

## 【制造技术】

Ni/TiO<sub>2</sub> 基电流变液的力学性能及型貌谭锁奎<sup>1,2</sup>, 宋晓平<sup>2</sup>, 纪松<sup>1</sup>, 郭红燕<sup>1</sup>, 赵红<sup>3</sup>, 易更<sup>1</sup>

(1. 中国兵器科学研究院 宁波分院, 浙江 宁波 315103; 2. 西安交通大学, 西安 710049; 3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**通过力学性能测试、型貌观察重点研究了 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 两种微粒的电流变特性,对比了粒径、浓度对电流变液性能的影响。研究表明:在一定浓度范围内,随浓度增加,电流变液强度增加,电流变型貌的链变粗变壮,粒径越小电流变液强度越高。微粒处理温度 120 ℃ 时电流变液强度最高,随处理温度的升高,其强度反而下降。Urea、SDBS 的添加可提高电流变液的强度和稳定性。

**关键词:**电流变效应;极性分子;二氧化钛

**中图分类号:** TB381

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-0707(2010)08-0056-05

电流变液一般是由可极化微粒分散于基液中形成的一种悬浮液。当对他施加电场时,其黏度、剪切强度瞬间变化,由低黏度流体转换为高黏度固体;当电场撤去以后,他又可以在 ms 时间内恢复到流体状态<sup>[1-2]</sup>。这种变化可逆、连续,表现出了良好的电控力学行为,在交通运输、液压设备、机械制造业、传感器技术等领域具有广泛的应用前景。但是目前电流变材料的强度较低,尚不能满足工程应用需要<sup>[3]</sup>。2003 年,温维佳等人制备的用尿素包覆草酸钛钡纳米微粒电流变液,极大地提高了电流变的效应<sup>[4-5]</sup>,使电流变液强度提高到 100 kPa 数量级,从而使电流变液材料的研究和应用进入到一个新的阶段。

本文开发出了一种由金属纳米 Ni 微粒表面包覆二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、尿素(Urea)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)组成的核壳微粒 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 作为电流变液的分散相,为此就需要对其电流变液的力学性能、电流变液在电场下微粒成链的型貌等进行研究。

## 1 试验方法

### 1.1 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 核壳微粒电流变液的制备

通过溶胶-凝胶法制备 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 核壳微粒时,首先对 Ni 微粒进行表面活化——羟基化处理,然后加入二氧化钛的前驱物钛酸盐,使其包覆在羟基化的 Ni 微粒表面,随后水解缩聚生成第 1 层无定形 TiO<sub>2</sub> 包覆层,对微粒进行 2 层循环包覆工艺,超声搅拌并分离微粒;然后加入含有去离子水、尿素的无水乙醇混合溶液,通

过调节尿素与钛的质量比例控制尿素加入量,超声搅拌并分离微粒后,将微粒进行热处理烘干,再将微粒放入 NaOH 的水溶液中重复上述包覆过程 2 次,即可获得均匀包覆的 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 核壳结构微粒。同样按以上步骤在不加尿素下制备了 Ni/TiO<sub>2</sub>、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 核壳微粒,并将一定的微粒质量与复合基液配制成电流变液。

### 1.2 核壳微粒结构及电流变活性的观察

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对微粒样品进行结构分析,在 Tecnai G220 S-Twin 型高分辨透射电镜下观察微粒结构形貌,在 EQUINOX55 型傅里叶红外光谱分析仪上对其官能团进行检测,考察核壳微粒制备前后红外吸收光谱的特征,并利用 NXS-11A 型旋转黏度计测量其电流变液的剪切强度、漏电流密度等性能。

通过微型电流变液槽,在具有照相及摄像——计算机即时监控功能的 SZX12 型 Olympus 正置显微镜上对直流电场下的微粒的成链过程、结构形态进行观察,通过摄像镜头和相机采集图像,在计算机上实时观察。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 Ni/TiO<sub>2</sub> 系核壳微粒电流变液的力学性能

