

УДК 532.135:531.212

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

© 2013 г. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко

Белорусский государственный технологический университет, Минск

e-mail: man@bstu.unibel.by

Поступила в редакцию 27.10.2011 г.

Наноконпозиты в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и индивидуальныи диоксид титана ($S_{\text{уд}} = 30\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$) получены совместным гидролизом органо-минеральных производных кремния и титана в присутствии темплатов. Показано, что гетеровалентное замещение титана хромом или церием приводит к увеличению термической стабильности TiO_2 в отношении сохранения размеров кристаллитов и величины удельной поверхности. Наполнители на основе композитов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (соосажденные и имеющие морфологию ядро SiO_2 /оболочка TiO_2) после сушки при 120°C обладают заметным электрореологическим откликом, обусловленным развитым гидратным и гидроксильным покровом поверхности частиц. Структурное модифицирование диоксида титана также позволяет увеличить электрореологический эффект за счет развитой удельной поверхности и формирования дефектов.

DOI: 10.7868/S0002337X12120056

ВВЕДЕНИЕ

В роли наполнителей электрореологических дисперсий (ЭРД) применяют широкий спектр материалов [1]. Среди неорганических наполнителей диоксид титана является предметом активного изучения благодаря его сравнительно высокой диэлектрической проницаемости, дисперсности, термической стабильности, экологической безопасности [2–4]. Сообщается о методах легирования диоксида титана (за счет введения хрома, натрия, редкоземельных элементов, замещающих титан в узлах кристаллической решетки) [5–15] и модификации его структуры (получение мезоструктурированного продукта в присутствии темплата и мочевины) [14, 16] и поверхности (придание гидрофобности) [10].

Настоящая работа включает результаты исследований, цель которых оценить взаимосвязь свойств титаносодержащих неорганических наполнителей и электрореологического отклика дисперсий на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись композиционные материалы в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ двух видов: соосажденные и имеющие морфологию ядро/оболочка, а также индивидуальныи диоксид титана, полученный темплатным синтезом. Диоксид кремния осаждали из раствора натриевого жидкого стекла (ЖС) в присутствии аммонизированного раствора карбоната аммония аналогично

[17]. Золь диоксида титана получали пептизацией предварительно осажденного гидроксида титана из раствора TiCl_4 в изопропиловом спирте (ИПС) 20%-ным водным раствором карбоната аммония [18]. Пептизацию осадка проводили в присутствии азотной кислоты при молярном отношении $\text{H}/\text{Ti} \approx 0.8$. Получение композита ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 осуществляли путем контролируемого осаждения золя TiO_2 на частицах диоксида кремния [17]. Соосажденный композит $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ получен путем предварительного смешения кремний- и титаносодержащих компонентов, в качестве которых использовали водные растворы ЖС и растворы TiCl_3 в HCl , либо раствор TiCl_4 в ИПС с последующим введением раствора карбоната аммония [19]. При получении диоксида титана, легированного хромом, церием, натрием или модифицированного мочевиной, додецилсульфатом (ДДС), в качестве титаносодержащего компонента использовали тетраизопропоксид титана (ТИПТ), а в качестве темплатов – додециламин (ДДА), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) при молярном соотношении TiO_2 : темплат, равном 1 : (0.3–0.6). Темплат удаляли либо промывкой водой, либо путем прокалки образцов. Легирующие и модифицирующие компоненты (мочевину, хлориды церия и хрома) вводили в количествах, обеспечивающих молярное отношение TiO_2 : модифицирующий компонент 1 : (0.08–0.1) [20].

Для определения удельной поверхности наполнителей применяли адсорбционный метод с ис-

Таблица 1. Образцы неорганических наполнителей ЭРД на основе SiO₂ и композиционных материалов в системе SiO₂–TiO₂

№ образца	Химическая природа и морфология	Исходные вещества	TiO ₂ , мас. %	S _{уд} , м ² /г	Температура сушки, °С
1	SiO ₂	ЖС	–	249	200
2	Соосаженный SiO ₂ /TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	36.0	203	120
3	Соосаженный SiO ₂ /TiO ₂	ЖС, TiCl ₃	36.0	250	200
4	Соосаженный SiO ₂ /TiO ₂	ЖС, TiCl ₃	32.0	355	120
5	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	22.0	216	120
6	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	7.0	206	120
7	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	8.0	297	120
8	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	8.0	297	200
9	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	3.7	247	120
10	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	6.0	251	120
11	Ядро SiO ₂ /оболочка TiO ₂	ЖС, TiCl ₄	7.8	259	120

