

Structural propertis of micropowders composition
SiO₂:CuO & SiO₂:Cu^o prepared by sol-gel method

(الخصائص الهيكلية لتكوين المساحيق الدقيقة من SiO₂:Cu^o و SiO₂:CuO
والمحضرة بطريقة المحلول الغرواني sol-gel)

Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H⁽¹⁾

Ph.D. Alexeenko A.A.⁽²⁾

Prof. AL-Buhiri M.H.⁽³⁾

Ph.D. AL-Ademi Y.T.A.⁽⁴⁾

Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th.⁽⁵⁾

¹AL-Kamali M.F.C.H. Graduate Student ,Sukhoi State Technical University of Gomel - Prospect Octiabria, 48, 246746, Gomel, Republic of Belarus
(e-mail: Marwan.ye2@gmail.com).

²Alexeenko A.A., Ph.D., Head of Research Laboratory "Technical Ceramics and Nanomaterials", Sukhoi State Technical University of Gomel - Prospect Octiabria, 48, 246746, Gomel, Republic of Belarus.

³AL-Buhairi M.H., Prof., Dean of Faculty of Applied Sciences, Taiz University - Habeel Salman, 6169, Taiz, Republic of Yemen.

⁴AL-Ademi Y.T.A Ph.D., Klapwijkse zoom, 2652BD Berkelen Rodenrijs. Netherlands.

⁵Mohammed A.E.T., Ph.D. Student, Dr.Babasaheb Ambedkar Marathwada,University – Hyderabad- India.

Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$
prepared by sol-gel method . **Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H**
Ph.D. Alexeenko A.A , Prof. AL-Buhiri M.H , Ph.D. AL-Ademi Y.T.A
Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th .

ISSN: 2410-7727



Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ prepared by sol-gel method

ABSTRACT

The aim of the research was to obtain and study the functional characteristics of composite materials of the composition SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$, synthesized on the basis of Aerosil A-300. The basis for obtaining micropowders from pyrogenic silica was an aqueous dispersion of aerosil containing copper nitrate with a concentration (in molar percent) $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O} = 1:0.25; 1:0.40$ and $1:0.5$. The aqueous dispersion (sol) of the specified composition was subjected to successive drying and annealing in air to $T = 800^\circ\text{C}$ (holding time was 1 h). The micro-powder formed as a result of such heat treatment had a phase composition of $\text{SiO}_2:\text{CuO}$. Further annealing of such composite micro-powders in a hydrogen atmosphere (at $T = 800^\circ\text{C}$, holding time - 1 h) made it possible to transform bivalent copper oxide Cu (II) into the state of reduced copper (Cu^0). The phase transformations of copper nitrate into its oxide (II) or reduced copper (under the action of thermal treatment of micropowders in an appropriate gas

environment) were studied using the method of X-ray phase analysis. The morphology of the structure of the synthesized xerogels was studied by scanning electron microscopy. The processing of the obtained SEM images was carried out using the Gwyddion program (techniques were used to create an inverted "mask" for the surface of the sample under study). The elemental composition of the synthesized micropowders was determined by the (EDX) method. Based on the data obtained and studies carried out by other authors for materials of this kind, assumptions were made about the possibility of using synthesized powders of SiO_2 xerogels containing micro- and nanoparticles of reduced metals (as well as metal oxides) as effective biologically active substances with a wide range of medical purposes, as well as construction materials used to create microsensors with a selective sensitivity zone.

KEYWORDS: Composites; Sol-gel; Silica matrix; xerogel; aerosol ;hydrogen; micropowders; copper, copper oxide morphology.

الخصائص الهيكلية لتكوين المساحيق الدقيقة من $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ و $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

(المحضرة بطريقة المحلول الغرواني sol-gel)

مروان فرحان سيف الكمالي ، اليكسندر اليكسينكا ، مهيبوب حزام البحيري
 يحيى طه عبده الاديمي، عبدالمك اسماعيل ثابت محمد

الملخص

طريقة تحليل الطور بالأشعة السينية. وعن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) تمت دراسة مورفولوجيا بنية xerogels المركب. ومن ثم تم تنفيذ معالجة صور SEM التي تم الحصول عليها باستخدام برنامج Gwyddion (تم استخدام التقنيات لإنشاء "قناع" مقلوب لسطح العينة قيد الدراسة). تم تحديد التركيب الأولي للمساحيق الدقيقة المركبة بواسطة طريقة (EDX). بناءً على البيانات التي تم الحصول عليها والدراسات التي أجراها مؤلفون آخرون لمواد من هذا النوع ، تم وضع افتراضات حول إمكانية استخدام مساحيق مركبة من اكسروجيل اكسيد السليكون (SiO_2) التي تحتوي على جزيئات دقيقة ومتناهية الصغر من معادن مخفضة (بالإضافة إلى أكاسيد معدنية) فعالة بيولوجياً. مواد ذات أغراض طبية واسعة النطاق ، فضلاً عن مواد البناء المستخدمة لإنشاء أجهزة استشعار دقيقة بمنطقة حساسية انتقائية.

الكلمات المفتاحية: المركب، سول-جل، مصفوفة السليكا، الهيدروجين، المساحيق الدقيقة، المورفولوجيا، النحاس، اكسيد النحاس.

