

以二氧化钛前驱体为基的电流变液的成分分析和机理研究*

杨素红¹⁾ 赵立山²⁾ 王强¹⁾ 沈容¹⁾ 孙刚^{1)†} 李晨曦¹⁾ 陆坤权¹⁾

1) (中国科学院物理研究所, 软物质物理重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) (北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2013年4月15日收到; 2013年4月25日收到修改稿)

制备了二氧化钛前驱体粉体, 它具有优良的巨电流变效应, 但不含一水草酸钙的成分. 通过 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜、电感耦合等离子体光谱仪和热失重-质谱联用仪等一系列实验手段, 对二氧化钛前驱体粉体进行了表征, 发现它是非晶形态的纳米粉体, 其主要成分为 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$. 由二氧化钛前驱体配置的电流变液具有与钛酸钙前驱体电流变液类似的温度特征, 即当处理温度超过 160°C 后, 电流变液的屈服强度会逐渐降低, 至 200°C 后, 巨电流变效应完全消失. 通过对比分析发现, 伴随上述巨电流变效应消失过程的化学反应是 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在加热过程中失去了结晶水. 这些特征在所有钛酸盐系列的电流变液中均可观察到, 因此我们推断 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是钛酸盐系列巨电流变液中的关键物质.

关键词: 电流变液, 钛酸盐, 极性分子

PACS: 47.65.Gx, 65.80.-g

DOI: 10.7498/aps.62.164701

1 引言

电流变液是由颗粒和绝缘液体组成的、流变性质可随电场改变的复杂流体^[1,2]. 近年来发展起来的巨电流变液(也称极性分子型电流变液)^[3-6], 屈服强度比传统电流变液的理论上限^[7] 高出一个数量级以上, 且电流密度低、抗沉淀性好、化学稳定性好, 显示出优异的综合性能, 具有良好的应用前景, 使得电流变液的研究上了一个新的台阶. 目前国内外研究的巨电流变液基本上集中在钛酸盐的前驱体上, 包括: 钛酸钙体系^[8]、钛酸钡体系^[9]、钛酸镧体系^[10]、钛酸锶体系^[11] 等的前驱体. 在合成这些物质时, 反应原料中都有草酸和钛酸四丁酯, 但合成后的钛酸盐前驱体中的成分, 以及它们是如何对电流变效应发挥作用的目前并不十分清楚^[12].

此前, 我们曾经对以钛酸钙前驱体 (CTO) 为基

的极性分子型电流变液做了认真细致的分析和研究^[13]. 根据扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射谱 (XRD)、电感耦合等离子体光谱仪 (ICP)、热失重质谱联用仪 (TG-MS) 等一系列方法的分析, 给出了 CTO 粉体的化学组成中包含结晶体的一水草酸钙 (COM), 以及不定形的草酸氧钛和偏钛酸. 在合成 CTO 的实验中, 将钛酸四丁酯去掉, 其他过程不变, 可制得纳米量级的一水草酸钙粉体. 用它配置电流变液时发现它与硅油的浸润性非常差, 也不拉丝, 加电场后屈服强度不高, 没有巨电流变效应. 这说明对于 CTO 粉体而言, 一水草酸钙不是导致巨电流变效应的主要因素. 因此, CTO 粉体中不定形的草酸氧钛和偏钛酸就成了我们研究巨电流变效应的重点物质. 本文利用草酸和钛酸四丁酯为溶质, 合成不含钙的钛和草酸的化合物, 并测量由它配置的电流变液的性能, 最后分析其成分, 探索可能对巨电流变效应产生贡献的因素.

