

دراسة البنية النسيجية لحفّاز أكسيد الكوبالت (Co_3O_4)

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

قسم الكيمياء التطبيقية، كلية العلوم، إدلب

الملخص:

خُصِّرَ في هذا البحث ست عينات من حفّاز أكسيد الكوبالت بطريقة التكلّيس الحراري عند $\text{pH} = 9.5$ ، ثمّ جُفِّت العينات عند الدرجة 120°C وكُلِّست العينات المُحضرة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$.

حُدِّت الأطوار البلورية المتشكلة في العينات المُكلّسة عند درجة الحرارة 500°C من تحليل أطياف انعراج الأشعة السينية XRD، إذ أظهرت الأطياف وجود الطور Co_3O_4 ، كما أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء IR حزمًا مميزة للحركات الاهتزازية للرابطة $(\text{Co} - \text{O})$. وبَيِّنَت أطياف FTIR للبيريدين الممتز على العينات المُكلّسة عند الدرجة 500°C وجود مراكز لويس وبراونشتد الحامضية.

حُدِّت خصائص البنية النسيجية لجميع العينات بتحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K ، إذ أبدت المساحة السطحية النوعية نهايات عُظْمَى عند درجة 500°C ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعينات أكسيد الكوبالت الحاوية على $3\%\text{wt}$ و $5\%\text{wt}$ من كبريتات الأمونيوم وعند الدرجة 400°C ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت الحاوية على $1\%\text{wt}$ من كبريتات الأمونيوم، كما بيَّنت حسابات نصف قطر المسام الوسطي r_a أنّ العينات تحوي مساماً انتقالية من النوع (ميزو).

الكلمات المفتاحية:

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

Study Of the Textural of Cobalt Oxide Catalyst (Co_3O_4)

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

Idlib University, Faculty of Science, Department of Chemistry

Abstract:

Six samples of cobalt oxide catalyst were prepared in this paper by thermal calcination method at $\text{pH} = 9.5$, then the samples were dried at 120°C and the prepared samples were calcined at $400, 500, 600^\circ\text{C}$.

The crystal phases formed in calcined samples at 500°C were determined by XRD diffraction spectra, where the spectra showed the presence of the Co_3O_4 phase and the IR infrared spectra showed characteristic beams of the vibrational motions of the bond (Co -O). FTIR spectra for pyridine adsorbed on calcined samples at 500°C showed the presence of Lewis and Brownstead acid centers.

The properties of the textural of all samples were determined by analyzing nitrogen adsorption data at 77°K , where the specific surface area showed maximum ends at 500°C for pure cobalt oxide samples and cobalt oxide samples containing 3 wt% and 5 wt% ammonium sulfate and at 400°C for cobalt oxide samples containing 1 wt% ammonium sulfate, and calculations of the middle pore radius r_a showed that the samples contained transition pores of the type (meso).

Keywords:

Co-sedimentation, acidity, cobalt oxide (Co_3O_4), adsorption, X-ray diffraction (XRD), infrared. (IR).

1-المقدمة

Introduction

يؤثر التحفيز في العلوم الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية، إذ أصبح على مر السنين أحد أهم المجالات في الكيمياء، وتشتمل حوالي (90-85%) من العمليات الصناعية على خطوة تحفيزية واحدة على الأقل [1]. تم تقديم مصطلح التحفيز (Katalys) من بيرزيليوس في عام 1835، إذ عُرِفَ الحَفَّاز بأنه المادة التي تزيد من معدل التفاعل دون حدوث تغير في طاقة جيبس القياسية للتفاعل، ثم عُرِفَ الحَفَّاز بأنه المادة القادرة على تسريع التفاعل الكيميائي أو خفض درجة الحرارة أو الضغط اللازمين لبدء التفاعل دون أن يستهلك الحفاز نفسه أثناء التفاعل، إذ إنَّه في أثناء التفاعل الكيميائي تُكسر الروابط بين الذرات في الجزيئات ويُعاد ترتيبها، ما يؤدي إلى إعادة دمج الذرات في جزيئات جديدة [2]، وتجعل المحفزات هذه العملية أكثر كفاءة من خلال خفض طاقة التنشيط التي هي حاجز الطاقة الذي يجب التغلب عليه لحدوث تفاعل كيميائي، كما تسهل المحفزات على الذرات كسر روابط كيميائية وتكوينها لإنتاج تركيبات ومواد جديدة [3]. وتتمتع المُحفِّزات بخاصية الانتقائية، التي يمكنها من خلالها توجيه التفاعل لزيادة كمية المنتج المطلوب وتقليل كمية المنتجات الثانوية غير المرغوب فيها [2].

يُعدُّ مُحفِّز أكسيد الكوبالت بديلاً جذاباً للمعادن النبيلة نظراً لنشاطه العالي وصفاته المميزة وتطبيقاته العديدة [4]، إذ إنه في عام 2015 أدخلَ Yimin وزملاؤه [5] أيون الكبريتات إلى حَفَّاز $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ مع تحميل 20% بالوزن من Co_3O_4 عن طريق تشريبه بكبريتات الأمونيوم، درسوا تأثير إضافة الكبريتات على الخواص التركيبية والإلكترونية لمحفز $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ وربطه بالأداء التحفيزي في نزع هيدروجين البروبان، وتوصلوا إلى أن أنواع الكبريتات المتولدة تعمل على تحسين التشتت والحموضة والخواص الإلكترونية لأنواع الكوبالت، إذ يعمل تأثير التشتت على تقييد تجميع أكسيد الكوبالت واختزال أنواع ثاني أكسيد الكربون المعدنية، من ثم تنشيط

تفاعل التكسير، وفي الوقت نفسه فإن التأثير الإلكتروني يسهل تنشيط رابطة C-H وانفصالها ما يؤدي إلى حدوث ذلك بشكل ملحوظ، إذ يعد نزع الهيدروجين التحفيزي للبروبان طريقة ممتازة لتحويل البروبان الأرخص والمتوفر إلى بروبيلين ذي قيمة مضافة عالية، كما وضع Yimin وزملاؤه بدراسات سابقة أن إدخال الكبريتات إلى المحفزات القائمة على النيكل والحديد يثبط بشكل كبير تفاعل التكسير ويحسن انتقائية الألكينات في نزع هيدروجين الألكان.

في عام 2019 حضرَ Guo وزملاؤه [6] حفّاز أكسيد الكوبالت باستعمال بعض المعادن مثل الكوبالت والنحاس والمنغنيز والنيكل، من البطاريات المستهلكة لكوبالت - الليثيوم المتأين، وتحقق من الأداء التحفيزي لحفّاز أكسيد الكوبالت في تفاعل أكسدة التولوين، إذ أشارت نتائج التوصيف إلى أنّ الحفّاز يمتلك مساحة سطحية كبيرة، ومساماً متوسطة وفيرة، وقابلية اختزال أفضل عند درجات حرارة منخفضة، كما أشار Guo إلى أنّ إدخال الليثيوم في أكسيد الكوبالت النقي يمكن أن يثبط النشاط التحفيزي لحفّاز أكسيد الكوبالت، كما وجد Iliopoulou أنّ إدخال النحاس أو المنغنيز في أكسيد الكوبالت يُحسن الأداء التحفيزي لتحويل التولوين إلى البنز ألدهيد الذي هو المنتج الثانوي الرئيس المشتق في أثناء أكسدة التولوين. حضرَ في هذا البحث حفّاز أكسيد الكوبالت وتعديل الحمضية السطحية له بإضافة كبريتات الأمونيوم بنسب 1%wt, 3 %wt, 5 %wt ودراسة البنية النسيجية للحفّاز المُحضر [7].

Experimental Section

2. القسم العملي

Apparatus and Tools

1.2- الأجهزة والأدوات

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 D8 advance) مع إشعاع Cu K α ومرشح من النيكل، (ألمانيا)، مقياس تساوي درجة حرارة الامتزاز-الامتصاص لـ N₂ عند الدرجة 77°K، باستعمال جهاز تحليل مساحة السطح / المسامية للنتروجين Tristar II-3020 (Micromeritics , USA)، أدوات مخبرية زجاجية مختلفة، خلاط

مغناطيسي من شركة (Thermomac USA)، قمع بوخزر، مرشحات ميكرونية دقتها $0.45\mu\text{m}$ ، فرن تجفيف من شركة (Mettler, Germany)، مرمدة من شركة (Carbolite, Germany)، جهاز IR طراز (Nicolet FTIR 6700-Wattlam) إنتاج شركة Thermomac صنع في USA.

