

棒状草酸氧钛钙巨电流变颗粒制备及其电流变性能研究

刘雅娇¹, 程昱川^{2*}, 诸跃进¹, 许高杰²

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为研究电流变液的剪切强度, 首先采用化学共沉淀法合成棒状草酸氧钛酸钙(CTO)纳米颗粒, 通过改变聚乙二醇的相对分子质量、用量以及水和乙醇的配比调节颗粒形貌; 然后将最优条件下制备的棒状结构 CTO 纳米颗粒均匀地分散在硅油中, 发现制得的电流变液表现出优异的电流变特性和抗沉降性, 屈服应力可达 180 kPa.

关键词: 电流变液; 草酸氧钛酸钙(CTO)纳米颗粒; 棒状纳米粒子; 化学共沉淀

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 03-0055-05

电流变液(Electrorheological Fluid, ER)通常由具有高介电常数的固体颗粒均匀分散在低介电常数的绝缘油(如植物油, 硅油等)中形成的一种智能流体, 外加电场后介电颗粒发生极化, 排列成链, 使得电流变液从低粘度流体转变为具有一定屈服强度的宾汉流体^[1]. 电流变液具有软硬变化可逆、可控、迅速的特点^[2-3], 特别适用在传动系统、制动系统、减震降噪等机电一体控制领域^[2-4], 是一种极具发展前景的智能材料. 传统电流变液剪切强度通常只有几千帕, 远不能满足工程要求, 剪切强度过小已成为近年来电流变技术发展的瓶颈^[5].

2003 年香港科技大学的温维佳等^[6]将尿素包覆在 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 上, 获得静态屈服应力超过 100 kPa 的巨电流变液, 使得电流变技术的实际应用成为可能. 这类电流变液剪切强度比传统电流变液高一个数量级以上, 且剪切强度与电场强度呈线性关系, 是一种新型的电流变液, 被称为巨电流变液^[7-8]. 有研究表明^[9-13], 影响巨电流变效应的主要因素有: 分散相颗粒的性质、基液、添加剂、外场等. 最近的研究发现^[14-15], 分散相颗粒的表面形貌对电流变液的性能有重要的影响. 具有高长径比的颗粒比低长径比的颗粒具有更高的极化率^[16]. 考虑到强的径向极化作用^[17], 相对于各向同性颗

粒, 一维取向的介电材料具有更高的应用前景^[18]. 在早期研究中, 我们合成了棒状的草酸氧钛钙(CTO)纳米颗粒, 通过改变草酸添加量优化颗粒的长径比, 其电流变性质得到明显提高^[19], 但是这种材料的制备方法改变了产物主成分添加量, 致使颗粒产率较低.

本文采用简单的共沉淀法并添加聚乙二醇(PEG)制备 CTO 纳米颗粒, 系统地研究了 PEG 的相对分子质量、用量以及水和乙醇的配比对颗粒形貌的影响. 设计了一种操作简单, 容易放大的棒状 CTO 颗粒制备方法, 获得的一维棒状 CTO 颗粒具有优异的电流变活性.

1 实验部分

1.1 实验试剂

草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化钙(CaCl_2)、钛酸四正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)、聚乙二醇($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 相对分子质量为 2 000、10 000、20 000)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)均购于国药集团化学试剂有限公司; 硅油: 粘度 $10 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 超纯水由 Millipore-Q 超纯水设备提供.

1.2 仪器设备

循环水真空泵(SHZ-D(III)型)、真空干燥箱

收稿日期: 2017-02-23.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21573267, 11374311); 浙江省自然科学基金(LY14B070012).

第一作者: 刘雅娇(1990—), 女, 辽宁沈阳人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 电流变液. E-mail: liuyajiao@nimte.ac.cn

*通信作者: 程昱川(1982—), 女, 浙江宁波人, 研究员, 主要研究方向: 电流变液. E-mail: yccheng@nimte.ac.cn

(DZF-6050 型)、超声波清洗器(KQ2200E 型)、台式高速离心机(Genius 16K)、扫描电子显微镜(日本日立公司 S-4800 型)、X 射线衍射仪(布鲁克公司)、旋转流变仪(美国热电公司 HAAKE RS6000 型)。

