

引用格式:赵苑,尚琼,刘现玉,等. 离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中的应用及研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(9): 58-69.
ZHAO Yuan, SHANG Qiong, LIU Xianyu, et al. Research progress and application in ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9): 58-69.

离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中的应用及研究进展

Research progress and application in ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors

赵 苑^{1,2}, 尚 琼², 刘现玉², 陈 洁², 冯辉霞^{1*}

(1 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050;

2 兰州城市学院 化学化工学院, 兰州 730070)

ZHAO Yuan^{1,2}, SHANG Qiong², LIU Xianyu²,
CHEN Jie², FENG Huixia^{1*}

(1 School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

摘要: 柔性压力与应变传感器随着医疗及电子互联领域的发展而受到越来越广泛的关注, 其中离子导电凝胶由于具有仿生结构、合适的力学性能和良好的生物相容性等优良的物理化学性能, 在柔性电子传感领域显示出了极大潜力。本文综述了离子导电凝胶的分类、制备方法、特点及其在柔性压力与应变传感器中的应用。首先介绍了离子导电凝胶在压力与应变传感器中的传感模式, 然后按照导电原理的不同将其分为金属离子凝胶、离子液体凝胶以及聚电解质凝胶三大类, 从合成方法、性能特点、改良方法等方面系统介绍了其在压力与应变传感器中的应用及研究进展, 分析了其潜在的应用前景和发展趋势。最后, 总结了目前存在的挑战并做出了展望, 认为离子导电凝胶在智能柔性传感领域仍有着巨大的探索空间和应用潜力。

关键词: 离子导电; 凝胶; 柔性; 应变传感器; 性能; 应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000400

中图分类号: O648.17; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)09-0058-12

Abstract: Flexible pressure and strain sensors have attracted increasing attention with the rapid development of medical and electronic interconnection. Ionic conductive hydrogels demonstrate more potential for flexible electronics sensors because of their excellent physicochemical properties such as biomimetic structures, suitable mechanical properties, and excellent biocompatibility. The classification, preparation methods, characteristics of ionic conductive hydrogels, and their applications in flexible pressure and strain sensors were reviewed. First, the sensing modes of ionic conductive hydrogels in pressure and strain sensors were introduced. Then, according to the different conductive principles, they were divided into three categories: metal ion hydrogels, ionic liquid hydrogels, and polyelectrolyte hydrogels. Their applications and research progress in pressure and strain sensors were systematically introduced from synthesis methods, performance characteristics, and improvement methods. Their potential application prospects and development trends were analyzed. The current challenges were summarized and prospects were made. It was believed that ionic conductive hydrogels still have great exploration space and application potential in intelligent flexible sensing.

Key words: ionic conductivity; hydrogel; flexibility; strain sensor; property; application

随着经济发展与生活水平的提高,人们对于自身健康状况越来越关注,医疗健康领域的科技在近年来飞速发展,各种形式的便携健康监测设备被发明出来。这些设备要求可随时检测身体的各项健康参数(如体温、体液平衡、呼吸频率、心率等,甚至于肌电信号、脑电信号等)^[1],并按照接收信号的不同分为光传感器^[2]、化学传感器^[3]、压力与应变传感器^[4]和温度传感器^[5]等。其中具有高导电性和超灵敏结构应变能力的柔性应变和压力传感器,不仅可以准确监测人体运动状况,对脉搏、血压、眼压等的测量以及情绪感知等方面^[6-7]也具有一定的监测能力,因此在精确测量和医疗器械领域引起了极大的关注^[8]。

柔性压力与应变传感器可以将外界的应力或者应变引起的微小形变转化为导电材料的电阻、电容或电压变化,通过监测这些电信号的变化,判断外界载荷或者应变的大小和分布状况^[9]。其通常以柔性导电材料为基础制备而成,要求在高形变条件下依然导电性良好,并且电信号的变化与形变强相关^[10],因此,将导电材料与柔性基底相结合、同时兼具导电性与柔性的复合材料成为现在的一个研究重点。在众多材料中,导电凝胶因具有凝胶本身优异的物理化学特性,如超拉伸性、自修复性、生物相容性、刺激响应性等^[11-12],还可通过高分子化学、复合物理以及精细加工和纳米加工等方法拥有突出的电导率^[13],因此在制备柔性应变传感器方面具有巨大的应用潜力。

导电凝胶从其电荷传输方式可以分为电子导电和离子导电凝胶。电子导电凝胶的导电性来自添加的电子导电填充物(如碳纳米管、石墨烯、MXene、液态金属、金属纳米颗粒等^[14-15])所产生的接触电阻和隧道效应,具有较高的灵敏度^[16],但是凝胶通常不透明,且这些填充物有可能影响相应凝胶的力学性能^[17],降低其耐用性。与电子导电凝胶不同的是,离子导电凝胶的导电行为是通过离子来进行传输的,导电性能的改变主要是由外界刺激下的凝胶形状改变而引起。离子凝胶通常宏观上是透明的,且在可逆变形时很大程度上保持其体积导电性^[18]。并且,金属离子还可通过盐析作用或与聚合物链上基团的配位作用^[19],参与导电凝胶聚合物网络的构建,以提高水凝胶的力学性能。

离子导电凝胶因上所述的优良性能,在近年来被广泛应用于智能柔性传感领域,成为一大热点。研究人员对其聚合物网络结构、填充的导电介质等方面开展了广泛研究,随着研究的不断深入,其力学性能、电学性能、可重复使用性、环境稳定性等性能都有了很大提升。本文阐述了离子导电凝胶在智能柔性压力

与应变传感器中的应用及最新研究进展,包括其分类及制造方法、突出特点、应用和提高性能的方法等。最后,简要概述了开发离子导电凝胶智能应变传感设备健康监测系统所面临的挑战。

1 离子导电凝胶在柔性压力与应变传感器中的传感模式

离子导电凝胶应变传感器可在不同传感模式下工作,这些模式可分为电阻式、电容式、压电式、摩擦发电式(TENG)等,因制备方法与传感原理简单、使用方便、传感性能良好等原因,目前研究最广泛的传感模式为电阻式与电容式。

1.1 电阻式

电阻式传感模式因其灵敏度较高和便于测量而成为应变传感器中应用最广泛的传感模式之一,其工作原理依赖于传感器在外力作用下产生几何变形而导致电阻的变化,从而实现传感功能^[20]。

离子导电水凝胶通常具有较高的拉伸及恢复性能,可以看作是一个闭塞电阻,在施加压力或应变的条件下,电阻的变化仅取决于拉伸长度的增加或压缩引起的截面面积的减少。故电阻模式的离子导电水凝胶通常被设计为可检测大形变且便于测量的压力与应变传感器。电阻式应变传感器的灵敏性高低通常由测量因子(gauge factor, GF)来表示,GF被定义为相对电阻变化与施加应变的比值^[21]。Liu等^[22]受生物软组织的启发,通过“软”均质聚合物网络和“硬”动态铁(Fe^{3+})交联纤维素纳米晶体(CNCs- Fe^{3+})网络之间的互连制备了功能水凝胶。此凝胶在机械变形时具有敏感、稳定和可重复的电阻变化,表现出可调的机电行为,凝胶拉伸时的结构变化如图1(a)所示。进一步通过测量电阻计算了水凝胶在0%~200%的高振幅变形下的GF为0.478,这说明此水凝胶可以作为可柔性应变传感器来监测各项生理活动。Zhao等^[23]制备的多功能导电复合水凝胶,具有良好的导电性能,在780%的应变下,电阻变化稳定,且具有较高的灵敏度($\text{GF}=15.98$)。

