

# TiO<sub>2</sub> 包覆石墨颗粒/硅油电流变液的研究\*

许素娟<sup>1)</sup> 门守强<sup>2)</sup> 王 彪<sup>1)</sup> 陆坤权<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2000 年 3 月 3 日收到)

理论计算表明, 介质包覆导体颗粒用作电流变液的分散相, 可以获得高剪切应力的电流变液. 采用溶胶-凝胶技术在尺度为 5—10 μm 的石墨颗粒表面成功地包覆了 TiO<sub>2</sub>, 获得了金红石相 TiO<sub>2</sub> 包覆石墨的复合颗粒. 配制成复合颗粒/硅油电流变液, 其剪切应力与纯 TiO<sub>2</sub>/硅油电流变液相比, 可提高一个数量级. 当电场强度为 1.7 kV/mm 时, 复合颗粒/硅油电流变液的剪切应力可达 1.25 kPa, 电流密度小于 10 μA/cm<sup>2</sup>.

关键词: 电流变液, 包覆, TiO<sub>2</sub>, 石墨

PACC: 4660H, 8120, 8185

## 1 引 言

电流变液是指在电场作用下流变性能可发生剧烈变化的流体. 它可以是细小的固体颗粒分散在绝缘油中所形成的悬浮液, 也可以是单相的高分子液晶溶液. 在电场的作用下, 由固体颗粒作为分散相的电流变液可发生流体→类固体→流体的可逆结构相变. 相互作用响应时间短( ~ms ), 剪切应力变化范围大, 可提高 1—3 个数量级, 可用于机电一体化的减振、阻尼等, 因而在汽车、航空、机器人及自动控制领域有着广阔的应用前景.

起初, 电流变液的研究主要集中在单一材料固体颗粒方面, 通过选择不同介电常数和电导率的材料, 以及通过加入添加剂等表面改性方法, 来探索电流变液的流变性能随介电性质的变化, 获得了一系列可喜的成果. 近年来, 为了提高电流变液的综合性能, 核/壳复合型电流变液分散相的研究日益受到重视. 理论计算表明, 在导电颗粒表面包覆一层介电常数适当的绝缘介质, 所得复合颗粒用作电流变液的分散相, 可大幅度提高其剪切应力<sup>[1-3]</sup>. 同时还可改善抗沉降稳定性等. 但是, 包覆尺度为几十个微米的颗粒, 在技术上存在困难, 难以得到均匀完整的包覆. 例如, Lefebver 等人在 SiC<sub>p</sub> 颗粒表面只能局部包覆 TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>; 刘云飞等人用聚丙烯酸乙酯包覆奥克托金, 最大包覆度为 64%<sup>[5]</sup>. 本文用溶胶-凝胶方

法, 在尺度为 5—10 μm 的石墨颗粒上成功地包覆了 TiO<sub>2</sub>, 这是一种内部颗粒为导体、外部为绝缘体的复合颗粒, 且密度低, 具有较好的抗沉降性. 对这种复合颗粒的电流变性能的研究表明, 其剪切应力比纯 TiO<sub>2</sub> 制备的电流变液大一个数量级.

## 2 实 验

将 0.8 mol/l 的钛酸四丁酯乙醇溶液和 0.8 mol/l 的二乙醇胺乙醇溶液混合, 在室温、氮气保护下搅拌 2 h. 然后, 加入 1.6 mol/l 的水的乙醇溶液, 搅拌至反应液澄清, 即得所需溶胶. 将经过 60% 浓硝酸预处理<sup>[6]</sup> 的石墨颗粒加入溶胶中并充分搅拌, 确保石墨颗粒表面与溶胶充分接触. 过滤该悬浮液, 将所得颗粒在 70 °C 烘干 2 h 以上, 然后在 550—650 °C 进行热处理, 升温速率约为 1 °C/min. 为了增厚包覆层, 可以进行多次重复包覆.

对复合颗粒的各种物理性质, 使用 D/max2400 型 XRD 仪对颗粒进行物相分析; 用 VG ES-CALXAB5 型多功能电子能谱分析仪对颗粒表面进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析; 而复合颗粒的微观形貌则使用 S-4200 型扫描电子显微镜(SEM)观测.

