

图3 脉冲管热力学非对称效应示意图

通常,上述热力学非对称效应比热粘层内的表面泵热效应产生的制冷量更大.二者之和即给出脉冲管的总制冷量.带小孔脉冲管比基本型脉冲管多了一个制冷效应,即脉冲管中间柱状空间内的热力学非对称效应,因此其性能大大优于基本型脉冲管.

### 3 应用前景

脉冲管制冷机低温下没有运动部件,特别适合于要求高可靠性和长寿命的场合,因此它首先在军事和航天用的红外器件冷却方面得到应用.美国将于明年进行脉冲管制冷机空

间搭载试验,1997年将实际应用于地球观测卫星(EOS).欧洲宇航局亦准备在2001年将脉冲管制冷机送入太空.在超导冷却方面,中国科学院低温技术实验中心国家超导中心的支持下,已为中国科学院物理研究所等单位研制出数台高温超导实验用的脉冲管制冷机,并将与德国和英国合作研究应用脉冲管制冷机冷却SQUID.此外,在低温电子学、低温外科、低温生物、家用冰箱和空调、冷冻冷藏、天然气液化分离以及化工尾气回收、废能利用等许多方面,脉冲管制冷机都具有广阔的应用前景.

### 参 考 文 献

- [1] W. E. Gifford and R. C. Longworth, *Trans. ASME, J. Eng. Ind.*, **86**(1964), 264.
- [2] E. I. Mikulin, A. A. Tarasov, M. P. Shkrebyonock, *Adv. Cryo. Eng.*, **29**(1984), 629.
- [3] R. Radebaugh, J. Zimmerman, D. R. Smith et al., *Adv. Cryo. Eng.*, **31**(1986), 779.
- [4] J. Liang, Y. Zhou, W. Zhu, *Cryogenics*, **30**(1990), 49.
- [5] S. Zhu, P. Wu, Z. Chen, *Cryogenics*, **30**(1990), 514.
- [6] A. Ravex, P. Rolland, J. Liang, *Cryogenics, ICEC, Supplement*, **32**(1992), 9.
- [7] J. Cai, J. J. Wang, W. X. Zhu et al., *Cryogenics*, **34**(1994), 713.
- [8] J. Liang, Ph.D Thesis, CEA/CENG/SBT, Grenoble, (1993).
- [9] J. Liang, A. Ravex, P. Rolland, *Proc. of 19th International Congress of Refrigeration, Vol. III a* (1995), 374.

## 智能材料发展概述\*

姚康德 许美萱 成国祥

(天津大学材料研究中心,天津 300072)

**摘 要** 文章从仿生、自动调节器(automaton)和信息概念出发,讨论了智能材料的构思.由纳米空间、介相(mesophase)到超分子不同层次的材料结构分析了智能性,从相转变考察了智能材料的刺激响应性,提出了材料表面、界面环境响应性与其智能的相关性.文中展现了智能材料研究与开发的前景.

\* 国家自然科学基金资助项目.

1995年4月24日收到初稿,1995年7月12日收到修改稿.

关键词 智能材料, 结构, 相转变, 表面

**Abstract** Intelligent materials are discussed from the viewpoint of automation, information and biomimetics design, and their properties analyzed on the basis of the nanospace, mesophase, supramolecule and microscopic structure. The correlation between stimulative responsibility and phase transformation is investigated. A new concept of the relationship between surfacial and interfacial responsibility and intelligence is presented. The future prospects of research and development of intelligent materials are reviewed.

**Key words** intelligent materials, structure, phase transform, surface

纵观材料的发展, 经历了单一 (discrete) 型、复合 (composite) 型和杂化 (hybrid) 型, 进而发展为异种材料间不分界的整体式融合 (monolithic) 型材料. 最近几年兴起的智能材料是受集成电路技术的启迪而构思的三维组件式

融合型材料(图 1). 它是通过在原子、分子及其团簇等微观、亚微观水平上进行材料结构设计和控制, 赋予材料自感知(传感功能)、自判断、自结构(处理功能)和自指令、自执行(响应功能)等智能性<sup>[1]</sup>.

