلك تظهر حزمة امتصاص عند الطول الموجي $1638\ cm^{-1}$ تعود إلى البيريدين المُمتز على مركز

براونشتد إذ تتشكل شاردة بيريدنيوم مُمتزة, كما تُبدي الأطياف قمم امتصاص ضمن المجالcm^{-1}(1400-1350) تتوافق هذه القمم مع ما وجده كُلّ من راجا كوبال ورفاقه، ويانغ ورفاقه، وارتيز ـ أسلاس ورفاقه. و نلاحظ أن الاختلاف في شدة القمم، إذ تبدي العينة Co500 نهاية عظمى بمساحة سطحية 4.837 m^2/g [18].

4-4- تحديد الحمضية الكلية Determination of Total Acidity

استعملت في الآونة الأخيرة المعايرة الكمونية لمعلق الحفّازات في الأسيتونتريل بمحلول قياسي من ن ـ بوتيل أمين في الأسيتونتريل لمعرفة كمية الحمضية السطحية الكليّة، إذ يكون كمون المسرى تابعاً لكمية الأمين من أجل 1g حفّاز.



الشكل (4) يُبيّن منحنيات المعايرة الكمونية باستعمال ن- بوتيل أمين في الأسيتونتريل للحفازات المحضرة عند مختلف درجات المعالجة الحرارية.

يُعد البوتيل أمين أساساً قوياً ومن ثم فإنّهُ يَمتز على المراكز الحمضية مختلفة القوة، أي أنّ كمية البوتيل أمين تُعاير المراكز الحمضية براونشتد ولويس دون التفريق بنوع هذه المراكز الحمضية. إذ إنّ كلاً من المراكز المتقبلة للأزواج الإلكترونية والمانحة للبروتونات على السطح ستتفاعل مع الزوج الإلكتروني للأمين (:N≡) لتُشكل رابطة تساندية. وعند إجراء المعايرة الكمونية باستعمال ن ـبوتيل الأمين في الأسيتونتريل فإنّ كمون المسرى الأولي (Ei , mV) يدل على المراكز الحمضية

الأعلى قوة, وأنّ القيمة الناتجة عند بلوغ الهضبة في منحني المعايرة تدل على كمية المراكز الحمضية الكليّة التي تُحسب بواحدة mmol/g [19].

حُدّدت الحمضية السطحية الكلية لجميع الحفّازات المحضّرة، حيث يُبيّن الشكل (4) منحنيات المعايرة الكمونية، كما يُبيّن الجدول (1) قيم E_i. يتضح من قيم E_i الموضحة في العمود 3 من الجدول (1) أنّ حفّاز الكوبالت Co400 ذو مراكز حمضية ضعيفة نسبياً إذ تكون قيم E_i (mv) 53.2- ، بينما يُلاحظ أنّ الحفّاز Co500وCo600 ذو مراكز حمضية قوية لأن E_i تتراوح بين $4 \leq E_i \leq 91$ mV، ويتضح من الشكل (4) أنّ جميع المنحنيات تبدي هضبة واضحة تُمكّن من حساب كمية الحمضية الكلّية والمبينة في العمود 4 من الجدول (1) بواحدة mmol/g [12].

الجدول (1): يبيّن حمضية الكوبالت المعينة كمونياً بالمعايرة بنظامي بوتيل أمين في مُحل الأسيتونتريل

العينات	$S_{BET}(m^2/g)$	E_i(mv)	كمية المراكز الحمضية(mmol/g)
Co400	2.198	-49.2	0.020
Co500	4.419	73.2	0.035
Co600	3.334	9.3	0.025