1.3 棒状 CTO 纳米颗粒形的制备

以钛酸四正丁酯、 CaCl_2 、草酸为原料,水、无水乙醇为溶剂,PEG 为模板剂,采用化学共沉淀法制备 CTO 纳米粒子,实验流程如图 1 所示。将 6 mL 钛酸四正丁酯,5.39 g 草酸加入到 70 mL EtOH/ H_2O 混合溶剂中,搅拌 4 h,配成溶液 A。同时将 1.92 g CaCl_2 和 PEG 加入到 EtOH/ H_2O 混合溶剂中,搅拌 4 h,配成溶液 B。然后在强力搅拌下把溶液 B 缓慢滴加入溶液 A 中,继续搅拌 4 h;将反应生成的沉淀离心分离,用水和乙醇各清洗 2 遍后于真空烘箱中 60°C 干燥 24 h,碾磨成粉状。为优化实验结果,改变反应条件(表 1),重复上述实验。

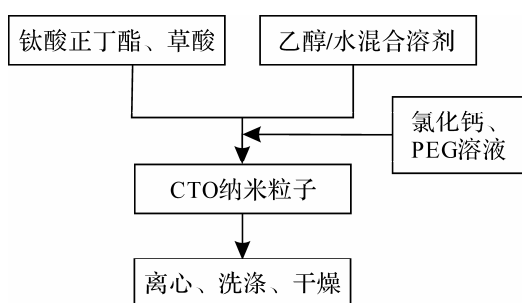


图 1 CTO 纳米粒子制备流程

表 1 PEG 相对分子质量、用量及水和乙醇配比

组次	PEG 相对分子质量	PEG 用量/g	EtOH 水配比
1	2 000	4	1:2.2
2	10 000	10	1:1
3	20 000	16	2.2:1
4			1:0

1.4 电流变液的配制

将上述得到的样品粉末在 120°C 干燥 2 h 后与硅油按一定质量比混合,碾磨分散均匀,得到电流变液。

1.5 结构及性能表征

取制备的粉体少量超声分散于乙醇中,取溶液滴于硅片上,放置至乙醇完全挥发,然后用扫描电镜观测。

电流变液静态剪切应力用自制的平板式屈服应力测试系统测得,极板直径为 10 mm,上下极板

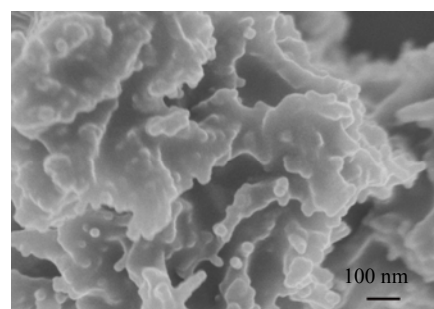
距离为 1 mm,剪切速率为 0.1 s^{-1} 。

2 结果与讨论

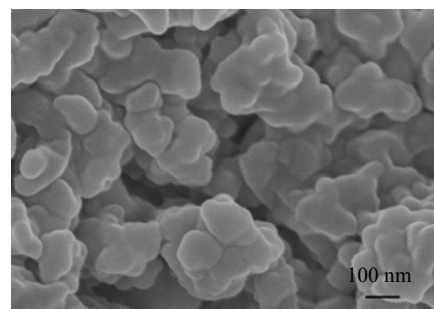
2.1 形貌控制

2.1.1 聚乙二醇相对分子质量对形貌的影响

图 2 为不同相对分子质量聚乙二醇体系制得的 CTO 纳米颗粒的扫描电镜照片。从图 2 可以看出,随着 PEG 相对分子质量增大,体系由一团无规颗粒粘在一起(图 2(a))变成较为分散的片状结构(图 2(b))。当 PEG 相对分子质量增大至 20 000 时,体系转变为直径约 25 nm,长 50~200 nm 的纳米棒状结构(图 2(c))。不同于传统电流变液所用的微米尺度颗粒,相对分子质量为 20 000 的聚乙二醇可以制得我们所需的棒状纳米结构,故在后续实验中选择聚乙二醇的相对分子质量为 20 000。



(a) PEG 相对分子质量为 2 000



(b) PEG 相对分子质量为 10 000



(c) PEG 相对分子质量为 20 000

图 2 不同相对分子质量 PEG 体系的 SEM 照片

同时对棒状 CTO 纳米颗粒形成机制进行了探析(图 3). 图 3 中 M 代表金属离子, 本实验所用的金属离子为 Ca. Ca 为非重金属元素, 安全性高且成本低, 更重要的是用它制备的电流变液屈服强度高. 随着聚乙二醇相对分子质量的增大, 分子链长度增加, 使产物更趋向线性增长, 加入钛酸四正丁酯和草酸后更易形成棒状结构的 CTO 纳米粒子.