Таблица 2. Образцы неорганических наполнителей на основе диоксида титана

№ образца	Исходные вещества	S _{уд} , м ² /г	Режим термообработки	Модифицирующий компонент	Примечание
1	ТИПТ, мочевины, ЦТАБ, ТЭА	300	120°С	Мочевина	Отмывка водой
2	ТИПТ, ЦТАБ, CrCl ₃ , ТЭА	500	120°С	CrCl ₃	Отмывка водой
		135	450°С, 3.5 ч	CrCl ₃	Без отмывки
		296	400°С, 3.5 ч	CrCl ₃	Отмывка водой и спиртом
		216	500°С, 3.5 ч	CrCl ₃	
		121	600°С, 3.5 ч	CrCl ₃	
3	ТИПТ, ЦТАБ, ТЭА	103	450°С, 3 ч	Ce(NO ₃) ₃	Без отмывки
4	ТИПТ, ЦТАБ, ТЭА	156	450°С, 3 ч	Ce(NO ₃) ₃	Отмывка водой
5	TiCl ₄ , CH ₃ COONa	52	550°С, 8 ч	CH ₃ COONa	Отмывка водой
6	ТИПТ, ЦТАБ, ТЭА	37	450°С, 3 ч	–	Отмывка водой
		64		–	Без отмывки
7	ТИПТ, ПЭГ, ДДА, ИПС	53	450°С, 3 ч	–	Отмывка водой
8	TiCl ₄ , ИПС, ТЭА, ДДА, CrCl ₃	197	450°С, 3 ч	CrCl ₃	Отмывка спиртом и водой
9	ТИПТ, ДДС, ИПС, CH ₃ COOH	117	120°С	ДДС	Без отмывки
		160	120°С	ДДС	Отмывка водой

пользованием в качестве адсорбата фенола из раствора в *n*-гептане [21]. Количество оксида титана (IV) в композитах определяли посредством дифференциально-фотометрического измерения интенсивности окрашивания комплекса титана (IV) в растворе серной кислоты с пероксидом водорода согласно ГОСТ 2642.6-97. Термоаналитические исследования выполнены на термогравиметрическом анализаторе Mettler Toledo TGA/DSC1 на воздухе в интервале температур 20–980°С при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10°С/мин.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ = 11°–70° со скоростью сканирования 2 град/мин. Размер кристаллитов *D* оценивали, используя известное уравнение Шеррера [22].

Реологические измерения выполнены на реометре Physica MCR 301 фирмы Anton Paar аналогично [23]. Для образцов наполнителей, представленных в табл. 1, использовали измерительную ячейку типа пластина–пластина с диаметром пластин 50 мм и зазором между ними 1 мм, для образцов табл. 2 – ячейку, состоящую из двух ко-

аксиальных цилиндров (диаметр внутреннего цилиндра 26.7 мм, внешнего — 28.9 мм, зазор между ними — 1.13 мм). Задавалась скорость вращения верхней пластины или внутреннего цилиндра, определяющая скорость сдвига в жидкости. Измерялся момент сил, действующий на пластину или цилиндр, по которому рассчитывали напряжение сдвига. В качестве дисперсионной среды использовали трансформаторное масло.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведен перечень синтезированных неорганических наполнителей и их некоторые свойства. Все образцы обладают развитой поверхностью ($S_{уд} = 37–500$ м²/г), однако их дисперсность, фазовый состав и поверхностные свойства зависят от условий получения и температуры обработки. Образцы, приведенные в табл. 1, рентгеноаморфны, что определяется природой используемых оксидов и невысокой температурой обработки образцов. Композиты на основе оксидов титана и кремния имеют различную морфологию. В соосаженных нанокompозитах (образцы 2–4 в табл. 1) усреднение исходных компонентов в силу особенностей способа получения происходило на молекулярном уровне. Поэтому можно ожидать не только однородного их распределения в конечном продукте, но и более полного взаимодействия, поскольку диоксид титана частично находится в виде индивидуальной фазы, а частично может замещать кремний в тетраэдрах SiO₄ с образованием связей Si–O–Ti [24]. В композитах, имеющих морфологию ядро SiO₂/оболочка TiO₂ (образцы 5–11 в табл. 1), взаимодействие оксидов возможно только на границе раздела фаз, а их поверхностные свойства ближе к индивидуальному диоксиду титана. Как показано ранее [17], дисперсность и пористость оболочки диоксида титана в композитах, имеющих соответствующую морфологию, заметно выше, чем у индивидуального диоксида титана, что предопределяет возможность некоторого участия в поверхностных процессах не только оболочки, но и ядра диоксида кремния. Присутствие SiO₂ в обоих видах композитов существенно влияет на процессы кристаллизации титансодержащего компонента, что проявляется в сдвиге не только начала кристаллизации TiO₂ в область более высоких температур, но и температуры перехода анатаза в рутил. Частицы композита обеих модификаций характеризуются сравнительно высокой гидрофильностью, превышающей гидрофильность индивидуальных оксидов. Потери массы при прокаливании в интервале температур 20–1000°C составляют 15–25% и обусловлены удалением воды (физически адсорбированной, координационно связанной) и поверхностных гидроксильных групп.

