

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء.  
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.  
رقم: PH/MAT/11/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): لامية فايد

تحت عنوان

تحضير ودراسة مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  باستخدام تقنية

السائل-هلام المصحوبة بالاحتراق

تمت المناقشة يوم 2025/ 06 /19 أمام اللجنة المكونة من:

|               |                                                  |                 |
|---------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| رئيسا         | جامعة محمد بوضياف - المسيلة                      | أ. سحنون فوزيل  |
| مشرفا و مقررا | جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا - الجزائر | د. جملي عمر     |
| مناقشا        | جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا - الجزائر | د. رداوي الجيدة |

السنة الجامعية: 2025/2024

# تشكرات

بسم الله الرحمن الرحيم  
"وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا"

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل المتواضع، فله الحمد والمنة في البداية والنهاية، لا يسعني إلا أن أعبر عن عميق امتناني للأستاذ **جملي عمر** على إشرافه وتوجيهه والذي لم يدخر جهداً في تقديم المساعدة والدعم المستمر، وأفادني بخبرته الثرية التي أسهمت في إثراء هذا البحث كما اتقدم لخالص الشكر والعرفان للأستاذ **سحنون فوضيل** الذي ساعدنا ووفر لنا الوسائل والمواد اللازمة لإنجاز هذا البحث، فكان خير معين ومساند في توفير المصادر والأدوات البحثية التي أثرت العمل وساهمت في تحقيق أهدافه.

أتوجه بأصدق عبارات الشكر والامتنان إلى أساتذتي الكرام أعضاء لجنة المناقشة: في المقدمة الأستاذ **سحنون فوضيل** الذي تشرفت برئاسته للجنة المناقشة، فله مني كل التقدير والاحترام. وإلى الأستاذة **رداوي جيدة** التي تفضلت بقبول مناقشة هذه الأطروحة والحكم عليها.

فايد لامية

# اهداء

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذه المذكرة، والحمد لله الذي أعانني على تحقيق هذه الخطوة المهمة في مسيرتي العلمية. هذا العمل، ثمرة الجهد والمثابرة، مُهدى بفضل الله تعالى وتوفيقه إلى والديّ الكريمين، فلا تكفي الكلمات للتعبير عن عمق امتناني لهما، وقد كانا نور دربي ومصدر إلهامي في كل خطوة. أتمنى أن يكون هذا الإنجاز مصدر فخر لهما، وأن يكون جزاءً يسيراً لجهودهما العظيمة في تربيّتي وتعليمي، حفظهما الله وأدامهما نوراً يضيء طريقي. كما أهديه إلى إخوتي وأخواتي الأعزاء الذين كانوا سندي ومصدر قوتي في كل محطات الحياة، وإلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد، وقدم لي نصيحة أو دعوة صادقة أو كلمة تشجيع في رحلتي العلمية، راجية من الله أن يتقبل هذا العمل المتواضع وينفع به.

فايد لامية

# فهرس المحتويات

|    |                                                                        |
|----|------------------------------------------------------------------------|
| 1  | الفصل الاول: الدراسة النظرية.....                                      |
| 2  | 1. I عموميات حول ثنائيات الفوسفات.....                                 |
| 2  | 1.1. I تصنيف وتسمية الفوسفات.....                                      |
| 2  | 1.1.1. I الفوسفات القاعدية                                             |
| 2  | 2.1.1. I أحاديات الفوسفات                                              |
| 3  | 3.1.1. I الفوسفات المكثفة                                              |
|    | متعددات الفوسفات من الرتبة $3n$                                        |
| 3  | متعددات الفوسفات (Polyphosphates)                                      |
| 3  | الميتافوسفات n- أو السيكلوفوسفات (n-métaphosphates ou cyclophosphates) |
| 3  | الفوق فوسفات (Ultraphosphates)                                         |
| 4  | 1.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات البسيطة من النوع $M_2P_2O_7$               |
| 6  | 2.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Mg_2P_2O_7$                               |
| 6  | 3.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Ca_2P_2O_7$                               |
| 6  | 4.3.1.1. I ثنائي الفوسفات $Ba_2P_2O_7$                                 |
| 7  | 5.3.1.1. I ثنائي الفوسفات $Sr_2P_2O_7$                                 |
| 7  | 6.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Ni_2P_2O_7$                               |
| 7  | 7.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Zn_2P_2O_7$                               |
| 8  | 8.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات المركبة نوع $A_2MP_2O_7$                   |
| 10 | 9.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات من نوع $NaRE_2P_2O_7$ .....                |
| 11 | 2. I دراسة مرجعية حول تقنية سائل-هلام.....                             |
| 11 | 1. 2. I نبذة تاريخية.....                                              |
| 11 | 2. 2. I مراحل عملية سائل-هلام.....                                     |
| 12 | 1.1. 2. I السائل (Sol)                                                 |
| 12 | 2. 1. 2. I الهلام (Gel)                                                |
| 16 | 3. 1. 2. I التجفيف                                                     |
| 17 | 4. 1. 2. I التحلل الحراري (Thermolyse)                                 |
| 18 | 3. 2. I المبادئ الفيزيوكيميائية لعملية سائل-هلام.....                  |
| 18 | 1. 3. 2. I السلانف (المواد الأولية)                                    |
| 18 | 2. 3. 2. I تفاعل التحلل المائي (Hydrolysis)                            |
| 19 | 3. 3. 2. I تفاعلات التكاثف (Condensation)                              |

|    |                                                                                       |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 19 | I 2. 4. العوامل المؤثرة في حركية التفاعلات .....                                      |
| 20 | I 2. 4. 1. درجة الحرارة                                                               |
| 20 | I 2. 4. 2. تأثير إضافة الماء                                                          |
| 20 | I 3. 4. 2. اختيار الألكوكسيد وتركيزه                                                  |
|    | I 4. 4. 2. المذيب 20                                                                  |
| 20 | I 5.4. 2. درجة الحموضة (pH)                                                           |
| 21 | I 5. 2. طريقة الاحتراق الذاتي للسانل هلام .....                                       |
| 21 | I 5.1. 2. عملية السائل هلام                                                           |
|    | I 5.2. 2. الاحتراق 21                                                                 |
| 21 | I 5.3. 2. المزايا الرئيسية                                                            |
| 21 | <input type="checkbox"/> التجانس                                                      |
| 22 | <input type="checkbox"/> التحكم في حجم الجسيمات وشكلها:                               |
| 23 | المراجع .....                                                                         |
| 28 | الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة .....                        |
| 29 | II 1. المقدمة .....                                                                   |
| 29 | II 2. المواد الأولية المستعملة .....                                                  |
| 30 | II 3. تحضير العينات بطريقة محلول هلام مع الإحتراق .....                               |
| 32 | II 4. الأجهزة المستعملة في التحليل والدراسة .....                                     |
| 37 | الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها .....                                       |
| 38 | III 1. الدراسة المجهرية للهلام المكافئ لتحضير المركب $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ ..... |
| 39 | III 2. التحليل الحراري التفاضلي والكتلي .....                                         |
| 39 | III 2. 1 التحليل الحراري التفاضلي DTA .....                                           |
| 39 | III 2. 2 التحليل الحراري الكتلي وتفاضله .....                                         |
| 41 | III 3. تحليل حيود الأشعة السينية .....                                                |
| 44 | III 3. الدراسة المجهرية للمسحوق النهائي .....                                         |
| 45 | III 3. آلية و حركية تشكل الطور $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ .....                       |
| 45 | III 3. 1 حالة عدم ثبوت درجة الحرارة .....                                             |
| 50 | III 3. 2 النموذج الحر: .....                                                          |
| 51 | III 3. 2. 1 طريقة Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) .....                                |
| 52 | III 3. 2. 2 طريقة Flynn–Wall–Ozawa (FWO) .....                                        |

الخاتمة

الملخص

# المقدمة العامة

تُعدّ ثنائيات الفوسفات من أهم عائلات الفوسفات المكثفة التي حظيت باهتمام علمي واسع في العقود الأخيرة، نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتنوعة التي تشمل العزل الكهربائي، المغناطيسية، التحفيز، والخصائص البصرية والضوئية. وضمن هذه العائلة الواسعة، تبرز ثنائيات الفوسفات المركبة من النوع  $\text{NaREPO}_7$  حيث  $\text{RE}$  تمثل العناصر الأرضية النادرة والتي هي مواد ذات خصائص بصرية مميزة وقدرات توصيل أيوني عالية، مما يجعلها مرشحة قوية للتطبيقات التكنولوجية المتقدمة. في هذا السياق، يكتسب مركب  $\text{NaLaPO}_7$  أهمية خاصة كونه يجمع بين الكاتيونات الأحادية التكافؤ ( $\text{Na}^+$ ) والعناصر النادرة الثلاثية التكافؤ ( $\text{La}^{3+}$ )، مما ينتج عنه بنية بلورية فريدة تنتمي إلى النظام المعيني القائم مع مجموعة فراغية  $\text{Pnma}$  هذه البنية الخاصة تتيح المسافات الكبيرة نسبياً بين أيونات العناصر النادرة، مما يؤدي إلى خصائص بصرية متميزة.

رغم الأهمية العلمية والتطبيقية لهذه المواد، فإن تحضيرها بطرق تقليدية يواجه تحديات عديدة تتعلق بصعوبة التحكم في البنية المجهرية، تجانس التوزيع العنصري، ودرجات الحرارة العالية المطلوبة للتفاعل. من هنا تبرز الحاجة الملحة لتطوير طرق تحضير بديلة تتيح إنتاج هذه المواد بخصائص محسّنة وبظروف معتدلة نسبياً. تهدف هذه المذكرة إلى تحضير ودراسة مركب  $\text{NaLaPO}_7$  باستخدام تقنية السائل-هلام المصحوبة بالاحتراق، وهي طريقة حديثة تجمع بين مزايا كيمياء السائل-هلام وعملية الاحتراق. تتميز هذه التقنية ببساطتها، انخفاض درجة حرارة التفاعل، وقدرتها على إنتاج مساحيق دقيقة ومتجانسة على المستوى النانومتري.

قُسمت هذه المذكرة الى ثلاثة فصول اضافة الى المقدمة والخاتمة والملخص

يستهل الفصل الأول بمراجعة شاملة متعلقة بثنائيات الفوسفات، حيث يقدم القسم الأول عموميات حول ثنائيات الفوسفات، بدءاً من تصنيف وتسمية الفوسفات على أساس نسبة الأكسجين إلى الفوسفور، مروراً بالفوسفات القاعدية وأحاديّات الفوسفات، ووصولاً إلى الفوسفات المكثفة بأنواعها المختلفة. أما القسم الثاني فيغطي الأسس النظرية لتقنية السائل-هلام، بدءاً من النبذة التاريخية وتطور هذه التقنية، مروراً بمراحل العملية المختلفة من تكوين السائل (Sol) والهلام (Gel) إلى التجفيف والتحلل الحراري. يتناول هذا القسم بتفصيل المبادئ الفيزيوكيميائية للعملية، بما في ذلك السلائف المستخدمة، تفاعلات التحلل المائي والتكاثف، والعوامل المؤثرة في حركية التفاعلات، كما يقدم شرحاً مفصلاً لطريقة الاحتراق الذاتي للسائل-هلام ومزاياها في إنتاج المواد النانوية.

يقدم الفصل الثاني وصفاً تفصيلياً للمنهجية التجريبية المعتمدة، حيث يبدأ بتحديد المواد الأولية المستخدمة في التحضير. يصف الفصل بروتوكول التحضير المتبع، بدءاً من حساب الكميات الوزنية المكافئة لتحضير المركب ، مروراً بمراحل الإذابة والخلط والتسخين المتدرج، ووصولاً إلى تكوين الهلام وعملية الاحتراق الذاتي، يخصص الجزء الثاني من هذا الفصل لوصف الأجهزة والتقنيات التحليلية المستخدمة، والتي تشمل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحليل البنية البلورية وتحديد الأطوار المتشكلة، والمجهر الضوئي للدراسة المورفولوجية، والتحليل الحراري التفاضلي والكتلي (DSC/DTA-TG) لدراسة السلوك الحراري والتحولات الطورية.

يقدم الفصل الثالث تحليلاً شاملاً للنتائج المحصل عليها، ويتضمن دراسة مجهرية للهلام. كما يشمل التحليل الحراري الذي يتضمن دراسة تفصيلية للتحولات الحرارية باستخدام التحليل التفاضلي (DTA) والتحليل الكتلي (TG/dTG) ، يتتبع تحليل حيود الأشعة السينية تطور الأطوار البلورية عند درجات حرارة مختلفة، تمثل دراسة الحركية وآلية التشكل الجانب الأكثر تفصيلاً في هذا الفصل، حيث تم حساب طاقة التنشيط باستخدام عدة طرق رياضية منها Kissinger ، Boswell ، Ozawa ، KAS ، و FWO ، كما تم تحديد معامل أفرامي والمعامل العددي، مما يشير إلى آلية نمو الحبيبي .

الفصل الاول

الدراسة النظرية



### 3.1.1. I الفوسفات المكثفة

وهي التي تكون نسبة ذرات الاكسجين الى ذرات الفوسفور فيها اقل من 4  $\frac{O}{P} < 4$  هي مركبات تحتوي بنيتها البلورية على رباعيات وجوه  $PO_4$  تتشارك في القمم. وتضم أربعة أنواع من الفوسفات التالية:

متعددات الفوسفات  $(3 < \frac{O}{P} < 4)$  .

متعددات الفوسفات  $\frac{O}{P} = 3$

فوق الفوسفات  $(2.5 < \frac{O}{P} < 3)$  .

#### • متعددات الفوسفات من الرتبة n

في هذا النوع من الفوسفات، ترتبط رباعيات الوجوه  $PO_4$  كل اثنتين معًا عبر قمة مشتركة، مشكلة سلاسل قصيرة. الصيغة العامة لأنيونها الفوسفاتي هي:  $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$  حيث  $n > 1$ . والمركبات المعروفة حتى الآن من هذه السلسلة هي التي يكون فيها  $\{2, 3, 4 \text{ و } 5\} = n$

#### • متعددات الفوسفات (Polyphosphates)

في هذا النوع من الفوسفات، تكون سلاسل رباعيات الوجوه  $PO_4$  طويلة لدرجة أنها تُعد لانهائية.

الصيغة العامة لأنيون متعدد الفوسفات هي:  $PO_3^-$

#### • الميتافوسفات n- أو السيكلوفوسفات (n-métaphosphates ou cyclophosphates)

تتميز الميتافوسفات n- عن متعددات الفوسفات بكون سلاسل رباعيات الوجوه  $PO_4$  تنغلق على نفسها لتشكل حلقات. والمعروف منها حتى الآن هي الحلقات التي يكون فيها  $\{3, 4, 5, 6, 8, 10\} = n$ . {12}

#### • الفوق فوسفات (Ultraphosphates)

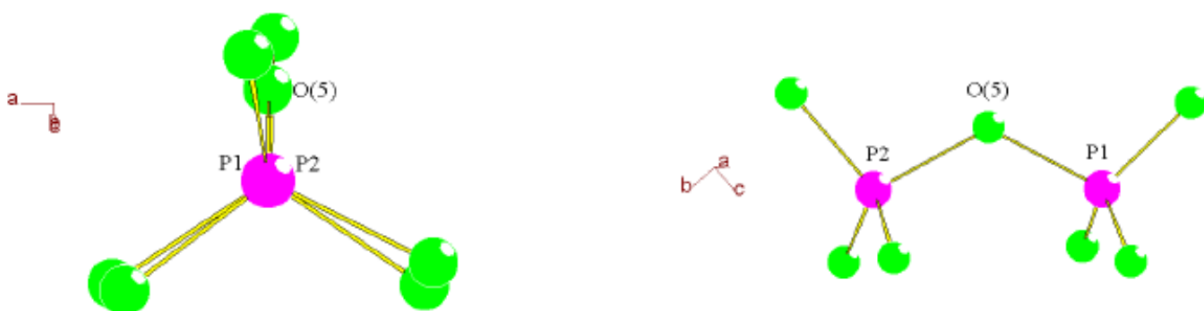
تتميز هذه المركبات بأنيونات لها نسبة  $(\frac{O}{P} < 3)$  .

بعض رباعيات الوجوه  $PO_4$  تشترك بثلاثة من قممها مع ثلاث رباعيات وجوه  $PO_4$  مجاورة.

الصيغة العامة لأنيون الفوق فوسفات هي:  $(P_nO_{3n+p})^{(n+2p)-}$  حيث  $(1 > p > -\frac{n}{2})$

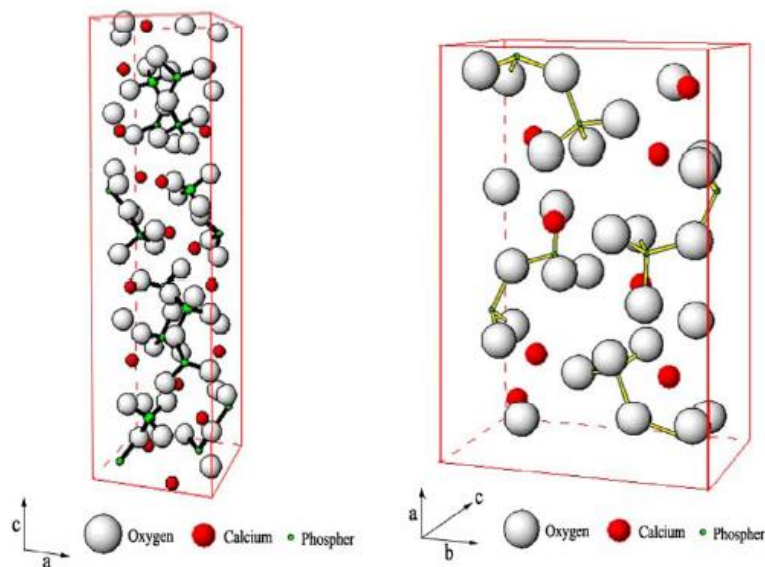
### 1.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات البسيطة من النوع $M_2P_2O_7$

لقد تم دراسة ثنائيات الفوسفات من النوع  $M_2P_2O_7$  على نطاق واسع نظراً لخصائصها العازلة الجيدة [5]. من الناحية البنيوية، ووفقاً لتشكيلة مجموعة  $P_2O_7$ ، يمكن تصنيف هذه المركبات (حيث M هو كاتيون ثنائي التكافؤ) إلى نوعين من البنى: بنية الثورتفايتيت (thortveitite) وبنية الديكرومات (dichromate) [6]. إذ تكون مجموعات  $P_2O_7$  في وضعية منزاحة في النوع الأول، وفي وضعية مطابقة (eclipsée) في النوع الثاني (الشكل 1.I).



