



电场喷射



主编 李建林



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

电 场 喷 射

李建林 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

电场喷射一般包括两种情况:电场喷雾和电纺,两者在材料制备中都有重要的应用。电场喷雾能够产生均匀的纳米到微米级微小液滴,一般用于粉体制备和薄膜沉积。在流体黏度较大时,液体射流在解理为微小液滴前,由于溶剂挥发或温度下降等原因,黏度急剧增大,雾化过程被抑制,细小射流被保留下来,电场喷雾转化为电纺。由电纺过程直接得到细长的高分子纤维材料,无机非金属材料纤维可以经后续热处理前驱体纤维材料而得到。

虽然电场喷射早在一个世纪前就被发现,并开始研究其规律和可能的应用,用于先进材料制备则成为近几年的研究热点。其主要的推动力是纳米材料研究的兴起,但是其意义和应用远不止用于纳米材料制备。

本书较为系统地介绍了电场喷射的基本概念及目前电场喷射在材料制备中的应用。

图书在版编目(CIP)数据

电场喷射/李建林编著. —上海:上海交通大学出版社,2012

ISBN 978-7-313-08738-6

I. ①电… II. ①李… III. ①金属表面处理 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 150457 号

电 场 喷 射

李建林 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

上海颀辉印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:8.5 字数:155 千字

2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-313-08738-6/TG 定价:29.00 元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:021-57602918

前 言

电场喷雾(Electrospray)和衍生出的电纺工艺(Electrospinning)在科学研究和材料制备方面发挥了巨大作用。虽然电场喷雾最初发现在两个多世纪前,但其第一次成功应用是20世纪80年代在大分子质谱仪上,并且因此引发了分析技术的革命。

但是,对于电场喷雾的机理研究依然是开放的。虽然标度率(Scaling laws)的发现是理论研究方面的一个巨大进步,但目前为止,尚无完全一致的理论。随着计算机技术的发展,数字计算方法对于理解电场喷雾的机理起到很大作用,并且很多时候计算结果和实验结果是一致的,但是依然缺乏严密的分析理论。

电场喷雾用于材料制备领域,也有了半个多世纪的历史,取得许多重要的成果。近年来,其迅猛发展得益于纳米材料的兴起和推动:从纳米颗粒、纳米薄膜到电纺纤维、电纺纤维结构等。值得指出的是,实现按需喷射—沉积在材料制备和制造工艺上具有重要意义。

由于电场喷雾技术的复杂性和应用的广泛性,难以很详细地描述每个方面。因此,本书只能集中叙述一个有关方面,所列的参考文献也基本着重在一些较为经典的文献上。鉴于电纺工艺是从电场喷雾衍生出的特例,且近年来有关研究非常活跃,大家很容易找到大量相关文献,故这里只是简略介绍一些有关电纺的知识。

另外,对于大部分人名和技术词汇,主要采用未翻译的原文,以便于检索和避免混淆。

作者于10年前在伦敦大学开始接触这一领域,后在新加坡南洋理工大学继续从事有关工作。虽然深感这项技术的重要性,但是由于学力有限,知识浅薄,不敢写作一本介绍该技术的小册子。近来,看到越来越多的研究人员和学生开始接触有关研究,且不断有研究人员来信探讨这方面的问题,感到还是有必要把自己了解的知识总结一下,以抛砖引玉,错误之处,恳请大家不吝指正,共同促进这项技术的研究和发展。

