

اصطناع مركب كوبالتات النحاس $CuCo_2O_4$

بطريقة الاصطناع الصلب ودراسة خصائصه

البنية

أريج يوسف*، إبراهيم أسعد اسماعيل**

ملخص البحث

تم في هذا البحث تحضير مركب كوبالتات النحاس $CuCo_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب Solid state انطلاقاً من أكسيد النحاس CuO وأكسيد الكوبالت المختلط Co_3O_4 . حيث أخذت نسبة مولية محددة (2:3) من الأكسيدين ومزجت بشكل تام ثم حرقت العينات عند درجات حرارة مختلفة بين ($500 - 1100^{\circ}C$) لتحديد درجة الحرارة الأفضل للحصول على البلورات المطلوبة. درست الخصائص البنوية للأكسيد المحضّر باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) وجهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، ومطيافية تحت الأحمر (IR). حيث تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة $700^{\circ}C$. 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 $770^{\circ}C$ الذي يدل على اكتمال تشكل المركب. يؤكد مخطط الطيف تحت الأحمر (IR) الحصول على المركب المطلوب من خلال القمم العائدة لاهتزازات الروابط (Cu-O) و (Co-O).

كلمات مفتاحية : كوبالتات النحاس ، $CuCo_2O_4$ ، Solid state ، 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 Copper Cobaltite CuCo_2O_4 by solid state method and studying its structural properties

Areej Yousef*, Ibrahim Ismaeel**

Abstract

copper cobaltite was prepared started of mixed cobalt oxide Co_3O_4 and copper oxide CuO by solid state method. The prepared samples were calcinated at different temperatures range (500-1000°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°C. X-ray diffraction patterns showed that the CuCo_2O_4 spinel was crystallized with a face-centered cubic crystal (FCC) and belongs to $\text{Fd}3\text{m}$ space group. The thermal characteristic shows four effects, the last one 770°C explain formation of the compound. The IR spectroscopy encourage our results during the bonding vibrations of Co-O, Cu-O

Keywords: Copper cobaltite, CuCo_2O_4 , solid state, 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.

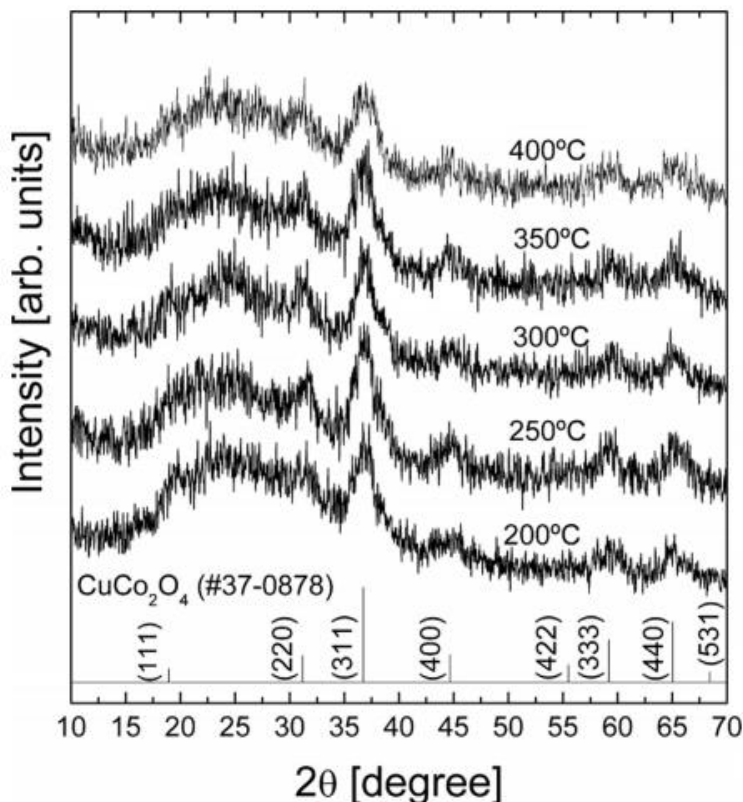
1. مقدمة:

شهدت السنوات الأخيرة موجة من النشاط البحثي في مجال تصنيع أحجام وأشكال مختلفة من جزيئات المعادن النانوية، حيث تتمتع هذه الجسيمات بالعديد من الخصائص البصرية والالكترونية والمغناطيسية والكيميائية المثيرة للاهتمام والتي جعلتها ذات أهمية كبيرة في تطبيقات صناعية عديدة كأجهزة الاستشعار البيولوجية ، والالكترونيات الضوئية، وأجهزة النانو، وتخزين المعلومات، والحفازات [1].