كان الهدف من هذا البحث هو الحصول على مساحيق دقيقة من التراكيب $\text{SiO}_2, \text{SiO}_2:\text{CuO}, \text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ ودراسة الخصائص الوظيفية للمركبات المتكونة والتي تم الحصول عليها على أساس محلول غرواني (طريقة السول-جل) من السيليكا (Aerosil A-300) بواسطة التشتت المائي للسيليكا الحمضية (SiO_2) المحتوية على نترات النحاس (بتركيز مولي) $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ $(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O} = 1:0.25; 1:0.40; 1:0.5$. تعرض المحلول الغرواني (سول) للتركيبة المحددة للتجفيف والتصلب المتتاليين في الهواء إلى $T = 800^\circ\text{C}$ لمدة ساعة. كان للمسحوق الدقيق المتشكل نتيجة لهذه المعالجة الحرارية تركيبة طورية من $\text{SiO}_2:\text{CuO}$. إن التلدين الإضافي لهذه المساحيق الدقيقة المركبة في جو هيدروجين (عند $T = 800$ درجة مئوية ، وقت الاحتفاظ - 1 ساعة) جعل من الممكن تحويل أكسيد النحاس ثنائي التكافؤ Cu(II) إلى حالة النحاس المختزل (Cu°). من نترات النحاس إلى أكسيده (II) أو النحاس المختزل (تحت تأثير المعالجة الحرارية للمساحيق الدقيقة في بيئة غازية مناسبة). تمت دراسة الخصائص باستخدام

مقدمة:

هلام السيليكا من المواد التي لها العديد من الخصائص الفريدة والاستخدامات ذات النطاقات الواسعة [1]. تم تطبيق الهلام الناتج من السيليكا المعدني بنجاح في العديد من التفاعلات والتركيبات [1-4]. كمحفزات ذات كفاءة عالية [13]. كمستشعرات [14,20]. كمواد ماصة [3,4]. كمضادات للميكروبات والبكتيريا [14,16]. كمحولات للطاقة الشمسية [2,14]. كمنظفات. حيث تتمتع المركبات النانوية [3,4] بالعديد من المزايا إذا ما قارناها بنظيراتها ذات المكون الفردي المحدود لأنها تكتسب خصائص محسنة ووظائف أكثر. وباستخدام هذه المركبات النانوية نلاحظ تعديل وتحسين في خواصها مقارنة بمكوناتها منفردة [11,13,14,20]. فالخصائص الكيميائية والفيزيائية التي تظهرها هذه المركبات تعتمد على التكوين ودرجة التجانس. لذلك تم استخدام العديد من الطرق لتجميع هذه المركبات [14]. مثل الترسيب المشترك ، التحليل المائي باللهب ، التشريب ، وترسيب البخار الكيميائي ، المحلول الغرواني (سول-جل). تتميز المادة الهلامية التي يتم تحضيرها بواسطة التقنيات التقليدية بكفاءة استخدام أقل ، وتفضل المكونات النشطة التكتل في شبكة المصفوفة. ولكن باستخدام طريقة المحلول الغرواني (سول-جل) ، يمكن تصنيع المادة المركبة ذات القابلية العالية للتشتت والاستقرار للأنواع النشطة [13]. حيث يتم تطبيقها بشكل متكرر لتخليق الهلام المتكون من السيليكا المشبع بالمعادن [11]. فالطريقة الاقتصادية التكلفة دون إضافة أي عوامل استقرار يمكن لها أن تولد مادة مركبة وبشكل دقيق ومتزامن من مادتين أو أكثر مع تحكمها بالخصائص الهيكلية الدقيقة والفيزيائية والكيميائية للمنتج (المركب) النهائي. كما يمكن استنتاجه من هذا العمل ، عندما يتم تحسين معلمات التوليف جيداً ، يمكن تحضير مواد نقية في درجات حرارة منخفضة للغاية بطريقة السول -جل.

في هذه الدراسة ، قمنا بتحضير جزيئات نانوية مركبة من أكسيد السيلكون ونترات النحاس باستخدام عملية سول-جل (طريقة رخيصة وسهلة في الاستخدام) حيث تم استخدام الماء المقطر كمذيب لتحضير سول من السيليكا التي تم ادخال نترات النحاس المخدرة لها بعدة تركيزات (في هذه الدراسة 3 تركيزات لنترات النحاس) ، من ثم تم تخفيف العينات عند درجة حرارة 80 درجة مئوية حيث تعتبر انسب درجة لتجفيف العينات لضمان الحصول على عينات مستقرة في تركيبها [6,11]. بعد الحصول على العينات الأولية تم معالجتها حرارياً عند 800 درجة مئوية وتم طحنها وغربلتها ومن ثم معالجتها ببخار الهيدروجين عند درجة حرارة 800 درجة مئوية إن التلدين الإضافي لهذه المساحيق الدقيقة المركبة في جو هيدروجين (عند $T = 800$ درجة مئوية، وقت الاحتفاظ -1 ساعة) جعل من الممكن تحويل أكسيد النحاس ثنائي التكافؤ Cu(II) إلى حالة النحاس المختزل Cu^0). من نترات النحاس إلى

أكسيد (II) أو النحاس المختزل (تحت تأثير المعالجة الحرارية للمساحيق الدقيقة في بيئة غازية مناسبة). وتم تحليل طيف تشتت الأشعة السينية للعينات ومرفولوجيتها السطحية .

2- الجانب العملي (المواد وطرق التحضير والقياس) :

1-2: المواد الأولية

المواد الكيميائية المستخدمة مسحوق بودر من الأيروسيل (سليكا) موديل A-300 وبنسبة نقاوة 99.9% ومعدل الطحن بين 5-15 نانومتر حسب بيانات المصنع المنتج ونواتر النحاس النانوية $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O})$ حيث تم استخدام المواد الأولية كما هي دون أي تنقية أخرى المصنع المنتج (شركة فيكتون - روسيا). تم استخدام الماء المقطر في جميع التجارب.

2-2: تحضير العينات :

1-2-2: تحضير الأكسيروجل $(\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$:

للحصول على التركيب $(\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ ، تم استخدام طريقة المحلول الغرواني (طريقة السول-جل) و على أساس هذا المحلول من السيليكا (Aerosil A-300) الذي تم تحضيره بواسطة التشتت المائي للسيليكا الحمضية (SiO_2) (شكل رقم-1) المحتوية على نترات النحاس (بتركيز مولي) المدخلة في أكسيد السيليكون) تم الحصول على ثلاث عينات حيث يوضح (جدول-1) التركيزات والنسب المولية لنواتر النحاس المدخلة في السيليكا الحمضية المحضرة .

