

导电水凝胶在柔性电子器件领域的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.06.011

陈一¹ 李朔¹
李佳新¹ 丁梦²
张哲睿¹ 卢嘉威¹

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
城市与环境学院
湖南 株洲 412007

摘要: 导电水凝胶是一种具有仿生性能和电化学性能的新型材料, 良好的生物相容性、柔韧性和导电性使其在柔性传感器、人工智能等领域应用广泛。概括了导电水凝胶的主要分类, 并重点阐述在应变传感器、摩擦纳米发电机、超级电容器以及生物电子器件领域中的应用, 最后总结目前存在的问题和不足, 并对未来发展进行展望。

关键词: 水凝胶; 导电材料; 柔性电子器件

中图分类号: TB484; TQ323.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)06-0091-08

引文格式: 陈一, 李朔, 李佳新, 等. 导电水凝胶在柔性电子器件领域的研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(6): 91-98.

科技进步推动了对柔性材料的深入研究^[1], 促进了其在电子皮肤^[2-3]、可穿戴柔性传感器^[4]等领域的发展。智能可穿戴设备^[5-6]现已广泛应用于日常生活, 如生物电子器件^[7-8]、人体运动监测^[9]和脉搏监测等。为提高可穿戴设备的性能及扩展其应用, 对柔性电子器件的可拉伸性^[10]和灵敏度等提出了更高的要求。目前, 优秀的导电材料主要是金属或无机材料, 如银片和碳纳米管^[11-12], 但其柔韧性不足, 会影响信号采集的准确性。导电水凝胶因其良好的柔韧性和延展性, 能有效避免与生物组织的机械失调^[13], 以及高含水量、稳定的三维网络结构和可调弹性模量, 被视为制备柔性电子设备的优选材料。水凝胶分为天然高分子水凝胶和合成高分子水凝胶, 前者通过自然界中动植物凝胶化获得, 如明胶、壳聚糖等^[14-15], 后者通过原位聚合、交联聚合等方法获得, 如聚丙烯酰胺凝胶、聚乙二醇凝胶等。合成高分子水凝胶可以通过调节内部结构, 对其性能进行优化。

本文主要概述导电水凝胶的分类, 梳理了导电水凝胶在应变传感器、摩擦纳米发电机、超级电容器以及生物电子设备中的应用。最后, 讨论了基于导电水凝胶制备柔性电子器件所面临的挑战和未来趋势。

1 导电水凝胶的分类

导电水凝胶主要由水凝胶和导电材料构成^[16], 具有高导电性、高灵敏度及良好的生物相容性等优点。目前, 已研发出多种导电水凝胶的制备方法, 如物理混合、离子螯合^[17]和原位聚合。依据导电机制和构成材料的不同, 导电水凝胶可分为金属导电水凝胶^[18-19]、导电聚合物基水凝胶^[20-21]、碳基导电水凝胶^[22-23]和离子导电水凝胶^[24-25]。

1.1 金属导电水凝胶

金属, 因其卓越的导电性和易于制造改性的特性, 常被用作制备导电水凝胶和开发应变传感器。银作为一种广泛应用的金属材料, 凭借其稳定的理化性

收稿日期: 2023-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(82070520); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(21C0401); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ8014)

作者简介: 陈一(1982-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装产业与包装材料研究,
E-mail: yiyue514@aliyun.com

通信作者: 丁梦(1981-), 女, 湖南常德人, 湖南工业大学副教授, 主要从事材料产业相关研究,
E-mail: 33737251@qq.com

质、优良的导电性和良好的延展性，可作为导电填料显著提高水凝胶的导电性。Y. Ohm 等^[26]报道了一种由银薄片和水凝胶基体组成的导电水凝胶。该水凝胶部分脱水处理后，微米级别大小的银片在聚丙烯酰胺-海藻酸盐水凝胶基质中形成渗透网络结构，这使导电水凝胶表现出了优越的导电率 (>350 S/cm)，且在经历重复机械载荷测试后依然保持良好稳定的导电性。除银外，金也被广泛用于制备导电生物材料。A. Navaci 等^[27]研究发现，将金纳米棒分散到明胶 (gelatin, Gel) / 甲基丙烯酸酯 (methyl propiolate, MA) 水凝胶中 (合成示意图见图 1a^[27])，可以提升水凝胶的生物性能，对心脏组织工程有着重要应用。然而，直接使用金属填料可能使其在聚合物基体中发生沉降，从而降低导电水凝胶的性能。为解决此问题，Lin F. C. 等^[28]通过单宁酸 (tannic acid, TA) 包覆在纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystals, CNC) 表面，利用其中的还原性酚羟基将银离子 (Ag^+) 还原为 Ag 纳米粒子，并将其牢固地固定在 CNC 上；然后，将 Ag/TA@CNC 混合物加入聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 基体中，通过动态硼酸酯键交联，制备了一种以天然皮肤为灵感的多功能仿生水凝胶 (合成示意图见图 1b^[28])。该水凝胶的导电率和拉伸性能分别达到 0.0461 S/cm 和 4000% 左右。这种新型的制备技术为改善导电水凝胶的性能提供了有效的途径。

