

# 稀土掺杂钛酸钡的电流变行为\*

尹剑波 关丽涛 赵晓鹏\*\*

西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072

**摘要** 实验发现对  $\text{BaTiO}_3$  适量掺杂 Y, La, Ce 等稀土元素可以明显提高  $\text{BaTiO}_3$  在直流电场下的电流变效应, 典型电流变液的屈服应力高达 3.2 kPa, 比纯  $\text{BaTiO}_3$  增加 10 多倍. 实验表明当稀土元素摩尔比一定时,  $\text{BaTiO}_3$  的电流变效应随掺杂稀土离子半径减小而增大; 对同种离子, Y, La, Ce 的掺杂浓度分别为 15 mol%, (10 ~ 15) mol% 和 5 mol% 可以获得最好的电流变效应. 材料的介电性能测试显示掺杂引起介电损耗上升, 低频范围介电弛豫变大. XRD 分析表明掺杂固溶引起  $\text{BaTiO}_3$  的晶格畸变. 认为正是这种晶格畸变引起材料介电性能变化, 从而导致它的电流变行为显著改善.

**关键词** 电流变液  $\text{BaTiO}_3$  稀土 介电性质

电流变液是一类重要的智能材料, 在液压系统、减振装置、印刷、光学及机电一体化等领域引起广泛重视<sup>[1,2]</sup>. 然而材料性能欠佳制约了电流变技术工业化<sup>[3,4]</sup>. 物理机理上, 电流变效应起源于电场作用下悬浮颗粒的极化, 进而导致颗粒间相互作用, 使流体流变性能变化<sup>[5,6]</sup>.  $\text{BaTiO}_3$  等铁电材料具有极高的介电常数, 用其制备电流变液的思想多年前就已形成<sup>[3]</sup>. 按极化和介电失配理论, 它在外电场下应具有非常强的电流变活性, 但实验表明干态  $\text{BaTiO}_3$  在直流电场或低频交流电场下几乎没有电流变效应, 并发现有明显的电泳产生, 仅在高频电场作用下具有一定的电流变活性<sup>[7,8]</sup>. 许多学者对此进行过专门研究, Ginder<sup>[7]</sup>, Boese<sup>[9]</sup> 等认为电场下  $\text{BaTiO}_3$  主要存在电子或离子极化等快极化形式, 慢极化量则很小, 因而在高频下有电流变效应; Garino 等<sup>[10]</sup> 认为  $\text{BaTiO}_3$  颗粒在电场下表面电导变大, 易造成电泳; Hao<sup>[11]</sup> 认为以电子或离子极化等快极化为主的  $\text{BaTiO}_3$  在高频下损耗会增加, 而直流和低频交流下损耗小, 从而电流变活性弱; Ostubo<sup>[12]</sup> 发现  $\text{BaTiO}_3$  有强的水激活特性, 这可能与  $\text{BaTiO}_3$  电导增大有关. 然而, 目前从未获得具有较好电流变活性的  $\text{BaTiO}_3$  电流变材料. 如何设计和制备高性能的  $\text{BaTiO}_3$  铁电体电流变材料已成为电流变材料研究领域的难点之一<sup>[3,7,9]</sup>.

材料的介电性质和极化状态是影响电流变效应的重要原因<sup>[13-16]</sup>, 而材料的介电性能和极化状态与分子结构和晶体结构形态等密切相关. Block 等<sup>[17]</sup> 通过对导电聚合物进行酸碱掺杂改变材料的电导率, 进而控制材料的电流变效应; Bloodworth<sup>[18]</sup> 通过锂离子掺杂提高了聚氨酯的电流变效应. 尽管无机材料掺杂在光电性能上取得了良好的结果, 但在电流变材料的制