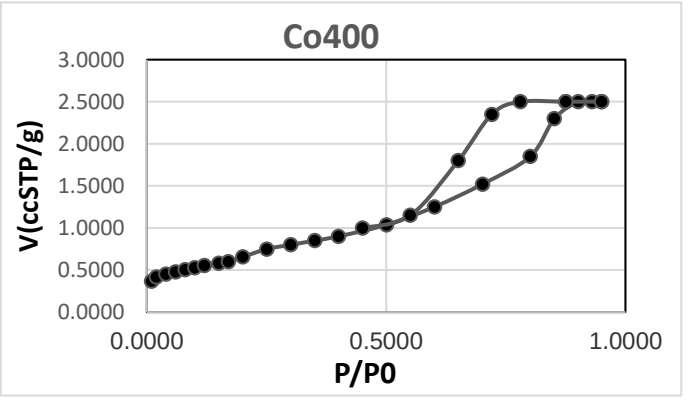
إنّ تفحُّص القيم الموضحة في الجدول (1) يوضح النقاط الرئيسة الآتية:

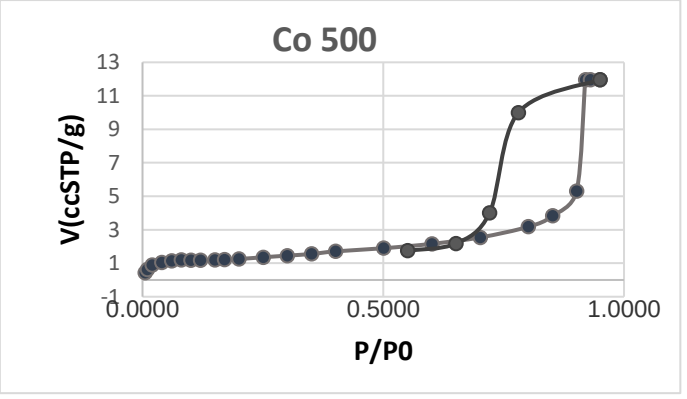
1 – يُلاحظ أنّ الحمضية تزداد بشكل واضح عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة 500°C وتتناقص عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة°C 600.

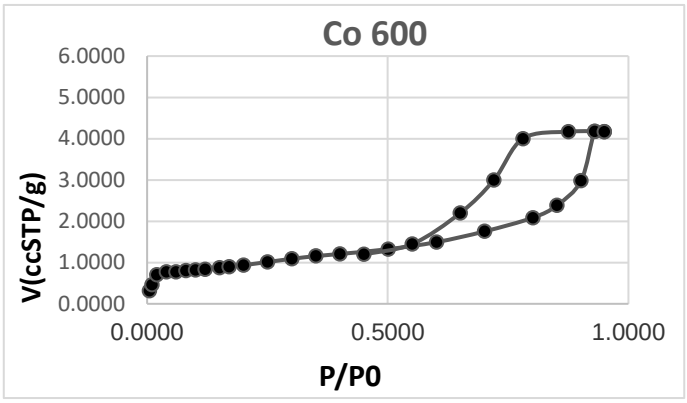
2 – يُلاحظ أنّ الحمضية تزداد بزيادة المساحة السطحية النوعية.

4-5- منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة Isotropic Adsorption Curves

أجري امتزاز النتروجين عند الدرجة 77 ˚k على العينات المحضرة من أكسيد الكوبالت والمعالجة حرارياً عند درجات الحرارة 400,500,600ºC وذلك من الضغط النسبي 0.005 حتى 0.950 من أجل فرع الامتزاز، ثم يتبع فرع المج حتى انغلاق الأنشوطة التخلفية. و يُعد امتزاز النتروجين عند الدرجة 77˚K مادةً قياسية لتحديد خواص البنية النسيجية للحفّازات المحضّرة وأهمها المساحة السطحية النوعية والبنية المسامية ويعود ذلك لأنّ غاز النتروجين يُعد غازاً خاملاً ويمتلك ضغطاً إشباعياً مرتفعاً نسبيّاً ولا يدخل في تأثيرات خاصة مع سطح الصلب، ولا يتطلّب امتزازه على سطح الصلب توجهاً محدداً [20].