1.2 电容式

电阻式传感器由于其传感结构在应变作用下的非均匀变化,通常表现出非线性行为。而电容式传感器不仅显示出良好的线性度,而且还提高了响应时间^[24]。电容式压力与应变传感器是通过在两个可变形电极之间夹入一层介电层而形成平行板电容,离子导电水凝胶因其拥有一定的导电性能,且柔软具有一定的附着力,可以充当这个介电层。电容式压力

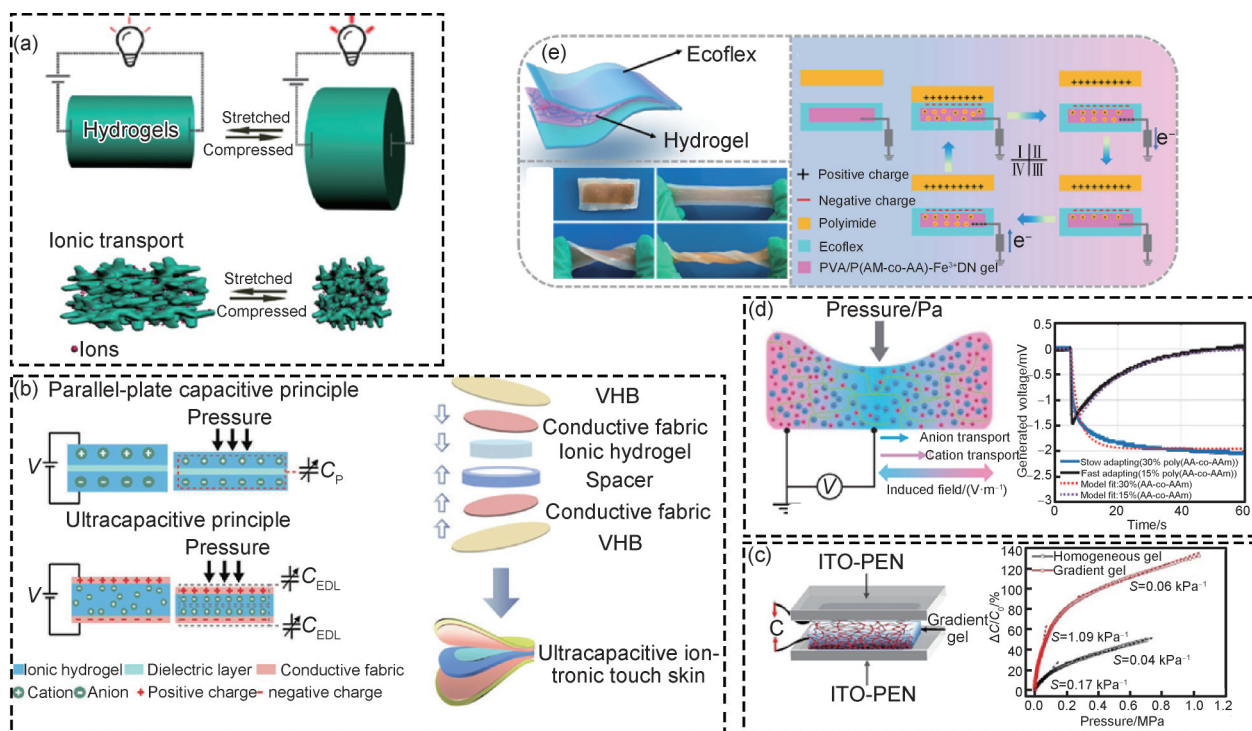


图1 离子导电凝胶作为压力与应变传感器时的不同传感模式

(a)电阻式^[22];(b)电容式^[26];(c)电容式^[27];(d)压电式^[28];(e)TENG式^[29]

Fig. 1 Different sensing modes of ionic conductive gel as pressure and strain sensor

(a)resistive mode^[22];(b)capacitive mode^[26];(c)capacitive mode^[27];(d)piezoelectric mode^[28];(e)TENG mode^[29]

与应变传感器的电容变化与传感结构的几何形状(包括电极面积和介电厚度)有关,在结构确定的情况下,可以感知外界微小的压力变化。电容式应变传感器的灵敏性高低由灵敏度(SC)来表示,定义为 $SC = (\Delta C/C_0)/\Delta P$,其中 ΔC 为电容的相对变化量, C_0 为原始电容, ΔP 为触摸压力的相对变化量^[25]。

Shen等^[26]提出了一种高灵敏的柔性离子凝胶压感皮肤,由离子导电的水凝胶和导电金属织布组成,外部由弹性体(very high bond, VHB)薄膜封装,内部由硅胶支撑环做框架,如图1(b)所示。其中氯化钠-聚丙烯酰胺(NaCl-PAM)水凝胶具有良好的机电性能,与金属电极在界面处形成了双电层,金属电极表面的正负电荷分别吸引水凝胶中的相反极性的离子,在界面处大量微观的离子-电子对形成微电容,当压力增大时,由于金属电极织布微观表面的密集不平整的微结构,金属电极与水凝胶接触面积显著增加,从而导致电容值明显升高。此电容式传感器具有超宽的压力测试范围(35 Pa~330 kPa)、快速的响应时间(18 ms)和高分辨率(1.5 kPa⁻¹)。Zhu等^[27]在低温(-15℃)的NaCl溶液中,通过离子定向扩散工艺,成功合成了具有梯度结构的物理交联聚乙烯醇(PVA)离子水凝胶,结构如图1(c)所示。采用该梯度离子凝胶作为柔性电容式压力传感器,灵敏度为1.09 kPa⁻¹

(<100 kPa),传感范围宽(400 Pa~0.8 MPa),响应时间短(92 ms),在长期加卸载过程中信号稳定,在重复微小压应变下具有较高的灵敏度,可用于监测细微的生命信号和人体运动。

虽然目前离子导电凝胶在电阻式和电容式压力与应变传感器方面的研究已取得了一定的进展,但这两种模式下的传感行为都需要外部供电,一定程度上降低了其便携性,随着研究的不断深入,无需外部电源的压电式和TENG式必将会在未来的研究中占有较大优势,近年来的研究也越来越多。如Dobashi等^[28]设计了一个压痕实验,以P(AA-co-AM)凝胶为研究材料,探索了离子导电凝胶的压电效应产生原理并研究在传感中的应用,如图1(d)所示。Luo等^[29]制备了全物理交联PVA/P(AM-co-AA)-Fe³⁺双网络(DN)水凝胶,结构如图1(e),并基于此凝胶,制得了具有良好的电气输出性能的TENG(PP-TENG),可用于高灵敏度应变传感器。将这几种传感模式的特点进行了总结,如表1所示。

2 用于柔性应变传感器的离子导电凝胶材料

离子导电凝胶是通过介质中的离子传导来传递信号的,这种用来传导的离子可以是金属离子,也可

表 1 四种传感模式特点对比
Table 1 Comparison of four sensing modes

Sensing mode	External power or not	Signal change	Source of signal change	Sensitivity	Application
Resistive mode	Yes	Generally nonlinear	Change of the shape	Low	Large strain
Capacitive mode	Yes	Linear	Electrode area and gel dielectric layer thickness	High	Pressure, small strain
Piezoelectric mode	No	Generally nonlinear	Piezoelectric effect of materials added to gels	Same to resistive mode	Pressure
TENG mode	No	Generally nonlinear	Triboelectric effect	Lower than resistive mode	Pressure, dynamic stimulus

以是离子液体,还有可能是聚合物框架中的离子结构,据此将离子导电凝胶进行分类。

2.1 金属离子导电凝胶

金属离子导电凝胶是离子导电凝胶中最为重要的一个分支,目前对其研究也最多,金属离子导电凝胶通常是水凝胶,或者其他对无机盐类有良好溶解性的有机液体(如乙醇、甘油(GI)、乙二醇(EG)^[30])凝胶。凝胶液为导电盐离子的溶解提供了方便,凝胶以离子电流的形式传递电信号,通过直接连接导线就可以很容易地监测其变化^[31]。将金属离子引入凝胶的一般方法是将预先制备好的凝胶浸泡在含有离子的溶液中^[32]或在凝胶骨架聚合阶段将金属离子加入体系中^[33]。

