

硫酸改性 TiO_2 粒子的表征与电流变性能研究

高 兰, 马会茹, 刘秧生, 官建国

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用硫酸溶液浸渍 TiO_2 干凝胶的方法制备了硫酸改性的 TiO_2 粒子, 并组成了具有显著电流变性能的电流变材料. 用 FT-IR、XRD、比表面积分析仪等表征了样品结构, 并测试了其电流变性能. 结果表明: 由于硫酸根对晶粒生长的阻碍作用, 与纯 TiO_2 粒子相比, 硫酸改性的 TiO_2 粒子的晶粒尺寸降低, 比表面积提高, 并含有大量的强极性键 $\text{S}=\text{O}$. 当电场强度为 $3\text{kV}/\text{mm}$ 时, 纯 TiO_2 粒子电流变液的场致剪切应力与零场剪切应力之比(τ_E/τ_0)仅为 80, 而硫酸改性 TiO_2 电流变液的 τ_E/τ_0 高达 500. 产生这些现象可归因于硫酸改性 TiO_2 粒子带来的结构改变赋予其明显的界面极化能力.

关键词: 二氧化钛; 硫酸改性; 界面极化; 电流变性能

中图分类号: TB381

文献标识码: A

Characterization and Electrorheological Effect of H_2SO_4 -modified TiO_2 Particles

GAO Lan, MA Hui-Ru, LIU Yang-Sheng, GUAN Jian-Guo

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: H_2SO_4 -modified TiO_2 particles were prepared using a sol-gel method followed by impregnating the dry gels with sulphuric acid and were used to fabricate an electrorheological (ER) fluid with high ER activity. The as-synthesized H_2SO_4 -modified TiO_2 particles were characterized by fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), BET N_2 adsorption-desorption isotherm analysis, and the ER effect and dielectric spectra of the ER fluids were measured. The results show that H_2SO_4 -modified TiO_2 particles have smaller size of crystal grains and higher specific surface area due to the restraint of SO_4^{2-} from the grain growth. Under the same measured condition and electric field strength of $3\text{kV}/\text{mm}$, the ratio of field-induced shear stress to zero field shear stress (τ_E/τ_0) of TiO_2 particles is 80, while that of H_2SO_4 -modified TiO_2 particles is more than 500. The observed ER performances are reasonably explained by the stronger interfacial polarization, which is brought by the specific structures of the H_2SO_4 -modified TiO_2 particles.

Key words: titania; sulfuric acid; interfacial polarization; electrorheological effect

电流变(ER)液是一种由可极化粒子分散在绝缘油中形成的悬浮液. 在外加电场作用下, 其流变性能可以产生迅速、可逆、明显的变化. 这一性质使其作为一种智能流体在离合器、减震器、阻尼器等方面有重要的应用前景. 该领域的重点是研制高性能电流变液材料, 阐明 ER 效应的物理机制和开发可实用化的 ER 器件^[1-5].

TiO_2 具有较高的介电常数, 常被用作电流变液的分散粒子, 但纯二氧化钛的电流变性能较差. 为了

改善二氧化钛、草酸氧钛钡等无机可极化粒子的 ER 性能, 除了用金属离子(包括稀土金属离子、 Zr^{4+} 或 Na^+)对其进行掺杂外^[4,6], 在粒子表面包覆高偶极矩的极性小分子也是提高它们 ER 性能的有效途径^[1,3,7-8]. 但是极性小分子往往是通过物理作用吸附在无机粒子表面的, 因而它们在电场的长期作用下容易发生介电泳现象, 降低电流变液的稳定性. 考虑到这个问题, 本工作采用溶胶-凝胶法制备二氧化钛干凝胶, 并用硫酸浸渍处理的方法将较强极性基团