الشكل (5) يبيّن نماذج لمنحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة K° 77 لعينات أكسيد الكوبالت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة

يبيّن الشكل (5) أنَ منحنيات الامتزاز للعينات من النموذج (IV) وفقاً لتصنيف سينغ ورفاقه مع وجود أنشوطة تخلفيه من النمط A يدل شكلها على وجود مسام متنوعة الأشكال، تنغلق الأنشوطة عند الضغوط النسبية 0.45≤ ويزداد تضيق الأنشوطة وانغلاقها بازدياد درجة المعالجة الحرارية ليصبح عند 0.72≤ للعينات. إنَ ظهور الأنشوطة التخلفية يعني حدوث تكاثف شعري للنتروجين في المسام الانتقالية (2-50nm) [21].

4-6- تحديد المساحة السطحية النوعية

Determine Specific Surface Area

حُللت بيانات امتزاز النتروجين على الحفّازات المحضّرة لإيجاد قيم المساحة السطحية النوعية باستعمال طرائق BET, ورسومات αs. أظهرت رسومات BET الخطية [22] وفقاً للعلاقة الآتية:

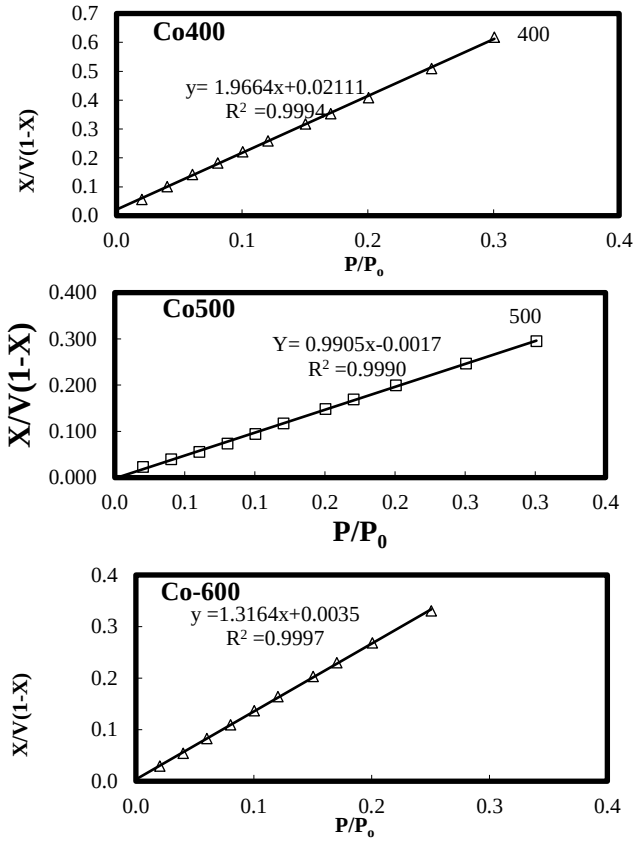
$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{Vm.C} + \left(\frac{C-1}{Vm.C}\right)x \qquad (1)$$

أي رسم x/V(1-x) بدلالة $x = P/P_o$، إنّ العلاقة خطية في مجال الضغط النسبي 0.02- 0.30 من أجل جميع العينات المعالجة عند درجات الحرارة C° 400, 500, 600 ، حيث تمثل x الضغط النسبي P/P_o و V حجم الغاز الممتز وV_m سعة الطبقة الأحادية بواحدة ccSTP/g و C ثابت BET، ويبين الشكل(4) نموذجاً لرسومات BET الخطية

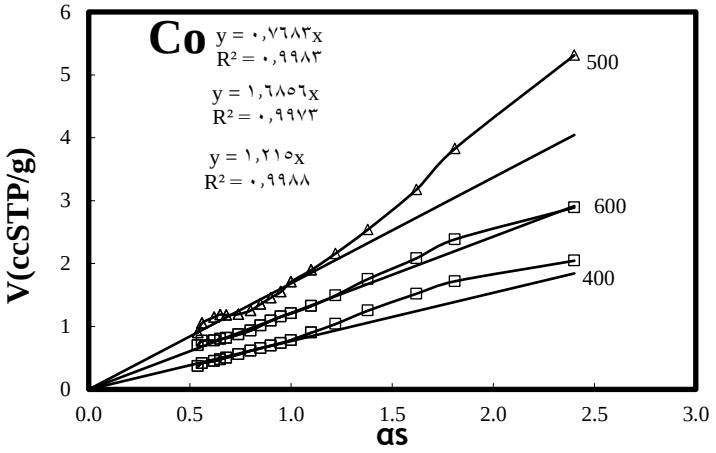
للعينات المدروسة، وبمعامل ارتباط $R^2 \geq 0.9990$. ومن ميل الخطوط المستقيمة، $m=(C-1)/V_m.C$، وتقاطعها مع المحور $x/V(1-x)$ ، $i= 1/V_m.C$، يمكن حساب سعة الطبقة الأحادية V_m بواحدة ccSTP/g وC_{BET} الذي يعكس مدى تأثير المتبادل ماز/ممتز، وتحسب المساحة السطحية النوعية S_{BET} من العلاقة الآتية:

