

УДК 532.135:531.212

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2018 г. А. Н. Мурашкевич^{1,*}, К. М. Чечура¹, М. С. Новицкая¹,
О. А. Алисиенок¹, Е. В. Коробко², З. А. Новикова²

¹Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220006 Минск, ул. Свердлова, 13а

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 15

*e-mail: man@belstu.by

Поступила в редакцию 28.03.2018 г.

Нанодисперсный модифицированный диоксид титана с $S_{уд} = 70–130 \text{ м}^2/\text{г}$ получали золь–гель-методом. В качестве модифицирующих компонентов использованы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и H_3PO_4 . Функции структурирующего компонента выполняли додециламин и карбонат аммония. Впервые показана эффективность СВЧ-сушки промежуточного продукта и его диспергирования в планетарной мельнице для снижения насыпной плотности и улучшения электрореологической активности. Установлен характер изменения сдвиговых усилий и плотности токов утечки электрореологических дисперсий в ряду концентраций наполнителя 10–40 мас. %.

Ключевые слова: диоксид титана, СВЧ-сушка, диспергирование, плотность тока утечки, напряжение сдвига, наполнитель, электрореология

DOI: 10.1134/S0002337X18120126

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана уже несколько десятков лет изучают в качестве потенциального эффективно-го наполнителя электрореологических дисперсий (ЭРД). В силу не очень высокой активности индивидуального диоксида титана показана принципиальная возможность улучшения электрореологических свойств дисперсий на его основе модифицированием наполнителя за счет введения катионов металлов [1–9], структурирующих компонентов [10, 11], создания многослойных структур, где диоксид титана находится на поверхности, а в качестве “ядра” выступают сферические частицы органической или неорганической природы [12–18] либо “ядро” отсутствует [19]. В ряде работ сделана попытка использования в качестве наполнителя ЭРД диоксида титана, имеющего особую морфологию: нанотрубок, нановолокон, ежей, других 3D-структур [20–27], отмечаются их более высокие электрореологическая активность и седиментационная устойчивость. Однако вопреки вышеупомянутым результатам исследования, выполненные в [28], показали преимущества шарообразных частиц по сравнению с микро-стержнями подобного размера.

Возможность существенного улучшения свойств наполнителя ЭРД на основе диоксида титана путем модифицирования рядом неполярных органических растворителей показана в работе [29]. Установлено, что адсорбция неполярных молекул растворителей на поверхности частиц диоксида титана не только приводит к проявлению дополнительных поляризационных эффектов при воздействии электрического поля, но и изменяет внутреннее давление жидкости в точках контакта частиц в ЭРД. В результате это способствует значительному увеличению прочности структур под действием электрического поля. Достаточно высокие функциональные характеристики продемонстрированы материалами на основе нанокристаллического диоксида церия в качестве наполнителей ЭРД [30, 31]. Согласно заключению авторов, высокая дисперсность нанокристаллического диоксида церия и содержание в нем воды определяют функциональные характеристики ЭРД на его основе.

Следует отметить, что в отличие от многочисленных работ по созданию наполнителя ЭРД на основе нанодисперсного диоксида титана, проявление электрореологических свойств которого обусловлено присутствием воды, основное на-

правление наших исследований связано с поиском методов и приемов целенаправленной модификации кристаллической структуры диоксида титана. Ранее нами установлено, что получение высоких сдвиговых усилий при сохранении низких токов утечки возможно за счет комплексной модификации диоксида титана путем одновременного введения донорных и акцепторных примесей (соединений алюминия и фосфора) [32].