S=O以化学键结合的形式引入到二氧化钛粒子中,制备硫酸改性的TiO₂电流变液材料,以期提高TiO₂粒子的极化能力,从而改善其电流变性能。

1 实验

1.1 试剂与原料

甲基硅油(粘度为5nm²/s),试剂级,使用前120℃真空干燥2h;钛酸四丁酯、无水乙醇、浓盐酸、硫酸均为分析纯,未经处理直接使用。

1.2 硫酸改性TiO₂粒子的制备

在室温下,向盛有100.0mL无水乙醇的烧杯中边搅拌边加入50.0mL钛酸四丁酯,并用浓盐酸调节pH值至4;然后在磁力搅拌下,缓慢滴加由10.0mL去离子水和150.0mL无水乙醇组成的混合溶液,搅拌30min后静置24h,得到无色透明凝胶。经80℃真空干燥24h得到干凝胶。称取5.0g干凝胶,用5.0mL 0.3mol/L的硫酸溶液浸渍处理1h后烘干、550℃下煅烧4h得到硫酸改性的TiO₂粒子样品。作为对比,将干凝胶直接在550℃煅烧4h得到未改性的TiO₂样品。

用文献[9]的方法测定硫酸改性的TiO₂样品中的硫含量为0.76%。

1.3 结构表征

用60-SXB型FT-IR光谱仪测试样品的红外光谱,样品采用KBr压片法制备;采用日本Rigaku公司的D/maxrB型转靶X射线仪(CuKα)对样品进行结构和晶粒尺寸分析,扫描速率为0.02°/s,扫描范围为20°~70°;用美国Micromeritics公司的ASAP2020比表面积分析仪对样品的比表面积和孔径分布进行测试。

1.4 电流变液的配制和性能测试

将准确称量的样品置于玛瑙研钵中,加入一定量的甲基硅油并充分研磨,使粒子均匀分散在甲基硅油中后,120℃真空干燥2h,然后在干燥器中冷却至室温,即制得电流变液,粒子体积分数均为30vol%。选用直径为15mm,间距为1.0mm的平行板夹具,在美国TA公司生产的ARES高级扩展电/磁流变仪上测试其电流变性能。用美国Agilent公司的4284A精密阻抗谱仪与电/磁流变仪连用测得电流变液的介电性能,测试用的平行板夹具直径为25mm,间距为0.6mm。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图1为样品的红外光谱(FT-IR)图,曲线(a)只在500cm⁻¹处出现一个吸收峰,为Ti—O的振动吸收峰,曲线(b)除了在500cm⁻¹处有Ti—O振动吸收

峰外,在1180、1130、1035和970cm⁻¹处出现了四个吸收峰,这表明SO₄²⁻与TiO₂间是以桥式双配位形式结合的^[10]。1350、1420cm⁻¹处的吸收峰表明S=O为共价双键特性,类似有机硫酸酯中的S=O。

2.2 XRD 分析

图2为TiO₂和硫酸改性TiO₂的XRD图谱,两种样品的XRD曲线均在2θ为25.22°、37.90°、47.66°、53.82°、55.04°、62.66°处出现了衍射峰,对应的晶面分别为(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)。由PDF卡片No.21-1272可知二者的晶型为锐钛矿型。与TiO₂的衍射峰比较,硫酸改性TiO₂的衍射峰的强度减弱,半峰宽变大,某些较弱的衍射峰(如53.82°、55.04°处)趋于合并,说明晶粒尺寸减小,晶化程度变差。这说明硫酸改性对TiO₂的结构产生了明显的影响。根据谢乐(Scherrer)公式估算晶粒尺寸,TiO₂的晶粒尺寸约为24nm,经硫酸改性的TiO₂的晶粒尺寸约为13nm。这是因为晶粒的生长过程是一个晶面的扩展过程,而晶面的扩展是通过晶面上键链的延伸来实现的。由于SO₄²⁻的存在,使

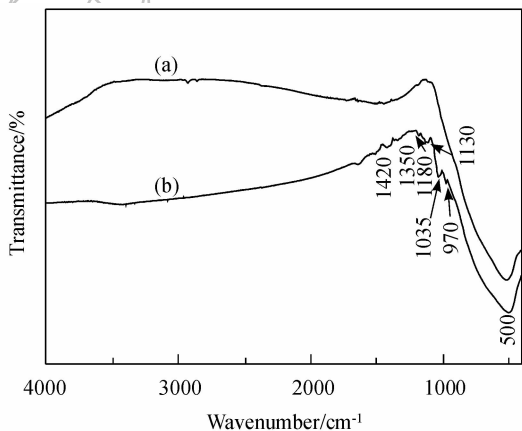


图1 (a) TiO₂和(b)硫酸改性TiO₂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) TiO₂ and (b) H₂SO₄-modified TiO₂