多种价态的离子都可以实现电信号的传导,一价金属离子,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ ,最常被引入凝胶中以制备导电凝胶。如Zhang等^[34]通过注射的方式合成了一种基于超分子海藻酸钠(SA)DN水凝胶的新型天然离子导体,该水凝胶表现出了极其优越的力学性能。尤其是其中NaCl的使用,不仅作为导电离子,还作为触发器参与了与SA结合的超分子组装过程,使水凝胶成为理想的离子导体。其用作应变传感器时,被证明具有极宽应变窗口以及高压灵敏度,在施加低电压时仍具有高灵敏度。与 Na^+ 、 K^+ 相比, Li^+ 具有轻微的腐蚀性,但电传输能力更强,有望给凝胶材料带来更显著的导电性,且是最有效的保水电解质^[35]。Yang等^[36]用紫外光快速引发丙烯酸胺(AM)聚合成交联网络,以LiCl为导电介质,采用简单的一锅法快速制备了高性能的LiCl/琼脂(agar)/PAM水凝胶离子导体,该离子水凝胶具有显著的拉伸性能,可作为软导体应用于离子皮肤、发光显示器等柔性器件中。

用于构建凝胶骨架的常见聚合物有PVA、聚多巴胺、聚酰胺、PAM、多糖、蛋白质等,这些聚合物通常含有大量的亲水基团(如 $-\text{COC}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}$ 或 $-\text{CONH}_2$)^[37],金属离子在给凝胶提供导电性的同时,可通过与这些基团结合和分离,使得凝胶在宏观上表现出不同的状态。多价离子如 Ca^{2+} ,

Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等由于缺失多个电子,原则上可结合多个基团,在与聚合物骨架上的多个基团发生相互作用时,凝胶的整体结构和力学性能都会产生很大的变化^[38]。

Bai等^[39]将生物矿物钙离子引入聚丙烯酰胺-羧甲基纤维素钠(PAM-CMC)交联网络制备了水凝胶。 Ca^{2+} 的存在不仅导致动态交联结构的形成,而且使水凝胶具有显著的力学性能以及高离子导电性,此水凝胶传感器对应变和应力变化高度敏感且传感范围广。Pang等^[40]在N,N-亚甲基二丙烯酰胺(MBAA)交联的聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酰胺)(P(NIPAAm-co-AM))网络中引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/单宁酸(TA)/ Fe^{3+} 交联网络,制备了一种具有良好拉伸性能、温度响应性和导电性的DN离子导电水凝胶。TA可与 Fe^{3+} 配合形成TA/ Fe^{3+} 配合物,PVP与TA通过氢键相互作用, Fe^{3+} 通过TA与 Fe^{3+} 之间的金属-邻苯二酚配位被锁定在网络中,PVP/TA/ Fe^{3+} 通过氢键和金属配位相互交联,并与P(NIPAAm-co-AM)网络互锁,提高了凝胶整体的柔性、强度和导电性。

从上述研究中可以看到,金属离子导电水凝胶的性质受金属离子种类的限制,对凝胶骨架聚合物的结构及侧链基团也有一定的要求,且含量不易过高,这就限制了其进一步的发展,性能提升有限。

2.2 离子液体凝胶

离子液体(ionic liquid, IL)是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温下呈液态的有机盐,是一种极性溶剂,几乎没有蒸汽压、不可燃、不挥发、具有良好的化学稳定性和热稳定性、可循环利用且对环境友好。同时,它们还具有较高的离子导电性、宽的电化学窗口和优异的电化学稳定性,因此在电子器件制造领域引起了广泛的关注^[41]。更重要的是,通过选用不同的阴阳离子对以及调整这些成对的阳离子和阴离子的各自结构如侧链取代基等,还可以改变离子液体的高极性、疏水性及溶解性等。

离子液体凝胶是通过将离子液体固定在凝胶网络中制备的,离子液体凝胶保留了离子液体的许多特

性,如高离子电导率和广泛的工作温度,其存在极大地扩展了凝胶骨架材料的选择范围以及离子导电凝胶的应用范围,使其可以在一些极端条件下稳定使用^[42]。最近,由离子液体和聚合物组成的凝胶已用于柔性电子设备中。

Xu等^[43]报道了一种具有透明、高拉伸性、耐溶剂性和耐温度性、可回收性、高导电性、水下自愈能力和水下黏附性的多功能离子凝胶。该离子凝胶选择了离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺([EMIM][TFSI])作为电解质盐,由2,2,2-三氟丙烯酸乙酯(TFEA)和丙烯酰胺(AM)在其中一步光引发聚合制备。丰富的氢键和离子偶极相互作用等非共价相互作用,使凝胶具有优异的机械强度、回弹性和室温下快速自愈能力,基于此离子凝胶的可穿戴应变传感器可以灵敏地检测和区分各种身体运动。Yao等^[44]设计了一种具有多种作用的苯硼酸离子液体(PBA-IL),通过4-(溴甲基)苯硼酸(PBA)与1-乙烯咪唑(IL)的温和烷基化反应合成PBA-IL,然后将纤维素纳米纤维(CNFs)引入到PBA-IL/AM交联网络中,以简单的一步方法制备了一种半互穿网络离子凝胶。制备的PAM/PBA-IL/CNF水凝胶通过动态共价键(硼酯键)、物理相互作用(氢键和静电相互作用)以及CNF互穿聚合物网络之间的链纠缠来整合多个交联网络,从而在高性能和多功能之间实现了良好的平衡,具有显著的拉伸性、韧性、自愈性、宽的工作应变范围、高灵敏度、黏附性和透明度,使用该凝胶构建的高性能传感器,可以监测人体运动,具有高灵敏度和稳定的响应。

2.3 聚电解质凝胶(两性离子凝胶)

聚电解质是一种水溶性高分子,其结构单元上含有能电离的基团,按电离的基团可分为聚酸类、聚碱类和聚两性离子类^[45]。聚两性离子水凝胶就是近些年基于聚两性离子发展起来的一种新型水凝胶,以两性离子聚合物作为凝胶骨架。中性的聚两性离子分子中同时含有的正负电荷而产生高偶极矩,这种强的偶极性使得两性离子凝胶能够通过离子偶极或偶极相互作用而提高凝胶的力学性能、黏附性、自愈性等,同时,这些离子基团还使凝胶具有良好的保水能力^[46]。这些特性使得两性离子水凝胶用于具有韧性、黏结性、自愈性和导电性的柔性应变传感器,具有广阔的应用前景。

然而,两性离子链间的非共价交联通常很弱,化学交联和复合可以改善水凝胶的力学性能,但可能会限制两性离子链的流动性,降低导电性^[47]。所以,最近的研究在同时增强两性离子凝胶的力学性能和导