Целью настоящих исследований являлась оптимизация соотношения модифицирующих и структурирующих компонентов, излучение влияния условий сушки и измельчения продукта на его структурные, морфологические и электрореологические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наполнитель получали золь–гель-методом аналогично [11]. Модификаторами являлись $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и H_3PO_4 . Функцию структурирующих компонентов выполняли додециламин (ДДА, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NH}_2$) и карбонат аммония. Продукт сушили до постоянной массы при $130\text{--}150^\circ\text{C}$ в условиях неподвижного слоя или в бытовой печи СВЧ (при выходной мощности $550\text{--}700$ Вт), после чего измельчали в планетарной мельнице и термообрабатывали в течение 3 ч при 700°C .

Удельную поверхность образцов измеряли адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбата – фенола из раствора в *n*-гептане [33]. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11^\circ\text{--}70^\circ$ со скоростью сканирования 2 град/мин. Размер кристаллитов R (нм) оценивали, используя известное уравнение Шеррера. Морфологию, состав и размеры частиц наполнителя изучали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi РЭМ 5-4800 при ускоряющем напряжении 5 кВ. Для съемки энергодисперсионных спектров использовали порошки исследуемых образцов.

Электрореологическую чувствительность (ЭРЧ) дисперсий измеряли аналогично [11] по изменению вязкости, которую характеризовали напряжением сдвига дисперсии при заданной скорости в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью от 0 до $3.5\text{--}4.0$ кВ/мм. опыты проводили при температуре $t = 20^\circ\text{C}$ в ячейке-конденсаторе соосно-цилиндрического типа с помощью ротационного вискозиметра Rheotest 2.1 при фиксированном значении скорости сдвига, равном 17.1 с^{-1} . Количество наполнителя в дисперсиях составляло 5 мас. %, что достаточно для оценки их ЭРЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований апробировано введение модифицирующих добавок как в золь диоксида титана, так и во влажный осадок, полученный осаждением диоксида титана из частично гидролизованного раствора тетраоксида титана раствором карбоната аммония. Во втором случае можно было бы заметно упростить технологию получения образцов, исключив стадию пептизации осадка и получения золя. С учетом разного размера частиц золя и осажденного диоксида титана возможны различный характер и глубина взаимодействия модификаторов с основным компонентом.

Анализируя результаты, приведенные в табл. 1, можно отметить, что индивидуальный диоксид титана после термообработки при 700°C характеризуется низкой удельной поверхностью и имеет структуру рутила с размером кристаллитов $41\text{--}43$ нм. Ранее [34] показано, что он не проявляет заметной электрореологической активности (ЭРА). Введение модифицирующих и структурирующего компонентов позволило получить продукт с более высокой дисперсностью, причем более существенное увеличение удельной поверхности порошка (снижение размера кристаллитов) установлено в случае совместного модифицирования диоксида титана алюминием и фосфором. Единственной кристаллической фазой в продукте являлся анатаз [35]. По результатам табл. 1 и с учетом того, что при введении модифицирующих и структурирующего компонентов во влажный осадок сложнее гарантировать точное соотношение компонентов из-за возможного различия во влажности осажденного диоксида титана по объему, очевидны преимущества золь–гель-технологии, несмотря на ее многостадийность. Убедительным преимуществом золь–гель-процесса являются и электрореологические свойства получаемого наполнителя. Заметная разница в значениях плотности токов утечки ЭРД подтвердила предположение о различиях структурного состояния наполнителя и существенном влиянии порядка введения добавок к основному компоненту на глубину и характер их взаимодействия.

Сравнивая микрофотографии, представленные на рис. 1, можно отметить, что, несмотря на различие модифицирующих компонентов в составе наполнителя (алюминий на рис. 1а, алюминий и фосфор рис. 1б) и природы структурирующего компонента (ДДА на рис. 1а и карбонат аммония, рис. 1б), оба образцы характеризуются схожей морфологией. Они представляют собой микронные агрегаты кристаллитов анатаза размером $15\text{--}20$ нм.

