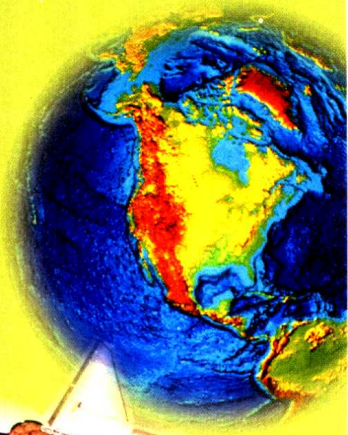
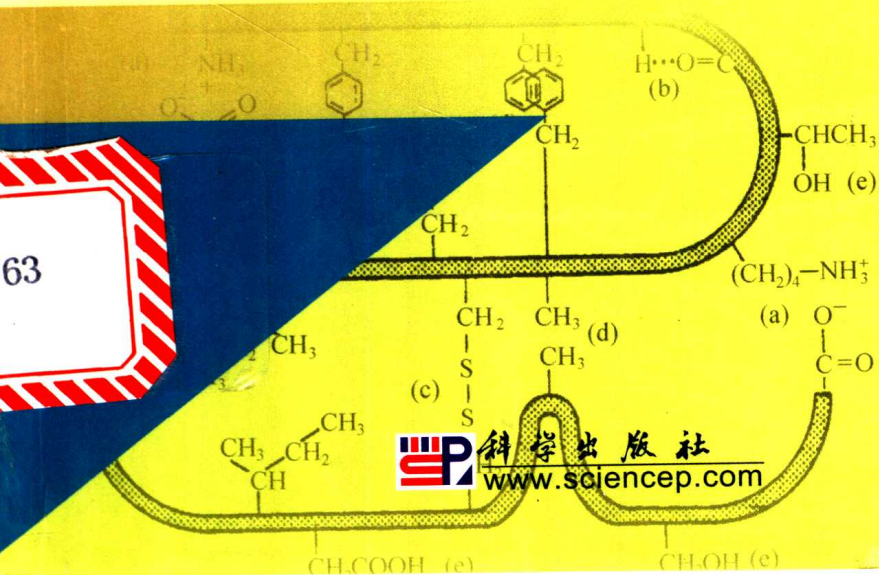


**神材妙用
丛书**

江键 夏钟福 崔黎丽 编著



神奇的 驻极体



科学出版社
www.sciencep.com

www.sciencep.com

神材妙用丛书

神奇的驻极体

江 键 夏钟福 崔黎丽 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《神材妙用丛书》之一。本书以通俗语言介绍不为人们所熟悉的驻极体世界。全书共11章,主要介绍驻极体的发展简史,电介质材料的极化,驻极体的形成方法、实验技术、电荷分布的测量方法,奇妙无穷的有机驻极体材料,无机驻极体,压电、铁电和热释电驻极体,驻极体传感器集萃,生物驻极体,以及驻极体在生命科学、临床医学、环境净化工程学等方面的广泛应用。全书内容丰富,叙述深入浅出。

本书可供具有中学文化程度的广大读者阅读,特别适宜于青少年读者。

图书在版编目(CIP)数据

神奇的驻极体/江键,夏钟福,崔黎丽编著. —北京:科学出版社,2003

(神材妙用丛书/蒋民华主编)

ISBN 7-03-010202-9

I. 神… II. ①江…②夏…③崔… III. 驻极体—普及读物 IV. TM278-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 011998 号

责任编辑:李义发/责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2003年1月第 一 版 开本:787×960 1/32

2003年1月第一次印刷 印张:7 1/8

印数:1—3 000 字数:135 000

定价:12.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《神材妙用丛书》编委会

主 编：蒋民华

副主编：周志刚 肖定全

钟维烈 李义发(常务)

编 委：(按姓氏笔画)

王永令 石力开 邝安祥

庄 严 李景德 张进修

孟中岩 赵明洲 夏钟福

雷清泉 鄢德平 薛文进

顾 问：(按姓氏笔画)

