

• 研究论文 •

## 介电失配度对沸石电流变液界面极化的影响

周 威<sup>\*a</sup> 赵孔双<sup>b</sup> 孙宇梅<sup>a</sup> 赵 进<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>北京工商大学化学与环境工程学院 北京 100048)

(<sup>b</sup>北京师范大学化学学院 北京 100875)

**摘要** 利用介电谱方法研究了 NaA 沸石/硅油和 NaA 沸石/煤油两种电流变液的介电行为, 测量发现两体系在  $10^5$  Hz 处均出现明显的弛豫现象. 采用单弛豫 Cole-Cole 函数拟合各体系的介电参数, 结果表明在相同体积分数条件下硅油体系具有较大的介电增量( $\Delta\epsilon$ ), 且两体系的介电增量与体积分数( $\varphi$ )均服从  $\Delta\epsilon=4\epsilon_m\varphi$  的函数关系. 通过计算和分析粒子与介质间介电失配程度, 阐明了油介质的介电常数( $\epsilon_m$ )对于沸石电流变液界面极化强度的贡献. 此外研究了吸附水对沸石电流变液界面极化的影响, 结果发现水的吸附对于体系的  $\Delta\epsilon$  值没有影响, 但明显降低了弛豫时间, 证明吸附水对沸石电流变液的界面极化率具有增强作用.

**关键词** 沸石; 电流变液; 介电谱; 介电失配; 界面极化

## The Effect of Dielectric Mismatch Degree on Interface Polarization of Zeolite Electrorheological Liquid

Zhou, Wei<sup>\*a</sup> Zhao, Kongshuang<sup>b</sup> Sun, Yumei<sup>a</sup> Zhao, Jin<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

(<sup>b</sup> College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** The dielectric properties of two electrorheological liquid (ERL) systems, NaA zeolite/silicone oil and NaA zeolite/coal oil, were measured by dielectric spectroscopy, and an obvious dielectric relaxation at about  $10^5$  Hz can be observed in each of systems. The single relaxation Cole-Cole equation was used to fit the dielectric parameters of the systems, and the results indicated that NaA zeolite/silicone oil possessed larger dielectric increment ( $\Delta\epsilon$ ). Furthermore, for both of the two systems, the relationship between the volume fraction ( $\varphi$ ) and dielectric increment obeyed the linear function  $\Delta\epsilon=4\epsilon_m\varphi$  ( $\epsilon_m$ , the permittivity of oil medium). By means of calculating and analyzing the dielectric mismatch parameter between zeolite particle and oil medium, the contribution of  $\epsilon_m$  to the interface polarization intensity of ERL was clarified. Moreover, the effect of adsorbed water on the interface polarization of zeolite ERL was researched as well. The results indicated that the permittivity of zeolite particle was enhanced and the relaxation time was reduced in the presence of adsorbed water, however, no change was found in  $\Delta\epsilon$  of zeolite ERL with adsorbed water. Based on the dielectric mismatch theory, the adsorbed water was proved to be positive to the interface polarization rate of zeolite ERL.

**Keywords** zeolite; electrorheological liquid; dielectric spectroscopy; dielectric mismatch; interface polarization

\* E-mail: zhouw@th.btbu.edu.cn

Received January 21, 2010; revised March 18, 2010; accepted May 15, 2010.

北京市教委科研计划(No. KM201010011005)和北京市优秀人才(No. PYZZ090402001100)资助项目.

电流变液是一类由高介电微粒与绝缘油介质组成的智能悬浮液, 界面极化被认为是其在高压电场下快速可逆进行液-固转换的根本原因<sup>[1]</sup>. 在极化机理基础上提出的各种模型从不同角度对电流变效应(ER 效应)进行了唯象解析. 其中介电模型指出分散相粒子的介电常数越大则 ER 效应越明显<sup>[2]</sup>; 电导模型认为组成相的电导率失配度是在直流或低频电场下产生 ER 效应的主要原因<sup>[3]</sup>; 介电损耗模型将动力学因素引入电流变效应机理解析中, 指出电流变液必须经过先极化再转向方能完成由液态至固态的转变<sup>[4,5]</sup>. 由于各极化模型的局限性, 许多研究者选用介电弛豫谱作为辅助技术, 对各类电流变的极化模型进行针对性选择<sup>[6-8]</sup>. 作为电流变液家族的重要成员, 多孔分散相电流变液的研制与优化近年来受到广泛的重视<sup>[9,10]</sup>, 但有关其极化机制的研究未见报道. 本论文选用 NaA 沸石与绝缘油组成的电流变液为研究对象, 在 40 Hz 到 110 MHz 频率范围内对样品进行介电测量. 通过改变油介质类型和粒子的介电性质, 考察介电失配程度对界面极化的影响, 以确定多孔分散相电流变液的极化模型.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

