

Study of the structure and properties of zirconium oxide gel method-prepared by the sol (ZrO_2).

Abstract

gel -Zirconia nanoparticles were synthesized using a modified and simple sol method.

stabilizers such as acetic acid, oxalic acid, and monohydrate citric acid. The stability of the prepared oxide was tested using several stab

Based on the results, it was found that the best stabilizer is monohydrate citric acid at a concentration of 3 M.

Then the prepared gel is subjected to thermal treatment at different mperatureste.

(300,400,500,600) $^{\circ}\text{C}$ and analyzed using Differential Thermal Analysis ray Diffraction (XRD), and Fourier Transform Infrared (FTIR) to determine the crystallization process of -Spectroscopy (FT nanostructured zirconia particles.

d that its structure changes between the tetragonal and It was foun monoclinic crystal systems.

The first stable tetragonal phase is obtained after two hours of heat treated for two hours at 400°C , -treatment at 300°C , and the powders heat $^{\circ}\text{C}$, and $^{\circ}\text{C}$ 500 600 d tetragonal and monoclinic phases show mixture .

The cubic phase was not observed within the temperature range mentioned in this study.

Keywords:

Nanostructured zirconia particles

gel method-Sol

(Differential Thermal Analysis (DTA

(ray diffraction (XRD-X

(IR-roscopy (FTInfrared Spect

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel .

غنى حسن النعسان⁽¹⁾ إبراهيم أسعد إسماعيل⁽²⁾ فائز حزواني⁽³⁾

(1) طالبة ماجستير ومعيدة في الكيمياء اللاعضوية (بنوية) - جامعة حمص

(2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة حمص

(3) دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة حمص

ملخص البحث

تم تصنيع جسيمات الزركونيا النانوية باستخدام طريقة Sol-Gel معدلة وسهلة.

وتم اختبار ثباتية الهيدروكسيد المحضر باستخدام عدة مثبتات مثل: حمض الخل، حمض الأوكزاليك، وحمض الستريك أحادي الماء.

ومن خلال النتائج تبين أن المثبت الأفضل هو حمض الستريك أحادي الماء بتركيز 3 M.

ثم يخضع الجل المحضر للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة

$300, 400, 500, 600$ °C ، و يحلل باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومطيافية

الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وذلك لتحديد عملية تبلور جسيمات الزركونيا النانوية.

و وجد أن بنيته تتغير بين النظامين البلوريين رباعي قائم والأحادي الميل.

يتم الحصول على الطور الرباعي (القائم) المستقر الأول بعد المعالجة الحرارية لمدة ساعتين عند $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وتظهر المساحيق المعالجة حرارياً لمدة ساعتين عند $400,500,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ أطواراً مختلطة رباعية (قائمة) وأحادية الميل .

لم يرصد الطور المكعب ضمن نطاق درجات الحرارة المذكورة في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية:

جسيمات الزركونيا النانوية

طريقة Sol-gel

التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

مطيافية الأشعة السينية (XRD)

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

1- مقدمة:

نظراً لمحدودية طريقة تصنيع الحالة الصلبة، لاسيما فيما يتعلق بحجم الحبيبات الكبير ذي الاشكال غير المنتظمة وغير المنضبطة، وتلوثها أثناء عملية التكرس المتكررة، فقد تم تطوير العديد من الطرائق الكيميائية البديلة.

ومن بين هذه الطرائق توفر تقنيات Sol-Gel مزايا هامة نظراً لانخفاض تكلفتها وبساطة طريقة تصنيعها، والتحكم الممتاز في تركيبها، وتجانسها العالي على المستوى الجزيئي، وإمكانية إنتاج أغشية رقيقة بأشكال كبيرة ومعقدة، والأهم من ذلك كله، انخفاض درجة حرارة التبلور. [1]

يعد الزركونيا (ZrO_2) مادة ذات أهمية تكنولوجية بالغة نظراً لخصائصها الميكانيكية والكهربائية المتميزة، وثابت عزلها الكهربائي العالي، وفجوة نطاقها الواسعة.

ومن بين تطبيقات ZrO_2 المتعددة، نذكر على سبيل المثال لا الحصر، استخدامه في أجهزة استشعار الغاز، وخلايا الوقود الصلبة، والطلاءات عالية المتانة، والعوامل الحفزية، وغيرها.

في السنوات الأخيرة، أشارت فجوة الطاقة ($E_g=6\text{ ev}$) وخصائص العزل الكهربائي إلى إمكانية استبداله بثاني أكسيد السيليكون (SiO_2) في أجهزة أشباه الموصلات المعدنية المؤكسدة (MOS) المتقدمة، لاسيما في طبقات البوابات، وأجهزة ذاكرة الوصول الديناميكي، والتطبيقات البصرية.

وتعتمد طريقة Sol-gel على التحول الطوري لمحلول غرواني مستخلص من الكوكسيدات معدنية.

يبلر هذا المحلول الغرواني الذي يحتوي على جزيئات معلقة عند درجة حرارة الغرفة لتكوين هلام رطب، حيث تمنع الجزيئات من التكتل بفعل التنافر المتبادل للشحنات المتشابهة على سطحها. [2]

ترتبط الخصائص البصرية لجسيمات ZrO_2 النانوية ارتباطاً معقداً بحجم وترتيب بلورات الجسيمات النانوية. لذلك فإن أي تغيرات ناتجة عن التلدين يمكن أن تؤثر بشكل كبير على خصائصها من خلال تقنيات مختلفة مثل إشراك العناصر الأخرى ودرجات حرارة التلدين وطرق الاصطناع المختلفة وما إلى ذلك. [3]

يعد أكسيد الزركونيوم نظاماً تحفيزياً مثيراً للاهتمام، وقد وجدت له استخدامات عديدة في العمليات الكيميائية والبتروكيميائية نظراً لخصائصه الحمضية والقاعدية والأكسدة والاختزال.

ويشترط وجود الزركونيا البلورية المستقرة بنمطي التبلور الرباعي القائم و المكعبي في معظم التطبيقات التحفيزية. [4]

2- أهمية وهدف البحث:

اكتسبت دراسة الجسيمات النانوية اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، بالإضافة إلى تطبيقاتها المحتملة في مجالات مختلفة، من بينها ظهر ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 كمادة واعدة بسبب خصائصه الهامة وطبيعته الفيزيائية والكيميائية الخاملة، والسمية المنخفضة والاستقرار الكيميائي والحراري الضوئي، ومقاومة التآكل القوية، والتوصيل الحراري المنخفض، وانخفاض تكلفة التصنيع.

