

Оценка стабильности активности катализатора в течение месяца показала, что равновесная активность катализатора была не ниже первоначальной его активности.

Уравнение регрессии зависимости эффективности очистки (А, %) от дозы (D, мг/дм³) и времени обработки (Т, мин).

$$A = -7,692 + 4,169 \cdot D + 0,5108 \cdot T - 0,08502 \cdot D^2 + 0,001162 \cdot D \cdot T - 0,002059 \cdot T^2 + 0,0005386 \cdot D^3 - 0,00001831 \cdot D^2 \cdot T + 0,0000005765 \cdot D \cdot T^2 - 0,000002511 \cdot T^3.$$

где D – доза используемого катализатора, мг/дм³; Т – время обработки, мин

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что полученный катализатор обладает высокой каталитической активностью. Наиболее высокая константа скорости наблюдается при дозе катализатора 300 мг/дм³. При данной дозе катализатора, уже в течении 5 первых минут эффективность деструкции достигает 74%, а в течении 30 минут – 90%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhiqin Cao, Mingli Qin, Baorui Jia , Yueru Gu , Pengqi Chen , Alex A. Volinsky, Xuanhui Qu: One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis // *Ceramics International* 41 (2015) 2806–2812.
2. *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials* / Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Khachatur V. Manukyan. // *Proceedings of the Combustion Institute* Volume 31, Issue 2, January 2007, Pages 1789-1795 – 2016.

УДК 532.135:531.212

студент М.И. Симченко

А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук,
(БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

На кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники разработана технология нанодис-

персного диоксида титана, модифицированного алюминием и фосфором, с целью использования в качестве наполнителя электрореологических дисперсий (ЭРД).

Технология включает следующие основные стадии:

- осаждение гидратированного диоксида титана путем введения 20% раствора карбоната аммония в раствор частично гидролизованного тетрахлорида титана в воде, фильтрацию и промывку осадка;
- пептизацию осадка, введение модифицирующих (МК) и структурирующего (СК) компонентов в полученный золь при ультразвуковой обработке;
- СВЧ-сушку, измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице в присутствии органических компонентов;
- прокалку с последующим измельчением готового продукта.

Получаемый по данной технологии наполнитель обладает удельной поверхностью 90–120 м²/г, имеет структуру анатаза с размером кристаллитов 10–15 нм [1], в составе 5% по наполнителю электрореологических дисперсиях демонстрирует напряжение сдвига 100–150 Па при плотности токов утечки до 1 мкА/см² и напряженности приложенного электрического поля $E=3,5-4$ кВ/мм, скорости сдвига 17,1 с⁻¹.

Учитывая современные тенденции совершенствования состава и свойств наполнителей ЭРД для обеспечения стабильности электрореологического отклика дисперсий при повышенных температурах их эксплуатации, представлялось актуальным исследование эффективности модификации диоксида титана церием. Данный продукт, согласно литературным данным [2], обеспечивает не только высокие напряжения сдвига, сравнительно не высокие плотности токов утечки, но дисперсии на его основе сохраняют свои свойства при температурах 20–100°С, что делает этот материал весьма привлекательным для создания ряда устройств робототехники, гидравлических контуров охлаждения, где может происходить разогрев ЭРД. Кроме этого, диоксид церия согласно последним исследованиям [3], является весьма перспективным наполнителем ЭРД, а в композиции с диоксидом титана носителем катализаторов ряда важных каталитических процессов [4].

Методика получения наполнителя при модификации его церием была аналогична вышеописанной. В качестве компонентов модификатора использовали $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ и H_3PO_4 . В качестве структурирующего компонента использовали карбонат аммония при массовом соотношении к основному компоненту, равном 1:1. Синтезировали две серии образцов, в которых варьировали температуру на заключительной стадии обработки и содержание церия по отношению к титану в интервале 8,5–10 мол.%. Для оценки эффективности комплексного модифицирования

диоксида титана получали образцы только с церием и параллельно с церием и фосфором.

Структурно-адсорбционные характеристики измеряли методом адсорбционной гравиметрии, используя в качестве адсорбата фенол (в виде раствора в н-гептане). Более подробно адсорбционные и текстурные свойства некоторых образцов композитов на границе раздела газ/твердое оценивали из изотерм, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Площадь поверхности в расчете на единицу массы, или удельную поверхность определяли однотоочечным и многотоочечным методами БЭТ (S_{sp} , S_{BET}) и Ленгмюра (S_L), площадь внешней поверхности (S_{ext}) – сравнительным методом t-графика.