Анализируя экспериментальные данные табл. 2, можно отметить, что модификация диоксида тита-

Таблица 1. Влияние условий введения модифицирующих и структурирующего (ДДА) компонентов на дисперсность наполнителя и его ЭРА в ЭРД

Образец	Модификатор		Введение добавок	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	R , нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ЭРА при $E = 3.5$ кВ/мм	
	Состав	$M/(Ti + M)$, мол. %					τ , Па	J , мкА/см ²
1	Al(NO ₃) ₃	10	В золь	0.80	23	54	106	3.4
2			Во влажный осадок (без пептизации)	0.85	28	59	78	2.5
3	Al(NO ₃) ₃	10	В золь	0.65	16	93	112	1.4
4	H ₃ PO ₄	1*	Во влажный осадок (без пептизации)	0.84	23	67	22	0.1
5	—	—	—	1.95	41–43	11	—	—

Примечание. (Массовое соотношение ДДА : TiO₂ = 1 : 1); диспергирование высушенного полупродукта в ступке; R – размер кристаллитов, E – напряженность прикладываемого электрического поля.

* В пересчете на P₂O₅.

на только фосфором позволяет заметно увеличить ЭРА дисперсий при заметном росте плотности токов утечки (в 2–3 раза), что является нежелательным эффектом в связи с большой вероятностью появления сквозной проводимости, которая приводит к пробое образцов дисперсий при наложении электрического поля. В этой связи очевидны преимущества совместного модифицирования диоксида титана алюминием и фосфором для улучшения структурно-адсорбционных характеристик и управления электрочувствительностью образцов. Одной из особенностей существующего метода получения наполнителя является использование большого количества структурирующего компонента, что в свою очередь может привести к нестационарным и пожароопасным условиям термообработки, поэтому были предприняты попытки замены ДДА на карбонат аммония. Также впервые апробирована СВЧ-сушка образцов перед заключительной термообработкой. Это позво-

лит заметно сократить продолжительность данной стадии, что весьма актуально при наработке представительных партий образцов, и, возможно, приведет к изменению свойств продукта.

В табл. 3 приведены характеристики синтезированных образцов наполнителя с различным количеством структурирующего компонента, а также результаты тестирования их ЭР-свойств. При увеличении соотношения TiO₂ : (NH₄)₂CO₃ = 1 : 0.025–1 удельная поверхность продукта возрастает на 15–17%. Однако более интересным является заметное улучшение его электрочувствительности в составе ЭРД, что может быть связано с изменением электрофизических свойств диоксида титана за счет более глубокой модификации азотом [36]. Измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице позволило уменьшить насыпную плотность почти в 2 раза, что обуслов-

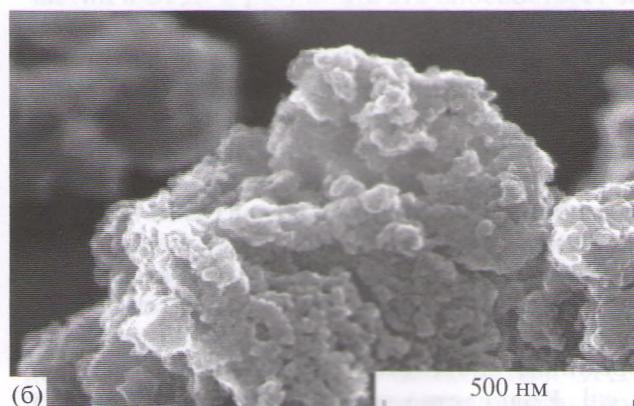
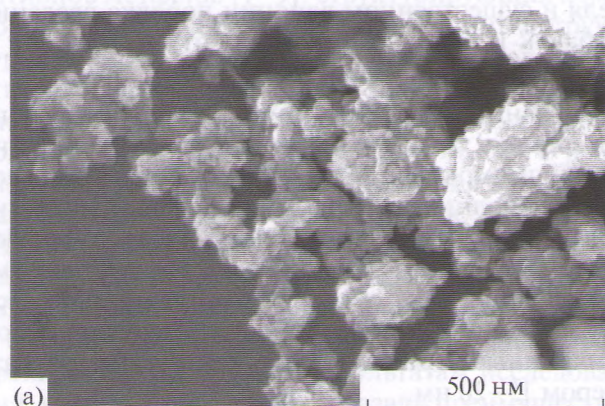
**Рис. 1.** Микрофотографии образцов 1 (а) и 3 (б) (см. табл. 1).