2001-01-20 收稿, 2001-03-05 收修改稿

\* 国家自然科学基金重点(批准号: 59832090)和国家杰出青年基金(批准号: 50025207)资助项目

\*\* 联系人, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

备中却未得到足够重视. Zhang 等<sup>[19]</sup>曾报道了复合 SrTiO<sub>3</sub> 电流变材料,但由于材料的多孔性和大量添加剂的存在极大地影响了该材料的电流变行为,掺杂的效果未被深入探讨. 我们曾制备了掺杂的 TiO<sub>2</sub> 电流变材料<sup>[20]</sup>,在无任何添加剂存在下,力学值比纯 TiO<sub>2</sub> 提高了 6~10 倍,如典型的掺杂 TiO<sub>2</sub> 电流变液的屈服应力可达 4.8 kPa(3 kV/mm). 本文从材料的物理设计和化学设计出发,综合考虑介电常数、电导率和介电损耗等对电流变效应的作用,运用改进的溶胶-凝胶法制备系列掺杂稀土元素 BaTiO<sub>3</sub> 微粒,测定颗粒的晶体结构,试制电流变液,测量其流变学性能和介电性能. 基于介电测试和材料性质分析,试图摸索一条设计和制备铁电类无机氧化物高性能电流变材料的途径.

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

纯 BaTiO<sub>3</sub> 及改性 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒用改进的溶胶-凝胶法制备,除钛酸正丁酯(化学纯)外,原料均为分析纯. 为保证无机盐良好溶解和掺杂量可调,配制了醋酸和乙醇的混合溶剂. 除醋酸铈外,其余稀土醋酸盐由稀土氧化物与酸作用得到. 先将醋酸钡、稀土醋酸盐分别按 Y(1, 5, 10, 15, 20 mol%), La(3, 7, 10, 15, 20 mol%)和 Ce(1, 5, 7, 10 mol%)浓度热溶于醋酸与乙醇混合溶剂中,冷却后加入钛酸正丁酯和少量去离子水,形成透明溶液. 50℃经 3~10 h 得透明凝胶,凝胶干燥、研磨后经高于 800℃煅烧处理得到纯 BaTiO<sub>3</sub> 和系列改性 BaTiO<sub>3</sub> 结晶颗粒.

### 1.2 材料表征

用 SH-500 热分析仪对干凝胶进行示差扫描量热和热失重分析(升温速率 10℃/min),以确定反应工艺和分析相形成过程;用日本理学 D/MAX-γA 型 X 射线扫描仪(CuK<sub>α</sub> 靶, 45 kV/80 mA)对颗粒进行物相分析并计算晶格常数等的变化.

### 1.3 性能测试

颗粒的密度在 4.74~5.02 g/cm<sup>3</sup>,粒径约为 0.5~1.0 μm. 颗粒在 150℃干燥 4~8 h 后与经 150℃处理 2 h 的二甲基硅油( $\epsilon_f = 2.60 \sim 2.80$ ,  $\rho = 0.9 \sim 1.0$  g/cm<sup>3</sup>,  $\eta \approx 500$  mPa·s(25℃))快速配制成颗粒/硅油体积比为 26% 的电流变液(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.

电流变液装在绝缘材料制成的标准样品盒中,在 WK-4225 型 LCR 自动测量仪(测量偏压为 2 V)上测定电容量  $C$  和介电损耗角正切  $\tan\delta$ ,测量频率分别为 100 Hz, 1 和 10 kHz. 电流变液的介电常数由  $\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$  计算得,其中  $C$  为所测电容,  $d$  为电极板间距,  $S$  为电极面积,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F·cm<sup>-1</sup>(真空介电常数).

## 2 结果与讨论

### 2.1 热分析和物相分析

热分析显示纯 BaTiO<sub>3</sub> 和掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 的干凝胶具有相似的热解过程,不同之处在于稀土掺杂后 BaTiO<sub>3</sub> 相的烧成温度有所降低. 图 1 给出一种掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 干凝胶的 DSC-TG 分析图,可见热分解基本分 3 个阶段完成:即残留水或溶剂脱除、有机配体分解、BaTiO<sub>3</sub> 相生成. 在小于

200℃的低温区的吸热峰对应水和残留溶剂的挥发吸热, 伴随少量热失重; 315 和 410℃附近的放热峰对应凝胶中有机配体分解放热, 对应的失重量较大; 550 ~ 750℃则是 BaCO<sub>3</sub> 分解和 BaTiO<sub>3</sub> 相生成的放热与吸热峰的叠加, 热失重较缓慢, 说明 BaTiO<sub>3</sub> 相生成是一个连续过程. 当温度高于 750℃后 DSC-TG 曲线不再变化, 表明产物晶相形成并达到完全.