电性方面做出了很大的努力。

Wang等^[48]报道了一种由动态交联的聚两性离子和物理交联的PVA组成的新型坚韧的半互穿水凝胶,该凝胶具有优异的力学性能、可重复的自黏附性和高线性应变敏感性。两性离子聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵(PSBMA)链用于提供离子导电性,而冻融的PVA基体则起到强大的支撑作用。SBMA和PVA链之间的静电偶极子相互作用和分子间的氢键增强了凝胶的力学性能。此凝胶在较宽的应变范围内拉伸表现出较高的线性灵敏度,凝胶可以直接附着在人体皮肤上,作为传感器监测生理信号。接着,又提出了一种简便的方法来制备由硅酸镁锂纳米片(Laponite XLG)物理交联的两性离子纳米复合水凝胶^[46],该水凝胶骨架由两性离子SBMA和2-甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)共聚而成,掺入的纳米片提高了凝胶的力学性能,两性离子使凝胶具有可逆的黏附性以及自愈性,并促进了水凝胶中的离子导电性,随着两性离子含量的增加,水凝胶具有较高的电导率和灵敏度。Zhang等^[49]基于静电作用和聚合物链间的氢键作用,制备了纯物理交联DN水凝胶聚(磺基甜菜碱-共丙烯酸)/壳聚糖-柠檬酸(P(SBMA-co-AA)/CS-Cit)DN水凝胶。壳聚糖的N-氨基葡萄糖单元与柠檬酸离子之间的静电相互作用形成CS网络,与P(SBMA-co-AA)网络相互渗透,制备出纯物理交联的DN水凝胶。此凝胶具有高拉伸性、抗疲劳、自黏性好、自愈性能好等特点。此外,P(SBMA-co-AA)/CS-Cit DN水凝胶的电阻对宽应变窗口敏感,相对电阻在变形过程中表现出稳定可靠的变化。

3 离子导电凝胶基柔性应变传感器的性能

理想的智能应变传感器应能够稳定、长期的随着应变输出信号,为了实现该目标,用于制造传感器的柔性材料应具有高导电性、良好的力学性能、高灵敏性、好的环境稳定性和自愈能力等,因此,开发具有这些性能特点的离子导电水凝胶是设计智能应变传感器件的必要条件。近年来,研究人员在提高离子导电水凝胶各种性能方面都取得了很大进展。

3.1 导电性及灵敏性

高导电性是智能应变传感材料的基础性能,只有具有了高导电性,才能保证信号的有效传输。对于离子导电材料,离子转移需要离子转运通道和丰富的液体环境,凝胶中高分布的多孔结构,提供了离子转移通道和液体储存空间,有利于获得高电导率。高灵敏

性需要有导电性能作为基础,是作为传感器所必须拥有的特质。

Yang 等^[50]以氢键和疏水缔合物为基础,在表面活性剂和 NaCl 溶液的作用下,将 N-羟甲基丙烯酰胺(HMA)与甲基丙烯酸硬脂酯(C18)胶束共聚,制备了具有双物理交联网络的疏水缔合物凝胶(PHMA-HA 凝胶)。由于 Na^+ 的存在,PHMA-HA 凝胶表现出优异的电导率(4.45 S/m),可作为应变和压力传感器来监测人体运动。Li 等^[51]设计了一种强韧的 PAM/聚环氧乙烷(PEO)/LiCl 离子导电水凝胶。PEO 的引入提高了水凝胶的力学性能,LiCl 作为导电介质,使该水凝胶的离子电导率高达 8 S/m,同时具有良好的电自愈能力,能够快速稳定地恢复电信号,可制成具有较高检测能力的应变传感器。

多价离子由于缺失多个电子,原则上可提供更强的导电性,但溶解度通常较低,加之一些多价离子可与凝胶骨架上的亲水基团发生相互作用,成为凝胶骨架的一部分,故而单独使用多价离子的凝胶的导电性会更小一些。要想在使用多价离子构建凝胶结构的同时获得高导电性,可采用多种离子添加的方式。Gao 等^[52]制备了一种明胶/聚丙烯酸酯/聚多巴胺- Fe^{3+} 水凝胶(G/H PAM/Dopa- Fe^{3+}),在氢键、疏水缔合和金属络合作用等物理交联的共同作用下,该水凝胶具有优异的柔韧性及抗穿刺性。 Fe^{3+} 和 Li^+ 共同提供导电性能,电导率可达 7.2 S/m,且电阻信号变化稳定,GF 为 2.506。

从上述例子可看出,金属离子凝胶受金属盐溶解度及与凝胶骨架间相互作用的影响,电导率很难超过 10 S/m。与金属离子凝胶不同,离子液体凝胶的导电性由填充于其中的离子液体种类而决定,与凝胶液中离子液体的浓度有关,最高可接近离子液体本身的电导率。如 Weng 等^[21]通过铸造 PVA-PVP 络合物和 [EMIm][DCA] 水溶液,然后在室温下蒸发,制备了离子凝胶。凝胶电导率随着离子液体 [EMIm][DCA] 含量的增多而增大,在室温下最大具有高达 19.7 mS/cm 的离子电导率。此外,所得的离子凝胶在宽应变范围(0.1%~400%)以及宽工作电压范围内都具有一致的传感性能。在应变小于 200% 时,该传感器的 GF 为 1.01;在应变大于 200% 时,该传感器的 GF 为 1.85。

两性离子与引入的盐离子之间的静电相互作用使体系中的盐容易解离,从而增加了游离离子的数量,并且两性离子基团在外加电场作用下为分离的正离子和负离子提供了迁移通道,可以协助离子沿凝胶骨架运输,促进离子传导,使两性离子凝胶具有良好的导电性能,此能力对应变敏感。Yang 等^[53]通过磺基

甜菜碱甲基丙烯酸酯(SBMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)在 LiCl 盐存在下的随机共聚,设计并制备了一种新型抗冻聚合物水凝胶。聚合物链上的阴离子和阳离子促进了 LiCl 的解离,两性离子与 Li^+ 的相互作用以及 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 水化结构的形成,使该凝胶具有优异的抗冻性和高导电性,在 -40 °C 的环境中,在拉伸 325%,压缩 75% 的范围内具有应变敏感性,并且电导率高达 12.6 S/m。

金属无机盐类在水中是强电解质,金属离子导电凝胶的导电性与离子浓度有着直接关系,可通过提高浓度或添加多种离子获得较高的电导率,离子液体凝胶可通过提高离子液体浓度以及选用电导率高的离子液体提高电导率,两性离子凝胶骨架可促进离子传导,可获得高于金属离子凝胶的电导率。

3.2 透明性

为了满足电子器件的多样化需求,对智能柔性传感器的透明度要求也很高,透明的导电凝胶不仅可以作为应变传感器使用,还可兼顾离子皮肤、发光显示器等柔性器件。离子导电凝胶骨架与凝胶液相容性良好,天然具有透明性,如 Zhao 等^[54]以 AlCl_3 、AA、氧化海藻酸钠(OSA)和胺化明胶(AG)为原料,采用一锅法原位自由基聚合法制备了多功能离子导电 DN 水凝胶,水凝胶网络由金属配位和席夫碱共同构建,凝胶在 550 nm 处的透过率值为 93%。Sheng 等^[55]以 4-丙烯酰吗啡啉单体(ACMO)溶剂碳酸丙烯(PC)为原料,聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂,合成了一种有机凝胶,并用三氟甲基磺酰亚胺(LiTFSI)提高了有机凝胶的导电性。该有机凝胶纤维透明度可达 95% 以上,放置半年后只有轻微的发黄现象。

3.3 生物相容性

作为智能应变传感器监测人体运动信号,应用过程中与人体直接接触,在材料和器件的设计过程中需要首先考虑与人体皮肤和组织接触过程中的安全性问题。离子导电凝胶的结构与电荷传导方式都与生物系统极其相似,这使它们成为智能传感设备柔性基质的理想候选材料,尤其是一些生物高分子(海藻酸钠、壳聚糖等)凝胶或者 PVA 凝胶,这些凝胶无毒无害,生物相容性好。

Zhu 等^[56]通过在明胶/聚丙烯酰胺(Gel/PAM)水凝胶中引入带负电荷的黏土纳米片,合成了一种智能离子凝胶(GPNs 凝胶),其电导率高达 10.87 mS/cm,还具有良好的自愈合性能、黏附性以及多重刺激响应性。此外,长时间动态活细胞成像和数据分析系统以及 MTT 实验显示,GPNs 凝胶组人肺胚(MRC-5)细胞的生长趋势良好,孵育 72 h 后,细胞的存活率高达