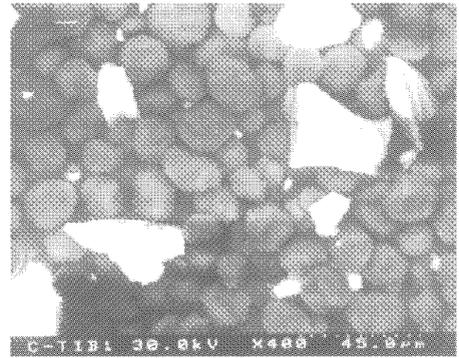
将分散相颗粒与硅油混合并搅拌至均匀, 配制成一定体积比浓度的电流变液. 采用 Searle 型同轴圆筒式粘度计测量电流变液的剪切应力和电流密

\* 国家自然科学基金(批准号: 19834020)资助的课题.

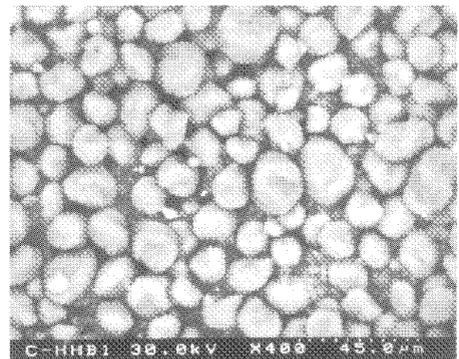
度. 所用粘度计为改装后的标准型圆筒式粘度计 (NXS-11 型), 其装置图及工作原理参见文献 [7]. 所用电源为 50 Hz 交流电源. 测量了 TiO<sub>2</sub>/硅油、TiO<sub>2</sub> 包覆石墨/硅油电流变液的剪切应力.

### 3 结果与讨论

对复合颗粒的 XRD 分析表明, 其中含有石墨和金红石相的 TiO<sub>2</sub>. 为了确知复合颗粒中是否有裸露的石墨, 对其表面进行了 XPS 分析. 测量时, 样品室真空度为 10<sup>-5</sup> Pa, 通过能量为 50 eV, XPS 图如图 1 所示. 已知 TiO<sub>2</sub> 中 Ti<sub>2p3/2</sub> 和 Ti<sub>2p1/2</sub> 结合能分别为 458.5 和 464.2 eV, 对照图 1 中 Ti<sub>2p3/2</sub> 和 Ti<sub>2p1/2</sub> 峰的位置, 得到样品的荷电为 8.3 eV, 据此校正 C<sub>1s</sub> 峰后可以看到, 样品表面 C<sub>1s</sub> 结合能为 290.0 eV. 而石墨中 C<sub>1s</sub> 结合能为 284.2 eV, 吸附炭的结合能为 285 eV, 所以样品表面所测到的碳并不是石墨或吸附炭. 我们认为这是由于有机物中的碳或石墨氧化产生的 CO, 查表可知, CO 结合能为 290.2 eV. 我们用同样方法制备的 TiO<sub>2</sub> 做了对比实验, 也在相同的位置发现了上述 C<sub>1s</sub> 峰, 这进一步证明我们的分析是正确的. 通过上述分析可知, 在复合颗粒表面用 XPS 检测不到石墨, 而在该实验条件下, XPS 的分辨率可达到 1%, 所以 TiO<sub>2</sub> 对石墨的包覆是完全的.



(a) TiO<sub>2</sub> 颗粒和石墨颗粒混合



(b) TiO<sub>2</sub> 包覆石墨颗粒

图 2 颗粒的 SEM 背散射图

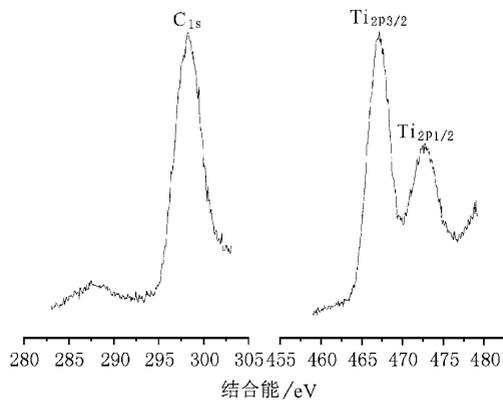


图 1 包覆颗粒表面的 XPS 图

如果将石墨颗粒与 TiO<sub>2</sub> 颗粒混合, 在 SEM 下观察, 由于 C 和 Ti 原子序数相差较大, 在背散射照片上可以清晰地分辨出石墨颗粒和 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 如图 2(a) 所示. 将经过包覆的复合颗粒在 SEM 下观察, 在背散射照片上并没有显著的颜色差异. 如图 2(b) 所示. 结合 XRD 和 XPS 分析可知, TiO<sub>2</sub> 包覆在石墨表面形成了石墨内核/TiO<sub>2</sub> 外壳的复合颗粒.