تمتلك أكاسيد المعادن الانتقالية تطبيقات مختلفة في مجالات كثيرة مثل الحفز والبطاريات وتحويل الطاقة الشمسية، حيث أن هذه المركبات قادرة على التفاعل المتبادل فيما بينها والذي يؤدي إلى تكوين هيكل معقد وبالتالي فإن خصائص المركبات المكونة من أكاسيد المعادن الانتقالية عادة ما تكون جيدة إذا ما قورنت بمكونات اكاسيدها المفردة، و تتعدد أنماط تبلور هذه المركبات فنجد السباينل Spinel والبروفسكايت Perovskite والشيليت Schileete وغيرها من الأنماط المختلفة [2] ومن بين هذه الأنماط تظهر الكوبالتات (MCu_2O_4) كواحدة من الأكاسيد المختلطة ذات نمط تبلور السباينل والذي يظهر العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة من نوعها بجانب الخصائص الحرارية والميكانيكية [3] لذا تناولت العديد من الأبحاث الطرائق المختلفة (طريقة الاصطناع الصلب، الترسيب المشترك، Sol-Gel، الترسيب بالليزر، التحلل الحراري المائي....) لتحضير هذه المركبات وسنستعرض فيما يلي بعض هذه الأبحاث.

تم تحضير افلام رقيقة من ($CuCo_2O_4$) بطريقة الـ (Sol-gel) وترميدها في جو من الاكسجين ضمن مجال درجات الحرارة من ($200-400^{\circ}C$) عن طريق اذابة خلات النحاس وخلات الكوبالت في (30ml) من الايتانول ثم اضافة (4g) من ثلاثي ايتانول امين (95%) وتركت ليوم واحد ثم تم تغطيتها على ركائز زجاجية باستخدام طريقة الغطس بالتدوير (spine coating) وبمعدل 2100 دورة في الدقيقة مدة 15s جففت الركائز بعد ذلك عند الدرجة $200^{\circ}C$ مدة 6 دقائق ثم تم تلدينها مدة ساعتين وأخيرا تم

توصيف الافلام الناتجة باستخدام جهاز الاشعة السينية ودراسة الخصائص الكهروضوئية باستخدام جهاز UV وبيين الشكل التالي مخطط الانعراج الناتج [4].



شكل (1) مخطط XRD لمركب $CuCo_2O_4$ المحضر بطريقة الـ Sol-Gel

تم تحضير مساحيق ($CuCo_2O_4$) النانوية بطرائق مختلفة الترسيب المشترك والـ (Sol-gel) و التحلل الحراري ودراسة خصائصها التحفيزية في تفاعل تحلل بيروكلورات الامونيوم ، تم باستخدام تقنيات TG-DSC و FT-IR و XRD و SEM و BET دراسة السلوك الحراري والنشاط التحفيزي وتوصيف البنية البلورية والهيكلية وتحديد مساحة السطح النوعي [5].

تم تحضير $CuCo_2O_4$ بنجاح بطريقة الـ sol-gel تمت اذابة كمية من نترات الكوبالت وخلات النحاس في 30ml من الماء المقطر ثم اضافة كمية من محلول

EDTA وحمض الليمون والتحرك مدة 30 دقيقة ثم ضبط قيمة الـ pH عند القيمة 8 عن طريق اضافة كمية من محلول الامونيا الى الخليط بعد ذلك تم نقل الخليط الى بوتقة خزفية وحرقه بالكامل على لوح كهربائي للحصول على المساحيق الرمادية. تم إجراء التحلل الحراري للمساحيق الرمادية عند درجات حرارة ضمن المجال (400-700°C) لمدة 5 ساعات [6].

