电流变液研究进展

徐志超¹, 伍罕¹, 张萌颖², 巫金波^{1*}, 温维佳^{1,3*}

1. 上海大学材料基因组工程研究院, 智能材料及应用技术研究所, 上海 200444;

2. 上海大学理学院物理系, 上海 200444;

3. 香港科技大学物理系, 香港

* 联系人, E-mail: phwen@ust.hk; jinbowu@t.shu.edu.cn

2016-06-18 收稿, 2016-08-22 修回, 2016-08-22 接受, 2017-04-10 网络版发表

上海市科学技术委员会基金(15JC1400303)资助

摘要 在电流变液发明后的70余年中, 学者们相继提出了纤维理论、“水桥”理论、双电层理论和介电理论等传理论模型。然而, 力学性能较差, 严重制约了电流变液的工程化应用。近几年, 随着巨电流变液和极性型电流变液等低场高屈服强度的新型电流变液的发明, 电流变液屈服强度均超过了100 kPa, 电流变液迎来了一个新的工业化应用契机。但是, 电流变液的沉降性及再分散性等基础性和应用性问题仍然制约了其广泛应用。本文回顾了电流变液的成分、宏观性质、微观机制及其应用的发展, 重点分析了巨电流变效应及其在智能微流控中的研究。总结了电流变液的研究现状及未来发展方向, 其中对电流变液稳定性和服役与失效的研究将成为未来研究的主要方向。随着上述问题的解决完善将加速电流变液的工业化进程。

关键词 电流变效应, 巨电流变液, 极化, 微流控

电流变液(electrorheological fluid, ERF)作为一种新型智能材料, 有着鲜明的特点与优势。其随电场强度变化的流变特性意味着其拥有广阔的市场前景。但是, 电流变液的沉降性及再分散性等基础性和应用性问题仍然制约了其广泛应用。本文回顾了电流变液发展的历程, 例举了电流变液在实际生活生产中的应用, 也展望了未来电流变液研究的趋势。

1 电流变液特点与特性

电流变液是一类液体的总称, 该胶体的黏度会随着电场强度的增强而显著增大, 当电场增大到一个阈值, 该胶体的流变特性就会发生改变。这一过程十分迅速, 通常发生在几毫秒的过程内^[1], 并且转变过程具有可逆性。这也就意味着电流变液的流变特性会随着电场的变化而发生变化。在不加外加电场

时, 流体呈现出牛顿流体的特性, 但是在外电场强度足够高时, 能够转变成“弹性固体”, 对外呈现出宾汉流体的性质。早在20世纪40年代Winslow用面粉和石灰分散在硅油矿物油中制出了电流变液并发现了电流变效应。随后, 1985年Block首次制出无水的电流变液, 使得之前的模型被推翻, 进而发展出了介电模型。之后电流变液由于力学性能不够理想陷入了低谷期。2003年温维佳教授研究组首次在复合纳米颗粒体系电流变液中发现了“巨”电流变效应, 把电流变液的最高剪切强度先后提高到了130和250 kPa, 并命名为“巨电流变液”^[2,3](giant electrorheological fluid)。其结果分别发表在*Nature Material*(2003年)和*Applied Physics Letters*(2004年)上。2007年, 陆坤权研究小组^[4]用Ti-O, Ca-Ti-O, Sr-Ti-O纳米颗粒制备出的电流变液屈服强度超过200 kPa。电流变液的研究进入了一个

引用格式: 徐志超, 伍罕, 张萌颖, 等. 电流变液研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2358–2371

Xu Z C, Wu H, Zhang M Y, et al. The research progress of electrorheological fluids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2358–2371, doi: 10.1360/N972016-00716

新时期.

1.1 电流变液的成分

当前普遍应用的电流变液体多是组分复杂的悬浊液^[5],但是它们的组分大致是由以下3个部分构成:分散相、连续相和添加剂.

分散相——组成电流变液的固体颗粒.分散相颗粒具有以下特点:(1)具有较高的介电常数以及适当的电导率;(2)为了有较广的工作范围,要求在较宽的温度范围内有稳定的物理和化学性质(-50~150℃);(3)颗粒的大小形状和密度要适当.目前,分散相颗粒可采用无机材料^[1]、有机高分子材料^[1,6]、复合材料^[7]、磁电流变材料^[1]和液体材料^[7].无机材料例如金属氧化物、金属盐类等等.常用的金属氧化物有二氧化锡(SnO₂)、二氧化钛(TiO₂)、三氧化二铝(Al₂O₃)及其他金属氧化物.金属盐类有硅铝酸盐、石灰石、钛酸钡、钛酸钙、钛酸锶、石膏以及陶瓷粉等.有机材料大致分为两大类:第一类是含有大 π 键的电子共轭材料,由于大 π 键电子结构的存在,该类材料在电场作用下极化程度很高,相对介电常数很大;第二类是分子链上含有极性基团的有机高分子材料,极性基团在电场作用下有很大的极化率.复合材料一般由核心、导电层和绝缘层组成.核心用来控制颗粒的密度大小和形状,导电层使粒子在电场作用下快速极化,最外层的绝缘层用来保护极化电荷不扩散,控制颗粒间静电作用以及颗粒与基础液的作用.复合材料电流变液的优点是通过调节各层的性能可根据自己的需求设计电流变液.磁电流变液是一种可以发生电流变效应和磁流变效应的电流变液.双重作用下可以获得更高屈服应力的电流变液.该类材料有铁颗粒、表面包裹二氧化钛的铁颗粒、表面包裹镍和二氧化钛的玻璃颗粒、表面包裹金属氧化物的各种铁磁体颗粒等等.液体材料一般为液晶聚合物材料,液晶电流变液成功解决了电流变液的沉降问题,但带来了液-液分层的问题.同时,这种电流变液在零场情况下黏度很大且只有向列相液晶上有电流变效应.

连续相——用来分散固体颗粒的连续相液体.连续相液体具有以下特点:(1)远小于分散相颗粒的介电常数;(2)较好的绝缘性能,较高的电阻率,不易被击穿(击穿电压 ≥ 100 kV/mm);(3)为了有较广的工作范围,连续相液体要有较低的凝固点及较高的沸点;(4)连续相液体的密度要与分散相颗粒密度

相匹配,防止过快的沉淀或分层;(5)在无电场时有较低的黏度;(6)良好的化学稳定性.常用的分散相液体有硅油、植物油、矿物油、石蜡、煤油和氯化氢等等^[1,7].