于福熹 王业宁 王占国

王震西 邹世昌 赵忠贤

姚 熹 殷之文 涂铭旌

《神材妙用丛书》出版说明

改革开放以来,我国在各方面都发生了翻天覆地的变化,国力大大加强,国际威望空前提高,科学技术取得了辉煌成就,在某些领域还处于国际领先地位。但就总体来讲,我国的科学技术与世界先进水平还有较大差距,特别在高科技(如新材料科学技术)方面,差距更大些。新材料科学技术是高科技的重要组成部分,而且新材料应用广泛,在许多方面已进入到老百姓家庭和日常生活之中,如各类家电和许多日常生活必需品等。可是,人们对于新材料科学技术知识了解不多,甚至许多人对于像“铁电”“压电”等高新技术名词术语都没有听过,更不用说去了解其含义,因此亟待普及、宣传新材料科学技术知识。为此,我们特组织部分院士、博士生导师和有关专家共同撰写本丛书,以期达到人们对高新科学技术知识有初步的了解。此举也是为了进一步落实党中央“科教兴国”的伟大战略部署,为提高中华民族的科学技术和文化素质所做的一件实事和好事。本丛书的内容包括压电、激光、热电、电光、铁电、生态环境、声光、晶体、磁光、记忆合金等领域的神奇材料及它们的妙用。在撰写过程中,力求深入浅出,通俗易懂,文字简练,内容生动,做到科学性、趣味性和可读性的完美结合与统一。

我们深信,只要认真阅读本丛书,深入领会,一定可从中吸取新知识、新思想和新观点,一定可在较短时间内步入新材料技术的科学殿堂。

本套丛书可供具有中学以上文化程度的广大读者阅读。

编委会

·i·

目 录

《神材妙用丛书》出版说明

1 驻极体的发展简史	(1)
1. 1 驻极体的定义	(2)
1. 2 驻极体的发展简史	(3)
参考文献	(12)
2 电介质材料的极化	(13)
2. 1 非极性电介质的位移极化	(15)
2. 2 极性电介质的弛豫极化	(17)
2. 3 铁电材料的自发极化	(20)
2. 4 强电场下电介质的极化	(23)
2. 5 驻极体的电场、电场力和电流	(24)
参考文献	(25)
3 驻极体的形成方法	(27)
3. 1 热极化	(29)
3. 2 电晕充电	(30)
3. 3 液体接触法充电	(33)
3. 4 电击穿充电	(34)
3. 5 非穿透性单能电子束辐照充电	(35)
3. 6 穿透辐照充电	(37)
3. 7 光极化	(37)
3. 8 压力极化	(39)
3. 9 磁极化	(39)
参考文献	(40)
4 快速发展的驻极体实验技术	(41)
4. 1 驻极体电荷密度的测量方法	(41)

4. 2	电荷分布的测量方法	(47)
4. 3	热刺激放电	(55)
4. 4	驻极体的等温表面电势衰减的测量及 其实验结果	(61)
	参考文献	(64)
5	奇妙无穷的有机驻极体材料.....	(66)
5. 1	经典驻极体材料	(68)
5. 2	英雄辈出的氟聚合物驻极体家族 ...	(70)
5. 3	非氟碳聚合物驻极体材料	(82)
	参考文献	(92)
6	异军突起的无机驻极体.....	(93)
6. 1	Si 基非晶态二氧化硅(SiO_2)薄膜 ...	(94)
6. 2	非晶态氮化硅(Si_3N_4)薄膜	(99)
6. 3	氮化硅和二氧化硅($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$)双层膜	(100)
6. 4	氧化铝及其他无机驻极体材料	(101)
	参考文献.....	(103)
7	发展中的压电、铁电和热释电驻极体.....	(105)
7. 1	压电、铁电和热释电性概述	(105)
7. 2	聚偏(二)氟乙烯(PVDF)	(106)
7. 3	偏氟-三氟乙烯共聚物[P(VDF/TrFE)]	(115)
7. 4	从无花果叶子说起	(118)
7. 5	聚脲	(120)
7. 6	亚乙烯基二氰共聚物	(120)
7. 7	层出不穷的复合驻极体材料	(122)
7. 8	压电、热释电和铁电聚合物的应用展望	(130)

