

基于钼酸铁的无机抗冻自导电水凝胶的制备及其性能研究

王璐, 毛辉麾*, 王桂灵
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:以钼酸铵和氯化铁为原料,在常温常压下制备了纯无机钼酸铁水凝胶;通过钼酸铵和氯化铁的添加比例调节其交联度、保水能力和力学性能。结果表明,该无机水凝胶主要通过羟基桥进行交联,并自带较强的导电能力。通过引入甘油、乙二醇等溶剂形成多元混合溶剂体系,获得具备优异抗冻性的自导电无机水凝胶。保水性实验以及-20℃环境下的抗冻实验表明,制备的自导电无机水凝胶保水性、抗冻性能优异,且制备材料绿色环保,制备方法经济简单,可满足国家“双碳”战略。

关键词:无机水凝胶;抗冻性;保水性;自导电

中图分类号:O684.17

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.037

Preparation and properties of inorganic anti-freezing self-conducting hydrogel based on ferric molybdate

WANG Lu, MAO Hui-hui*, WANG Gui-ling

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Pure inorganic ferric molybdate gel is prepared with ammonium molybdate and ferric chloride as raw materials under normal temperature and pressure. The crosslinking degree, water retention ability and mechanical properties of the gel are adjusted through controlling the addition ratio of ammonium molybdate and ferric chloride. It is shown by the results that the inorganic hydrogel is mainly cross-linked through hydroxyl bridge and has strong electrical conductivity itself. By adding glycerin, ethylene glycol and other solvents to form a multi-solvent system, self-conducting inorganic hydrogel with excellent frost resistance is obtained. It is verified through water retention experiment and anti-freezing observation experiment at -20℃ that the self-conducting inorganic hydrogel prepared via this method has excellent water retention and anti-freezing performance. The prepared material is green, environmentally friendly and non-toxic to human body. The preparation method is economical and simple, and meets China's carbon dioxide emission peaking and carbon neutrality policy.

Key words: inorganic hydrogel; frost resistance; water retention; self-conduction

水凝胶是由水和三维聚合物网络构成的软质材料,网络中的交联点是由共价键构成的化学交联点或由离子键、氢键、疏水作用、配位作用等非共价键构成的物理交联点。作为一种新的多功能材料,已经在医学、能源催化和其他许多领域获得了广泛地研究和应用。传统的水凝胶大多数都是以有机原料为主的有机凝胶,尽管其在凝胶研究中占有突出地位(如在生物传感^[1]、药物输送^[2]、储能和组织工程^[3]等方向),但是这些有机凝胶常常表现出较差的离子电导率。为了提高离子电导率,可以将离子液体或共熔溶剂凝胶化以分别形成离子凝胶和共晶凝胶。为了克服其过程繁杂不易控制添加条件且离子液体昂贵而使该实验成本大大增加等问题,科研

人员设计了复杂的凝胶系统,包括双网络水凝胶(DN)^[4]、三网络水凝胶(TN)以及互穿网络水凝胶(IPN)^[5]。尽管取得了重要进展,但有机凝胶本身通常具有低热稳定性、高可燃性等问题,且在生产过程中不可避免地使用石油类产品。相比之下,无机矿物凝胶如果能够有效实现并可以系统地修复困扰传统有机凝胶的这些问题。其强大的离子特性可以更好地容纳移动离子添加剂,以赋予更丰富的化学功能^[6];其相对坚硬和稳定的无机骨架将不易膨胀和燃烧,同时提供更强的抗光损伤和热降解能力。此外,无机前驱体溶液往往与水更相容^[7]。随着2020年国家“双碳”目标的设立,低碳产业经济成为未来趋势。以可回收无机材料和生物质材料为

收稿日期:2023-01-30;修回日期:2023-09-09

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJGX23_1505)

作者简介:王璐(1999-),女,硕士生,研究方向为水凝胶材料,w1971403094@163.com;毛辉麾(1981-),男,博士后,副教授,研究方向为石墨相氮化碳、石墨烯等碳质材料的研究开发及其在光催化和双碳技术方面的应用等,通讯联系人,maohuihui_beijing@126.com。