书中引用了大量的参考文献,在此对这些作者和出版社表示衷心的感谢。本书使用的大量刊载于外文刊物的插图,已在书中一一标注。

在此,作者特别感谢浙江湖州金泰科技股份有限公司和潘建华董事长慷慨资助本书的出版,并允许使用公司先进的表面镀膜设备,热情帮助开展电场喷雾技术

的实用性研究。

本工作还得到海南大学科研启动资金的支持(KYQD1115)。

最后,感谢所有帮助本书写作和出版的老师和朋友,以及我的家人。

李建林

2011年冬于椰风海韵中的海南大学

目 录

| | |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 微小液滴的制备方法 | 1 |
| 1.1 液体的机械作用雾化 | 1 |
| 1.1.1 超声波雾化 | 1 |
| 1.1.2 真空雾化 | 2 |
| 1.1.3 气流雾化 | 3 |
| 1.1.4 压力雾化 | 3 |
| 1.1.5 离心式雾化 | 4 |
| 1.2 静电雾化 | 5 |
| 1.2.1 静电互斥实现液体雾化 | 5 |
| 1.2.2 电场喷雾 | 5 |
| 参考文献 | 6 |
| 第 2 章 电场对液体表面的作用 | 7 |
| 2.1 气-液界面 | 7 |
| 2.2 电场对液体表面张力的影响 | 7 |
| 2.3 液体的介电性能和电偶极子 | 8 |
| 2.4 液滴的分离电荷理论 | 9 |
| 2.4.1 液体表面附近的气体击穿放电 | 9 |
| 2.4.2 液体表面电荷密度的极限 | 9 |
| 2.4.3 液滴感应带电 | 11 |
| 2.4.4 电中性液体的分离带电 | 11 |
| 2.5 电场对液体的作用力 | 12 |
| 参考文献 | 12 |
| 第 3 章 电场喷射的产生和基本特点 | 13 |
| 3.1 电场中流体液面的连续变形过程 | 15 |
| 3.1.1 液滴在水静压力和表面张力作用下处于平衡 | 15 |
| 3.1.2 液体以一定速度供给 | 16 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.2 | 电场中流体的不连续喷射过程 | 16 |
| 3.2.1 | 电场中流体的间歇喷射 | 16 |
| 3.2.2 | 电场中流体的连续喷射过程和锥型喷射 (Taylor-jet/Cone-jet) | 16 |
| 3.2.3 | 多射流喷射(multi-jet) | 17 |
| 3.2.4 | 电场喷射的电荷转移 | 18 |
| 3.3 | 常用的电场喷射基本装置 | 18 |
| 3.3.1 | 常用的电场喷射喷嘴 | 18 |
| 3.3.2 | 常用的电场喷射对电极 | 19 |
| 3.4 | 电场喷射的基本过程和原理 | 20 |
| 3.4.1 | 泰勒圆锥(Taylor cone) | 20 |
| 3.4.2 | Cone-jet 形成过程的理论模拟 | 22 |
| 3.4.3 | 射流破裂的理论分析 | 25 |
| 3.4.4 | 标度率(Scaling law)和最小液体流速 | 29 |
| 3.4.5 | 理论研究的最新进展 | 32 |
| 3.5 | 脉冲电压作用下的液面变形和电场喷射 | 33 |
| 3.5.1 | 脉冲电压作用下的液面变形和电场喷射 | 34 |
| 3.5.2 | 脉冲电压对电场喷射的调控 | 43 |
| 3.5.3 | 通过纤维复合喷嘴的 Cone-jet 喷射 | 45 |
| 3.5.4 | 通过纤维复合喷嘴实现水的 Cone-jet 喷射 | 48 |
| 3.5.5 | 同轴喷嘴实现复合 Cone-jet 喷射 | 51 |
| 3.5.6 | 在绝缘液体环境中的 Cone-jet 喷射 | 52 |
| 3.6 | 微小液滴尺寸的测量 | 53 |
| 3.6.1 | 微小液滴尺寸的机械测量法 | 53 |
| 3.6.2 | 电效应法测量微小液滴的尺寸 | 53 |
| 3.6.3 | 光学效应法测量微小液滴的尺寸 | 54 |
| | 参考文献 | 55 |

| | | |
|------------|-------------------------|-----------|
| 第4章 | 电场喷射在大分子质谱分析中的应用 | 58 |
| 4.1 | Dole 小组对电喷雾作为离子化方法的研究 | 58 |
| 4.2 | Fenn 小组对电喷雾离子化质谱分析的研究 | 59 |
| | 参考文献 | 62 |

| | | |
|------------|----------------------|-----------|
| 第5章 | 电场喷雾在材料制备中的应用 | 63 |
|------------|----------------------|-----------|

