

1003 - 7713/2001/06 - 0745 - 4

稀土掺杂 TiO_2 颗粒的制备 及其悬浮液的电流变特性*

尹剑波, 赵晓鹏**

(西北工业大学电流变技术研究所 141 #, 西安 710072)

摘要: 通过掺杂稀土元素, 使 TiO_2 电流变液的屈服强度提高到近 5 kPa (3 kV/mm), 用 DSC - TG、IR 和 XRD 等手段对材料的 Sol - gel 制备过程和产物的晶体结构进行了分析。结果表明纯 TiO_2 和掺杂稀土 TiO_2 凝胶的分解分三阶段完成, 并形成锐钛矿结构。掺杂浓度小于一定值时, 稀土离子以置换 Ti 位固溶于 TiO_2 晶格中并引起晶格膨胀。认为适当掺杂所导致的晶格常数变化改善了材料的介电性能, 从而使 TiO_2 的电流变性能优化。

关键词: TiO_2 ; 稀土元素; Sol - gel 方法; 掺杂; 电流变液

中图分类号: TB39 文献标识码: A

1 引言

电流变液通常是由微米量级的介电颗粒分散于绝缘油中形成的悬浮液。它在外电场作用下可发生液固转变, 具有一定的抗屈服能力, 因而在机械控制等领域有重要的应用价值^[1]。屈服强度的大小是衡量电流变液材料的主要指标之一^[2]。早期含水电流变液的电导过大, 温度稳定性差^[2]。近年开发了一系列无水电流变材料, 包括沸石、钙钛矿类、离子型聚合物、聚合物半导体、多层包覆颗粒材料和纳米层状复合材料等^[37]。无水体系的特点是材料内部或表面自身具有可移动载流子, 在电场下这些载流子的局域迁徙能引起颗粒体极化或界面极化而诱导电流变效应。但当前的无水电流变液力学性能低, 不能满足实际应用要求。

TiO_2 具有较高的介电常数, 作为电流变液的分散相曾受到广泛重视。干态 TiO_2 电流变液在电场作用下能够观察到链状结构, 却没有可承受的抗剪切应力^[8]。为此, 我们发展了系列掺杂稀土改性 TiO_2 电流变材料, 在力学性能上提高一个数量级以上, 典型的改性电流变液的屈服强度达 5 kPa (3 kV/mm), 使用温度范围大幅加宽^[9], 并通过控制稀土的掺杂量实现对材料介电行为的调控, 进而调控电流变性能^[10]。本文着重研究稀土掺杂 TiO_2 颗粒的制备及材料晶相分析, 讨论稀土对它们的影响, 并给出典型的流变学性能。

2 实验方法

实验以化学纯钛酸正丁酯为原料, 以分析纯无水乙醇作溶剂, 分析纯 HNO_3 作水解抑制

* 国家自然科学基金资助项目(59832090) 国家杰出青年基金(50025207) 和航空基金资助课题。

** 通讯联系人, Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2001 - 08 - 14; 修回日期: 2001 - 08 - 25。

剂,并引入分析纯 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂 (RE 为 La、Ce 等稀土元素)。其中 RE/Ti 摩尔比为 0-0.40。首先将钛酸正丁酯溶于乙醇中组成第一组分,将 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于另半量乙醇中,并加入少量 HNO_3 助溶和抑制稀土离子的水解,作为第二组分;在室温搅拌下将第二组分滴加到第一组分中,充分搅拌,静置数小时得到透明凝胶,将凝胶 78°C 干燥处理,研细,并经 200 、 400 、 550°C 各煅烧 2 h,得到白色或黄色的颗粒材料。

用 SH-500 型(德国)热分析仪对干凝胶粉末进行示差扫描量热(DSC)和热失重(TG)分析,用 EQUIOX55 型傅立叶红外仪(德国)分析各阶段的产物的 IR 图谱;用 D/MAX- γ A 型(日本理学公司)X 射线衍射仪对粉末进行晶相分析。

