

综述

基于液态金属的纤维复合材料应用研究进展

史纳蔓¹, 李思琦¹, 周爽¹, 张如全^{1,2},
周阳^{1,2}, 罗磊^{1,2*}

(1. 武汉纺织大学 纺织科学与工程学院, 湖北 武汉 430200; 2. 武汉纺织大学 纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430200)

摘要: 液态金属 (LM) 是一种兼具导电性与流动性的功能材料, 因其优异的电导率以及形变能力而获得广泛关注。纤维材料作为常见的柔性基底, 因其良好的可拉伸性、透气性以及可编织等特点, 已在众多领域展现出广阔的应用潜力。为了解决电子元器件柔性差, 难以满足可穿戴、智能化要求, 从基体和导电材料出发, 利用纤维材料的可拉伸变形、柔性等优势与 LM 的高导电、室温流动性等特点, 制备的 LM 基纤维复合材料已广泛用于人体运动监测、储能等领域。该文从化学稳定性、电性能及热性能方面总结了液态金属基纤维性能调控策略; 重点阐述了 LM 基纤维复合材料在柔性传感、电磁屏蔽、能量收集与存储方面的研究进展; 最后, 对其性能改善及当前研究中存在的问题提出了建议, 并对未来发展方向进行了展望。

关键词: 纤维材料; 液态金属; 传感器; 电磁屏蔽; 能量收集与存储

中图分类号: TS102.6; TB33 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1898-11

Research progress on liquid metal-based fiber composites application

SHI Naman¹, LI Siqu¹, ZHOU Shuang¹, ZHANG Ruquan^{1,2}, ZHOU Yang^{1,2}, LUO Lei^{1,2*}

(1. School of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technology, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China)

Abstract: Liquid metal (LM), a functional material with both electrical conductivity and fluidity, has gained widespread attention due to its excellent conductivity and deformation capabilities. Fiber materials, as commonly used flexible substrate, have shown broad application potential in many fields because of their excellent stretchability, breathability and weavability. In order to solve the problems of poor flexibility with electronic components and difficulty in meeting wearable and intelligent requirements, LM-based fiber composite materials, a combination of the matrix and conductive materials with the advantages of stretchable deformation and flexibility of fiber materials and the high conductivity and room temperature fluidity of LM, have been widely used in fields such as human motion monitoring and energy storage. In this review, the control strategies of LM-based fiber composite materials in terms of chemical stability, electrical and thermal properties were introduced. The research progress on application of LM-based fiber composite materials in flexible sensing, electromagnetic shielding, energy harvesting and storage was mainly described. Finally, some suggestions on the performance improvement of LM-based fiber composite materials and existing problems in the current research were put forward, and the future development directions was prospected.

Key words: fiber materials; liquid metals; sensor; electromagnetic shielding; energy harvesting and storage

收稿日期: 2023-08-15; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230668

基金项目: 湖北省重点研发计划项目 (2020DGC003); 湖北省自然科学基金项目 (2021CFB478); 武汉纺织大学大学生创新训练项目 (S202310495013)

作者简介: 史纳蔓 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: namanshi@163.com. 联系人: 罗磊 (1990—), 男, 副教授, E-mail: leiluo@wtu.edu.cn.

液态金属(LM)是指在室温或更高一些温度下呈液态的金属,其既有液体的流动性,又具备金属的导电性,是一种物理化学性质独特的功能材料^[1]。常见的室温LM有汞(Hg)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)和镓(Ga),其中,Hg是生活中最常见的LM,但Hg的剧毒和易挥发等特征限制了其发展^[2];Fr和Cs具有放射性,Rb在与空气接触时会发生爆炸反应,因此这些材料不适用于实际工作^[3]。相比于其他LM,Ga具有低毒性、不易挥发、稳定化学性质等特性。常见的2种Ga基LM是镓铝合金(EGaIn,Ga、In质量分数分别为75%、25%,熔点为15.7℃)和镓锡合金(GaInSn,Ga、In、Sn质量分数分别为68%、22%、10%,熔点可达0℃以下),且Ga基LM的熔点可以通过改变组分质量分数来调整^[4]。此外,即使在液相中,这2种合金也表现出典型的金属性质,由于这些独特的性质,近年来Ga基LM的研究备受关注,并取得了一些重大突破,目前已在柔性电子、电磁屏蔽和储能等领域得到广泛应用^[1]。

然而,LM如不与其他基底材料复合对其进行良好的封装处理,在实际使用过程中极易发生泄漏、脱落及被氧化等问题。因此,将LM与不同类型基底材料复合制备多种功能复合材料,充分展现出LM良好的生物相容性、优异的导电性和突出的形变能力,如WEI等^[5]不使用任何黏合剂或导电添加剂,采用抽滤成膜的方法将LM限制在MXene纸的基体中,制造出一种轻质、富有柔性的MXene/LM功能纸;ZHU等^[6]采用静电纺丝法将LM封装在中空碳纤维中,作为锂离子电池的独立阳极;WANG等^[7]直接将碳纳米管(CNT)、LM、聚二甲基硅氧烷(PDMS)机械混合,固化后得到CNT/LM/PDMS复合材料,用于电磁屏蔽等。其中,纤维材料因其良好的可拉伸性、易于变形以及可编织或针织成智能织物等独特优点被认为是出色的基底材料之一,引起了高度关注^[8]。通常,LM可与各个维度的纤维材料进行有效复合。得益于LM界面科学的进步,LM涂层既可以轻易涂覆在不同纤维表面,如棉、聚酯纤维等,还可以结合微流控技术将LM作为芯层注入中空纱线中,用于制备柔性传感器^[9]。此外,LM通过机械混合或超声波处理,能够均匀地分散到未固化的聚合物中,利用同轴湿法纺丝制成内部嵌有LM的纤维或利用3D打印技术在织物表面进行LM图案化印刷^[10],形成高拉伸性、可调节导电和导热等特性的智能纤维材料^[11]。上述研究表明,LM基纤维复合材料在不同领域均呈现出巨大的应用潜力。

本文首先介绍LM基纤维复合材料在化学稳定

性、电性能、热性能方面的调控策略,总结LM基纤维复合材料的研究状况,包括在传感、电磁屏蔽、能源储存与收集等方面的应用进展,最后对改善其性能,拓宽其应用领域进行展望。

1 液态金属基纤维复合材料性能调控策略

1.1 化学稳定性

基于Ga的LM在空气中很容易被氧化,在表面形成一层薄的氧化膜(Ga_2O_3)。 Ga_2O_3 会降低LM的表面张力^[12],使其黏度增大,严重影响LM的流动性和化学稳定性。

QI等^[13]首先在低浓度海藻酸钠溶液中超声处理LM,海藻酸钠的羧基与 Ga^{3+} 配位形成的微凝胶壳包裹EGaIn,获得LM微/纳米液滴,然后与高浓度海藻酸钠溶液机械混合以增强LM分散液的可纺性,最后湿法纺丝制得LM基海藻复合纤维。湿法纺丝过程中,以 CaCl_2 溶液为凝胶液, Ca^{2+} 作为交联剂与海藻酸钠的羧基进行凝胶,使海藻酸钠分子结合在一起,形成牢固的凝胶纤维。双金属离子(Ga^{3+} 和 Ca^{2+})的交联保证LM微/纳米液滴45d不被氧化,提高了LM液滴的化学稳定性。

除上述方法外,机械烧结法很容易破碎LM液滴的绝缘外壳^[14-15]。JIA等^[16]采用简单的机械压实技术,使LM液滴的氧化壳破裂,促使它们合并以实现金属导电性。通过强酸(盐酸)、强碱(NaOH)处理,也可以将氧化膜去掉,有效克服LM的氧化问题^[1]。

1.2 电性能

LM具有优良的导电性,GaInSn的电导率为 $2.30 \times 10^6 \text{ S/m}$,而EGaIn的电导率高达 $3.40 \times 10^6 \text{ S/m}$ ^[17]。在一定的应变下,EGaIn的导电能力甚至高于Ag纳米线和CNT^[18],但其电导率低于Al和Cu,TANG等^[19]在LM中掺入金属粉末(如Cu),可显著提高EGaIn的电导率。

ZHENG等^[20]报道了一种基于LM颗粒和聚偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯(PVDF-HFP-TFE)三层同轴湿法纺丝的方法,可连续制得高导电且在应变状态下电阻保持稳定的弹性LM芯鞘纤维。与之前制备的应变不敏感纤维导体相比,由于LM异常的体积膨胀行为,在低温下膨胀而不是收缩,液氮冷冻引起的相变可以帮助LM颗粒穿透氧化物,激活纤维内部导电路径,并且拉伸、压制、扭曲和弯曲等重复变形不会导致其电性能显著下降。因此,在LM中掺杂其他高电导率材料、利用LM固液相变破坏氧化膜,可将分散的LM颗粒相互连接,形成导电通路,降低复合材料的电阻,从而改善LM基纤维复合材料电性能。

