

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ, НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЯХ

© 2017 г. А. Н. Мурашкевич<sup>1, \*</sup>, О. А. Алисиенок<sup>1</sup>, И. М. Жарский<sup>1</sup>,  
Е. В. Коробко<sup>2</sup>, З. А. Новикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет  
220006 Минск, ул. Свердлова, 13а

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси  
220072 Минск, ул. П. Бровки, 15

\*E-mail: man@belstu.by

Поступила в редакцию 12.01.2016 г.

Путем сравнительного исследования физико-химических свойств нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ , синтезированного из растворов  $\text{TiCl}_4$  золь-гель методом и методом соосаждения, показаны преимущества первого как в отношении величины удельной поверхности получаемого наполнителя, так и его электрореологического отклика в составе 5%-ных электрореологических дисперсий. Установлена корреляция между температурой обработки образцов  $\text{TiO}_2$  (600–800°C), их структурно-фазовым состоянием и электрореологическим откликом. Максимальный прирост величины напряжения сдвига имеет место для дисперсий  $\text{TiO}_2$ , содержащего 7–10 мол. % Al и термообработанного 3.0–3.5 ч при 700°C.

DOI: 10.7868/S0023291217010104

### ВВЕДЕНИЕ

Среди наполнителей электрореологических дисперсий (ЭРД) диоксид титана занимает особое место благодаря ряду полезных свойств и большому разнообразию методов получения, позволяющему гибко управлять его физико-химическими характеристиками в соответствии с функциональным назначением [1–13].

Ранее показано, что полученный осаждением из растворов  $\text{TiCl}_4$  и гидролизом алкоксидов титана  $\text{TiO}_2$ , модифицированный катионами металлов (Al, Sr, Fe, Sn, Ba, Na, Zr, Ce, Ca, Zn), является эффективным наполнителем ЭРД, обеспечивающим заметный прирост реологических показателей при воздействии электрического поля [14–18]. Однако наряду с достаточно высокими значениями реологического отклика ЭРД на основе данного наполнителя характеризовались и сравнительно высокими значениями плотности тока ( $j = 40$  мкА/см<sup>2</sup> при напряженности электрического поля  $E = 3.5$  кВ/мм), что исключало возможность их использования в широком температурном диапазоне, например, вследствие диссипативного разогрева динамических устройств (амортизаторов). Связано это, вероятнее всего, с особенностями влияния присутствующих в структуре на-

полнителя различных форм воды на протекание доминирующих процессов межфазной дипольно-релаксационной поляризации при воздействии внешнего электрического поля. Согласно мнению авторов работы [19], одна из причин слабого электрореологического отклика (ЭРО) дисперсий на основе индивидуального  $\text{TiO}_2$  (в отличие от модифицированного) состоит в его низкой проводимости.

В ряде работ [20, 21] обсуждается вопрос влияния размера и морфологии частиц диоксида титана на его отклик в составе ЭРД. В настоящее время известны методы получения наноразмерного  $\text{TiO}_2$  в виде нанотрубок, нановолокон и других, морфологически более сложных трехмерных структур, дисперсии на основе которых демонстрируют увеличение вязкости в 150–170 раз при содержании наполнителя 10–20 мас. % в электрическом поле напряженностью 2.5 кВ/мм и плотности тока проводимости в диапазоне значений 20–40 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что характеристики таких ЭРД стабильны в диапазоне температур от 20 до 100°C лишь в электрическом поле напряженностью до 1.5 кВ/мм, не создающем достаточный для практического применения прирост реологических показателей.

Ранее нами была показана возможность получения нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  из растворов  $\text{TiCl}_4$  золь–гель методом. Для управления структурно-фазовым состоянием оксида при термообработке и создания дефектов, существенно влияющих на его электронно-транспортные свойства, вводили структурирующие компоненты (СРК) и модификаторы. Дисперсии, содержащие 30–60 мас. % такого наполнителя, увеличивают напряжение сдвига до 0.63–2.63 кПа при  $E = 3\text{--}4$  кВ/мм и скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17.1 \text{ с}^{-1}$ , при этом величина  $j$  достигала всего 1.6–12 мкА/см<sup>2</sup>.

