

导电水凝胶在柔性可穿戴传感器的应用研究进展

王志琴, 李蔚*, 陈挺, 文博, 肖宁育

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 概述导电水凝胶在柔性可穿戴传感器方面的研究情况, 挖掘其作为传感器件的应用潜能。**方法** 查阅大量相关的文献, 对导电水凝胶在柔性可穿戴传感领域的最新进展进行归纳与总结。按水凝胶网络分类的4种导电水凝胶, 总结归纳其设计、合成、结构和潜在应用。讨论导电水凝胶的导电性、力学性能、黏附性、防冻性能、自愈性能和各式响应性等功能性能的影响因素, 总结自黏性、防冻性、自修复和其他多种优秀性能的柔性可穿戴传感器。**结论** 导电水凝胶是一种具有多功能的独特刺激响应性的功能材料, 在柔性可穿戴传感领域进行深入探究具有重大意义。

关键词: 导电水凝胶; 柔性可穿戴传感器; 功能性能; 导电聚合物

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)11-0055-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.11.006

Research and Application Progress of Conductive Hydrogel in Flexible Wearable Sensors

WANG Zhiqin, LI Wei*, CHEN Ting, WEN Bo, XIAO Ningyu

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research of conductive hydrogel in flexible wearable sensor and explore its application potential as a sensor device. The latest progress of conductive hydrogel in the field of flexible wearable sensing was summarized by consulting a large number of related literature. Four kinds of conductive hydrogels were classified according to the hydrogel network, and their design, synthesis, structure and potential applications were summarized. The factors affecting the multifunctional properties of conductive hydrogels, such as conductivity, mechanical strength, adhesion, ant-freezing, self-healing and various responsiveness, were discussed. The flexible wearable sensors with self-adhesion, ant-freezing, self-healing and other excellent properties were summarized. Conductive hydrogel is a multifunctional material with unique stimulus response, and it is of great significance to further exploration in the field of flexible wearable sensing.

KEY WORDS: conductive hydrogel; flexible wearable sensor; functional properties; conductive polymer

水凝胶是由三维交联亲水聚合物组成的柔性材料, 具有生物相容性、自黏性、自愈性和刺激响应等各种能力。导电水凝胶是将导电材料嵌入水凝胶基质中, 将导电材料的独特优势与水凝胶的优势结合起来, 使得导电水凝胶具有良好的导电性能、可调的机械柔韧性和易加工性。然而, 导电添加剂和聚合物网

络之间的相分离, 通常会导致导电稳定性和力学性能降低^[1]。作为健康检测的水凝胶要接触皮肤, 需要良好的黏附性。此外, 为了应对极端环境, 延长其使用寿命, 有必要赋予导电水凝胶防冻性和自愈性。柔性可穿戴传感器主要由活性材料和柔性基底/基质组成, 并由柔性可拉伸材料材料制成^[2]。柔性应变传

感器与不同刺激响应的导电水凝胶组合可以满足柔性可穿戴传感的多种需求的实际应用。

1 导电水凝胶

导电水凝胶由交联网络的聚合物和导电材料组成,其中交联聚合物分导电基聚合物和绝缘基聚合物。导电基聚合物既是导电介质又是网络框架,绝缘基聚合物只做网络框架,由导电填料提供导电性。根据网络组成将导电水凝胶分为以下 4 种类型^[3]。

1.1 基于导电聚合物的单网络(SN, Single-Network) 水凝胶

基于导电聚合物的 SN 水凝胶指通过化学键合、离子交联或物理渗透方法将导电链直接交联形成 3D 网络结构,通常表现出高导电性。然而,通常表现出较低的拉伸性和较差的力学性能。聚吡咯(PPy)是一种具有高度 p-共轭聚合物链的固有导电聚合物,具有可控的导电性和稳定性。使用 PPy 基的导电水凝胶为构建用于监测人体运动和电生理信号的柔性可穿戴传感器有着重要的作用^[4]。聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)是另一种常见的导电聚合物,具有高导电性、高透光性和高柔性,广泛应用于有机电极、太阳能电池和柔性器件^[5-6]。基于导电聚合物的 SN 水凝胶的成功制备,为在人机用户界面、电子工业等领域设计稳定导电水凝胶奠定了基础。

1.2 含有额外导电添加剂的 SN 水凝胶

通常将导电材料添加至水凝胶 SN 中,制备成导电水凝胶。此水凝胶同时具有极好的韧性,并保持高导电性。首先将导电添加剂分散在聚合物前体中,之后再交联聚合^[3]。需注意的是,可以通过调整添加剂的类型和含量来调节水凝胶的电导率和力学性能的平衡^[7-8],为制备新型柔性和可拉伸电子设备开辟了新的视野。

1.3 双网络(DN, Double-Network) 水凝胶

2 种互穿的聚合物网络构成了 DN 水凝胶。由于其强大的互穿网络渗透性和高效的能量耗散,它们通常表现出非凡的力学性能^[9]。作为一种柔软而坚韧的材料,双网络水凝胶广泛应用于组织工程和柔性电子行业。通过两步法制备 DN 导电水凝胶。第 1 步制备非导电的网络,此网络是第 2 步导电网络的框架。第 2 步在预先形成的网络内原位聚合,使导电聚合物渗透到网络中^[10]。与 SN 水凝胶相比, DN 水凝胶是通过用导电网络取代导电填料来提供导电性^[11]。DN 水凝胶通常在刺激响应电子器件和柔性生物电子器件领域具有巨大潜力。

1.4 含有额外导电添加剂的 DN 水凝胶

含有额外导电添加剂的 DN 水凝胶由 2 种互穿亲水性聚合物组成,具有相对的结构和力学性能:一种是脆

性和稀疏的,另一种是可拉伸和致密的。聚合物不是导电的,在这些情况下,导电添加剂赋予了 DN 水凝胶导电性^[12]。这种水凝胶设计方法,为设计同时具有优秀的导电性能和力学性能的水凝胶提供了思路。总的来说, DN 导电水凝胶的力学拉伸性能和导电性能普遍比 SN 导电水凝胶好。2 种网络导电水凝胶的不同导电成分,力学性能以及导电率的对比见表 1。

表 1 SN 和 DN 导电水凝胶的导电率和力学性能的对比
Tab.1 Comparison of conductivity and mechanical properties of SN and DN conductive hydrogels