图 1 分别为 Ni/TiO<sub>2</sub>/urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 微粒浓度为 2.5 g/mL 时剪切速率与电场强度的关系。从图中可看出,同一大小的镍微粒,随加载电压的增加其剪切强度随着增加,且其增幅一致。而对于 2 种不同的镍微粒,50 nm 微粒明显较 150 nm 微粒的剪切强度高出许多。如加载同电场 4 kV 时,50 nm 微粒的电流变液剪切强度为 11 kPa,而 150

nm 微粒的剪切强度为 2 kPa。

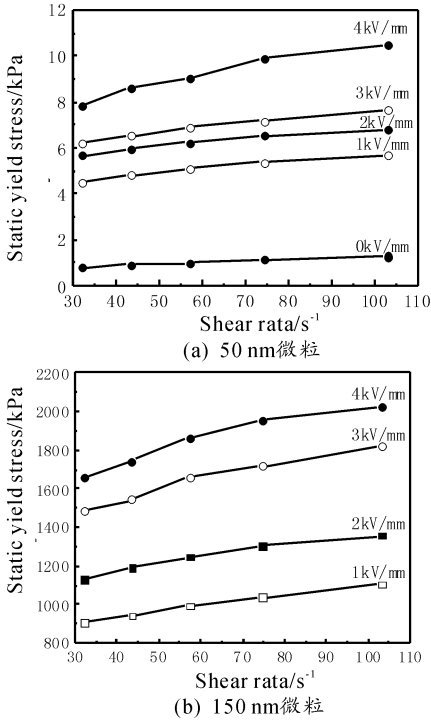


图 1 50/150 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS(微粒浓度 2.5 g/mL) 不同电场作用下的剪切应力与电场强度的关系

图 2 为 50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea/SDBS、Ni/TiO<sub>2</sub>/urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS、Ni/TiO<sub>2</sub> 四种电流变液的性能及漏电流密度。从图 2 中可看出,Ni/TiO<sub>2</sub> 系列 4 种电流变液,随着极性分子 urea、SDBS 等的引入其剪切强度明显增大,而且随包覆层的增厚其强度亦明显增大。如同电场时以 Ni/TiO<sub>2</sub>/urea/SDBS 的强度最大,Ni/TiO<sub>2</sub>/urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 依次减小,而 Ni/TiO<sub>2</sub> 强度最小;同时,其漏电电流密度亦呈相同的趋势增加。这主要是由于微粒表面存在 O-H、C-H 和 C=O 等极性基团,同时 SDBS 的引入改善了纳米核壳微粒包覆层表面的亲油性,降低了微粒的表面能,促使微粒在复合基液中形成良好的分散性,进而提高了电流变液的剪切强度。但是,表面活性剂的掺杂使得改性电流变液漏电电流密度较未改性电流变液有所增加。

图 3 为 50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 经过不同热处理(120, 350,500 ℃)电流变剪切强度及其漏电流密度。从图 3 中可看出,随着热处理温度的升高,其剪切强度降低,漏电流

流密度也降低。这主要是由于不同处理温度下微粒的结构不同,这从不同处理温度下微粒的 FT-IR 红外光谱图可见。120 ℃ 烘干的 Ni/TiO<sub>2</sub> 微粒在 3 450,1 600 cm<sup>-1</sup> 附近处出现了较强的 O-H 伸缩振动峰,在 400~800 cm<sup>-1</sup> 处出现了弱的 Ti-O 键振动峰;而 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒经 120 ℃ 烘干后,除了存在 O-H 峰外,还在 2 945 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C-H 的伸缩振动峰,在 1 376 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 C=O 伸缩振动峰,显示该微粒表面存在较多的极性基团,尿素成功地掺杂到涂层内。经 320 ℃ 热处理的 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒与 120 ℃ 的相比,仅存少量 O-H 峰,但峰强与 120 ℃ 加热的 Ni/TiO<sub>2</sub> 微粒和 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒相比明显降低,其中 C-H 和 C=O 峰消失,表明较高的热处理温度使极性基团减少。500 ℃ 加热的 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒的红外光谱无极性基团特征峰存在,说明微粒表面极性基团脱附、消失。随热处理温度的提高,核壳微粒在 400 cm<sup>-1</sup> 处 Ti-O 键振动峰变强,这表明钛氧化物已形成晶态。