原料逐步替代过去的石油产品原料成为目前研究的热点之一。

目前第 1 个完全由无机材料制备的无机水凝胶是以 AgNO_3 和 NH_4VO_3 为前驱体制备的 AgVO_3 无机水凝胶^[8], 然而钒盐有毒对人体有害且成本高昂, 因此不适合实际生产。近年来, 有学者提出将属于 VB、VIB 或 VII B 族且原子序数小于 75 的无机金属含氧酸盐和属于第 4 周期过渡金属元素的无机金属盐通过溶剂混合能够形成无机水凝胶^[9]。但是这样制备的无机水凝胶中的水在室温下容易蒸发, 具有较差的环境稳定性, 当水分流失或水凝胶冻结时, 其应变敏感性、机械性能和使用寿命将受到很大影响, 会导致无机水凝胶丧失一部分固有性能, 如电导率、弹性、透明度以及柔韧性等, 这极大地限制了其在实际工程中的应用^[10]。研究表明, 水凝胶中的水往往存在几种表现形式不同的状态: “自由水”、“弱结合水”和低温环境下保持流动性的“未冻结水”^[11]。想要实现水凝胶内部“未冻结水”的状态, 一方面, 可以利用冬天撒盐化雪的方法在水溶液中引入 NaCl 、 CaCl_2 、 ZnCl_2 等离子盐来降低凝胶中水的冰点至 0°C 以下得到耐低温的盐凝胶^[12-13]; 另一方面, 两性离子或者离子液体利用自身凝固点较低的特点通过置换水凝胶中的水后得到的离子凝胶也可以起到抗冻的作用^[14-16]。常用于制备冷冻液的甘油、乙二醇和山梨醇等一些有机醇类通过与水混合形成二元溶剂与聚合物网络结合形成的有机凝胶也可以实现低温环境下的较好的柔韧性^[17-19]。刘等^[20]利用 Licompounds 的依赖性抑制冰晶的生长, 使水凝胶在 -36°C 时能保持其力学性能基本不变。尽管在多功能水凝胶的研究方面取得了重大进展, 但构建结合上述所有关键特征的新型抗冻导电无机水凝胶仍具有挑战性。

笔者采用钼酸铵和氯化铁 2 种常见的无机矿物作原料, 在常温常压下制备纯无机钼酸铁水凝胶, 通过引入甘油、乙二醇等溶剂形成多元混合溶剂体系, 制备成抗冻性及保水性优异的自导电无机水凝胶。同时, 考察了自导电无机水凝胶保水性、抗冻性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器

BSM-220.4 电子天平, 上海卓精电子科技有限公司生产; DHG-9035A 型鼓风干燥箱, 上海鳌珍仪器制造有限公司生产; DDS-11A 电导率仪, 上海仪电科仪生产。

1.2 实验试剂

六水合氯化铁 (A. R)、钼酸铵、四水合氯化钙 (A. R)、二水合氯化镁 (A. R)、六水合氯化钠 (A. R), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙二醇、丙三醇, 均为分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品的制备

钼酸铁无机水凝胶的制备: 用电子天平称取 $2.7\text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放于 100 mL 烧杯中, 用量筒量取 10 mL 去离子水, 超声溶解。称取 $1.766\text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 放于 100 mL 烧杯中, 用量筒量取 10 mL 去离子水, 超声溶解。将钼酸铵溶液倒入氯化铁溶液中, 立即产生大量沉淀, 常温下开始混合磁力搅拌后沉淀立即溶解, 继续搅拌, 溶液逐渐黏稠, 30 min 左右形成黄绿色凝胶, 将所得无机矿物凝胶命名为 Gel-1M。铁离子浓度加倍的水凝胶命名为 Gel-2M。其形成原理如图 1 所示。

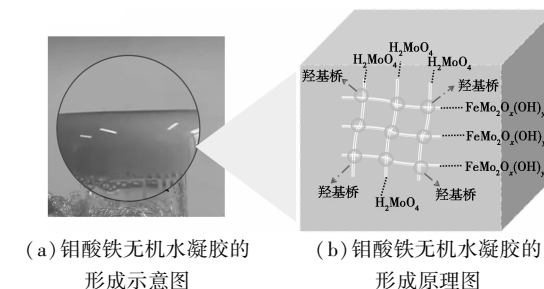


图 1 钼酸铁无机水凝胶的形成示意图和原理图

添加乙二醇的钼酸铁无机水凝胶的制备: 在合成钼酸铁无机水凝胶的基础上, 用等体积的乙二醇替代水作为溶解氯化铁的溶剂, 将钼酸铵溶液倒入氯化铁溶液中, 立即产生大量沉淀, 常温下混合磁力搅拌后沉淀立即溶解, 继续搅拌, 溶液逐渐变黏稠, 1 h 左右形成黄绿色凝胶, 将所得无机矿物凝胶命名为 Gel-glycol-1M。添加丙三醇制备的水凝胶命名为 Gel-glycerol-1M。