ينتمي ZrO_2 إلى عائلة أكاسيد المعادن الانتقالية وله حالة أكسدة (+4).

تظهر اطوار بلورية متعددة مثل الطور الرباعي القائم وأحادي الميل وما إلى ذلك.

يعتمد وجود هذه البلورات المتعددة على طرق الاصطناع وحجم الجسيمات ودرجة حرارة التلدين والعيوب.

تؤثر الخصائص البنيوية النانوية لجسيمات ZrO_2 بشكل كبير على أدائها ووظائفها الإجمالية.

من خلال التحكم في عملية التلدين، يمكن تصميم البنية البلورية لهذه الجسيمات النانوية لإظهار خصائص محسنة مثل زيادة الاستقرار وتحسين القوة الميكانيكية والاستجابة البصرية الفائقة.[3]

يهدف هذا البحث إلى:

1- تحضير أكسيد الزركونيوم بطريقة Sol-gel انطلاقاً من مواد أولية ذات طبيعة كيميائية مختلفة.

2- دراسة استقرارية أكسيد الزركونيوم باستخدام عدة مثبتات مثل حمض الستريك وحمض الخل وحمض الأوكزاليك.

3- دراسة بعض الخصائص البنيوية لأكسيد الزركونيوم وخصائصه باستخدام تقنيات مختلفة مثل التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و مطيافية الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة المستخدمة والأدوات:

- جهاز مطيافية ما تحت الأحمر (IR – Spectrometer) من شركة Jasco
- جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) من شركة Chimadzu
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق

(X-Ray powder Diffractometer) طراز Philips_PW_1840

- مرمدة لحرق العينات تصل حرارتها إلى 1200 C^0 من نوع (Carbolite)
- سيلندرات بعدة أحجام، وبياسر زجاجية بأحجام مختلفة، أرلينات، هاون بورسلان للطحن، بوتقة خزفية للترميز، دوارق حجمية، زجاجات ساعة، قضيب مغناطيسي للتحريك، قضيب زجاجي، عبوة بلاستيكية للماء المقطر مزودة بنهاية مؤنفة، ورق ترشيح، أقماع زجاجية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

تم تحضير أكسيد الزركونيوم انطلاقاً من المواد الأولية التالية:

- رباعي كلور الزركونيوم ($ZrCl_4$ (MERCK 98%)
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH (POCH 98.8%)
- حمض الستريك أحادي الماء كمثبت ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (MERCK 99.5%)
- حمض الخل (CH_3COOH (CHEM-LAB 99-100%)

• حمض الأكزاليك (99% PRS) $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

3-3- التفاعل الذي تم الاعتماد عليه بعملية التحضير:



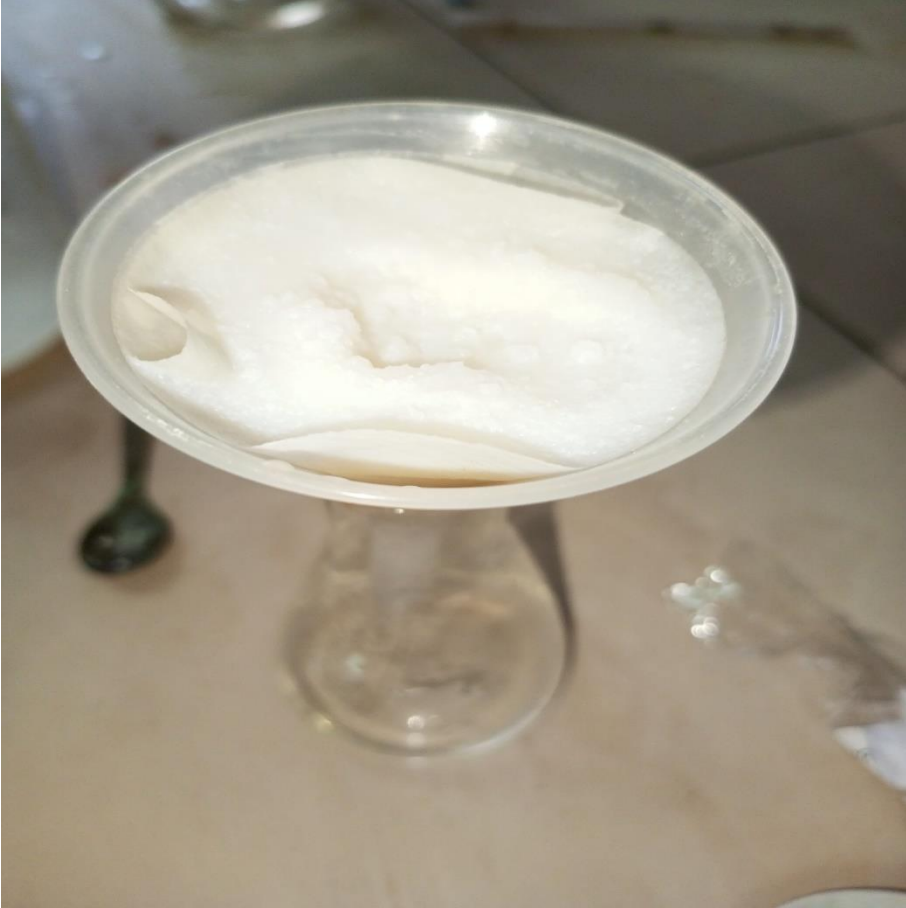
نلاحظ من المعادلة السابقة أن عدد المولات اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم لتحضير هيدروكسيد الزركونيوم هي 4 مول.

3-4- تحضير المحاليل:

- تحضير محلول تركيزه 1 مولاري من رباعي كلور الزركونيوم .
- تحضير محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4 مولاري وذلك بإذابة 8 g منه في 50 ml ماء مقطر .
- لتحضير هيدروكسيد الزركونيوم تمت اضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الى محلول كلور الزركونيوم اللذين تم ذكر طريقة تحضير كل منهما.

3-5- مرحلة الغسل بالماء المقطر:

- تم غسل الراسب بالماء المقطر للتخلص من الشوائب المرافقة مثل شاردة الكلوريد، وهذه العملية استغرقت عدة أيام، حيث تم اختبار الرشاحة لخلوها من شاردة الكلوريد باستخدام نترات الفضة.



