

Research
Material Science and Technology—Article

Al-NaOH 复合液态金属——一种具有热和气动特性且快速响应的水触发材料

袁博^a, 孙旭阳^b, 刘静^{a,b,*}

^a Department of Biomedical Engineering, School of Medicine, Tsinghua University, Beijing 100084, China

^b Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2019

Revised 15 August 2019

Accepted 27 August 2019

Available online 30 July 2020

关键词

液体金属
水触发材料
自热材料
软驱动器

摘要

水触发材料因其操作简单、驱动柔和、成本低廉、环境友好等诸多优点受到越来越多的关注。但是,大多数此类材料通常具有较长的反应时间,并且需要严格的保存条件,这限制了它们在实际中的适应性。本研究提出并证明了一种基于Al-NaOH复合共晶镓-铟(eGaIn)合金的新型水触发材料,该材料具有快速响应性和可变形性。一旦加入水,制成的材料将在短短几秒钟内随着气体的产生而升温40 °C,这表明它具有用作热驱动器和气动驱动器的巨大潜力。此外,研究还测试了新材料的可重复使用性和降解能力。并据此设计了双层结构的智能绷带,其内部填充了Al-NaOH复合eGaIn,而BiInSn则作为外部支撑材料。实验显示,厚度为2 mm的片状结构经过冷却处理后能够支撑1.8 kg的重物,这比常用的玻璃纤维高分子绷带的承重能力要好得多。同时,研究还使用Al-NaOH复合eGaIn制作了水触发球形机器人的原型,该原型在特定的外部刺激下实现了滚动和弹跳行为。这些发现表明,当前材料在开发未来的可穿戴设备、软驱动器和软机器人方面具有潜在价值。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

水触发材料目前在各个领域受到越来越多的关注,如瞬态电子学[1]、智能材料[2]、软驱动器[3]和发电[4,5]等。考虑到水的普遍存在,此类材料通常具有操作简便、响应广泛、成本低和环境友好等优点[5]。水触发材料最重要的应用之一是形状记忆执行器。Cheng等[6]曾经开发过一种基于石墨烯的纤维,它可以在不同的含水量下扭曲,并且可以在潮湿的环境中充当电动机。Yang等[7]展示了一种形状记忆聚合物,该聚合物对水敏感,并且在高和低水含量下都能实现可逆的

变形。通过加水引发的形状记忆聚合物也已有报道[8]。但是,受聚合物性质的限制,这些材料通常需要大量的水或需要较长的反应时间,并且它们的机械性能可能无法满足要求,尤其在极端条件下。而且,制备过程通常看起来相当复杂,并且所制造的材料不容易保存在周围环境中。

液态金属(LM),尤其是基于镓(Ga)合金的室温LM,由于其卓越的热和电性能,在许多领域都引起了极大的兴趣,如三维(3D)打印[9,10]、芯片冷却[11,12]以及柔性电子产品[13–15]。这些金属的液体性质使其可以与不同种类和大小的多个颗粒结合在一起,从而极

* Corresponding author.

E-mail address: jlubme@tsinghua.edu.cn (J. Liu).

大地改善金属的物理和化学性质，从而更好地满足各种应用场景的要求。例如，研究人员在共晶镓-铟（eGaIn）合金中加入镍颗粒以增强其附着力，以获得更好的印刷效果，而加入铜颗粒则可以获得更好的导热性[16,17]。铁颗粒也被添加到eGaIn中，从而产生了原eGaIn所不具有的磁性和自膨胀特性[18]。值得注意的是，氢氧化钠溶液中eGaIn和铝（Al）之间会发生特殊反应，其中LM会显示出非常常规的自驱动行为[19]。研究同样发现了基于水的Al-eGaIn的制氢技术[20]，还讨论了基于eGaIn系统的表面反应机理[21,22]。但是，基于Al-eGaIn的系统仍要解决多个挑战，如气体产量、热性能、反应速率和工作效率等。

在本研究中，我们提出了一种新型的Al-NaOH复合eGaIn材料，该材料在去离子（DI）水的驱动下显示出优异的产热性能和产气性能。一旦触发，仅在几秒钟内，1 mL Al-NaOH复合eGaIn的温度就能上升40 °C以上，热量主要产生于加水的位置，这表明其有精确加热的潜力。研究还测量了产气能力，包括产气率和最终产气量。事实证明，Al-NaOH复合eGaIn能够以相当快的速度产生两倍于其原始氢气量的氢气。研究还评估了其可回收性和降解行为，表明Al-NaOH复合eGaIn是一种可重复使用和可降解的材料。基于这些结果，我们设计了一种新颖、方便、舒适且可靠的固定贴片，该贴片可在Al-NaOH复合eGaIn和BiInSn合金的急救应用中充当智能绷带。得益于内层中Al-NaOH复合eGaIn的自膨胀特性，该设备能够实现高度的适应性，并且可以牢固地附着在包括人体表面在内的各种表面上。此外，我们还开发了水触发滚动机器人的原型，该机器人由EcoFlex制成的软壳和填充了Al-NaOH复合eGaIn的内核组成。一旦碰到水，该设备内部的复合物会发生反应，使其由凹陷的半球壳形膨胀形成一个球体，使进一步的运动（如滚动和弹跳）成为可能。本研究提供了一种用于热驱动器和气动驱动器的新材料，该材料可以用作与温度相关的相变材料的热触发，也可以用作软机器人中特定结构的运动调节的气动触发。它在可穿戴运动辅助设备和外骨骼系统，甚至软机器人中都具有广阔的应用前景。

2. 材料与方法

2.1. Al-NaOH 复合 eGaIn 的制备

选择eGaIn作为原料，该原料利用熔融的纯镓（Ga）和铟（In），在120 °C下，根据质量比75.5 : 24.5均匀地

混合制成。接下来，根据质量比1 : 20添加铝（Al）粉（200目数）。然后加入通过研钵研磨的一定量的氢氧化钠（NaOH）粉末，并均匀混合（质量分数为2.5%）。通过搅拌浆将混合物混合均匀，得到最终产物，最终产物呈凝胶状半流体状态并具有暗银色光泽。将去离子水用作触发溶液。制作和触发过程如图1（a）和附录A中视频所示。

为了比较，同时制备了Al-eGaIn和NaOH-eGaIn。Al-eGaIn中Al与eGaIn的质量比为1 : 20，NaOH-eGaIn则按照1 : 40的质量比制备。原料与上述相同。

2.2. 加热性能测量

为了评估加热性能，一定量的水触发了1 mL NaOH-eGaIn、Al复合eGaIn和Al-NaOH复合eGaIn。整个过程中的温度变化是通过T型热电偶测量的，并由Agilent 34970A（美国安捷伦科技公司）记录。取样间隔设置为5 ms。此外，反应过程中的温度分布通过红外热像仪（SC620，美国FLIR系统公司）进行监控。FLIR软件用于图像分析和后处理。通过LFA467 HyperFlash（德国耐驰公司）测量纯eGaIn和Al-NaOH复合eGaIn在30~150 °C的热扩散率。

2.3. 膨胀行为评估

使用金属本身的体积和产生的气体评估膨胀行为。测量系统由一个5 mL和一个2 mL的注射器组成。前者用于测量金属的体积，而后者则用于测量产生的气体体积。该系统通过硅管连接，并通过凡士林密封以确保其气密性。在该过程开始时，将一定量的水添加到预先装有1 mL Al-NaOH复合eGaIn的注射器中。注射器的推杆由所产生的气体引起的压力推动。记录最终产生的气体的量和最终反应后注射器中的剩余金属体积。记录产生1 mL气体所需的时间作为气体产生的反应速率的评价因子。

2.4. 元素分析

X射线光电子能谱（XPS）用于元素分析，以进一步阐明反应机理。分别分析了Al-NaOH复合eGaIn以及反应产物。

2.5. 基于液态金属的智能绷带的设计

基于Al-NaOH复合eGaIn的热膨胀行为，设计了一种智能的水触发绷带。绷带被制成双层结构。它的内侧由Al-NaOH复合eGaIn组成，外侧的材料可以选择低

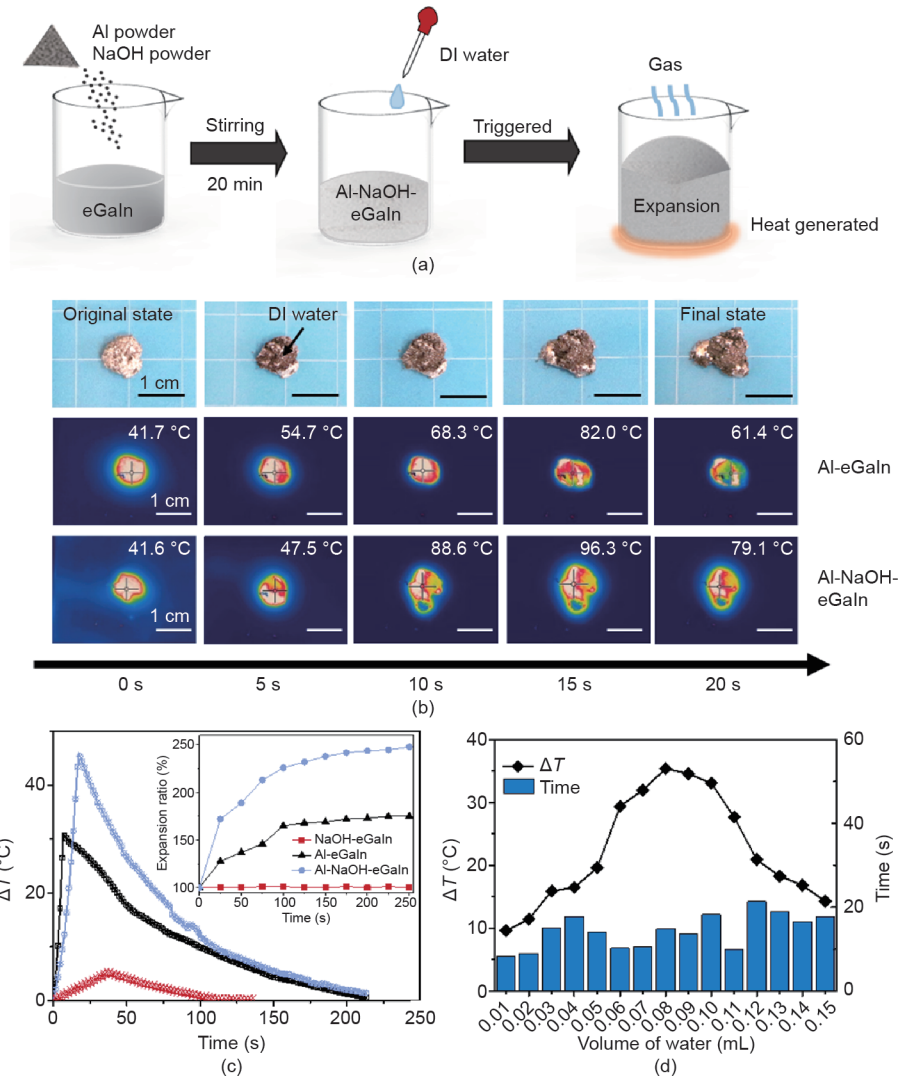


图1. Al-NaOH复合eGaIn的加热性能评估。(a) Al-NaOH复合eGaIn的制备和触发过程示意图。(b) 由去离子水触发的Al复合eGaIn和Al-NaOH复合eGaIn的真实图像和红外图像。金属混合物和施加的水的体积分别为1 mL和0.5 mL。(c) 温升与时间之间的关系。插图是混合物的膨胀率随触发时间的变化而发生的变化。施加的水的体积为0.5 mL。(d) 随着水量的增加, 温升与达到最高温度的时间之间的关系。

熔点合金, 如BiInSn (熔点: 58.8 °C [23]) 或其他合适的Ga基合金。使用尺寸为10 mm×7 mm的聚乙烯 (PE) 密封袋装绷带。Ga层和Al-NaOH复合eGaIn层的厚度分别为1.5 mm和0.5 mm。这两层由一薄层玻璃橡胶黏合。在所需的位置注入一定量的水以触发反应, 从而熔化外部的金属层。然后, 将软化的设备应用于需要固定的身体部位, 如与BiInSn层在外侧的接合处, 并持续施加压力以确保其与需固定部位表面的最大接触。可将冰袋或冷水用于冷却贴片, 加速重新固化过程, 直到绷带完全固定。

2.6. 水触发式膨胀球形机器人的设计

球形机器人的制造过程如附录A.中的图S1所示。

球体由两部分组成: 由EcoFlex 0050制成的外壳和由Al-NaOH复合eGaIn组成的内核。使用两个直径为30 mm的半球形模具制作外壳。软壳的平均厚度为1.2 mm。将Al-NaOH复合eGaIn保留在带缺口的EcoFlex膜中, 以将其保持在固定位置, 同时确保释放所产生的气体。

3. 结果和讨论

3.1. Al-NaOH 复合 eGaIn 的性能

3.1.1. 加热性能

目前Al-NaOH复合eGaIn材料的核心功能之一是水触发式加热反应。如图1 (b) 所示, 混合物一旦与水接触就立刻发生反应。其体积扩大, 表面被一种灰色粉末

形成的硬壳包裹。剩余的未反应完全的eGaIn从外壳的裂缝中被挤出。根据热红外图像来看,混合物温度迅速上升,在15 s内,Al-eGaIn可从41.7 °C升至82.0 °C,而Al-NaOH复合GaIn从41.6 °C升至96.3 °C。产生的热量主要集中于金属中心,而由于被挤出的eGaIn具有优良的导热性,因此其温度较低。