1.3.2 样品表征

利用 X-射线衍射分析 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行表征。

1.3.3 无机水凝胶的环境稳定性测试

用电子天平分别称取 2 g Gel-1M 、 Gel-glycol-1M 、 Gel-glycerol-1M 、 Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 于称量纸上, 暴露在温度为 25°C 、湿度为 40% 以及温度为 60°C 的环境下, 观察水凝胶干燥失水干裂破

碎的变化,原始的凝胶的质量标记为 W_0 ,一定储存时间后的瞬间质量标记为 W_t ,直至其质量不变则记录下时间。

1.3.4 无机水凝胶的抗冻性测试实验

用电子天平分别称取 2 g Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 于封装袋中,放置于 -20°C 环境中,观察水凝胶形态变化,并记录下时间。

1.3.5 无机水凝胶冷冻前后的电导率测试

用电子天平分别称取 30 mg Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 于烧杯中,用量筒量取 50 mL 去离子水倒入烧杯中,超声 1 h 后用电导率测试仪分别测试溶液电导率。

将上述样品在 -20°C 环境下放置 24 h 后用电导率测试仪分别测试溶液电导率,并与冷冻前所测电导率进行对比。

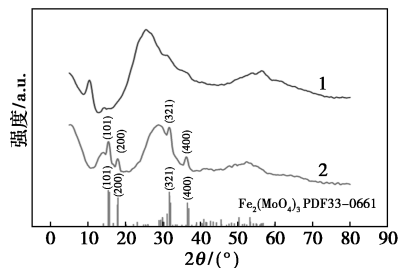
1.3.6 无机水凝胶的溶胀性能测试

将所制备的 Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 浸没在水中,并不断监测凝胶的质量和尺寸。

2 结果与讨论

2.1 抗冻无机水凝胶的结构分析

Paste0.1M 和 Gel-1M 的 XRD 对比图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,通过与钼酸铁 PDF 卡片比对发现,在钼酸铁无机水凝胶的体系中, Fe^{3+} 浓度至少为 1 mol/L 时才能够形成钼酸铁无机水凝胶, Fe^{3+} 浓度过低时只能形成糊状物。铁离子浓度为 1 mol/L 的钼酸铁无机水凝胶在 15.46° 、 17.9° 、 31.6° 、 36.25° 处是钼酸铁的特征衍射峰。



1—Paste0.1M; 2—Gel-1M

图 2 Paste0.1M 和 Gel-1M 的 XRD 对比图

Gel-glycol-1M 和 Paste0.1M 的 SEM 对比图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Gel-glycol-1M 较厚的纳米线自组装成纳米纤维网络;而钼酸铁糊状物则是单一的块状。

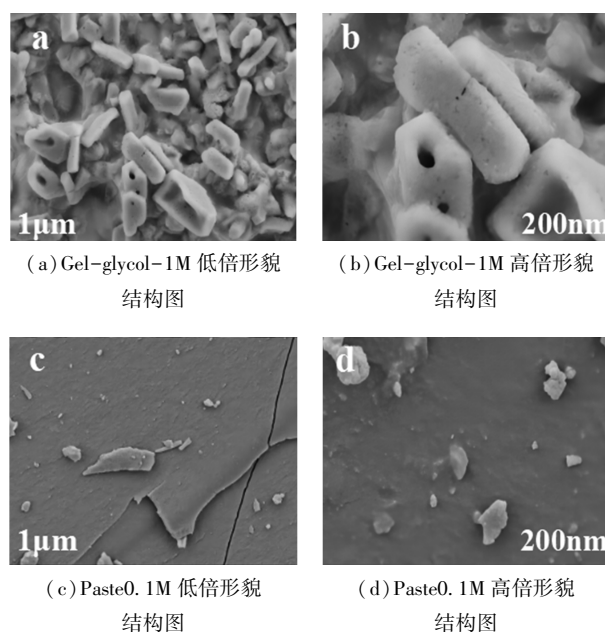


图 3 Gel-glycol-1M 和 Paste0.1M 的 SEM 对比图

Gel-glycol-1M 的 Mapping 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,钼酸铁抗冻无机水凝胶 Gel-glycol-1M 体系内的 Fe(a)、Mo(b)、O(c) 元素也均分布均匀。