参考文献	(130)
8 驻极体传感器集萃	(132)
8.1 垄断国内外电容式声电传感器(话筒)	
市场的驻极体电容式话筒	(134)
8.2 硅基驻极体微型声-电传感器	(139)
8.3 驻极体耳机	(145)
8.4 驻极体扬声器	(148)
8.5 驻极体机-电传感器	(149)
8.6 超声和水下传感器	(152)
8.7 聚合物压电传感器	(153)
8.8 聚合物热释电检测器	(155)
参考文献	(157)
9 璀璨绚丽的生物驻极体	(158)
9.1 生物驻极体的水合作用	(159)
9.2 天然生物驻极体	(160)
9.3 生物大分子驻极体材料	(166)
9.4 人工生物驻极体材料	(174)
9.5 人工驻极体的生物效应	(175)
参考文献	(182)
10 驻极体在生命科学和临床医学方面的应用	(184)
10.1 驻极体在烧伤治疗方面的应用	(184)
10.2 驻极体在临床医学中的应用	(190)
参考文献	(201)
11 驻极体在环境净化工程和其他方面的应用	(203)
11.1 驻极体空气过滤器	(203)
11.2 车船尾气净化	(206)

11. 3	驻极体辐射剂量仪	(207)
11. 4	静电复印和电子照像	(209)
11. 5	静电记录	(211)
11. 6	驻极体太阳能电池	(212)
11. 7	驻极体的海水淡化技术	(213)
11. 8	驻极体水处理	(213)
11. 9	多功能服装	(214)
参考文献		(215)

1 驻极体的发展简史

科学技术是第一生产力。每一项重大的科学发现和技术创新都无一例外地促使人类对客观事物的认识产生一次飞跃,推动了社会的发展和人类文明的进步。材料科学是科学技术进步的基础,新材料技术的不断发展,为整个科学技术的进步提供了坚实的基础;而科学技术的整体进步,对材料的品种和性能提出了更高的要求,从而推动了新材料技术的高速发展。二者相辅相成,相得益彰。历史学家曾把材料及其器具作为划分时代的标志,如石器时代、青铜器时代和铁器时代等等。由此不难看出材料的发展和应用在社会进步中的巨大作用。

人类社会已经跨入 21 世纪,回顾过去的 100 年,它既是科学技术突飞猛进的一个世纪,也是材料科学飞速发展的一个世纪。在百花争艳的新材料世界中,盛开着一朵美丽的奇葩——驻极体(electret)材料。自从 1918 年日本物理学家 Eguchi 利用天然有机材料巴西棕榈蜡制成了世界上第一块人造有机驻极体开始,驻极体材料的研究方兴未艾。目前,驻极体已广泛用于换能器和传感器、环境和净化工程、光学和微电子技术、航空和航天、生物和医学、辐射剂量测量、能源工程和计算机等众多领域。今天,驻极体材料的研究和器件的开发已跨入了有机材料、无机材料、复合材料和生物材料的多元化时代。尤其是无机驻极体材料、复合驻极体材料和生物驻极体材料研究的崛起,预示着不久的将来,驻极体的基础研究和器件开发将进入更新

换代的崭新时期。

1.1 驻极体的定义

驻极体(全国自然科学名词审定委员会将“驻极体”定名为“永电体”)是永磁体的类比词,是指那些具有长期储存空间(真实)和极化电荷能力的固体电介质材料。如果电介质材料能“长期”储存电荷而不消失,我们就把这种电介质称为驻极体。这里所谓“长期”是相对于观察者研究问题的时间而言,可以是几天甚至几百年。因此,驻极体是带有准永久电荷的功能电介质。