颗粒在 150°C 干燥 48 h 后与经 150°C 处理 2 h 的二甲基硅油 ($\epsilon_f = 2.602$ 、 $\rho = 0.91$ 、 0 g/cm^3 、 $\eta \approx 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)) 快速配制成电流变液(未加入任何添加剂)。电流变液的剪切应力在改装的 NXS-11 型(成都仪器厂)旋转粘度计上进行,转子和外筒可施加高压电场,转子外径与固定外筒内径间距 (2.0 ± 0.01) mm,剪切速率范围 2.11075 – 59 s^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 反应过程及制备条件

加入稀土离子对 Sol-gel 反应产生影响,胶凝时间随稀土添加量增加而增长。这主要是因为稀土离子与氧原子的配位和大半径稀土离子不易进入聚合网络中造成钛醇盐不易缩聚成网。同时,稀土盐所引起的弱酸性也降低了钛醇盐的水解缩聚速率。

干燥湿凝胶时因溶剂的快速脱出,易造成多组分体系的偏析和结晶,影响组分均匀性,故采用略低于乙醇沸点的温度对湿凝胶干燥。图 1、2 分别为干凝胶热解的 DSC-TG 图和各个阶段粉末的 FT-IR 图谱,可见干凝胶分三个阶段完成热分解: $< 200^\circ\text{C}$ 的低温煅烧阶段主要对应干凝胶中残留 H_2O 和有机溶剂的挥发; 200 – 450°C 中温阶段是有机物如丁基等的断裂分解和燃烧; 525°C 的尖锐放热峰则是产物 TiO_2 从无定形向锐钛矿转变的晶化放热峰。因此,经过热分解处理后所得产物已完成了从非晶向晶态的转变,并最终形成了稳定的锐钛矿晶体。

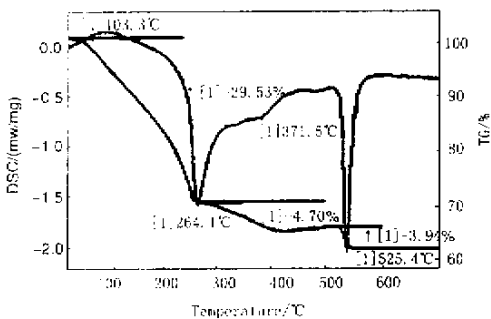


图1 掺杂 TiO_2 干凝胶粉末的热分析曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of Ce-doped TiO_2 xerogel

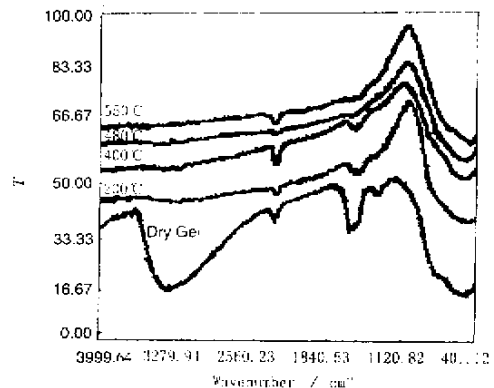


图2 掺杂 TiO_2 干凝胶的热处理 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR patterns of Ce-doped TiO_2 xerogel

3.2 粉末的 X 射线衍射分析

图 3 给出了一组产物的 XRD 分析,可见经煅烧处理后纯 TiO_2 和掺杂稀土改性 TiO_2 均形成了完善的锐钛矿晶体,其图谱与 TiO_2 (锐钛矿型) 的标准图谱一致^[1]。其中当镧摩尔分数小于 8% 和铈摩尔分数小于 10% 时,均未发现稀土氧化物衍射峰出现。随稀土含量增加,晶面

