第 72 卷 第 5 期
2026 年 10 月

武汉大学学报(理学版)
J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)

Vol. 72 No. 5
Oct. 2026,685~697

DOI: 10.14188/j.1671-8836.2026.0009

聚丙烯酸导电水凝胶的快速制备及其机械性能

詹婷婷,邱赛成,余　奥,丁　花,陶欢欢,潘东烨,张家辉,段俊新,李　曦†
武汉理工大学 化学化工与生命科学学院,湖北 武汉 430070

收稿日期:2026-01-19　　† 通信联系人 E-mail:chemlixi@whut.edu.cn
基金项目:中央高校基本科研业务费(104972025KFYjc0125);国家级大学生创新创业训练计划(202510497087)
第一作者:詹婷婷,女,硕士生,现从事电化学研究。E-mail:1965948661@qq.com

摘　要:针对柔性电子设备对高导电与高强韧水凝胶的需求,采用抗坏血酸(Laa)与过硫酸铵(APS)构建了高效氧化还原引发体系,并利用Zr^{4+}的配位作用和$(NH_4)_2SO_4$的Hofmeister效应协同,实现了一步法快速制备聚丙烯酸(PAA)基强韧性导电水凝胶,凝胶化时间仅需100 s。系统研究了Zr^{4+}用量及$(NH_4)_2SO_4$浓度对水凝胶性能的影响。最佳条件下制备的PAA水凝胶表现出卓越的综合性能:机械性能突出,在2.72 MPa的应力下,断裂伸长率高达1 429.7%;导电性能良好,离子电导率为73.46 mS/cm;同时,还表现出优异的抗疲劳性能与形状恢复能力。该导电水凝胶在柔性储能器件、柔性可穿戴传感、软体机器人驱动及生物医学监测等领域具有广阔的应用前景。

关　键　词:水凝胶;柔性电子设备;机械性能;导电性;氧化还原引发体系;配位作用;Hofmeister效应
中图分类号:O646　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1671-8836(2026)05-0685-13

Rapid Preparation and Mechanical Properties of Polyacrylic Acid Conductive Hydrogel

ZHAN Tingting, QIU Saicheng, YU Ao, DING Hua, TAO Huanhuan, PAN Dongye, ZHANG Jiahui, DUAN Junxin, LI Xi†
College of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: To meet the demand of flexible electronics for hydrogels with high conductivity and mechanical toughness, an efficient redox initiation system using *L*-ascorbic acid (Laa) and ammonium persulfate (APS) was employed. Through the synergistic effect of the coordination effect of Zr^{4+} and the Hofmeister effect of $(NH_4)_2SO_4$, tough conductive PAA hydrogels were rapidly prepared in a one-step process. The gelation time is only 100 s. The effects of Zr^{4+} amount and $(NH_4)_2SO_4$ concentration on the hydrogel's properties are systematically investigated. The PAA hydrogels prepared under optimized conditions exhibit an excellent comprehensive performance: they have outstanding mechanical properties with a stress of up to 2.72 MPa and a strain of up to 1 429.7%; meanwhile, they possess an ionic conductivity of 73.46 mS/cm; in addition, they also exhibit excellent fatigue resistance and shape recovery ability. Due to these properties, the conductive hydrogel holds great promise for applications in flexible energy storage devices, flexible wearable sensors, soft robotic actuations, and biomedical monitoring.

Key words: hydrogels; flexible electronic devices; mechanical properties; conductivity; redox initiating system; coordination interaction; Hofmeister effect

0　引　言

随着柔性电子设备的发展,具有高离子电导率的水凝胶成为研究热点[1-3]。导电水凝胶不仅避免了液态电解质易泄漏、易燃等安全隐患,还具有可拉伸变形性能和导电性,满足柔性器件的要求。凝

引用格式:詹婷婷,邱赛成,余奥,等. 聚丙烯酸导电水凝胶的快速制备及其机械性能[J]. 武汉大学学报(理学版),2026,72(5):685-697. DOI:10.14188/j.1671-8836.2026.0009.
ZHAN Tingting, QIU Saicheng, YU Ao, *et al*. Rapid Preparation and Mechanical Properties of Polyacrylic Acid Conductive Hydrogel [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2026, 72(5): 685-697. DOI: 10.14188/j.1671-8836.2026.0009(Ch).

胶分为天然型和合成型。天然型凝胶包括明胶、壳聚糖、海藻酸钠等生物大分子,主要通过物理交联(如静电相互作用、氢键)构建聚合物网络[4-6]。合成型凝胶包括聚丙烯酸(polyacrylic acid,PAA)、聚丙烯酰胺(polyacrylamide,PAM)等,一般由单体通过化学交联(如自由基聚合、缩合反应)聚合而成[7-9]。氧化还原引发的聚合反应可在常温下快速制备水凝胶,目前已成为水凝胶的常用制备方法。Li等[10]利用银-木质素纳米粒子(Ag-L NPs)构建的动态氧化还原体系生成儿茶酚基团,实现了Ag-L NPs/DES/PAA(DES为氯化胆碱/乙二醇组成的深共晶溶剂)在室温下的快速自凝胶化。Yuan等[11]则使用抗坏血酸(*L*-ascorbic acid,Laa)作强还原剂,直接引发过硫酸铵(ammonium persulfate,APS)产生羟基自由基聚合,室温下在几分钟内即实现凝胶化。这种氧化还原体系虽然能显著缩短凝胶化时间,但瞬时的快聚往往导致凝胶机械性能较差,在实际应用中存在一定的局限性。Zhang等[12]利用木质素磺酸盐-Al^{3+}复合体系实现了PAA水凝胶的快速制备,但其最大应力仅为0.16 MPa。同样,Bao等[13]利用多巴胺-Fe^{3+}-H_2O_2体系快速合成导电水凝胶,其最大应力和应变分别达到0.032 MPa和60%。引入更多的物理交联、纳米粒子填充和利用Hofmeister效应等方法是增强导电水凝胶机械性能的有效途径。Yu等[14]通过将海藻酸钠和Ca^{2+}引入聚丙烯酰胺网络,构建了多网络水凝胶。该凝胶利用海藻酸钠中的羧基和Ca^{2+}的金属配位作用,形成离子交联网络,拉伸强度提升至0.577 MPa。聚合物在水溶液体系中的溶解度受离子种类的影响,这种效应被称为Hofmeister效应[15]。水化作用强的离子可以减弱亲水聚合物链与水溶液的相互作用,增强亲水聚合物链之间的作用,从而增强水凝胶的机械性能。Hou等[16]将聚乙烯醇/明胶凝胶浸泡于Na_2SO_4溶液中,利用Hofmeister效应,使其拉伸强度达到1.0 MPa。

基于以上分析,本文选用富含羧基的丙烯酸(AA)为凝胶基体,通过还原剂抗坏血酸与过硫酸铵直接发生氧化还原反应,产生羟基自由基,从而引发AA聚合,得到PAA;引入高价态的Zr^{4+},与PAA上的羧基配位,提升机械性能;采用水合能力强的NH_4^+和SO_4^{2-}作为电解液,利用Hofmeister效应,进一步增强其机械性能。通过系统研究Zr^{4+}用量和$(NH_4)_2SO_4$浓度对水凝胶性能的影响,最终获得机械性能强、导电性优异的PAA水凝胶。将高价态Zr^{4+}配位作用与Hofmeister效应协同的创新性主要体现在以下三个方面:1)利用Zr^{4+}与PAA链上羧基的高强度配位作用形成动态交联点,有效耗散能量,显著提升水凝胶的韧性与强度;2)通过$(NH_4)_2SO_4$的Hofmeister效应诱导PAA链聚集,进一步增强凝胶网络的交联程度,同时NH_4^+和SO_4^{2-}作为电荷载体,赋予材料优异的离子导电性;3)Zr^{4+}配位网络与Hofmeister效应形成的物理交联点协同作用,使水凝胶在宽应变范围内兼具高强度、高韧性。本研究有望为柔性传感器、人工皮肤等领域的应用提供新的材料设计思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂:丙烯酸(AA,分析纯)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$,分析纯)、乙二胺四乙酸(EDTA,分析纯)和过硫酸铵(APS,分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸(Laa,分析纯)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;四氯化锆($ZrCl_4$,分析纯)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸聚氧乙烯醚(PEO-MAA,分析纯)购自南京聚喆化工科技有限公司。