施加 50 Hz 交流电场, 电流变液的剪切应力随电场强度的变化如图 3 所示. 在剪切速率为 2.42 s<sup>-1</sup> 外加电场强度为 1.7 kV/mm 时, 体积分数为 25% 的 TiO<sub>2</sub>/硅油电流变液的剪切应力只有 126 Pa, 而体积分数为 25% 的 TiO<sub>2</sub> 包覆石墨复合颗粒/硅油电流变液的剪切应力可达到 1.25 kPa, 即在相同的外加电场强度下, TiO<sub>2</sub> 包覆石墨颗粒/硅油电流变液的剪切应力与 TiO<sub>2</sub> 颗粒/硅油电流变液相比, 可增大数倍至一个数量级. 这一结果与 Merf<sup>[1,8]</sup>, Tanf<sup>[2]</sup>, Wuf<sup>[3]</sup> 等人的理论计算结果相一致. 其原因就在于在相同的外加电场作用下, TiO<sub>2</sub> 包覆的石墨复合颗粒具有更大的极化强度, 颗粒表面积聚了更多的自由电荷和极化电荷; 同时, 复合颗粒表面附近的局域电场强度也远大于纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面的局域电场强度. 计算表明, 在复合颗粒表面上的总电荷面密度和表面附近的局域电场强度随包覆层厚度、介电常数和电导率的不同, 都要比纯 TiO<sub>2</sub> 的大几倍甚至一到两个数量级. 所以采用包覆的方法可以大幅度提高电流变液的剪切应力. 包覆颗粒

的内核不仅可以是金属,也可以是电导率很大的半金属(如石墨等)甚至半导体材料.另外,石墨还具有密度小,不易沉降的特点.相对于由密度较大的金属内核组成的复合颗粒/硅油电流变液而言,石墨内核电流变液有更出色的综合性能.

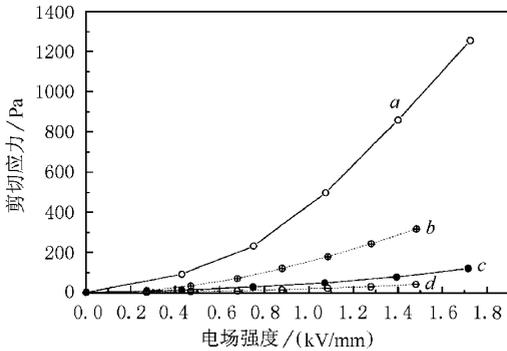


图3 电流变液的剪切应力随电场强度的变化.曲线 *a* 为 25% TiO<sub>2</sub> 包覆石墨颗粒,曲线 *b* 为 15% TiO<sub>2</sub> 包覆石墨颗粒,曲线 *c* 为 25% TiO<sub>2</sub>,曲线 *d* 为 15% TiO<sub>2</sub>.

众所周知,在外加电场作用下,电流变液的分散相颗粒发生极化,并沿电场方向排列成链状或柱状结构.在理想的点偶极近似极化模型中,两球形颗粒间沿电场方向的偶极-偶极相互作用力可表示为

$$f_{\text{pair}} = \frac{24\pi\epsilon_0\epsilon_f R^6}{d^4} E^2 \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + \epsilon_f} \right),$$

其中  $\epsilon_0$  为真空中的绝对介电常数,  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_f$  分别为分散相颗粒和分散介质油的相对介电常数,  $R$ ,  $d$  分别为颗粒半径和颗粒中心间距,  $E$  为外加电场强度.因而,电流变液的剪切应力

$$\tau \propto \phi E^2 \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \right),$$

其中  $\phi$  为电流变液的体积分数.但是在实际电流变液中,颗粒周围的电场不均匀,上式中的电场强度  $E$  必须用颗粒表面附近的局域电场强度  $E_{\text{local}}$  来代替.由于在介质包覆导体颗粒/绝缘油体系中,颗粒所处的局域电场强度远大于纯介质颗粒所处的局域电场,所以从上式可以看出,包覆颗粒电流变液的剪切应力有数量级的增加.