2.2- المواد الكيميائية Chemical Materials

نترات الكوبالت المائية $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ نقاوته (97%wt) CAS:10141-05-6، محلول الأمونيا النقي (NH_4OH) ذو التركيز (24%wt) CAS:1336-21-6، خلات الأمونيوم $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ CAS:127-09-3، أسيتونتريل (CH_3CN) CAS:75-05-8، نظامي بوتيل أمين $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})$ CAS:75-64-9، بيريدين $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ CAS:110-86-1، كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ نقاوته (21%wt) CAS:7783-20-2، 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

وُزن 32 g من نترات الكوبالت المائية بدقة، وحُلَّت في أقل كمية ممكنة من الماء منزوع الشوارد وبعد التأكد من تمام الانحلال قيسَ pH المحلول فوجد أن $\text{pH}=3.5$.

2-1.3- تحضير هلام هيدروكسيد الكوبالت

Preparation of Cobalt Hydroxide Gel

حُضِّرَت ثلاث عينات من أكسيد الكوبالت عن طريق إضافة محلول نترات الكوبالت المائية، وضبط قيمة pH المحلول عند القيمة 9.5 وذلك بإضافة محلول

الأمونيا ذي التركيز 24%wt قطرة قطرة مع التحريك المستمر باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 4 hrs لضبط قيم ال pH عند 9.5 ، ثم يُترك الهلام ليرقد لمدة 12 hrs، ثم تُضيف وزن 1 gr من خلات الأمونيوم $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ذي التركيز (50%wt) إلى الهلام لضمان الترسيب الجيد، وغُسل الراسب بالماء منزوع الشوارد للتخلص من شوارد النترات غير المتفاعلة، بعدها يُجفف الراسب عند الدرجة 120°C حتى ثبات الوزن، ثم يُهرش الراسب ويُقسم إلى ثلاث كميات متساوية رُمز لها Co400, Co500, Co600 وحُفظت العينات في زجاجات مصنفة مُحكمة الإغلاق [8].

3-1.3 تحضير عينات الكوبالت المكبرتة Preparation of Sulfated cobalt samples

حُضرت ثلاث عينات من هلام هيدروكسيد الكوبالت كما في الطريقة السابقة، وبعد التخلص من شوارد النترات غير متفاعلة عن طريق غسل الراسب بالماء منزوع الشوارد، أُضيفت كميات مناسبة من كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ إلى الهلام المائي المُحضّر بالنسب التالية: $1, 3, 5\text{wt}\%\text{SO}_4^{2-}$ على التوالي مع التحريك القوي وذلك باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 4 hrs، ثم تُترك العينات 12 hrs. ثم تُجفف عند الدرجة 120°C وذلك حتى ثبات الوزن، ثم هُرشت الرواسب بعد التجفيف وتُحفظ بزجاجة مصنفة مُحكمة الإغلاق، رُمرت العينات حسب نسبة الكبريتات على النحو التالي: Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500 على التوالي.

4-1.3 المعالجة الحرارية Heat Treatment

وزناً كميات محددة وقدرها 4 g من العينات المحضرة ووضعناها في جفئات خزفية موزونة بدقة 0.1 mg، ثم كُلسِت بمرمدة تكليس (Carbolite) عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$ ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعند درجة الحرارة 500°C ، بالنسبة لعينات أكسيد الكوبالت المعدلة بكبريتات الأمونيوم، وبمعدل تسخين $(10^\circ\text{C}/\text{min})$ ، وبعد بلوغ درجة الحرارة المطلوبة، استمر التكليس لمدة 4hrs، بعد

انتهاء التكلّيس أُخرجت الجفّات، وتُركت لتبرد حتى الدرجة العادية، ثم وزنت العينات وحُفظت في زجاجات مصنّفة محكمة الإغلاق [8].

2.3 - الإجراءات والقياسات Procedures and Measurements

2.3-1- التحليل باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية XRD Analysis

سُحب طيف انعراج الأشعة السينية لجميع العينات المُكلسة باستعمال جهاز من نوع Bruker D8 advance مع إشعاع $\text{Cu K}\alpha$ عند طول الموجة $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ومرشح من النيكل، وتوتر 30 KV وشدة تيار 30 mA. ومُسحت زاوية الانعراج 2θ في المجال الحراري $0-80^\circ\text{C}$ ، ثم قورنت قيم 2θ لقمة العينات مع البطاقات الدولية لمعرفة الأطوار البلورية المتشكلة [9].

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

سُحبت طيوف الأشعة تحت الحمراء IR لجميع العينات المُكلسة، ثم حُدّدت 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°C , 500°C , 600°C ، إذ يمكن أن تُعطي أطياف IR بعض المعلومات عن المجموعات الوظيفية المحتملة والموجودة على السطح [10].

2.3-3- تحديد كمية المراكز الحامضية وقوتها

Determine the amount and Strength of Acidic Centers

حُدّدت المراكز الحمضية السطحية بالمعايرة الكمونية، إذ توضع كمية قدرها (0.2gr) من الأكسيد المُكلس عند الدرجة 120°C لمدة 24 hrs في 20 ml أسيتونتريل ويُحرك لمدة 3 hrs، بعدئذ يُعابير المعلق بمحلول نظامي بوتيل أمين تركيزه 0.005M والمُحضر بالأسيتونتريل بمعدل تدفق 0.1ml/min، ونُقاس تغيرات كمون المسرى بمقياس pH-mV رقمي باستعمال مسرى كالوميل قياسي، إذ تُحدد الحمضية

السطحية الكلية من بلوغ الهضبة (Plateau) بوحدة mmol/g، وتحدد قوة المراكز الحامضية السطحية من أول قراءة للكُمون [11].

- تحديد البنية النسيجية Determination of Textural Structure

حُدِدت البنية النسيجية بطريقة امتزاز النتروجين (امتزاز-مَج) 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 [12].

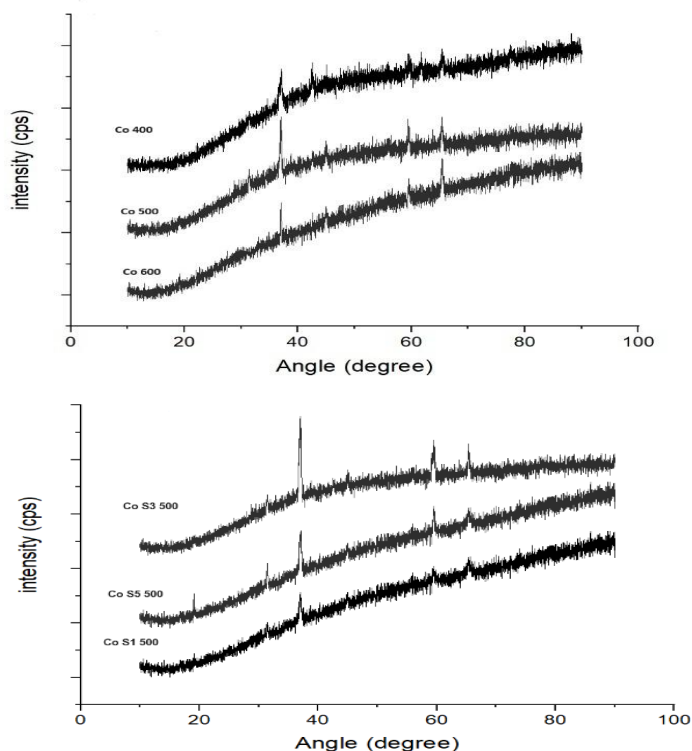
4- النتائج والمناقشة Results and Discussion

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

مُسح طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المُكلّسة Co400, Co500, Co600 ضمن المجال من درجات الحرارة (°C 0-80 = 2θ) كما هو موضح بالشكل (1).

