

DOI: 10.13208/j.electrochem.160411

Artical ID:1006-3471(2017)04-0429-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(4): 429-434

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 液态 Wood 合金在氢氧化钠电解质溶液中的电毛细变形现象

张国堤, 林巧力\*, 陈剑虹, 曹 睿

(兰州理工大学, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 本文研究了液态 Wood 合金在氢氧化钠电解质溶液中, 通过施加外电场, 进而诱发液态金属电毛细变形的现象. 当石墨电极伸入金属液滴内部时, 通电后在金属表面发生的电极反应, 促使金属表面形成氧化膜或去除氧化膜. 由于氧化膜与液态金属的表面张力存在巨大差异, 通电后电极极性的变化可实现金属液滴形状的快速可逆变形. 在液态金属与电解质溶液之间形成的双电子层中, 当两侧聚集同极性电荷时将降低界面张力. 为维持通电后体系自由能最小, 将迫使液体金属增大与溶液之间的界面面积, 在宏观上表现为液体金属的变形, 由于液态金属与氢氧化钠反应后自身携带负电荷, 在电场力的作用下可有效地驱动液态金属在电解质溶液中的运动.

**关键词:** 电毛细作用; 铺展动力; 表面张力

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

低熔点液态金属不仅具有常见金属的高导电率、高导热系数以及高的光反射率等基本物理属性, 还兼具可流动易变形的特点, 在相关领域有着广泛的应用前景, 例如可重构天线<sup>[1-2]</sup>、可调谐滤波器<sup>[3]</sup>、光学开关<sup>[4]</sup>以及可穿戴电子设备等<sup>[5]</sup>. 目前, 由于在可变焦透镜及微纳机械领域的潜在应用, 电润湿方面的研究主要集中于有机流体在介电材料表面的电润湿<sup>[6-7]</sup>. 1875 年, 电毛细现象最早由 Lippmann 首次提出时<sup>[8]</sup>, 所用的材料正是液态金属汞(Hg). 但 Hg 具有易挥发性和毒性, 而一般金属熔点较高, 限制了液态金属在电润湿领域的广泛应用. 金属镓(Ga)及其合金作为 Hg 的替代材料在室温下呈液态, 但获得这种合金相对成本较高. Wood 合金(Bi-50%、Pb-25%、Sn-12.5%、Cd-12.5%)作为相对廉价的低熔点材料, 虽然在室温下不呈液态, 但其相对较低的熔点(约为 70 °C), 是良好的热储能材料<sup>[9]</sup>, 且 Wood 合金的主要成分在液态下与常见的固态金属(铁、铝、铜等)呈惰性<sup>[10]</sup>, 这些属性使得 Wood 合金有望成为液体金属冷却介质.

室温大气条件下, 水溶液的电润湿往往需要借助于高压电装置才能实现润湿性的变化<sup>[11]</sup>. 相同条件下, 由于金属液滴表面往往覆盖氧化膜, 若氧

化膜致密性强且难以去除, 电场力的作用将十分微弱. 当液态金属沉浸在电解质溶液中, 通过施加电流或电压来控制液态金属表面氧化膜的形成, 理论上可以实现液态金属的驱动和形状的控制<sup>[12]</sup>. 目前, 研究主要集中于通过不同的电极配置来研究液态金属在电解质溶液中变形与运动的特征<sup>[13]</sup>, 其中电流诱发在金属表面的非对称表面张力是导致液态金属变形与运动的关键因素<sup>[14-15]</sup>. 基于此原理, 液态金属有望被应用于可重构射频装置中的谐振元件<sup>[16]</sup>. 另外, 电流诱发在液态金属表面的马兰格尼效应也有望被应用于微纳机械领域中的液态金属泵<sup>[17]</sup>. 然而, 上述研究采用的液态金属大多数为 Ga-In 或者其 Ga-Sn-In 合金, 不但价格昂贵且活性大(尤其与水和沸水会发生剧烈反应). Wood 合金在温度高于 70 °C 时便可呈现液态, 整个熔化过程中会向周围吸收大量的热. 如果应用低功率电压能引起液态 Wood 合金的定向运动, 不但能抑制冷却介质(水)的沸腾, 而且通过自身流动还可将热量带走.

本文研究电场作用下液态 Wood 合金在电解质溶液中发生电毛细变形及定向运动的机制, 其结果将为发展新型液态金属冷却装置提供重要理

论依据.