图1 (c) 分别展示了Al复合eGaIn、Al-NaOH复合eGaIn和NaOH-eGaIn的加热反应。与不含Al粉的NaOH-eGaIn不同,Al-eGaIn在不含NaOH的情况下与去离子水反应能迅速产生大量热量。但温升(ΔT)却仅为含NaOH时的一半,这说明Al-NaOH复合eGaIn具有良好的导热效能。在加热过程中,Al-eGaIn和Al-NaOH复合eGaIn也会膨胀,这将在下一节中进一步讨论。图1 (d) 描述了用水量与温升的关系以及每毫升Al-NaOH复合eGaIn的反应时间,说明即使是微量的水(0.01 mL)也能在短时间内引起Al-NaOH复合eGaIn温度的明显升高。随着用水量增加,最高温升在加入0.08 mL水时可达35 °C左右,之后则逐渐下降。温度下降可能是由于加热过程中水的蒸发和热量的损失造成的,这将消耗掉一部分产生的热量。从开始反应到达到最高温度用时不到25 s,当用水量为0.01 mL时为8 s,0.12 mL时为21 s。显然,这一反应时间对于大多数用途来说已经足够快了。

除了快速加热现象,这种材料的局部反应特性也值得注意,因为它有助于精确加热。图2 (a) 显示了在Al-NaOH复合eGaIn某点处触发反应时的温度分布。在整个过程中,最高温度出现在触发点,并略微向邻近区域扩散,这表明可能存在精确的加热源。eGaIn和Al-NaOH复合eGaIn在不同温度下的热扩散率如图2 (b) 所示。与纯eGaIn相比,混合了Al和NaOH的eGaIn的热扩散率更低,为 $0.31 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,约为纯eGaIn的1/8,这进一步证明了以上假设。这主要是由于添加了Al粉,从而在金属和晶粒之间形成了微小的间隙,阻碍了热量在材料内部的扩散。

除了加热性能测量,还进行了热扩散率测试来评估材料的加热性能。如图2 (c) 所示,在Al-NaOH复合eGaIn池上方的PE板上放置一块2 mm厚的Ga板。在底部的混合物中央加入1 mL的去离子水。20 s之后,在发生反应的地方出现了一个直径2 mm的熔化区域,60 s后该区域逐渐扩大到4 mm。2 min后熔化区域最终稳定为一个5 mm的圆。这一现象揭示了一种利用Al-NaOH复合eGaIn的可能方法,即作为热驱动器通过改变BiInSn

和BiInSnZn等一系列低熔点金属的所处状态来精确调节其硬度。

3.1.2. 产生气体与膨胀特性

除了在水的作用下产生热量,Al-NaOH复合eGaIn还表现出体积膨胀和产生气体的现象。如图3 (a) 所示,在加热条件下,加入由氢气和膨胀的空气组成的水后产生了大量的气体,而混合物的体积在30 s内膨胀到原来的两倍左右。图片详细展示了混合物在反应后被分为两层:底层是纯金属的残渣,顶层是黑色的多孔结构。图3 (b) 概括了产气速度和用水量之间的关系,每毫升Al-NaOH复合eGaIn产生1 mL气体所用的时间与水的加入量成反比,加入0.1 mL的水时需要325 s,而加入1 mL的水时只需要11 s。图3 (c) 展示了产气量与加水量之间的关系。最终的气体产量与加水量正相关,并在水量达到0.4 mL时趋于稳定。这与反应程度有关,反应程度由加水量决定。图3 (c) 的插图还显示了混合物本身的膨胀比。根据加水量的不同,混合物体积能够膨胀至原来的125%~250%,说明其在很多应用中可能会发生自膨胀。基于这些结果,Al-NaOH复合eGaIn可以被用作气动元件和潜在的制氢材料。

3.1.3. 重复利用性和降解性

Al-NaOH复合eGaIn可进行多次反应,而不是被立刻丢弃。图4 (a) 展示了每次再反应的最高温升。为了更好地理解温度变化的含义,我们将BiInSn合金的熔点设为参考温度。Al-NaOH复合eGaIn可触发BiInSn的相变,致使硬度发生变化,以实现多种功能。在最初的5次再反应中,温升逐渐从43 °C下降到31 °C,这足以使下方的BiInSn板完全熔化。然而,第6次再反应产生的热量不足以使其完全熔化。在之后的反应过程中,产生的热量都无法使BiInSn合金的外层熔化。图4 (b) 说明了产气情况。在用0.5 mL的去离子水进行反应时,每次产生的气体逐渐从第1次的2 mL下降到第4次的1 mL,最终在第9次和第10次时接近零。这一结果表明,该材料能够持续产气,从而可以通过多种控制方法来调节目标结构的激活与形变。为了进一步区分反应过程中的物质变化,图4 (c) 展示了Al-NaOH复合eGaIn反应后的XPS结果。随着反应次数上升,混合物颜色加深,孔洞增多,导致混合物状态不稳定,体现为混合物中Ga和Al的消耗。

