

ՀՏԴ 544.72

Химия

Աննա ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

բ.գ.թ., ԱրՊՀ քիմիայի ամբիոնի դասախոս

E-Mail: a.v.stepanyan@inbox.ru

Օլեգ ԶԱՄԱԼՅԱՆ

ՀԱԱՀ ընդհանուր քիմիայի ամբիոնի պրոֆեսոր, բ.գ.դ.

E-Mail: kamalyan@ysu.am

ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՄԱԿԱՆ ԴԱՇՏՈՒՄ ՍՏԱՅՎԱԾ

ՄԻԼԻԿԱՆՈՂԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՏԵՔՍՏՈՒՐԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հայտնի է, որ պոլիսիլիկաթթվի զոլերի (կամ սիլիկազոլերի) էլեկտրական հոսանքային և կառուցվածքա-մեխանիկական հատկությունները բավականին զգայուն են արտաքին ֆիզիկա-քիմիական ազդակների նկատմամբ: Չոլ-զել եղանակով ստացված օրսիդային նյութերի կառուցվածքը և, հետևաբար, հատկությունները կախված են ելային զոլերի ստացման պայմաններից:

Սույն հոդվածում ներկայացված են տարբեր հաճախության փոփոխական մագնիսական դաշտերում զոլերից ստացված սիլիկահողերի մակերևույթների տեքստուրային պարամետրերը և ֆրակտալային չափողականությունը:

Բանալի բառեր՝ չոլ-զել տեխնոլոգիա, նանոդիսպերս սիլիկահող, փոփոխական մագնիսական դաշտ, ադսորբցիայի իզոթերմ, տեքստուրային պարամետրեր, ֆրակտալային չափողականություն

А. Степанян, О. Камалян

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕКСТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Известно, что электрокинетические и структурно-механические свойства золь-гелей поликремневой кислоты (или силиказоль-гелей) очень чувствительны к внешним физико-химическим воздействиям. Строение и, следовательно, свойства оксидных материалов, полученных золь-гель способом, существенно зависят от условий получения исходных золь-гелей.

В данной статье представлены текстурные параметры и фрактальная размерность поверхности кремнеземов, полученных из золь-гелей в переменных магнитных полях разных частот.

Ключевые слова: золь-гель технология, нанодисперсный кремнезем, переменное магнитное поле, изотерма адсорбции, текстурные параметры, фрактальная размерность.

A. Stepanyan, O. Kamalyan

ACOMPARATIVE ANALYSIS OF TEXTURE PARAMETERS OF THE SURFACE OF SILICA OBTAINED IN INCONSTANT MAGNETIC FIELD

It is known that the electro kinetic and structural-mechanical properties of hydrosol of polysilicon acid (or silicazoles) are very sensitive to external physicochemical effects. The structure and, consequently, the properties of the oxide materials produced with sol-gel technique, substantially depend on the conditions for obtaining the initial sols.

In this article, texture parameters and the fractal dimension of the surface of silica obtained from sols in inconstant magnetic fields of different frequencies are presented.

Keywords: *sol-gel technology, nanodispersed silica, inconstant magnetic field, adsorption isotherm, texture parameters, fractal dimension.*

Վերջին տասնամյակներում ամբողջ աշխարհում նանոդիսպերս համակարգերի կամ նանոնյութերի ստացման և դրանց հատկությունների ուսումնասիրությունների նկատմամբ հետաքրքրությունը կտրուկ աճել է [1-6]: Այդպիսի նյութերի ստացման բազմազան եղանակների շարքում իր առանձնահատուկ տեղն ունի գոլ-գել սինթեզը: Այն հնարավորություն է տալիս ապահովել այնպիսի անհրաժեշտ պայմաններ, որոնք թույլ են տալիս հեղուկաֆազ ելանյութերից ստանալ նանոչափերի (1-ից 100նմ) մասնիկներ և այդպիսի մասնիկների բազմաբնույթ ագրեգատներ: Նանոդիսպերս սիլիկահողերի ստացման դասական գոլ-գել պրոցեսները հիմնականում հիմնված են ալկալիական մետաղների սիլիկատների կամ սիլիցիումի ալկոքսիդների հիդրոլիզի ռեակցիաների վրա [1]: Սակայն վերջին ժամանակներում մշակվել են այդ պրոցեսների իրականացման բազմաթիվ այլընտրանքային տարբերակներ, որոնք հնարավորություն են տալիս ստանալ միանգամայն նոր հատկություններով այնպիսի նյութեր, որոնք դասական եղանակներով հնարավոր չէ ստանալ: Այդ պատճառով նոր սերնդի նյութերի ստացման նպատակով անօրգանական և հիբրիդային միացությունների, նանոմասնիկների, նանոթաղանթների, կոլոիդային համակարգերի հատկությունների դեկավարման նոր միջոցների որոնումն արդի նյութագիտության առաջնային խնդիրներից է հանդիսանում:

Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ սիլիկահողերի տեքստուրային պարամետրերը խիստ զգայուն են պոլիսիլիկաթթվի այն գոլերի ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի փոփոխությունների նկատմամբ, որոնցից դրանք ձևավորվում են, դրանց վրա փոփոխական մագնիսական դաշտի ունեցած ազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրությունները կարող են նպաստել ոչ միայն գոլ-գել տեխնոլոգիաների կատարելագործմանը, այլև հնարավորություն կտան լուծելու ընդհանրապես ջրային միջավայրում ընթացող պրոցեսների վրա մագնիսական դաշտի ազդեցության մեխանիզմի պարզաբանման հիմնախնդիրը:

Փոփոխական մագնիսական դաշտի ազդեցությամբ սիլիկագոլերի էլեկտրակինետիկական և կառուցվածքա-մեխանիկական հատկությունների փոփոխություններն [7-9] էապես կարող են ազդել գոլ-գել եղանակով ստացվող նանոդիսպերս սիլիկահողերի կառուցվածքի, հետևաբար նաև դրանց տեքստուրային պարամետրերի վրա: Այդ պատճառով ուսումնասիրվել են տարբեր հաճախությամբ մագնիսական դաշտերում ստացված սիլիկահողերի սորբցիոն բնութագրերը:

Տարբեր հաճախություններով փոփոխական մագնիսական դաշտերում ստացված սիլիկագոլերի տեքստուրային պարամետրերը՝ տեսակարար մակերեսները, ըստ չափերի ծակոտիների բաշխվածությունները, տեսակարար ադսորբցիոն ծավալները և մակերևույթի ֆրակտալային չափողականությունները որոշվել են ըստ 20°C-ում բենզոլի ադսորբցիայի իզոթերմների (նկ. 1): Հաշվի առնելով, որ սորբենտների մակերևույթի

Ֆրակտալային չափողականությունը, ինչը դրանց մակերևույթի կտրտվածության չափանիշն է հանդիսանում, խիստ զգայուն է դրանց ստացման պայմանների փոփոխությունների նկատմամբ, որոշվել են նաև ստացված սիլիկահողերի այդ բնութագրերը: Չափումները կատարվել են ըստ [10, 11] -ում նկարագրված մեթոդի, ելնելով N_2 , $CHCl_3$, C_6H_6 , C_6H_{14} (ն-հեքսան) և C_9H_{12} (կումոլ) ադսորբտիվներով ադսորբցիայի իզոթերմներից հաշվարկված տեսակարար մակերեսներից, օգտագործելով ադսորբտիվի մեկ մոլեկուլի զբաղեցրած մակերեսից ծակոտկեն նյութի տեսակարար մակերեսի հետևյալ կախվածությունը՝

