

الحصول على مساحيق سيليكات عالية تحتوي على أيونات نحاسية
من تركيبة معيارية قياسية معطاة

OBTAINING HIGH SILICA POWDERS CONTAINING COPPER IONS OF
A GIVEN STOICHIOMETRIC COMPOSITION

مروان فرحان سيف الكمالي^{1*}، أندريه بويكا^{1†}، يفجيني نيكولايفيتش بودينزني²،
يحيى طه عبده الاديبي³، نتاليا دروبيشفسكايا¹، يوري اليكسينكا¹.

1معمل السيراميك التقني والمواد النانوية، قسم علوم المواد في الهندسة الميكانيكية، جامعة سوخوي التقنية
الحكومية في غوميل، غوميل، بيلاروسيا.

2 قسم هندسة المعدات الطبية، دكتوراه ومساعد باحث، كلابويجيز زوم، بيركلن رودنريجس، BD2652. هولندا.
*المؤلف المراسل: مروان فرحان سيف الكمالي، بريد الكتروني: marwan_ye2@gmail.com

، تلفون: +375 44 450 17 73

†المؤلف المراسل: أندريه بويكا، بريد الكتروني: boika@gstu.by boika.andej@gmail.com ،
تلفون: +375 232295934

OBTAINING HIGH SILICA POWDERS CONTAINING COPPER IONS OF
A GIVEN STOICHIOMETRIC COMPOSITION . Marwan F. S. Al-Kamali ,
Andei A. Boika , Yauheni N.Paddenezhny , Yahya T.A. AL-Ademi ,
Natalia E. Drabysheuskaya , Yury A. Alexeenko .

ISSN: 2410-7727



الحصول على مساحيق سيليك عالية تحتوي على أيونات نحاسية من تركيبة معيارية قياسية معطاة

الملخص:

لم يتم العثور على تشكيل واضح لجسيمات النحاس الدقيقة والنانوية المترجمة بشكل منفصل من SiO_2 عالي السيليكا الذي تم الحصول عليه من مساحيق التركيبات $(\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ)$ و $(\text{SiO}_2:\text{CuO})$ ، حيث تم تشكيل أهداف لترسيب الأغشية الرقيقة بواسطة شعاع إلكتروني أو مغنطروني بقطر يصل إلى 80 ملم.

الكلمات المفتاحية: الأكسروجيل، السول-جل، $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ ، $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ ، المرغولوجيا (التشكيل السطحي)، السيليكا العالية، طيف الأشعة السينية، مجهر المسح الإلكتروني، ميكرو-نانو بودر (المساحيق الميكرونية والنانوية).

يعرض البحث نتائج دراسات المراحل التكنولوجية للحصول على مساحيق السيليكا العالية المحتوية على أيونات النحاس والمحضرة بطريقة السول-جيل. لقد ثبت أن الجسيمات النانوية المعدنية في مصفوفة الأكسروجيل هي أجسام ذات بنية نانوية وذات نشاط كيميائي عالي "الاختراق" فيما يتعلق بحدوث تفاعلات سطحية محفزة حرارياً. بينما تحتفظ مصفوفة SiO_2 بنظام غير متبلور، بينما يشكل $\text{CuO}\&\text{Cu}^\circ$ نظام بلوري أحادي الميل.. بناءً على نتائج بيانات SEM تم اقتراح أن المعدن المختزل يمتص في البنية الكروية للإكسروجيل، مكوناً طبقة مركبة رقيقة على سطح SiO_2 .

OBTAINING HIGH SILICA POWDERS CONTAINING COPPER IONS OF A GIVEN STOICHIOMETRIC COMPOSITION

Marwan F. S. Al-Kamali^{1,*}, Andei A. Boika^{1,†}, Yauheni N.Paddenezhny²,
Yahya T.A. AL-Ademi³, , Natallia E. Drabysheuskaya¹, , Yury A. Alexeenko¹,

¹Laboratory of Technical Ceramics and Nanomaterials, Department of Materials Science in Mechanical Engineering, Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus.

²Department of medical equipment engineering, Ph.D. & junior research assistant, Klapwijse zoom, 2652BD Berkelen Rodenrijs. Netherlands.

*Corresponding author: Marwan F. S. Al-Kamali; E-mail: marwan.ye2@gmail.com, ; marwan_ye@gstu.by Contact No.: +375 44 450 73 17.

†Corresponding author: Andrei A. Boika; E-mail: boika.andej@gmail.com, boika@gstu.by; Contact No.: +375232295934

Abstract:

The paper presents the results of studies of the Technological Stages of Obtaining High-Silica Powders Containing Copper Ions by the Sol-Gel Method. It has been shown that metal nanoparticles in a xerogel matrix are nanostructured objects with high chemical and “penetrating” activity with respect to the occurrence of thermally stimulated surface reactions, while the SiO₂ matrix retains an amorphous system, whereas CuO and Cu^o form a monoclinic crystalline syngony. Based on the results of SEM data, it was suggested that the reduced metal is sorbed into the globular structure of the

xerogel, forming a thin composite layer on the SiO₂ surface. No pronounced formation of separately localized Cu^o micro- and nanoparticles was found. From the obtained high-silica SiO₂:CuO and SiO₂:Cu^o powders, targets were formed for the deposition of thin films by electron-beam or magnetron sputtering with a diameter of up to 80 mm.

KEYWORDS: xerogel; Sol-gel; SiO₂:CuO; SiO₂:Cu^o; Morphology; high-silica; XRD, SEM; micro-Nano powder

1- مقدمة

من المعروف أنه في حالة استخدام تقنية السول-جل، هناك فرص كبيرة للحصول على الزجاج، والعوامل الحفازة المسامية، والأغشية، والألياف ذات الخصائص الوظيفية المختلفة [1، 2]. على وجه الخصوص، يعد إنتاج مواد جديدة للإلكترونيات الضوئية الحديثة باستخدام طرق الكيمياء الغروانية أمراً جذاباً نظراً لبساطة العملية التكنولوجية، مما يجعل من الممكن الحصول على عدد من طلاءات السيليكات ومواد المسحوق والنظارات لمختلف التطبيقات.