Таблица 2. Влияние природы и количества модифицирующих компонентов на структурные и электрореологические свойства наполнителя

Образец	Модификатор		$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ЭРА при $E = 3.5$ кВ/мм	
	Состав	M/(Ti + M), мол. %			τ , Па	J , мкА/см ²
условия синтеза			результаты			
1	H ₃ PO ₄	0.5*	1.02	23	56	5.7
2	H ₃ PO ₄	3*	1.01	71	84**	16.9
3	Al(NO ₃) ₃	10	0.74	92	67	2.1
4	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	7; 1*	0.79	80	50	0.5
5	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	10; 1*	0.75	111	84	2.8
6	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	10; 2*	0.59	105	45	0.6
7	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	10; 3*	0.58	125	39	0.4

Примечание. Структурирующий компонент – ДДА (ДДА : TiO₂ = 1 : 1); диспергирование высушенного полупродукта в ступке.

* В пересчете на P₂O₅.

** $E = 3.0$ кВ/мм.

Таблица 3. Влияние количества структурирующего компонента ((NH₄)₂CO₃) на дисперсность наполнителя и его ЭРА в ЭРД

Образец	Модификатор		Массовое соотношение TiO ₂ : (NH ₄) ₂ CO ₃	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ЭРА при $E = 4$ кВ/мм	
	Состав	M/(Ti + M), мол. %				τ , Па	J , мкА/см ²
условия синтеза			результаты				
1	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	10 1*	1 : 0.025	0.56	68	33	0.1
2			1 : 0.050	0.60	74	47	0.1
3**			1 : 0.100	0.77	72	64	0.3
4**			1 : 0.250	0.67	78	87	0.3
5**			1 : 0.375	0.65	100	88	0.3
6**			1 : 0.500	0.64	103	78	0.3
7**			1 : 1	0.60	108	86	0.3

Примечание. Образцы измельчались в планетарной мельнице после сушки.

* В пересчете на P₂O₅.

** СВЧ-сушка.

лено, вероятно, протеканием процесса механохимической активации на этапе измельчения.

Согласно результатам, приведенным в табл. 4, несмотря на различную природу и количество модификатора, измельчение высушенного промежуточного продукта в планетарной мельнице позволяет уменьшить насыпную плотность продукта почти в два раза. Кроме этого, полученные наполнители в составе электрореологических дисперсий демонстрируют высокие ЭР-отклики при сравнительно невысоких плотностях тока утечки, особенно это характерно для образцов диоксида

титана, модифицированных алюминием и фосфором одновременно. Самый высокий ЭР-отклик и развитая удельная поверхность присущи образцу, прокаленному при 600°C. Однако из-за относительно высоких токов утечки преимущественной остается термообработка при 700°C.

На основании результатов исследований по оптимизации количества алюминийсодержащего компонента модификатора (табл. 5) можно рекомендовать предпочтительный интервал концентраций 6–10 мол. % Al и 1 мол. % P₂O₅ для достижения стабильного ЭР-отклика дисперсий с бо-

Таблица 4. Влияние природы и количества модифицирующего компонента, механической обработки высушенного продукта на насыпную плотность, дисперсность наполнителя и его ЭРА в ЭРД