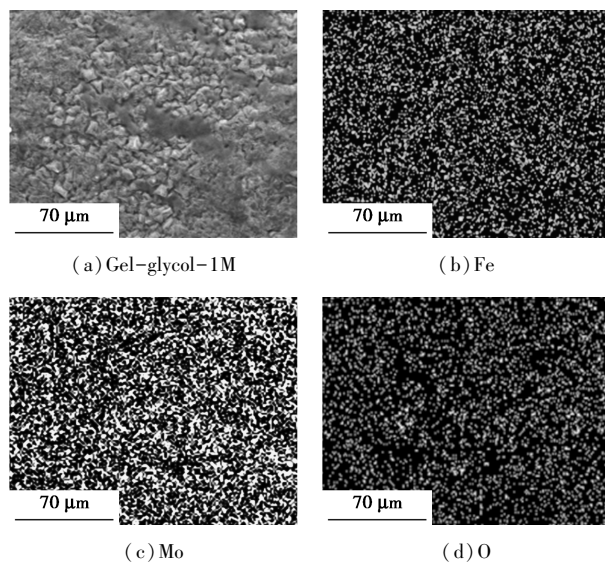
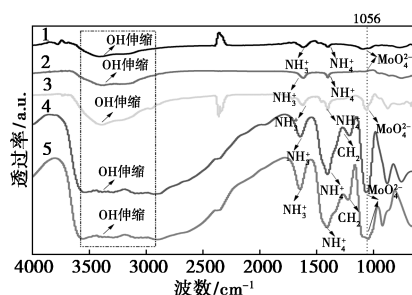


图 4 Gel-glycol-1M 的 Mapping 图

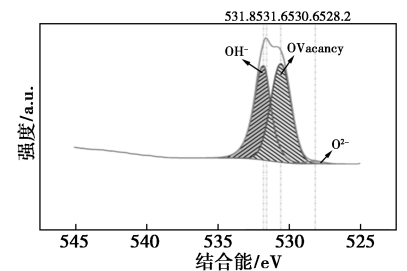
Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 的傅里叶变换红外光谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处密集的 O—H 峰说明抗冻无机水凝胶体系内的羟基远远多于 Gel-1M。大量羟基之间形成强氢键引起锁水效应,从而起到了保水抗冻的作用。 1273 cm^{-1} 出现的 CH_2 峰也证明乙二醇或丙三醇是以化学反应形式参与了交联。



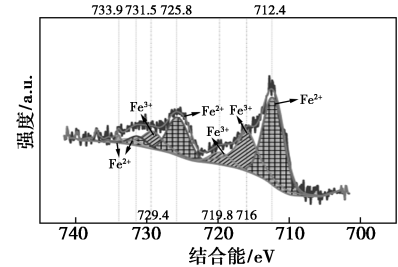
1—Gel-1M; 2—Gel-2M; 3—Gel-glycol-1M;
4—Gel-glycol-2M; 5—Gel-glycerol-1M

图 5 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、
Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 的
傅里叶交换红外光谱图

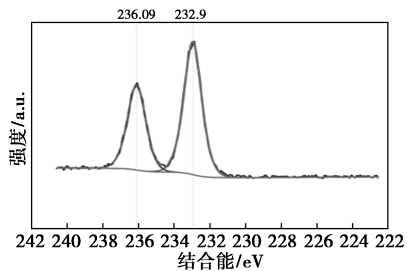
Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M 的 X 射线光
电子能谱图如图 6 所示。从图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)



