

引文格式: 陈俊杰,王树同,余臻伟. 镓基低熔点合金复合材料研究进展 [J]. 铜业工程,2024(1):161-177.

镓基低熔点合金复合材料研究进展

陈俊杰^{1,2}, 王树同¹, 余臻伟¹

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院 深圳先进电子材料国际创新研究院, 广东 深圳 518055; 2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123)

摘要: 近年来, 镓基低熔点合金或镓基液态金属复合材料显示出非常广阔的应用前景, 镓基低熔点合金在室温下兼具液体的流动性和金属性, 其双重特性提供了复合材料的多样性。本文综述了镓基低熔点合金及其复合材料的发展背景, 说明了其复合材料的制备、性能及应用, 总结和讨论了镓基低熔点合金复合材料与金属或非金属材料复合的方法和机理, 介绍了室温镓基液态金属复合材料在智能传感电子皮肤、印刷技术和热界面材料等多个领域的最新研究进展。最后, 展望了镓基低熔点合金复合材料的未来发展, 为其进一步研究、应用与发展提供了强有力的支持。

关键词: 镓基低熔点合金; 复合材料; 柔性电子皮肤; 热界面材料

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2024.01.015

中图分类号: TG149 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2024)01-0161-17

液态金属是指在室温下保持液态状态的金属合金或单质金属。在自然界中, 常温下呈液态的纯金属主要包括汞、镓和铯, 它们的熔点分别为 -38.87 , 29.8 和 28.65 °C^[1]。然而, 汞是有毒的, 并具有一定的饱和蒸汽压。镓的毒性较低^[2], 且饱和蒸汽压极低^[3], 因此在室温下应用广泛。镓基液态金属(Ga-LM)通常由镓基共晶合金组成, 包括镓铟(EGaIn)、镓锡(EGaSn)和镓铟锡(EGaInSn或Galinstan)等3种共晶合金。这些合金具有液体和金属的双重特性, 既具有液体的流动性和顺应性, 又具有金属的导电和导热性。其独特的物理和化学性质, 在许多功能材料的生产中表现出卓越的性能, 在各种应用中具有不错的潜力。

迄今为止, Ga-LM及其复合材料已广泛应用于自然科学和工程技术领域。在过去的十年里, 研究已证明其在可拉伸导体^[4]、柔性传感器^[5]、电子皮肤^[6]、3D打印^[7]、催化剂^[8]、微驱动器^[9]、散热材料^[10]等方面是一种非常理想的材料, 并且在其他领域也具有潜在应用^[11]。电子皮肤所用到的材料需要在电路印刷的时候具有柔软可拉伸的特性, 并与人体皮肤兼容, 而在金属纳米颗粒印刷油墨上涂上EGaIn进行室温烧结, 可以极大地提高临

时纹身纸上印刷的银基导电油墨电路的导电性和机械变形能力^[12]。与传统烧结不同, 银纳米颗粒可与液态合金相互作用, 形成由富含镓的薄膜包围的金属颗粒簇组成的非均质物质。此电路走线在高达80%的轴向应变下保持高导电性和低机电耦合, 并且在发生电气或机械故障之前可承受超过110%的应变, 其拉伸性、导电性、沉积与清洁和转移等技术性能还可以进一步优化。此外, 将碳纳米管添加到Ga-LM中有助于提高复合材料的机械强度^[7], 从而克服Ga-LM在机械强度方面的局限性。这种复合材料能以各种尺寸进行3D打印, 最小直径约为 $5\ \mu\text{m}$ 。Ga-LM复合材料还可在室温下用于自动直接打印电子器件, 为3D打印提供了新的可能性。对于热界面材料, 材料的热物理性能对于电子器件的有效冷却非常重要。针对固体添加剂拥有高体积分数的填料会显著氧化的问题, 可以通过将铜纳米填料结合到镓基质中来解决^[13]。在铜填料的体积分数为4%时可获得较高的热导率 $[64.8\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$, 同时还能保持流体特性, 且在硅和铜的接触面之间具有优异的润湿特性。其总的接触热阻还可以进一步降低, 这可能是大功率电子设备更有效的热管理策略。

收稿日期: 2023-09-30; 修订日期: 2023-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51901009)资助

作者简介: 陈俊杰(2000—), 男, 安徽太和人, 硕士研究生, 研究方向: 镓基液态金属复合材料, E-mail: jj.chen3@siat.ac.cn; 通信作者: 余臻伟, 副研究员, E-mail: zw.yu2@siat.ac.cn

Ga-LM复合材料应用广泛,源于其多样性以及独特性能。Ga-LM不仅能和许多金属形成复合材料,如铜^[14]、银^[12]、镍^[15]、钨^[16]等,还可以与非金属形成复合材料,如碳化硅^[17]、石墨烯^[18]等。Ga-LM复合材料在材料制备方面有很多的优点,可通过外力调整其形状和自修复能力。与传统的金属块材相比,Ga-LM可以经过简单的超声破碎来制备纳米级金属颗粒。氧化镓的存在降低了Ga-LM的表面张力,从而在各种衬底上具有更好的黏附性能。这种增强的附着力对于降低热界面应用中的接触热阻特别有用^[19]。Ga-LM复合材料在材料制备方面也存在缺点,如Ga-LM的表面氧化和对金属的腐蚀性。Ga表面的氧化层在空气中难以操控,在需要进行合金化制备复合材料时具有一定的障碍^[20]。同时,Ga-LM拥有很强的金属腐蚀能力,Ga-LM和其他金属发生合金化会腐蚀电子设备,如金属铜或者铝。虽然可以通过涂层来防止腐蚀,但可能会影响铜合金的传热性能,所以需要在兼顾传热性能及耐蚀性能的基础上对铜合金表面耐Ga-LM腐蚀涂层进行更深入的研究^[21]。

本文主要综述了Ga-LM与金属材料和非金属材料的复合制备方法和复合机理,以及Ga-LM复合材料在多个领域的应用,包括柔性智能电子皮肤、印刷技术、热界面材料等等。通过深入了解当前Ga-LM复合材料的性能表现以及所面临的挑战,展望了其未来的发展前景。

表1 Ga-LM与填料的复合方法和机理

Table 1 Composite method and mechanism of gallium-based liquid metal and filler

LM	填料	制备方法	制备环境	复合机理	参考文献
Ga	银	人工搅拌	空气	合金化	[25]
qweGa	氧化石墨烯	机械搅拌	空气	氧化物浸润包覆	[26]
Ga	金刚石颗粒(镀铬, 40 μm)	机械搅拌	空气	氧化物浸润包覆	[27]
EGaIn	镁颗粒(5~20 μm)	磁性搅拌器(1 h)	空气, 300 °C	合金化	[28]
EGaIn	二氧化硅	球磨机混合	空气	氧化物浸润包覆	[24]
EGaIn	铁磁钕铁硼颗粒(5 μm)	机械搅拌	空气	氧化物浸润包覆	[29]
EGaIn	氧化铝	人工研磨	空气	孤电子对配位	[30]
EGaInSn	铜纳米颗粒	磁力搅拌器	盐酸	合金化	[14]
EGaInSn	Gd粉(425 μm)	人工研磨	空气	合金化	[31]
EGaInSn	甲基硅油	磁力搅拌器	空气	氧化物浸润包覆	[32]
EGaInSn	钨	剪切混合	空气	氧化物浸润包覆	[16]
EGaInSn	镍颗粒(44 μm)	人工搅拌	空气	合金化	[33]

1 Ga-LM复合材料

1.1 复合机理及其制备方法

Ga-LM因固有的高导热性、流动性、延展性和表面润湿性受到广泛关注。其中氧化层的浸润性使Ga-LM与其他材料复合时占据一定优势,Doudrick等^[22]在研究不同表面的EGaInSn润湿性时发现,EGaInSn的黏附主要由新形成的氧化物与表面的紧密接触所主导。由于Ga具有高度的活性,当Ga-LM暴露在空气中时,通常会在其表面形成氧化层,该氧化层的厚度为0.7~3 nm,主要由氧化镓组成^[23]。颗粒被不同程度湿润并被吸附到Ga-LM表面。Ga-LM和金属之间的复合主要通过Ga-LM的金属(镓或锡)和金属发生合金化,而且合金化不需要依靠氧化层就可以进行。

Ga-LM与其他材料的复合机理主要有3种方式:第一种是通过镓在Ga-LM表面形成的氧化镓浸润包覆填料进入Ga-LM中^[16]。第二种是通过Ga-LM中镓或锡与其他金属材料形成金属间化合物,如CuGa₂, Mg₂Ga₅和InNi₃等^[24]。因此,Ga-LM能够和不同的金属形成各种金属间合金,这些合金可以选择性地消耗Ga-LM中的镓,使Ga-LM与其他材料成功复合。第三种是通过Ga-LM的空电子轨道和无机填料的孤电子对配位结合。表1对不同Ga-LM与金属和非金属复合材料的制备方法进行了总结。

氧化层在材料和 Ga-LM 复合时起到至关重要的作用,一般常用的制备方法为在富氧环境中搅拌混合,直到要复合的材料进入 Ga-LM 中均匀分布。Wang 等^[26]利用振荡球磨机在剧烈的机械搅拌下,将氧化石墨烯粉末逐渐(以增量)添加到烧杯中的液体镓(加热至 40 °C)中,以制备镓和氧化石墨烯的复合材料。此外,在无氧环境中,即在流动的氩气下,将镓和氧化石墨烯的复合材料(氧化石墨烯含量 3.6%)加热至 700 °C,并保温 1 h。冷却后,发现少量纯镓从混合物中分离。用研钵和杵研磨,使镓重新结合并形成稳定且还原石墨烯负载量为 1.6%(质量分数)的还原石墨烯和镓复合材料。Kong 等^[16]在无氧环境中剧烈搅拌钨和 EGaIn-Sn 超过 5 min,仍然不能混合成均匀的混合物,钨粉末和 EGaInSn 大部分保持分离状态,如图 1(a)所示。在有氧条件下,搅拌钨和 EGaInSn,钨由于镓 Ga-LM 在 O₂ 表面形成的氧化层浸润包覆而和 EGaInSn 混合成膏体,如图 1(b)所示。在有氧的环境中,将银和 EGaInSn 混合进行对比实验,发现与 EGaInSn 也形成了混合物。在有氧的环境中, Ga-LM 生成氧化层可以提高黏度。由 Kong 等^[17]用 EGaInSn 和非活性碳化硅颗粒制备的具有热特性的多相软复合材料,这些颗粒包括无涂层和具有银涂层的碳化硅。Ga-LM 混合时当颗粒含量增加到 40%(体积分数),黏性更明显,膏体表现出类似赋子的特征,如图 1(c)所示。当颗粒含量接近 50%(体积分数)时,EGaInSn 混合物开始表现出更脆的特征。除了固体颗粒添加量引起的黏度变化外,剪切混合过程中固体氧化镓的形成也会引起黏度变化。原因是在剪切混合过程中氧化镓会在 EGaInSn 与空气接触界面迅速形成,有助于增加样品黏度,新形成的氧化层会浸润包覆碳化硅颗粒。用“固体颗粒:EGaInSn:油的体积比”来表示这些硅基润滑脂复合材料的组成,在 30:20:50 的组合比例下,该组合物易于流动,并且可通过注射器使用,如图 1(d)所示。