$$S_{տես.} = N_M \sigma \sim \sigma \quad (1)$$

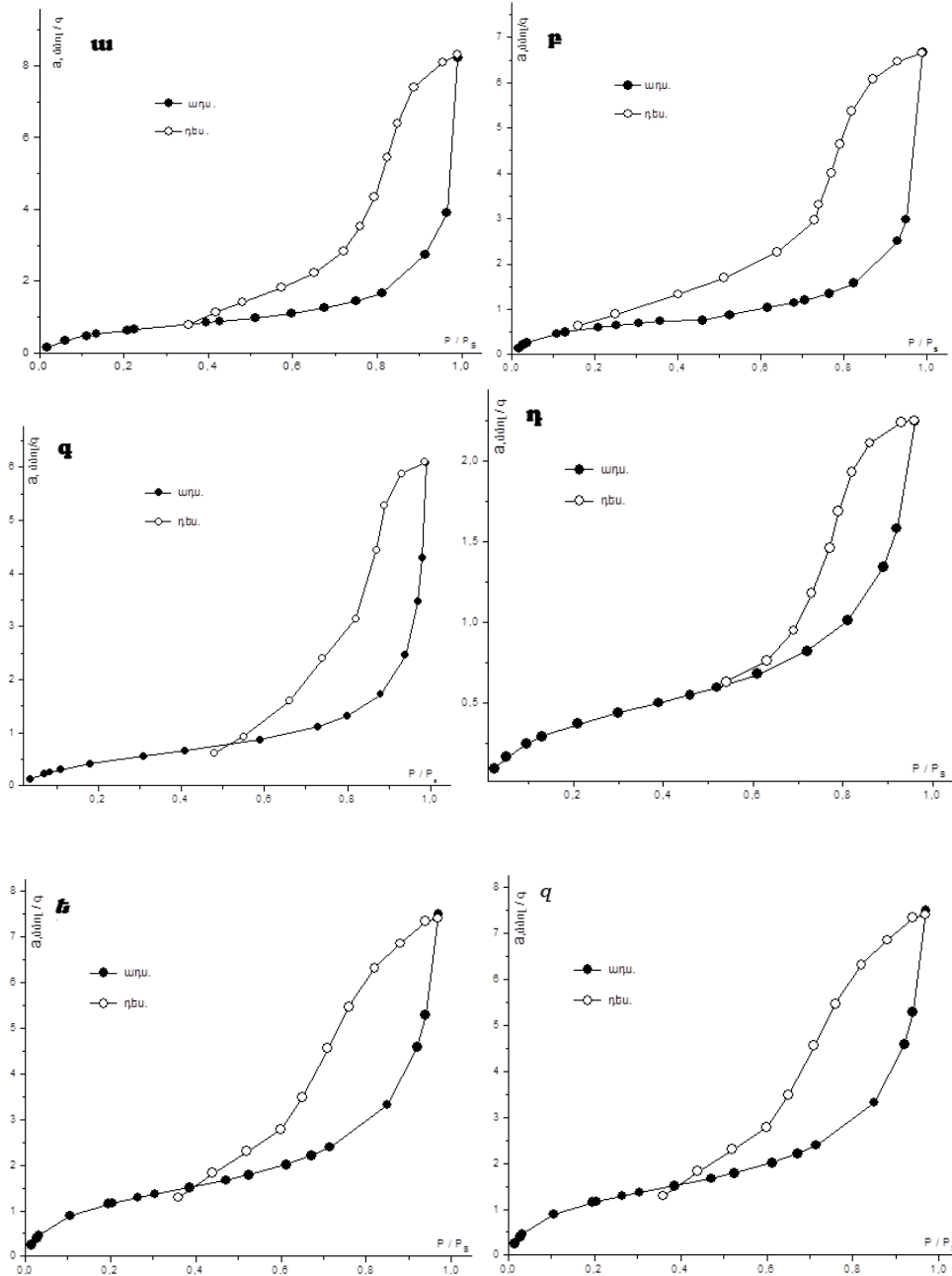
որտեղ N_M -ը մեկ գրամ սորբենտի աբսորբցիոն մոնոշերտում մոլեկուլների թիվն է, σ -ն՝ մեկ մոլեկուլի զբաղեցրած ծավալը, D -ն՝ ֆրակտալային չափողականությունը:

Ինչպես կարելի է եզրակացնել նկ. 1-4-ում ներկայացված գրաֆիկական տվյալներից, բենզոլի ադսորբցիայի պրոցեսում տարբեր հաճախությամբ մագնիսական դաշտերում ձևավորված սիլիկագոլներից ստացված սիլիկահողերի ադսորբցիոն բնութագրերը զգալիորեն տարբերվում են իրարից [12, 13]: Դրա մասին են վկայում նաև աղյուսակ 1-ում ներկայացված տվյալները:

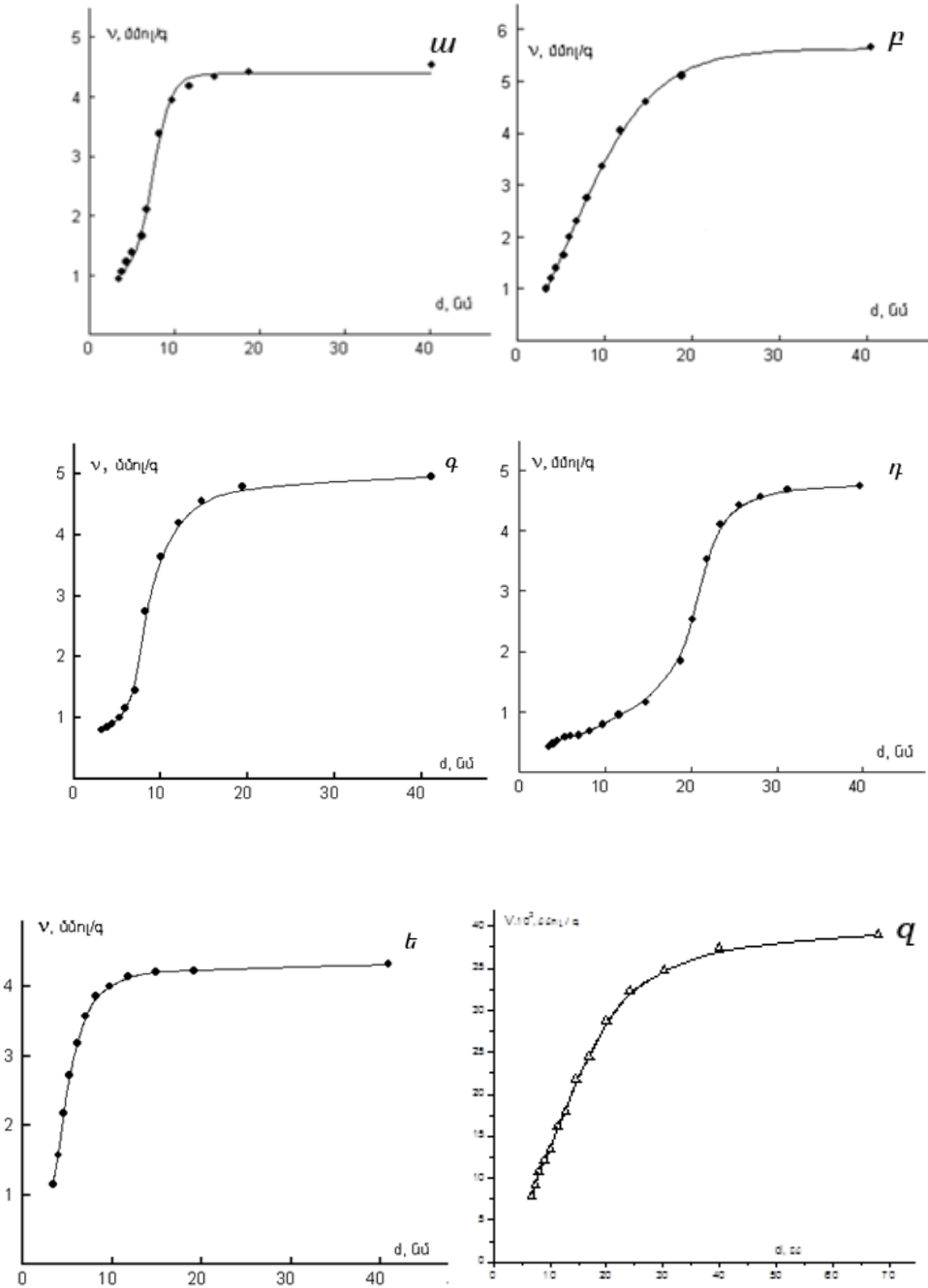
Աղյուսակ 1

Տարբեր հաճախությամբ փոփոխական մագնիսական դաշտում ստացված սիլիկագոլների տեքստուրային պարամետրերը և մակերևույթների ֆրակտալային չափողականությունները

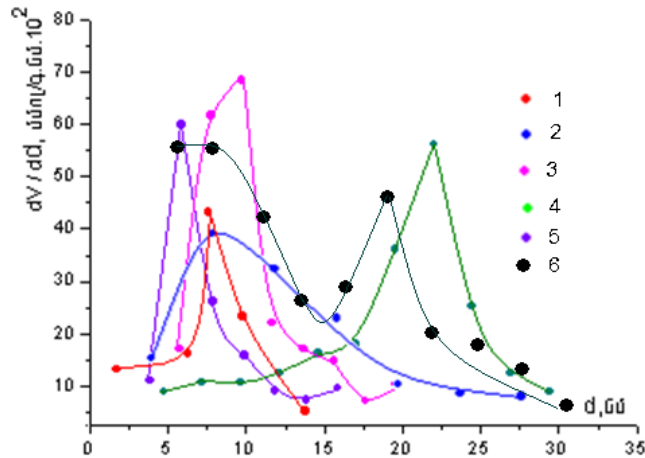
Նմուշ	$S_{տես.}, m^2/g$, ըստ տարբեր ադսորբտիվների						$V_{տես.},$ ըստ բենզ. m^3/g ,	$d_{կար.}$ նմ	D ֆրակտ. չափողակ.
	հաճախե- նը	N_2	$CHCl_3$	C_6H_6	C_6H_{14}	C_9H_{12}			
1.	Ֆոն	200	195	192	188	158	0.452	7,5	2,264
2.	20	205	185	172	165	158	0.560	8	2,384
3.	30	190	178	170	164	160	0.479	10	2,256
4.	40	130	125	120	120	120	0.250	22	2,091
5.	50	450	375	335	310	290	0.433	5,6	2,624
6.	60	215	207	205	200	195	0.470	18	2,186