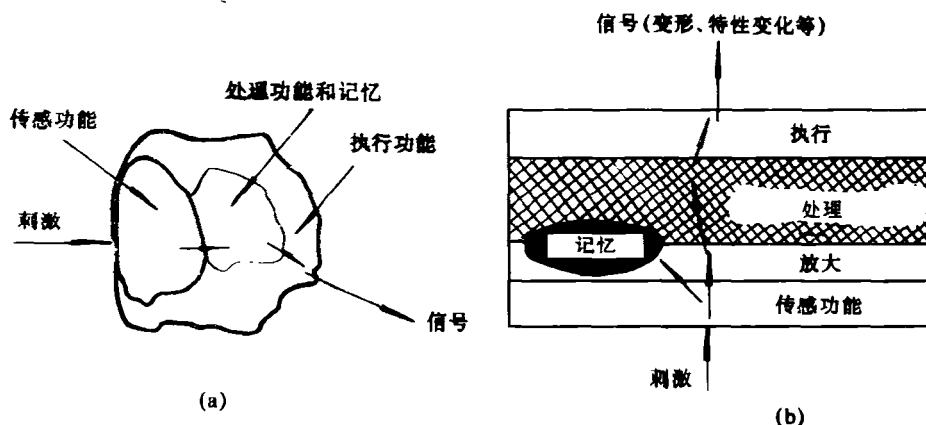


图 1 由三维组件模式构思智能材料  
(a)融合型材料智能化示意; (b)组件装配模式

由此可知, 智能材料不同于以往的传统材料, 它模仿生命系统, 具有传感、处理和响应功能, 而且较机敏材料(只能进行简单线性响应)更接近于生命系统. 它能根据环境条件的变化程度实现非线性响应以达到最佳适应效果. 智能化概念实际上是把信息科学里的软件功能引入到材料、系统和结构之中. 鉴于智能材料的研究孕育着新理论和新材料的产生, 本文将就有关科学问题进行研讨, 以期对这门必将在 21 世纪大放异彩的智能材料学科的发展有所裨益.

## 1 智能材料的构思

智能材料的构思源于各种不同观点和概念的综合.

### 1.1 由仿生到智能材料

生物体的最大特点是环境适应性. 它有被动、主动和能动改造环境之分. 由此仿生构思的智能材料的主要特征是材料的性能通过调整内部组成、结构和形态等实现对环境变化的响应.

如生体细胞就可视为集传感、处理和响应功能于一体的融合型材料,是智能材料的蓝本之一。

例如,人体视网膜细胞可视为具有光检测和信息处理功能的智能传感器。为开发人工视网膜,可利用含视黄醛感光性蛋白质的视紫质(BR)作为智能材料。BR可吸收450—650 nm可见光而引起分子异构化,由此引起的偶极矩变化可在湿式电池中产生光电流瞬间响应,此特性可望用于视觉信息传感器件中<sup>[2]</sup>。

蛋白质是生体的构成物质,从信息接受功能蛋白质和执行功能蛋白质的机理出发,人们创制了分子水平的、从介观到宏观的各种层次的材料。如生体膜的渗透主要是由蛋白质高次结构随环境变化来控制的,据此原理,可用结构较为简单的合成多肽赋予人工膜材以智能性。事实上多肽大分子链螺旋含量和轴取向状态随温度、pH或添加物而变化,可使膜渗透率显著变更<sup>[3]</sup>。

### 1.2 从自动调节器到智能材料

智能材料还可通过向现有材料中引入软件功能而得到。这类似于自动调节器。自动调节器在收到信息后,均将其作为内部状态参数存贮于系统内部,而输出与输入、内部状态及相应的转变系数有关<sup>[4]</sup>。自动调节器的工作状态  $M$  可用6个参数描写,即

$$M = (Q, X, Y, f, g, Q_0), \quad (1)$$

式中  $Q$  为内部状态集,  $X$  和  $Y$  分别代表输入和输出信息集,  $f$  表示现内部状态下的状态转变系数,  $g$  是现内部状态下的输出系数,  $Q_0$  则为初始状态。