仪器:使用电子万能试验机(MTSDW-02型,济南美特斯测试技术有限公司)测试水凝胶的机械性能;采用电化学工作站(CHI660D型,上海辰华仪器有限公司)测试凝胶的离子电导率;使用旋转流变仪(RH-20R型,上海保圣实业发展有限公司)测定凝胶化时间;使用场发射扫描电镜(SEM,Hitachi 8100型,Hitachi公司)观测凝胶结构形貌;使用热分析仪(TGA/DSC 3+型,Mettler-Toledo公司)分析凝胶的热分解过程;使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Spectrum 3型,PerkinElmer公司)分析凝胶组成;使用X射线光电子能谱仪(XPS,K-Alpha型,Thermo Fisher公司)分析凝胶的表面组成。

1.2 Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$水凝胶的制备

室温下,在10 mL浓度为y的$(NH_4)_2SO_4$溶液中加入5.55 g AA,混合均匀后,再依次加入一定质量的$ZrCl_4$、0.033 g Laa和0.022 g PEO-MAA,混合均匀,记为溶液A。在另一份5 mL浓度为y的$(NH_4)_2SO_4$溶液中加入0.055 g APS,混合均匀,记为溶液B。将溶液A和B快速混合形成前驱体溶液,倒入模具中静置至溶液成为凝胶。将获得的水凝胶命名为Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y),其中,x代表$ZrCl_4$占AA的质量百分比(x=1%、3%、5%、7%和9%),y代表$(NH_4)_2SO_4$的浓度(y=0、1、2、3和

4 mol/L)。本文主要探讨Zr^{4+}配位作用与Hofmeister效应对水凝胶性能的影响，交联剂PEO-MAA用量根据前期工作确定，未考察其变化的影响。同时，为研究Zr^{4+}的配位作用，在Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)制备中添加了0.277 5 g EDTA作为对照组。

1.3　流变性能测试

采用凝胶化时间表征材料的流变性能。将水凝胶前驱体溶液注入圆形平行板(直径25 mm)的0.5 mm间隙中，固定温度25 ℃、振荡频率1 Hz、剪切应变50%，记录储存模量G'与损耗模量G''。当$G'>G''$时，体系呈固态；当$G'<G''$时，体系呈液态；当两参数相等时，体系为凝胶状态。将$G'=G''$定义为凝胶点，取凝胶点时间为凝胶化时间。

1.4　机械性能测试

1)拉伸性能。将样品裁剪为厚度2 mm的哑铃状，以200 mm/min的加载速度进行单轴拉伸测试，得到应力-应变曲线，根据应力-应变曲线积分面积评价样品的拉伸性能。

2)抗疲劳性能。将样品拉伸至一定应变，再折返至初始状态，根据此时的应力-应变曲线计算滞后回线的积分面积得到能量耗散，用于评价样品抗疲劳性能。

3)断裂能。对带有预制裂纹或缺口的样品(长×宽×高：70 mm×12 mm×2 mm)施加拉伸载荷，直至其断裂，对测试过程中的应力-应变曲线积分，得到材料的断裂能。预制了不同宽度的初始缺口，分别为试样宽度的1/12、1/6、1/3和1/2，研究缺口尺寸对断裂行为的影响。

1.5　导电稳定性测试

室温下，将凝胶样品裁切为半径1 cm、厚度0.2 cm的圆片，夹在两块导电不锈钢柱之间，采用电化学阻抗谱(EIS)测试离子电导率，频率范围和交流振幅分别为100 kHz~0.01 Hz和5 mV。计算离子电导率：

$$\sigma=\frac{d}{R_S S_S}\times 1\,000 \tag{1}$$

式中：σ(mS/cm)为离子电导率；d(cm)为圆片厚度；R_S(Ω)为试样电阻；S_S(cm^2)为试样面积。

测试20~65 ℃的离子电导率变化，利用Arrhenius公式计算离子传输能垒，反映离子迁移的难易程度：

$$\ln\sigma=\ln A-\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} \tag{2}$$

式中：A为指前因子；E_a(J/mol)为离子传输活化能；R为摩尔气体常数(8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)；$T$(K)为绝对温度。

采用恒电压计时电流法测试导电稳定性，电压固定为0.7 V。

2　结果与讨论

2.1　Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$水凝胶的快速聚合和表征

本文采用操作简单、条件温和的一步快速自由基聚合法制备PAA水凝胶。如图1所示，Laa与APS在室温下形成氧化还原体系，Laa被氧化为脱氢抗坏血酸(DHA)，产生羟基自由基(HO·)，由此引发PAA的形成；同时，Zr^{4+}与羧基的强金属配位键和羧基之间的氢键发生物理交联，形成具有优异机械性能的Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$聚合物网络。如图2(a)所示，当Laa、Zr^{4+}和APS共存时，AA快速

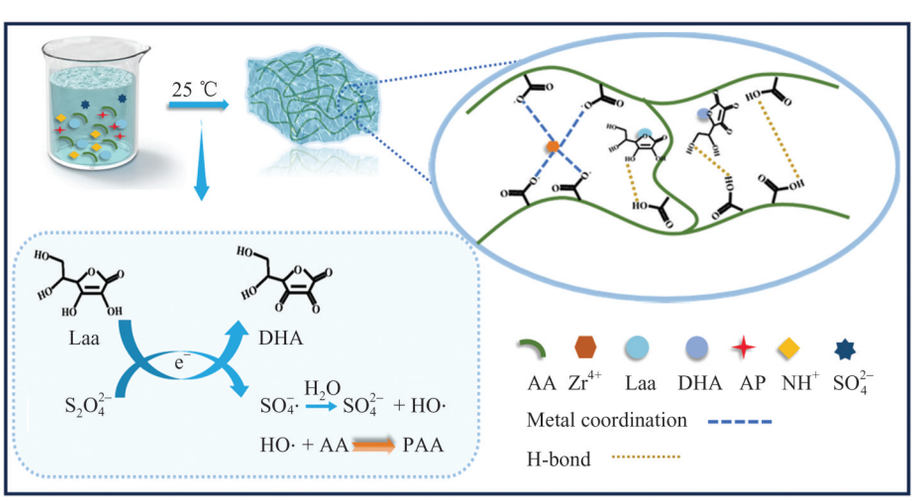


图1　Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$水凝胶的制备示意图

Fig. 1　Schematic diagram of preparation of Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$ hydrogel

聚合成凝胶;Laa或APS不存在时不能形成氧化还原体系,无法产生HO·,因此无法聚合成胶;Zr^{4+}不存在时,虽然可以形成凝胶,但凝胶化程度较低,说明Zr^{4+}在快速凝胶化中起关键作用。图2(b)的储存模量与损耗模量数据显示,达到$G'=G''$时的时间为100 s,即形成凝胶的时间为100 s,进一步证实Laa、Zr^{4+}和APS氧化还原体系对AA的快速凝胶作用。

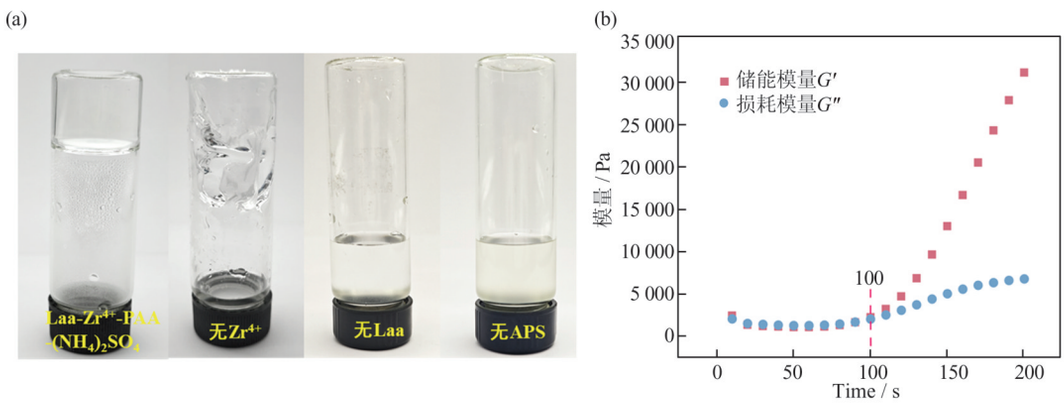


图2 (a) 含有不同成分前驱液的成胶图片(10 min);(b) Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的流变测试