98.84%,符合医疗器械实际应用的条件。Wei等^[57]以无机黏土为物理交联剂并提供导电离子,以甲基丙烯酸寡聚乙二醇(OEGMA)为基础单体在甘油/水共溶剂中聚合,制备了导电纳米复合水凝胶(NC凝胶)并利用成纤维细胞(L929)测定了其体外细胞相容性。采用CCK-8法定量评价培养1 d和3 d后的细胞活力,发现存活率都在90%以上,证实了这种凝胶具有良好的生物相容性,可应用于生物传感器和生物医学领域。

3.4 环境稳定性

目前对于柔性传感设备应用范围的要求越来越高,普通的在较窄常温区间工作的柔性器件已经远远不能满足人们的需求,新型柔性器件的开发向着应用环境的苛刻复杂化发展,要求传感材料具有较好的耐高低温性、抗干燥性、环境稳定性等。

凝胶体系中凝胶液含量通常达到70%以上,其各种物理化学特性都直接受到凝胶液特性的影响。传统的水基凝胶由于其丰富的含水量,使其对环境较为敏感。当温度降到冰点以下,水凝胶容易冻结,机械柔性下降,离子传输受阻,导电性和力学性能降低。而在室温或更高的温度下,水凝胶又会不可避免地由于水的蒸发而干燥,影响其长期使用^[58]。所以研究如何使凝胶在极端条件下不牺牲柔韧性的同时保持高导电性,对于拓宽凝胶的应用范围具有十分重要的意义。

目前提高凝胶的耐高低温性主要有两种方法^[59],一是将有机抗冻溶剂如EG,GI等直接引入水凝胶中,这也是获得高环境稳定凝胶的最简单有效的方法。EG和GI是众所周知的低温保护剂,它们与水分子形成强大的氢键,并破坏两者之间的晶格,抑制水在低温下结冰和高温下蒸发,产生防冻和抗高温性能。二是设计具有互穿透亲油/亲水聚合物异质网络的水凝胶,在疏水网络间引入对水分子的纳米约束,以抑制冰的结晶和生长,从而提高水凝胶在零度以下温度的机械稳定性。

除此之外,离子导电凝胶天然具有较强的环境稳定性,凝胶液中的金属离子不仅能降低凝胶表面蒸汽压,减缓水分蒸发流失,而且还有利于从空气中吸取水汽,也能够降低水凝胶材料中溶液的凝固点,获得抗结冰性能,水和众多的盐离子之间都有相互作用,使得高温时水凝胶中水分蒸发变慢^[60]。

一价离子中, Li^+ 较之 Na^+ 和 K^+ 等,在降低凝胶凝固点方面有着更为突出的效果。Ge等^[61]通过分子动力学模拟、热重分析和光谱分析,发现LiCl可以增加凝胶胶体相与水分子之间的相互作用,确保其在正常情况下的保水能力,并显著提高了水凝胶的耐冻性,

因此,他们在CNF和LiCl存在的情况下,通过AM一步聚合成了一种DN水凝胶,凝胶可在 $-80\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的广泛温度范围内使用,并且凝胶的冰点随着LiCl浓度的增加而降低,当LiCl质量体积分数为50%时,凝胶的冰点最低可达 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。CNF和LiCl之间的协同作用还有效保持了系统的机械强度,在低温下,凝胶仍具有高的拉伸性能和离子电导率。

高价态离子同样可以显著提高凝胶的耐高低温性,并且提高凝胶在低温下的力学性能。如在海藻酸盐凝胶中, Ca^{2+} 可通过共价交联的裂缝桥接和离子交联的滞后效应的协同作用,有效降低其凝固点并提高凝胶的力学性能。Zhang等^[62]设计合成了一种高度 Ca^{2+} 交联的醛藻酸-明胶亚胺基(CaAG)水凝胶, Ca^{2+} 含量达到了7%,高含量的 Ca^{2+} 含量极大地扩展水凝胶性能,如自愈性、黏附性和高导电性等,尤其是在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍具有良好的拉伸性能,这为其在低温环境中开辟了一系列应用。

还有研究采用了抗冻溶剂制备离子导电凝胶,可进一步降低凝胶的凝固点并提高高温稳定性。Wu等^[30]利用EG/GI-水二元溶剂制备的防冻和抗干燥有机水凝胶,凝固点可达 $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,这也是仪器所能检测的最低温度,并可在日常环境中稳定使用9个月以上,适用于大范围温度内的超稳定和灵敏应变传感。

在金属离子凝胶中,离子浓度及凝胶液的选择对凝胶耐高低温性的改善起着决定性的作用,而对于离子液体凝胶来说,由于离子液体本身就具有不挥发性,化学性质极其稳定,故由此制成的凝胶也十分稳定。如Sun等^[63]以丙烯酸丁酯(BA)为原料,在离子液体[BMIM]TFSI中进行光聚合,合成了一种新型离子凝胶。由于BA和[BMIM]TFSI的疏水性,以及[BMIM]TFSI的高沸点,该凝胶具有超高的环境稳定性和极宽的工作温度($-30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

在金属离子凝胶中金属离子的添加不但起到了导电作用,还可大幅度提高凝胶的环境稳定性,采用抗冻溶剂作为凝胶液可进一步增强此能力,但有可能使金属离子迁移能力下降而降低导电能力。结合3.1可证明聚两性离子能够保持聚合物水凝胶在低温下的导电性。离子液体凝胶具有与离子液体相近的环境稳定性。

3.5 高延展和高韧性

在实际应用中,电子器件在使用过程中经常会受到拉伸、弯曲、扭转或压力引起的应力,因此需要导电水凝胶具有良好的延展性、韧性和抗疲劳性。目前提高水凝胶力学性能主要有两大策略^[64],一是设计DN

凝胶,二是利用纳米粒子提供交联点以增强力学性能。DN凝胶^[65]是由力学性能有差异的两个高分子网络互相缠结共同构成凝胶骨架,力学性能的差异源自交联方式的不同,包括化学交联和物理交联。化学交联的水凝胶高分子链间通过共价键连接,通常表现出优异的韧性、刚度和强度,在大变形时刚性网络的内部断裂会耗散大量能量,从而保护韧性聚合物网络,保持水凝胶的完整性。但共价键结合牢固,被破坏后无法自行恢复,凝胶缺乏有效的能量耗散机制和网络均匀性,通常会较脆,拉伸性能较差,在拉伸过程中容易被破坏,且无法恢复,抗循环载荷能力较差^[66]。而物理交联方法(例如氢键、疏水相互作用和离子相互作用等)比化学键更容易断裂和重建,这种有效的能量耗散方法提高了拉伸性能^[67]。因此,通常在化学交联的凝胶骨架中引入一部分动态物理键,以允许机械能在水凝胶中耗散,从而使水凝胶具有适当的韧性。

金属离子与多种基团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONH}_2$ 等)都具有配位效应,可以结合凝胶骨架上的亲水基团,同时这种结合具有可逆性,即便在大形变下被短暂破坏,在应力稳定或形变恢复下又可重新结合。因此,多价金属离子导电水凝胶天然具有高延展性、高韧性的潜力,可拉伸至自身长度的几倍到二十几倍不等^[68]。

Qiao等^[69]用单宁酸、海藻酸钠和共价交联聚丙烯酰胺制备了一种三元离子(STP)水凝胶传感器。基于多重弱氢键和三组分之间的协同作用,所制备的复合水凝胶具有较高的应变敏感性和超高拉伸性,可拉伸至自身长度的40倍。Chen等^[70]采用线性两亲性聚脲(PUU)共聚物和离子液体(IL)分别作为弹性支架和电解质,通过简单的共溶剂法设计了超分子离子凝胶。此超分子离子凝胶结构显示出卓越的力学性能,断裂拉伸应变和应力分别为945%和1.51 MPa,并且能够举起3400倍或承受10000倍自身质量而不断裂。力学性能与凝胶中IL的含量强相关,当IL含量增加时,断裂应变随之增加,而抗拉强度和杨氏模量下降。