الجدول 1. - تكوين عينات الأكسيروجيل المحضرة على أساس مشتت مائي للسيليكا

موديل A-300

تركيز نترات النحاس المضافة عند حجم 79 مل جرام للمحلول الغرواني المحضر من السيليكا

رقم العينة والتركيب	التركيب الكيميائي للمواد المدخلة	النسبة المولية (مول)	الكمية
			كتلة
			نترات النحاس
			المذاب بالجرام
			لكل 79 مل
			جرام من
			السيليكا
			المحضرة

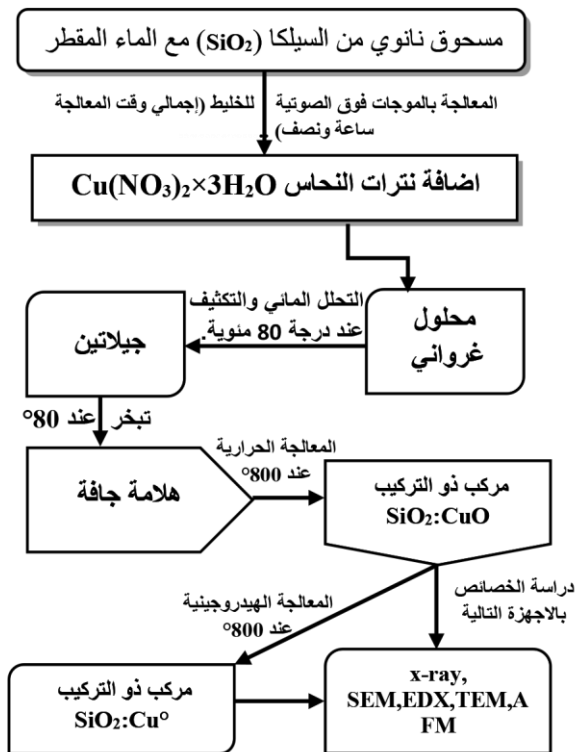
6.33	1:0.25	$\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	العينة 1
10.13	1:0.40		العينة 2
12.66	1:0.50		العينة 3

حيث تم في المرحلة الأولى تكوين المحلول الغرواني من السيليكا ومن ثم تم تقسيمه الى ثلاثة قوالب بلاستيكية مفتوحة في الهواء بمقدار 79 مل جرام لكل قالب يحتوي على السيليكا النقية المحضرة وفي المرحلة الثانية تم ادخال نترات النحاس على شكل املاح قابلة للذوبان حسب النسب المحدده في الجدول 1 بعد اضافة نترات النحاس في هذه القوالب البلاستيكية المفتوحة في الهواء (لتشكيل المواد الهلامية) تم وضع القوالب البلاستيكية المحتوية على المادة الهلامية المحضرة بفرن كهربائي جيد التهوية عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لتجفيف المواد الهلامية المتشكلة ولفترة اسبوع ليتكون لنا التركيب النهائي $(\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ و بثلاثة تراكيز لنترات النحاس.

2-2-2 : تحضير المساحيق الدقيقة من التراكيب $(\text{SiO}_2:\text{Cu}^0)$ و $(\text{SiO}_2:\text{Cu}^+)$:

بعد الحصول على الاكسروجيل من التركيب $(\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ ، يتم معالجة الاكسروجيل حراريا بفرن كهربائي في الهواء (عند 800 درجة مئوية ، ولمدة ساعة واحدة) مما يؤدي إلى تكوين أكسيد النحاس ثنائي التكافؤ في هيكل CuO المندمج مع اكسيد السيلكون حيث يشكل طبقة على سطح اكسيد السيلكون (السليكا) بعد ذلك يتم طحن الاكسروجيل وغربلته بغربال بحجم 100 ميكرون لضمان الحصول على مسحوق متساوي من مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ وبعد ذلك يتم حفظ جزء من المسحوق في علب بلاستيكية محكمة الغلق.

وللحصول على التركيبة $(\text{SiO}_2:\text{Cu}^0)$ من المساحيق الدقيقة يتم معالجة المساحيق المركبة من التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ في جو الهيدروجين عند 800 درجة مئوية ولمدة ساعة. ، هذا جعل من الممكن تحويل أكسيد النحاس ثنائي التكافؤ $\text{Cu}(\text{II})$ إلى حالة النحاس المختزل (Cu^0) . من نترات النحاس إلى أكسيده (II) أو النحاس المختزل (تحت تأثير المعالجة الحرارية للمساحيق الدقيقة في بيئة غازية مناسبة من الهيدروجين والنيتروجين) ومن ثم يتم حفظ المسحوق الذي تم الحصول عليه في علب بلاستيكية محكمة الغلق.



شكل 1: تمثيل تخطيطي لألية الحصول على تراكيب نانوية بطريقة المحلول الغرواني (sol-gel)

3-2 : التوصيف (المرفلوجيا والتركيب الهيكلي) :

تم الحصول على أنماط حيود الأشعة السينية للمسحوق (XRD) المأخوذة من مقياس حيود الأشعة السينية (مقياس حيود الأشعة السينية متعدد الوظائف موديل GNR APD 2000 PRO) باستخدام إشعاع $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$) درجة في النطاق (2θ) من 10-15 درجة مع 0.1 درجة / دقيقة لتحديد المراحل الهيكلية عند جهد 40-كيلوفولت وتيار 30مل امبير. لوحظ الشكل المرفلوجي لسطح المساحيق الدقيقة للتركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ و $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ وباستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (موديل S4800 FE-SEM ،شركة هيتاشي ، اليابان) بجهد متسارع قدره 5 كيلو فولت. باستخدام تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، بتقنية الأشعة السينية المستخدمة تم تحديد التركيب الأولي للمساحيق الدقيقة التي تم تحضيرها (محلل دقيق مشتت

للطاقة Quantex 200 ، بدون محلل نيتروجين دقيق مع XFlash Detector 5030 ، بدقة 125 فولت من إنتاج شركة بروكر الألمانية).

