

УДК 532.135:531.212

Студ. М.С. Новицкая

Науч. рук-ль: проф., д-р техн. наук А.Н. Мурашкевич,
(Кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники)

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Золь-гель технология нанодисперсного наполнителя электрореологических дисперсий с модифицированной структурой включает в себя следующие основные стадии: осаждение диоксида титана путем введения 20 % карбоната аммония в раствор частично гидролизованного тетрахлорида титана в воде, пептизация осадка, введение модифицирующих (МК) и структурирующего (СК) компонентов в полученный золь, СВЧ-сушка, измельчение и прокалка. На этой стадии происходят процессы структурно-фазовых превращений основного, структурирующего компонента и модификаторов с образованием модифицированного нанодисперсного продукта. Получаемый по данной технологии наполнитель обладает удельной поверхностью 90–120 м²/г, имеет структуру анатаза с размером кристаллитов 10–15 нм [1].

Для определения влияния условий сушки промежуточного продукта и природы модифицирующих компонентов на его физико-химические и функциональные свойства был синтезирован ряд образцов. По полученным результатам (см. табл.1) можно сделать вывод, что метод СВЧ-сушки позволяет увеличить значение удельной поверхности, а помимо этого значительно сокращает время синтеза продукта, при этом метод СВЧ-сушки не ухудшает конечные электрореологические характеристики наполнителя.

Ранее показано [2], что модификация диоксида титана одновременно алюминием и фосфором позволяет заметно увеличить электрореологический отклик дисперсий, а также уменьшить плотности токов утечки (см. табл.1). Большие токи утечки являются нежелательными, в связи с большой вероятностью появления сквозной проводимости, которая приводит к пробое образцов.

Для уточнения оптимального содержания алюминия в модифицированном продукте синтезирован ряд образцов, количество алюминия в которых варьировали в интервале 2–10 мол.%, при этом содержание Р₂О₅ составило 1 мол.%.

Таблица 1 - Влияние условий сушки промежуточного продукта и природы модификатора на свойства электрореологических дисперсий (ЭРД) на основе диоксида титана

№ образца	Модификатор		$\rho_{\text{нас}_3}$ г/см ³	$S_{\text{уд}_2}$ м ² /г	Электрореологический отклик E=3,5 кВ/мм; $\gamma=17 \text{ с}^{-1}$	
	Природа	Содержание по отношению к Ti, мол. %			τ , Па	J, мкА/см ²
1	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10	0,75	72	83	1,42
2*			0,65	90	116	1,45
3	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10	0,74	76	82	0,55
4*	H ₃ PO ₄	1**	0,84	91	84	0,53

Примечание: * – СВЧ-сушка; ** – в пересчете на P₂O₅. Соотношение TiO₂ : (NH₄)₂CO₃=1:1

По полученным данным (см. табл. 2) можно сделать вывод, что количество алюминия не сказывается на величине насыпной плотности продукта, но при увеличении содержания алюминия прослеживается тенденция к росту значения удельной поверхности. Таким образом, содержание алюминия в продукте можно варьировать в интервале от 6 до 10 мол.%. Такой состав наполнителя по модифицирующим компонентам обеспечивает наиболее высокие значения напряжения сдвига и малые значения плотностей тока утечки как при максимальных значениях напряженности прикладываемого электрического поля, так и при промежуточных.

Таблица 2 – Влияние количества алюминия в модифицированном продукте на структурно-адсорбционные и функциональные свойства

№ образца	Модификатор		$\rho_{\text{нас}_3}$ г/см ³	$S_{\text{уд}_2}$ м ² /г	Электрореологический отклик E=3,5 кВ/мм; $\gamma=17 \text{ с}^{-1}$	
	Природа	Содержание по отношению к Ti, мол. %			τ , Па	J, мкА/см ²
1	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O H ₃ PO ₄	2 1**	0,98	74	106	0,92
2	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O H ₃ PO ₄	4 1**	1,08	82	76	0,40
3	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O H ₃ PO ₄	6 1**	0,94	92	142	0,67
4	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O H ₃ PO ₄	8 1**	0,99	101	142	1,01
5	(AlNO ₃) ₃ ·9H ₂ O H ₃ PO ₄	10 1**	0,83	104	125	0,25

Примечание: ** - в пересчете на P₂O₅. Соотношение TiO₂ : (NH₄)₂CO₃=1:1

С целью установления состояния алюминия в образцах наполнителя использован метод последовательного травления. Суть метода заключалась в следующем: навеску готового продукта (см. табл. 3) обрабатывали в 1М растворе H_2SO_4 в течение 5, 15 и 30 мин. Эта процедура позволила профилировать объемную концентрацию модификатора в допированных образцах в зависимости от времени травления. Элементный состав образцов до и после травления определяли по энергодисперсионным спектрам с использованием метода растровой электронной микроскопии. Результаты исследований показали (см. рис.1), что около 50% от добавляемого количества алюминия находится в объеме частиц TiO_2 , остальное – на поверхности диоксида титана в виде оксида алюминия.