3.6 自修复性

人类皮肤是最优秀的传感材料,其不但柔软坚韧、灵敏度高,更重要的是,在受到创伤时可以自动愈合,拥有自愈性的传感材料可延长器件在苛刻条件下的使用寿命并提高其可靠性,近年来,类似人类皮肤等具有自愈能力的柔性传感材料引起了人们极大的关注。离子导电水凝胶可以通过结构设计,使得力学和电学性能在受到损伤后短时间内恢复。

自愈的关键是在两个断裂表面之间必须存在一些相互作用,包括动态共价键和非共价键^[71]。然而,

这些动态键通常较弱,虽然过多的引入可以提高凝胶自愈性能,但往往会导致其力学性能减弱,故制备同时具有良好自愈性和延展性的水凝胶一直是研究人员面临的挑战。

动态共价键^[72],如席夫碱反应、酰基脲键、Diels Alder click反应、硼酸酯键等,是一种在温和环境下可逆断裂形成的共价键。凝胶骨架上通常具有很多亲水性基团,如羟基、羧基等,其中具有二醇基团的聚合物,如PVA就可以用于制备基于硼酸酯键的自修复水凝胶。硼砂在水介质中可以分解成 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4$,从而与PVA的羟基发生反应,在PVA链之间可逆地形成硼酸-二醇酯键。这种反应在室温下非常快,使PVA成为制备自修复导电水凝胶的合格聚合物候选材料。Zhao等^[23]以硼砂为交联剂,以PVA、海藻酸钠(SA)和单宁酸(TA)为原料,采用一锅法制备了多功能导电复合水凝胶。复合水凝胶网络由硼酸酯键和氢键构建,使其具有高拉伸性(780%应变)和在无任何外界刺激下的快速自愈性能,水凝胶放置自愈1 h后便可承受一定应力,且力学性能随着愈合时间的增加而增加,愈合10 min后可恢复至原始凝胶的93.56%。

动态非共价相互作用^[73]包括氢键、疏水键、金属配体配位、离子相互作用、 π - π 堆积和主-客体相互作用等。在这其中,离子导电凝胶所特有的金属配体和离子相互作用是一种有效提高凝胶拉伸和自愈性能的策略,金属离子可同时提供导电性和自愈性,在离子导电凝胶的设计中起到一举两得作用。

Wang等^[74]采用一锅法将丙烯酸(AA),AM和 Fe^{3+} 交联聚合成 $\text{P}(\text{AA-co-AM})/\text{Fe}^{3+}$ 自愈水凝胶,并进行化学和物理交联。 Fe^{3+} 通过提供自由移动的离子使凝胶具有良好的导电性,还可与AA中的一 COOH 形成配位键,这些化学键可以快速可逆地分离和结合,这使凝胶具有良好的延展性、韧性和自愈性,可在室温8 h内完全自愈。他们还通过在果胶、聚丙烯酸和金属离子之间形成氢键和双金属-羧酸配位键,设计了一种具有韧性和自愈性的水凝胶^[75]。动态协同作用的可逆特性使水凝胶具有高的拉伸性能(1214%),良好的弹性恢复性能以及超强的自愈能力,在2 h内愈合后力学性能可保留94%。Wang等^[76]在PVA/琼脂凝胶基质中加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和双金属离子(Fe^{3+} , Al^{3+})制备了高导电性自愈水凝胶。此水凝胶无需任何刺激即可在2 s内自愈,自愈效率高达95%。

在自愈凝胶的设计中,还可同时引入多种动态相互作用,例如同时引入共价键与非共价键,这样可使

凝胶的力学行为更加丰富,同时增强愈合效率。Ge 等^[77]合成的 PVA/PAA/Fe³⁺/硼砂水凝胶,可以实时监测人体的生理活动,金属配位键和在二元网络框架内的四面体硼酸盐相互作用使该凝胶具有高愈合效率(90.4%)和良好拉伸性能(伸长率 550%,6 h 愈合后依然可拉伸 497%)。

综上所述,离子导电凝胶可以很容易通过结构设

计而获得可调节的自愈能力,多种动态键的组合可控制凝胶的愈合时间为几秒到几天不等,愈合效率通常可达 90% 以上。但是,过多的引入动态键可能会降低凝胶的力学强度及韧性,如何平衡这两种性能也是未来研究的一个重点。

本节所提到的部分文献中所展示的离子导电凝胶的各项性能见表 2^[21,23,30,51-57,62-63,69-70,74-77]。

表 2 离子导电凝胶压力与应变传感器特点

Table 2 Properties of ionic conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors

Sensing mode	Components of polymer network	Conductive material	Conductivity/(S·m ⁻¹)	Strain range/%	Temperature working range/°C	Trans-parent	Sensitivity	Self-healing	Biocompa-tibility	Ref
Resistive	PAM/PEO	LiCl	8	880				Yes		[51]
Resistive	gel/P(AM-co-DA)/C16	LiCl, FeCl ₃	7.2	1150			2.5 GF			[52]
Resistive	PVA/PVP	[EMIm][DCA]	1.97	820	-40-80	Yes	1.8 GF	Yes		[21]
Resistive	SBMA/HEA	LiCl	14.6	325	-40					[53]
Resistive	PAA-Al ³⁺ /OSA-AG	AlCl ₃	1.85	1075		Yes	7.1 GF	Yes	Yes	[54]
TENG	PACMO	LiTFSI		600		Yes			Yes	[55]
Capacitive	Gel/PAM	Clay	1.1	1000			0.11 kPa ⁻¹	Yes	Yes	[56]
Resistive	P(MEO2MA-co-OEGMA)	Laponite XLS	0.03	1390	-20-45	Yes	2.23 GF	Yes	Yes	[57]
Resistive	Alginate/gel	Ca ²⁺	1.5	300	-80		4.1 GF	Yes		[62]
Resistive	Carrageenan/PAM	KCl		400	-18-25	Yes	6 GF	Yes		[30]
Resistive	PBA	[BMIM]TFSI		700	-30-100			Yes		[63]
Resistive	TA/SA/PAM	Na+		2100			9 GF	Yes		[69]
Resistive	PUU	[EMIm][DCA]	2.25	1500		Yes	4.64 GF	Yes		[70]
Resistive	PVA/SA/TA	Na ⁺	2.69	916		Yes	15.98 GF	Yes		[23]
Capacitive	P(AA-co-AM)	Fe ³⁺		2173			3.28 kPa ⁻¹	Yes		[74]
Capacitive	PAA-Pe	Fe ³⁺		1214			0.65 kPa ⁻¹	Yes		[75]
Capacitive	PDMS/SDBS	Fe ³⁺ , Al ³⁺		65			4.2 kPa ⁻¹	Yes		[76]
Resistive	PVA/PAA	Fe ³⁺		550	-25		1.61 GF	Yes		[77]
Capacitive							0.24 kPa ⁻¹			[77]

4 结束语

离子导电凝胶是柔性应变传感器的理想候选材料,不仅具有制备方法简单、可选材料多、成本较低、便于应用等一系列优点,还完美地结合了如导电性、延展性、生物相容性、自愈性等各种性能。近年来,针对离子导电凝胶的柔性应变传感器或电子皮肤研究发展迅速,取得了重大进展,现在的离子凝胶柔性应变传感器不仅可以附着在人体皮肤上,记录各种身体运动信息,还可识别一些微小的健康信息,如发声、脉搏、心电图等,更有一些传感器具有多重传感性能,不仅可以识别运动信息,还可监测人体体温及体液等变