在有氧的环境下, Ga-LM 和这些非金属材料及少数金属材料的复合是通过化镓浸润包覆填料进入 Ga-LM 中来完成的,对于大多数金属填料而言与 Ga-LM 的复合是通过合金化反应来达到的。银颗粒和 EGaInSn 在无氧环境下可以迅速混合到 Ga-

LM 中[见图 1(a)],形成无氧化层润湿的膏体,即 Ga-LM 在无氧的环境下和银颗粒存在合金化,对比实验如图 1(b)所示。Ki^[14]等在制备 EGaInSn/Cu 复合材料时,先用盐酸溶液去除铜纳米粉在富氧环境中生成的氧化层,再对溶液进行超声波处理去除残留的铜氧化层,并分散铜纳米颗粒。用磁力搅拌器搅拌溶液,使沉淀颗粒进一步分散。两种粒子一类为正电位另一类为负电位,在低的 pH 范围内,产生相互吸引力以克服能量势垒,通过镓和铜之间的合金化成功将无氧化物的铜颗粒掺杂到 Ga-LM 中。Wang 等^[28]在制备镁和 EGaIn 复合材料时,将 EGaIn 与镁颗粒在 300 °C 下搅拌 60 min,在搅拌过程中镁和 EGaIn 中的镓形成 Mg₂Ga₅,发生金属间合金化。

Ga-LM 的空电子轨道与无机填料的孤电子对配位结合的方式普遍适用于各种 Ga-LM 和无机固体形成复合材料。Wu 等^[30]发现并证明了 Ga-LM 与无机固体的复合机理,提出了 Ga-LM 和无机固体之间交叉机械化学的新发现,复合机理为前者的空电子轨道和后者的孤电子对之间配位结合。以氧化铝为例,将 EGaInSn 和氧化铝的混合物在室温条件下用玛瑙研钵剧烈研磨 30 min,发现 EGaInSn 液滴经过一段时间的研磨处理后可以成功地分散到固体中,随着研磨时间的增加,这些混合物变得均匀,并显示出粉末状的特征。EGaInSn 牢固地锚定在这些相互分离的无机颗粒上,无论它们的大小、尺寸和组成如何。利用密度泛函理论计算和电子能量损失谱验证了该机理。

1.2 Ga-LM 与金属材料的复合材料

Ga-LM 可以和银、镁、铜、镍等金属形成复合材料,其与金属颗粒复合的方式有两种,第一种是 Ga-LM 和其他金属颗粒形成合金化,第二种是 Ga-LM 表面的氧化镓浸润包覆。Ga-LM 和金属材料复合的方式多数是以合金化进行。

Ga-LM 的流动性过高且润湿能力较低,为了使其更易操控,可以采取和其他金属颗粒合金化的方式来提高黏度。合金化使 Ga-LM 和金属填料连通得更加紧密,可以增强材料整体的导电和导热性能。Lin 等^[25]将纯液相镓倒入塑料烧杯中,在 36 °C 下搅拌 24 h,使其部分氧化,然后在具有氧化镓的液相镓中加入占总体 3% 的银粉,搅拌均匀,

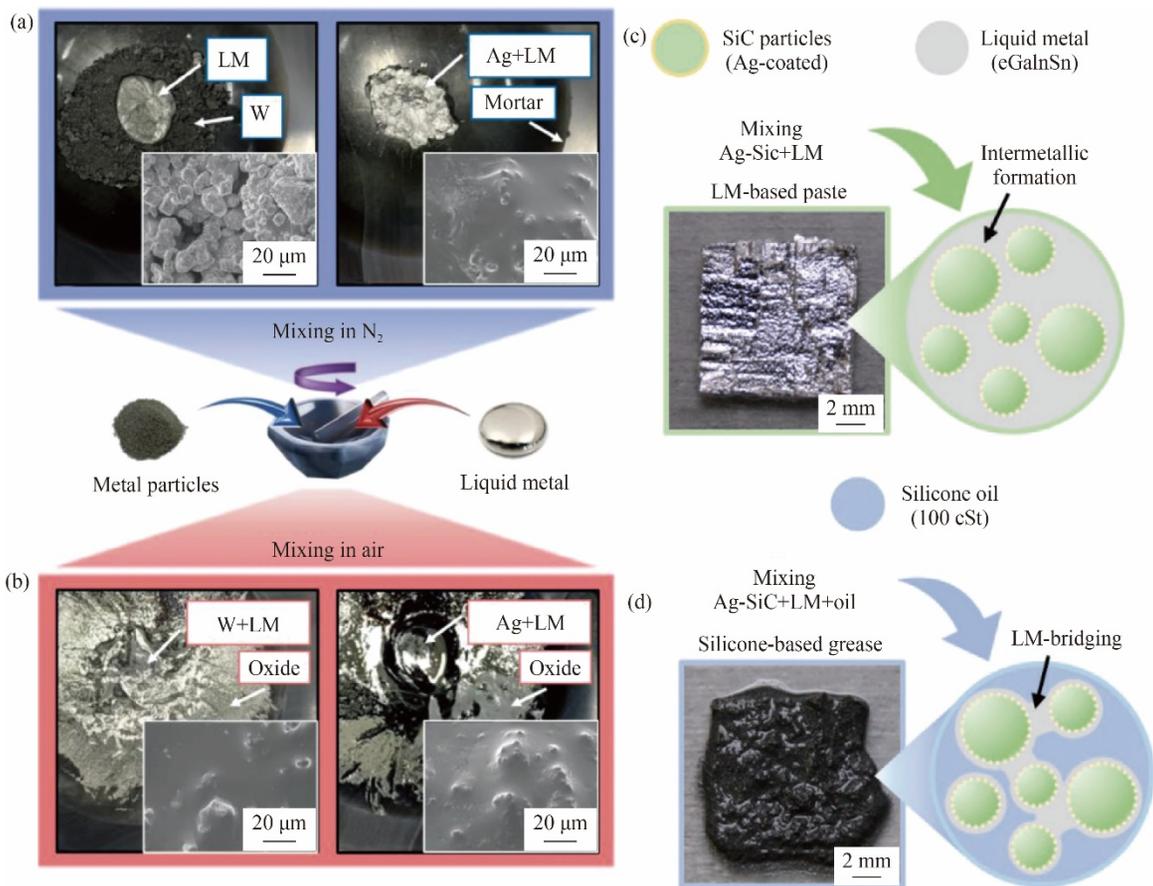


图1 EGaInSn/X制备示意图及相关形貌图像

(a) 钨粉末和EGaInSn在无氧环境中混合；(b) 钨粉末和EGaInSn在富氧环境中混合；(c) 含有银涂层碳化硅微粒分散在EGaInSn连续相中的EGaInSn基底材料的示意图和宏观图像；(d) 硅基润滑脂的示意图和宏观图像

Fig.1 Schematic preparation and morphology of EGaInSn/X

(a) Tungsten powder and EGaInSn mixed in an oxygen-deficient environment; (b) Tungsten powder and EGaInSn mixed in an oxygen-rich environment^[16]; (c) Schematic and optical images of EGaInSn substrate material containing silver-coated silicon carbide particles dispersed in EGaInSn continuous phase; (d) Schematic and optical images of silicone-based grease containing a mixed filler^[17]

使银粉全部分散在合金中。随后发现了银白色的产物，表明银和镓成功复合，由表征分析测试出金属间化合物有 $Ga_{95}Ag_2$ 和 Ag_2Ga 。DE等^[31]在EGaInSn中加入微米级钨粉，实现了液态熔体中钨的掺入。然后用研钵和钵杵将混合物研磨30 min。当Ga-LM变得均匀，表面具有光滑的金属镜面外观时，表明合金化后成功复合。Tang等^[34]在展示Ga-LM中粒子内化效应以及3种实现方法时，将铜纳米颗粒和铜微米颗粒都成功填入到Ga-LM中。这种利用电极化的方法被认为是一种可靠且容易调节的方法，只要溶液是导电的就可以应用。该研究团队还建立了一个理论模型来帮助解释机理，该模型与实验结果具有良好的一致性。平衡接触角和金属间润湿的反应性质是影响颗粒内化过程

的两个关键因素。研究人员随后又提出了一个两阶段制备混合材料的可靠方法，通过将Ga-LM有效地包裹在铜颗粒中(分散后会变成金属间化合物 $CuGa_2$)，电导率和导热系数显著提高，而且具有优异的附着力、可调节的成形性和自愈能力，在印刷、柔性电子和热界面材料等领域展示了潜在的应用前景^[35]。

Ga-LM与铜制备复合材料过程中，金属间化合物 $CuGa_2$ 的形成会消耗大量的镓，而过度的合金化会使得复合材料的导热性能快速下降。为了避免镓和多种金属填料(如铜和银)之间的过度合金化而导致复合材料的稳定性被破坏，Li等^[36]将EGaInSn和铜颗粒按一定的质量比称重，在室温下使用磁力搅拌器搅拌60 min，制备了含铜量分别为

5%和10%的Ga-LM和铜的复合浆料。在搅拌过程中, Ga-LM会被氧化, 由于氧化层的存在有利于铜颗粒分布在Ga-LM中, 这将会导致复合材料的黏度显著增加。

避免合金化的另一种方式就是对金属填料进行表面处理。Wang等^[19]提出了一种界面工程方法, 使用3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)作为EGaIn基质中铜镓氧化物界面的有效热连接剂和扩散阻挡层, 从而提高了复合材料的导热性和稳定性。EGaIn/Cu@Cl合成过程(CPTES作为铜和EGaIn的热连接剂的复合材料)如图2(a)所示。预先称球形铜粉和特定量的CPTES并倒入装有甲苯的玻璃瓶中, 经长时间的机械混合, 环境中的水分、容器内表面吸收的水和甲苯中的痕量水与CPTES中的乙氧基发生水解反应, 形成3-氯丙基硅三醇(CPST)和乙醇。CPST中的羟基将通过脱水反应与部分氧化的铜颗粒表面上的羟基进一步反应。硅烷将通过共价Si-O-Cu键连接到铜颗粒上。在随后的清洗和干燥后, 合成了经过CPTES修饰的铜颗粒(Cu@Cl)。将Cu@Cl与EGaIn简单混合, EGaIn表面上Ga₂O₃的存在增加了EGaIn与铜颗粒的黏附力。在混合过程中, 表面Ga₂O₃剪切碎裂, 使未氧化的EGaIn表面暴露在空气中, 并形成新的氧化层。这种氧化层将铜颗粒包裹到EGaIn基质中, 该包裹过程主要是新氧化层占主导, 这和Doudrick等^[22]研究内容一致。因此, 金属填料颗粒可以通过氧化物浸润包覆的辅助工艺结合到EGaIn基体中, 并快速获得分散良好的EGaIn-CuP复合材料。EGaIn-CuP@Cl复合材料中Cu/Ga₂O₃界面热传导过程如图2(b)所示, 铜和Ga₂O₃之间的界面热阻EGaIn-CuP@Cl系统由3个部分组成, 分别是铜与Silane间的界面热阻、Silane和Ga₂O₃的界面热阻和Silane的界面热阻, 且这种修饰改性产生的强静电相互作用在构建有效的分子热接头以减少铜和Ga₂O₃之间的热阻中起主要作用, 这使得EGaIn-CuP@Cl复合材料的整体热导率增强。EGaIn-CuP和EGaIn-CuP@Cl在室温下混合后, 1至10天时间内的光学显微镜(OM)图像如图2(c1, c2)所示。10 d后, EGaIn-CuP复合材料的金属光泽完全消失, 并且可以观察到明显的表面粗糙化。相反EGaIn-CuP@Cl复合材料仍然保持一定金属光泽。