NaA 沸石(Sigma Chemical 公司, 简称 LTA, 粒径约为 2  $\mu\text{m}$ , 密度为 2.09  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 硅油(介电常数为 2.6), 煤油(介电常数为 1.9), 去离子水, CQX-6 超声波清洗仪(上海沪超超声波仪器有限公司), 4294A 精密阻抗分析仪(Agilent 公司).

### 1.2 性能表征

对含饱和吸附水的 LTA 进行热重分析. 由图 1 可以看出, LTA 粒子从室温至 400  $^{\circ}\text{C}$  始终在失重. 当温度超过 400  $^{\circ}\text{C}$  后, 样品重量几乎保持不变, 说明所有的吸附

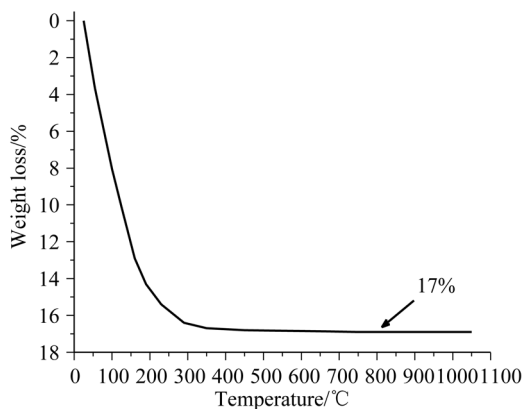


图 1 LTA 的热重分析图

Figure 1 Thermalgravimetric analysis of LTA

水全部被排出. 根据热重分析结果, 分别制备吸附水量为 0%和 7%的 LTA 样品. 根据图 1 确定该样品的最大吸水量为 17%, 因此可以确定 7%的水为孔道内吸附. 将无水 NaA 沸石按照体积分数为 0.030, 0.052, 0.068, 0.086, 0.11 和 0.14 分别超声分散至硅油和煤油中. 另外按同样的体积分数将吸水为 7%的 NaA 沸石超声分散至硅油中. 为避免介质中水分的影响, 在分散之前对两种基础液进行了加热干燥. 然后对各沸石/油电流变液进行介电测量. 介电测量采用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪, 频率范围是 40 Hz~110 MHz, 交流电压为 500 mV, 介电测量温度保持在(20 $\pm$ 0.5)  $^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3 介电数据解析

介电参数是指表征弛豫行为的各种参数, 包括高、低频极限介电常数( $\epsilon_h, \epsilon_l$ )、高低频极限电导率( $\kappa_h, \kappa_l$ )以及弛豫频率( $f_0$ )或弛豫时间 ( $\tau=1/(2\pi f_0)$ ). 对于只存在单一弛豫机制的介电弛豫, Debye 公式能够准确描述其介电行为:

$$\epsilon^* = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} + \frac{\kappa_l}{j\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 LTA/油电流变液的介电弛豫行为

图 2a, 2b 分别是不同体积分数的 LTA/硅油和 LTA/煤油电流变液的介电谱, 两体系在 10<sup>5</sup> Hz 附近均出现一个明显的弛豫行为. 在我们之前的研究中已经确定, 沸石/油分散系在该频率段的弛豫是由 Maxwell-Wagner 界面极化所致<sup>[11]</sup>, 其中沸石特殊晶格位置的阳离子定向运动起决定作用. 在表征界面极化特性的介电参数中,  $\tau_0$ 和 $\Delta\epsilon$ 被认为是电流变液 ER 效应优良的决定因素<sup>[12]</sup>.  $\tau_0$ 与界面极化率有关,  $\tau_0$ 越小说明电流变液在电场的作用下能够愈快的表现出 ER 效应;  $\Delta\epsilon$ 与极化强度有关,  $\Delta\epsilon$ 愈大说明电流变液的固化程度越高. 因此在 LTA/油分散体系的介电参数中, 将重点研究介电失配程度对体系介电增量和弛豫时间的影响. 利用单弛豫 Cole-Cole 公式对图 2 进行介电谱拟合, 与电流变液 ER 效应相关的主要介电参数列于表 1.