يُبدى طيف XRD لعينات الكوبالت النقي المُكلّسة عند درجة الحرارة 500°C عدداً من القمم عند القيم 67, 60, 36.46, 33 التي تتوافق مع قرائن ميللر 210, 311, 400, 511 من Co₃O₄ على التوالي [13]. ويُلاحظ من القمم المميزة للينة التي تظهر عند 2θ~46° و 2θ~67° أنها متوافقة مع نمط بلورة السبينيل المكعبية [14]. كما يُلاحظ من طيف XRD اختلاف في شدة القمم إذ تكون أوضح ما يمكن عند الدرجة 500°C ما يدل على بداية تشكل أكسيد الكوبالت عند الدرجة 400°C، كما يُلاحظ بدء تفكك أكسيد الكوبالت عند درجة الحرارة 600°C بسبب ضعف القمم المميزة لأكسيد الكوبالت [15]. أما العينات المكبرية Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500 فتظهر إضافة إلى هذا الطور قمماً ضعيفة والمُميزة لكبريتات الكوبالت عند 20°~2θ التي تتوافق مع قرائن ميللر (001)، ومن الجدير ذكره أنَّ عدم ظهور قمم واضحة في منحنيات

XRD للكبريتات الكوبالت يعود إلى تفكك هذه الكبريتات عند الدرجات 800°C [16]، كما يُلاحظ من القمم المميزة عند عينات الكوبالت المكبرة التي تظهر عند



20° ~ 46° و 20° ~ 67° أنها متوافقة مع نمط بلورة السبينيل المكعبية [17]

A

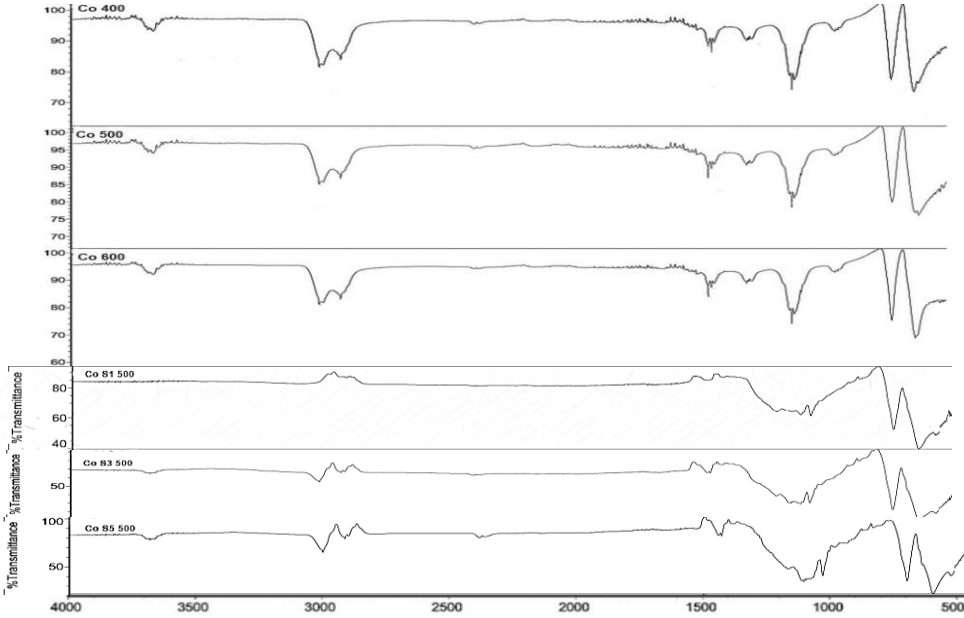
الشكل (1) يُبين طيف انعراج الأشعة B لجميع حقازات أكسيد الكوبالت المُحضرة

IR Spectra Analysis

2-4- تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء IR

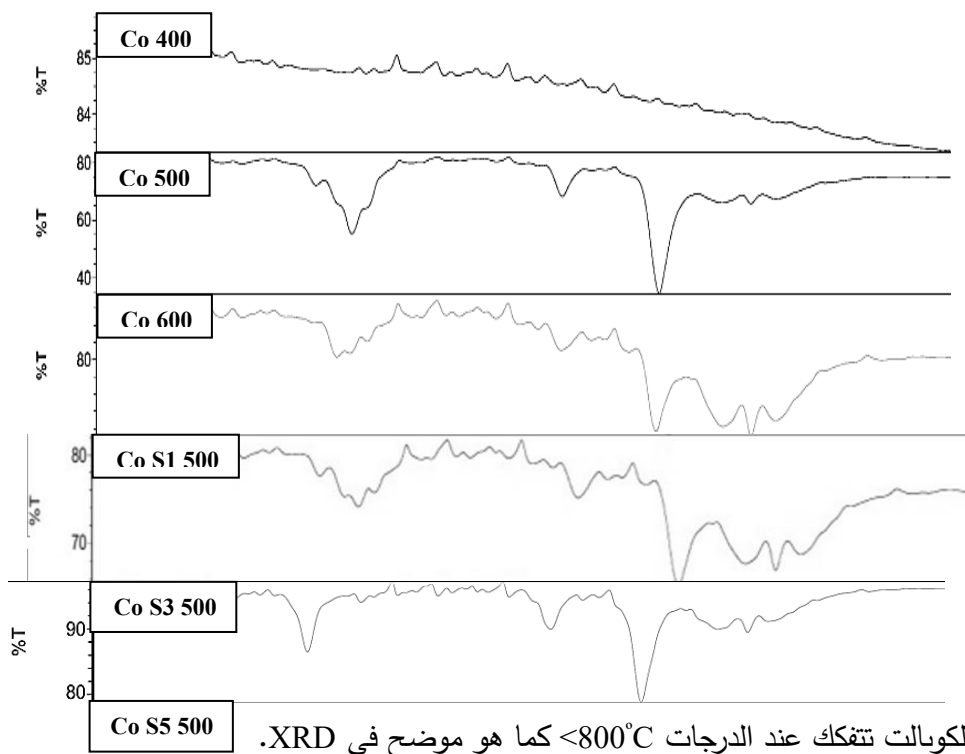
يُوضح الشكل (2) طيف IR للعينات المُكلسة Co400, Co500, Co600. تُبدي طيف IR قمة واضحة عند 569cm^{-1} و 662cm^{-1} تُعزى إلى اهتزاز الامتطاط للرابطة (Co-O). أيضاً يُبدي طيف IR قمماً عند 1090cm^{-1} و 1070cm^{-1} وهي تعود لاهتزاز الانحناء المتماثل وغير المتماثل للرابطة (Co-O) ونتيجة لهذه القمم يتبين وجود أكسيد الكوبالت Co_3O_4 [8].

إنَّ القمتين عند العدد الموجي 3660cm^{-1} والقمة مع منكب عند العدد الموجي 2987cm^{-1} تعود لاهتزاز امتطاط للرابطة (O-H). كما أنَّ القمة عند العدد الموجي 1400cm^{-1} تعود لامتطاط الرابطة (Co-O-Co). و يتضح من خلاصة أطياف IR للعينات أن أكسيد الكوبالت يملك بنية السبينيل المكعبية كما هو موضح في XRD [10].



يُلاحظ من طيف IR لعينات أكسيد الكوبالت المُكبرتة التماثل في القمم بالمقارنة مع قمم IR لعينات أكسيد الكوبالت النقي، إذ يكمن الاختلاف في شدة القمم، وتزداد شدة القمم عند إضافة الكبريتات لحَقَّار أكسيد الكوبالت [18]، ومن الجدير

بالذكر أنّ عدم ظهور قمة واضحة للكبريتات في طيف IR هو أنّ كبريتات

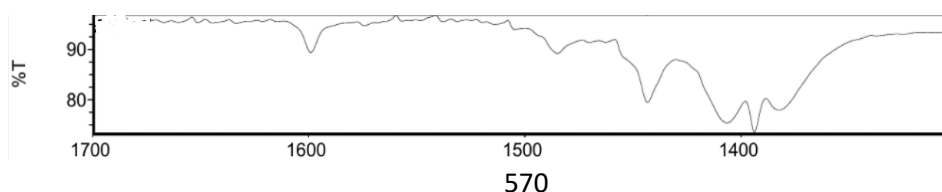


الكوبالت تتفكك عند الدرجات 800°C كما هو موضح في XRD.