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 5.1 | 电场喷射产生的液滴飞行过程中的传质传热 | 64 |
| 5.2 | 电场喷射产生的液滴用以制备微/纳米颗粒 | 66 |
| 5.2.1 | 液滴直接干燥制备微/纳米颗粒 | 66 |
| 5.2.2 | 溶质热分解制备微/纳米颗粒 | 74 |
| 5.2.3 | 控制射流破裂制备单分散微/纳米颗粒 | 80 |
| 5.3 | 电场喷射产生的液滴用以制备微/纳米膜 | 82 |
| 5.3.1 | 悬浊液喷射制备微/纳米膜 | 82 |
| 5.3.2 | 前驱体溶液喷射制备微/纳米膜 | 86 |
| 5.4 | 电场喷射的按需喷射和沉积 | 87 |
| 5.4.1 | 脉冲电压控制的按需直接喷射和沉积 | 87 |
| 5.4.2 | Microdripping 喷射模式下的按需直接喷射和沉积 | 90 |
| 5.4.3 | 电荷控制的间接按需喷射和沉积 | 92 |
| 5.5 | 阵列喷射 | 93 |
| 5.5.1 | 阵列喷射控制的直接按需喷射和沉积 | 93 |
| 5.5.2 | 动力学决定的阵列电场喷射 | 95 |
| | 参考文献 | 96 |

| | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|
| 第 6 章 | 电纺在材料制备中的应用 | 99 |
| 6.1 | 电纺的理论基础简介 | 100 |
| 6.2 | 代表性的实验装置 | 102 |
| 6.3 | 无机纤维的制备 | 103 |
| 6.3.1 | NaTaO ₃ 纳米纤维 | 104 |
| 6.3.2 | 管状碳纳米结构的制备 | 108 |
| 6.3.3 | 单晶空心纳米管的制备 | 115 |
| 6.4 | 复杂形状纤维体的沉积制备 | 118 |
| 6.5 | 电纺纤维上电喷雾原位沉积纳米颗粒 | 122 |
| | 参考文献 | 123 |

| | |
|-----------------|------------|
| 附录 | 125 |
|-----------------|------------|

第 1 章 微小液滴的制备方法

气溶胶是以气体为载体的悬浮体系,又称为气体分散体系。最常见的是大气气溶胶体系。这些气溶胶可以成为水滴和冰晶的凝结核、太阳辐射的吸收体和散射体,并参与各种化学循环,是大气的重要组成部分。雾、烟、霾、霭、微尘和烟雾等,都是天然的或人为的原因造成的大气气溶胶。

按照微粒物态,可以分为液态或固态微粒气溶胶($10^{-3} \sim 10^{-7}$ cm)。前者如被风扬起的细灰和微尘,海水溅沫蒸发而留下的盐粒,火山爆发的散落物以及森林燃烧的烟尘等天然源。也可以来自化石和非化石燃料的燃烧,交通运输以及各种工业排放的烟尘等。后者如海水溅沫、雨滴、蒸汽凝结核等都是微液滴(droplet)在大气中形成气溶胶的实例。

微液滴广泛分布在自然界的各个角落,其用途极其广泛。近代人们认识到微液滴的重要性后,开始有目的地制造微小液滴和开拓其应用领域。例如,通过雾化喷洒农药,极大提高了农药的使用效率。静电雾化喷漆,得到均匀密实的漆膜,而且避免了油漆的浪费和对环境的污染。在医疗健康领域,超声波雾化增湿,有效消除了干燥气候带给人们的不适感。雾化吸入治疗则是治疗呼吸系统疾病的最有效方法之一。微液滴在科学研究方面也具有举足轻重的地位。例如用于材料分离、微量液体供给、反应物分离等。