$$S(BET) = Vm.\ A_m.\ L.10^{-20}/22414 = 4.37.\ Vm \qquad (2)$$

إذ تقدر Vm بواحدة ccSTP/g وتمثل 22414 cc الحجم المولي للغاز في الشروط النظامية.



الشكل (6) يُبيّن رسومات BET الخطية للعينات Co400, Co500, Co600



الشكل (7) يبين رسومات $V-\alpha_S$ لامتزاز النتروجين عند الدرجة $77^{\circ}k$لجميع العينات المحضرة

يبيّن الشكل (7) رسومات $V\text{-}\alpha_S$ لجميع العينات المحضرة، إذ إنّ طريقة $V\text{-}\alpha_S$ تعتمد على رسم V بدلالة α_S، فينتج خط مستقيم ميله d_v/d_α وبضربه بالثابت المناسب وفق العلاقة (3) نحصل على السطح النوعي S_α بواحدة m^2/g .

$$S_\alpha(m^2/g) = 2.87\ d_v/d_\alpha \qquad (3)$$

تمتاز طريقة $V\text{-}\alpha_S$ بكشف نوعية المسامية في العينة المدروسة من ملاحظة الانحراف عن الخطية في رسومات$V\text{-}\alpha_S$ ، إذ أبدت منحنيات العينات المكلسة عند درجات الحرارة $^{\circ}C$ 400, 500, 600 الموضحة في الشكل (7) انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى ما يوضح أنَ المسامية فيها من النوع ميزو. ويُلاحظ من قيم المساحات السطحية النوعية المحسوبة بالطريقتين BET وα_Sفي الجدول (2) التطابق التام بين S_{BET} وS_α وهذا يدل على الاختيار المناسب للعينات الشاهدة وكذلك على التكافؤ التام بينها في حالة الحفّازات ذات المسام الانتقالية. كما توضح هذه القيم أنّ المساحة السطحية النوعية تتأثر بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، إذ يلاحظ أنّ قيم المساحة السطحية النوعية تُبدي قيمة عُظمى عند درجة حرارة التكليس 500^oC

($4.837\ m^2/g$) وتتناقص بالتدريج مع ارتفاع درجة المعالجة الحرارية، ويلاحظ انخفاض في المساحة السطحية النوعية عند الدرجة600^oC يُعزى انخفاض المساحة السطحية النوعية عند رفع درجة حرارة المعالجة إلى 600^oC بالنسبة لحفازات أكسيد الكوبالت إلى ازدياد التلبد الحراري والتبلور[7]. كما يُلاحظ من تطابق قيم S_{BET} وS_α أن الطريقتين متكافئتان ويمكن استخدامهما بدقة لتحديد المساحة السطحية النوعية من بيانات امتزاز النتروجين عندما تكون المواد المازة ذات مسامية انتقالية ودقيقة [23].