في الآونة الأخيرة، أصبحت الدراسات المتعلقة بتطوير طرق جديدة لتخليق المواد الوظيفية للأكسيد في شكل متناهي الصغر، استناداً إلى العمليات الكيميائية الغروانية منخفضة الحرارة، منتشرة على نطاق واسع، مما يجعل من الممكن الحصول على مواد ذات تركيبة كيميائية معينة، وكذلك كتشتت لأحجام الجسيمات والتشكل [3-5]. تعد المساحيق متناهية الصغر ذات التوزيع الضيق لحجم الجسيمات والشكل الكروي المثالي واعدة أيضاً لإنشاء فئات جديدة من المركبات الضوئية التي تظهر خصائص بصرية وميكانيكية ومغناطيسية وخواص أخرى غير عادية [1]، [2]. تتراوح أحجام الجسيمات في هذه المساحيق من 10 إلى 100 نانومتر، مما يضمن درجة كافية من قابليتها للتنقل (بدون كتل)، وخصائص فريدة وقابلية التصنيع لمختلف التطبيقات.

تعتمد خصائص المنتج النهائي (السيراميك، الزجاج، المركب) على خصائص مادة المسحوق المركبة، والتي بدورها تؤثر على قابلية التصنيع وطرق تكوين المنتج. تُعرف العديد من الطرق للحصول على مساحيق متناهية الصغر ومتناهية الصغر، ومع ذلك، في السنوات الأخيرة، لا يزال التركيز على طرق التخليق الكيميائي التي تجعل من الممكن الحصول على مساحيق غير متكتلة لمادة كيميائية معينة، وتكوين حبيبي معين لتشكل معين، والطرق التي تسمح بتطوير التقنيات الصناعية على نطاق واسع، بناءً على مواد خام ومواد كيميائية ميسورة التكلفة وغير مكلفة. الطرق الكيميائية الرئيسية التي تجعل من الممكن الحصول على مواد أكسيد في شكل مساحيق أو حبيبات أو ألياف ذات شكل معين هي كما يلي: الترسيب من المحاليل، وتشكيل المساحيق من المواد الهلامية، والتوليف في المحاليل المائية والمستحلبات الدقيقة، و التصلب السريع (التصلب) من المحاليل المختلطة. لكل خيار مزايا وعيوب وقيود وفرص للتحسين، اعتماداً على أهداف العمل ومهام تكوين مادة معينة.

كان الهدف من عملنا هو تطوير نسخة من تقنية السول-جل لإنتاج مساحيق ذات بنية نانوية عالية السيليكات تحتوي على أيونات النحاس.

2- الجانب العملي (طرق التحضير والقياس):

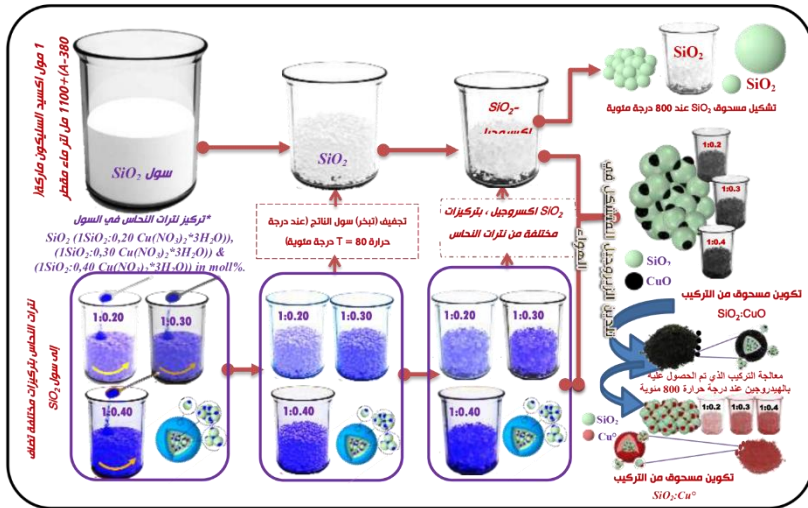
1-2: المواد الأولية

المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير العينات كانت كالأتي (مسحق بودر من السيليكا (الاسم التقني- الايروسيل) موديل A-380 وبنسبة نقاوة 99.9% ومعدل الطحن بين 5-15 نانومتر) حسب بيانات المصنع المنتج، نترات النحاس النانوية $[Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O]$ حيث تم استخدام المواد الأولية كما جاءت من الشركة المنتجة لها دون أي تنقية أخرى. الشركة المنتجة للمواد الأولية المستخدمة (شركة فيكتون – روسيا). تم استخدام الماء المقطر في جميع التجارب.

2-2: تحضير العينات

تم الحصول على أهداف من السيليكا ماركة A-380 شديدة التشتت وتم تصنيعها أثناء التحلل المائي لرابع كلوريد السيليكون في لهب أوكسي هيدروجين عند درجة حرارة أعلى من 1000 درجة مئوية حيث يحتوي مسحوق الأيروسيل على شوائب من الماء وكلوريد الهيدروجين وبعض الأكاسيد وجزئيات صلبة كبيرة من ثاني أكسيد السيليكون (حبيبات) [6]. عادة ما توجد مجموعات السيلانول على سطح جزئيات ثاني أكسيد السيليكون، بينما يتم توطين روابط $Si - O - Si$ داخل الجسيمات. من ثم تم إدخال أيونات النحاس على شكل ملح قابل للذوبان في الماء، نترات النحاس $[Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O]$.

حيث مرت عملية التحضير بالعديد من المراحل للحصول على المركب النهائي الشكل 1 المخطط توضيحي لمراحل الحصول على مساحيق من المركب النهائي $(SiO_2:Cu^0)$ و $(SiO_2:CuO)$.



شكل 1. مخطط للمراحل الرئيسية للحصول على مساحيق دقيقة للمواد المركبة من

التركيبات $SiO_2:Cu^0$ و $SiO_2:CuO$

المرحلة الأولى: تحضير الأكسيروجل ذو التركيب $[\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$

تم تطوير العملية التكنولوجية لتشكيل أنظمة غروانية بطريقة سول-جيل على أساس تشتت مائي للسيليكا الحمضية درجة (الاسم التقني - إيروسيل) ماركة A-380 التي تحتوي على مواد شائبة على شكل نترات النحاس المذابة فيها حيث في البداية تم الحصول على السول الأولي عن طريق التشتت بالموجات فوق الصوتية ($v=18 \text{ kHz}$) مع الخلط الميكانيكي المتجانس للإيروسيل المضاف في الماء المقطر لمدة ساعة ونص، بعد الانتهاء من المعالجة بالموجات فوق الصوتية تم إدخال الشوائب في المحلول السائل الذي تم الحصول عليه على شكل أملاح قابلة للذوبان في الماء بتركيز معين (في حالتنا، تم استخدام نترات النحاس المائية) جدول 1 يوضح النسب المضافة من نترات النحاس المائية في المحلول المائي المتشكل من السيليكا الحمضية.