Fig. 2 (a) Photographs of gelation behavior of precursor solution with different components (10 min); (b) rheological testing of Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$ hydrogel

图3(a)为Laa-PAA-$(NH_4)_2SO_4$和Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的红外光谱。对于Laa-PAA-$(NH_4)_2SO_4$,1 712和1 442 cm^{-1}处振动峰分别归属于—C═O和—COO^-,3 380和3 050 cm^{-1}处宽峰分别归属于—OH和—CH的振动[17]。加入Zr^{4+}后,—C═O的伸缩振动峰红移至1 700 cm^{-1},—COO^-的对称伸缩振动峰也移至1 410 cm^{-1},这是因为Zr^{4+}与分子中的O原子发生了配位,Zr^{4+}的强电子吸引力削弱了C和O之间的作用,导致其振动频率下降[18]。同时,在610 cm^{-1}处出现了Zr—O键的伸缩振动峰,

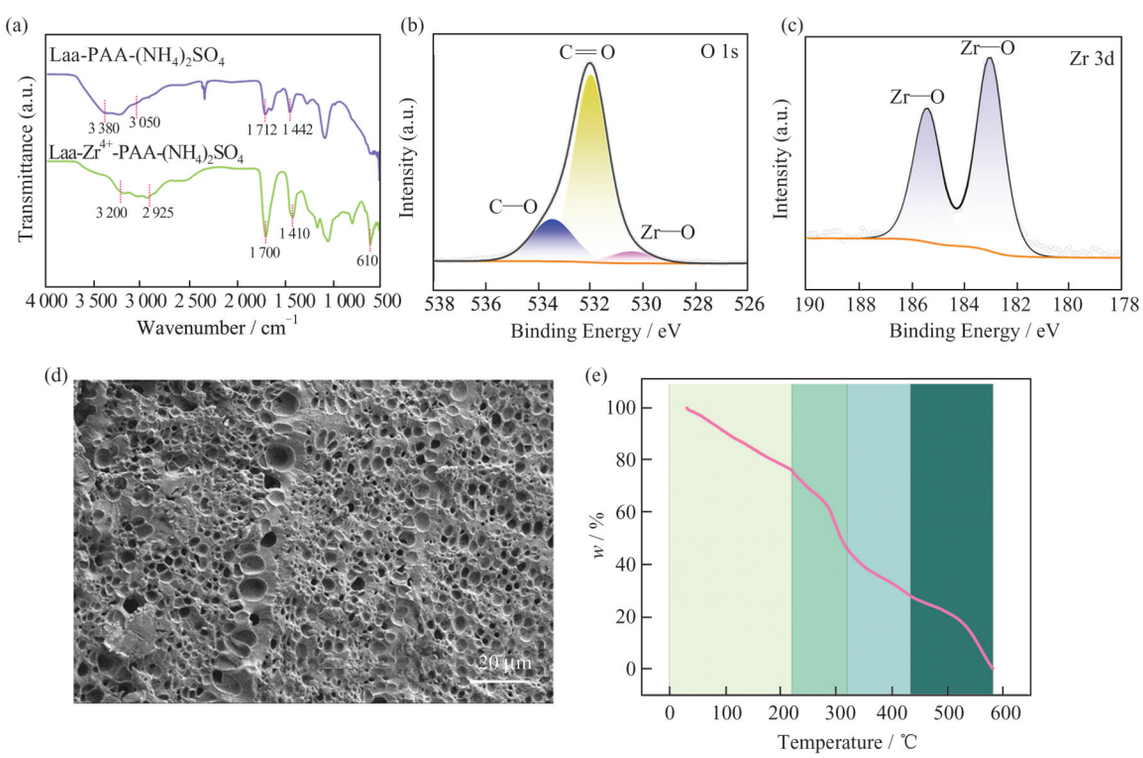


图3 (a) Laa-PAA-$(NH_4)_2SO_4$和Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的红外图谱;Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的(b) O 1s和(c)Zr 3d XPS谱;Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的(d) SEM图和(e) TGA曲线

Fig. 3 (a) Infrared spectra of Laa-PAA-$(NH_4)_2SO_4$ and Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$; (b) O 1s and (c) Zr 3d XPS spectra of Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$; (d) SEM image and (e) TGA curve of Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$

直接证实了Zr^{4+}与O的配位作用[19]。此外，Zr^{4+}的配位作用也影响了原有的氢键网络分布，致使—OH和—CH的振动峰分别移动至3 200和2 925 cm^{-1}，意味着形成了更强的分子间相互作用，进一步证实了Zr^{4+}对聚合物网络产生的显著影响。为了深入探究Zr^{4+}的作用，进一步测试了Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$的XPS光谱。图3(b)和(c)展示了O 1s和Zr 3d的精细谱图：O 1s谱图中结合能在532.2、533.5 eV处的峰归属于PAA的C═O和C—O键，530.4 eV处的峰则归属于Zr—O键，也证实了Zr的配位作用。Zr 3d的谱图中185.2、183.0 eV处特征峰为Zr—O自旋轨道分裂峰，说明Zr以+4价进行配位[20]。红外光谱和XPS的实验结果表明，Zr^{4+}与聚合物链的—COO^-间形成金属配位键，以此稳定嵌入水凝胶网络中。

图3(d)为Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$浸泡蒸馏水、去除盐离子后的截面形貌，可以观察到水凝胶呈现多孔蜂窝结构，孔排列致密、紧凑且有序。这种三维网络多孔结构，不仅可以为电解质溶液提供足够的空间和丰富的离子扩散通道，还可以缓冲机械损伤或电化学过程引起的变形[21]，保持其优良的机械性能。

图3(e)热重分析(TGA)曲线揭示了Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$在温度上升过程中的质量变化。凝胶的质量损失主要分为4个阶段：1)220 ℃以下的质量损失主要缘于水分的蒸发，在此阶段曲线相对平缓；2)220～320 ℃范围内主要是PAA侧链发生降解；3)320～430 ℃范围内主要是PAA主链(C—C骨架)发生无规断链和热降解；4)430～580 ℃范围内有机组分基本完全降解、炭化，样品进一步失重，直至趋于零或极低水平[22]。质量损失主要发生在220 ℃以上，表明Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$具有良好的热稳定性。

2.2　Zr^{4+}用量对水凝胶机械性能的影响

在柔性器件应用中，水凝胶需要兼顾力学强度和变形能力。本文通过引入Zr^{4+}构建物理交联网络，影响Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$导电水凝胶的机械性能。首先探讨了Zr^{4+}用量对水凝胶机械性能的影响。如图4(a)～(b)所示，Zr^{4+}用量x从1%增至9%，拉伸强度从0.77 MPa增至3.23 MPa。这是由于Zr^{4+}与O形成了可逆的强配位键，随着Zr^{4+}用量的增加，交联强度增强，拉伸强度也随之逐步提升[23]。而断裂伸长率则随Zr^{4+}用量的增加呈现先上升后略微下降的趋势(图4(c))。断裂伸长率的变化反映了凝胶内部交联密度和链段柔性之间的动态平衡，Zr^{4+}用量较低时，PAA链间主要依靠氢键作用，网络结构较松散，受力时易发生链段滑移而断裂，断裂伸长率较低；随着Zr^{4+}的加入，形成更强的可逆配位键，在拉伸过程中起到了缓冲作用，因此断裂伸长率随着Zr^{4+}用量的增加而增加。然而，过量的Zr^{4+}会导致交联密度过高，限制聚合物链段的运动自由度，使网络结构趋于刚性。在这种过交联状态下，应力易在局部缺陷处集中，导致材料发生脆性断裂，因此断裂伸长率会下降[24]。从图4(b)和(c)可以看到，Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)达到了机械性能的最佳平衡点，在2.72 MPa的应力下，断裂伸长率高达1 429.7%。此时，可逆的Zr—O配位键既形成了较强的物理交联网络，又可作为“牺牲键”，受力过程中在共价主链断裂之前优先断裂[25]，使凝胶兼具较高的力学强度和优异的链段滑移能力。