## 1 实 验

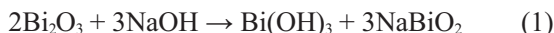
Wood 合金, 化学成分为 Bi-50%、Pb-25%、Sn-12.5%、Cd-12.5%, 熔点为 70 °C. 在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 的高真空下, 采用座滴法并应用 ADSA 软件测量并计算了 Wood 合金在 100 °C 的表面张力和密度, 分别为  $295 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $9.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 依据不同的实验条件, 所用 NaOH 电解质溶液浓度在  $0.015 \sim 0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间. 外置电源为直流稳压电源并采用石墨电极, 整个实验过程在恒温加热台上进行, 温度维持在 80 °C. 实验过程中的两种电极配置如图 1 所示, 一种为电极插入液体金属内部, 另一种方式为液体金属位于电极之间.

## 2 结果与讨论

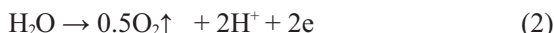
在大气环境下, 液态金属表面往往会覆盖一层氧化膜, 进而导致金属液滴形状发生变化, 如图 2 所示. 由于金属氧化物的表面能往往要小于金属本身, 氧化膜对金属液滴而言是一种表面活性剂, 一旦形成氧化膜, 会降低金属液滴的表面张力. 然而, 当金属液滴的初始润湿状态为不润湿(接触角  $\theta > 90^\circ$ )时, 金属表面的氧化膜反而会导致体系的润湿性恶化. 从图 2A 到 2B 的变化, 可以看出随着氧化膜的形成金属液滴逐渐变得扁平(观察时间持续 5 s), 意味着金属液滴的表面积的增加. 正是由于整个过程中表面张力的减小, 为维持体系能量不变, 最终导致金属液滴表面积增加. 在这种情况下, 当应用低功率电压或者电流时, 无论电极在液体金属内部还是外部, 由于电荷很难在界面累积, 因此很难对体系的润湿性产生影响.

当液态金属置于电解质溶液中, 由于两种介质导电性的差异, 通电后在双电层中存在电荷的累积将会对界面性质产生影响. 当 Wood 合金浸没

于 NaOH 水溶液( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )中, 合金表面的氧化膜与 NaOH 发生如下反应:



反应后将在液体金属表面吸附  $\text{OH}^-$  离子, 使合金整体带负电荷. 当电极以图 1A 的方式配置时, 同时金属内部电极为阳极并施以 5 V 电压, 此时在液体金属表面将发生如下电极反应:



反应产物( $\text{O}_2$ )迅速将金属液滴表面氧化进而形状变得扁平(电极持续作用数 5 s), 如图 3B 所示. 当断电后, 氧化膜继续与 NaOH 反应, 并逐步恢复到原始形状(整个过程需要数 10 s), 如图 3C 所示. 当电压保持不变, 金属内部电极改为阴极时, 液体金属表面发生如下电极反应:



反应产物( $\text{H}_2$ )能迅速还原氧化膜, 缩短恢复过程, 如图 3D 所示. 在电极由阳极变为阴极的瞬间, 由于液体金属自身携带负电荷与金属内部电极极性相同, 两者在界面处发生相互排斥, 进而减小界面能同时增大两者的接触面积.

当金属液滴置于在两电极之间, NaOH 浓度保持不变, 通电后金属液滴将出现电毛细力驱动的运动与变形, 如图 4 所示. 当未施加电压时, 金属成球形; 当施以一定电压时, 液体金属向着阳极方向被拉长(如图 4B 所示), 断电后有迅速恢复到球形. 当金属液滴质量小到一定程度, 金属液滴将直接在电毛细力的作用下驱动至阳极. 这种金属液滴的电毛细变形和运动与电解液中离子的分布密切相关. 溶液中的离子分布示意如图 4C 所示, 在阳极附近主要聚集阴离子而阴极则反之, 同时由于金属液滴自身携带负电荷, 在靠近阴极一侧发生正负电荷交换进而发生氧化反应, 使金属液滴