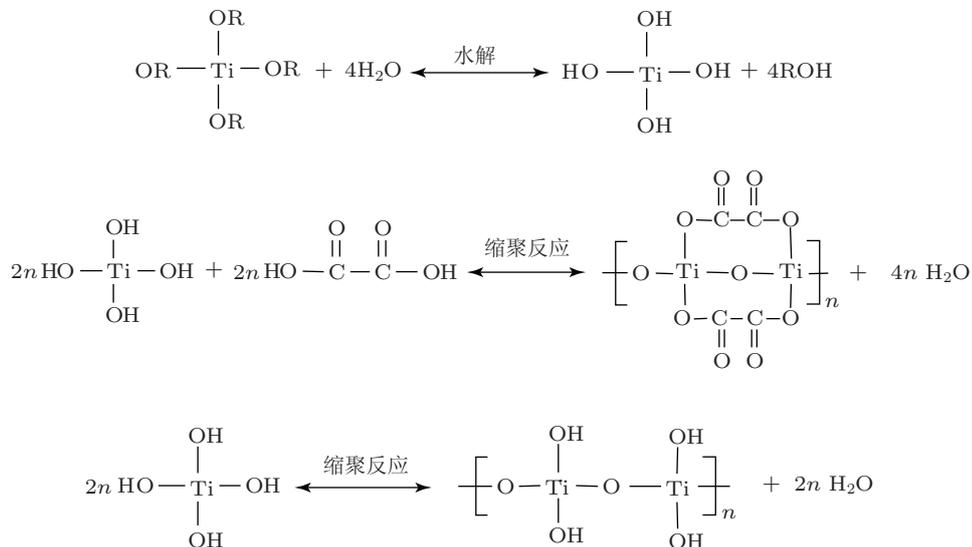
* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930800) 和国家自然科学基金 (批准号: 11274355, 11174332) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gsun@iphy.ac.cn

2 二氧化钛前驱体的合成与表征

实验中使用的化学试剂钛酸四丁酯、草酸和无水乙醇, 都是国药化学试剂公司分析纯试剂. 把

草酸加入到正在剧烈搅拌的钛酸四丁酯中^[14], 发生水解缩聚反应之后生成了白色沉淀. 反应过程为^[15-17]



其中 R 代表丁基 ($-\text{C}_4\text{H}_9$), $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的比例取决于钛酸四丁酯和草酸的比例, 高温煅烧之后两者的最后产物都是二氧化钛. 把得到的白色沉淀在 50°C 加热 48 h, 120°C 加热 2 h, 然后用 600 r/min 球磨分散, 得到了白色的、分散性好的二氧化钛前驱体 (TO) 纳米颗粒, 尺寸为 $400\text{--}600\text{ nm}$ (如图 1). 图 1 的右上角为 CTO 体系粉体的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 两者同为纳米颗粒, 但 TO 粉体的颗粒较小, 分散性更好.

成分. TO 粉体的 XRD 谱基本上是连续变化的, 呈典型的不定形物质的特征.

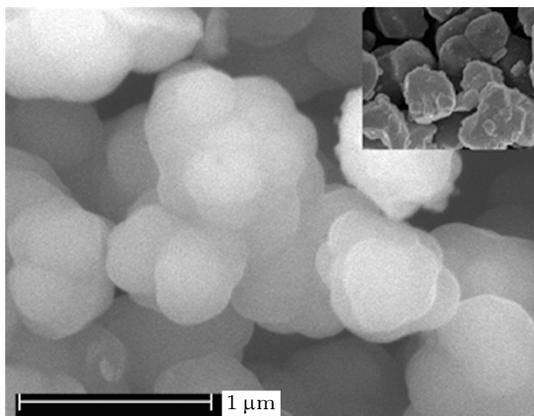


图 1 TO 粉体的 SEM 照片, 右上角的插图为 CTO 粉体的 SEM 照片

对 TO 粉体所做的 XRD 谱见图 2(a). 在图 2(a) 中, CTO 和 COM 中出现的一水草酸钙特征谱 (图 2(b)) 没有出现, 表明 TO 中已不存在一水草酸钙的

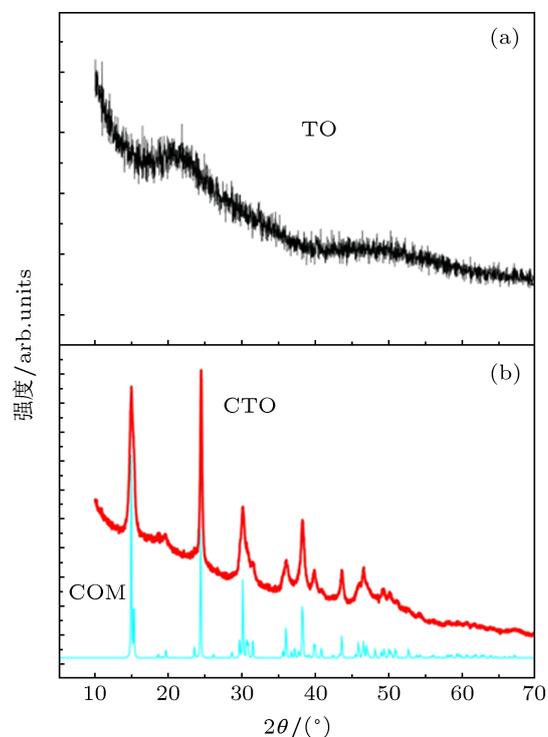
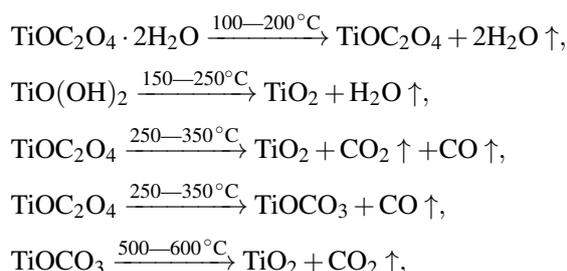