بعد الذوبان الكامل لنترات النحاس في المحلول تم وضع الخليط في قوالب بلاستيكية مفتوحة في الهواء ومن ثم تم تجفيف المواد الهلامية المشكلة في فرن جيد التهوية عند $T = 80$ درجة مئوية (حتى تكوين الأكسروجيل).

الجدول 1. - النسب المضافة من نترات النحاس المائية في المحلول المائي المتشكل من السيليكا الحمضية.

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

| كتلة نترات النحاس المذابة | النسبة المئوية (مول) | التركيب الكيميائي للمواد المدخلة | رقم العينة والتركيب |
|---------------------------|----------------------|--|---------------------|
| 6.33 | 1:0.20 | $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ | العينة 1 |
| 10.13 | 1:0.30 | | العينة 2 |
| 12.66 | 1:0.40 | | العينة 3 |

المرحلة الثانية: تحضير المساحيق الدقيقة للمواد المركبة من التراكيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ و $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

بعد أن تم الحصول في المرحلة الأولى على الأكسروجيل من المادة المركبة $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ تم إجراء عملية التلدين له بالمعالجة الحرارية بمرحلة تلو الأخرى في فرن كهربائي عند $T = 800$ درجة مئوية (كان وقت التلدين عند درجة الحرارة المحددة ساعة واحدة). في هذه الحالة تم الحصول على الأكسروجيل من المادة المركبة $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ (وفقاً لبيانات تحليل طور الأشعة السينية التي تم الحصول عليها مسبقاً). بعد ذلك تم طحن الأكسروجيل الذي تم الحصول عليه حتى الحصول على مساحيق دقيقة تصل لاقبل من 20 ميكرون حسب الغريال الالكتروني المستعمل لغرلة المساحيق الدقيقة (analytette-3 spartan) المصنع من شركة (FRITSCH) في ألمانيا وبهذا تم الحصول على المساحيق الدقيقة من المادة المركبة $\text{SiO}_2:\text{CuO}$.

بعد الحصول على المساحيق من المادة المركبة $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ تم معالجتها في جو من غاز الهيدروجين المجفف (درجة نقاء الغاز تقابل درجة "النقاء العالي") عند $T = 800$ درجة مئوية (كان وقت التعرض عند درجة الحرارة المحددة ساعة واحدة) حيث تم الحصول على مساحيق دقيقة من المادة المركبة $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ (وفقاً لبيانات تحليل طور الأشعة السينية التي تم الحصول عليها مسبقاً).

المرحلة الثالثة: تحضير الأهداف والأقراص من التراكيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ و $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

تم تشكيل الأهداف من المساحيق الدقيقة التي تم الحصول عليها للمواد المركبة من التراكيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ على شكل أقراص بالحجم المطلوب بالضغط أحادي المحور حيث تم استخدام محلول مائي من كحول متعدد الفانيل بتركيز 3-6% بالوزن كمادة رابطة مؤقتة (التركيز يعتمد على نوع المنتج النهائي ووضع الضغط) حيث كان الضغط في النظام الهيدروليكي للمكبس أثناء إنتاج العينات المستهدفة يتراوح بين 120-125 كجم/سم² وبذلك تم تشكيل الأهداف من التراكيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ الذي تم معالجته حرارياً في الهواء في فرن كهربائي عند $T = 800$ درجة مئوية (كان وقت التعرض عند درجة الحرارة المحددة ساعة واحدة) لإزالة التركيبات للمادة الرابطة التي تتطاير عند درجة حرارة 600 درجة مئوية وأيضاً ليتم تماسك الهدف وتصلبه أكثر عند درجة حرارة 800 درجة مئوية وبالتالي تم تثبيت التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ للأهداف بالشكل النهائي وقد تم تحضير هذه الأهداف بأقطار 13 ، 80 ، 20 ملم وسماكة بين 5 إلى 10 ملم وبعد المعالجة الحرارية للأهداف بالهواء تم معالجة الأقراص ذوي الأقطار 13 و 20 ملم في جو من غاز الهيدروجين المجفف (درجة نقاء الغاز تقابل درجة "النقاء العالي") عند $T = 800$ درجة مئوية (كان وقت التعرض عند درجة الحرارة المحددة ساعة واحدة) وتم الحصول على أهداف من التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ وهذه الأهداف من أنظمة أكسيد الفلز الثنائي ذات التركيبات $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ و $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ مصممة للحصول على أهداف مرقمة تستخدم في رش المغنطرون في الفراغ

وكذلك التبخير النبضي بواسطة الليزر [7-9]. تجدر الإشارة إلى أنه من أجل منع دخول تلوث الحديد والنيكل إلى قطع العمل (بسبب ملامسة المسحوق الدقيق بسطح القالب المعدني)، نوصي باستخدام إدخال خاصة مصنوعة من البلاستيك الفلوري أو استبدال بعض أجزاء (كتل المكونات) من القالب مع أجزاء مصنوعة بالكامل من هذه المادة مادة البولييمر.

3- أساليب التوصيف

1-3: حساب معدل الحجم البلوري وكثافة الخلع:

تمت دراسة تحولات الطور التي تحدث في مواد التركيبة المطورة عن طريق تحليل طور الأشعة السينية باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية متعدد الوظائف GNR APD 2000 PRO (معهد ميكانيكا أنظمة المعادن البوليمر- جومل بيلاروسيا) حيث تم دراسة الطيف للمساحيق المحضرة ومن خلال معادلة شيرر تم حساب معدل الحجم البلوري للحبيبات

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \dots \dots \dots (5)$$

حيث λ الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة والذي يتراوح 1.5405980 \AA و K معامل شيرر ويساوي 0.94، β عرض المنحني عند منتصف الشدة العظمى FWHM بالوحدات النصف قطرية راديان. وعند حساب كثافة الخلع تم استخدام العلاقة التالية:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \dots \dots \dots (6)$$

3- النتائج والمناقشة:

1-3: التحليل الهيكلي

لتحديد تركيبة المرحلة تشكلت أنماط حيود الأشعة السينية لكل من المواد الأولية والمواد المركبة على أساس تشتت مائي لللايروسيل ونترات النحاس (ملدن في الهواء ثم في الهيدروجين عند $T = 800$ درجة مئوية، لمدة ساعة) حيث تم تسجيل طيف الأشعة السينية باستخدام الجهاز المشار إليه في الوصف حيث سُجّلت طيوف الإنعراج بالأشعة السينية شكل (2) للبودر المحضر وجود بنية لابلورية (amorphous) للبودر المحضرة بالنسبة لأكسيد السليكون (SiO_2) في المركب ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$) المحضر وكذلك سُجّلت الطيوف وجود بنية بلورية احادية الميل لأكسيد النحاس (CuO) ويلاحظ أن القيم تزداد وضوحاً مع زيادة تركيز النحاس في المركب حيث أثبتت مقارنة القيم بقاعدة بيانات PDF(48-1548 JCPDS-1996) أن المرحلة الرئيسية للعينة هي CuO مع هيكل بلوري أحادي وكذلك للعينات المدنة بجو من غاز الهيدروجين يحتفظ Cu بنظامه البلوري الاحادي الميل وقد لوحظ هذا من قبل المؤلفين [10] وكان التطابق واضحاً في القيم عند قيم 2θ التي تقابل المستويات البلورية الذرية كما في الجدول (2).

جدول (2): طيوف الإنعراج بالأشعة السينية للمسحوق المحضر منه الهدف عند درجة حرارة 800 درجة

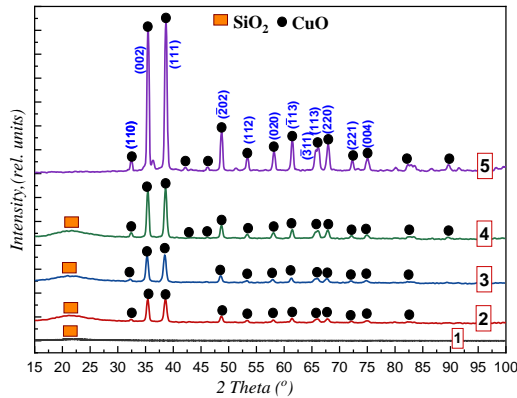
مئوية بالإضافة لحجم البلوري وكثافة الخلع للتركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

| التركيب البلوري المقابل في قاعدة البيانات المحفوظه | كثافة الخلع $10 \times \delta$ نانومتر ⁻² | الحجم البلوري نانومتر (D) | FWHM ($^\circ$) β | hkl | 2θ ($^\circ$) |
|--|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|
| CuO | 21,09 | 21,78 | 0,39668 | 1 0 0 | 32,30 |
| CuO | 36,96 | 16,45 | 0,52946 | 0 0 2 | 35,39 |
| CuO | 47,38 | 14,53 | 0,60513 | 1 1 1 | 38,58 |
| CuO | 29,53 | 18,40 | 0,49487 | 0 2 $\bar{2}$ | 48,66 |
| CuO | 30,92 | 17,98 | 0,51628 | 1 1 2 | 53,34 |
| CuO | 38,13 | 16,19 | 0,58602 | 0 2 0 | 58,06 |
| CuO | 25,88 | 19,66 | 0,49103 | 1 3 $\bar{1}$ | 61,44 |
| CuO | 76,86 | 11,41 | 0,86693 | 1 1 & 1 1 3 $\bar{3}$ | 65,91 |
| CuO | 32,49 | 17,54 | 0,56992 | 2 2 0 | 67,83 |
| CuO | 34,79 | 16,95 | 0,60558 | 2 2 1 | 72,16 |
| CuO | 41,61 | 15,50 | 0,67447 | 0 0 4 | 74,95 |

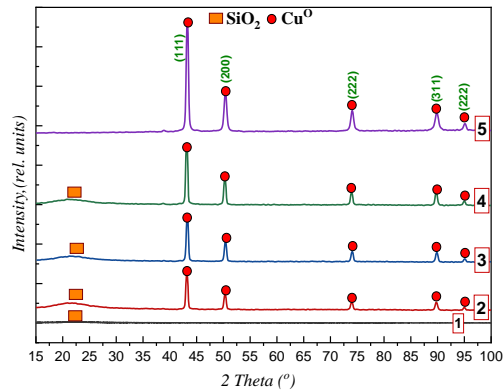
لا ترتبط أي من القمم المرصودة بـ SiO_2 والتي يمكن أن تُعزى إلى البنية غير المتبلورة لهذه المرحلة عند درجة حرارة التكلّيس لـ SiO_2

جدول (2ب): طيوف الإنعراج بالأشعة السينية للمسحوق المحضّر منه الهدف عند درجة حرارة 800 درجة مئوية بالإضافة لحجم البلوري وكثافة الخلع للتركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$

| التركيب البلوري المقابل في قاعدة البيانات المحفوظه | كثافة الخلع $10 \times \delta$ نانومتر ⁻² | الحجم البلوري (D) نانومتر | FWHM (°) β | hkl | 2 θ (°) |
|--|--|---------------------------|------------------|-------|----------------|
| Cu^0 | 19,76 | 22,49 | 0,39668 | 1 1 1 | 43,16 |
| Cu^0 | 33,37 | 17,31 | 0,52946 | 0 0 2 | 50,29 |
| Cu^0 | 25,01 | 20,00 | 0,51938 | 2 2 2 | 73,95 |
| Cu^0 | 26,71 | 19,35 | 0,60513 | 1 1 3 | 89,75 |



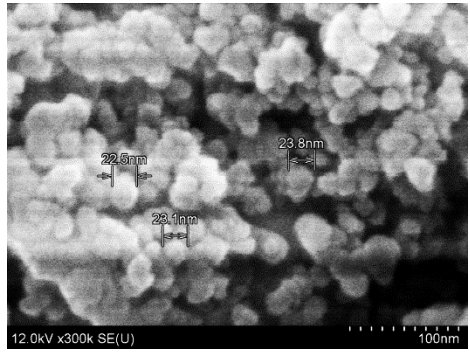
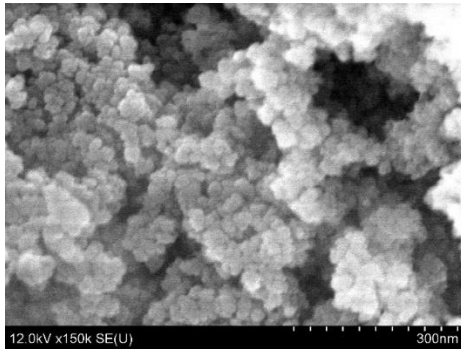
(أ)