网络结构	材料	伸长率/%	导电率/($S \cdot m^{-1}$)	参考文献
SN	PEDOT:PSS/离子液体	31	1×10^4	[13]
SN	AgNM/LM/PVA	3 000	24	[14]
SN	GelMA/AgNW	880	1.51×10^4	[15]
SN	PEDOT:PSS/甘油	30	87	[16]
SN	ATAC/HEMA	1 450	0.17	[17]
DN	PIL/MXene/PVA	>300	6.389	[18]
DN	Li_2SO_4 /PIL/PAM	446	24.1	[19]
DN	SA/PVA/PEDOT:PSS	>1 200	3.61	[20]
DN	Sb_2S_3 @PPy-DA/PVA/pHEAA/ZnCl ₂ /LiCl	760	8.6	[21]
DN	PEDOT:PSS/PVA	150	1×10^4	[22]

注:AgNW 为纳米银;LM 为液态金属;PVA 为聚乙烯醇;GelMA 为甲基丙烯酸酐化明胶;ATAC 为 3-丙烯酸酐丙基三甲基氯化铵;HEMA 为甲基丙烯酸羟乙酯;PIL 为离子液体;MXene 为二维过渡金属碳化物/氮化物; Li_2SO_4 为硫酸锂;PAM 为聚丙烯酰胺;SA 为海藻酸钠; Sb_2S_3 @PPy-DA, 聚吡咯-多巴胺修饰三硫化二锑纳米棒;pHEAA 为聚(N-(2-羟乙基)丙烯酸酐);ZnCl₂ 为氯化锌;LiCl 为氯化锂。

2 导电水凝胶的功能性能

在环境条件恶劣的情况下(如冷冻,微生物等),以及多循环机械载荷过程中,导电水凝胶不可避免地会面临因冷冻、微生物滋生、疲劳断裂而导致各方面性能的不稳定和下降等问题。因此长期使用的不稳定性阻碍了基于导电水凝胶的器件在可穿戴柔性传感器领域的应用^[23-24]。赋予导电水凝胶多种优秀的功能性能可能是解决这个问题的方法。本综述主要讨论与柔性可穿戴传感器密切相关的功能性能。

2.1 导电性

导电水凝胶分 2 种类型:离子型和电子型^[25]。优化水凝胶的中离子或电子导电材料的负载量和网络结构可调整其导电性。广泛使用的离子材料包括聚电解质和电解质,电子导电材料有碳基材料、导电聚合物、MXenes 和金属基材料。表 2 给出了不同导电材料的优缺点。

表 2 不同导电材料的优缺点
Tab.2 Advantages and disadvantages of different conductive materials

种类	材料	光学性能	优点	参考文献
碳基材料	GO、CNTs、CB	黑色	力学性能优异、化学性稳定、低成本	[26-28]
导电聚合物	PANI、PPy、PEDOT:PSS	绿色、黑色	优异的力学性能、高导电率、低成本	[29-31]
金属基材料	Ag/Au/Cu 纳米颗粒、EGaIn-LM	灰白色、淡黄色、褐白色	高导电性、延展性	[32-35]
离子聚合物	PA、SA	无色、白色	保水性强、高导电率	[36-37]
金属盐类	Na ⁺ 、Li ⁺ 、Zn ²⁺ 、Fe ³⁺	无色、黄绿色	低成本、高导电率、可逆离子迁移	[38-40]
离子液体	EMIM-DCA、VBIMBr	无色	高灵敏度、高导电性	[41-42]

注: GO 为氧化石墨烯; CNTs 为碳纳米管; CB 为炭黑; PANI 为聚苯胺; Ag 为银; Au 为金; Cu 为铜; EGaIn-LM 为共晶镓-铜液态金属; PA 为植酸; EMIM-DCA 为 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺; VBIMBr 为 1-乙基-3-丁基溴化咪唑鎓。

导电水凝胶有 4 种主要的设计和合成方法: 通过溶解离子盐获得离子导电水凝胶 (图 1a); 导电材料的直接凝胶化 (图 1b); 水凝胶前体和导电填料的悬浮液进行的凝胶化 (图 1c); 在预制水凝胶中, 导电聚合物进行原位聚合 (见图 1d) [43]。

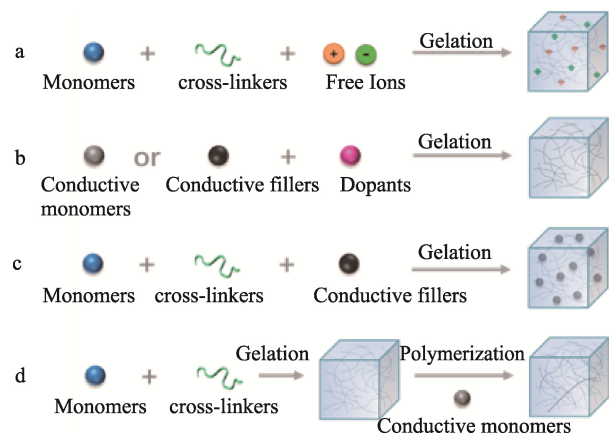


图 1 制备导电水凝胶的主要策略^[43]
Fig.1 Main strategies for preparing conductive hydrogels^[43]

通常将离子盐溶解到聚合物网络中, 从而获得离子导电水凝胶。导电性主要取决于离子在水凝胶中的自由运动。离子传输需要水环境和离子传输通道的支持。均匀分布的多孔结构、适当电解质浓度和水凝胶中充足的水有助于提高其电导率。离子导电水凝胶表现出了良好的电学能力和高拉伸性, 使其广泛用于可穿戴电子设备。然而, 离子导电水凝胶总是需要相对较高的盐浓度, 会降低生物相容性, 并导致不稳定的生物电子性能^[44]。对电子导电材料的水凝胶来说, 低浓度下的电子传输隧道效应使得该类水凝胶导电性能低。建立用于电子传输的第二网络可以增强其导电能力。通常以下方法使其有导电性: 由导电的聚合物直接形成导电的水凝胶, 如 PANI、PPy 和 PEDOT 等众所周知的导电聚合物; 引入导电的微/纳米材料, 但过量的添加可能会对力学性能产生负面影响。