تعدّ طريقة الاصطناع الصلب "Solid State Reaction" من أهم طرائق الحصول على هذه المركّبات لما تتمتع به من سهولة في العمل حيث لا تتطلب مهارات خاصة. بما أن بعض المواد صعبة الانحلال في الماء فإن هذه الطريقة توفر حلاً لهذه المشكلة من ناحية تحضير المركبات المرغوبة بدون الحاجة إلى حلها في أي محل وهذا من ناحية أخرى يشكل جدوى اقتصادية عالية لطريقة الحالة الصلبة، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيون الذي يستعمل للمساعدة على تجانس المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً. تتميز هذه الطريقة بإعطائها مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أي شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى، يتم أخذ نسب استيكمترية من المواد الأولية بصورتها النقية لضمان اكتمال التفاعل والحصول على طور واحد للمادّة الجديدة نقيّة بدون وجود أطوار أخرى لشوائب أو للمواد الأولية [7، 8].

2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير المركب $CuCO_2O_4$ انطلاقاً من اكسيدي الكوبالت والنحاس بطريقة الاصطناع الصلب 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:

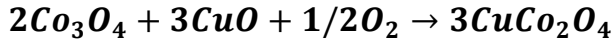
- ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr.
- أدوات زجاجية مختلفة.
- هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- مرمدة لحرق العينات من شركة (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة $1100^{\circ}C$.
- جهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray Powder Diffractometer (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co بطول موجة $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ 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 Jascoo- جامعة البعث
- مواد كيميائية نقية: أكسيد الكوبالت Co_3O_4 نقاوته 99.9% وأكسيد النحاس CuO نقاوته 99.3% وأسيتون (Extra Pure) نقاوته 99.0%.

2.3. طريقة العمل:

تم تحضير $CuCo_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب Solid State Reaction على شكل مساحيق بخلط كميات مناسبة من أكسيد الكوبالت Co_3O_4 وأكسيد النحاس CuO بنسبة تتفاعل 2:3 من $Co:Cu$. تم طحن المواد السابقة وخلطها بواسطة هاون عقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون بهدف تحسين عملية الخلط المتجانس لها ولمدة 15 دقيقة تقريباً حتى جفاف الأسيتون، أعيدت هذه العملية ثلاث

مرات متتالية لكل عينة من العينات. بعد ذلك تم تجفيف الخليط الناتج بتسخينه إلى درجة الحرارة 100°C لفترة زمنية كافية لضمان التخلص من الرطوبة. تم كبس المسحوق على شكل أقراص بقطر 1cm وسماكة 2mm بهدف تقريب الجسيمات المتفاعلة من بعضها البعض وزيادة إمكانية التفاعل والتأثير المتبادل بين الجسيمات.

تم حساب كتل المواد الداخلة في تشكيل الجملة CuCo_2O_4 من خلال التفاعل التالي:



يبين الجدول التالي كتل الأكاسيد الداخلة في تشكيل الجملة المطلوبة للاصطناع من أجل كمية مقدارها 5gr من العينة المدروسة و وفق النسب المولية المطلوبة

جدول (1) النسب المولية وأوزان المواد الأولية اللازمة لتحضير مركب (CuCo_2O_4)

Co:Cu	2:3			
المادة الأولية	الكتلة الجزيئية (g/mol)	الكتلة المستخدمة (g)	النقاوة	الشركة المصدر
Co_3O_4	240.8	3.2707	99.9%	Sigma-Aldrich
CuO	79.55	1.6206	99.3%	Surchem Products. Ltd