在传统电流变液中,分散相液体的介电常数、导电性和黏度影响着电流变效应的强度^[7],但效果并不明显,然而分散相液体与巨电流变液的强度有重要的关联.就硅油而言,硅油分子的链长以及端基的选择可以影响到电流变液的屈服强度^[8,9].(1)硅油的运动黏度,分子链长对巨电流变效应有重要的影响.硅油分子链越长,黏度越大,所制备的巨电流变液的屈服强度越大.但硅油分子链一旦过长,将导致该硅油对于分散相颗粒的渗透性变差,颗粒容易发生团聚,巨电流变液的抗沉降性也随之变差.所以,寻找最优的链长十分重要.(2)硅油分子端基的种类对巨电流变效应也有巨大影响^[8].端基越小,所占的空间越小,其空间位阻效应越小,有利于颗粒的团聚,提高电流变液的屈服强度.然而,颗粒易于团聚导致电流变液的抗沉降性变差.同时,端基采用可以形成氢键的基团可增强电流变液的稳定性,增强电流变效应.

添加剂(例如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂^[10]等)可以用来提高电流变液的以下性能^[11]:(1)增强分散相颗粒在连续相液体中的稳定性,使颗粒不易发生沉淀及凝絮,延长电流变液的使用寿命;(2)添加的活性剂吸附在颗粒表面可以增强颗粒的介电常数,大大增强极化程度,使得屈服应力显著增强;(3)通过在颗粒表面吸附双重性的基团(部分亲水部分亲油的基团)可以加大颗粒在油相液体中的润湿性,使得颗粒很好地分散在连续相中.表面活性剂的分子是由性质完全不同的两部分组成,一部分是非极性的长链烷基,称为亲油基;另一部分是亲水的无机盐或者极性有机物,称为亲水基.例如十二烷基磺酸钠的亲油基是十二烷基,而亲水基是磺酸钠盐.当表面活性剂与颗粒接触时,亲水基团将与颗粒表面结合,亲油基尾链会伸入到基液中将颗粒表面由亲水性改为亲油性,增大颗粒在基液的分散性.表面活性剂的种类很多,按亲水基溶于水时的电性特征不同,可以分为阳离子型、阴离子型、两性离子型和非离子型^[12].所以需要根据颗粒表面的性质选择适当的表面活性剂种类.涂慧婕等人^[10]在极性型丙三醇-氧钛-电流变液中添加适量的十二烷基苯磺酸钠表面活性剂,改善了基液与颗粒的浸

润性,使电流变液在电场作用下形成的柱状结构更加粗壮致密,提高了其剪切屈服强度.同时经过40 h的静置,其沉降率稳定在53%. Wang等人^[13]和Qiao等人^[14]分别通过添加适量的十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠,减小了颗粒尺寸及改善氧化钛颗粒与基液的浸润性,并提高了相应的电流变性能.而且,经过长达30 d的静置,添加十二烷基硫酸钠的氧化钛电流变液未发现任何的沉淀^[14].

1.2 电流变液的宏观性质

流体的流变特性是指流体在一定温度和一定剪切应力下表现出的特性.流体分为两大类,即牛顿流体和非牛顿流体.牛顿流体满足流变公式 $\mu = \Gamma/\gamma$ (μ 是黏度, Γ 是剪切应力, γ 是剪切速率).而非牛顿流体则不满足上述公式,对于非牛顿流体而言,剪切应力与剪切速率之比定义为表观黏度.又根据非牛顿流体的流变特性是否与剪切时间有关,把非牛顿流体划分为时变性和非时变性非牛顿流体.非时变性非牛顿流体包括宾汉流体、剪切稀化流体和剪切稠化流体.宾汉流体指当剪切应力大于一定值时才会流动的流体,也称之为塑性流体.当宾汉流体开始流动时,其流动性就和牛顿流体一致.剪切稀化流体是指在受到剪切时剪切应力随着剪切速率的增大而减小的流体,剪切稠化流体反之.

在外加电场下,电流变液同一剪切速率下的剪切应力随电场强度增大而增大.因此,同一剪切速率下的黏度($\mu = \Gamma/\gamma$, Γ 是剪切应力, γ 是剪切速率)随剪切应力的增大而增大.

电流变液体在外加电场的调控下,它的流动状态和流动属性发生了改变.当电流变效应较强时,会变成屈服强度很高的材料,同时黏度较高,并且可以通过控制外电场的强度而控制材料的屈服强度、黏度及阻尼性质,当撤去外加电场后它又会恢复原本的状态.

电流变液在不受电场作用时呈现出牛顿流体的特性,但当外加一个电场之后,就需要用宾汉流体的性质来描述它了^[15].尽管随着电场强度的增加,电流变液逐渐由牛顿流体向非牛顿流体转变,同时存在着由流体特性向固体特性的转变趋势,但是在宏观上还是表现出“流体”的特征.

宾汉流体的流变特性公式为 $\gamma = \gamma(E) + \eta \cdot (d(u)/d(t))$.如图1(a),在没有电场的情况下,它的剪切应力和剪切速率成正比,当外加电场后,剪切应力要超过一个阈值 γ_0 后,电流变液才会发生流动.所以当剪切应力不够大的时候,电流变液对外呈现出固体的一些属性.在图1(b)可以看出,屈服强度随电场的变化呈现二次关系.当外加电场为零时,电流变液材料的剪切强度小于1 kPa.其表观状态看起来像牛奶样的液体,但随着外加电场的增加,液体的黏度

图1 剪切强度随剪切速率的变化(a)和屈服强度随电场的变化(b)

Figure 1 The diagram of shear stress versus shear rate (a) and yield stress versus electric field strength (b)

表1 各种极化的响应时间

Table 1 Response time of kinds of polarization

极化形式	具有这种极化形式的电解质	极化所用时间(s)	与温度的关系
电子位移式极化	气体、液体、固体	$10^{-14} \sim 10^{-15}$	在气体中温度上升极化削弱
离子位移式极化	离子式结构固体介质	$10^{-12} \sim 10^{-13}$	温度升高极化增强
电偶极子转向极化	极性电解质	$10^{-2} \sim 10^{-10}$	在某些温度出现最大值
双电层极化	固液两相悬浮液	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	温度升高极化削弱

逐渐变大. 在外加电场由零逐步增加的过程中, 电流变液材料的形态也逐渐由液态向固态转化, 其剪切强度随之迅速增加.

1.3 电流变液的微观原理

电流变效应的大致过程^[11]: 电场作用下分散相粒子发生极化, 形成偶极子现象. 带偶极矩的粒子产生定向排列, 使粒子从无序到有序, 成链或成柱结构, 对外呈现电流变效应.