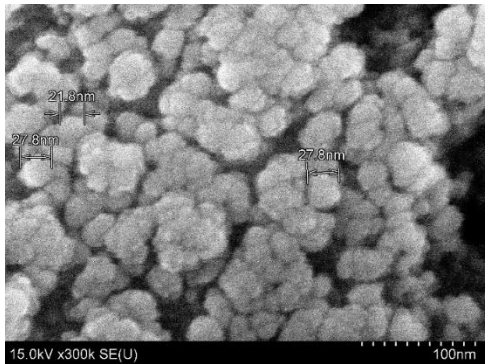
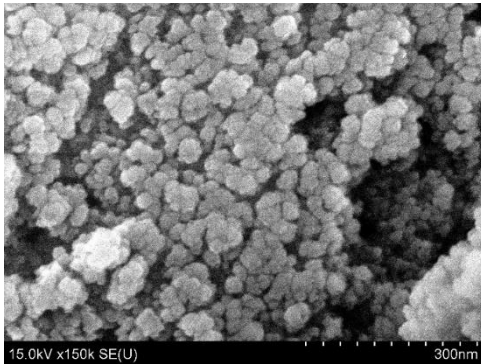
(ب)

الشكل 3: طيف تشتت الأشعة السينية الخاصة بمساحيق الاكسروجيل المحضرة على أساس محلول غرواني من أكسيد السليكون و نترات النحاس . تركيز نترات النحاس بالنسبة لمحتوى 1 مول من أكسيد السليكون في 79 مل من محلول غرواني: (أ) عند المعالجة بالهواء عند 800 درجة مئوية: 1- اكسروجيل نقي من أكسيد السليكون، 2-4: المركب $SiO_2:CuO$ عند التركيزات (1Si:0.20,0.30,0.40 Cu)، 5- الطيف القياسي لأكسيد النحاس الثنائي التكافؤ بدرجة نقاء كيميائي "درجة تحليلية". (ب) عند المعالجة بجمو من غاز الهيدروجين عند 800 درجة مئوية: 1- اكسروجيل نقي من أكسيد السليكون، 2-4: المركب $SiO_2:Cu^0$ عند التركيزات (1Si:0.20,0.30,0.40 Cu)، 5- الطيف القياسي للنحاس بدرجة نقاء كيميائي "درجة تحليلية".

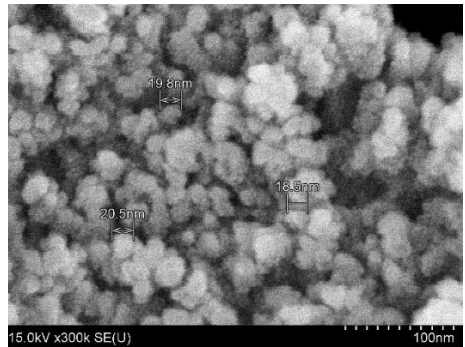
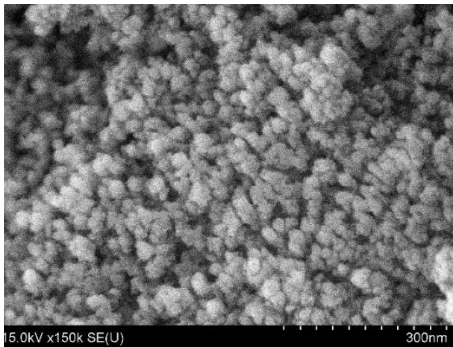
ومن أجل دراسة طبيعة التفاعل الشوائب مع سطح كريات SiO_2 تم تحضير ثلاثة أنواع من العينات لدراسة التشكل السطحي عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) التركيبات على التوالي كالاتي: $SiO_2:Cu^0$; $SiO_2:CuO$; $SiO_2:Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ حيث درست التغيرات في التشكل السطحي داخل أشكال الاكسروجيل المُصنَّعة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) ولقد وجد أن النحاس المنخفض يعدل فعلياً البنية الداخلية للاكسروجيل مكوئاً ما يسمى بالطلاء على السطح الكامل لكريات SiO_2 . ربما يرجع التأثير الملحوظ إلى التركيز العالي لنترات النحاس التي تم إدخالها في SiO_2 سول الأولي (نسبة Si: ذرات النحاس = 1:0.20، 1:0.30، 1:0.40.. الخ)، أيضاً كقدرة امتصاص عالية لمصفوفة الاكسروجيل نفسها [11-12]. من المحتمل في هذه الحالة أن يتم امتصاص المعدن المختزل في بنية كريات SiO_2 مع ظهور ما يسمى بتأثير النانو ثنائي الأبعاد في شكل تكوين غلاف معدني على سطح SiO_2 (مع تدرج تركيز من الخارج إلى الطبقة الداخلية). يمكن الافتراض أن الاكسروجيل والمساحيق الدقيقة المعدلة بهذه الطريقة من هذه الاكسروجيل سيكون لها التوزيع الأكثر كفاءة للمثبطات مما سيجعل من الممكن إنشاء مواد حبيبية على أساسها تتمتع بالتوحيد الأمثل لتوزيع تركيز المعدن المنخفض على العمق بأكمله من المصفوفات المشكلة بطرق مماثلة للحصول على أنظمة الغروانية سول-جيل. ويمكن الافتراض أن الاكسروجيل والمساحيق الدقيقة من هذه التركيبية المعدلة بهذه الطريقة سيكون لها التوزيع الأكثر كفاءة للمثبطات مما سيجعل من الممكن إنشاء مواد حبيبية تعتمد عليها مع التوحيد الأمثل لتوزيع تركيز المعدن المنخفض على عمق كامل المصفوفات المشكلة. تُستخدم حالياً طرق مماثلة للحصول على أنظمة غروانية سول-جل (باستخدام الايروسيل) على نطاق واسع جداً لإنشاء مواد خزفية أو بصرية [13]، ويتم التأكيد على أن الحشوات الصلبة المستخدمة لها نظام مسام خاص بها، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في درجة حرارة تلييد المواد الهلامية والزيروجيل. إلى حالة زجاجية متجانسة.



(أ) اكسروجيل ذو التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ الذي تم تجفيفه بالظروف القياسية مبدئياً في فرن كهربائي جيد التهوية لمدة 7 أيام عند درجة حرارة $T = 80$ درجة مئوية.



(ب) اكسروجيل ذو التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ الذي تم معالجته حرارياً بالهواء عند درجة حرارة $T=800$ درجة مئوية لمدة ساعة.