2.2 力学性能

通过选择交联分子和官能团的种类, 控制交联度, 调节导电水凝胶的交联位点或强度、弹性模量, 形成均匀连续的 3D 网络结构, 从而水凝胶具有高柔韧性和可调的拉伸性能。水凝胶的力学性能不足主要源于不均匀的结构和水凝胶中网络缺乏合适的能量耗散机制。导电性水凝胶中的导电性填料, 大多数是疏水的, 倾向于在亲水水凝胶中聚集, 引入导电填料通常会降低水凝胶的力学性能。为了改善这一不均匀现象, 一般采用改性亲水导电填料, 或负载在亲水纳米材料上, 以提高其对水凝胶基质的亲和性和抑制相分离^[45]。另一种方法是在水凝胶中原位合成导电纳米填料^[46]。CNTs 被常用于防止导电填料聚集和提高导电性。Ye 等^[47]提出了一种制造具有良好平衡性能的瞬态导电水凝胶, 解决了固体导电填料与软聚合物基体之间界面不相容。以四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 氧化碳纳米管纤维 (CNFs) 为界面稳定剂, 合成了稳定的 CNFs 包封液态金属纳米颗粒 (LMNPs), 它引发丙烯酸 (AA) 单体的聚合, 形成完全物理交联的 PAA (聚丙烯酸)-CNF-LMNPs 水凝胶。此水凝胶的结构见图 2。这种水凝胶具有极好的拉伸性、高应变灵敏度以及自愈、抗冻和瞬态特性的优点。

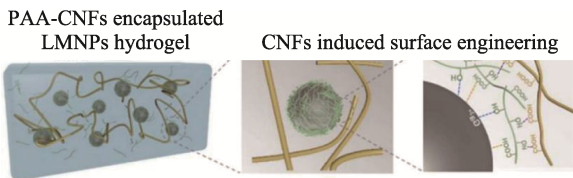


图 2 PAA-CNF-LMNPs 水凝胶的结构^[47]
Fig.2 Schematic diagram of the structure of PAA-CNF-LMNPs hydrogels^[47]

水凝胶缺乏有效的能量耗散机制, 表现出较差的力学强度和较低的拉伸性。为克服这个问题, 通过在水凝胶中建立构建滑环结构、拓扑网络、疏水缔合等,

以及添加离子和物理增强,来实现在大变形下耗散大量机械能^[48]。通常,脆性和延展性的网络互穿可以有效地耗散能量,并改善水凝胶的力学强度。如 Wang 等^[49]利用成型—变形—稳定效应,通过组合自组装和两阶段原位冷冻聚合和室温聚合工艺,制备了一种具有高弯曲度互连蜂窝网络的高压缩性和抗疲劳的 AgNW-PAM (CCAP) 水凝胶。由于 CCAP 水凝胶具有高层次结构变形、钢筋混凝土类型组件以及快速与各向异性的膨胀行为,因此在重循环荷载下,此材料表现出很强的抗高压压缩性。本设计概念和制造方法通过控制成分和层次结构,为获得具有高弹性和高导电性的导电水凝胶开辟了道路,为恶劣条件下的可穿戴制备提供了新可能。

2.3 功能化性能

导电水凝胶除了要具有优秀导电性能和力学性能外,还需具备一些功能化性能才能使其适应和满足各个实际使用的需求,如下归纳了一些功能化性能。

2.3.1 黏附性

水凝胶广泛应用于基本医疗和组织工程应用等领域,水凝胶需要长久黏附或可逆地附着在组织表面,进而达到检测人体健康信号和释放药物的目的。然而,水凝胶通常在有水的条件下附着力差。为克服这个问题,需要考虑多个因素,涉及多个学科,如流体力学、表面微观结构、表面力学性能和表面化学。常见的机制包括将水凝胶共价锚定在基底上,动态键和仿生表面排水结构的结合,聚合物链的拓扑纠缠,以及引入单个黏合层。Rao 等^[50]受鹤喉盘鱼圆盘上有许多宽度规则的凹槽的启发,设计出了一种快速可逆的水下黏附水凝胶,其设计示意图见图 3。用带六边形图案和不带图案的导电水凝胶样品做对照,结果表明,具有较大六边形刻面的样品显示出 25 kPa 的高黏附强度,同时它软性基底也保持良好接触。表明水凝胶的体积变形和界面桥接强度对延迟脱黏至关重要。水凝胶的宏观表面结构和动态键共同使得其在水下能快速黏附和强力黏附。总之,此课题中优异的黏附性能的水凝胶的黏合策略设计,为设计出组织工程的超级胶带来新的启发。

2.3.2 防冻性能

在零度以下,导电水凝胶中的水会结冰,变得坚硬而脆弱,导电能力下降。即使在室温下,导电性水凝胶也会因蒸发而损失水分,从而影响其稳定性和耐久性。因此,开发具有可靠的抗冻性能、持久的水分和长期稳定性的导电水凝胶得到了极大的关注。根据最近发表的报道,各种设计抗冻导电水凝胶的策略,主要包括 2 类:降低冰点和抑制冰再结晶。有机溶剂和离子化合物已被广泛应用于水凝胶中抑制水结冰。同时,纳米级疏水网络内的水分子限制也可用于防止

有机水凝胶中冰晶结构的形成。表 3 显示了不同防冻机理材料的性能对比。

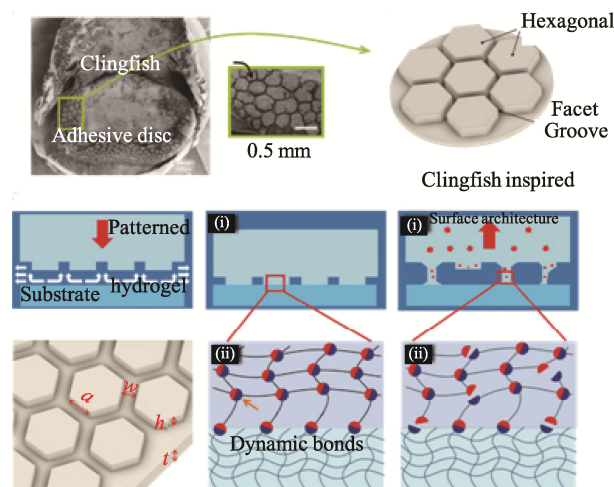


图 3 具有可快速、牢固黏附以及能水下黏附的水凝胶的设计^[50]

Fig.3 Design of hydrogel with fast, firm and underwater adhesion^[50]