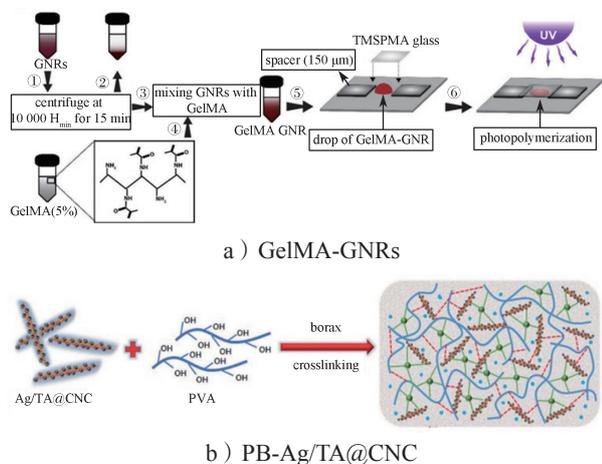


图 1 混合水凝胶 GelMA-GNRs 和 PB-Ag/TA@CNC 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of hybrid hydrogels GelMA-GNRs and PB-Ag/TA@CNC

1.2 导电聚合物基水凝胶

导电聚合物是一种特殊的合成聚合物，其导电性质得益于其三维网络结构，该结构通过化学键合、

离子交联或物理渗透等方式实现。然而，由导电聚合物直接形成的水凝胶，虽然展示了较高的导电性，但力学性能往往相对较弱。聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 是一种常用的固有导电性聚合物，因其可调的导电性、热稳定性和环境稳定性，以及易于进行化学修饰等特性，常被选作制备导电材料。Zhou L. 等^[29]通过原位聚合的方法，使用 TA 制备出具有多孔结构的 PPy 水凝胶。该水凝胶中，PPy 不仅构成了框架结构，而且起到了主要的导电作用。通过这种设计，水凝胶在传感器应用中所需的稳定性和操作性得到了显著提升。此外，通过控制 TA 的浓度，得到的水凝胶具有良好的电子导电性 (0.05~0.18 S/cm) 和优异的力学性能 (0.3~2.2 kPa)。聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) : 聚苯乙烯磺酸 (poly(styrenesulfonate), PSS) 则是另一种显示出优良电化学和力学性能的导电聚合物。Lu B. Y. 等^[30]将挥发性添加剂二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 混合到水性 PEDOT:PSS 溶液中，然后进行受控的干燥退火和再水化。制备的水凝胶具有高导电性 (在磷酸缓冲盐溶液中约 20 S/cm，在去离子水中约 40 S/cm)、出色的电化学稳定性以及可调节的各向同性 / 异性溶胀特性。然而，单一的导电聚合物水凝胶存在韧性较差的问题。Li G. 等^[31]创新性地 将交联效果不理想的前驱体与高浓度的导电聚合物相结合，形成了一个致密的双网络水凝胶。该水凝胶不仅展示出了高导电性 (约 10 S/cm)，而且在水中的导电性能保持稳定，可以持续超过 3 个月 (见图 2^[31])。这种设计有效地解决了单一导电聚合物水凝胶的韧性问题，同时保持了高导电性，为拓展其应用提供了新的可能。另一方面，Cong J. 等^[32]设计的由动态交联壳聚糖与掺杂聚苯胺的柔性聚丙烯酰胺网络构成的双网络导电水凝胶，也表现出了优异的力学性能和良好的电导率 (0.394~0.483 S/cm)。在各种形变下，这种水凝胶表现出了卓越的应变灵敏度和线性响应。

总的来说，导电聚合物基水凝胶，特别是以导电聚合物为骨架的导电水凝胶，已经在掺杂剂和交联剂的均匀分布和选择性方面显示出足够的可控性。通过调节水凝胶的组成和结构，可以优化其性能，使其更好地满足特定应用的需求。因此，导电聚合物基水凝胶在制造柔性应变传感器方面具有很大的潜力，可能会在传感器技术和柔性电子设备等领域中发挥重要的作用。