ج) اكسروجيل ذو التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ الذي تم معالجته حرارياً بجو من غاز الهيدروجين عند درجة حرارة $T=800$ درجة مئوية لمدة ساعة.

الشكل (4) صور SEM لسطح الاكسروجيل النقية المتكونة بطريقة السول-جيل على أساس التشتت المائي للسليكا الحمضية (ايروسيل) A-380 الذي يحتوي على نترات النحاس عند تركيز (1Si:0.30 Cu)

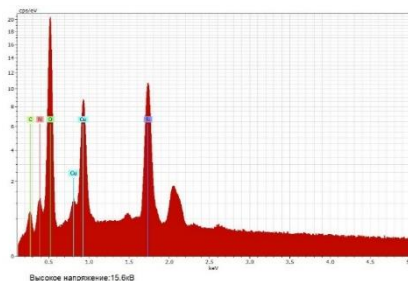
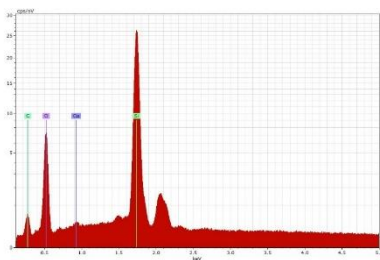
2-3: دراسة التركيب الأولي (EDX) لعينات من الاكسروجيل المركب

باستخدام طريقة (EDX) يتم تحليل المساحيق الدقيقة للمركبات ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) لإظهار التكوين الأولي للعينات قيد الدراسة والتي شكلت بتركيز (1 مول من السليكا الحمضية في المحلول المائي مقابل 0.30 مول من نترات النحاس) في طيف EDX للمساحيق الدقيقة الموضحة بالشكل (5ب)، لوحظت القمم البارزة للأكسجين (O) والسيليكون (Si) والكربون (C) مع القليل من قمم النحاس (Cu) التي تكشف أن المركب يحتوي على أكسيد السيليكون (SiO_2) وكذلك أكسيد النحاس (CuO) الذي تم الحصول عليه يتكون مركب المسحوق الدقيق بشكل أساسي من (Si) و (O) مع آثار من النحاس [10]. وهذا ما أكدته البيانات المرصودة التي تشير إلى وجود CuO مما يدل على أن المركب من التكوين $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ وعلى غرار ذلك في الشكل (5ج) كذلك لوحظت القمم البارزة للأكسجين (O) والسيليكون (Si) والكربون (C) مع القليل من قمم النحاس (Cu) والذي يتوافق مرة أخرى مع نتيجة الانعراج للأشعة السينية أما بالنسبة للشكل (5د) نلاحظ وجود قمم للأكسجين والسيليكون والنحاس والكربون والنيتروجين وهذا يدل أن في هذه المرحلة لا زالت النترات موجودة (NO_3) لأن المعالجة فقط عند 80 درجة وهذه الدرجة في الحرارة ليست كافية لإزالة النيتروجين من المركب. في الجدول 3 يوضح النسب الوزنية والكتلة الذرية لكل عنصر في التركيبات $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ و $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ و $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ التي تم الحصول عليها من تحليل جهاز EDX ونلاحظ وجود الكربون بنسب كبيرة في العينات وذلك يرجع لكون جو المختبر الذي تم فيه التحليل يحتوي عليه.

جدول 3: تحليل العناصر الأولية للمساحيق الدقيقة للعينات بالتراكيب

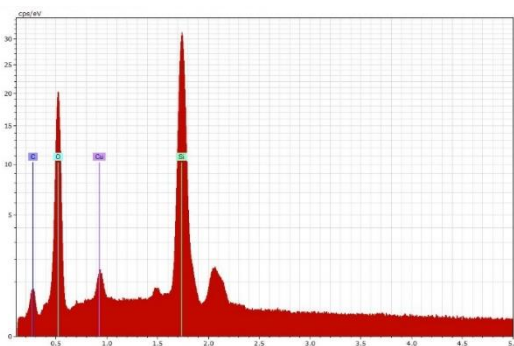
$(\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ)$

| نسبة الخطأ بالكتلة (%.wt) | الكتلة الذرية (at.%) | الوزن % (%.wt) | العنصر | التركيب والتركيز |
|------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|---|
| 3.8 | 66.4 | 48.76 | أكسجين (O) | $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (1Si:0.30 Cu) |
| 0.5 | 12.52 | 16.23 | سيليكون (Si) | |
| 0.7 | 9.46 | 27.75 | نحاس (Cu) | |
| 0.5 | 6.81 | 4.40 | نيتروجين (N) | |
| 0.3 | 5.17 | 2.86 | كربون (C) | |
| 2.6 | 44.26 | 34.12 | أكسجين (O) | $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ (1Si:0.30 Cu) |
| 1,5 | 40.70 | 55.14 | سيليكون (Si) | |
| 0.1 | 0.80 | 2.45 | نحاس (Cu) | |
| 0.9 | 14.30 | 8.28 | كربون (C) | |
| 4.1 | 60.40 | 48.29 | أكسجين (O) | $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ (1Si:0.30 Cu) |
| 1.4 | 29.97 | 42.06 | سيليكون (Si) | |
| 0.2 | 1.50 | 4.78 | نحاس (Cu) | |
| 0.6 | 8.12 | 4.88 | كربون (C) | |



(ب)

(أ)



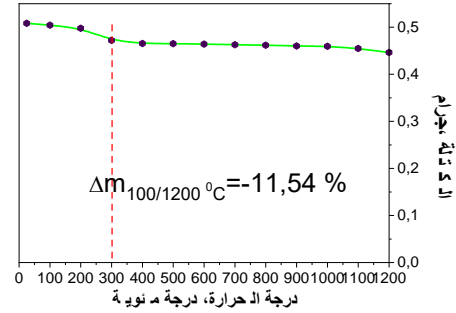
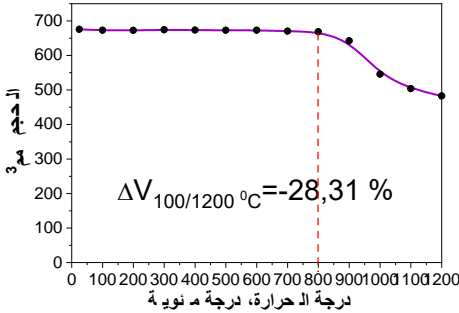
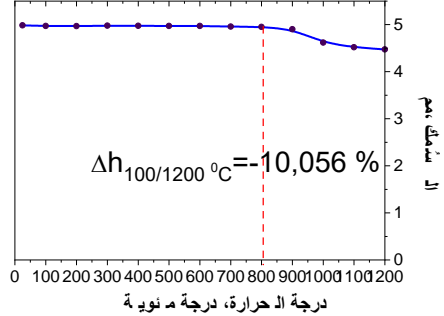
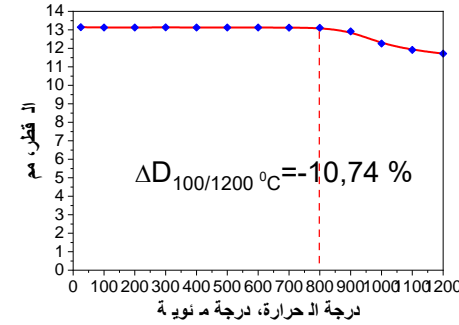
(ج)