图4(d)韧性变化趋势也说明了这一点。韧性是指材料在断裂前吸收能量并发生塑性变形的能力[26]，综合体现材料的强度和延展性。从图4(d)可以看到，随着x从1%增至5%，凝胶的韧性显著提升；而当x超过5%后，韧性变化不大，说明5%的Zr^{4+}用量是材料性能的关键转折点，此时Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)实现了强度与韧性的最优平衡。

对Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)进行了加载-卸载测试，进一步考察了水凝胶的抗疲劳性能。如图4(e)所示，将凝胶拉伸至400%应变再折返回初始状态，在循环拉伸过程中均表现出滞回环，据此计算得到的能量耗散如图4(f)所示。随着Zr^{4+}用量的增加，滞后环的面积有所扩大，但Zr^{4+}用量最大的Laa-Zr^{4+}(9)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)能量耗散值也仅为20.57 MJ/m^3，表明Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)均具有良好的弹性和形状恢复性能[27]。

为了量化Zr^{4+}的动态配位作用，向Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)中引入络合剂EDTA作为对照组，考察了水凝胶机械强度的变化。根据实验结果，加入EDTA后，凝胶的拉伸强度和韧性分别从2.72 MPa和1 430.2 MJ/m^3骤降至0.98 MPa和429.9 MJ/m^3。其主要原因在于，EDTA作为络合剂与Zr^{4+}形成了更稳定的络合物，削弱了Zr^{4+}与羧酸基团之间的配位作用，这也进一步说明Zr^{4+}的配位作用能够增强PAA导电凝胶的机械性能[28]。

综上所述，Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)水凝胶机械性能的显著提升归因于Zr^{4+}引入的高密度动态配位网络。这种网络不仅充当物理交联点提高了凝胶的抗拉伸强度，更作为“牺牲键”通过在拉伸

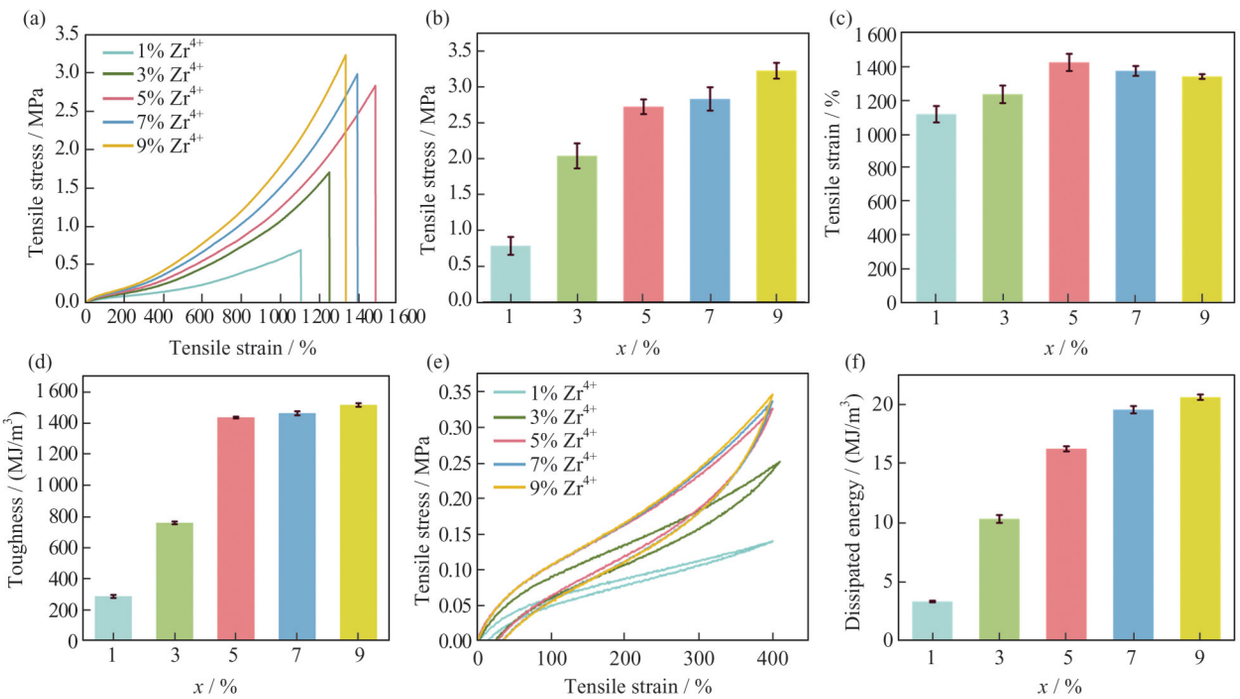


图 4 Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)水凝胶的机械性能

(a)应力-应变曲线;(b)拉伸强度变化;(c)断裂伸长率变化;(d)韧性变化;(e)加载-卸载曲线;(f)能量耗散

Fig. 4 Mechanical properties of Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2) hydrogel

(a)stress-strain curves; (b)stress variation; (c)fracture elongation variation; (d)toughness variation; (e)load-unload curves; (f)energy dissipations

过程中的可逆断裂有效地耗散了能量,从而实现了强度、延展性与韧性的同步提升。

2.3 $(NH_4)_2SO_4$浓度对水凝胶机械性能的影响

NH_4^+和SO_4^{2-}具有较强的水合能力,这一能力可以削弱水凝胶中的聚合物链与水之间的相互作用,从而促使聚合物链之间发生更紧密的作用。这种离子对水凝胶结构的影响机制被称为Hofmeister效应[29]。因此,$(NH_4)_2SO_4$浓度变化对水凝胶的机械性能也会产生显著影响。如图5(a)(b)所示,$(NH_4)_2SO_4$不存在时,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(0)的应力和韧性仅为1.00 MPa和445.53 MJ/m^3。而加入$(NH_4)_2SO_4$后,凝胶的应力和韧性均有所提升,其中,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的应力和韧性分别增加了172%和221%。这种提升主要缘于SO_4^{2-}的Hofmeister效应,促使水凝胶形成了更多的疏水缔合链,增加了内部网络密度,从而提升了水凝胶的拉伸强度。然而,$(NH_4)_2SO_4$浓度过高时,水凝胶因过度收缩而塑化,导致断裂伸长率和韧性降低,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(4)的应力和韧性分别骤降至1.35 MPa和840.31 MJ/m^3[30]。图5(c)(d)结果进一步表明,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)水凝胶均具有良好的弹性和形状恢复性能。

另外,还探讨了$(NH_4)_2SO_4$浓度对凝胶的体积比和网络结构的影响。如图6(a)所示,在相同反应容器中,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(4)的体积仅为Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)体积的73%,表明高浓度$(NH_4)_2SO_4$促进了水凝胶收缩。图6(b)SEM图进一步显示,高浓度$(NH_4)_2SO_4$制备的Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(4)凝胶网络孔径明显小于Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2),且伴有大量盐析出,这可能阻碍离子运动,导致离子电导率下降。此外,从环境相容性角度考量,高盐体系在实际应用中还存在泄漏风险或腐蚀敏感电子元件等不足。

2.4 Laa-Zr^{4+}-PAA-$(NH_4)_2SO_4$水凝胶的导电性能

离子电导率是水凝胶用作储能器件的关键参数。本文探讨了$ZrCl_4$的用量和$(NH_4)_2SO_4$浓度对Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)离子电导率的影响。如图7(a)和(c)所示,Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的Nyquist曲线在Z'轴的截距(即凝胶电阻R)集中在1 Ω左右,而Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)的R值受$(NH_4)_2SO_4$浓度影响较大。这是因为Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)中自由移动离子的主要来源是$(NH_4)_2SO_4$。相应的离子电导率如图7(b)和(d)所示。可以看到,离子电导率随着Zr^{4+}用量的增加而增大,在x=5%时离子电导率达