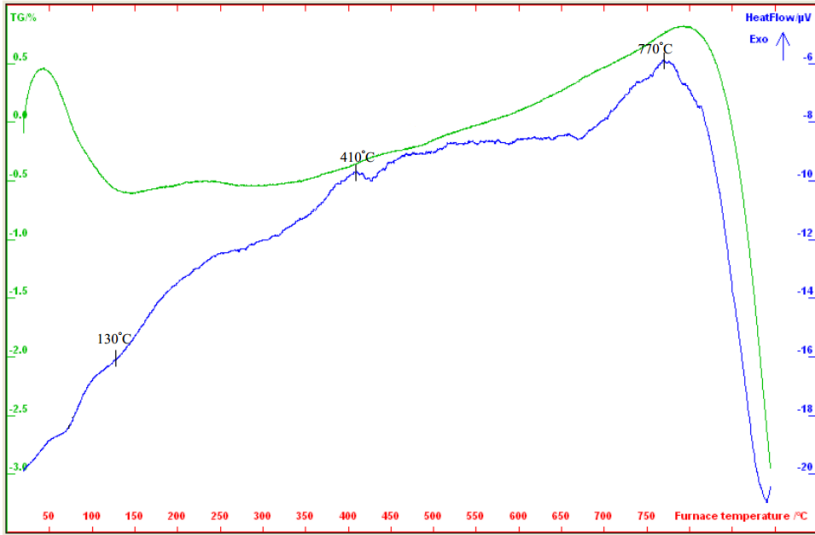
وضعت الأقراص المضغوطة في بوتاق خزفية وتم ترميدها بالتدرج في مجال من درجات حرارة تتراوح بين $(500-1100)^{\circ}\text{C}$ ولفترات زمنية من 6 ساعات. يستدل على انتهاء التفاعل وتشكل المركب المطلوب من خلال الحصول على طور وحيد. إن الاستدلال على تشكل طور وحيد هو أن تكون قيم d للمخططات الطيفية بالأشعة السينية متطابقة جميعها أو أكثر من 95% من قرائن ميللر المقترحة و الموافقة لنمط التبلور المقترح أثناء الحسابات الرياضية لإيجاد ثوابت الشبكة البلورية. في حال عدم

تطابق عدد معين من الخطوط يجب استبدال الفرض بفرض آخر من التبلور حيث دائماً نبدأ بفرض التبلور الأعلى تناظراً (المكعبة).

4. النتائج والمناقشة:

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

عندما يتم تسخين المركب فإنه يخضع لتفاعلات كيميائية وتغيرات فيزيائية تتجلى على شكل امتصاص أو نشر للحرارة لذلك كان 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 ($130^{\circ}C$) وهي ماصة للحرارة وتعود لتبخر ماء الرطوبة يرافقها خسارة في الوزن كما أظهره خط الـ TG المرافق. القمة الناشئة للحرارة عند الدرجة ($410^{\circ}C$) مع زيادة الوزن تعود لتحول أكسيد الكوبالت الثنائي إلى ثلاثي، والقمة الناشئة عند الدرجة ($770^{\circ}C$) تعود إلى تشكل المركب المطلوب $CuCo_2O_4$.



شكل (2) منحنى التحليل الحراري التفاضلي لعينة CuCo_2O_4 المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

الجدول التالي يوضح تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة كوباتات النحاس المحضرة قبل الترميد.

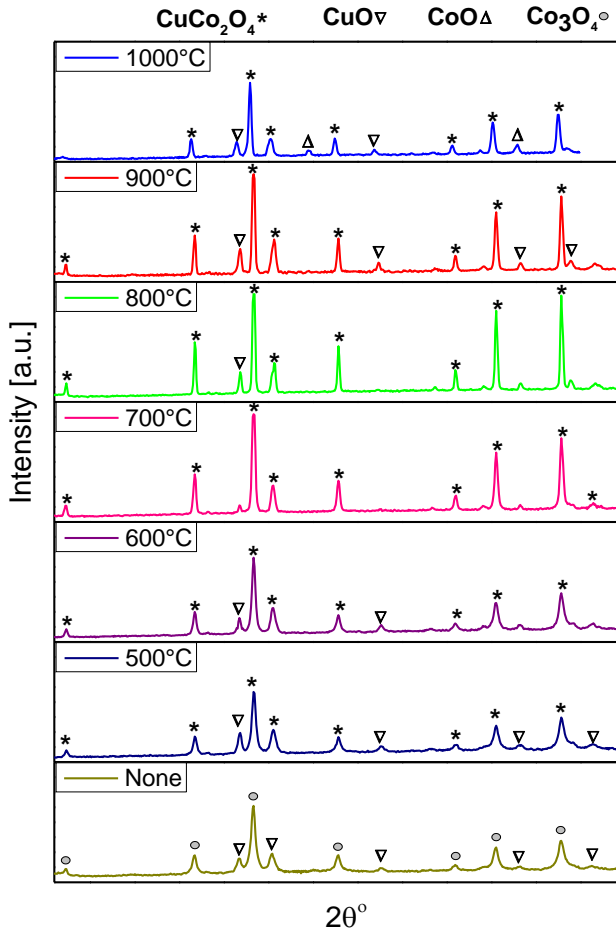
جدول (2) تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة كوباتات النحاس قبل الترميد