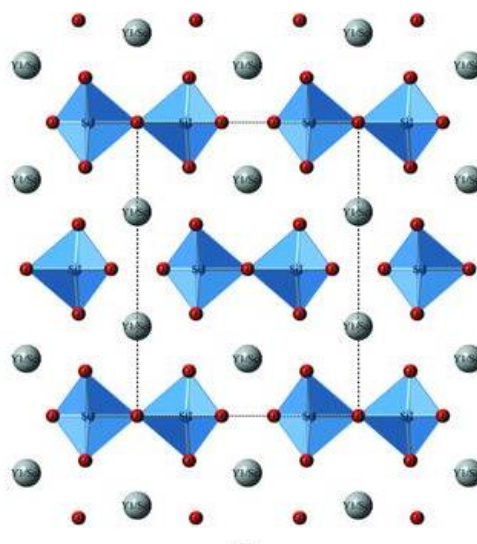
الشكل 1.I: تكوين مجموعات  $P_2O_7$ : التكوين المتحول لنوع ثورتفايتيت (أ) والتكوين المطابق لنوع ثنائي الكرومات (ب)

يلعب حجم الكاتيون  $M^{2+}$  دوراً أساسياً في تحديد نوع البنية البلورية. فثنائيات الفوسفات  $M_2P_2O_7$  التي يكون نصف القطر الأيوني للكاتيون  $M^{2+}$  أكبر من 0.97 أنغستروم (مثل: Pb، Ba، Sr، Ca، Cd) تتبلور ضمن بنية من نوع ديكرومات. الشكل 2.I يظهر إسقاطاً لهذا النوع البنيوي والذي يخص المركب  $\alpha-Ca_2P_2O_7$  [7].



الشكل I. 2: البنية الخاصة بكل من  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  و  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

أما ثنائيات الفوسفات ذات الكاتيونات صغيرة الحجم ( $\text{Zn}$ ،  $\text{Cu}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{Mg}$  =  $\text{M}$ )، فهي من نوع ثورتفايتيت. وتشترك البنى الخاصة بهذه المركبات عند درجات حرارة مرتفعة في التماثل مع بنية ثورتفايتيت (Thortveitite) الخاصة بمركب  $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . في هذه البنية، تُشكّل أنيونات  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  صفائح مترابطة بواسطة كاتيونات السكندريوم والإيتريوم (الشكل I. 3) [8]. ويكون الرابط  $\text{Si-O-Si}$  خطيًا.



الشكل I. 3: اسقاط البنية الخاصة بالثورتفايتيت على المستوى (010)

### 2.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Mg_2P_2O_7$

يُعرف ثنائي الفوسفات  $Mg_2P_2O_7$  بوجود تحويلين . حيث درجة حرارة الانتقال بين الطورين عند 68 درجة مئوية. كلا الشكلين يمتلكان تناظراً من النوع أحادي الميل (monoclinique)، مع مجموعتي فضاء بلوري هما:  $B2/c$  و  $C2/m$ .

في الطور ذو درجة الحرارة المنخفضة ( $B2/c$ )، تحتل كاتيونات  $Mg^{2+}$  موقعين مختلفين، أحدهما ذو تنسيق 5 والآخر بتنسيق 6. أما في الطور العالي الحرارة ( $C2/m$ )، فجميع الكاتيونات  $Mg^{2+}$  تصبح مكافئة وتتميز بتنسيق 6 [9,10].

ويُعد الطور المرتفع الحرارة لمركب ( $Mg_2P_2O_7$ ) متماثل البنية مع مركب ثورتفايتيت (Thortveitite) الخاص بـ  $(Sc,Y)_2Si_2O_7$  [10]

### 3.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Ca_2P_2O_7$

يمكن أن يوجد ثنائي الفوسفات  $Ca_2P_2O_7$  تحت ثلاث أشكال مختلفة تعتمد على درجة الحرارة، وهي الشكل  $\gamma-Ca_2P_2O_7$ ، والشكل  $\beta-Ca_2P_2O_7$  عند درجة حرارة  $750^\circ C$ ، و  $\alpha-Ca_2P_2O_7$  عند  $1171^\circ C$ . تم تحديد بُنى الشكلين  $\beta$  و  $\alpha$  فقط [10]

يتبلور المركب  $\beta-Ca_2P_2O_7$  في النظام الرباعي، بينما يتبلور المركب  $\alpha-Ca_2P_2O_7$  في النظام أحادي الميل. يعتمد هذان الشكلان من ثنائيات الفوسفات على الترتيب المتراكب، حيث تكون زاوية الرابطة P-O-P تساوي  $138^\circ$  في  $\beta-Ca_2P_2O_7$  و  $130^\circ$  في  $\alpha-Ca_2P_2O_7$  مثلما هو موضح في الشكل 3.I

### 4.3.1.1. I ثنائي الفوسفات $Ba_2P_2O_7$

ثنائي الفوسفات  $Ba_2P_2O_7$  هو مركب ثنائي الطور. درجة حرارة التحول الطوري هي من رتبة 790 درجة مئوية . تم مقارنة طيف الاشعة السينية ( $Ba_2P_2O_7$ -) مع ( $Sr_2P_2O_7$ -) [11] حيث يتبلور في النظام السداسي  $[P_6]$  مع ثوابت شبكة  $a = 9.4175 \text{ \AA}$  و  $c = 7.081 \text{ \AA}$

تم الحصول على المركب ( $Ba_2P_2O_7$ -) ببنية سداسية مع مجموعة الفضاء  $P6_2m$  [12]

### 5.3.1.1. I ثنائي الفوسفات $Sr_2P_2O_7$

ثنائي الفوسفات  $Sr_2P_2O_7$  يوجد تحت شكلين بلوريين ( وتبلغ درجة حرارة الانتقال 760 درجة مئوية [13]). الشكل عالي الحرارة  $\alpha-Sr_2P_2O_7$  يتمتع بتناظر (Pnma) [14]. تشغل أيونات  $Sr^{2+}$  موقعين مختلفين بتناسق 9. هذه البنية مشابهة جدًا لتلك الموجودة في  $\alpha-Ca_2P_2O_7$ . يؤدي استبدال أيونات  $Sr^{2+}$  بأيونات  $Ca^{2+}$  (أصغر حجمًا) في شبكة  $Sr_2P_2O_7$  إلى تشوهات طفيفة في المجموعات وتحركات صغيرة لأيونات  $Ca^{2+}$ ، مما يؤدي إلى انخفاض التناظر والانتقال من مجموعة الفضاء Pbnm إلى المجموعة الفرعية P21/n

يجب ملاحظة ان التحولات الالتروبية غير عكوسة

### 6.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Ni_2P_2O_7$

نيكل ثنائيات الفوسفات يوجد تحت أربع أشكال ألوتروبية معروفة الهياكل؛ الشكل  $(\alpha-Ni_2P_2O_7)$  المتساوي التركيب مع  $(\alpha-Mg_2P_2O_7)$  تم دراسته بواسطة لوكاشيويز [15]، والشكل  $(\gamma-Ni_2P_2O_7)$  الذي درسه نفس المؤلف متساوي التركيب مع  $(\alpha-Zn_2P_2O_7)$ ، والشكل  $(\beta-Ni_2P_2O_7)$  الذي تم تحديده بواسطة بيتراكو ولوكاشيويز [16] متساوي التركيب مع  $(\beta-Mg_2P_2O_7)$ . أخيرًا، تم اكتشاف الشكل الرابع  $(\sigma-Ni_2P_2O_7)$  عن طريق الصدفة بواسطة ماس أثناء تخليق الفوسفات أحادي المركب  $AgNiPO_4$  [17]. هذا الشكل الأخير متساوي التركيب مع شكل عالي الحرارة من السيليكيئات للأتربة النادرة  $Er_2Si_2O_7$ ، والتي تم تحديد هيكلها بواسطة سمولين وشيليف [18].

في الأشكال  $\alpha$  و  $\gamma$ ، تكون رابطة P-O-P في مجموعة  $P_2O_7$  غير خطية؛ بينما في الأشكال  $\beta$  و  $\sigma$ ، تكون رابطة P-O-P خطية. درجة حرارة الانتقال من  $\alpha$  إلى  $\beta$  هي 565 درجة مئوية.

### 7.3.1.1. I ثنائيات الفوسفات $Zn_2P_2O_7$

ثنائيات الفوسفات  $Zn_2P_2O_7$  يوجد في عدة أشكال بلورية. الأنواع المستقرة  $\alpha$  و  $\beta$  ( تتبلور في النظام أحادي الميل مع مجموعات الفضاء  $C2/m$  و  $I2/c$  [19,20]. الانتقال من  $\alpha$  إلى  $\beta$  يحدث عند 132 درجة مئوية وهو تفاعل عكوس. الأيونات في الشكل  $\alpha$  توجد في ثلاثة مواقع مختلفة بتنسيق 5 و 6؛ أما في الشكل  $\beta$  فهي متساوية التركيب مع  $\beta-Mg_2P_2O_7$

الأنواع الأخرى  $\gamma$  و  $\sigma$  تم الحصول عليها من التحلل الحراري للفينيل فوسفونات الزنك [21]. الشكل الأول  $\gamma$  يتبلور في النظام المعيني بينما الشكل الثاني  $\sigma$  غير متبلور.

**الجدول I. 1:** تلخيص بعض البيانات البلورية لثنائيات الفوسفات  $M_2P_2O_7$ .

| المركب                                          | الطور    | المجموعة الفراغية  | a (Å)   | b(Å)   | c(Å)   | $\alpha(^{\circ})$ | $\beta(^{\circ})$ | $\gamma(^{\circ})$ | Z  | Réf  |
|-------------------------------------------------|----------|--------------------|---------|--------|--------|--------------------|-------------------|--------------------|----|------|
| <b>Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\beta$  | P4 <sub>1</sub>    | 6,684   | 6,684  | 24,144 |                    | 90                |                    | 8  | [22] |
|                                                 | $\alpha$ | P2 <sub>1</sub> /n | 12,66   | 8,542  | 5,315  |                    | 90,3              |                    | 4  | [23] |
| <b>Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\beta$  | P4 <sub>1</sub>    | 6,92    |        | 24,79  |                    |                   |                    | 8  | [24] |
|                                                 | $\alpha$ | Pbmn               | 13,1054 | 8,9104 | 5,4035 |                    |                   |                    |    | [25] |
| <b>Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\alpha$ | Pbmn               | 13,87   |        | 5,61   |                    |                   |                    | 4  | [26] |
|                                                 | $\delta$ | P6 <sub>3</sub>    | 9,4175  | 9,35   | 7,081  |                    |                   |                    | 3  | [27] |
| <b>Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\alpha$ | B2 <sub>1</sub> /c | 13,198  | 8,295  | 9,072  |                    | 104,9             |                    | 8  | [9]  |
|                                                 | $\beta$  | C2/m               | 6,494   | 8,28   | 4,522  |                    | 103,8             |                    | 6  | [10] |
| <b>Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\alpha$ | I2/c               | 10,5    | 8,28   | 9,103  |                    | 100,17            |                    | 12 | [19] |
|                                                 | $\beta$  | C2/m               | 6,61    | 8,29   | 4,51   |                    | 105,4             |                    | 2  | [19] |
|                                                 | $\gamma$ | Pbcm               | 4,9504  | 13,335 | 16,482 |                    |                   |                    | 8  | [28] |
| <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> | $\alpha$ | B2 <sub>1</sub> /c | 13,093  | 8,275  | 8,975  |                    | 104,94            |                    | 8  | [16] |
|                                                 | $\beta$  | C2/m               | 6,501   | 8,239  | 4,48   |                    | 104,14            |                    |    | [29] |
|                                                 | $\sigma$ | P2 <sub>1</sub> /a | 5,212   | 9,913  | 4,475  |                    | 97,45             |                    | 4  | [17] |

### I. 8.3.1.1 ثنائيات الفوسفات المركبة نوع $A_2MP_2O_7$

لقد حظي الديفوسفات من نوع  $A_2MP_2O_7$  بالعديد من الدراسات، خاصة من الناحية الهيكلية. هذه المركبات تتميز بتنوع هيكلي كبير، ومن الصعب تصنيفها وفقاً للمعايير الأساسية للتصنيف مثل حجم الأيونات، وعدد الجوار ، وغيرها. ومع ذلك، حاولنا تصنيفها ضمن ثلاث عائلات هيكلية: الهيكل ذو الأصفاق الهيكل ذو الأقفاص، والهيكل ذو الأنفاق. الشكل I.3 يوضح مثالاً لكل من هذه الهياكل.

العائلة الأولى تتكون من المركبات التي تبلور في هيكل ذو أوراق، مثل المركبات  $Na_2MP_2O_7$  (حيث M هي Cu ، Co ، Zn ، Pd) و  $K_2MP_2O_7$  (حيث M هي Cu ، Co ، Zn ، Pb).

$Ag_2MP_2O_7$  (حيث M هي Zn و Pd و Pb). في هيكل الغالبية العظمى من هذه الفوسفات، تتواجد الأيونات ثنائية التكافؤ في التتراهيدرات  $MO_4$ . يرتبط كل تتراهيدرات  $MO_4$  مع مجموعتين  $P_2O_7$  لتكوين الكيان  $MP_2O_7$ . الكيانات  $[MP_2O_7]$ ، المرتبطة ببعضها من خلال مشاركة القمم، تشكل الأوراق. الاختلاف الوحيد عن هيكل المركبات  $A_2PdP_2O_7$  (حيث  $A = Na$ ) هو أن مع هذه الأخيرة، يتكون الاتحاد بين التتراهيدرات  $PdO_4$  و  $PO_4$  لتشكيل الكيانات  $[PdP_2O_9]$ .

بالنسبة للمركبات  $Na_2PbP_2O_7$  و  $Ag_2PbP_2O_7$ ، يمكن وصف هيكلها كترتيب ثلاثي الأبعاد لبولييدرات  $PbO_5$  ومجموعات  $P_2O_7$  المرتبطة ببعضها من خلال القمم المشتركة لتشكيل الوحدات  $[Pb_2P_4O_{14}]^{4-}$ : حيث يتم توزيع ذرات الفسفور على موقعين متميزين، ويرتبط كل  $PbO_5$  بثلاثة تتراهيدرات  $P(1)O_4$  واثنين من  $P(2)O_4$ ، تنتمي إلى أربع مجموعات مختلفة من  $P_2O_7$ . الكيانات  $[Pb_2P_4O_{14}]^{4-}$  التي تم تشكيلها توضع موازية في الاتجاه [010] لتشكيل الأشرطة. هذه الأشرطة متصلة بواسطة الروابط  $[(Pb-O(22)-P(2)]$  وتُشكل الأوراق التي تكون موازية لمستوي (001).

في هذه العائلة، تشغل الأيونات الأحادية التكافؤ  $A^+$  المسافة بين الأوراق، وبالتالي تساهم في تعزيز تماسك الهيكل.

العائلة الثانية تضم المركبات التي تحتوي على هيكل يشبه الأنفاق مثل  $A_2SrP_2O_7$  (حيث  $A = K$ )،  $A_2CaP_2O_7$  (حيث  $A = Na$ )،  $Li_2MP_2O_7$  (حيث  $M = Mn$  و  $Cu$  و  $Fe$ ) و  $Na_2CoP_2O_7$ . باستثناء المركبات  $Li_2MP_2O_7$ ، يمكن وصف الشبكة لهذه المركبات على أنها مكونة من ترتيب ثلاثي الأبعاد من البولييدرات  $PO_4$  و  $MO_6$  المرتبطة عبر القمم. ترتيبها يحدد أنفاقاً واسعة حيث يتم وضع الأيونات الأحادية التكافؤ.

بالنسبة للمركبات  $Li_2MP_2O_7$  ( $M = Mn$  و  $Cu$  و  $Fe$ )، كل أوكتاهدرا  $MO_6$  مرتبط مع تريغونال  $MO_5$  من خلال حافة، مكوناً وحدات  $M_2O_9$ . تراكم هذه الوحدات مع مجموعات  $P_2O_7$  يشكل طبقات من  $[M_4P_8O_{32}]^\infty$  التي يتم ربطها معاً لتكوين هيكل ثلاثي الأبعاد من  $[MP_2O_7]^\infty$  الذي يحتوي على أنواع مختلفة من الأنفاق.

العائلة الثالثة تشمل المركبات  $Na_2MnP_2O_7$  و  $K_2NiP_2O_7$  التي تتبلور في هيكل يشبه القفص. هيكل هذه المركبات يتكون من تجميع اثنين من مجموعات  $P_2O_7$  مع اثنين من الكيانات  $M_2O_{10}$  ( $M = Mn$ )

و (Ni). هذا التجميع يحدد هياكل تشبه القفص  $M_4P_4O_{26}$  حيث تتوضع الأيونات الأحادية التكافؤ. الكيان  $M_2O_{10}$  يتكون من اثنين من الأوكتاهدرا  $MO_6$  المرتبطة عبر حافة [30-33].

### I. 9.3.1.1 ثنائيات الفوسفات من نوع $NaREP_2O_7$

تُعد ثنائيات الفوسفات المركبة من النوع  $NaREP_2O_7$  حيث  $RE$  تمثل العناصر الأرضية النادرة (من الفوسفات المهمة التي تجمع بين الكاتيونات الأحادية التكافؤ  $(Na^+)$  والعناصر النادرة الثلاثية التكافؤ  $(RE^{3+})$ ) تتميز هذه المركبات بخصائص بصرية مثيرة للاهتمام بسبب المسافات الكبيرة نسبياً بين أيونات العناصر النادرة، مما يؤدي إلى إخماد ضعيف جداً للفلور، إضافة إلى خصائص التوصيل الأيوني.

معظم مركبات  $NaREP_2O_7$  تتبلور في النظام البلوري المعيني (orthorhombic) مع مجموعة الفضاء  $Pnma$ . في هذه البنية، تتكون مجموعات  $P_2O_7$  من رباعي وجوه  $PO_4$  مترابطين عبر ذرة أكسجين جسرية واحدة.  $O(1)$  المسافات  $P-O$  تتراوح من 1.497 إلى 1.607 Å، حيث تتطابق المسافات الأقصر مع الروابط الخارجية  $P-O$ ، بينما تكون أطول المسافات تلك الخاصة بالجسر  $P-O-P$ . قيم زوايا  $O-P-O$  تتنوع في المجال  $104.8(3)^\circ$  إلى  $113.4(3)^\circ$ ، بينما زاوية الجسر  $P-O-P$  لها قيمة تبلغ حوالي  $126.0(3)^\circ$ .

أيونات العناصر الأرضية النادرة  $RE^{3+}$  تحتل مواقع محاطة بتسع ذرات أكسجين، مع مسافات  $RE-O$  تتراوح من 2.407 إلى 2.896 Å حسب نوع العنصر النادر. متعدّدات الوجوه  $REO_4$  تشكل سلاسل لانهائية من خلال تشارك الحواف وتمتد موازية للاتجاه البلوري [34,35].