EGaIn-CuP复合材料因大量形成脆性固体CuGa₂IMC, EGaIn的消耗而分裂成固体块。相比之下, EGaIn-CuP@Cl该复合材料仍保持糊状, 这意味着EGaIn的消耗量比EGaIn-CuP复合材料的消耗量小得多。表明EGaIn-CuP@Cl复合材料仍然保持均匀的膏状结构, 并显示出对CuGa₂合金形成抑制。如图2(d1, d2)所示, 混合后1至10天, EGaIn-CuP复合材料中的CuGa₂峰大幅增加。CuGa₂的快速形成消耗了液态镓, 并增加了糊剂表面的粗糙度。EGaIn-CuP@Cl复合材料中, CuGa₂峰强度的增加比EGaIn-CuP中的增加慢得多, 表明使用这种界面工程方法, 在很大程度上减缓了合金的形成速度并增强了复合材料的稳定性。

2.3 Ga-LM与非金属材料的复合材料

Ga-LM中镓的高活性允许许多金属颗粒在化学去除氧化壳时不同程度地湿润并进入到Ga-LM中, 消耗镓可以形成大量的合金, 这使得LM的化学成分远离共晶点, 从而导致混合物凝固, 并降低了Ga-LM的复合材料在相关应用中的机械优势。CuGa₂化合物形成时会硬化成固体并在表面形成大的四方块, 降低表面平整度。Ga-LM和非金属复合时不会经历Ga-LM和金属形成合金的脆化过程, Ga-LM表面新生成的氧化层是其与非金属材料复合的关键。Ga-LM与非金属材料的复合方法有两种: 第一种是通过氧化镓浸润包覆结合, 第二种是通过Ga-LM和无机材料之间的孤电子对配位结合。

Ga-LM和非金属材料的复合主要是通过氧化镓浸润包覆结合, 如Wang等^[26]成功利用氧化层将镓与氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、石墨、碳化硅和金刚石等非金属材料复合。Chang等^[24]用两种方法制备EGaIn和非金属颗粒石英粉复合材料。如图3(a)所示, EGaIn/SiO₂复合材料的制备过程是可逆的。第一种方法是直接在烧杯中加入EGaIn约80 mL和石英粉10 g, 用玻璃棒连续搅拌。搅拌10 min后, 烧杯中的液体分成两层, 上层是EGaIn/SiO₂复合材料。第二种是用球磨机搅拌, 将一定质量比的EGaIn和石英球放入内径为52 mm、内高为42 mm的球磨缸中。EGaIn和石英粉颗粒复合材料形成过程如图3(b)所示: 搅拌过程中石英颗粒撞击Ga-LM表面, 氧化层附着在石英颗粒上, 随后

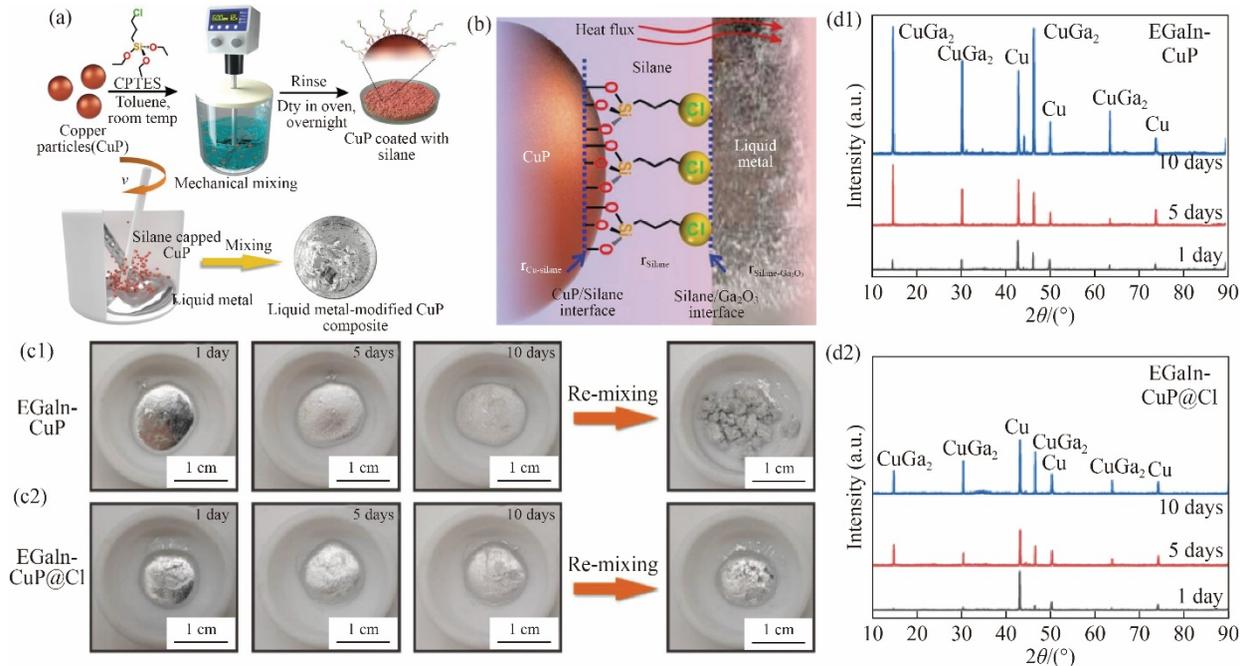


图2 EGaIn与金属材料的复合的相关表征结果

(a)制备EGaIn基复合材料的示意图；(b)EGaIn基复合材料中CuP/Ga₂O₃界面的热传导示意图；(c1)EGaIn-CuP和(c2)EGaIn-CuP@Cl两种EGaIn基复合材料外观的OM图像随储存时间从1天到10天而变化；(d1)EGaIn-CuP和(d2)EGaIn-CuP@Cl两种EGaIn基复合材料在初始混合后1至10天的X射线衍射(XRD)图谱

Fig.2 Characterization of composite of EGaIn with metallic materials

(a) Schematic diagram of preparation of EGaIn matrix composites; (b) Schematic diagram of heat conduction at CuP/Ga₂O₃ interface in EGaIn matrix composites; OM images of appearance of (c1) EGaIn-CuP and (c2) EGaIn-CuP@C composites vary with storage time from 1 day to 10 days; XRD patterns of (d1) EGaIn-CuP and (d2) EGaIn-CuP@C composites after initial mixing from 1 to 10 days^[19]

Ga-LM润湿氧化石英颗粒，最终形成均匀的EGaIn膏体。由图3(c)可知，不同EGaIn含量的EGaIn/SiO₂复合材料具有不同的流变特性。

由于非金属颗粒对Ga-LM具有化学惰性，用非金属颗粒与Ga-LM合成复合材料的例子仍然局限于几种类型的填料，并且对大气条件(保证氧化镓的氧气量)和粒径(>100 μm)有严格的要求。Wu等^[30]将EGaInSn与氧化铝、氮化硼纳米片、二硫化钼在室温条件下用玛瑙研钵剧烈研磨30 min，使Ga-LM和无机材料之间的孤电子对配位结合。

当非金属填料和Ga-LM的浸润性受到限制时，可以通过对非金属材料表面进行金属化处理从而和Ga-LM发生合金化，进而成功复合。Kong等^[17]将带有银涂层的碳化硅和EGaInSn成功复合，方法如下：碳化硅微粒(直径为27 μm)直接剪切混合到EGaInSn中，再通过研磨使其充分混合。由于这种密封过程足够严格，可以直接将相应比例的EGaInSn与石英粉末混合，此方法的优点是不需要

添加过多的Ga-LM。Ga-LM与其他材料复合时，部分填料可以通过在表面形成其他材料的涂层来提高浸润性，再和Ga-LM进行复合，该方法复合后能提高材料性能。在室温下，添加47%的铬涂层金刚石颗粒可以将纯镓的导热系数从29.3 W/(m·K)显著提高到112.5 W/(m·K)。Wei等^[27]在研钵中搅拌体积比为2:3混合的镓和镀铬后的金刚石颗粒，直到充分混合，通过氧化层诱导成功将镓和镀铬的金刚石复合。Park等^[7]将铂修饰的CNTs和EGaIn在不同的小瓶中超声分散在有机溶剂中。如图3(d)所示，在各种有机溶剂中，1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)是形成CNTs和EGaIn最均匀稳定的分散体。将两种分散剂混合，通过蒸发去除NMP，得到EGaIn/CNT复合材料。图3(d)显示了EGaIn/CNT复合材料的制备过程。先用HNO₃处理CNTs，在纳米管中每100个碳原子形成约3个羧基，酸处理还去除了碳杂质和用于合成CNT的金属催化剂。然后，研究人员测量了各种衬底(如金、铂、银、PD-

MS、玻璃和硅片)上 EGaIn 液滴的接触角。铂作为界面材料是因为铂的接触角最低(79°),而其他物质的接触角要高得多,例如硅的接触角为 132° ,这表明铂对 EGaIn 的亲合力比硅要好很多,如图 3(e)所示。通过与 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 反应,在氢气中还原后,羧基化的 CNT 被铂纳米粒子修饰,如图 3(f)所示。为了制备具有最小 CNT 管聚集体的 EGaIn/CNT 复合材料,将铂修饰的 CNT 和 EGaIn 分散在不同的小瓶中,超声分散在有机溶剂中。在各种有机溶剂中, NMP 是形成 CNTs 和 EGaIn 最均匀、最稳定的分散体。混合两种分散剂并通过蒸发去除 NMP 得到 EGaIn/CNT 复合材料。图 3