微液滴的制造方法有多种,原则上讲,只要能够向液体体系内部输入能量,使液体体系具有形成微液滴所需表面能的方法都是可行的。因此,无论机械的或电磁的手段均可用于微液滴的制备。其中,通过静电力作用把电势能输入液体,使之失去稳定而雾化是一个重要方法,越来越受到人们的重视。

相对于液体而言,微小液滴的最大特点是显著增大的比表面积。因此,在制备微小液滴时,需要外界对液体输入能量,以提供表面积增大所需要增加的能量。各种类型不同的制备方法和设备即是通过不同途径实现这一能量输入的过程。

1.1 液体的机械作用雾化

1.1.1 超声波雾化

超声波雾化有时也被命名为 Capillarywave atomization。超声波雾化器通过

陶瓷雾化片的高频谐振,将液态水分子聚集结构打散而产生水雾,不需加热。与加热雾化方式比较,能源节省约 90%。另外,在雾化过程中将释放大量的负离子,其与空气中漂浮的烟雾、粉尘等产生静电吸附,使其沉淀,同时还能有效去除甲醛、一氧化碳、细菌等有害物质,使空气得到净化,减少疾病的发生。所以,日常生活中的加湿器常用超声波雾化器。但实际上,超声波雾化器也是医疗和材料制备中的重要设备。

超声波雾化器产生的雾化液滴是球状的,液滴直径通常在几微米到几百微米的范围内,实际尺寸取决于振荡频率。频率在 10~1000 kHz 的范围内时,液滴直径大约是 3~50 μm 。高功率超音波雾化器一般工作在低频率区。

超声波雾化的过程是通过振动使液体表面波振幅增大以提供雾化所需能量的过程。在一个振动的固体表面的液体薄膜,其表面波的振幅随震动而增大。当其振幅达到一定值时,波的顶部会失稳并破裂,成为细小液滴从表面喷射出来而使液体雾化。

如图 1-1 所示,一般超声喷嘴的超声振动由一对压电圆片组成,雾化面位于出口处。当长度等于压力波的波长时,压力波在喷嘴内形成驻波,并且由于自由边界条件的限制在雾化面处振幅达到最大,从而将液体雾化^[3]。

一般情况下,超声波雾化适合雾化无固体颗粒且黏度不超过 50 cP 的液体。超音波雾化的优点是在很低的流速下获得较好的雾化效果。液滴尺寸均匀可控,性能可靠,不会堵塞,对环境空气扰动小,能量消耗非常低,并且易于操作,喷雾形状可以用附加的吹气装置控制。目前,广泛应用于雾化干燥器、加湿器、医用清痰雾化器和制作药片糖衣等方面。

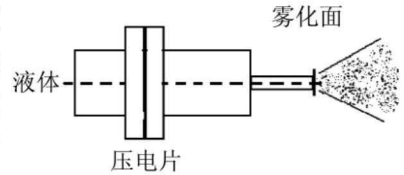


图 1-1 超声雾化原理示意图

1.1.2 真空雾化

真空雾化技术已经应用于商业金属粉末批量生产上。真空雾化法在 20 世纪 60 年代开始研究开发,在 1970 年,公开了真空雾化方法的专利。如图 1-2 所示,雾化设施包括上下两个空间。金属首先在真空之下被熔化,同时,与惰性气体(通常是氩)相混合的可溶解的气体(典型的是 H_2)溶入金属熔体中。雾化的能量被储存在液态金属中。当上部降低气体压力时,液体金属中的过饱和和气体突然被暴露在真空中,可溶解气体高速析出,引起液态金属雾化或爆炸雾化^[2]。