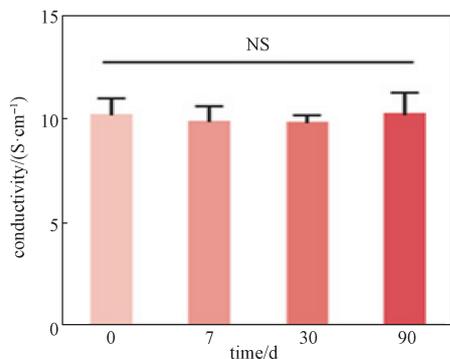


图2 水凝胶在去离子水中放置3个月的电导率

Fig. 2 Conductivity of hydrogels after 3 months in deionized water

1.3 碳基导电水凝胶

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 是一种典型的一维碳材料, 由于其高电导率、优良的环境稳定性和出色的机械强度, 被广泛用于导电水凝胶的填料。Yi F. L. 等^[33] 将 CNTs 纤维嵌入聚丙烯酰胺 (polyacrylic amide, PAM) 水凝胶中, 制备出高强度 CNTs 纤维/PAM 水凝胶。在 0.1~10.0 Hz 的频率范围内, 该水凝胶展示了良好的应变传感性能, 拉伸能力可以达到 100%; 且在经过 3000 次的充放电循环后进行的动态拉伸测试中, 作为电容器使用的水凝胶表现出了非常稳定的电化学性能, 电容保持率为 90%。然而, CNTs 固有的疏水性和较差的溶解性使得它们在水介质中容易自聚集, 难以直接与亲水性水凝胶结合。为了解决这一问题, 通常使用碳纳米纤维 (carbon nanofiber, CNF)、亲水性聚合物或其它化合物增加 CNTs 与水凝胶的相容性。Chen C. C. 等^[34] 在丙烯酸胺 (acrylic amide, AM) 溶液中混合 CNF 和 CNTs, 然后以过二硫酸钾为引发剂、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 通过原位引发 AM 自由基聚合, 有效地将 CNTs 引入到聚丙烯酰胺 (PAM) 水凝胶中。得益于 CNF 的分散作用, PAM/CNTs 导电水凝胶的电导率从 0.00 041 S/cm 提高到 0.00 085 S/cm。二维碳氮化合物纳米材料 (MXene) 因其金属导电性和优异的纵横比等性质, 一直是科研领域的热门关注点。Guo B. Y. 等^[35] 利用聚丙烯酰胺和海藻酸钠构建水凝胶框架, 选用 MXene 纳米片作为填充物, 将拉伸制备的聚丙烯酰胺-海藻酸钠-MXene 水凝胶浸泡在二氯化锆 (ZrOCl₂) 溶液中进行物理交联, 制备出一种各向异性的水凝胶。当按照拉伸方向进行测量时, 含有 MXene 的各向异性水凝胶展

示出了优秀的电导率 (0.00 096 S/cm), 此性能相较于在垂直方向以及同质型水凝胶中的表现更为突出。此外, 该材料制成的柔性传感器能实现无线传输, 有效监测人体运动 (如手指弯曲、微笑等)。因此, 这种富含 MXene 的各向异性水凝胶在柔性可穿戴设备领域具有广阔的应用潜力。

1.4 离子导电水凝胶

水凝胶由三维网络结构和连续的水相构成, 为离子迁移创造了众多通道。水凝胶中的离子自由传输实现了导电性, 这使得制备优质的离子导电水凝胶材料成为可能。Cui W. 等^[36] 利用特定的盐溶液制备了一种由多价阳离子和亲水性阴离子聚合物构成的双网络水凝胶。该水凝胶制备过程中无需特殊的结构设计或增强剂, 能同时诱导交联和盐析, 显著提高水凝胶的力学性能和电导率, 其电导率和最优断裂应力分别达到 0.015 S/cm 和 15 MPa, 相比原始水凝胶分别提高了 4.9 倍和 530 倍。Liu Y. Q. 等^[37] 采用溶剂置换法, 将两性甜菜碱与 (NH₄)₂SO₄ 混合溶液引入到明胶/聚丙烯酰胺组成的水凝胶中, 从而实现了导电性。由 (NH₄)₂SO₄ 产生的 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 使得水凝胶具有较高的导电性, 即使在 -40 °C, 其电导率也能达到 0.0124 S/cm。Zhou Y. H. 等^[38] 利用丙烯酸 (acrylic acid, AA)、1-乙基-3-(3-丁基咪唑溴化铵和铝离子 (Al³⁺)), 制备了一种新型离子液体聚电解质水凝胶。引入离子液体提升了聚电解质水凝胶的电流密度, 从而使其电导率提高至初始值的 4.8 倍, 达到 0.125 S/cm。Wu Z. X. 等^[39] 进行了类似的研究, 在探究溴化锂浓度对水凝胶导电性的影响时发现, 当溴化锂浓度最大 (质量浓度为 1 g/mL) 时, 水凝胶显示出最佳电导率 (0.12 S/cm), 相较于初始值提高了 30 倍。相比于传统的主要依赖电子载流子的水凝胶, 离子导电性水凝胶在离子输运特性上更接近生物细胞的表现, 这使得它在可穿戴传感器和模拟人体软组织的应用领域具有更广泛的适用性。