الشكل(1): عملية غسل راسب هيدروكسيد الزركونيوم بالماء المقطر.



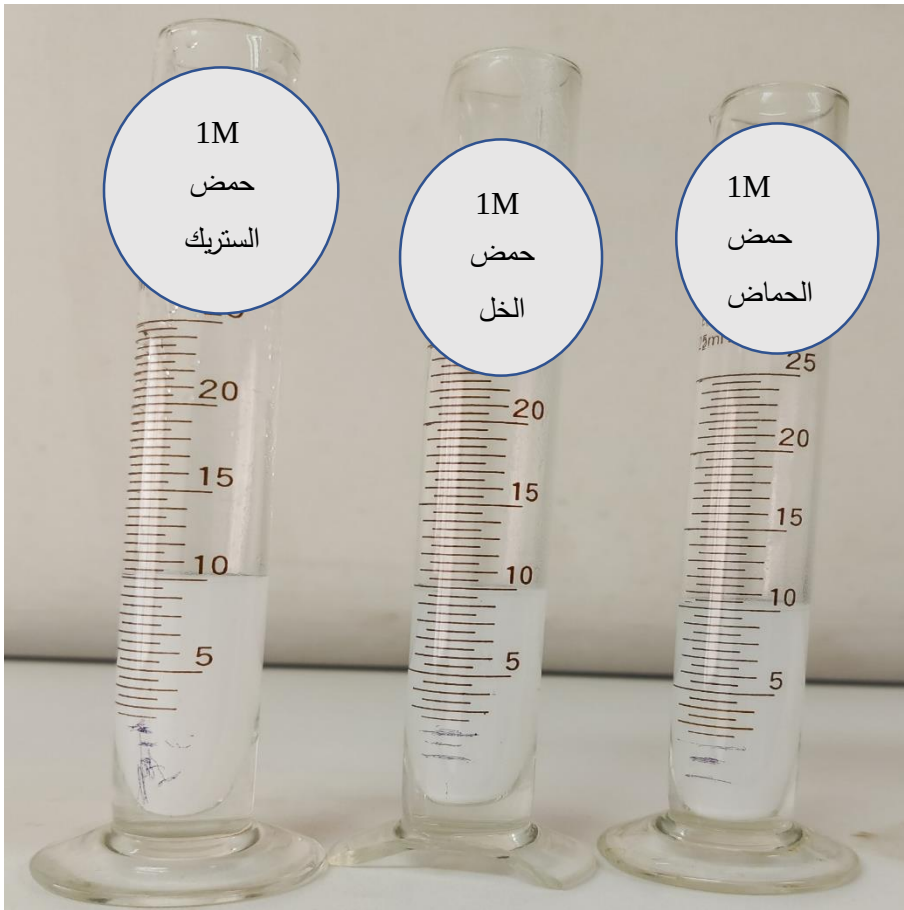
الشكل (2) : راسب هيدروكسيد الزركونيوم بعد الانتهاء من عملية الغسل.

- بعدها تم حفظ الراسب المغسول بالماء المقطر لحين تحضير المثبتات اللازمة لاختبار الاستقرار.

3-6- مرحلة دراسة استقرارية المركب باستخدام عدة مثبتات:

- يوجد لدينا في المختبر كل من حمض الستريك أحادي الماء وحمض الخل وحمض الأوكزاليك.

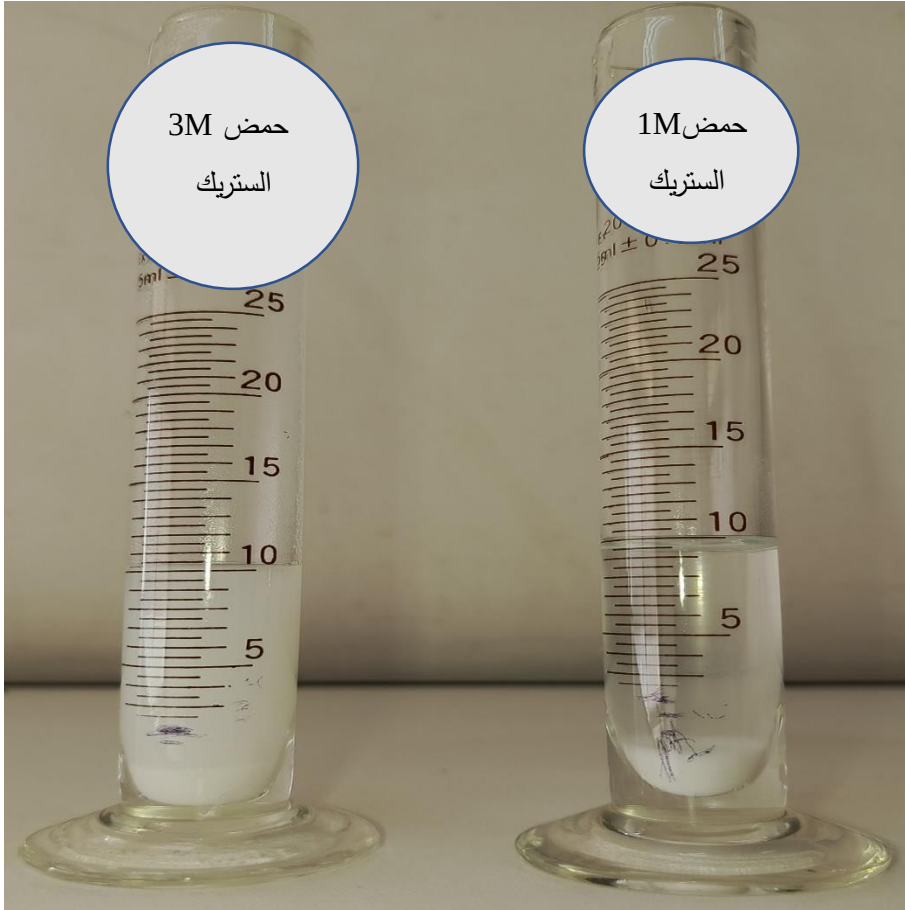
- حضرنا محاليل لهذه الحموض، كل منها بتركيز 1M .
- تم إحضار ثلاثة سيلندرات بحجم 25 ml ، ووضع في كل منها 5 ml من محلول الراسب المحفوظ بالماء المقطر بعد التحريك بمحرك مغناطيسي ووضع في السيلندر الأول 5 ml من حمض الحماض 1M ، وفي السيلندر الثاني 5 ml من حمض الخل 1M ، وفي السيلندر الثالث 5 ml من حمض الستريك أحادي الماء 1M .



