

极性分子型电流变液导电机理研究*

王学昭¹⁾²⁾ 沈容^{1)†} 路阳¹⁾ 纪爱玲¹⁾ 孙刚¹⁾ 陆坤权¹⁾ 崔平²⁾

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

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2009 年 12 月 10 日收到; 2009 年 12 月 15 日收到修改稿)

极性分子型电流变液是一种新型的电流变材料. 其介电颗粒上吸附极性分子, 极性分子在颗粒间强局域电场作用下发生取向是产生巨电流变效应的关键. 通过对 Ca—Ti—O (CTO) 体系极性分子型电流变液电流密度的测量发现, 其导电行为遵从 Poole-Frenkel 效应的规律, 这是极性分子型电流变液的重要特征之一. 而 500 °C 处理过的 CTO 粉体不含极性分子, 所配制的电流变液无巨电流变效应, 其电流密度随外电场强度近似地呈线性关系, 显示出传统电流变液特性.

关键词: 电流变液, 极性分子, 导电机理, Poole-Frenkel 效应

PACC: 4660H 8185

1. 引 言

电流变液是由纳米至微米尺度的介电颗粒与绝缘液体组成的均匀混合物. 在外电场的作用下, 其剪切强度随着电场的增加而增大, 发生类液-固转变; 当外场去除后, 又可恢复到原始状态. 这种可逆的“液-固转换”的响应时间一般为毫秒量级. 由于电流变行为具有快速、可逆、可调控等独特的优点, 因而电流变液具有广泛的应用前景.

电流变效应被发现至今已有 60 余年历史^[1], 电流变液的研究发展走过了漫长的历程^[2-5]. 由于传统电流变液屈服应力低, 特别是发表了其理论极限约为 10 kPa^[6]的论文后, 电流变液的应用前景受到怀疑, 国际上的研究工作陷入低迷. 近十年来, 电流变液研究掀开了崭新的一页. 2000 年后, 中国科学院物理研究所和香港科技大学等单位相继制备出多种新型电流变液材料^[7-13], 屈服强度比传统电流变液的介电理论极限高一个量级以上, 可达 100 kPa 或更高, 被称为巨电流变液. 由于电流变效应依赖于极性分子的作用, 人们将此类电流变液称为“极性分子型电流变液”^[14], 并对其作用机理给予了解释^[8, 14]. 这种新型电流变液的出现, 标志着电流变液

的研究进入了全新的阶段, 为电流变液的研究开辟了新方向, 使电流变液具有了实际应用和开发前景.

在传统电流变液中, 电导率与电场基本遵从 Ohm 定律, 电流密度随外电场强度呈近似线性关系^[15]. 而在极性分子型电流变液中, 电流密度与电场强度明显偏离线性关系^[8, 12], 显现了与传统电流变液的不同特征. 目前, 研究者主要关心如何提高电流变液的剪切强度以及其对外电场响应行为的研究, 对电流变液材料导电机理的关注较少. 文献中往往只是注意电流密度的大小而不做深入的讨论. 然而电流密度不仅是电流变液应用中的重要参数, 而且电导行为也是极性分子型电流变液尚未清楚的问题之一, 应给予足够重视. 本文较系统地研究了极性分子型电流变液的电流密度随外电场强度和工作温度的变化行为, 用 Poole-Frenkel 效应初步讨论了其物理本质.

2. 实 验

本实验选用的是 Ca—Ti—O (CTO) 体系极性分子型电流变液, 样品体积浓度约为 30%. 其中, CTO 颗粒采用化学共沉淀法制备^[13]. 原料选用钛醇盐和钙盐, 无水乙醇和去离子水作为溶剂及反应剂, 用草

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930800)、中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: KJ932-YW-M07)、国家自然科学基金 (批准号: 10674156) 和中国博士后科学基金 (批准号: 20090450739) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rshen@aphy.iphy.ac.cn

酸作沉淀剂合成 CTO 颗粒. 颗粒经洗涤、过滤后在干燥箱中 55 °C 温度下烘 120 h, 再在 120 °C 温度下干燥 3 h, 便可得到 CTO 颗粒. 这样得到的 CTO 颗粒, 尺度为 50—100 nm, 颗粒表面带有极性分子^[12,13]. 将 CTO 颗粒均匀分散于硅油中, 配制成电流变液样品.