### 2.2 体积分数对体系介电行为的影响

通过对拟合结果的分析发现, 以硅油或煤油作为沸石电流变液的基础液, 体系的介电增量值均随体积分数的增加而增加. 根据多体效应双球模型, 相邻球间的相互作用力决定了该电流变液的 ER 效应<sup>[13]</sup>. 虽然外加电场对体系的 ER 效应有影响, 但由于电偶极子本身也会

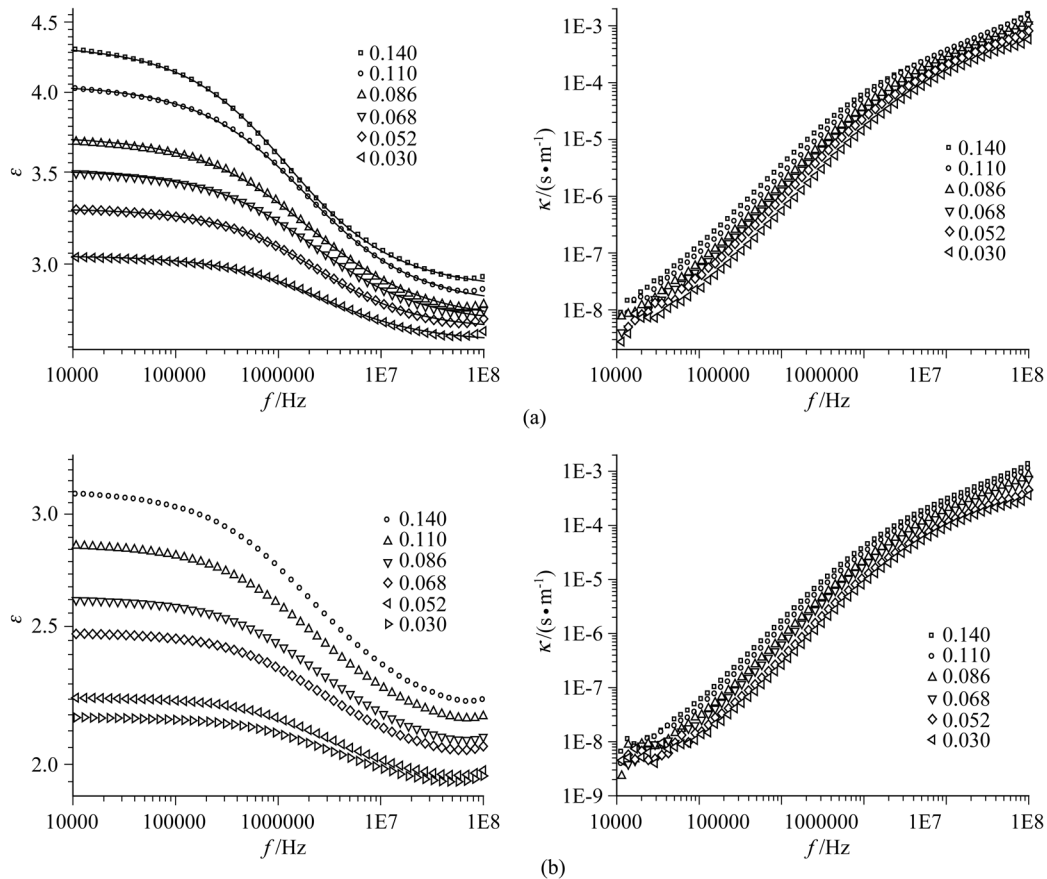


图2 LTA/硅油(a)与LTA/煤油(b)电流变液介电常数、电导率对频率的依存关系(实线为单弛豫 Cole-Cole 公式拟合数据)

Figure 2 The dielectric relaxation spectra of LTA electrorheological fluid with different volume fraction. a: LTA/silicone oil, b: LTA/coal oil (solid line is the fitted data from the Cole-Cole equation with single relaxation)