电流变液是一种复杂的悬浮液, 其构成十分复杂, 因此导致电流变效应的原因也较为复杂. 但是绝大多数的科研工作者都认为电流变效应产生的原因是来自于极化. 表1是几种极化类型. 不难发现, 电子和离子极化是一种快速极化过程, 其时间在 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ s之间, 而偶极子转向极化和双电层极化是一种慢极化过程, 其时间在 $10^{-2} \sim 10^{-10}$ s之间. 实验证明, 在高频电场下只发生电子极化和离子极化, 电流变效应非常微弱. 但在低频和直流电场作用下, 由于各种极化同时发生作用, 电流变效应明显增强, 这是由于在低频率下各极化都能随电场的变化发生响应, 而对极化做出贡献. 同时, 实验数据表明低频时电流变效应远高于高频时, 这说明偶极子转向极化和双电层极化是产生电流变效应的主要原因.

(i) 纤维理论. 纤维理论^[16]是由Winslow^[17]在1949年提出. 该理论认为, 原本无序的颗粒在电场的作用下会定向有序地排列形成纤维结构. 该理论的基础是基于颗粒之间的相互作用力, 但是这种作用力远低于实验中的测量值, 所以该理论不能很好地解释电流变效应.

(ii) “水桥”理论. “水桥”理论由Stangroom^[18]在1983提出. 首先介绍“水桥”现象, 当给两杯加满水的杯子通电后, 慢慢把两个杯子分开, 两个杯子之间溢出的水不会由于重力作用向下流下, 而是在两个杯子之间形成一个“水桥”. “水桥”理论认为, 对于含水的电流变液来说, 电流变效应产生的原因主要是由于基础液里的水分子之间的相互作用. 当有外加电场时, 原本在颗粒空隙中自由流动的离子向空隙的两端运动. 而在这些离子周围就汇聚了许多水分子, 离子与离子之间聚集的水分子就产生类似于“水桥”的结构, 而正是这种“水桥”结构促使悬浮在液体中的小颗粒产生了紧密的联系. 当外加电场移除后, 原本聚集的水分子又快速散开, 电流变效应随之消失.

但是这种理论有个致命缺点就是完全没有办法解释疏水性半导体颗粒作为分散相的电流变液的电流变效应.

(iii) 双电层极化理论. 双电层极化理论由Klass^[19]在1967年提出. 在电流变悬浮液中, 由于大量的固体粒子和连续相基础液相接触, 在它们接触的表面上会带上电荷, 从而形成带电粒子. 带电的固体粒子吸引基础液中的异性离子, 排斥同性离子. 使同性离子远离颗粒在基础液中扩散, 而异性离子则会聚集在颗粒周围. 因此, 在粒子的表面形成双电层. 在没有加外电场时, 这个双电层会均匀地分布在颗粒的表面. 当有外电场时, 原本均匀分布的双电层开始发生变化. 颗粒上吸附的反离子在电场的作用下发生定向偏移, 产生类似于离子的位移极化, 形成具有偶极子形式的结构, 而这类类似于偶极子的结构在电场作用下开始定向移动, 有序排列.

(iv) 介电理论. 在电流变液机理的研究过程中, 早期的双层理论和水桥理论在一定程度上解释了含水电流变液的机理. 但是1985年Block和Kelly^[20]制备出无水的电流变液, 上述理论就不能很好地解释了.

介电理论^[21]认为由于分散相颗粒具有较大的介电常数, 正负电荷分布不均匀, 在强电场作用下发生诱导极化, 如图2所示, 正电荷向负电极一方移动而负电荷向正电极一方移动, 形成偶极子, 相邻偶极子之间由于静电力相互吸引形成链状结构, 随着电场的增大链状结构变成柱状结构, 对外呈现出较强的屈服强度. 在电场下极化后的颗粒间的力学关系可以用电偶极子来近似描述, 颗粒间的极化强度和电场方向上相邻颗粒间吸引力为

$$p = 4\pi\epsilon_0 R^3 E \epsilon_f \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \right), \quad (1)$$

$$f = \frac{\epsilon_0 \epsilon_f \beta^2 R^6 (6D - 4R) E^2}{D^4 \left(D - 2R\beta^{\frac{(1-\beta)}{2}} \right)}, \quad (2)$$

式中, $\beta = (\epsilon_p - \epsilon_f)\epsilon_p + 2\epsilon_f$ 是分散相颗粒与连续相液体之间的介电适配因子, R 是颗粒的半径, D 是相邻颗粒间的球心距离, ϵ_p , ϵ_f , ϵ_0 分别是颗粒、液体和真空的介电常数.

Ma等人^[22]运用第一性原理计算出介电型电流变液屈服强度的理论极限大约为10 kPa, 而张玉苓

图2 (网络版彩色)介电模型

Figure 2 (Color online) Dielectric model

和陆坤权^[23]在实验中制备出的介电型电流变液最高屈服强度达到5 kPa.

(V) 极性分子的取向和成键模型. 2007年陆坤权研究小组^[4]用Ti-O, Ca-Ti-O, Sr-Ti-O纳米颗粒制备出的电流变液其屈服强度超过200 kPa, 并建立了极性分子的取向和成键模型来解释这一特殊的电流变现象(图3): (1) 屈服强度远远超过介电理论理论值; (2) 屈服强度与电场强度呈线性关系.

当外加电场 E 足够强时, 分散相颗粒会发生极化, 极化颗粒之间产生吸引力而相互靠近. 而在相邻颗粒间出现强度远大于外加电场 E 的局部电场 E_{loc} , 超强的局部电场可以使颗粒间的极性分子发生取向. 当极性分子发生取向后, 会产生2种作用力.

(1) 发生取向的极性分子和颗粒上极化电荷的相互作用力为

$$f_{m-e} = \frac{e\mu}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-e}^3}, \quad (3)$$

式中, e 是电子电荷, d_{m-e} 是极性分子和颗粒上极化电荷中心距, μ 是极性分子偶极矩, ϵ_0 , ϵ_f 分别是真空介电常数和液体介电常数.

(2) 极性分子间的相互作用力为

图3 (网络版彩色)极性分子在局部电场下取向^[4]Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the polar-molecule alignment by external electric field^[4]

$$f_{m-m} = \frac{3\mu^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-m}^4}, \quad (4)$$

式中, d_{m-m} 是极性分子中心距. 在通常情况下 f_{m-e} 远大于 f_{m-m} . 所以可以认为发生取向的极性分子和极化电荷之间的相互作用力是极性分子型电流变液电流变效应的主要原因. 而最终单位面积垂直于电场的极化电荷和极性分子间的作用力大小为

$$F_{e-m} = \frac{3\phi}{2\pi r^2} N f_{m-e} = A \frac{3\phi\rho_m e\mu^2 E}{\pi r\epsilon_0\epsilon_f d^2}, \quad (5)$$

式中, ρ_m 是极性分子的吸附密度, ϕ 是体积分数, N 是取向极性分子数, r 是颗粒半径, d 是极性分子尺寸. 从式(5)可以得出以下结论: 屈服应力与电场呈线性关系; 粒径和屈服应力呈反比关系; 减小极性分子尺寸或增大极性分子的偶极矩, 可以增强屈服强度.