化。这些良好的进展虽然扩充离子导电水凝胶的应用范围,但为满足应用中的特殊需求,在该领域还需要做进一步的研究:(1)离子导电凝胶在长期工作中的稳定性及可重复使用性还有待加强。(2)相较于金属以及气凝胶类传感器,离子导电凝胶传感器的灵敏度仍然较低。(3)生物医疗领域中的一些可植入性设备需要具有应变传感性能,这就对离子凝胶的安全性即可降解性提出了更高的要求,目前采用纯天然高分子制备离子导电凝胶的研究还较少,其性能也不尽如人意。(4)离子导电凝胶应变传感器的轻量化、小型化以及便携性还有待进一步发展,尤其是无需外部供电的传感器将是未来发展的主要趋势之一。(5)凝胶器

件的规模化生产也存在着挑战。

参考文献

- [1] LEE Y H, KWEON O Y, KIM H, et al. Recent advances in organic sensors for health self-monitoring systems[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(32): 8569-8612.
- [2] CESNIK S, COCLITE A M, PERROTTA A, et al. Fast optical humidity sensor based on nanostructured hydrogels[C]//*Nano-engineering: fabrication, properties, optics, thin films, and devices XVII*, 2020:114672K.
- [3] GAO H, WAN X, YANG Y, et al. Leaf-inspired patterned organohydrogel surface for ultrawide time-range open biosensing[J]. *Adv Sci*, 2023: e2207702.
- [4] LIU Y, SHI X, LIU S, et al. Biomimetic printable nanocomposite for healable, ultrasensitive, stretchable and ultradurable strain sensor[J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103898.
- [5] CHEN Z, LI F, ZHANG L, et al. Temperature tolerant all-solid-state touch panel with high stretchability, transparency and self-healing ability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138672.
- [6] XUE Y, ZHANG J, CHEN X, et al. Trigger-detachable hydrogel adhesives for bioelectronic interfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): e2106466.
- [7] YANG G, ZHU K, GUO W, et al. Adhesive and hydrophobic bilayer hydrogel enabled on-skin biosensors for high-fidelity classification of human emotion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(29): e2200457.
- [8] YIN X Y, ZHANG Y, CAI X, et al. 3D printing of ionic conductors for high-sensitivity wearable sensors[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(4): 767-780.
- [9] HU L, CHEE P L, SUGIARTO S, et al. Hydrogel-based flexible electronics[J]. *Adv Mater*, 2022: e2205326.
- [10] DONG X, GUO X, LIU Q, et al. Strong and tough conductive organo-hydrogels *via* freeze-casting assisted solution substitution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(31): e2203610.
- [11] LUO C, WEI N, FU W. A highly elastic and sensitive sensor based on GSP / HPAM composited hydrogel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(15): e501920.
- [12] WEI J, LI R, LI L, et al. Touch-responsive hydrogel for biomimetic flytrap-like soft actuator[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 182.
- [13] WANG C, WANG C, HUANG Z, et al. Materials and structures toward soft electronics[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(50): e1801368.
- [14] WANG Z, LIU Y, ZHANG D, et al. Tough, stretchable and self-healing C-MXenes/PDMS conductive composites as sensitive strain sensors[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 216: e109042.
- [15] YUAN X, WU P, GAO Q, et al. Multifunctionally wearable monitoring with gelatin hydrogel electronics of liquid metals[J]. *Mater Horiz*, 2022, 9(3): 961-972.
- [16] BAI Z, WANG X, HUANG M, et al. Versatile nano-micro collagen fiber-based wearable electronics for health monitoring and thermal management[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(2): 726-741.
- [17] LI G, LI C, LI G, et al. Development of conductive hydrogels for fabricating flexible strain sensors[J]. *Small*, 2022, 18(5): e2101518.
- [18] WANG Z, CONG Y, FU J. Stretchable and tough conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors[J]. *J Mater Chem B*, 2020, 8(16): 3437-3459.
- [19] ZHANG L M, HE Y, CHENG S, et al. Self-Healing, adhesive, and highly stretchable ionogel as a strain sensor for extremely large deformation[J]. *Small*, 2019, 15(21): e1804651.
- [20] LIU R, CHEN K, LIU H, et al. High performance conductive hydrogel for strain sensing applications and digital image mapping[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(45): 51341-51350.
- [21] WENG D, XU F, LI X, et al. Polymeric complex-based transparent and healable ionogels with high mechanical strength and ionic conductivity as reliable strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(51): 57477-57485.
- [22] LIU Y J, CAO W T, MA M G, et al. Ultrasensitive wearable soft strain sensors of conductive, self-healing, and elastic hydrogels with synergistic "soft and hard" hybrid networks[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(30): 25559-25570.
- [23] ZHAO L, REN Z, LIU X, et al. A multifunctional, self-healing, self-adhesive, and conductive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) composite hydrogel as a flexible strain sensor[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(9): 11344-11355.
- [24] ZHOU H, LAI J, ZHENG B, et al. From glutinous - rice - inspired adhesive organohydrogels to flexible electronic devices toward wearable sensing, power supply, and energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(1): e2106466.
- [25] LIU Z, WANG Y, REN Y, et al. Poly(ionic liquid) hydrogel-based anti-freezing ionic skin for a soft robotic gripper[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(3): 919-927.
- [26] SHEN Z, ZHU X, MAJIDI C, et al. Cutaneous ionogel mechanoreceptors for soft machines, physiological sensing, and amputee prostheses[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(38): e2102069.
- [27] ZHU W, WANG J, SUN W, et al. Preparation of gradient hydrogel for pressure sensing by combining freezing and directional diffusion processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: e138335.
- [28] DOBASHI Y, YAO D, PETEL Y, et al. Piezoionic mechanoreceptors: force-induced current generation in hydrogels[J]. *Science*, 2022, 376(6592): 502-507.
- [29] LUO Y, YU M, ZHANG Y, et al. Highly sensitive strain sensor and self-powered triboelectric nanogenerator using a fully physical crosslinked double-network conductive hydrogel[J]. *Nano Energy*, 2022, 104: e107995.
- [30] WU J, WU Z, LU X, et al. Ultrastretchable and stable strain sensors based on antifreezing and self-healing ionic organohydrogels for human motion monitoring[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(9): 9405-9414.
- [31] KIM Y M, MOON H C. Ionoskins: nonvolatile, highly transparent, ultrastretchable ionic sensory platforms for wearable electron-

