

# 钛酸钙体系电流变液的研究\*

王学昭<sup>1</sup>, 沈容<sup>1</sup>, 温维佳<sup>1,2</sup>, 孙刚<sup>1</sup>, 陆坤权<sup>1</sup>

(1. 中国科学院物理研究所, 北京 100080; 2. 香港科技大学 物理系, 香港 九龙)

**摘要:** 采用草酸共沉淀的方法合成钛酸钙(CTO)体系的纳米颗粒, 将颗粒与硅油均匀混合成的电流变液表现出了卓越的性能: 屈服强度可达 100kPa 以上; 电流密度小, 不超过  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 同时具有抗沉降性好, 制备工艺简单, 周期短等优点。研究了体积浓度、硅油粘度等对钛酸钙体系电流变性能的影响。不同温度处理过的 CTO 粉末所配制的电流变液的流变性能结果和 FT IR 结果表明, 羧基、羟基等极性基团是引发该体系巨电流变效应的原因。

**关键词:** 电流变液; 钛酸钙; 共沉淀法; 屈服强度

中图分类号: O37; O469

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)05-0681-03

## 1 引言

电流变液是<sup>[1,2]</sup>由纳米至微米尺度的介电颗粒与绝缘液体混合而成的。在外电场的作用下, 其剪切强度可随场强的增大而增大。当外场去除后, 又可回复到原始状态。这种可逆的“液固”转换的响应时间十分灵敏, 一般为毫秒量级。电流变液这种神奇的软硬可调的性能, 可用于工业和技术的广泛领域, 是一种极具发展前景的智能材料。而传统的电流变液, 剪切强度通常只有几个 kPa。根据介电理论预测, 这类通常电流变液的剪切强度上限约为  $10\text{kPa}$ <sup>[3]</sup>, 远远满足不了工程应用的要求。电流变液的剪切强度小成为几十年来电流变技术发展的瓶颈。

近年发展的巨电流变液, 屈服强度可达 100kPa 以上<sup>[4]</sup>, 用表面包覆层的极化饱和理论进行了解释, 引起了广泛兴趣, 对其的研究还刚刚开始。与所报道的钛酸钡包覆尿素的电流变液不同, 最近我们制备成功的纳米  $\text{Ca}_2\text{TiO}_3$ (CTO) 颗粒为基未进行颗粒表面包覆的新型电流变液, 屈服强度可达 100kPa 以上, 远远超过传统介电理论所预测的极限<sup>[3]</sup>, 而且剪切强度和外电场呈线性增大关系, 不同于通常电流变液中的平方关系。这种新型电流变液的机制用传统介电理论不能解释, 也与表面包覆颗粒的电流变液很不相同。我们所制备的钛酸钙体系的电流变液屈服强度大, 电流密度小(不超过  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), 大大优于目前已有报道的大部分其它电流变液材料<sup>[5~7]</sup>。同时, 具有抗沉降性好, 制备工艺简单, 周期短等优点, 为其今后的应用开拓了广阔的前景。

本文报道了钛酸钙(CTO)纳米颗粒的制备方法, 研究了体积浓度、硅油粘度等对钛酸钙体系电流变性能的影响, 测量了在不同温度处理的 CTO 粉末所配制的电流变液的流变性能, 通过 FT IR 谱分析了 CTO 粉末中羧基、羟基等含量随处理温度的变化与性能变化的关系, 发现存在于颗粒中的极性基团对电流变性能变化起关键作用, 对其产生机理进行了讨论。

## 2 实验

CTO 颗粒的制备采用化学共沉淀法。原料选用钛醇盐、钙盐, 无水乙醇、去离子水作为溶剂及反应剂, 用草酸沉淀合成 CTO 颗粒, 将该颗粒进行洗涤、过滤后于干燥箱中  $55^\circ\text{C}$  干燥 120h, 再经  $120^\circ\text{C}$  干燥, 便可得到 CTO 颗粒。经扫描电镜观测, 颗粒尺度为 50~100nm。将 CTO 颗粒均匀分散于硅油中, 配制成不同浓度的电流变液样品。