表1 LTA 电流变液介电参数

Table 1 Fitted dielectric parameters of LTA electrorheological fluid

$\phi$	LTA/硅油					LTA/煤油			
	$\epsilon_1$	$\epsilon_h$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon_p$	$\tau_0 \times 10^8/s$	$\epsilon_1$	$\epsilon_h$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon_p$
0.030	3.00	2.63	0.37	15.6	6.4	2.16	1.93	0.23	10.6
0.052	3.29	2.69	0.60	15.7	7.5	2.24	1.94	0.3	10.2
0.068	3.51	2.71	0.80	15.7	8.3	2.47	2.03	0.44	10.3
0.086	3.72	2.73	0.99	15.5	9.4	2.60	2.06	0.54	10.0
0.11	4.05	2.78	1.27	15.7	10.5	2.84	2.13	0.71	10.4
0.14	4.42	2.90	1.52	15.5	13.0	3.13	2.15	0.98	10.7

产生局部电场, 因此应该将所有电场相互叠加后来考察内部电场强度对粒子间相互作用的影响:

$$E(x) = \left[ 1 + \frac{(1-\xi^2)^{1/2}}{(1+S)-(1-\xi^2)^{1/2}} \right] E_0 \quad (2)$$

其中  $\xi = x/a$ ,  $S = d/2r$ ,  $d$  是两紧密垂直相邻小球间的最小距离,  $h(x)$  是以  $x$  为半径的空间某一点上两粒子间的距离,  $E(x)$  为内部电场强度,  $E_0$  是外部电场强度. 得到内部电场后, 即可使用该公式来计算粒子间的相互作用力:

$$f = \int_A \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_p E(x)^2 dA \quad (3)$$

结合式(2), (3)即可以定量判断体积分数对于 ER 效应的影响. 体积分数的变化在公式(2)中体现为  $d$  值的大小. 体积分数越大,  $d$  值越小,  $S$  值越大, 最终会增加  $E(x)$  的数值. 也就是说随着粒子的逐渐接近, 体系的内部电场也逐渐增强, 这对粒子间的相互作用是有利的. 从定量的角度分析, 每当粒子间距离减小一半则  $S$  值降低一倍. 根据式(2), 此时局部电场强度会有所增加, 但没有

达到一倍的程度. 也就是说体积分数与局部电场强度的正比方次小于一.

公式(3)中的  $\varepsilon_p$  是分散粒子在电场作用下经过极化所表现的介电常数. 在体积分数较小的条件下, 粒子间的相互作用可以忽略. 但随着体积分数的增强, 粒子间的相互作用可能会影响到粒子的极化程度, 因此应该对不同体积分数条件下粒子的介电常数进行考察. 由于仅需获得粒子的介电常数一项参数值, 因此选用体积平均计算公式来进行计算<sup>[14]</sup>:

$$\varepsilon = \varphi \varepsilon_p + (1 + \varphi) \varepsilon_m \quad (4)$$

一般指认交流电场下的低频介电常数与直流下的介电常数基本一致, 在这里以  $\varepsilon_1$  代替  $\varepsilon$ , 计算结果列入表 1 中. 从中可以看到, 对于同一种分散介质来说体积分数没有影响粒子在电场下的极化情况, 该因素对于电流变效应的影响仅体现在公式(2)中. 但硅油中沸石粒子的介电常数要明显大于煤油中的, 造成这一现象的主要原因是由于煤油相对于硅油具有更多的支链结构. 当 LTA 孔道表面吸附支链以后, 会降低其中金属离子的极化行为, 进而降低粒子整体的介电常数.

