

УДК 532.135:531.212

Студ. К. М. Чечура

Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич

(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА  
МОДИФИЦИРУЮЩИХ И СТРУКТУРИРУЮЩИХ  
КОМПОНЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА,  
ПОЛУЧАЕМОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

В последние несколько десятилетий внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. К таким соединениям относится диоксид титана  $TiO_2$ , будучи химически стабильным, нетоксичным и относительно недорогим материалом, он широко используется в различных областях промышленности. Также много внимания уделено созданию так называемых «умных материалов» – электрореологических дисперсий (ЭРД), которые представляют собой двухфазную систему, состоящую из поляризуемых частиц наполнителя, однородно распределенных в диэлектрической жидкости, способных к изменению вязкопластичных свойств при наложении внешнего электрического поля. Большое значение для получения эффективных электрореологических систем играет структура материала наполнителя, особенно структура поверхности частиц, для чего используют различного рода модификаторы поверхности – разнообразные вещества с высокими поляризационными характеристиками.

Для создания эффективных наполнителей ЭРД перспективным направлением является структурная и поверхностная модификация нанодисперсных неорганических оксидов, сопровождающаяся формированием дополнительных носителей заряда, которые влияют на характер и величину электрореологического отклика [1]. Ранее было [2] показана эффективность регулирования структурно-адсорбционных и электрореологических свойств нанодисперсного диоксида титана введением в золь  $TiO_2$  структурирующих и модифицирующих компонентов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния природы и количества модифицирующих и структурирующих компонентов на получение наполнителя ЭРД на основе модифицированного диоксида титана по золь-гель технологии.

Для синтеза нанодисперсного диоксида титана использовали золь  $TiO_2$ , полученный пептизацией осажденного диоксида титана из раство-

ра  $TiCl_4$  в воде 20 % – ным водным раствором карбоната аммония, в присутствии азотной кислоты при молярном отношении  $H/Ti=0,6$ .

Для модификации в готовый золь  $TiO_2$  вводили водные или спиртовые растворы соответствующих компонентов ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;  $H_3PO_4$ ), для увеличения структурно-сорбционных характеристик – додециламин (ДДА), мочевины, карбонат аммония. Полученный продукт сушили при  $150^\circ C$ , после чего измельчали в планетарной мельнице и проводили термообработку при  $700^\circ C$  в течение 3 ч.

В таблице 1 приведены условия получения и результаты исследования структурно-сорбционных свойств наполнителей и ЭРО дисперсий, приготовленных с их использованием. Исследование ЭРО выполнено в лаборатории реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

**Таблица 1 – Влияние количества фосфорсодержащего модифицирующего компонента на удельную поверхность наполнителя и ЭРО 5%-ных ЭРД на его основе**

№	Модификатор		$\rho_{нас},$ г/см <sup>3</sup>	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	ЭРО при $\gamma = 17 \text{ с}^{-1}$		
	Природа	содержание по отношению к Ti, мол. %			E, кВ/мм	$\tau,$ Па	J, мкА/м <sup>2</sup>
1	$H_3PO_4$	0,5**	1,02	23	3,5	56	5,7
2	$H_3PO_4$	3**	1,01	71	3,5	84	16,9
3	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O;$ $H_3PO_4$	10; 2**	0,59	105	3,5	45	0,58
4	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O;$ $H_3PO_4$	10; 3**	0,58	125	3,5	39	0,43

Примечание: во всех образцах структурирующим компонентом являлся додециламин (массовое соотношение ДДА:  $TiO_2 = 1:1$ );  $\gamma$  – скорость сдвига; E – напряженность прикладываемого электрического поля; \*\* в пересчете на  $P_2O_5$

Анализируя результаты таблицы, можно отметить, что модификация диоксида титана фосфором позволяет заметно увеличить ЭРО дисперсий, однако сравнительно высокие плотности токов потребления свидетельствуют о преимуществах комплексного модифицирования: алюминием и фосфором. Наиболее низкую плотность тока показал образец, совместно модифицированный фосфором и алюминием, что может быть связано с разным типом проводимости, а именно при замещении  $Ti^{+4}$  на  $Al^{+3}$  образуются дефекты с дырочным типом проводимости, а при введении фосфора – с электронным типом проводимости. Также замече-

но, что увеличение количества модификаторов приводит к увеличению удельной поверхности образца.