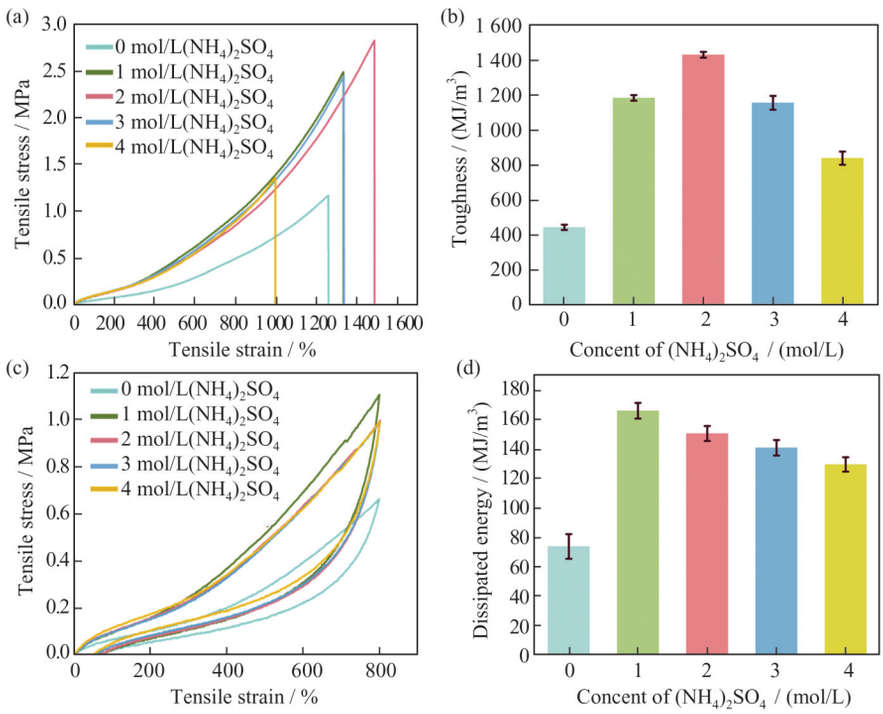


图5　Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(*y*)水凝胶的机械性能

(a)应力-应变曲线；(b)韧性变化；(c)加载-卸载曲线；(d)能量耗散

Fig. 5　Mechanical properties of Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(*y*) hydrogel

(a)stress-strain curves; (b)toughness variation; (c)load-unload curves; (d)energy dissipation

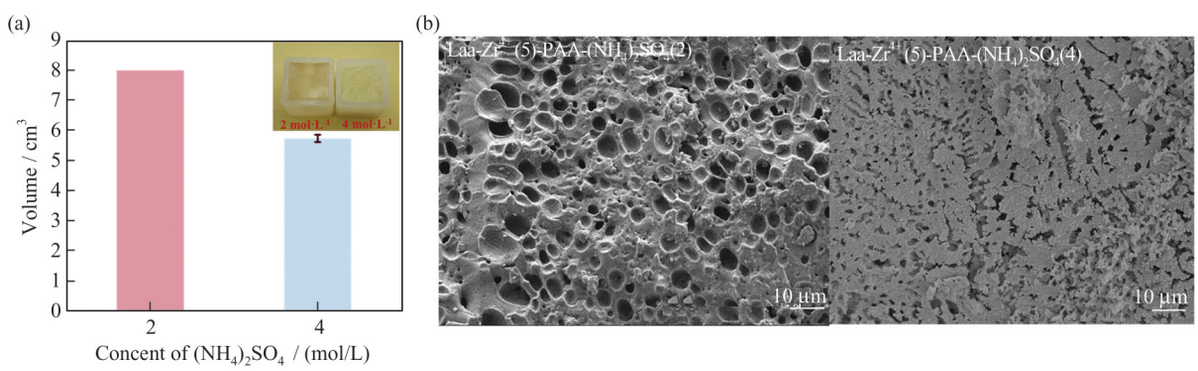


图6　Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)和Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(4)的(a)体积变化(插图为对应光学图片)和(b)SEM图

Fig. 6　(a) Volume change of Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2) and Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(4) (inset shows corresponding optical images); (b) SEM images

到峰值73.46 mS/cm。这是因为随着Zr^{4+}用量的增加，相应锆盐中的Cl^-也在增多，提供了更多可自由移动的离子，离子电导率随之提高。但当Zr^{4+}增加到一定程度，对Cl^-的束缚作用也随之增强，此时，离子电导率略有下降[31]。图7(d)显示，含$(NH_4)_2SO_4$的水凝胶离子电导率均明显高于不含$(NH_4)_2SO_4$的水凝胶，说明$(NH_4)_2SO_4$在水凝胶的离子传导中起到重要作用。随着$(NH_4)_2SO_4$浓度从0增加至2 mol/L，σ值由36.62 mS/cm提升至73.46 mS/cm。这是因为单位体积内可移动的NH_4^+和SO_4^{2-}离子数量增多，增强了电荷传输能力。但当$(NH_4)_2SO_4$浓度继续增加，一方面正、负离子间相互作用增大，导致离子的迁移速率降低，另一方面Hofmeister效应促使聚合物网络收缩[32]，共同导致离子迁移受阻而电导率下降。

进一步探讨了Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的离子导电行为和电化学稳定性。如图8(a)所示，该凝胶的离子电导率随温度升高(293～338 K)呈单调递增趋势，表明温度升高加快了聚合物链段的运动，并促进了电荷载流子的输运。对电导率数据进行线性拟合，得到如图8(b)所示的$\ln\sigma$-$1/T$的关系曲线。结果显示该关系呈现良好的线性，计算离子传

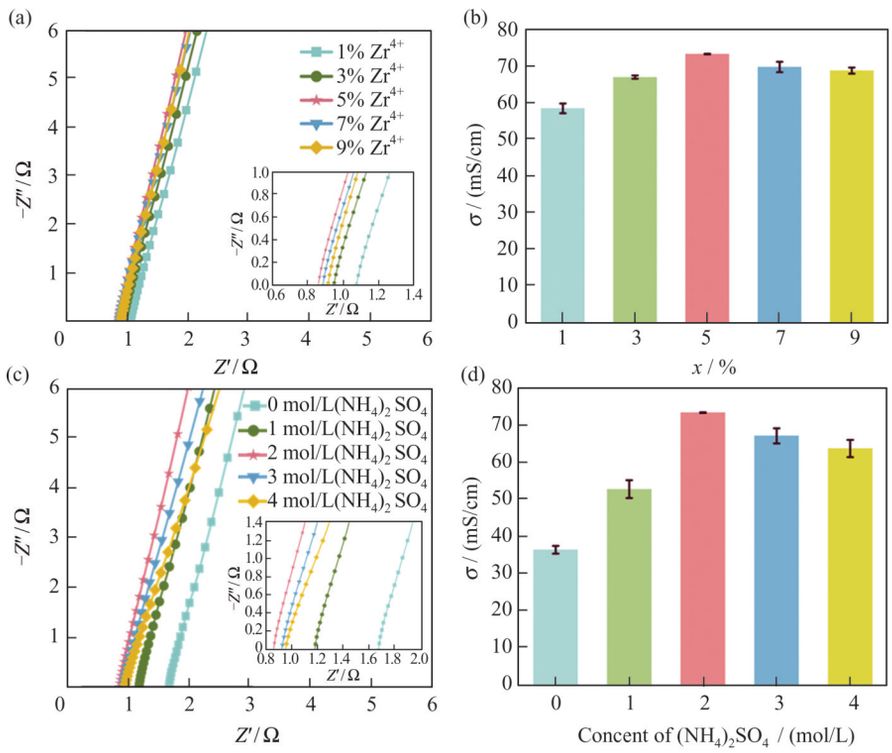


图 7 Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)的(a)(c)Nyquist 图及(b)(d)离子电导率变化

(a)(b): $ZrCl_4$用量的影响;(c)(d): $(NH_4)_2SO_4$浓度的影响

Fig.7 (a)(c) Nyquist plots and (b)(d) ionic conductivity variations of Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)

(a)(b): effect of $ZrCl_4$ content; (c)(d): effect of $(NH_4)_2SO_4$ content

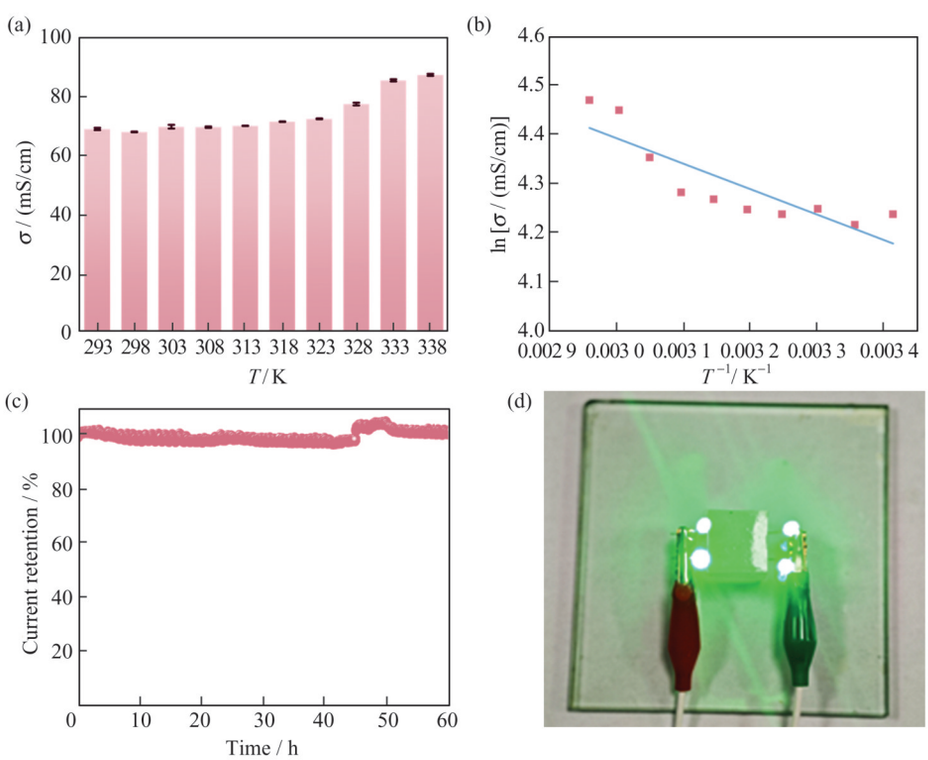


图 8 不同温度下 Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的(a)离子电导率变化图;(b)lnσ-1/T变化曲线;Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的(c)恒电压下的电流保留率和(d)导电性照片

Fig. 8 (a) Ionic conductivity and (b) lnσ-1/T curves for Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2) at various temperatures; (c) current retention under constant voltage and (d) photograph of conductivity for Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)

导活化能E_a为4.29 kJ/mol，表明离子在凝胶网络中进行运输时仅需克服较小的能垒，具有较高的离子传导速度[33]。这是因为PAA导电水凝胶是以NH_4^+和SO_4^{2-}为主要电荷载体，可以沿水合通道快速迁移，同时Zr^{4+}在配位-解离平衡中持续释放和捕获Cl^-，形成局部的离子浓度波动，为NH_4^+和SO_4^{2-}的主导电导网络提供了额外的离子跳跃位点，从而降低了离子迁移活化能[34]。此外，在0.7 V恒电压下对该水凝胶进行计时电流测试。如图8(c)所示，在连续测试的60 h内，电流保持率未出现明显的衰减，始终维持在一个较高的稳定水平，表明凝胶电解质具有优异的界面稳定性和电化学耐久性。图8(d)显示，Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)能够作为离子导体驱动LED灯发光。

综上所述，Laa-Zr^{4+}(x)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(y)的力学强度和离子电导率受Zr^{4+}用量和$(NH_4)_2SO_4$浓度共同调控，其中Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)不仅具有优异的机械性能，还具有最高离子电导率。

2.5　Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的机械稳定性

图9(a)为Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)经受变形(打结、扭转)、拉伸和承重400 g的光学图片，表明其具备优异的柔韧性，可用于实际场景。

进一步研究了Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的柔韧性，如图9(b)(c)所示。当应变处于300%～400%区间，滞回环面积最小，表明其能量耗散行为最温和；当应变超过500%时，水凝胶的滞回环显著增大，同时其耗散能量也从7.54 MJ/m^3大幅增至289.23 MJ/m^3。这是由于在渐进拉伸变形过程中，动态交联(特别是Zr^{4+}与羧酸根形成的配位键)会逐步解离，该过程伴随着能量耗散机制，进而导致应力-应变曲线中的滞回环面积随应变增加而显著扩大[35]。

图9(d)(e)为Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的抗疲劳性能结果。Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)在300%和400%的应变下经10次连续加载-卸载循环后未出现断裂或永久变形，表明其具有优异的抗疲劳性和高弹性恢复能力。

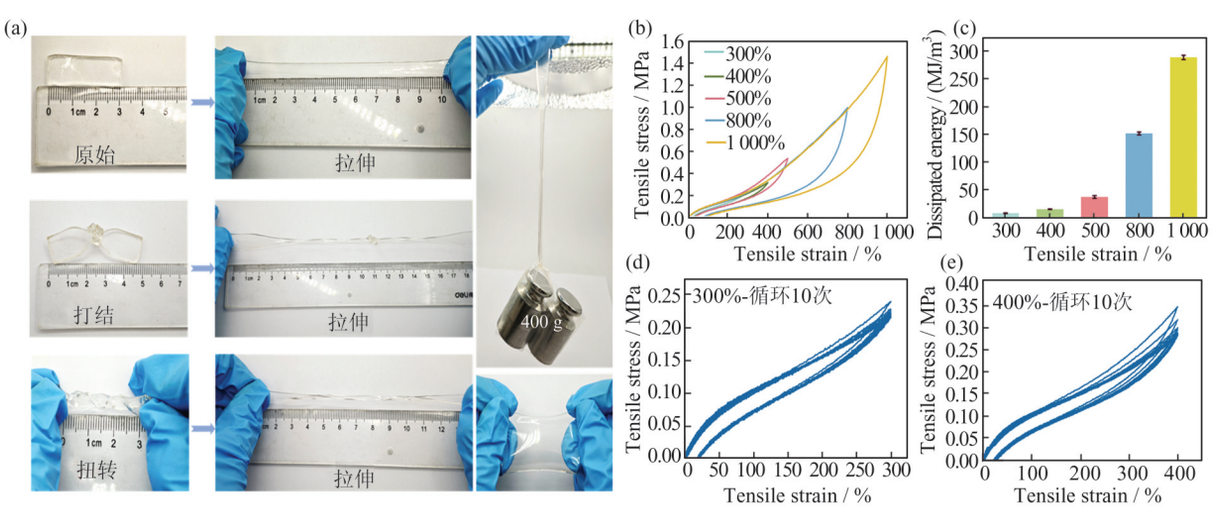


图9　Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)的(a)打结、扭转、拉伸和承载400 g砝码的光学照片，(b)不同应变下的加载-卸载曲线和相应的(c)能量耗散变化，(d)300%和(e)400%应变下的10次加载-卸载循环

Fig. 9　(a) Optical photographs of knotting, twisting, stretching, and bearing a 400 g weight, (b) load-unload curves under different strains and corresponding (c)energy dissipation variations, (d) 10 load-unload cycles at 300% strain and (e) 400% strain of Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)

此外，本文还系统研究了裂纹及预制缺口对Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)凝胶力学行为的影响。如图10(a)所示，对哑铃型Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)导电凝胶进行单边0.5 mm的预制裂纹处理后，断裂伸长率由1 429.7%降至1 062.2%，凝胶的延展性急剧下降，表明裂纹缺陷显著劣化了凝胶的机械性能。相应的断裂能进一步印证了这一结论。如图10(b)所示，无裂纹凝胶的断裂能(1 430.2 MJ/m^3)远高于有裂纹的凝胶(449.5 MJ/m^3)，表明凝胶的结构完整性对能量耗散起关键作用。为进一步探究材料对缺陷的敏感性，对不同预制缺口宽度的PAA凝胶进行力学测试。如图10(c)和(d)所示，随着缺口宽度从1/12增加至1/2，凝胶的断裂应变和断裂能呈现逐步下降的趋势。当缺口较小时(如1/12宽度)，材料仍能维持相对较高的延展性；而当缺口增大至1/2宽度时，其机械性