2.3.3 自愈性能

可自愈的导电水凝胶可以通过外部刺激或本身的自主相互作用,在损坏后,可以在短时间内恢复其力学和电气性能。这可以增加柔性可穿戴传感器的耐用性。聚合物官能团与交联剂之间的可逆相互作用或交联,使得水凝胶具有自愈性。自愈的关键在于 2 个断裂表面之间必须存在一些相互作用(通常被称为超分子相互作用)^[59]。超分子间的相互作用分为动态共价键(Dynamic Covalent Bonding, DCB)和动态非共价键(Dynamic Non-Covalent Bonding, DNCB)。动态共价键是在一定条件的环境下可逆的、可反复断裂和形成的共价键,如希夫碱反应、酰基胺键、硼酸酯键等。动态非共价键有氢键(HB, Hydrogen Bonding)、疏水键、金属配体配位、离子相互作用和 π - π 叠加等^[60]。表 4 显示了不同自愈机制的对比。

2.3.4 响应性属性

反应灵敏的智能导电水凝胶具有独特的物理性能,在生物工程、药物释放和电子皮肤等各个领域得到广泛应用。添加具有多种刺激响应的单体材料可使导电水凝胶也具备多重刺激响应特性。如 pH、糖类和特殊化学物质刺激响应智能导电水凝胶可以用来做健康检测和智能电子皮肤。汗液是一种信息丰富的生物流体,含有许多可以作为生物标志物的分子。使用生物标志物浓度、生物标志物通量和汗液 pH 等指标来分析汗液样本,以提供与健康相关的重要信息^[69]。如可穿戴汗液传感器已显示出对乳酸(疾病管理的关键指标)进行无创动态监测的前景。Wu 等^[70]制造了一种将乳酸氧化酶(LO_x)封装在 CS 水凝胶中,附

在纳米多孔聚碳酸酯 (PC) 膜上, 用于检测汗液中乳酸的可穿戴传感器。此传感器具有 13 d 长期耐用性, 在较宽的线性范围 (0.01~35 mmol/L) 和较低的检测限 (0.144 $\mu\text{mol/L}$) 内都能检测汗液中的乳酸。通过连续收集汗液信息可以极大地减小侵入式检测健康给患者带来的痛苦和不便。

表 3 不同防冻机理材料的性能对比
Tab.3 Performance comparison of materials with different anti-freezing mechanisms

防冻机理	方法	材料	工作温度下限/ $^{\circ}\text{C}$	其他属性	参考文献
抑制冰点	有机溶剂	PAA/CMCs/ Ca^{2+} 、甘油	-20	拉伸强度为 302 kPa, 断裂伸长率为 701.8%	[51]
	有机溶剂	PAM/rGO、EG	-20	断裂伸长率为 1 600%, 比电容为 37.38 F/g	[52]
抑制冰再结晶	溶剂置换	SA/PAM、甘油-水	-20	拉伸形变率为 1600%, 高离子电导率为 1.71 S/m	[53]
	溶剂置换	PVA/PANI/TA、EG	-20	高导电率可达 8.5 S/m, 力学性能增强	[54]
抑制冰点	盐	Alg/聚(丙烯酸-共-丙烯酰胺)/ Fe^{3+}	-80	电导率为 0.72 S/m, 应变为 569%, 韧性为 8.82 MJ/m^3	[55]
	盐	PEI/丝素蛋白/LiCl	-50	拉伸强度为 3.55 MPa, 应变为 719.25%, 韧性为 13.2 MJ/m^3	[56]
抑制冰点	离子液体	淀粉/咪唑基离子液体/PVA	-128.9	应变为 1 250.29%, 电导率为 0.2 S/m	[57]
	离子液体	PVA/CMC/PCPAV	<0	拉伸应>1 800%, 电导率为 0.28 S/m	[58]

注: CMCs 为羧甲基壳聚糖; rGO 为还原氧化石墨烯; EG 为乙二醇; PEI 为聚乙烯亚胺; CMC 为羧甲基纤维素; PCPAV 为聚(丙烯酸-co-1-乙基-3-丁基溴化咪唑)。

表 4 不同自愈机制的对比
Tab.4 Comparison of different self-healing mechanisms

自愈机制	材料的类型	材料	自修复时间/s	自修复效率/%	参考文献
DCB	希夫碱反应	CMCs/OSA/PAM			[61]
	硼酸酯键	NACL、S-BDB		99.2	[62]
DNCB	主客体相互作用	β -CD、AD、CNC			[63]
	离子键、HB	PVIM/PPA	<9	90	[64]
	疏水缔合、HB、静电作用	PMM/PANa/CTAB/AIBA/HEAA			[65]
多重动态键合	金属配位键、HB、亚胺键	CS/OHA/HPMC/PAA/TA/ Al^{3+}	1 800	95.5	[66]
	硼酸酯键、HB	Alg-PBA/PVA/GOH	60		[67]
	硼酸酯键、金属配位	PAA/PVA-Al-cCNT	7 200	96	[68]

注: OSA 为氧化海藻酸钠; NACL 为 N-乙酰半胱氨酸; S-BDB 为动态硼酸酯; β -CD 为 β -环糊精; AD 为金刚烷; CNC 为纳米纤维素晶体; PVIM 为聚(乙烯基咪唑); PPA 为多磷酸; PMM 为聚甲基丙烯酸甲酯; PANa 为植酸钠; CTAB 为溴代十六烷基三甲胺; AIBA 为偶氮二异丁腈盐酸盐; HEAA, N-羟乙基丙烯酰胺; CS 为壳聚糖; OHA 为氧化透明质酸; HPMC 为羟丙基甲基纤维素; TA 为单宁酸; PBA 为聚丙烯酸丁酯; GOH 为氢化石墨烯; cCNT 为羧化碳纳米管。

3 基于导电水凝胶的柔性可穿戴传感器的应用

为了增加可穿戴传感器的耐久性和适用各种环境的能力,科研人员研究了各种导电水凝胶的性能,已被广泛应用于人类健康和活动的监测。这里详细介绍一些具有优秀功能性的导电水凝胶在柔性可穿戴传感器的应用。基于导电水凝胶的柔性可穿戴传感器的应用见图4。