Индивидуальный модифицированный диоксид титана, получаемый темплатным синтезом, после сушки при 120°C представляет собой аморфный продукт, величина удельной поверхности которого составляет 160–500 м²/г (образцы 1, 2, 9 в табл. 2). Кристаллизация начинается при температуре 300–350°C, и структура анатаза сохраняется до 900°C, после чего происходит переход в наиболее устойчивую фазу рутила.

Термические превращения легированного диоксида титана происходят несколько иначе. Диоксид титана, легированный хромом, при 400°C только начинает кристаллизоваться в структуре анатаза, однако уже при 500°C наряду с фазой анатаза появляется рутил, и при повышении температуры до 600°C остается только фаза рутила (рис. 1, кривые 2', 2'', 2'''). При этом величина удельной поверхности у него заметно уменьшается — с 500 до 121–197 м²/г (табл. 2, образцы 2, 8), а размеры кристаллитов составляют 7–13 нм. Согласно результатам термического анализа продукта, высушенного при 120°C (рис. 2а), после 600°C практически все процессы, связанные с перестройкой структуры и процессами дегидратации, завершаются. Поскольку прокалка индивидуального (мезоструктурированного) диоксида титана при 600°C приводит к более существенному уменьшению удельной поверхности продукта — до 37 м²/г (образец 6 из табл. 2), то при легировании диоксида титана можно отметить существенное замедление роста кристаллитов, что подтверждается результатами оценки дисперсности легированного хромом диоксида титана, прокаленного при температурах 400–600°C. После 600°C — это уже кристаллический продукт, но обладающий удельной поверхностью 121 м²/г, что хорошо согласуется с результатами работы [11]. Аналогичная тенденция характерна и для диоксида титана, легированного церием (рис. 1, кривые 3, 4).

Согласно данным рентгенофазового и термического методов анализа, схема термических превращений диоксида титана, модифицированного ДДС, аналогична индивидуальному диоксиду титана, причем кристаллизация диоксида титана происходит при 250–320°C, а удаление модификатора — выше 600°C (рис. 2б). Следовательно, в высушенном при 120°C продукте присутствует заметное количество ДДС, причем в основном на поверхности частиц диоксида титана [16].

На рис. 3, 4 приведены результаты исследования электрореологического отклика дисперсий на основе наполнителей из табл. 1 и 2. По содержанию различных видов воды (физически адсорбированной, координационной и химически связанной), определяющей структуру гидратного и гидроксильного слоев, полученные продукты можно разделить на несколько групп. Образцы 1–11 из табл. 1 и образцы 1 и 9 из табл. 2 составля-