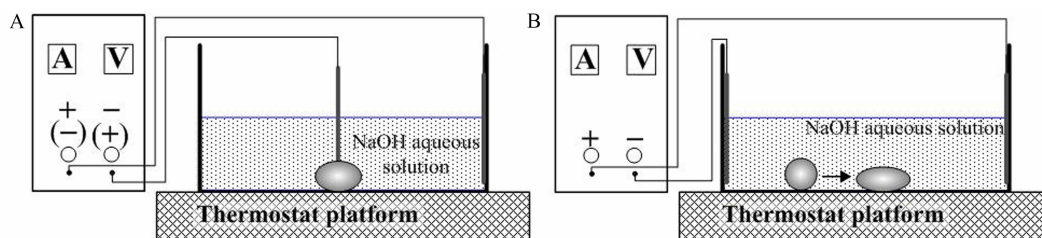


图 1 实验装置示意图

A. 石墨电极插入金属液滴内部; B. 金属液滴位于电极之间

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental set-up

A. One electrode inserted into a liquid metal; B. A liquid metal situated between two electrodes

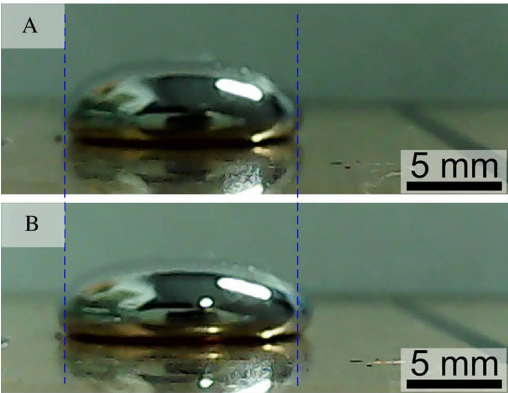


图 2 金属液滴的形状暴露于空气中逐渐变得扁平(观察时间持续 10 s)  
A. 液滴表面氧化膜较少; B. 产生氧化膜的液滴表面  
Fig. 2 The shape of a liquid metal drop becomes flat when exposed to the air (the observation time continues for 10 s) A. the fresh surface; B. the surface with an oxide film

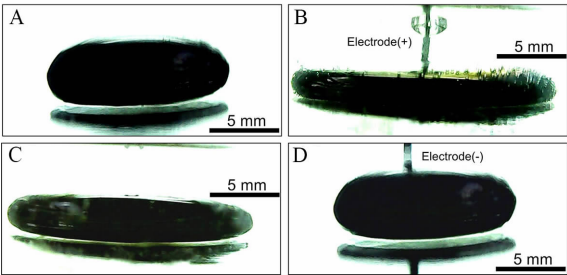


图 3 Wood 合金液滴在 NaOH 溶液中的形状变化  
A. 未施加电压;B. 阳极接入金属且施以 5 V 电压(电极持续作用 5 s);C. 撤掉阳极(10 s 内恢复到原始形状);D. 阴极接入金属且施以 5 V 电压(2 s 内恢复到原始状态)  
Fig. 3 Side views of Wood alloy liquid drops in NaOH solutions  
A. Without an applied voltage; B. The liquid metal was inserted in an anode with 5 V applied for 5 s; C. Disconnected the anode (the liquid metal restored to the original shape in 10 s); D. The liquid metal was inserted in an cathode with 5 V (the liquid metal restored to the original shape in 2 s)

局部形成氧化膜。在靠近阳极一侧,由于聚集阴离子与金属液滴所带电荷同极性,进而发生相互排斥同时扩大界面面积,在宏观上表现为金属液滴被拉长。金属液滴在靠近阴极侧局部形成了氧化膜,增加了与底部石英器皿的摩擦力。其中增加所