1.3 热性能

Ga 基 LM 的热导率高达 16.5 W/(m·K)，良好的导热性使 LM 在提高复合材料热导率、制备热界面材料、热管理方面具有潜在的应用价值。

ZENG 等^[21]通过重复压缩的方法将金刚石颗粒与 Ga 基 LM 表面的 Ga₂O₃ 强制润湿, 然后加入碳纤维机械混合, 制备出 LM 基纤维复合材料。以 LM 为连接相, 可实现各向异性的碳纤维与各向同性的金刚石之间互连, 降低碳纤维在 LM 中的各向异性效应, 增强碳纤维的轴向导热率, 以提高复合材料的导热性能。当金刚石的体积分数为 50% 时, 获得的二元复合材料 (LM/金刚石) 最高热导率为 87 W/(m·K)。当碳纤维的体积分数为 5%、金刚石 (直径为 50 μm) 的体积分数为 40% 时, 获得的 LM/金刚石/碳纤维复合材料最高热导率可达 129 W/(m·K)。

除此之外, KHAN 等^[22]发现, 在 LM 中加入其他导热材料可提高其传热效果, 进而改善 LM 基纤维复合材料的热管理性能。其中, CNT 颗粒对 LM 传热性能的影响最显著, 加入 CNT 的 LM 传热系数高达 1×10⁵ W/(m²·K), 比加入 Al₂O₃、Cu 和金刚石

纳米颗粒分别高 12.48%、9.48% 和 8.79%。

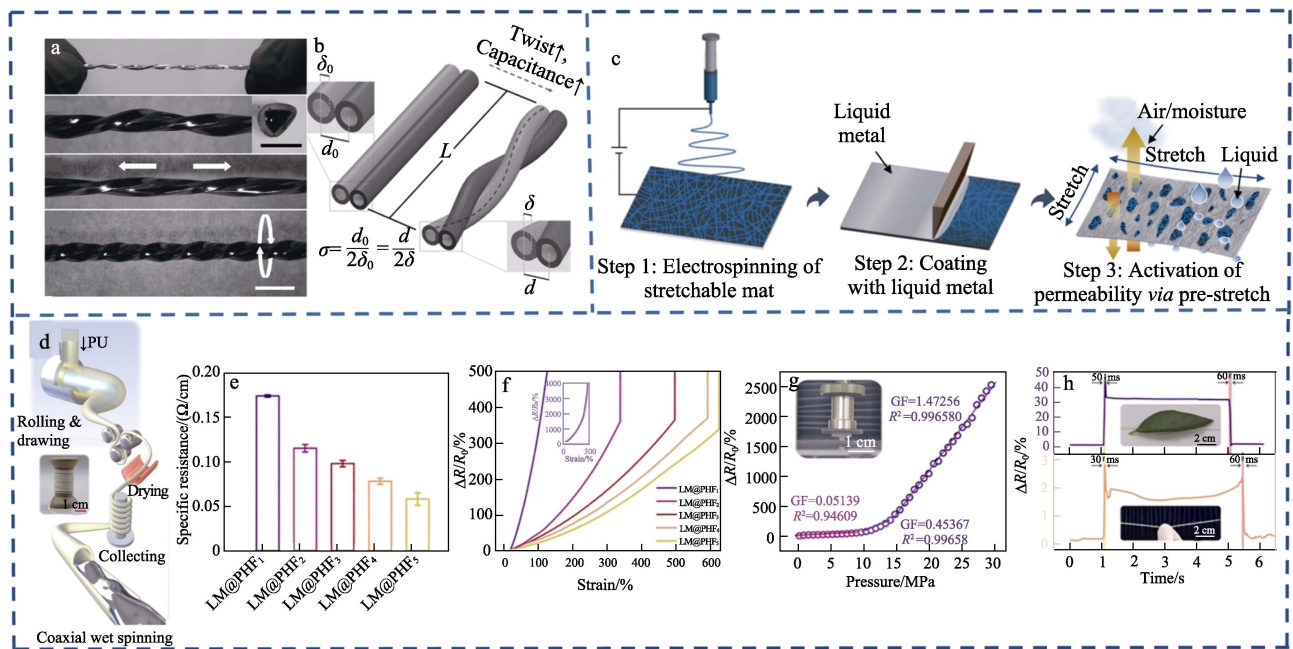
2 液态金属基纤维复合材料的应用

2.1 在柔性传感器方面的应用

以纤维材料为基底制成的传感器具有良好的变形能力, 能更好地满足人体基本运动需求^[23]。加入 LM 后, 传感设备在灵敏度和精度方面均有显著提高, 因此将纤维材料与 LM 结合是制备柔性传感器的重要策略之一^[24]。LM 的引入通常有 2 种方式, 一是在纤维中填充 LM^[25-26]; 二是直接在纤维基材上打印金属墨水^[27]。制备方法主要包括湿法纺丝^[28-31]、中空填充^[32-33]、注射法^[34-35]、涂覆法^[36-38]、3D 打印^[39]等。此外, 可以通过针织、刺绣等纺织工艺将 LM 与制备好的纤维和织物组装在一起, 作为智能传感设备的功能部件^[40]。

2.1.1 与纤维结合

COOPER 等^[41]受 DNA 双螺旋模型启发, 在弹性聚合物纤维中注射 EGaIn 后, 将 2 根纤维缠绕成双螺旋结构, 以创建扭转和应变传感器, 如图 1a 所示。



d_0 和 d 代表纤维缠绕前后的直径; δ_0 和 δ 代表纤维内 LM 的半径; GF 为应变系数

图 1 2 根直径为 850 μm 的扭曲纤维照片 (a)^[41]; 2 根纤维扭转组成 1 个传感器示意图, 扭转引起的几何变化增加纤维之间的电容 (b)^[41]; LMFM 的制造工艺示意图 (c)^[42]; 采用同轴湿纺工艺制备 PU 和液态金属芯-护套纤维的原理图 (d)^[28]; 不同空心程度的 LM@PHF_x 比电阻 (e)^[28]; LM@PHF_x 的相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$) 随应变变形的变化 (f)^[28]; LM@PHF₂ 的相对电阻变化和灵敏度随压力从 0 到 30 MPa 的变化 (g)^[28]; LM@PHF₂ 对手指快速拉伸 (橙色线) 和叶片轻微按压 (紫色线) 的响应时间 (h)^[28]

Fig. 1 Photographs of two twisted fibers with 850 μm diameter (a)^[41]; Schematic diagram of a sensor formed by two twisted fibers, changes in geometry by twisting increase the capacitance between the intertwined fibers (b)^[41]; Schematic illustration of typical fabrication process of LMFM (c)^[42]; Schematic diagram of PU and liquid metal core-sheathing fibers prepared by coaxial wet spinning process (d)^[28]; Specific resistance of LM@PHF_x (e)^[28]; Change of relative resistance ($\Delta R/R_0$) of LM@PHF_x with strain deformation (f)^[28]; Change of relative resistance and sensitivity variations of LM@PHF₂ with increasing pressure from 0 to 30 MPa (g)^[28]; Response times of LM@PHF₂ to quick stretching by a finger (orange line) and slight pressure by a leaf (purple line) (h)^[28]

当螺旋纤维被扭曲或拉伸时,它们之间的接触面积增大,电容发生变化(图1b)。这种传感器可以检测到高达800 rad/m的扭矩,比之前传感器的检测限高出2个数量级,解决了传感器检测限范围问题,但提高设备循环使用性能也至关重要。MA等^[42]设计出一种可拉伸导体,将LM涂覆或打印在静电纺丝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)制成的弹性纤维网上,记为LM纤维垫(LMFM);弹性纤维网之间的LM经过拉伸工序后,形成横向多孔、纵向弯曲的结构(图1c)。LMFM在10000次拉伸测试中可保持超弹性(超过1800%应变)和超高导电性(高达 1.8×10^6 S/m)。此外,该材料的透气性极好,经过一定次数的拉伸,LMFM会自动形成一些孔隙结构,且生物相容性优良,可直接在人体皮肤上使用。

目前,对于传感器的研究主要集中在日常生活中的应用中。如水下作业通常伴随着大幅度的肢体运动,且长时间的低温环境会加速人体热量流失,时刻威胁人的生命安全。因此,开发出适用于水下的人体健康监测设备迫在眉睫。如图1d所示,QI等^[28]