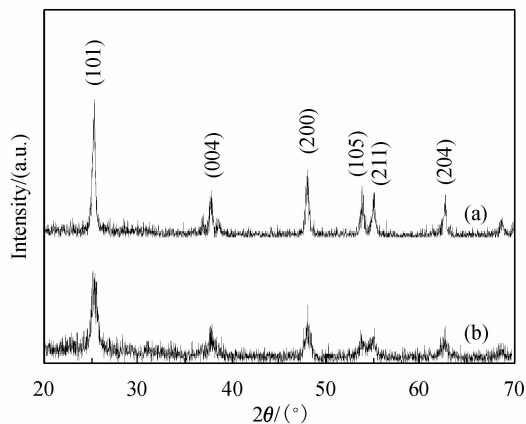


图2 (a) TiO₂和(b)硫酸改性TiO₂的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) TiO₂ and (b) H₂SO₄-modified TiO₂

TiO₂ 生长过程中键链的延伸受阻,从而导致其晶粒晶化程度变差,晶粒尺寸变小.

2.3 比表面积和孔参数

表 1 是通过 N₂ 吸附-脱附等温曲线计算得到的 BET 比表面积和孔容、孔径参数,由表 1 可见,硫酸改性 TiO₂ 有更大的比表面积和孔体积. 这是由于随着 SO₄²⁻ 的引入,抑制了 TiO₂ 晶粒的生长,使粒子致密性变差,从而有利于提高 TiO₂ 粒子的比表面积.

2.4 电流变性能

图 3 为 TiO₂ 和硫酸改性 TiO₂ 电流变液在剪切速率为 1.0s⁻¹时,剪切应力随电场强度的变化关系,由图可知,硫酸改性可有效提高 TiO₂ 的剪切应力. 在电场强度(*E*)为 3kV/mm 时, TiO₂ 的剪切应力仅为 300Pa,而硫酸改性 TiO₂ 电流变液在相同条件下剪切应力高达 4300Pa,为未改性 TiO₂ 的 14 倍. 在剪切速率为 1.0s⁻¹, 电场强度为 3kV/mm 时,未改性 TiO₂ 电流变液的 τ_E/τ_0 为 80,而硫酸改性 TiO₂ 电流变液的 τ_E/τ_0 超过 500.

图 4 为 TiO₂ 和硫酸改性 TiO₂ 电流变液在剪切速率为 1.0s⁻¹时,漏电流密度与电场强度的关系,由图可知,硫酸改性 TiO₂ 电流变液的漏电流密度(*J*)比纯 TiO₂ 电流变液的有所增大,但在 *E* = 3kV/mm

表 1 TiO₂ 和硫酸改性 TiO₂ 的结构参数
Table 1 Structural parameter of TiO₂ and H₂SO₄-modified TiO₂

Samples	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
TiO ₂	19.791	0.042	8.5
H ₂ SO ₄ -modified TiO ₂	55.737	0.092	6.6

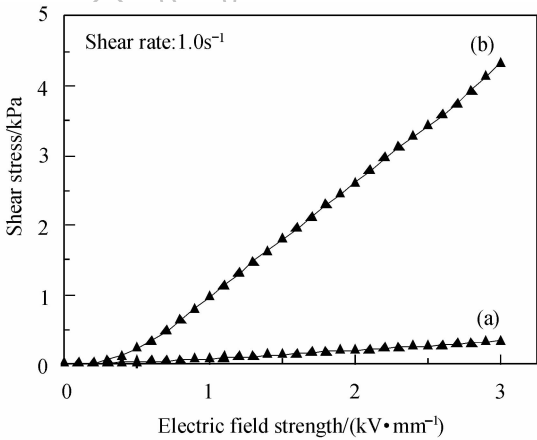


图 3 (a) TiO₂ 和(b)硫酸改性 TiO₂ 电流变液的剪切应力和电场强度的关系
Fig.3 Shear stress of (a) TiO₂ and (b) H₂SO₄-modified TiO₂ suspensions as functions of electric field strength