Представлялось актуальным детальнее изучить влияние условий и способа получения нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ , концентрации и последовательности введения модификатора и СРК, температурных условий обработки на структурно-адсорбционные свойства и электрореологическую активность дисперсий на его основе, что и явилось предметом настоящего исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь–гель метод включал получение золя  $\text{TiO}_2$  пептизацией гидратированного  $\text{TiO}_2$ , свежесажденного из раствора частично гидролизованного  $\text{TiCl}_4$ , введение при ультразвуковом диспергировании модификатора ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) и СРК, сушку до постоянной массы и термообработку в неподвижном слое при  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$  в течение 3–3.5 ч.

Был апробирован также модифицированный вариант, особенность которого состояла в том, что полученный золь  $\text{TiO}_2$  перед введением модификатора и СРК обрабатывали раствором аммиака с целью осуществления стадии золь–гель перехода при pH 10–12. При синтезе  $\text{TiO}_2$  по “короткой схеме” раствор  $\text{TiCl}_4$  подвергали контролируемому гидролизу до pH 1.5–3.0, обрабатывали его раствором аммиака и далее проводили операции, аналогичные используемым в золь–гель методе.

Параллельно был отработан метод соосаждения, согласно которому предварительно готовили раствор  $\text{TiCl}_4$  в изопропанол-этаноле или воде, добавляли раствор модификатора и затем смешивали с растворами аммиака (12%) или карбоната аммония (20%), выполняющих функцию осадителей. Раствор СРК вводили перед сушкой.

Удельную поверхность  $S_{\text{sp}}$  наполнителя определяли, измеряя адсорбцию фенола из раствора в *n*-гептане.

Рентгенофазовый анализ образцов наполнителя выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) при комнатной температуре в диапазоне значений угла рассеяния  $2\theta = 11^\circ\text{--}70^\circ$ ; скорость сканирования составляла 2 град/мин. Размер кристаллитов  $D$  оценивали, используя известное уравнение Шеррера.

ЭРД получали смешением трансформаторного масла (дисперсионная среда) и наполнителя (дисперсная фаза). Электрореологическую активность измеряли аналогично [22] по изменению вязкости, которую характеризовали напряжением сдвига  $\tau$  дисперсии при заданной скорости сдвиговой деформации  $\dot{\gamma}$  в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью от 0 до 3.5 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  $\dot{\gamma}$ , равном  $17.1 \text{ с}^{-1}$ . Измеряли крутящий момент, действующий на внутренний вращающийся цилиндр, по которому рассчитывали величину напряжения сдвига, а также ток утечки через зазор между коаксиальными цилиндрами и вычисляли его плотность. Содержание наполнителя в дисперсиях составляло 5 мас. %, что достаточно для оценки их электрореологической чувствительности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования полученных разными методами образцов нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ , модифицированного катионами алюминия. Благодаря наличию модификатора и СРК, которые при термообработке существенно влияют на процессы структурно-фазовых превращений  $\text{TiO}_2$ , удалось получить образцы оксида с  $S_{\text{sp}} = 60\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$ . В случае использования золь–гель метода не выявлено предпочтительного порядка введения модификатора. Об этом свидетельствуют результаты опытов 2, 3 (табл. 1), поскольку образцы, полученные при введении  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  как перед пептизацией свежесажденного  $\text{TiO}_2$ , так и в золь вместе с СРК в режиме ультразвукового диспергирования, имеют одинаковые свойства.

Обработка полученного золя раствором аммиака при использовании модифицированного золь–гель метода позволяет уменьшить количество СРК (в данном случае применяли полиэтиленгликоль (ПЭГ)) от 1.5 : 1 до 0.25 : 1 по отношению к  $\text{TiO}_2$  при неизменном значении  $S_{\text{sp}}$  оксида. В то же время дополнительный контакт влажного оксида, обладающего высоким сродством к ряду ионов, с катионами аммония и последующая термическая обработка, судя по всему, создают предпосылки для химической модификации  $\text{TiO}_2$  азотом. Согласно известным представлениям [23] внедрение азота приводит к изменению зонной структуры диоксида титана, его оптических свойств (показателя преломления и спектра поглощения, который сдвигается в видимую область), увеличению твердости и электропроводности и, согласно нашим данным (табл. 1), к увели-