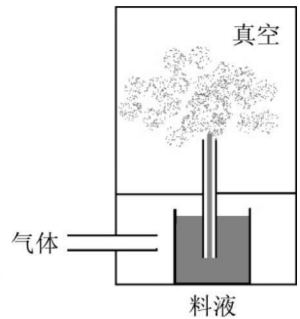


图 1-2 真空雾化示意图

从本质上讲,真空雾化属于压力雾化。

1.1.3 气流雾化

气流雾化是指液体在气流的冲击作用下破碎成雾滴的过程,广泛应用在许多领域。例如液体雾化、粉末冶金、喷射成型等。其主要机理是气流和液体的相互作用,使液体表面的不稳定波增强而导致液体的雾化,具有简便和高效的优势。

气流式雾化器又可以分为二流体外混式、二流体内混式、三流体内混式、三流体内外混式以及四流体外混式、四流体二内一外混式等。气流式雾化器的结构简单,处理对象广泛,但能耗大。最简单的气流式雾化利用高速压缩空气(或水蒸气)从二流体喷嘴中喷出并与另一通道输送的料液混合,借助空气(或蒸汽)与料液两相间相对速度不同所产生的摩擦力,产生液膜把料液分散成雾滴,如图 1-3 所示。由于料液速度不大,而气流速度很高,两种流体存在着相当高的相对速度,液膜由于内部的气体膨胀形成空心的锥型薄膜,然后分裂成细小的雾滴。雾滴的大小取决于气体的喷射速度、料液和气体的物理性质、雾化器的几何尺寸以及气液量之比。气液量之比越大,则雾滴越细越均匀。其主要优点是雾滴粒径小且较为均匀,一般为 $10\sim 60\ \mu\text{m}$,能处理高黏度的料液。在此过程中,气体的一部分动能通过界面摩擦转换为液滴的表面能和动能等。

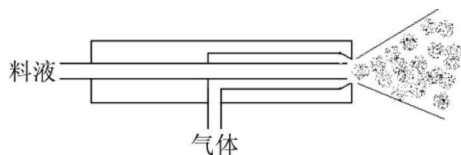


图 1-3 二流体喷嘴原理示意图

气流雾化器主要用于实验室及中间工厂,其动力消耗大。前两种雾化器都不能雾化的料液,采用气流式雾化器可能实现雾化。高黏度的糊状物、膏状物及滤饼物料,可采用三流体喷嘴来雾化。

1.1.4 压力雾化

压力式喷嘴的类型有很多,这里主要介绍旋转型压力式喷嘴,如图 1-4 所示。旋转型压力式喷嘴在结构上有两个特点:一是有一个液体旋转室,二是有一个(或多个)液体进入旋转室的切线入口。凡是液体经过旋转室被喷出的结构型式,均称为旋转型压力式喷嘴。

液体经高压泵加压后通过切线入口进入旋转室内,液体在这里开始高速旋转,在中央形成空气旋涡,而液体成为环绕空气芯的液体薄膜。液体最终高速喷出喷嘴,

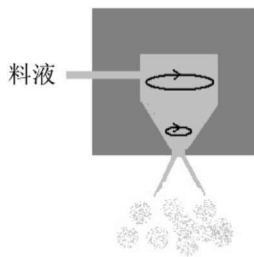


图 1-4 旋转压力雾化原理示意图

薄膜被拉伸变薄,最后雾化成微小液滴。

1.1.5 离心式雾化

离心式雾化是通过高速旋转的盘或轮产生的离心力作用,使料液在旋转盘表面伸展为薄膜,并以不断增加的线速度向边缘运动,最后盘边缘的离心力将料液甩出进入气体介质形成雾滴。离心式雾化器的雾化效果受进料影响(如压力变化)小,控制简单。

一般来讲,液体雾化方式主要有液滴、丝状和膜状雾化。具体的分裂模式主要与雾化盘的形状、线速度、给料量以及料液性质等参数有关。一般地说,在较低的转速和高的给料量下,料液扩展至雾化盘边缘,并随机地被甩出成为较大的液滴。在提高转速和适当增加给料量的条件下,料液在雾化盘边缘形成规则的丝状分布,液丝破裂后形成分布很窄的较小液滴,此时具有较为理想的雾化效果。当雾化盘具有很高的转速时,料液在雾化盘边缘形成液膜,液膜破裂后形成分布很宽的液滴^[1,2]。