الشكل (3) : اختبار استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم باستخدام عدة مثبتات بتركيز 1M.

- بعد مرور يومين، نلاحظ أن الاستقرار عند حمض الستريك أفضل بالمقارنة مع غيره من المثبتات، إلا أنه حدث ترسيب بسيط أسفل السيلندر، لذلك ألجأ إلى تجربة زيادة تركيز حمض الستريك.

- حيث تم تحضير حمض الستريك بالتركيز الآتية: $M(1, 2, 3)$
- نلاحظ زيادة الاستقرار أي بقاء الجسيمات معلقة في المحل لوقت أطول مع زيادة تركيز حمض الستريك.
- وإذا ما قارنا بين التركيزين $M(1,3)$ نلاحظ الفرق بشكل واضح:



الشكل (4) : المقارنة بين تأثير تركيز حمض الستريك (1,3)M على استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم.

- وبعد الاعتماد على حمض الستريك أحادي الماء 3M كمثبت للهيدروكسيد، تم تعميم ذلك على كامل كمية الهيدروكسيد، أي تمت إضافة المثبت بنسبة مولية (1:3)، (مثبت: هيدروكسيد)، وتم التحريك بمحرك مغناطيسي لمدة ساعة مع تسخين عند درجة حرارة 80 °C.



الشكل (5) : تسخين وتحريك المثبت مع الهيدروكسيد لمدة ساعة.

- ثم تم وضعها في المجفف عند درجة حرارة 80°C حتى جفت تماماً.

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel



الشكل (6) : المجفف المستخدم في عملية التجفيف من نوع (memmert) .



الشكل (7) : وضع الهيدروكسيد المحضر في المجفف حتى تمام التجفيف.

- و بعد التجفيف تم وضعها في هاون بورسلان من أجل عملية الطحن والتنعيم:



الشكل (8) : عملية طحن وتنعيم هيدروكسيد الزركونيوم.

- وبعد الحصول عليها بشكل بودرة ناعمة تم وزن حوالي 1 g منها من أجل إجراء تحليل حراري تفاضلي (DTA) لها.

- وتم تقسيم باقي المادة إلى أربعة أقسام، وتم ترميدهم لمدة ساعتين عند مجال درجات الحرارة الآتية:

C^0 (300, 400, 500, 600)



الشكل (9) : ترميد عينة من أكسيد الزركونيوم لمدة ساعتين عند درجة حرارة 300 C^0 .

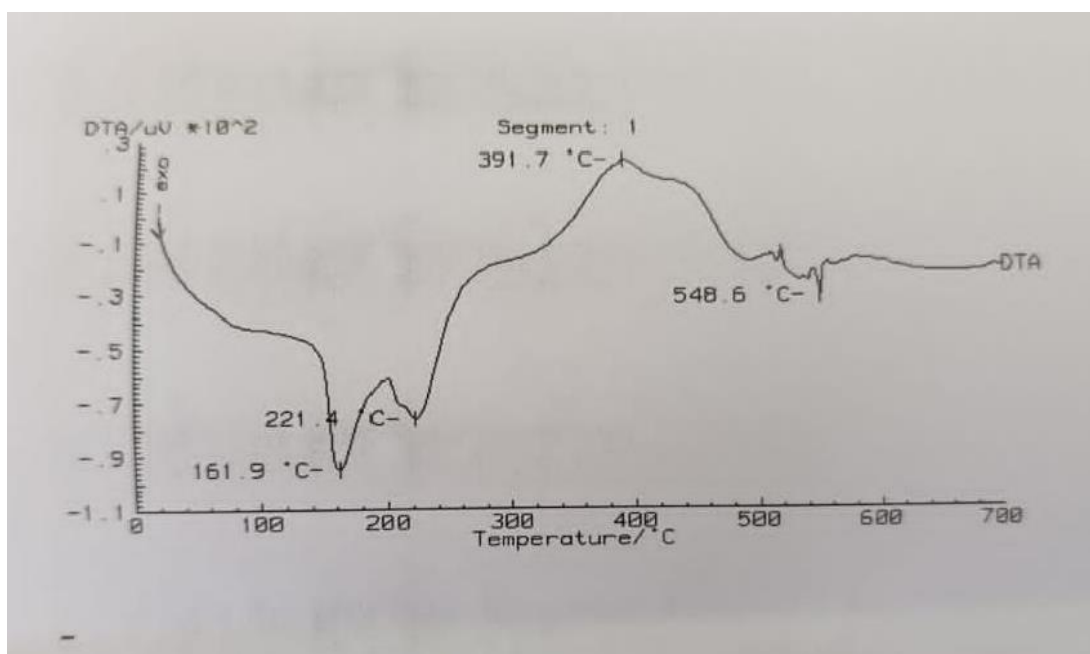
مع ازدياد درجة الحرارة، نلاحظ تحول لون أكسيد الزركونيوم من البني إلى الرمادي ثم إلى الأبيض:



الشكل (10) : الفرق بين ألوان عينات أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجات حرارة مختلفة.

4- النتائج والمناقشة:

1- نتيجة التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لعينة محضرة من هيدروكسيد الزركونيوم:



الشكل (11) : مخطط التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لعينة من هيدروكسيد الزركونيوم.

نلاحظ من المخطط وجود ثلاث قمم ماصة للحرارة (endo) وقمة ناشرة للحرارة (exo) .