2 导电水凝胶的应用

导电水凝胶因其卓越的生物相容性、高灵敏性、良好的导电性和柔韧性等特性, 在众多科技领域中被广泛应用, 包括应变传感器、摩擦纳米发电机、超级电容器以及生物电子设备 (见图 3)。在这些应用中, 导电水凝胶已经成为了一种至关重要且不可或缺的材料。

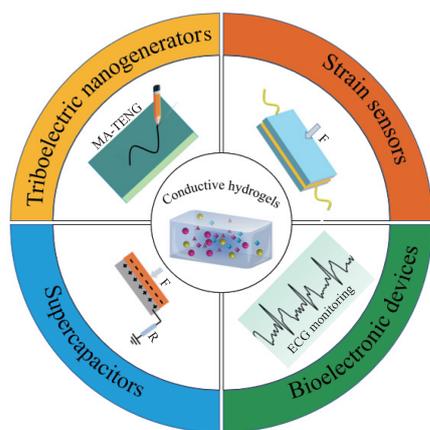


图 3 导电水凝胶在柔性可穿戴设备领域的应用分类图
Fig. 3 Classification of conductive hydrogels in the field of flexible wearable devices

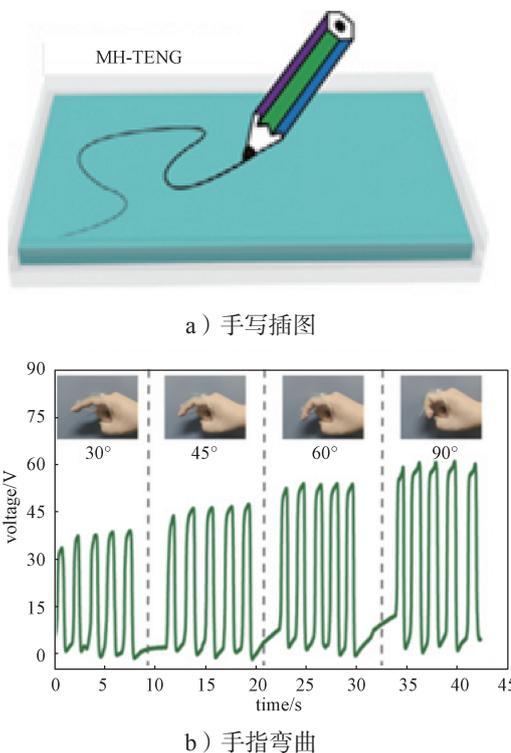
2.1 应变传感器

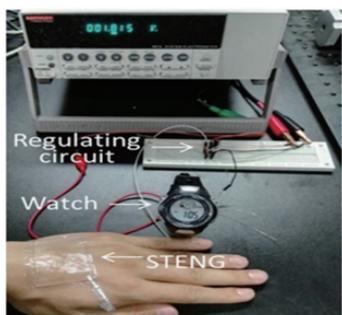
柔性导电水凝胶兼具导体和柔软材料的特性，以及出色的拉伸性和稳定性，使其在制备、集成及信号检测等方面具有显著优势。Xu L. J. 等^[40]在 LiCl 存在下，制备了一种新型的黏性离子导电水凝胶。该水凝胶具有良好的导电性，由其制备的电阻式应变传感器具有高灵敏度 ($GF=1.26$)，而且在 400% 的拉伸应变下，连续 5 次应变循环试验中，水凝胶展示了稳定的电阻相对变化 ($\Delta R/R_0$)，这表明它具有优良的拉伸敏感性和稳定性。此传感器可以用于监测人体动作，例如手指和膝盖的弯曲，以及说话时喉咙的振动。在另一项研究中，Ma W. J. 等^[41]利用 CNC、聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)、甲基丙烯酸月桂酯和十二烷基硫酸钠设计了一种物理交联的导电水凝胶。该水凝胶具有优异的拉伸性 (拉伸应变约 1800%)、透明度、生物相容性和导电性。基于 CNC/PAA 水凝胶制成的柔性传感器表现出高灵敏度、快速响应 (190 ms)、良好的循环稳定性和强大的压力传感能力，能够灵敏地感知和检测人体运动，包括肘部、手指、手腕的弯曲和说话时的喉咙振动。这些结果表明，这种自修复导电水凝胶在柔性电子领域具有巨大的应用潜力。

2.2 摩擦纳米发电机

自供电电子器件由于其柔韧性和便携性而备受关注，特别是基于柔性电极的电子器件。然而，传统的制备自供电电子器件的方法过于复杂并且成本高昂，这大大限制了其实际应用。针对这个问题，一些研究人员进行了创新研究。Luo X. X. 等^[42]成功制

备了 MXene/ PVA 摩擦纳米发电机 (MH-TENG)。MH-TENG 可以拉伸至原长度的 200%，由于其卓越的可伸缩性和对机械刺激的超高灵敏度，在书写笔划识别 (见图 4a^[42])、运动监测 (见图 4b^[42]) 以及低频机械能收集等方面表现出了广泛的应用前景。Wang S. S. 等^[43]利用 LiCl/PVA 水凝胶制备了摩擦纳米发电机 (LP-TENG)。在单极模式下，LP-TENG 可以产生高达 276 V 的开路电压。由于其显著的伸展性和超高敏感性，LP-TENG 在运动监测方面有良好的应用场景。Pu X. 等^[44]采用聚丙烯酰胺-氯化锂 (PAM-LiCl) 水凝胶和聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 作为电极材料和电化层，制造出了一种可伸缩的透明 TENG。这种皮肤样的 TENG 具有高达 1160% 的单轴应变能力和 96.2% 的透光度，能以 $35 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的瞬时峰值功率密度输出替代电能，并将人体运动中产生的机械能转换成电能 (见图 4c^[44])。在可穿戴应用中，自愈性软导体因其可以承受形变并从损伤中恢复的特性，突显出绝对的优势。Guan Q. B. 等^[45]制备了一种基于聚乙烯醇/琼脂糖水凝胶的自修复摩擦电纳米发电机 (HS-TENG)。HS-TENG 可以在大约 1 min 内自愈。通过击打 HS-TENG 产生的电能为商用 LED 充电，从而提供持续的电源。





c) 为电子表充电

图4 摩擦纳米发电机的应用实例

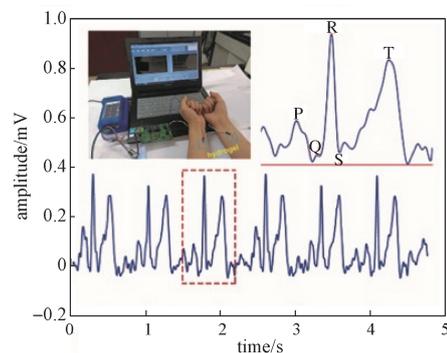
Fig. 4 Examples of application in friction nanogenerators

2.3 超级电容器

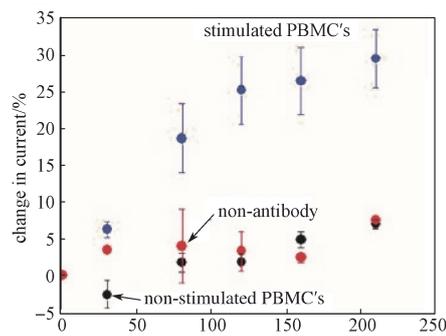
超级电容器是一种新型能源存储设备, 主要分为赝电容器(pseudocapacitor, PC)和双电层电容器(electric double layer capacitor, EDLC)两类。PC在多种金属氧化物中可以产生可逆的氧化还原反应, 且具有大表面积, 但其利用率低、性能不佳, 限制其应用普及。针对这个问题, Meng X. Q. 等^[46]采用水热合成技术制备了3D硫化钴/石墨烯水凝胶。这种3D水凝胶网络有助于离子的接触和扩散, 从而改善了导电性。另一方面, EDLC通常使用碳(如石墨烯)作为主要材料, 通过电极表面进行电荷储存, 使其具有良好的循环稳定性和高功率密度。然而, 传统的石墨烯存在柔韧性差、孔隙不足以及能量密度低等问题。因此, 研究人员开始广泛研究并应用基于碳的导电水凝胶来制造柔性超级电容器。Li G. Q. 等^[47]制备了基于PVA的碳基超级电容器。该超级电容器具有2 V的稳定电压, 比电容为24 F/g, 比能量为12.6 Wh/kg。在经过5000次充放电循环后, 其仍保持110%的电容保持率。Zhou G. B. 等^[48]报告了一种基于PAA和聚烯丙胺(polyacrylamide, PAH)的可再生、可伸缩的水凝胶电解质。在温和的条件下, 电解液可以再生成任何理想的形状, 并且在第一次和第二次再生后, 其初始离子电导率分别保持在96%和90%。基于PAA-PAH/LiCl的超级电容器在滚动、拉伸和5000次充放电循环后, 电容保持率接近100%, 而再生装置的电容保持率为初始装置的97.6%, 5000次循环后为90.9%。这些研究表明, 这种低成本、高效、可再生的水凝胶型电解质在固态/柔性超级电容器的应用中展现出非常好的前景, 并在未来可能成为可持续化学能源设备中的标准商用水凝胶型电解质。