4-7- تحديد المسامية Determine Porosity

حُددت البنية النسيجية لحفاز أكسيد الكوبالت، إذ حُددت الحمضية السطحية الكلية وحُدد حجم المسام الانتقائية من العلاقة:

$$V_{meso}(ml/g) = V_P - V_{0.1} \qquad (4)$$

$$V_P = V(gas) \times 1.547 \times 10^{-3}\ cm^3 \qquad (5)$$

إن V_P تُعبر عن الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.95 مضروباً بالثابت 1.547×10^{-3}، وذلك على أن جميع المسام تكون قد امتلأت تماماً عند هذا الضغط النسبي بالمادة الممتزة بشكلها السائل، أما $V_{0.1}$ تُعبر عن الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.1، كما حُددت أنصاف أقطار المسام المتوسطة r_a للعينات المكلسة عند درجات الحرارة ^oC 400,500,600 بواسطة العلاقة:

$$r_a\ (nm) = 2000 V_P / S_{BET} \qquad (6)$$

يُبيّن العمود 5 من الجدول (2) قيم حجم المسام الكلي V_p للحفّازات المحضّرة والمحسوبة من الحجم المُمتز عند الضغط النسبي 0.95 والمحوّل إلى شكله السائل، و تزداد قيم V_p عند المعالجة الحرارية عند الدرجة 500^oC وذلك بسبب خروج الماء المُمتز كيميائياً وتحوّل الهلامات الهيدروكسيلية إلى أكسيد هيدروكسيد أو أكسيد ما يؤدي إلى انفتاح المسام، و تزداد أنصاف الأقطار المتوسطة r_a والموضحة في العمود 8 من الجدول (2)، للحفّازات بالتدريج مع ارتفاع درجة التكليس إلى 500^oC الذي يعود إلى التوسع التدريجي في المسام الانتقالية. وتقع قيم r_a للعينات المكلسة

عند درجات الحرارة400, 500, 600°C في مجال المسام الانتقالية أي أنها من النوع(ميزو) [24].

الجدول (2): يبين خواص البنية النسيجية للعينات المحضرة الناتجة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K

العينات	C_{BET}	S_{BET} (m^2/g)	S_α (m^2/g)	V_P (ml/g)	$V_{0.1}$ (ml/g)	V(meso)	r(nm)
Co400	94.150	2.198	2.205	0.0038	0.0007	0.0031	3.457
Co500	-581.64	4.419	4.837	0.0185	0.0018	0.0167	8.372
Co600	291.222	3.334	3.487	0.0064	0.0012	0.0052	3. 839

5- الخُلاصة Conclusion

حُضر أكسيد الكوبالت(Co_3O_4)، ودُرست بعض خواصه الفيزيوكيميائية، وعُرفت منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K للعينات المحضرة أنها جميعاً من النموذج(IV) مع وجود أنشوطة تخلفية تدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية، أثبت أن علاقة BET تتحقق في مجال الضغط النسبي X =0.04-0.30 بشكل جيد وخطي ، إذ إنَ معامل الارتباط R^2 ضمن المجال(0.990≤) في العينات المحضرة، كما أبدت منحنيات V-α_S انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى من أجل جميع العينات المُحضرة مما يؤكد أن المسامية فيها من النوع ميزو التي يحدث فيها تكاثف شعري، ولوحظ أن المساحة السطحية النوعية تتعلق بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية ، إذ تكون عُظمى عند الدرجة 500°C.

كما يتضح أنّ V_P وVmeso تكون عظمى للعينة المحضرة عند 500°C ولوحظ التطابق التام بين S_α و S_{BET} من أجل جميع العينات المحضرة.

6- المراجع References

[1] D. D. M. Prabaharan, K. Sadaiyandi, M. Mahendran, and S. Sagadevan, “Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles,” *Appl. Phys. A*, vol. 123, pp. 1–6, 2017.

[2] S. Dey and G. C. Dhal, “The catalytic activity of cobalt

nanoparticles for low-temperature oxidation of carbon monoxide," *Mater. Today Chem.*, vol. 14, p. 100198, 2019.

[3] X. Chen *et al.*, "Recent advance on cobalt-based oxide catalyst for the catalytic removal of volatile organic compounds: a review," *Resour. Chem. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 27–46, 2022.

[4] J. Wang, T. Hara, and N. Ichikuni, "Preparation of Cobalt Catalyst Supported on Perovskite-type Oxide and Application in Liquid Phase Selective Oxidation Reaction," *Chem. Lett.*, p. upae061, 2024.