当然除了以上的几种电流变模型, 还有温维佳研究小组^[2]提出的饱和极化模型, 在下文中将进行详细阐述.

1.4 电流变液的应用简介

电流变效应具有快速响应且可逆的特点^[6,24], 通过电场很容易地控制电流变液的流变特性. 因此, 电流变液在汽车工业、船舶工业、润滑油和生物医学等方面都有着极为广阔的市场前景. 在汽车工业中利用电流变液流变性能的改变, 可以快速有效地选择不同输出轴以实现多种转速, 代替原有的电-机械转换元器件. 也可以通过电流变液的液相-固相转变控制液体阀回路的通断. 还可以利用不同电场下电流变液黏度不同的特点控制润滑液的流动状态和润滑效果, 在此基础上配备电子控制设备即可实现智能润滑. 以下是电流变液的几个实用案例.

(i) 电流变减震器. 通过调节电流变液体的黏度, 可以实现减震液阻尼力的无级调控. 因此基于电

流变液的减震器可以主动智能调控,并可通过调节阻尼来改变固有频率避免产生共振。同时,针对不同的路面情况,这种减震器智能地调整减震效果,使其减震效果优于目前常用的弹簧减震器。图4所示是电流变减震器,上端连接车身,下端连接车轴。电流变液在上下腔之间的流动产生阻尼。阻尼大小通过外加电场电压值来调控^[25]。

汽车减震系统是用来降低或是吸收由于路面的凹凸不平所引起的振动或冲击,以满足行驶过程中最大限度的安全性与舒适性。传统的减震器由机械弹簧或者油压差来实现,这种减震方法一般称为被动减振系统。被动减振系统对一个较大的瞬间振动的减振效果是很有限的。除此之外,由于机械传动的原因,被动减振系统的减振响应速度也比较慢。而电流变液材料的黏度可由电场强弱线性快速控制,故电流变液可以取代一般的油压被动减震系统而变成一种主动减震系统。所谓主动减震是指由一些外部感应器组成的控制反馈系统来确定和实施减震的程度,而这种减震程度控制实际上只需要变换加在电流变液的电压和一个反馈控制系统来完成。比如说火箭反射推动系统的减震。由于一般反射装置的后座力是一固定的模式(当然每一种发射其模式是不一样的),完全可以精确地模拟出发射过程中的后退力/时间曲线,用电场强度拟合这一曲线以期达到调控电流变液的强度,从而可以十分精确地、主动地达到减震之目的。此外,主动减震器也为军事工业带来了革命。比如火炮发射的平衡系统、坦克发动机的减震系统、飞机超音速下的声频震动以及高静音潜水艇等诸多领域都是这类新型主动减震器的大用户。而这种减震是其他任何被动式减震器无法实现的。当然对于越野运输工具,由于地面的复杂性,其控制电路

图4 电流变减震器

Figure 4 Electrorheological damper

略为复杂些,但其减震效果亦同样可以实现。与传统的机械减震器相比,它更具有设计简化、应用简便、灵敏度高、噪声小、寿命长、成本低、易于实现电脑控制的特点。

(ii) 电流变离合器。通过调节电流变液外加电场可以在一定范围内连续调控剪切应力大小,实现对转矩、转速的连续调控。图5是两种电流变离合器。在不加外加电压时,电流变液的基础黏度很低,圆筒(圆盘)转动时相互的影响十分微弱,几乎没有扭矩的传输。但当外加一个电压之后,电流变液的黏度会急剧上升。主动转动的圆筒(圆盘)通过扭矩传输带动被动圆筒(圆盘)的转动,达到对转速和扭矩的快速智能的控制。

(iii) 电流变超精细研磨加工技术。随着超精密

图5 电流变离合器。(a) 同轴圆柱体结构;(b) 平行盘结构

Figure 5 Electrorheological clutch. (a) Coaxial cylinder structure; (b) parallel plate structure

元件的快速发展,对加工精度和尺寸精度的要求越来越高,原本的工艺已不能满足新的需要.利用电流变液制作新型的微细砂轮可以很好地满足超精密元件的精度要求.通过将极性的微细磨料加入电流变液,当有外加电场时,这些微细磨料就会固定在纤维状链中,形成一个微型砂轮.

图6是电流变效应微型砂轮的工作原理图,将刀具连接阴极,工件连接阳极,电流变液颗粒和微细磨料颗粒就会在电场方向排列.电力线越密集,颗粒聚集程度也就越高,所以在刀尖附近形成一个微型的砂轮.当刀具发生转动的时候,砂轮也随之转动,开始超精细研磨加工.当然在加工过程中要保持由电流变液颗粒和微细磨料颗粒组成的纤维链结构不断裂,所以刀具的转速要严格地控制在一定范围内,同时外加电场强度要足够大.电流变效应越强,微型砂轮的稳定性也就越好,该工艺的效率也便越高^[25].

(iv) 电流变可调光子带隙材料.在光子晶体中介电常数以周期性变化,当介电常数足够大,可与光波长相比拟的时候,介质产生布拉格散射引起光子带隙的产生,在光子带隙频率范围内的电磁波是会被完全屏蔽的.而影响光子带隙的主要因素有晶格类型,介质的介电常数和高介电常数材料的占空比等等.

在外加电场时,电流变液颗粒会在电场方向上紧密排列形成链状或柱状结构,而没暴露在电场下的电流变液中颗粒浓度则会大大降低,浓度大的部分介电常数高而浓度低的地方介电常数相应较低.这一结构变化是该可调节光子带隙材料的主要物理机制.同时由于电流变液颗粒会在电场方向定向排列形成纤维结构,且具有各向异性,由于电场的诱导极化,在电场方向上的介电系数增大,而在垂直方向

图6 (网络版彩色)电流变效应微型砂轮工作原理

Figure 6 (Color online) The working principle of the tiny-grinding wheel

则会减小.这也会在一定程度上影响光子带隙的变化.基于电流变液的上述性质,香港科技大学报道了基于电场诱导的可调节光子带隙材料^[26].

(v) 其他应用. 电流变液还可用于触觉显示器和液体微阀等. 电流变触觉显示器由一个个触觉单元组成,每个触觉单元可以向皮肤施加法向力,通过对每个触觉单元的调控,可以模拟出人类触摸物体时的效果.可应用于外科手术的虚拟训练、遥控操作、实现电子商务中商品的质地触感信息的传递、游戏中增加触觉感受等等^[27]. 香港科技大学利用电流变液制作出电流变液微阀^[28]. 在下文中将作详细阐述.