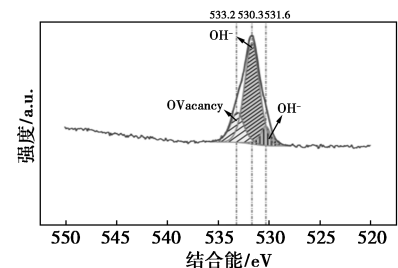
(a) Gel-1M 的 O 分谱图



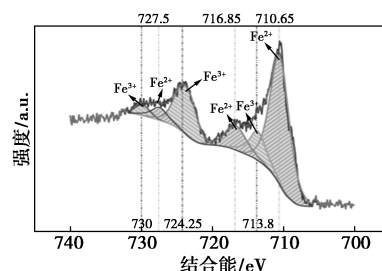
(b) Gel-1M 的 Fe 分谱图



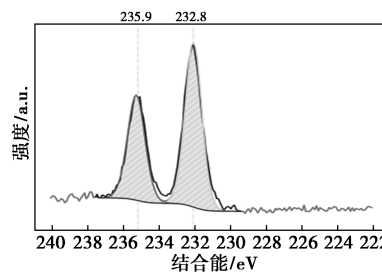
(c) Gel-1M 的 Mo 分谱图



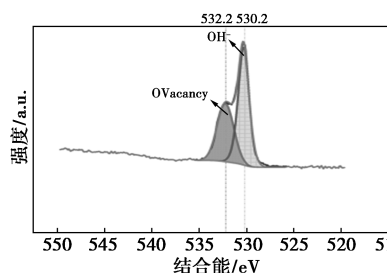
(d) Gel-2M 的 O 分谱图



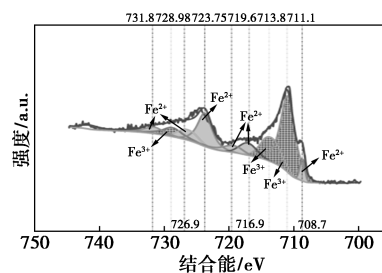
(e) Gel-2M 的 Fe 分谱图



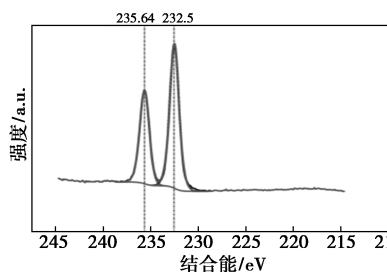
(f) Gel-2M 的 Mo 分谱图



(g) Gel-glycol-1M 的 O 分谱图



(h) Gel-glycol-1M 的 Fe 分谱图



(i) Gel-glycol-1M 的 Mo 分谱图

图 6 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M 的
X 射线光电子能谱图

中可以看出,在 Gel-1M 中存在羟基和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。将 O1s 的光谱特征拟合成 3 个峰,528.7 eV 是金属氧化物中的晶格氧(O^{2-})、530.5 eV 是 O 空位(VO)

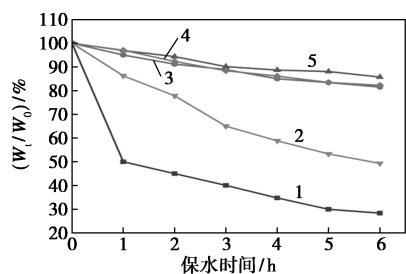
和 531.9 eV 的羟基。Fe2p XPS 光谱显示同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ; Gel-1M 的 Mo 3d 光谱在 232.9 eV 和 236.09 eV 处均有 2 个峰,表明 Mo 元素以 Mo^{6+} 的形式存在于水凝胶框架中。

从图 6(d)、图 6(e)、图 6(f) 中可以看出,在 Gel-2M 中的羟基和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例高于 Gel-1M,且羟基、氧空位(VO)和 Fe^{2+} 含量也增加,表明 VO 的存在有助于稳定 Fe^{2+} 。

从图 6(g)、图 6(h)、图 6(i) 中可以看出,在 Gel-glycol-1M 中也存在羟基以及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。Mo 3d 光谱依旧在 232.5 eV 和 235.6 eV 处均有 2 个峰,表明 Mo 元素以 Mo^{6+} 的形式存在于水凝胶框架中。与 Gel-1M 相比, O1s 特征光谱中的晶格氧(O^{2-})含量降低,而羟基和 O 空位(VO)的含量增加; Fe^{2+} 特征谱中 Fe^{2+} 含量增加, Fe^{3+} 含量减少。