为使材料智能化,可控制其内部状态  $Q$ 、状态转变系数  $f$  和输出系数  $g$ 。如陶瓷,其  $Q$ 、 $f$ 、 $g$  的关系,也就是材料的结构、组成和特性的关系。陶瓷一般为微晶粒聚集成的多晶体,可通过添加微量组分控制其特性。为使其进一步智能化,应使材料处于可变的内部状态,即非平衡态、拟平衡态或亚稳态。

### 1.3 智能材料与信息

对智能材料而言,材料和信息概念具有同一性。某一符号  $L$  的平均信息量  $\Phi$  与几率  $\rho_i$

状态的信息量  $\log(\rho_i)$  有关,即

$$\Phi = \sum \rho_i \cdot \log(\rho_i). \quad (2)$$

此式与热学熵的表达式相同,只是符号相反,故可称为负熵(negentropy)。因熵是无序性的量度,负熵则是有序性的量度。如合成GaAs/AlAs超晶格材料,其中GaAs和AlAs交互层压,电子在各层形成回路,因此,该材料具有激光振荡功能。若将其高温加热,则Ga和As会相互扩散达到均一分布状态,就会丧失激光振荡功能。超晶格和均一状态相比属低熵状态,从负熵角度考虑,则是超晶格状态的信息量大,可见某些材料的智能化依赖于对熵的有效控制。因为熵越大,显示材料和系统越接近平衡、停滞状态<sup>[5]</sup>,故只有处于非平衡状态时才利于软件功能的引入。

## 2 智能材料

为研究与开发智能材料,应研究材料中的不同结构层次,如原子、分子及其团簇水平的相互作用,原子及分子水平的杂混结构控制等。

### 2.1 纳米空间与智能材料

物质和材料内存在纳米级的特异空间,此乃极限的功能空间和反应空间。纳米空间可归于量子材料科学研究领域。纳米空间分为三维、二维和一维空间。如陶瓷、金属和半导体材料结晶内的纳米空间以及结晶界面、表面附近的特异纳米空间为原子水平的三维纳米空间(图2)。为合成这类具有纳米空间的团簇结晶,要采用超微细加工技术。如在具有1 nm尺寸细孔的多孔结晶沸石  $M_mAl_mSi_nO_{2(n+m)} \cdot H_2O$  中引入金属,控制团簇电子为奇数,能够赋予材料特异强磁性,可用于智能器件中。

又如电子陶瓷的粒界存在纳米空间,粒界面纳米级领域的结构和电子状态与结晶体内部不同。离子结晶粒界的结构和电子状态是基于离子间的库仑斥力,而共价结合性结晶则因粒界键合的方向性,使粒界间多为间隙结构。因此,特定成分的元素会偏析,原子在界面吸附会

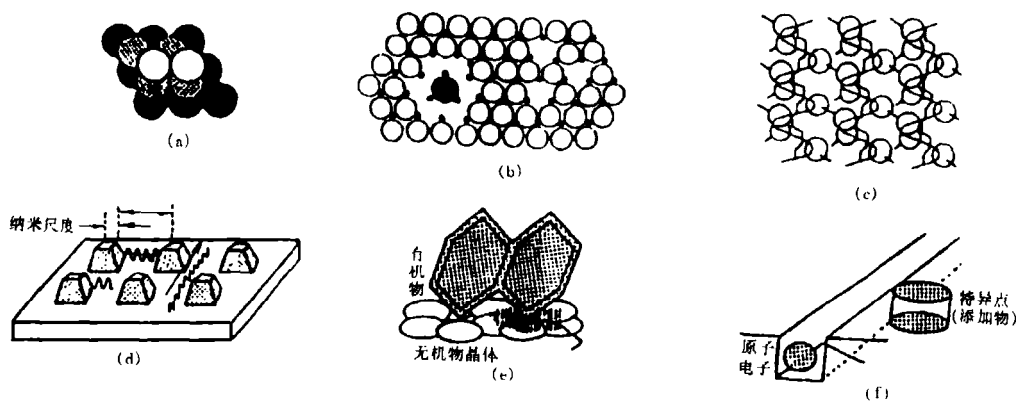


图2 纳米空间与材料智能化<sup>[6]</sup>

(a)超原子簇；(b)晶体内纳米空间(使晶体内添加物周围形成规则缺陷簇,可产生光学特异性)；(c)超笼(内含异种离子的超笼可望开发成微执行元件)；(d)二维纳米空间电子隧道(由电子振动可实现智能化)；(e)无机物和有机物界面二维特异空间(利用二者的单独共振可望产生负电阻)；(f)特异点附近电磁波相互作用变异,形成一维纳米空间