2 电流变液的重大突破——巨电流变液

2.1 巨电流变液的成分

实验发现如果电流变液中的介电颗粒含水,其电流变效应将会有显著提高.由于水的易挥发性,这种电流变液难以实用,水的电偶极矩较大,这启发了研究人员通过设计一种具有大分子电偶极矩的材料来增强电流变效应^[29]. 具有巨电流变(giant electro-rheological, GER)效应的纳米颗粒电流变液称之为巨电流变液,此类电流变液在外加电场作用下所表现出的剪切强度远超通常理论所预测到的“上限”,达到了100 kPa以上,且响应时间小于10 ms,同时还具有温度稳定性好、介电常数大、电流密度低和不沉淀等优点^[30].

巨电流变流体由表面包裹尿素薄层的钛氧基草酸钡($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)纳米颗粒与硅油混合而成^[2]. 尿素薄层的存在,改变了纳米颗粒的表面特性. 图7为外层含有尿素薄层的 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)图像. 从图中可以看出,纳米颗粒的尺寸在30~70 nm范围内,表面尿素薄层的厚度在2~5 nm范围内. 当有外加电场作用于巨电流变液时,纳米颗粒便沿电场方向排列成柱状结构,如图7(b)所示. 图7(c)为某一柱状结构的放大图,可以看到两颗粒的接触界面趋于平整,说明尿素薄层具有一定的柔软度.

2.2 巨电流变液的特性

研究发现,巨电流变液剪切强度与外加电场呈线性变化关系,而不是通常的二次方关系. 如图8所示,随着电场强度的线性增加,巨电流变液的剪切强

图7 纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)图像。(a) 表面包裹尿素薄层的BaTiO(C₂O₄)₂纳米颗粒的TEM图像;(b)和(c) 为加上电场后巨电流变液的结构,(c)中箭头所示为某一平整接触界面

Figure 7 The TEM images of nanoparticles. (a) TEM image of coated BaTiO(C₂O₄)₂ nanoparticles; (b) and (c) are the structures of GERF under an applied field; the arrows in (c) indicate one of the flattened interfaces

图8 (网络版彩色)巨电流变流体的剪切屈服强度随外加电场变化关系
Figure 8 (Color online) Static yield stress plotted as a function of applied electric field of GERF for two solid concentrations

度也随之线性增长。对于浓度为30%的巨电流变液,当外加4 kV/mm的电场强度时,其剪切强度大于100 kPa。图中圆圈所示是实验测得的在线性增长的外加电场下,巨电流变液的剪切强度随电场变化的关系图像,实线为有限元模拟结果。由此看出,有限元模拟结果与实验测量结果十分吻合。对于此类电流变液,无论是剪切强度的大小还是剪切强度随外加电场的变化规律,都与普通电流变液有着本质的不同。利用传统的介电理论模型已经无法解释其作用机理,其中必有传统电流变模型未考虑到的因素在起作用。

2.3 巨电流变液新机制研究

为解释巨电流变液的作用机理,提出了“表面极

化饱和”模型。当有外加电场作用于巨电流变液时,纳米颗粒先被极化,沿电场方向排列成有序的结构。当颗粒间相互接触,且电场增大到某个阈值时,这些颗粒便会在接触部分形成饱和的极化层,如图9所示。饱和和极化层之间的相互作用,使得巨电流变液的剪切强度得到大大的提高。基于此模型,通过数值模拟得到其中的静电场能量为

$$w_{es} = -\frac{1}{8\pi} \int_{V_0} D \cdot E dV - \frac{1}{4\pi} \int_{V_s} dV \int_0^E D \cdot dE. \quad (6)$$

颗粒接触时的弹性相互作用能为

$$w_{el} = (\Delta L)^{5/2} \frac{2}{5D} \left(\frac{R}{2} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

由这两种能量的作用导出相应电场下剪切强度的大小,结果如图8中实线所示,可见计算结果与实验结果十分匹配。表面极化饱和模型的提出,很好地解释了巨电流变液的作用机理。

巨电流变效应的发现以及表面极化饱和模型的提出为电流变液的研究开辟了新途径,这将扩大电流变液的应用范围并促使电流变液走向技术应用。

2.4 巨电流变液的初步应用

(i) 电流变液微阀。由上述可知,巨电流变液在有外加电场作用时其剪切强度可达到100 kPa以上,利用这一特性我们成功地研制出一种电流变液微阀。图10所示是采用软光刻技术制备而成的以PDMS为材料的四端口电流变液微阀^[31]。该微阀可分为3层,第一层为电流变液通道层,且在电流变液通道两旁嵌入两对电极,用于控制电流变液的流动从而实现

图9 (网络版彩色)表面极化饱和模型

Figure 9 (Color online) The model of saturation surface polarization

图10 四端口电流变液微阀示意图(a)和电流变液微阀的光学显微图像(b)

Figure 10 Schematic view of the four-port valve chip design (a) and optical photograph of a made-up micro-GER valve chip (b)

微阀的功能;第二层为受控微流通道层,受控流体从中流过;第三层为覆盖层.由图10插图可知,在电流变液通道层和微流通道层之间有一厚度约为 $35\ \mu\text{m}$ 的PDMS弹性薄膜.图10(b)为电流变液微阀的光学显微图像,图中电流变液通道和受控流体通道清晰可见.

电流变液微阀的基本工作原理是通过开关电压控制电流变液的流动从而作用于弹性薄膜来控制受控流体的流动^[32].电流变液由微泵从一端注入,经通道由另一端吸出形成循环流.在两电极均无电压作用时,电流变液在通道内无阻力流动,即两端的压

强相等.如果在下游电极上加一足够大的电压,电流变液通过此电极时黏度会增加,流速减慢,甚至完全停止流动,那么电流变液通道两端会出现压力差,阀膜开始向上膨胀,从而引起微流通道关闭.反之,当在上游电极加一电压,通道两端出现的压力差会使阀膜向下膨胀,从而使微流通道开启.图11所示即为当微流通道开启和闭合时的光学显微图像.如何在微流控装置中充分混合两种或多种液体流是一项重要的研究课题,在微阀的基础上我们还成功地制造出了微流混合芯片^[28].

(ii) 基于电流变液的微泵.微泵是大多数的微流控芯片中不可或缺的组件之一,它可以用来输送微流控芯片中的液体.现将电流变液应用到微泵的设计与制造中,并能够实现可编程数字化控制^[33].图12所示是含有微泵的层状结构的PDMS芯片,芯片长 $36\ \text{mm}$,宽 $25\ \text{mm}$.该芯片在结构上可分为5层,三条平行的电流变液通道位于最底层,通道的宽度为 $500\ \mu\text{m}$,且每条电流变液通道都被一对电极夹住.从图12中可以看出,两对电极之间的电流变液通道中都有一半半径为 $1\ \text{mm}$ 、厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的圆形薄膜.另一位于最顶层的方形流体通道是用于循环被泵液体,该通道在3个圆形薄膜的上方均设有 $1.8\ \text{mm}$ 宽的弧顶结构的腔室.通过这样的结构设计,电流变液可作用于薄膜使之产生推拉运动进而控制顶层液体的流动.三片薄膜之间的协作运动是微泵驱动力的来源,图12右上角的插图即为电流变液驱动的微泵系统的俯视图.