3-النتائج والمناقشة:

تم تحضير المساحيق الدقيقة ذات التراكيب SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{CuO}$, $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ من خلال التشتت المائي للسليكا الحمضية لتكوين هلام محلول غرواني من السليكا المضاف لها نترات النحاس المخدرة متفاوتة النسب المولية لنترات النحاس جدول 1 (حيث في حالتنا نترات النحاس استخدمت كسلائف) تم الحفاظ على وقت التقليل ودرجة الحرارة وظروف التكليس ثابتة (في حالتنا تم تجفيف عينات الهلام في فرن عند 80 درجة مئوية [6,13] في الهواء لمدة أسبوع واحد لإكمال عملية الجيلاتين والتجفيف ليتكون الاكسروجيل [3,4,11,2,17]). وبعد ذلك تمت المعالجة الحرارية والتلدين للاكسروجيل عند درجة حرارة 800 درجة مئوية بمعدل 270 درجة مئوية / ساعة لمدة ساعة واحدة ، باستخدام فرن كهربائي جيد التهوية لتكوين المركبات النانوية المكثفة [1,2,11,17,18]. ولكون السليكا اكسيد محايد وله العديد من الاستخدامات تم اختيارها ليطم اضافة المواد النانوية المعدنية عليها في دراستنا الحالية [1-4,17]. وقد لوحظ أن محتوى الماء ونوع السلائف المستخدمة هي معلمات العملية المهمة في تقنية سول-جل. وعلاوة على ذلك ، يؤثر وقت التجفيف ودرجة الحرارة بشكل كبير على نمو البلورات وحجم الجسيمات للمركبات [6,13]. تبين الدراسات السابقة أنه مع زيادة درجة حرارة التلدين يزداد حجم الجسيمات وبالتالي فالمعالجة الحرارية للمواد المركبة عند درجات حرارة معتدلة ينتج عنها نصف قطر مسامي بحجم اقل كثافة وذات مساحة سطح كبيرة أما في درجات الحرارة الاعلى للمعالجة الحرارية وبسبب عملية التكثيف تتخفض المسامية ومساحة السطح [1,14].

3-1 : تحليل نتائج المسح المجهر الإلكتروني:

يبين الشكل رقم (2) المورفولوجيا (خصائص السطح) للعينة من التركيب $(\text{SiO}_2:\text{CuO})$ التي تم معالجتها حراريا عند 800 درجة مئوية في الهواء حيث يمكننا رؤية تكتلات كروية كبيرة من نترات النحاس مدمجة في مصفوفة السليكا. والتي تشكلت في السليكا التي تم تحضيرها كمحلول غرواني في تشتت مائي لمسحوق السليكا النانوي ذو الحجم المحدود (من 5 الى 15 نانومتر) حسب بيانات الشركة المصنعة حيث انه بعد اضافة نترات النحاس إلى المحلول الغرواني ومن ثم تجفيفه ومعالجته حراريا عند 800 درجة مئوية تمت اكسدة جزيئات النحاس وتحولت لأكسيد النحاس التي اندمجت بدورها في مصفوفة السليكا [4]. والتي تجمعت كترايات وتكتلات كروية كبيرة كما هو واضح في الشكل 2 ويرجع هذا لان السليكا لم تتبلور عند درجة 800 درجة مئوية [2,5,6,17]. ففي الشكل (2) نلاحظ هذه التكتلات تشكلت على شكل مجاميع كروية ويعزي هذا التكوين

للطاقة السطحية الكبيرة التي تمتلكها الجسيمات النانوية أثناء نموها والتي تؤدي إلى تراكم الجزيئات من أجل خفض طاقتها السطحية [1,14]. يلي ذلك الخمول الكيميائي لتشكيل المركب ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$) بمراحل التشكيلية [2,4].

ويبين الشكل (2ب) مورفولوجيا للعينة بعد معالجتها بالهيدروجين عند حرارة 800 درجة مئوية ليتكون التركيب ($\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) حيث تحول أكسيد النحاس ثنائي التكافؤ إلى حالة النحاس المختزل (Cu°). من نترات النحاس إلى أكسيده (II) أو النحاس المختزل (تحت تأثير المعالجة الحرارية للمساحيق الدقيقة في بيئة غازية مناسبة). حيث من المحتمل أنه يتم امتصاص المعدن المختزل (في حالتنا النحاس) في شكل كرات محاطة على سطح كريات السيليكا حيث يتدرج التركيز من الطبقة الخارجية إلى الطبقة الداخلية ويمكن افتراض أن المساحيق الدقيقة المعدلة بهذه الطريقة سيكون لها التوزيع الأكثر فاعلية للمواد المشبعة ، والتي ستجعل من الممكن إنشاء مواد على أساسها مع التوحيد الأمثل ل توزيع تركيز المعدن المختزل على كامل عمق المصفوفات المشكلة. تُستخدم حالياً مثل هذه الطرق لتحضير أنظمة الغروية (باستخدام السيليكا) على نطاق واسع لإنشاء مواد خزفية أو بصرية [2,16,17]، ويتم التأكيد على وجود نظام المسام الخاص بها في الحشوات الصلبة المستخدمة، مما يؤدي إلى أهمية كبيرة لزيادة درجة حرارة معالجة المواد الهلامية والاكسروجيل إلى حالة زجاجية متجانسة.