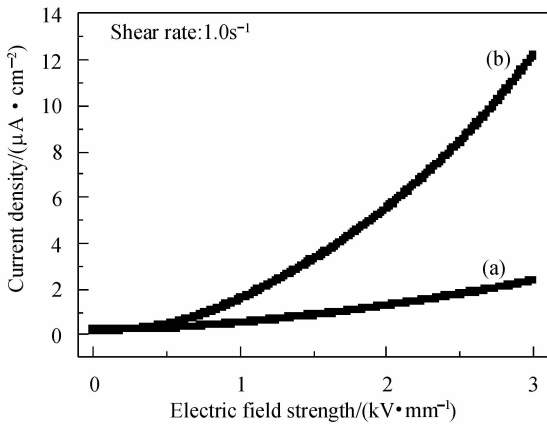


图 4 (a) TiO₂ 和(b)硫酸改性 TiO₂ 电流变液的漏电流密度和电场强度的关系
Fig.4 Current density of (a) TiO₂ and (b) H₂SO₄-modified TiO₂ suspensions as functions of electric field strength

时,也只有 12.2μA/cm². *J* 的增大可能是由于硫酸改性 TiO₂ 中存在极性较强的 S=O 和二氧化钛的晶化程度减弱,缺陷增多所致.

图 5 为不同电场强度下,硫酸改性 TiO₂ 电流变液的剪切应力和剪切速率关系图. 从图中可以看出,硫酸改性 TiO₂ 电流变液具有较强的电流变性能和较好的抗剪切能力. 在电场作用下,剪切速率为 0.01~100s⁻¹之间,剪切应力基本保持不变. 值得一提的是硫酸改性 TiO₂ 电流变液在连续加压 (3kV/mm, 4h) 后进行测试,未发现剪切应力的改变,说明硫酸改性 TiO₂ 电流变液具有较好的耐高压稳定性.

从图 3 和图 5 可以看出,与未改性的 TiO₂ 相比,硫酸改性 TiO₂ 电流变液的电流变性能有了明显改善,改善的原因可解释为后者引入了极性基团 S=O,

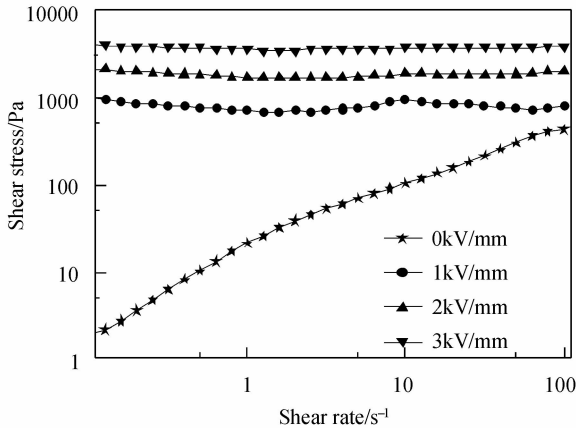


图 5 在不同电场强度下,硫酸改性 TiO₂ 电流变液的剪切应力和剪切速率的关系
Fig.5 Shear stress of H₂SO₄-modified TiO₂ suspensions as functions of shear rate under different electric field strengths

同时比表面积增大,从而使界面极化增强.为了进一步验证这一观点,在2.5中对其介电性能进行了研究.

2.5 介电性能

图6和图7分别给出了 TiO_2 和硫酸改性 TiO_2 电流变液的介电常数和介电损耗因子随频率的关系曲线.从图6可知,未改性的 TiO_2 的 $\Delta\epsilon'$ 很小,说明其极化形式以快极化为主.由图7可以看出,未改性 TiO_2 在100Hz~100kHz之间没有介电损耗峰出现,