这种材料的降解性对其更好的应用和回收也有重要

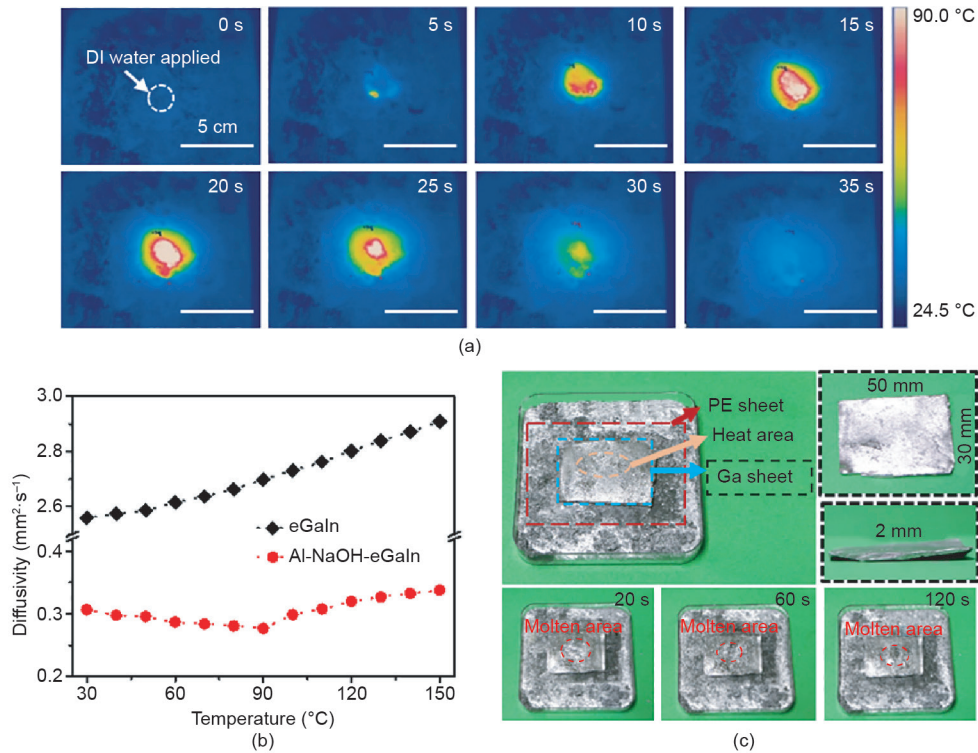


图2. Al-NaOH复合eGaIn的局部加热性能。(a) 发生反应的Al-NaOH复合eGaIn的红外图像。在特定的反应点用了1 mL水。(b) 纯eGaIn和Al-NaOH-eGaIn从30 °C到150 °C的热扩散率。(c) 发生反应的Al-NaOH复合eGaIn引起部分Ga板的熔化。PE板的作用是防止Ga板和反应中的Al-NaOH复合eGaIn直接接触。Ga板的规格是50 mm × 30 mm × 2 mm，在Al-NaOH复合eGaIn材料中央加入1 mL水。底部三个图像中的橙色区域表示Ga熔化的地方。

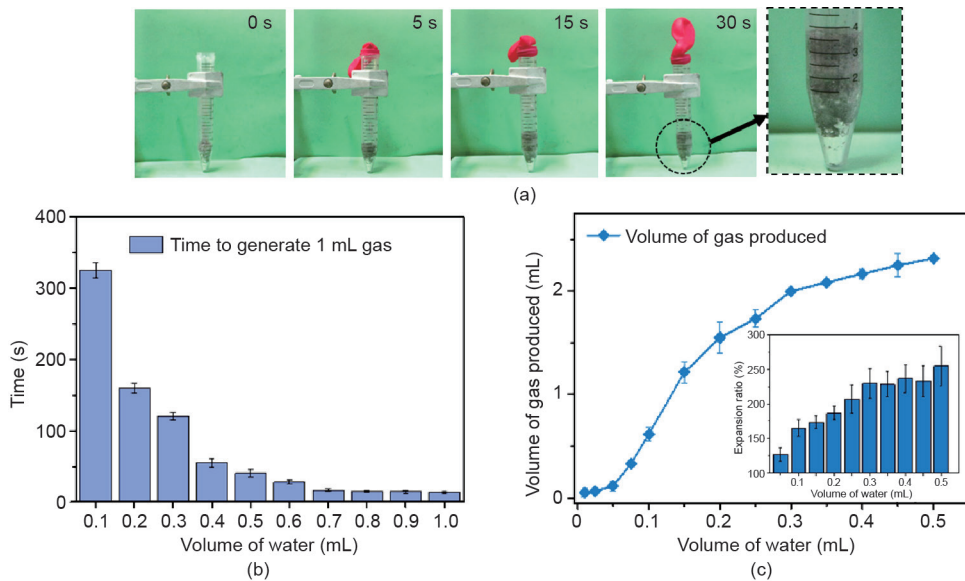


图3. Al-NaOH复合eGaIn产生气体。(a) Al-NaOH复合eGaIn产生气体的过程。所用的eGaIn量和水量分别为2 mL和1 mL。(b) 1 mL Al-NaOH复合eGaIn产生1 mL气体的时间和加水量之间的关系。(c) 产气量与加水量的关系。插图显示的是与不同的加水量相对应的金属膨胀后的最终体积。Al-NaOH复合eGaIn的初始体积是1 mL。

意义。初始状态的Al-NaOH复合eGaIn能够在环境中稳定存在两周甚至更长时间，这就降低了储存难度（见图S2）。同时，Al-NaOH复合eGaIn降解的条件非常简单，即加入适量的水。图4（d）展示的是Al-NaOH复

合eGaIn在过量的水中放置8 h之后的结果，图4（e）为顶层和底层的元素分析。最终产物分为两部分：胶状的Al(OH)₃和纯eGaIn合金。其中，eGaIn可回收另作他用，Al(OH)₃可简单收集起来等待进一步处理。

3.2. Al-NaOH 复合 eGaIn 的反应机理

图5 (a) 展示了该机理的示意图。当复合材料与水接触时, NaOH 颗粒首先溶解, 为后续步骤提供液体反应环境。作为一种典型的两性金属, Al 可以与碱溶液反应, 产生大量的热量和氢气。所涉及的反应方程式如下 [24]:

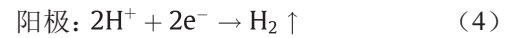
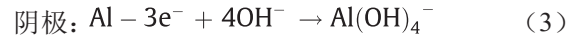


$$\Delta H_{298}^0 = -831.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

式中, ΔH_{298}^0 是 298 K 下的焓变。

与 Al 和 NaOH 的常规反应不同, 在这种情况下, LM 在促进反应过程中发挥了重要作用。将 4 个实验组按以下顺序进行比较: Al 粉与 NaOH 溶液混合, Al 粉与

NaOH 溶液和去离子水混合, Al 复合的 eGaIn 与 NaOH 溶液混合以及 Al-NaOH 复合 eGaIn 与去离子水混合。在所有这些组合中, 与水混合的 Al-NaOH 复合 eGaIn 表现出最强烈的反应现象, 如反应迅速, 且释放大量的热量和气体。这可以用原电池理论来解释。根据金属的活性顺序, Al 比 Ga 和 In 更具活性, 并在 Al-eGaIn-NaOH 系统中充当阴极, 而 eGaIn 是阳极。电极上的反应方程式如下所示:



在这种情况下, 充当阴极的 Al 颗粒被堆积在 eGaIn 中, 从而将整个混合物转变成反应系统。与传统的原电池系统相比, Al-NaOH 复合 eGaIn 在此处具有更大的接