Образец	Модификатор		$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	R , нм	ЭРА при $E = 4$ кВ/мм	
	природа	$M/(Ti + M)$, мол. %				τ , Па	J , мкА/см ²
условия синтеза			результаты				
1	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	10; 1**	0.57	73	16	73	0.3
2	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	7; 1**	0.56	72	—	67	0.3
3*	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	7; 1**	0.55	149	—	140	2.0
4	Al(NO ₃) ₃	10	0.52	79	29	92	0.5
5	Al(NO ₃) ₃	7	0.56	75	—	103	0.6
6	Al(NO ₃) ₃ ,	10	0.85	110	—	86	0.6
7***	H ₃ PO ₄	1**	0.58	116	—	87	0.6
8	Al(NO ₃) ₃	10	0.75	72	—	86	1.4
9***			0.65	90	—	111	1.5

Примечание. Измельчение в планетарной мельнице после сушки.

* Термообработка при 600°C.

** В пересчете на P₂O₅.

*** СВЧ-сушка.

Таблица 5. Влияние количества алюминийсодержащего модификатора на физико-химические и функциональные свойства наполнителя

Образец	Модификатор		$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ЭРА при $E = 3.5$ кВ/мм	
	Состав	$M/(Ti + M)$, мол. %			τ , Па	J , мкА/см ²
1	Al(NO ₃) ₃ , H ₃ PO ₄	2; 1*	0.98	74	106	0.9
2		4; 1*	1.08	82	76	0.4
3		6; 1*	0.94	92	142	0.7
4		8; 1*	0.99	101	142	1.0
5		10; 1*	0.83	104	125	0.3

Примечание. СВЧ-сушка; диспергирование высушенного полупродукта в ступке.

* В пересчете на P₂O₅.

лее высокой концентрацией наполнителя. Как видно из рис. 2, совместное модифицирование диоксида титана алюминием и фосфором позволило увеличить сдвиговые усилия на 25–30% при уменьшении токов утечки в 3–4 раза, что особенно важно при эксплуатации концентрированных по наполнителю дисперсий.

Обработка энергодисперсионных спектров с учетом методики препарирования образцов позволила рассчитать элементный состав, представленный в табл. 6, из которого следует, что разра-

ботанная технология получения наполнителя обеспечивает возможность поддержания оптимального количества модифицирующих компонентов по отношению к диоксиду титана. В спектрах отсутствуют данные по содержанию азота в образцах. Учитывая химическую природу примесных азотсодержащих компонентов в высушенном продукте и их вероятное разложение при температурах, более низких, чем температура заключительного этапа термообработки (700°C), можно предполагать с учетом потерь масс, что они полностью уходят из образцов в виде N₂ и CO₂. Однако,