(g1~g2)显示了原始 EGaIn、不含铂纳米粒子的 EGaIn/CNT 和含铂纳米粒子的 EGaIn/CNT 的宏观图像。原始的 CNT 保留在 EGaIn 的外部,而不是分裂到基质中。而用铂纳米粒子装饰的 CNT 分散在 EGaIn 中,形成均匀的复合材料。不将粉状 CNT 分散在 NMP 中,而是将它们(以 5% 的比例)直接与 EGaIn 混合,都获得了高黏性的糊状 EGaIn/CNT 复合材料。显然,5% 远低于图 3(g3)所示的 15%。直接混合的 EGaIn/CNT 复合材料的光学显微照片清楚地显示基质中有大量的 CNT 聚集。因此, CNT 和 EGaIn 基体在 NMP 中的初始分散是合适的,可以获得均匀的 EGaIn/CNT 复合材料。

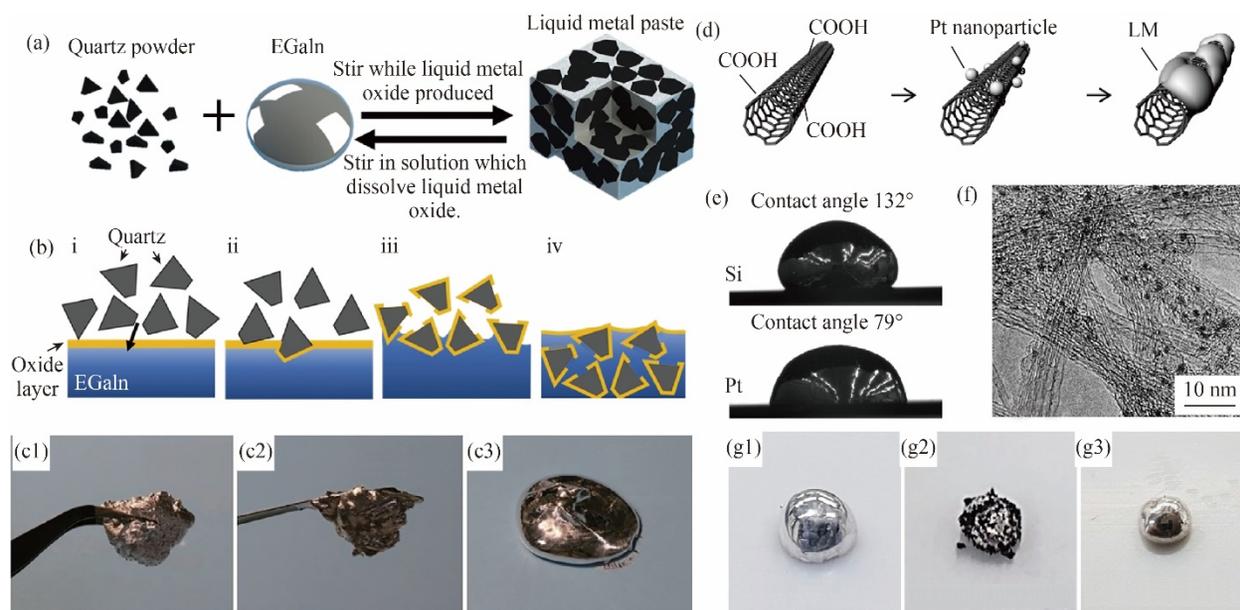


图3 Ga-LM与非金属材料的复合的相关表征结果

(a)EGaIn 和非金属石英粉颗粒复合材料的可逆制备过程示意图; (b)EGaIn 和非金属石英粉颗粒复合材料形成过程示意图; (c1~c3)不同 EGaIn 含量的 EGaIn 和石英粉颗粒复合材料宏观照片: (c1)80%, (c2)85% 和 (c3)90%; (d)使用铂作为界面材料制备 EGaIn/CNT 复合材料的示意图; (e)EGaIn 液滴在裸硅(顶部)和铂涂层硅(底部)基板上的接触角; (f)铂装饰的碳纳米管的透射电镜(TEM)图像; (g1)原始 EGaIn, (g2)未修饰碳纳米管的 EGaIn/CNT 复合材料和 (g3)用铂纳米颗粒修饰碳纳米管的 EGaIn/CNT 复合材料的宏观照片

Fig.3 Characterization of composite of Ga-LM with non-metallic materials

(a) Schematic diagram of reversible preparation process of EGaIn and non-metallic quartz powder particle composites; (b) Schematic diagram of formation process of EGaIn and non-metallic quartz powder particle composites; (c1~c3) Optical photographs of EGaIn and quartz powder particle composites with different EGaIn content: (c1) 80%, (c2) 85% and (c3) 90%^[24]; (d) Schematic diagram of presentation of EGaIn/carbon nanotube composites using platinum as an interface material; (e) Contact angle of liquid metal droplets on bare silicon (top) and platinum-coated silicon (bottom) substrates; (f) TEM image of platinum-decorated carbon nanotubes; Optical images of (g1) original liquid metal, (g2) EGaIn/CNT composites with unmodified carbon nanotubes and (g3) EGaIn/CNT composites with modified carbon nanotubes with platinum nanoparticles^[7]

3 Ga-LM 复合材料的应用

3.1 柔性智能电子皮肤

“电子皮肤”作为人体与电子设备之间的无缝接口,为下一代可穿戴设备在健康监测、人机接口和医疗器械等领域的应用带来了希望。与传统采用刚性硅片结构的电子设备相比,电子皮肤通常由机械柔性材料(低模量、可拉伸、柔软)制造,克服了刚性器件和柔软生物组织之间的不匹配。大多数电子皮肤是基于有机或无机电子材料而设计的。然而,无机材料的低柔韧性和有机材料的有限导电性限制了它们的广泛应用。

EGaIn/Ni 复合材料具有高电导率(1.61×10^6 S/m)和人体皮肤顺应性,Guo 等^[37]报道了一种利用 EGaIn/Ni 复合材料制造电子纹身的新方法。EGaIn/Ni 复合材料电子纹身的打印程序原理如图

4(a)所示,由4个阶段组成。第一阶段,使用投影仪将一个黑色图像投射到目标表面。然后,用装满 PMA 胶的圆珠笔在黑色图像区域打印 PMA 胶。PMA 胶在重力作用下从圆珠笔笔尖向下流动,流动性好。室温干燥 1 min 后,PMA 胶固化成一层薄膜,牢固地黏附在皮肤表面。第二阶段,将 EGaIn/Ni 复合材料均匀地铺展在滚筒表面,用滚筒将 EGaIn/Ni 复合材料印在涂有 PMA 胶的图案上。从上述可知,EGaIn/Ni 复合材料只是打印在 PMA 胶的表面上。第三阶段,将一滴 PMA 胶滴在目标表面上,在目标表面放置分立电子元件,例如表面安装的 LED。PMA 胶可以帮助将这些成分固定在皮肤上。在第四阶段,将一些电子元件与 EGaIn/Ni 复合材料图案集成,并将先前放置的 PMA 胶水涂在电子元件的底面上。LED 阵列的 EGaIn/Ni 复合

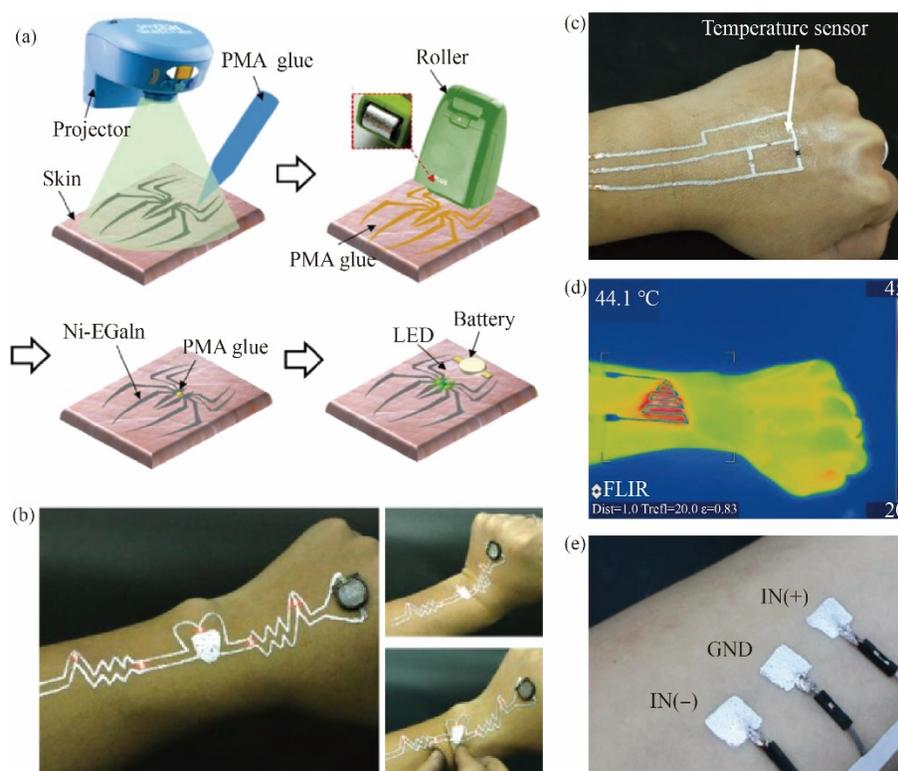


图4 (a)EGaIn/Ni 复合材料电子纹身打印程序的示意图; (b)带有 LED 阵列的 EGaIn/Ni 复合材料电子纹身的例子; (c)印在手背皮肤上的温度监控电路; (d)EGaIn/Ni 复合材料电子纹身加热器可设计成各种形状; (e) 印在健康志愿者前臂上的三电极肌电图记录

Fig.4 (a) Schematic diagram of EGaIn/Ni composite electronic tattoo printing procedure; (b) Examples of EGaIn/Ni composite electronic tattoos with LED arrays; (c) Temperature monitoring circuits printed on skin on back of the hand; (d) EGaIn/Ni composite electronic tattoo heater can be designed in various shapes; (e) Printed three-electrode electromyography recording on forearm of healthy volunteers^[37]

材料电子纹身试例如图4(b)所示,表明打印在人体皮肤上的EGaIn/Ni复合材料电子纹身具有优异、稳定的电学性能。由于EGaIn/Ni复合材料电子纹身与皮肤黏附紧密,且纹身的厚度极低,故用户移动时没有明显的约束,皮肤可以自由可逆地变形。一个在手背皮肤上设计并制作的温度监测电路如图4(c)所示,可以看出温度传感器与EGaIn/Ni复合材料线连接稳定,整个电路被包装胶覆盖,保护电路不受损坏。EGaIn/Ni复合材料电子纹身加热器具有很大的灵活性,可以设计成各种形状,并具有不同的加热能力,如图4(d)所示。最重要的是,EGaIn/Ni复合材料电子纹身加热器具有极高的灵活性,易于操作,在静态和动态环境下都具有出色的稳定性,作为可穿戴式热疗设备显示出巨大的潜力。图4(e)显示了打印在健康受试者前臂上的三电极肌电图记录。这种高效、低成本的方法主要是基于EGaIn/Ni复合材料对皮肤和聚甲基丙烯酸酯胶的黏附选择性。发光二极管阵列、温度传感器、加热器和表面电极成功打印到皮肤上,并展示了它们在监测、诊断和医疗方面的功能。