图 2 (a) TO 粉体的 XRD 谱; (b) CTO 粉体 (粗线) 和 COM 粉体 (细线) 的 XRD 谱

用热失重质谱联用仪测量了 TO 粉体的热失重 (图 3) 和质谱 (图 4). 在室温 -200°C 区间, 发生

吸热反应, 放出水蒸气 (见图 4), 质量损失约为 15% (见图 3). 在 250—350 °C 发生的是吸热反应, 释放出 CO₂ 和 CO (见图 4), 质量减少约 45% (见图 3). 在 550 °C 左右, 发生了放热反应, 释放出 CO₂ (见图 4), 质量损失约 51% (见图 3). TiOC₂O₄·2H₂O 和 TiO(OH)₂ 在 800 °C 后变为 TiO₂, 质量损失为 51%. 综合以上因素, 我们推断出 TO 的化学组成主要包括 TiOC₂O₄·2H₂O 和 TiO(OH)₂. 在热失重和质谱中所看到的 TO 在加热过程中发生的化学反应包括:



其中, TiOC₂O₄ 分解是一个比较复杂的过程 [18,19], 大部分在 250—350 °C 分解生成了 TiO₂, 但有一小部分分解生成中间产物 TiOCO₃, 在 550 °C 左右再次发生放热反应最后变为 TiO₂. 为了确定 TO 粉体中 TiOC₂O₄·2H₂O 和 TiO(OH)₂ 所占的比列, 我们用电感耦合等离子体光谱仪测得 TO 粉体中含有 29.4% 的钛 (Ti) 元素和 10.9% 的碳 (C) 元素. 这样, 我们可得出 TO 中 TiOC₂O₄·2H₂O 和 TiO(OH)₂ 的摩尔比为 1 : 0.35, 这与 CTO 粉体中 TiOC₂O₄·2H₂O 和 TiO(OH)₂ 的摩尔比 (约为 1 : 0.32) 基本相同.

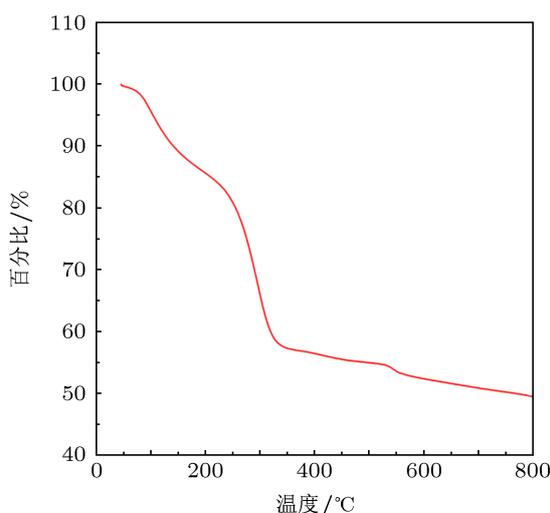


图 3 TO 粉体的热失重曲线

我们将 TO 粉体的这些结果与 CTO 粉体的相应结果做一个对比. 在 CTO 的 XRD 谱中发现有两

个部分, 一部分对应 COM 的衍射峰 (见图 2(b)), 而另一部分对应无定形的物质. 在 CTO 的质谱中, 挥发物质除了含有 COM 的挥发物质 (在 160—200 °C 水峰, 500 °C 左右的 CO₂ 和 CO 峰, 750 °C 左右的 CO₂ 峰) 之外, 其余的挥发物质和 TO 的挥发物质非常相像, 虽然在高温段挥发物质的释放温度略有偏差 (见图 4). 这证实了 CTO 粉体是由 COM 和 TO 混合而成的粉体, 虽然它们的具体组合方式还不清楚.