电流变液样品流变性能用自行设计组装的平板式流变仪测量, 由于平板高速旋转时样品会有离心作用影响, 因此只能测量低剪切速率的行为。我们这里给出的是剪切速率为  $0.2\text{s}^{-1}$  时的准静态剪切强度, 屈服强度。通过红外光谱定性分析粉末样品中分子及基团类型及含量的变化, 红外谱仪型号为 Digilab FTS3000。

## 3 结果与讨论

首先, 我们分别用不同粘度的硅油和 CTO 粉体制成电流变液, 研究了硅油粘度对电流变性能的影响, 发现 CTO 电流变液对硅油的粘度基本上不敏感。其屈服强度与电场的关系以及相应的电流密度与电场的关系如图 1 所示。样品选用的硅油的粘度为 10、50、100 和  $200\text{mm}^2/\text{s}$ , 电流密度浓度均为  $4\text{ml}(\text{硅油}) + 9\text{g}(\text{CTO 粉体})$ 。电流变响应关系大致相当, 均为较好的线性关系。5000V/mm 电场下的屈服应力为 60kPa 左右,  $10\text{mm}^2/\text{s}$  硅油的样品略高一些, 约为 80kPa; 电流密度值均在  $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下。那么在以后的实际应用中的, 我们就可以选择低粘度的硅油来配制样品, 这样有助于降低电流变液的零场粘度。

我们研究了 CTO 颗粒浓度对电流变性质的影响, 电流变性质对浓度很敏感。由于难以准确测量 CTO 颗粒的密度, 我们均采用以下的浓度表示方法: 硅油

\* 收到初稿日期: 2005 12 15

收到修改稿日期: 2006 02 07

通讯作者: 陆坤权

作者简介: 王学昭 (1978-), 女, 福建厦门人, 在读博士, 师承陆坤权研究员, 从事电流变液研究。

(ml)+粉体(g)。不同浓度的电流变液的屈服强度与电场的关系以及相应的电流密度与电场的关系如图2所示。

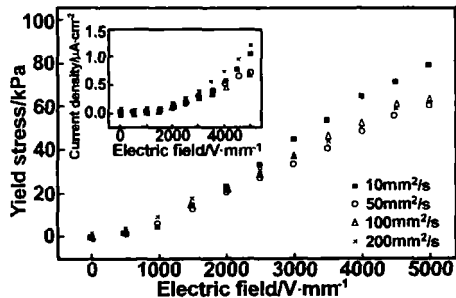


图1 不同粘度的硅油与CTO粉体所配制的电流变液的屈服强度与电场的关系和电流密度与电场的关系

Fig 1 The yield stress vs electric field strength of CTO particles dispersed in the silicon oils with different viscosities

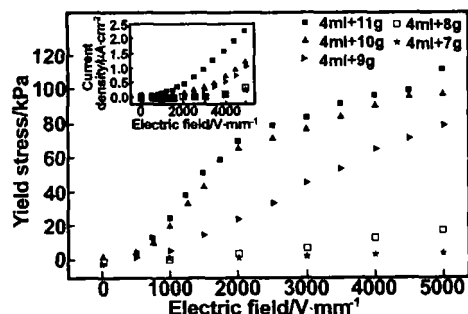


图2 不同浓度下的CTO电流变液的屈服强度与电场关系和电流密度与电场关系

Fig 2 The yield stress as function of electric field strength at different concentrations. The current densities vs. electric field are shown in the inset

可以看出4ml+7g的样品电流变性能特别微弱,即使在5000V/mm的电场下,屈服强度也只有4kPa左右,但具有浓度稀,流动性好的优点。4ml+8g的样品性能略有提高。4ml+9g样品的电流变性能有很大增强,5000V/mm电场的屈服强度升至78kPa,屈服强度和电场大致成直线关系。当浓度增至4ml+10g时,样品的屈服强度继续增大至接近于100kPa(5000V/mm下),同时也出现屈服强度增大变缓,并趋于饱和的现象,这将在后面讨论。而4ml+11g的样品表现上呈极其浓稠的状态,流动性较差,屈服强度比前一浓度的样品略高。就电流密度而言,浓度越高的样品,其电流密度越大,但是总体上这些样品的电流密度值均很小,均在 $3\mu A/cm^2$ 以下,是适合应用的一个有利因素。在实际应用中,可以根据不同的应力和流动性要求,选用不同浓度的材料来满足。