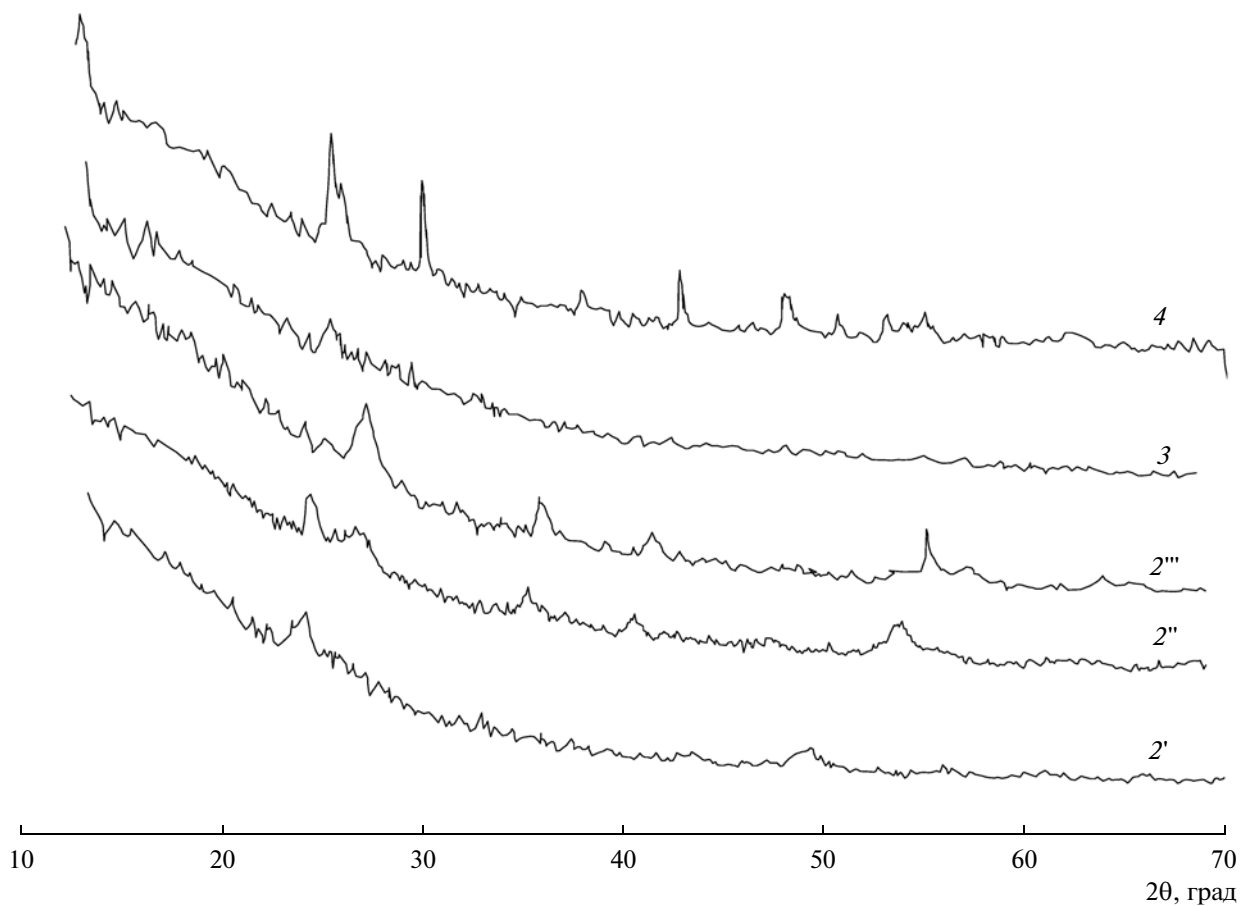


Рис. 1. Рентгенограммы образцов диоксида титана с хромом (образцы 2 из табл. 2, термообработанные при 400 (2'), 500 (2''), 600°C (2''')) и церием (образцы 3 и 4 из табл. 2).