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

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

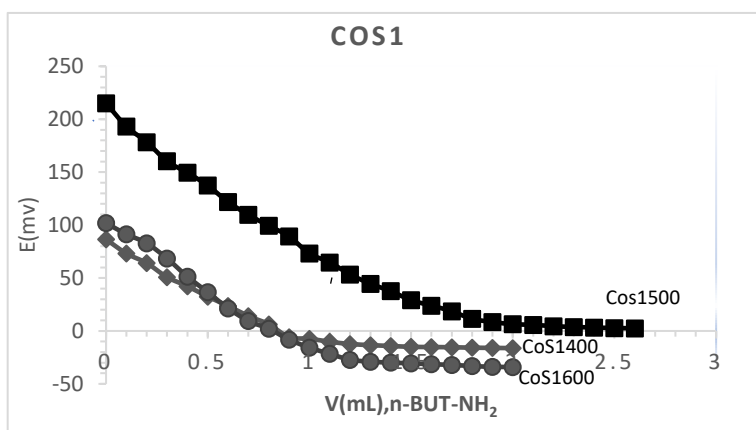
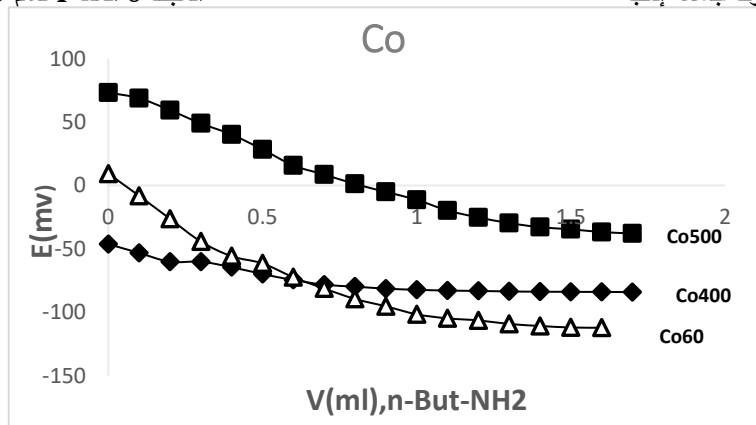
يبين الشكل (3) أطياف FTIR للبيريدين الممتز على نواتج المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$.



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

يُلاحظ وجود قمم مميزة في جميع العينات في المجال $1400-1440\text{cm}^{-1}$ والمميزة للبيريدين الممتز بروابط هيدروجينية pH، كذلك تبدي الأطياف قمماً عند الأطوال الموجية 1438cm^{-1} و 1482cm^{-1} و 1498cm^{-1} و 1577cm^{-1} وفي المجال $1610-1626\text{cm}^{-1}$ التي تعود للبيريدين الممتز على مراكز لويس الحامضية [19] ، تُظهر أطياف العينات Co500,Co600 قمة امتصاص عند 1470cm^{-1} ناتجة عن امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد ولويس، كما تبدي العينات قمم امتصاص واضحة عند 1490cm^{-1} تعود إلى البيريدين الممتز على مراكز لويس، ومنكب عند 1495cm^{-1} يعود إلى مراكز براونشتد، وكذلك حزمة عند 1540cm^{-1} تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتد، وكذلك تظهر حزمة امتصاص عند الطول الموجي 1638cm^{-1} ، التي تعود إلى البيريدين الممتز على مركز براونشتد إذ تتشكل شاردة بيريدنيوم مُمتزة، كما تُبدي الأطياف قمم امتصاص ضمن المجال المحدد $(1350-1400)\text{cm}^{-1}$ ، إذ تتوافق هذه القمم مع ما وجده كُلٌّ من راجا كوبال ورفاقه، ويانغ ورفاقه، وارتيز - أسلاس ورفاقه. و نلاحظ أن الاختلاف في شدة القمم، إذ تبدي العينة Co500 نهاية عظمى بمساحة سطحية $4.837\text{ m}^2/\text{g}$ ، وفيما يخص عينات أكسيد الكوبالت المكبرة تبدي العينة Co S3 500 نهاية عظمى بمساحة سطحية $125.87\text{ m}^2/\text{g}$ [20].

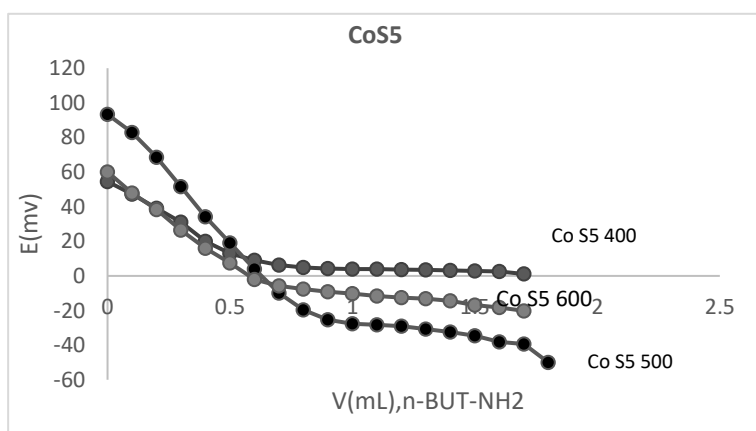
بمقارنة جميع أطياف امتزاز البيريدين نلاحظ أنَّ شوارد الكبريتات تزيد بشكل واضح من الحمضية السطحية لحقّاز أكسيد الكوبالت وتحوّله إلى صلب فائق الحموضة، كما نلاحظ أنَّ القمم المميزة لمراكز براونشتد عند 1490cm^{-1} و 1540cm^{-1}



تتناقص شدتها بشكل واضح وهذا يعود إلى خروج مجموعات OH السطحية ولا تبقى واضحة إلا مراكز براونشتد التي تظهر عند 1600 cm^{-1} .

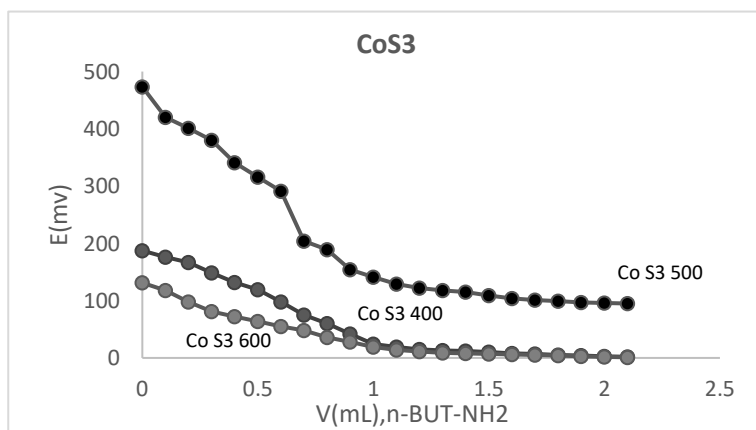
4-4- تحديد الحمضية الكلية Determination of Total Acidity

حُدثت الحمضية السطحية الكلية لجميع الحفّازات المُحضرة، كما هو مبين بالشكل (4) والذي يُظهر منحنيات المعايرة الكمونية.



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

يُبين الشكل (4) منحنيات المعايرة الكمونية، ويبيّن الجدول (1) نتائج تحديد الحمضية الكلية لجميع عينات أكسيد الكوبالت المُحضرة، إذ 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 (-53.2 mv)، بينما يُلاحظ أنّ الحفّاز Co500 و Co600 ذو مراكز حمضية قوية لأن E_i تتراوح بين $4 \leq E_i \leq 91$ mv.

ويُلاحظ أنَّ الحَقَّازات Co S1 500, Co S3 500, Co S5 500 المعالجة حرارياً عند درجة الحرارة 500°C ذوات مراكز حمضية قوية جداً (فائقة الحموضة)، إذ تكون قيم $E > 100(\text{mv})$ والعينات المعالجة عند درجات الحرارة 400°C , 600°C تمتلك مراكز حمضية قوية جداً بالنسبة لحَقَّاز Co S3 أما عينات حَقَّاز Co S5 المعالجة عند درجات الحرارة نفسها فتمتلك مراكز حمضية قوية إذ $4 \leq E_i \leq 91 \text{ mv}$ ، ويتضح من الشكل (4) أنَّ جميع المنحنيات تبدي هضبة واضحة تُمكن من حساب كمية الحمضية الكلية والمبينة في العمود 4 من الجدول (1) بوحدة mmol/g [11].