我们知道,普通晶态CTO颗粒制备的电流变液的屈服强度很低。我们制备CTO颗粒采用湿化学方法,制备和洗涤过程中必然保留了有机基团,必定是保留

的这些基团发生了关键作用。类比于含水电流变液材料<sup>[8]</sup>,当粉末样品中含水时有较大电流变效应,而水挥发后电流变效应将大大减弱。为了考察这些基团的影响,分别将CTO粉末加热到120、190、360、500和750℃,各保温2h。不同温度加热的颗粒中有机基团的含量必然发生变化,我们可以研究有机基团含量的变化与电流变性能的关系。用这5种CTO粉末分别与粘度为 $10mm^2/s$ 的硅油均匀混合配制电流变液样品,图3给出了这些样品的电流变性能关系。粉末于120℃下处理的电流变液样品在电场5000V/mm时,屈服应力可以达到110kPa,并且可以看出当加上电压后,屈服强度随着电场的增强而急剧增大,在2000V/mm以前呈线性关系。之后,随电场增大,屈服强度增幅减小,并且略有饱和趋势。当粉末处理温度为190℃时,样品的流变性能有所减弱,5000V/mm电场下,屈服应力值为30kPa。当处理温度继续升高,样品的流变性能急剧变弱,5000V/mm电场时,屈服应力仅有10kPa左右,但此时由于颗粒浸润性的改变而使样品粘性很大,导致零场屈服应力大,所以这时的样品电流变效应极弱。

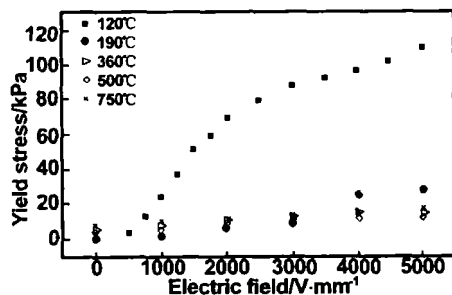


图3 不同温度处理后的CTO粉体与 $10mm^2/s$ 所配制的电流变液的屈服强度与电场关系

Fig 3 The yield stress vs the field strength of the suspensions of CTO particles heated at various temperature with  $10mm^2/s$  silicon oil

对这些CTO颗粒分别进行FTIR谱分析,如图4所示。

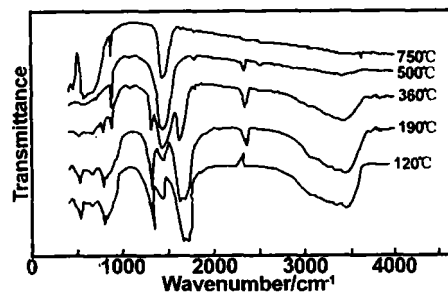


图4 不同温度处理后的CTO粉体的红外光谱图  
Fig 4 FTIR of CTO particles heated at various temperature

在120℃下烘干2h后的粉末,于 $3370cm^{-1}$ 处,出现羟基的强吸收峰。 $3000cm^{-1}$ 附近有C-H的吸收峰。 $1700$ 和 $1660cm^{-1}$ 处的两个吸收峰是由羰基( $C=O$ )的不对称振动所产生的,同时羰基的对称振

动产生的吸收峰出现在  $1430$  和  $1330\text{cm}^{-1}$  的位置。图中不同温度谱线中  $2330\text{cm}^{-1}$  左右的峰, 是空气中  $\text{CO}_2$  的吸收峰, 属于背底扣除的问题, 与成分无关。随着粉末处理温度的升高, 这些极性官能团的吸收峰逐渐减弱,  $500^\circ\text{C}$  后基本消失, 这与上面图 3 所示的电流变效应比较基本上可对应。