图 1 为自行设计组装的电流变液电流密度测量

装置示意图. 用 Keithley 2000 型万用表测量不同温度和电场下外接电阻 (100 Ω) 的分压, 然后换算成电流密度. 实验过程中, 电流变液样品池浸没在油浴中, 样品温度为油浴温度. 为了尽量保证样品的温度和油浴的温度一致, 当油浴升到设定温度后, 保温 20 min, 再进行电流的测量.

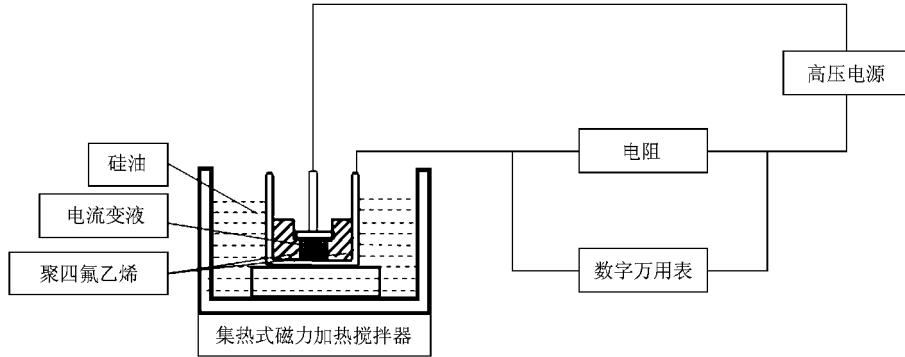


图 1 电流变液静态电流密度测量装置示意图

3. 结果与讨论

我们测量了不同温度下 CTO 体系极性分子型电流变液的电流密度随外电场的变化. 整体上来说, CTO 体系极性分子型电流变液的电流密度随着温度的升高或电场强度的增大而增大. 图 2 显示了不同温度下电流密度与电场的关系. 在给定温度下, 不同于传统电流变液的近似线性关系, 近似地有 $\ln j \propto \sqrt{E}$. 这种非线性的响应行为是由 Poole-Frenkel 效应引起的^[16,17]. Poole-Frenkel 效应是指在高电场强度情况下, 由于电场和温度的激发会使载流子密度增大, 从而对电导行为产生影响. 电流变液中颗粒间的局域电场可比外加电场高 10^2-10^3 倍^[18-20], 满足发生 Poole-Frenkel 效应所需的高电场条件^[16]. Poole-Frenkel 效应的电导率与外电场及温度的关系的推导简述如下^[17].

根据 Ohm 定律, 电流密度 $j = \sigma E$, 其中 E 为外加直流电场强度, σ 为电导率. 因为 $\sigma = ne\mu$, 其中 e 为基本电荷, μ 为电子在介质中的迁移率, n 为载流子的密度, 外电场 E 以及温度 T 对介质电导的影响主要通过改变载流子密度实现. 在我们关注的温度范围内, 可以近似地认为载流子密度 n 遵循 Boltzmann 分布, $n = \exp(\Delta V/k_b T)$, 这里 k_b 为 Boltzmann 常数, ΔV 为载流子的电势能, $\Delta V =$