一般情况下,材料的电流密度随电场强度的增加而增加.对电流变液而言,其基液在较高的电场强度下,电流密度表现为非线性,即基液的电导率不再是一个常数,而是与局域电场有关.电流密度与电场的关系不再遵从欧姆定律,它随电场的变化比线性

关系要快得多.当包覆颗粒电流变液的剪切应力随外加电场强度的增加而增加时,电流密度亦必然增加.如果电流密度过大,会增加能耗,限制电流变液的应用范围.我们测量了复合颗粒/硅油、TiO<sub>2</sub>/硅油电流变液的电流密度随电场强度的变化.虽然复合颗粒电流变液的电流密度比纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒电流变液的电流密度大,但是,当外加电场强度为 1.7 kV/mm 时,体积浓度为 25% 的复合颗粒电流变液的电流密度小于 10 A/m<sup>2</sup>,也表明包覆是完全的,没有漏电流产生.

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶技术成功地实现了 TiO<sub>2</sub> 对石墨颗粒的包覆,得到了金红石相 TiO<sub>2</sub> 包覆石墨的复合颗粒.将复合颗粒用作电流变液的分散相,其剪切应力与纯 TiO<sub>2</sub> 电流变液相比,可提高一个数量级.当外加电场强度为 1.7 kV/mm 时,体积浓度为 25% 的复合颗粒电流变液的剪切应力可达到 1.25 kPa,而通过电流变液的电流却很小,电流密度小于 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,介电强度高,能量消耗低.说明用介质包覆半金属颗粒制备电流变液分散相切实可行,且具有优越性.

- [1] S. Men *et al.*, Proceedings of the 7th International Conference of Electrorheological (ER) Fluids and Magnetorheological (MR) Suspensions, Honolulu Hawaii (July 1999).
- [2] W. Y. Tam, G. H. Yi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 2987.
- [3] C. W. Wu, H. Conrad, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997) 8057.
- [4] L. P. Lefebvre, G. L. Esperance, M. Sumry, *J. Mater. Sci.*, **32**(1997) 3987.
- [5] Yun-fei Liu, Rong-jie Yang *et al.*, *J. Beijing Institute of Technology*, **18**(1998) 370 (in Chinese) [刘云飞, 杨荣杰等, 北京理工大学学报, **18**(1998) 370].
- [6] Huan-cheng Song, Shi-xi Zhao, *Polymer-Matrix Composite Materials* (National Defence Industry Publishing House, Beijing, 1986), pp. 231—232 (in Chinese) [宋焕成, 赵时熙, 聚合物基复合材料, 国防工业出版社, 北京, 1986, 第 231—232 页].
- [7] Y. C. Lan, Ph. D. Thesis (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1998) (in Chinese) [兰玉成, 博士学位论文(中国科学院物理研究所, 北京, 1998)].
- [8] S. Q. Men, Ph. D. Thesis (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1998) (in Chinese) [门守强, 博士学位论文(中国科学院物理研究所, 北京, 1998)].

## STUDY OF A ELECTORRHEOLOGICAL FLUID : TiO<sub>2</sub> COATING GRAPHITE/SILICONE OIL \*

XU SU-JUAN<sup>1)</sup> MEN SHOU-QIANG<sup>2)</sup> WANG BIAO<sup>1)</sup> LU KUN-QUAN<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Composite Materials , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China )*

<sup>2)</sup> *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )*

( Received 3 March 2000 )

### ABSTRACT

Theoretical calculation shows that electrorheological fluids with dielectric coating conductive particles as a dispersed phase will give high shear stress. We has coated graphite particles with TiO<sub>2</sub> using sol-gel technique. Rutile phase TiO<sub>2</sub> coating graphite composite particles have been got. The shear stress of composite particles/silicone oil electrorheological fluid is one order higher than that of the TiO<sub>2</sub>/silicone oil. When the electric field strength is 1.7 kV/mm , the shear stress of composite particles/silicone oil electrorheological fluid reaches 1.25 kPa , and electric current density is less than 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

**Keywords :** electrorheological fluid , coat , TiO<sub>2</sub> , graphite

**PACC :** 4660H , 8120 , 8185