DTA peak	نوعها	التفسير
130°C	Endo	نزع جزيئات ماء الرطوبة
410°C	Exo	اكسدة CoO إلى Co_2O_3
770°C	Exo	تشكل كوباتات النحاس

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

تم دراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية بغية التحقق من تشكّل المركّب CuCo_2O_4 وتحديد درجة الحرارة المثلى لاصطناعه ولأجل ذلك تم سحب طيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة والمكبوسة على

شكل أقراص قبل الترميد وبعده ضمن مجال حراري $^{\circ}\text{C}$ (500 – 1100) وخلال زمن قدرة ست ساعات. يبيّن الشكل (3) مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب المحضّر بطريقة الاصطناع الصلب. بمقارنة شدّات ومواقع قمم الانعراج في المخططات التي تمّ الحصول عليها مع البطاقات المرجعية تبين أنّ المركب المطلوب بدأ بالتشكّل عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 500 واكتمل تشكّله عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 700. نلاحظ من الشكل (5) قبل عملية الترميد أنّ كل القمم تعود إلى الأكاسيد الأولية والمسحوق عبارة عن خليط من المواد غير متفاعلة. بترميد المركب عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 500 لوحظ ظهور قمم تعود إلى المركب المراد تحضيره بشدّات واضحة عند الزوايا ($2\theta = 36.8, 43.4, 52.9, 70.5, 77.9$) مقارنة مع القمم التي تعود للأكاسيد الأولية إلّا أنّ المسحوق لا يزال يحتوي على العديد من الأطوار الأخرى مما يشير إلى عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة وهذا مادفعنا إلى رفع درجة حرارة الترميد إلى درجات حرارة أعلى من $^{\circ}\text{C}$ 600. تمّ ترميد المركب عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 700 لمدة ست ساعات حيث لوحظ اختفاء كل القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية وظهور قمم انعراج عند المواقع ($2\theta = (22.27, 36.75, 43.35, 45.51,$ (52.86, 66.00, 77.87) كلها تعود للمركب المطلوب.

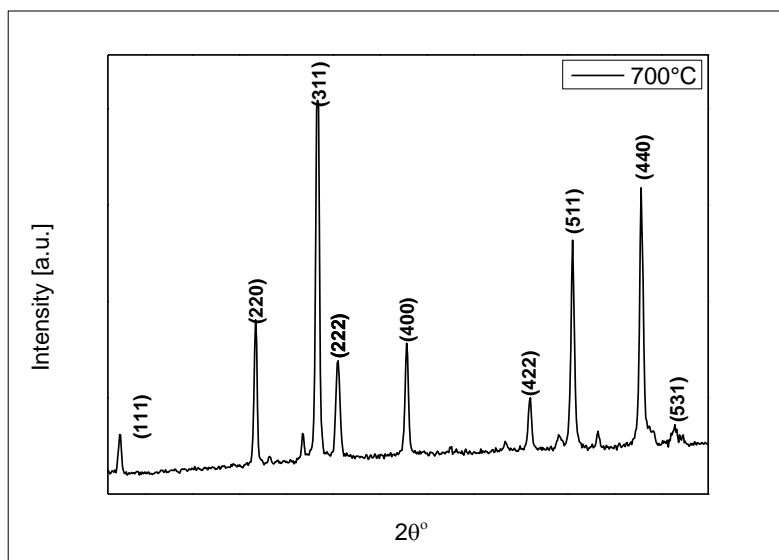


شكل (3) مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب CuCo_2O_4 عند درجات حرارة مختلفة

مما يمكننا القول أن المركب CuCo_2O_4 تم اصطناعه عند درجة الحرارة 700°C وزمن ترميد 6h. أما عند زيادة درجة حرارة الترميد عن الدرجة 700°C لاحظنا عودة ظهور قمم تعود إلى الأكاسيد الأولية CuO و CoO بالإضافة إلى تناقص شدة القمم المميزة العائدة لمركب كوبالتات النحاس مما يدل على بدء تفكك المركب عند ترميد عند درجات حرارة أكبر من 700°C كما هو موضح في الشكل (3).