2.4 生物电子设备

导电水凝胶已经成为优质生物材料的重要选择。在探寻下一代生物材料过程中, “电活性生物材料”的概念越来越受到重视。将导电元素融入水凝胶中是一种具有吸引力的设计策略, 能够将黏弹性和柔性有机电子界面的导电能力结合起来, 形成能够监测人体状态的传感器。例如, Tan Y. 等^[49]开发了一种双交联的离子基导电水凝胶, 可用于心电图监测。对健康人群的测试和评估结果显示, 利用该导电水凝胶搭建的平台不仅能够准确地反映人体心脏的跳动(包括明显分离的P波、QRS波和T峰), 而且在心跳波形上也没有明显的差异(见图5a^[49]), 表明该水凝胶电极具有良好的稳定性和重复性。此外, 导电水凝胶也可用于生化标记物检测传感器。Li L. L. 等^[50]报道了一种基于聚苯胺(polypropylamine, PANI)水凝胶的生化传感器, 它能够实时监测人体血清样本中的乳酸、葡萄糖和甘油三酯。D. S. Shin 等^[51]开发了一种无毒的生物传感器, 该传感器使用导电水凝胶, 并通过抗体功能化的导电聚合物来检测抗原, 从而监测患病的细胞(见图5b^[51])。这些研究结果显示, 导电水凝胶在生物传感器领域具有巨大的应用潜力。



a) 心电图监测



b) 监测细胞因子释放

图5 导电水凝胶在生物传感器领域的应用

Fig. 5 Conductive hydrogels for biosensor applications

3 结语

导电水凝胶因其卓越的导电性、柔韧性及生物相容性等,被广泛应用于柔性可穿戴设备中。本文概述了导电水凝胶的分类及其在应变传感器、摩擦纳米发电机、超级电容器以及生物电子设备中的应用和最新研究进展。虽然导电水凝胶已取得一定的研究成果,但还面临着一些挑战:1)传统导电水凝胶的黏弹性和自愈性不足,限制了其应用范围;2)水凝胶在极端环境中的导电和力学性能不稳定,因此开发高电导率、宽温度范围和稳定力学性能的水凝胶是关键;3)延长导电水凝胶的使用寿命并实现其可持续发展。此外,在一些新兴领域如生物医学领域中,实现柔性电子器件与人体无缝融合的技术,值得深入研究和探讨。最后,期待多功能导电水凝胶的研究能够不断完善,并广泛应用于各个领域,为人们的生活带来更多的便利和可能性。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, JIN T, CAI J G, et al. Wearable Triboelectric Sensors Enabled Gait Analysis and Waist Motion Capture for IoT-Based Smart Healthcare Applications[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(4): e2103694.
- [2] JING X, MI H Y, LIN Y J, et al. Highly Stretchable and Biocompatible Strain Sensors Based on Mussel-Inspired Super-Adhesive Self-Healing Hydrogels for Human Motion Monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(24): 20897-20909.
- [3] 李仁爱, 张凯丽, 陈广学. 一种高透明、可拉伸导电水凝胶的制备及其在电容传感器中的应用 [J]. *影像科学与光化学*, 2019, 37(4): 267-273.
LI Ren'ai, ZHANG Kaili, CHEN Guangxue. A Highly Transparent, Stretchable, Conductive Hydrogel for Capacitive Sensor[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2019, 37(4): 267-273.
- [4] ZHU C A, LI R H, CHEN X E, et al. Ultraelastic Yarns from Curcumin-Assisted ELD Toward Wearable Human-Machine Interface Textiles[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(23): 2002009.
- [5] 张胜, 查湘军, 包睿莹, 等. 高强高韧聚乙烯醇导电水凝胶的结构与传感性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(6): 118-124, 131.
ZHANG Sheng, ZHA Xiangjun, BAO Ruiying, et al. Structure and Sensing Property of Strong, Tough and Conductive Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(6): 118-124, 131.
- [6] ZHOU Y, WAN C J, YANG Y S, et al. Highly Stretchable, Elastic, and Ionic Conductive Hydrogel for Artificial Soft Electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1806220.
- [7] TAO K, CHEN Z S, YU J H, et al. Ultra-Sensitive, Deformable, and Transparent Triboelectric Tactile Sensor Based on Micro-Pyramid Patterned Ionic Hydrogel for Interactive Human-Machine Interfaces[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(10): e2104168.
- [8] CHEN S, SUN L J, ZHOU X J, et al. Mechanically and Biologically Skin-Like Elastomers for Bio-Integrated Electronics[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1107.
- [9] 董点点, 张静雯, 唐杰, 等. 基于天然高分子的导电材料制备及其在柔性传感器中的应用 [J]. *高分子学报*, 2020, 51(8): 864-879.
DONG Diandian, ZHANG Jingwen, TANG Jie, et al. Fabrication of Conductive Materials Based on Natural Polymers and Their Application in Flexible Sensors[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2020, 51(8): 864-879.
- [10] WANG Z W, CUI H J, LIU M D, et al. Tough, Transparent, 3D-Printable, and Self-Healing Poly(Ethylene Glycol)-Gel (PEGgel)[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(11): 2107791.
- [11] GUILLET J F, VALDEZ-NAVA Z, GOLZIO M, et al. Electrical Properties of Double-Wall Carbon Nanotubes Nanocomposite Hydrogels[J]. *Carbon*, 2019, 146: 542-548.
- [12] NIAMLAEM M, PHUAKKONG O, GARRIGUE P, et al. Asymmetric Modification of Carbon Nanotube Arrays with Thermoresponsive Hydrogel for Controlled Delivery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 23378-23387.
- [13] WANG T, ZHANG X, WANG Z C, et al. Smart Composite Hydrogels with pH-Responsiveness and Electrical Conductivity for Flexible Sensors and Logic Gates[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1564.
- [14] 李翔宇. 导电水凝胶的制备及用于应变传感器的研究进展 [J]. *现代盐化工*, 2022, 49(6): 1-3.
LI Xiangyu. Research Progress in Preparation of Conductive Hydrogel and Its Application in Strain Sensor[J]. *Modern Salt and Chemical Industry*, 2022, 49(6): 1-3.
- [15] LIN J N, JIAO G L, KERMANSHAHI-POUR A. Algal Polysaccharides-Based Hydrogels: Extraction, Synthesis,

