

巨电流变效应及其机理^{*}

温维佳^{1,†} 黄先祥¹ 杨世和² 陆坤权³ 沈平¹

(1 香港科技大学物理学系 纳米科技研究所 香港九龙清水湾)

(2 香港科技大学化学系 纳米科技研究所 香港九龙清水湾)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 文章介绍了一种全新的电流变材料,即一种具有巨电流变(giant electro-rheological,简称GER)效应的纳米颗粒电流变液.之所以称之为“巨”,是因为此类材料的电流变效应远远突破了通常理论所预测到的“上限”,其剪切强度超过100kPa.同时文章作者还发现,此类电流变效应与外加电场呈线性变化关系,而非通常的二次方关系.用所提出的“表面极化饱和”模型圆满地解释了GER效应的实验结果.

关键词 电流变液,智能材料,电极化

The giant electrorheological effect and its mechanism

WEN Wei-Jia^{1,†} HUANG Xian-Xiang¹ YANG Shi-He² LU Kun-Quan³ SHEN Ping¹

(1 Department of Physics and Institute of Nano Science and Technology,

The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

(2 Department of Chemistry and Institute of Nano Science and Technology,

The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

(3 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The giant electrorheological effect^[1] (GER) has been observed in a novel type of electrorheological suspension of coated nanoparticles that exhibits electrically controllable liquid – solid transitions in which the solid state can reach a yield strength more than 100 kPa, breaking the theoretical upper bound predicted by conventionally theoretical assumptions. This GER effect displays near-linear variation of the static yield stress versus the electric field, in contrast to the quadratic variation usually observed. A theoretical model, based on saturation surface polarization in the contact region of neighboring particles, yields predictions in excellent agreement with the experiment.

Key words electrorheological fluid, intelligent materials, electric polarization

电流变液是由纳米至微米尺度的介电颗粒与绝缘液体混合而成的复杂流体.其“电流变效应”是指其电流变液的“流变特性”或流体的粘度随外场发生改变的特性^[1,2].在没有外电场作用时,电流变液通常呈液体状态,其粘度与油差不多(一般在0.1泊,泊为粘度单位,一般用P表示,1P=10⁻¹Pa·s).当外电场作用于电流变液时,其表观粘度随外场的增加而变大,成为类似胶状沥青物质.当外电场足够大时(一般大于1000V/mm),电流变液转变为强度可以与一般固体相比较的类固态物质,其剪切强度随电场强度而增大.这种“液-固”转变是可逆

的.其转变时间(或称为响应时间)一般在毫秒量级.电流变液这种奇特的物理特性有广泛应用价值,可制造用电场连续调控切变强度的阻尼系统和传动系统等.例如,制造新型的汽车离合器从而取代传统的齿轮转动装置,或制造刹车阻尼系统.用电流变液制作这种离合或阻尼系统时,要求其电流变液剪切强度至少要达到30kPa.遗憾的是,近十几年的发

^{*} RGC/Hong Kong (HKUST6065/02P)及国家自然科学基金(批准号:10029401)资助项目

2003-09-26收到初稿,2003-10-15修回

[†] 通讯联系人. E-mail: phwen@ust.hk

展,虽然在电流变液材料制备上有了可喜的进步,但是其强度远达不到广泛应用的要求. 这就是电流变液迟迟不能推广到工业及工程应用的主要原因. 所以,开发屈服应力大、化学稳定性好的电流变液材料是科学工作者近年来需要解决的重要课题.

基于偶极子相互作用的电流变模型认为,具有高介电常数的颗粒能引起大的电流变效应. 然而许多实验所观察到的结果往往与偶极子作用模型理论预测有很大的出入. 实验表明,即使用高介电常数材料的微粒(如 BaTiO_3 或 LiNbO_3) 作为电流变材料,其强度也很小^[3]. 我们在早期论文中指出,如果在介电颗粒的外层镀上金属层,然后再包覆高介电常数的介电层之后,其电流变效应有明显增强^[4]. 此外,我们还观察到另一有趣的现象. 即含水的介电颗粒配制的电流变液,其电流变效应大大提高^[5]. 但这种电流变液由于水易于挥发,难以实用. 基于“水”包裹后所引起电流变效应增强的现象,启发我们设计一种具有很大大分子电偶极矩(molecular dipole moment)的材料,以取代水的作用而成为一种“永久”性的包裹材料,从而增强电流变效应,这种材料能克服水分子易被击穿、温度稳定性差等缺点,使其可以实用.

本文介绍一种全新的电流变材料. 即一种具有巨电流变(giant electrorheological 简称 GER)效应的纳米颗粒电流变液^[6]. 之所以称之为“巨”,是因为此类电流变液所表现出的电流变效应远远突破了通常理论所预测到的“上限”^[7],其剪切强度超过 100kPa. 同时,这种电流变材料还具有温度稳定性好(10—120℃)、响应时间快(小于 10ms)、电流密度低、不沉淀以及化学稳定性好等诸多优点. 我们还发现,此类电流变液剪切强度与外加电场呈线性变化关系,而非通常的二次方关系. 我们提出的“表面极化饱和”模型圆满地解释了 GER 效应的实验结果.