الجدول (1): يبيّن نتائج حمضية عينات أكسيد الكوبالت المُحضرة والمُعَايرة

كمونياً بالمعَايرة بنظامي بوتيل أمين في مُحل الأسيتونتريل

كمية المراكز الحامضية (mmol/g)	E(mv)	S _{BET} (m ² /g)	العينات
0.020	-49.2	2.198	Co 400
0.035	73.2	4.419	Co 500
0.025	9.3	3.334	Co 600
0.064	86.5	0.794	Co S1 400
0.088	215.1	0.413	Co S1 500
0.068	102	0.183	Co S1 600
0.065	187.3	46.489	Co S3 400
0.085	473.4	124.50	Co S3 500
0.060	131.2	71.288	Co S3 600
0.052	54.5	12.297	Co S5 400
0.059	93.3	35.509	Co S5 500
0.055	60.1	23.99	Co S5 600

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

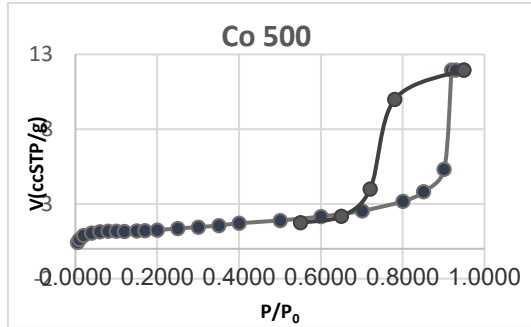
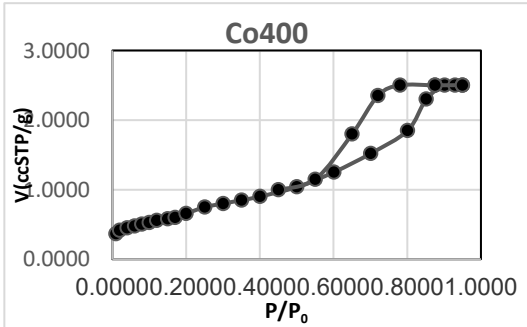
- 1 - يُلاحظ أنَّ الحمضية تزداد بشكل واضح عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة 500°C وتتناقص عند رفع درجة المعالجة الحرارية إلى الدرجة 600°C .

2- يُلاحظ أنَّ الحمضية تزداد بزيادة المساحة السطحية النوعية.

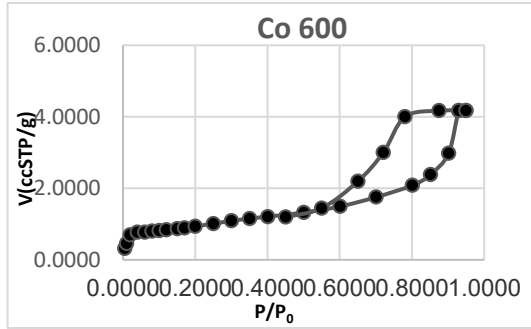
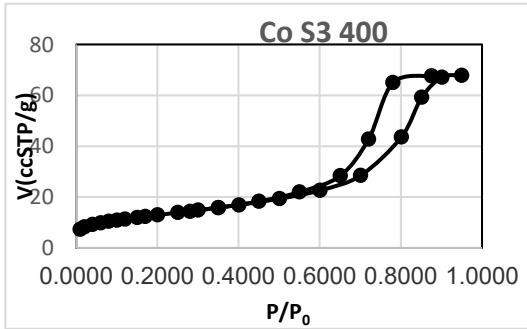
3- يُلاحظ أنَّ الحمضية السطحية تزداد بزيادة نسبة الكبريتات.

5-4- منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة Isotropic Adsorption Curves

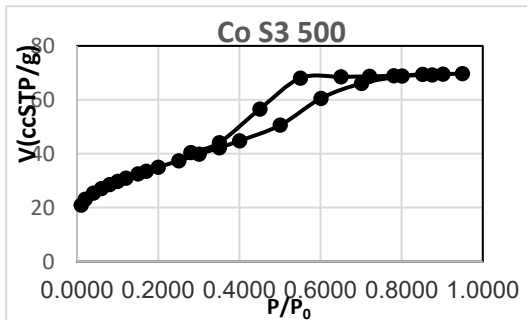
أُجري امتزاز النيتروجين عند الدرجة 77°K على العينات المحضرة من أكسيد الكوبالت والمعالجة حرارياً عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$ وذلك من الضغط



النسبي 0.005 حتى 0.950 من أجل فرع



المج



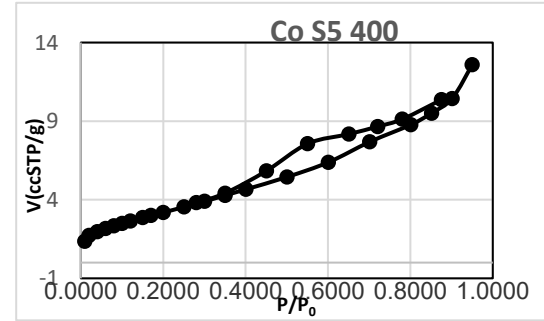
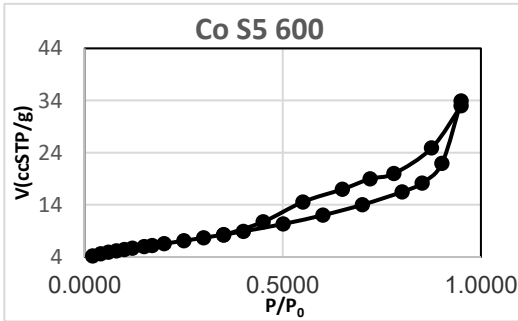
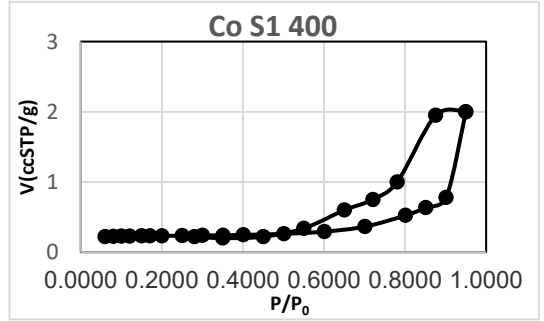
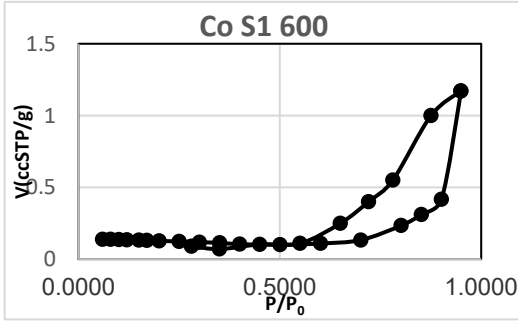
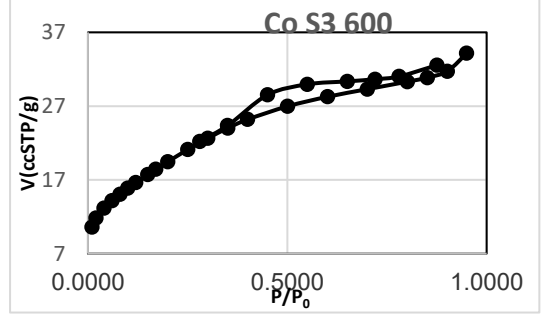
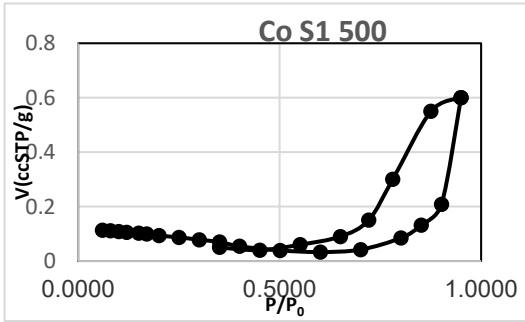
عند

قياسية

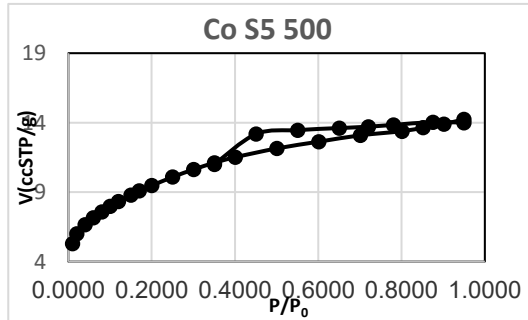
النسيجية

الامتزاز، ثم يتبع فرع
حتى انغلاق
الأنشطة التخلفية.

يُعد امتزاز النيتروجين
الدرجة 77°K مادةً
لتحديد خواص البنية



المحضرة وأهمها
السطحية
والبنية المسامية
لأن غاز
غازاً خاملاً
ضغطاً إشباعياً



للحَفَازات
المساحة
النوعية
ويعود ذلك
للتروحين يُعدّ
ويمتلك

مرتفعاً نسبياً ولا يدخل في تأثيرات خاصة مع سطح الصلب، ولا يتطلب امتزازه على سطح الصلب توجهاً محدداً [22].