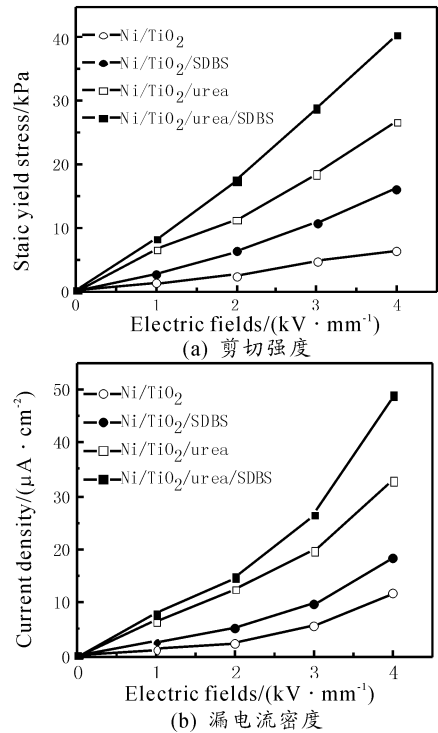


图 2 50 nm Ni/TiO<sub>2</sub> 系列 4 种电流变液的剪切强度及漏电流密度

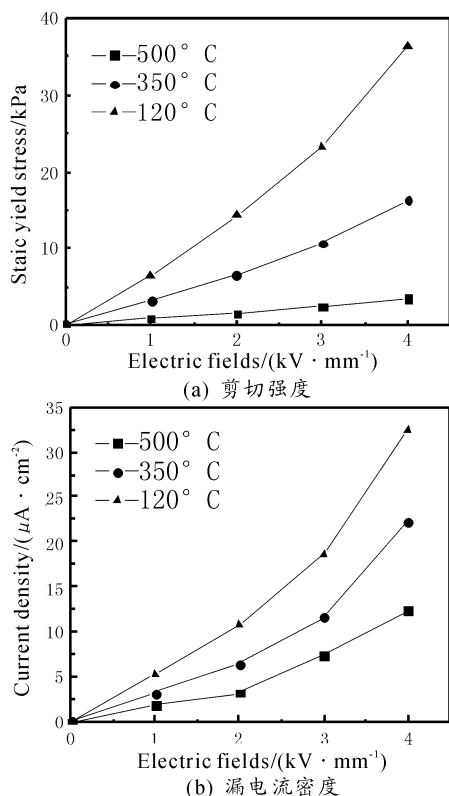


图3 50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 经过不同热处理电流变剪切强度及其漏电流密度

图4为50nm Ni/TiO<sub>2</sub>/20% urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/30% urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/40% urea 电流变性能及其漏电流密度。从图4中可看出,随urea浓度的增加,电流变液强度和漏电流密度均增加。这主要是由于Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea纳米微粒Ni表面聚了更多的极化自由电子,而包覆层中尿素的加入又使微粒表面具有较多的极性基团,因此微粒产生的界面极化及包覆层尿素中的极性基团产生的表面极化共同作用提高了微粒的极化能力,从而使电流变液具有较大的剪切强度。尿素含量的提高有利于增强微粒的极化强度,但是由于尿素和陶瓷微粒TiO<sub>2</sub>以共混的形式包覆于金属微粒的外表面,包覆层中的TiO<sub>2</sub>不能对尿素中的极性基团起到绝缘作用,因此随尿素含量的增加电流变液的漏电流增加。当加入过量的尿素时,要注意电流变液被击穿使电流变液失效的情况发生。

图5为50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 微粒浓度为1.5, 2, 2.5, 3 g/mL(分散相微粒质量与复合基液的体积之比,对应浓度为15%, 20%, 25%, 30%)与电场强度的关系。从图5中可看出,在微粒浓度20%附近时,其剪切应力无明显的增大,且电流变液剪切应力随着微粒浓度的增加有所增加,在较高的电场下出现了陡增的趋势,电流变液的剪切应力随着微粒浓度的增加而迅速增大。这是由于纳米核壳微粒成链较细,在电场的作用下复合基液相对流运动对微粒形成的细链干扰较大使力学性能不高,而在较高的浓度下,更多的纳米核壳微粒参与极化,形成了更加浓密的粗