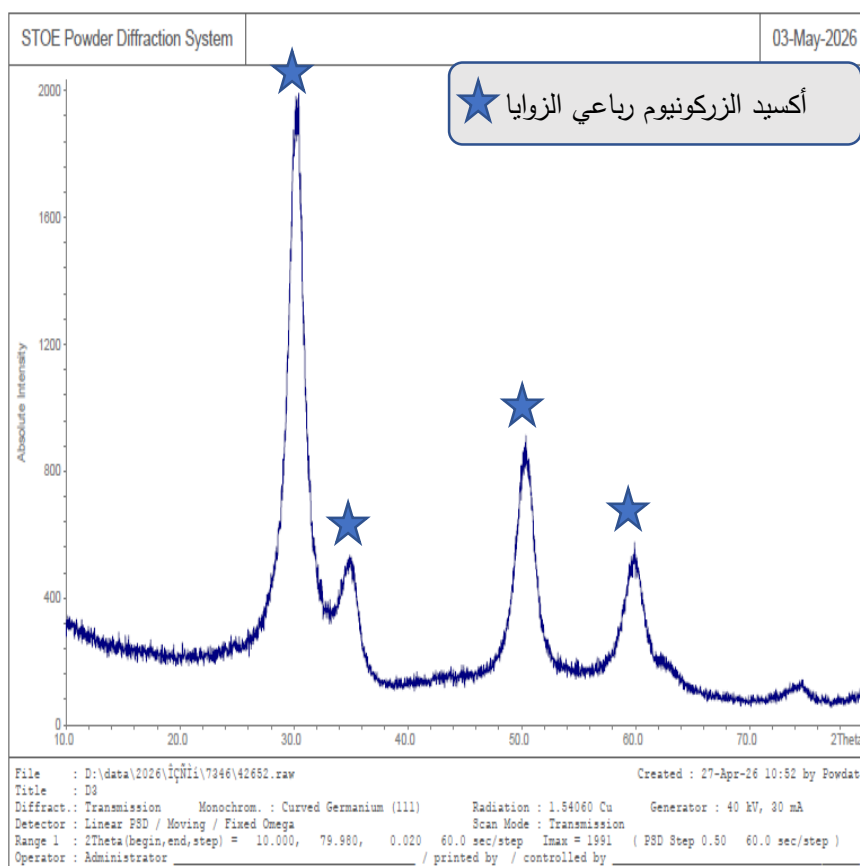
المركب	نوعه	Peak(C°)	التفسير
ZrO ₂ مع مثبت من حمض الستريك أحادي الماء بتركيز (3M)	Endo	161.9 C°	نزع الرطوبة
	Endo	221.4 C°	تطير المثبت العضوي
	Exo	391.7 C°	تبلور أكسيد الزركونيوم إلى الطور البلوري الرابعي القائم
	Endo	548.6 C°	التحول الطوري من الطور الرابعي القائم إلى الطور أحادي الميل

الجدول (1) : تفسير قمم مخطط الـ (DTA) لعينة من هيدروكسيد الزركونيوم.

2- نتائج تحليل العينات المحضرة باستخدام الأشعة السينية (XRD):

تم تحليل العينات على جهاز انعراج الأشعة السينية المتواجد في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، حيث تم القياس عند طول موجة (Cu , A° 1.54060)

أولاً: عند درجة حرارة 300 C°:



الشكل (12) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 C°.

يظهر الجدول التالي (2) أن جميع القمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h k l$ و d .

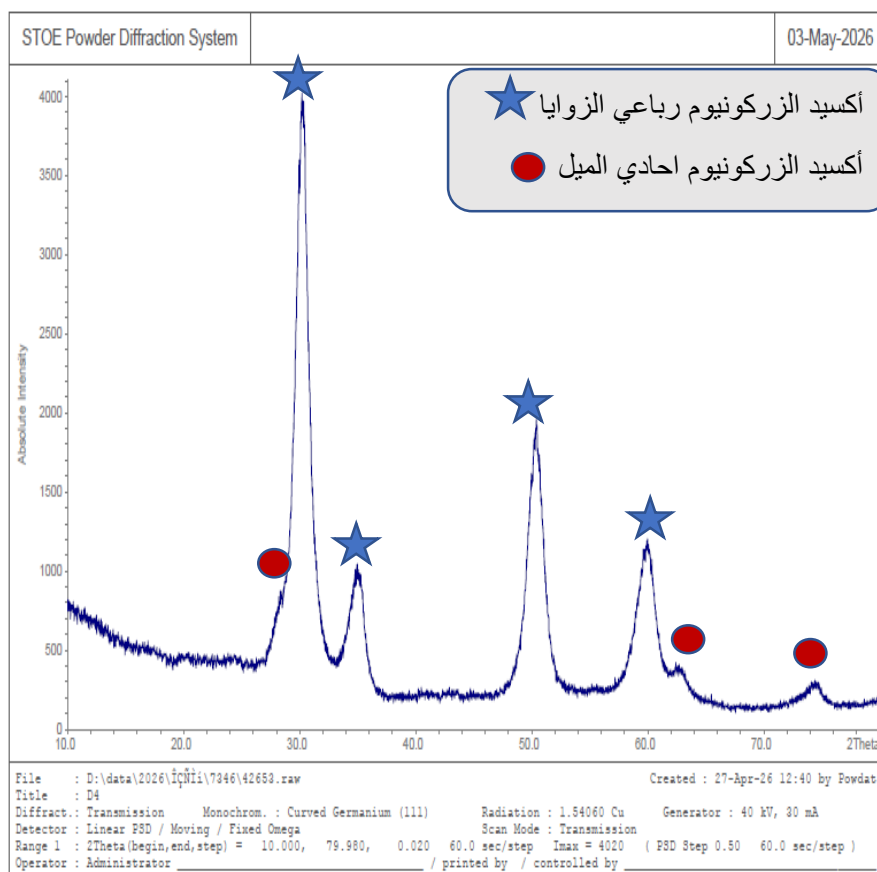
دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

Peak	2Θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	d	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (2) : قيم كل من 2Θ و d و I/I_0 لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $300\text{ }^\circ\text{C}$

ثانياً: عند درجة حرارة $400\text{ }^\circ\text{C}$:



الشكل (13) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 400 C°.

يظهر الجدولين التاليين (3) و (4) أنه يوجد قمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً يوجد قمم عائدة للطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I_0/I و hkl ، أي أن عند الدرجة 400 C° يبدأ الطور أحادي الميل بالظهور وهذا ما تؤكدته الدراسة المرجعية [5] التي تم فيها تصنيع جسيمات الزركونيا النانوية عبر طريقة الـ Sol-Gel ، ثم يخضع الجل المحضر للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة، ووجد أن بنيته تتغير بين النظامين البلوريين الرباعي القائم والأحادي الميل،

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

حيث تم الحصول على الطور الرباعي القائم المستقر بعد المعالجة الحرارية حتى الدرجة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وكذلك تظهر المساحيق المعالجة حرارياً حتى الدرجة $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ أطواراً مختلطة من النمطين الرباعي القائم والاحادي الميل.