- ics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(4):e1907290.
- [32] DING H, LIANG X, XU J, et al. Hydrolyzed hydrogels with super stretchability, high strength, and fast self-recovery for flexible sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22774-22784.
- [33] ZHANG X, GENG H, ZHANG X, et al. Modulation of double-network hydrogels *via* seeding calcium carbonate microparticles for the engineering of ultrasensitive wearable sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 2996-3007.
- [34] ZHANG X, SHENG N, WANG L, et al. Supramolecular nanofibrillar hydrogels as highly stretchable, elastic and sensitive ionic sensors[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(2): 326-333.
- [35] XU H, SHEN Z, GU G. Performance characterization of ionic-hydrogel based strain sensors[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(6): 923-930.
- [36] YANG B, YUAN W. Highly stretchable and transparent double-network hydrogel ionic conductors as flexible thermal-mechanical dual sensors and electroluminescent devices[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(18): 16765-16775.
- [37] LIU R, CUI L, WANG H, et al. Tough, resilient, adhesive, and anti-freezing hydrogels cross-linked with a macromolecular cross-linker for wearable strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(35): 42052-42062.
- [38] CHANG Q, HE Y, LIU Y, et al. Protein gel phase transition: toward superiorly transparent and hysteresis-free wearable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(27): e1910080.
- [39] BAI J, WANG R, WANG X, et al. Biomineral calcium-ion-mediated conductive hydrogels with high stretchability and self-adhesiveness for sensitive iontronic sensors[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(11): e100623.
- [40] PANG Q, HU H, ZHANG H, et al. Temperature-responsive ionic conductive hydrogel for strain and temperature sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(23): 26536-26547.
- [41] LAN J, LI Y, YAN B, et al. Transparent stretchable dual-network ionogel with temperature tolerance for high-performance flexible strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(33): 37597-37606.
- [42] YIMING B, GUO X, ALI N, et al. Ambiently and mechanically stable ionogels for soft iontronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(33): e2102773.
- [43] XU L, HUANG Z, DENG Z, et al. A transparent, highly stretchable, solvent-resistant, recyclable multifunctional ionogel with underwater self-healing and adhesion for reliable strain sensors[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(51): e2105306.
- [44] YAO X, ZHANG S, QIAN L, et al. Super stretchable, self-healing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailor-made ionic liquid for high-performance strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(33): e2204565.
- [45] LI S, PAN H, WANG Y, et al. Polyelectrolyte complex-based self-healing, fatigue-resistant and anti-freezing hydrogels as highly sensitive ionic skins[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3667-3675.
- [46] WANG L, GAO G, ZHOU Y, et al. Tough, adhesive, self-healable, and transparent ionically conductive zwitterionic nanocomposite hydrogels as skin strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(3): 3506-3515.
- [47] ZHAO J, CHEN Y, YAO Y, et al. Preparation of the polyelectrolyte complex hydrogel of biopolymers *via* a semi-dissolution acidification sol-gel transition method and its application in solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 603-609.
- [48] WANG Z, CHEN J, WANG L, et al. Flexible and wearable strain sensors based on tough and self-adhesive ion conducting hydrogels[J]. *J Mater Chem B*, 2019, 7(1): 24-29.
- [49] ZHANG J, CHEN L, SHEN B, et al. Highly transparent, self-healing, injectable and self-adhesive chitosan/polyzwitterion-based double network hydrogel for potential 3D printing wearable strain sensor[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2020, 117: 111298.
- [50] YANG J, LI Y, YU X, et al. Tough and conductive dual physically cross-linked hydrogels for wearable sensors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 17001-17009.
- [51] LI R A, ZHANG K, CAI L, et al. Highly stretchable ionic conducting hydrogels for strain/tactile sensors[J]. *Polymer*, 2019, 167: 154-158.
- [52] GAO Z, LI Y, SHANG X, et al. Bio-inspired adhesive and self-healing hydrogels as flexible strain sensors for monitoring human activities[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2020, 106: 110168.
- [53] YANG J, XU Z, WANG J, et al. Antifreezing zwitterionic hydrogel electrolyte with high conductivity of $12.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ at -40°C through hydrated lithium ion hopping migration[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(18): e2009438.
- [54] ZHAO L, KE T, LING Q, et al. Multifunctional ionic conductive double-network hydrogel as a long-term flexible strain sensor[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(11): 5494-5508.
- [55] SHENG F, ZHANG B, ZHANG Y, et al. Ultrastretchable organogel/silicone fiber-helical sensors for self-powered implantable ligament strain monitoring[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 10958-10967.
- [56] ZHU Y, LIN L, CHEN Y, et al. A self-healing, robust adhesion, multiple stimuli-response hydrogel for flexible sensors[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(9): 2238-2248.
- [57] WEI P, CHEN T, CHEN G, et al. Conductive self-healing nanocomposite hydrogel skin sensors with antifreezing and thermoresponsive properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2): 3068-3079.
- [58] WEN J, TANG J, NING H, et al. Multifunctional ionic skin with sensing, UV-filtering, water-retaining, and anti-freezing capabilities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(21): e201176.
- [59] ZHUO Y, CHEN J, XIAO S, et al. Gels as emerging anti-icing materials: a mini review[J]. *Mater Horiz*, 2021, 8(12): 3266-3280.

- [60] 王奔, 陈繁, Handschuh-Wang S, et al. 抗失水抗结冰水凝胶的研究进展[J]. 高分子学报, 2020, 51(9): 969-982.
WANG B, CHEN F, WANG H, et al. Progresses in anti-dehydration and anti-freezing hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(9): 969-982.
- [61] GE W, CAO S, YANG Y, et al. Nanocellulose/LiCl systems enable conductive and stretchable electrolyte hydrogels with tolerance to dehydration and extreme cold conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127306.
- [62] ZHANG X, WANG K, Hu J, et al. Role of a high calcium ion content in extending the properties of alginate dual-crosslinked hydrogels[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(47): 25390-25401.
- [63] SUN J, YUAN Y, LU G, et al. A transparent, stretchable, stable, self-adhesive ionogel-based strain sensor for human motion monitoring[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(36): 11244-11250.
- [64] SUN X, YAO F, Li J. Nanocomposite hydrogel-based strain and pressure sensors: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(36): 18605-18623.
- [65] LI Z, MENG X, XU W, et al. Single network double cross-linker (SNDCL) hydrogels with excellent stretchability, self-recovery, adhesion strength, and conductivity for human motion monitoring[J]. Soft Matter, 2020, 16(31): 7323-7331.
- [66] HUANG S C, FAN R X, TIAN K K, et al. Controllable fibrilization reinforces genetically engineered rubberlike protein hydrogels[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(2): 961-970.
- [67] FAN Z, DUAN L, GAO G. Self-healing carrageenan-driven polyacrylamide hydrogels for strain sensing[J]. Science China Technological Sciences, 2020, 63(12): 2677-2686.
- [68] YIN J, PAN S, WU L, et al. A self-adhesive wearable strain sensor based on a highly stretchable, tough, self-healing and ultra-sensitive ionic hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(48): 17349-17364.
- [69] QIAO H, QI P, ZHANG X, et al. Multiple weak h-bonds lead to highly sensitive, stretchable, self-adhesive, and self-healing ionic sensors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(8): 7755-7763.
- [70] CHEN L, GUO M. Highly transparent, stretchable, and conductive supramolecular ionogels integrated with three-dimensional printable, adhesive, healable, and recyclable character[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(21): 25365-25373.
- [71] MO J, DAI Y, ZHANG C, et al. Design of ultra-stretchable, highly adhesive and self-healable hydrogels *via* tannic acid-enabled dynamic interactions[J]. Mater Horiz, 2021, 8(12): 3409-3416.
- [72] WANG Y, HUANG H, WU J, et al. Ultrafast self-healing, reusable, and conductive polysaccharide-based hydrogels for sensitive ionic sensors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(50): 18506-18518.
- [73] CHEN Z, YAN T, PAN Z. Review of flexible strain sensors based on cellulose composites for multi-faceted applications[J]. Cellulose, 2020, 28(2): 615-645.
- [74] WANG S, DAI S, YAN H, et al. Conductive double-crosslinked network hydrogel with superior stretchability and self-healing ability[J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 105712.
- [75] DAI S, WANG S, YAN H, et al. Stretchable and self-healable hydrogel-based capacitance pressure and strain sensor for electronic skin systems[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 0850b9.
- [76] WANG S, LI Q, FENG S, et al. A water-retaining, self-healing hydrogel as ionic skin with a highly pressure sensitive properties[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104: 318-329.
- [77] GE G, YUAN W, ZHAO W, et al. Highly stretchable and autonomously healable epidermal sensor based on multi-functional hydrogel frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 5949-5956.

基金项目: 国家西部地区自然科学基金(21664009, 51063003); 国家科技部 2020 年重点研发计划创新方法工作专项(SQ2020IMG100001)

收稿日期: 2023-06-13; 修订日期: 2024-05-15

通讯作者: 冯辉霞(1966—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能复合材料研究及应用, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区彭家坪路 36 号(彭家坪校区)石油化工学院(730050), E-mail: fenghx@lut.edu.cn

(本文责编: 张宝玲)