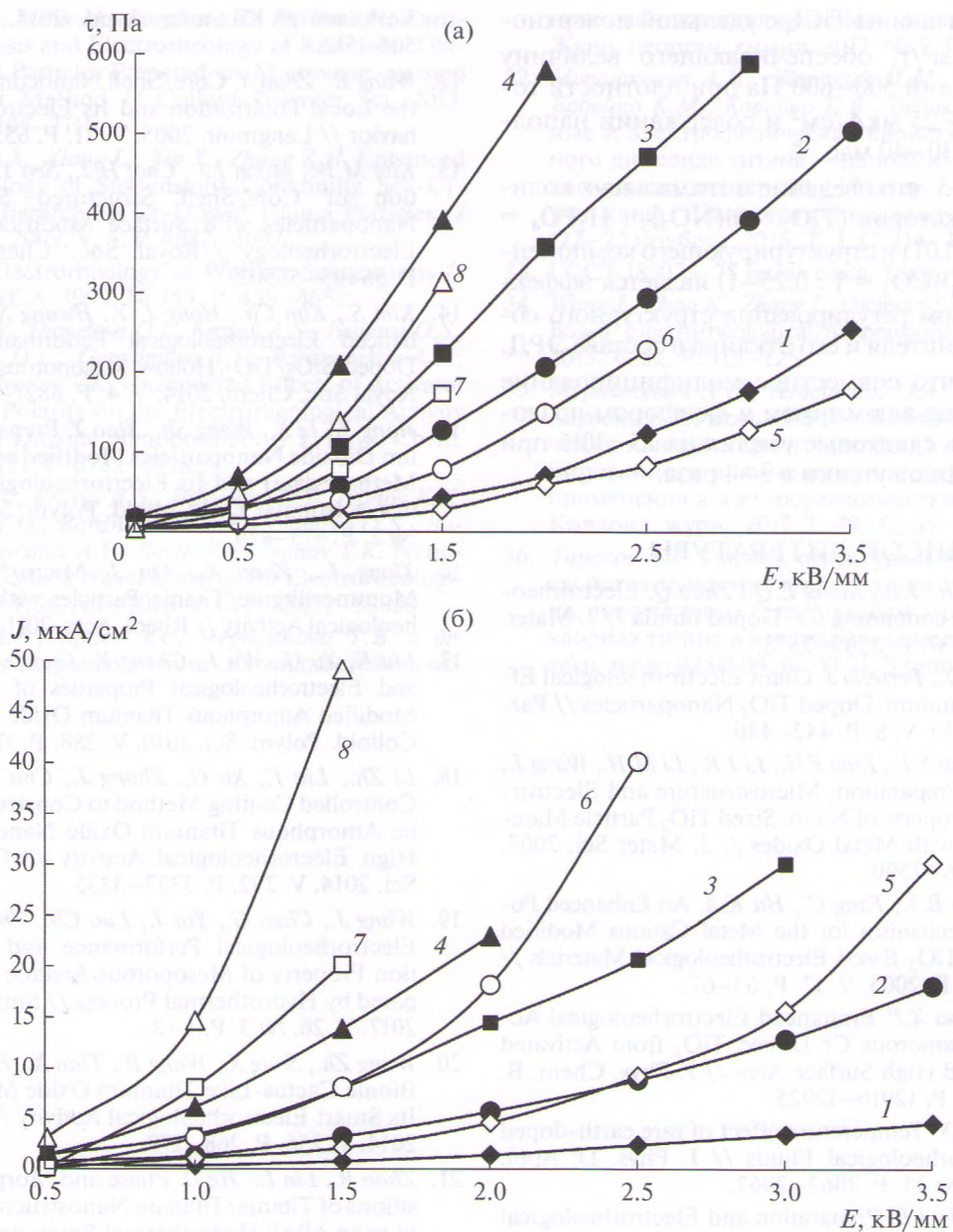


Рис. 2. Зависимости напряжения сдвига (а) и плотности тока проводимости (б) ЭРД от напряженности электрического поля: концентрация наполнителя в ЭРД – 10 (1, 5), 20 (2, 6), 30 (3, 7), 40 мас. % (4, 8); модификатор – Al + P (1–4), Al (5–8).

учитывая наложение максимумов в спектрах азота и титана, пока это предположение подтвердить с использованием энергодисперсионных спектров не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показаны преимущества золь–гель-метода по сравнению с другими известными вариантами получения модифицированного нанодисперсно-

Таблица 6. Состав образцов по данным энергодисперсионных спектров

Образец	С, ат. %				Al/(Ti + Al), ат. %	P/(Ti + P), ат. %
	Al	Ti	O	P		
7	3.04	28.62	67.97	0.37	9.62	1.28
9	3.61	31.16	65.23	–	10.38	–

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 4.

го диоксида титана из $TiCl_4$ с удельной поверхностью 70–130 m^2/g , обеспечивающего величину сдвиговых усилий 500–600 Па при плотности токов утечки 20–25 $\mu A/cm^2$ и содержании наполнителя в ЭРД 30–40 мас. %.

Установлено, что введение оптимальных количеств модификаторов ($TiO_2 : Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 = 1 : 0.06-0.1 : 0.01$) и структурирующего компонента ($TiO_2 : (NH_4)_2CO_3 = 1 : 0.25-1$) является эффективным приемом регулирования структурного состояния наполнителя и его отклика в составе ЭРД.