## I. 2. دراسة مرجعية حول تقنية سائل-هلام

### I. 2. 1. نبذة تاريخية

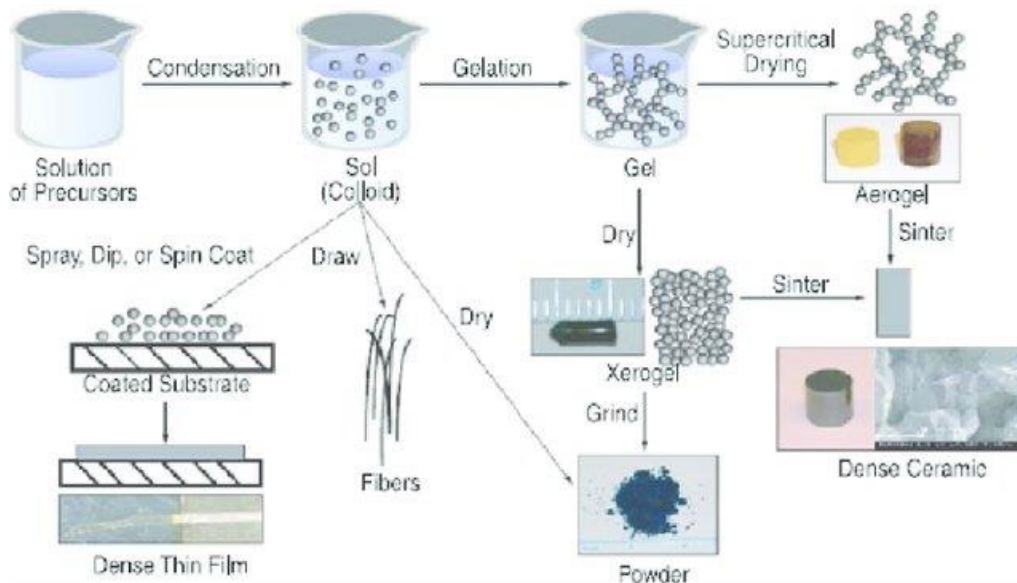
تُعد تقنية سائل-هلام (Sol-Gel) من طرق التحضير الحديثة التي تنتمي إلى الكيمياء، وتعود جذورها إلى القرن 19 حين أجريت أول بلمرة لها على يد إيلمن عام 1845 [36]. تم تبنيها صناعيًا لأول مرة في ثلاثينيات القرن العشرين، خاصة في تصنيع الزجاج والمرايا، وسُجل أول براءة اختراع لها عام 1939 [37]. تميزت هذه الطريقة بقدرتها على إنتاج مواد متجانسة وعالية الأداء، خصوصًا على شكل أغشية رقيقة. وخلال العقود الأخيرة، توسعت لتشمل تحضير أكاسيد متعددة الأشكال مثل الأغشية، الألياف، والمساحيق [38]. وقد أدّى تنوع المواد والأشكال الناتجة إلى اعتمادها في تطبيقات متقدمة بمجالات النانو مثل الإلكترونيات والبصريات والمواد الحيوية. كما تم توفير تحكمًا دقيقًا في بنية المواد وخصائصها، مما يسمح بتصميم مواد مخصصة لتواكب متطلبات التكنولوجيا الحديثة. لذلك، أصبح من الضروري فهم كل مرحلة من مراحل العملية الكيميائية، خاصة تفاعلات التحلل المائي والتكثيف [39,40].

### I. 2. 2. مراحل عملية سائل-هلام

يوضح الشكل 1.I تسلسل خطوات عملية سائل-هلام، بدءًا من تحضير محلول يحتوي على السلائف (المواد الأولية) وصولًا إلى المادة النهائية. هذا التسلسل يُجسد المعنى الحقيقي لمصطلح "Sol-Gel"، الذي يُشير إلى التحول من محلول (Sol) إلى جل (Gel).

تتيح هذه العملية عدة إمكانيات بحسب طريقة المعالجة:

- يمكن الحصول على جل صلب، يتحول بعد التجفيف والتثبيت إلى مونوليث (monolithe)، وهي بنية متماسكة يمكن استخدامها مباشرة، مثلًا في التطبيقات البيولوجية [41].
- يمكن أيضًا ترسيب الهلام على سطح ركيزة، ليكون عند التجفيف غشاءً رقيقًا وكثيفًا [42].
- كما يمكن أن يحدث تجلط السائل (Sol) داخل ركيزة مسامية، لينتج في النهاية: مادة ماكرو-مسامية إذا تم إزالة الركيزة، أو مركبًا بخصائص مسامية دقيقة إذا بقيت الركيزة في مكانها.



الشكل I. 4: خطوات عملية السول جل للمواد وأمثلة على البنية الدقيقة للمنتجات النهائية[43]

### I. 1.1. 2. I السائل (Sol)

يُعرّف السائل (Sol) على أنه نظام يحتوي على جزيئات صلبة معلقة في مذيب، أي أن الجسيمات تكون مشتتة داخل المذيب.

- عندما تكون المادة المذابة ذات حجم يقارب حجم الجزيئات الفردية، يُطلق على هذا النظام اسم السائل (Sol) حقيقي.
- أما إذا كانت الجسيمات أكبر حجمًا، في حدود عشرات النانومترات، فإننا نكون أمام السائل (Sol) غرواني (colloidal).

في هذه الحالة، لا تبقى الجزيئات معلقة بحرية، بل تُحيط بها جزيئات المذيب من خلال عملية تُعرف بـ الذوبانية أو الإذابة (solvation)، مما يُكوّن بنية ثلاثية الأبعاد ذات حجم أكبر [44,45].

### I. 1.1. 2. I الهلام (Gel)

يُعرّف الهلام على أنه نظام ثنائي الطور، حيث تكون جزيئات المذيب (مثل الماء في حالة "أكواجيل" أو الكحول في حالة "الكوجيل") محبوسة داخل شبكة صلبة [44].

تتكوّن مرحلة الهلام من شبكة صلبة، غير متبلورة، ثلاثية الأبعاد ومتراصة، مغمورة في وسط سائل (مذيب) ومنقّخة به بشكل مستقر، وتحتوي هذه البنية على مسامات دون الميكرومتر. عند نقطة معينة (تعتمد على تركيز الصول، درجة الحموضة pH، ودرجة الحرارة) تصبح التفاعلات بين الجزيئات

الصلبة قوية بما يكفي لتكوين بنية صلبة شبه متماسكة. ورغم أن المادة لا تزال تحتوي على كمية كبيرة من السائل، فإنها تكتسب مظهرًا صلبًا. تُعرف هذه الحالة باسم الهلام، وتُسمى عملية الانتقال من الحالة السائلة اللزجة (Sol) إلى الحالة الصلبة المرنة (Gel) باسم نقطة التجلد (gel point). أما المدة الزمنية التي يستغرقها هذا التحول فتُعرف باسم زمن التجلد.

وبحسب ظروف التحضير، نوع السلائف (precursor)، وطبيعة الروابط بين الجسيمات، يمكن تصنيف الهلام إلى نوعين رئيسيين:

### ❖ الهلام الفيزيائي (physical gel)

لا تُنتج عملية الربط دائمًا عن تفاعل كيميائي؛ بل يمكن أن تؤدي عمليات فيزيائية بحتة، تتيح ارتباط نقاط معينة من سلاسل البوليمرات، إلى تكوين جيل [46]. في الهلام الفيزيائي، تُعرف هذه الروابط بـ عُقد الربط الشبكي، وهي غير دائمة، أي أنها مؤقتة، نظرًا لأن طاقتها ضعيفة وتكاد تعادل الطاقة الحرارية العشوائية الموجودة في النظام. وبالتالي، فإن عدد وقوة هذه العُقد يتأثر بشكل مباشر بالحالة الحرارية والميكانيكية للجيل، مما يؤدي إلى قابلية الهلام للانعكاس: أي أن الروابط تتكسر وتُعاد تشكيلها باستمرار [47]. أنواع عُقد الربط الفيزيائي قد تشمل تفاعلات من نوع "الارتباط": مثل القوى الكولومبية، تفاعلات ثنائية القطب، أو الروابط الهيدروجينية.

- تفاعلات من نوع "انتقال الطور": مثل الروابط الغروية، المناطق البلورية أو الزجاجية، أو حتى التشابكات الفيزيائية بين السلاسل.

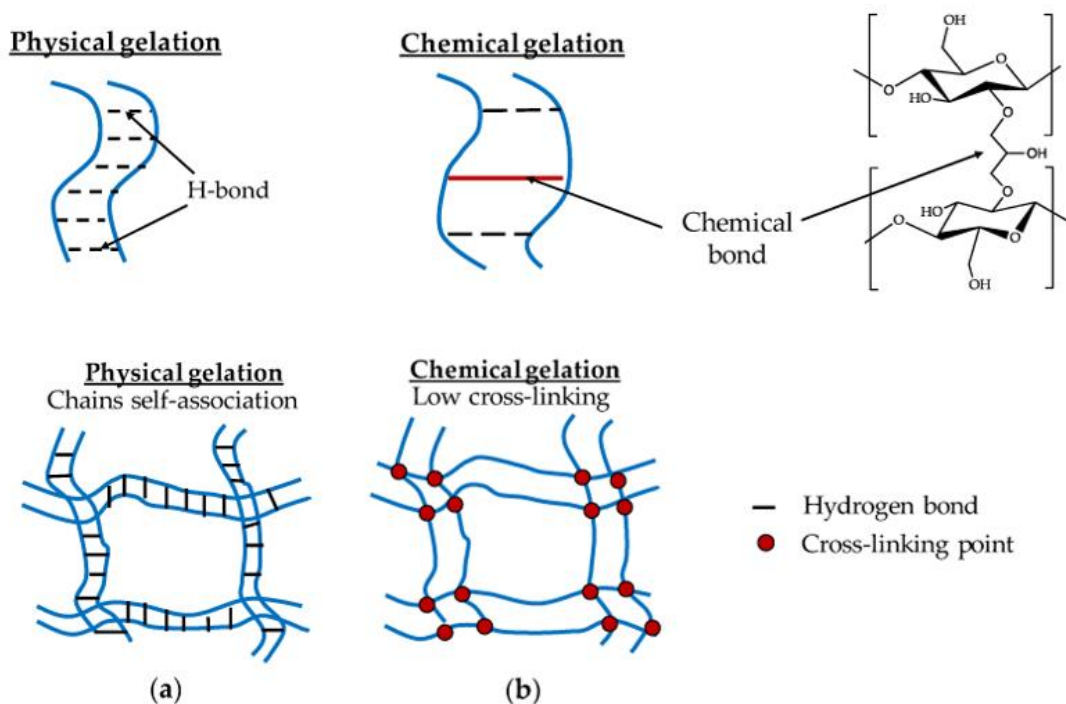
إن البنية المجهرية لهذه المواد معقدة للغاية، ويؤثر الطابع المؤقت للربط الشبكي على خواص المادة بشكل كبير من خلال خلق مقياس زمني جديد، مرتبط بما يُعرف بـ "زمن حياة الارتباطات". الشكل 5.I

وبحسب الزمن المرصود حيث يتصرف الهلام الفيزيائي كجسم صلب في الفترات الزمنية القصيرة، وكسائل في الفترات الطويلة. تُوفر الطبيعة أمثلة عديدة على هذا النوع من الهلام، مثل جيلاتين الماء، وجيلات الجزيئات الحيوية مثل البروتينات وبعض السكريات المتعددة. كما تضم فئة أخرى مهمة من الهلامات الفيزيائية البولي أميدات، البولي إسترات، البولي يوريثانات، وغيرها من البوليمرات المكثفة [48].

### ❖ الهلام الكيميائي أو البوليميري (Chemical or Polymeric Gelation)

عندما تكوّن الشبكة الصلبة من وحدات كيميائية شبه غروية (مثل الجزيئات الضخمة أو الماكرو-جزيئات)، يُعرف الهلام الناتج باسم الهلام البوليميري أو الهلام الكيميائي (الشكل I.5.b).

في هذا النوع من الهلام، تكون الجسيمات مرتبطة بروابط كيميائية دائمة، مما يجعل التحول من الحالة السائلة (Sol) إلى الحالة الهلامية (Gel) غير قابل للانعكاس. تُستخدم في هذه العملية سلائف (precursors) مثل الكحولات الفلزية (alkoxides أو alcoholates)، وتكون عادةً في صورة سائل قابل للامتزاج مع مذيب عضوي مناسب. تحدث التحولات من الحالة السائلة إلى الحالة الهلامية عندما تبدأ الجزيئات في المحلول بالتجمع لتشكيل شبكة مسامية مملوءة بالمذيب [40,49].



الشكل I. 5: رسم توضيحي a للهلام الفيزيائي، b للهلام الكيميائي [50].

خلال عملية البوليمرة، تنمو تجمعات بوليميرية  $amas\ polymerous$  تدريجياً، وتزداد في الحجم بمرور الوقت. وعندما تصل إحداها إلى حجم يعادل حجم الوعاء، تصبح لزوجاً الوسط لامتناهية، وهي النقطة التي يُطلق عليها نقطة الانتقال Sol-Gel، الموضحة في الشكل I.3. بعد الوصول إلى هذه النقطة:

- يستمر التجمع الرئيسي في دمج الوحدات الصغيرة المتبقية.

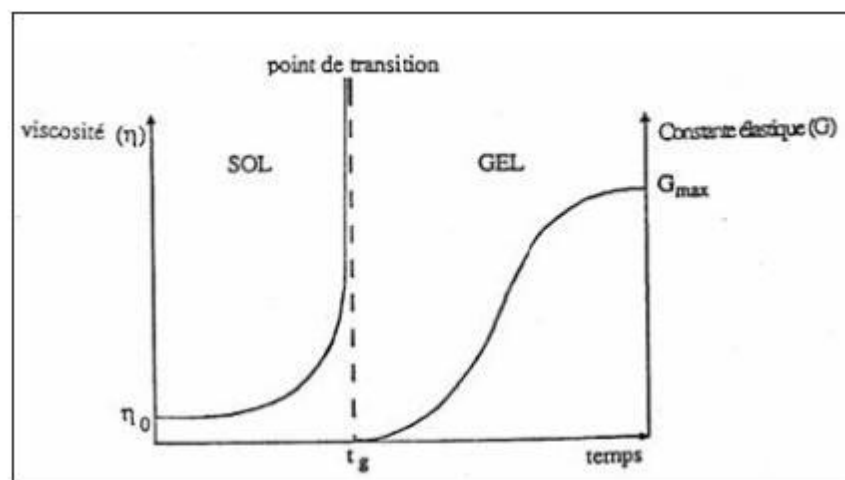
- وعند استهلاك جميع الروابط الكيميائية المتاحة، يتشكل الهلام النهائي.
- يُعرف الزمن اللازم للوصول إلى هذه المرحلة بـ زمن التجلد  $t_g$ .

يوضح الشكل أيضًا السلوك الميكانيكي للمحلول، حيث يبين: كيف تتطور اللزوجة بمرور الوقت وكذلك تطور ثابت المرونة  $G$  (وهو مقياس لمتانة الهلام).

بمجرد اكتمال تكون الهلام تصبح اللزوجة غير محدودة، وثابت  $G$  يصل إلى قيمته الدنيا [49].

من المهم الإشارة إلى أن تجمع الجسيمات وتشكيل الشبكة يعتمد بشدة على طبيعة المذيب، ولهذا يجب اختياره بعناية. تتم المحافظة على تماسك البنية الناتجة من خلال روابط كيميائية قوية بين السلائف، أو قوى فيزيائية مثل التناثر الكولومبي أو قوى فان دير فالس.

وبالتالي، فإن الهلام الناتج يتكوّن من شبكة من أكاسيد مننفخة بالمذيب، تتماسك عبر روابط كيميائية قوية، مما يُكسبه صلابة ميكانيكية ومقاومة للتشوه [51]



الشكل I. 6: تطور لزوجة المحلول وثابت مرونة الهلام [52]

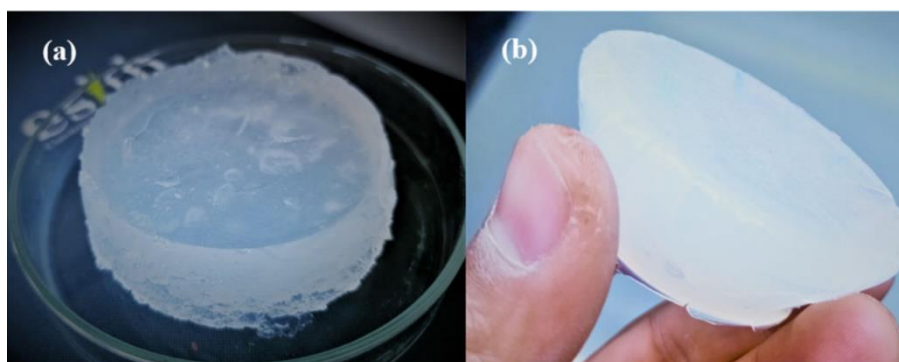
### I. 2. 1. 3 التجفيف

عندما لا يمكن توزيع التكتلات البوليمرية بشكل مستقر في المذيب، يتسبب ذلك في تكوين كتل منفصلة وكثيفة تُعرف باسم الرواسب. لتحويل المادة الهلامية إلى مادة صلبة، تمر العملية بمرحلة تجفيف تهدف إلى إزالة المذيب من الشبكة البوليمرية، مما قد يؤدي إلى انكماش في الحجم. تُحوّل هذه الهلاميات "الرطبة" إلى مواد جافة غير بلورية عبر إزالة المذيب (مما يُنتج الهلام الهوائي/الأيروجيل) أو عبر التبخر البسيط تحت الضغط الجوي (مما يُنتج الهلام الجاف/الزيروجيل).

تتطلب عملية التجفيف في تقنية السائل-هلام خروج الكحول أو الماء بالتزامن مع تصلب الهلام، حيث يحدث التبخر عبر الثقوب والقنوات الموجودة في المادة المسامية. توجد طرق تجفيف متنوعة تُنتج موادًا بخصائص مختلفة، مثل:

#### ➤ الزيروجيلات (Xerogels)

يتم تجفيف الهلام هنا بطريقة تقليدية عبر التبخر عند الضغط الجوي ودرجة حرارة الغرفة أو أعلى قليلاً (دون بلوغ درجة غليان المذيب). ينتج عن ذلك مادة صلبة أو مسحوق نتيجة انكماش كبير في الحجم (5-10%) (الشكل 7.I) [53]. التجفيف السريع قد يؤدي إلى انهيار البنية الهيكلية للجل، ما ينتج جسيمات صغيرة أو مسحوق. لتجنب هذه المشكلات، يجب التحكم البطيء في التجفيف لتقليل الضغط الداخلي ومعالجة حرارية لطيفة لإزالة البقايا العضوية دون الإضرار بالبنية [54,55]



الشكل 7.I: هلاميات التيتانيوم الجافة المصنوعة بطريقة السائل-هلام:

(a) قبل التجفيف، (b) بعد التجفيف [53]

## ➤ الأيروجيلات (Aerogels)

للتغلب على مشكلة انكماش المادة أثناء التجفيف تحت درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي، تُزال المذيبات عبر تقنية الجال فوق الحرج (باستخدام درجات حرارة وضغوط مرتفعة. supercritical point)، مما يُنتج مادة ذات كثافة منخفضة جدًا (مع نسبة مسامية عالية تصل إلى 90%)، مع الحفاظ على بنية الشبكة الهلامية الأصلية (انظر الشكل 8.I) [56]. الجدير بالذكر أن مواد الأيروجيل الناتجة عن التجفيف التقليدي تكون عادةً أكثر كثافة مقارنةً بمواد الأيروجيل المُصنَّعة عبر الجال فوق الحرج.



الشكل 8.I: كتلة من هلام السيليكا الهوائي [56].