2.2 抗冻无机水凝胶的保水抗冻性

为了增强水凝胶的抗失水和抗冻结能力,以乙二醇/丙三醇和水为二元或三元混合溶剂,减少水分降低的同时防止冰晶形成。首先,通过测试水凝胶的质量保留率[W_t/W_0 (%)]来评估水凝胶的保水能力。Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 在 25℃、相对湿度为 40% 环境中的保水能力如图 7 所示。从图 7 中可以看出,同样放置 6 h, Gel-glycol-1M 下降缓慢最终达到 81.5%, Gel-glycol-2M 达到 82.23%, Gel-glycerol-1M 达到 85.7%。而 Gel-1M 中的水分不断蒸发直至空气中干裂完全失水,最终仅剩 28.35%, Gel-2M 最终达到 49.3%。其在空气中质量不再变化的最高保水时间如表 1 所示。



1—Gel-1M; 2—Gel-2M; 3—Gel-glycol-1M;
4—Gel-glycol-2M; 5—Gel-glycerol-1M

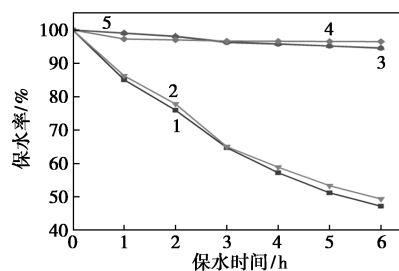
图 7 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 在 25℃ 环境下放置 6 h 的保水率

从表 1 中可以看出,保水效果最好的是 Gel-glycol-2M。

表 1 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 分别放置在 25℃ 和 60℃ 环境下的保水时间

样品	保水时间/h	
	25℃	60℃
Gel-1M	4	4
Gel-2M	12	7
Gel-glycol-1M	96	12
Gel-glycol-2M	240	24
Gel-glycerol-1M	168	18

Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M 以及 Gel-glycol-2M 在 60℃ 温度下的耐热能力对比图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,含有乙二醇/丙三醇的无机水凝胶水分流失速度较钼酸铁无机水凝胶缓慢, Gel-glycol-1M 质量保留率达到 94.53%, Gel-glycerol-1M 质量保留率达到 94.63%, 高于 Gel-1M 的 47.15% 的质量保留率。这主要是由于丙三醇和乙二醇与水分子之间形成强氢键防止了高温下的水蒸发。而 Gel-2M 的质量保留率为 49.3%, Gel-glycol-2M 的质量保留率为 96.51%, 略高于 Gel-glycol-1M。这是由于铁离子过量以后水解能够使体系产生更多 H^+ 与 MoO_4^{2-} 形成 H_2MoO_4 , 产生更多的羟基钼酸铁中的羟基形成更多羟基桥使交联更加牢固。其在 60℃ 环境下直至质量不再变化的耐热时间如表 1 所示, 效果与保水时间一致。

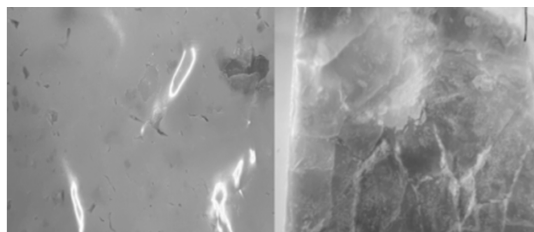


1—Gel-1M; 2—Gel-2M; 3—Gel-glycol-1M;
4—Gel-glycol-2M; 5—Gel-glycerol-1M

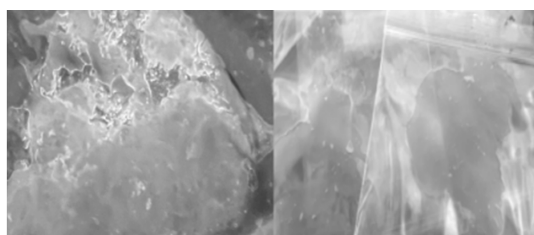
图 8 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 在 60℃ 环境下放置 6 h 的保水率

Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M 分别在常温下和 -20℃ 低温环境下保存前后的对比图如图 9 所示。由图 9 中可以看出, Gel-1M 在低温环境下存放仅 40 min 表面已经出现白色霜冻, 内部水已经发生冻结, 失去凝胶固有的柔韧性; 同等条件下