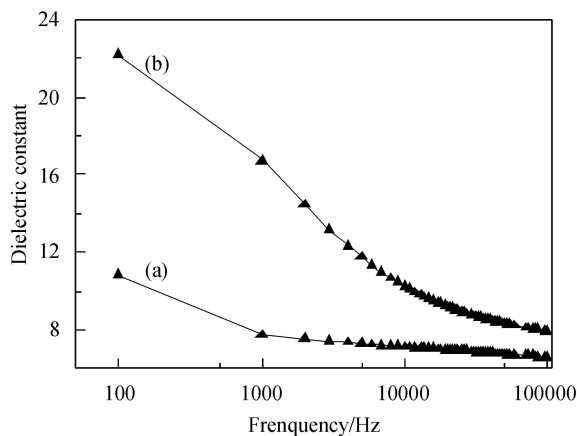


图6 (a) TiO_2 和(b)硫酸改性 TiO_2 电流变液的介电常数和频率的关系

Fig. 6 Dielectric constant of (a) TiO_2 and (b) H_2SO_4 -modified TiO_2 suspension as functions of frequency

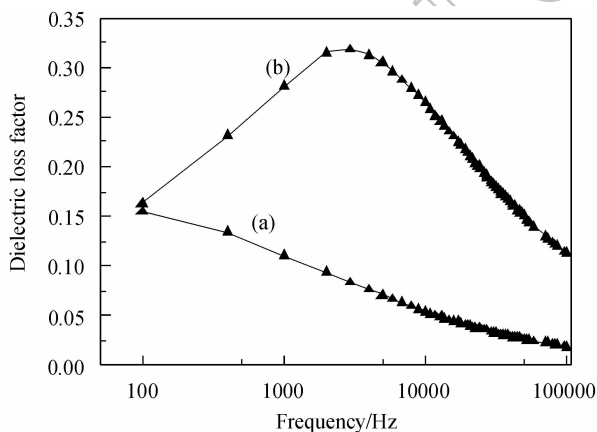


图7 (a) TiO_2 和(b)硫酸改性 TiO_2 电流变液的介电损耗因子和频率的关系

Fig. 7 Dielectric loss factor of (a) TiO_2 and (b) H_2SO_4 -modified TiO_2 suspension as functions of frequency

这就不能保证 TiO_2 粒子在电场和剪切场下成的链的稳定性^[11],从而导致了其电流变性能很差.而硫酸改性 TiO_2 电流变液在100Hz~100kHz间出现了明显的损耗峰,且有较大的 $\Delta\epsilon'$,说明硫酸改性 TiO_2 电流变液的慢极化,即界面极化增强,使得粒子间的作用力增大,剪切应力增大.这是由于在粒子中引入了极性较强的 $\text{S}=\text{O}$,且 SO_4^{2-} 的引入抑制了 TiO_2 晶粒的生长和粒子表面的致密程度,从而提高了粒子的界面极化能力.这说明粒子界面极化能力的提高是硫酸改性 TiO_2 粒子的电流变效应明显改善的主要原因.

3 结论

通过硫酸浸渍 TiO_2 干凝胶的方法制备出了具有显著电流变效应的硫酸改性 TiO_2 粒子.由于硫酸根会阻碍晶粒的生长,与纯 TiO_2 比较,硫酸改性的 TiO_2 粒子具有更小的晶粒尺寸,较大的比表面积,并引入了强极性键 $\text{S}=\text{O}$,从而提高粒子界面极化能力和改善 TiO_2 的电流变性能.

参考文献:

- [1] Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. *Nat. Mater.*, 2003, **2** (11): 727-730.
- [2] Xie H Q, Guan J G, Guo J S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **64** (8): 1641-1647.
- [3] Cao J G, Shen M, Zhou L W. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179** (5): 1565-1568.
- [4] Zhao X P, Yin J B. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(5): 2258-2263.
- [5] Wei J H, Shi J, Guan J G, et al. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(10): 3457-3460.
- [6] Shang Y L, Huo L, Jia Y L, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, **325**(3): 160-165.
- [7] Di K, Zhu Y H, Yang X L, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, **280**(1/2/3): 71-75.
- [8] Cheng Y C, Guo J J, Xu G J, et al. *Colloid Polym. Sci.*, 2008, **286**(7): 1493-1497.
- [9] 崔波,高鹏,金青,等. *高等化学工程学报*, 2008, **22**(1): 60-64.
- [10] Yamaguchi S, Jin T, Tanabe K. *Phys. Chem.*, 1986, **90**(14): 3148-3152.
- [11] Block H, Kelly J P, Qin A, et al. *Langmuir.*, 1990, **6**(1): 6-14.