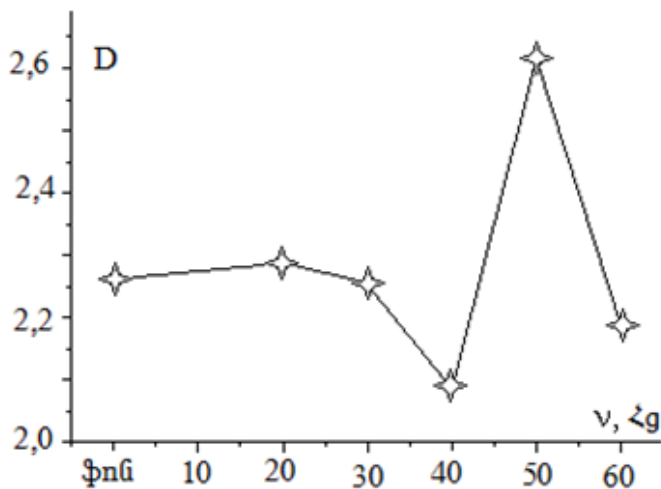
Նկ. 1 Սիլիկաեղի նմուշի վրա բնագոյի ադսորբցիայի իզոթերմը սովորական պայմաններում (ֆոնային մագնիսական դաշտ) (ա), 20 հերց (բ), 30 հերց (գ), 40 հերց (դ), 50 հերց (ե) և 60 հերց (զ) հաճախությամբ մագնիսական դաշտերում:



Նկ. 2 Տարբեր սիլիկահողերի ըստ չափերի ծակոտիների բաշխվածության ինտեգրալային կորերը սովորական պայմաններում (ֆոնային մագնիսական դաշտ) (ω), 20 հերց (ρ), 30 հերց (q), 40 հերց (η), 50 հերց (β) և 60 հերց (q) հաճախությամբ մագնիսական դաշտերում:



Նկ. 3 Տարբեր սիլիկահողերի ըստ չափերի ծակոտիների բաշխվածության համեմատումը. 1- ստացված է առանց մագնիսական դաշտի ազդեցության, 2 - 20 հերց, 3 - 30 հերց, 4 - 40 հերց, 5 - 50 հերց , 6 - 60 հերց հաճախությամբ մագնիսական դաշտերում ստացված նմուշներ:



Նկ. 4 Սիլիկահողերի մակերևույթի ֆրակտալային չափողականությունների կախվածությունը մագնիսական դաշտի հաճախությունից:

Այդ առումով հատկապես առանձնանում է 40 հերց հաճախությամբ մագնիսական դաշտում ստացված սիլիկահողը: Այն մյուսներից տարբերվում է ինչպես զգալիորեն ցածր տեսակարար մակերեսով (ըստ բենզոլի ադսորբցիայի՝ $120 \text{ m}^2/\text{g}$), այնպես էլ մակերևույթի նվազագույն ֆրակտալային չափողականությամբ՝ 2,091, ինչը մոտ է հարթ մակերևույթի չափողականությանը, այսինքն՝ 2-ին: Դրա մասին է վկայում նաև այդ նմուշի համար հաշվարկված ըստ չափերի ծակոտիների բաշխման դիֆերենցիալ կորը (նկ. 3): Դրա մաքսիմումն ընկած է 22 նմ շրջակայքում, իսկ մյուս նմուշների դեպքում 5-9 նմ :

Ծակոտիների այդպիսի մեծ չափերով է բացատրվում հենց այն հանգամանքը, որ 40 հերց հաճախությամբ փոփոխական մագնիսական դաշտում ստացված սիլիկահողի