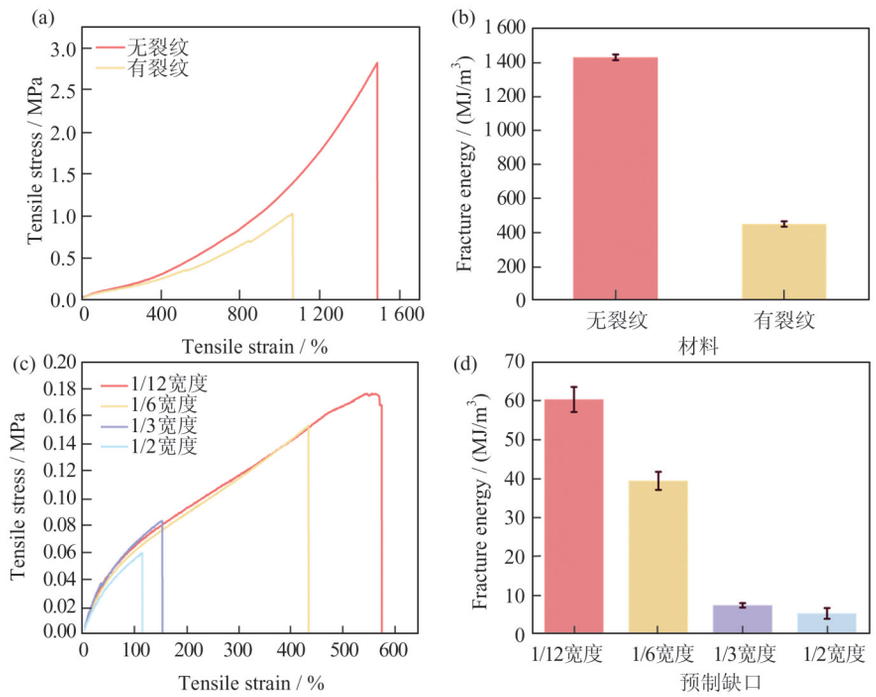


图 10 有无裂纹的 PAA 凝胶的 (a)应力-应变曲线和(b)断裂能对比;预制不同缺口宽度的 PAA 凝胶的(c)应力-应变曲线和(d)断裂能对比

Fig. 10 (a) Stress-strain curves and (b) fracture energy of PAA hydrogels with/without cracks; (c) stress-strain curves and (d) fracture energy of PAA hydrogels with different pre-cut notch widths

能大幅劣化,断裂能降至极低水平(5.4 MJ/m^3)。这一现象表明,PAA 凝胶具有典型的缺口敏感性,缺口的存在显著限制了应力在材料内部的均匀分布,导致局部应力集中进而引发早期断裂。上述结果表明,PAA 凝胶的机械性能强烈依赖于其结构完整性。这为水凝胶材料在实际应用中避免缺陷、优化结构设计提供了重要的参考依据。

将最佳条件下制备的水凝胶与文献报道的快速制备的导电水凝胶[36-41]进行性能对比。如表 1 所示,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)兼具优异的机械性能和高离子电导率,应力和应变显著优于其他方法制备的导电水凝胶。

表 1 Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)与文献报道的导电水凝胶性能对比

Table 1 Comparison of properties between Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2) and conductive hydrogels reported in the literature

样品	盐溶液	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	离子电导率/(mS/cm)	抗疲劳性(循环次数)
LS-Al^{3+}-PAA[36]	$AlCl_3$	0.42	830	58	300%(10次)
PABA-Zn^{2+}[37]	$ZnCl_2$	0.06	980	45.6	500%(10次)
GA-Fe^{3+}-PAA[38]	$FeCl_3$	0.05	1 100	14.01	—
SL-Zn^{2+}-PAM[39]	$ZnCl_2$	0.73	84.09	10.12	300%(5次)
CMC-P(AA-co-AM)[40]	$ZnSO_4$	0.23	424	38	—
PAM-AMPS[41]	$ZnSO_4$	0.546	1 092	58.5	400%(3次)
Laa-Zr^{4+}-PAA	$(NH_4)_2SO_4$	2.72	1 429.7	73.46	300%(10次)

注:LS(lignosulfonate,木质素磺酸盐);PABA(polyvinyl alcohol-betaine anhydrous ,聚乙烯醇-无水甜菜碱);GA(gallic acid,没食子酸);SL(sodium lignosulfonate,木质素磺酸钠);PAM(polyacrylamide,聚丙烯酰胺);CMC(sodium-carboxymethyl cellulose,羧甲基纤维素钠); AMPS(2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸);“—”表示文献中无此项数据。

3 结 语

本文通过 Laa 与 APS 构建的氧化还原引发体系,协同 Zr^{4+} 强配位作用和 Hofmeister 效应,仅用 100 s 即实现了一步法快速制备 PAA 水凝胶。通过调控 Zr^{4+} 的用量和 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度,Laa-Zr^{4+}(5)-PAA-$(NH_4)_2SO_4$(2)在 2.72 MPa 的应力下,断裂伸长率高达 1 429.7%,展现出优异的柔韧性和机械性

能稳定性。此外，在这样的高强韧状态下，离子电导率仍达73.46 mS/cm。本文制备的水凝胶离子电导率高，方法简便，避免了传统氧化还原体系制备的水凝胶质软、易损坏的问题，在柔性传感器、超级电容器及准固态电池等柔性电子设备领域展现出广阔的应用前景。

本研究制备的PAA水凝胶在机械性能和离子电导率方面得到了显著提升，但面向实际应用，仍存在一些局限性，如Zr^{4+}在长期使用或在极端pH条件下存在析出风险，需系统评估其溶出行为及潜在的环境与健康影响；高浓度$(NH_4)_2SO_4$虽增强Hofmeister效应，但可能加速金属电极腐蚀，对封装提出更高要求，需要开发耐腐蚀集流体或多层封装策略以提升器件稳定性；在环境适应性方面，宽温域与湿度变化可能导致盐结晶析出或水分蒸发，影响网络结构与离子电导率，需要引入抗冻或保水组分并开展多工况表征。此外，体系中高价离子与高盐含量存在皮肤刺激风险，应参照相关标准开展生物相容性测试，并通过表面阻隔设计保障穿戴安全性。

参考文献：

[1] LIU Y, OMAR R, LI G, *et al*. Adaptable conductive hydrogel-enabled soft electronics[J]. *Progress in Materials Science*, 2026, **157**: 101590. DOI: 10.1016/j. pmatsci. 2025.101590.

[2] ZHAO H Y, WANG Z Q, YIN C H, *et al*. Highly sensitive MXene/MMT-based hydrogel for wearable sensors and flexible supercapacitors[J]. *Gels*, 2025, **11**(12): 1000. DOI:10.3390/gels11121000.

[3] LI X W, ZHENG W, ZHAO Y, *et al*. A β-cyclodextrin polymer/polyacrylate interpenetrating network gel electrolyte and its application in solid-state zinc-air batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2026, **721**: 165459. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.165459.

[4] ZHANG Q G, TANG X Y, LI S Q, *et al*. Multifunctional lignin-derived ether-based ionic liquid/PVA-GEL double-network composite hydrogel electrolytes via multiple freezing strategy for flexible energy storage and wearable strain sensors [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2026, **733**: 139329. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.139329.

[5] BAI X D, WU P, LAI J L, *et al*. Fully physically crosslinked, recyclable and ionically conductive composite hydrogels containing metal-organic framework and their performances in soft electronic devices[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2026, **731**: 139145. DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.139145.

[6] RIZKYANDA M, PIMADONA I, INDRIYATI, *et al*. Epichlorohydrin-crosslinked lignin-polyvinyl alcohol hydrogel for ionic thermoelectric applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, **143**(12): e70303. DOI: 10.1002/app.70303.

[7] ZHU Y Y, YOU Z L, ZHANG Y X, *et al*. Composite gel polymer electrolyte with high toughness and high ionic conductivity for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2026, **406**: 139861. DOI:10.1016/j.matlet.2025.139861.

[8] ZHUANG J, ZHANG W Y, LANG L, *et al*. Stretchable, adhesive and conductive cellulose nanofiber-based hydrogel for multifunctional wearable electronics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2026, **338**: 149733. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.149733.

[9] HU Q Z, LAI Z J, SA R X, *et al*. Polyacrylamide-incorporated double-network gel with highly stretchable, soft, and self-healing properties for wide-temperature flexible supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, **141**: 119424. DOI:10.1016/j.est.2025.119424.

[10] LI T Q, WANG S N, HUANG Y F, *et al*. Lignin-induced rapid-synthesis of deep eutectic solvent-based gel with high robustness and conductivity applied for flexible quasi-solid-state supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **472**: 144864. DOI:10.1016/j.cej.2023.144864.