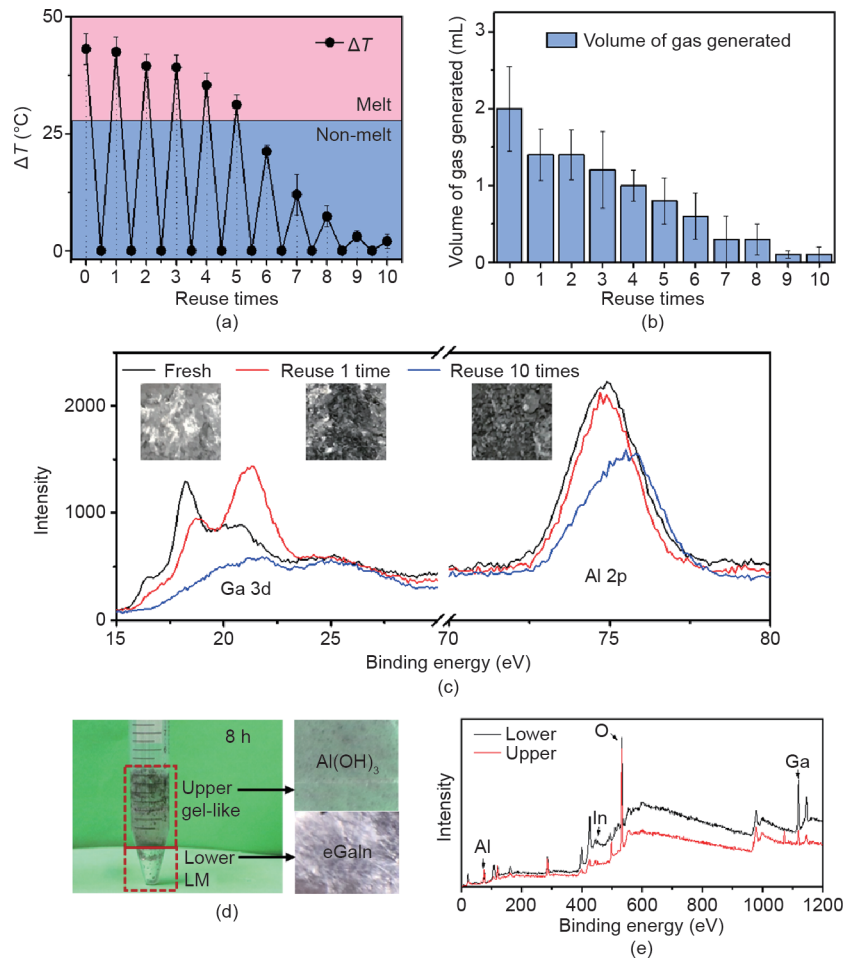


图4. Al-NaOH 复合 eGaIn 的重复利用性和降解性。(a) 再反应后的温升。Al-NaOH 复合 eGaIn 的初始体积和每次添加的水量分别为 1 mL 和 0.1 mL。下方的 BiInSn (熔点约为 58.8 °C) 厚度为 1 mm。与 Al-NaOH 复合 eGaIn 再反应次数相对应的产气量。Al-NaOH 复合 eGaIn 的初始体积和每次添加的水量分别为 1 mL 和 0.5 mL。(c) 新制备的 Al-NaOH 复合 eGaIn、反应过一次的 Al-NaOH 复合 eGaIn、反应过 10 次的 Al-NaOH 复合 eGaIn 中 Ga 和 Al 的 XPS 结果。插图是每个时期的样品外观。(d) Al-NaOH 复合 eGaIn 被过量的水降解 8 h 后的实际照片。右边图中上层是胶状的液体, 下层是 LM。(e) 上层和下层的材料的 XPS 结果。红线代表上层液体, 黑线代表下层 LM。

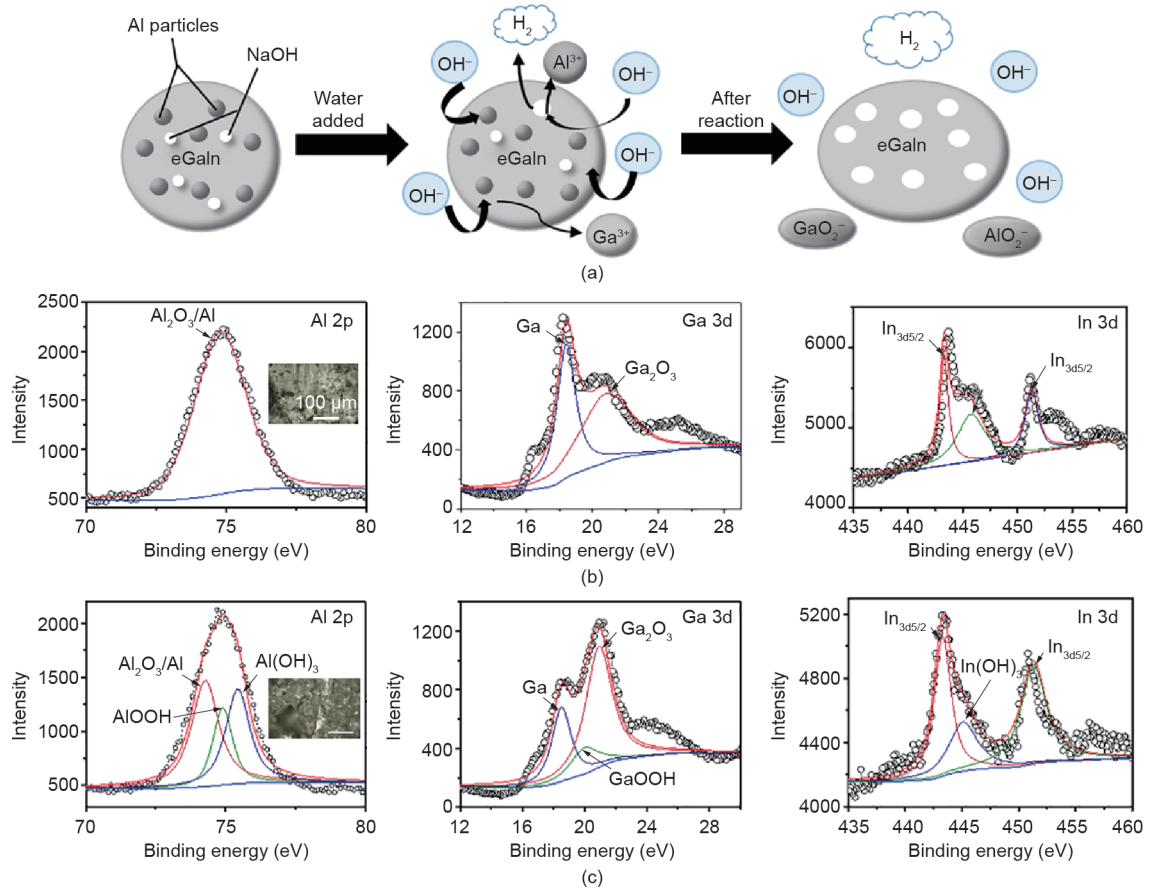


图5. (a) Al-NaOH复合eGaIn与水的反应机理示意图。(b) 在新制备的Al-NaOH复合eGaIn中Al、Ga和In的详细XPS结果。插图是样品的显微照片。比例尺为100 μm 。(c) 在反应的Al-NaOH复合eGaIn中Al、Ga和In的详细XPS结果。插图是反应后的样品显微照片。比例尺为100 μm 。