柱状结构,导致其电流变液的剪切应力值大幅度提高。

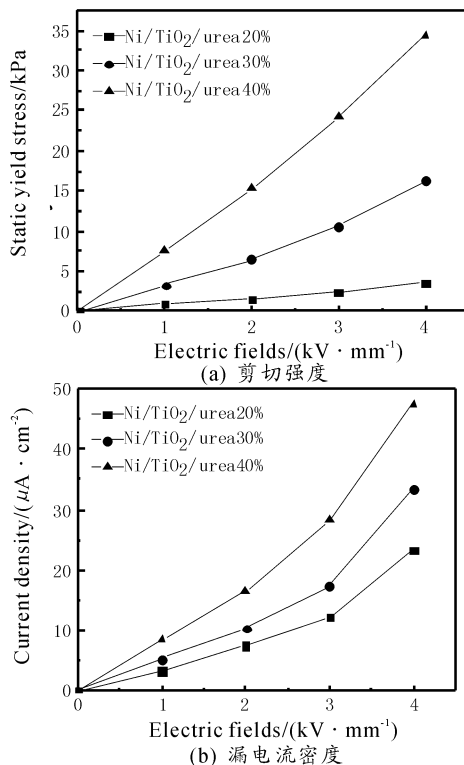


图4 50 nm 不同 urea 浓度下 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒电流变性能及其漏电流密度

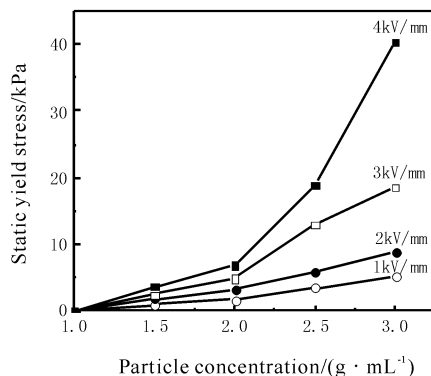


图5 50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 微粒不同浓度与剪切强度的关系

图6分别为50 nm/150 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS、Ni/TiO<sub>2</sub>/urea微粒(浓度为3 g/mL)电流变性能的对比。从图6中可看出,利用溶胶-凝胶法在对50 nm、150 nm原始的镍微粒进行urea、SDBS掺杂二氧化钛的纳米包覆,当直流电场在4 kV/mm时,50 nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 微粒的电流变液剪切应力可达到28 kPa,是150 nm的核壳微粒电流变液剪切应力的十多倍。而50nm Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 微粒的电流变液的剪切应力可达到16 kPa,是150 nm的核壳微粒电流变液剪切应力的近10倍。表明微粒尺寸对电流变液的电流变效

应有很大影响,微粒尺寸越小,越有利于提高纳米核壳微粒电场作用下的电流变液剪切强度等力学性能。

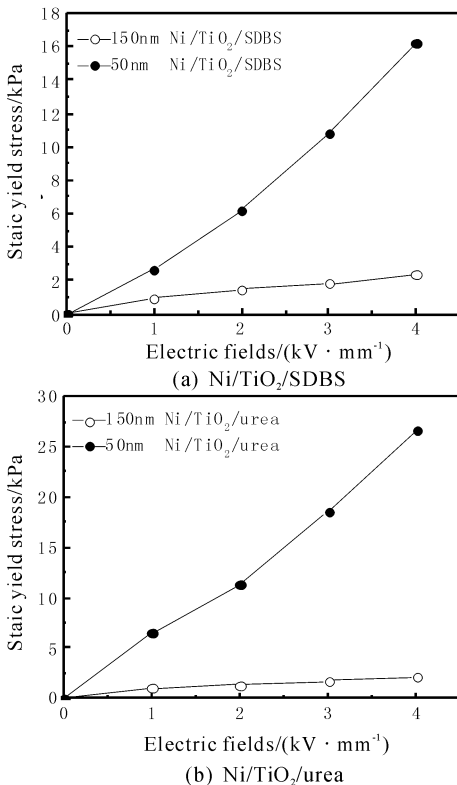


图6 Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS、Ni/TiO<sub>2</sub>/urea 微粒浓度为 3 g/mL 的电流变性能