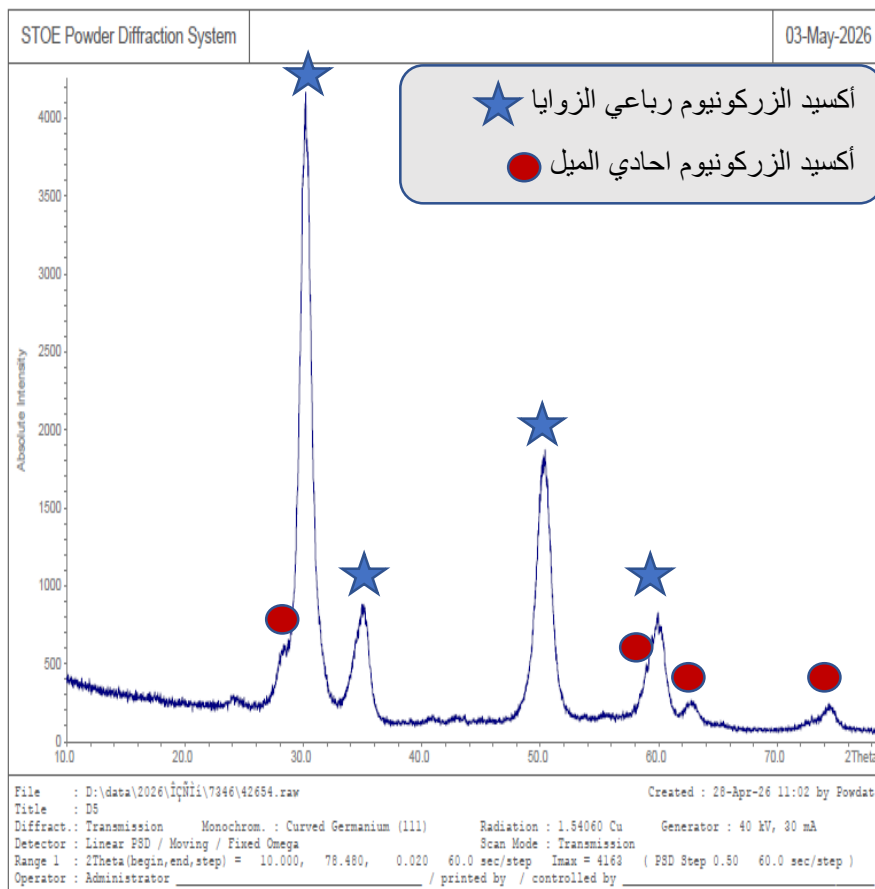
peak	2Θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (3) : قيم كل من 2Θ و I/I_0 و $h k l$ لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

peak	2Θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	28.2	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	5.2%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	4.3%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (4) : قيم كل من 2Θ و I/I_0 و $h k l$ لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ثالثاً: عند درجة حرارة 500 C°:



الشكل (14) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 500 C°.

يظهر الجدولين التاليين (5) و (6) أنه يوجد قمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً يوجد قمم عائدة للطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] و [1-750] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h k l$ ، أي أنه عند درجة

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ يوجد مزيج من أكسيد الزركونيوم الرباعي القائم والأحادي الميل، أي بارتفاع درجات الحرارة يزداد تشكل الطور أحادي الميل.

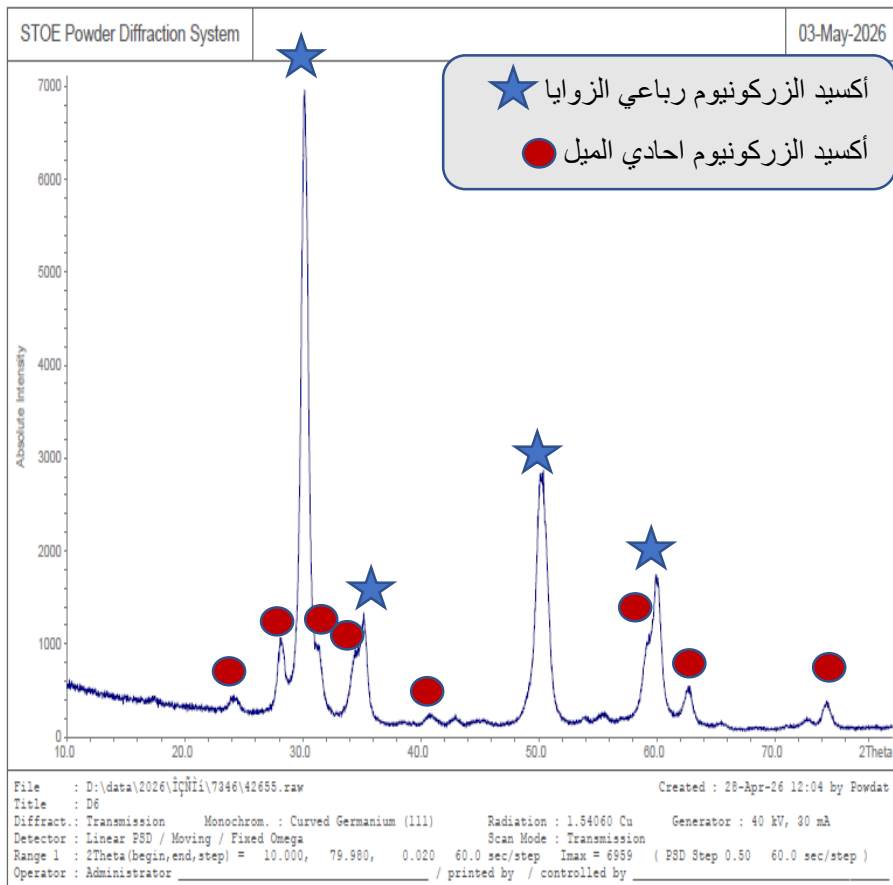
peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (5): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	28.2	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	59.5	14.78%	24%	[1-750]	1.5500	1 3 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	5.2%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	4.3%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (6): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

رابعاً: عند درجة حرارة 600 C° :



الشكل (15) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 600 C° .

يظهر الجدولين التاليين (7) و (8) أن مازال هناك مزيج من الطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً وجود الطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] و [1-750] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h\ k\ l$

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

Peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (7): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $600^\circ C$.

Peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	24.1	5.21%	18%	[13-307]	3.6900	0 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	28.1	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	31.5	68%	65%	[13-307]	2.8340	1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	34.2	14%	20%	[13-307]	2.6170	0 0 2
ZrO_2 أحادي الميل	41.3	3.47%	6%	[13-307]	2.1820	-1 2 1
ZrO_2 أحادي الميل	59.5	17.39%	24%	[1-750]	1.5500	1 3 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	6%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	3.4%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (8) : قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و hkl لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة 600°C .