Показано, что совместное модифицирование диоксида титана алюминием и фосфором позволяет увеличить сдвиговые усилия на 25–30% при уменьшении токов утечки в 3–4 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Tang H., He J., Persello J. Giant Electrorheological Effects of Aluminium-Doped TiO_2 Nanoparticles // Particuology. 2010. V. 8. P. 442–446.
3. Shang Y.L., Jia Y.L., Liao F.H., Li J.R., Li M.H., Wang J., Zhang S.H. Preparation, Microstructure and Electrorheological Property of Nano-Sized TiO_2 Particle Materials Doped with Metal Oxides // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2586–2590.
4. Wu Q., Zhao B.Y., Fang C., Hu K.A. An Enhanced Polarization Mechanism for the Metal Cations Modified Amorphous TiO_2 Based Electrorheological Materials // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 63–67.
5. Yin J.B., Zhao X.P. Enhanced Electrorheological Activity of Mesoporous Cr-Doped TiO_2 from Activated Pore wall and High Surface Area // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12916–12925.
6. Yin J., Zhao X. Temperature effect of rare earth-doped TiO_2 Electrorheological Fluids // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. № 34. P. 2063–2067.
7. Zhao X.P., Yin J.B. Preparation and Electrorheological Characteristics of Rare-Earth-Doped TiO_2 Suspensions // Chem. Mater. 2002. № 14. P. 2258–2263.
8. Ma Sh., Liao F., Li Sh., Xu M., Li J., Zhang Sh., Chen Sh., Huang R., Gao S. Effect of Microstructure, Grain Size, and Rare Earth Doping on the Electrorheological Performance of Nanosized Particle Materials // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 3096–3102.
9. Yin J., Zhao X. Electrorheology of Nanofiber Suspensions // Nanoscale Res. Lett. 2011. № 6. P. 256–273.
10. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В. Использование модифицированного диоксида титана и титансодержащих композитов в качестве наполнителей, обладающих электро-реологическим эффектом // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 158–164.
11. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В., Журавский Н.А., Новикова З.А. Физико-химические и электро-реологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 506–512.
12. Wang B., Zhao X. Core/Shell Nanocomposite Based on the Local Polarization and Its Electrorheological Behavior // Langmuir. 2005. V. 21. P. 6553–6559.
13. Kim M.W., Moon I.J., Choi H.J., Seo Y. Facile Fabrication of Core/Shell Structured SiO_2 /Polypyrrole Nanoparticles with Surface Modification and Their Electrorheology // Royal Soc. Chem. 2016. V. 6. P. 56495–56502.
14. Kim S., Kim Ch., Hong J.-Y., Hwang S.H., Jang J. Enhanced Electrorheological Performance of Barium-Doped SiO_2/TiO_2 Hollow Mesoporous Nanospheres // Royal Soc. Chem. 2014. V. 4. P. 6821–6824.
15. Jiang Y., Li X., Wang Sh., Xiao Y. Preparation of Titanium Dioxide Nanoparticles Modified with Poly (Methyl Methacrylate) and Its Electrorheological Characteristics in Isopolar L // Colloid. Polym. Sci. 2015. V. 293. № 2. P. 473–479.
16. Xiang L., Zhao X., Yin J. Micro/Nano-Structured Montmorillonite/Titania Particles with High Electrorheological Activity // Rheol. Acta. 2011. V. 50. P. 87–95.
17. Liu F., Xu G., Wu J., Cheng Y., Guo J., Cui P. Synthesis and Electrorheological Properties of Oxalate Group-Modified Amorphous Titanium Oxide Nanoparticles // Colloid. Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 1739–1744.
18. Li Zh., Liu F., Xu G., Zhang J., Chu Ch. A Kinetics-Controlled Coating Method to Construct 1D Attapulgite Amorphous Titanium Oxide Nanocomposite with High Electrorheological Activity // Colloid Polymer Sci. 2014. V. 292. P. 3327–3335.
19. Wang J., Chen G., Yin J., Luo Ch., Zhao X. Enhanced Electrorheological Performance and Antis sedimentation Property of Mesoporous Anatase TiO_2 Shell Prepared by Hydrothermal Process // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. № 3. P. 1–8.
20. Wang Zh., Song X., Wang B., Tian X., Hao Ch., Chen K. Bionic Cactus-Like Titanium Oxide Microspheres and Its Smart Electrorheological Activity // Chem. Eng. J. 2014. V. 256. P. 268–279.
21. Zhao B., Lin L., He D. Phase and Morphological Transitions of Titania/Titanate Nanostructures from an Acid to an Alkali Hydrothermal Environment // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 1659–1668.
22. Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S., Ivanov V.K., Agafonov A.V. Micro-Mesoporous Anatase TiO_2 Nanorods with High Specific Surface Area Possessing Enhanced Adsorption Ability and Photocatalytic Activity // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 235. P. 185–194.
23. Zhang M., Jin Zh., Zhang J., Guo X., Yang J., Li W. Effect of Annealing Temperature on Morphology, Structure and Photocatalytic Behavior of Nanotubed $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 217. P. 203–210.
24. Qi Y.B., Wen W.J. Influences of Geometry of Particles on Electrorheological Fluids // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2231–2245.
25. Tan S., Song X., Zhao H., Ji S., Min W., Guo H., Chunjiang Zh. Rheology Properties of Ni/ TiO_2 /SDBS EMR Fluids // Adv. Mater. Res. 2013. V. 706–708. P. 254–257.