采用LM和聚氨酯(PU)双低模量材料,通过同轴湿法纺丝工艺,制备出一种基于LM的可拉伸芯-鞘结构纤维(LM@PHF_x),其中,PHF为PU中空纤维, x 为芯层通道流速,将芯层通道流速分别为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mL/min制备的样品分别命名为LM@PHF₁、LM@PHF₂、LM@PHF₃、LM@PHF₄、LM@PHF₅。LM@PHF_x在水下也具有良好的传感性能;外层PU自身有极好的拒水性,芯层LM被封装在内部,既防止了LM的泄漏,又可避免在水下使用时发生短路。该纤维具有优异的比电阻(~ 0.05 Ω /cm),对应变($\sim 600\%$ 伸长率)和压力(~ 30 MPa)的传感检测范围较宽,响应时间较快,只需30 ms(图1e~h)。

2.1.2 与纱线结合

DOU等^[25]基于LM/中空硅胶管/CNT聚酯纱(PET)(LTCPY)的摩擦纺纱法制备了传感器,具有新颖的分层和同轴纱线结构(图2a),多层复合纱线展现出较宽的应变范围(0~300%)和超高的电导率(3.78×10^5 S/m)。

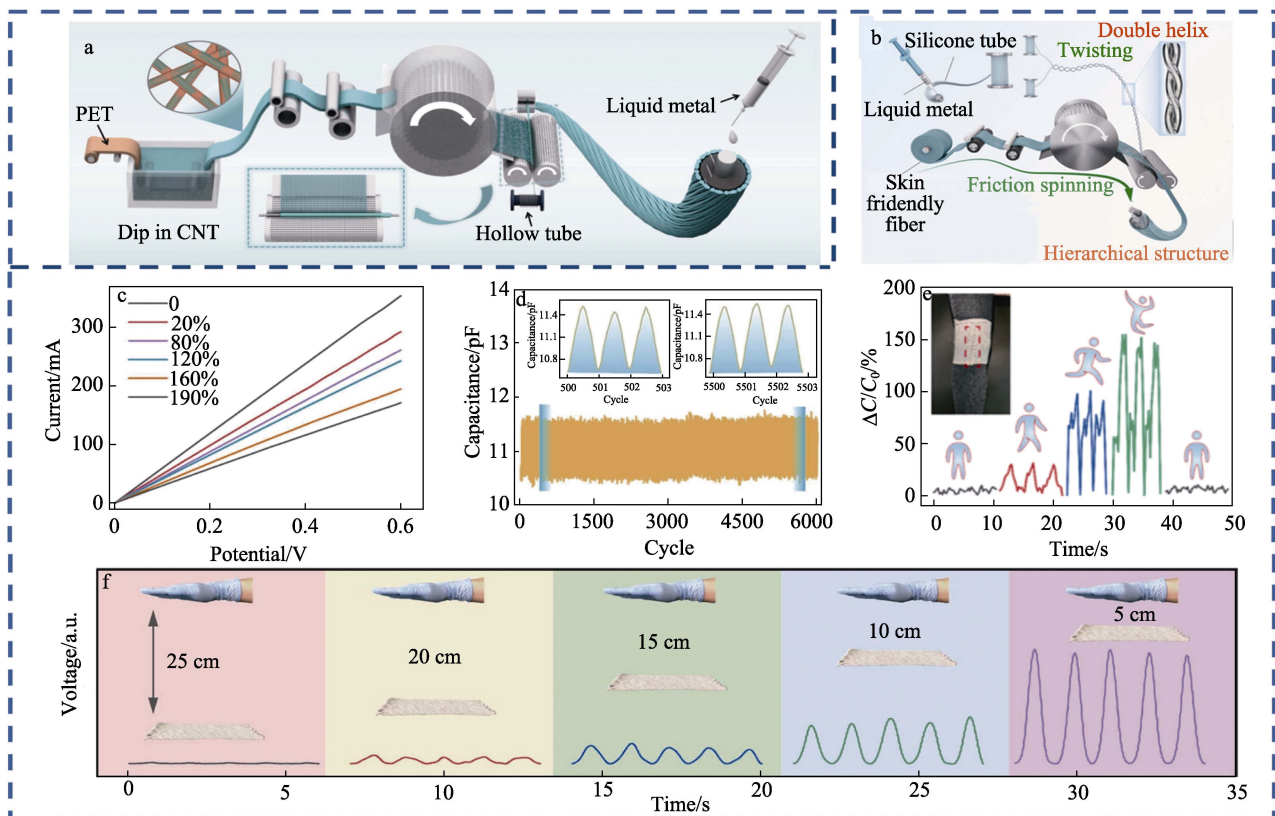


图2 LTCPY传感器的制备过程示意图和形貌(a)^[25]; DHCY的制作工艺示意图(b)^[34]; DHCY在不同拉伸程度下电位与电流的关系(c)^[34]; DHCY纱线应变传感器在循环应变下的耐久性结果(d)^[34];连接在膝盖上的DHCY传感器在站立、行走、奔跑和跳跃时引起的电容变化($\Delta C/C_0$)(e)^[34];手掌在不同高度产生电压信号的非接触感应(f)^[34]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process and morphology of LTCPY sensor (a)^[25]; Schematic illustration of fabrication process of DHCY (b)^[34]; Relationship between potential and current at different levels of stretching for DHCY (c)^[34]; Durability results of DHCY strain sensor under a cyclic strain (d)^[34]; Changes in capacitance induced by DHCY sensor attached to the knee during standing, walking, running and jumping ($\Delta C/C_0$)(e)^[34]; Contactless sensing of voltage signals generated by palm at different heights (f)^[34]

LM在内层作为大拉伸条件下的稳定弹性导体,当纱线拉伸到250%应变时,其电导率仍保持在较高的水平。电导稳定性和良好的传感性能相结合,有助于LTCPY作为可穿戴传感器来监测人体活动。此外,LTCPY可以很容易地编织到织物中,而且兼备出色的可洗性。

为提高材料的结构稳定性,该团队在分层纱线结构的基础上设计出一种LM基双螺旋包芯纱(DHCY)^[34],实现了柔性纱线传感器的大规模生产,如图2b所示。该传感器具有高柔韧性、灵敏度和耐洗性的综合优势,同时,还具有高耐用性,6000次循环后电容变化表现出对循环应变的稳定响应;当用于人体运动监测时,传感器可以精确地检测并区分与膝盖弯曲相关的不同运动,展现了其在全方位人体运动检测方面的巨大潜力(图2c~e)。此外,由于静电感应效应,所得产品可以用作非接触式传

感器;基于不同的感应电压,传感器能够在无接触的情况下检测其与手掌的接近程度,如图2f所示。当手与纱线之间的距离增加时,输出电压急剧下降,展现出优异的灵敏度和精确度。

2.1.3 与织物结合

WANG等^[43]将LM液滴涂覆在静电纺丝热塑性聚氨酯(TPU)纤维薄膜上,制备了柔性LM-TPU 3D导电薄膜,如图3a所示;TPU纤维之间的LM在预拉伸激活后自聚成网状结构(图3b、c)。LM-TPU复合薄膜柔性器件可拉伸范围很广(0~200%),并且在拉伸变形时仍具有较高的灵敏度及出色的稳定性和耐久性(9000次循环)。此外,LM-TPU复合薄膜可直接贴附于皮肤,展现出优异的生物相容性。这种基于LM的织物传感器可以实时监测人体肌肉和关节运动,在医疗保健等方面具有广阔的应用前景。