**Таблица 1.** Влияние способа получения наполнителя на величину  $S_{sp}$  и ЭРО дисперсий на его основе; массовое соотношение ПЭГ :  $TiO_2 = 0.5 : 1$ ; молярное отношение  $Al : TiO_2 = 7 : 93$ ;  $T = 600^\circ C$ 

№ образца	Способ получения	$S_{sp}, m^2/g$	ЭРО при $E = 3.5$ кВ/мм и $\dot{\gamma} = 17.1$ с $^{-1}$		Примечание
			$\tau, Pa$	$j, \mu A/cm^2$	
1	золь–гель метод	67	120	16.0	
2		92	103	17.9	
3*		91	81	18.2	
4*	модифицированный	83	98	20.0	
5**	золь–гель метод	93	103	17.9	
6***	короткая схема	70	56	0.2	pH золя 1.2
7***		70	43	1.5	pH золя 3
8	метод соосаждения	102	52	0.9	
9		96	58	5.7	
10		105	27	0.2	

\* $Al(NO_3)_3$  вводили перед пептизацией свежесажденного гидратированного  $TiO_2$ . \*\*Массовое соотношение ПЭГ :  $TiO_2 = 0.25 : 1$ . \*\*\*Массовое соотношение ПЭГ :  $TiO_2 = 1 : 1$ .

чению плотности тока проводимости дисперсий, содержащих данный наполнитель. Атомы азота могут встраиваться либо на позиции атомов кислорода, либо в междоузлия кристаллической решетки. В обоих случаях изменяется зонная структура полупроводника [24, 25]. По данным [26] присутствие азота уменьшает ширину запрещенной зоны  $TiO_2$  до 2.5 эВ. Это приводит к уменьшению энергии активации носителей заряда, что и является, судя по всему, причиной увеличения  $j$  (табл. 1, образцы 4, 5).

ЭРД, содержащие в качестве наполнителя образцы  $TiO_2$ , полученные по короткой схеме или соосаждением (табл. 1, образцы 6–10), характеризуются более слабым электрореологическим эффектом и меньшими значениями  $j$ , несмотря на то, что величины  $S_{sp}$  этих образцов сравнимы и даже несколько больше величин  $S_{sp}$  для  $TiO_2$ , синтезированного золь–гель методом.

При использовании метода соосаждения смешение растворов титансодержащего компонента и модификатора до протекания процесса гидролиза и последующих стадий формирования структуры осадка создает условия для более интенсивного их взаимодействия и возникновения при термообработке дефектов иного типа, чем при использовании золь–гель метода. Нахождение алюминия в структуре диоксида титана возможно в междоузлиях, также вполне возможно (с учетом соотношения ионных радиусов) замещение  $Ti^{4+}$  в узлах кристаллической решетки на  $Al^{3+}$ , что приведет к формированию носителей заряда дырочного типа и иных дефектов. Кроме того, нельзя не учитывать различную морфологию

частиц наполнителей в зависимости от метода получения: предельно гидратированных частиц диоксида титана с развитой поверхностью и пористостью, получаемых золь–гель методом, и агрегированных осажденных порошков, основной вклад в формирование которых вносит процесс коагуляции.