տնտեսակարար մակերեսը համարյա կախված չէ այն ադսորբտիվի բնույթից, ըստ որի այն որոշվում է (տես աղյուսակ. 1-ը): Դա նշանակում է, որ այդպիսի սորբենտները պետք է բնութագրվեն ցածր ֆրակտալային չափողականությամբ: Իրոք, ինչպես հետևում է մագնիսական դաշտի հաճախությունից սիլիկատների մակերևույթի ֆրակտալային չափողականությունների կախվածությունն արտահայտող նկ. 4-ում ներկայացված գրաֆիկից, 40 հերց հաճախությամբ փոփոխական մագնիսական դաշտում ձևավորված սիլիկատից ստացված սիլիկատները բնութագրվում է մակերևույթի ֆրակտալային չափողականության նվազագույն արժեքով: Այն հավասար է 2,091:

Այսպիսով, կարելի է փաստել, որ փոփոխական մագնիսական դաշտում ձևավորված աղիսիլիկատի գելից ստացված սիլիկատները տարբերվում են տնտեսակարար մակերեսով, ըստ չափերի ծակոտիների բաշխվածությամբ, ինչպես նաև մակերևույթի ֆրակտալային չափողականությամբ: Հետևաբար, հնարավորություն է ստեղծվում արտաքին էլեկտրական կամ մագնիսական դաշտերի ազդեցությամբ կառավարել զոլ-գել տիմանյութից ստացվող նյութերի կառուցվածքը, ինչը նոր սերնդի նյութերի ստեղծման լայն հնարավորություններ կարող է ստեղծել:

Գրականություն

1. Ստեփանյան Ա.Վ. Փոփոխական մագնիսական դաշտի ազդեցությունը սիլիկատների հատկությունների վրա, Вестник хирургии Армении, № 2, 2013 г., с. 82-92.
2. Ստեփանյան Ա.Վ., Բամալյան Օ.Ս., Սիլիցիումի օքսիդիդի և ռեզինի շաղկապի մեջ էլեկտրական և էլեկտրալիզիզի միջոցով հատկությունների փոփոխությունը և կրթությունը Արցախում, № 1-2, 2014 թ., էջ 96-100:
3. Аванзян Н.О., Степанян А.В., Камалян О.А. Некоторые особенности структурно механических свойств золь-гелей поликремневой кислоты в переменном магнитном поле // VII Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”.- Сб. докл., Иваново, 2012, С.140-141.
4. Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р., Сухарев Ю.И. Изменение сорбционной активности силикагеля под воздействием магнитного поля как макроскопическое проявление неравновесного структурирования дисперсной фазы // Известия Челябинского научного центра .- 2006, вып.3 (33).- с.63-67.
5. Камалян О.А., Степанян А.В. Влияние магнитного поля на формирование пористой структуры кремнезема // Хим. ж. Армении.- 2013, т.66, № 4.- С. 670-674.
6. Камалян О.А., Степанян А.В., Саргсян А.В., Саркесиян В.А., Камалян Т.О. Особенности текстурных характеристик кремнезёмов, полученных в переменном магнитном поле золь-гель методом // Междунар. конф. Современные проблемы сорбции, посв. 110-летию со дня рождения акад. М.М. Дубинина.- Сб. докладов, Москва, 2011, С. 214.
7. Камалян О.А. Разложение газообразных продуктов химической транспортной реакции H_2O_2/ZnO на поверхности силикагеля // Ж. физ. химии.- 2007, т. 81, № 9.- С.1692-1696.
8. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем в процессе их структурирования// Изв. Челябинского научного центра УрО РАН.- 2003, №1.- С. 85-97.
9. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Апаликова И. Ю. Влияние магнитного поля на сорбционные и реологические свойства

оксигидратных гелей железа // Известия Челябинского научного центра.-2005, вып.2 (28).- С.73-77.

10. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов.-М.: Академкниг, 2006.-309 с.

11. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем.-М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.-328с.

12. Юдина Е. П. Влияние магнитного и электрического полей на свойства гелей оксигидрата иттрия, Дисс. канд. хим. наук, Чел. н. центр, г. Челябинск, 2006 г., 130 с.

13. Nagai M., Yamamoto Y., Aono R. Surface properties and fractal approach to molybdenum nitrides and their surface activity for hydrodenitrogenation // Coll. and Surfaces A: Phys icochem. Eng. Aspects 241.- 2004, p. 257-263.

Հոդվածը տպագրության է նրաշխարհում խմբագրական կոլեկիայի անդամ, ք.գ.թ. վ.Ս. Միրզայան: