● 前沿进展 Research Progress ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4077

镓基液态金属颗粒的过冷和氧化行为研究进展

何思远[1],姚 斌[1],苏海军[2],曾铱航[1],王 润[1],黄起予[1]

(1. 西安电子科技大学 空间科学与技术学院,陕西 西安 710071; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘 要:镓基液态金属以其流动性、高导电性、高导热性和无毒性等优点,在柔性电子领域引起广泛关注。其流动性和理论上无限的延展性是其在柔性电子中具有突出优势的核心因素。镓基液态金属展现出显著的过冷特性,可在远低于其熔点的温度下保持液态,为低温应用开辟了可能性。在含氧/含水环境中,液态金属易发生氧化反应,形成氧化物甚至完全转变为固体。在过冷状态下突然的结晶凝固和在含氧/含水环境中的氧化反应可能导致流动性和原有性能丧失,进而影响其结构和功能的稳定性。本文综述了镓基液态金属的过冷和氧化行为,详细阐述了其转变机制,并对当前面临的挑战和未来的发展方向进行了探讨。

关键词:镓基液态金属;液态稳定性;过冷;氧化;凝固

中图分类号:TG132.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2024)07-0605-12

Research Progress on the Supercooling and Oxidation Properties of Ga–based Liquid Metal

HE Siyuan[1], YAO Bin[1], SU Haijun[2], ZENG Yihang[1], WANG Run[1], HUANG Qiyu[1]

(1. School of Aerospace Science and Technology, Xidian University, Xi'an 710071, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ga-based liquid metals have gained significant attention in the field of flexible electronics due to their inherent properties such as good fluidity, high electrical and thermal conductivity, and non-toxicity. The undercooling phenomenon and oxidation behavior of these liquid metals are crucial factors influencing their stability and applicability in various environments. Under specific conditions, Ga-based liquid metals exhibit remarkable undercooling behavior, maintaining a liquid state even at temperatures far below their solidification point. They readily react with oxygen and water, leading to the formation of solid oxides, which poses challenges to their stability and functionality. This paper provides a comprehensive review of the research progress on the undercooling and oxidation properties of Ga-based liquid metals. It discusses the mechanisms behind undercooling and the formation of oxide layers, emphasizing the factors affecting their stability and controllability. Furthermore, recent advancements in mitigating undercooling and oxidation effects is explored.

Key words: gallium-based liquid metal; liquid stability; undercooling; oxidation; solidification

随着柔性电子材料与器件在医疗健康、柔性机器人和人机交互等领域的广泛应用,柔性电子技术已成为科学与工业领域的研究焦点[1]。镓基液态金属因其出色的流动性、高导电性、高导热性、几乎零挥发性以及对人体的无毒性,已成为制造电磁调控器件[2]、柔性导体与传感器[3]、导电墨水[4]、润滑剂[5]、以及低温医疗器械[6]的理想材料,目前已是电子信息材料领域的前沿研究热点。与通过结合柔性基体和刚性功能介质以融合力学柔性和功能性的材料相比,镓基液态金属的流动性赋予其理论上的无限延展性,这使其能够适应各种形状和曲率的表面,为柔性电子技术提供了更为灵活的应用选择[7-9]。流动性

收稿日期:2024-04-17

基金项目:国家自然科学基金(52303156);西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202305)

作者简介:何思远,2003 年生,本科生.研究方向为电子信息材料与器件.Email: 21009102288@stu.xidian.edu.cn

通讯作者:姚 斌,1990 年生,博士,讲师.研究方向为镓基液态金属复合材料.Email: binyao@xidian.edu.cn.

苏海军,1981 年生,博士,教授.研究方向为先进定向凝固理论与技术.Email: shjnpu@nwpu.edu.cn

引用格式:何思远,姚斌,苏海军,曾铱航,王润,黄起予.镓基液态金属颗粒的过冷和氧化行为研究进展[J].铸造技术,2024,45(7):605-616.

HE S Y, YAO B, SU H J, ZENG Y H, WANG R, HUANG Q Y. Research progress on the supercooling and oxidation properties of Ga-based liquid metal[J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 605-616.

在镓基液态金属的众多特性中最为关键,因为一旦失去了流动性,其相较于传统的铜或铝等金属将不再具有优势[10]。因此,保持镓基液态金属的液态状态是其发挥独特优势和扩展应用范围的基础。在常用的镓基液态金属中,镓铟锡共晶合金(Galinstan)具有最低的凝固温度(约为 10 ℃)。因此,理论上其应用温度范围应高于 10 ℃。然而,这一温度范围与人类常见的环境温度及设备通常的运行温度相比,难以满足在许多低温环境下的应用需求。

镓基液态金属在某些情况下呈现明显的过冷现象,即在远低于其理论凝固温度时仍能保持液体状态,这为其在低温环境中的应用提供了可能[11-12]。这一特性极为关键,它使得材料能在更低的温度下保持流动性,从而拓宽了其工作温度范围和应用领域[13]。值得注意的是,在过冷状态下使用时,确保液态金属的液态稳定性和可控性至关重要,以防其突然凝固并导致功能失效[14-15]。当镓基液态金属暴露在水溶液或空气中时,其表面可能会发生氧化反应,形成 GaOOH 和 Ga_2O_3 等固体氧化物[16-17]。这种氧化反应改变了金属表面特性,可能会降低其导电、导热和力学性能,进而影响材料和器件的整体性能[18]。温度的升高可以显著加速镓基液态金属的氧化过程,甚至可能导致金属从液态完全转变为固态,从而失去其柔性和功能性[19-20]。因此,掌握镓基液态金属的过冷和氧化行为对于保持其在低温和氧化环境下的液态状态至关重要。如何精确控制这些特性以提高其性能稳定性和扩展成为该领域研究的关键课题之一。本文综述了镓基液态金属的过冷和氧化行为的最新研究进展,探讨了防氧化策略,分析了当前面临的挑战,并对未来研究方向进行了展望,为提升镓基液态金属的液态稳定性,开发新的增强过冷态稳定性和氧化防护措施提供支持。

1 镓基液态金属概述

液态金属是指在常温和常压下能保持液态状态的金属及其合金。根据周期表,有 5 种金属在常温或接近常温时处于液态,包括汞(Hg, -38.83 ℃)、铯(Cs, 28.44 ℃)、铷(Rb, 39.3 ℃)、钫(Fr, 27 ℃)和镓(Ga, 29.8 ℃)。然而,Hg、Cs、Rb 和 Fr 由于安全风险而在实际应用中受到限制。Hg 作为一种广泛使用于电子行业的液态金属,其蒸汽压较高,吸入或摄入可能对人体造成严重的毒性风险,特别是可能损害神经系统和肾脏。Cs 和 Rb 的高反应性使它们在接触空气时可能自燃,存在火灾或爆炸的风险,因此不适合在电子设备中稳定使用。Fr 则以其极端的放射性和稀缺性而著称,使得它在日常应用中极为受限。

2010 年以来,Ga 在柔性电子材料与器件领域的关注度显著增长[21-23]。Ga 的熔点为 29.8 ℃,略高于室温,通常通过与其他元素合金化来降低熔点。研究人员经常选其与铟(In)、锡(Sn)、铋(Bi)和锌(Zn)等元素形成的共晶合金,这些合金不仅熔点低,而且具有高导电性,使得它们在实际应用中极具价值。在商业应用中,常见的镓基液态金属包括 EGaInSn (Galinstan,按重量含 68.5%Ga、21.5%In 和 10%Sn)和 EGaIn 合金(含 75.5%Ga 和 24.5%In),它们的理论熔点分别为 10 和 15.6 ℃[24-25]。值得注意的是,当前关于镓基液态金属熔点的研究存在一定争议,这些争议可归结于是否充分考虑过冷效应的作用。例如,部分研究认为 Galinstan 的熔点可能低至 -19 ℃,而其他研究则显示其熔点为 -10 ℃。实际上,将熔点标为 -19 ℃是基于过冷效应的影响[26-27]。表 1 总结了多种低温合金的物理和化学性质[1,16,23]。从表中可以看出,尽管镓基液态金属在某些单一性能方面不占优势,但它同时具备优异热导率和电导率、低蒸汽压、低黏度及高表面张力等特性,这是其受到关注的关键因素。此外,镓基液态金属的表面在氧化后形成

表1 液态金属的基本性质[1,16,23]

Tab.1 The basic properties of liquid metals[1,16,23]

Liquid metal	Melting point /℃	Vapor pressure /Pa	Electrical conductivity /(10^6 S·m^{-1})	Thermal conductivity /(W·m^{-1}·K^{-1})	Viscosity /(MPa·s)	Surface tension /(mN·m^{-1})
Mercury	-38.8	1 (42 ℃)	1.04 (25 ℃)	8.5	1.53	487
Gallium	29.8	10^{-35} (30 ℃)	7.4 (25 ℃)	40.6 (27 ℃)	1.37	711 (30 ℃)
Indium	156.6	13 (1000 ℃)	12.5 (25 ℃)	81.6 (27 ℃)	-	556 (157 ℃)
Tin	231.9	9×10^{-4} (727 ℃)	8.7 (25 ℃)	66.6 (27 ℃)	-	561.6 (232 ℃)
Bismuth	271.4	-	0.9 (25 ℃)	7.87 (27 ℃)	-	270 (382 ℃)
$GaIn_{24.5}$	15.0	-	3.4 (22 ℃)	26.4 (37 ℃)	1.99	624 (22 ℃)
$GaIn_{20.5}Sn_{12.5}$ (EGaIn)	10.8	-	3.1 (25 ℃)	24.5 (25 ℃)	2.22	535 (25 ℃)
$GaIn_{21.5}Sn_{10}$ (Galinstan)	10.0	<13.3×10^{-6} (500 ℃)	3.5 (20 ℃)	25.4 (37 ℃)	2.4	718 (20 ℃)

的氧化层可防止其微纳米尺度颗粒重新合并,从而使其具备与各种基质形成复合结构的能力[28-30]。因此,作为一种兼具高导电、高导热和液体流动性的特殊金属材料,镓基液态金属在可穿戴设备、人机交互器件和机器人皮肤等领域具有广阔的应用前景[31-32]。

2　液态金属的过冷行为

2.1　镓基液态金属颗粒在弹性体基体中的过冷行为

当镓基液态金属颗粒嵌入弹性体内部并处于受限状态时,通常会表现出显著的过冷行为[30,33]。从表 2 可以看出[10-12, 33-39],其过冷度通常高于 80 K 以上。值得关注的是,虽然 Ga 的熔点大约为 29.8 ℃,但通过过冷效应,Ga 可以在室温甚至远低于熔点下维持液态状态[40]。Di Cicco 等[12]研究表明,当直径为 10~1 000 nm 的 Ga 液滴弥散分散于环氧树脂中时,Ga 颗粒显示出极端的过冷现象。这些 Ga 液滴的凝固温度可降至 -123 ℃,熔化温度为 -19 ℃,过冷度超过 150 K,且这些温度变化区间非常狭窄。Ford 等[10]通过机械搅拌、加热固化和降温等方法,成功制备了在室温下 Ga 颗粒呈液态的弹性体复合材料。虽然该研究没有详细描述降温过程,但结果显示 Ga 金属在弹性体内部确实展示了过冷行为,能够在室温下作为液态金属使用。Liu 等[41]研究发现,Ga 颗粒的尺寸越小,过冷效应越显著。他们认为,颗粒尺寸越小,比表面积越大,这增强了表面效应,因此导致更显著的过冷效应。Tutika 等[37]通过流延法制备了 EGaIn 颗粒/硅橡胶复合材料,研究了不同粒径颗粒的结晶温度和熔化温度。研究发现,颗粒的尺寸越小,凝固点越低,过冷度越大。例如,粒径从 80 μm 降至 20 和 1 μm 时,凝固温度分别从 -70 ℃降至 -85 和 -90 ℃,过冷度分别为 85、100 和 105 K,这使得 EGaIn 颗粒能在远低于其理论熔点的温度下维持液态状态。由此可见,相比于块状液态金属,颗粒的过冷度更大,在低温下更加稳定[37,41]。Yunusa 等[36]在研究中发现,将 Ga 和 EGaIn 置于液晶聚合物之间时,这些材料在冷却过程中表现出超过冷效应。特别地,Ga 在冷却到约 -51 ℃时可以形成 α-Ga 相,这一温度远低于其正常的固化点。同时,研究中还观察到液态 Ga 和 EGaIn 可以在其表面形成一种类似于液晶的结构。这种液晶状结构有助于解释为何液态 Ga 在超过冷状态下能够维持液态而不发生结晶。这些研究表明,液态金属颗粒的微纳尺度和受限环境可以显著影响其热稳定性和物理状态,为开发面向复杂极端环境下应用的高性能复合材料提供了新的可能性。Malakooti 等[13]探索了过冷液态 Ga 在可拉伸电子设备中的应用。通过使用低表面能的封装材料(如聚二甲基硅氧烷)与过冷 Ga 共存,从而防止 Ga 暴露于可能诱导结晶的环境。此外,为了防止 Ga 在电子组件的金属接触点之间固化,研究中使用了具有低表面能的导电介质。通过这种方式,研究人员成功将电子组件集成到基于过冷 Ga 的可伸缩电路中,在发生变形的条件下,Ga 仍然保持在过冷状态,从而保持了电路的高度灵活性和延展性。

液态金属在弹性体基体内部的极端过冷现象主要可归结于两个方面。首先,液态金属表面会形成一层光滑的氧化物薄膜,这层薄膜有效地隔绝了液态金属与潜在的形核质点之间的接触,有助于金属保持在过冷状态(图 1)[42]。此外,由于氧化层通常厚度极薄,它本身具有一定的柔性,使其能够在一定程度上适应外界压力或形变,而不易破裂。其次,弹性体基体具有良好的柔性和延展性,并且通常是非晶态材料,这使其不太可能作为形核质点,同时可隔绝与成核表面接触[12]。同时,柔性基体材料能够有效吸收

表2 液态金属颗粒过冷度

Tab.2 The reported undercooling of liquid metal particles

Liquid metal	Particle size/μm	Matrix and environment	Undercooling/K	Ref.
Ga	0.1~1	Encapsulated in resin	>150	[12]
Ga	0.05	Supported on sapphire	>120	[34]
Ga	0.05-0.15	Supported on amorphous silica	>213	[35]
Ga	Bulk	Sandwiched between polymers	81	[36]
Ga	200~500	Distributed in elastomer	>5	[10]
Ga	Micrometer-scale	Distributed in elastomer	>5	[11]
EGaIn	80	Distributed in elastomer	85	[37]
EGaIn	20	Distributed in elastomer	100	[37]
EGaIn	1	Distributed in elastomer	105	[37]
EGaIn	0.1~1	Distributed in elastomer	101	[33]
EGaIn	0.2	At high vacuum	116	[38]
EGaInSn	0.07~0.15	Exposed to air	150	[39]

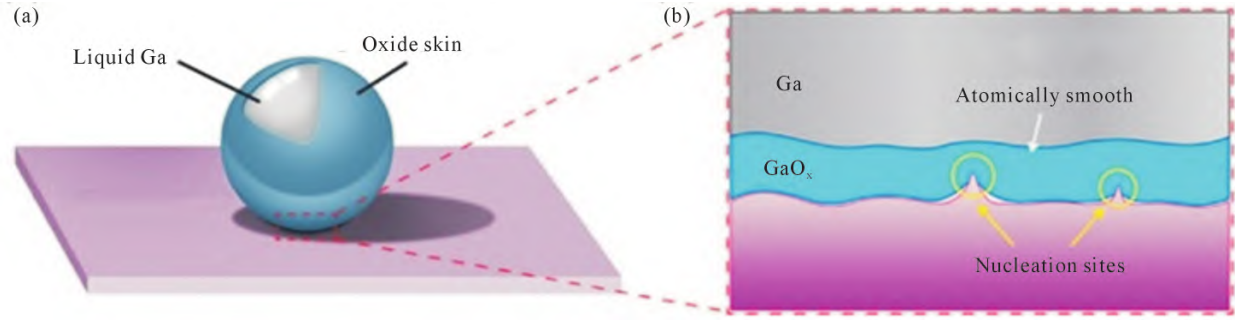


图 1 氧化物薄层对镓基液态金属过冷度的影响:(a) 液态金属颗粒结构示意图;(b) 氧化层对过冷行为的作用机制[42]

Fig.1 Effect of a thin oxide layer on the supercooling of Ga-based liquid metals: (a) schematic diagram of liquid metal particles on a substrate; (b) mechanism by which the oxide layer improves the supercooling behavior[42]

和缓解外部的压力或机械应力,进一步减少对氧化层的损伤。因此,氧化层与柔性基体的协同作用有效减少了异质成核的影响,维护了液态金属颗粒的过冷状态。此外,与大块材料相比,微纳米级液滴的过冷度通常更高,这主要可从两个方面理解。首先,当单个颗粒中发生随机成核事件时,周围的弹性体作为物理屏障,阻止凝固过程向其他颗粒扩散[40]。其次,液滴尺寸越小,内部潜在成核剂的存在概率越低,通常表现出更显著的过冷效应。然而,在液态金属复合材料经历较大的机械变形时,氧化物薄膜可能会破裂并发生聚集,这增加了液态金属与形核质点接触的机会,可能触发突发性的凝固[15]。这种机械变形诱导的凝固行为为设计和制备具有可调刚度的智能材料和器件提供了可能,但同时也可能影响复合材料在低温或动态应用环境下的稳定性[43]。这些特性表明,虽然液态金属的过冷现象在某些应用中具有优势,但也需谨慎处理其在机械应力下的行为,以避免不希望的凝固行为,特别是在需要高度可靠性和稳定性的应用场景中。

2.2 镓基液态金属颗粒在开放环境中的过冷行为

在高真空、大气和溶液环境中,镓基液态金属颗粒表现出显著的过冷行为(表 2)。Tang 等[38]利用透射电镜原位观察了高真空环境中 EGaIn 纳米颗粒在降温过程中的结构转变行为。研究发现,当温度降至 -32 ℃时,EGaIn 颗粒转变为以固体 In 为核、液态 Ga 为壳的核/壳结构;继续降温至 -100 ℃时,Ga 发生凝固,形成由固体 Ga 和 In 组成的 Janus 结构(图 2)[33]。这些发现表明,在降温过程中,EGaIn 颗粒不仅具有显著的过冷特性,过冷度可达 110 K,而且伴随有相分离现象[44-45]。此外,这种相分离现象在不同的冷/热循环中具有重复性,并且与 Ga-In 合金中 In 的含量有关。In 含量的增加会影响相分离后的 Gibbs 自由能变化,当 In 的含量增加到 70%(质量分数)时,固体核/液态壳结构的颗粒在室温下热力学上更为稳定。此外,研究人员在三元 EGaInSn 纳米颗粒中观察到类似的相分离和过冷现象。纳米颗粒中的相分离导致了 Janus 结构的形成,其中两种相在同一时间共存。由温度变化衍生的 Janus 纳米颗粒可能在等离子体和(光)催化活性等领域具有重要应用前景[38,46]。

尽管单质 Ga 金属在室温下通常为固态,但它展现出显著的过冷行为,能在低于其凝固点的低温下维持液态。Rodney 等[11]提出了一种制备液态金属复合材料的通用方法,即通过剧烈搅拌将液态 Ga 与非金属颗粒(如石墨烯氧化物、石墨、金刚石和碳化硅)混合,形成具有膏状或腻子状的复合材料。在搅拌过程中,Ga 始终保持液态,即使在大气环境中受到剧烈力量作用时也展现出良好的稳定性,表明 Ga 具有强烈过冷倾向。除此之外,纳米尺度的 Ga 颗粒展现出独特的多相行为。在室温条件下,热力学上最稳定的是 α-Ga 相,而 β-Ga、γ-Ga 和 δ-Ga 相则仅在低温下可稳定存在[47-48]。由于 Ga 金属的这四种相态均具有很高的成核障碍,它们通常展现出极端的过冷度[49]。Losurdo 等[34]研究发现,蓝宝石支撑的 Ga 纳米颗粒可同时包含固态和液态两种相。这些颗粒在 180~800 K 范围内热稳定,表现出过冷和过热现象,当温度降低至 180 K 以下和高于 800 K 时,这些 Ga 颗粒才会分别完全转变为固体和液体。此外,Parravicini 等[35]观察发现,直径在3~15 nm 范围的 Ga 颗粒在 90 K 的超低温度下可保持数天不结晶,这一温度远低于 Ga 的正常熔点(303 K)。

通过对镓基液态金属颗粒进行表面改性,可以显著提高其稳定性并增强其在不同环境中的分散性和兼容性。例如,Yan 等[33]采用表面引发的原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)方法在 EGaIn 颗粒表面包覆了多种聚合物壳层。图 3a 展示了在颗粒表面接枝包覆聚(丁基丙烯酸酯–甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物(PBA-PMMA)的结构示意图。这些聚合物薄层不仅提高了 EGaIn 颗粒在水性溶剂中的分散性,还显著降低了它们的凝

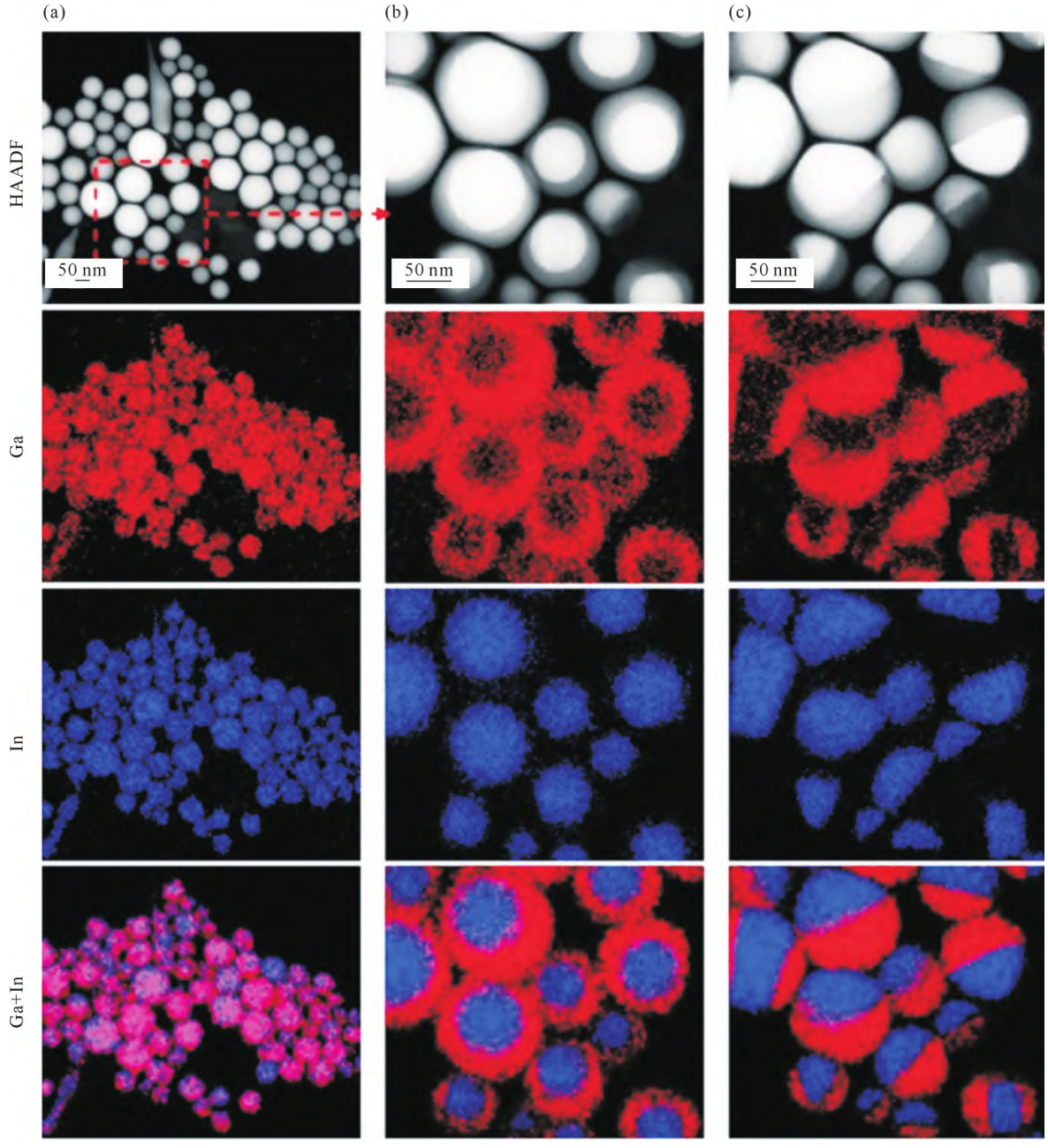


图 2 HAADF 和 EDS 捕获的降温过程中 $Ga_{30}In_{70}$ 纳米颗粒相分离行为：(a) 297 K; (b) 241 K; (c) 173 K[33]

Fig.2 Phase separation of $Ga_{30}In_{70}$ nanoparticles during cooling obtained by HAADF and EDS elemental maps: (a) 297 K; (b) 241 K; (c) 173 K[33]

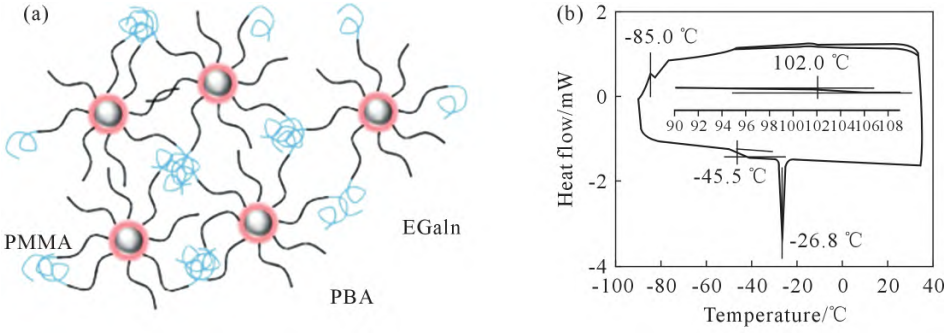


图 3 PMMA-b-PBA 接枝 EGaIn 镓基液态金属的结构示意图和过冷行为：(a) 交联结构示意图；(b) DSC 曲线，插图为 PMMA 在 T_g 温度附近的 DSC 曲线[39]

Fig.3 Illustration and thermoplastic behavior of PMMA-b-PBA-grafted EGaIn hybrid materials: (a) illustration of the materials; (b) DSC curve of the materials, with the inset showing the section of the DSC curve of a separate scan within a temperature range covering the T_g of PMMA[39]

固温度,使凝固点降至 -85 ℃,熔点降至 -26.8 ℃(图 3b)。此外,Ren 等[39]将 EGaInSn 颗粒分散于有机溶剂中,成功开发出一种适用于喷墨打印的超导纳米颗粒油墨。在打印的电路中,液态金属颗粒的结晶温度可低至 -140 ℃。这些研究结果展示了镓基液态金属颗粒在有机溶剂中以及表面被有机物保护层包覆的环境下显著的过冷行为。通过这种表面工程,可以有效调节液态金属的物理化学属性,从而扩展其在极端温度条件和复杂介质中的应用可能性。

由上可知,镓基液态金属颗粒在弹性体基体和开放环境中均展现出明显的过冷行为,过冷度高达 100 K 以上。这种过冷现象使得液态金属颗粒能够在更低的温度下保持液态状态,从而扩展材料的应用范围,例如,开发在超低温环境中制备电子器件和生物医学器件。然而,液态金属的过冷度受到尺寸、组分相互作用和所处环境等多种因素的影响,导致现有研究中过冷度之间存在差异。因此,未来的研究需要确定液态金属在特定环境下的液态稳定性,并探索适当的方法来调控和利用这种稳定性。这将有助于推动液态金属颗粒复合材料在各种应用领域的发展和实际应用。

3 液态金属的氧化行为

3.1 液态金属颗粒在含氧与含水环境中的氧化行为

镓基液态金属在含氧环境中极易与氧气发生氧化反应,在表面生成厚度约为 0.5~3.0 nm 的氧化物薄膜[16,50]。这层氧化膜虽然薄,但对液态金属颗粒的表面物理和化学性质具有重大影响。液态金属与干燥氧气的反应包括:

$$4Ga+O_2\rightarrow 2Ga_2O \quad (1)$$

$$4Ga+3O_2\rightarrow 2Ga_2O_3 \quad (2)$$

当空气中含有水或在水溶液环境中时,反应还包括:

$$4Ga+2H_2O+3O_2\rightarrow 4GaOOH \quad (3)$$

$$2Ga+4H_2O\rightarrow 2GaOOH+3H_2 \quad (4)$$

通常情况下,Ga_2O 不稳定,GaOOH 一般为棒状结构(图 4)[20]。值得注意的是,在镓基液态金属中,由于各元素(如 Ga、In、Sn、Bi)的还原电位(E_0)不同,这决定了它们形成氧化物的顺序。例如,Ga、In、Sn、Bi 的还原电位分别为 -0.56、-0.34、-0.14 和 0.32 V,导致氧化物形成的顺序为 Ga>In>Sn>Bi。因此 Ga 的氧化物(如 Ga_2O_3)通常首先在表面形成,从而抑制其他元素氧化物(如 InO 和 SnO_2)等的生成[50]。Jia 等[17]系统研究了 EGaIn 在水蒸汽和氧气中的氧化行为。研究发现,当水蒸汽和氧气的压强分别大于 10^{-4} 和 10^{-6} Torr 时,氧气和水分子均会与 EGaIn 表面中的 Ga 反应,形成两层氧化产物:外层为 Ga^{3+} 氧化物(Ga_2O_3)和内层为 Ga^{1+} 氧化物(Ga_2O)。这项研究表明,即使在含有微弱氧气和水分子的环境中,液态金属表面也会生成一层氧化物薄膜。这表明即使在含微量氧气和水分子的环境中,液态金属表面也会自然形成一层氧化物薄膜。在现有研究中,研究人员通常采用搅拌和超声波等方法对块体液态金属进行处理,通过自上而下的方式制备基于液态金属颗粒的溶液和复合材料。因此,液态金属颗粒的表面通常形成核壳结构,金属核被一层自然生成的氧化层所包裹。

表面氧化层的厚度、形态和成分受到诸多因素的影响,包括颗粒大小、氧含量、温度、超声时间以及溶剂类型。在大气环境中,氧化层含有多种不同类型的氧化物,其成分随着深度变化而不同[51]。外层主要含有从环境中吸附的有机污染物,其次是含有有机氧和羟基的有机物,接着依次是 Ga_2O_3 和 Ga_2O 的混合物、In_2O_3 以及未发生氧化的 In 和 Ga 合金组成的内层。同时,环境中的湿度越高,氧化层的厚度也越大。在加热条件下,氧化反应加剧,可能导致液态金属完全转变为其他类型的固态氧化物,失去液态特性和原有功能。例如,Lin 等[20]系统研究了水溶液温度对 Ga 和 EGaIn 颗粒氧化行为的影响。研究发现,在室温下,颗粒可保持液态;然而,当溶液温度升高时,液态颗粒出现相分离,最终转变为 In 颗粒和 GaOOH 棒状结构,表明温度会显著加快相分离和氧化过程(图 4)。Yang 等[19]研究表明,当液态金属在水溶液和 NaCl 溶液中被持续加热时,其表面的 Ga_2O_3 薄膜会逐渐转变为 GaOOH 粒子。Kumar 等[52]在 55 ℃的水浴中对 Ga 液滴进行了 2 h 的超声处理,获得了 GaOOH 纳米棒而非 Ga 颗粒。此外,Sudo 等[53]在 700 ℃下对 Ga 纳米颗粒粉末进行退火处理后,颗粒完全转化为 Ga_2O_3 颗粒。这些研究结果表明了环境因素对氧化物薄膜形成和变化的重要影响,为进一步理解液态金属的氧化行为提供了重要科学依据。

氧化物薄膜对液态金属的性能和应用既有正面也有负面影响,这些效果具体依赖于所追求的性能和应用场景[39]。氧化物薄膜可以作为物理屏障防止异质成核,从而提升过冷度和液态金属的过冷稳定性[42];由于氧化物与陶瓷、聚合物和金属具有良好的润湿性,它还可以增强液态金属与这些材料表面的润湿性和黏附力[54-55];氧化物薄膜还能赋予液态金属固形作用,有助于控制其形状;在液态金属颗粒复合材料中,氧化层起着维持颗粒结构完整性和独立性的关键作用,如果没有这层氧化层,颗粒将重新聚

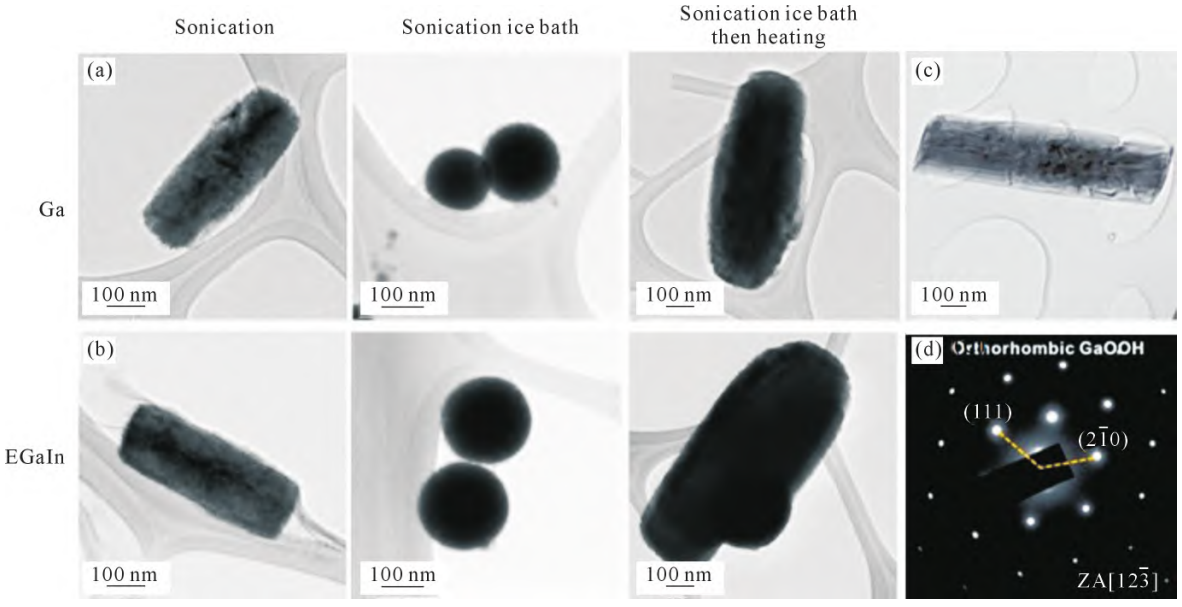


图 4 镓基液态金属颗粒在不同环境下超声后形成的产物形貌与结构：(a) Ga 金属颗粒形貌；(b) EGaIn 合金颗粒形貌；(c) 棒状 GaOOH 颗粒透射电镜图像；(d) 棒状 GaOOH 颗粒选区电子衍射图案[20]

Fig.4 Structure and morphology of Ga-based liquid metal particles after sonication under different environments: (a) morphology of Ga metal particles; (b) morphology of Ga-indium alloy particles; (c) TEM image of GaOOH rod; (d) SAED pattern of GaOOH rod[20]

合，形成大液滴[10,32]。然而，氧化物薄膜也可能带来不利影响。例如，在高导热和高导电的材料中降低导电和导热性[56]；在复合材料/结构成型过程中，引入氧化物会增加黏度，降低流动性[16]；氧化层的破裂和再生也会影响复合材料的力学性能，如回复性和柔性[2]；氧化层难以提供长期的胶体稳定性和在溶液处理及外部干扰下的优良耐久性，同时也存在脆弱性和调控困难的问题[2,16,56]。因此，对氧化物层的精确控制至关重要。

3.2 液态金属颗粒氧化层结构调控及防氧化方法

目前，研究人员已开发出多种策略来调控氧化物的生成和去除，以及结构与成分。这些策略包括借助外界刺激(如机械力和电化学)通过化学反应及调整反应条件(如成分、温度和时间等)以及在表面包裹保护层等方法。通过施加机械力 (如搅拌和冲击)可以有效调控液态金属的内部氧化。机械力能够破坏氧化层并持续暴露新表面，从而引入更多的氧化产物[8]。随着氧化层含量的增加，液态金属的黏度会相应提高，从而使得液态金属浆料与各种基材具有更强的附着力。同时，黏附力提高将有利于液态金属与其他氧化物和金属混合，进而实现功能的可设计性和多功能性[11]。当液态金属处于电化学环境中时，可以通过利用阴极或阳极周围的不同氧化还原反应，有效地调控其表面氧化层的厚度[57]。通过在液态金属颗粒表面包覆配体并调整实验参数，能够有效控制颗粒的尺寸和形态。例如，Yamaguchi 等[58]使用十二烷基硫酸钠作为配体，在丙醇溶液中调整反应时间、超声功率、温度、配体浓度以及添加酸的方法来精细控制镓纳米颗粒的尺寸。具体地，与未经处理的液态金属颗粒相比，配体稳定后的颗粒通常尺寸更小。这主要是因为，在 20 ℃或更低温度下，由于配体层的保护作用，可以抑制这种颗粒之间的聚合，然而，在 50 ℃时，加入的酸会破坏氧化层和配体层，导致液态金属颗粒聚合。Lin 等[59]通过在乙醇中使用超声波处理液态金属液滴，可以形成具有明确核壳结构的颗粒。这个外壳分为两层：一层是厚度为 3 nm 的氧化层，另一层是含碳层，后者由乙醇分子的副反应产生。这种双壳层结构至关重要，它可以防止颗粒重新聚合成大块，从而有助于获得稳定的悬浮液。此外，研究人员还探索了在液态金属颗粒表面制备碳和二氧化硅壳层，分别实现了对其导电性和光热效应的调控[60-61]。此外，通过选择具有自愈合功能的保护层和基体，可以获得具有自愈合功能的功能复合材料。例如，Xin 等[62]通过硫的环开聚合和反向硫化，制备了在室温下可机械自愈合的多功能复合材料。这些硫聚合物提供了足够的硫化环和硫醇基团作为有效的配体，实现了液态金属的超均匀分散，并利用硫聚合物中的硫化键和链缠结以及硫聚合物与液态金属之间的动态相互作用实现了自愈合。

通过在液态金属颗粒表面包覆水溶性配体进而获得水性悬浮液是一种通用的方法，但该过程存在一定的挑战性。因为在水环境中，Ga 容易不可控地发生过度氧化，转变成 GaOOH，尤其是在长时间的机械搅拌和超声处理过程中，溶液温度可能升高，从

而加快反应过程。最近的研究表明,选择合适的保护配体可以有效延缓甚至完全抑制这一过程。由于金属/金属氧化物表面通常带负电,带正电的分子更受青睐。此外,为了防止水环境中的过度氧化,这类分子必须与液态金属具有强亲和力[63]。一般而言,水溶性聚合物及其衍生物,尤其是那些富含羟基、醚、羰基和胺基的聚合物,能够与金属或金属氧化物表面发生强烈的相互作用。常用的这类聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)以及多糖类如藻酸盐和纤维素。Lin 等[64]利用超声辅助和溶液法成功在 EGaIn 表面包覆了疏水聚(1-十八烯–交–马来酸酐)(POMA),获得了直径为 170 nm、聚合物壳层厚为 6 nm 的核/壳结构颗粒。这种疏水绝缘层能够防止液态金属颗粒的水解和氧化,从而显著提高其在水、生物缓冲液和酸性溶液中的稳定性。此外,Hohman 等[8]比较了硫醇和聚乙烯吡咯烷酮包覆层对 EGaIn 颗粒氧化行为的影响,发现硫醇层能有效防止氧化,而聚乙烯吡咯烷酮层在这方面的效果略差。Li 等[65-66]开发了一种以 EGaIn/藻酸盐(或 EGaIn/纳米纤维素)核/壳结构颗粒为功能介质的墨水,并通过滴涂法制备了柔性多功能薄膜。测试结果显示,纤维素和藻酸盐保护层不仅改善了 EGaIn 颗粒在水溶液中的分散性和稳定性,而且有效阻止了其进一步氧化(图 5)。从图 5 可以看出,经过包覆的核/壳结构颗粒在大气环境下具有良好的长期稳定性。上述方法为防止液态金属氧化提供了有效途径。然而,目前的防护方法仅在未受力的条件下有效,这与液态金属在实际应用中经常受到外力作用并发生变形的实际情况存在一定的差距。因此,在未来的研究中,有必要考虑这一因素,并探索能够在受力情况下有效保护液态金属的新型防护措施。可能的研究方向包括开发具有优良柔性和高强度的防护薄膜,以及设计可在实际工作条件下稳定保护液态金属的新型材料结构。此外,对于液态金属在受力状态下氧化行为的深入研究也是至关重要的,这不仅有助于更全面地理解液态金属在实际应用中的稳定性和可靠性,而且可以为材料设计和工程实践提供重要指导。

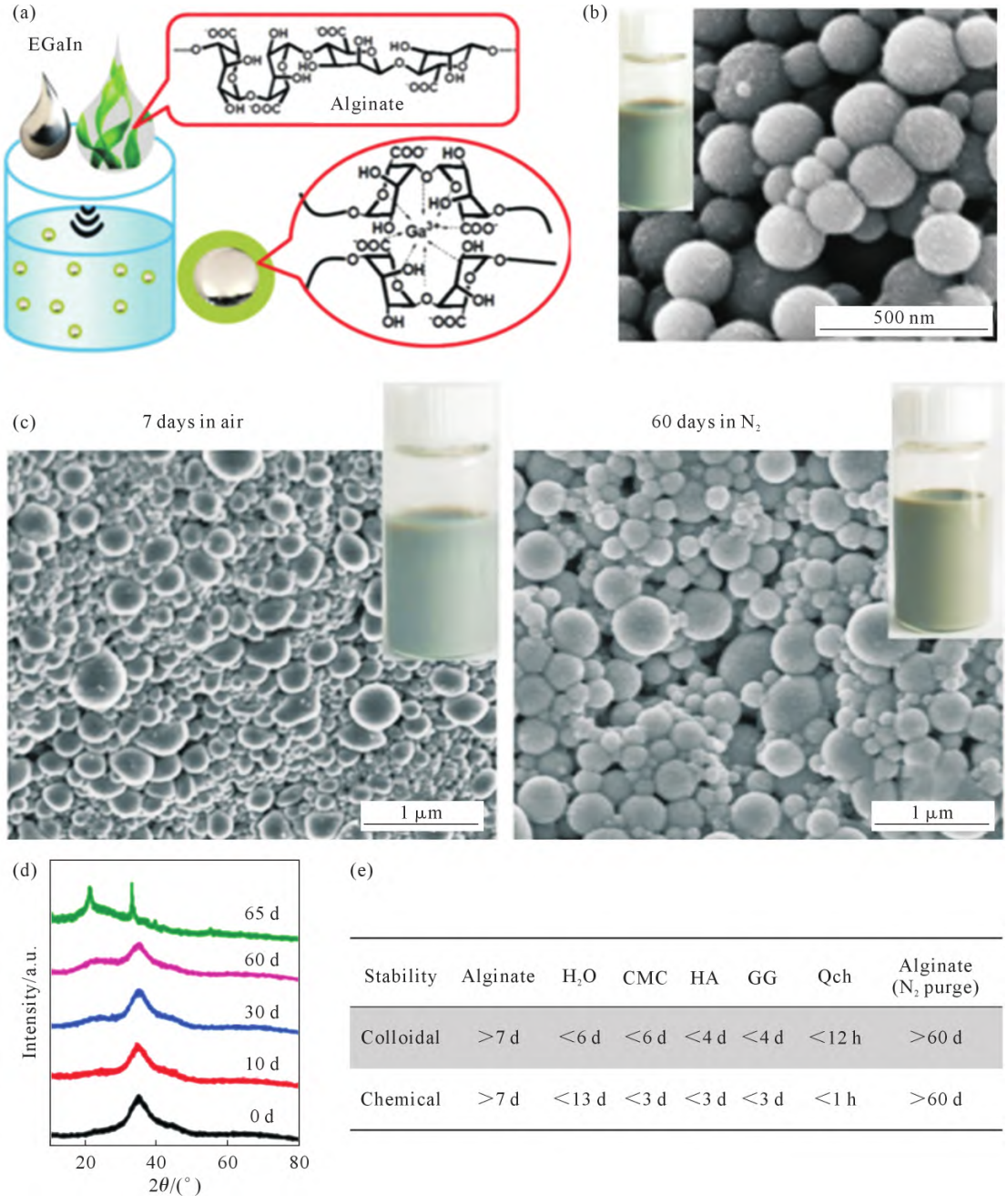
4 结论

随着柔性电子技术的持续发展和对材料性能的日益严格要求,高稳定性和可靠性已成为未来柔性电子功能材料的必备特性。镓基液态金属因其固有的流动性和可变形性,能够与周围基体同步变形,因此在复合材料中能够实现高度共形,展现出卓越的结构稳定性,被认为是重要的柔性电子材料。本文聚焦于镓基液态金属的过冷和氧化行为及其对主要性能的影响,总结和分析了当前研究进展,并对未来的发展方向进行了展望。

(1)镓基液态金属的过冷行为十分显著,表现出极高的过冷度,通常超过 100 K。然而,这种过冷状态极易受到外部环境的影响,如温度变化、氧气和水蒸气的存在等因素,使得实验中观察到的过冷度常存在显著差异。这种不稳定性表明,尽管镓基液态金属在理论上具有优异的过冷性能,其在实际应用中的可控性和可预测性仍面临挑战。未来的研究需要集中在如何增强过冷状态的稳定性和可控性,以便更好地利用这一独特性质,使其能够在低温环境下稳定服役。

(2)镓基液态金属在含氧或含水环境中极易发生氧化,且在加热过程中,氧化速率显著增快,甚至完全转变为固态氧化物,从而丧失其本质的柔性和功能性。氧化层在一定程度上可以增强结构稳定性,如防止液滴再次聚合和增强与其他材料的黏附性,这有利于镓基液态金属能够与其他材料形成复合结构。然而,过度的氧化,特别是当氧化层变得较厚或比例较大时,会严重影响镓基液态金属的电导率、流动性和机械伸展性,进而限制其在高性能柔性电子设备中的应用。聚焦该领域,研究人员已开发出多种控制和调节其氧化程度的策略。其中,一部分方法旨在抑制不必要的氧化反应,保持镓基液态金属的固有性能。同时,还有一些方法专门用于有选择地增强氧化层,通过这种方式引入新的功能,或者用于合成全新的复合材料。这些调控方法可改进液态金属的物理和化学属性,拓宽其应用范围。

(3)虽然已有大量研究关注镓基液态金属的过冷和氧化特性,但这些研究主要集中于现象的描述和机制的解析,对如何有效控制和提升其液态稳定性的探讨相对较少。因此,如何实现液态稳定性的控制和预测是未来的研究目标之一。首先,鉴于现有研究中所观察到的过冷度差异较大,难以精确确定液态金属的实际应用温度范围,未来的研究应着重确定影响过冷度和过冷状态稳定性的关键因素及其作用机制,为确立最低应用温度提供科学依据。其次,考虑到当前的过冷和氧化行为研究大多在未受力的实验条件下进行,而实际应用中材料必然会受到外力作用并发生变形,未来的研究应关注机械变形对过冷和氧化行为的影响。此外,还需要探索在变形条件下如何有效防止氧化及避免在过冷状态下突然凝固的问题。总体而言,未来的研究需更深入地探索和



(e)

Stability	Alginate	H_2O	CMC	HA	GG	Qch	Alginate (N_2 purge)
Colloidal	>7 d	<6 d	<6 d	<4 d	<4 d	<12 h	>60 d
Chemical	>7 d	<13 d	<3 d	<3 d	<3 d	<1 h	>60 d

图 5　基于海藻酸盐包覆 EGaIn 纳米颗粒的墨水的结构稳定性：(a) 海藻酸盐包覆 EGaIn 颗粒的结构示意图；(b) EGaIn 微观结构；(c) 在空气中静置 7 天和在氮气中静置 60 天后的微观结构；(d) 在氮气中搅拌 0~65 天后的 XRD 结构变化；(e) 不同条件下墨水的胶体和化学稳定性对比[66]

Fig.5　EGaIn droplet-based ink and its stability: (a) schematic illustration of sonicating EGaIn in alginate solution and EGaIn droplets shelled in alginate microgel; (b) typical SEM image of EGaIn droplets; (c) typical SEM images of EGaIn droplets after 7 d in air and 60 d under N_2 purge; (d) XRD patterns of EGaIn droplets at different storage periods of time under N_2 purge; (e) colloidal and chemical stability of EGaIn droplets evaluated with storage time. Carboxymethyl cellulose (CMC), hyaluronic acid (HA), gellan gum (GG), and quaternized chitosan (QCH) were used to replace alginate for comparison[66]

开发提升液态金属液态稳定性的新方法和机制，为其在柔性电子等领域的应用奠定更坚实的基础。

参考文献：

[1] DAENEKE T, KHOSHMANESH K, MAHMOOD N, DE CASTRO I A, ESRAFILZADEH D, BARROW S J, DICKEY M D, KALANTAR-ZADEH K. Liquid metals: Fundamentals and applications in chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(11): 4073-4111.

[2] YAO B, HONG W, CHEN T W, HAN Z B, XU X W, HU R C, HAO J Y, LI C H, LI H, PERINI S E, LANAGAN M T, ZHANG S L, WANG Q, WANG H. Highly stretchable polymer composite with strain-enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Advanced Materials, 2020, 32(14): 1907499.

[3] YU Y, ZHANG J, LIU J. Biomedical implementation of liquid metal ink as drawable ECG electrode and skin circuit[J]. PLOS ONE, 2013, 8(3): e58771.

[4] VEERAPANDIAN S, JANG W, SEOL J B, WANG H, KONG M, THIYAGARAJAN K, KWAK J, PARK G, LEE G, SUH W, YOU I, KILIÇ M E, GIRI A, BECCAI L, SOON A, JEONG U. Hydrogen-doped viscoplastic liquid metal microparticles for stretchable printed metal lines[J]. Nature Materials, 2021, 20: 533-540.

[5] ZHANG H X, YU Y, ZHANG G H, XU T W, LI T Y, WANG L J, QIAO Z H, LIU W M, CUI H L. A novel Ga-based liquid metal lubricant by a Cu-doped modification strategy[J]. Tribology International, 2024, 191: 109181.

[6] CHECHETKA S A, YU Y, ZHEN X, PRAMANIK M, PU K Y, MIYAKO E. Light-driven liquid metal nanotransformers for biomedical theranostics[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15432.

[7] YAO B, XU X W, LI H, HAN Z B, HAO J Y, YANG G, XIE Z X, CHEN Y T, LIU W S, WANG Q, WANG H. Soft liquid-metal/elastomer foam with compression-adjustable thermal conductivity and electromagnetic interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128288.

[8] CHANG H, GUO R, SUN Z Q, WANG H Z, HOU Y, WANG Q, RAO W, LIU J. Direct writing and repairable paper flexible electronics using nickel-liquid metal ink[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(20): 1800571.

[9] TANG L X, CHENG S Y, ZHANG L Y, MI H B, MOU L, YANG S J, HUANG Z W, SHI X H, JIANG X Y. Printable metal-polymer conductors for highly stretchable bio-devices[J]. iScience, 2018, 4: 302-311.

[10] FORD M J, AMBULO C P, KENT T A, MARKVICKA E J, PAN C, MALEN J, WARE T H, MAJIDI C. A multifunctional shape-morphing elastomer with liquid metal inclusions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(43): 21438-21444.

[11] WANG C H, GONG Y, CUNNING B V, LEE S, LE Q, JOSHI S R, BUYUKCAKIR O, ZHANG H Y, SEONG W K, HUANG M, WANG M H, LEE J, KIM G H, RUOFF R S. A general approach to composites containing nonmetallic fillers and liquid gallium[J]. Science Advances, 2021, 7(1): eabe3767.

[12] DI CICCO A. Phase transitions in confined gallium droplets[J]. Physical Review Letters, 1998, 81(14): 2942-2945.

[13] MALAKOOTI M H, KAZEM N, YAN J J, PAN C F, MARKVICKA E J, MATYJASZEWSKI K, MAJIDI C. Liquid metal supercooling for low-temperature thermoelectric wearables[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(45): 1906098.

[14] ÇINAR S, TEVIS I D, CHEN J, THUO M. Mechanical fracturing of core-shell undercooled metal particles for heat-free soldering[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21864.

[15] CHANG B S, TUTIKA R, CUTINHO J, OYOLA-REYNOSO S, CHEN J H, BARTLETT M D, THUO M M. Mechanically triggered composite stiffness tuning through thermodynamic relaxation (ST3R)[J]. Materials Horizons, 2018, 5(3): 416-422.

[16] WANG D W, WANG X H, RAO W. Precise regulation of Ga-based liquid metal oxidation[J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2 (11): 1093-1103.

[17] JIA M, NEWBERG J T. Liquid-gas interfacial chemistry of gallium-indium eutectic in the presence of oxygen and water vapor[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(47): 28688-28694.

[18] YAO B, LU X Z, WANG Y W, BAI N N, CHEN C Y, WANG S W, SU H J, ZHANG Y K. Ultrasensitive, highly stable, and stretchable strain sensor using gated liquid metal channel[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(28): 2314298.

[19] YANG L X, ZHAO X, XU S, LU Y Y, CHANG H, LIU J. Oxide transformation and break-up of liquid metal in boiling solutions[J]. Science China Technological Sciences, 2019, 63: 289-296.

[20] LIN Y L, LIU Y, GENZER J, DICKEY M D. Shape-transformable liquid metal nanoparticles in aqueous solution[J]. Chemical Science, 2017, 8(5): 3832-3837.

[21] KAZEM N, HELLEBREKERS T, MAJIDI C. Soft multifunctional composites and emulsions with liquid metals[J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 1605985.

[22] BARTLETT M D, FASSLER A, KAZEM N, MARKVICKA E J, MANDAL P, MAJIDI C. Stretchable, high-k dielectric elastomers through liquid-metal inclusions[J]. Advanced Materials, 2016, 28 (19): 3726-3731.

[23] ZHU L F, WANG B, HANDSCHUH-WANG S, ZHOU X C. Liquid metal-based soft microfluidics[J]. Small, 2020, 16(9): 1903841.

[24] KALANTAR-ZADEH K, TANG J, DAENEKE T, O'MULLANE A P, STEWART L A, LIU J, MAJIDI C, RUOFF R S, WEISS P S, DICKEY M D. Emergence of liquid metals in nanotechnology[J]. ACS Nano, 2019, 13(7): 7388-7395.

[25] DICKEY M D. Stretchable and soft electronics using liquid metals [J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 1606425.

[26] LIU T Y, SEN P, KIM C J. Characterization of nontoxic liquid-metal alloy Galinstan for applications in microdevices[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2012, 21(2): 443-450.

[27] KHOSHMANESH K, TANG S Y, ZHU J Y, SCHAEFER S, MITCHELL A, KALANTAR-ZADEH K, DICKEY M D. Liquid metal enabled microfluidics[J]. Lab on a Chip, 2017, 17(6): 974-993.

[28] 李昊昱,张承君,杨青,侯洵,陈烽. 激光制备液态金属基柔性电子及其应用[J]. 中国激光,2022, 49(10): 1002505.
LI H S, ZHANG C J, YANG Q, HOU X, CHEN F. Liquid metal based flexible electronics fabricated by laser and its applications [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10): 169-190.

[29] WANG S L, XU X W, HAN Z B, LI H, WANG Q, YAO B. Highly stretchable liquid-metal based strain sensor with high sensitivity for human activity monitoring[J]. Materials Letters, 2022, 308: 131277.

[30] LIN Y L, GENZER J, DICKEY M D. Attributes, fabrication, and applications of gallium-based liquid metal particles[J]. Advanced Science, 2020, 7(12): 2000192.

[31] YAO B, XU X W, ZHANG Q F, YU H, LI H, REN L L, PERINI S, LANAGAN M, WANG Q, WANG H. Highly stretchable and mechanically tunable antennas based on three-dimensional liquid metal network[J]. Materials Letters, 2020, 270: 127727.

[32] YAO B, XU X W, HAN Z B, XU W H, YANG G, GUO J, LI G X, WANG Q, WANG H. Cephalopod-inspired polymer composites with mechanically tunable infrared properties[J]. Science Bulletin, 2023, 68(23): 2962-2972.

[33] YAN J J, MALAKOOTI M H, LU Z, WANG Z Y, KAZEM N, PAN C F, BOCKSTALLER M R, MAJIDI C, MATYJASZEWSKI K. Solution processable liquid metal nanodroplets by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(7): 684-690.

[34] LOSURDO M, SUVOROVA A, RUBANOV S, HINGERL K, BROWN A S. Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles[J]. Nature Materials, 2016, 15: 995-1002.

[35] PARRAVICINI G B, STELLA A, GHIGNA P, SPINOLO G, MIGLIORI A, D'ACAPITO F, KOFMAN R. Extreme undercooling (down to 90 K) of liquid metal nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(3): 0133123.

[36] YUNUSA M, ADAKA A, AGHAKHANI A, SHAHSAVAN H, GUO Y B, ALAPAN Y, JÁKLI A, SITTI M. Liquid crystal structure of supercooled liquid gallium and eutectic gallium-indium[J]. Advanced Materials, 2021, 33(38): 2104807.

[37] TUTIKA R, KMIEC S, TAHIDUL HAQUE A B M, MARTIN S W, BARTLETT M D. Liquid metal-elastomer soft composites with independently controllable and highly tunable droplet size and volume loading[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(19): 17873-17883.

[38] TANG S Y, MITCHELL D R G, ZHAO Q B, YUAN D, YUN G L, ZHANG Y X, QIAO R R, LIN Y L, DICKEY M D, LI W H. Phase separation in liquid metal nanoparticles[J]. Matter, 2019, 1(1): 192-204.

[39] REN L, ZHUANG J C, CASILLAS G, FENG H F, LIU Y Q, XU X, LIU Y D, CHEN J, DU Y, JIANG L, DOU S X. Nanodroplets for stretchable superconducting circuits[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(44): 8111-8118.

[40] AGARWAL R, MOHAMAD A. Gallium-based liquid metals as smart responsive materials: Morphological forms and stimuli characterization[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 329: 103183.

[41] LIU J Y, SONG L J, HE Z D, WANG S D, ZHANG W X, YANG H L, LI F L, LI S B, WANG J N, XIAO H Y, XU D, LIU Y W, WU Y Z, WANG J Q, SHUI X X, HU Y C, SHANG J, LI R W. Size dependent phase transformation of liquid gallium[J]. Small, 2024, 20(9): 2305798.

[42] JOSHIPURA I D, NGUYEN C K, QUINN C, YANG J Y, MORALES D H, SANTISO E, DAENEKE T, TRUONG V K, DICKEY M D. An atomically smooth container: Can the native oxide promote supercooling of liquid gallium?[J]. iScience, 2023, 26(4): 106493.

[43] OH S, LEE S, BYUN S H, LEE S, KIM C Y, YEA J, CHUNG S, LI S, JANG K I, KANG J, JEONG J W. 3D shape-morphing display enabled by electrothermally responsive, stiffness-tunable liquid metal platform with stretchable electroluminescent device[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(24): 2214766.

[44] TEVIS I D, NEWCOMB L B, THUO M. Synthesis of liquid core-shell particles and solid patchy multicomponent particles by shearing liquids into complex particles (SLICE)[J]. Langmuir, 2014, 30(47): 14308-14313.

[45] CUTINHO J, CHANG B S, OYOLA-REYNOSO S, CHEN J H, AKHTER S S, TEVIS I D, BELLO N J, MARTIN A, FOSTER M C, THUO M M. Autonomous thermal-oxidative composition inversion and texture tuning of liquid metal surfaces[J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4744-4753.

[46] HU Y J, HAO X, CHEN G G, BIAN J, LI M F, PENG F. Self-standing, photothermal-actuating, and motion-monitoring Janus films one-pot synthesized by green carboxymethyl glucomannan/liquid metal nanoinks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(20): 23717-23725.

[47] NIU H Y, BONATI L, PIAGGI P M, PARRINELLO M. Ab initio phase diagram and nucleation of gallium[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2654.

[48] KI S, SHIN S, CHO S, BANG S, CHOI D, NAM Y. Sustainable thermal regulation of electronics via mitigated supercooling of porous gallium-based phase change materials[J]. Advanced Science, 2024, 11(23): 2310185.

[49] BOSIO L, WINDSOR C G. Observation of a metastability limit in liquid gallium[J]. Physical Review Letters, 1975, 35(24): 1652-1655.

[50] ZAVABETI A, OU J Z, CAREY B J, SYED N, ORRELL-TRIGG R, MAYES E L H, XU C L, KAVEHEI O, O'MULLANE A P, KANER R B, KALANTAR-ZADEH K, DAENEKE T. A liquid metal reaction environment for the room-temperature synthesis of atomically thin metal oxides[J]. Science, 2017, 358(6361): 332-335.

[51] CADEMARTIRI L, THUO M M, NIJHUIS C A, REUS W F, TRICARD S, BARBER J R, SODHI R N S, BRODERSEN P, KIM C, CHIECHI R C, WHITESIDES G M. Electrical resistance of Ag^{TS}-S$(CH_2)_{n-1}CH_3$//Ga_2O_3/EGaIn tunneling junctions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(20): 10848-10860.

[52] KUMAR V B, GEDANKEN A, PORAT Z. Facile synthesis of gallium oxide hydroxide by ultrasonic irradiation of molten gallium in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 26: 340-344.

[53] SUDO S, KOKADO K, SADA K. Quantum size effect and catalytic activity of nanosized single-crystalline spherical β-Ga_2O_3 particles by thermal annealing of liquid metal nanoparticles[J]. RSC Advances, 2017, 7(2): 678-683.

[54] MA J, BHARAMBE V T, PERSSON K A, BACHMANN A L, JOSHIPURA I D, KIM J, OH K H, PATRICK J F, ADAMS J J, DICKEY M D. Metallophobic coatings to enable shape reconfigurable liquid metal inside 3D printed plastics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(11): 12709-12718.

[55] MA J, KRISNADI F, VONG M H, KONG M, AWARTANI O M, DICKEY M D. Shaping a soft future: Patterning liquid metals[J]. Advanced Materials, 2023, 35(19): 2205196.

[56] BARTLETT M D, KAZEM N, POWELL-PALM M J, HUANG X N, SUN W H, MALEN J A, MAJIDI C. High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(9): 2143-2148.

[57] HOU Y, CHANG H, SONG K, LU C N, ZHANG P J, WANG Y S, WANG Q, RAO W, LIU J. Coloration of liquid-metal soft robots: From silver-white to iridescent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(48): 41627-41636.

[58] YAMAGUCHI A, MASHIMA Y, IYODA T. Reversible size con-

trol of liquid-metal nanoparticles under ultrasonication[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(43): 12809-12813.

[59] LIN Y L, COOPER C, WANG M, ADAMS J J, GENZER J, DICKEY M D. Handwritten, soft circuit boards and antennas using liquid metal nanoparticles[J]. Small, 2015, 11(48): 6397-6403.

[60] ZHU P, GAO S S, LIN H, LU X Y, YANG B W, ZHANG L L, CHEN Y, SHI J L. Inorganic nanoshell-stabilized liquid metal for targeted photonanomedicine in NIR-II biowindow[J]. Nano Letters, 2019, 19(3): 2128-2137.

[61] LU Y, LIN Y L, CHEN Z W, HU Q Y, LIU Y, YU S J, GAO W, DICKEY M D, GU Z. Enhanced endosomal escape by light-fueled liquid-metal transformer[J]. Nano Letters, 2017, 17(4): 2138-2145.

[62] XIN Y M, PENG H, XU J, ZHANG J Y. Ultrauniform embedded liquid metal in sulfur polymers for recyclable, conductive, and self-healable materials[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(17): 1808989.

[63] LIU Y, ZHANG W, WANG H. Synthesis and application of core-shell liquid metal particles: A perspective of surface engineering[J]. Materials Horizons, 2021, 8(1): 56-77.

[64] LIN Y L, GENZER J, LI W H, QIAO R R, DICKEY M D, TANG S Y. Sonication-enabled rapid production of stable liquid metal nanoparticles grafted with poly (1-octadecene-alt-maleic anhydride) in aqueous solutions[J]. Nanoscale, 2018, 10(42): 19871-19878.

[65] LI X K, LI M J, XU J, YOU J, YANG Z Q, LI C X. Evaporation-induced sintering of liquid metal droplets with biological nanofibrils for flexible conductivity and responsive actuation[J]. Nature Communications, 2019, 10: 3514.

[66] LI X K, LI M J, ZONG L, WU X C, YOU J, DU P K, LI C X. Liquid metal droplets wrapped with polysaccharide microgel as biocompatible aqueous ink for flexible conductive devices[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(39): 1804197.