2.2 电流变液稳定性研究

图7分别为50 nm、150 nm的Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS核壳微粒电流变液的沉降性能曲线。从图7中可以看出,经过十二烷基苯磺酸钠表面改性的二氧化钛包覆镍微粒的电流变液的沉降性能有了很大的改善。50 nm微粒电流变液静置40 d的沉降率由原来的85%提高到了95%;而150 nm微粒电流变液静置40 d的沉降率由原来的79%提高到了88%。其主要原因是改性后的纳米核壳微粒的表面亲油状态有了改善,以及复合基液之间形成了良好浸润性,提高了电流变液的沉降性。

2.3 电流变体不同微粒的型貌

图8、图9分别为直流电场下观察到的Ni/TiO<sub>2</sub>和Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea核壳微粒电流变液的显微结构。由图可见,同成分电流变液随着电压的增加,柱的数量也在增多、增粗。电流变液核壳微粒中尿素的加入量对柱的结构有较大影响。在无尿素的Ni/TiO<sub>2</sub>电流变液尽管有低程度聚集的柱状结构形成,但柱结构疏松、较细,柱之间聚集趋势不明

显,柱结构强度差;随着尿素含量的增加,柱的直径变粗,柱内微粒致密度增大,相邻柱有相互吸引、聚集趋势;当尿素/钛的质量比为30%时,柱直径最粗壮、最致密;但是当尿素浓度达到40%以后,柱的直径又变细,致密度下降,并且发生柱断裂、塌陷现象。链的聚集过程与微粒的极化及其静电相互作用力有关,而微粒的极化程度与其分子结构有关。微粒表层无极性分子或极性基团时,微粒的界面极化较弱,微粒及链之间的吸引力较小,难于聚集形成较粗的柱;随极性分子尿素的加入,在微粒表层形成较多的极性基团,如O-H,C-H,C=O等,这些极性基团通过提供极化电荷使微粒表面产生较强的界面极化,增加了微粒的极化能力,使微粒之间或形成的柱之间有了较大的相互吸引力,吸附周围的微粒,或使相邻的细柱聚集成较粗的柱。但是当微粒表面极性分子含量过高时,由于漏电流密度过大,使微粒间的结合力变弱,微粒或柱间的吸引力减小,甚至产生电击穿,从而电流变液柱状结构遭到破坏,甚至坍塌。因此,核壳微粒适宜含量的极性分子尿素的加入将产生较大的电流变响应,使电流变强度增加,但是过量的极性分子又使电流变强度下降。