[11] YUAN W, WANG F F, QU X Y, *et al*. *In situ* rapid synthesis of hydrogels based on a redox initiator and persistent free radicals[J]. *Nanoscale Advances*, 2023, **5**(7): 1999-2009. DOI:10.1039/d3na00038a.

[12] ZHANG J C, ZHUANG J S, LEI L R, *et al*. Rapid preparation of a self-adhesive PAA ionic hydrogel using lignin sulfonate-Al^{3+} composite systems for flexible moisture-electric generators[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(7): 3546-3555. DOI:10.1039/d2ta09687k.

[13] BAO X M, YAN B B, YU Y Y, *et al*. Ultrafast gelation of silk fibroin-assisted conductive hydrogel with long-term environmental stability using self-catalytic dopamine/metal/H_2O_2 system[J]. *European Polymer Journal*, 2022, **178**: 111509. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111509.

[14] YU M J, GAO Y, HONG H C, *et al*. A versatile, highly stretchable, and anti-freezing alginate/polyacrylamide/polyaniline multi-network hydrogel for flexible strain sensors and supercapacitors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, **288**: 138740. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.138740.

[15] GUO Q Q, SU H W, JI X X, *et al*. Anionic Hofmeister effect regulated conductivity in polyelectrolyte hydrogels for high-performance supercapacitor[J]. *Small Methods*,

2024, **8**(12): 2400532. DOI: 10.1002/smtd.202400532.

[16] HOU B B, LI X M, YAN M Q, *et al*. High strength and toughness poly (vinyl alcohol)/gelatin double network hydrogel fabricated via Hofmeister effect for polymer electrolyte [J]. *European Polymer Journal*, 2023, **185**: 111826. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111826.

[17] XIN Y, YU Z X, ALI SOOMRO R, *et al*. Facile synthesis of polyacrylic acid/graphene oxide composite hydrogel electrolyte for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Coatings*, 2023, **13**(2): 382. DOI:10.3390/coatings 13020382.

[18] YU H C, HAO X P, ZHANG C W, *et al*. Engineering tough metallosupramolecular hydrogel films with kirigami structures for compliant soft electronics[J]. *Small*, 2021, **17**(41): 2103836. DOI:10.1002/smll.202103836.

[19] GAO N, HUANG J, WANG L Y, *et al*. Ratiometric fluorescence detection of phosphate in human serum with a metal-organic frameworks-based nanocomposite and its immobilized agarose hydrogels[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **459**: 686-692. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.08.092.

[20] LIU J M, WANG C Q, XIE T, *et al*. Construction of dual cross-linked conductive hydrogels: Combining toughness, anti-swelling, and self-healing properties to achieve amphibious multifunctional sensing[J]. *Small*, 2025, **21**(46): e09549. DOI:10.1002/smll.202509549.

[21] HONG X J, WANG Y L, DU Z W, *et al*. Cellulose nanofiber-reinforced dual-network multifunctional ion-conductive hydrogel with highly sensitive temperature and stress sensing properties for wearable flexible sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, **717**: 136757. DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.136757.

[22] HALIM N H, LAU K S, JAFRI N F, *et al*. Cellulose nanocrystal-graft-polyacrylic acid/polyvinyl alcohol hydrogels: Physicochemical properties and swelling behavior[J]. *Cellulose*, 2024, **31**(10): 6263-6280. DOI:10.1007/s10570-024-05968-9.

[23] LI M, ZHANG M Y, LEI W X, *et al*. Tough polymeric hydrogels based on amino acid derivative mediated dynamic metal coordination bonds[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2024, **42**(10): 1578-1588. DOI:10.1007/s10118-024-3177-6.

[24] LI W, WANG F, LIU J Q, *et al*. Super-adhesive and highly sensitive conductive hydrogel based on halometallate ionic liquid for flexible electronic devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **519**: 165699. DOI: 10.1016/j. cej. 2025. 165699.

[25] ZHU R X, ZHENG Z, ZHU D D, *et al*. Hydrogels with high sacrifice efficiency of sacrificial bonds and with high strength and toughness due to dense entanglements of polymer chains [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **677**: 687-696. DOI:10.1016/j.jcis.2024.08.008.

[26] LIU Z X, HU Y C, GONG Y, *et al*. A facile method to fabricate high performance PVA/PAA-AS hydrogel via the synergy of multiple hydrogen bonding and Hofmeister effect [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2023, **34**: 243-257. DOI:10.1080/09205063.2022.2115759.

[27] HE Y T, SUN S C, ZHANG X X, *et al*. Self-adhesive, anti-freezing multifunctional zwitterionic hydrogels with lignin-promoted rapid gelation for flexible strain sensors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, **12**(31): 11809-11820. DOI:10.1021/acssuschemeng.4c04344.

[28] WANG L, LUO M Q, ZHANG Z H, *et al*. Ultra-stretchable, robust, self-healable conductive hydrogels enabled by the synergistic effects of hydrogen bonds and ionic coordination bonds toward high-performance e-skins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **500**: 156800. DOI: 10.1016/j.cej.2024.156800.

[29] CAO G H, ZHAO L, JI X W, *et al*. "Salting out" in Hofmeister effect enhancing mechanical and electrochemical performance of amide-based hydrogel electrolytes for flexible zinc-ion battery[J]. *Small*, 2023, **19**(30): 2370233. DOI: 10.1002/smll.202370233.

[30] PAN W, SONG C, LI L, *et al*. Hofmeister effect enhanced SiO_2/gelatin-based hydrophobically associated hydrogels and their lubricating properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **283**: 137801. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.137801.

[31] ZHANG Y J, SUN Y, NAN J Y, *et al*. *In situ* polymerization of hydrogel electrolyte on electrodes enabling the flexible all-hydrogel supercapacitors with low-temperature adaptability[J]. *Small*, 2024, **20**(22): 2309900. DOI:10.1002/smll.202309900.

[32] WANG X Y, ZHANG Q Q, ZHAO L, *et al*. A renewable hydrogel electrolyte membrane prepared by carboxylated chitosan and polyacrylamide for solid-state supercapacitors with wide working temperature range[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, **560**: 232704. DOI:10.1016/j.jpowsour.2023.232704.

[33] AZIZ S B, WOO T J, KADIR M F Z, *et al*. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018, **3**(1): 1-17. DOI: 10.1016/j.jsamd.2018.01.002.

[34] LI Y X, LIU Y J, XIE X M. One-step *in situ* synthesis of tough and highly conductive ionohydrogels with water-retentive and antifreezing properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(25): 30859-30869. DOI:10.1021/acsami.3c06028.

[35] WANG R Z, PANG H F, GUAN R G, *et al*. Hofmeister effect assisted the double-network cellulose hydrogel electrolyte with extreme environmental stability and enhanced conductivity for wearable devices and strain sensors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, **253**: 12-24. DOI:10.1016/j.jmst.2025.07.022.

[36] ZHANG P Y, YU T, WU H, *et al*. Conductive, flexible, and adhesive lignin-polyacrylic acid hydrogel crosslinked with aluminum ions for supercapacitors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, **322**: 146671. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.146671.

[37] ZHENG J X, LIANG J Y, XU J S, *et al*. Highly stretchable, anti-freezing, self-adhesion and self-healing zwitterionic hydrogel electrolytes for flexible electronic devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **508**: 161021. DOI: 10.1016/j.cej.2025.161021.

[38] WANG C Y, WANG F F, LIU J K, *et al*. Transdermal drug-delivery motion-sensing hydrogels for movement recovery caused by external injury[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **488**: 150998. DOI: 10.1016/j. cej. 2024. 150998.

[39] SHI Y, LV H, ZHAO Q, *et al*. Lignin hydrogel sensor with anti-dehydration, anti-freezing, and reproducible adhesion prepared based on the room-temperature induction of zinc chloride-lignin redox system[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **279**: 135493. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.135493.

[40] WANYAN H, LI Q, HUANG H, *et al*. Flexible high electrochemical active hydrogel for wearable sensors and supercapacitor electrolytes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **277**: 134356. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.134356.

[41] SHI M Q, LIANG Y, ZHANG C Y, *et al*. Cellulose nanofibril enhanced ionic conductive hydrogels with high stretchability, high toughness and self-adhesive ability for flexible strain sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, **293**: 139297. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.139297.

□