GER 流体由表面包裹尿素(urea)薄层的 $[\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 纳米颗粒(30—70nm)与硅油混合而成. 纳米颗粒是由通常的水热法制备而成^[8]. 与传统的 BaTiO_3 颗粒制备方法不同的是,我们在制备过程中加入少量的尿素,使其在颗粒生成后形成一层非常薄的尿素薄层,从而改变了纳米颗粒的表面特性. 图 1(a)是外层含有尿素薄层的纳米颗粒. 由图 1 可知,颗粒的尺度在 30—70nm 左右,表面尿素薄层的厚度在 2—5nm 范围. 当外加电场作用于电流变液时,纳米颗粒沿电场方向排列成柱状(或称纤维状)结构,见图 1(c),进而引起电流变效应增强.

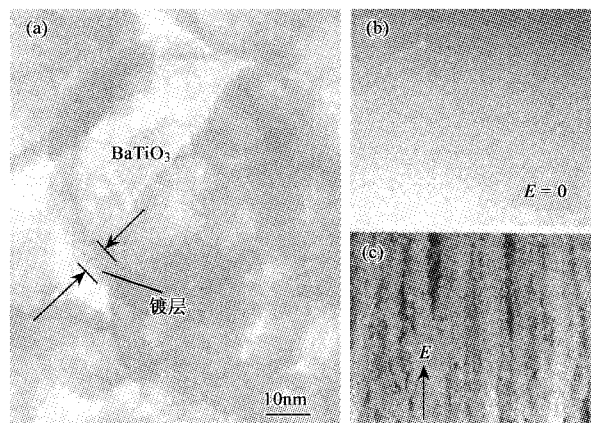


图 1 (a) 外层含有尿素薄层的 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 纳米颗粒的 TEM 图像; (b) 和 (c) 为 GER 流体在未加及加上电场时的结构

GER 流体的剪切强度随外加电场变化关系如图 2(a) 所示. 此结果是用 Haake RS1 型平行板流变仪测得的, 外加电场为方波脉冲. 由图 2 可知, 当电流变液在没有外加电场时呈液体状态, 其剪切强度非常小, 当加上 4kV/mm 电场强度时, 其剪切强度大于 100kPa. 随着电场的减小, 其剪切强度相应减弱. 在去掉电场后, GER 流体又迅速恢复成液体状态. 图 2(b) 中圆圈所示的是在线性增长的外电场作用下(即三角波触发), GER 流体剪切强度随电场变化的关系. 可以看到, 当电场强度超过某一临界值之后, 电流变液的剪切强度与外加电场呈线性增加关系. 图中实线为有限元模拟结果, 由此可以看出, 有限元模拟结果与实验观察十分吻合. 此外, 随电流密度与外加电场强度的关系如图 2(b) 中的插图所示.

为了解释 GER 效应, 我们建立了一个全新的物理模型. 从本质上说, 剪切强度来源于电相互作用. 为了获得如此巨大的电相互作用, 我们必须在一定程度上造成正负电荷的有序. 流行的电流变液理论认为, 电流变液中的颗粒在电场作用下被极化成电偶极子, 链或柱状结构以及剪切强度的形成可归结于这些电偶极子间的相互作用. 然而, 从实验数据中我们看到, 实际测量出的剪切强度比寻常电流变液中的数值大 1—2 个数量级, 突破了至今为止的理论给出的上限. 这表明, 新样品中必存在一种原有理论缺失的新的相互作用机制, 这种机制使得电作用力得到进一步地释放. 同时我们还注意到, 实验中测量出的剪切强度与外加电场的关系几乎是线性的. 从量纲上看, 剪切强度具有能量密度的量纲, 即 $-P \cdot E$, 其中 P 是极化矢量, E 是外加电场. 按照通常的模型, P 与 E 是线性关系. 于是剪切强度