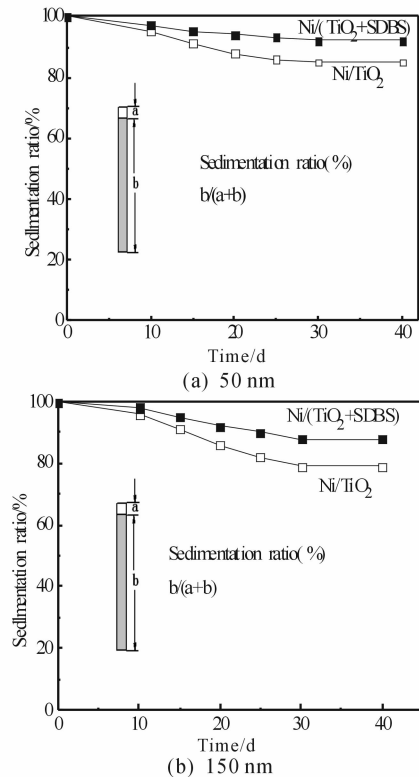


图7 Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 电流变液的沉降性能曲线

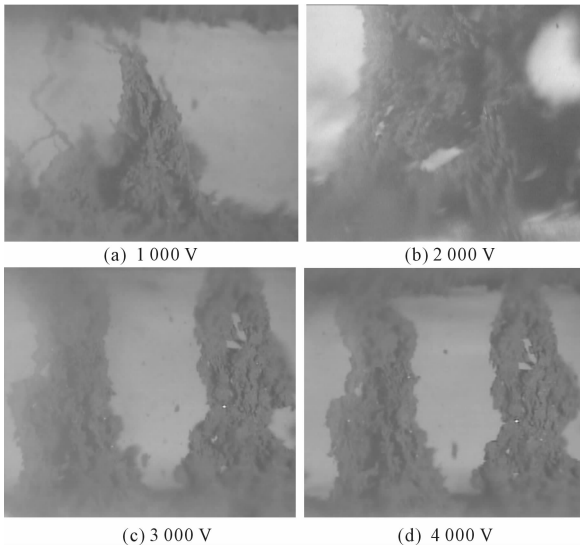


图8 不同电场下 Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒  
20% Urea/Ti、10%浓度的型貌

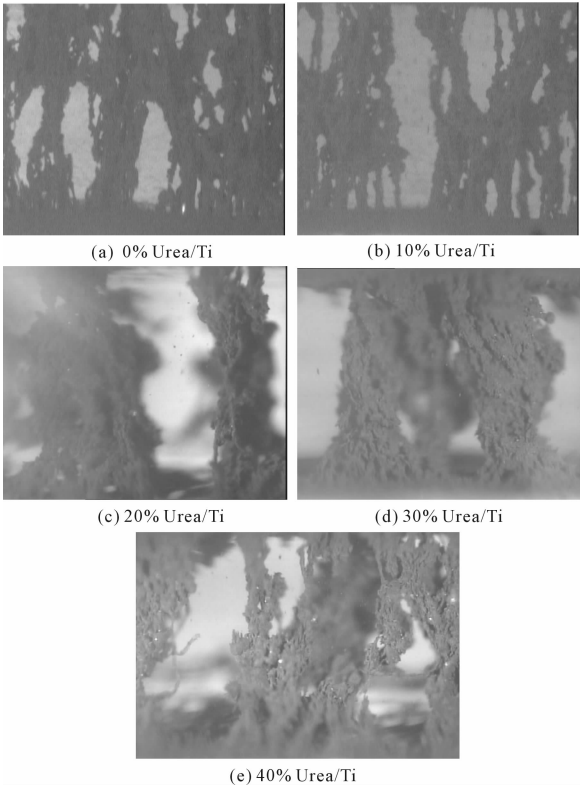


图9 不同 Urea/Ti 浓度包覆的 Ni/TiO<sub>2</sub> 微粒  
10%浓度、4 000 V 下的型貌

### 3 结论

1) Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea、Ni/TiO<sub>2</sub>/SDBS 核壳微粒不同温度处理、微粒大小对电流变液性能有较大影响。120 ℃ 处理可获得最佳性能,50 nm 微粒的性能明显高于 150 nm 微粒的性能。

2) Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 核壳微粒中极性分子尿素的加入对电流变活性有较大影响,其电流变液的剪切应力是无尿素的 Ni/TiO<sub>2</sub> 核壳微粒的 10 倍。

3) Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 核壳微粒尿素的加入对电场下形成柱的结构有较大影响。随着核壳微粒中尿素含量的增加,柱由疏而细变得密而粗,使电流变强度提高;但是尿素含量过大时,发生柱将断裂、变细,又会导致电流变强度降低。

### 参考文献:

- [1] Hu Y. Effects of an Inner Helmholtz layer on the dielectric dispersion of colloidal suspensions [J]. *Langmuir*, 1998(14):271.
- [2] Deinega Y F, Vinogradov G V. Influence of electric field on rheological properties of nonaqueous plastic dispersed systems [J]. *Kolloidn Zh*, 1962(24):667.
- [3] Gast A P, Zukoski C F. Electrorheological fluids as colloidal suspensions [J]. *Adv. Colloid&Interface Science*, 1989(30):319-325.
- [4] Davis L D. Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids [J]. *Appl. Phys, Lett*, 1992, 60(3):319.
- [5] Wang B X, Zhao X P. Electrorheological effect coordinated by kaolinite-carboxymethyl starch hybrid materials [J]. *J Mater Chem*, 2002(12):2869.

(责任编辑 周江川)