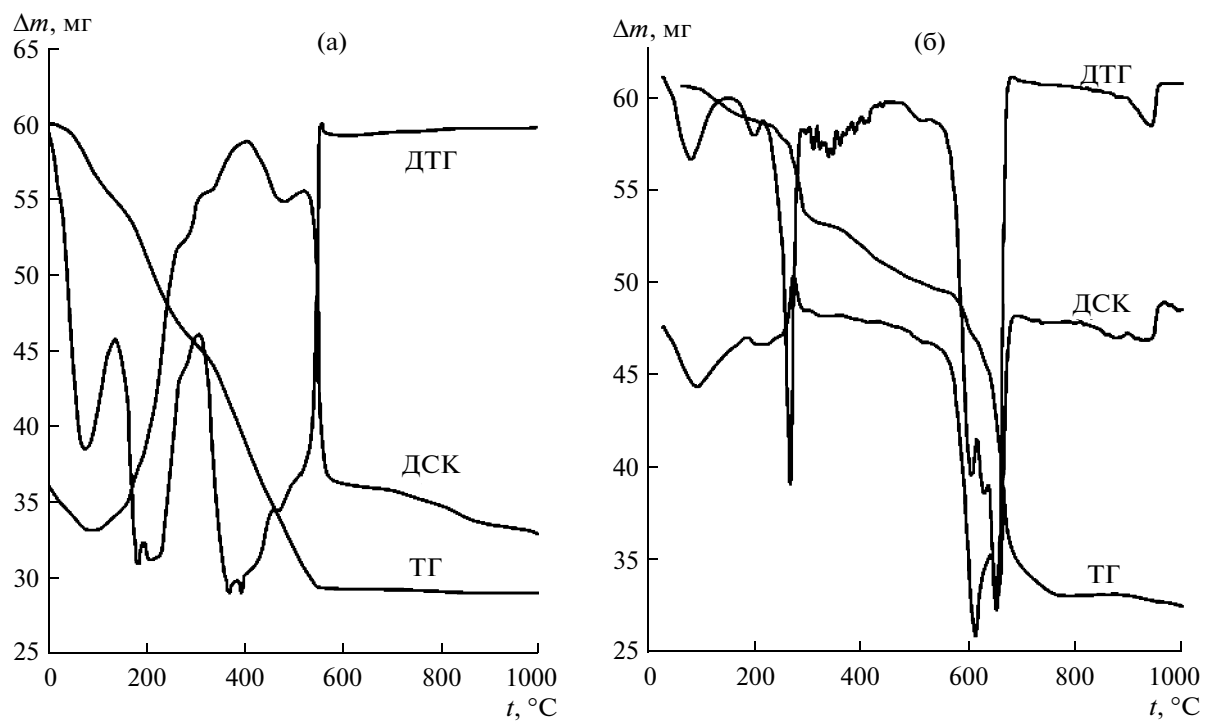


Рис. 2. Результаты термического анализа образцов 2 (а) и 9 (б) из табл. 2, высушенных при 120°.