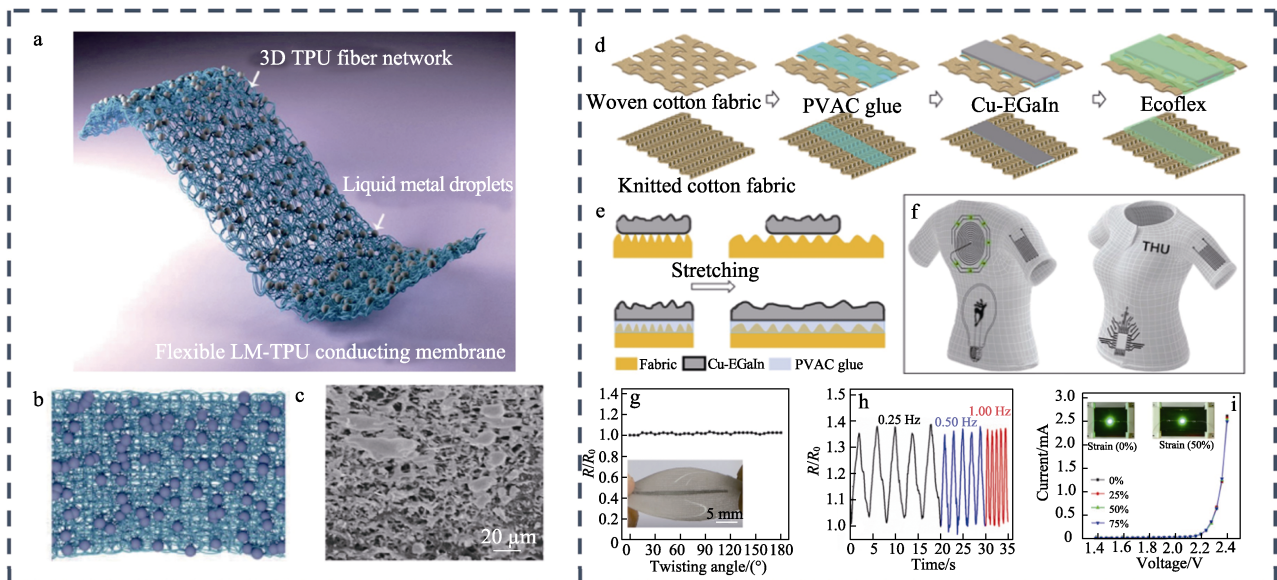


图 3 柔性 LM-TPU 复合薄膜的制备示意图 (a)^[43]; LM-TPU 的 3D 结构放大图 (b) 及 SEM 图 (c)^[43]; Cu-EGaIn 可穿戴电子设备的制备示意图 (d)^[44]; Cu-EGaIn 在织物和 PVAC 胶上的拉伸作用示意图 (e)^[44]; 半 LM 电子器件用于智能织物的大面积可穿戴电子设备 (f)^[44]; Cu-EGaIn 线扭转角度从 0° 到 180° 的电阻变化 (g)^[44]; Cu-EGaIn 线在同一应变、不同频率下的电阻变化(20%应变; 0.25、0.50 和 1.00 Hz)(h)^[44]; 不同应变下 Cu-EGaIn 线的 I-V 曲线 (i)^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of flexible LM-TPU composite membrane (a)^[43]; An enlarged image of 3D structure (b) and SEM image (c) of LM-TPU^[43]; Schematic diagram of fabrication of Cu-EGaIn wearable electronic devices (d)^[44]; Schematic diagram of Cu-EGaIn on fabric and PVAC glue during stretching (e)^[44]; Semi-liquid metal electronics for large-area wearable electronics in smart fabrics (f)^[44]; Resistance variation of Cu-EGaIn line with twisting angles from 0 to 180° (g)^[44]; Resistance variation of Cu-EGaIn line at the same strain and different frequencies (20% strain; 0.25, 0.50 and 1.00 Hz) (h)^[44]; I-V curves of Cu-EGaIn lines under various strains (i)^[44]

除上述提到的静电纺丝法外,GUO等^[44]根据半LM(Cu-EGaIn,共晶Ga与Cu微粒混合)在棉织物和聚乙酸乙烯酯(PVAC)胶膜上的黏附差异,提出了一种可穿戴电子器件的辊印制备技术;为提高器件的稳定性和防水能力,在Cu-EGaIn表面覆盖一层弹性胶膜(Ecoflex)(图3d)。在Cu-EGaIn混合

物和PVAC胶的协同作用下,织物显示出较大的可拉伸长度,并可大面积集成在智能服装上(图3e、f)。如图3g所示,当Cu-EGaIn线的扭转角度为0°~180°时,对其电阻影响不显著,仅有轻微变化($R/R_0=1.03$),展现出良好的稳定性。此外,在同一应变不同频率下(20%应变;0.25、0.50和1.00 Hz)

和不同应变(0~75%)下均表现出显著的稳定性(图3h、i)。

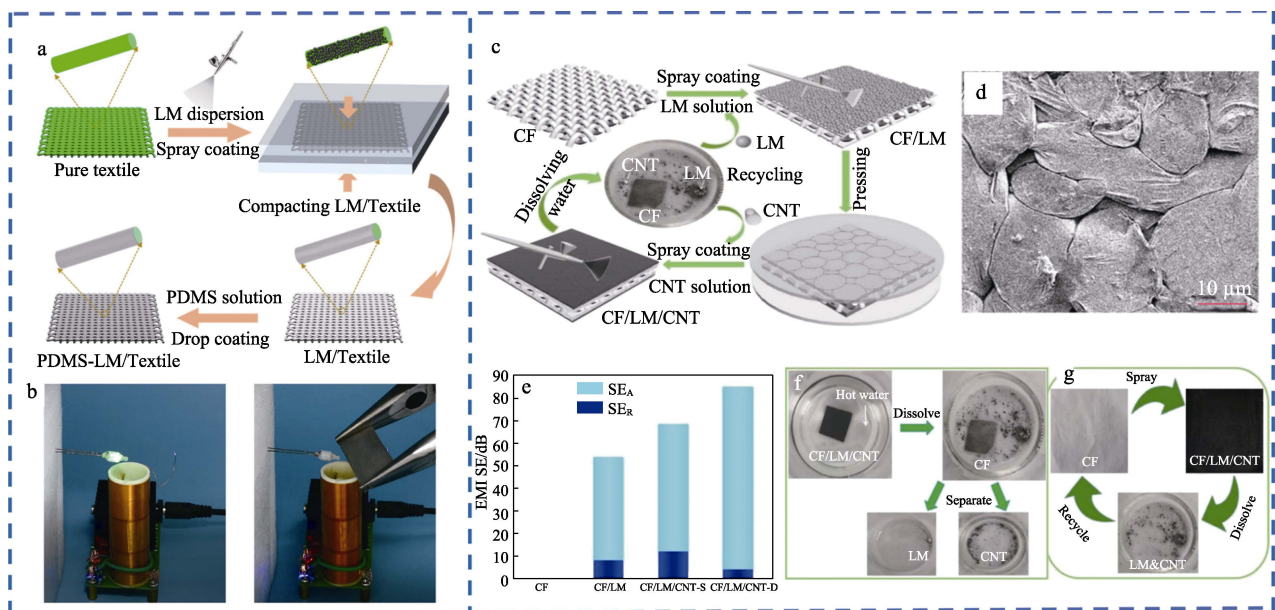
目前, 尽管 LM 基纤维传感器解决了机械强度和传感灵敏度、稳定性之间的挑战, 但作为可穿戴人体活动监测器件, 提高材料整体的透气性、耐洗性和穿着舒适性尤为关键; 另外, 现阶段对 LM 基纤维传感器的研究主要集中在压力传感, 限制了其应用范围, 应当拓宽智能感应领域, 探索其在温度、生物传感器等方面的潜在价值。

2.2 在电磁屏蔽方面的应用

兼备导电和导热功能的金属是实现优异电磁干扰(EMI)屏蔽的首选材料, 但密度大、抗氧化性能差、加工难度大等问题限制了其实际应用。此外, 在恒定变形下与其他导电物质复合的 EMI 屏蔽材料的导电网络易受到破坏、导电性降低, 致使屏蔽效果下降^[45-46]。近年来, LM 导电网络拥有良好的连通性, 具备优异而持久的 EMI 性能, 在 EMI 屏蔽领域显示出巨大的应用潜力。

JIA 等^[16]通过设计可变形的 LM 涂层和 PDMS

保护层, 开发了一种可伸缩的导电纺织品(CT)用于 EMI 的有效屏蔽(图 4a~b)。PDMS-LM/纺织品(Textile)在拉伸时表现出优异的导电性和良好的变形能力, 所得到的 PDMS-LM/Textile 在厚度仅为 0.35 mm 时, EMI 屏蔽效率(EMI SE)良好, 为 72.6 dB, 在 30%和 50%的应变下分别保持 66.0 和 52.4 dB 的 EMI SE。同时, 在 5000 次拉伸-释放循环后, 30%和 50%应变下相应的 EMI SE 保留率分别为 91.7%和 80.3%, 具有较强的 EMI 屏蔽能力和稳定的 EMI SE。反复的机械变形实验证明了其良好的 EMI 屏蔽耐久性, 可保证长期使用。此外, 如图 4c 所示, WANG 等^[47]提出了一种结合多层喷涂和机械压缩的制备策略, 用于 LM 和 CNT 装饰的多功能棉织物(CF/LM/CNT)的合成。LM 在辅助机械压力下浸渍到纱线中, 不仅填充了纤维间的空隙, 还形成了导电性较高的 LM 网饼状结构, 使 CF/LM/CNT 具有极高的导电性, 仅在 20 μm 厚度时, EMI SE 就达到 68 dB(图 4d、e); 更重要的是, 制备的 CF/LM/CNT 能够被回收和重新利用(图 4f、g)。



SE_A为电磁波吸收损耗; SE_R为反射损耗; SE_T为总电磁屏蔽效能; CF/LM/CNT-S为单面涂层 LM 和 CNT 的织物样品, 若无特别说明, CF/LM/CNT-S 缩写为 CF/LM/CNT; CF/LM/CNT-D 为双面涂层 LM 和 CNT 的织物样品

图 4 PDMS-LM/Textile 的制备过程示意图 (a) 及其电磁屏蔽效果数码照片 (b)^[16]; CF/LM/CNT 的制备过程示意图 (c) 及其 SEM 图 (d)^[47]; CF/LM、CF/LM/CNT-S、CF/LM/CNT-D 在 9 GHz 频率下的 SE_A 和 SE_R 对 SE_T 的贡献 (e)^[47]; CF/LM/CNT 在热水中溶解分离 LM 和 CNT (f)^[47]; 可重构 CF/LM/CNT 样品的循环路线示意图 (g)^[47]

Fig. 4 Schematic diagram of fabrication of PDMS-LM/Textile (a) and its digital photograph of EMI shielding effect (b)^[16]; Schematic diagram of preparation (c) and SEM image (d)^[47]; Contributions from SE_A and SE_R to SE_T of CF/LM, CF/LM/CNT-S, CF/LM/CNT-D at frequency of 9 GHz (e)^[47]; Dissolving of as-prepared CF/LM/CNT in hot water for separation of LM and CNT (f)^[47]; Schematic diagram of cycle route of CF/LM/CNT (g)^[47]

LM 是一种 EMI 屏蔽效果非常好的材料, 其固有的高密度以及优异的电子传输性能, 可吸收大量的电磁波; 氧化膜破裂后的 LM 颗粒连接在一起,

形成大面积的导电通路, 可进一步抑制电磁污染, 实现电磁屏蔽的目的。此外, LM 的重新循环利用解决了电子垃圾的回收问题, 为今后可回收电子产

品的开发提供了新策略。

2.3 在能量收集与存储方面的应用

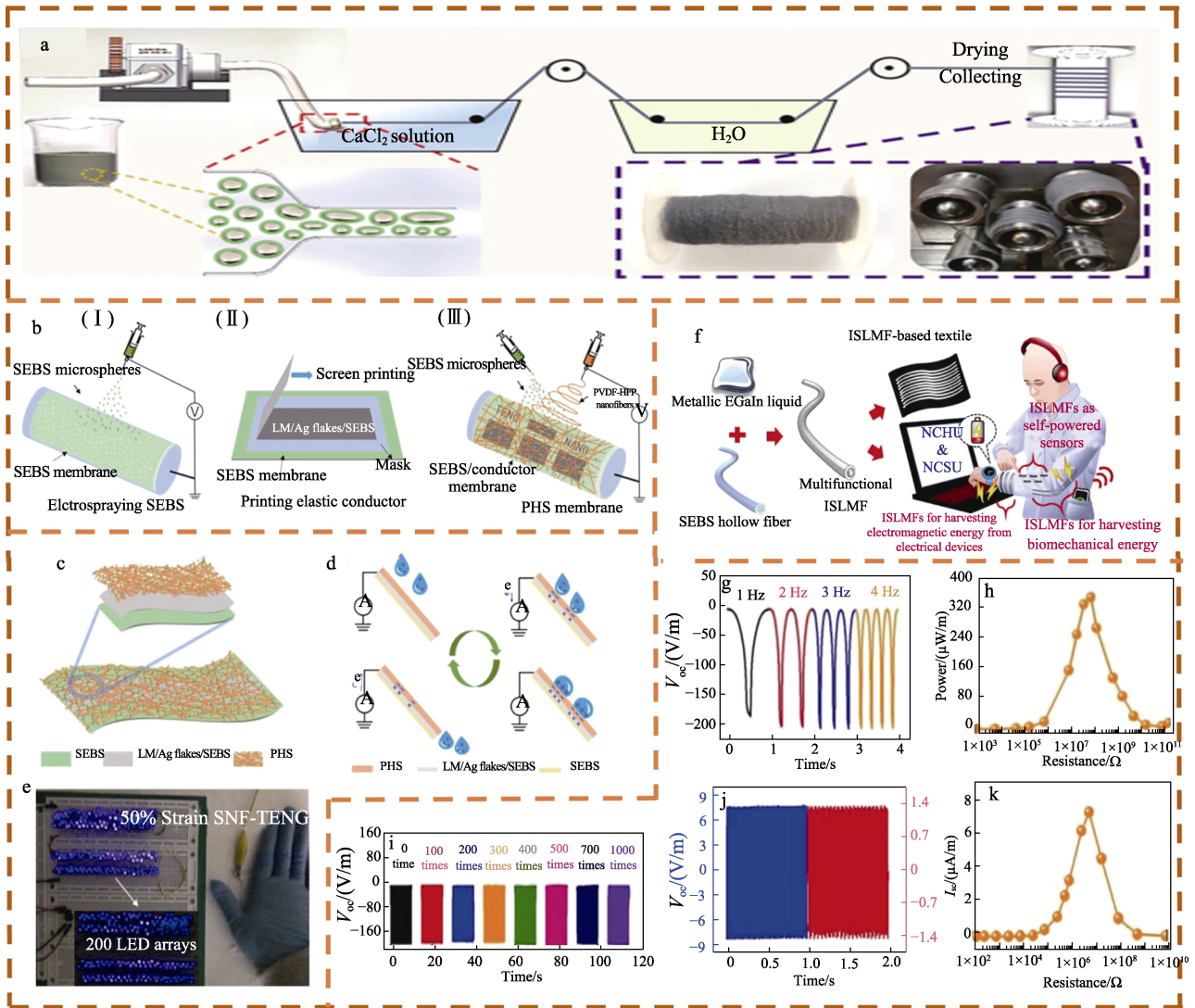
传统能源的日益匮乏和环境的日益恶化极大地促进了新能源的发展。LM 电化学性能稳定，且易于获得，被认为是可应用于储能领域一个有前途的解决方案^[48]。目前，LM 已在摩擦纳米发电机、锂离子电池以及超级电容器等方面具有广泛应用。

2.3.1 摩擦纳米发电机

摩擦纳米发电机 (TENG) 具有质量轻、体积

小、结构简单、集成度高等优势^[49]。此外，TENG 可以有效地从不规则和低频的人体运动中获取能量，为可穿戴电子设备提供可行的动力策略。LM 完美结合了液体的形变能力与金属的导电能力，通过对 LM 电极结构、纤维材料形状及两者结合方法的设计，可提高 LM 基纤维复合材料在 TENG 方面的应用性能。

QI 等^[13]将 LM 与海藻酸盐湿法纺丝，制备了可工业化生产的 LM/海藻酸盐复合纤维 (图 5a)。



NCHU 和 NCSU 分别为 National Chung Hsing University 和 North Carolina State University 的简称

图 5 LM/海藻酸盐复合纤维的湿法纺丝工艺示意图 (a)^[13]；SNF-TENG 的制作过程示意图 (b)、三明治结构 (c)、水能收集机理示意图 (d) 及作为电源的照片 (e)^[50]；ISLMF 的制作过程示意图及其在环境能量收集和自供电传感中的应用 (f)^[35]；TENG 采集机械能的输出电压 (g)、瞬时功率与外部负载不同电阻的关系 (h)、在 200% 应变下反复拉伸时的输出电压 (i) 及从常用电器中获取电磁能的性能 (j、k)^[35]

Fig. 5 Schematic diagram of wet-spinning process of LM/alginate composite fibers (a)^[13], Schematic diagram of fabrication process (b), sandwich-like structure (c), schematic diagram of water energy harvesting mechanism (d), and picture as power sources (e) of SNF-TENG^[50]; Schematic diagram of fabrication process of ISLMF and its application in collecting ambient energy and self-powered sensing (f)^[35]; Output voltage from harvesting mechanical energy (g), relationship between instantaneous power to difference resistances of external loads (h), output voltage during repeatedly stretching at 200% strain (i), and performance of harvesting electromagnetic energy from ambient electrical appliances of TENG (j, k)^[35]

双金属离子 (Ga^{3+} 和 Ca^{2+}) 交联赋予 LM 颗粒均匀分散的特性, 并提高了 LM 液滴的稳定性。LM/海藻酸盐复合纤维和 PDMS 分别作为 2 个摩擦材料层, 组装的 TENG 最大输出电压可达到 198 V, 且具有优越的稳定性, 可点亮数 10 个“LM”图案的 LED 灯泡, 显示出强供电能力, 适用于移动设备、有线和无线电力传输系统。