图13(a)为微阀的作用原理图,通道中电流变液的流动性可通过加在电极上的外加电场来操控.图

图11 微流通道开启(a)和闭合(b)时的光学显微图像

Figure 11 Pictures of open (a) and closed (b) conditions of the micro-GER valve

图 12 (网络版彩色)微流控芯片中微泵的结构原理图
Figure 12 (Color online) Schematic illustration of the micropump, inside the microfluidic chip

图 13 (网络版彩色)电流变液微阀工作原理图(a)和薄膜驱动步骤以及相应的外加信号(b)
Figure 13 (Color online) Working principle of ER valve (a), the diaphragms' pumping sequences and their corresponding signals (b)

13(a)表示电流变液由右向左流动,当给左边的电极加上电压后,电流变液便停止向左流动,这导致压力积聚在薄膜上并把薄膜向上推,而位于薄膜上方的被泵液体的体积会被压缩并被推向其他区域。图13(a)所示为当给右边的电极加上电压后电流变液停止流动的情形,这导致通道中压力降低并使薄膜向下拉,这时薄膜上方被泵液体的体积将会增加。当这

种排斥和吸液操作通过电信号控制来协作运动时,可产生期望的泵动作用。图13(b)所示为微泵的工作原理以及相应的控制模式。从液体流动所经历的6个步骤的剖视图中可以看出,为实现精确控制,每一步骤只有一片薄膜处于动作状态。虚线是用来表示薄膜的位置,箭头表示被泵液体流动的方向。为实现每一操作步骤,需给相应的电极加上不同极性的电压。在多对电极的协同作用下,该微泵可实现自动液体流动与循环。基于电流变液的微泵具有设计简单、可灵活控制以及材料的生物相容性好等优点使其具有广泛的应用前景,如可在检测系统中生产并运输均匀的微流体,可在生物芯片中构建循环流用于冲洗细胞,在微型装置中充当冷却组件等。

(iii) 基于巨电流变液的智能液滴及微流控逻辑门。现用葵花籽油代替硅油制成下述使用的巨电流变液,其动态剪切强度和以硅油作基础液的巨电流变液相当。为控制巨电流变液液滴,须在微流控芯片中的微流通道旁嵌入多对电极^[34]。当液滴通过一对电极间时,液滴与连续相之间的介电常数差异会引起电极间电容的微弱变化。再通过电极的设计和反馈电路,可以精确并实时检测出液滴的尺寸、形状以及组成成分。且工作频率可达到10 kHz,这是传统的光学方法难以实现的。

在微流通道中利用巨电流变液操控液滴有2种方式,第一种方式是巨电流变液充当液滴,第二种是巨电流变液充当携带液去控制其他液体的液滴或者气泡,如图14所示^[35]。无论哪种方式,微流通道旁的电极都可给流动的巨电流变液加上电场。芯片中液滴生成部位的电极接近交界区用以控制巨电流变液流动的时机,因此可以控制液滴的产生。而位于下游的电极可对液滴进行感知和排序。

因巨电流变液液滴的产生与流动都可以控制,那么集液滴编码、排序、储存与其他功能于一身的微流控芯片便可能实现。巨电流变液智能液滴还可用于微液滴显示。图15(a)所示为实现这一类功能的微流控芯片的原理图。三条下游通道用于储存智能液滴以便形成具有所需特性的显示屏。例如,图15(a)表示利用此芯片显示出字母“H”,图15(b)表示清晰地显示出字母“HKUST”。在水液滴链之间注入巨电流变液智能液滴,并通过控制智能液滴,水液滴链能够被引导、排序以及运输到芯片内的目的区域。智能液滴注入的频率与相位(相对于水液滴)也是可控的。图

图 14 (网络版彩色)巨电流变液充当液滴(a)和巨电流变液充当携带液(b)

Figure 14 (Color online) Schematic view of the GERF as droplets (a) and the carrier fluid in the microfluidic channels (b)

图 15 (网络版彩色)产生智能液滴显示的流程图与控制电路(a), 为智能液滴显示的光学照片(b), 利用智能液滴操控水液滴的芯片原理图以及光学显微照片(c)

Figure 15 (Color online) (a) Flow chart and control circuit for the generation of a smart droplet display; (b) optical images of the smart droplet display; (c) a sketch and optical images of smart droplet manipulates water droplet

15(c)为此类微流控芯片原理图以及对应的光学照片。

复杂的微流控芯片在运作的时候可能会需要大量的逻辑过程, 微流控逻辑门的实现满足了这一需求. 微流控逻辑门的结构如图16(a)所示, 在微流通道的两旁同样需要嵌入多对电极, 而这些电极可看作是电路的一部分, 即可视为电阻或电容^[36]. 当一颗液滴从一对电极之间通过时, 电极之间的电性能将会发生变化, 从而引起电路中电压的重新分配. 这些电信号将会触发附近微流通道中的液滴, 并控制它们的流动. 在图16(a)中, 颗粒纹理部分表示巨电流变液, 条纹部分所示为导电信号电解液滴, 绝缘携带液用白色部分表示, 灰色部分为导电复合材料(Ag-PDMS). 巨电流变液输出通道上的电压 $|V_A - V_B|$ 由 V_1, V_2, V_3 和 V_4 共同决定, 当 $|V_A - V_B|$ 的值超过某一阈值后巨电流变液将停止流动, 这一非线性特性可确保所有逻辑过程可以实现. 三条巨电流变液通道的阻抗相等, 且为常数 Z_E . 在图16(a)所示的结构中, 受控电流变液上的电压可以表示为

$$V_{GERF} = |V_A - V_B| = f(V_1, V_2, V_3, V_4, Z_A(X_A), Z_B(X_B)), \quad (8)$$

式中, V_A 和 V_B 为巨电流变液通道两边的电势, $V_1 \sim V_4$ 分别为电极板5, 6, 1, 2上所加电压, $Z_A(X_A)$ 和 $Z_B(X_B)$ 分别为通道A和B的阻抗. $X_i=1$ ($i=A$ 或 B)表示信号电极间有信号液滴, $X_i=0$ 表示信号电极间为绝缘携带液.