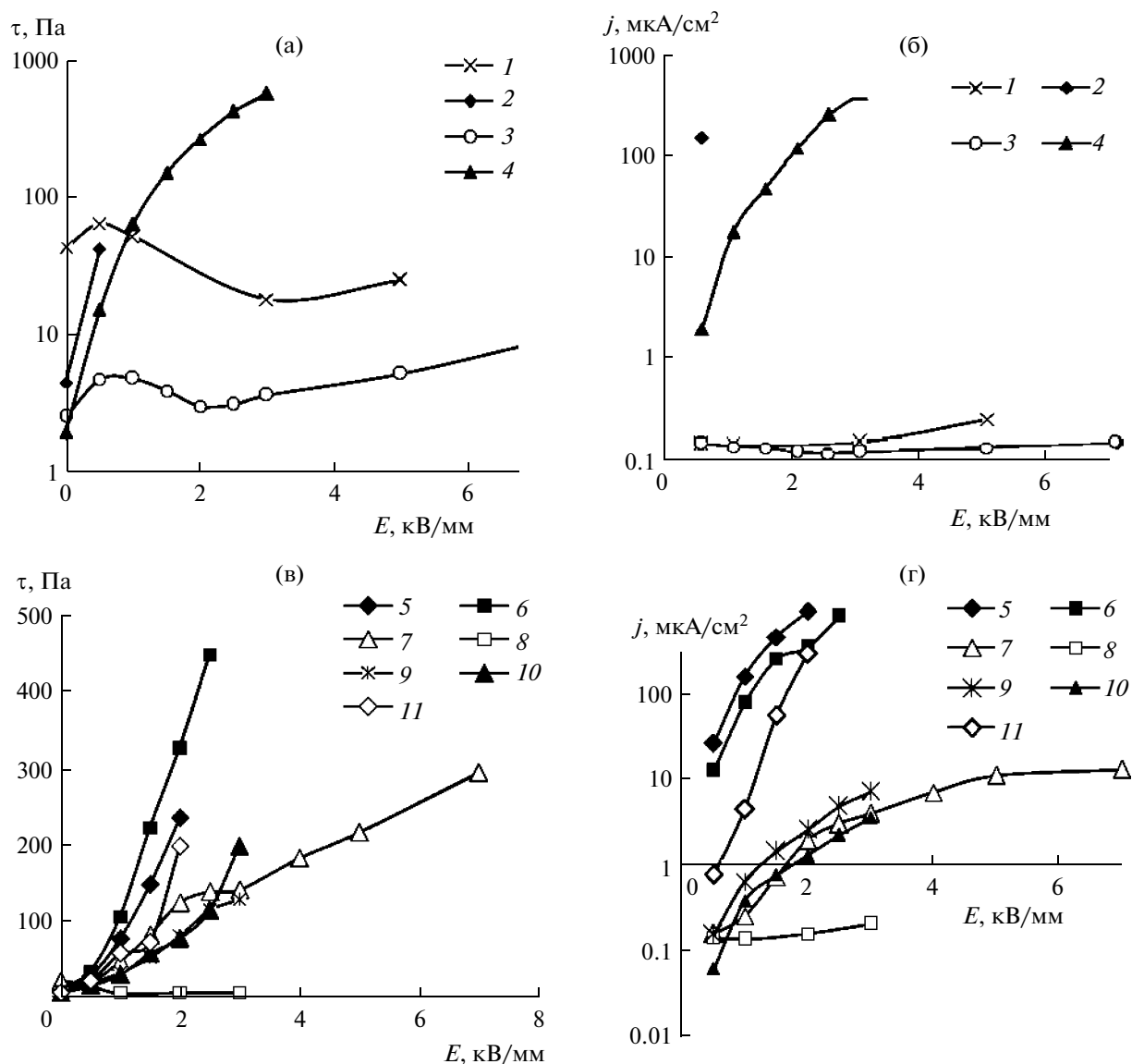


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига (а, в) и плотности тока проводимости (б, г) ЭРД наполнителей от напряженности электрического поля (скорость сдвига 32 с^{-1} , количество наполнителя 20%); номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 1.

ют группу наполнителей, содержащих воду. Они представлены индивидуальными оксидами кремния и титана, композитами данной системы с различной морфологией, температура сушки которых при 120°C позволяет сохранить развитый гидроксильный покров и частично физически адсорбированную воду. Образцы 1, 3, 8 из табл. 1, высушенные при 200°C , и образцы 2–8 из табл. 2 физически адсорбированную воду практически не содержат, и поверхность прокаленных образцов в значительной степени дегидратирована.

Среди первой группы образцов, содержащих частично физически адсорбированную и координационно связанную воду, заметную электрореологическую активность проявили соосажденные композиты $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, содержащие 36 мас. % TiO_2

(образцы 2, 4 из табл. 1), и композиционный материал ядро SiO_2 /оболочка TiO_2 , содержащий 7 мас. % TiO_2 (образец 6 из табл. 1). Однако для этих образцов, как видно на рис. 3б, 3в, характерны и наиболее высокие токи проводимости (20–35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), что ограничило возможности измерения ЭРО дисперсий на их основе при значениях напряженности электрического поля выше 3 kV/mm .

Дисперсии на основе индивидуального SiO_2 и нанокompозитов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, термообработанных при 200°C (образцы 1, 3, 8 из табл. 1), не проявляют ЭРЭ в связи с отсутствием физически адсорбированной и уменьшением количества координа-