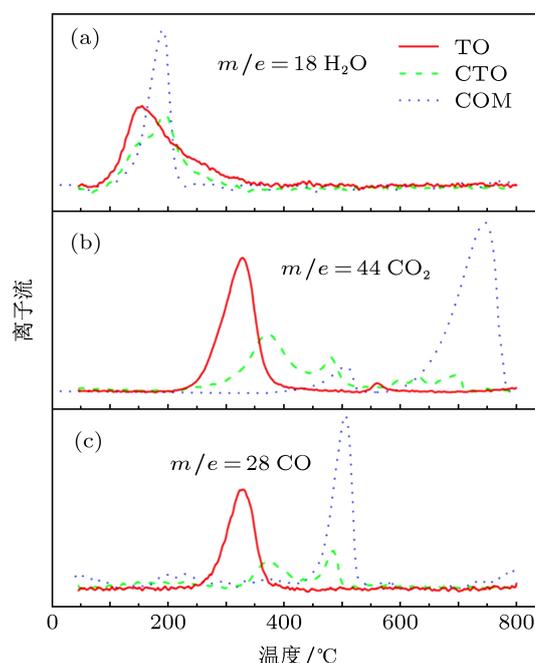


图 4 TO 粉体在加热过程中挥发物质的质谱 图中红色实线为 TO 粉体挥发物质, 绿色虚线为 CTO 粉体挥发物质, 蓝色点线为 COM 粉体挥发物质

3 TO 粉体与巨电流变效应的关系

将 TO 粉体与硅油混合可配置出具有高屈服强度的电流变液. 图 5 所示的是体积分数为 60% 的 TO 电流变液的屈服强度随电场的变化关系. 在 5 kV/mm 的电场强度下, TO 电流变液的屈服强度可达 73 kPa, 与 CTO 的 77 kPa 基本相当. 在对 CTO 电流变液的研究中, 我们曾经发现 CTO 粉体经过高于 120 °C 的加热处理之后再配制的电流变液的屈服强度随处理温度的升高逐渐下降 [13]. 这一现象在 TO 中同样出现. 在图 6 中同时给出了由经过 160 °C 和 200 °C 加热处理后的 TO 粉体配制的电流变液的屈服强度随电场强度的变化关系. 从图中可以看到, 在 5 kV/mm 的电场强度下 160 °C 加热处理后的 TO 电流变液的屈服强度下降为 35 kPa,

而 200 °C 加热处理后的 TO 电流变液的屈服强度只有 5 kPa.

TO 电流变液的电流密度约为 $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比 CTO 电流变液的电流密度^[20] 大了一个数量级 (见图 6). TO 粉体经过高于 120 °C 的加热处理后配制出的电流变液的电流密度与屈服强度一样也会随处理温度的升高逐渐下降, 这一点也与此前我们在 CTO 电流变液中观察到的一样 (见图 6). 值得注意的是 TO 电流变液的电流密度始终高于同样温度处理后的 CTO 电流变液, 这是影响 TO 电流变液综合性能的主要因素.

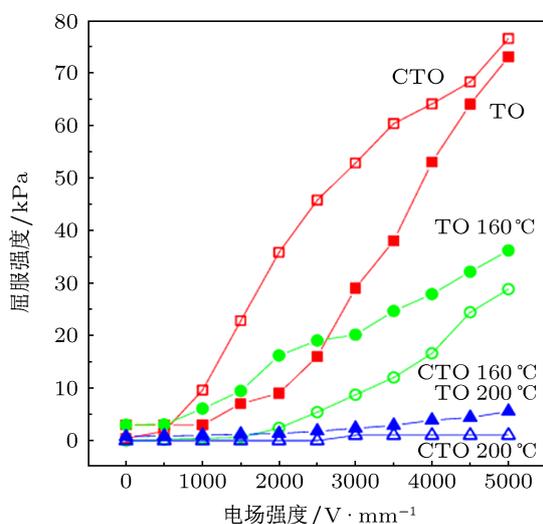


图 5 TO 和 CTO 粉体经过不同加热处理之后配制的电流变液的屈服强度随电场的变化关系 其中实心符号对应 TO 电流变液, 空心符号对应 CTO 电流变液, 正方形、圆和三角形分别对应经过 120 °C (标准的), 160 °C 和 200 °C 加热处理后配制的电流变液