### 2.3 基础液介电性质对体系介电行为的影响

根据分散体系整体介电常数的构成分析可知, 对电流变液有贡献的是界面极化引起的介电常数. 由于单位体积内粒子的个数增加, 增大了粒子与油介质间的界面面积, 从而提高了界面极化的总体反映, 即在介电弛豫谱中表现为对界面极化介电增量部分的贡献. 将体积分数与介电增量作图(图 3)发现  $\Delta\varepsilon$  与  $\varphi$  存在非常好的线性关系, 且两条直线在纯介质( $\varphi=0$ )条件下回归至零点. 这一结果可以从理论上证明纯硅油或纯煤油不会发生介电弛豫行为, 而通过对这两种纯基础液在 40~100 MHz 范围进行介电测量, 的确也没有发现明显的弛豫

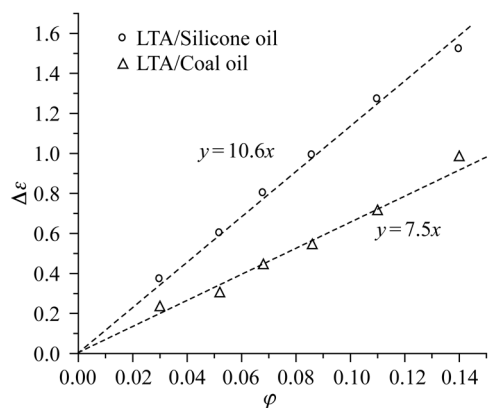


图 3 LTA 电流变液体积分数与介电增量的依存关系

Figure 3 The relation between dielectric increment and volume fraction of LTA electrorheological fluid

行为. 不过通过比较发现, 在相同体积分数条件下, 以硅油为基础液的体系具有较大的介电增量. 为了进一步探明基础液与介电增量之间的关系, 我们对两条直线进行线性拟合. 以硅油为基础液的体系为  $y=10.6x$ , 以煤油为基础液的体系为  $y=7.5x$ . 如果从系数中提取介质的介电常数值( $\varepsilon_{\text{硅油}}=2.6$ ,  $\varepsilon_{\text{煤油}}=1.9$ )发现, 两条直线公式均符合公式:

$$\Delta\varepsilon = 4\varepsilon_m \varphi \quad (5)$$

根据公式 5 即可确定介电常数大的硅油更利于电流变液体系的界面极化. 然而电流变介电失配原理指出粒子与基础液的介电差异愈大, 所表现出的 ER 效应越明显. 介电失配理论给出一个介电失配参数  $\beta$  来判断电流变液中粒子与介质间介电失配程度<sup>[11]</sup>:

$$\beta = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p} \quad (6)$$

将基础液的介电常数及分散其中的沸石粒子的解析介电常数带入公式(6), 发现硅油体系的  $\beta$  值为 0.63, 而煤油体系的  $\beta$  值为 0.59. 根据这一结果可以确定, 以硅油作为基础液能够在一定程度上增强电流变液体系的介电失配程度, 使电流变液在电场作用下的界面极化程度加强, 表现出较大的介电增量, 促进 ER 效应的发生.

### 2.4 粒子介电常数对体系介电性质的影响

图 4 是含水率为 7% 的 LTA/硅油电变液介电常数对频率的依存关系图. 与无水体系类似也出现了弛豫现象, 但弛豫频率明显向高频移动. 利用公式(1)对图 4 中的数据进行 Cole-Cole 拟合得到介电参数, 再结合公式 4 计算出含水沸石粒子的介电常数, 拟合及计算结果被列于表 2 中. 计算结果表明吸水 7% 的 LTA 粒子的介电常数均在 17 左右, 大于无水体系 LTA 粒子的介电常数. 物质的介电常数值是由多步极化共同构成的, 包括电子极化、原子极化、Debye 极化和界面极化. 水被吸附进沸石孔道内后与晶格氧以氢键形式相互作用, 在电场作用下以前两种极化方式为体系贡献介电常数, 从而引起沸石粒子介电常数的增高. 利用公式(6)计算吸水后 LTA/硅油体系的介电失配程度, 结果  $\beta$  值为 0.65. 这一变化说明吸水后对于体系的流变行为应该有所改进, 这一推断在之前的研究中得到证实<sup>[12]</sup>. 但通过比较两者在相同体积分数情况下, 介电增量基本保持一致. 根据介电增量与界面极化的对应关系可以确定, 吸附水并没有影响体系的界面极化强度.