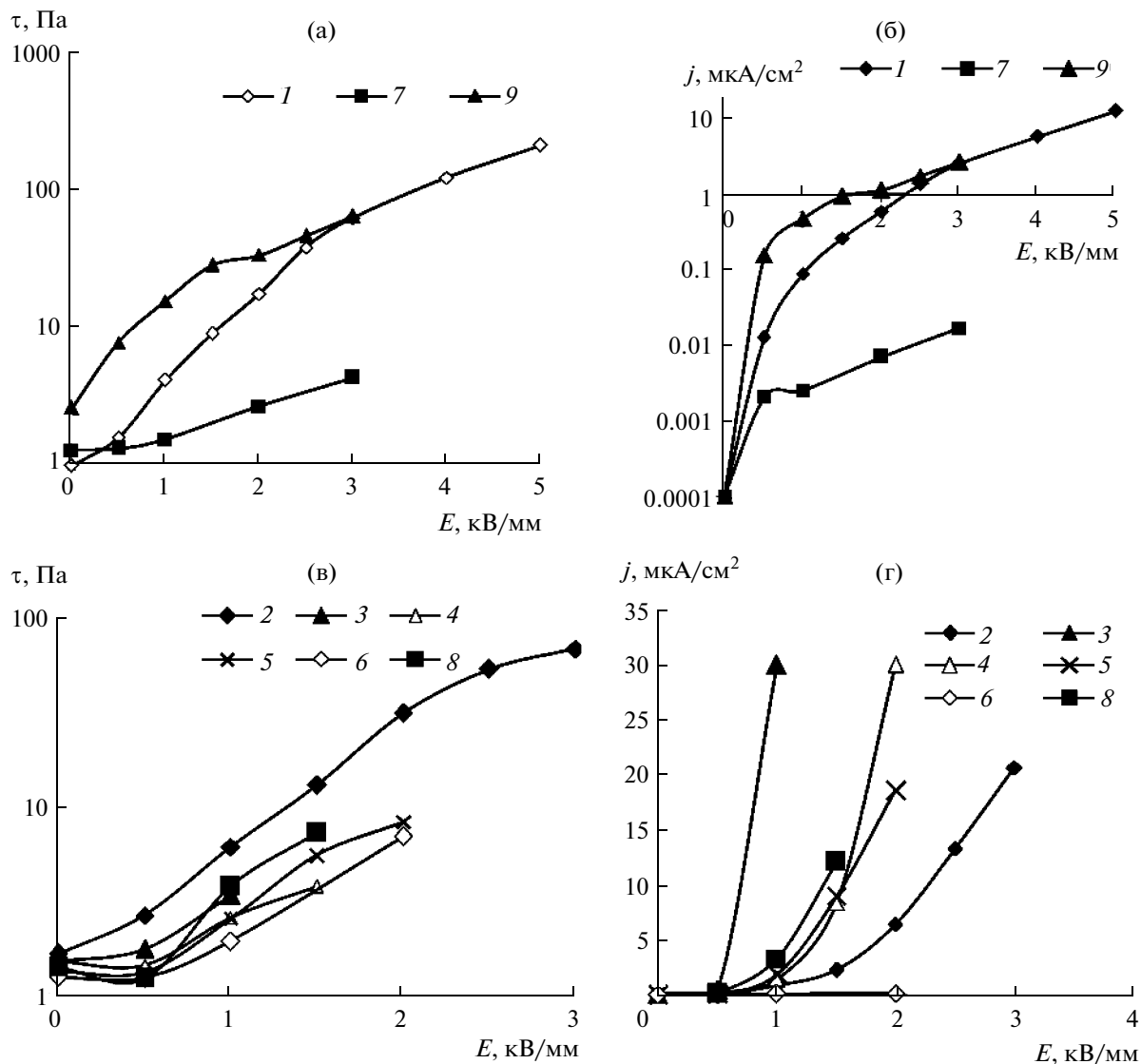


Рис. 4. Зависимости напряжения сдвига (а, в) и плотности тока проводимости (б, г) ЭРД наполнителей от напряженности электрического поля (скорость сдвига 32 c^{-1} , количество наполнителя 5%); номера кривых соответствуют номерам образцов из табл. 2.

национно связанной воды, являющейся в данном случае активатором ЭРЭ.

Следует отметить достаточно заметный прирост величины напряжения сдвига для ЭРД на основе образца диоксида титана, полученного тепллатным синтезом в присутствии мочевины (рис. 4а, кривая 1). Для нее характерны сравнительно невысокие значения плотности токов проводимости 2–12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (рис. 4б, кривая 1), несмотря на то что термообработка этого образца проводилась при 120°C . Меньшее значение величины напряжения сдвига по сравнению с образцами 2, 4 из табл. 1 связано с меньшим их количеством в ЭРД (5 мас. % по сравнению с 20 мас. %). ЭРД на основе образца диоксида титана, модифицированного СДС (образец 9 из табл. 2), показала

ЭРО, сравнимый с образцом 1 из табл. 2. Однако прогрев образца 9 при температуре 200°C приводит к полной потере электрореологической активности, что позволяет предположить, что в данном случае активатором ЭРЭ выступает физически адсорбированная вода. Поверхностная модификация диоксида титана с помощью СДС может рассматриваться как средство улучшения смачиваемости поверхности наполнителя дисперсионной средой.

Среди образцов второй группы на основе легированного диоксида титана лучшим оказался образец 2 из табл. 2 – диоксид титана, полученный из ТИПТ с ведением CrCl_3 (см. рис. 4в, кривая 2). По сравнению с индивидуальным диоксидом титана прирост напряжения сдвига τ для ЭРД

(5 мас. % наполнителя) на основе этого образца составил 62 Па при $E = 3$ кВ/мм. Согласно данным рис. 4г (кривая 2), величина плотности тока проводимости оказалась равной 21 мкА/см². ЭРД на основе диоксида титана, легированного церием, показали более слабый электрореологический отклик при сравнительно высоких плотностях тока (30 мкА/см²), что, вероятнее всего, обусловлено более высоким содержанием легирующего компонента по сравнению с количеством, способным участвовать в процессах гетеровалентного замещения титана, поскольку наряду с диоксидом титана рентгенофазовый анализ позволил зафиксировать и самостоятельную, содержащую церий фазу.