### I. 2. 1. 4 التحلل الحراري (Thermolyse)

عند تعريض الهلام لدرجات حرارة متوسطة تتراوح بين 500 و 1000 درجة مئوية، يخضع لمجموعة من التغيرات الفيزيائية والكيميائية تؤدي إلى تثبيت بنيته النهائية، سواءً على شكل مادة غير متبلورة (amorphous) أو بلورية (crystalline). مع استمرار ارتفاع درجة الحرارة تزداد حركة وانتقال الأيونات داخل الهلام، مما يُسهل في تحسين التنظيم الداخلي للمادة. كما يتم التخلص النهائي من بقايا الغازات المحبوسة في البنية. لكن، إذا كانت هناك شقوق صغيرة أو عيوب مجهرية في المادة قبل التسخين، فإن هذه العيوب قد تتوسع أثناء المعالجة الحرارية لتصبح شقوقًا مرئية أو كبيرة، مما يؤدي غالبًا إلى تفكك العينة إلى أجزاء صغيرة بحجم المليمتر [57].

## I. 2. 3. المبادئ الفيزيوكيميائية لعملية سائل-هلام

### I. 2. 3. 1. السلائف (المواد الأولية)

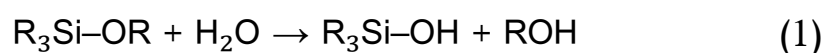
يُعتبر اختيار السلائف الكيميائية (المواد الأولية) والتفاعلات المرتبطة بها عاملاً حاسماً في توجيه مسار عملية السائل-هلام، حيث تُقسّم طرق التصنيع إلى مسارين رئيسيين حسب طبيعة السلائف المستخدمة:

- المسار اللاعضوي (الكولويدي): يعتمد على أملاح معدنية (مثل الكلوريدات والنترات) في محاليل مائية، وهو طريقة اقتصادية لكنها صعبة التحكم بسبب سرعة تفاعلاتها، لذا تُستخدم غالباً لصناعة المواد السيراميكية. يبدأ التفاعل بتعديل الأس الهيدروجيني لتشكيل هيدروكسيدات معدنية (M-OH)، تليها عملية التكتيف لتشكيل روابط M-O-M [58]
- المسار العضوي المعدني (البوليمري): الأكثر شيوعاً، ويستخدم ألكوكسيدات معدنية (صيغتها العامة  $M(OR)_n$ ) في محاليل عضوية. تُقدّم هذه الطريقة تحكماً دقيقاً في حجم الجسيمات، مع نقاء عالٍ وذوبانية ممتازة للمواد الأولية، لكنها مكلفة نسبياً. تبدأ التفاعلات بإضافة الماء لإنتاج مجموعات M-OH، ثم التكتيف لتشكيل شبكات M-O-M [40,59,60]

يختلف المساران في التكلفة وقابلية التحكم، حيث يُفضّل المسار العضوي لتطبيقات سائل-هلام لقدرته على ضبط الخواص الهيكلية، بينما يُستخدم المسار اللاعضوي لصناعة السيراميك.

### I. 2. 3. 2. تفاعل التحلل المائي (Hydrolysis)

يؤدي تفاعل التحلل المائي إلى استبدال مجموعة الألكوكسيد (OR-) بمجموعة هيدروكسيل (OH-). يبدأ هذا التفاعل بمجرد إضافة كمية قليلة من الماء إلى المحلول، حيث يتم خلالها حدوث تفاعل استبدال نووي على الذرات مثلاً السيليكون، مصحوباً بنقل بروتون وانطلاق جزيء كحول، كما هو موضح في المعادلة (1):

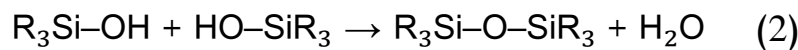


يُحفّز هذا التفاعل عادةً باستخدام حمض أو قاعدة لتسريع التفاعل وتحسين كفاءته.

### I. 3. 2. 3. تفاعلات التكاثف (Condensation)

بعد التحلل المائي، تتفاعل الجزيئات المُتَحَلِّلة جزئيًا أو كليًا من نوع  $R_3Si-OH$  (المعروفة بالسيلانولات) مع بعضها البعض أو مع جزيئات ألكوكسيد غير متحللة، لتشكيل روابط سيليكوسان  $Si-O-Si$ ، وهي عملية تُعرف باسم التكاثف [40]. خلال هذا التفاعل، تحدث آليتان:

- الأكسولاسيون (Oxolation): تفاعل بين مجموعتي سيلانول، يؤدي إلى تكوين رابطة  $Si-O-Si$  مع إطلاق جزيء ماء (المعادلة 2).
- الألكوكسولاسيون (Alcoxolation): تفاعل بين سيلانول وألكوكسيد غير متحلل، وينتج عنه أيضًا رابطة  $Si-O-Si$  لكن مع تحرير جزيء كحول (eq. 3).



تحدث تفاعلات التحلل المائي (المعادلة 1) وتفاعلات التكاثف (معادلتان 2 و 3) بشكل متزامن، مما يؤدي تدريجيًا إلى تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد من سلاسل بوليميرية سيليكاتية مترابطة داخل المحلول.

للحصول على جل بوليميري مستقر، تُضبط الظروف التجريبية لتوجيه التفاعلات نحو التكاثف، مع تقليل إعادة التحلل المائي أو إعادة التفاعل بالكحول. وتتحكم سرعة تفاعلات التحلل والتكاثف في البنية النهائية لهذه الشبكة السيليكاتية، وتؤثر على صلابتها ومساميتها.

### I. 4. 2. العوامل المؤثرة في حركية التفاعلات

في حالة الألكوكسيدات، تعتبر عملية الانتقال من الحالة السائلة إلى الهلام غير قابلة للعكس. تتشكل البنية النهائية للجل أثناء التفاعلات نفسها، مما يحدد خصائصه المستقبلية [61]. يمكن تعديل بعض الخصائص في المراحل التالية مثل التجفيف أو التلدين، ولكن الحركيات النسبية للتحلل المائي والتكاثف، التي تتحكم في نمو الكتل البوليميرية وتشكل الشبكة، تؤثر بشكل كبير على خصائص الهلام النهائي. تعتمد سرعات هذه التفاعلات، على عدة عوامل يجب مراعاتها عند اختيار طريقة التحضير

[40,62]

### I. 4. 2. 1 درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية، بما في ذلك التحلل المائي والتكاثف، منذ بداية تحضير المحلول وحتى مرحلة النهائية. بزيادة درجة الحرارة، تزداد سرعة التفاعلات.

### I. 4. 2. 2 تأثير إضافة الماء

إضافة الماء إلى المذيب العضوي تؤثر على الحركية والبنية النهائية للهلام. حسب طبيعة الوسط (حمضي أو قاعدي)، يلعب الماء أدوارًا مختلفة:

- في الوسط الحمضي، يؤثر تركيز الماء على آليات التحلل المائي.
- في الوسط القاعدي، لا يتدخل الماء في الآليات، وبالتالي تكون سرعة التفاعل مستقلة عن تركيز الماء.

### I. 4. 2. 3 اختيار الألكوكسيد وتركيزه

يتم اختيار الألكوكسيد بناءً على تفاعله والمواد التي نرغب في تحضيرها. يكون تركيز المحلول ذا أهمية خاصة في مرحلة التكاثف، حيث أن المحاليل المخففة تبطئ سرعة تكوين الهلام.

### I. 4. 2. 4 المذيب

نظرًا لأن الألكوكسيدات قابلة للامتزاج مع الماء أو الكحول، يتم خلط المواد الأولية، وأحيانًا المحفز في مذيب مشترك. يُفضل استخدام الكحول المطابق للألكوكسيد لتجنب تفاعلات غير مرغوب فيها بين المكونات.

### I. 5. 4. 2 درجة الحموضة (pH)

تؤثر درجة الحموضة بشكل كبير على حركية التفاعلات، حيث تتيح تعديل الخصائص الفيزيائية للمادة النهائية (مثل المسامية والكارهة للماء). تختلف سرعة التفاعلات حسب درجة الحموضة:

- عند pH أقل من 2.5، تزداد سرعة التحلل المائي.
- عند pH أكبر، تكون سرعة التكاثف في أقصى درجاتها. تسمح درجة الحموضة بتعديل سرعة تكوين الهلام عن طريق تعديل pH المحلول.

## I. 2. 5. طريقة الاحتراق الذاتي للسائل هلام

طريقة الاحتراق الذاتي للسائل هلام هي تقنية لتصنيع المواد النانوية، وخاصة أكاسيد المعادن، باستخدام مزيج من كيمياء السائل هلام وعملية الاحتراق. تتميز هذه الطريقة ببساطتها، وانخفاض درجة حرارة تفاعلها، وقدرتها على إنتاج مساحيق دقيقة ومتجانسة. تتضمن تكوين سائل (معلق غرواني)، والذي يُحوّل بعد ذلك إلى هلام، يليه تفاعل احتراق ذاتي يُنتج المادة المطلوبة.

### I. 2. 1. 5. عملية السائل هلام

تتضمن هذه العملية تكوين معلق غرواني من سلائف معدنية في مذيب، عادةً ما يكون الماء أو الكحول. تحدث تفاعلات التحلل المائي والتكثيف، مما يؤدي إلى تكوين شبكة هلامية، حيث ترتبط أيونات المعادن ببعضها بواسطة جسور الأكسجين.

### I. 2. 2. 5. الاحتراق

يُجفف الجل بعد ذلك لتكوين هلام جاف. يبدأ تفاعل الأكسدة والاختزال الطارد للحرارة، غالبًا بالتسخين، حيث يتفاعل مؤكسد (عادةً نترات معدنية) مع وقود (غالبًا مركبات عضوية مثل حمض الستريك أو الجلايسين أو اليوريا).

هذا التفاعل سريع ومستمر ذاتيًا، مما يؤدي إلى تحلل المكونات العضوية وتكوين المركبات المطلوبة.

### I. 2. 3. 5. المزايا الرئيسية

درجة حرارة منخفضة: يمكن أن تحدث عملية الاحتراق الذاتي في درجات حرارة منخفضة نسبيًا مقارنةً بطرق التخليق الأخرى.

#### • التجانس

تتيح هذه العملية خلط عناصر مختلفة على المستوى الذري، مما يؤدي إلى توزيع متجانس للمكونات في المادة النهائية.

• التحكم في حجم الجسيمات وشكلها:

يمكن التحكم في حجم الجسيمات وشكلها من خلال تعديل معايير مثل نوع الوقود، ونسب المواد الأولية، ومعدلات التسخين [63,64]

## المراجع

- [1] Riess J G and Van Wazer J R 1966 The Descriptive Chemistry of Phosphorus Trioxide *Inorg. Chem.* **5** 178–83
- [2] Durif-Varambon A 1971 Les ultraphosphates *Bull. Minéralogie* **94** 314–8
- [3] Corbridge D E C 1974 The structural chemistry of phosphorus *No Title*
- [4] Bouchdoug M, Courtois A, Gerardin R, Steinmetz J and Gleitzer C 1982 Preparation et etude d'un oxyphosphate  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  *J. Solid State Chem.* **42** 149–57
- [5] Bian J, Kim D and Hong K 2005 Microwave dielectric properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Mater. Lett.* **59** 257–60
- [6] Baglio J and Dann J 1972 The crystal structure of beta strontium pyrovanadate *J. Solid State Chem.* **4** 87–93
- [7] Calvo C 1968 Crystal structure of. alpha.-calcium pyrophosphate *Inorg. Chem.* **7** 1345–51
- [8] Cruickshank D, Lynton H and Barclay G 1962 A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  *Acta Crystallogr.* **15** 491–8
- [9] Calvo C 1967 The crystal structure of  $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Acta Crystallogr.* **23** 289–95
- [10] Calvo C 1965 Refinement of the crystal structure of  $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Can. J. Chem.* **43** 1139–46
- [11] Ranby P, Mash D and Henderson S 1955 The investigation of new phosphors, with particular reference to the pyrophosphates *Br. J. Appl. Phys.* **6** S18
- [12] ElBelghitti A A, Elmarzouki A, Boukhari A and Holt E M 1995  $\sigma$ -dibarium pyrophosphate *Cryst. Struct. Commun.* **51** 1478–80
- [13] Ropp R and Mooney R 1960 Tin-Activated Alkaline-Earth Pyrophosphate Phosphors *J. Electrochem. Soc.* **107** 15
- [14] Haginan L 1968 1. Jnnson et C. Magneli *Acta Chem Scand* **22** 1419
- [15] Lukaszewicz K 1967 Crystal Structure of alpha- $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Bull. L'Academie Pol. Sci. Sci Chim* 47–51
- [16] Lukaszewicz K 1967 Crystal Structure of alpha- $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Bull. L'Academie Pol. Sci. Sci Chim* 47–51

- [17] Masse R, Guitel J and Durif A 1979 Structure cristalline d'une nouvelle variété de pyrophosphate de nickel:  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Mater. Res. Bull.* **14** 337–41
- [18] Smolin Y I and Shepelev Y F 1970 The crystal structures of the rare earth pyrosilicates *Struct. Sci.* **26** 484–92
- [19] DEWOLFF P *X-ray Powder Data File, ASTM 1958* (Card 8-235/239)
- [20] Calvo C 1965 The crystal structure and phase transitions of  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Can. J. Chem.* **43** 1147–53
- [21] Bataille T, Bénard-Rocherullé P and Louër D 1998 Thermal Behavior of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of  $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  from X-Ray Powder Diffraction Data *J. Solid State Chem.* **140** 62–70
- [22] Parodi J, Hickok R, Segelken W and Cooper J 1965 Electronic paramagnetic resonance study of the thermal decomposition of dibasic calcium orthophosphate *J. Electrochem. Soc.* **112** 688
- [23] Webb N 1966 The crystal structure of  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *Acta Crystallogr.* **21** 942–8
- [24] Hoffman C and Mooney R 1960 Crystallographic Data on Beta- $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  *J. Electrochem. Soc.* **107** 854
- [25] Haginan L 1968 1. Jnson et C. Magncli *Acta Chem Scand* **22** 1419
- [26] Ranby P, Mash D and Henderson S 1955 The investigation of new phosphors, with particular reference to the pyrophosphates *Br. J. Appl. Phys.* **6** S18
- [27] Morris M C 1979 *Standard X-ray diffraction powder patterns: Section 16--data for 86 substances* vol 25 (Department of Commerce, National Bureau of Standards)
- [28] Bataille T, Bénard-Rocherullé P and Louër D 1998 Thermal Behavior of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of  $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  from X-Ray Powder Diffraction Data *J. Solid State Chem.* **140** 62–70
- [29] Pietraszko A and LUKASZEWSKI K 1968 CRYSTAL STRUCTURE OF BETA- $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  DETERMINED ON A WEISSENBERG GONIOMETER WITH A HIGH-TEMPERATURE ATTACHMENT *Bull. Acad. Pol. Sci.-Ser. Sci. Chim.* **16** 183–+
- [30] Erragh F, Boukhari A, Abraham F and Elouadi B 1995 The crystal structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  *J. Solid State Chem.* **120** 23–31
- [31] ElMaadi A, Boukhari A and Holt E 1995 Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  *J. Alloys Compd.* **223** 13–7

- [32] Ling J 2007 *Hydrothermal syntheses, structures, and properties of new iodate and selenite compounds of transition metals, lanthanides, and actinides* (Auburn University)
- [33] Kolitsch U, Wierzbicka-Wieczorek M and Tillmanns E 2009 Crystal chemistry and topology of two flux-grown yttrium silicates, BaKYSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Cs<sub>3</sub>YSi<sub>8</sub>O<sub>19</sub> *Can. Mineral.* **47** 421–31
- [34] Horchani-Naifer K and Férid M 2005 Structure and ionic conductivity of NaCeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> *Solid State Ion.* **176** 1949–53
- [35] Férid M and Horchani-Naifer K 2004 Synthesis, crystal structure and vibrational spectra of a new form of diphosphate NaLaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> *Mater. Res. Bull.* **39** 2209–17
- [36] Ebelmen J 1845 Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates *Annales des Mines* vol 7 p 66
- [37] Livage J, Henry M and Sanchez C 1988 Sol-gel chemistry of transition metal oxides *Prog. Solid State Chem.* **18** 259–341
- [38] Darracq B, Chaput F, Lahlil K, Boilot J-P, Levy Y, Alain V, Ventelon L and Blanchard-Desce M 1998 Novel photorefractive sol-gel materials *Opt. Mater.* **9** 265–70
- [39] Schmidt H, Scholze H and Kaiser A 1984 Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes *J. Non-Cryst. Solids* **63** 1–11
- [40] Pierre A C 2020 *Introduction to sol-gel processing* (Springer Nature)
- [41] Zhong J and Greenspan D C 2000 Processing and properties of sol-gel bioactive glasses *J. Biomed. Mater. Res. Off. J. Soc. Biomater. Jpn. Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* **53** 694–701
- [42] Liu J and Miao X 2004 Sol-gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds *Ceram. Int.* **30** 1781–5
- [43] Chládová A, Wiener J, Luthuli J M and Zajícová V 2011 Dyeing of glass fibres by the sol gel method *Autex Res. J.* **11** 18–23
- [44] Dislich H and Hinz P 1982 History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings *J. Non-Cryst. Solids* **48** 11–6
- [45] Pierre A C 1992 *Introduction aux procédés sol-gel* (Ed. Septima)
- [46] Osada Y, Ping Gong J and Tanaka Y 2004 Polymer gels *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **44** 87–112
- [47] Edition F PRINCIPLES OF POLYMERIZATION

- [48] De Gennes P-G 1979 *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell university press)
- [49] Gacoin T, Malier L and Boilot J-P 1997 Sol–gel transition in CdS colloids *J. Mater. Chem.* **7** 859–60
- [50] Zou P, Yao J, Cui Y-N, Zhao T, Che J, Yang M, Li Z and Gao C 2022 Advances in cellulose-based hydrogels for biomedical engineering: a review summary *Gels* **8** 364
- [51] Sar C, Mwenya B, Pen B, Takaura K, Morikawa R, Tsujimoto A, Isogai N, Asakura Y, Shinzato I and Toride Y 2006 Effect of wild type Escherichia coli W3110 or Escherichia coli nir-Ptac on methane emission and nitrate toxicity in nitrate-treated sheep International congress series vol 1293 (Elsevier) pp 193–6
- [52] Cabane B and Hénon S 2007 *Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels* (Belin)
- [53] Assal M, El Wazna M, Oumghar K, Mrajji O, El Bouchti M, El Bouari A and Cherkaoui O 2023 Multifunctional textile based on titanium xerogel: performance optimization through composition and microstructure *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **106** 672–83
- [54] Brook R 1989 Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. Edited by LC Klein. Noyes Publications, New Jersey, USA 1988. xxi, 407 pp., bound, US \$72.–ISBN 0-8155-1154-X
- [55] Westin G, Ekstrand Å, Nygren M, Österlund R and Merkelbach P 1994 Preparation of ZnO-based varistors by the sol–gel technique *J. Mater. Chem.* **4** 615–21
- [56] Khamidi M F, Glover C, Farhan S, Puad N and Nuruddin M 2014 Effect of silica aerogel on the thermal conductivity of cement paste for the construction of concrete buildings in sustainable cities *WIT Trans. Built Environ.* **137** 665–74
- [57] Audebert P and Miomandre F 2005 *Procédé sol-gel de polymérisation* (Ed. Techniques Ingénieur)
- [58] Buchegger W, Kraft M and Vellekoop M J 2010 Characterization of a vertical lamination micromixer for IR spectroscopy *Procedia Eng.* **5** 1348–51
- [59] Peace B, Mayhan K G and Montle J 1973 Polymers from the hydrolysis of tetraethoxysilane *Polymer* **14** 420–2
- [60] Pouxviel J and Boilot J 1987 Kinetic simulations and mechanisms of the sol-gel polymerization *J. Non-Cryst. Solids* **94** 374–86
- [61] Sanchez C, Livage J, Henry M and Babonneau F 1988 Chemical modification of alkoxide precursors *J. Non-Cryst. Solids* **100** 65–76

- 
- [62] Merzougui M, Mezahi F Z, Dakhouche A, Kherifi D and Sahnoune F 2022 Improvement of the reactivity of triethyl phosphate and structural behavior of hydroxyapatite versus the synthesis conditions by sol–gel route *Chem. Pap.* **76** 1045–61
- [63] Bhagwat V, Humbe A V, More S and Jadhav K 2019 Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach *Mater. Sci. Eng. B* **248** 114388
- [64] Parauha Y R, Sahu V and Dhoble S J 2021 Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge *Mater. Sci. Eng. B* **267** 115054

## الفصل الثاني:

الطرق التجريبية المتبعة

والأجهزة المستعملة

## 1.II. المقدمة

الفصل الثاني من هذه المذكرة تم فيه دراسة المواد الأولية المستعملة اضافة الى الطرق التجريبية المتبعة في التحضير وتصنيع العينات، كما تم التطرق كذلك إلى مختلف الأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير والتحليل والدراسة.

## II. 2. المواد الأولية المستعملة

إستخدما في دراستنا هذه من أجل تحضير مادة البيروفوسفات المركب من نوع  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  بطريقة سائل هلام ثلاثة أنواع من السلائف الكيميائية (الشكل 1.II) المخبرية كموا الأولية اضافة الى عامل حرق.

السلائف المستخدمة هي:

- ✓ مسحوق نترات الصوديوم  $\text{NaNO}_2$  بدرجة نقاوة 98%
- ✓ مسحوق نترات لانتانيوم ذو الصيغة الكيميائية  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بدرجة نقاوة 99%
- ✓ مسحوق فوسفات الامونيوم ثنائي الهيدروجين  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  درجة نقاوة 98,5%

عامل الحرق:

- ✓ حمض الليمون "Citric Acid"  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  بدرجة نقاوة 99,5%.



الشكل 1.II: المواد الأولية المستعملة

## II. 3. تحضير العينات بطريقة محلول هلام مع الإحتراق

من أجل تحضير 3 غرام من مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  على شكل مسحوق من رتبة النانومتر بإستعمال طريقة محلول هلام مصحوبة بالإحتراق، قمنا بما يلي:

- (1) نأخذ كتل نسبية للسلائف الأولية مكافئة لتحضير 3 غرام من مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ .
- (2) وزن السلائف كما هو موضح في الجدول (1) بالإعتماد على ميزان كهرومغناطيسي من أجل الحصول على المركب في الحالة النهائية وذلك بعد التخلص من المواد العضوية
- (3) نقوم بإذابة كل من السلائف بشكل منفصل في الماء المقطر الى ان نحصل على محلول متجانس
- (4) خلط المحاليل التي تحوي السلائف ( $\text{NaNO}_2$  و  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ثم اضافة  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  تدريجيا على المحرك المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة حتى يتجانس المحلول.
- (5) رفع درجة الحرارة تدريجيا لتصل الى  $80^\circ\text{C} \geq T \geq 70^\circ\text{C}$
- (6) نضيف حمض الليمون (الذي يساعد على تسريع التفاعل ويعمل كمحفز وعامل حرق) بنسبة محددة حيث

$$n_{\text{rea}} = n_{\text{acid}}$$

حيث  $n_{\text{rea}}$ : كمية مادة المتفاعلات و  $n_{\text{acid}}$ : كمية مادة الحمض.

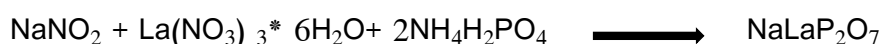
- (7) مع استمرار التحريك والتسخين المغناطيسي للمحلول لمدة 5 ساعات تم حصول على هلام اصفر،
- (8) تسخين الهلام المتجانس عند  $180^\circ\text{C}$  حيث تحدث عملية الاحتراق نحصل بعدها على مسحوق اسود .

- (9) طحن المسحوق لمدة ساعة باستخدام مدقة العقيق للحصول على مسحوق نانومتري.

(10) تشكيل العينات بواسطة جهاز ضغط هيدروستاتيكي حوالي 100 MPa

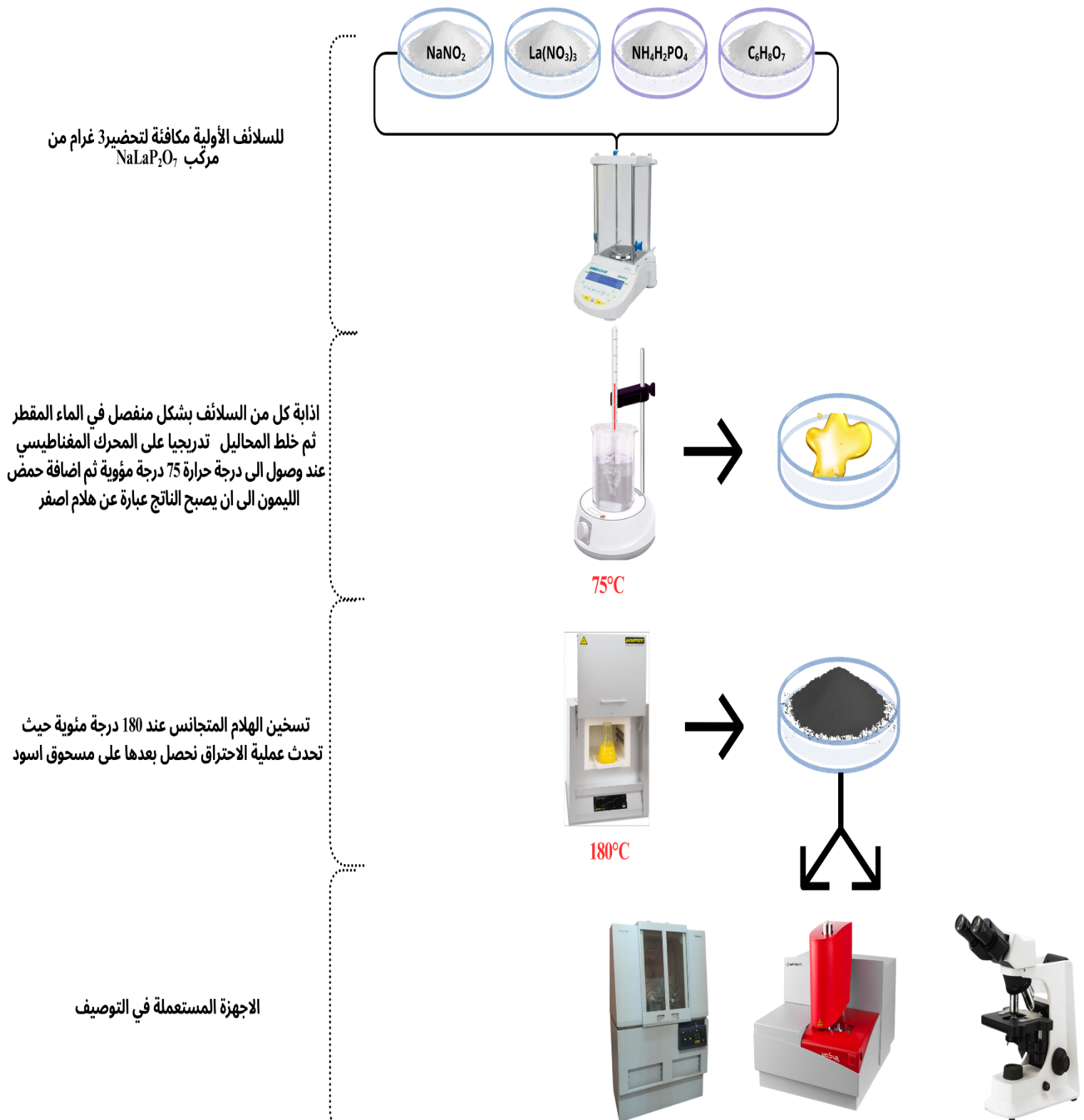
- (11) وضع العينات في الفرن تحت درجة حرارة  $750^\circ\text{C}$  لمدة أربع ساعات.

والمخطط (1) يوضح عملية التحضير، يوصف التفاعل وفق المعادلة التالية:



الجدول (1): الكميات الوزنية للسلائف الأولية المكافئة لتحضير 3g من مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ .

| المركب     | $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaNO}_2$ | $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|
| الكتلة (g) | 3                          | 7.51                                                      | 0,6163          | 2,055                               | 3,868                                                |



الشكل 2.11: مخطط لمراحل عملية التحضير

## II.4. الأجهزة المستعملة في التحليل والدراسة

### 1. تحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)

تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction, XRD) لإجراء التحليل المعدني للمواد الأولية، وكذلك لتحديد المركبات البلورية الناتجة عن التفاعلات الصلبة بين هذه المواد. يُعتمد هذا التحليل لتحديد البنية البلورية والتعرف على الأطوار المتشكلة في العينات بدقة عالية. الجهاز المستعمل هو Panalytical X'Pert Pro المزود بأنبوب أشعة سينية نحاسي (Cu K $\alpha$ ) (الشكل II.3). يعتمد مبدأ تشغيل الجهاز على قذف العينة بحزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، والتي تنعكس (أو تتعرج) عند اصطدامها بالمستويات البلورية الداخلية للعينة، وذلك وفقًا لقانون براغ (Bragg's Law)

$$\sin(\theta) 2d_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

حيث أن  $\theta$ : زاوية انحراف الأشعة السينية،

$n$ : رتبة الانعراج،

$d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية،

$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية.

لتحليل الأنماط البلورية الناتجة، تم استخدام البرنامج المتخصص HighScore Plus، الذي يحتوي على قواعد بيانات عالمية مثل (COD, PDF2:2024)، مما ساعد في التعرف الدقيق على الأطوار البلورية الموجودة في العينات ومطابقتها مع البيانات المرجعية المعروفة.



الشكل II. 3: جهاز انعراج الاشعة السينية

## 2. تحليل بواسطة المجهر الضوئي

للدراصة المورفولوجية للعينات، تم استخدام المجهر الضوئي الموضح في الشكل II. 4 والذي يُستخدم لتحليل سطحي يتيح هذا الجهاز تصويرًا دقيقًا للتوزيع الحبيبي للعينات من خلال الضوء المنعكس من سطح العينة. حيث يتم تسليط حزمة من ضوئية على سطح العينة، تُبرز تفاصيل الطبوغرافيا السطحية والبنية الحبيبية للعينة



الشكل II.4: المجهر الضوئي

### 3. التحليل بواسطة التحليل الحراري التفاضلي والكتلي (DSC/DTA-TG)

تم إجراء التحليل الحراري للعينات باستخدام جهاز LABSYS evo من شركة Setaram، والذي يُوفّر مجموعة متكاملة من التقنيات الحرارية المتقدمة لتقييم السلوك الحراري للمواد. يشمل هذا الجهاز التقنيات التالية:

#### • التحليل الحراري الكتلي (TG, Thermogravimetric Analysis)

تسمح هذه التقنية بتحديد التغيرات في الكتلة النسبية للعينات كدالة لدرجة الحرارة أو الزمن. تُستخدم هذه الطريقة بشكل أساسي للكشف عن عمليات التحلل الحراري، فقدان المواد المتطايرة (مثل الماء أو المواد العضوية)، والتغيرات في التركيب الكيميائي للمواد أثناء التسخين أو التفاعل.

• التحليل الحراري التفاضلي: (DTA, Differential Thermal Analysis):

تُستخدم هذه التقنية لقياس الفارق في درجة الحرارة بين العينة ومرجع خامل أثناء التسخين أو التبريد. يساعد هذا التحليل في الكشف عن التحولات الطورية (مثل الانصهار أو التبلور)، التفاعلات الكيميائية (مثل الأكسدة أو الاختزال)، وكذلك تقييم الاستقرار الحراري للمواد.

تم تنفيذ هذه القياسات تحت ظروف تجريبية مضبوطة، تتضمن تحديد معدل التسخين المناسب، اختيار وسط الغاز المستخدم (سواء خامل مثل النيتروجين أو مؤكسد مثل الهواء)، وضبط كتلة العينة بعناية. الهدف من ذلك هو فهم السلوك الحراري للمواد بشكل دقيق، ودراسة آليات التحلل والتفاعل المصاحبة للتسخين، مما يُمكن من تفسير النتائج الكيميائية والفيزيائية التي تم الحصول عليها.



الشكل II.5: جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي



الفصل الثالث:

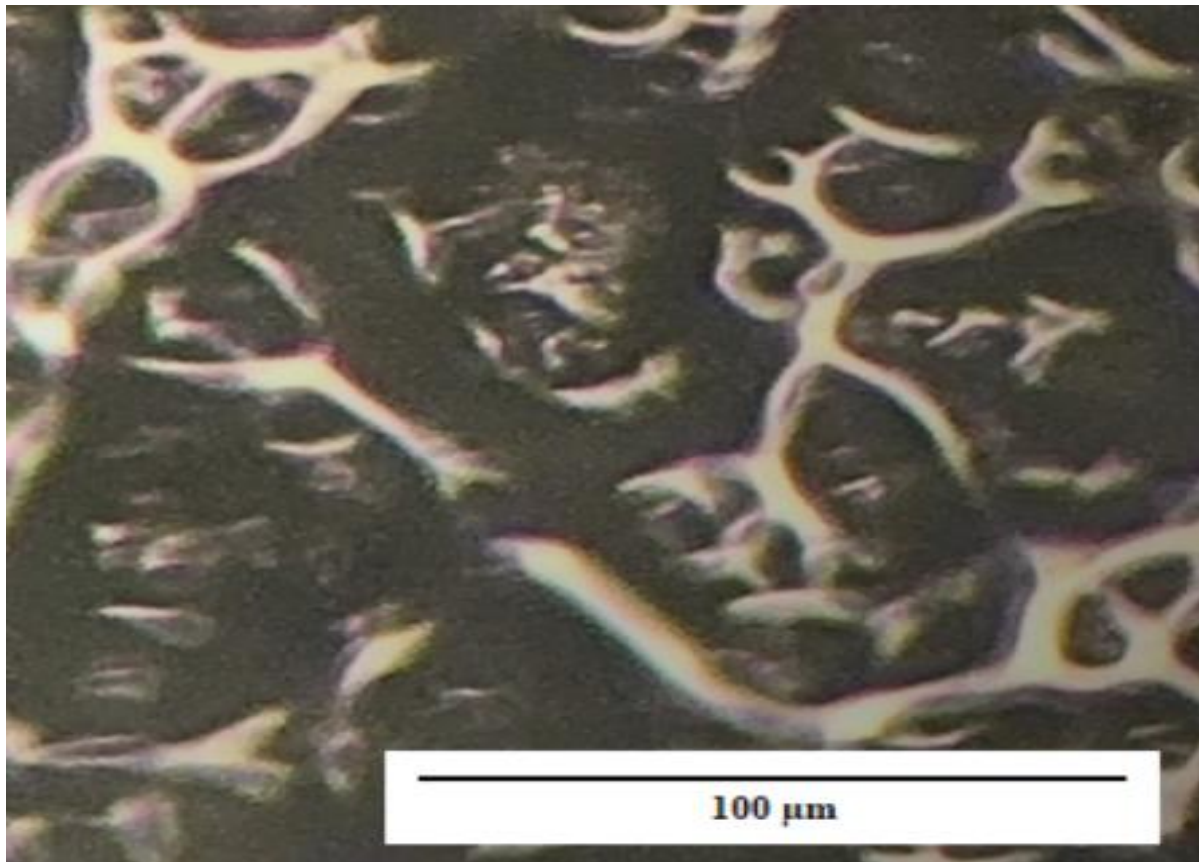
النتائج التجريبية

ومناقشتها

### 1.III . الدراسة المجهرية للهلام المكافئ لتحضير المركب $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

تُعتبر مرحلة تشكل الهلام (gelation) لحظة حاسمة في مسار التحضير، حيث تمثل الانتقال من نظام سائل متجانس إلى شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد مترابطة، مع بقاء نسبة كبيرة من المذيب محبوسة داخل المسام الدقيقة [1]. من خلال الشكل III. (1) الذي يظهر صورة باستخدام المجهر الضوئي للبنية المجهرية للهلام المحضّر باستخدام طريقة السائل-هلام (sol-gel).