ولإيجاد ودراسة الحجم التقريبي لتكتلات الجسيمات النانوية المتكونة في المساحيق الدقيقة في الشكلين (2أ،2ب) للتركيبين ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$)، بواسطة البرنامج المعياري المجاني لدراسة بيانات الفحص المجهرية للمسبار (Gwyddion) الذي يعمل على تصحيح وعكس القناع لصورة تم إجراء تحليل الصور السطحية للعينات من المجهر الإلكتروني والتي تظهر فراغات سطح العينة المشكلة، حيث تم الحصول على بيانات تحليلية عن الإحصائيات الشرطية "للحبيبات" وتباين أحجام التكوينات الكروية التي تشكل السطح ثنائي الأبعاد للصور قيد الدراسة وذلك بحساب متوسط مساحة التكتلات الكروية وبمعلومية قطر المسام للسيليكا حسب بيانات الشركة المصنعة والتي مقدرها بمتوسط 15 نانومتر حيث والبرنامج قام بحساب مساحة التكتلات الموجودة في الصورة السطحية للعينة قيد الدراسة وباستخدام المعادلة رقم (1) تم حساب متوسط حجم التكتلات الكروية للجسيمات والجدول 2 يوضح النتائج التي تم الحصول عليها من معالجة صور المجهر الإلكتروني باستخدام برنامج جوديون وذلك بعمل قناع للسطح الصورة ومن ثم مقلوب القناع وحساب متوسط مساحة التكتلات الظاهرة باللون الرمادي ومن ثم حساب حجم الكتل حسب المعادلة 1 .

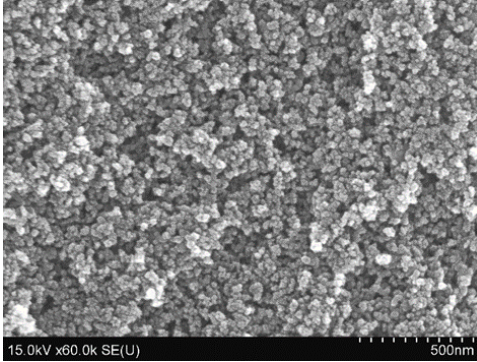
$$\bar{d} = \sqrt{\frac{4 \times S_{sa}}{\pi}} \dots \dots \dots (1)$$

Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ prepared by sol-gel method . Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H
Ph.D. Alexeenko A.A , Prof. AL-Buhiri M.H , Ph.D. AL-Ademi Y.T.A
Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th .

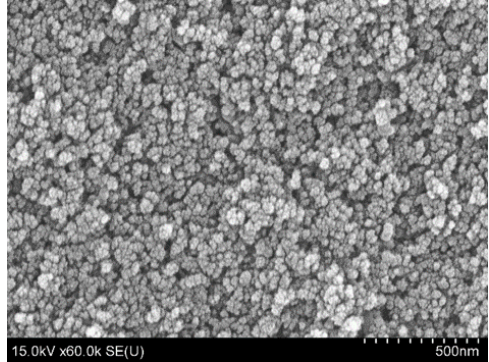
حيث أن \bar{d} - قطر مسام التكتلات المتكونة ، S_{sa} - متوسط مساحة التكتلات الكروية

جدول 2- التحليل الاحصائي لتوزيع حجم الكريات التي تم الحصول عليها من معالجة صور المجهر الالكتروني باستخدام برنامج جوديون.

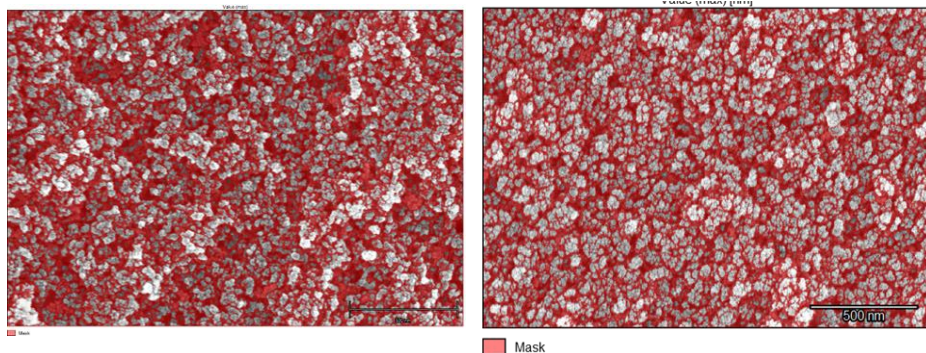
المعلومات				
رقم العينة والتركيب	عدد التكتلات	المساحة الكلية، μm^2	متوسط مساحة التكتلات الكروية nm^2 ، S_{sa}	متوسط حجم الكتل الكروية للجسيمات \bar{d} ، nm
; 5No. $\text{SiO}_2:\text{CuO}$	1506	1,71131	1136,33	34,047
; 5No. $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$	900	1,75578	1950,87	49,85



(ب)



(i)



(د)

(ج)

الشكل 2 : صورة مجهرية بالميكروسكوب الالكتروني (SEM) الخاصة بمساحيق الاكسروجيل المحضرة على أساس محلول غرواني من أكسيد السليكون و نترات النحاس بطريقة سول-جل ، تركيز نترات النحاس بالنسبة لمحتوى 1 مول من أكسيد السيلكون بحجم 79 مل من محلول غرواني هو (0.25 مول نترات نحاس)

(أ) الصورة المجهرية لمسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ تم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية بدرجة 800 درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة .

(ب) الصورة المجهرية لمسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ تم الحصول على المركب بعد المعالجة ببخار الهيدروجين بدرجة 800 درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة .

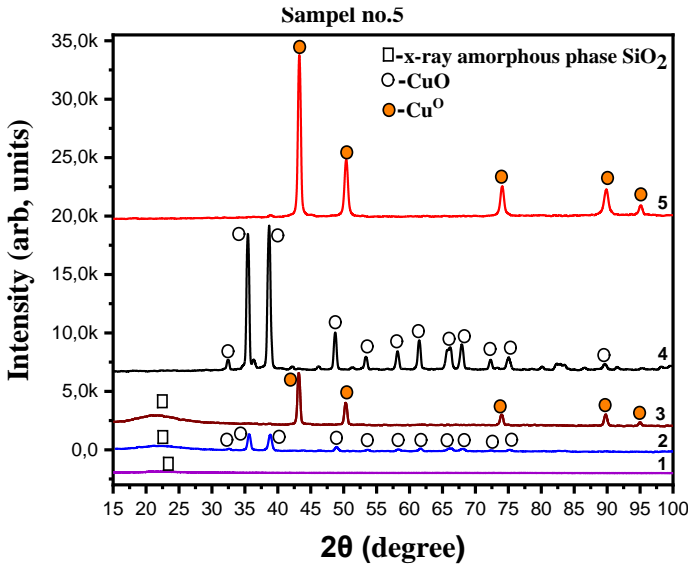
(ج) الصورة أ بعد اضافة القناع ومن ثم مقلوب القناع لقراءة التكتلات وتحديد متوسط حجم التكتلات التي تشكلت عبر برنامج جوديون .