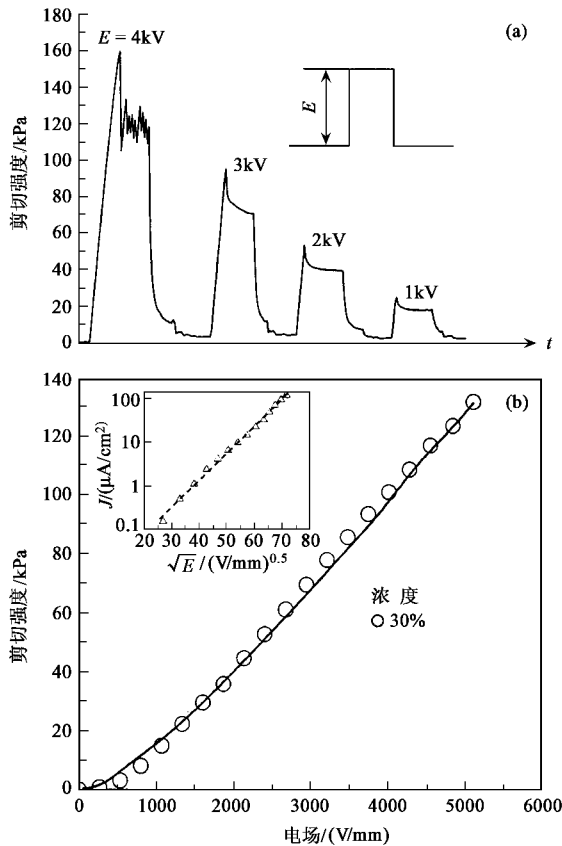
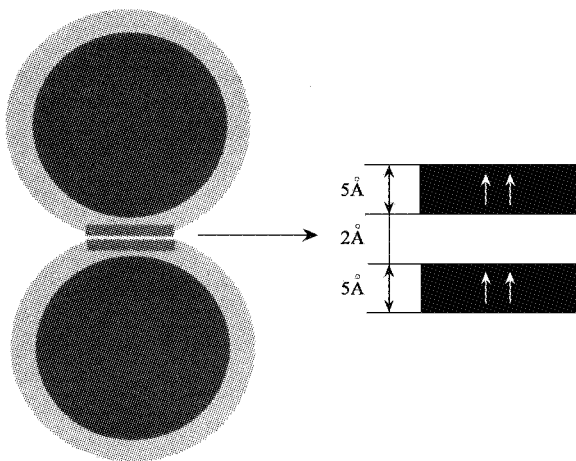


图2 GER流体的剪切强度随外电场变化关系

与外加电场应是二次幂的关系,这正是以往实验观察到的.现在,我们实验中的线性关系强烈地暗示, P 不依赖于电场,即它应在电场下达到饱和.

图3 含有尿素薄层GER纳米颗粒的“表面极化饱和”模型
(插图 为饱和的极化层)

我们的物理图像是:样品加上电压后,颗粒像通常电流变液那样,先是被极化.颗粒逐渐排成有序的结构.但是当颗粒相互接触时,如果电场增大到

某个阈值,就会在接触部分形成饱和的极化层(图3中插图).实验上测得的高数值的剪切强度,即来源于饱和极化层之间的相互作用.基于此一模型,我们进行了类似晶格计算的数值模拟.我们从一条链中选取两个球,作为“原胞”,然后把它放置在一均匀电场中.利用有限元的方法,可以从数值上计算出其中的静电场能量为

$$W_{es} = -\frac{1}{8\pi} \int_{V_0} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dV - \frac{1}{8\pi} \int_{V_s} E^2 dV - \frac{1}{2} \int_{V_s} \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} dV - \frac{1}{2} H(\mathbf{E} - \mathbf{E}_c) \int_{V_s} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_c) \cdot \mathbf{P} dV, \quad (1)$$

其中 V_s 是极化层的体积, V_0 是极化层外的体积. E_c 是当外加电场达到某一阈值(约 60V/mm)时极化层内的电场.当 $|\mathbf{E}| > |\mathbf{E}_c|$ 时, $H(\mathbf{E} - \mathbf{E}_c) = 1$, 反之则等于零.当然,两小球相互接触时,同时需要考虑的还有弹性相互作用能:

$$W_{el} = (\Delta L)^{5/2} \frac{2}{5D} \left(\frac{R}{2}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

其中 R 是小球半径, ΔL 是两球心间距离与 $2R$ 之差, D 为与弹性有关的常数.

在这两种力的相互作用下,小球之间的接触将达到一个平衡位置.我们把 D 作为调试参量,让它的大小使得在 2000 V/mm 时计算出的剪切强度和实验值吻合.计算了不同电场和不同角度下的能量,并由此导出相应电场下剪切强度的大小.其计算结果如图2实线所示.可以看出,计算结果与实验结果十分吻合.

本文所叙述的巨电流变效应及说明其机理的理论模型,为电流变液研究提出了新途径,有可能使电流变液走向技术实用成为现实.详细结果在 *Nature Materials* 上发表^[1].

参 考 文 献

- [1] Whittle M, Bullough W A. *Nature*, 1992, 358: 373
- [2] Halsey T C. *Science*, 1992, 258: 761
- [3] Lu K, Wen W, Li C *et al.* *Phys. Rev. E*, 1995, 52: 6329
- [4] Tam W, Yi G, Wen W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 2987
- [5] Wen W, Ma H, Tam W *et al.* *Phys. Rev. E*, 55, Rapid Communication, 1997, 55: R1294
- [6] Wen W, Huang X, Yang S, Lu K and Sheng P. *Nature Materials*, 2003, 2: 727
- [7] Ma H, Wen W, Tam W *et al.* *Advances in Physics*, 2003, 52: 343
- [8] Clark I J, Takeuchi T, Ohtori N *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 83