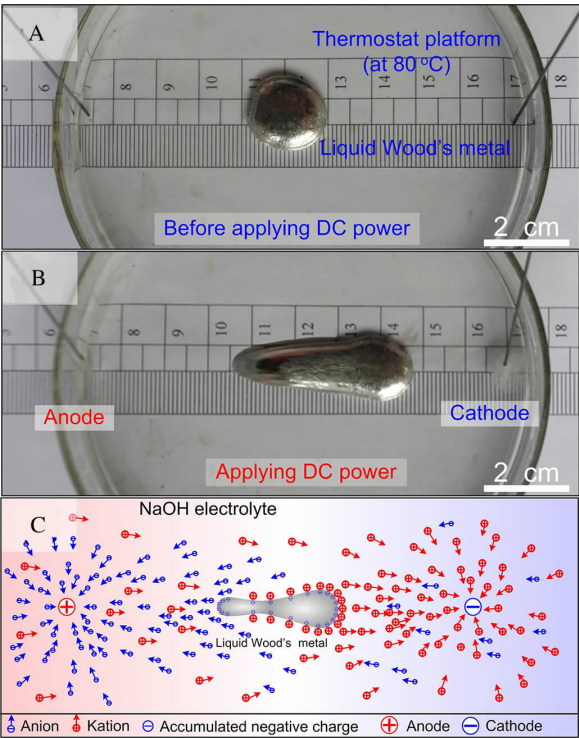


图 4 金属液滴的俯视图  
A. 未施加电压;B. 施加电压后液滴变形图;C. 离子分布示意图  
Fig. 4 Top views of the liquid metal drop  
A. Without an applied voltage; B. With an applied voltage and a droplet deformation; C. The sketch map of ions distribution

施加的电压或者提高 NaOH 浓度都会使金属液滴变形加剧,最终致使金属液滴被拉断。

金属液滴被拉断的临界电压和 NaOH 浓度的关系,如图 5 所示。根据 Lippmann-Young 方程,金属液滴靠近阳极一侧的界面张力与所施加电压成二次方关系:

$$\sigma_{\text{Me-A}} = \sigma^0 - \frac{C}{2}U^2 \tag{4}$$

式中, $\sigma_{\text{Me-A}}$  为液态金属与水溶液的界面张力, $\sigma^0$  为未施加电压时的界面张力, $C$  为所形成界面的电容, $U$  为所施加的电压。当金属液滴被拉断之前的瞬间,其界面面积最大( $I_{\text{max}}$ ),此时金属液滴的能量为  $\sigma_{\text{Me-A}} \times I_{\text{max}}$ 。此能量应与金属液滴通过与 NaOH 的反应所获得的电荷密切相关,其中金属液滴所携带的负电荷与反应中的  $\text{OH}^-$  离子浓度有关,该浓度取决于 NaOH 电解液浓度,因此两者的能量关系可以定性地描述为:



$$f(G^0 + RT \ln a^{\text{OH}^-}) = I_{\max}(\sigma^0 - \frac{C}{2} U^2) \quad (5)$$

式中,  $f$  是金属液滴所吸附  $\text{OH}^-$  离子的有效系数,  $G^0$  为反应过程的吉布斯自由能,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度(K),  $a^{\text{OH}^-}$  为  $\text{OH}^-$  离子的活度, 它与  $\text{OH}^-$  离子活度系数成正比, 通过德拜-休克尔极限定律可知, 离子在某种溶剂中的行为偏离理想状态的程度由离子强度反映的溶液电荷密度所决定, 而与离子的化学本质无关, 所以  $\text{NaOH}$  电解液浓度起决定性作用. 通过式(5)得到的拟合曲线, 如图 5 中红色虚线所示, 拟合得到的理论值总体上与实验结果符合较好, 但在高浓度  $\text{NaOH}$  条件下存在一定偏离, 这可能与  $\text{OH}^-$  离子在金属表面的饱和吸附有关. Wood 合金液滴通过电化学反应所能携带的负电荷存在饱和性, 当  $\text{NaOH}$  溶液浓度低于  $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 随着浓度的增大, 液滴表面携带的负电荷量增速较快, 所受到的电场力作用迅速增加, 此时液态金属被拉断所需电压快速降低, 当  $\text{NaOH}$  浓度大于  $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 液态金属表面通过吸附作用所携带的负电荷区趋于饱和, 所受电场力降低趋势放缓, 当  $\text{NaOH}$  浓度增加到  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 随着浓度的增加, 金属液滴被拉断的临界电压几乎不减小, 此时液滴表面负电荷已经趋于饱和, 浓度不再起明显作用.

利用悬滴法进一步测量并研究了金属液滴在  $\text{NaOH}$  电解液( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )中同时加载外场电压时的界面张力与电毛细变形现象. 采用光学接触角/表面张力测量仪测量液态金属的表面张力, 如图 6 所示, 分别在注射器端和平面电极端接入电