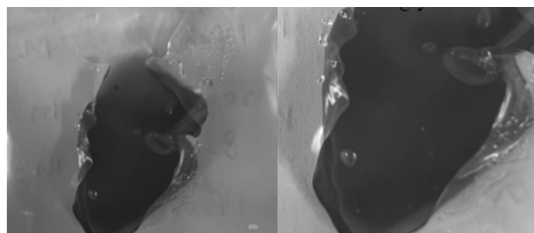
Gel-2M 能够存放 60 min 才出现白色霜冻;而 Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M 在低温环境放置 1 个月仍未出现冻结现象,且水凝胶依旧保持柔韧性。



(a) Gel-1M 冷冻前后对比图



(b) Gel-glycol-1M 冷冻前后对比图



(c) Gel-glycerol-1M 冷冻前后对比图

图 9 Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M 在 25、-20℃ 环境放置前后对比图

保水抗冻测试实验表明:体系内铁离子过量时保水效果更好,这是因为产生了更多 H^+ 与 MoO_4^{2-} 形成 H_2MoO_4 , 产生更多羟基形成羟基桥使交联更加牢固。而在体系中添加乙二胺或丙三醇分散介质后,水凝胶在低温环境能够一直保持柔韧性且不被冻结是由于乙二醇和甘油与水之间形成强氢键作用,并且降低了水的冰点,抑制了冰晶的形成。

2.3 抗冻无机水凝胶的导电性能

在室温下分别测量 Gel-1M、Gel-2M、Gel-glycol-1M、Gel-glycol-2M、Gel-glycerol-1M 的离子电导率,结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出, Gel-1M 的电导率为 $145 \mu S/cm$, Gel-glycol-1M 的电导率增加至 $214 \mu S/cm$, Gel-glycerol-1M 的电导率则为 $192 \mu S/cm$,而铁离子浓度加倍后,金属离子浓度的提升也使得电导率明显提高。Gel-2M 的电导率为 $638 \mu S/cm$, Gel-glycol-2M 的电导率为 $730 \mu S/cm$,

表 2 Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M、Gel-glycol-2M 冷冻前后电导率对比图

样品	电导率/ $(\mu S \cdot cm^{-1})$	
	25℃	-20℃
Gel-1M	145	119
Gel-2M	638	523
Gel-glycol-1M	214	267
Gel-glycol-2M	730	784
Gel-glycerol-1M	192	261

远高于铁离子浓度为 1 mol/L 的钼酸铁无机水凝胶。在 $-20^\circ C$ 环境放置 24 h 后再测量 Gel-1M 的电导率为 $119 \mu S/cm$, 下降了 17.4%; Gel-2M 的电导率为 $523 \mu S/cm$, 下降了 18.03%; Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M 的离子电导率分别为 $267 \mu S/cm$ 和 $261 \mu S/cm$, 分别增加了 24.8% 和 35.9%, Gel-glycol-2M 的电导率为 $784 \mu S/cm$, 增加了 7.4%。由此表明,抗冻钼酸铁无机水凝胶在低温环境下不仅能够保持原有韧性不被冻结还能够提高凝胶本身的电导率,这是由于乙二醇和丙三醇也参与了凝胶的交联反应,与水分子之间形成强氢键作用从而起到了锁水效应增强了水凝胶的保水性和抗冻性,同时也降低了阻抗。因此钼酸铁无机抗冻水凝胶在低温导电领域具有潜力。

2.4 无机水凝胶的溶胀性能

将 Gel-1M、Gel-glycol-1M、Gel-glycerol-1M、Gel-2M、Gel-glycol-2M 浸入水中,并不断监测凝胶的质量和尺寸, Gel-glycol-1M 溶胀质量变化图如图 10 所示。由图 10 可知,在 30 d 内添加乙二醇的钼酸铁无机水凝胶没有引起明显的肿胀或质量变化。