كلما زادت درجات الحرارة كان ظهور الطور أحادي الميل بشكل أكبر.

• حساب أبعاد الشبكة البلورية لأكسيد الزركونيوم الرباعي القائم:

لحساب a:

لنأخذ قيمة 2θ عند $(2\theta = 35.5)$ و $(hkl)=(110)$ و $d = 2.5200$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2/a^2) + (l^2/c^2)$$

$$1/(2.5200)^2 = (1 + 1/a^2)$$

$$a^2 = 2 * (2.5200)^2$$

$$a = b = 3.5638 \text{ Å}$$

لحساب c:

لنأخذ قيمة 2θ عند $(2\theta = 30.4)$ و $(hkl)=(101)$ و $d = 2.9300$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2/a^2) + (l^2/c^2)$$

$$1/(2.9300)^2 = (1/12.7008) + (1/c^2)$$

$$(1/8.5849) - (1/12.7008) = (1/c^2)$$

$$C^2 = 26.49$$

$$C = 5.1469 \text{ Å}$$

• حساب حجم الخلية الأساسية:

$$V = a.b.c = a^2.c = 65.3697 \text{ [Å]}^3$$

$Z=2$ عدد الذرات في الخلية ، حيث أن الخلية متمركزة الحجم

• حساب الكثافة النظرية للبلورة:

$$P = Z \cdot M / N_A \cdot V = 2 \cdot 123.22 / 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 65.3697 = 0.6260 \cdot 10^{-23}$$

• حساب أبعاد الشبكة البلورية لأكسيد الزركونيوم أحادي الميل:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

حيث أن قياس الزاوية بيتا حسب البطاقة JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307]

تساوي (99.38)

لحساب c :

لنأخذ قيمة 2Θ عند $(2\Theta = 34.2)$ ، حيث $(hkl) = (002)$ و $d = 2.6170$

$$C^2 = 32.85306$$

$$C = 5.7317 \text{ Å}^0$$

لحساب b:

لنأخذ قيمة 2Θ عند $(2\Theta = 24.1)$ ، حيث $(hkl) = (011)$ و $d = 3.6900$

$$1 / (3.6900)^2 = 1 / \sin^2(99.38) \{ \sin^2(99.38) / b^2 \} + 1 / (5.7317)^2$$

$$b^2 = 27.0902$$

$$b = 5.2048 \text{ Å}^0$$

لحساب a:

لنأخذ قيمة 2θ عند $(2\theta = 75.3)$ ، حيث $(hkl) = (140)$ و $d = 1.2610$

$$1 / (1.2610)^2 = 1 / \sin^2(99.38) \{ 1/a^2 + 4^2 \sin^2(99.38) / (5.2048)^2 \}$$

$$a^2 = 31.3221$$

$$a = 5.5966 \text{ \AA}$$

• حساب حجم الخلية الأساسية:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

$$V = 5.5966 * 5.2048 * 5.7317 * \sin(99.38) = 152.46 [\text{\AA}]^3$$

$Z=4$ عدد الذرات في الخلية ، حيث أن الخلية متمركزة الوجوه

• حساب الكثافة النظرية للبلورة:

$$P = Z * M / N_A * V = 4 * 123.22 / 6.022 * 10^{23} * 152.46 = 0.5368 * 10^{-23}$$

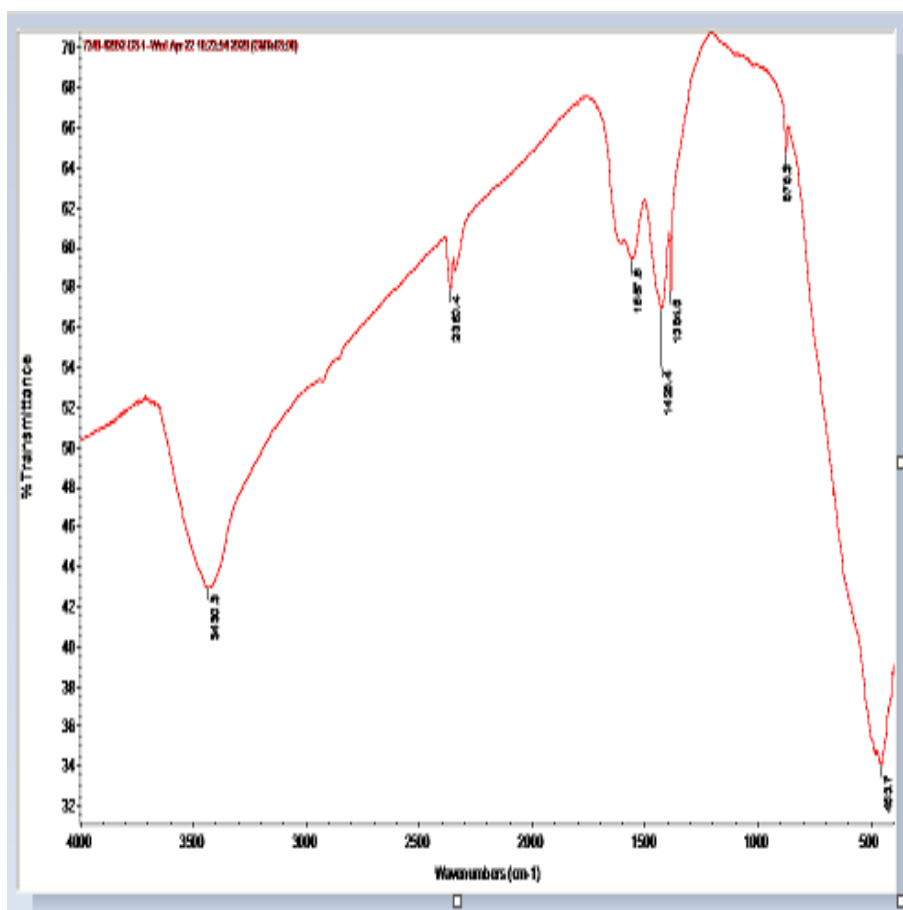
3- نتائج تحليل العينات المحضرة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) :

حيث تم استخدام جهاز مطيافية ما تحت الأحمر (IR – Spectrometer) من شركة Jasco المتواجد لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

أولاً: عند درجة حرارة 300 C^0 :