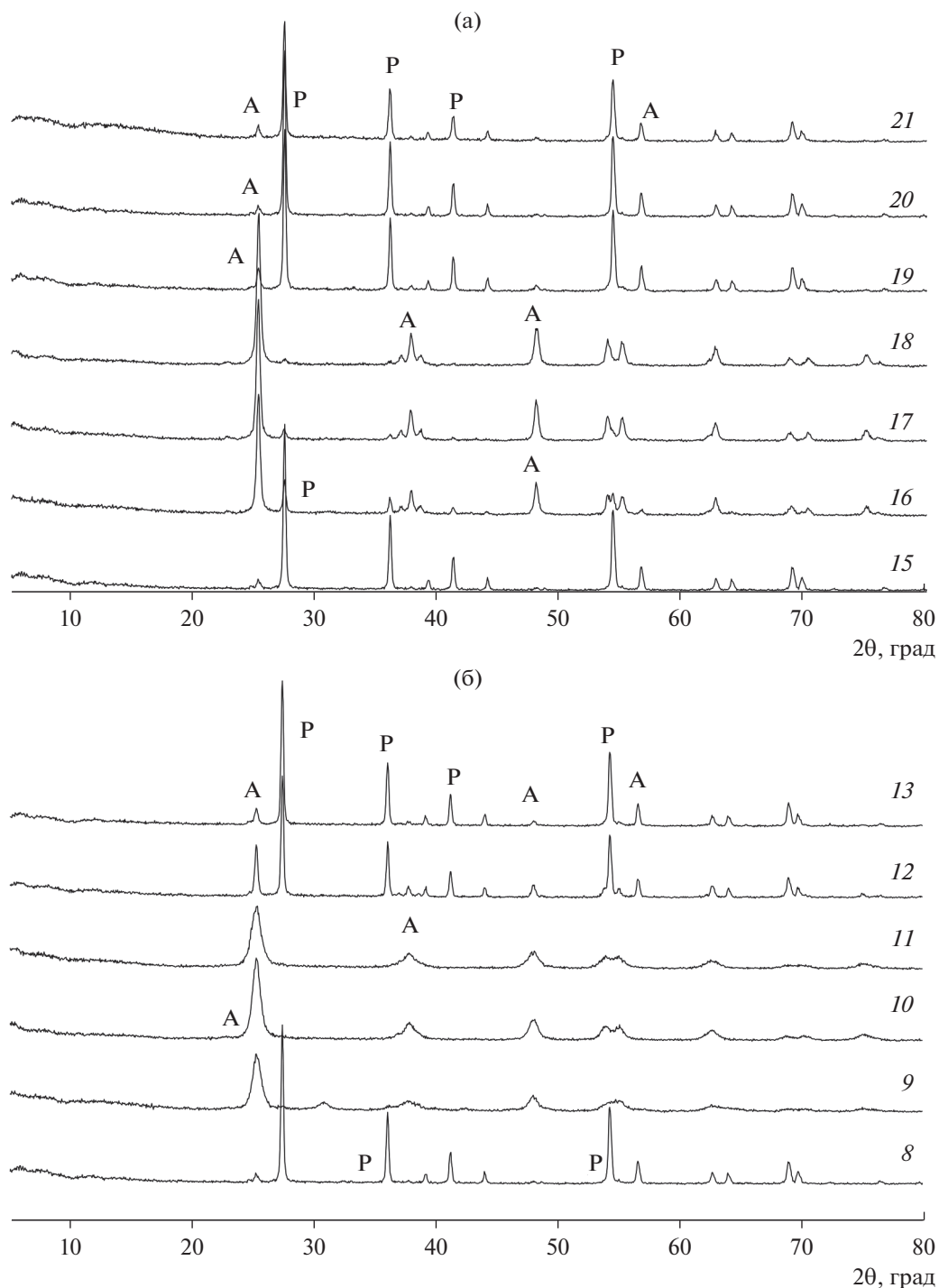
Проведенное нами ранее исследование образцов высокодисперсного  $TiO_2$ , модифицированного катионами  $Al$ , методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало [22], что с увеличением содержания алюминия в спектрах титана увеличивается доля компоненты, принадлежащей трехвалентному титану. Учитывая определенную температурную лабильность структуры  $TiO_2$ , представлялось актуальным всесторонне изучить свойства полученных золь–гель методом наполнителей, прогретых в более широком температурном интервале.

В табл. 2 приведены результаты исследования свойств наполнителя и условия его получения (температура обработки на заключительной стадии изменялась в интервале  $600–800^\circ C$  при использовании двух СРК – додециламина (ДДА) и ПЭГ и различном содержании модификатора). Видно, что индивидуальный  $TiO_2$ , полученный золь–гель методом без введения СРК и модификатора, характеризуется значениями  $S_{sp} = 10–16$  м $^2$ /г, которые закономерно уменьшается с ростом температуры обработки. Использование ПЭГ или ДДА позволяет увеличить  $S_{sp}$  получаемого наполнителя до  $18–37$  м $^2$ /г. Введение модификатора и изменение температуры обработки в исследован-