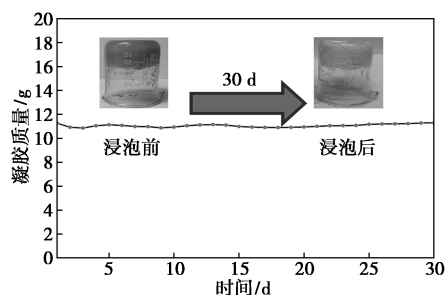


图 10 Gel-glycol-1M 溶胀质量变化图

实验结果表明, Gel-glycol-1M 在 30 d 内没有引起显著的膨胀或质量变化,表明矿物水凝胶在水中大量浸泡后对膨胀、分散或降解具有很强的抗性。

3 结论

在合成钼酸铁无机水凝胶的基础上通过溶剂调节制备出了抗冻性、保水性优异的自导电钼酸铁无机水凝胶。XRD和SEM分析反映出水凝胶的钼酸铁纳米纤维网络结构;FT-IR分析表明乙二醇和丙三醇是通过化学交联的形式参与了抗冻水凝胶的制备;XPS分析表明,乙二醇或丙三醇为溶剂能够使体系中的羟基含量增加、体系更加稳定,从而提高了环境稳定性。结果表明,合成的抗冻性、保水性优异的导电无机水凝胶保持了钼酸铁无机水凝胶纳米纤维网络结构,且乙二醇和丙三醇与水分子之间形成了强氢键引发了锁水效应,从而起到了保水抗冻的作用。通过样品环境稳定性测试和冷冻前后的电导率变化也证明了引入乙二醇和丙三醇作为混合溶剂,有效地改善了水凝胶在低温下易冻结且离子电导率降低以及室温条件下失水的问题,这正是由于乙二醇和丙三醇也参与了水凝胶的交联反应,与水分子之间形成强氢键作用从而起到了锁水效应增强了水凝胶的保水性和抗冻性,同时也降低了阻抗。

参考文献

- [1] Wang D, Gong X, Heeger P S, *et al.* Biosensors from conjugated polyelectrolyte complexes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(1): 49-53.
- [2] Cheng G, Mi L, Cao Z, *et al.* Functionalizable and ultrastable zwitterionic nanogels[J]. *Langmuir*, 2010, 26(10): 6883-6886.
- [3] Decoppet J D, Moehl T, Babkair S S, *et al.* Molecular gelation of ionic liquid-sulfolane mixtures, a solid electrolyte for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(38): 15972-15977.
- [4] Qw A, Sq A, Tz A, *et al.* Multiple network organohydrogels with high strength and anti-swelling properties in different solvents[J]. *Giant*, 2021, 6: 100058.
- [5] Haque, M A, Kurokawa, *et al.* Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials[J]. *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, 2012, 53(9): 1805-1822.
- [6] Addamo M, Bellardita M, Carriazo D, *et al.* Inorganic gels as precursors of TiO₂ photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 84(3-4): 742-748.
- [7] Chen K, Xue D. Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: Ce(NO₃)₃ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 416: 172-176.
- [8] Mondal C, Ganguly M, Pal J, *et al.* Pure inorganic gel: A new host with tremendous sorption capability[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9428-9430.
- [9] 吉林大学. 无机凝胶材料及其制备方法和用途: CN111939850A [P]. 2020-11-17.
- [10] 葛骏. 抗冻自黏附凝胶的合成及应用研究[D]. 常州: 常州大学石油化工学院, 2022.
- [11] Jansen J C, Friess K, Clarizia G, *et al.* High ionic liquid content polymeric gel membranepreparation and performance[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(1): 39-45.
- [12] Liu J, Khanam Z, Ahmed S, *et al.* Flexible antifreeze zn-ion hybrid supercapacitor based on gel electrolyte with graphene electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16454-16468.
- [13] 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(1): 127306.
- [14] 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.
- [15] He Z, Yuan W. Highly stretchable, adhesive ionic liquid-containing nanocomposite hydrogel for self-powered multifunctional strain sensors with temperature tolerance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(44): 53055-53066.
- [16] Peng H, Gao X, Sun K, *et al.* Physically cross-linked dual-network hydrogel electrolyte with high self-healing behavior and mechanical strength for wide-temperature tolerant flexible supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130353.
- [17] Ren Y, Guo J, Liu Z, *et al.* Ionic liquid-based click-ionogels[J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaax0648.
- [18] Han X, Li M, Fan Z, *et al.* PVA/Agar interpenetrating network hydrogel with fast healing, high strength, antifreeze, and water retention[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(22): 2000237.
- [19] Su X, Wang H, Tian Z, *et al.* A solvent co-cross-linked organogel with fast self-healing capability and reversible adhesiveness at extreme temperatures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29757-29766.
- [20] Wei Y, Xiang L, Ou H, *et al.* MXene-based conductive organohydrogels with ion environmental stability and multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。