触面积，从而加快了反应速度。随着反应的继续，产生的氢气在混合物的表面上形成了小孔，使水渗透到金属的较深部分，从而形成多孔结构并增加了体积。为了更好地理解该反应过程，图5 (b)、(c) 显示了触发之前和之后固体中Al、Ga和In的详细XPS结果，该结果基于图4 (c) 所示的先前XPS结果。如这些图所示，在经历不同的碱化过程时，所有这些两性金属的氧化物含量都降低了。具有最大比表面积和高反应性的Al粉成为反应的主要参与者，形成了Al(OH)₃和AlOOH。Ga也参与了反应并转变为氧化态，最终生成的产物主要为GaOOH和Ga₂O₃。尽管In少量变为氧化状态，但其倾向于保持零价态，可能与NaOH反应形成In(OH)₃。通过火焰测试显示产生的气体为氢气，进一步证明了这一假设。根据测量，Al-NaOH复合eGaIn的密度为5.0 g·cm⁻³，比eGaIn (6.28 g·cm⁻³) 的密度稍低。由于添加了其他颗粒，金属的黏度已大大提高，从而可以更好地附着在各种基材上，并提高3D成形能力。基于此，反应过程可以更好地被控制，并可以调节由这种水触发材料制成的装置的性能。

3.3. 代表性应用

3.3.1. 智能绷带

除了产生气体外，Al-NaOH复合eGaIn的精确局部加热能力使其有望成为一种热驱动器，可用于触发相变过程。结合这两个重要因素，我们设计了基于低熔点金属（如Ga合金和Bi合金）和Al-NaOH复合eGaIn的智能绷带系统，该系统可以固定在人体上或用作紧急情况下的临时支撑。绷带的用法（以BiInSn为例）如图6 (a) 所示。

双层贴片外观如图6 (b) 所示。在触发之前，贴片以2.5 mm的厚度保持固态。注入去离子水后，由于Al-NaOH复合eGaIn的自膨胀和气体产生，厚度增加到5 mm。产生的热量使固体金属层熔化，从而使贴片变成可塑的柔软状态。图6 (c) 显示了一种激活后的绷带在具有不同类型（包括圆形、正方形）截面的各种对象上的适形性，以及手腕关节的生理曲线。得益于内部Al-NaOH复合eGaIn层的气动特性，该贴片在这些表面上显示出出色的贴合性能。从图6 (d) 中可以看出，样品显示出对腕关节的最佳附着力——比带有圆形截面和

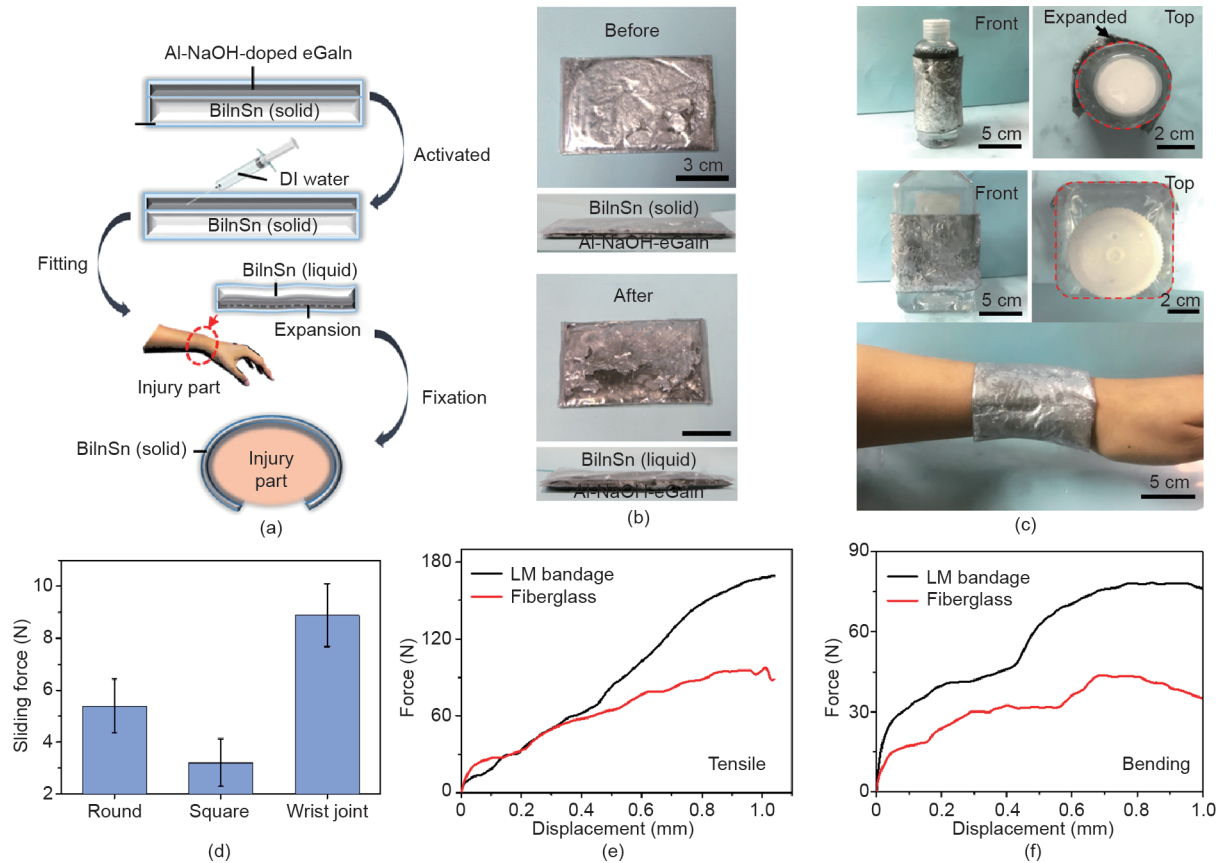


图6. 用BiInSn和Al-NaOH复合eGaIn设计的智能绷带。(a) 基于Al-NaOH复合eGaIn和BiInSn合金的智能绷带的使用；(b) 使用前后的外观；(c) 将使用Al-NaOH复合eGaIn作为加热剂的绷带用在圆柱体表面、正方形表面和人手腕上；(d) 绷带在圆柱体表面、正方形表面和手腕上的滑动力；(e) LM绷带和玻璃纤维高分子绷带在伸展（左）和弯曲（右）情况下的力-位移曲线。

正方形截面的PE瓶更好。这可能与目标表面的轮廓和材料有关。此外，内层的柔软性质使绷带在应用于人体时不会引起挤压或不适。内层反应引起的轻微升温在绷带使用后几分钟内会自然消失。