**Таблица 2.** Влияние условий получения на дисперсность и структурно-фазовое состояние образцов наполнителя

№ образца	Содержание Al, мол. %	СРК		T, °C	Структура TiO <sub>2</sub>	Размер кристаллитов, нм	S <sub>sp</sub> , м <sup>2</sup> /г	
		природа	массовое соотношение СРК : TiO <sub>2</sub>					
1	–	–	–	600	анатаз	16	16	
					рутил	45		
2	7	ПЭГ	0.5 : 1		анатаз	10	93	
3	12				анатаз	8	126	
4	–				анатаз	20	37	
					рутил	30		
5	7	ДДА	1.5 : 1		анатаз	9	128	
6	12				анатаз	8	123	
7	–				анатаз	21	48	
					рутил	30		
8	–	–	–		700	рутил	45	16
9	7	ПЭГ	0.5 : 1			анатаз	12	77
10	12					анатаз	10	99
11	–					анатаз	28	32
						рутил*	34	
12	7	ДДА	1.5 : 1			анатаз	13	103
13	12					анатаз	9	106
14	–					анатаз	25	26
						рутил*	30	
15	–	–	–			800	анатаз	33
16	7	ПЭГ	0.5 : 1		рутил*		33	
				анатаз*	24		29	
				рутил	27			
17	12			анатаз*	24		18	
				рутил	31			
18	–			анатаз	32		18	
		рутил*	41					
19	7	ДДА	1.5 : 1	анатаз*	24		24	
				рутил	28			
20	12			анатаз*	22		51	
				рутил	33			
21	–			анатаз	23	21		
				рутил*	41			

\* Основная кристаллическая фаза.