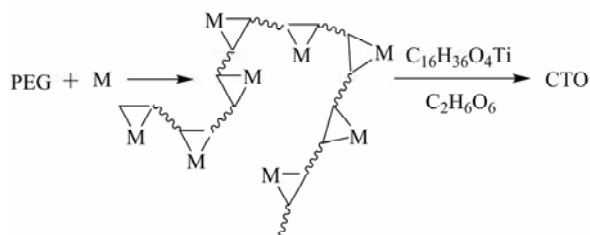
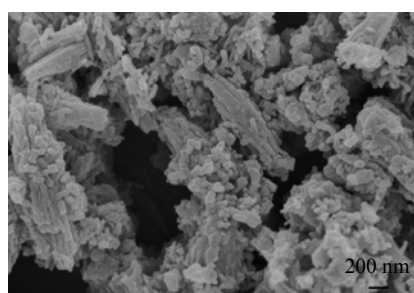


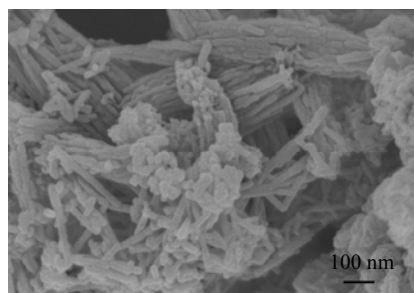
图3 生成CTO纳米颗粒的反应机制

2.1.2 聚乙二醇用量对形貌的影响

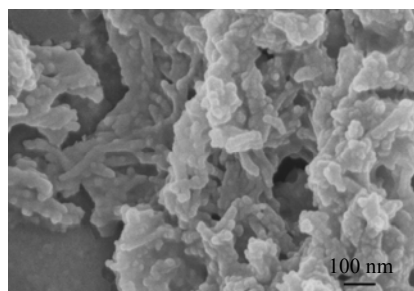
图4为不同聚乙二醇用量体系CTO颗粒的扫描电镜照片。



(a) PEG 量为 4 g



(b) PEG 量为 10 g



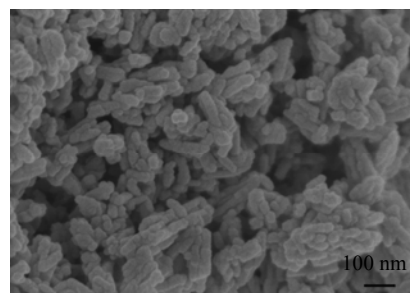
(c) PEG 量为 16 g

图4 不同PEG用量的体系SEM照片

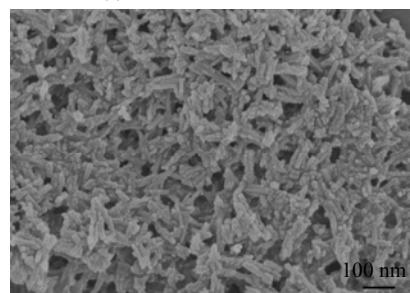
描电镜照片。从图4可看出, 大部分为颗粒状, 图4(a)和(b)中可观察到直径约25 nm, 长70~100 nm棒状粒子。图4(a)中棒状粒子与球状粒子($d=20\sim30$ nm)共存, 且棒状粒子团聚成微米级的束。图4(b)中棒状粒子明显增多, 且可观察到分散存在的单个棒状粒子。综上分析, 实验采用10 g PEG用量可以得到良好的棒状纳米结构。