[5] R. Sanchis *et al.*, "Highly active Co3O4-based catalysts for total oxidation of light C1–C3 alkanes prepared by a simple soft chemistry method: effect of the heat-treatment temperature and mixture of alkanes," *Materials (Basel).*, vol. 14, no. 23, p. 7120, 2021.

[6] Y. Sun, Y. Gao, Y. Wu, H. Shan, G. Wang, and C. Li, "Effect of sulfate addition on the performance of Co/Al2O3 catalysts in catalytic dehydrogenation of propane," *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 42–45, 2015.

[7] S. Haq *et al.*, "Variation in the crystallinity of cobalt oxide nanoparticles with increasing annealing temperature and pH.," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 18, no. 3, 2023.

[8] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, and Y. Wang, "Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H2 stream," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 207–214, 2011.

[9] G. A. H. Mekhemer, A. I. M. Rabee, C. B. A. Gaid, and M. I. Zaki, "Cobalt oxide-catalyzed CO oxidation under steady-state conditions: Influence of the metal oxidation state," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 663, p. 130992, 2023.

[10] S. L. Sharifi, H. R. Shakur, A. Mirzaei, and M. H. Hosseini, "Characterization of cobalt oxide Co3O4 nanoparticles prepared by various methods: effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide," *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 51–58, 2013.

[11] E. A. A. Aboelazm, G. A. M. Ali, and K. F. Chong, "Cobalt oxide supercapacitor electrode recovered from spent lithium-ion battery," *Chem Adv Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 67–73, 2018.

[12] W. Wang *et al.*, "Fe doped aluminoborate PKU-1 catalysts for the ketalization of glycerol to solketal: Unveiling the effects of iron composition and boron," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 33, no. 3, pp. 1346–1352, 2022.

[13] R. García, L. Peralta, C. Segura, C. Sepúlveda, I. T. Ghampson, and N. Escalona, "Study of the catalytic conversion and adsorption of abietic acid on activated carbon: effect of surface acidity," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, pp. 3239–3245, 2016.

[14] C. H. Jadhav, K. B. Pisal, A. R. Chavan, S. M. Patil, P. B. Patil, and P. K. Pagare, "Electrochemical supercapacitive performance study of spray pyrolyzed cobalt oxide film," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 2742–2746, 2021.

[15] N. Matinise, N. Mayedwa, X. G. Fuku, N. Mongwaketsi, and M. Maaza, "Green synthesis of cobalt (II, III) oxide nanoparticles using Moringa Oleifera natural extract as high electrochemical electrode for supercapacitors," in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2018.

[16] M. Hafeez *et al.*, "Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles for potential biological applications," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 2, p. 25019, 2020.

[17] H. S. Oliveira *et al.*, "Nanostructured vanadium-doped iron oxide: catalytic oxidation of methylene blue dye," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 3051–3058, 2015.

[18] B. D. Bankar, K. Ravi, S. Subramanian, and A. V Biradar, "Niobium oxide supported on cubic spinel cobalt oxide as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of imines via dehydrogenative coupling of amines and alcohols," *Catal. Letters*, vol. 152, no. 12, pp. 3733–3746, 2022.

[19] M. Deeba and W. K. Hall, "The measurement of catalyst acidity II: Chemisorption studies," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 144, no. 144, pp. 85–103, 1985, doi: 10.1524/zpch.1985.144.144.085.

[20] M. M. Hussain, M. M. Rahman, A. M. Asiri, and M. R. Awual, “Non-enzymatic simultaneous detection of L-glutamic acid and uric acid using mesoporous Co 3 O 4 nanosheets,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 84, pp. 80511–80521, 2016.

[21] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

[22] M. H. Peyrovi and M. Abolhassanzadeh Parizi, “The Modification of the BET Surface Area by Considering the Excluded Area of Adsorbed Molecules,” *Phys. Chem. Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 173–177, 2022.

[23] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A. A. G. Blanco, M. E. R. Jalil, and K. Sapag, “Importance of the αs-plot method in the characterization of nanoporous materials,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2–3, pp. 165–183, 2013.

[24] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez, “Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis,” *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 1–17, 2003.