الشكل 5: التحليل الأولي للعناصر التركيبية الخاصة بمساحيق الاكسروجيل المحضرة على أساس محلول غرواني من أكسيد السليكون و نترات النحاس. تركيز نترات النحاس بالنسبة لمحتوى 1 مول من اكسيد السيلكون في 79 مل من محلول غرواني [تركيز نترات النحاس 0.30 جزيء جرامي، نسبة إلى محتوى سول SiO_2].

- (أ) مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ تم الحصول عليه عن تجفيف المركب الهواء عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 7 أيام.
- (ب) مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ تم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية بدرجة 800 درجة مئوية في الهواء لمدة ساعة.
- (ج) مسحوق التركيب $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ تم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية بدرجة 800 درجة مئوية في بيخار الهيدروجين لمدة ساعة.

3-3: التغيرات الجيومترية لحجم وسمك وكتلة عينات الاكسروجيل للتركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ أثناء المعالجة الحرارية

يوضح الشكل 6 بيانات تجريبية حول التغير في الأبعاد الهندسية وكتلة المواد المكوّنة على أساس المساحيق الدقيقة للتركيب المطورة في حالة التلدين التدريجي في الهواء في نطاق درجة حرارة 25-1200 درجة مئوية. كان الرابط في عملية الضغط عبارة عن محلول مائي من كحول عديد الفايثيل (PVA). نظراً لقدرة الامتصاص الجيدة لتشكيلات زيروجيل من هذا النوع، كما أوضح مؤلفو [14]، اتضح أنه كافٍ لاستخدام محاليل PVA بتركيز منخفض نسبياً (حوالي 3٪ بالوزن)، مما جعل ذلك ممكناً لتجميع المواد المركبة الكثيفة التي لا تحتوي على تركيزات عالية من الكربون المدخل في هيكلها (المركبات القائمة على الكربون). نظراً لحقيقة أن المساحيق الدقيقة المستخدمة قد عولجت بالفعل بالحرارة عند 800 درجة مئوية في الهواء، لم يلاحظ أي تغييرات كبيرة في الأبعاد الخطية للعينات حتى 800 درجة مئوية (انظر الشكل 6). يحدث امتصاص الماء المربوط جسدياً الموجود لمثل هذه المواد عند درجات حرارة تصل إلى 200 درجة مئوية (تم إجراء الدراسات بواسطة مؤلفي [11]). لهذا السبب، تم وزن العينات عند إزالتها من الفرن الكهربائي المسخن إلى 150-200 درجة مئوية. من المرجح أن يكون فقدان الوزن الملحوظ عند درجات حرارة 200-400 درجة مئوية مرتبطاً بالتدهور الحراري لـ PVA. يعتبر التغيير في الأبعاد الخطية لدرجات حرارة معالجة تتجاوز 800 درجة مئوية نموذجياً لمواد الاكسروجيل المتكونة باستخدام الهباء الجوي ويرتبط بتحويل مصفوفات الاكسروجيل إلى حالة متجانسة بواسطة آلية التدفق اللزج [11].



الشكل 6 - متوسط قيم التغييرات في الأبعاد الخطية ووزن لأقراص (أهداف) من التركيب $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

في نطاق درجة حرارة 25-1200 درجة مئوية (البيانات معطاة لسلسلة من 5 عينات من نفس النوع). تم

الحصول على الاكسروجيل الأولي لتشكيل الأقراص على أساس التشتت المائي للإيروسول (السيليكا

الحمضية) ماركة A-380 المحتوي على نترات النحاس بتركيز 0.30 مول بالنسبة لمحتوى SiO_2 لـ 79 مل

من محلول سولار.

وتجدر الإشارة إلى أن درجات حرارة المعالجة العالية (التي لا تقل عن 1200 درجة مئوية) تبدأ في إتلاف العينات كـ (تكسير، تشتت - باستثناء المصفوفات المصنوعة من SiO_2 النقي). ربما ترجع العمليات المرصودة إلى المحتوى العالي من أكسيد النحاس (Cu(II) بالنسبة إلى SiO_2 وكذلك تحول CuO إلى Cu_2O (عند درجات حرارة أعلى من 1100 درجة مئوية).

4-الاستنتاجات والتوصيات:

حُضرت في هذا العمل التركيبات ($\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ 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، ونتيجة للبحث تم الحصول على النتائج العلمية والفنية التالية:

1. لقد طورت الدراسات التي أجريت طرقتاً تكنولوجية لتركيبة أشكال زيروجيل المركبة لتكوينات التالية ($\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) حيث يتم وضع افتراضات لتحسين تجانس توزيع المواد المشبعة على بنية مصفوفة SiO_2 (عن طريق طحنها إلى حالة المساحيق الدقيقة) وطرق تكوين الفراغات المركبة ذات الشكل الهندسي المحدد بناءً على مواد التركيب المطورة.
2. لقد ثبت أنه في الحالة العامة الجسيمات النانوية المعدنية في مصفوفة الاكسروجيل هي أجسام ذات بنية نانوية ذات نشاط كيميائي عالي و "اختراق" فيما يتعلق بحدوث تفاعلات سطحية محفزة حرارياً.
3. يتضح أن تكوين الطور للمركب يحتفظ بمصفوفة SiO_2 في الحالة غير المتبلورة، بينما يحتفظ Cu° و CuO بنظام بلوري أحادي الميل.
4. تم استخدام طريقة قياس الميكروسكوب الالكتروني (SEM) لدراسة التشكل السطحي لتشكيلات الاكسروجيل مع للتكوينات التالية ($\text{SiO}_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) وبناءً على البيانات التي تم الحصول عليها تم اقتراح أن المعدن المختزل يمتص في البنية الكروية للإكسروجيل مكوناً طبقة مركبة رقيقة على سطح SiO_2 ولم يتم العثور على تشكيل واضح لجسيمات النحاس الدقيقة والنانوية المترجمة بشكل منفصل.
5. تم الحصول على الأهداف من المواد المركبة ذات التكوين ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$ and $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$) استناداً إلى الدراسات التي تم إجراؤها على التغيير في الكتلة والأبعاد الخطية لمصفوفات التركيب ($\text{SiO}_2:\text{CuO}$) عند معالجتها بالهواء بدرجات حرارة تتراوح من 25 إلى 1200 درجة مئوية ويمكن الاستنتاج أنه لتشكيل الأهداف المستخدمة في الرش في الفراغ لا بد من استخدام مساحيق دقيقة مناسبة ذات حالة "صلبة" إلى حد ما من إطار السيليكون والأكسجين، حيث تكون درجة حرارة