الشكل (5) يبين نماذج لمنحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K لجميع عينات أكسيد الكوبالت المحضرة

يبين الشكل (5) أن منحنيات الامتزاز للعينات من النموذج (IV) وفقاً لتصنيف سينغ ورفاقه مع وجود أنشودة تخلفيه من النمط A يدل شكلها على وجود مسام متنوعة الأشكال، تتعلق الأنشطة عند الضغوط النسبية ≥ 0.45 ويزداد تضيق الأنشطة وانغلاقها بازدياد درجة المعالجة الحرارية ليصبح عند ≥ 0.72 للعينات. إن ظهور الأنشطة التخلفية يعني حدوث تكاثف شعري للنتروجين في المسام الانتقالية (2-50nm) [23].

6-4- تحديد المساحة السطحية النوعية

Determine Specific Surface Area

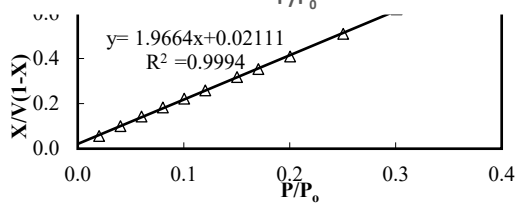
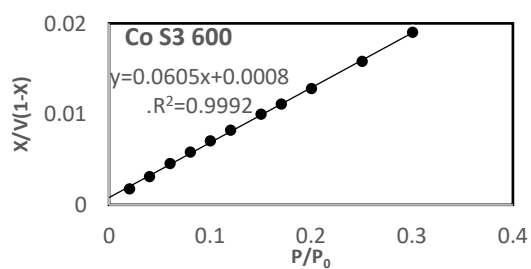
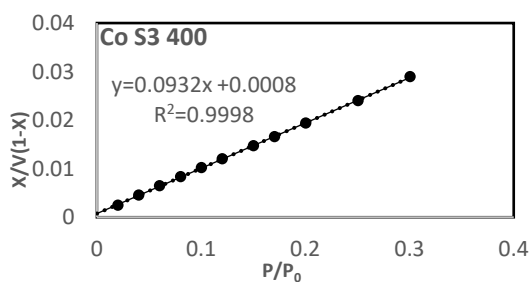
حُلّت بيانات امتزاز النتروجين على الحفّازات المحضّرة لإيجاد قيم المساحة السطحية النوعية باستعمال طرائق BET، ورسومات α_s . وأظهرت رسومات BET الخطية [24] وفقاً للعلاقة الآتية:

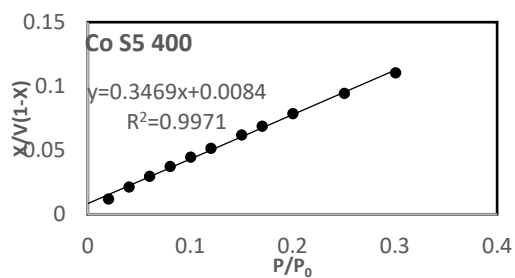
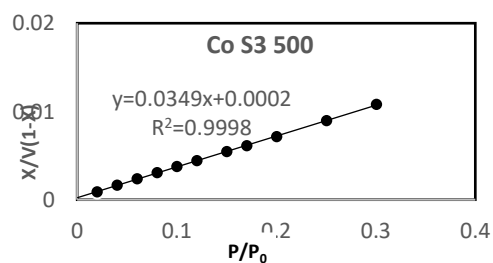
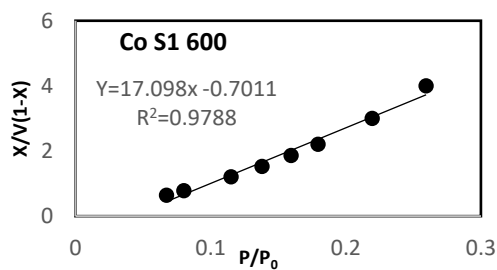
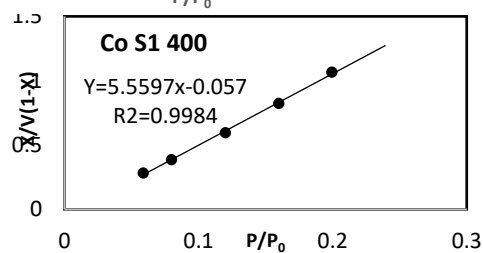
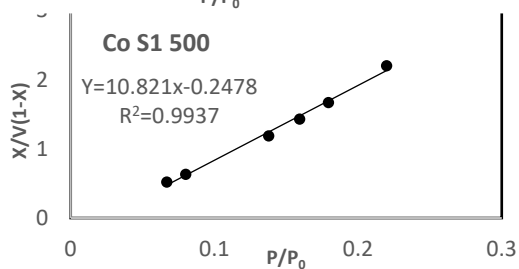
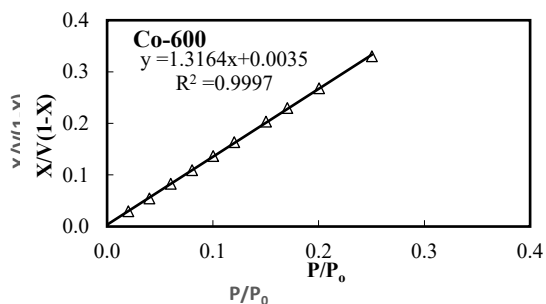
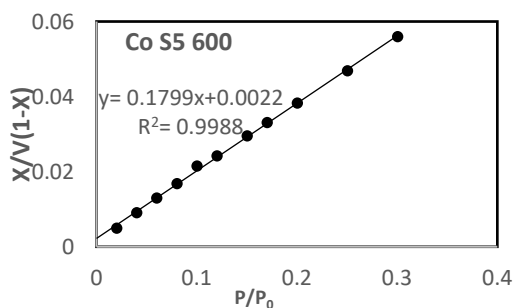
$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{Vm.C} + \left(\frac{C-1}{Vm.C}\right)x \quad (1)$$

أي رسم $x/V(1-x)$ بدلالة $x = P/P_0$ ، إن العلاقة خطية في مجال الضغط النسبي (0.02-0.30) من أجل جميع العينات المعالجة عند درجات الحرارة 400, 500, 600°C، إذ تمثل x الضغط النسبي P/P_0 و V حجم الغاز الممتز و V_m سعة الطبقة الأحادية بوحدة 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 $m = (C-1)/Vm.C$ ، وتقاطعها مع المحور $x/V(1-x)$ ، $i = 1/Vm.C$ ، يمكن حساب سعة الطبقة الأحادية V_m بوحدة ccSTP/g و C_{BET} الذي يعكس مدى تأثير المتبادل ماز/ممتز، وتحسب المساحة السطحية النوعية S_{BET} من العلاقة الآتية:

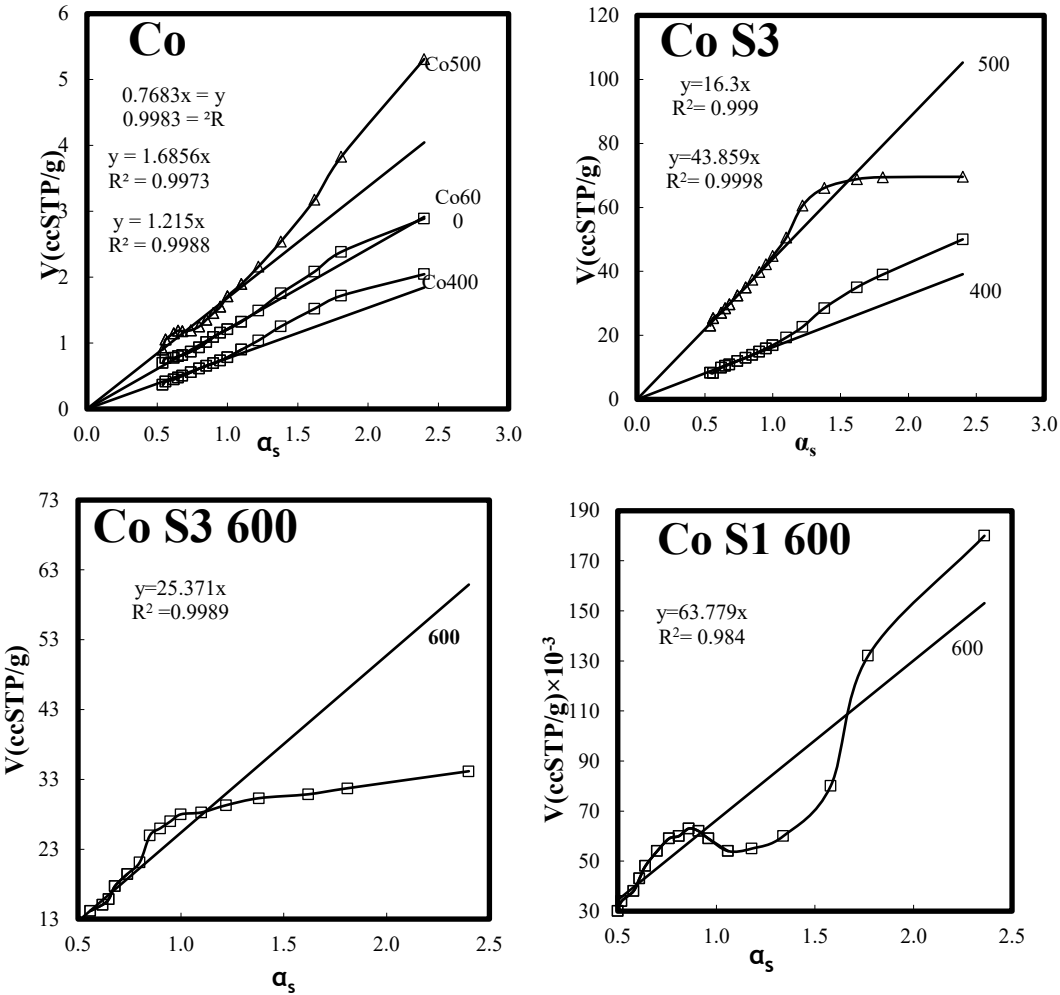
$$S(BET) = Vm. A_m. L.10^{-20}/22414 = 4.37. Vm \quad (2)$$