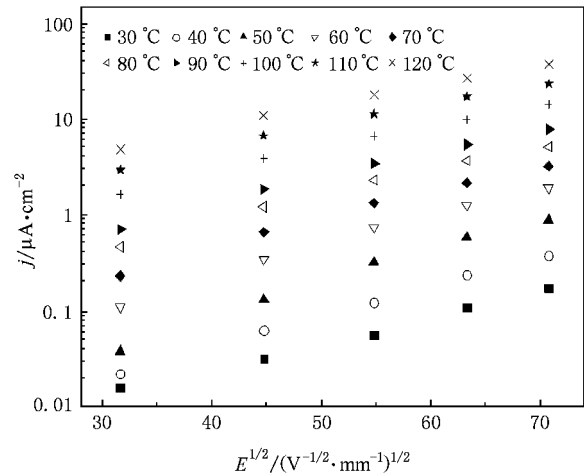


图 2 不同温度下 CTO 体系极性分子型电流变液电流密度随外电场的变化关系

$-q^2/kx - qEx$, x 为载流子与极板的相对位置. 为了求电势能的极值, 令 $d\Delta V/dx |_{x_0} = 0$, 有 $x_0 = \sqrt{q/kE}$. 将 x_0 带入, 得到电势能的极值 $\Delta V_{\max} = -2q^{3/2} \sqrt{E/k}$. 因此, $\ln j \propto \ln n \propto \Delta V \propto \sqrt{E}/T$. 如图 3 所示, 不同电场作用下, $\ln j \propto 1/T$, 这也是 Poole-Frenkel 效应的另一个行为特征. 此外我们注意到, 即使在 120 °C 和 5000 V/mm 电场下, CTO 体系极性分子型电流变液的电流密度也只有 38 $\mu A/cm^2$, 这将十分有利于极性分子型电流变液的应用.

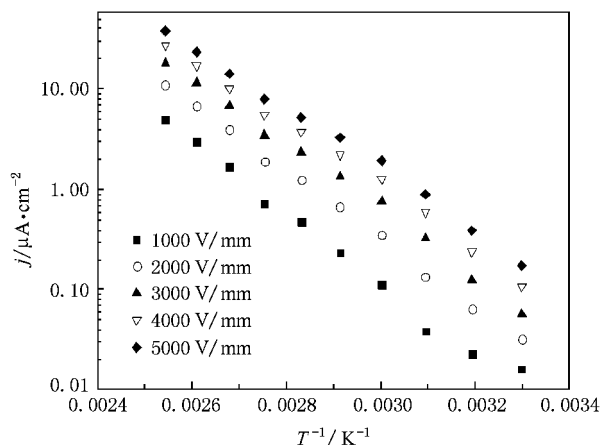


图3 不同电场下 CTO 体系极性分子型电流变液的电流密度随温度的变化关系

同样,我们在研究的另一个体系 Sr—Ti—O 极性分子型电流变液中,也发现了电流密度与电场和温度的关系满足: $\ln j \propto \sqrt{E}$, $\ln j \propto 1/T$. 相关具体数据将会在以后陆续发表.

极性分子对于这种新型电流变液的巨电流变效应起着决定性的作用^[14]. 图 4(a) 是分别在 120 和 500 °C 处理过的 CTO 粉体的红外光谱图. 120 °C 烘干的 CTO 颗粒上存在 O—H, C=O 等极性基团. 用这种 CTO 颗粒配制的电流变液具有巨电流变效应,如图 4(b) 所示. 在 500 °C 处理过的 CTO 粉体的红外光谱上,上述极性官能团的吸收峰基本消失(图 4(a)),这样的 CTO 颗粒配制的电流变液不再具有高屈服应力(图 4(b)),成为传统电流变液.

我们测量了经 500 °C 处理后的 CTO 粉体所配制的电流变液的电流密度. 结果表明,失去了极性分子的电流变液,导电不再遵循 Poole-Frenkel 规律,见图 5 和 6. 此时,电流密度随外电场强度呈近似线性关系,与传统电流变液的电流密度规律相同. 而图 6 所示电流密度随环境温度的变化也完全不同于 Poole-Frenkel 效应,但关于传统电流变液的电流密度随温度变化的研究较少,所以无法进行系统的对比. 经 500 °C 处理后的 CTO 粉体所配置的电流变液呈黏土状,在长时间的高温下,样品容易产生裂纹,从而导致空气进入,在高于 3000 V/mm 电场下容易发生击穿,影响测量结果. 所以本组数据只采集到 80 °C.