玻璃纤维高分子绷带是医疗应用中用于人体固定的常用材料，我们将这种绷带与玻璃纤维高分子绷带的机械性能进行了比较。固定效果与固定器的硬度密切相关。假设Al-NaOH复合eGaIn是一种液体，其杨氏模量可以视为零，那么该模型可以简化为厚度为1.5 mm的Ga薄板。根据薄板的抗弯刚度得到式(5)：

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\mu^2)} \quad (5)$$

式中， D 是抗弯刚度； E 是材料的杨氏模量； t 是薄板的厚度； μ 是泊松比。进行拉伸和弯曲载荷测试，LM绷带与玻璃纤维高分子绷带的力位移关系的比较如图6(e)所示。该LM绷带的拉伸强度和弯曲模量分别为11.85 MPa和2.17 GPa，远高于玻璃纤维高分子绷带的拉伸强度和弯曲模量（分别为

5.24 MPa和0.74 GPa）。此外，使用过程从10 min（玻璃纤维高分子绷带）缩短到5 min（LM绷带）。对设计的绷带进行实际的载荷测量。样品在固化后表现出优异的承载能力，尤其在1.8 kg的载荷下，其表现出优异的可靠性和刚性。当载荷达到约2 kg时，样品在承重的底部边缘开始出现裂纹，导致结构失效。这是由于在冷却过程中，不均匀冷却使得绷带的金属层在重新凝固过程中发生了晶体学缺陷，从而削弱了高负载条件下的机械性能。但是，此种绷带仍满足一般应用中骨折固定的要求。

为了将设备的适用性扩展到更具体的情况，我们提出了一种将单个部件组装到整个系统中的方法。我们测试了两个不同部分之间的结合力，发现在Ga完全固化后，将两个部分分开所需的平均力为 (12.35 ± 2.43) N。断裂主要发生在外包装上，而不是在接头上，这表明连接的可靠性。但是，在必要时，通过重新加热Ga层可以很容易将这两部分分开。这为用于骨折的急救措施和后续治疗的外部固定方法提供了新方法，甚至为可穿戴的运动辅助设备和外骨骼系统提供了新方法。

3.3.2. 由水触发的滚动球形机器人的原型

这种材料除了具有出色的热性能外，其气动驱动的能力也有实用意义。沿这个方向，我们设计了一个水触发的软机器人，该机器人在加水后从小体积扩展形成球形，并在施加外力时实现包括滚动和弹跳的运动[图7(a)]。该机器人在初始状态下保持半球形。向其中注入一定量的去离子水后，Al-NaOH复合eGaIn被触发，由此产生的气体开始将整个结构变为球形。充气过程完成后，球形物很容易滚动，可以受气流驱动前进或跌落后弹跳。图7(b)提供了充气过程的直观图。这一过程仅用了30 s。随着充气过程的进行，球体变大了，从而更容易在外部刺激下移动。对于滚动测试，采用5 W微型风扇产生气流来模仿自然风，并且球体在平面上以 $1.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的平均速度开始滚动[图7(c)]。然后将球体从18 cm的高度落下，并在弹跳9 cm后达到最大高度，表明其初始能量损失了50%。但是，弹跳功能为球体克

服复杂野外环境中的某些障碍提供了可能性。球体的可移动性主要取决于充气程度，充气程度与球体直径以及底部的接触面积有关，并反映在周长和摩擦力上。通过控制添加的水量，可以进一步调节设备并实现更多的运动模式。该设备为无需外部设备的个人软机器人开发提供了一条新途径。

4. 结论

综上所述，研究人员已经开发出了一种具有水热触发性能的Al-NaOH复合eGaIn材料，该材料具有出色的热和气动性能。这种材料在添加少量水后可以迅速反应，从而导致温度急剧上升和大量氢气产生。它的热和气动能力可通过添加的水量来调节，这为精准控制提供可能。此外，新材料具有良好的可重复使用性，因为它可以重新触发至少5次，并且一旦被浸入过量的水就会

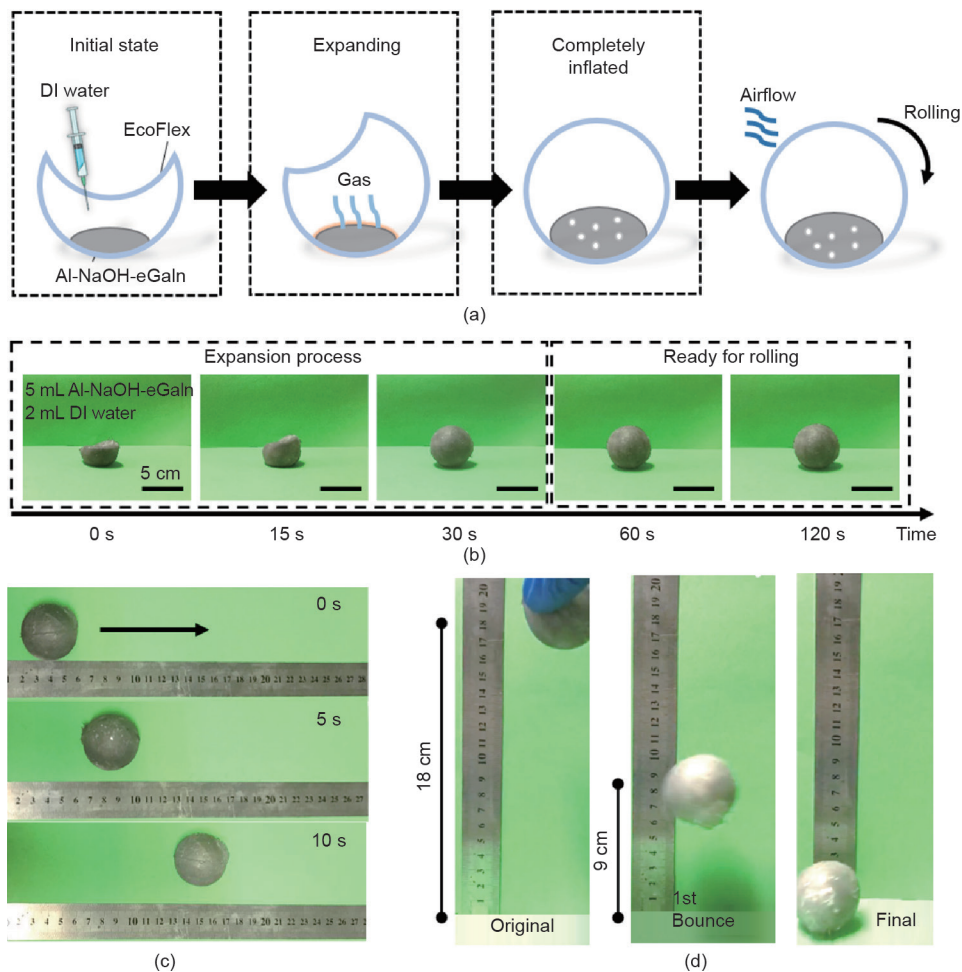


图7. 由水触发的滚动球的原型。(a) 水触发滚动球形机器人的工作机制；(b) 触发后球体的真实图像；(c) 在通用串行总线 (USB) 微型风扇产生的气流作用下球体的滚动；(d) 球体从18 cm高处掉落时的弹跳状况。