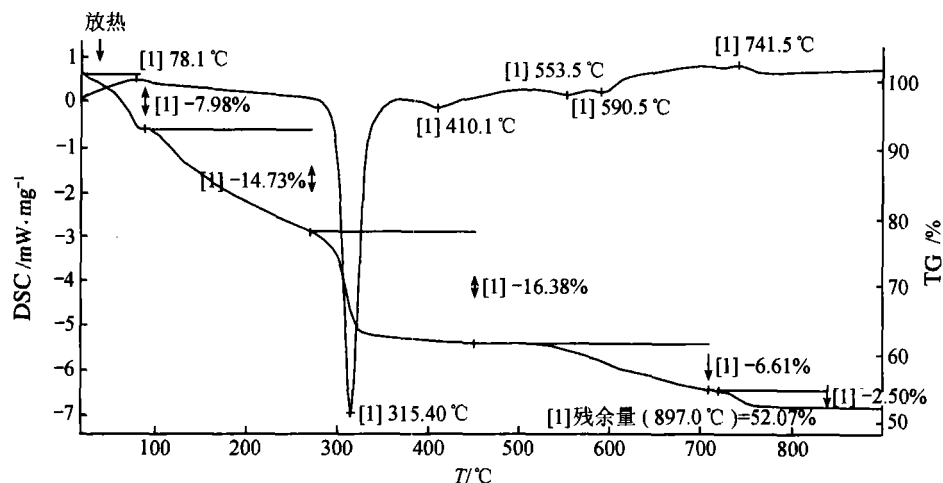


图 1 掺杂稀土 BaTiO<sub>3</sub> 干凝胶的 DSC-TG 曲线

XRD 测定表明经热处理后 BaTiO<sub>3</sub> 与掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 均显示出完善的钙钛矿特征峰, 属四方晶相. 图 2 给出了典型 La 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 的 XRD 图. 稀土离子的固溶使 BaTiO<sub>3</sub> 的晶格畸变, 对晶格参数计算显示随稀土离子的固溶量增加晶格常数逐渐变小(如图 3), 其中掺杂 Y 降低比 La 和 Ce 为快, 晶格畸变量大. 证明小半径的稀土离子 ( $Y^{3+} = 0.892\text{\AA}$ ,  $La^{3+} = 1.061\text{\AA}$ ,  $Ce^{3+} = 1.034\text{\AA}$ ) 置换了大半径  $Ba^{2+}$  ( $1.34\text{\AA}$ ). 另外, 当  $La/Ba < 20\text{ mol\%}$ ,  $Ce/Ba < 5\text{ mol\%}$ ,  $Y/Ba < 20\text{ mol\%}$  时, 在 XRD 图中均未发现其他杂相出现, 当超过以上配比时谱图中分别有  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  和  $Y_2O_3$  等相产生.

## 2.2 稀土固溶对 BaTiO<sub>3</sub> 电流变行为的影响

直流电场下, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 和系列掺杂改性 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的流变学测量结果表明纯 BaTiO<sub>3</sub> 基本无电流变效应产生, 屈服应力很小, 而改性后的 BaTiO<sub>3</sub> 则呈现出明显的电流变效应. 图 4 中固相浓度 26%, 电场强度为 3.5 kV/mm, Y 含量 15 mol% 的电流变液屈服应力达到 3.2 kPa, 比纯 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液提高 10 倍以上. 在制备工艺、颗粒处理状态以及颗粒在电流变液中的体积分严格相同条件下, 我们发现稀土的置换量相同, 掺杂 Y 的 BaTiO<sub>3</sub> 的电流变效应比掺杂 La 和 Ce 的 BaTiO<sub>3</sub> 的电流变效应好. 对于每种掺杂体系, 电流变效应随固溶量先增加, 超过一定的固溶量(其他相开始析出时的浓度)后又减小(见图 5).