形成粒位能和特有的电子结构.如 ZnO 变阻器电流随电压的非线性变化就是由于添加了 Bi,在粒界形成了二重膜屏障,且粒界处的 Bi 产生了特异的纳米空间和电子状态.

材料在纳米领域的电子状态、化学键合性、物质传递控制和利用等与其智能化相关<sup>[7]</sup>.胡行方等<sup>[8]</sup>在高频反应溅射氧化镍电变色薄膜的研究中发现,该薄膜由粒径为 5—10 nm 的氧化镍纳米微粒组成时,电变色性能优异.其高分辨电子显微镜照片显示,每个晶粒都具有清晰的晶格像,薄膜中存在大量较为复杂的晶界.通常纳米材料界面具有高扩散系数和光吸收等特性,而氧化镍的变色反应就是由于碱金属离子和电子在薄膜中的共注入与共抽出引起的.其中纳米微粒界面连通可形成离子迁移通道,在电场驱动下离子可进行快速扩散.此氧化镍电致变色材料可望用于高性能灵巧窗中.

陶瓷粒界未知部分甚多,从纳米空间看,还有许多工作要做,才能确立量子材料科学的基础.

纳米空间也可以是分子水平的.如有机材料、生物材料和无机/有机复合材料由分子本身产生的纳米空间.分子水平的纳米空间更涉及第三种碳单质化合物即富勒球(Fullerence),它是由变形的  $sp^3$  轨道的碳原子立体排列成球壳

状分子结构.现在已制得并分离出克级的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  以及毫克级的  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{85}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$  和  $C_{96}$ , 并已合成出类似于富勒球的巴基管(bucktubes)或称纳米管(nanotubes)全碳结构,此三维空心结构的纳米管可望对微电子技术发展起推动作用<sup>[9]</sup>.

智能材料实为具有多重功能的超功能材料,而纳米空间和智能材料的理论和基础技术相关.如利用有机化合物-无机化合物的特异界面空间,可开发出负电阻材料.在石墨单晶基板上涂覆  $0.1\mu m$  的有机半导体芘,即可在  $-0.7V$  电压下出现“负电阻”,此时提高电压而电流减小.通过有机材料绝缘膜的微小电流是由隧道效应产生的.这种元件的负电阻性与其厚度无关,且耐腐蚀,价廉.故它比钾、铝-钾和铯等无机负电阻材料优越<sup>[10]</sup>.

## 2.2 智能超分子

某些超分子体系(supramolecular system)具有分子识别能力<sup>[11]</sup>,由此人们提出了“超分子化学”,此学科涉及分子信号的发生、处理、变换和检测,它还涉及分子感受器的合成、装配(assembly)和分子识别、催化及迁移过程的研究.

在超分子体系中,两种相同识别部位的组元可自动装配成超分子股.此时相同类型的残

留部分排列于股的同一侧,从而自发形成相似和不相似的两种亚股.这实际上是分子组元在超分子排列中取向,引起分子分类,从而实现分子水平的识别.这种有序排列会赋予材料特异的光电磁特性<sup>[11]</sup>.此类自装配体系的设计取决于分子信息的传递,涉及到智能超分子材料.

### 3 相转变和材料的智能化

由不同的相转变机制可使智能材料实现传感和执行功能,以对环境变化作出响应.