图 1-5 和图 1-6 是某种型号的离心式雾化机产生的液滴尺寸分布与雾化盘线速度的关系示意图。当雾化盘的线速度小于 50 m/s 时,得到的液滴尺寸分布很宽,由一些较大的液滴和盘边细小的液滴组成。随着雾化盘的线速度增加,产生的液滴尺寸分布逐渐变窄。当雾化盘的线速度达到 60 m/s 时,得到的液滴已较为均匀。一般使用的雾化盘的线速度在 90~160 m/s 之间(见表 1-1)。

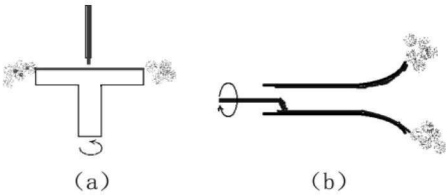


图 1-5 离心式雾化的两种常见方法
(a) 盘式离心雾化; (b) 号角式离心雾化

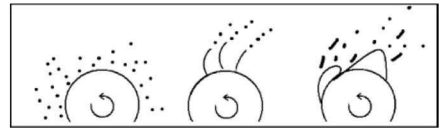


图 1-6 液体离心雾化的三种主要方式

表 1-1 某种商业雾化器的液滴尺寸分布与雾化盘线速度的关系

| 雾化盘的线速度/m/s | 液滴尺寸/ μm |
|-------------|---------------------|
| 180 | 20~30 |
| 150~180 | 30~75 |
| 125~150 | 75~150 |
| 75~125 | 150~275 |

1.2 静电雾化

以上简述的几种方法均是通过机械能作用使液体分散得到微小液滴。另外一种引起广泛兴趣的方法是通过静电作用实现液体的雾化。

目前,主要有两种完全通过静电作用使液体雾化的静电雾化方法。当静电与其他机械作用,如离心等共同完成雾化过程时,可以清晰地将静电作用分离出来。因此,下面单纯分析静电雾化的简单原理^[3]。

1.2.1 静电互斥实现液体雾化

同种电荷互相排斥是静电学中最基本的现象之一。美国学者 Kelly 等对利用静电互斥实现液体雾化研究做出了最主要的贡献。如图 1-7 所示,在高压电场的作用下,浸入电介质液体中的导电材料的尖端发生放电,即不断有大量净电荷产生并分散到液体中。当液体流动到出口时,失去束缚的液体由于体内强大的电荷互斥作用而分散雾化。显然,这种方法适应于电导率低的液体,如油类等。

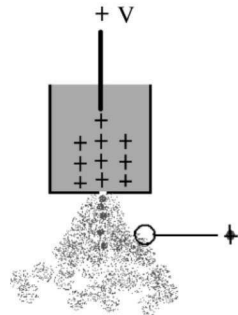


图 1-7 静电互斥喷雾原理示意图
(产生的每个微小液滴表面均带有电荷)

1.2.2 电场喷雾

如图 1-8 所示,当液体从带电的金属细管流出时,液体受到强电场作用而发生液面变形。随着电场的增强,静电力超出液体的表面张力,液滴连续地被“拉出”。在足够强的电场作用下,液体被“拉出”形成射流而雾化。这里,电场势能转化为液滴的表面能和动能。

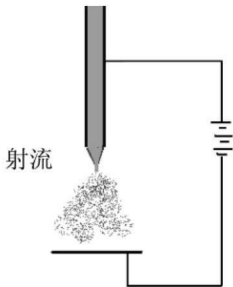


图 1-8 电场喷雾原理示意图

由于复杂的物理过程,尚未建立一个普通理论模型来描述静电喷雾。从现有的研究结果来看,静电雾化引起的液滴大小与应用的电压、电极的大小、形状和距离,具体喷雾装置、液体流速、液体喷管直径和液体性能有关,例如与表面张力、介电常数和电导率等有直接关系。但是现在还无法通过上述参数预测液滴的准确尺寸。