(د) الصورة ب بعد اضافة القناع ومن ثم مقلوب القناع لقراءة التكتلات وتحديد متوسط حجم التكتلات التي تشكلت عبر برنامج جوديون .

2-3: تحليل طيف الاشعة السينية :

بهدف دراسة البنية البلورية للمساحيق الدقيقة المحضرة تم تسجيل طيف الاشعة السينية لها باستخدام الجهاز المشار اليه بالتوصيف، حيث سجلت طيوف الانعراج بالاشعة السينية بالشكل 3 للمساحيق التي تم معالجتها حراريا عند 800 درجة مئوية وجود بنية لا بلورية لـ (SiO_2) كما هو مبين بالتخطيط رقم 1 من الشكل 3 الذي يشير الى طيف (SiO_2) والذي يوضح قمة واسعة عند $(2\theta=21^\circ)$

وهذا يتوافق مع نتائج الدراسات السابقة [3,5,8,13,19]. بالمخطط 2 من الشكل 3 للتركيب $(\text{SiO}_2:\text{CuO})$ حيث تظهر تحليلات طيف الانعراج وجود ثلاث قمم واضحة عالية عند $[2\theta=32.46^\circ, 35.47^\circ \text{ and } 38.66^\circ]$ والتي تتطابق مع المخطط رقم 4 الخاص باكسيد النحاس كما تتطابق مع الدراسات السابقة [2,9,10,12,13,14,15,19] ونلاحظ ايضا وجود قمم اخرى ولكنها اقل ارتفاع عند $[2\theta=48.72^\circ, 53.41^\circ, 58.14^\circ, 61.51^\circ, 66.14^\circ, 68.16^\circ, 72.29^\circ \text{ and } 75.19^\circ]$ وتتوافق مع المخطط رقم 4 الخاص باكسيد النحاس ذو البنية التركيبية (CuO) وكذلك مع الدراسات السابقة [2,7,8,9,10,12,13,14,15,19,20]. كما سجلت ايضا طيوف الاشعة السينية سلسلة من قمم الحبيد للمساحيق ذات التركيب $(\text{SiO}_2:\text{Cu}^0)$ التي تم معالجتها ببخار الهيدروجين عند درجة حرارة 800°C حيث اظهرت النتائج ظهور أعلى قمة عند $[2\theta=43.178^\circ]$ يليها بالارتفاع قمة اقل ارتفاعا عند $[2\theta=50.33^\circ]$ واظهرت النتائج ايضا ثلاث قمم اقل ارتفاعا عند $[2\theta=74.05^\circ, 89.75^\circ \text{ and } 95.02^\circ]$ وهذه النتائج تتطابق مع المخطط رقم 5 لمعدن النحاس الثنائي التكافؤ والتي تتوافق ايضا مع الدراسات السابقة [7,9,15]. يعزى عدم تبلور اكسيد السليكون لسبب أنه يحتاج الى درجات حرارة اعلى من 800°C منوئية لتبلورة كما اوضحت الدراسات السابقة [2,3,4,8,11]. كما ان درجة حرارة 800°C لتلدين النحاس واكسيد النحاس ثنائي التكافؤ تعتبر درجة حرارة مثلى للتلدينهم للحصول على وسائط العمل لتصنيع أجهزة الاستشعار بنوع مقاوم من الحساسية والمواد النشطة بيولوجياً [14,20].



- الشكل 3: طيف تشتت الاشعة السينية الخاصة بمساحيق الاكسروجيل المحضرة على اساس محلول غرواني من اكسيد السليكون و نترات النحاس . تركيز نترات النحاس بالنسبة لمحتوى 1 مول من اكسيد السليكون في 79 مل من محلول غرواني
1. اكسروجيل نقي من اكسيد السليكون ملدن عند 800 درجة مئوية .
 2. 0.25 مول. % من نترات النحاس لتكوين مركب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ تم التلدين عند 800 درجة مئوية بالهواء .
 3. 0.25 مول. % من نترات النحاس لتكوين مركب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ تم التلدين عند 800 درجة مئوية ببخار الهيدروجين .
 4. الطيف القياسي لأكسيد النحاس بدرجة نقاء كيميائي "درجة تحليلية".
 5. الطيف القياسي النحاس الثنائي التكافؤ بدرجة نقاء كيميائي "درجة تحليلية"

3-3: دراسة التركيب الأولي (EDX) لعينات من الزيروجيل المركب:

باستخدام طريقة (EDX and EDS) تحليل المساحيق الدقيقة للمركبات ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) لإظهار التكوين الاولي للعينات قيد الدراسة والتي شكلت بتركيز (1 مول من السليكا الحمضية في المحلول المائي مقابل 0.25 مول من نترات النحاس) في طيف EDX للمساحيق الدقيقة الموضحة بالشكل (14) ، لوحظت القمم البارزة للأكسجين (O) والسيليكون (Si) والكربون (C) مع القليل من قمم النحاس (Cu) التي تكشف أن المركب يحتوي على اكسيد السيليكون (SiO_2) وكذلك اكسيد النحاس (CuO) الذي تم الحصول عليه يتكون مركب المسحوق الدقيق بشكل أساسي من Si و O مع آثار من النحاس [1,2,5,10,11]. وهذا ما اكده البيانات المرصودة التي تشير الى وجود CuO مما يدل على أن المركب من التكوين $\text{SiO}_2:\text{CuO}$. على غرار ذلك في الشكل (4ب) كذلك لوحظت القمم البارزة للأكسجين (O) والسيليكون (Si) والكربون (C) مع القليل من قمم النحاس (Cu) والذي يتوافق مرة أخرى مع نتيجة XRD. كمية كل عنصر موجود في تكوين المسحوق الدقيق $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ مدرج في الجدول 3. ووجود الكربون في المخطط من جهاز القياس في المعمل.