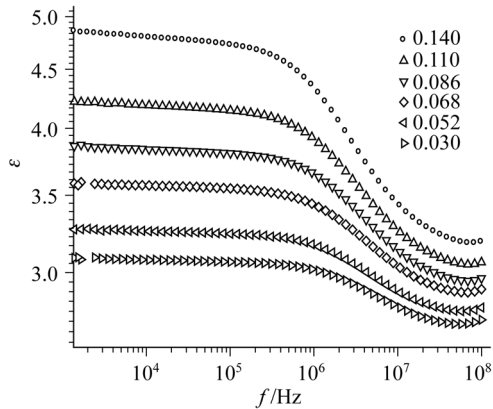


图4 含水7% LTA/硅油电流变液介电常数对频率的依存性  
Figure 4 The dielectric relaxation spectra of LTA/Silicone oil electrorheological fluid with 7% adsorbed water

表2 含水7% LTA 电流变液介电参数

Table 2 Fitted dielectric parameters of LTA/Silicone oil with 7% adsorbed water

$\phi$	$\epsilon_l$	$\epsilon_h$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon_p$	$\tau_0 \times 10^8/s$
0.030	3.07	2.67	0.40	17.0	3.0
0.052	3.27	2.74	0.53	17.2	3.8
0.068	3.59	2.80	0.79	17.0	3.7
0.086	3.85	2.90	0.95	17.0	4.5
0.11	4.23	2.97	1.26	17.3	5.3
0.14	4.64	3.09	1.55	17.1	6.5

但通过比较吸水前后两电流变体系的弛豫时间发现, 吸附水后体系的弛豫时间明显变短, 这说明水的存在对于体系的界面极化率是有积极效果的. 在沸石中的阳离子处于3种晶格位置, 其中S1和S2位置上的 $\text{Na}^+$ 基本上无法被水所激活. 而原本即具有流动性的S3位置上的 $\text{Na}^+$ 由于水的进入提高了其电场的响应能力. 由于并没有新的 $\text{Na}^+$ 被激活, 在相同浓度下两种体系呈现出相同的介电增量. 但吸附水能够通过氢键与负电框架相互作用抵消一部份对 $\text{Na}^+$ 的束缚, 降低 $\text{Na}^+$ 的激活能. 极化粒子对于交流电场的响应能力的增强, 保证电流变液能更迅速地发生ER效应.

### 3 结论

对LTA电流变液在不同油介质及含水条件下的介电测量发现, 反映体系界面极化的介电弛豫行为与介电失配程度存在依存关系. 采用单弛豫Cole-Cole函数拟合各体系的介电参数, 结果表明不同油介质体系的体积分数与介电增量均服从 $\Delta\epsilon = 4\epsilon_m\phi$ 的函数关系, 且硅油体系具有更大的介电增量. 通过计算和讨论粒子与介质间介电失配程度, 发现油介质的介电常数能够通过改变介电失配程度影响沸石电流变液的界面极化强度. 通过研究吸附水对沸石电流变液界面极化的影响, 发现弛豫强度没有明显变化, 但弛豫时间变短, 从而确定了吸附水对电流变液界面极化率的增强作用.

### References

- Hao, T.; Kawai, A.; Ikasaki, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *39*, 106.
- Anderson, R. A. *Langmuir* **1994**, *10*, 2917.
- Davis, L. C. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 1334.
- Clarx, H. J. H.; Bossis, G. *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 2721.
- Khusid, B.; Acrivos, A. *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 1669.
- Kim, S. G.; Lim, J. Y.; Sung, J. H. *Polymer* **2007**, *48*, 6622.
- Pavlinek, V.; Saha, P.; Kitano, T. *Physica A* **2005**, *353*, 1.
- Belza, T.; Pavlinek, V.; Saha, P.; Quadrat, O. *Colloids Surf., A* **2008**, *316*, 89.
- Zhu, Y. H.; Ding, S. L.; Dong, Y.; Hu, Y. *Colloids Surf., A* **2003**, *220*, 131.
- Fang, F. F.; Choi, H. J.; Ahn, W. S. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2088.
- Zhou, W.; Zhao, K. S. *Colloids Surf., A* **2008**, *317*, 10.
- Block, H.; Kelley, J. *Langmuir* **1990**, *6*, 6.
- Tian, Y.; Meng, Y. G.; Wen, S. Z. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2807.
- Marshall, L.; Zukoski, F.; Goodwin, J. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1989**, *85*, 2785.
- Davis, L. C. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 1334.
- Gehin, C.; Persello, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 658.

(A1001212 Zhao, X.; Lu, Z.)