Таблица 3 – Характеристика исследуемых образцов на рисунке 1

№ образца	Природа модификатора	Температура обработки, °С	$\rho_{нас}$, г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г
1	$TiO_2+10\% Al+ 1\%P_2O_5$	700	0,75	100
2	$TiO_2+10\% Al+ 1\%P_2O_5$	600	0,55	149

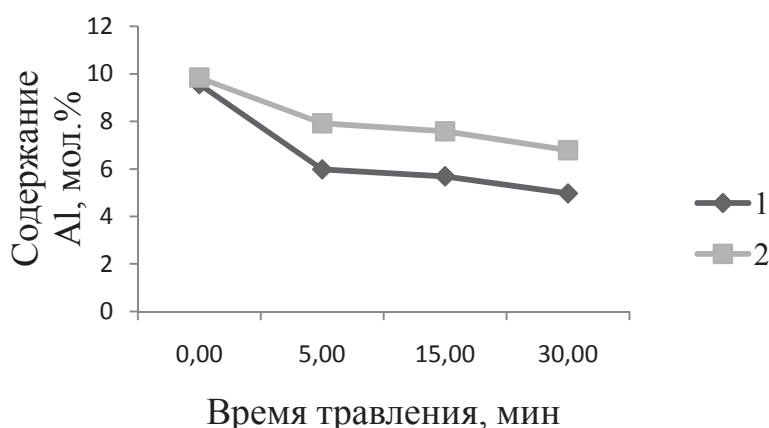


Рисунок 1 – Содержание алюминия в образцах от времени травления в H_2SO_4

Как видно в табл. 4, увеличение количества структурирующего компонента способствует росту дисперсности конечного продукта и улучшению его электрореологических свойств. Однако сравнение свойств образцов 1 и 2–7 позволяет отметить более существенное влияние наличия модифицирующих компонентов на структурно-адсорбционные свойства наполнителя. Следует отметить, что наряду с высокими значениями сдвиговых усилий электрореологических дисперсий установлены малые значения токов утечки, что открывает воз-

возможности использования электрореологических дисперсий с более высокой концентрацией наполнителя.

Таблица 4 – Влияние количества структурирующего компонента на свойства диоксида титана, модифицированного алюминием и фосфором

№ образца	Соотношение TiO ₂ : (NH ₄) ₂ CO ₃	Результаты			
		ρ _{нас} , г/см ³	S _{уд} , м ² /г	Электрореологический отклик E=3,5 кВ/мм; γ=17 с ⁻¹	
				τ, Па	J, мкА/см ²
1 [^]	1:1	0,83	6	-	-
2	1:0,1	0,77	72	64	0,23
3	1:0,25	0,76	78	83	0,27
4*	1:0,375	0,87	93	87	0,29
5	1:0,5	0,63	100	78	0,3
6	1:0,75	0,49	118	-	-
7	1:1	0,61	104	125	0,5

Примечание: * - измельчение в ступке; [^] – образец без модификатора; содержание наполнителя в ЭРД 5 мас.%.

Проанализировав результаты экспериментальных исследований, можно сделать следующие выводы:

1. СВЧ-сушка промежуточного продукта позволяет существенно уменьшить время синтеза, при этом не установлено негативное влияние данного метода сушки на эксплуатационные свойства наполнителя.

2. Комплексное модифицирование диоксида титана (алюминием и фосфором) позволяет получить продукт, для которого характерны малые плотности токов утечки в сравнении с продуктом, модифицированным только алюминием.

3. Установлен диапазон варьирования количества алюминия от 6 до 10 мол.% . При этом наблюдаются наиболее высокие значения напряжения сдвига в ЭРД и малые значения плотностей токов утечки.

4. Показано, что порядка 50% от вводимого количества алюминия находится в объеме частиц TiO₂. Остальное – на поверхности частиц диоксида титана в виде оксида алюминия.

5. При увеличении количества добавляемого карбоната аммония как структурирующего компонента прослеживается тенденция

увеличения значений удельной поверхности и улучшения функциональных свойств продукта как наполнителя.

Выражаем благодарность лаборатории реофизики и макрокинетики ИТМО им. А.В. Лыкова НАНБ за предоставленные результаты исследования электрореологических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Korobko E.V., Zhuravsky N.A., Novikova Z.A. Physicochemical and Electrorheological Properties of Titanium Dioxide Modified with Metal Oxides // Colloid Journal. 2014. Т.76. № 4. P. 506–512.

2. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко, З. А. Новикова. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях Коллоид. ж., 2017, т.79, №1, С. 65–72.

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32

Студ. Г.Г. Печенова, В.В. Саскевич
Науч. рук. доц., канд. хим. наук И.А. Великанова,
доц., канд. хим. наук Г.П. Дудчик
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

В последние годы отмечается стремительное возрастание интереса к обширному классу веществ – мультиферроикам (МФ) на основе BiFeO_3 , связанного сочетанием в них как магнитного ($T_N=643\text{ K}$), так и сегнетоэлектрического ($T_C=1083\text{ K}$) упорядочений. Наиболее известным мультиферроиком является феррит висмута (BiFeO_3), в котором экспериментально подтверждено сосуществование магнитных и сегнетоэлектрических упорядочений. В связи с этим твёрдые растворы на основе феррита висмута являются перспективным материалом для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодным для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов, которые по своим характеристикам будут во много раз превосходить используемые в настоящее время [1, 2].