对纯 BaTiO<sub>3</sub> 和一种改性 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的动态剪切实验观察到, 加电场后改性 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液开始剪切时能发现较明显的剪切屈服, 如图 6 所示, 当  $E = 2.4\text{ kV/mm}$  时的屈服应力可达 1.8 kPa 左右, 3.2 kV/mm 时的屈服应力可达 2.7 kPa, 屈服过后达到一个比屈服值稍低的剪切应力值, 并随剪切速率增加剪切应力增加. 然而, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液除零场时剪切应

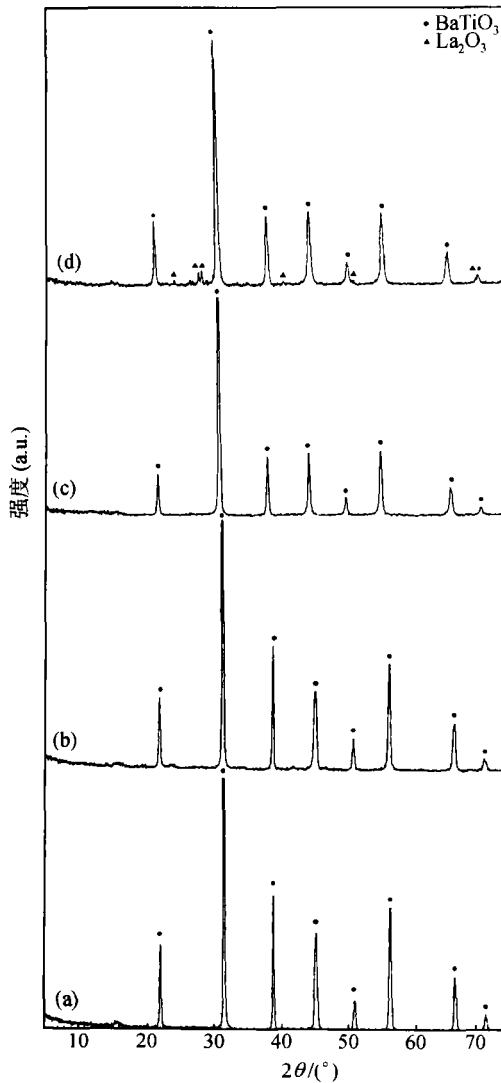


图 2 La 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 的 XRD 图谱

(a) 0 mol% La; (b) 10 mol% La; (c) 15 mol% La;  
(d) 20 mol% La

力与改性 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液基本上一致外,加电场后流体的抗剪切能力提高很小,也没有发现明显的屈服点.在所测实验装置精度内,表明纯 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液加电场后基本没有发生“固化”行为.

### 2.3 电流变液的介电行为

电流变液的介电性质受自身结构变化影响<sup>[21]</sup>,为保证合理比较,我们采用介电测试的偏压电压为 2 V,该电压不足以诱导电流变效应产生,电流变液均保持弥散状态.图 7 和 8 分别是 Y, La, Ce 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的介电常数和介电损耗随稀土含量的变化关系,可见固溶入适量的 Y, La, Ce 等稀土后电流变液的介电损耗明显上升,其中掺杂 Y 的提高值最大.同时,介电常数也发生不同程度的变化.介电性能因掺杂的稀土离子种类不同随掺杂量的变化规律不尽相同.然而,还可以看到当 Y 和 La 的掺杂量超过 15 mol%, Ce 的掺杂量超过 7 mol% 时,材料的介电性能值开始下降,此时掺杂量恰好对应 XRD 分析中开始有杂相析出的掺杂量.因而,稀土离子掺杂量过大时的介电性能下降可能是此时稀土氧化物析出,破坏了改性效果所致.另外,测试中还发现固溶入一定量的稀土离子后 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的介电常数对频率的依赖性变得越发明显,即  $\Delta\epsilon = \epsilon_{100\text{ Hz}} - \epsilon_{10\text{ kHz}}$  变大,出现介电弛豫,对应的介电损耗上升.而纯 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液在所测频率范围电介常数则几乎不变,介电损耗很小.由于在所测频率范围硅油的介电常数(2.60 ~ 2.80)和损耗( $\tan\delta \sim 0.002$ )均很小且几乎不随频率变化,由电流变液中常用的