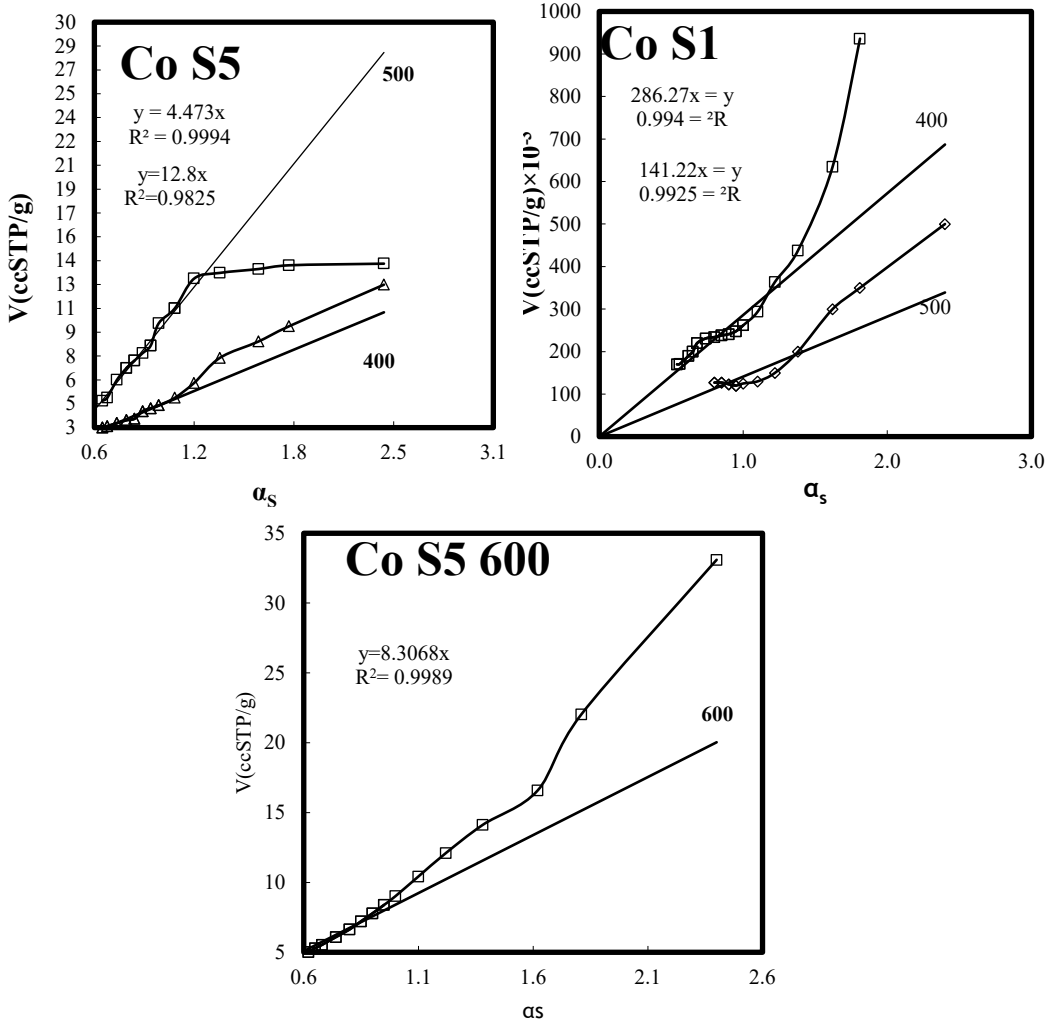
إذ تقدر V_m بوحدة ccSTP/g وتمثل 22414 cc الحجم المولي للغاز في الشروط النظامية.





الشكل (6) يُبين رسومات BET الخطية لجميع العينات المُحضرة





الشكل (7) يبين منحنيات $V - \alpha_s$ لامتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K لجميع العينات المحضرة

يبين الشكل (7) منحنيات $V - \alpha_s$ لجميع العينات المحضرة، إذ إن طريقة $V - \alpha_s$ 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 بوحدة m^2/g .

$$S_\alpha(\text{m}^2/\text{g}) = 2.87 d_v/d_\alpha \quad (3)$$

تمتاز طريقة $V-\alpha_s$ بكشف نوعية المسامية في العينة المدروسة من ملاحظة الانحراف عن الخطية في رسومات $V-\alpha_s$ ، إذ أبدت منحنيات عينات الكوبالت النقي المكلسة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$ الموضحة في الشكل (7)، انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى ما يوضح أن المسامية فيها من النوع ميزو. ويُلاحظ من قيم المساحات السطحية النوعية المحسوبة بالطريقتين BET و α_s في الجدول (2) التطابق التام بين S_{BET} و S_{α} وهذا يدل على الاختيار المناسب للعينات الشاهدة وكذلك على التكافؤ التام بينها في حالة الحفّازات ذات المسام الانتقالية.

كما توضح هذه القيم أن المساحة السطحية النوعية تتأثر بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، إذ يلاحظ أن قيم المساحة السطحية النوعية تُبدي قيمة عظمى ($4.837 \text{ m}^2/\text{g}$) عند درجة حرارة التكليس 500°C ، وتتناقص بالتدرج مع ارتفاع درجة المعالجة الحرارية، ويلاحظ انخفاض في المساحة السطحية النوعية عند الدرجة 600°C ، إذ يُعزى انخفاض المساحة السطحية النوعية عند رفع درجة حرارة المعالجة إلى 600°C بالنسبة لحفّازات أكسيد الكوبالت إلى ازدياد التلبد الحراري والتبلور [25]. كما يُلاحظ من تطابق قيم S_{BET} و S_{α} أن الطريقتين متكافئتان ويمكن استعمالها بدقة لتحديد المساحة السطحية النوعية من بيانات امتزاز النيتروجين عندما تكون المواد المازة ذات مسامية انتقالية ودقيقة [26]. وفيما يخص عينات أكسيد الكوبالت المكبرّنة، فإن العينات $\text{CoS1400}, \text{CoS1500}, \text{CoS1600}, \text{CoS3500}$ حسب رسومات $V-\alpha_s$ تُبدي انحرافاً طفيفاً نحو الأعلى ثم انحرافاً نحو الأسفل، ما يعني وجود مسام شقية أو ثقوب أو مسام انتقالية أو دقيقة في عينات الكوبالت المكبرّنة، أما باقي العينات $\text{CoS3400}, \text{CoS3600}, \text{CoS5400}, \text{CoS5600}$ فتُبدي انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى، ما يتضح فيها أن المسامية من النوع ميزو، أما العينة CoS5500 فتُبدي انحرافاً باتجاه الأسفل ما يدل على وجود مسام دقيقة، وفيما يخص قيم المساحات السطحية يتضح أن قيمة المساحة السطحية لحفّاز CoS_1 المُعالج عند درجات الحرارة $400, 500, 600^\circ\text{C}$ تتأثر بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، ويُلاحظ انخفاض في المساحة السطحية عند الدرجة 600°C . تُبدي قيم S

للحفّازات CoS₃ و CoS₅ قيماً عظمى للمساحة السطحية عند الدرجة 500°C. ويعود التناقص في المساحة السطحية النوعية عند الدرجة 600°C إلى ازدياد التلبد الحراري والتبلور، كما يُلاحظ أنَّ المساحة السطحية النوعية للعينة Co S₃ تُبدي قيمة عظمى عند درجة حرارة التكليس 500°C وهي (125.87 m²/g) [27].