由 TO 粉体配制的电流变液具有巨电流变效应, 且其温度特征与 CTO 电流变液极其相似. 这表明在以钛酸盐前驱体为基的一系列电流变液中, 导致高屈服强度的因素是 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

在 CTO 和 TO 的实验中, 都发现在使巨电流变效应逐渐消失的加热处理温度段 (120—200 °C), CTO 粉体和 TO 粉体均会有一定的水 (且主要是水) 挥发出来 (如图 4(a) 所示). 这些水的可能来源包括两个部分. 其一为在 100—200 °C 温度段发生的 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水^[17-19], 即 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$. 在这个反应中, 质量损失约 16%, 与热失重测得的结果符合, 表明在这一温度段这个反应是主要的. 其二为在 150—250 °C 温度段发生的

$\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ ^[21], 但 TO 粉体的 XRD 谱在这段加热过程中并没有发生明显的改变, 仍然是非晶形态的, 没有出现 TiO_2 的衍射峰的迹象. 这表明在加热至 200 °C 时, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 并没有分解为 TiO_2 . 从上述讨论我们可以看出, 是 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水的反应导致了巨电流变效应的消失.

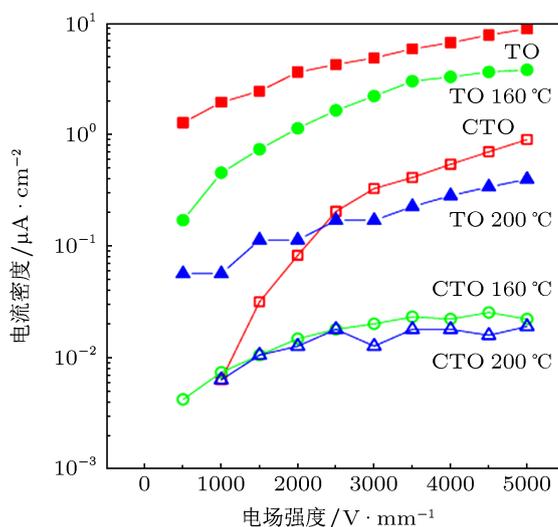


图 6 TO 和 CTO 粉体经过不同加热处理之后配制的电流变液的电流密度随电场的变化关系 其中实心符号对应 TO 电流变液, 空心符号对应 CTO 电流变液, 正方形、圆和三角形分别对应经过 120 °C (标准的), 160 °C 和 200 °C 加热处理后配制的电流变液

4 结论

本文合成了不含一水草酸钙的极性分子型电流变液 (TO 电流变液). 经过一系列的实验分析, 得到 TO 粉体的主要成分为 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$, 其摩尔比为 1 : 0.35. TO 同样具有优良的巨电流变效应, 并有与 CTO 类似的温度特征. 我们还证实 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在温度超过 120 °C 后会逐渐失去结晶水并挥发出水蒸气, 这个过程至 200 °C 左右基本完成, 这时 TO 电流变液也完全失去了巨电流变效应. 而 TO 中的另一种物质 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 在加热到 200 °C 时未发生明显改变. 由此可知, 对于 TO 电流变液而言, $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发挥着至关重要的作用, 而其中的水分子是产生巨电流变效应的关键因素, 它的挥发会导致巨电流变效应的消失.

在此前对 CTO 电流变液的研究中, 我们已经证实其中也含有 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$, 且其摩尔比与 TO 的非常接近. 我们还证实 CTO 中的另一种物质一水草酸钙不具有巨电流变效应, 因此在

CTO 电流变液中产生巨电流变效应的主要因素同样是 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 另外, CTO 和 TO 的巨电流变效应具有非常类似的温度特征, 这同样暗示它们的机制是一样的, 可归结到 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 由此我们还可类推出对于现在发现的所有钛酸盐前驱体系列的巨电流变液而言, 导致巨电流变效应的关键物

质都是 $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

我们下一步将在实验上进一步细化 TO 和 CTO 体系的合成方法, 对生成物进行更严格的控制, 并结合电流变性能的测量, 分析其成分和结构对巨电流变效应的影响, 加深对极性分子型电流变液的理解.