我们的实验结果表明,极性分子型电流变液中表现出的 Poole-Frenkel 效应是由于极性分子的存在

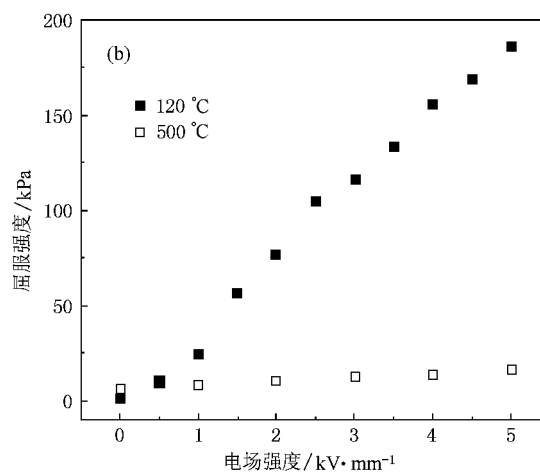
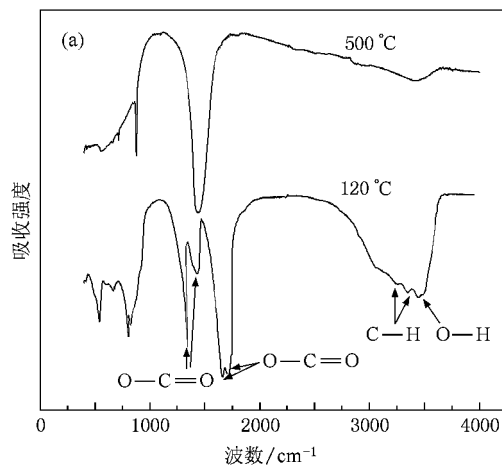


图4 CTO 的红外吸收光谱和电流变液的屈服强度-电场强度关系曲线 (a) 经 120 和 500 °C 处理过的 Ca—Ti—O 粉体的红外吸收光谱图, (b) 用相应的 Ca—Ti—O 颗粒配制的电流变液的屈服强度与电场强度的关系曲线

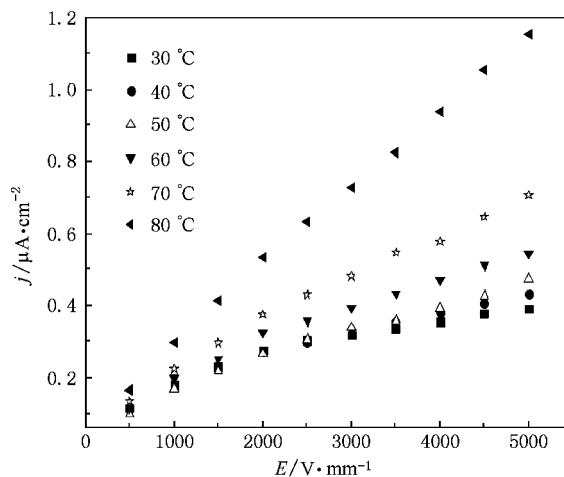


图5 经 500 °C 处理的 Ca—Ti—O 颗粒配制的电流变液在不同温度下的电流密度与电场的变化关系

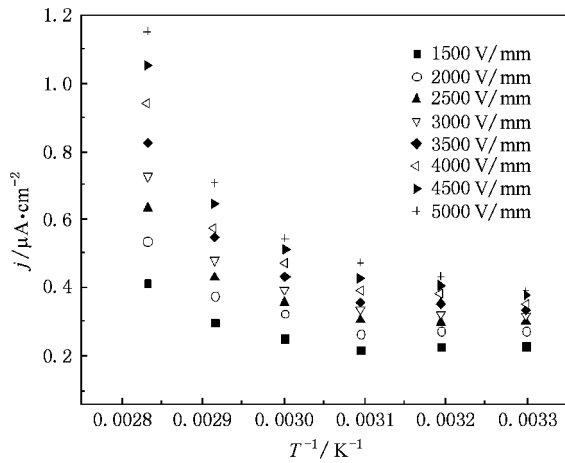


图6 经500 °C处理过的Ca-Ti-O颗粒配制的电流变液在不同电场作用下的电流密度随温度的变化关系

而引起的,高局域电场是Poole-Frenkel效应的产生

条件.使载流子密度增大的激发,应当发生在颗粒之间,或是颗粒与极板之间.但极性分子的存在起了怎样的作用,受激发的是哪种载流子,目前还不清楚,这是今后需要进一步研究的问题.