Determine Porosity

7-4- تحديد المسامية

حُدّدت البنية النسيجية لحفاز أكسيد الكوبالت النقي والمُعالج بالكبريتات بنسب مختلفة، إذ حُدّدت الحمضية السطحية الكلية وحُدّد حجم المسام الانتقائية من العلاقة:

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

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

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 $V_{0.1}$ فتُعبر عن الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.1، كما حُدّدت أنصاف أقطار المسام المتوسطة r_a للعينات المكلسة عند درجات الحرارة 400, 500, 600 °C بواسطة العلاقة:

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

يُبين العمود 5 من الجدول (2) قيم حجم المسام الكلي V_P للحفّازات المحضّرة والمحسوبة من الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.95 والمحوّل إلى شكله السائل، و تزداد قيم V_P لعينات أكسيد الكوبالت النقي وعينات Co S₅, Co S₃ عند المعالجة الحرارية عند الدرجة 500°C وذلك بسبب خروج الماء الممتز كيميائياً وتحول الهلامات الهيدروكسيلية إلى أكسيد هيدروكسيد أو أكسيد، ما يؤدي إلى انفتاح المسام، و يتناقص حجم المسام الكلي بالنسبة لجميع عينات أكسيد الكوبالت المحضرة عند

رفع درجات الحرارة إلى الدرجة 600°C ، وتزداد ازياداً طفيفاً بالنسبة للحفّاز Co S5. تزداد أنصاف الأقطار المتوسطة r_a والموضحة في العمود 8 من الجدول (2)، للحفّازات بالتدرّيج مع ارتفاع درجة التكلّيس إلى 500°C الذي يعود إلى التوسع التدريجي في المسام الانتقالية، وفي عينات CoS3,CoS5 يحدث انخفاض طفيف في أنصاف الأقطار، ما يدل على حدوث تشوه طفيف في شكل المسام وتشكل مسام دقيقة $r < 2(\text{nm})$. تقع قيم r_a لجميع العينات الكوبالت النقي المكلسة عند درجات الحرارة $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$ في مجال المسام الانتقالية أي أنها من النوع (ميزو) ، أما قيم r_a لعينات الكوبالت المكبرّطة المكلسة عند درجة الحرارة 400°C تقع في مجال المسام الانتقالية، والمكلسة عند درجة الحرارة 500°C تقع قيم r_a في مجال المسام الدقيقة [28].

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

العينات	C _{BET}	S _{BET} (m ² /g)	S _a (m ² /g)	V _P (ml/g)	V _{0.1} (ml/g)	V(meso)	r(nm)
Co400	94.15	2.198	2.205	0.0038	0.0007	0.0031	3.457
Co500	-581.6	4.419	4.837	0.0185	0.0018	0.0167	8.372
Co600	291.22	3.334	3.487	0.0064	0.0012	0.0052	3.839
CoS1400	-96.53	0.794	0.821	0.0030	0.0003	0.0027	7.556
CoS1500	-42.66	0.413	0.405	0.0021	0.0002	0.0019	10.169
CoS1600	-23.38	0.266	0.183	0.0012	0.0001	0.0011	9.022
CoS3400	117.5	46.489	46.781	0.1049	0.0169	0.088	4.512
CoS3500	175.5	124.50	125.87	0.1078	0.0460	0.0618	1.731
CoS3600	76.625	71.288	72.814	0.0528	0.0254	0.0274	1.481
CoS5400	42.29	12.297	12.837	0.0194	0.0038	0.0156	3.155
CoS5500	144.88	35.509	36.736	0.0220	0.0123	0.0097	1.247
CoS5600	82.77	23.99	23.84	0.0524	0.0084	0.044	4.368

Conclusion

5- الخلاصة

حُضِرَ حَقَّاز أكسيد الكوبالت (Co₃O₄) وعولجت الحمضية السطحية له باستعمال كبريتات الأمونيوم ، ودرست البنية النسيجية للحَقَّاز ، وعُرفت منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77°K للعينات المحضرة أنها جميعاً من النموذج (IV) مع وجود أنشطة تخلفية تدل على حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية، وأثبت أن علاقة BET تتحقق في مجال الضغط النسبي $X = 0.04 - 0.30$ بشكل جيد وخطي ، إذ إنَّ معامل الارتباط R^2 ضمن المجال (≥ 0.9788) في العينات المحضرة، كما أبدت منحنيات $V-\alpha_s$ انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى من أجل جميع العينات الكوبالت النقي والعينات المُعالجة بالكبريتات بالنسب 3, 5 wt % ، ما يؤكد أن المسامية فيها من النوع ميزو التي يحدث فيها تكاثف شعري، أما عينات الكوبالت المُعالجة

بالكبريتات بالنسبة 1%wt فأبدت انحرافاً طفيفاً نحو الأسفل ثم نحو الأعلى، ما يدل على وجود مسام شقّية أو ثقب أو مسام انتقالية وتم ملاحظة أن المساحة السطحية النوعية تتعلق بشكل كبير بدرجة المعالجة الحرارية، إذ تكون عظمى عند الدرجة 500°C، ولوحظ أن المساحة السطحية تتعلق بالحمضية السطحية حيث تزداد بازدياد الحمضية السطحية.

References

– المراجع

- [1] J. C. Védrine, “Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis,” *Chinese J. Catal.*, vol. 40, no. 11, pp. 1627–1636, 2019.
- [2] S. Chen, F. Xiong, and W. Huang, “Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 74, no. 4, p. 100471, 2019.
- [3] Z. A. Piskulich, O. O. Mesele, and W. H. Thompson, “Activation energies and beyond,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, no. 33, pp. 7185–7194, 2019.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] M. Guo *et al.*, “Insight into a sustainable application of spent lithium-ion cobaltate batteries: Preparation of a cobalt-based oxide catalyst and its catalytic performance in toluene oxidation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 1, pp. 194–204, 2019.

- [7] E. F. Iliopoulou, S. Darda, E. P. Pachatouridou, and A. A. Lappas, "Exploring Synthesis Approaches of Co-based Catalysts for the Efficient Oxidation of CH₄ and CO," *Top. Catal.*, vol. 66, no. 13, pp. 999–1012, 2023.
- [8] 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.
- [9] D. D. M. Prabakaran, K. Sadaiyandi, M. Mahendran, and S. Sagadevan, "Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles," *Appl. Phys. A*, vol. 123, pp. 1–6, 2017.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] M. Hafeez *et al.*, "Green synthesis of cobalt oxide

- nanoparticles for potential biological applications,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 2, p. 25019, 2020.
- [16] S. Aripnammal, S. Anusha, and S. Shalini, “Structural and spectroscopic investigations on cobalt sulphate,” *Mater. Today Proc.*, vol. 27, pp. 336–339, 2020.
- [17] M. Sundararajan *et al.*, “Study of physical and magnetic properties of Mg: Co₃O₄ spinels using l-arginine as fuel,” *J. Ovonic Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 479–486, 2021.
- [18] H. Matsushashi, H. Taniguchi, M. Hirai, K. Yamamoto, and J. Suzuki, “Effect of Sulfation Using Sulfate Salt Impregnation Method on Acidity of Cobalt Oxide,” *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 56, no. 6, pp. 381–387, 2013.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] M. Deebe 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.
- [22] 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 Co₃O₄ nanosheets,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 84, pp. 80511–80521, 2016.
- [23] 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.

- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A. A. G. Blanco, M. E. R. Jalil, and K. Sapag, "Importance of the α s-plot method in the characterization of nanoporous materials," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2–3, pp. 165–183, 2013.
- [27] X. Chen, J. P. Cheng, Q. L. Shou, F. Liu, and X. B. Zhang, "Effect of calcination temperature on the porous structure of cobalt oxide micro-flowers," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 4, pp. 1271–1276, 2012.
- [28] 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.