Анализируемые изотермы перестраивали в t-график в виде функции $n = f(t)$. Замена p/p_0 на t позволяла проводить сравнение изотермы и стандартной t-кривой. Площадь поверхности той микропористой составляющей, которая была измерима по азоту, S_{micro} , в расчете на единицу массы твердого тела могла быть получена как разность удельной поверхности, по BET, и внешней площади поверхности, S_{ext} , вычисленной t-методом, если только $S_{ext} < S_{BET}$ (1):

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext} \quad (1)$$

Методом одной точки рассчитывали также сорбционный объем ($V_{sp ads}$ и $V_{sp des}$) пор. Кумулятивную удельную поверхность ($S_{BJH ads}$, $S_{BJH des}$), адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ($V_{BJH ads}$ и $V_{BJH des}$) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм и распределение пор по размерам в линейной и логарифмической форме определяли методом ВЈН (Барретта-Джойнер-Халенды). Для описания реальной текстуры пор в широком диапазоне значений использовали модель DFT (теории функционала плотности). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. Относительная ошибка определения объема пор составляла 1 %, площади поверхности и размер пор 15 %. Оценивали также насыпную плотность образцов, поскольку она тесно взаимосвязана с седиментационной устойчивостью ЭРД, концентрацию диоксида титана в золе для поддержания заданного соотношения между TiO_2 и модификаторами.

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния температуры на заключительной стадии на основные характеристики наполнителя – насыпную плотность продукта и величину удельной поверхности.

Заметное уменьшение удельной поверхности продукта с ростом температуры обработки связано главным образом с кристаллизацией диоксида титана. Согласно литературным данным [4] модификация диоксида титана церием, также как и при модификации алюминием стабилизирует структуру анатаза, и она сохраняется вплоть до 800°C.

Таблица 1 – Влияние условий термообработки на величины

№	Характеристика образца	Режим термообработки		$\rho_{\text{нас}}$, Г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /Г
		время, ч	T, °C		
1	TiO ₂ +10 мол.%Ce+ 1 мол.%P TiO ₂ +10 мол.%Ce*	3	550	0,559;0,561*	129; 125*
2			600	0,562;0,574*	110; 109*
3			650	0,58; 0,623*	89; 80*
4			700	0,621; ,673*	52; 49*

Таблица 2. – Условия синтеза и характеристики полученных образцов наполнителя

№	Условия синтеза				Результаты		
	Модификатор		Режим термообработки		Содержание TiO ₂ в золе, %	$\rho_{\text{нас}}$, Г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /Г
	природа	содержание по отношению к Ti, мол. %	Время, ч	T, °C			
1	CeCl ₃ ·7H ₂ O; H ₃ PO ₄	10;1	3	700	2,972	0,51	54
2		8,5;1		550	3,023	0,54	107
3				700	2,640	0,58	56

Как видно в таблице 2 варьирование количества церия от 8,5 до 10 мол.% по отношению к диоксиду титана заметно не оказывает влияния на дисперсность и насыпную плотность продукта.

Изотермы адсорбции-десорбции азота (для сравнения приведены результаты обработки изотерм для наполнителя с Al и P) относятся к типу IV, характерному для мезопористых адсорбентов по классификации IUPAC. Важной капиллярно-конденсационной особенностью изо-

терм является наличие треугольного гистерезиса формы Н2. Такой гистерезис может рассматриваться как промежуточный между типами гистерезиса Н1 и Н4. Считается, что он присущ пористым телам с трудно интерпретируемыми и неоднозначными распределениями и формой мезопор, обусловленных сложными перколяционными эффектами в лабиринте из пересекающихся пор разных размеров с чередующимися расширениями и перетяжками.

Таблица 3 – Адсорбционные свойства наполнителей ЭРД, модифицированных (1) алюминием и фосфором и (2) церием и фосфором

№	S_{sp} , м ² /г	$S_{вет}$, м ² /г	S_L , м ² /г	S_{ext} , м ² /г	$S_{ВН}$ ads, м ² /г	$S_{ВН}$ des, м ² /г	V_{sp} ads, см ³ /г	V_{sp} des, см ³ /г	$V_{ВН}$ ads, см ³ /г	$V_{ВН}$ des, см ³ /г	D_{ads} , нм	D_{des} , нм	$D_{ВН}$ ads, нм	$D_{ВН}$ des, нм
1	102	108	152	112	126	151	0,24	0,23	0,25	0,24	8,8	8,7	7,8	6,5
2	91	96	136	105	126	157	0,23	0,22	0,23	0,23	9,4	9,1	7,4	5,9

Тем не менее, максимумы на кривых DFT-распределения, $D = 8,8 - 9,1$ нм, согласуются с максимумами ВН-распределений, $D = 6 - 7$ нм, а также со значениями средних гидравлических диаметров пор в таблице 3, что свидетельствует об определенной однородности пористой структуры исследуемых образцов. В дополнение к этому, согласно сравнительному t-методу, в образцах отсутствуют микропоры, в том числе супермикропоры с размерами 2–5 молекулярных диаметров азота для адсорбции при 77К. Образцы являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около 96–108 м²/г. Значения удельного объема пор – 0,23–0,24 см³/г.