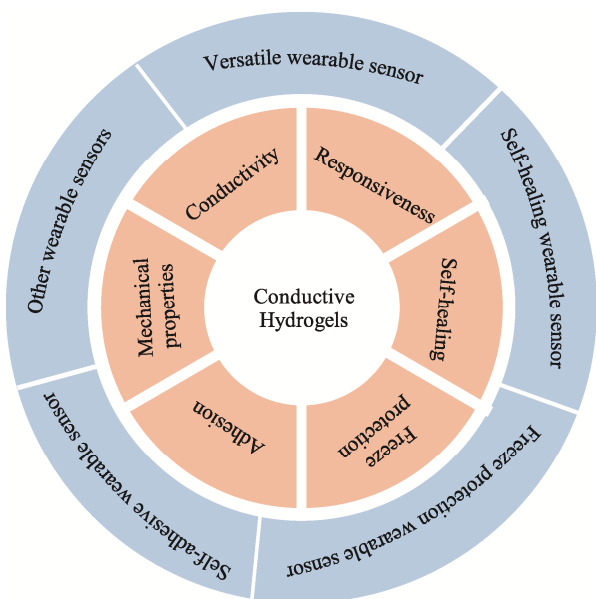


图4 基于导电水凝胶的柔性可穿戴传感器的应用
Fig.4 Application of flexible wearable sensor based on conductive hydrogel

3.1 自黏可穿戴传感器

大多数水凝胶的传感器因为不能直接或者牢固地黏附在皮肤上,所以使得传感器无法精确检测实时的信号,进而使得其应用受限。通常水凝胶的优秀黏附性和优良的韧性无法兼得。可靠的界面黏合是柔性电子器件能够输出真实信号的重要保证,尤其是水下场景。然而,传统的自黏材料通常会遇到水下黏合失效、黏合与内聚力之间的冲突以及各向同性黏合和残留的不利影响,极大地限制了其在柔性电子器件中的应用。Zhou 等^[71]通过在疏水自黏凝胶顶部原位构建疏水抗黏凝胶的方法,制备了具有不对称黏附力的 Janus 疏水结构凝胶(HSG)。具有长 C18 脂肪链的疏水黏合层实现了可靠的水下黏合(界面韧性超过 80 J/m^2)。不对称异质结构避免了不必要的黏附和残留,便于操作。由于静电和离子偶极相互作用,含有聚离子液体的疏水性防黏层更加坚固,确保了整体 HSG 的力学强度。HSG 固有的疏水性防止了水的侵蚀,实现可靠的水下黏附和传感。因此,基于 HSG 组装的传感器可以

在水下稳定地黏附在人体,从而可监测人体运动并无线传输水下信息,在可穿戴电子产品中展现出巨大的潜力。

3.2 防冻可穿戴传感器

防冻性能是设计和制备基于水凝胶的柔性传感器时需要考虑的另一个重要指标。在零度以下水凝胶中的水会冻结,进而水凝胶会冻结,这会影响水凝胶的力学性能和导电性能。基于防冻水凝胶的传感器可以在低温下保持自身的稳定性,并提高其实用性。此外,水凝胶传感器的防冻性能还可以保护人体皮肤免受冻伤损伤。Shi 等^[72]制作了基于聚偏二氟乙烯(PVDF)/丙烯腈(AN)/丙烯酰胺(AAm)/对苯乙烯磺酸盐(NaSS)/EG/ZnCl₂的防冻可穿戴传感器。此水凝胶具有高延展性和优秀的抗压缩力。通过掺入 EG 和 ZnCl₂,抑制冰晶的生长,使得有机水凝胶即使在 -20°C 下也能保持稳定的柔韧性和灵敏度。长达 2 min 的脉冲信号实时监测,表明凝胶传感器具有稳定的灵敏度。在未来的可穿戴电子产品中,此人机交互的柔性可穿戴传感器将具有良好的前景。

3.3 自修复可穿戴传感器

在过去几年中,具有优异自修复能力的导电水凝胶在可穿戴传感器中的应用引起了广泛关注。柔性可穿戴传感器在实际应用中需要更可靠、更耐用,感知和快速修复损伤的自我修复能力可以有效延长传感器的寿命^[73]。Xiao 等^[74]用芦荟多糖(AP)、PVA 和 SA 制备了生物基绿色水凝胶,此水凝胶表现出优异的拉伸性能,断裂伸长率、拉伸韧性和电导率,其值分别为 1477.3% 、 1.19 MJ/m^3 和 $12.67 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 。在课题组用此水凝胶制备的应变传感器过程测试中,它表现出优异的稳定性和灵敏度(应变系数为 9.2)、宽应变范围(高达 1400%)以及 4 min 内 96.1% 的高自愈效率,它还能够检测低应变(1%)。这些特性使组装成的可穿戴传感器具有高效的自愈性能,能应对长时期地监测身体关节的大幅重复运动、面部表情的高频次微小变化。

3.4 其他可穿戴传感器

除了上述导电水凝胶传感器外,具有特殊功能的导电水凝胶传感器越来越多地被研究,以适应和满足不同的应用环境。随着新冠疫情的影响,可穿戴湿度传感器引起了人们的广泛关注,因为它们可以通过活动跟踪和空气质量评估来实时、连续地监测重要的身体呼吸生理信息。Chen 等^[75]展示了一种由茈功能化六方氮化硼(h-BN)纳米片制成的可穿戴无线阻抗湿度传感器。该器件对相对湿度表现出增强的灵敏度(在相对湿度为 $5\% \sim 100\%$ 内,灵敏度 $> 10^{10} \Omega$)、快速响应(0.1 ms)、无明显滞后,且与温度不存在交叉敏感性。在 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 内,基于 h-BN 的传感器能够监测呼气 and 吸气的整个呼吸周期过程,从而能够实时记录

与不同日常活动以及流感各种症状相关的呼吸信号的最细微变化, 实时监测人体的呼吸健康。

3.5 多功能可穿戴传感器

近年来, 用于可穿戴传感器的多功能导电水凝胶的开发取得了很好的进展。大多数报道的导电水凝胶只有一种特定的功能或单调的刺激反应性, 在实际中不能满足人们对多功能检测的需求, 因此开发多功能的可穿戴传感器得到极大的关注。如 Gong 等^[76]提出了一种完全集成的无线可穿戴传感, 用于糖尿病伤口管理。多功能导电聚合物水凝胶 (MFCPH) 是该系统设计的核心, 具有高载药量和抗菌性等多种特性。该传感器将智能导电水凝胶与可穿戴生物电子学相结合, 可对伤口生物标志物进行监测和自主电控药物输送, 还可以实时监测 pH 值和葡萄糖水平, 从而深入了解细菌感染和皮肤再生进展。多功能的导电水凝胶的研究对多功能的可穿戴传感器的开发发挥着关键作用。再如由于对可在通用或运动环境下工作的便携式和可穿戴电子设备的需求, 柔性和可拉伸的摩擦纳米发电机 (TENG) 得到了迅速发展。Xiao 等^[77]开发了一种基于掺杂有新型二维材料——石墨氮化碳 ($g-C_3N_4$)。它既可作为柔性电极, 又可作为 TENG 的正电介质。作为 TENG, 测得的峰值开路电压达 80 V。基于 $g-C_3N_4$ /PVA 水凝胶 TENG 的电子皮肤传感器来监测人体的运动, 促进了便携式和可穿戴柔性传感器的发展。简而言之, 所有这些多功能导电水凝胶在传感器上的应用为开发可穿戴电子装置开辟了一条新途径。期望开发用于柔性可穿戴传感器的具有更完整和全面功能的导电水凝胶, 以适应复杂环境和多种需求的实际应用。