4.3. دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CuCo_2O_4$:

يبين الشكل التالي مخطط انعراج السينية للمركب $CuCo_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمرد عند درجة الحرارة $700^\circ C$ مدة ست ساعات، حيث قمنا بمعالجة المخطط الطيفي لهذا المركب كما يلي:



شكل (4) مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $CuCo_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والمرد عند الدرجة $700^\circ C$ مدة ست ساعات

تمّ تحديد قرائن ميلر للمركب المحضر بمقارنة مخطط الانعراج في الشكل (4) الذي تمّ الحصول عليه مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (ICDD No#011155) وتبيّن أن المركب يتبلور وفق البنية المكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Fd3m$.

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية (1.7889Å) و θ زاوية الانعراج. ومن ثمّ تمّ تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b

و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} \quad \text{البلورية المكعبية بالعلاقة الآتية:}$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة: $V = a^3$

وبالنظر لجميع قيم hkl في الجدول (3) نلاحظ أن هذه القيم مطابقة للعلاقة

$$h + \ell = 2n \quad , \quad k + \ell = 2n \quad , \quad h + k = 2n$$

وهذا يدل أن الشبكة البلورية ذات خلية مكعبية متمركزة الوجوه F . أما فيما يتعلق

بمجموعة التناظر الفراغية فإذا أمعنا النظر إلى قيم hkl في مخطط الانعراج سنلاحظ

أنها جميعاً تطابق القاعدة التالية:

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

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

$$h00 \rightarrow h = 4n$$

وبالعودة لجداول مجموعات التناظر نلاحظ أنها متفقة مع مجموعة التناظر الفراغية

$Fd3m$

$SG (227) Fd3m$

ومن معرفة الوزن الجزيئي للمادة $CuCO_2O_4$ وبعد حساب الكثافة التجريبية للمادة

باستخدام دورق الكثافة **picknometer** وبتطبيق القانون $Z = \frac{\rho \cdot N_a \cdot V}{M}$ نحسب عدد

الصيغ في الخلية الواحدة Z ويحول إلى أقرب عدد صحيح.

$$Z = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.266 \times 520.02 \times 10^{-24}}{245.412} = 7.9969 \approx 8$$

حيث M الوزن الجزيئي للمادة، Na عدد أفوغادرو، V حجم الخلية البلورية الأساسية $(cm)^3$. وبالتالي يمكننا أن نكتب الصيغة العامة لمحتوى الخلية الأساسية بالشكل التالي: $Cu_8Co_{16}O_{32}$ أي إن الخلية الواحدة تحتوي على ثماني ذرات نحاس وست عشرة ذرة كوبالت و 32 ذرة أوكسجين. وباستبدال قيمة Z كعدد صحيح في المعادلة السابقة ينتج لدينا قيمة الكثافة النظرية وكانت القيمة المحسوبة قريبة جداً من القيمة التجريبية مما يثبت دقة حساباتنا النظرية ودقة اختيارنا لوحدة الخلية الأساسية.

$$\rho_T = 6.268g/cm^3$$

وأخيراً تم حساب حجم التبلور من معادلة ديبيي شرر scherrer's formula:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} = 25.4 \text{ nm}$$

L : هو حجم التبلور للمادة مقدراً بـ (nm)

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

λ : طول موجة جهاز الأشعة السينية المستخدم مقدراً بـ (nm)

θ : هي زاوية انعراج الأشعة السينية للقمة الأعلى شدة

β : 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. تبين الجداول التالية قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر وجميع الحسابات البنيوية التي اجريناها للمركب $CuCo_2O_4$ المرمد عند الدرجة $700^\circ C$.