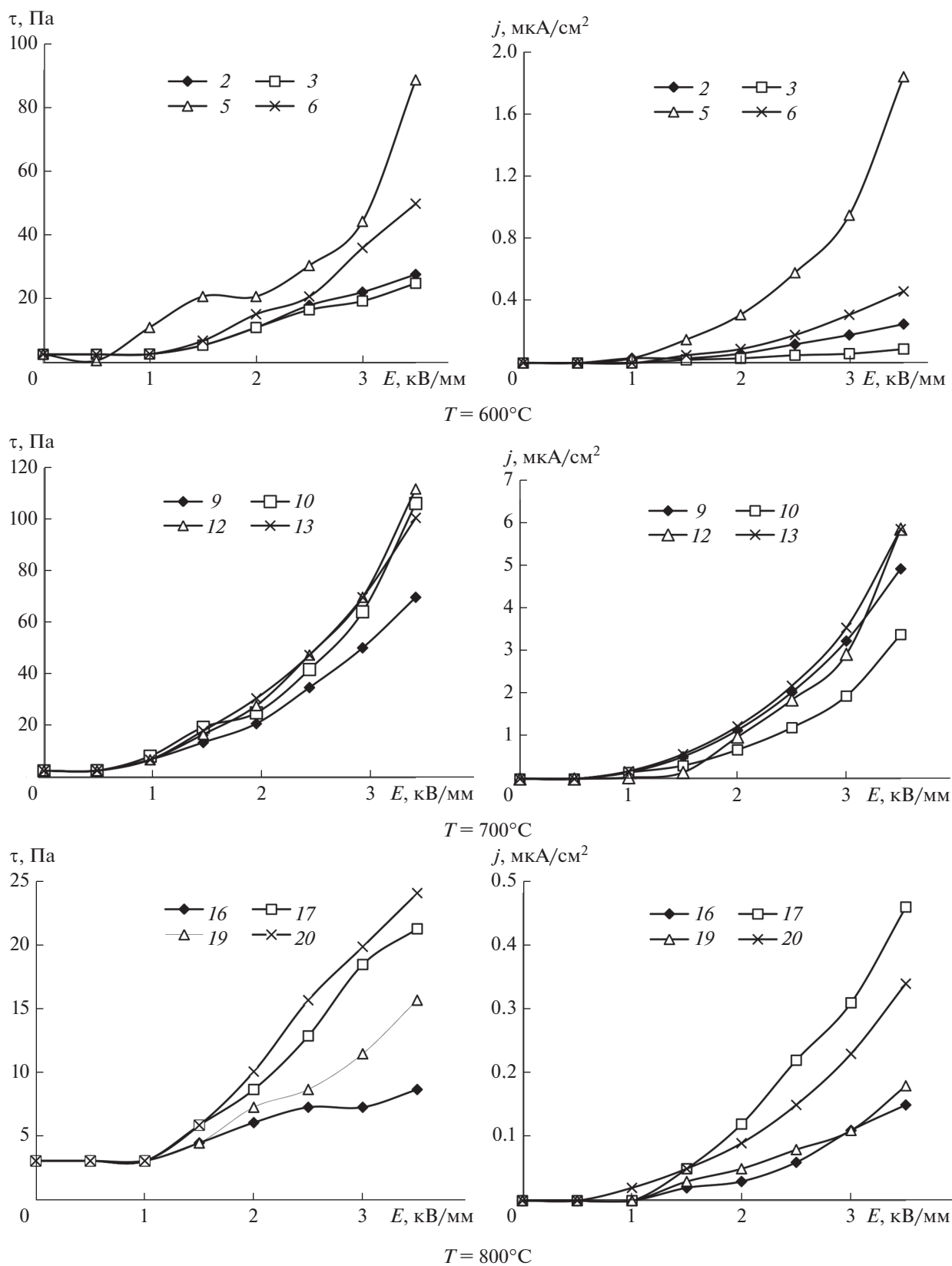


**Рис. 1.** Дифрактограммы диоксида титана, модифицированного алюминием, после термообработки при  $T = 800$  (а) и  $700^\circ\text{C}$  (б); номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. А – анатаз, Р – рутил.

ном диапазоне приводит к изменению величины  $S_{\text{sp}}$  в интервале  $18\text{--}128\text{ м}^2/\text{г}$ .

Результаты рентгенофазового анализа данной серии образцов показали (рис. 1, табл. 2), что в случае обработки при  $T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$  наполнитель, содержащий модификатор и СРК, характе-

ризуется структурой анатаза с размером кристаллитов  $D = 8\text{--}12$  нм. С увеличением количества модификатора от 7 до 12 мол. % наблюдается тенденция к уменьшению размера кристаллитов. Структура наполнителя, не содержащего модификатора, представлена анатазом и рутилом, при-



**Рис. 2.** Зависимости напряжения сдвига  $\tau$  и плотности тока проводимости  $j$  ЭРД от напряженности внешнего электрического поля  $E$ ; скорость сдвига –  $17.1 \text{ с}^{-1}$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

**Таблица 3.** Исследование влияния содержания модифицирующего компонента на дисперсность наполнителя и ЭРО дисперсий на его основе; массовое соотношение ПЭГ :  $\text{TiO}_2 = 0.5 : 1$

№ образца	Содержание Al, мол. %	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{sp}}, \text{м}^2/\text{г}$	ЭРО при $E = 3.5 \text{ кВ/мм}$ и $\dot{\gamma} = 17.1 \text{ с}^{-1}$	
				$\tau, \text{Па}$	$j, \text{мкА/см}^2$
1	2	700	58	31	1.7
2	4		62	35	2.8
3	6		64	46	2.8
4	8		71	61	4.5
5	10		79	73	5.2
6	—		40	—	—
7*	—		16	—	—
8	2	800	20	5	0.1
9	4		23	7	0.1
10	6		29	13	0.2
11	8		41	28	0.3
12	10		44	17	0.3
13	—		14	—	—
14*	—		10	—	—

\* Образцы получены без модификатора и СРК.

чем последний преобладает. С ростом температуры обработки образцов до  $800^\circ\text{C}$  происходила дальнейшая эволюция структуры в сторону увеличения доли рутила, который присутствует во всех модифицированных алюминием образцах. В случае наполнителя, синтезированного без СРК, рутил был основной кристаллической фазой.

Рисунок 2 иллюстрирует (в виде зависимостей  $\tau(E)$ ,  $j(E)$ ) электрореологические свойства дисперсий, содержащих 5 мас. % наполнителя. Максимальный электрореологический эффект (напряжение сдвига  $\tau \approx 70\text{--}116 \text{ Па}$ ,  $\dot{\gamma} = 17.1 \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 3.5 \text{ кВ/мм}$ ) наблюдался для дисперсий наполнителя, термообработанного при  $700^\circ\text{C}$ . Значения  $j$  при этом изменялись в интервале  $3.5\text{--}5.8 \text{ мкА/см}^2$ , причем в случае применения ДДА в качестве СРК можно отметить повышение степени дисперсности наполнителя и некоторое увеличение электрореологического эффекта (количество ДДА при этом было в три раза больше, чем ПЭГ).