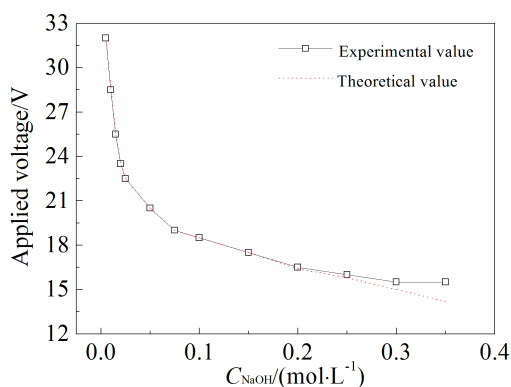


图 5 金属液滴被拉断瞬间  $\text{NaOH}$  浓度与电压的关系

Fig. 5 Variation of applied voltage with  $\text{NaOH}$  concentration at the moment when liquid metal was pulled apart

极导线, 注射器出口端距底部平面电极 ( $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ) 的距离约为  $2 \text{ cm}$ . 当未加载电压时, 金属液滴在毛细力与重力的平衡(浮力可忽略不计)的作用下形成如图 6A 所示的液滴轮廓, 界面张力经计算约为  $240 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  与 Wood 合金在高真空环境下测得的表面张力接近, 可见氧化膜的作用几乎可以忽略. 当金属液滴一端为阴极时, 同时施以  $8 \text{ V}$  外场电压, 金属液滴被拉长, 界面张力经计算约为  $130 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 如图 6B 所示, 所得到的液滴轮廓经计算几乎减小至半; 当电压继续增至  $12 \text{ V}$  时, 在保持注射器内压力不变的情况下, 金属液滴被拉成纤维状, 界面张力经计算约为  $80 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 如图 6C 所示. 由于整个过程液滴的重力保持恒定不变, 界

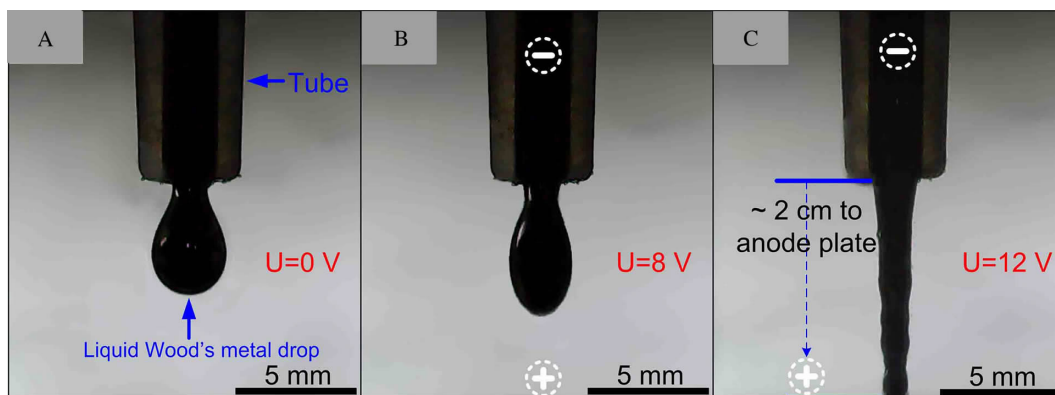


图 6 金属液滴在  $\text{NaOH}$  电解液中的悬滴轮廓

A. 未施加电压; B. 施加  $8 \text{ V}$  电压并将液态金属作为阴极; C. 施加  $12 \text{ V}$  电压并将液态金属作为阴极

Fig. 6 Profiles of a pendant drop in a  $\text{NaOH}$  electrolyte

A. Without an applied voltage; B. With  $8 \text{ V}$  and a liquid metal as a cathode; C. With  $12 \text{ V}$  and a liquid metal as a cathode

面张力是控制液滴形态发生变化的主导作用,直至与底部阳极板接触发生短路时停止实验. 另一方面,当金属液滴为阳极时,由于电极反应生成的气泡会大量附着于金属液滴表面,导致液滴轮廓较难分辨故无法计算界面张力. 综上,在电场力的作用下可诱发金属变形,本质上是由于电的作用减小了金属液滴与电解液之间的界面张力,同时由于液态金属兼具流体易变形的特点. 对于金属液滴而言,为保持自身能量最小或者不变,界面张力减小的同时迫使金属液滴与溶液之间的界面面积增大.

### 3 结 论

本文研究了液态 Wood 合金在 NaOH 电解质中利用低电压诱发的电毛细变形现象,得到结论如下:

1) 通电时电极伸入金属液滴内部所诱发的变形与其表面形成的氧化膜密切相关,本质上金属液滴与电解液界面上所生成的电极反应产物有关: 阳极反应生成的  $O_2$  导致金属液滴被氧化形成氧化膜,而阴极反应生成的  $H_2$  则去除氧化膜.