到目前为止,已有几百种液体可被静电雾化,如

乙醇、苯等有机溶剂。特别是在真空中,熔融硅也可实现静电雾化。

最近,一个新的方法是用来在不可溶液体媒介(如蒸馏水)中制备大小一致的绝缘液体小滴(例如塑料单体)。通过同时使用一个直流电场和交流电压迫使液体破裂形成煤油小滴,产生的液滴直径在几百微米范围内,且生成频率与使用的AC频率一致。液滴大小可以通过下列参数控制:交流电频率、喷管直径、液体流速等。

需要指出的是,当Kelly的方法用于弱导电的液体时,在液体发生雾化之前,电荷有足够的时间扩散到液体表面,即发生静电弛豫。此时,液体内部的电荷互斥作用消失,雾化过程转变为静电喷雾。事实上,最初的电场喷雾使用的是易于制造的毛细玻璃管,管内插入尖细金属丝作为电极。

虽然Kelly的方法也是非常重要的,但是相关理论和实践与静电喷雾有较大区别,且独立成体系^[4,5]。因此,本书以后的部分将只能涉及静电雾化的一个方面,主要集中在静电喷雾及其在材料制备中的应用。

参考文献

- [1] MICHELSON D. Electrostatic Atomization[M]. London: Taylor & Francis, 1990.
- [2] 曹建明. 喷雾学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [3] BAILEY AG. Electrostatic spraying of liquids[M]. London: Research Studies Press LTD, 1988.
- [4] KELLY AJ. Electrostatic Atomization[J]. R&D Innovator, 1994,3:113.
- [5] KELLY AJ. On the statistical quantum and practical mechanics of electrostatic atomization [J]. J Aerosol Sci, 1994,25:1159-1177.

第 2 章 电场对液体表面的作用

流体在流动时,如果在流体表面施加电场,这个电场对流体的流动将产生复杂的影响。主要的物理现象是流体表面的电极化。在流体表面将出现以图屏蔽此外加电场的自由电荷。同时,这些自由电荷在此外加电场作用下发生运动,流体表面因此受力并对流体的流动产生影响。

2.1 气—液界面

Gibbs 提出的气—液界面是一个假想分界面,这个界面代表了从液体密度 ρ_L 到气体密度 ρ_V 的变化,当满足下式时的一个位置,即图中上下两个阴影部分面积相等的位置时,则

$$\int [\rho(z) - \rho_L] dz = \int [\rho(z) - \rho_V] dz$$

其中, z 坐标原点位于 Gibbs 面。

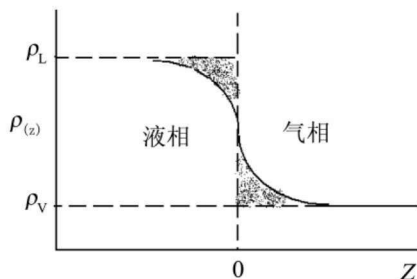


图 2-1 Gibbs 气—液界面的确定

2.2 电场对液体表面张力影响

一个界面两侧的压强差遵守著名的拉普拉斯公式,如果 P_1, P_2 为界面压力, γ 为界面张力,那么有:

$$P_1 - P_2 = \gamma \quad (2-1)$$

显然,杂质和活性剂在表面的分布会偏离体内的分布,即影响平均浓度,从而

降低界面张力系数和两侧的压力差。由于电荷会引起周围介质的极化,从而对其分子排列产生影响。因此,与不易变形的固体相比,液体表面的电荷对液面分子的运动和排列的影响更为明显。Efimov 等通过液滴重量平衡的方法测量了电场对液体表面张力的影响,结果表明,交流电压对液面张力没有显著影响,但直流电压对液体表面张力有直接影响(见表 2-1)。