- [1] Winslow W M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 1137
- [2] Hao T 2001 *Adv. Mater.* **13** 1847
- [3] Wen W J, Huang X X, Yang S H, Lu K Q, Sheng P 2003 *Nat. Mater.* **2** 727
- [4] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, Sun G, Cao Z X, Liu J X 2007 *Physics* **36** 742 (in Chinese) [陆坤权, 沈容, 王学昭, 孙刚, 曹则贤, 刘寄星 2007 物理 **36** 742]
- [5] Shen R, Wang X Z, Lu Y, Wang D, Sun G, Cao Z X, Lu K Q 2009 *Adv. Mater.* **21** 4631
- [6] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, Sun G, Wen W J, Liu J X 2006 *Chin. Phys.* **15** 2476
- [7] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, Sheng P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2499
- [8] Wang X Z, Shen R, Wen W J, Lu K Q 2005 *Mod. Phys. Lett. B* **19** 1110
- [9] Gong X Q, Wu J B, Huang X X, Wen W J, Sheng P 2008 *Nanotechnology* **19** 165602
- [10] Wang D, Shen R, Wei S Q, Lu K Q 2012 *Mod. Phys. Lett. B* **26** 1250079
- [11] Lu Y, Wang X Z, Wang F P, Pan L Q 2009 *Mater. Rev.* **23** 6 (in Chinese) [路阳, 王学昭, 王凤平, 潘礼庆 2009 材料导报 **23** 6]
- [12] Yan R J, Wu J H, Li C, Xu G J, Zhou L W 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 016202
- [13] Yang S H, Gao X, Li C X, Wang Q, Shen R, Sun G, Lu K Q 2012 *Mod. Phys. Lett. B* **26** 1150023
- [14] Liu F H, Xu G J, Wu J H, Cheng Y C, Guo J J, Cui P 2009 *Smart Mater. Struct.* **18** 125015
- [15] Kharkar D P, Patel C C 1957 *J. Indian Inst. Sci.* **57** 41
- [16] Potdar H S, Deshpande S B, Date S K 1999 *Mater. Chem. Phys.* **58** 121
- [17] Patil A J, Shinde M H, Potdar S B, Mayadevi S, Date S K 1998 *Proc. Solid State Phys. Symp.* **41** 183
- [18] Boudaren C, Bataille T, Auffredic J P, Louer D 2003 *Solid State Sci.* **5** 175
- [19] Kholam Y B, Deshpande A S, Potdar H S, Deshpande S B, Date S K, Patil A J 2002 *Mater. Lett.* **55** 175
- [20] Wang W X, Shen R, Lu Y, Ji A L, Sun G, Lu K Q, Cui P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7144 (in Chinese) [王学昭, 沈容, 路阳, 纪爱玲, 孙刚, 陆坤权, 崔平 2010 物理学报 **59** 7144]
- [21] Denisova T A, Maksimova L G, Polyakov E V, Zhuravlev N A, Kovyazina S A, Leonidova O N, Khabibulin D F, Yur'eva E I 2006 *Russian J. Inorg. Chem.* **51** 691

Composition analysis and mechanism approach of the electrorheological fluids based on the precursor of TiO_2^*

Yang Su-Hong¹⁾ Zhao Li-Shan²⁾ Wang Qiang¹⁾ Shen Rong¹⁾
Sun Gang^{1)†} Li Chen-Xi¹⁾ Lu Kun-Quan¹⁾

1) (CAS Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Department of Physics, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 15 April 2013; revised manuscript received 25 April 2013)

Abstract

We synthesize the powder of the precursor of TiO_2 , which shows the giant electrorheological effect but does not include the component of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. By use of X-ray diffraction, scanning electron microscope, inductively-coupled plasma spectrometer, thermogravimetry-mass spectrum, etc, it is found that the precursor of TiO_2 is amorphous powder with nanosize, and its components include $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}(\text{OH})_2$. The electrorheological fluid made by the powder shows a similar temperature characteristic to that made by the precursor of CaTiO_3 , i.e., when the powder is heated to the temperature above 160°C , the yield stress of the electrorheological fluid made by it decreases gradually, and when it is heated to 200°C , the giant electrorheological effect disappears completely. It is also found that the chemical reaction accompanies with the disappearance of the giant electrorheological effect is that the crystalized water in $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is volatilized in heating process. These characteristics can be observed in all electrorheological fluids made by the precursor of other titanate, so we conclude that $\text{TiOC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is the key component for this series of giant electrorheological fluids.

Keywords: electrorheological fluids, titanate, polar molecule

PACS: 47.65.Gx, 65.80. -g

DOI: 10.7498/aps.62.164701

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB930800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274355, 11174332).

† Corresponding author. E-mail: gsun@iphy.ac.cn