2.1.3 水和乙醇对比对形貌的影响

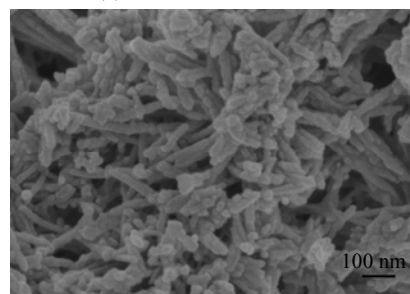
图5为不同水和乙醇配比体系的扫描电镜照



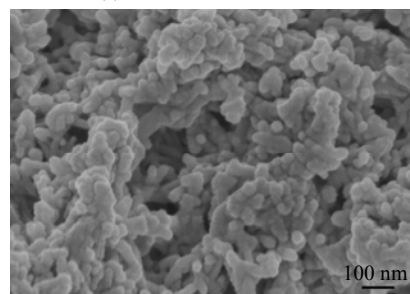
(a) 55 mL 水+25 mL 乙醇



(b) 40 mL 水+ 40 mL 乙醇



(c) 25 mL 水+ 55 mL 乙醇



(d) 80 mL 乙醇

图5 不同水和乙醇配比的SEM照片

片. 从图 5(a)~(c)中可观测到纳米粒子直径约 25 nm, 长 50~200 nm 的棒状结构. 图 5(d)中多为粒径 < 50 nm 的近似球形颗粒. 分析其原因, 主要是因为水的存在可以加快反应速率, 而图 5(d)中体系只含有乙醇, 反应进程大大减缓, 甚至可能未完全反应. 图 5(a)~(c)中棒状结构的生长均较好, 其中图 5(b)的棒状最佳, 棒多且分散较好. 因此选定水和乙醇比例为 1:1 作为反应的最佳配比.

2.2 电流变液性能

将制成的 CTO 粉体分散在硅油中制成电流变液, CTO 粉体的量为 2 g, 分析棒状 CTO 纳米粒子体系电流变液的屈服应力与电场之间的关系(图 6)发现, 随着电场的增加, 屈服应力显著增大, 且在电场为 $4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, 屈服应力达到 180 kPa, 形成了巨电流变液, 表明棒状 CTO 纳米粒子具有较优的电流变性能.

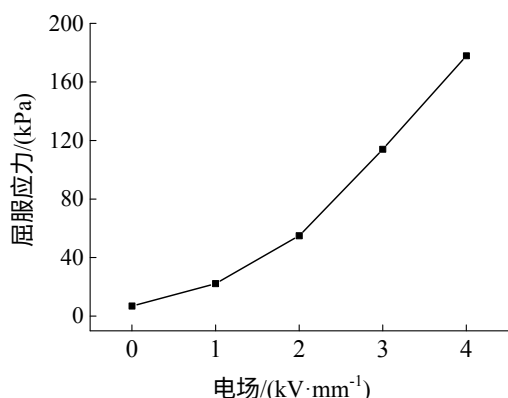


图6 棒状CTO纳米粒子体系电流变液屈服应力和电场的关系

2.3 电流变液的沉降性

电流变液性能随着颗粒相的沉降而表现出急剧减弱, 因此抗沉降性是电流变液基本指标之一.

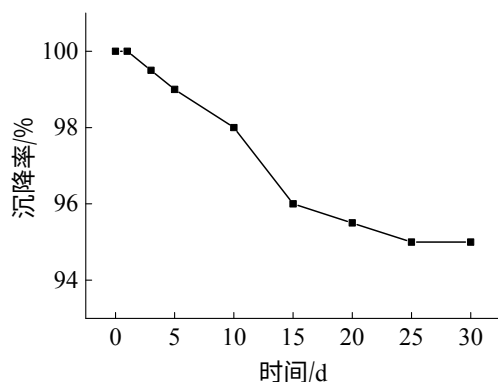


图7 棒状CTO颗粒在硅油中的沉降率与存放时间的关系

图7为棒状CTO颗粒在硅油中的沉降率与存放时间的关系, 从图7可知, 棒状CTO电流变液具有优良的抗沉降性, 放置5 d时沉降率为99%, 25 d时沉降率稳定在95%. 其原因可能是PEG附着在颗粒表面上, 形成空间位阻, 提高了与硅油的浸润性, 使得棒状CTO具有良好的抗沉降性.

3 结语

通过改变聚乙二醇的相对分子质量、用量及添加剂水和乙醇的配比, 研究了电流变液分散相棒状纳米粒子的形貌, 得到了如下的主要结果: (1)相对分子质量为20 000的聚乙二醇可以获得直径约25 nm, 长50~200 nm的纳米棒状结构. (2)聚乙二醇相对分子质量的增加可以促进纳米棒状结构的形成, 同时聚乙二醇的含量也会影响纳米粒子结构的形成, 在添加量为10 g时, 形成较为均匀的棒状结构. (3)水和乙醇配比的相同也会影响纳米粒子的形貌, 研究发现当两者的比例为1:1时, 棒状最佳, 且分散性较好. (4)选用优化条件制成的纳米粒子形成电流变液, 其屈服应力可达180 kPa, 同时拥有良好的抗沉降性.