المعالجة المسبقة للمسحوق الدقيق ودرجة حرارة التلدين النهائية للمنتج المعبأ على شكل أهداف
متماثلة تقريباً.

بالنسبة للأهداف المستخدمة في الدراسة على شكل أقراص ذات قطر 1.3 مم وعند درجات
حرارة معالجة أعلى من 800 درجة مئوية لوحظ انكماش خطي كبير مرتبط بعمليات انهيار المسام
للاكسروجيل وانتقالها إلى حالة متجانسة (نمذجية لمصفوفات SiO_2 النقية) و يمكن أن يكون
للتأثيرات الملحوظة تأثير سلبي على إعداد أهداف ذات أبعاد كبيرة نسبياً، على سبيل المثال، يبلغ قطرها
حوالي 80 مم (تستخدم على وجه الخصوص في رش المغنطرون والرش في الفراغ) أي تسبب لهم
"الاعوجاج" وقد يكون الحل المحتمل لهذه المشكلة هو تطوير العملية الفردية لتليد هدف كبير من
التركيبة المطورة إلى حالة منتج وظيفي نهائي.

وبالتالي، فإن أهم مجال للتطبيق العملي لمساحيق SiO_2 عالية المسامية مخدر بجزيئات دقيقة
ومتناهية الصغر موضعية بشكل منفصل من المعادن المختزلة هو أهداف الطلاء بواسطة شعاع
الإلكترون أو رش المغنطرون.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of task
2.2.6 of the state research program "Convergence-2025" (subprogram "Microcosm,
plasma and the Universe"), funded from the republican budget for state research
programs for 2021–2025 in the Republic of Belarus.

*"All experiments were prepared in the Laboratory of Technical Ceramics and
Nanomaterial's, Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus."*

شكرو وتقدير. تم تنفيذ العمل في إطار المهمة 2.2.6 من البرنامج البحثي الحكومي "التقارب 2025"
(البرنامج الفرعي "العالم المصغر والبلازما والكون")، الممول من الميزانية الجمهورية لبرامج البحوث
الحكومية للفترة 2021-2025 في جمهورية بيلاروسيا.

" تم تحضير جميع التجارب في معامل السيراميك التقنية والمواد النانوية التابعة لجامعة سوخوي
التقنية الحكومية في مدينة غوميل في جمهورية بيلاروسيا "

المراجع والمصادر

- [1] Hench Larry L., West Jon K. The sol-gel process // Chem. Reviews. – 1990. - Vol. 90, № 1. – P. 33-72.
- [2] Hrubesh L.W., Poco J.F. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 46-53.
- [3] Segal D.L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxydes and alkoxyde intermediates // J.Non-Cryst. Solids. – 1984. - Vol.63. - P.183-191.
- [4] Sheppard, L.M. Low-Temperature Synthesis of Ceramics // Adv. Vat. and Process. inc. Metal Progr. – 1986. – Vol.130, №5. – P.47-51
- [5] Ogihara T. Hydrolysis of Metal Alkoxides in Homogeneous Solutions // in Fine Particles Synthesis, Characterisation and Mehanism of Gronth/ Ed. T.Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P.35-57.
- [6] Arbenin A. Yu., Zemtsova E. G., Smirnov V. M. Synthesis of iron nanoparticles in mesoporous silica sba-15 and chemical composition analysis. Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Fizika i khimiya = Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry, 2012, vol. 4, pp. 136–138 (in Russian).
- [7] AL-Kamali M.F.S.H. Alekseenko A.A., Titenkov O.A. Structure formation of SiO₂-xerogels containing copper compounds of different phase composition // Scientific and technical journal «problems of physics, mathematics and technics». - 2020. - № 3 (44). – P.7-12. (In Russ.).
- [8] Al-Kamali M. F. S. H., Boika A. A., Al-Shamiri H. A. S. SiO₂:CuO (Cu^o) targets for depositing thin films of ion-beam spraying obtained by sol-gel method. Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2022, vol. 66, no. 3, pp. 348–355 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-3-348-355>
- [9] Al-Kamali M.F.S.H., Zalizny D.I., Boika A.A., Fedosenko N.N. Electrical properties of SiO₂:Cu^o thin films produced by pulse laser deposition, problems of physics mathematics and technics(Francisk Skorina Gomel State University),2022, № 2(51) p. 7-11 (in Russian).
- [10] Structural properties of micropowders composition SiO₂:CuO & SiO₂:Cu^o prepared by sol-gel method / M.F.S.H. AL-Kamali [et al.] // Al-Andalus J. Appl. Scien. – 2021. – № 13 (January –June). – P. 99–117.
- [11] Poddenezhny E. N., Boiko A. A.. Sol-gel synthesis of optical quartz glass. Gomel, 2002. 210 p. (in Russian).

- [12] Villa N., Golosov D. A., Nguyen T. D. Formation of titanium oxide thin films by reactive magnetron sputtering. Doklady BGUIR, 2019, no. 5 (123), pp. 87–93 (in Russian). <https://doi.org/10.35596/1729-7648-2019-123-5-87-93>.
- [13] Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. Liquid Methods for Obtaining Optical Nanomaterials: Study book - Saint Petersburg: ITMO University, 2018. - p. 84. (in Russian).
- [14] Semchenko A.V., Sidsky V.V., Tyulenкова O.I. Study of the sorption properties of silica gels obtained by the sol-gel method, Problems of physics, mathematics and technology. - 2018. - No. 1 (34). - pp. 38-40.(in Russian).