يمكن ملاحظة تشكل هذه الشبكة المترابطة بوضوح، مما يؤكد نجاح التحضير وانتقال النظام من الحالة السائلة إلى الهلامية [2]. البنية الظاهرة تتميز بتوزيع مترابط وغياب التشققات، وهو ما يثبت نجاح التفاعل وظروف التحضير. بالإضافة إلى ذلك، فإن الانتقال من اللون الأصفر للهلام من اللون الشفاف عند بداية التحضير يرتبط غالبًا بوجود المواد المضافة أو بالتكوين الكيميائي النهائي للعينات، مما يوفر مؤشرًا مورفولوجيًا إضافيًا على اكتمال مرحلة الهلام بنجاح. تُعد هذه المرحلة أساسية لضمان خصائص الهلام البنيوية والفيزيائية النهائية، والتي تشكل الأساس لتحضير  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$



الشكل III. 1 صورة باستخدام المجهر الضوئي للبنية المجهرية للهلام المحضّر باستخدام طريقة السائل-هلام (sol-gel)

### III. 2. التحليل الحراري التفاضلي والكتلي

#### III. 2. 1 التحليل الحراري التفاضلي DTA

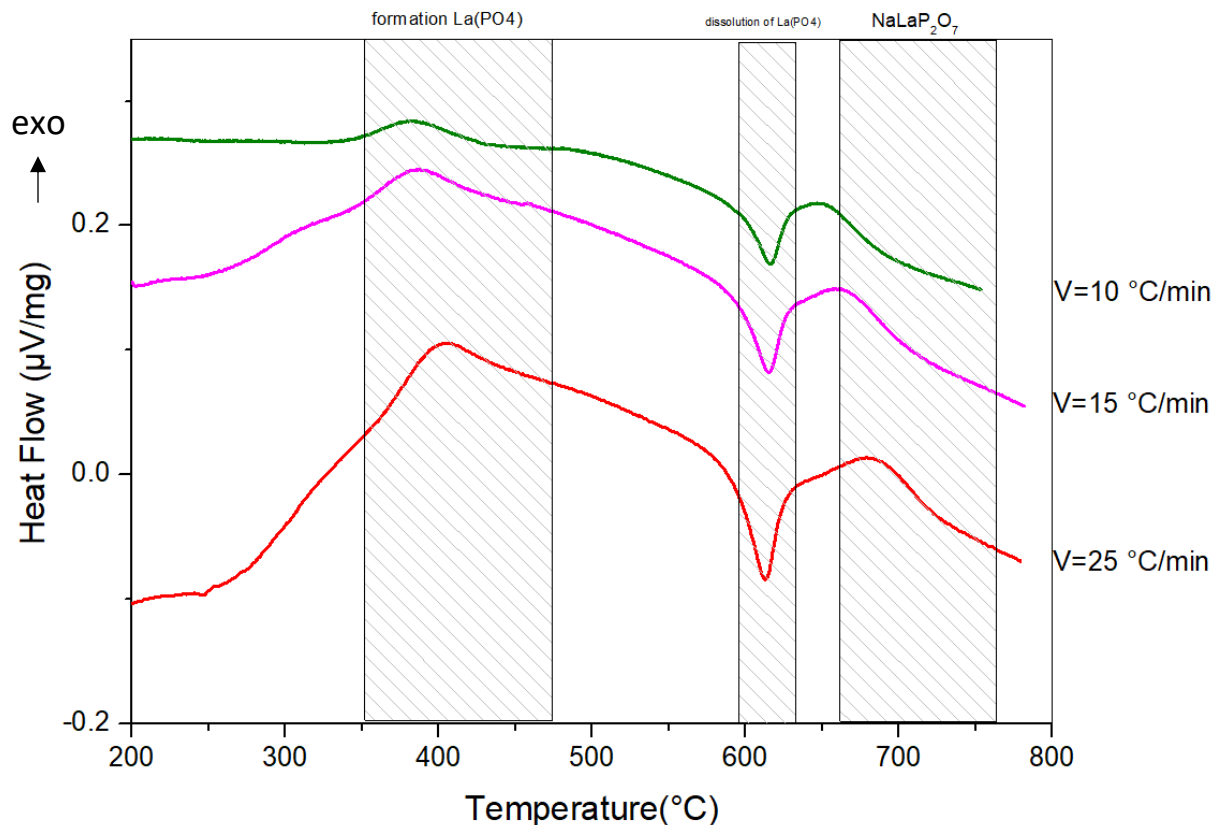
يهدف دراسة التحولات الطورية التي تطرأ على المادة أثناء التسخين وفهم الآليات الحرارية المرتبطة بتشكيل الطور النهائي تم إجراء التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للمسحوق المكافئ لتحضير مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  وذلك بعد عملية الاحتراق عند درجة حرارة  $180^\circ\text{C}$ ، بوزن حوالي (100 mg) عند المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى  $780^\circ\text{C}$  وذلك بسرعات تسخين مختلفة (10، 15، 20، 25،  $30^\circ\text{C/min}$ ). حيث تم تسجيل عدة تحولات حرارية متعاقبة تُعبر عن المراحل الرئيسة التي تمر بها المادة خلال التسخين، يمكن ملاحظة أربعة تحولات أساسية

- يظهر المنحنى تحولاً ماصاً للحرارة (endothermic) في المجال الحراري الممتد من 70 إلى  $150^\circ\text{C}$ ، يرجع إلى تبخر ماء الرطوبة الممتص على سطح المسحوق. يُعتبر هذا التحول خطوة أولية أساسية لتحضير المادة لعمليات التحول اللاحقة، حيث يُساهم في إزالة الرطوبة السطحية التي قد تعيق التفاعلات القادمة
- يُلاحظ في المجال الحراري الممتد من  $350^\circ\text{C}$  إلى  $450^\circ\text{C}$  تحول ناشراً للحرارة، ناتج عن تفكك مركبات النترات، حمض الستريك، وبقايا المواد العضوية الأخرى. يُرافق هذا التحول تشكيل مركب  $\text{La}(\text{PO}_4)$  بينما تبقى ذرات الصوديوم غير متبلورة.
- التحول الماص للحرارة بين درجة حرارة  $580^\circ\text{C}$  إلى  $640^\circ\text{C}$  يرجع إلى تحلل الطور  $\text{La}(\text{PO}_4)$  المتشكل
- التحول الأخير الناشئ للحرارة بين درجة حرارة  $640^\circ\text{C}$  إلى  $780^\circ\text{C}$  يرجع أساساً إلى تشكيل الطور المراد  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  الذي يُعتبر الهدف الرئيس من عملية التحضير.

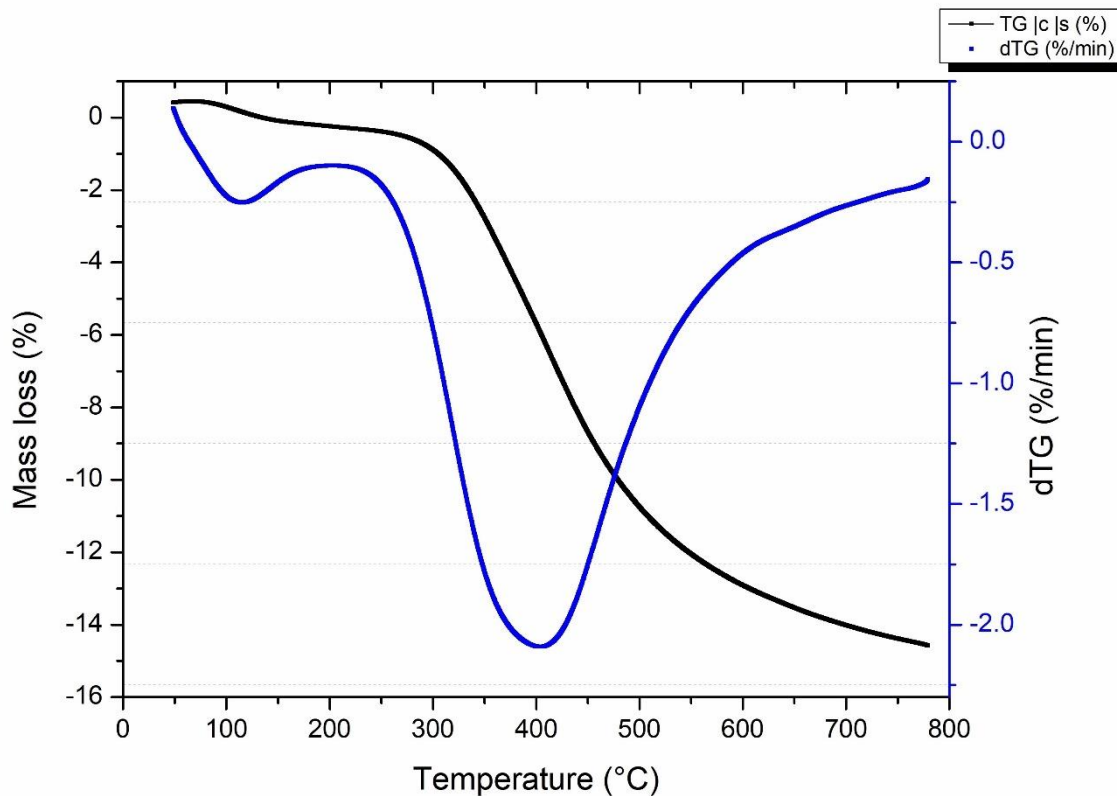
### III. 2. 2 التحليل الحراري الكتلي وتفاضله

يُظهر الشكل III.3 منحنيات التحليل الكتلي الحراري (TG) وتفاضله (dTG) من درجة حرارة الغرفة إلى للمسحوق المكافئ لتحضير  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  بعد الاحتراق، ويهدف دراسة السلوك الكتلي للمادة أثناء التسخين وتحديد المراحل الحرارية المصاحبة. يُلاحظ في منحنى TG تسجيل مرحلتين للنقصان الكتلي، مترافقة مع قمم واضحة في منحنى dTG، مما يسمح بفصل المراحل الحرارية بدقة.

- في المرحلة الأولى حوالي  $70-150^{\circ}\text{C}$ ، يُلاحظ فقد وزني طفيف (0.5 % بسبب تبخر ماء الرطوبة السطحية)، وهو ما يُطابق المرحلة الأولى المسجلة في جهاز التحليل الحراري التفاضلي
- التحول الثاني يظهر فقد معتبر (14 %) مرتبط بخروج الشوائب وبقايا المواد العضوية مثل نترات الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ )، نترات اللانثانوم ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، وحمض الستريك إضافة إلى المواد العضوية في مركب فوسفات الامونيوم ثنائي الهيدروجين  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .



الشكل 2.III: منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بسرعات تسخين مختلفة 10، 15، 20، 25 و  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، للمسحوق المكافئ لتحضير مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  بعد الاحتراق



**الشكل 3.III:** التحليل الحراري الكتلّي وتفاضله TG/DTG للمسحوق المكافئ لتشكّل المركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  بعد الاحتراق بسرعة معالجة  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### III. 3. تحليل حيود الأشعة السينية

يُبين الشكل 4.III أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  المحضرة عند درجات حرارة مختلفة  $25^\circ\text{C}$ ،  $550^\circ\text{C}$ ،  $650^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$ ، مما يسمح بتتبع الأطوار البلورية خلال المعالجة الحرارية. عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$ ، تُظهر الأنماط قماً توافق طور  $\text{La}(\text{PO}_4)$  ذي البنية أحادية الميل (Monoclinic) البطاقة التقنية الأساسية له (PDF#96-900-1648) الذي يتميز بأبعاد خلية  $6.5030 \text{ \AA}$ ،  $7.0710 \text{ \AA}$  و  $8.28 \text{ \AA}$  [3]، دون أي تبلور لذرات الصوديوم. أما عند درجة حرارة  $550^\circ\text{C}$  فيستمر الطور في الظهور مع تشوهات في أبعاد الخلية فقط.

عند درجة حرارة  $650^\circ\text{C}$  تبدأ ظهور قمم إضافية تُنسب إلى طور  $\text{Na}_2\text{LaPO}_5$  ذي البنية المعينية (Orthorhombic) بطاقته التقنية الأساسية (PDF#00-053-1300) [4]، مع الطور  $\text{La}(\text{PO}_4)$ . في الأخير وفي درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  يتشكل الطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  النقي إذ ينتمي إلى النظام البلوري

المعيني القائم (Orthorhombic) مع مجموعة فراغية Pnma (رقم 62). تُحدد أبعاد الخلية لهذا الطور كما يلي:

$$a = 8.665 \text{ \AA} \quad .$$

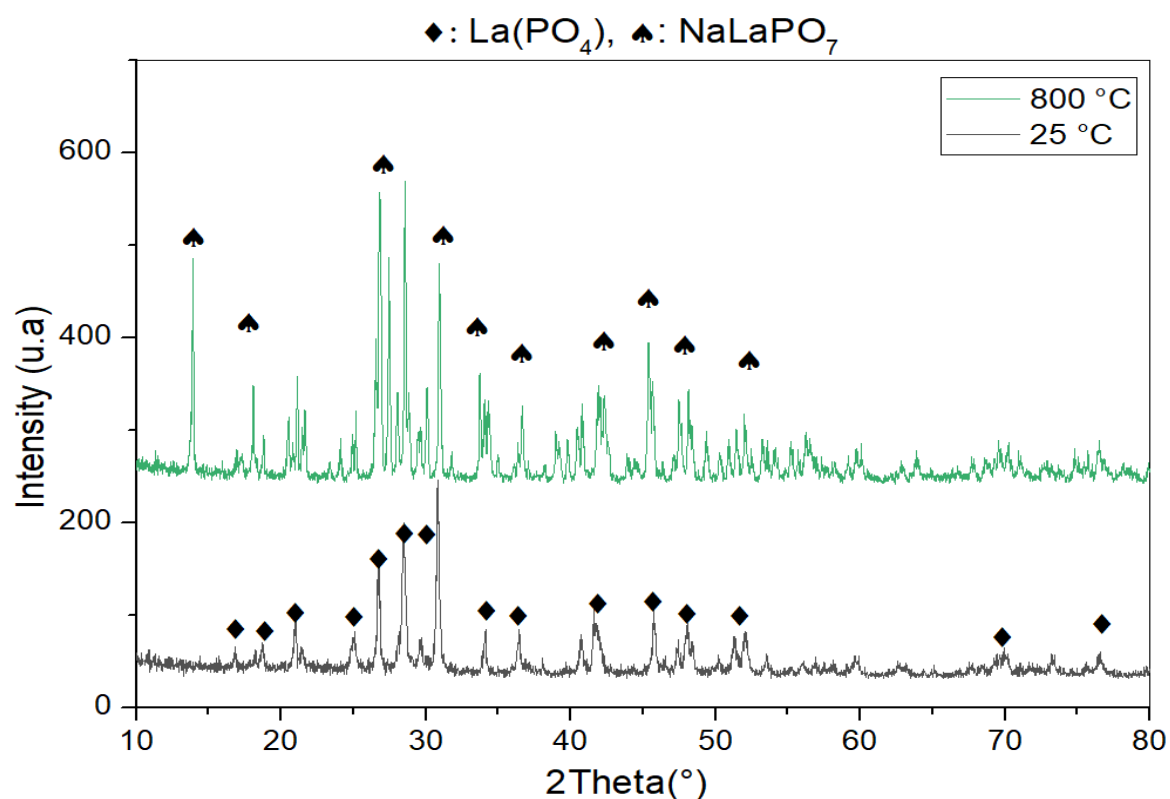
$$b = 5.314 \text{ \AA} \quad .$$

$$c = 12.732 \text{ \AA} \quad .$$

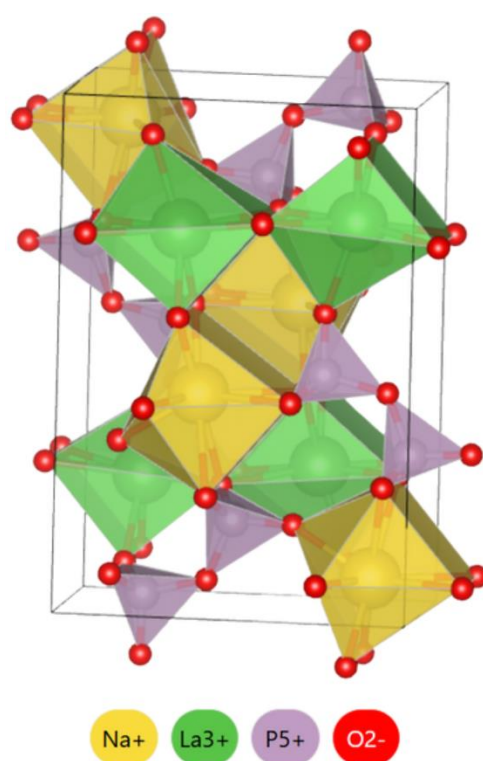
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad .$$

تتطابق جميع قممها الانعراجية تمامًا مع النمط القياسي للبيروفسفات (PDF#97-015-1526) دون ملاحظة أي قمم شوائب واضحة، مما يدل على النقاوة الطورية العالية والتبلور الممتاز للطور النهائي عند 800 °C ، تؤكد هذه النتائج النجاح في تحضير  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  النقي، وهو ما تدعمه أيضًا اختفاء الأطوار الوسيطة مثل  $\text{La}(\text{PO}_4)$  بطاقة (PDF#96-900-1648) و  $\text{Na}_2\text{LaPO}_5$  بطاقة (PDF#00-053-1300)، التي كانت مرصودة فقط عند درجات حرارة التليد المنخفضة.

يُوضح الشكل 5.III البنية الفراغية لمركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  النقي، حيث يظهر توزيع الشبكة البلورية وتناسق المضلعات حول الكاتيونات. كل من أيونات الصوديوم  $\text{Na}^{+3}$  واللانثانوم  $\text{La}^{+3}$  تكون مرتبطة مع تسعة ذرات أكسجين (O) ، لتشكل وحدات متعددة السطوح من نوع  $\text{NaO}_9$  و  $\text{LaO}_9$  وترتبط مجموعات  $\text{P}_2\text{O}_7$  (ثنائي الفوسفات) بوحدات  $\text{LaO}_9$  عبر مشاركة الحواف والزوايا، مما يُشكل شبكة ثلاثية الأبعاد متماسكة [5].



الشكل 4.III: أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  المحضرة عند درجات حرارة مختلفة 25°C ، 550°C ، 650°C ، 800°C

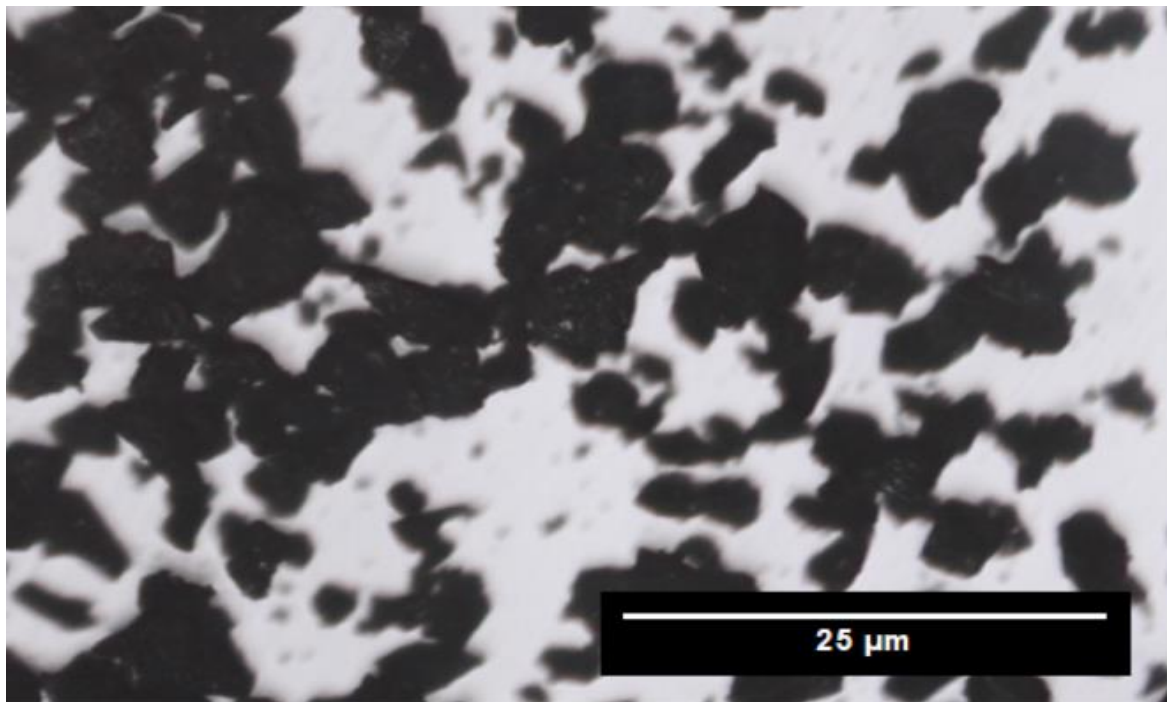


الشكل 5.III: البنية الفراغية للطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

### III. 3. الدراسة المجهرية للمسحوق النهائي

يُبين الشكل III.4 صورة مجهر ضوئي لعينة مسحوق  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  بعد التحضير، حيث تُظهر البنية المجهرية توزيعًا واضحًا للحبيبات الداكنة (الطور الفعال) على خلفية فاتحة اللون. يمكن ملاحظة أن الحبيبات تتميز بأشكال شبه متعددة السطوح مع توزيع حبيبي شبه متجانس، وتراوح أحجامها في حدود عشرات الميكرونات (10um).