جدول (3) قيم $(hkl \cdot d \cdot a \cdot 2\theta)$ للمركب CuCo_2O_4 المرمد عند الدرجة 700°C مدة 6h

Peak	$2\theta^\circ$	$I\%$	$d_{exp}(A^\circ)$	$d_{card}(A^\circ)$	hkl	$a(A^\circ)$
1	22.2729	11	4.6311	4.6500	111	8.0214
2	36.7485	40	2.8376	2.8500	220	8.0260
3	43.3528	100	2.4217	2.4300	311	8.0318
4	45.5140	27	2.3124	2.3099	222	8.0103
5	52.8629	31	2.0095	2.0099	400	8.0380
6	66.0020	15	1.6423	1.6400	422	8.0456
7	70.5556	57	1.5488	1.5499	511	8.0477
8	77.8721	71	1.4233	1.4200	440	8.0515
9	81.5200	5	1.3700	1.3599	531	8.1052
$a = 8.0420 \text{ \AA}$						
$V = 520.09 \text{ \AA}^3$						

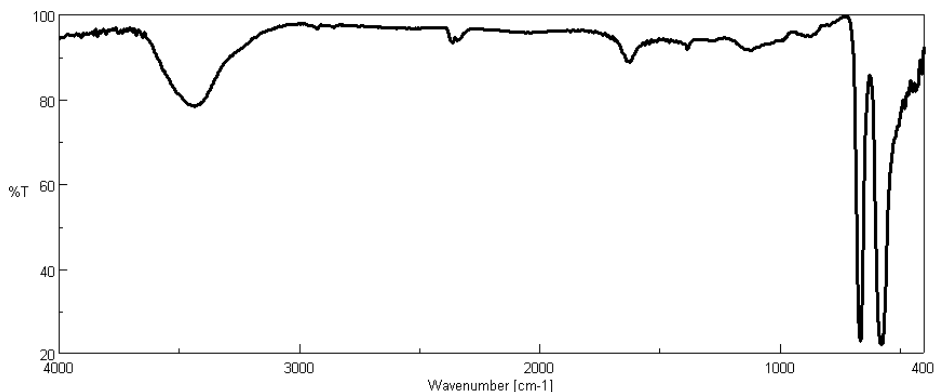
جدول (4) الحسابات البنوية لمركب CuCo_2O_4 المرمد عند الدرجة 700°C مدة 6h

CuCo_2O_4	الحسابات البنوية					
	ثابت الشبكة البلورية	حجم الخلية الأساسية	الكثافة التجريبية	Z	الكثافة النظرية	حجم التبلور
	a (A°)	V (A°) ³	ρ_E (gr/cm ³)		ρ_T (gr/cm ³)	L (nm)
	8.0420	520.09	6.266	8	6.268	25.4

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 الأشعة السينية. يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة كوبالتات النحاس المحضرة والمرمدة عند الدرجة $700^{\circ}C$.



شكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كوبالتات النحاس المرمد عند الدرجة $700^{\circ}C$

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

جدول (5) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب كوبالتات النحاس

العدد الموجي Cm^{-1}	نمط الاهتزاز	عصابة الامتصاص
3436.6	امتطاط الرابطة O-H	1
1626.66	حني جزيئات الماء ضمن الشبكة البلورية	2
665.321	امتطاط الرابطة $CuO_4 \downarrow Cu-O$	3
577.576	امتطاط الرابطة $CoO_6 \downarrow Co-O$	4

5- الخلاصة والاستنتاجات:

تم اصطناع مركب كوبالتات الزنك (CuCo_2O_4) بطريقة الـ (Solid-state) انطلاقاً من الأكاسيد الأولية، ودراسة بنيته البلورية بتقنية التحليل الحراري التفاضلي وحيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، أظهرت النتائج أن تشكل المركب ضمن المجال الحراري ($800-900^\circ\text{C}$) وتفككه إلى الأكاسيد الأولية عند درجات الحرارة الأعلى من ذلك، حسبت قرائن ميلر للمركب الناتج ووجد أنه يتبلور ببينية مكعبية من نمط السباينل ويتمتع بمجموعة تناظر فراغية ($\text{Fd}3\text{m}$) 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] 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.
- [3] 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.
- [4] Chen H, Chen J. Preparation of p-type CuCo_2O_4 thin films by sol-gel processing. 2016; 14–16.
- [5] 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.
- [6] Zhao S, Li Q, Li F, et al. Synthesis of spinel CuCo_2O_4 nanoparticles and its application in p -nitrophenol reduction. *J Sol-Gel Sci Technol* 2016; 0–1.
- [7] Smart LE, Moore EA. Solid state chemistry: an introduction. CRC press; 2012 May 29.
- [8] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.