由红外光谱分析和所对应的电流变效应(图 3)可知, CTO 颗粒中的  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{O}-\text{H}$  等基团对电流变效应起决定作用。当这些极性基团存在时, 样品有强电流变效应。而极性基团分解消失后, 电流变效应变成极弱。我们制备 CTO 颗粒过程中, 并未加入任何特殊的添加剂, 更未进行颗粒包覆, 可见, 不久前提出的颗粒表面包覆层饱和极化模型<sup>[4]</sup>并不适合解释我们的实验结果。根据我们最近提出的极性分子导致电流变效应的模型, 当颗粒表面吸附有极性分子或极性基团时, 极性分子在颗粒间强局域电场作用下取向并与极化电荷发生作用, 这种作用比极化颗粒间相互作用大得多, 从而产生很强的电流变效应, 详细结果将另行报道。CTO 颗粒中所含  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{O}-\text{H}$  基团的偶极矩分别为  $2.3\sim 2.7$  和  $1.51$  Debye, 是较强的极性基团, 因此有强电流变效应。没有这些极性基团时, 将如同普通电流变液, 效应很弱。

至于  $120^\circ\text{C}$  干燥的电流变液样品所出现的在  $2000\text{V}/\text{mm}$  之后, 屈服强度随着电场增强而增大的幅度变小, 并且略有饱和趋势可能是由于此时参加作用的极性基团已经不足所导致的, 也可能是不同的极性基团作用所致。具体的作用机理正在深入研究。

CTO 体系的电流变液材料抗沉降性能好, 样品经过长时间静置后并未见明显分层, 并且能够维持性能

良好。

## 4 结 论

我们在制备了高性能 CTO 电流变液材料的基础上, 研究了浓度和硅油粘度对其电流变性能和电流密度的影响, 该体系的电流变性能对浓度极为敏感, 但对硅油粘度没有特别的选择性。研究发现该颗粒包含的极性基团羟基、羰基等对高屈服强度性能起关键作用, 有别于传统介电理论和新近提出的表面饱和极化理论的作用机制。

致谢: 感谢中国科学院海外杰出学者基金和中国科学院方向性项目 对本课题的大力支持!

## 参考文献:

- [1] 王学昭, 沈 容, 陆坤权. 钛酸钙电流变液及其制备方法 [P]. 中国专利: 2004100782433, 2004 09 22.
- [2] Wang X Z, Shen R, Wen W J, et al. [J]. International J Modern Phys B, 2005, 19(79): 1110-1113.
- [3] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, et al. [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(12): 2499-2502.
- [4] Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. [J]. Nat Mater, 2003, 2: 727.
- [5] Zhang Y L, Ma Y, Lu K Q, et al. [J]. Appl Phys Letters, 1998, 73: 1326-1328.
- [6] Yin J B, Zhao X P. [J]. Chem Mater, 2004, 16: 324-328.
- [7] Yin J B, Zhao X P. [J]. Chem Mater, 2002, 14: 4633-4640.
- [8] Tamura H, See H, Doi M. [J]. J Phys D Appl Phys, 1993, 26: 1181-1187.

## The research on calcium titanate nanoparticle ER fluid

WANG Xue zhao<sup>1</sup>, SHEN Rong<sup>1</sup>, WEN Wei jia<sup>1,2</sup>, SUN Gang<sup>1</sup>, LU Kun quan<sup>1</sup>

(1. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hongkong China)

**Abstract:** A type of water free calcium titanate (CTO) nanoparticles was synthesized by means of co precipitation method. The CTO/silicone oil ER fluid exhibits excellent electrorheological properties: high shear stress up to more than  $100\text{kPa}$ , a low current density (less than  $10^4\text{A}/\text{cm}^2$  at  $5\text{kV}/\text{mm}$ ), and long term stability against sedimentation. We research on the influence of concentration and silicon oil with different viscosity on CTO ER fluid. Although there are not special additives in the ER fluids, it is found from the FT IR that a trace of hydroxyl group, carbonyl group remained in the particles which dominate the ER response.

**Key words:** electrorheological fluid; calcium titanate; co precipitation; yield stress