可穿戴电子设备对电路整体设计提出了更高的要求,要求具有可变性、柔韧性和可拉伸性。为了实现具有这些特性的电源和功能电路, Yang等^[38]使用EGaIn/Cu复合材料作为易于打印的电极,为生产可拉伸的多功能自供电系统提供了一种可行的策略,该系统由基于液体金属的全软摩擦电纳米发电机、带有EGaIn/Cu复合材料电极的微型超级电容器、基于液体金属的能量管理模块和功能电路组成。该研究系统评估了每个组件的电学性能,其中全软摩擦电纳米发电机提供的最大功率为53.57 W/(m·K),EGaIn/Cu复合材料电极的微型超级电容器比面积电容为1.51 mF/cm²,系统在拉伸过程中具有良好的充放电率和优异的循环稳定性(约90%的保留率)。此外,功能电路可以很容易地在各种变形下工作。所演示的EGaIn/Cu电极可伸缩多功能自供电系统在自供电印刷电路板和多功能集成电路等方面具有重要意义。

3.2 印刷技术

互连装置是集成电子电路中必不可少的组件,用于连接设备的各个组件并传输信号。为处

理高吞吐量信息,高性能电子设备要求芯片的密度急剧增加,从而导致设备的三维集成度相应提高。Park等^[7]利用铂修饰的CNT均匀分散在EGaIn基体中,制备了可拉伸互连材料的EGaIn基复合材料。图5展示了EGaIn/CNT复合材料的三维打印结果,在高分辨率器件和衬底的软形式上可拉伸3D互连所需的材料。使用喷嘴直接打印各种三维结构的EGaIn/CNT复合材料,图5(a)显示了EGaIn/CNT复合材料3D直接打印系统的示意图。打印系统包括一个连接到墨水储存罐的喷嘴、一个压力控制器和一个在*x*、*y*和*z*轴上自动运动的五轴运动平台,以及在*x*平面上的两个倾斜轴。利用玻璃吸管管制备内径为5~140 μm的喷嘴,然后将喷嘴安装到注射器式储液器上,并将基板放置在五轴台上。根据喷嘴的内径,将喷嘴与衬底之间的距离控制在2~100 μm之间。然后,通过气动压力将油墨从储液池输送到喷嘴尖端,与基材接触。然后,控制*z*轴的运动和气动压力使EGaIn/CNT长丝在*z*方向上生长。随后,与喷嘴相连的EGaIn/CNT复合材料3D长丝的尖端可以定位在所需的点上,从而形成电互连。EGaIn/CNT复合材料具有高度的可拉伸性和可变形性,因此灯丝形成自适应的布线结构。图5(b)显示了在软基板上打印的EGaIn/CNT复合材料3D结构的立体图像。衬底由PDMS铸造在丙烯酸模具中制成,EGaIn/CNT复合材料通过3D打印进行布线,高度从100 μm到300 μm不等,增量为100 μm。虽然传统的线接工艺不能在软基板上使用,但碳纳米管/LM复合材料及其3D图像化工艺使电线能够在柔软和可拉伸的基板上使用。能够打印EGaIn/CNT复合材料的喷嘴的最小直径为5 μm,如图5(c)所示,表明CNTs分散在EGaIn基体中,没有聚集成大于喷嘴尺寸的束。为了验证打印的复合材料中是否包含了CNTs,对线宽为5 μm的EGaIn/CNT复合材料进行拉曼光谱分析,如图5(d)所示,g波段仅在打印的EGaIn/CNT复合材料中检测到。图5(e)显示了以恒定的厚度和宽度印刷的EGaIn/CNT线条图案的电阻与线条长度的关系。测量了至少三条不同线路的电阻,测量的长度从2 mm到16 mm,以2 mm为增量,结果发现电阻随长度值线性增加。结果表明,CNTs均匀地分散在EGaIn基体中,使复合材料具

有均匀的导电性能。图5(f)显示了EGaIn/CNT复合材料可以打印各种线宽。在固定的工作台和相同的平移速度下,随着喷嘴内径的增大,印刷线条的宽度也随之增大。在二维和三维结构中,最小可打印约 $5\ \mu\text{m}$ 线宽,最大可打印超过 $100\ \mu\text{m}$ 线宽。随着喷嘴尺寸的增加,3D线条宽度的增加小于2D线条宽度的增加,这是由于打印过程中线条受到拉伸力的轻微拉动。通过控制线宽,可以在每个应用的可调电流量下打印互连或导电导线。线宽也可以通过工作台的平移速度、喷嘴和基材

之间的距离以及施加在注射器上的压力来调节。通过打印EGaIn/CNT复合油墨,可以形成各种3D、柔软、导电的结构。图5(g1~h2)分别为EGaIn/CNT复合材料不同3D打印结构示意图和SEM图像。3D打印的弧形结构可以在没有电接触的情况下超越2D线或其他3D线,这在互连的完整性和电子设计方面具有优势。在EGaIn中加入CNT提高了复合材料的机械强度,从而克服了EGaIn机械强度低的局限性。复合材料可以3D打印成各种尺寸,最小直径约为 $5\ \mu\text{m}$,击穿电流密度与金属线相当。

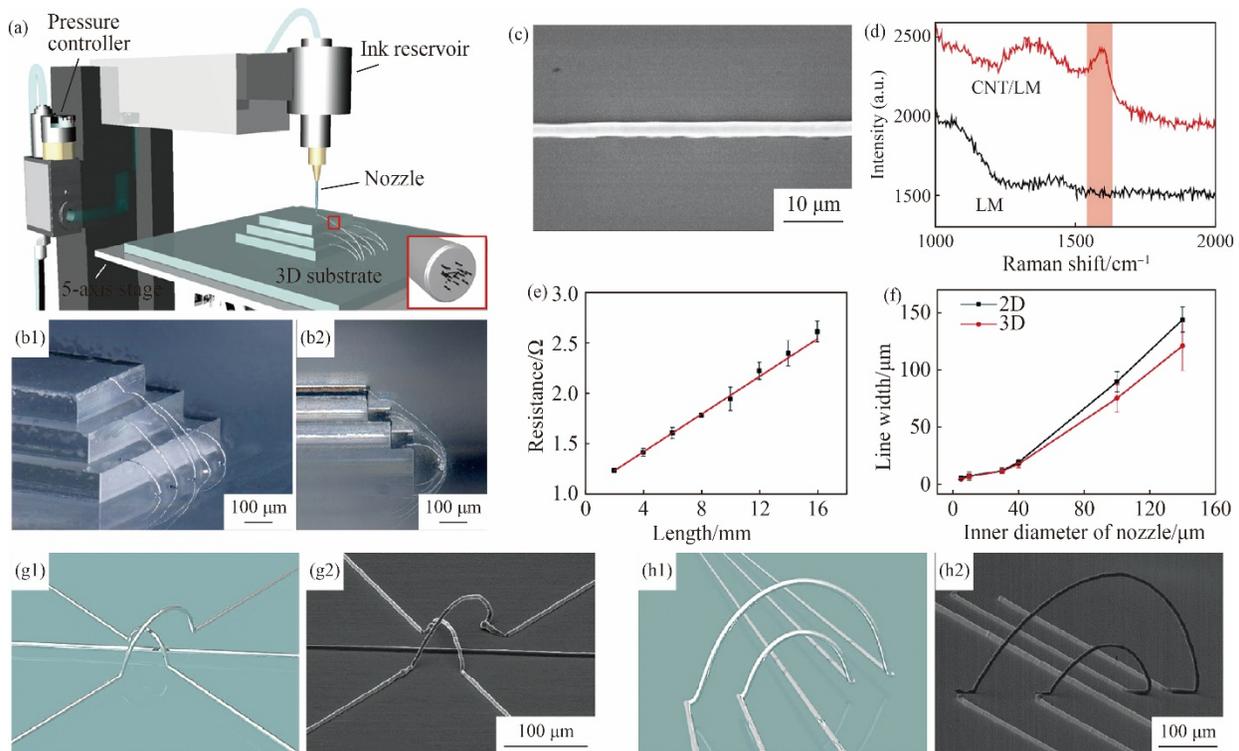


图5 EGaIn/CNT复合材料的三维打印相关结果

- (a)EGaIn/CNT复合材料三维直接打印系统示意图;(b)在软质三维基底上打印的EGaIn/CNT复合材料的立体显微照片;
(c)打印的EGaIn/CNT复合材料的扫描电镜(SEM)图像;(d)EGaIn/CNT复合材料和原始EGaIn的拉曼光谱;
(e)不同长度的印刷EGaIn/CNT复合材料的电阻;(f)根据喷嘴直径不同,二维打印和三维打印EGaIn/CNT复合材料的线宽;
EGaIn/CNT复合材料不同三维结构的(g1, g2)示意图和(h1, h2)SEM图像

Fig.5 Results of 3D printing of EGaIn/CNT composites

- (a) Schematic diagram of EGaIn/CNT composite 3D direct printing system; (b) Stereoscopic photographs of EGaIn/CNT composites printed on a soft three-dimensional substrate; (c) SEM image of printed EGaIn/CNT composite; (d) Raman spectra of EGaIn/CNT composites and raw liquid metals; (e) Resistance of printed EGaIn/CNT composites of different lengths; (f) Line widths for EGaIn/CNT composites printed in 2D and 3D printing according to nozzle diameters; (g1, g2) Schematic diagram and (h1, h2)SEM image of different three-dimensional structures of EGaIn/CNT composites^[7]

Hajalilou 等^[39]研究发现双相 Ga-LM 复合材料具有高导电性、优异的可拉伸性、低应变系数,与各种衬底都有良好黏附性,可用于无烧结写入复

杂的可拉伸电路。EGaIn 和微粒填料(银薄片、银涂层镍、银涂层铁、镍、铁氧体或碳化钛)组合,结合了EGaIn 的流体行为、弹性和自愈特性,以及弹

性体的可打印性、附着力和弹性完整性。与之前的 Ga-LM 聚合物复合材料和印刷 EGaIn 纳米液滴不同,这些复合材料本质上是导电的,不需要任何热/光学/机械烧结。首先合成并表征了二元 EGaIn/SIS, EGaIn/Ag, Ag-SIS 复合材料,然后对三元 EGaIn/SIS/微粒复合材料进行了评价,包括对其微观结构、表面粗糙度、电导率、机电耦合和机械加载过程中的 EGaIn 涂抹/泄漏的分析,以及填料粒度和成分的影响。研究结果表明,EGaIn/Ag 和 EGaIn/SIS 未得到理想的性能,而导电微粒(尤其是银)的三元组合才能得到可打印、可拉伸和无烧结的复合材料。相关研究人员展示了一种用于呼吸监测的数字印刷表皮贴纸的应用,这类贴纸可以使用 EGaIn/Ag/SIS 油墨和台式挤压打印机进行可拉伸电路的数字打印,通常用于在刚性或半刚性承印物上印刷柔性油墨,调整打印设备默认值使用 EGaIn 复合油墨,可以使用 200 或 250 μm 的喷嘴实现电路的高分辨率打印。

3.3 热界面材料

随着电子设备和系统尺寸的迅速缩小,散热已经成为影响这些设备性能和可靠性的关键问题。由于制造工艺的限制,即使 CPU 和散热器之间的接触表面非常光滑,也不可避免地存在空隙,这些空隙会严重影响散热^[40]。传统的底填料和热界面材料主要由聚合物和无机填料(如金属颗粒、氮化硼、氮化铝、纳米黏土、碳纳米管)组成,通过填充这些空隙来保证良好的接触,增加接触面积,最终提高传热效率。采用高分子材料作为基体,通过加入导热颗粒提高导热率^[41]。然而,这些传统热界面材料的导热率普遍较差,不能满足高性能电子元件的需求。因此,研究更多的是将 Ga-LM 复合材料应用到热界面材料。

Liu 等^[42]将 EGaInSn/PDMS 复合材料与高导热氮化铝粒子结合,合成了一种新型的热界面材料。新型材料 EGaInSn/AlN 导热脂具有高导热性和适合应用的黏度等独特优势。氮化铝颗粒易于分散在导热润滑脂中,并有利于导热网络的形成。这些颗粒还有助于降低热界面材料与设备接口之间的接触热阻。EGaInSn/AlN 导热脂的导热系数和接触热阻分别为 5.014 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 15 $(\text{mm}^2\cdot\text{K})/\text{W}$,三元导热硅脂混合物的导热系数比最好的传统润滑

脂高约 20%, X23-7762 比 EGaInSn/PDMS 复合材料高出近 5%。与纯 EGaInSn 相比,这种新制备的三元热界面材料具有更低的流动性,从而有效地降低了泄漏的风险。应用于 CPU 进行实际测试表明,相比市售的硅脂 X23-7762、EGaInSn/PDMS 复合材料、EGaInSn/石墨烯导热脂和 EGaInSn/AlN 导热脂,EGaInSn/AlN 导热脂具有散热好、成本低、实用性好的优点。

在 Ga-LM 复合材料的基体中添加导电填料来进一步提高导热性时,保持流动性的同时实现焊料级导热系数 [$>60 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]是具有挑战性的。Zhang 等^[43]将高导热氮化铝粉末与 EGaInSn 混合,构建点氮化铝与平面(LM)结合的热传导路径,进一步抑制 Ga-LM 的泄露。制备的 EGaInSn/AlN 复合材料的导热系数与氮化铝的粒径有关,不同粒径氮化铝的组成可使其导热系数进一步提高至 68 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。有限元模拟结果表明,由于点面组合结构的存在,传热在 250 ms 内达到平衡。应用测试表明,EGaInSn/AlN 可以很容易地印刷在各种衬底上,并且可以有效降低大功率 LED 芯片的表面温度。

Ki 等^[15]将铜纳米填料加入镓基体中,排除了氧化问题。将 HCl 溶液倒入夹套烧杯中可以消除过氧化物(过氧化铜),并且高功率超声可以彻底分散铜纳米颗粒。使用连接的热浴将 HCl 溶液温度保持在 13 $^{\circ}\text{C}$,以抑制铜纳米颗粒的再聚集。当加入 200 μL 的 EGaInSn 液滴到铜纳米颗粒散溶液中时,由于电位差产生的吸引力,颗粒逐渐黏附在 EGaInSn 液滴表面。通过克服界面处的能量势垒,附着的铜纳米颗粒被内在化到 EGaInSn 液滴中。最后,经过 10 min 真空处理,消除 LM 液滴中的气泡,得到 EGaInSn/铜纳米复合材料。为了研究填料的直径效应,采用相同的方法将铜微粒掺入 EGaInSn 基体中。在磁力搅拌器上搅拌 1 h,制备出基于搅拌法的 EGaInSn/Cu 复合材料,当铜纳米填料含量仅为 4%(体积分数)的 EGaInSn/Cu 的导热系数超过 64 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在高热流密度下($>400 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$),与润滑脂型热界面材料相比,结温降低了约 33%,具有优异的热稳定性。

Ralphs 等^[44]采用预混合方法制成了 25% EGaInSn, 25%Cu 和 50%PDMS 三元样品,并观察

其在 55 °C 和 3 MPa 条件下夹在铝箔中 40 h 后的情况,如图 6(a)所示。观察发现,EGaInSn 在室温下放置在铝箔上 24 h 后,铝被腐蚀出孔洞,如图 6(b~c)所示。研究表明,镓对铜的亲合力足以防止镓从聚合物中浸出并与铝发生反应。因此,三组分复合材料应该是安全的,可以在铝组分旁边进行固化。对三组分复合材料的结构-性能-过程关系的研究表明,添加剂共混的方法显著改变了复合材料的热传递性能。Zheng 等^[45]制造出低温凝固 EGaInSn/Cu 复合材料,用于电子产品的安全和长寿命冷却。采用简单的真空行星搅拌制备了 EGaInSn 合金和铜颗粒的双相微颗粒增强复合材

料,该材料在室温下也能自发地由液态转变为固态。该材料应用于台式电脑 CPU 的散热,并以主流商用导热脂(信越 7783)为参考。首先,在 CPU 的上表面放置一些 EGaInSn/Cu 复合材料,然后通过固定螺钉将风扇强制风冷的散热器固定在 CPU 上,如图 6(d, e)所示。在每一种情况下,当施加热负荷时,CPU 核心温度迅速上升,随后很快达到一个相对稳定的值,最后在没有热负荷的情况下显著下降,如图 6(f)所示。同时,可以发现使用 EGaInSn/Cu 复合材料的 CPU 在相同条件下,与信越 7783 的商用产品相比,其温升最小,核心温降达到 -7 °C。另有实验结果表明,复合材料的导热系数

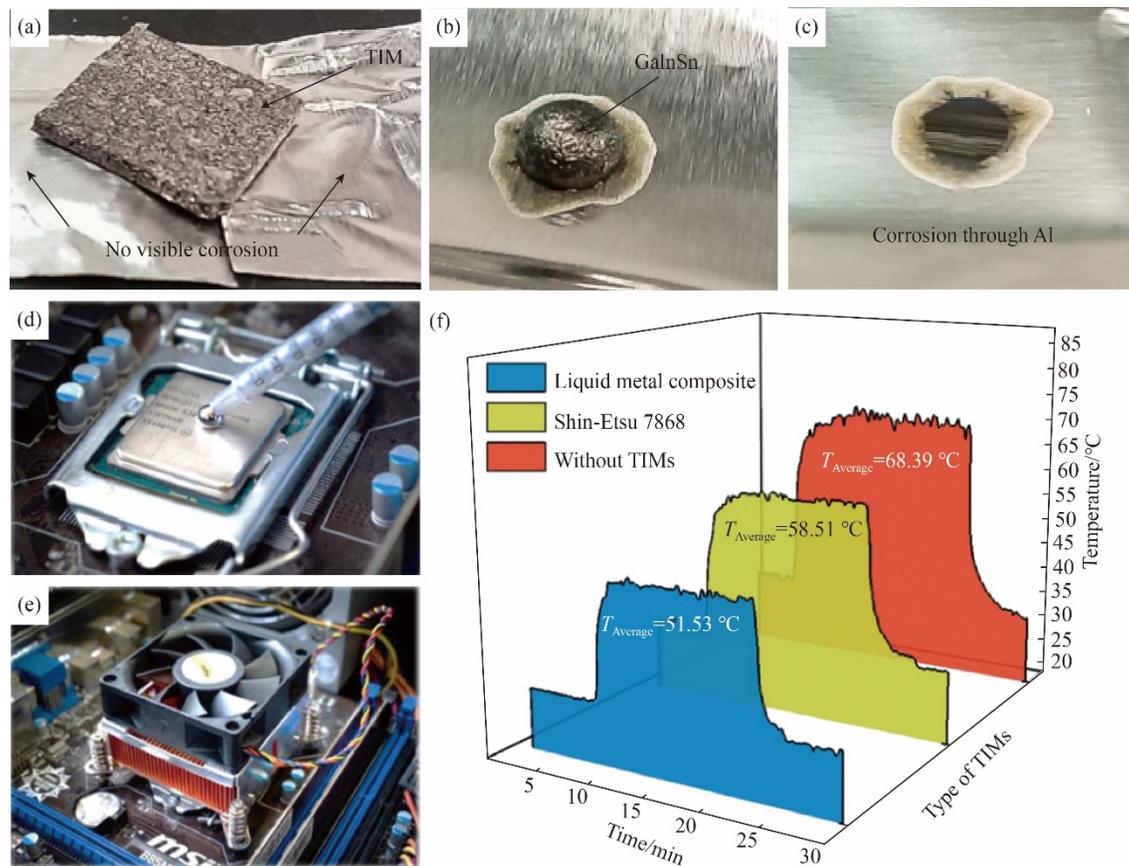


图6 热界面材料的制备及应用

(a)采用预混方法制成的 25%EGaInSn, 25%Cu 和 50%PDMS 样品在 55 °C 和 3 MPa 条件下夹在铝箔中 40 h 后的情况;(b)铝箔上的 EGaInSn 在室温下 24 h 后的情况以及(c)铝被腐蚀出的孔;(d)在安装散热器之前放置在 CPU 的顶部表面上的 Ga-LM 复合材料和(e)CPU 冷却系统的宏观图像;(f)使用 Shin-Etsu 7783, EGaInSn/Cu 复合材料和没有任何热界面材料的 CPU 内核温度比较

Fig.6 Preparation and application of thermal interface materials

(a) 25%EGaInSn, 25%Cu and 50%PDMS samples made by premixed method after 40 h clamped in aluminum foil at 55 °C and 3 MPa; (b) Condition of EGaInSn on aluminum foil after 24 h at room temperature and (c) holes out of which aluminum is corroded^[44]; Optical images of (d) Ga-LM composite placed on top surface of CPU before installing heatsink and (e) CPU cooling systems; (f) Temperature comparison of CPU cores using Shin-Etsu 7783, EGaInSn/Cu composites and without any thermal interface materials^[45]

可高达 $86.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。EGaInSn/Cu 复合材料在实际电子产品的热管理中具有满意的传热性能。

3.4 其他领域

当前,全球消费者正在寻求更长循环寿命和更高能量密度的锂离子电池^[46]。锂离子电池中存在的问题,也是能源器件中迫切需要解决的问题,硅是锂离子电池理论容量最高的阳极之一,但由于在锂化过程中其体积膨胀较大而限制其具体应用^[47]。镓锡合金具有流动性和自愈能力,在硅的锂化和衰减过程中起到液体缓冲作用,并修复因体积膨胀和收缩而产生的裂纹,因此是一个非常好的选择。Wu 等^[48]将自修复 EGaSn 和硅的复合材料作为高性能锂离子电池负极,通过将硅和镓锡合金混合来减轻硅阳极的体积变化引起的降解。采用超声和铣削法制备了复合材料,且 EGaSn/Si

的重量比是 1:2,制备过程如图 7(a)所示。图 7(b)展示了基于 EGaSn/Si 复合材料阳极的锂离子电池的长期循环性能,图 7(c)展示了 EGaSn/Si 在不同倍率的冲/放电性能,测试结果表明,复合阳极经 1000 次循环后提供约 670 mAh/g 的可逆容量,具有高容量和优异的可循环性,表明这种对 LM 的保护可以延长循环寿命。由图 7(d)可以看出,在 0.05 mV/s 的速率下进行了循环伏安(CV)测试。在第一个循环中,存在不可逆峰,这与 SEI 层的形成(约 1.2 V)和氧基的还原有关。经过前几个循环,氧化还原反应在第四个循环时趋于稳定。阴极锂插入主要发生在锡的 0.41 V ,镓的 0.51 V 和 0.71 V 以及硅的 0.16 V ;锡在 0.87 V ,镓在 0.77 V 和 0.95 V ,硅在 0.36 V 和 0.53 V 时进行阳极锂迁移。

在日常生活中,电磁辐射严重危害人体健康

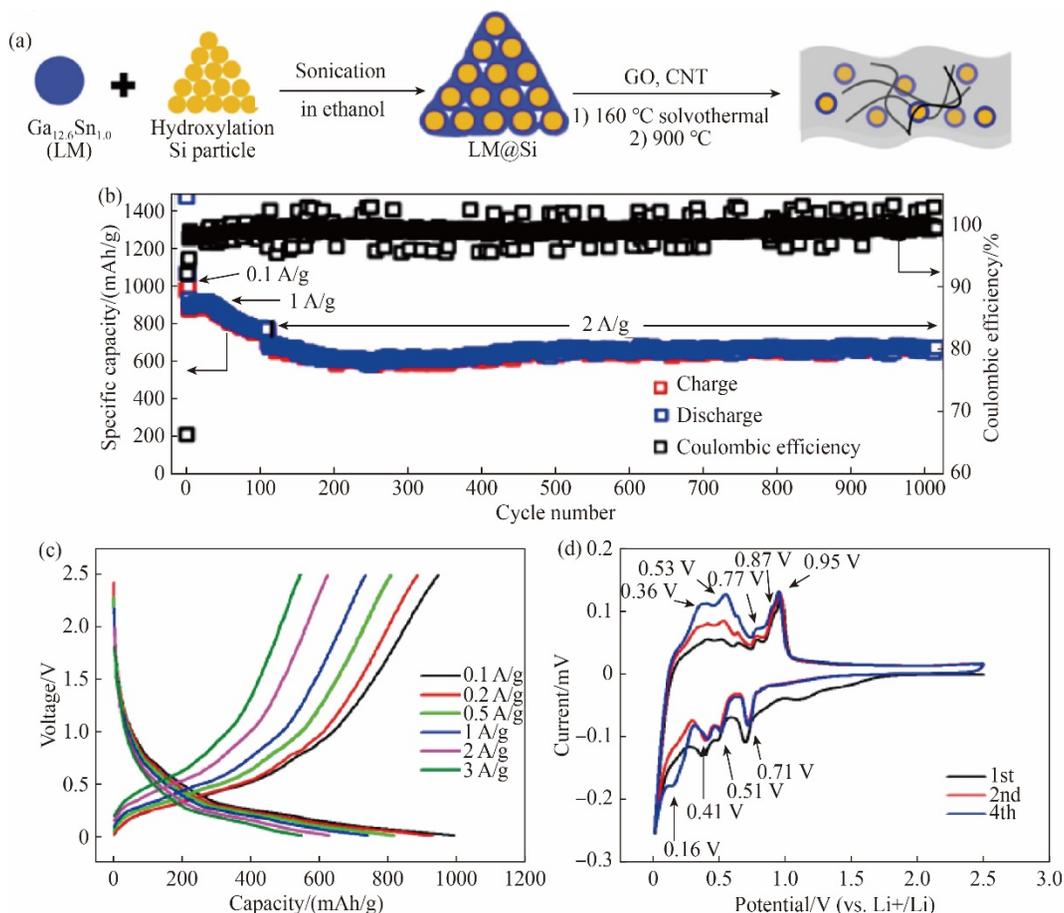


图 7 (a)EGaSn/Si 复合材料合成示意图; (b)基于 EGaSn/Si 复合材料阳极的锂离子电池的长期循环性能; (c)EGaSn/Si 复合材料不同速率下的充电/放电曲线; (d)EGaSn/Si 复合材料在 0.05 mV/s 时的 CV 曲线

Fig.7 (a) Schematic diagram of EGaSn/Si composite synthesis; (b) Long-term cycling performance of lithium-ion batteries based on EGaSn/Si composite anodes; (c) Charge/discharge curves of EGaSn/Si composites at different rates; (d) CV curves of EGaSn/Si composites at 0.05 mV/s ^[48]

和电子设备的正常运行,因此开发高性能电磁干扰屏蔽材料是缓解电磁辐射污染的关键。传统金属由于其超高的导电性,已成为实现卓越电磁干扰屏蔽性能的候选材料。然而,传统金属如银和铜在电磁干扰屏蔽中的进一步应用受到其在金属纳米颗粒在聚合物基体中的刚性或分散性差的阻碍。相比之下 Ga-LM 具有优良的导电性和易于加工等优点,是屏蔽电磁干扰的理想材料。但 Ga-LM 由于高表面张力导致的相容性差,加工过程中形成的绝缘氧化壳,以及 Ga-LM 在高温下难以控制的流动性,严重阻碍了其在 EMI 屏蔽领域的应用。为了解决上述问题, Liao 等^[20]开发了一种将球磨分散、冷冻干燥和压缩成型相结合的新型加工策略,以获得独立的柔性 EGaIn/CNF 薄膜(EGaIn/纤维素纳米纤维复合材料),其中球磨产生的 EGaIn 液滴的氧化壳被机械压缩破坏,EGaIn 液滴在 CNF 的约束下聚结,从而构建一个连续的导电路径。结果表明,坚固的 EGaIn/CNF 薄膜的抗拉强度在 30 MPa 以上,电导率为 96000 S/m,在 4~18 GHz 的宽广频率范围内,覆盖 c 波段, x 波段和 Ku 波段,其屏蔽效能(SE)在 65 dB 以上,厚度仅为 300 μm 。经高温处理后,EGaIn/CNF 薄膜具有良好的结构稳定性和电磁干扰屏蔽性能。该策略有效利用了 EGaIn 优异的导电性和 CNF 良好的黏附性,同时克服了 Ga-LM 易氧化和重聚集的缺点,并为 Ga-LM 在便携式和可穿戴智能电子产品中的潜在应用铺平了道路。

4 总结与展望

本文综述了近年来 Ga-LM 与绝大多数金属和非金属形成复合材料的情况,并着重介绍了 Ga-LM 复合材料在柔性电子皮肤、印刷技术和芯片热管理等领域的研究进展。阐述了 Ga-LM 与不同材料进行复合的实际应用。例如, Ga-LM 与镁的复合物作为一种新型的功能性光热转换材料,在未来的临床肿瘤治疗中具有广阔的应用前景。另外, Ga-LM 与铜颗粒或碳化硅的复合也可以应用于热界面材料,这表明 Ga-LM 无论与金属还是非金属复合,都具有出色的热导率,在芯片热管理方向具有良好的应用潜力。

在电子皮肤领域, Ga-LM 电子皮肤能够替代传

统医疗电子设备,实现对身体状况的实时准确监测。此外, Ga-LM 与其他纳米粒子、非金属有机材料的结合或混合系统构建,仍有大量改进物理特性(如机械、电气、黏性等)的空间。Ga-LM 及其复合材料具有熔点低、接触面积大等特点,适用于未来二维或三维材料的生长,但在某些领域的应用会受到其自身特性的限制。因此,在未来的发展中,应该探索克服这些不利因素的方法,以拓展 Ga-LM 的应用领域,如电池电极材料等。

Ga-LM 复合材料的打印技术仍在不断研究中。尽管在印刷工艺设备、材料和软件开发方面取得了很大进展,但在技术转化、推广和产业化方面仍有不足之处。未来,可以进一步发展更先进的印刷方法,如激光印刷、微接触印刷等,以制备超高精度的 Ga-LM 电子器件。基于 Ga-LM 的打印技术将为柔性智能机器人、电子皮肤、柔性电源等制造领域带来更大的发展价值。Ga-LM 复合材料的可变形性和导电性为可变形柔性机械的实现提供了新的可能性,使其能够在不同形态间自由转换。全面了解 Ga-LM 复合材料的应用和发展,将为进一步的发展奠定坚实基础。

参考文献:

- [1] LIDE D R. CRC Handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC press, 2004: 1.
- [2] LU Y, HU Q Y, LIN Y L, PACARDO D B, WANG C, SUN W J, LIGLER F S, DICKEY M D, GU Z. Transformable liquid-metal nanomedicine [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 10066.
- [3] DICKEY M D. EML webinar overview: liquid metals at the extreme [J]. Extreme Mechanics Letters, 2020, 40: 100863.
- [4] LIU Y, JI X Y, LIANG J J. Rupture stress of liquid metal nanoparticles and their applications in stretchable conductors and dielectrics [J]. npj Flexible Electronics, 2021, 5(1): 11.
- [5] HU H, SHAIKH K, LIU C. Super flexible sensor skin using liquid metal as interconnect [A]. Proceedings of the Sensors, 2007 IEEE [C]. 2007.
- [6] LEE G W, PARK M, KIM J, LEE J I, YOON H G. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler [J]. Composites Part A: Ap-