但仅通过对机械能的能量转化, TENG 的自供电效率过低, 难以满足多个电子设备的能源供给需求。因此, 开发一种能够采集不同环境能量的单一能量收集器, 对自供电电子设备是有必要的。LI 等^[50]提出了一种基于物理互锁结构的可拉伸纳米纤维材料的加工方法, 通过同时静电纺丝聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 纳米纤维和静电喷涂苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS) 微球来实现纳米纤维网络与弹性体微球的原位同步自组装, 制得了可拉伸、透气和防水的纳米纤维 (PHS) 膜。以 PHS 为摩擦起电层、LM-银片-SEBS 印刷可拉伸导体为电极、SEBS/织物为基底, 开发出高性能可拉伸 SNF-TENG, 其实现了机械能、水能收集及自供电一体化 (图 5b~d)。该 SNF-TENG 在 0~125% 拉伸条件下的输出电压达到 85~160 V, 短路电流达到 4~7 μA , 峰值功率密度为 219.66 mW/m^2 , 能够为 200 个 LED、电子手表等器件供电 (图 5e)。

与印刷工艺相比, 在纤维中注射 LM 制得的电子器件更适合检测轴向拉伸和径向挤压引起的变形。LAI 等^[35]用注射器将 EGaIn 注入熔融纺丝制成的 SEBS 中空纤维中, 得到一种可以收集机械能和电磁能的多功能 LM 纤维 (ISLMF), 用于可穿戴电源和自供电电子器件, 如图 5f 所示。该团队证明了一根纤维同时具有超高的拉伸性 (>650% 的应变) 和从 2 个来源获取能量的能力。相对于之前报道的基于硅橡胶、氨纶的 TENG 纤维和基于有机硅 (聚二甲基硅氧烷/尿素) 共聚物的 TENG 纤维, ISLMF 的拉伸性更高。此外, 该 TENG 装置收集机械能后输出的开路电压 (V_{oc}) 和最大峰值功率分别达到 160 V 和 360 $\mu\text{W}/\text{m}$ (图 5g~h)。同时, 在 200% 应变下经过数千次拉伸循环后, 该装置仍能保持稳定的电压输出 (图 5i)。在 60 Hz 交流电源频率下, 基于 ISLMF 的 TENG 从附近笔记本电脑中收集电磁能的输出开路电压、短路电流 (I_{sc}) 和最大峰值功率分别为 8 V/m、1.4 $\mu\text{A}/\text{m}$ 和 8 $\mu\text{W}/\text{m}$ (图 5j、k), 可成功地便携式电子产品供电。

2.3.2 锂离子电池

锂离子电池 (LIBs) 兼备能量密度高、结构稳定性好、循环寿命长等优点^[51-52], 是目前应用最为

广泛的新能源器件之一。室温下 LM 的自修复性能可减轻 LM 纳米颗粒 (LMNPs) 在锂化/脱锂过程中体积膨胀/收缩变化, 提高电化学性能, 因此引起了广泛关注^[53]。

陈玉等^[54]用静电纺丝法将液态镓锡 (GaSn) 合金束缚在纳米纤维内部以及纳米纤维的网络结构中。结果表明, 液态 GaSn 合金可均匀地分散在碳纳米纤维的空间结构中, 同时 GaSn 合金被超声成小液滴, 有利于电极材料更好地发挥自愈性。100 圈充放电循环测试后, 电池的容量保持率达 94.8%。ZHU 等^[6]通过同轴静电纺丝和炭化工艺合成了自愈核-壳纤维, 聚丙烯腈 (PAN) 和苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 静电纺丝制备的中空碳壳层纤维包裹着 LMNPs (LMNPs@CS 纤维) 作为 LIBs 的独立负极 (图 6a、b), 其独特的核-壳结构和外壳内部的多孔结构减轻了 LMNPs 在锂化/去锂化过程中的体积变化。由图 6c~e 可以看出, LMNPs 被成功封装在纤维芯部。这种负极材料表现出优异的速率能力和高度稳定的循环性能, 在 1.0 A/g 电流密度下循环 1500 次后的放电比容量为 552 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 如图 6f、g 所示。

2D 平面结构对限制电池充放电过程中 LMNPs 的体积变化有一定的局限性, YU 等^[55]通过将 EGaIn 包裹在碳纳米纤维/碳纳米管纸基体中 (CNF/CNT@EGaIn), 制备了 3D 独立电极 (图 6h~j)。这种网络结构为电子和离子提供了有效通道, 也提供了足够的空间来容纳 EGaIn 的体积膨胀, 致密的 CNT 层在防止 EGaIn 脱落方面起着重要的作用。获得的 CNF/CNT@EGaIn 具有良好的离子/电子导电性和机械稳定性, 在电流密度 1.6 A/g 时的比容量为 351 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 在 800 mA/g 下循环 100 次后, 能保持 420 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的可逆比容量。

2.3.3 超级电容器

相较于传统的电容器和充电电池, 超级电容器由于其功率密度高、充电速度快、循环寿命长、工作温度范围广等优势, 已成为有前景的移动能量存储设备^[56-57]。而超级电容器的关键组件是电极材料, LM 可抑制电极材料表面的枝晶生长, 其电化学稳定性优异, 在超级电容器领域应用广泛。

DUAN 等^[58]尝试以 EGaIn 和金属氧化物为原材料 (二者混合物命名为 OEGaIn), 设计具有高柔韧性和高电容的全软光纤超级电容器, 如图 7a 所示。为了提高 EGaIn 与 PU 纤维之间的附着力, 首先将聚甲基丙烯酸酯 (PMA) 涂覆在 PU 纤维表面, 然后在 PU 纤维表面涂覆 EGaIn, 最后将 PU@PMA@EGaIn (PPE) 纤维相互平行放置, 并涂上聚乙烯醇 (PVA) 凝胶电解质形成超级电容器 (PPE SCs)。

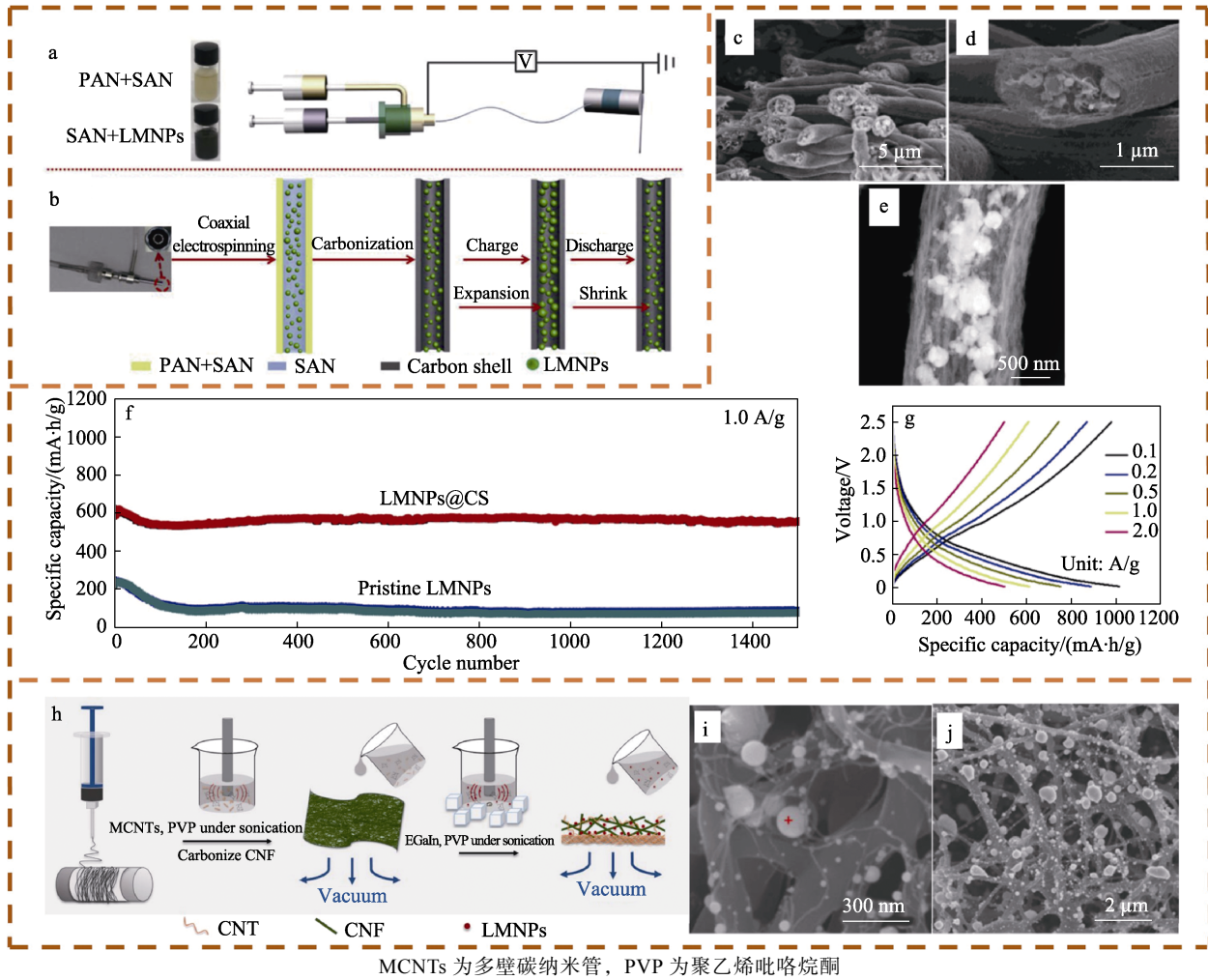


图 6 LMNPs@CS 纤维静电纺丝步骤 (a)、炭化步骤和电化学过程 (b)、剖面 SEM 图 (c、d)^[6]；单个光纤的 TEM 图 (e)^[6]；LMNPs@CS 和原始 LMNPs 在 1.0 A/g 电流密度时的长期稳定性 (f)^[6]；LMNPs@CS 电极在不同速率下的充放电曲线 (g)^[6]；CNF/CNT@EGaIn 电极制备过程示意图 (h) 及表面 SEM 图 (i、j)^[55]