2) 当金属置于两电极之间,液态金属与电解液之间形成的双电层两侧为同极性电荷时,界面将发生相互排斥,进而增加界面面积;由于金属液滴与 NaOH 反应后自身携带负电荷,当金属液滴质量足够小时,在电场力的作用下将发生电驱动现象.

3) 金属表面氧化膜和双电层中同极性电荷相互排斥都会的减小界面张力,液滴自身为保持能量最小故将增大界面面积,宏观上表现为电毛细变形.

### 参考文献(References):

- [1] Rashed Khan M, Hayes G J, So J H, et al. A frequency shifting liquid metal antenna with pressure responsiveness[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(1): 013501.
- [2] So J H, Thelen J, Qusba A, et al. Reversibly deformable and mechanically tunable fluidic antennas[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(22): 3632-3637.
- [3] Mumcu G, Dey A, Palomo T. Frequency-agile. bandpass filters using liquid metal tunable broadside coupled split ring resonators[J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2013, 23(4): 187-189.
- [4] Jackel J L, Hackwood S, Veselka J J, et al. Electrowetting switch for multimode optical fibers[J]. *Applied Optics*, 1983, 22(11): 1765-1770.
- [5] Krupenkin T, Taylor J A. Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 448.
- [6] Chen L, Bonaccorso E. Electrowetting—From statics to dynamics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 210: 2-12.
- [7] Lee, J, Kim C J. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2000, 9(2): 171-180.
- [8] Lippmann G. Relation entre les ph'énom'enes'electriques et capillaires[J]. *Annales de Chimie et de Physique*, 1875, 5: 494-549.
- [9] Zhong Y, Guo Q, Li S, et al. Thermal and mechanical properties of graphite foam/Wood's alloy composite for thermal energy storage[J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1689-1692.
- [10] Massalski T B. Binary phase diagram (CD-ROM)[CD]. ASM International, 1996.
- [11] Vancauwenberghe V, Di Marco P, Brutin D. Wetting and evaporation of a sessile drop under an external electrical field: A review[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 432(S1): 50-56.
- [12] Wang L, Liu J. Electromagnetic rotation of a liquid metal sphere or pool within a solution[J]. *Proceedings of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2015, 471(2178): 20150177.
- [13] Gough R C, Morishita A M, Dang J H, et al. Rapid electrocapillary deformation of liquid metal with reversible shape retention[J]. *Micro & Nano Systems Letters*, 2015, 3(1): 1-9.
- [14] Tang S Y, Sivan V, Khoshmanesh K, et al. Electrochemically induced actuation of liquid metal marbles[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(13): 5949-5957.
- [15] Sheng L, Zhang J, Liu J. Diverse transformations of liquid metals between different morphologies[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34): 6036-6042.
- [16] Gough R C, Morishita A M, Dang J H, et al. Continuous electrowetting of non-toxic liquid metal for RF applications[J]. *IEEE Access*, 2014, 2: 874-882.
- [17] Tang S Y, Khoshmanesh K, Sivan V, et al. Liquid metal enabled pump[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(9): 3304-3309.
- [18] Yuan B, Tan S, Zhou Y, et al. Self-powered macroscopic brownian motion of spontaneously running liquid metal motors[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(13): 1203-1210.

## Electric Current Induced Flow and Electrocapillary Deformation of Liquid Wood Alloy in NaOH Aqueous Solution

ZHANG Guo-di, LIN Qiao-li\*, CHEN Jian-hong, CAO Rui

*(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)*

**Abstract:** The phenomena of the electric current induced flow and electrocapillary deformation for a liquid Wood alloy in a NaOH electrolyte were studied. Electrocapillary behaviors for the liquid Wood alloy in NaOH electrolytes by applying external low voltages were investigated. The electrode reaction (redox reaction) induced the formation or removal of an oxide film, and further caused the drop deformation by decreasing or increasing an interfacial tension. The same polar charge in the electric double layer would also decrease the interfacial tension. In order to maintain the stability of system, the contact area of the interface would be expanded, which induces the drop deformation macroscopically. When the liquid metal was charged by the chemical reaction in the solution, the electric field force became an effective way to drive its movement in the electrolyte.

**Key words:** capillarity; spreading dynamics; surface tension