驻极体中所储存的电荷,可以由外界注入的单极性真实电荷(或称空间电荷),也可以是极性电介质中偶极子有序取向而形成的偶极电荷,或者两类电荷同时兼有。例如,非极性材料聚四氟乙烯 PTFE、四氟乙烯和六氟丙烯共聚物 FEP 等材料所储存的电荷是单极性真实电荷。极性材料聚偏氟乙烯 PVDF 等则同时可能储存极化电荷和真实电荷。而许多复合材料和生物材料都具有同时储存真实电荷和极化电荷的能力。真实电荷通常指被捕获在电介质表面或近表面的正、负电荷层的表面电荷,和/或储存于电介质内部的正、负空间(或体)电荷。极性电荷通常指被冻结的有序取向的偶极子。此外,驻极体内的电荷还可能由电介质中分子或畴结构内载流子的迁移而形成。如果电荷迁移到畴的边界上,它们就被称为 Maxwell-Wagner 极化。图 1.1 示出带单面电极的薄片驻极体中电荷的分布状况。对含电极的驻极体,补偿电荷位于电极上。由于金属电极面和电介质间的势垒,这类电荷通常不能跨越势垒与电介质内的电荷复合。图 1.2 所

示的是无电极、带单面电极和双面电极驻极体中电荷分布的示意图。不带电极的驻极体,如果它们中的偶极电荷和空间电荷没有完全彼此补偿,那么,这个驻极体将显示出外电场。无电极和单电极驻极体通常存在内电场和外电场,带双面电极的驻极体只有内电场。

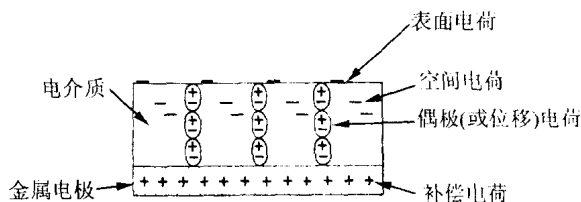


图 1.1 单面蒸镀金属电极驻极体的电荷分布状况。

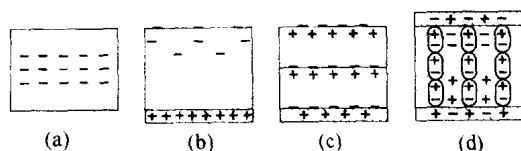


图 1.2 几种典型驻极体电荷分布示意图。

(a) 无电极单一极性电荷驻极体;(b)具有表面和空间电荷的单面电极驻极体;(c)具有表面电荷和界面电荷(Maxwell-Wagner 电荷)的单电极驻极体;(d)具有偶极电荷和空间电荷的双面电极驻极体。

驻极体概念的建立经历了曲折的发展历程。在众多科学家的不懈努力下,经过百余年的探索,才建立和完善了驻极体学科。驻极体学科的发展是人类文明发展的缩影。

1.2 驻极体的发展简史

(1) 驻极体概念的形成 驻极体的发展史可追溯到 1732 年时 Gray 注意到松香、硫磺和蜡等材料具有

较强的带电能力,并通过起电装置可使上述材料带电. 1839年, Faraday 在其经典著作中首次引入电介质的概念,并指出:当外电场减小至零后,电介质中仍然保持一定量的剩余电矩. 当时包括 Maxwell 和 Faraday 本人在内的许多科学家都曾试图解释这种不平常的介电现象. Faraday 认为:在电场作用下可能存在两种不同符号的电荷穿透进入电介质,但不能作大距离的移动. 当外电场撤除后,在电介质内的两种电荷逐渐分别显示出来,随后逐渐从电介质内释放. 而 Maxwell 则认为:剩余电荷的产生不靠外部电荷,而是由于电介质的自身极化. 剩余电荷现象与非均匀电介质的极化相关.

19世纪末,科学家们对物质的磁学性质已有比较充分的认识. 但对物质介电性能的了解却十分贫乏. 1885年,英国科学家 Heaviside 从电介质和磁介质两者性质的类比出发,提出了电介质永久极化的假说,并在 1892年提出了“驻极体”这一概念,他把极化的电介质称之为驻极体. 这个名词对应于磁体,极化的电介质是永久磁体的类比物. Heaviside 不仅假设了可能存在永久极化和(或)具有表面电荷的电介质,而且在理论上研究了它们的某些性质.