Fig. 6 Schematic diagrams of electrospinning steps (a), carbonization steps and electrochemical processes (b), cross-section SEM images (c, d) of LMNPs@CS fibers^[6]; TEM image of an individual fiber (e)^[6]; Long-term stability of LMNPs@CS and pristine LMNPs at 1.0 A/g current density (f)^[6]; Charge/discharge curves under different rates (g)^[6]; Schematic diagram of preparation process (h), and surface SEM images (i, j) of CNF/CNT@EGaIn electrode^[55]

为了获得更高的电容，在上述体系中引入金属氧化物 MnO_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒，制备了超级电容器 (图 7b、c)，分别记为 PPE- MnO_2 SC 和 PPE- Fe_3O_4 SC。该法扩大了超级电容器的有效反应区域，利用赝电容作用提高了比电容。结果显示，PPE- Fe_3O_4 SC 的比电容为 26.71 mF/cm^2 ，其真空冷冻干燥后制备的 PPE- Fe_3O_4 SC (Vacuum) 的比电容增至 61.34 mF/cm^2 (图 7d)，进一步表明了比电容大小与纤维表面粗糙度和气孔形成有关。如图 7e、f 所示，当拉伸至 120% 应变时，PPE- Fe_3O_4 SC 仍保持优异的电化学性能，超过 1000 次的充放电循环后，比电容保持率 ($C/C_0 \times 100$) 仍能达到 92.51%，显示出较长的循环寿命。

上述研究表明，LM 基纤维复合材料在能量存储领域具有很好的应用，但仍存在某些问题需进一步探究：(1) 在电池方面，LM 自身不可控的流动性，作为电极材料与纤维复合手段过于单一，大多数为直接涂覆，导致活性物质在循环过程中可能出现脱落；(2) 基于 LM 的特性，超级电容器电极的柔软可拉伸特点已实现，但放电时间较短，可掺入其他导电性能较好的材料，如金属微粒，进一步提高电化学性能；(3) LM 电极 TENG 的发电效率不是特别高，仍有提升的空间，需进一步提高 TENG 的能量转化效率，随时可以采集使用低频随机的电信号，构建发电、储电和用电一体化系统。

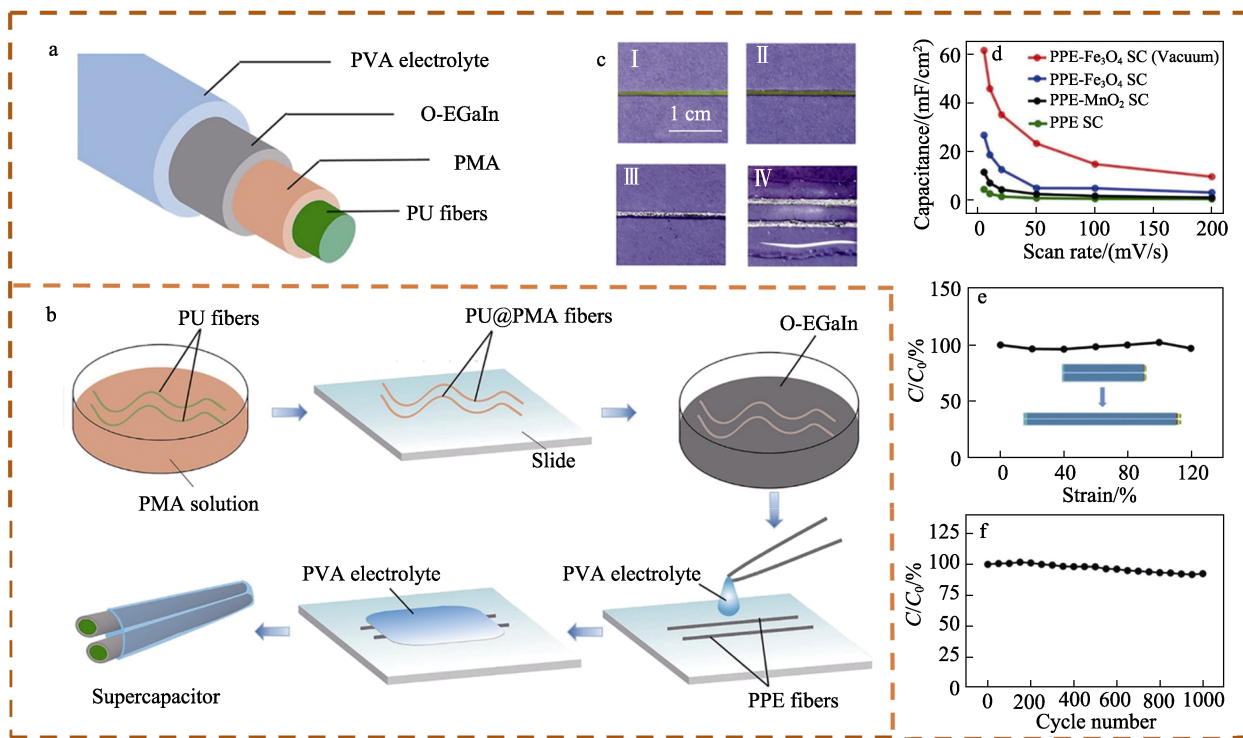


图 7 PPE SCs 的结构 (a) 及制造工艺 (b) 示意图^[58]; 纤维和超级电容器的照片 (c)^[58]; PU 纤维 (I)、PU@PMA 纤维 (II)、PPE 纤维 (III)、超级电容 (IV); PPE SC、PPE-MnO₂ SC、PPE-Fe₃O₄ SC 和 PPE-Fe₃O₄ SC (Vacuum) 的比电容随扫描速率的变化曲线 (d)^[58]; PPE-Fe₃O₄ SC 在应变 0~120%范围内的比电容保持率 (e) 及其循环性能 (f)^[58]

Fig. 7 Schematic diagrams of structure (a) and fabrication process (b) of PPE SCs^[58]; Photos of fibers and supercapacitor (c)^[58]; PU fiber (I), PU@PMA fiber (II), PPE fiber (III), and supercapacitor (IV); Change curves of specific capacitance of PPE SC, PPE-MnO₂ SC, PPE-Fe₃O₄ SC and PPE-Fe₃O₄ SC (Vacuum) with scan rate (d)^[58]; Specific capacitance retention in the strain range 0~120% (e) and cyclic performance (f) of PPE-Fe₃O₄ SC^[58]

3 结束语与展望

近年来, 基于 LM 的纤维复合材料在柔性传感器、电磁屏蔽织物和储能等领域展现出巨大的应用前景。但相关研究才刚起步, 今后的发展将主要集中在提升纤维复合材料的应用性能与长期稳定性等方面。针对如何改善 LM 性能, 拓宽 LM 基纤维复合材料的应用领域, 提出以下建议:

(1) 分散的 LM 性能极易受到周围环境 (如氧气) 的影响, Ga 基 LM 氧化物 Ga₂O₃ 的存在虽然使其可塑形能力得到了改善, 但在实际应用过程中, 纤维材料在拉伸后, 表面高度氧化的 LM 可能会致脆破裂, 严重影响 LM 基纤维复合材料整体的导电性能;

(2) LM 的半液体性质和巨大的表面张力会导致其液滴之间容易自聚, 无法均匀分散, 从而不易于 LM 在纤维基材表面铺展和形成精密的图案以及有效的导电网络。同时, 如果没有合适的衬底和包装, LM 易从纤维材料中脱落或发生泄漏, 限制了 LM 基纤维复合材料投入实际产品的应用。将 LM