4 结语

导电水凝胶在柔性可穿戴传感器得到了广泛的应用, 包括用作汗液采样和柔性电极、应变/压力传感器和触模板等。其中, 柔性可穿戴应变/压力传感器已取得了重大发展, 它可附着在皮肤上, 实时监测人体的各种运动和健康信号。制作出同时有良好力学性能和电气性能的导电水凝胶仍有困难, 需要研究人员大量精心设计去调整导电水凝胶的组成配方, 制备合成和优化网络结构。导电水凝胶的长期耐久性也是一个令人担忧的话题。具有较强的耐受恶劣环境能力的导电水凝胶是生产稳定、可靠、长期无毒的可穿戴柔性传感器的关键因素。从逻辑上讲, 导电水凝胶的主要研究方向仍将集中在具有优异性能的材料上。尽管基于导电水凝胶的柔性可穿戴传感器的研发已经取得了重大进展, 但能同时表现出良好力学性能、电气性能和多功能的柔性可穿戴传感器仍然难以制备, 在未来的实际应用中仍存在一些科学和技术挑战。需要进一步的将实验室中的柔性可穿戴传感器

落实到实际应用中, 这是未来发展的方向。最后, 本文引用的几个成功案例——研究导电水凝胶在柔性可穿戴传感器的应用上的新发展, 说明了导电水凝胶的柔性可穿戴传感器具有美好的前景。

参考文献:

- [1] SONG Y T, XING L, ZOU X Q, et al. A Chitosan-Based Conductive Double Network Hydrogel Doped by Tannic Acid-Reduced Graphene Oxide with Excellent Stretchability and High Sensitivity for Wearable Strain Sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 128861.
- [2] YAO W, LIN X, ZHANG Z, et al. Pursuing Superhydrophobic Flexible Strain Sensors: From Design to Applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(9): 2301983.
- [3] ZHU T X, NI Y M, BIESOLD G M, et al. Recent Advances in Conductive Hydrogels: Classifications, Properties, and Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(2): 473-509.
- [4] CHEN S, GUO B Y, YU J J, et al. A Polypyrrole-Dopamine/Poly(vinyl alcohol) Anisotropic Hydrogel for Strain Sensor and Bioelectrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150182.
- [5] WU Y, TANG H J, WANG L, et al. Temperature-Insensitive Stretchable Conductors Based on Hierarchical Double-Layer Graphene Foams/PEDOT: PSS Networks[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 242: 110190.
- [6] ZHANG K, FAN J P, HAN C F, et al. High-Performance QLED Research Based on Direct Photo-Crosslinking of PEDOT: PSS[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(16): 7379-7383.
- [7] PARK C, KIM M S, KIM H H, et al. Stretchable Conductive Nanocomposites and Their Applications in Wearable Devices[J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(2): 021312.
- [8] WANG Q Y, LIU Y M, ZHANG Z D, et al. Activating the Intrinsic Zincophilicity of PAM Hydrogel to Stabilize the Metal-Electrolyte Dynamic Interface for Stable and Long-Life Zinc Metal Batteries[J]. *ChemSusChem*, 2024, 7(4): 202400479.
- [9] MO F N, HANG L F, XU M J, et al. Rational Design of Dynamically Super-Tough and Super-Stretchable Hydrogels for Deformable Energy Storage Devices[J]. *Small*, 2024, 9(1): 2305557.
- [10] LIU D, HUYAN C X, WANG Z B, et al. Conductive Polymer Based Hydrogels and Their Application in Wearable Sensors: A Review[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(8): 2800-2823.
- [11] WAN L Y, LI P J, YAN M L, et al. Strong, Self-Healing, Shape Memory PAA-PANI/PVA/PDA/AOP Conductive