芯片图如图16(b)和(c)所示, 经实验验证此芯片可实现所有16种布尔型逻辑过程, 芯片的大小和一枚硬币相当. 从通道A和B输入的信号有4种组合(X_A, X_B)=(0,0), (0,1), (1,0), (1,1), 可得到64种实验结果, 合并等价的结果后, 最终可以得到48种结果. 巨电流变液液滴在芯片中不仅用于逻辑信号输出, 同时也是电路的一部分, 充当非线性元件.

3 展望

电流变液已经发现了60多年, 但是大部分研究成果只是停留在实验室, 未能推向工业化应用, 主要原因是电流变液材料在应用过程中遇到的问题未能解决, 需要制备出性能稳定的电流变液材料, 这是当前电流变液材料的前沿研究.

电流变液的制备不仅涉及分散质的选择, 还需要选择合适的分散相以及添加剂. 特别是高性能巨电流变液的制备, 需要综合考虑各方面的因素, 电流变液之前的研究是注重在分散质即介电颗粒材料的选择, 较少的关注介电颗粒表面极化分子、分散相

图 16 (网络版彩色)微流控逻辑门的原理图(a)及实物图(b)

Figure 16 (Color online) Schematic illustration (a) and optical image of the universal logic gate chip (b)

和添加剂的作用。然而分散相以及添加剂会影响到纳米颗粒表面饱和极化，不同的分散剂和添加剂会有不同电流变效应，目前大部分的实验结果是用硅油作为分散剂，并没有系统地研究不同种类的分散剂对电流变液的影响，需要实验上测试不同分散相对巨电流变液的影响，同时也需要对它的影响进行进一步科学分析和解释，探讨固-液相的最佳匹配机理。同时，通过添加表面活性剂来改善电流变颗粒在分散相中的稳定性和润湿性也是当下较为热门的方向。通过表面活性剂的引入大大降低了界面表面能和表面张力，极大地提高了颗粒的润湿性与稳定性^[10,13,37]，有些表面活性剂还同时引入极性分子增强电流变效应^[7]。

介电颗粒表面的极性分子在电场作用下的极化是巨电流变液机理基础。目前研究人员利用分子模拟的方法，发现巨电流变液的极性分子在电场的作用下，能够在分散相中形成按照电场取向的分子链，这进一步描述了极性分子的具体作用及其微观机制，但是仍然需要实验的证实^[38]。

电流变液的纳米介电材料的制备是当前电流变液的另一个研究前沿。研究人员证实了介电材料的尺寸效应，即尺寸越小电流变效应也大。进一步制备除了中空多层多孔的纳米介电颗粒，发现其电流变效应更好，而且大大减小其密度和沉淀效应，为制备性能更强稳定性更好的电流变液开辟了一条新的道路^[39-41]。

参考文献

- 1 Wei C G. Electro-Rheological Technique: Mechanism, Materials, Engineering Application (in Chinese). Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2000 [魏宸官. 电流变技术: 机理, 材料, 工程应用. 北京: 北京理工大学出版社, 2000]
- 2 Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles. *Nat Mater*, 2003, 2: 727-730
- 3 Wen W J, Huang X X, Sheng P. Particle size scaling of the giant electrorheological effect. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 299-301
- 4 Shen R, Wang X Z, Lu Y, et al. Polar-molecule-dominated electrorheological fluids featuring high yield stresses. *Adv Mater*, 2009, 21: 4631-4635
- 5 Gong L H, Cui Z S. Theory and research status of the electrorheological fluids (in Chinese). *Lubr Eng*, 2002, 1: 66-71 [龚烈航, 崔占山. 电流变液机理及其研究现状. 润滑与密封, 2002, 1: 66-71]
- 6 Tu F Q. Recent progress and application of electrorheological fluids (in Chinese). *Mater Rev*, 2014, 28: 66-68, 88 [涂福全. 电流变液的研究现状及其应用进展. 材料导报, 2014, 28: 66-68, 88]
- 7 Hao T. Electrorheological fluids. *Adv Mater*, 2001, 13: 1847-1857
- 8 Gong X Q, Wu J B. Influence of liquid phase on nanoparticle-based giant electrorheological fluid. *Nanotechnol*, 2008, 19: 165206
- 9 Dong X F, Luo X W. The effects of the end groups of silicone oil on titanyl oxalate electrorheological fluid (in Chinese). *J Funct Mater*, 2013, 18: 2697-2700 [董旭峰, 罗小伟. 硅油端基对草酸氧钛电流变液性能的影响. 功能材料, 2013, 18: 2697-2700]
- 10 Tu H J, Zhao H, Dong X F. Electrorheological activity of titanium oxide nanoparticles modified with SDBS (in Chinese). *J Funct Mater*, 2014, 45: 4030-4034 [涂慧婕, 赵红, 董旭峰, 等. SDBS 改性丙三醇氧钛系颗粒的电流变性能研究. 功能材料, 2014, 45: 4030-4034]