4. 结 论

极性分子的存在是极性分子型电流变液具有巨电流变效应的关键.极性分子的存在也使得极性分子型电流变液的导电行为表现出Poole-Frenkel效应,即 $\ln j \propto \sqrt{E}$, $\ln j \propto 1/T$.而500 °C处理过的CTO粉体所配制的电流变液,因为不存在极性分子,其电流密度随外加电场强度呈近似线性变化,这种响应关系与传统电流变液相符.Poole-Frenkel导电行为可以看做是极性分子型电流变液的重要特征之一.关于其Poole-Frenkel导电行为产生的机理还需做深入研究.

- [1] Winslow W M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 1137
- [2] Klass D L, Martinek T W 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 67
- [3] Stangroom J E, Harness I 1987 *Patent GB 2 153 372* [1987-5-20]
- [4] Block H, Kelly J P 1988 *Patent GB 2 170 510* [1988-10-19]
- [5] Block H, Kelly J P 1996 *European Patent EP 191 585* [1996-5-22]
- [6] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, Shen P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2499
- [7] Zhang Y L, Lu K Q, Rao G H, Tian Y, Zhang S H, Liang J K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 888
- [8] Wen W J, Huang X X, Yang S H, Lu K Q, Shen P 2003 *Nat. Mater.* **2** 727
- [9] Yin J B, Zhao X P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 393
- [10] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, Sun G, Wen W J 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1065
- [11] Shen R, Wang X Z, Wen W J, Lu K Q 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1104
- [12] Wang X Z, Shen R, Wen W J, Lu K Q 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1110
- [13] Wang X Z, Shen R, Wen W J, Lu K Q 2006 *J. Funct. Mat.* **37** 681 (in Chinese) [王学昭、沈容、温维佳、陆坤权 2006 *功能材料* **37** 681]
- [14] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, Sun G, Wen W J, Liu J X 2006 *Chin. Phys.* **15** 2476
- [15] Wen W J, Men S, Lu K Q 1997 *Phys. Rev. E* **55** 3015
- [16] Frenkel J 1938 *Phys. Rev.* **54** 647
- [17] Shen P 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1157
- [18] Tao R, Jiang Q, Sim H K 1995 *Phys. Rev. E* **52** 2727
- [19] Gonon P, Foule J N, Atten P, Boissy C 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 7160
- [20] Davis L C 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1985

Electrical conduction mechanism in polar molecule dominated electrorheological fluid*

Wang Xue-Zhao¹⁾²⁾ Shen Rong^{1)†} Lu Yang¹⁾ Ji Ai-Ling¹⁾ Sun Gang¹⁾ Lu Kun-Quan¹⁾ Cui Ping²⁾

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

2) (*Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

(Received 10 December 2009; revised manuscript received 15 December 2009)

Abstract

Polar molecule dominated electrorheological (ER) fluid is a new type of ER material with high shear stress. The alignment of polar molecules adsorbed on the dielectric particles in the direction of the high local field between the particles plays a decisive role in such new ER fluids. In measuring the current density of ER fluid composed of Ca—Ti—O particles, it was found that the conductive behavior of the fluid exhibits Poole-Frenkel character, which is one of the particular features for polar molecule dominated electrorheological fluids. By heating the Ca—Ti—O particles at 500 °C to remove the polar molecules adsorbed on the particles, however, the current density of ER fluid fabricated with pure Ca—Ti—O particles has linear dependence on the electric field approximately, same as in the traditional ER fluids.

Keywords: electrorheological fluids, polar molecule, conduction mechanism, Poole-Frenkel

PACC: 4660H, 8185

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB930800), the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. KJ CX2-YW-M07), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674156) and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20090450739).

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