- Characterization, and Applications[J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(5): 306.
- [16] 隋立军. PANI 导电水凝胶的制备及其进展 [J]. *高分子通报*, 2020(6): 26–34.
SUI Lijun. Preparation and Development of PANI Conductive Hydrogels[J]. *Polymer Bulletin*, 2020(6): 26–34.
- [17] HUDSON S P, LANGER R, FINK G R, et al. Injectable in Situ Cross-Linking Hydrogels for Local Antifungal Therapy[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(6): 1444–1452.
- [18] GOLIKAND A N, DIDEHBAN K, RAHIMI R. Investigation of the Properties of Conductive Hydrogel Composite Containing Zn Particles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(2): 436–441.
- [19] SHIPWAY A N, WILLNER I. Nanoparticles as Structural and Functional Units in Surface-Confined Architectures[J]. *Chemical Communications*, 2001(20): 2035–2045.
- [20] HUANG N F, LEE R J, LI S. Engineering of Aligned Skeletal Muscle by Micropatterning[J]. *American Journal of Translational Research*, 2010, 2(1): 43–55.
- [21] ZHOU N, WANG T, CHEN S H, et al. Conductive Polyaniline Hydrogel Enhanced Methane Production from Anaerobic Wastewater Treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581(Pt A): 314–322.
- [22] WU Y, SUN S M, GENG A B, et al. Using TEMPO-Oxidized-Nanocellulose Stabilized Carbon Nanotubes to Make Pigskin Hydrogel Conductive as Flexible Sensor and Supercapacitor Electrode: Inspired from a Chinese Cuisine[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 196: 108226.
- [23] SALIM O, MAHMOUD K A, PANT K K, et al. Introduction to MXenes: Synthesis and Characteristics[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14: 100191.
- [24] LE BIDEAU J, VIAU L, VIOUX A. Ionogels, Ionic Liquid Based Hybrid Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 907–925.
- [25] HUANG Y, ZHONG M, HUANG Y, et al. A Self-Healable and Highly Stretchable Supercapacitor Based on a Dual Crosslinked Polyelectrolyte[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10310.
- [26] OHM Y, PAN C F, FORD M J, et al. An Electrically Conductive Silver-Polyacrylamide-Alginate Hydrogel Composite for Soft Electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(3): 185–192.
- [27] NAVAEI A, SAINI H, CHRISTENSON W, et al. Gold Nanorod-Incorporated Gelatin-Based Conductive Hydrogels for Engineering Cardiac Tissue Constructs[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 41: 133–146.
- [28] LIN F C, WANG Z, SHEN Y P, et al. Natural Skin-Inspired Versatile Cellulose Biomimetic Hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26442–26455.
- [29] ZHOU L, FAN L, YI X, et al. Soft Conducting Polymer Hydrogels Cross-Linked and Doped by Tannic Acid for Spinal Cord Injury Repair[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 10957–10967.
- [30] LU B Y, YUK H, LIN S T, et al. Pure PEDOT: PSS Hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1043.
- [31] 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): e2200261.
- [32] CONG J, FAN Z W, PAN S S, et al. Polyacrylamide/Chitosan-Based Conductive Double Network Hydrogels with Outstanding Electrical and Mechanical Performance at Low Temperatures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34942–34953.
- [33] YI F L, MENG F C, LI Y Q, et al. Highly Stretchable CNT Fiber/PAAm Hydrogel Composite Simultaneously Serving as Strain Sensor and Supercapacitor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 198: 108246.
- [34] CHEN C C, WANG Y R, MENG T T, et al. Electrically Conductive Polyacrylamide/Carbon Nanotube Hydrogel: Reinforcing Effect from Cellulose Nanofibers[J]. *Cellulose*, 2019, 26(16): 8843–8851.
- [35] GUO B Y, HE S S, YAO M M, et al. MXene-Containing Anisotropic Hydrogels Strain Sensors with Enhanced Sensing Performance for Human Motion Monitoring and Wireless Transmission[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 142099.
- [36] CUI W, ZHENG Y, ZHU R J, et al. Strong Tough Conductive Hydrogels via the Synergy of Ion-Induced Cross-Linking and Salting-out[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(39): 2204823.
- [37] LIU Y Q, LIU Q Y, ZHONG L, et al. Tough, Antifreezing, and Conductive Double Network Zwitterionic-Based Hydrogel for Flexible Sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139314.
- [38] ZHOU Y H, FEI X, TIAN J, et al. A Ionic Liquid Enhanced Conductive Hydrogel for Strain Sensing Applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606(Pt 1): 192–203.
- [39] WU Z X, SHI W X, DING H J, et al. Ultrastable, Stretchable, Highly Conductive and Transparent