- 11 Lu K Q, Shen R. Polar molecular type electrorheological fluids (in Chinese). *Physics*, 2007, 36: 742–749 [陆坤权, 沈容. 极性分子型电流变液. *物理*, 2007, 36: 742–749]
- 12 Jin G. Surfactant (in Chinese). Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2008 [金谷. 表面活性剂. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008]
- 13 Wang B X, Zhao Y, Zhao X P. The wettability, size effect and electrorheological activity of modified titanium oxide nanoparticles. *Colloid Surface A*, 2007, 295: 27–33
- 14 Qiao Y P, Yin J B, Zhao X P. Oleophilicity and the strong electrorheological effect of surface-modified titanium oxide nano-particles. *Smart Mater Struct*, 2007, 16: 332–339
- 15 Zhu K Q. Electrorheological fluids and electrorheological effect (in Chinese). *Adv Mech*, 1994, 24: 154–162 [朱克勤. 电流变液与电流变效应. *力学进展*, 1994, 24: 154–162]
- 16 Zhang D H. Introduction of electrorheological fluids and its application in lubricants (in Chinese). *Lubricat Oil*, 2011, 26: 9–15 [张东恒. 电流变液及其在润滑油领域的应用. *润滑油*, 2011, 26: 9–15]
- 17 Winslow W M. Induced fibrillation of suspensions. *J Appl Phys*, 1949, 20: 1137–1140
- 18 Stangroom J E. Electrorheological fluids. *Phys Tech*, 1983, 14: 290–296
- 19 Klass D L. Electroviscous Fluids I. Rheological Properties. *J Appl Phys*, 1967, 38: 67–80
- 20 Block H, Kelly J P. Electrorheological fluids. UK Patent, GB:2170510, 1985
- 21 Lu Y. Progress in study of electrorheological fluids (in Chinese). *Mater Rev*, 2009, 23: 2–10 [路阳. 电流变液研究新进展. *材料导报*, 2009, 23: 2–10]
- 22 Ma H R, Wen W J, Tam W Y, et al. Frequency dependent electrorheological properties: Origin and bounds. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 2499
- 23 Zhang Y L, Lu K Q. The preparation method of the compound barium titanate electrorheological fluids (in Chinese). PRC Patent, CN 97100449.8, 1998 [张玉玲, 陆坤权. 复合型钛酸钡电流变液及制备方法. 中国专利, CN 97100449.8, 1998]
- 24 Ma H R. Electrorheological fluids and their application (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2004, 24: 24–26 [马会茹. 电流变液及其应用. *现代化工*, 2004, 24: 24–26]
- 25 Xiao G W, Wei C G. Electrorheological fluid and its applications in automobile (in Chinese). *Aut Eng*, 1999, 21: 145–150 [肖革文, 魏宸官. 电流变液体及其在汽车中的应用. *汽车工程*, 1999, 21: 145–150]
- 26 Hou B, Xu G, Wong H K, et al. Tuning of photonic bandgaps by a field-induced structural change of fractal metamaterials. *Opt Express*, 2015, 13: 9149–9154
- 27 Zhang Z Y, Wu B D. Development and application of electrorheological technology (in Chinese). *Mach Tool Hydraul*, 2007, 35: 203–207 [张志宇, 吴博达. 电流变技术发展与应用. *机床与液压*, 2007, 35: 203–207]
- 28 Niu X Z, Liu L Y, Wen W J, et al. Hybrid approach to high-frequency microfluidic mixing. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 044501
- 29 Wen W J, Ma H R, Tam W T, et al. Frequency and water content dependencies of electrorheological properties. *Phys Rev E*, 1997, 55: R1294–R1297
- 30 Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. The giant electrorheological effect and its mechanism (in Chinese). *Physics*, 2003, 32: 777–779 [温维佳, 黄先祥, 杨世和, 等. 巨电流变效应及其机理. *物理*, 2003, 32: 777–779]
- 31 Niu X Z, Wen W J, Lee Y K. Electrorheological-fluid-based microvalves. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 243501
- 32 Wen W J, Sheng P. Microfluidic chips (in Chinese). *Physics*, 2006, 35: 907–910 [温维佳, 沈平. 微流芯片. *物理*, 2006, 35: 907–910]
- 33 Liu L Y, Chen X Q, Niu X Z, et al. Electrorheological fluid-actuated microfluidic pump. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 083505
- 34 Niu X Z, Zhang M Y, Peng S L, et al. Real-time detection, control, and sorting of microfluidic droplets. *Biomicrofluidics*, 2007, 1: 044101
- 35 Wu J B, Wen W J, Sheng P. Smart electroresponsive droplets in microfluidics. *Soft Matter*, 2012, 8: 11589–11599
- 36 Zhang M Y, Wang L M, Wang X, et al. Microdroplet-based universal logic gates by electrorheological fluid. *Soft Matter*, 2011, 7: 7493–7497
- 37 Cheng Y C, Guo J J, Xu G J. Electrorheological property and microstructure of acetamide-modified TiO₂ nanoparticles. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286: 1493–1497
- 38 Chen S Y, Huang X X, van der Vegt N F A, et al. Giant electrorheological effect: A microscopic mechanism. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 046001
- 39 Lee S, Lee J, Hwang S H, et al. Enhanced electroresponsive performance of double-shell SiO₂/TiO₂ hollow nanoparticles. *ACS Nano*, 2015, 9: 4939–4949
- 40 Wu J H, Liu F H. Preparation and electrorheological characteristics of uniform core/shell structural particles with different polar molecules shells. *Colloid Surface A*, 2012, 410: 136–143
- 41 Tan P, Tian W J, Wu X F, et al. Saturated orientational polarization of polar molecules in giant electrorheological fluids. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9092–9097

Summary for “电流变液研究进展”

The research progress of electrorheological fluids

XU ZhiChao¹, WU Han¹, ZHANG MengYing², WU JinBo^{1*} & WEN WeiJia^{1,3*}

¹ Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

³ Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China

* Corresponding authors, E-mail: phwen@ust.hk; jinbowu@t.shu.edu.cn

Electrorheological (ER) fluids are such smart materials whose rheological properties (yield stress, viscosity, etc.) can be reversibly and continuously controlled using an external electric field. They are colloids composing of dielectric particles and insulating liquids. They switch from a liquid-like state to a solid-like state within a millisecond with the aid of an electric field, which is called the ER effect. ER fluids can therefore be used as electrical and mechanical interfaces in various industries, including the fast acting valves, clutches, brakes, shock absorbers, accurate polishing, robotics and tactile displays. Since the ER effect was first described by Winslow in 1949, ER fluids show a promising prospect in the application in various industries and a great deal of research interest in ER fluids and ER devices has been stimulated. A large body of literature on ER fluids, the mechanism of the ER effect, and the design of industrial applicable ER devices has been published. In the meantime, after the invention of ERF, a number of theories are put forward, such as Fibrillation Theory, “Water Bridge” Theory, Double layer Theory, Particle Polarization Theory and so on. Ma et al. calculated that the theoretical upper bound on conventional ER static yield stress is 10 kPa based on first-principles calculations. The highest yield strength of the dielectric electrorheological fluid obtained by Lu et al. in the experiment is 5 kPa. However, electrorheological fluids are not industrialized practically because of the low yield strength. In recent years, Wen developed giant electrorheological fluid that can reach a yield strength of 130 kPa, breaking the theoretical upper bound of traditional ER static yield stress. Later, Lu invented polar-molecule-dominated electrorheological fluids whose solid state can reach yield strength of 200 kPa. With the inventions of the giant electrorheological fluid and polar-molecule-dominated electrorheological fluids with high yield stress under low electric field, there is a new opportunity for ER fluids to apply to the industrial application because their yield strength of the new kind of ER fluids is more than 40 kPa, the lowest practical limit. However, the problems about sedimentation and redispersibility of electrorheological fluids still restrict its wide application. With the research of surfactant and the development of the hollow multi-layer porous nano particles, the stability of electrorheological fluids has greatly improved. This paper focuses on the study of the giant electrorheological fluid and its application in smart microfluidics. Specifically, it gives a detailed introduction of micropumps and micro-valves and smart electroresponsive droplets in microfluidics based on giant electrorheological fluids. This paper also offers a review of the composition, macroscopic properties, microscopic mechanism and applications of electrorheological fluids, as well as a summary of its current research status and its future development. Research of the stability and service life of electrorheological fluids will definitely be the most popular topic in the future, thus accelerating the progress of industrialization with the settlement of the issues discussed above.

electrorheological effect, giant electrorheological fluid, polarization, microfluidic

doi: 10.1360/N972016-00716