的介电混合法则的第一近似公式<sup>[21]</sup>  $\epsilon_{\text{mix}} = \phi\epsilon_p + (1 - \phi)\epsilon_f$  (其中  $\epsilon_{\text{mix}}, \epsilon_p, \epsilon_f$  分别是电流变液、悬浮颗粒、基液的介电常数;  $\phi$  是悬浮颗粒的体积分数),可知电流变液的介电性能主要受颗粒的介电性质影响.基于以上电流变液的介电测量结果可以看出,纯 BaTiO<sub>3</sub> 可能主要以电子或离子极化为主,稀土掺杂使 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒极化状态发生了变化.事实上,材料的介电性质受材料状态影响<sup>[22]</sup>,如晶格畸变、缺陷或杂质离子等的大量存在使材料在低频电场下的缺陷偶极的取向或弛豫极化和空间电荷极化加强,从而低频下易产生介电松弛现象,表现为介电常数随频率有大的降低,介电损耗上升. XRD 分析已表明稀土离子的固溶使 BaTiO<sub>3</sub> 的晶格畸变,固溶

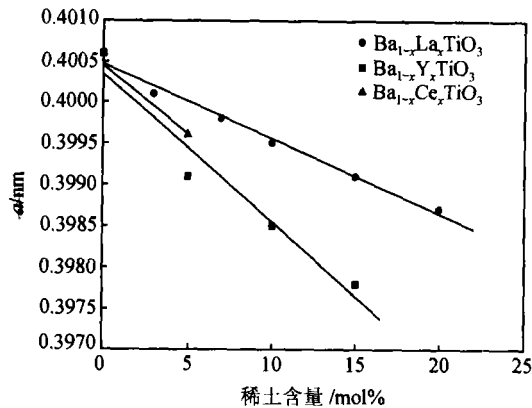


图 3 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 的晶格常数随稀土掺杂量的变化曲线

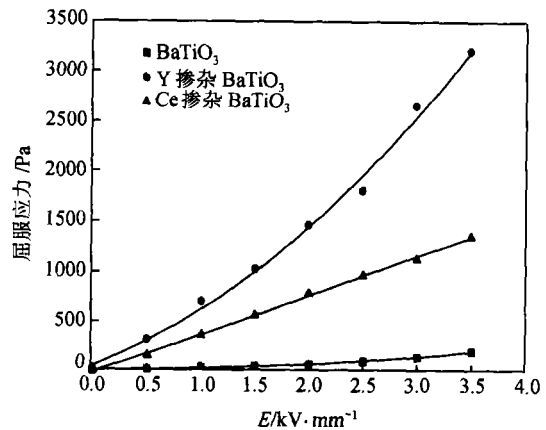


图 4 稀土掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 和纯 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液(26%) 的屈服应力与电场强度的关系曲线(20℃)

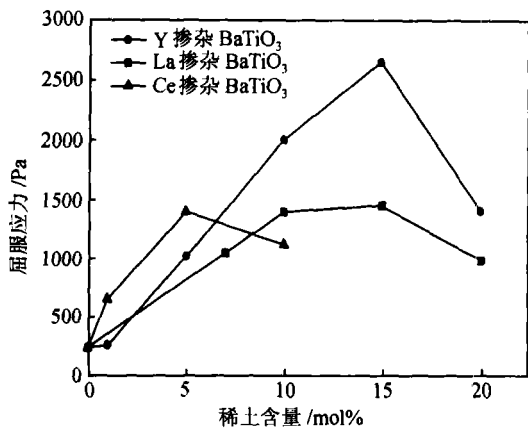


图 5 稀土掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的屈服应力与 稀土掺杂量的关系

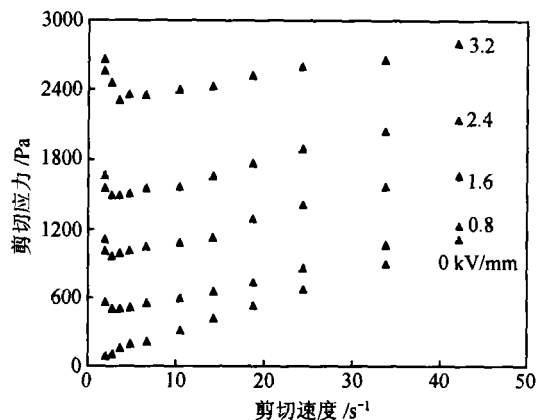


图 6 一种掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液(26%)的剪切 应力随剪切速率变化关系(20℃)