- Hydrogels Enabled by Salt-Percolation for High-Performance Temperature and Strain Sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(39): 13668–13679.
- [40] XU L J, CHEN Y, GUO Z Y, et al. Flexible Li⁺/Agar/PHEAA Double-Network Conductive Hydrogels with Self-Adhesive and Self-Repairing Properties as Strain Sensors for Human Motion Monitoring[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 168: 105054.
- [41] MA W J, CAO W X, LU T, et al. Healable, Adhesive, and Conductive Nanocomposite Hydrogels with Ultrastretchability for Flexible Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 58048–58058.
- [42] LUO X X, ZHU L P, WANG Y C, et al. A Flexible Multifunctional Triboelectric Nanogenerator Based on MXene/PVA Hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(38): 2104928.
- [43] WANG S S, ZHANG Y. A Functional Triboelectric Nanogenerator Based on the LiCl/PVA Hydrogel for Cheerleading Training[J]. *Materials Technology*, 2022, 37(13): 2752–2757.
- [44] PU X, LIU M M, CHEN X Y, et al. Ultrastretchable, Transparent Triboelectric Nanogenerator as Electronic Skin for Biomechanical Energy Harvesting and Tactile Sensing[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1700015.
- [45] GUAN Q B, LIN G H, GONG Y Z, et al. Highly Efficient Self-Healable and Dual Responsive Hydrogel-Based Deformable Triboelectric Nanogenerators for Wearable Electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 13948–13955.
- [46] MENG X Q, DENG J, ZHU J W, et al. Cobalt Sulfide/Graphene Composite Hydrogel as Electrode for High-Performance Pseudocapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21717.
- [47] LI G Q, ZHANG X C, SANG M, et al. A Supramolecular Hydrogel Electrolyte for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 101931.
- [48] ZHOU G B, YANG L Y, LI W J, et al. A Regenerable Hydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors[J]. *iScience*, 2020, 23(9): 101502.
- [49] TAN Y, ZHANG Y Y, ZHANG Y J, et al. Dual Cross-Linked Ion-Based Temperature-Responsive Conductive Hydrogels with Multiple Sensors and Steady Electrocardiogram Monitoring[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(18): 7670–7678.
- [50] LI L L, PAN L J, MA Z, et al. All Inkjet-Printed Amperometric Multiplexed Biosensors Based on Nanostructured Conductive Hydrogel Electrodes[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3322–3327.
- [51] SHIN D S, MATHARU Z, YOU J, et al. Sensing Conductive Hydrogels for Rapid Detection of Cytokines in Blood[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2016, 5(6): 659–664, 627.
- (责任编辑: 李玉华)

Research Progress of Conductive Hydrogels in Flexible Electronic Devices

CHEN Yi¹, LI Shuo¹, LI Jiabin¹, DING Meng², ZHANG Zherui¹, LU Jiawei¹

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Urban and Environmental Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Conductive hydrogels are a new type of material with bionic and electrochemical properties, and their good biocompatibility, flexibility and conductivity make them widely used in flexible sensors, artificial intelligence and other fields. The main classifications of conductive hydrogels are summarized, with a focus on applications in strain sensors, friction nanogenerators, supercapacitors and bioelectronic devices, followed by a summary of current problems and shortcomings and an outlook on future developments.

Keywords: hydrogel; conductive material; flexible electronic device