Результаты, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют о высокой электрореологической активности нанодисперсного диоксида титана, модифицированного оксидом церия и фосфора. Однако, с учетом необходимости снижения токов утечки, которые в сильных полях могут привести к пробое ЭРД, становится понятной необходимость повышения температуры до 700°С. При этом усилия сдвига остаются достаточно высокими, а плотность токов утечки снижается в 2 раза.

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

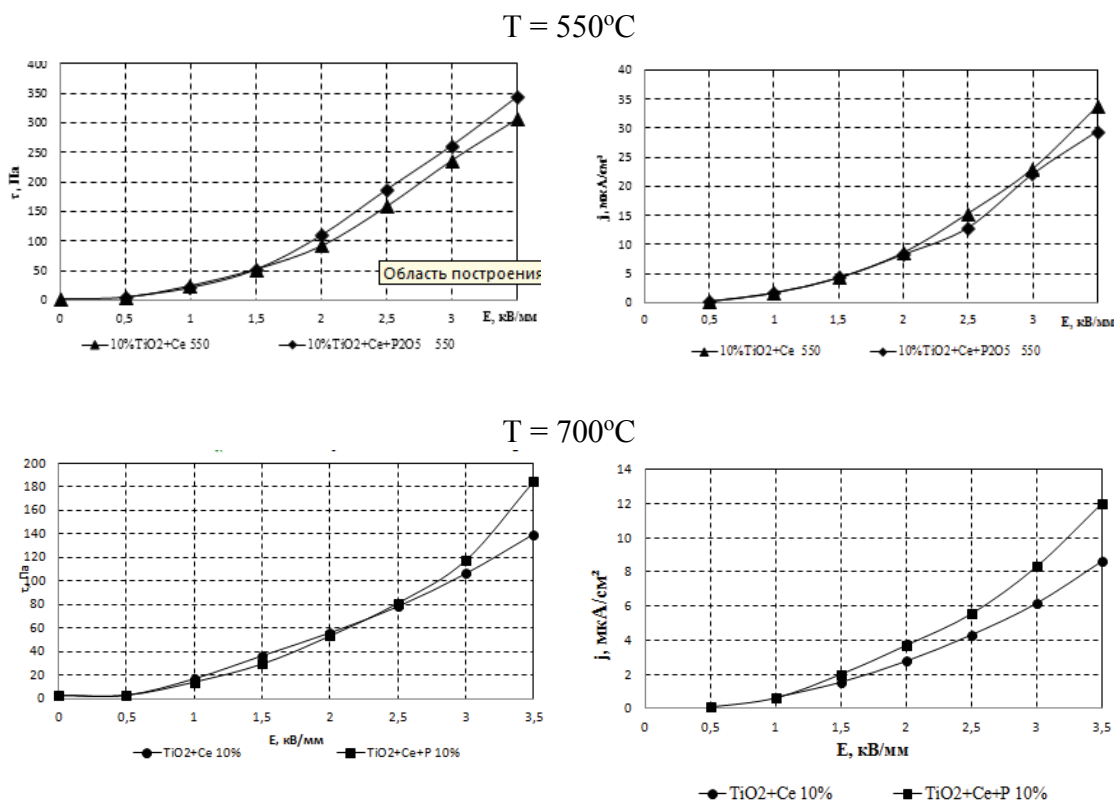


Рисунок – 1. Зависимости напряжения сдвига и плотности тока ЭРД, содержащих 10 мас.% наполнителя, от напряженности электрического поля, $\gamma=17,2 \text{ с}^{-1}$

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. J. Yin, X. Zhao Wormhole-like mesoporous Ce-doped TiO_2 : a new electrorheological material with high activity // J. Mater.Chem. – 2003 – V. 13. – P. 689–695.
3. А. В. Агафонов, А. С. Краев, Т. В. Герасимова и др. Свойства электрореологических жидкостей на основе нанокристаллического диоксида церия // Журнал неорган. химии – 2017, Т.62, – №5, – С. 627–635.
4. Г. А. Зенковец, А. А. Шутилов, В. Ю. Гаврилов и др. Формирование структуры ди-оксида титана, модифицированного оксидом церия // Кинетика и катализ – 2007. – Т.48, №5, С. 792–799.