Одной из проблем существующего метода получения является использование большого количества структурирующего компонента, что в свою очередь может привести к нестационарным и пожароопасным условиям на заключительной стадии термообработки, поэтому были предприняты попытки замены додециламина (ДДА) на другие структурирующие компоненты, такие как мочевины и карбонат аммония.

**Таблица 2 – Влияние природы и количества структурирующего компонента на удельную поверхность и ЭРО 20%-ных по наполнителю ЭРД на основе диоксида титана**

№	Модификатор		Структурирующий компонент	$\rho_{\text{нас.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	ЭРО при $\gamma = 17 \text{ с}^{-1}$ ; $E = 4 \text{ кВ/мм}$	
	природа	содержание по отношению к Ti, мол. %				$\tau$ , Па	$J$ , мкА/см <sup>2</sup>
1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10; 1**	Додециламин TiO <sub>2</sub> : ДДА=1:1	0,66	102	473	28,3
2			Мочевина TiO <sub>2</sub> : CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =1:1	0,99	61	181	0,55
3			Карбонат аммония TiO <sub>2</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =1:1	0,57	76	195	0,46
4*			Карбонат аммония TiO <sub>2</sub> :(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =1:0,5	0,64	76	195	0,92

Примечание: \* многократное измельчение в планетарной мельнице;

\*\* в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Согласно экспериментальным данным, наполнитель, полученный с введением карбоната аммония (№3, табл. 2), проявил себя как самый лучший образец: при очень низких токах потребления для 20% по наполнителю дисперсии она показала достаточно высокое значение напряжения сдвига. Поэтому в настоящее время ведутся опыты по оптимизации содержания этого структурирующего компонента при подобных условиях термообработки. Также наряду с заменой структурирующего компонента, было апробировано измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице, которое привело к получению более легкого конечного продукта, что очень важно для повышения седиментационной устойчивости электрореологических дисперсий (см. результаты табл. 3).

Таблица 3 – Влияние количества структурирующего компонента (карбоната аммония) на удельную поверхность и насыпную плотность диоксида титана

№	Модификатор		Массовое соотношение TiO <sub>2</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ρ <sub>нас.</sub> , г/см <sup>3</sup>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
	природа	содержание по отношению к Ti, мол. %			
1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10; 1**	1:1	0,57	76
2*			1:0,5	0,64	76
3*	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10; 1**	1:0,25	0,67	88
4*			1:0,1	0,61	79
5*			1:0,05	0,60	74
6*			1:0,025	0,56	68

Примечание: \* измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице;

\*\* в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Двойное модифицирование диоксида титана позволяет заметно понизить токи потребления ЭРД сохраняя высокие значения напряжения сдвига.

2. Показана возможность использования в качестве структурирующего компонента карбоната аммония, который также как и ДДА позволяет осуществить процесс перехода золя в гель, сопровождаемый образованием связей между частицами золя в условиях высокой степени гидратации системы.

3. Измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице и использование карбоната аммония позволяет уменьшить насыпную плотность наполнителя (от 0,8 г/см<sup>3</sup> до 0,5 г/см<sup>3</sup>), что чрезвычайно важно для получения ЭРД с высокой седиментационной устойчивостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях. Мурашкевич А. Н. [и др.] // Коллоид. ж. 2017. – т. 75. – №1. – с.65–72.

2. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Алисиенок О. А., Бабейко К. М. Коробко Е. В., Бедик Н. А. Структурные и электрофизические свойства нанодисперсного диоксида титана – наполнителя электрореологических дисперсий. Матер. V Междунар. науч. конф. Наноструктурные материалы – 2016 Беларусь-Россия-Украина, Минск, 22–25 ноября, 2016, с. 114–117.