1919年德国物理学家 Debye 根据电介质极化理论和 Langevin 磁学问题的模型建立了描述电偶极子的极化理论. 这一电介质的极化理论对电介质物理的发展、驻极体学说的建立和驻极体研究的深入起着重要作用. 同年日本物理学家 Eguchi 利用巴西棕榈蜡、松香和附加蜂蜡经过热极化程序,成功地研制出世界上第一块人工驻极体. 时至今日,该驻极体仍然存放在日本国家自然博物馆内,并且能测量到较强的驻极

态。在以后的若干年中,蜡与驻极体几乎变成了同义词。Eguchi 在他 1920 年发表的论文中,几乎与 Heaviside 假说无关地、独立地把永久极化的电介质称之为“驻极体”。从那以后,“驻极体”这一专业术语就被科学界广泛地接受。

近代驻极体的定义是由巴西科学家 Gross 给出的。他认为分子偶极子的有序取向和从电极注入的真实电荷是驻极体形成的两种基本形式。后者正和 Faraday 在 100 多年以前设想的物理过程相同。Gross 所建立的理论很好地解释了相关实验事实,推动了驻极体研究的快速发展。自从 1960 年以后,驻极体的概念已被扩展。如今驻极体这个名称,首先和聚烯烃类或氟碳聚合物薄膜联系在一起,在这类驻极体中包含了长寿命的空间电荷,它们有着广泛的应用前景。德国科学家 Sessler 和美国贝尔实验室的 West 首次提出了用聚合物薄膜驻极体研制声传感器的构想,且于 1962 年成功地制备出世界上第一只聚合物薄膜驻极体话筒。Collins 详尽阐述了高聚物薄膜的注极方法,他们对驻极体的发展都作出了重大的贡献。

从驻极体概念的形成和发展过程中,我们似乎看到了驻极体的形成方法和制备工艺的完善对驻极体学科的发展所起的作用。那么,驻极体的形成方法和制备工艺的发展概况究竟如何呢?

(2) 驻极体制备方法的发展概况 20 世纪 20 年代,Eguchi 将相同重量的巴西棕榈蜡、松香及少量的蜂蜡混合后加热至熔融态,并在强电场下极化,当温度冷却到室温后,再撤去电场,使偶极子沿电场方向冻结,从而成功地制成了世界上第一块驻极体。从此以

后,人类才开始了对驻极体性质的系统研究.巴西棕榈蜡是从生长在南美洲的巴西蜡棕榈树上收集到的树脂和叶中的精炼物. Eguchi 为什么恰好选择以巴西棕榈蜡为主要成分的混合物来制备驻极体,到目前为止还是个谜.

在后来的几十年内,各种驻极体的制备方法如雨后春笋层出不穷. 1928 年 Selenyi 利用电子束或离子束辐照电介质来制备驻极体,由此而发展成粉末静电记录. 稍后,Carlson 进行了光电导成像的研究,最终导致了 20 世纪 40 年代静电复印技术的发展和完善. 1938 年,保加利亚科学家 Nadjakov 对光电层状材料同时施加电场和进行光照,引起电介质内电荷的分离,成功地制备了光驻极体. 此后,Kallmann 和 Fridkin 等较系统地研究了光电导率对内部极化的影响. 20 世纪 50 年代,和高能离子辐照相关的若干种充电方法逐渐得到发展,其中最简单且重要的方法是非穿透性的低能电子束辐照充电,这种充电工艺在后来的各类驻极体的形成及驻极体的基础研究中做出了突出的贡献. 其他的充电方法还包括在以适当的离子束(γ 射线或电子束)辐照电介质的同时,提供一定的电场以诱发电介质内电荷的分离,制备出辐照驻极体. 目前,电晕充电和低能电子束辐照充电已经是工业和实验室常用的驻极体形成方法. 在驻极体发展的历史长河中,驻极体研究方法的不断发现、完善和创新,推动了驻极体科学的快速发展.