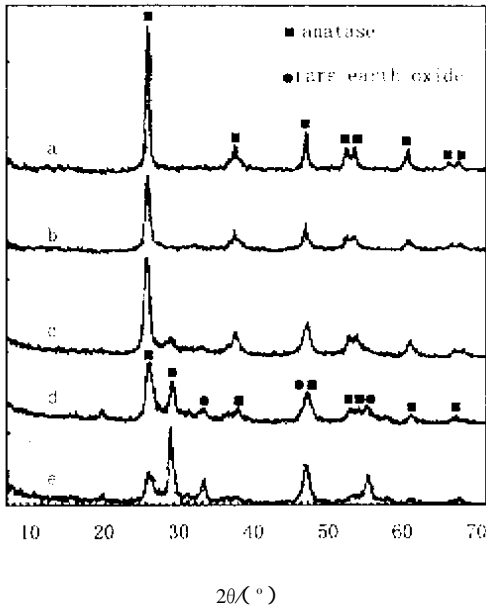


图 3 煅烧后纯 TiO₂ 和铈掺杂 TiO₂ 的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of pure and Ce-doped TiO₂

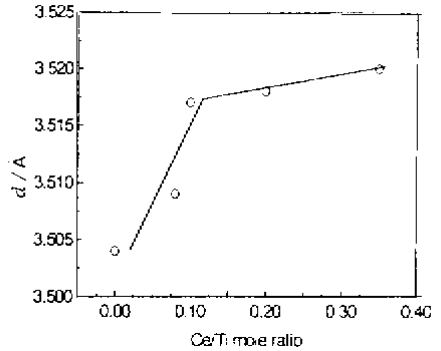


图 4 TiO₂ 晶面间距 $d(101)$ 与稀土含量关系
Fig.4 Dependence of $d(101)$ value of TiO₂ on cerium content

间距增大(见图 4),表明稀土离子以置换形式固溶于 TiO₂ 晶体中并对 Ti 位发生取代(因为 RE³⁺ 较 Ti⁴⁺ 半径大)。但当稀土超过该含量后,开始有稀土氧化物相出现,且晶格面距亦呈现饱和。说明大半径的稀土离子已不能再

进入 TiO₂ 晶格,而以氧化物形式析出。事实上,这些变化均会导致材料的介电和极化性能改变,因为掺杂引起晶格畸变缺陷和杂质引入会使体系的缺陷偶极极化等加强,电、热场致载流子源增多。我们对常温和加热条件下材料的介电测试发现,适当掺杂后体系的介电损耗和低频介电常数明显增大。高温下介电常数上升,介电损耗出现峰值,可能与 Maxwell - Wagner - Sillar 界面极化过程有关,而纯 TiO₂ 的介电性能则不随温度变化。从而我们认为适当的掺杂改善了材料的介电和极化性能,使 TiO₂ 的电流变活性提高、温度效应优化^[9,10]。

材料的精细 X 射线衍射分析,并由谢乐公式计算显示系列的晶粒直径为 3040 nm。测量表明,颗粒的密度是 3.683.82 g/cm³,粒径分布在 0.510 μm 之间。

3.3 电流变性能

改性后 TiO₂ 的电流变性能获得很大提高,屈服应力比同条件下制备的纯 TiO₂ 提高一个数量级以上。典型铈掺杂体系的 $\tau_y = 5.02 \text{ kPa}$ (3 kV/mm 、 $\dot{\gamma} = 2.110 \text{ s}^{-1}$)。图 5 是一组配方的改性电流变液在两种体积分数下的流变学曲线。无场时该电流变液的流动特征与传统的两