表 2-1 直流电压对液体表面张力的影响

| 外加电压/kV | γ_v/γ_0 |
|---------|---------------------|
| 0 | 1 |
| 1 | 0.811 |
| 2 | 0.681 |
| 2.5 | 0.523 |
| 4 | 0.293 |

随后, Schmid 等采用类似平板电容器的装置测量了电场对水和水溶液液面张力的影响,他们发现电场对液面张力有显著的影响,即正负电场均降低液面张力,但是其影响小于 Efimov 等对液滴表面的观察结果。这里有一种可能的机制是液面水分子为定向有序排列。因此,某种原子的液面分布存在相对过剩^[1]。

2.3 液体的介电性能和电偶极子

介电性能表征了物质对外加电场的响应,即表征了在电场中的极化行为。由于液体分子本身的极性或在外加电场的作用下产生正负电荷中心的错位而产生感生极性,液体在电场中的极化行为也是其特征行为之一。

$$m = \alpha_D E \quad (2-2)$$

式中, α 是液体的极化系数。对于极性液体,在具有极距 μ 时,其取向极化为

$$\alpha_0 = \mu^2 / 3kT \quad (2-3)$$

式中, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。

液体总的极化系数为两者之和,即

$$\alpha_T = \alpha_D + \alpha_0 = 1 + \mu^2 / 3kT \quad (2-4)$$

另外一个重要物理量是电位移 D , 这里

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2-5)$$

其中, ϵ_0 为真空介电常数。

2.4 液滴的分离电荷理论

液滴表面由于带有电荷,伴随的电场强度涉及到两个方面:周围环境的气体击穿放电和液滴表面由于强烈的电荷排斥作用而破裂(Rayleigh 发射)。下面分别予以简述。

2.4.1 液体表面附近的气体击穿放电

对于均匀电场而言,空气的击穿强度为 $3 \times 10^6 \text{ V/m}$ 。对于微小液滴而言,附近由液面电荷产生的电场随离开液滴表面距离的平方成反比下降,由于表面电荷的高度不均匀性,液滴附近某点的最高场强一般高于 $3 \times 10^6 \text{ V/m}$ 。一个经验公式是

$$E = 9.3 \times 10^5 R^{-0.3} \quad (2-6)$$

由此可以推断液滴表面最大电荷密度为

$$q = 1.03 \times 10^{-4} R^{1.7} \quad (2-7)$$

这一关系明确了液滴表面可能带有的最大电荷密度,对于估计有关物理量非常重要^[2]。

2.4.2 液体表面电荷密度的极限

对于某些具有较低表面张力的液体,在其所携带表面电荷尚未达到上面所说的极限时,由于电荷之间的库伦相斥力可能超过其表面张力,即发生液滴的破裂。有时是液滴表面被挤出一个突起,发生液体喷射,直到电荷之间的库伦相斥力小于其表面张力时,重新达到平衡。

对于一个完美液滴,向外的电荷斥力为 $\epsilon_0 E^2 / 2$,而由表面张力造成的向内的力为 $2\gamma/R$,其中, γ 为表面张力, R 为液滴半径。由下式得到

$$\epsilon_0 E^2 / 2 = 2\gamma/R \quad (2-8)$$

$$E = (4\gamma/\epsilon_0 R)^{1/2} \quad (2-9)$$

上式即是著名的 Rayleigh 极限。当超过此极限时,液滴失去稳定,液面发射出微小但带电量很高的更小液滴,此即为所谓的库伦喷射(Coulomb fission)(见图 2-2)^[3]。库伦喷射在液滴电行为中至关重要。在下雨或雷暴天,空中的水滴常常带电。随着液滴的下降,水分不断蒸发, R 不断变小,而带有的电荷总量变化不大,在某个位置,水滴的表面场强达到上述极限时,水滴即发生分裂或喷射。