的稀土离子半径越小其畸变量越大,所对应的介电性能变化越明显,尤其介电损耗明显升高,低频段的介电常数频率依赖性增加。因而小半径高价稀土离子掺杂后对 BaTiO<sub>3</sub> 的极化行为和介电性能产生明显影响。而纯 BaTiO<sub>3</sub> 以电子或离子极化为主,这些极化不会提高介电损耗。

电流变理论研究<sup>[11,14,15,23]</sup>表明,颗粒介电常数与极化强度有关,而适宜的介电损耗( $\tan\delta \sim 0.1(1 \text{ kHz})$ )或电导率( $\sim 10^{-7} \text{ S/m}$ )对控制颗粒合适的极化速率和提高颗粒间作用力的稳定性、获得高的电流变效应起主要作用。通过纯 BaTiO<sub>3</sub> 和掺杂稀土改性 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的介电测试及其与电流变行为的比较,可以清晰地看出纯 BaTiO<sub>3</sub> 之所以在低频或直流电场下没有电流变效应,主要原因在于低频下低的介电损耗,而这主要源于 BaTiO<sub>3</sub> 自身电子或离子极化,这些极化不可能在低频或直流下提供较大的介电损耗,从而无法给颗粒间作用提供可靠

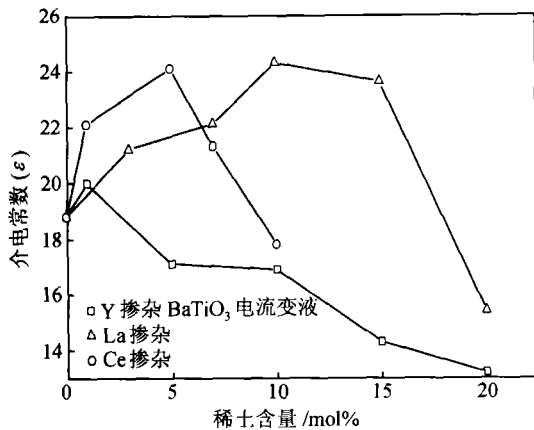


图 7 稀土掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的介电常数与稀土掺杂量的关系  
 $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

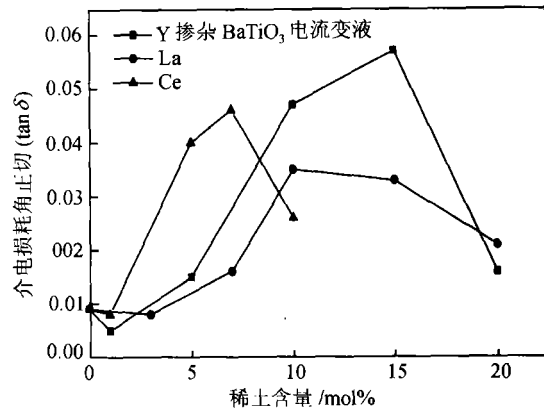


图 8 稀土掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的介电损耗与稀土掺杂量的关系  
 $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

保证, 我们的结果与其他研究者的结果<sup>[7,9,11]</sup>基本一致. 掺杂稀土离子使颗粒的介电性质显著改善, 从而使 BaTiO<sub>3</sub> 在直流电场下表现出良好的电流变活性, 尤其是通过控制掺杂量可以获得适宜的介电性能匹配导致更好的电流变性能.