- Hydrogels with Interpenetrating Network and Hydrogen Bond Interaction[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 191: 112034.
- [12] ZHOU Y Y, ZHANG L, LIN X Y, et al. Dual-Network Polyvinyl Alcohol/Polyacrylamide/Xanthan Gum Ionic Conductive Hydrogels for Flexible Electronic Devices[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 233: 123573.
- [13] WANG J, LI Q, LI K C, et al. Ultra-High Electrical Conductivity in Filler-Free Polymeric Hydrogels Toward Thermoelectrics and Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(12): 2109904.
- [14] WANG X W, ZHENG S J, XIONG J F, et al. Stretch-Induced Conductivity Enhancement in Highly Conductive and Tough Hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2024, 7(3): 2313845.
- [15] HA J H, LIM J H, LEE J M, et al. Electro-Responsive Conductive Blended Hydrogel Patch[J]. *Polymers*, 2023, 15(12): 2608.
- [16] BABELI I, RUANO G, CASANOVAS J, et al. Conductive, Self-Healable and Reusable Poly(3, 4-Ethylenedioxythiophene)-Based Hydrogels for Highly Sensitive Pressure Arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(25): 8654-8667.
- [17] REN H L, CHEN Y Y, CHEN X L, et al. Environmentally Stable, Highly Stretchable Strain Sensor Based on a Conductive Single-Network Hydrogel with Non-Drying and Adhesive Properties[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 194: 112164.
- [18] ZHAO W C, ZHOU H F, LI W K, et al. An Environment-Tolerant Ion-Conducting Double-Network Composite Hydrogel for High-Performance Flexible Electronic Devices[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 99.
- [19] WEI X, LIN T, GAO J, et al. Mechanically Robust and Highly Conductive Poly(ionic liquid)/Polyacrylamide Double-Network Hydrogel Electrolytes for Flexible Symmetric Supercapacitors with a Wide Operating Voltage Range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(10): 12586-12598.
- [20] LIU C L, MAO Y K, JIANG L, et al. Large Strain, Tissue-Like and Self-Healing Conductive Double-Network Hydrogel for Underwater Information Transmission[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148863.
- [21] GAO T J, LI N, YANG Y, et al. Mechanical Reliable, NIR Light-Induced Rapid Self-Healing Hydrogel Electrolyte towards Flexible Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors with Low-Temperature Adaptability and Long Service Life[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 92: 63-73.
- [22] LI G, HUANG K X, DENG J, et al. Highly Conducting and Stretchable Double-Network Hydrogel for Soft Bioelectronics[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2200261.
- [23] HONG S, PARK T, LEE J, et al. Tough Conductive Organohydrogel for Wearable Sensing in Extreme Environmental Conditions[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(2): 2301398.
- [24] RONG M, CHEN D, HU H, et al. Stretchable and Self-Healable Fiber-Shaped Conductors Suitable for Harsh Environments[J]. *Small*, 2023, 19(50): 2304353.
- [25] CHEN J Y, LIU F F, ABDIRYIM T, et al. An Overview of Conductive Composite Hydrogels for Flexible Electronic Devices[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(2): 35.
- [26] WANG Y Y, ZHU L H, KONG X Y, et al. Fabrication of an Ion-Enhanced Low-Temperature Tolerant Graphene/PAA/KCl Hydrogel and Its Application for Skin Sensors[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(12): 5938-5947.
- [27] LI Y J, YANG D, WU Z Y, et al. Self-Adhesive, Self-Healing, Biocompatible and Conductive Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels for Reliable Strain and Pressure Sensors[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108324.
- [28] CHEN Y M, DONG D D, ZHANG N, et al. Gel-Nacre Nanocomposite: Integrating Mechanical, Conductive, and Photothermal Advantages Synergistically under Saline Conditions[J]. *Composite Structures*, 2023, 319: 117134.
- [29] HAN L, LI Y Q, CHEN C, et al. Multifunctional Enhanced Energy Density of Flexible Wide-Temperature Supercapacitors Based on MXene/PANI Conductive Hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149951.
- [30] LI P P, JIA X Y, SUN Z L, et al. Conductive Interpenetrating Network Organohydrogels of Gellan Gum/Polypyrrole with Weather-Tolerance, Piezoresistive Sensing and Shape-Memory Capability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 262: 130215.
- [31] FENG J, ZHUANG Z, ZHOU Y, et al. Highly Conductive PEDOT:PSS Aerogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 15(3): 2315188.
- [32] FU D N, YANG R D, WANG R B, et al. A Triple-Crosslinked, Self-Healing, Polyvinyl Alcohol/Nanocellulose Hydrogel for Versatile Sensing Applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 334: 122060.
- [33] LI Y Y, MENG S Y, DONG N, et al. Space-Confined Electrochemical Aptasensing with Conductive Hydrogels for Enhanced Applicability to Aflatoxin B1 Detection[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71(40): 14806-14813.
- [34] ZHU X, LIU L L, CAO W W, et al. Ultra-Sensitive microRNA Biosensor Based on Strong Aggregation-Induced Electrochemiluminescence from Bidentate Ligand-Stabilized Copper Nanoclusters in Polymer Hydrogel[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(13): 5553-5560.

- [35] ZHANG H N, ZHANG W, LUO D, et al. Stabilizing Solid Electrolyte Interphase on Liquid Metal via Dynamic Hydrogel-Derived Carbon Framework Encapsulation[J]. *Advanced Materials*, 2024, 23(3): 2401234.
- [36] YANG Y, NI Y M, WANG H C, et al. UV-Induced Ferric Phytate Access to Fast Gelation of Conductive and Anti-Freezing Hydrogels for Cryogenic Strain Sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148847.
- [37] TONG R P, MA Z H, GU P, et al. Stretchable and Sensitive Sodium Alginate Ionic Hydrogel Fibers for Flexible Strain Sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 246: 125683.
- [38] FU Z W, LI D L, LIU H, et al. Antifreeze Protein-Based Ulstretchable and Highly Sensitive Hydrogel for Human-Machine Interaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150775.
- [39] ZHOU Q, YANG W J, LU S X, et al. Constructing Robust and Recyclable Self-Powered Polysaccharide-Based Hydrogels by Adjusting $\text{Zn}^{2+}/\text{Li}^{+}$ Bimetallic Networks[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(8): 4609-4621.
- [40] YANG Y, JIANG W K, WANG Y, et al. Preparation of Strong and Tough Conductive Hydrogel Based on Grafting, Fe^{3+} -Catechol Complexations and Salting out for Triboelectric Nanogenerators[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 661: 450-459.
- [41] RONG X H, DING Q J, CHEN L Z, et al. Hyper Strength, High Sensitivity Integrated Wearable Signal Sensor Based on Non-Covalent Interaction of an Ionic Liquid and Bacterial Cellulose for Human Behavior Monitoring[J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(7): 1599-1820.
- [42] LIU L F, SONG K T, FENG T, et al. Towards Environmentally Friendly Processing of Ionic Liquid-Based Photoresists with a Boosted Lithography Performance[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(15): 5989-5998.
- [43] WANG L R, XU T L, ZHANG X J. Multifunctional Conductive Hydrogel-Based Flexible Wearable Sensors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 134: 116130.
- [44] CHAN D, CHIEN J C, AXPE E, et al. Combinatorial Polyacrylamide Hydrogels for Preventing Biofouling on Implantable Biosensors[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(24): 2109764.
- [45] WANG Z W, CONG Y, FU J. Stretchable and Tough Conductive Hydrogels for Flexible Pressure and Strain Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(16): 3437-3459.
- [46] SUN X, YAO F L, LI J J. Nanocomposite Hydrogel-Based Strain and Pressure Sensors: A Review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(36): 18605-18623.
- [47] YE Y H, JIANG F. Highly Stretchable, Durable, and Transient Conductive Hydrogel for Multi-Functional Sensor and Signal Transmission Applications[J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107374.
- [48] ZHANG L, ZHAO T, LIU M. Bioinspired Multiphase Gels Using Spatial Confinement Strategy[J]. *Accounts of Materials Research*, 2024, 5(1): 48-63.
- [49] WANG Y Y, QIN H L, LI Z, et al. Highly Compressible and Environmentally Adaptive Conductors with High-Tortuosity Interconnected Cellular Architecture[J]. *Nature Synthesis*, 2022, 1: 975-986.
- [50] RAO P, SUN T L, CHEN L, et al. Tough Hydrogels with Fast, Strong, and Reversible Underwater Adhesion Based on a Multiscale Design[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1801884.
- [51] XIONG J M, ZHAN T Y, HU Y F, et al. A Tough, Stretchable, Freeze-Tolerated Double-Cross-Linked Conductive Hydrogel and Its Application in Flexible Strain Sensors[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2023, 301(2): 135-145.
- [52] ZHANG X, WANG J H, WANG M Y, et al. In Situ Reduction Strategy towards High Conductivity, Anti-Freezing and Super-Stretchable rGO Based Hydrogel for Diverse Flexible Electronics[J]. *Nano Research*, 2024, 17(5): 4016-4022.
- [53] ZHU L, XU J, SONG J, et al. Transparent, Stretchable and Anti-Freezing Hybrid Double-Network Organohydrogels[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(8): 2207-2216.
- [54] SUN X, ZHONG W Z, ZHANG Z Z, et al. Stretchable, Self-Healable and Anti-Freezing Conductive Hydrogel Based on Double Network for Strain Sensors and Arrays[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(26): 12511-12521.
- [55] CHEN Y, CHANG Z, LIU Y, et al. Tongue-Inspired Gelatin/Poly(Acrylate-Co-Acrylamide)- Fe^{3+} Organic Hydrogel with Tunable Mechanical, Electrical, and Sensory Properties[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 210: 112992.
- [56] CHAO Y X, LI Y, WANG H B, et al. Facile and Fast Preparation of Stretchable, Self-Adhesive, Moisturizing, Antifreezing and Conductive Tough Hydrogel for Wearable Strain Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(12): 4406-4416.
- [57] XU Q Y, HOU M H, WANG L F, et al. Anti-Bacterial, Anti-Freezing Starch/Ionic Liquid/PVA Ion-Conductive Hydrogel with High Performance for Multi-Stimulation Sensitive Responsive Sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147065.
- [58] LIU J Y, ZHANG X Y, CUI Y, et al. Ionic Liquid/Water Binary Solvent Anti-Freezing Hydrogel for Strain and Temperature Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(4): 5208-5216.
- [59] KOSHANI R, NIA M H, ATAIE Z, et al. Multifunctional Self-Healing Hydrogels via Nanoengineering of Colloidal and Polymeric Cellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259: 129181.
- [60] KARVINEN J, KELLOMÄKI M. 3D-Bioprinting of