#### 3.1 相转变和形状记忆

形状记忆效应(SME)是马氏体相转变特殊性的宏观表现.形状记忆合金(SMA)可随温度变化产生热弹性相转变(热能 $\rightarrow$ 机械应变能),从而恢复原来记忆的形状,且材料硬度(刚性)发生变化,电阻和应力应变也相应改变.由于SMA具有时间记忆和形状恢复功能,故SMA本身属于执行元件材料.它和压电材料相比,具有形变大、应力高和响应频率低等特点,且具有阻尼和耐磨损特性<sup>[12]</sup>.SMA包括镍钛合金、铜基合金、铁基合金等.常将SMA的纤维或薄膜用于金属或高分子材料基材中,使复合材料具有传感和执行功能,成为一类智能材料.如还可利用此类复合材料中SMA纤维和基材的刚性率差异,用来降噪减振;这是因为温度和应力载荷会引起SMA相变,相变前后刚性率变化达2—3倍,而刚性的差别增大了材料内部摩擦,使复合材料内耗值和钢相比可提高100倍以上.

#### 3.2 相转变和材料的自修复

智能人工骨材料的特点在于它的对生体环境的活性,最终能被生体骨取代.而一般的结构材料通常是非活性材料,利用应力诱发的相转变机制,可使其实现自修复智能化.例如,锆很易和氧结合生成氧化锆,此氧化物化学稳定,可作为高温结构陶瓷.氧化锆在1100℃以下时呈单斜晶(m相),为稳定的晶型,温度升至2370℃左右时转变为离子结合性的正方晶(t相),再升温则转变为立方晶(c相).相转变时

体积发生变化,为抑制体积变化,可添加离子半径比Zr稍大的金属(Ca, Mg和Y等)的氧化物,使立方晶在室温稳定.如利用ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>4</sub>准稳定相可同时提高氧化锆的强度和韧性<sup>[4]</sup>.这是由于它在应力条件下可诱发相变,即当外力引起裂缝扩展时,裂缝前端t相会转变为m相而引起体积膨胀,体积膨胀产生压缩压力反过来抑制了裂缝扩展,从而最终使材料实现了自修复,达到了增强增韧.

#### 3.3 高分子凝胶的体积相转变与刺激响应性

生物体大都由软而湿的物质组成.如海参实际上是含有原始器官的水溶胀凝胶,尽管看起来如此简单,它却可以进食、繁殖;当受到攻击时,柔软的驱体能迅速响应变成刚性体,进行抵抗,其部分体壁还会变成粘性流体状物质而滑脱.

凝胶是含有大量溶剂的大分子三维网络.凝胶的性质取决于网络、溶剂及其相互之间的作用.凝胶的体积与渗透压 $\pi$ 有关, $\pi$ 为 $\pi_1$ 、 $\pi_2$ 和 $\pi_3$ 的和,它们分别对应于聚合物链和溶剂的溶解度、橡胶弹性和凝胶内外离子浓度差所产生的渗透压.因此可利用高分子链和溶剂的相互作用、高分子链的橡胶弹性以及聚电解质的性质来设计与制备对温度、pH值、电场、光和化学物质等敏感的刺激响应凝胶.

凝胶的性能与其体积相转变相关.体积相转变是指当环境条件连续变化时,体积产生不连续的变化.凝胶的体积相转变实际上是溶胀-收缩转变,它类似于范德瓦耳斯气体的气-液相转变<sup>[13]</sup>.体积相转变使凝胶的物理性质变化很大,这一特性可用来设计和制备开关功能材料.

凝胶体积相转变和许多生体活动有关.如肌肉收缩和松弛的机理实为肌浆球蛋白和肌动蛋白纤维之间的相互滑移,而滑移是因纤维间凝胶体积相转变产生收缩或溶胀引起的.体积相转变可将化学能直接转变为机械能,目前人们正利用凝胶的这些特性来研究与开发人工肌肉、智能药物释放体系和智能膜材等.

生命现象的本质寓于生物大分子之间相互作用的微妙协调之中,现代生命科学中的一些

悬而未决问题均与此相关. 现在科学家们正以凝胶相转变为突破口, 竞相开展研究, 这是因为它和分子间基本力(范德瓦耳斯、疏水相互作用、离子间相互作用和氢键)相互作用有关.