降解。这使得eGaIn的回收利用和溶液的无害处理成为可能，从而展示出良好的环境友好性。基于Al-NaOH复合eGaIn的这些特征，我们制备了一种新型的医学固定用贴片，用于骨折或其他损伤的情况，该贴片由BiInSn和Al-NaOH复合eGaIn组成，其中Al-NaOH复合eGaIn用作内部层。作为由水触发的自膨胀材料，它可以提供足够的热量来熔化贴片外部的金属支撑层，并改善贴片内边缘和身体曲线之间的适应性。该智能贴片的贴合性能和负载能力已经过测试，其可行性和可靠性已得到证明。此外，基于Al-NaOH复合eGaIn设计了水触发球形机器人的原型，该机器人实现了在特定外部条件下的滚动和弹跳行为。总体而言，该材料为大范围的热驱动器和气动驱动器提供了新的选择，并且既可以用作与温度相关的相变材料的热触发，也可以用作软机器人中特定结构运动调节的气动触发。预计Al-NaOH复合eGaIn有望在将来被用于开发可穿戴运动辅助设备和外骨骼系统，甚至是软机器人。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金重点项目(91748206)以及院长研究基金和中国科学院前沿项目的部分支持。

Compliance with ethics guidelines

Bo Yuan, Xuyang Sun, and Jing Liu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.020>.

References

- [1] Huang Y, Cheng H, Shi G, Qu L. Highly efficient moisture-triggered nanogenerator based on graphene quantum dots. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(44):38170–5.
- [2] Gao Y, Zhang Y, Wang X, Sim K, Liu J, Chen J, et al. Moisture-triggered physically transient electronics. *Sci Adv* 2017;3(9):e1701222.
- [3] Cheng H, Liu J, Zhao Y, Hu C, Zhang Z, Chen N, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots. *Angew Chem Int Ed Engl* 2013;52(40):10482–6.
- [4] Jiang ZC, Xiao YY, Kang Y, Li BJ, Zhang S. Semi-IPNs with moisture-triggered shape memory and self-healing properties. *Macromol Rapid Commun* 2017;38(14):1700149.
- [5] Wang W, Xiang C, Liu Q, Li M, Zhong W, Yan K, et al. Natural alginate fiber-based actuator driven by water or moisture for energy harvesting and smart controller applications. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2018;6(45):22599–608.
- [6] Cheng H, Hu Y, Zhao F, Dong Z, Wang Y, Chen N, et al. Moisture-activated torsional graphene-fiber motor. *Adv Mater* 2014;26(18):2909–13.
- [7] Yang B, Huang WM, Li C, Lee CM, Li L. On the effects of moisture in a polyurethane shape memory polymer. *Smart Mater Struct* 2003;13(1): 191–5.
- [8] Gu X, Mather PT. Water-triggered shape memory of multiblock thermoplastic polyurethanes (TPUs). *RSC Adv* 2013;3(36):15783–91.
- [9] Fassler A, Majidi C. Liquid-phase metal inclusions for a conductive polymer composite. *Adv Mater* 2015;27(11):1928–32.
- [10] Yu YZ, Lu JR, Liu J. 3D printing for functional electronics by injection and package of liquid metals into channels of mechanical structures. *Mater Des* 2017;122:80–9.
- [11] Yang XH, Liu J. Liquid metal enabled combinatorial heat transfer science: toward unconventional extreme cooling. *Front Energy* 2018;12(2): 259–75.
- [12] Chu K, Song BG, Yang H, Kim DM, Lee CS, Park M, et al. Smart passivation materials with a liquid metal microcapsule as self-healing conductors for sustainable and flexible perovskite solar cells. *Adv Funct Mater* 2018;28(22):1800110.
- [13] Gao Y, Li H, Liu J. Direct writing of flexible electronics through room temperature liquid metal ink. *PLoS ONE* 2012;7(9):e45485.
- [14] Zheng Y, He ZZ, Yang J, Liu J. Personal electronics printing via tapping mode composite liquid metal ink delivery and adhesion mechanism. *Sci Rep* 2014;4(1):1–8.
- [15] Nathan A, Ahnood A, Cole MT, Lee S, Suzuki Y, Hiralal P, et al. Flexible electronics: the next ubiquitous platform. *Proc IEEE* 2012;100(Special Centennial Issue):1486–517.
- [16] Chang H, Guo R, Sun Z, Wang H, Hou Y, Wang Q, et al. Direct writing and repairable paper flexible electronics using nickel-liquid metal ink. *Adv Mater Interfaces* 2018;5(20):1800571.
- [17] Tang J, Zhao X, Li J, Zhou Y, Liu J. Liquid metal phagocytosis: intermetallic wetting induced particle internalization. *Adv Sci* 2017;4(5): 1700024.
- [18] Wang H, Yuan B, Liang S, Guo R, Rao W, Wang X, et al. PLUS-M: a porous liquid-metal enabled ubiquitous soft material. *Mater Horiz* 2018;5(2): 222–9.
- [19] Zhang J, Yao Y, Sheng L, Liu J. Self-fueled biomimetic liquid metal mollusk. *Adv Mater* 2015;27(16):2648–55.
- [20] Xu S, Zhao X, Liu J. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;92:17–37.
- [21] Ghasemian M, Mayyas M, Idrus-Saidi S, Jamal MA, Yang J, Mofarah SS, et al. Self-limiting galvanic growth of MnO₂ monolayers on a liquid metal—applied to photocatalysis. *Adv Funct Mater* 2019;29(36):1901649.
- [22] Zavabeti A, Zhang B, De Castro I, Ou JZ, Carey BJ, Mohiuddin M, et al. Green synthesis of low-dimensional aluminum oxide hydroxide and oxide using liquid metal reaction media: ultrahigh flux membranes. *Adv Funct Mater* 2018;28(44):1804057.
- [23] Wang X, Guo R, Liu J. Liquid metal based soft robotics: materials, designs, and applications. *Adv Mater Technol* 2019;4(2):1800549.
- [24] Huang X, Gao T, Pan X, Wei D, Lv C, Qin L, et al. A review: feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J Power Sources* 2013;229:133–40.