参考文献:

- [1] WINSLOW W M. Induced fibrillation of suspensions[J]. Journal of Applied Physics, 1949, 20(12):1137-1140.
- [2] XU J, DONG X, CHEN Z Y, et al. The interaction between electrorheological particles in AC electric field studied using optical tweezers[J]. International Journal of Modern Physics B, 2002, 16(17/18):2300-2306.
- [3] ZHANG L F, DONG X, XU J, et al. Short time dynamic structure formation of carbon-doped TiO_2 ER fluids with different conductivity using diffusing wave spectroscopy [J]. International Journal of Modern Physics B, 2002, 16(17/18):2321-2327.
- [4] MA H R, WEN W J, TAM W Y, et al. Dielectric electrorheological fluids: Theory and experiment[J]. Advances in Physics, 2003, 52(4):343-383.
- [5] MA H, WEN W, TAM W Y. Frequency dependent electrorheological properties: Origin and bounds[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(12):2499-2502.
- [6] WEN W J, HUANG X X, YANG S H, et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles [J]. Nature Materials, 2003, 2(11):727-730.
- [7] YIN J B, ZHAO X P. Giant electrorheological activity of

- high surface area mesoporous cerium-doped TiO_2 templated by block copolymer[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(4):393-399.
- [8] ZHANG Y L, LU K Q, RAO G H, et al. Electrorheological fluid with an extraordinarily high yield stress[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(5):888-890.
- [9] BROOKS D, GOODWIN J, HJELM C, et al. Viscoelastic studies on an electrorheological fluid[J]. *Colloids and Surfaces*, 1986, 18(2/4):293-312.
- [10] TAO R. Order parameters and phase-transition in electrorheological fluid[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 1992, 6(15/16):2635-2649.
- [11] GONG X, WU J, HUANG X, et al. Influence of liquid phase on nanoparticle-based giant electrorheological fluid[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(16):1-7.
- [12] ZHANG S, WINTER W T. Water-activated cellulose-based electrorheological fluids[J]. *Cellulose*, 2005, 12(2): 135-144.
- [13] HENLEY S, FILISKO F. Lamellar structures induced by coupled electromagnetic and shear fields: A defining character of ER/MR activity[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2002, 16(17/18):2286-2292.
- [14] YIN J, ZHAO X, XIANG L, et al. Enhanced electrorheology of suspensions containing sea-urchin-like hierarchical Cr-doped titania particles[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(23):4687-4697.
- [15] WANG Z, SONG X, WANG B, et al. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256:268-279.
- [16] TAN P, TIAN W J, WU X F, et al. Saturated orientational polarization of polar molecules in giant electrorheological fluids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(27):9092-9097.
- [17] WANG X, SHEN R, WEN W, et al. High performance calcium titanate nanoparticle ER fluids[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2005, 19(7):1110-1113.
- [18] KUN Q L, RONG S, XUE Z W, et al. Polar molecule dominated electrorheological effect[J]. *Chinese Physics*, 2006, 15(11):2476-2480.
- [19] WU J, JIN T, LIU F, et al. Preparation of rod-like calcium titanyl oxalate with enhanced electrorheological activity and their morphological effect[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(28):5629-5635.

Study on preparation of rod-like calcium titanyl oxalate and properties of electrorheological fluids

LIU Ya-jiao¹, CHENG Yu-chuan^{2*}, ZHU Yue-jin¹, XU Gao-jie²

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: To study the shear strength of electrorheological fluid, we synthesize the calcium titanyl oxalate (CTO) nanoparticles by using chemical co-precipitation method. The morphology of the particles is controlled through changing the molecular weight and the amount of PEG, the ratio of ethanol and water. Then, the rod-like CTO nanoparticles prepared with the optimal conditions are dispersed in the silicone oil, with which the electrorheological fluid exhibits excellent electrorheological and anti-settling properties. The yield stress can reach as high as 180 kPa.

Key words: electrorheological fluid; CTO nanoparticles; rod-like structure nanoparticles; chemical co-deposition

(责任编辑 史小丽)