直接注射到中空纤维中, 可在一定程度上避免这一问题, 还可添加一些表面活性剂、纳米颗粒等材料来改善表面张力, 使其能够均匀地分布在基底上;

(3) 由于成本限制, LM 与纤维材料的复合工艺研究还处在实验室阶段, 今后基于 LM 的柔性智能纤维复合产品亟须在规模化制备 LM 纳米颗粒及低成本研发复合工艺上取得突破。

综上, 目前的研究方向应着重于优化 LM 的分散工艺, 以满足降低成本、精准控制 LM 粒径大小的制备要求。可通过对 LM 氧化程度的控制, 调节其表面张力和润湿性, 充分将 LM 基纤维复合材料的高性能、多功能优势发挥在实际应用方面, 如 LM 基纤维传感器具有高灵敏度和柔韧性, 并且与人体组织有生物相容性, 有望在体内应用于检测颅内压和腹内压。另外, 吸声降噪和热管理纺织品也可通过结合 LM 和其他柔性纤维材料来完成。

在未来的发展中, 为实现 LM 基纤维复合材料在智能可穿戴领域的大规模应用, 还需在已有体系深入探索的基础上, 结合理论知识与实际应用, 不断寻求新的性能改善方法, 拓宽研究思路, 使 LM

基纤维复合复合材料对中国高端产业发展起到积极的推动作用。

参考文献:

- [1] GAO G Q (高国强), PENG W (彭伟), MA Y G (马亚光), *et al.* Research progress and prospect of gallium-based liquid metals in the field of electrical-thermal-mechanics field[J]. Journal of Southwest Jiaotong University (西南交通大学学报), 2023, 58(6): 1203-1220.
- [2] WEN Z M (温泽明), CHEN J Y (陈剑英), WANG Y P (王越平), *et al.* Research progress on applications of gallium-based liquid metal in wearable devices and smart clothing[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(9): 134-138.
- [3] LIU T Y, PROSEJIT S, KIM C J. Characterization of nontoxic liquid-metal alloy galinstan for applications in microdevices[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2012, 21(2): 443-450.
- [4] CHEN S, WANG H Z, ZHAO R Q, *et al.* Liquid metal composites[J]. Matter, 2020, 2(6): 1446-1480.
- [5] WEI C L, FEI H F, TIAN Y, *et al.* Room-temperature liquid metal confined in MXene paper as a flexible, freestanding, and binder-free anode for next-generation lithium-ion batteries[J]. Small, 2019, 15(46): 1903214.
- [6] ZHU J H, WU Y P, HUANG X K, *et al.* Self-healing liquid metal nanoparticles encapsulated in hollow carbon fibers as a free-standing anode for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 62: 883-889.
- [7] WANG Y, GAO Y N, YUE T N, *et al.* Achieving high-performance and tunable microwave shielding in multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane composites containing liquid metals[J]. Applied Surface Science, 2021, 563: 150255.
- [8] WANG H Z, LI R F, CAO Y J, *et al.* Liquid metal fibers[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(5): 987-1004.
- [9] LEE S M, BHUYAN P, BAE K J, *et al.* Interdigitating elastic fibers with a liquid metal core toward ultrastretchable and soft capacitive sensors: From 1D fibers to 2D electronics[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(12): 6275-6283.
- [10] WANG Y T, WANG Z X, WANG Z, *et al.* Multifunctional electronic textiles by direct 3D printing of stretchable conductive fibers[J]. Advanced Electronic Materials, 2023, 9(4): 2201194.
- [11] SHA Z, BOYER C, LI G, *et al.* Electrospun liquid metal/PVDF-HFP nanofiber membranes with exceptional triboelectric performance[J]. Nano Energy, 2022, 92: 106713.
- [12] BO G Y, REN L, XU X, *et al.* Recent progress on liquid metals and their applications[J]. Advances in Physics: X, 2018, 3(1): 411-441.
- [13] QI X, LIU Y, YU L, *et al.* Versatile liquid metal/alginate composite fibers with enhanced flame retardancy and triboelectric performance for smart wearable textiles[J]. Advanced Science, 2023, 10(29): 2303406.
- [14] FASSLER A, MAJIDI C. Liquid-phase metal inclusions for a conductive polymer composite[J]. Advanced Materials, 2015, 27(11): 1928-1932.
- [15] REN L, ZHUANG J C, CASILLAS G, *et al.* Nanodroplets for stretchable superconducting circuits[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(44): 8111-8118.
- [16] JIA L C, JIA X X, SUN W J, *et al.* Stretchable liquid metal-based conductive textile for electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(47): 53230-53238.
- [17] DICKEY M D. Stretchable and soft electronics using liquid metals[J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 1606425.
- [18] WANG X Y (王曦宇), LI K (李科), WANG Y S (王源升), *et al.* Progress of polymer/gallium-based liquid metal composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2021, 37(1): 327-334.
- [19] TANG J B, ZHAO X, LI J, *et al.* 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): 35977-35987.
- [20] ZHENG L J, ZHU M M, WU B H, *et al.* Conductance-stable liquid metal sheath-core microfibers for stretchy smart fabrics and self-powered sensing[J]. Science Advances, 2021, 7(22): 1-10.
- [21] ZENG C Z, MA C F, SHEN J. High thermal conductivity in diamond induced carbon fiber-liquid metal mixtures[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 238: 109902.
- [22] KHAN Y, SAROWAR M T, MOBARRAT M, *et al.* Performance comparison of a microchannel heat sink using different nano-liquid metal fluid coolant: A numerical study[J]. Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 2022, 14(9): 091014.
- [23] HUANG F, HU J Y, YAN X. Review of fiber- or yarn-based wearable resistive strain sensors: Structural design, fabrication technologies and applications[J]. Textiles, 2022, 2(1): 81-111.
- [24] REN Y, SUN X Y, LIU J. Advances in liquid metal-enabled flexible and wearable sensors[J]. Micromachines, 2020, 11(2): 200.
- [25] DOU L, ZHENG X H, YUAN M, *et al.* Hierarchical and coaxial yarn with combined conductance stability and sensing capability for wearable electronics[J]. Applied Materials Today, 2022, 29: 101695.
- [26] YU X C, FAN W, LIU Y, *et al.* A one-step fabricated sheath-core stretchable fiber based on liquid metal with superior electric conductivity for wearable sensors and heaters[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(7): 2101618.
- [27] HAJALILOU A, SILVA A F, LOPES P A, *et al.* Biphasic liquid metal composites for sinter-free printed stretchable electronics[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(5): 2101913.
- [28] QI X J, ZHAO H T, WANG L H, *et al.* Underwater sensing and warming E-textiles with reversible liquid metal electronics[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135382.
- [29] YU Y R, GUO J H, MA B, *et al.* Liquid metal-integrated ultra-elastic conductive microfibers from microfluidics for wearable electronics[J]. Science Bulletin, 2020, 65(20): 1752-1759.
- [30] NING C, WEI C H, SHENG F F, *et al.* Scalable one-step wet-spinning of triboelectric fibers for large-area power and sensing textiles[J]. Nano Research, 2023, 16(5): 7518-7526.
- [31] CHEN J W, ZHU G X, WANG J, *et al.* Multifunctional iontronic sensor based on liquid metal-filled hollow ionogel fibers in detecting pressure, temperature, and proximity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(5): 7485-7495.
- [32] WU Y H, ZHEN R M, LIU H Z, *et al.* Liquid metal fiber composed of a tubular channel as a high-performance strain sensor[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(47): 12483-12491.
- [33] GU W, YAN S C, XIONG J, *et al.* Wireless smart gloves with ultra-stable and all-recyclable liquid metal-based sensing fibers for hand gesture recognition[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141777.
- [34] FU C Y, TANG W Y, MIAO Y, *et al.* Large-scalable fabrication of liquid metal-based double helix core-spun yarns for capacitive sensing, energy harvesting, and thermal management[J]. Nano Energy, 2023, 106: 108078.
- [35] LAI Y C, LU H W, WU H M, *et al.* Elastic multifunctional liquid-metal fibers for harvesting mechanical and electromagnetic energy and as self-powered sensors[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(18): 2100411.
- [36] ZHOU N J, JIANG B F, HE X, *et al.* A superstretchable and ultrastable liquid metal-elastomer wire for soft electronic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(16): 19254-19262.
- [37] SUN X L, FU J H, TENG C, *et al.* Superhydrophobic E-textile with an Ag-EGaIn conductive layer for motion detection and electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(29): 33650-33661.
- [38] CHEN G Z, WANG H M, GUO R, *et al.* Superelastic EGaIn composite fibers sustaining 500% tensile strain with superior electrical conductivity for wearable electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5): 6112-6118.