(3) 驻极体研究的发展 早期驻极体研究的主要目的是通过大量实验数据来探索电介质中的电荷储存与电荷衰减规律,从而解释了由 Mikola 在 1925 年观

察到未镀金属电极的电介质在外电场作用下,其两表面产生相反极性的两类电荷的现象. 1927 年 Adams 企图从理论上解释电荷衰减的规律,再次假定样品内部存在着两类电荷,即由材料的体极化(偶极电荷)和表面补偿电荷(空间电荷),并指出:补偿电荷是由偶极电荷诱导产生的. 在充电后的储存周期内,宏观上驻极体表面电势的反向和电荷的最终衰减是由于体极化的慢衰减,及相对于补偿电荷的衰减在时间上的滞后效应的反映. 1935 年 Gemant 对此作了进一步的研究. 他证实了由 Eguchi 提出的异号电荷的存在. 即对极性驻极体材料来说,体内存在着的电荷(异号电荷)与邻近电极的电荷(同号电荷)极性相反.

20 世纪 40 年代, Gross 发展了 Adams 和 Gemant 的概念,提出了两类电荷理论,证实了两种不同极性电荷的存在,并且提供了验证这些电荷存在的一系列研究方法. 他通过测量不同温度下材料的极化和退极化电流后指出:异号电荷的存在与极性材料体内存在的偶极子和非极性材料体内的离子电荷有关,而同号电荷是与电介质和电极间界面处充电现象相联系. 两类电荷理论最终被 Swann 和前苏联科学家 Gubkin 分别用作为在开路和短路条件下电荷衰减的唯象理论根据.

1937 年 Gross 首先将 Boltzman 叠加原理应用到线性电介质中,并描述了整个电介质的极化衰减规律. 稍后, Perlman 和 Meunier 将上述原理应用到非屏蔽电介质的开路 TSD 衰减,并以此成功地解释了巴西棕榈蜡驻极体的电荷衰减行为. Gerson 等进一步的研究还发现载流子的捕获对驻极体性质起的重要作用.

Randall 和 Wilkins 首次把热退极化方法研究磷光现象引入到驻极体的研究中,这是一个重要进展. 1964 年 Bucci 和他的同事们将热退极化方法用于驻极体中偶极子的取向研究,即测量线性加热电介质的退极化电流,确定了电介质的活化能和偶极弛豫时间. 现在的大量研究工作是集中于通过离子热传导或热刺激放电技术来研究驻极体系统的偶极子和空间电荷的特性.

在电介质体内过剩电荷的等温输运规律的探索是驻极体研究的重要内容. 通过对不良导体的直流和交流电导率的测量及其对实验数据的分析可以获得许多有关电荷输运的附加信息. 此外,在不考虑电荷捕获的条件下,用随机输运模型对非晶态材料内电荷的输运进行研究,可得到有关电荷输运的结果.

从 1924 年起,人们已经对极性有机材料的压电性能进行了研究. 直到 20 世纪 50 和 60 年代,由于 Fukada 的努力,这一课题才引起科学界的重视. 1969 年 Kawai 在日本应用物理杂志上首次宣布 PVDF(聚偏二氟乙烯,或简称聚偏氟乙烯)具有强压电效应后,从而使驻极体材料的压电性能的研究取得了突破性的进展. 20 多年来,PVDF 的基础和应用研究始终引起电子材料、电介质物理和有机化学等许多领域科学家们的浓厚兴趣. 近年来,有关 PVDF 及其共聚物 P(VDF/TrFE)等的开发和应用,每年都有可观的文章报道. 例如,1999 年在希腊 Delphi 召开的第十届国际驻极体大会上,有关 PVDF 及其共聚物 P(VDF/TrFE)的论文多达近 30 篇. 基于此,PVDF 被人们盛誉为“超级功能电介质材料”.

(4) 驻极体材料的发展 驻极体的形成与发展迄