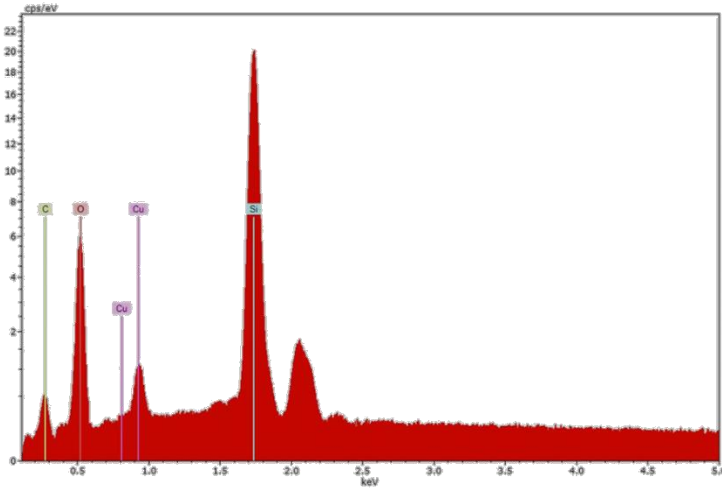
Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$
 prepared by sol-gel method . Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H
 Ph.D. Alexeenko A.A , Prof. AL-Buhiri M.H , Ph.D. AL-Ademi Y.T.A
 Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th .

جدول 3: تحليل العناصر الأولية للمساحيق الدقيقة للعينات بالتراكيب

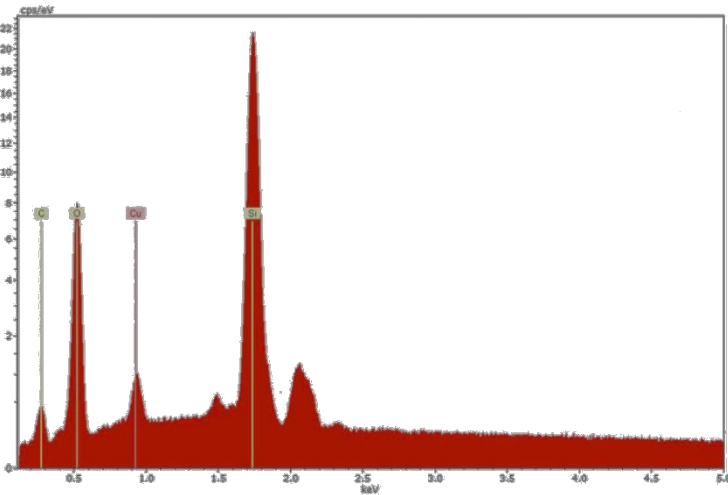
$(\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ)$

نسبة الخطأ (%.wt)	الكتلة النزيرة (at.%)	الوزن % (%.wt)	العنصر	رقم العينة والتكوين
2,2	41,46	30,24	أكسجين (O)	No.5; SiO₂:CuO
1,4	41,62	53,29	سيليكون (Si)	
0,2	3,07	8,90	نحاس (Cu)	
0,8	13,85	7,58	كربون (C)	
2,9	49,30	37,22	أكسجين (O)	No.10; SiO₂:Cu^o
1,5	38,16	50,56	سيليكون (Si)	
0,2	2,10	6,31	نحاس (Cu)	
0,7	10,44	5,91	كربون (C)	

Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$ prepared by sol-gel method . **Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H**
Ph.D. Alexeenko A.A , Prof. AL-Buhiri M.H , Ph.D. AL-Ademi Y.T.A
Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th .



(أ)



(ب)

الشكل 3: التحليل الأولي للعناصر التركيبية الخاصة بمساحيق الأكسروجيل المحضرة على أساس محلول غرواني من أكسيد السليكون و نترات النحاس . تركيز نترات النحاس بالنسبة لمحتوى 1 مول من أكسيد السيلكون في 79 مل من محلول غرواني لتركيز نترات النحاس 0.50 جزيء جرامي ، نسبة إلى محتوى سول SiO_2 .]

(أ) مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ تم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية بدرجة 800 درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة.

(ب) مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ تم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية بدرجة 800 درجة مئوية في بخار الهيدروجين لمدة ساعة.

4-الاستنتاجات والتوصيات:

- حُضرت في هذا العمل التركيبات ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) وفقاً لتقنية سول-جل على شكل مساحيق دقيقة بنجاح حيث تطابقت مع النتائج المنشورة في الأدبيات العلمية العالمية ،
- تم دراسة العينات باستخدام جهاز طيف الأشعة السينية حيث أوضحت النتائج ان درجة حرارة التلدين 800 درجة مئوية كانت درجة حرارة مثلى لمعالجة الانواع المركبة بتقنية سول-جل على شكل مساحيق دقيقة في الوسائط الغازية الخاضعة لرقابة الارجون والهيدروجين حيث تم الحصول على عينات من الاكسروجيل و المساحيق الدقيقة بتكوينات ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) وذلك بهدف استخدامها لتصنيع أجهزة الاستشعار بنوع مقاوم من الحساسية والمواد النشطة بيولوجيا .
 - اظهرت نتائج المسح المجهرى السطحي للعينات تشكل البلورات بتكتلات كبيرة وقد لوحظ أن كتلة العينات تتغير مع زيادة فترة التخزين بالهواء بدون حوافظ وذلك لكون العينات تمتص بخار الماء في الهواء.
 - بواسطة البرنامج المعياري لدراسة بيانات الفحص المجهرى للمسبار (Gwyddion) الذي يعمل على تصحيح وعكس القناع لصورة تم اجراء تحليل الصورالسطحية للعينات من المجهر الالكتروني والتي تظهر فراغات سطح العينة المشكلة ، حيث تم الحصول على بيانات تحليلية عن الإحصائيات الشرطية " للحبيبات " وتباين أحجام التكوينات الكروية التي تشكل السطح ثنائي الأبعاد للصور قيد الدراسة. تم تحديد خصائص تأثير أكسيد النحاس (II) والنحاس المختزل على عملية "تكثيف" البنية الداخلية للمواد المركبة التي تم الحصول عليها.
 - تم تحديد المواد الأولية المركبة من خلال جهاز قياس التراكيب الأولية (EDX) والتي اظهرت وجود النحاس واكسيد النحاس وكذلك اكسيد السيلكون في العينات المحضرة للدراسة .