Таким образом, можно отметить, что структурная модификация диоксида титана (получение мезоструктурированного продукта в присутствии мочевины), а также легирование TiO₂ путем гетеровалентного замещения титана ионами некоторых переходных и редкоземельных элементов позволяет существенно улучшить ЭРО дисперсий на его основе. Для продвижения продукта на основе диоксида титана в качестве эффективного наполнителя промышленных ЭРД необходимы дополнительные исследования ЭРО в более широком интервале составов ЭРД и температур, оптимизация состава наполнителя по количеству вводимых легирующих и модифицирующих компонентов и технологии производства с использованием доступных исходных реагентов неорганической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X.P., Yin J.B. Advances in Electrorheological Fluids based on Inorganic Dielectric Materials // J. Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. № 2. P. 184–198.
2. Komoda Y., Rao T.N., Fujishima A. Photoelectrorheology of TiO₂ Nanoparticle Suspensions // Langmuir. 1997. V. 13. P. 1371.
3. Komoda Y., Sakai N., Rao T.N. Photoelectrorheological Phenomena Involving TiO₂ Particle Suspensions // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1081.
4. Liu X., Guo J., Cheng Y. et al. Synthesis and Electrorheological Properties of Polar Molecule-Dominated TiO₂ Particles with High Yield Stress // Rheol. Acta. 2010. V. 49. P. 837–843.
5. Di Kai, Zhu Yihua, Yang Xiaoling et al. Electrorheological behavior of Copper Phthalocyanine-Doped Mesoporous TiO₂ Suspensions // J. Coll. Int. Sci. 2006. V. 294 P. 499–503.
6. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А. и др. Физико-механические характеристики электрореологической жидкости на основе наноразмерного диоксида титана // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 35–38.
7. Cao J.G., Shen M., Zhou L.W. Preparation and Electrorheological Properties of Triethanolamine-Modified TiO₂ // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 1565–1568.
8. Wu Qing, Zhao Bin Yuan, Fang Chen et al. An Enhanced Polarization Mechanism for the Metal Cations Modified Amorphous TiO₂ Based Electrorheological Materials // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 63–67.
9. Wang Bao-Xiang Zhao, Yan, Zhao Xiao-Peng. The Wettability, Size Effect and Electrorheological Activity of Modified Titanium Oxide Nanoparticles // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 295. P. 27–33.
10. Qiao Yinpo, Yin Jianbo, Zhao Xiaopeng. Oleophilicity and the Strong Electrorheological Effect of Surface-Modified Titanium Oxide Nano-Particles // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 332–339.
11. Yin J. B., Zhao X. Enhanced Electrorheological Activity of Mesoporous Cr-Doped TiO₂ from Activated Pore Wall and High Surface Area // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12916–12925.
12. Zhao X.P., Yin J.B., Xiang L.Q., Zhao Q. Electrorheological Fluids Containing Ce-Doped Titania // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 2569–2573.
13. Yin J.B., Zhao X. Wormhole-like Mesoporous Ce-Doped TiO₂: a New Electrorheological Material with High Activity // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 689–695.
14. Di K., Zhu Y., Yang X. et al. Electrorheological behavior of Urea-Doped Mesoporous TiO₂ Suspensions // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 280. P. 71–75.
15. Block H., Rattray P. Progress in Electrorheology / Eds. Havelka K.O., Filisko F.E. N. Y.: Plenum Press, 1995. P. 19.
16. Wei J., Zhao L., Peng S. et al. Wettability of Urea-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their High Electrorheological Effects // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. V. 47. P. 311–315.
17. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 1–8.
18. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М. Получение и исследование гидрозоль диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 161–166.
19. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С. Получение и свойства композита на основе оксидов титана и кремния // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. 2007. № 2. С. 5–11.
20. Shang Y.-L., Jia Y.-L., Liao F.-H. et al. Preparation, Microstructure and Electrorheological Property of Nano-Size TiO₂ Particle Materials Doped with Metal Oxides // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2586–2590.
21. ГОСТ 18307 – 78 Белая сажа. Технические условия.
22. Ивашкевич Л.С., Каратаева Т.П., Ляхов А.С. Рентгеновские методы в химических исследованиях. Мн.: БГУ, 2001. 154 с.
23. Eshchenko L.S., Korobko E.V., Bedik N.A. Influence of Temperature on the Electrorheological Response of Dielectric Suspensions Based on a Water-Containing Filler // J. Eng. Phys. Thermophys. 2009. V. 82. № 4. P. 743–748.
24. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂-SiO₂ // ЖПС. 2008. Т. 75. № 5. С. 724–728.