يشير التوزيع المنتظم نسبيًا للحبيبات إلى تجانس التفاعل وفعالية المعالجة الحرارية في تحقيق طور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  النهائي. يُمكن أن تُعزز هذه البنية المورفولوجية الخصائص الميكانيكية والكهربائية للمادة، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات المستهدفة مثل المواد الفوسفاتية في الإلكترونيات أو التطبيقات الحرارية.



الشكل III.6 : صورة بالمجهر الضوئي لمسحوق  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  ملبدة عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  لمدة 4 ساعات

### III. 3. آلية و حركية تشكل الطور $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

تمت دراسة آلية تشكل الطور وحركية التفاعل لمركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  باستخدام نتائج التحليل الحراري المستخرجة من جهاز التحليل الحراري التفاضلي . شملت الدراسة حساب كل من طاقة التنشيط (Activation Energy)، بالإضافة إلى معاملات النمو والتتوي (Nucleation and Growth Parameters) .

### III. 3. 1 حالة عدم ثبوت درجة الحرارة

في حالة عدم ثبوت درجة الحرارة، أي عندما تتم تجارب التحليل الحراري عند معدل تسخين ثابت، تتم معالجة العينة تحت ظروف مراقبة بدقة مع تسجيل كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة كدالة للزمن أو لدرجة الحرارة. يُمكن من خلال هذه الطريقة دراسة حركية التبلور للأطوار بتفصيل كبير. تجري هذه الدراسة استنادًا إلى معادلة Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [6] التي تُستخدم لوصف ميكانيكيات التتوي والنمو أثناء عمليات التبلور، حيث توفر هذه المعادلة إطارًا تجريبيًا يسمح باشتقاق الثوابت الحركية ومعدل نمو الأطوار من بيانات التحليل الحراري

$$x = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (1)$$

حيث:

$x$ : هو الكسر الحجمي للتبلور.

$n$ : معامل أفرامي.

$k$ : ثابت سرعة التفاعل يتعمق بدرجة الحرارة و يعطى حسب علاقة Arrhenius [7]

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

حيث:

$k_0$ : معامل التذبذب الذري أو معامل التردد.

$E_A$ : طاقة التنشيط.

$R$ : ثابت الغازات المثالية.

$T$ : درجة الحرارة بالكلفن.

من خلال دراسة التغير الخطي لدرجة الحرارة بدلالة الزمن، والذي يُوصف عمومًا بسرعة التفاعل  $V=dT/dt$

يمكننا إعادة كتابة درجة الحرارة كدالة للزمن، بحيث يُصبح بالإمكان دمج ذلك ضمن الإطار الحركي للتفاعل. بناءً على هذا، تُعاد صياغة معادلة Johnson-Mehl-Avrami (JMA) بالشكل الذي يتوافق مع حالة التغير المستمر في درجة الحرارة، مما يسمح بربط تقدم التفاعل بالعوامل الزمنية والحرارية. بالإضافة إلى ذلك، يتم ربط هذه الصيغة بمعادلة Arrhenius، التي تُعبر عن الاعتماد الحراري للثابت الحركي للتفاعل، مما يُتيح استخلاص طاقة التنشيط  $E_a$  وتصبح المعادلتان الرئيسيتان في هذا السياق كما يلي:

$$x = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{k(T-T_0)}{v} \right)^n \right] \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp \left( - \frac{E_A}{R(T_0 + vt)} \right) \quad (4)$$

بانصال وجماعته [8] قاموا بتطوير المعادلة (1) و ذلك لأنه عند قمة النبض تكون  $T=T_p$  و عندها يكون المشتق الثاني لكسر التبلور بالنسبة للزمن معدوم :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (5)$$

و بتعويض المعادلتين (4) و (5) في المعادلة (3) بعد اشتقاقها مرتين نجد:

$$\ln \left( \frac{v}{T_p - T_0} \right) = - \frac{E_A}{RT_p} + \ln (R_0) \quad (6)$$

وبما أن  $T_p \gg T_0$  فإن المعادلة (6) تصبح كالتالي:

$$\ln \left( \frac{T_p^2}{v} \right) = \ln \left( \frac{E_A}{R} \right) - \ln k + \frac{E_A}{RT_p} \quad (7)$$

من المعادلتين (6) و (7) قمنا بحساب طاقة التنشيط لتشكل الطور و ذلك باستعمال تقريبات كل من Kissinger [9,10]، Boswell [11] و Ozawa [12] ، المبينة في المعادلات (8)، (9) و (10) على الترتيب.

$$y = \ln \left( \frac{v}{T_p^2} \right) = - \frac{E_A}{RT_p} + C \quad (8)$$

$$y = \ln \left( \frac{v}{T_p} \right) = - \frac{E_A}{RT_p} + C \quad (9)$$

$$y = \ln(v) = -1,0518 \frac{E_A}{RT_p} + C \quad (10)$$

حيث:

C : عبارة عن ثابت.

$\nu$  : سرعة التسخين.

$E_A$  : طاقة التنشيط.

$T_p$  : درجة حرارة قمة النبض.

إنطلاقاً من منحنيات التحليل الحراري بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي المبينة في الشكل

III.2 قمنا بتحديد درجات الحرارة العظمى  $T_p$  للنبض الناشر للحرارة الموافق لتشكل الطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

و هذا لمختلف سرع التسخين 10، 15، 20، 25 و  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ، ثم رسمنا تغيرات الدالة  $y$  بدلالة

$1/T_p$  بحيث الدالة  $y$  توافق دوال كل من Kissinger، Boswell، Ozawa المبينة في المعادلات (8)،

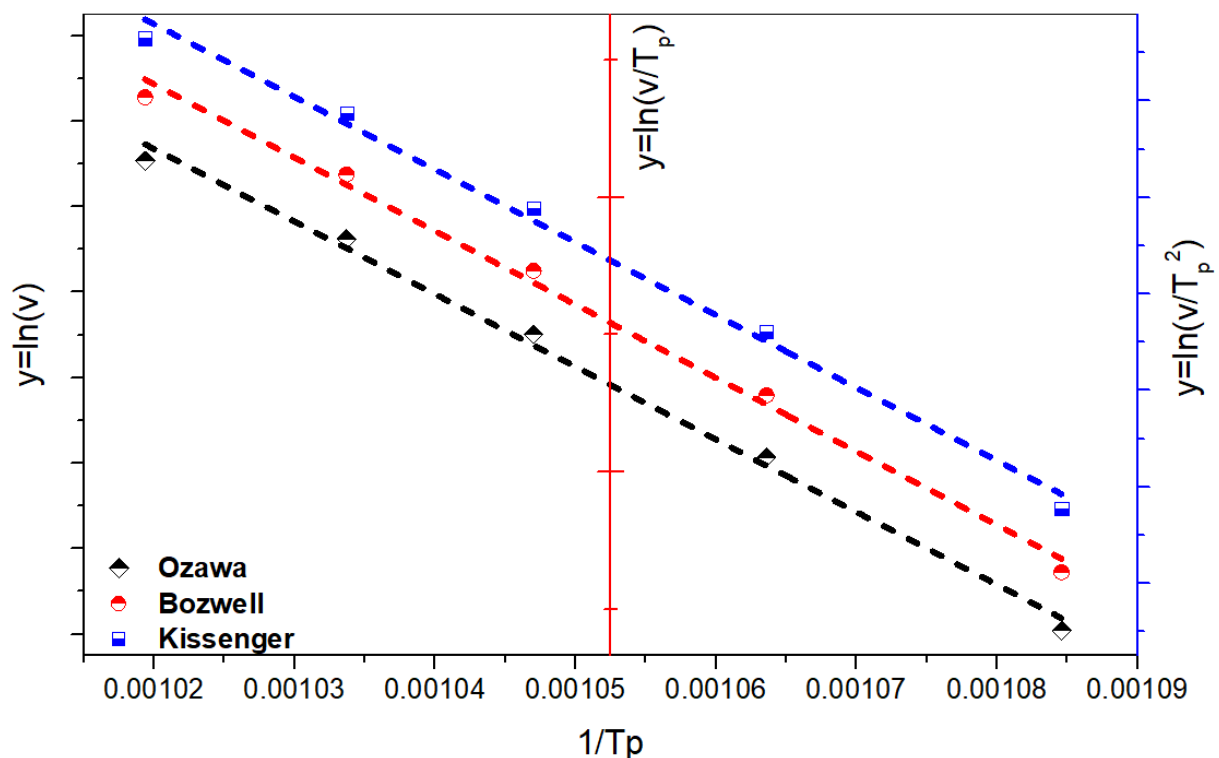
(9)، (10) على الترتيب و الشكل III.7 يمثل تغيرات هذه الدوال بدلالة مقلوب درجة حرارة قمة النبض

الموافق لتشكل الطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ ، إن ما يمكن ملاحظته من هذا الشكل هو أن تغير هذه دوال هو

تغير خطي فبعد حساب ميل هذه الدوال ومطابقته مع المعادلات (8)، (9)، (10) نجد قيم طاقة التنشيط

المدونة في الجدول (1)، إن متوسط قيمة طاقة التنشيط الخاصة بتشكل الطور مساوية للقيمة 131

$\text{kJ/mol}$



الشكل III.7: تغيرات الدوال  $y$  بدلالة  $1/T_p$  لتشكل الطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ .

الجدول III. 1: قيم طاقة التنشيط لتشكل الطور بمختلف الطرق.

| الطريقة             | Kissinger | Boswell | Ozawa   |
|---------------------|-----------|---------|---------|
| طاقة التنشيط kJ/mol | 125.42    | 133.33  | 134.508 |
| متوسط طاقة التنشيط  | 131.08    |         |         |

بعد حساب طاقة التنشيط للطور يمكن تحديد قيمة معامل أفرامي أو معامل النمو المورفولوجي  $n$  عند سرعة التسخين المختلفة من المعادلة (11) [13]، وقد دونت قيم هذا المعامل في الجدول (2) الذي من خلاله يتضح بأن متوسط قيمة معامل أفرامي  $n$  هي 3.

$$n = \frac{2,5T_p^2 R}{\Delta T_p E_A} \quad (11)$$

حيث:

$\Delta T_p$ : تعبر عن عرض النبض عند منتصف الإرتفاع.

$R$ : ثابت الغازات المثالية.

$E_A$ : طاقة التنشيط.

الجدول III. 2: قيم معامل أفرامي  $n$  لتشكل الطور لمختلف سرعات التسخين.

| $n$         | $T_p/^\circ\text{C}$ | $v/(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ |
|-------------|----------------------|--------------------------------------------|
| 4.102639232 | 649                  | 10                                         |
| 3.161655004 | 667.2                | 15                                         |
| 2.60506439  | 682.1                | 20                                         |
| 2.831758017 | 694.4                | 25                                         |
| 2.32767868  | 708                  | 30                                         |

من أجل حساب المعامل العددي  $m$ ، الذي يُعتبر مؤشراً أساسياً لفهم آلية نمو الحبيبات خلال تشكل الطور، اقترح ماتيسا وزملاؤه [14] طريقة رياضية متقدمة تعتمد على تعديل معادلة Kissinger الكلاسيكية. تُمكن هذه الطريقة من الربط بين درجة حرارة الذروة في منحنيات التحليل الحراري ومعدل التسخين، بحيث يُمكن استخراج المعاملات الحركية :

$$\ln\left(\frac{v^n}{T_p^2}\right) = C - \frac{mE_A}{RT_p} \quad (12)$$

حيث:

$n$ : معامل أفرامي.

$m$ : معامل عددي يعبر عن أبعاد نمو البلورة.

$C$ : ثابت.

$v$  : سرعة التسخين.

$E_A$ : طاقة التنشيط.

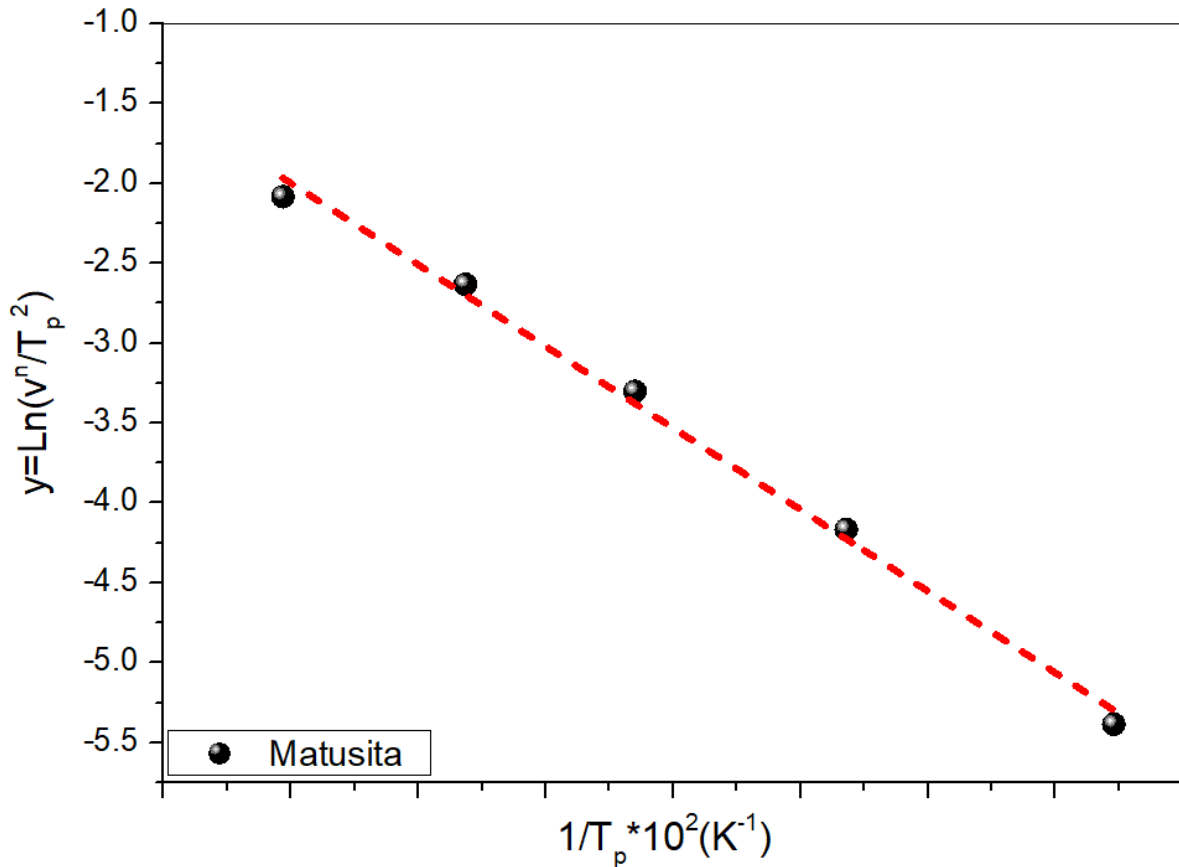
$T_p$ : درجة حرارة قمة النبض.

$R$ : ثابت الغازات المثالية.

وفقاً لتغيرات الدالة  $\ln(v^n/T_p)$  بدلالة  $1/T_p$  المبينة في الشكل 8.III و الذي هو عبارة عن خط

مستقيم من ميله تم حساب المعامل  $m$  للطور وكانت قيمة هذا المعامل مساوية للقيمة 3.

إن قيمة كل من المعاملات  $n$  و  $m$  للطور بعد مقارنتها بقيم الجدول [15] نجدها تؤول إلى القيمة 3 و هي نتيجة تبين لنا بأن آلية النمو الحبيبي عند تشكل الطور هي تفاعل مابين السطوح في ثلاثة أبعاد مع بقاء عدد نويات التفاعل ثابتة .



الشكل 8.III: تغيرات الدالة  $\ln(v^n/T_p)$  بدلالة  $1/T_p$  لتشكل الطور.

### III. 3. 2 النموذج الحر:

تعتمد دراسة حركية التحولات الطورية على تحليل علاقة كسر التبلور (أو نسبة التبلور) بالزمن، وذلك وفقاً لنظرية جونسون-ميكل-أفرايمي (Johnson-Mehl-Avrami, JMA) الممثلة في المعادلة (1). يُعتبر كسر التبلور  $x$  مؤشراً رئيسياً لتقييم تقدم عملية التبلور بمرور الزمن، ويُحسب من نتائج التحليل الحراري (الشكل 9.III) عن طريق تقسيم المساحة الجزئية للنمط الحراري، المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة، على المساحة الكلية للمنحنى، (الممتدة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة نهايته). تُعطى هذه العلاقة بالشكل التالي:

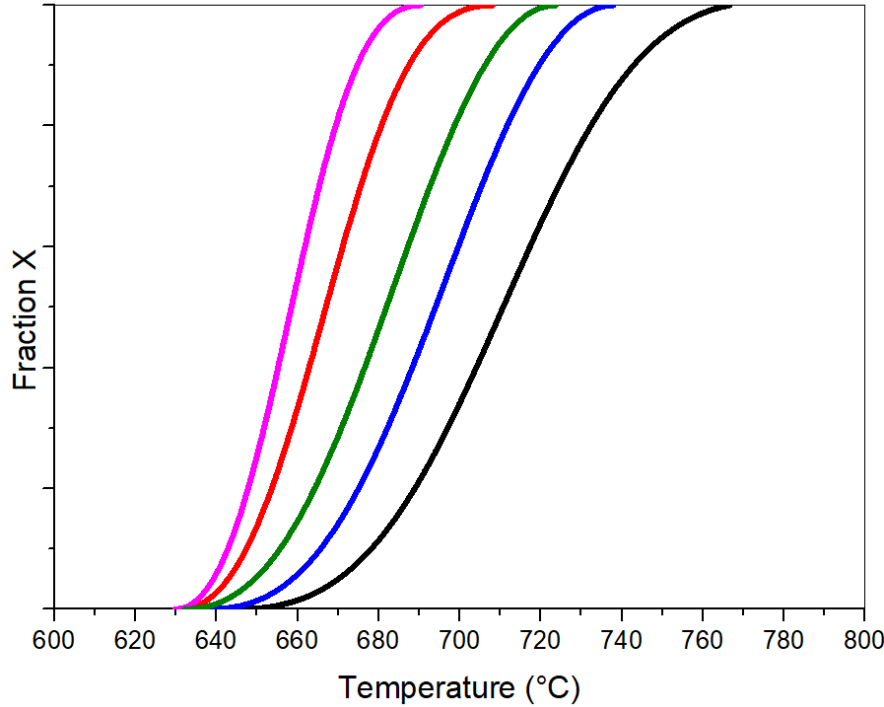
$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (13)$$

حيث:

$A_T$ : مساحة النمط المحصورة بين درجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة معينة

$A_0$ : المساحة الكلية للنمط

غالبًا ما ينظر إلى التحولات على أنها تتبع صورة مميزة على شكل حرف S، حيث تكون معدلات التحويل منخفضة في بداية ونهاية التحول ولكنها سريعة فيما بينها [16].



الشكل 9.III: قيم كسر التبلور بدلالة درجة الحرارة لمختلف سرعات التسخين .