Термообработка наполнителя на заключительной стадии при  $800^\circ\text{C}$  приводит к заметному снижению его электрореологической активности. Основной его кристаллической фазой (при

наличии модификатора и СРК) остается анатаз. На порядок уменьшаются и значения плотности тока проводимости.

Для оптимизации количества вводимого модификатора при термообработке образцов в интервале температур  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  была синтезирована дополнительная серия образцов, содержание алюминия в которых варьировали в диапазоне  $2\text{--}10 \text{ мол. \%}$ . Согласно данным табл. 3 в дисперсиях на основе наполнителя, обработанного при  $700^\circ\text{C}$ , наблюдается последовательное увеличение электрореологического эффекта с ростом количества введенного модификатора (увеличение напряжения сдвига  $\tau$  от  $30$  до  $70 \text{ Па}$  и плотности тока проводимости  $j$  от  $1.7$  до  $5.3 \text{ мкА/см}^2$  при  $E = 3.5 \text{ кВ/мм}$  и  $\dot{\gamma} = 17.1 \text{ с}^{-1}$ ). Таким образом, для создания эффективного наполнителя для ЭРД содержание в  $\text{TiO}_2$  модификатора (алюминия) можно варьировать в интервале  $7\text{--}12 \text{ мол. \%}$ , если термообработка проводится при  $700^\circ\text{C}$ . В составе наполнителя, обрабатываемого при  $800^\circ\text{C}$ , содержание модификатора должно быть ограничено  $7\text{--}8 \text{ мол. \%}$ .

## ВЫВОДЫ

Показаны преимущества использования золь-гель метода по сравнению с другими вариантами получения нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  из раствора  $\text{TiCl}_4$  для создания электрореологических дисперсий, обладающих меньшей проводимостью при сохранении требуемых реологических показателей. Оптимизирован состав наполнителя по содержанию СРК и модификатора (катионов алюминия) и режиму температурной обработки на заключительной стадии синтеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hwang J.S., Lee J., Chang Y.H. // *Macromol. Res.* 2005. V. 13. P. 409.
- Di K., Zhu Y., Yang X., Li C. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 294. P. 499.
- Cao J.G., Shen M., Zhou L.W. // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 1565.
- Xiang L., Zhao X. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 296. P. 131.
- Wei C., Zhu Y., Yang X., Li C. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 137. P. 213.
- Краев А.С., Агафонов А.В., Давыдова О.И. и др. // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. С. 661.
- Wang B.-X., Zhao X.-P., Zhao Y., Ding C.-L. // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. P. 3031.
- Qiao Y., Yin J., Zhao X. // *Smart. Mater. Struct.* 2007. V. 16. P. 332.
- Wang B.-X., Zhao Y., Zhao X.-P. // *Colloids Surf. A.* 2007. V. 295. P. 27.
- Cheng Y., Guo J., Xu G. et al. // *Colloid Polym. Sci.* 2008. V. 286. P. 1493.

11. *Liu X., Guo J., Cheng Y. et al.* // *Rheol. Acta.* 2010. V. 49. P. 837.
12. *Xiang L., Zhao X., Yin J.* // *Rheol. Acta.* 2011. V. 50. P. 87.
13. *Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др.* // *Успехи химии.* 2009. Т. 78. С. 942.
14. *Zhao X.P., Yin J.B., Xiang L.Q., Zhao Q.* // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 2569.
15. *Yin J.B., Zhao X.P.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 12916.
16. *Wu Q., Zhao B.Y., Fang C., Hu K.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2005. V. 17. P. 63.
17. *Shang Y.-L., Jia Y.-L., Liao F.-H. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 2586.
18. *Tang H., He J., Persello J.* // *Particuology.* 2010. V. 8. P. 442.
19. *Wang J., Zhao K., Zhang L.* // *Rheol. Acta.* 2013. V. 52. P. 115.
20. *Yin J., Zhao X.* // *Colloids Surf. A.* 2008. V. 329. P. 153.
21. *Wang Z., Song X., Wang B. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 256. P. 268.
22. *Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский и др.* // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. С. 506.
23. *Морозов А.Н.* Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
24. *Peng F., Cai L., Huang L. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. V. 69. P. 1657.
25. *Guo Y., Zhang X.-W., Weng W.-H., Han G.-R.* // *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. P. 7117.
26. *Ao Y., Xu J., Fu D., Yuan C.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 167. P. 413.