- Self-Healing Hydrogels[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 209: 112864.
- [61] YAN M, HU S Y, WANG Z G, et al. Antibacterial, Fatigue-Resistant, and Self-Healing Dressing from Natural-Based Composite Hydrogels for Infected Wound Healing[J]. *Biomacromolecules*, 2024, 25(4): 2438-2448.
- [62] GUO R L, QI W N, LIU H Y, et al. Dynamic Borate Ester Bond-Based 3D Printing Fluorescence Polysiloxane with Self-Healing, Antimicrobial, and Shape Memory[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149850.
- [63] MAY M N, SUGAWARA A, ASOH T A, et al. Composite Hydrogels with Host-Guest Interaction Using Cellulose Nanocrystal as Supramolecular Filler[J]. *Polymer*, 2023, 277: 125979.
- [64] PADHAN A K, SHARMA D, THOMAS T S, et al. Rapid Self-Healing and Superior Toughness in Ionically Crosslinked Polymer Ionogels and Strain Sensing Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(16): 9508-9517.
- [65] DU P, WANG J, HSU Y I, et al. Hydrophobic Association Hydrogel Enabled by Multiple Noncovalent Interactions for Wearable Bioelectronics in Amphibious Environments[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(3): 1318-1332.
- [66] LI R R, REN J, ZHANG M M, et al. Highly Stretchable, Fast Self-Healing, Self-Adhesive, and Strain-Sensitive Wearable Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogels[J]. *Biomacromolecules*, 2024, 25(2): 614-625.
- [67] SHAN M Y, CHEN X, ZHANG X Y, et al. Injectable Conductive Hydrogel with Self-Healing, Motion Monitoring, and Bacteria Theranostics for Bioelectronic Wound Dressing[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2024, 13(11): 2303876.
- [68] LIU Z, LIU J, HE S, et al. Self-Healing and Self-Adhesion Conductive Hydrogels Reinforced by Carboxylated Carbon Nanotubes for High-Performance Wearable Strain Sensors[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(7): 7653-7662.
- [69] MIN J H, TU J B, XU C H, et al. Skin-Interfaced Wearable Sweat Sensors for Precision Medicine[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 5049-5138.
- [70] WU Z Q, CAO X Q, HUA Y, et al. A Bifunctional Wearable Sensor Based on a Nanoporous Membrane for Simultaneous Detection of Sweat Lactate and Temperature[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(7): 3087-3095.
- [71] ZHOU R, JIN Y, ZENG W, et al. Janus Hydrophobic Structural Gel with Asymmetric Adhesion in Air/Underwater for Reliable Mechanosensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 29(3): 2316687.
- [72] SHI Y D, GUAN Y J, LIU M J, et al. Tough, Antifreezing, and Piezoelectric Organohydrogel as a Flexible Wearable Sensor for Human-Machine Interaction[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(4): 3720-3732.
- [73] ALIPOUR S, POURJAVADI A, HOSSEINI S H. Magnetite Embedded K-Carrageenan-Based Double Network Nanocomposite Hydrogel with Two-Way Shape Memory Properties for Flexible Electronics and Magnetic Actuators[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 310: 120610.
- [74] XIAO S, LAO Y, LIU H, et al. Self-Healing, Freeze-Resistant, and Sustainable Aloe Polysaccharide-Based Hydrogels for Multifunctional Sensing[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(11): 4464-4475.
- [75] CHEN L M, HU K, LU M Y, et al. Wearable Sensors for Breath Monitoring Based on Water-Based Hexagonal Boron Nitride Inks Made with Supramolecular Functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2312621.
- [76] GONG X, YANG J, ZHENG Y, et al. Polymer Hydrogel-Based Multifunctional Theranostics for Managing Diabetic Wounds[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 29(5): 2315564.
- [77] XIAO Y, LI Z, XU B. Flexible Triboelectric Nanogenerators based on Hydrogel/g-C₃N₄ Composites for Biomechanical Energy Harvesting and Self-Powered Sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(11): 13674-13684.