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel



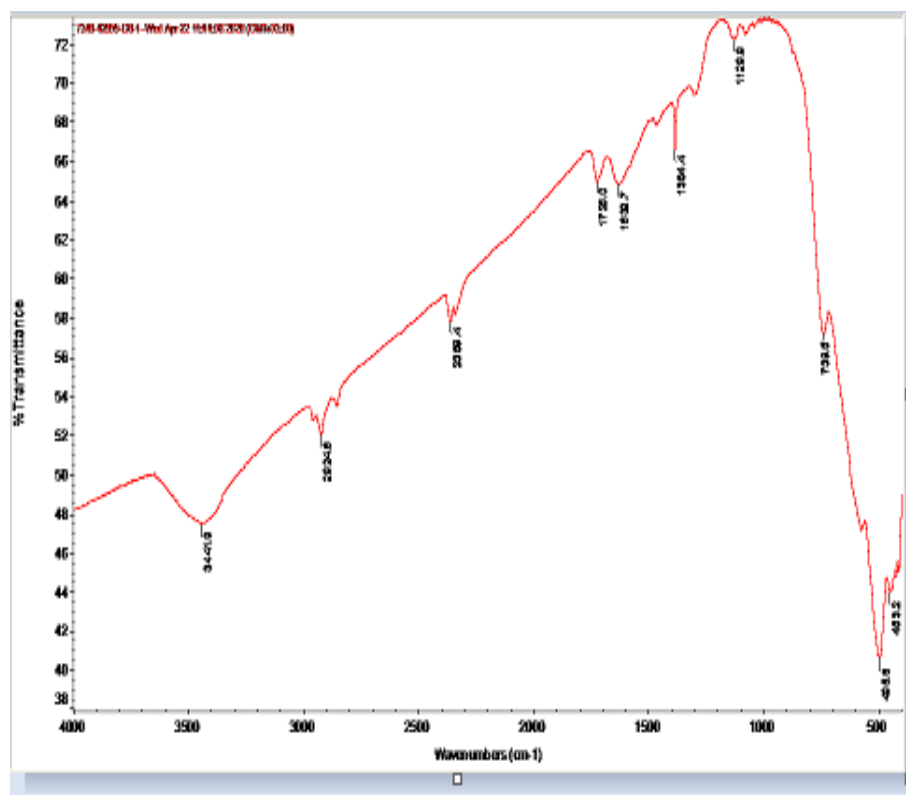
الشكل (16) : طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 °C.

العدد الموجي (cm^{-1})	نمط الاهتزاز
3430.3	اهتزاز امتطاط الرابطة (O-H)
2360.4	امتصاص ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء

1667.8	اهتزاز الحني لجزيئات الماء
1429.4	اهتزاز تمدد مجموعة الكربوكسيل (-COO)
1394.9	اهتزاز الرابطة (C-H)
453.7	اهتزازات التمدد للرابطة (Zr-O) [6].

الجدول (9) : تفسير عصابات الامتصاص لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 °C.

ثانياً: عند درجة حرارة 600 °C:



الشكل (17) : طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 600 °C.

العدد الموجي (cm^{-1})	نمط الاهتزاز
3441.9	اهتزاز امتطاط الرابطة (O-H)
2369.4	امتصاص ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء
1632.7	اهتزاز الحني لجزيئات الماء
(1100-1725)	بقايا المواد العضوية
(450-730)	اهتزازات التمدد للرابطة (Zr-O) للطورين أحادي الميل ورباعي الزوايا [6].

الجدول (10) : تفسير عصابات الامتصاص لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5- الاستنتاجات:

1. تم تحضير أكسيد الزركونيوم بطريقة Sol-gel .
2. إن المثبت الأفضل وفق هذه الطريقة هو حمض الستريك أحادي الماء وبتركيز 3M .
3. لقد تم اختيار المثبت الأفضل من بين عدة مثبتات أخرى بعد اختبار استقراريتهم على الهيدروكسيد المحضر .
4. بعد الاطلاع على نتائج كل من تقنية الأشعة السينية (XRD) و طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) و التحليل الحرار التفاضلي (DTA) تبين أن أكسيد الزركونيوم بعد حرقه عند درجة حرارة $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، يتواجد وفق النمط رباعي الزوايا، ولكن نتيجة حرقه لمدة ساعتين عند درجات الحرارة $(400,500,600)\text{ }^{\circ}\text{C}$ يتواجد بالشكلين رباعي الزوايا والأحادي الميل. أي أن هناك ترابط بين نتائج كل من التقنيات السابقة.

6- التوصيات:

1. تحضير أكسيد الزركونيوم بطرائق أخرى ومقارنتها بطريقة Sol-gel .
2. استخدام مثبئات أخرى واختبار استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم ومقارنتها مع حمض الستريك أحادي الماء، وذلك باستخدام تراكيز مختلفة من المثبت.
3. الحرق عند درجات حرارة أعلى من 600°C .
4. توصيف أكسيد الزركونيوم في التطبيقات البصرية وخصائص العزل الكهربائي.

7- المراجع:

- [1].Mohammadi MR, Fray DJ. Synthesis and characterisation of nanosized gel process: Physical –ZrO₂ binary system prepared by an aqueous sol–iO₂T and sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical. 2011 Jul 20;155(2):568-76.
- [2].Madhusudhana R, Sangamesha MA, Urs RG, Krishnamurthy L, Shekar gel route. -ion of zirconia (ZrO₂) by simple solGLsynthesis and characterizat Int. J. Adv. Res. 2014;2(4):433-6.
- [3].Talukdar C, Pandey V, Husain MS, Kumar N, Munjal S, Ahmad T. gel synthesized ZrO₂ nanoparticles. -Tuning of optical parameters of sol Optical Materials. 2024 Nov 1;157:116349.
- [4].and macroporous binary and □Carreon MA, Guliants VV. Ordered meso mixed metal oxides. European journal of inorganic chemistry. 2005 43-Jan;2005(1):27.
- [5]. Attar HM. -Sehley AA, El-Fadl A, Eltokhey AM, Abu-Abu El structural phase transition of ZrO₂ Fabrication and analysis of the gel route. Phase Transitions. 2019 –nanoparticles using modified facile sol 51-Jan 2;92(1):36.

[6].Phillippi CM, Mazdiyasni KS. Infrared and Raman spectra of zirconia
-May;54(5):254 1971 .polymorphs. Journal of the American Ceramic Society
8.