- plied Science and Manufacturing, 2006, 37(5): 727.
- [7] PARK Y G, MIN H, KIM H, ZHEXEMBEKOVA A, LEE C Y, PARK J U. Three-dimensional, high-resolution printing of carbon nanotube/liquid metal composites with mechanical and electrical reinforcement [J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 4866.
- [8] DING G, ZHU Y, WANG S, GONG Q, SUN L, WU T, XIE X, JIANG M. Chemical vapor deposition of graphene on liquid metal catalysts [J]. Carbon, 2013, 53: 321.
- [9] YU Z W, CHEN Y C, YUN F F, CORTIE D, JIANG L, WANG X L. Discovery of a voltage-stimulated heartbeat effect in droplets of liquid gallium [J]. Physical Review Letters, 2018, 121(2): 024302.
- [10] 李洋, 王松伟, 刘劲松, 张士宏, 韩秋水, 胡宽雨. 铜基薄壁热管应用现状及发展趋势 [J]. 铜业工程, 2022(2): 1.
- [11] KIM H, BOYSEN D A, NEWHOUSE J M, SPATOCCO B L, CHUNG B, BURKE P J, BRADWELL D J, JIANG K, TOMASZOWSKA A A, WANG K, WEI W, ORTIZ L A, BARRIGA S A, POIZEAU S M, SADOWAY D R. Liquid metal batteries: past, present, and future [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(3): 2075.
- [12] TAVAKOLI M, MALAKOOTI M H, PAISANA H, OHM Y, GREEN MARQUES D, ALHAIS LOPES P, PIEDADE A P, DE ALMEIDA A T, MAJIDI C. EGaIn-assisted room-temperature sintering of silver nanoparticles for stretchable, inkjet-printed, thin-film electronics [J]. Advanced Materials, 2018, 30(29): 1801852.
- [13] KI S, SHIM J, OH S, RYU S, KIM J, NAM Y. Rapid enhancement of thermal conductivity by incorporating oxide-free copper nanoparticle clusters for highly conductive liquid metal-based thermal interface materials [A]. Proceedings of the 2021 IEEE 71st Electronic Components and Technology Conference (ECTC) [C]. 2021.
- [14] KI S, SHIM J, OH S, KOH E, SEO D, RYU S, KIM J, NAM Y. Gallium-based liquid metal alloy incorporating oxide-free copper nanoparticle clusters for high-performance thermal interface materials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 170: 121012.
- [15] DAALKHAIJAV U, YIRMIBESOGLU O D, WALKER S, MENGÜÇ Y. Rheological modification of liquid metal for additive manufacturing of stretchable electronics [J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(4): 1700351.
- [16] KONG W, WANG Z Y, WANG M, MANNING K C, UPPAL A, GREEN M D, WANG R Y, RYKACZEWSKI K. Oxide-mediated formation of chemically stable tungsten-liquid metal mixtures for enhanced thermal interfaces [J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): 1904309.
- [17] KONG W, WANG Z, CASEY N, KORAH M M, UPPAL A, GREEN M D, RYKACZEWSKI K, WANG R Y. High thermal conductivity in multiphase liquid metal and silicon carbide soft composites [J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(14): 2100069.
- [18] CHEN Y Z, ZHOU T J, LI Y Y, ZHU L F, HANDSCHUH-WANG S, ZHU D Y, ZHOU X H, LIU Z, GAN T S, ZHOU X C. Robust fabrication of nonstick, noncorrosive, conductive graphene-coated liquid metal droplets for droplet-based, floating electrodes [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(8): 1706277.
- [19] WANG H, XING W K, CHEN S, SONG C, DICKEY M D, DENG T. Liquid metal composites with enhanced thermal conductivity and stability using molecular thermal linker [J]. Advanced Materials, 2021, 33(43): 2103104.
- [20] LIAO S Y, WANG X Y, LI X M, WAN Y J, ZHAO T, HU Y G, ZHU P L, SUN R, WONG C P. Flexible liquid metal/cellulose nanofiber composites film with excellent thermal reliability for highly efficient and broadband EMI shielding [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 129962.
- [21] 丁建伟, 邱长军, 杨帆. 铜材料与镓基液态金属相容性的研究进展 [J]. 机械工程师, 2021(4): 13.
- [22] DOUDRICK K, LIU S, MUTUNGA E M, KLEIN K L, DAMLE V, VARANASI K K, RYKACZEWSKI K. Different shades of oxide: from nanoscale wetting mechanisms to contact printing of gallium-based liquid metals [J]. Langmuir, 2014, 30(23): 6867.
- [23] FARRELL Z J, TABOR C. Control of gallium oxide growth on liquid metal eutectic gallium/indium nanoparticles via thiolation [J]. Langmuir, 2018, 34(1): 234.
- [24] CHANG H, ZHANG P, GUO R, CUI Y, HOU Y, SUN Z, RAO W. Recoverable liquid metal paste with reversible rheological characteristic for electronics printing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 14125.

- [25] LIN Z Y, LIU H Q, LI Q G, LIU H, CHU S, YANG Y, CHU G. High thermal conductivity liquid metal pad for heat dissipation in electronic devices [J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(5): 368.
- [26] WANG C, GONG Y, CUNNING B V, LEE S, LE Q, JOSHI S R, BUYUKCAKIR O, ZHANG H, SEONG W K, HUANG M, WANG M, LEE J, KIM G H, RUOFF R S. A general approach to composites containing non-metallic fillers and liquid gallium [J]. *Science Advances*, 2021, 7(1): eabe3767.
- [27] WEI S, YU Z F, ZHOU L J, GUO J D. Investigation on enhancing the thermal conductance of gallium-based thermal interface materials using chromium-coated diamond particles [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(7): 7194.
- [28] WANG X L, YAO W H, GUO R, YANG X H, TANG J B, ZHANG J, GAO W P, TIMCHENKO V, LIU J. Soft and moldable Mg-doped liquid metal for conformable skin tumor photothermal therapy [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(14): 1800318.
- [29] CAO L, YU D, XIA Z, WAN H, LIU C, YIN T, HE Z. Ferromagnetic liquid metal: ferromagnetic liquid metal plasticine with transformed shape and reconfigurable polarity [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 2070136.
- [30] WU D, LIU D Y, TIAN X, LEI C, CHEN X, ZHANG S, CHEN F, WU K, FU Q. A universal mechanochemistry allows on-demand synthesis of stable and processable liquid metal composites [J]. *Small Methods*, 2022, 6(7): 2200246.
- [31] DE CASTRO I A., CHRIMES A F, ZAVABETI A, BEREAN K J, CAREY B J, ZHUANG J, DU Y, DOU S X, SUZUKI K, SHANKS R A, NIXON-LUKE R, BRYANT G, KHOSHMANESH K, KALANTAR-ZADEH K, DAENEKE T. A gallium-based magnetocaloric liquid metal ferrofluid [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7831.
- [32] MEI S F, GAO Y X, DENG Z S, LIU J. Thermally conductive and highly electrically resistive grease through homogeneously dispersing liquid metal droplets inside methyl silicone oil [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2014, 136(1): 011009.
- [33] RALPHS M, KONG W, WANG R Y, RYKACZEWSKI K. Thermal conductivity enhancement of soft polymer composites through magnetically induced percolation and particle-particle contact engineering [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(6): 1801857.
- [34] TANG J B, ZHAO X, LI J, ZHOU Y, LIU J. Liquid metal phagocytosis: intermetallic wetting induced particle internalization [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(5): 1700024.
- [35] TANG J B, ZHAO X, LI J, GUO R, ZHOU Y, LIU J. Gallium-based liquid metal amalgams: transitional-state metallic mixtures (TransM2ixes) with enhanced and tunable electrical, thermal, and mechanical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 35977.
- [36] LI G, JI Y, WU M, MA H. Highly conductive thermal paste of liquid metal alloy dispersed with copper particles [Z]. 2016. 10.1115/HT2016-7374.
- [37] GUO R, SUN X Y, YAO S Y, DUAN M, WANG H, LIU J, DENG Z. Semi-liquid-metal-(Ni-EGaIn)-based ultraconformable electronic tattoo [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(8): 1900183.
- [38] YANG J H, CAO J Q, HAN J, XIONG Y, LUO L, DAN X, YANG Y, LI L, SUN J, SUN Q. Stretchable multifunctional self-powered systems with Cu-EGaIn liquid metal electrodes [J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107582.
- [39] HAJALILOU A, SILVA A F, LOPES P A, PARVINI E, MAJIDI C, TAVAKOLI M. Biphasic liquid metal composites for sinter-free printed stretchable electronics [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(5): 2101913.
- [40] 林正得, 颜庆伟, 代文, 吕乐, 谭雪. 六方氮化硼导热复合材料研究进展 [J]. *集成技术*, 2019, 8(1): 24.
- [41] 任琳琳, 王芳芳, 曾小亮, 孙蓉, 许建斌, 汪正平. 氮化硼纳米片/银纳米杂化颗粒填充的环氧树脂复合材料的制备及其性能研究 [J]. *集成技术*, 2019, 8(1): 3.
- [42] LIU H, LIU H Q, LIN Z Y, CHU S. AlN/Ga-based liquid metal/PDMS ternary thermal grease for heat dissipation in electronic devices [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(9): 2668.
- [43] ZHANG Z J, ZHAO L J, LI Z Q, HUA Y, JIAO T, LIN L, ZHAO Y, HAN B, DENG Q, HU N. Construction and the performance of the combination heat transfer mode of dots-and-plane based on liquid metal and AlN [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 624:

- 157166.
- [44] RALPHS M I, KEMME N, VARTAK P B, JOSEPH E, TIPNIS S, TURNAGE S, SOLANKI K N, WANG R Y, RYKACZEWSKI K. In situ alloying of thermally conductive polymer composites by combining liquid and solid metal microadditives [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 2083.
- [45] ZHENG Z H, WEI S, YANG Y R, ZHANG D, YANG D, LI W, GUO J. Low-temperature solidifiable liquid metal with ultrahigh thermal conductivity enabled by spontaneous phase transition for electronics' safety and long-life cooling [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(11): 2201817.
- [46] 张毅, 王文艳, 王亚平, 张伊放. 硫化锌/氮硫共掺杂碳纤维复合材料的制备及其储锂特性 [J]. *铜业工程*, 2023(4): 23.
- [47] 黎子龙, 刘婷婷, 段长琦, 谷月月, 张志佳. 铜集流体在碱金属电池中的应用及研究进展 [J]. *铜业工程*, 2023(4): 1.
- [48] WU Y P, HUANG X K, HUANG L, GUO X, REN R, LIU D, QU D, CHEN J. Self-healing liquid metal and si composite as a high-performance anode for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(4): 1395.

Research Progress on Gallium-Based Low-Melting-Point Alloy Composite Materials

CHEN Junjie^{1,2}, WANG Shutong¹, YU Zhenwei¹

(1. *Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China*; 2. *Department of Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China*)

Abstract: In recent years, gallium-based low-melting-point alloys or gallium-based liquid metal composites have demonstrated significant potential applications. This is attributed to the diverse properties offered by gallium-based low-melting-point alloys, which exhibit both liquid flowability and metallic characteristics at room temperature. This paper provided an overview of the development background of gallium-based low-melting-point alloys and their composites, offering detailed insights into the preparation, properties, and applications of these composite materials. The methods and mechanisms of gallium-based low-melting alloy composites in the composites of metallic and non-metallic materials were summarized. Furthermore, the latest research progress of room-temperature gallium-based liquid metal composites in many fields such as intelligent sensing electronic skin, printing and thermal interface materials were elaborated. The future development of liquid metal technology was prospected, and it provided strong basic research support for the further development and application of gallium-based liquid metal matrix composites.

Key words: gallium-based low melting point alloys; composite materials; flexible electronic skin; thermal interface materials

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2024.01.015