26. Sedlacik M., Mrlik M., Kozakova Z., Pavlinek V., Kuritka I. Synthesis and Electrorheology of Rod-Like Titanium Oxide Particles Prepared via Microwave-assisted Molten-Salt Method // *Colloid Polymer Sci.* 2013. V. 291. P. 1105–1111.
27. Yin J., Zhao X., Xiang L., Xia X., Zhang Z.H. Enhanced Electrorheology of Suspensions Containing Sea-Urchin-Like Hierarchical Cr-Doped Titania Particles // *Soft Matter*. 2009. V. 5. P. 4687–4697.
28. Otsubo Y. Electrorheology of Whisker Suspensions // *Colloids Surf. A*. 1999. № 153. P. 459–465.
29. Agafonov A.V., Davydova O.I., Krayev A.S., Ivanova O.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Baranchikov A.E., Kozik V.V., Ivanov V.K. Unexpected Effects of Activator Molecules' Polarity on the Electrorheological Activity of Titanium Dioxide Nanopowders // *J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 121. P. 6732–6738.
30. Agafonov A.V., Krayev A.S., Davydova O.I., Ivanov K.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Borilo L.P., Garshv A.V., Kozik V.V., Ivanov V.K. Nanocrystalline Ceria: a Novel Material for Electrorheological Fluids // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 88851–88858.
31. Агафонов А.В., Краев А.С., Герасимова Т.В. и др. Свойства электрореологических жидкостей на основе нанокристаллического диоксида церия // *Журн. неорган. химии.* 2017. № 5. Т. 62. С. 627–635.
32. 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. научн. конф. “Наноструктурные материалы”.* Минск (22–25 ноября). 2016. Т. 1. С. 114–117.
33. ГОСТ 18307 – 78 Белая сажа. Технические условия.
34. Wang J., Zhao K., Zhang L. Dielectric Analysis of TiO₂ – Based Electrorheological Suspensions // *Rheol. Acta*. 2013. V. 52. P. 115–125.
35. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В., Новикова З.А. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 65–72.
36. Тарасов А.Б. Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетраоксида титана в аэрозольных системах: дис...канд. техн. наук: 02.00.04, 02.00.21. Черноголовка, 2016.