5 – المراجع والمصادر :

1. S.H.Tohidi. Comparison nanostructure behavior of copper species on the silicamatrix xerogels/Tohidi S.H//IJE Transactions B: Applications, Vol. 24, No. 2, July 2011 – pp.147-153.
2. Tenkyong T. Investigation of sol-gel processed CuO/SiO_2 nanocomposite as a potential photoanode material/ T Tenkyong et al.// Materials Science-Poland, <http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/> DOI: 10.1515/msp-2015-0097–pp.147-153.
3. Balachandran K. synthesis of nano $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite using sol-gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability/ Balachandran K. et.al// International Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2(8), 2010, 3695-3700.
4. Kwon S. Silica-based mesoporous nanoparticles for controlled drug delivery /S. Kwon et.al.// Journal of Tissue Engineering 4: 2041731413503357© The Author(s) 2013 Reprints and permissions: sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav DOI: 10.1177/2041731413503357 tej.sagepub.com.pp.1-18.
5. Kalapathy U. An improved method for production of silica from rice hull ash/ U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz// Bioresource Technology 85 (2002) 285–289.
6. SadeghHassani S. Facile and economic method for preparation of nano-colloidal Silica with controlled size and stability/ S. SadeghHassani et.al.// Int. J.Nano Dimens. 5(2): 177-185, Spring 2014.
7. Theivasanthi T. X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder/ T. Theivasanthi and M. Alagar// Scholars Research Library, Archives of Physics Research, 2010, 1 (2):112-117.
8. Martínez J.R. Rietveld refinement of amorphous SiO_2 prepared via sol–gel method/ J.R. Martínez et.al.// Materials Letters 60 (2006) 3526–3529.
9. Anisovich A.G. Determination of cuprite density by analysis of oxygenous copper / A.G.Anisovich, T.P.Urban and A.S. Buynitskaya // Litiyo i Metallurgiya (FOUNDRY PRODUCTION AND METALLURGY). 2015;(4):151-155.
10. Rahdar A. CuO-NiO Nano composites: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity evaluation/ A. Rahdar et.al.// Nanomed Res J, 2017; 2(2):78-86. DOI: 10.22034/nmrj.2017.56956.1057.
11. El-Nahhal I.M. Synthesis and characterization of silica-, meso-silica- and their functionalized silica-coated copper oxide nanomaterials/ I.M El-Nahhal et.al.// Journal of Sol-Gel Science and Technology · September 2016, DOI 10.1007/s10971-016-4034-z.
12. T. F. Saeid and R. Ali, Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using coffee powder extract, J. Nanostruct., 6, 167 (2016).
13. Li G .A. Preparation of Cu-SiO_2 composite aerogel by ambient drying and the influence of synthesizing conditions on the structure of the aerogel /G.A. Li et.al.// RSC Adv., 2020, 10, 2767–2785.

Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$
 prepared by sol-gel method . **Ph.D. Student. AL-Kamali M.F.S.H**
Ph.D. Alexeenko A.A , Prof. AL-Buhiri M.H , Ph.D. AL-Ademi Y.T.A
Ph.D. Student. Mohammed A.E.Th .

14. Zayyoun N. Effect of solvent on the morphological and optical properties of CuO nanoparticles prepared by simple sol-gel process/ N. Zayyoun et.al// J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1791-1797.
15. Xu L. In situ Growth of Cu₂O/CuO Nanosheets on Cu Coating Carbon Cloths as a Binder-Free Electrode for Asymmetric Supercapacitors/ L.Xu et.al// Frontiers in Chemistry | www.frontiersin.org ,June 2019 | Volume 7 | Article 420.
16. Owens J.G Sol-gel based materials for biomedical applications/G.J. Owens et.al// Progress in Materials Science 77 (2016) 1-79.
17. Zarzuela R. CuO/SiO₂ nanocomposites: A multifunctional coating for application on building stone/ R. Zarzuela et.al// The address for the corresponding author was captured as affiliation for all authors. Please check if appropriate. Jmade(2016), doi: 10.1016/j.matdes.2016.11.009.
18. Czarnobaj K. Preparation and Characterization of Silica Xerogels as Carriers for Drugs/K. Czarnobaj//Drug Delivery, 15:485-492, 2008 Copyright Informa UK Ltd.ISSN: 1071-7544 print / 1521-0464 online DOI: 10.1080/10717540802321495
19. Thyssen V.V. Cu and Ni Catalysts Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO₂ Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction/ Vivian V. Thyssen, Thaisa A. Maia and Elisabete M. Assaf// J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, No. 1, 22-31, 2015.
20. Ferullo R.M. Deposition of small Cu, Ag and Au particles on reduced SiO₂/ R.M. Ferullo et.al// Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 769 (2006) 217-223.

قائمة الاختصارات والمصطلحات

ايروسيل (مسحوق نانوي من أكسيد السيلكون)	Aerosil
محلول غرواني (سول-جل)	Sol-Gel
برنامج حساب مساحة التكتلات	Gwyddion
المجهر الالكتروني	SEM
جهاز قياس التركيب الاولي للعينة	EDX
مقياس حيود الأشعة السينية	XRD
اكسروجيل (الهلامة الجافة)	xerogels