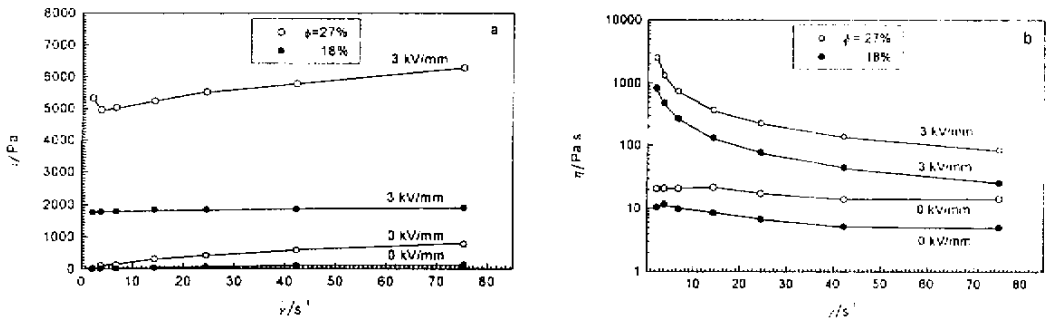


图 5 改性电流变液的剪切应力(a) 表观粘度(b)与剪切速率的关系曲线 (Ce/Ti = 8.8mol%, T = 25°C, 直流电场)
Fig.5 Shear stresses (a) and appear viscosity (b) of doped TiO₂ suspension vs shear rate at DC electric field and 25°C

相悬浮体系基本类似,符合牛顿流体特性。颗粒的体积分数增大,悬浮液的零场粘度上升,加电场后悬浮液出现明显屈服点,剪切应力比零场时提高数倍,表观粘度提高几个数量级,表现出类宾汉流体特征。

4 结 论

用 Sol-gel 法制备了系列掺杂稀土改性 TiO_2 电流变微粒。通过 DSC-TG、FTIR 对干凝胶的热分析认为分解分三阶段完成,直到形成稳定的晶型结构;产物的 XRD 分析显示纯 TiO_2 和掺杂 TiO_2 均形成完善的锐钛矿相,稀土离子以置换 Ti 位固溶于 TiO_2 晶体中。掺杂引起材料的介电性能改善是改性 TiO_2 的电流变性能提高的根本原因。

参 考 文 献

- [1] Couter S P, Weiss K D, Carlson J D. *J. Intelligent Materials and System and Structure*, 1993, **4**: 248
- [2] Block H, Kelly P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1988, **21**: 1661
- [3] Flisko F E, Radzilowski L H. *J. Rheol.*, 1990, **35**: 539
- [4] Bloodworth R. *Electrorheological Fluids Mechanisms, Properties, Technology, and Applications*, Ed. by Tao R, Roy G D. Singapore, World Scientific Press, 1994. 67
- [5] Sim I S, Kim J W, Choi H J. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 1243
- [6] Tam W Y, Yi G H, Wen W, Ma H, Loy M M T, Sheng P. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 2978
- [7] Choi H J, Kim J W, Noh M H, Lee D C. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**: 1505
- [8] Filisko F E. *Progress in Electrorheology*, Havelka K O, Filisko F E. Ed., New York, Plenum Press, 1995. 3
- [9] Yin J B, Zhao X P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, **13**: 2063
- [10] Yin J B, Zhao X P. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **8**: 1144
- [11] Wiliamm F M. Powder diffraction file, Alphabetical index (Inorganic material) Swarthmore: JCPDS, 9182

Preparation and Electrorheological Characteristics of Rare Earth - Doped TiO_2 Suspensions^{*}

Yin Jianbo, Zhao Xiaopeng^{**}

(Institute of Electrorheological Technology 141[#], Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Doping rare earth ion into TiO_2 has been found to enhance its electrorheological (ER) effect. The typical yield stress is about 5 kPa at 3 kV/mm DC electric field. The thermal character of xerogel and the crystal structure of produced particles are characterized by DSC, TG, FT-IR and XRD techniques. The results show that the xerogels of pure and doped TiO_2 are calcined to form anatase crystalline. Rare earth ions substitute for Ti and cause striking lattice distortion in the suitable range of rare earth content. We contribute the enhancement of ER effect to the influence of rare earth substitution on dielectric properties of TiO_2 .

Key words TiO_2 , Rare earth, Sol-gel, doping, Electrorheological fluids

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59832090) and National Natural Science Foundation for Distinguish Young Scholars (50025207).

^{**} To whom correspondence should be addressed, Email: xpzhao@nwpu.edu.cn