### III. 3. 2. 1 طريقة (KAS) Kissinger–Akahira–Sunose

إستناداً إلى نتائج التجارب اللاكظومة طريقة (KAS) طريقة رياضية تعتمد على إختيار مجموعة من قيم كسر التبلور في كل تجربة و هذا بإختلاف سرع التسخين و لقيم محدد من كسر التبلور نقوم برسم الدالة  $\ln\left(\frac{v}{T^2}\right)$  بدلالة  $1/T$  فإن طاقة التنشيط تحسب من ميل الدالة المبينة في المعادلة (14) [17].

$$\ln\left(\frac{v_i}{T_{x,i}^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_{x,i}} + C \quad (14)$$

اين  $x, i$  يمثلان على التوالي كلاً من معدل التسخين وقيم كسر (نسبة) التبلور . باستخدام هذا النموذج، يُمكن رسم العلاقة الخطية عند نسب تحويل ثابتة، ومن ثم حساب طاقة التنشيط مباشرةً من ميل الخط المستقيم الناتج  $\ln\left(\frac{v}{T^2}\right)$  بدلالة  $1/T$  مثلما هو موضح في الشكل 10.III. حيث

بلغ متوسط طاقة التنشيط 144.41 kJ/mol ونتائج طاقة التنشيط بدلالة نسبة التبلور مدرجة في الجدول 4 ،

### III. 2. 3. طريقة Flynn–Wall–Ozawa (FWO)

تعتمد على اخذ مجموعة من قيم كسر التبلور بإختلاف سرع التسخين، بالاعتماد على قيم محددة من كسر التبلور نقوم برسم الدالة  $\ln(v)$  بدلالة  $1/T$  تستنتج طاقة التنشيط من ميل الدالة (الشكل 11.III) المبينة في المعادلة (15)[18].

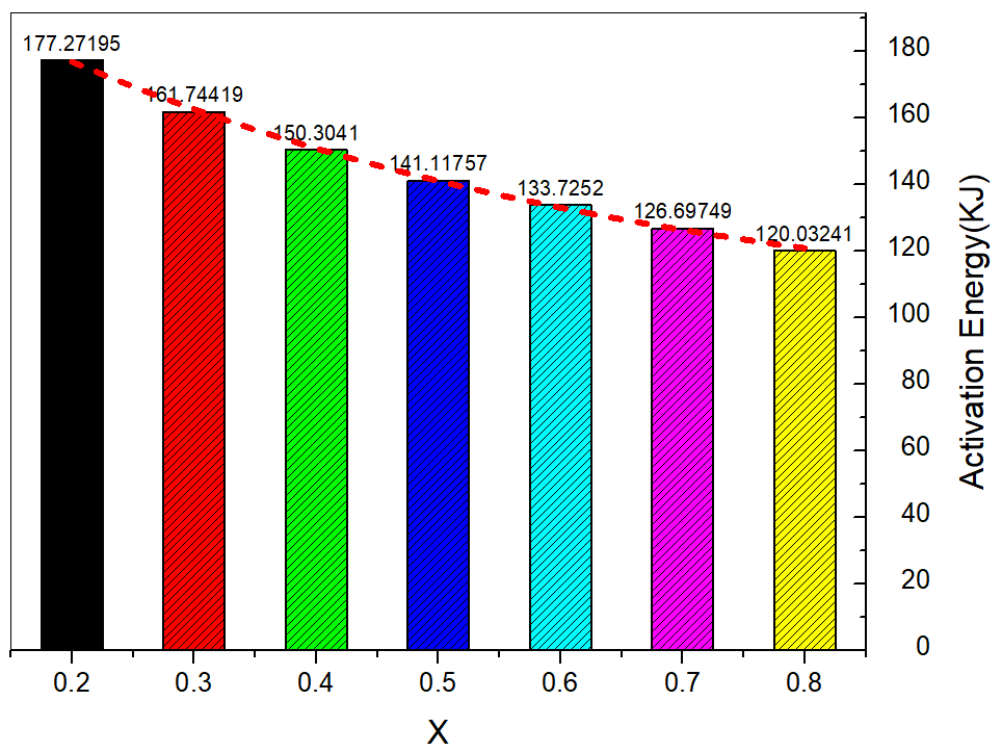
$$\ln(v_i) = -1.052\left(\frac{E_A}{RT_{x,i}}\right) + C \quad (15)$$

حيث بلغ متوسط طاقة التنشيط لهذه الطريقة 160.26 kJ/mol والقيم بدلالة كسر التبلور مدرجة في الجدول (4)

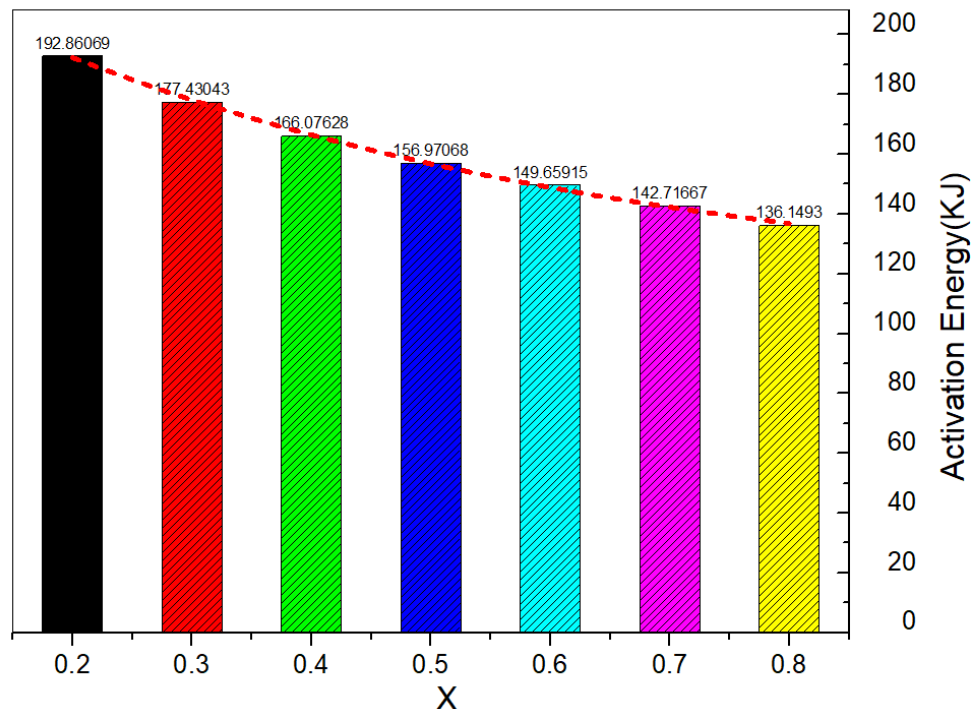
تُمثل طريقتي KAS و FWO أدوات فعالة وعالية الدقة مقارنة بالطرق التقليدية مثل طريقة Kissinger الكلاسيكية حيث تسمح بتحليل الآليات الحركية المعقدة دون فرضية ثبات آلية التفاعل على طول عملية التحول الحراري، يظهر من خلال القيم المتناقضة خطياً بزيادة نسبة التبلور ان هناك ميكانيزم واحد لتشكل طور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

بالاعتماد على مختلف طرق التحليل الحركي، تم حساب طاقة التنشيط لتشكل طور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  ، حيث أظهرت الطرق التقليدية Kissinger ، Boswell ، Ozawa متوسطاً قدره 131.08 kJ/mol ، بينما أعطت طريقة KAS قيمة متوسطة بلغت 144.41 kJ/mol أما طريقة FWO فقد سجلت أعلى طاقة تنشيط بلغت 160.26 kJ/mol ، يرجع التفاوت في هذه القيم إلى اختلاف الأسس الرياضية لكل نموذج، مما يعكس حساسية آليات التفاعل لطبيعة التحليل المستخدم.

وبالتالي، فإن هذا التقارب في قيم طاقة التنشيط المحسوبة بمختلف الطرق يؤكد نجاعة التجارب وصحة المنهجية المعتمدة، مما يُعزز موثوقية النتائج المستخلصة بشأن آلية تشكل طور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  ويُبرهن على دقة التحليل الحراري المستخدم في هذا العمل.



الشكل 10.III: طاقة التنشيط بدلالة نسبة التبلور للطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$



الشكل 11.III: طاقة التنشيط بدلالة نسبة التبلور للطور  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$

الجدول III.4: طاقة التنشيط بطريقتي KAS و FWO بدلالة كسر التبلور

| x   | طاقة التنشيط kj/mol |        |
|-----|---------------------|--------|
|     | KAS                 | FOW    |
| 0.2 | 177.272             | 192.86 |
| 0.3 | 161.7442            | 177.43 |
| 0.4 | 150.3041            | 166.07 |
| 0.5 | 141.1176            | 156.97 |
| 0.6 | 133.7252            | 149.65 |
| 0.7 | 126.6975            | 142.71 |
| 0.8 | 120.0324            | 136.14 |

المراجع:

- [1] Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S, Suksatan W, Javed Ansari M, Shewael I H, Valiev G H and Kianfar E 2021 Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application Adv. Mater. Sci. Eng. 2021 5102014
- [2] Innocenzi P 2020 Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial J. Sol-Gel Sci. Technol. 94 544–50
- [3] Ni Y, Hughes J M and Mariano A N 1995 Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures Am. Mineral. 80 21–6
- [4] Gönen Z, Kizilyalli M and Pamuk H Ö 2000 Synthesis and characterization of Na<sub>2</sub>GdOPO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>LaOPO<sub>4</sub> J. Alloys Compd. 303 416–20
- [5] Xu J, He C, Zeng L, Li G, Li C, Lin H, Liu J, Zhou L, Yang J and Tang J 2024 Multicolor tunable luminescence and energy transfer of Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped NaLaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrophosphate phosphors J. Lumin. 268 120398
- [6] Ramdani H, Bourezg Y I, Kharroubi M, Sahnoune F and Gacem L 2023 Investigation of Crystallization Kinetics of Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Glass Using XRD and DTA Analysis Cryst. Res. Technol. 58 2200257
- [7] Montserrat S and Málek J 1993 A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin Thermochim. Acta 228 47–60
- [8] Bansal N P, Doremus R H, Bruce A J and Moynihan C 1983 Kinetics of Crystallization of ZrF<sub>4</sub>-Ba<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> Glass by Differential Scanning Calorimetry J. Am. Ceram. Soc. 66 233–8
- [9] Blaine R L and Kissinger H E 2012 Homer Kissinger and the Kissinger equation Thermochim. Acta 540 1–6
- [10] Kissinger H E 1956 Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis J Res Natl Bur Stand 57 217–21
- [11] Boswell P 1980 On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method J. Therm. Anal. Calorim. 18 353–8
- [12] Ozawa T 1965 A new method of analyzing thermogravimetric data Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 1881–6

- 
- [13] Fatmi M, Djemli A, Ouali A, Chihi T, Ghebouli M and Belhouchet H 2018 Heat treatment and kinetics of precipitation of  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in AZ91 alloy Results Phys. 10 693–8
- [14] Matusita K and Sakka S 1980 Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot J. Non-Cryst. Solids 38 741–6
- [15] Matusita K, Miura K and Komatsu T 1985 Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses Thermochim. Acta 88 283–8
- [16] Fatmi M, Ghebouli B, Ghebouli M, Chihi T and Hafiz M A 2011 The kinetics of precipitation in Al-2.4 wt% Cu alloy by Kissinger, Ozawa, Bosswel and Matusita methods Phys. B Condens. Matter 406 2277–80
- [17] Akahira T and Sunose T 1971 Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials Res Rep Chiba Inst Technol Sci Technol 16 22–31
- [18] Flynn J H and Wall L A 1966 General treatment of the thermogravimetry of polymers J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem. 70 487

الخاتمة

في إطار البحث المستمر لتطوير طرق تحضير متقدمة لثنائيات الفوسفات ذات الخصائص المحسنة، هدفت هذه المذكرة إلى تحضير ودراسة مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  باستخدام تقنية السائل-هلام المصحوبة بالاحتراق الذاتي، والتي تمثل بديلاً واعداً للطرق التقليدية في تصنيع المواد النانوية. أظهرت الدراسة المجهرية للهلام المحضر تشكل شبكة مترابطة بتوزيع متجانس وغياب التشققات، بينما أظهر المسحوق النهائي توزيعاً متجانساً للحبيبات بأشكال شبه متعددة السطوح بأحجام في حدود عشرات الميكرونات. بينت النتائج التجريبية نجاحاً في تحضير مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  عالي النقاوة بالبنية البلورية المطلوبة، حيث تم الحصول على الطور النقي عند درجة حرارة  $800^\circ\text{C}$  ذو النظام المعيني القائم ومجموعة الفراغية Pnma، مع أبعاد خلية بلورية محددة بدقة، وتطابق تام مع النمط القياسي دون ملاحظة أي قمم شوائب. كشف التحليل الحراري التفاضلي والكتلي عن أربعة تحولات حرارية رئيسية متعاقبة تنتهي بتشكيل الطور المطلوب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ ، مما يؤكد فهماً واضحاً وشاملاً لآلية التكوين. من الناحية الحركية، تم تحديد طاقة التنشيط لتشكيل الطور بدقة عالية باستخدام عدة طرق رياضية متقدمة تراوحت بين 131-160 kJ/mol، كما تم تحديد معامل أفرامي ( $n = 3$ ) والمعامل العددي ( $m = 3$ ) بدقة، مما يشير إلى أن آلية النمو الحبيبي تتبع تفاعلاً بين السطوح في ثلاثة أبعاد مع ثبات عدد نويات التفاعل، وهو ما يعكس تجانساً ممتازاً في عملية التبلور حيث تم تأكيدها بواسطة المجهر الضوئي. تمثل هذه الدراسة تطبيق ناجح لتقنية السائل-هلام المصحوبة بالاحتراق الذاتي في تحضير مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ ، مما يوفر بديلاً فعالاً ومبتكراً للطرق التقليدية بمزايا جوهرية مثل انخفاض درجات الحرارة المطلوبة، والقدرة على إنتاج مساحيق نانومترية عالية التجانس والنقاوة. بناءً على الخصائص المميزة للمركب المحضر، خاصة البنية البلورية الفريدة والمسافات الكبيرة بين أيونات العناصر النادرة، تفتح النتائج المحققة آفاقاً واسعة للتطبيقات في مجالات البصريات لاستغلال الخصائص البصرية المتميزة في تطوير مواد فوسفورية متقدمة، وفي مجال الإلكترونيات لتطوير بطاريات أيونية متقدمة ومواد كهروكيميائية وذلك بإضافة عناصر محددة إلى المركب، تساهم النتائج المحققة بشكل مباشر في تقدم البحث العلمي في مجال علوم المواد والكيمياء اللاعضوية، وتوفر أساساً علمياً متيناً لاستكشاف تطبيقات تكنولوجية جديدة ومبتكرة، كما تمهد الطريق لتوسيع نطاق البحث ليشمل عناصر أرضية نادرة أخرى ضمن عائلة  $\text{NaREPO}_7$ .

# المخلص

## المخلص:

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير ودراسة مركب ثنائي الفوسفات  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  باستخدام تقنية السائل-هلام المصحوبة بالاحتراق الذاتي. تنتمي ثنائيات الفوسفات المركبة من النوع  $\text{NaREP}_2\text{O}_7$  إلى فئة مهمة من المواد ذات الخصائص البصرية المميزة وقدرات التوصيل الأيوني العالية. تم استخدام نترات الصوديوم، نترات اللانثانوم المائية، فوسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين، وحمض الستريك كسلاتف. تم تحضير الهلام عند  $70-80^\circ\text{C}$ ، تلاه احتراق ذاتي عند  $180^\circ\text{C}$  ومعالجة حرارية نهائية عند  $750^\circ\text{C}$ . أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية نجاح تحضير مركب  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  النقي عند  $800^\circ\text{C}$ ، حيث يتبلور في النظام المعيني القائم مع مجموعة الفراغ  $\text{Pnma}$  وأبعاد الخلية ( $a = 8.665 \text{ \AA}$ ،  $b = 5.314 \text{ \AA}$ ،  $c = 12.732 \text{ \AA}$ ) تطابقت النتائج مع النمط القياسي (PDF#97-015-1526) دون أي شوائب. كشف التحليل الحراري عن أربعة تحولات رئيسية انتهت بتشكيل الطور المطلوب بين  $(640-780^\circ\text{C})$ . تم حساب طاقة التنشيط بطرق متعددة: الطرق التقليدية أعطت متوسطاً  $131.08 \text{ kJ/mol}$ ، بينما طريقة KAS سجلت  $144.41 \text{ kJ/mol}$  وطريقة FWO سجلت  $160.26 \text{ kJ/mol}$ . تشير إلى أن آلية النمو الحبيبي تتبع تفاعلاً بين السطوح في ثلاثة أبعاد مع ثبات عدد نويات التفاعل. تؤكد الدراسة فعالية التقنية المستخدمة في إنتاج مساحيق نانومترية عالية الجودة، وتفتح آفاقاً للتطبيقات في البصريات والإلكترونيات والتطبيقات الحرارية.

**كلمات مفتاحية:** ثنائي الفوسفات، سائل هلام، احتراق ذاتي، طاقة التنشيط، العناصر الأرضية النادرة.

## Résumé

Cette étude vise à synthétiser et étudier le composé diphosphate  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  en utilisant la technique sol-gel assistée par auto-combustion. Les diphosphates composites du type  $\text{NaREP}_2\text{O}_7$  appartiennent à une classe importante de matériaux aux propriétés optiques distinctives et aux capacités de conductivité ionique élevées. Le nitrate de sodium, le nitrate de lanthane hexahydraté, le dihydrogénophosphate d'ammonium et l'acide citrique ont été utilisés comme précurseurs. Le gel a été préparé à  $70-80^\circ\text{C}$ , suivi d'une auto-combustion à  $180^\circ\text{C}$  et d'un traitement thermique final à  $750^\circ\text{C}$ . Les résultats de diffraction des rayons X ont démontré la synthèse réussie du composé  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$  pur à  $800^\circ\text{C}$ , cristallisant dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  et les paramètres de maille ( $a = 8,665 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,314 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,732 \text{ \AA}$ ). Les résultats correspondent au modèle standard (PDF#97-015-1526) sans aucune impureté. L'analyse thermique a révélé quatre transitions principales se terminant par la formation de la phase désirée entre  $(640-780^\circ\text{C})$ . L'énergie d'activation a été calculée en utilisant plusieurs méthodes : les méthodes traditionnelles ont donné une moyenne de  $131,08 \text{ kJ/mol}$ , tandis que la méthode KAS a enregistré  $144,41 \text{ kJ/mol}$  et la méthode FWO a enregistré  $160,26 \text{ kJ/mol}$ . Les paramètres de croissance ( $n = m = 3$ ) indiquent que le mécanisme de croissance granulaire suit des réactions contrôlées par interface tridimensionnelle avec un nombre constant de sites de nucléation. L'étude confirme l'efficacité de la technique utilisée pour produire des poudres nanométriques de haute qualité et ouvre des perspectives d'applications en optique, électronique et applications thermiques.

**Mots-clés :** Diphosphate,  $\text{NaLaP}_2\text{O}_7$ , Sol-gel auto-combustion, Énergie d'activation