#### 4 材料表面、界面的环境响应性与智能化

高分子材料和金属、陶瓷材料相比较, 具有较大的柔韧性, 其表面、界面与介质相接触时, 为维持其界面自由能最小, 高分子材料特别是多相或多组分体系的非相容部分, 如表面官能团乃至一定深度的结构单元, 可在较短时间内响应环境变化而重组, 此称为高分子材料表面的环境响应性<sup>[15]</sup>.

利用此特性, 可设计与制备智能粘合剂, 它可用于粘合极性和非极性基材. 当用于粘极性基材时, 表面层中极性部分响应; 而粘合非极性基材时, 粘合剂的非极性部分在界面层富集. 以聚氨酯交联聚丙烯酸酯网络<sup>[16]</sup>和含丙烯酸高碳醇酯的丙烯酸酯共聚物均属于此类粘合剂. 其表面、界面动态响应特性和粘合强度相关, 已为动态接触角、X 射线光电子能谱(XPS)、衰减全反射傅里叶变换-红外光谱(FTIR)和透射电镜(TEM)等实验确认, 且此响应特性与粘合性能相关. 这说明聚合物的表面能并非其本征性质, 它可根据相接触的介质的性质发生很大变化. 这是由于大分子基团在表面(界面)层内重组的结果. 显然, 聚合物表面的环境响应性与极性、重组单元以及链段的活动性有关. 因而为了解粘过程, 应从动态的观点分析粘合剂表面对被粘基材的响应性.

#### 5 展望

智能材料、系统和结构的研究与开发涉及探索性理论研究、基础研究和先驱开发研究.

探索性理论研究包括: 从介态水平阐明基于状态变化(如分子结构、结晶结构、无序结构、电子状态等的改变和相变等)的智能性以及亚

稳状态的智能性研究; 新型量子状态的探索; 利用特异微环境的控制功能研究; 量子波和物质相互作用的研究; 材料实现软件功能的新机理以及材料多重功能的阶层控制研究; 分子域内能量变换、供给等的控制的研究等等.

智能材料的基础研究涉及: 超晶格微细混合结构控制; 纳米结构控制; 原子、分子装配体的功能控制; 微粒子、聚合物、蛋白质等分子识别能力和自装配能力研究; 利用超微细化科学效应创造功能; 利用物质非平衡性创造智能性.

智能材料的先驱开发研究包括: 利用相关电子波量子效应的材料处理技术; 利用非线性高速响应的电子光学材料; 超微粒子组织体的磁性材料; 具有多重亚稳状态的高分子材料; 高分子凝胶微执行元件; 具有物理和化学功能的膜材料; 运用神经元的信息处理材料; 表面精细加工和析出可控的自修复性材料; 具有多种结晶结构的形状记忆材料; 结构、组成和物理性质能连续变化的智能材料; 以及粒界非均一的电子材料.

#### 参 考 文 献

- [1] 高木俊宜, インラリ: エント, 2-3(1992), 43.
- [2] 宫坂力, 小山行一, 伊藤勇, 化学工业, 45-2(1991), 103.
- [3] 箕浦憲彦, 表面, 28-8(1990), 591.
- [4] 田中顺三, 池上隆康, 金属, 62-4(1992), 61.
- [5] 金子秀夫, 金属, 64-4(1994), 2.
- [6] 田中顺三, 高桥研, 金属, 63-7(1993), 59.
- [7] 姚康德、许美萱、成国祥, 材料导报, 9-1(1995), 1.
- [8] 陈晓峰、胡行方, '94 智能材料研讨会论文集, (1994), 55.
- [9] G. P. Miller, *Chem. & Ind.*, 7(1993), 226.
- [10] 原田英典, 工业材料, 40-10(1992), 112.
- [11] T. M. Lehr, *Anpeas. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28-11(1990), 1304.
- [12] 古屋泰文, インラリ: エント材料, 2-3(1992), 6.
- [13] 柴山充弘, 日本コム协会誌, 66-4(1993), 222.
- [14] 姚康德、许美萱、成国祥等, 智能材料, 天津大学出版社, (1995).
- [15] 手育志, 表面, 28-11(1990), 821.
- [16] Xu Mei Xuan et al., *J. Appl. Polym. Sic.*, 51(1994), 1207.