### 3 结论

BaTiO<sub>3</sub> 中掺杂 Y, La, Ce 等稀土离子, 可有效提高 BaTiO<sub>3</sub> 在直流电场下的电流变效应, 其中稀土的掺杂种类和掺杂量对结果影响显著. 15 mol% 的 Y 掺杂可使 BaTiO<sub>3</sub> 电流变液的屈服强度达 3.2 kPa, (10~15) mol% 的 La 掺杂和 5 mol% 的 Ce 掺杂则可使其达 1.4 kPa 以上. 掺杂引起 BaTiO<sub>3</sub> 晶格畸变、缺陷或杂质等的大量增多, 使 BaTiO<sub>3</sub> 的介电损耗增加, 低频下有介电弛豫变大. 这些介电性质的变化导致 BaTiO<sub>3</sub> 电流变行为变化. 因而掺杂的方法可能提供了一条新的制备高性能无机电流变材料的方法.

### 参 考 文 献

- 1 Halsay T C, et al. Electrorheological fluids. Scientific American, 1993, 10: 761
- 2 Coulter S P, et al. Engineering application of electrorheological materials. J of Intelligent Material System and Structure, 1993, 4(2): 248
- 3 Block H, et al. Recent development in electrorheology. In: Havelka K O, et al. eds. Progress in Electrorheology. New York: Plenum Press, 1995. 19
- 4 尹剑波, 等. 电流变材料的设计与制备研究进展. 材料导报, 2000, 14(9): 10
- 5 Tao R, et al. Three-dimensional structure of induced electrorheological solid. Phys Rev Lett, 1991, (67): 398
- 6 Halsey T C, et al. Rheology of electrorheological fluids. Phys Rev Lett, 1992, 68: 1519
- 7 Ginder J M, et al. The effect of electrical transients of the shear stresses in electrorheological fluids. J of Rheol, 1995, 35(1): 211
- 8 Bossiy C, et al. Experimental study of the yield stress of electrorheological suspensions under AC fields: Comparison with the theoretical model. Int J of Mod Phys B, 1999, 13(14,15 &16): 1775

- 9 Boese H, et al. Comparison of rheological and electrical properties of ER fluids based on different materials. In: Tao R ed. Proc of the 7th Int Conf on Electrorheological Fluids and Magneto-rheological Suspensions. Singapore: World Scientific, 2000. 44
- 10 Garino T, et al. The effect and particle dielectric constants on the ER properties of water-free ER fluids. In: Tao R ed. ER fluids-Mechanism, Properties, Structure, Technology and Application. Singapore: World scientific, 1992. 167
- 11 Hao T. The role of the dielectric loss of dispersed material in the electrorheological effect. Appl Phys Lett, 1997, 70(15): 1956
- 12 Ostubo Y. Electrorheological properties of barium titanate under oscillatory shear. J of Colloids and Surfaces, 1991, 58(1&2): 73
- 13 Block H, et al. Electrorheology. J of Physics D: Appl Phys, 1988, 21: 1661
- 14 Davis L C. Polarization forces and conductivity effects in ER fluids. J of Appl Phys, 1993, 72(4): 1334
- 15 Wu C W, et al. Dielectric and conduction effect in ohmic electrorheological fluids. Phys Rev E, 1997, (56): 5789
- 16 Felici N, et al. A conduction model of electrorheological effects. Int J of Mod Phys B, 1994, (8): 2731
- 17 Block H, et al. Materials and mechanisms in electrorheology. Langmuir, 1990, 6: 6
- 18 Bloodworth R, et al. Materials for ER fluids. In: Bullough W A ed. Proc of the 5th Int Conf on Electrorheological fluids, Magneto-rheological suspensions and Associated Application. Singapore: World Scientific, 1996. 118
- 19 Zhang Y, et al. the Electrorheological behavior of complex strontium titanate suspensions. Appl Phys Lett, 1998, 73(10): 1326
- 20 赵晓鹏, 等. 中国专利 No. 99115944.6 (1999)
- 21 Whitte M, et al. Dependence of electrorheological response on conductivity and polarization time. Phys Rev E, 1994, 49(6): 5249
- 22 Lee S J, et al. Low frequency dielectric relaxation of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitors. Appl Phys Lett, 1999, 75(12): 1784
- 23 Qiu Z Y, et al. Influence of polarization rate and dielectric loss on ER effect. In: Nakano M, Koyama K eds. Proc of 6th Int Conf on ER fluids and MR suspensions and their applications. Singapore: World Scientific, 1998. 197