

# 纳米纤维素/钼酸铁双交联高导电 自抗冻水凝胶的构筑与性能

包莉<sup>1\*</sup>, 吴金璐<sup>2</sup>, 王璐<sup>2</sup>

(1.常州卫生高等职业技术学校, 江苏常州 213000; 2.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**通过采用钼酸铵与氯化铁作为构建水凝胶无机骨架的前驱体,并引入纳米纤维素进行交联,实现了对交联度、导电性和保水率的精细调控。通过调节纳米纤维素的添加比例,体系中形成了以钼酸铵/氯化铁/纳米纤维素之间的羟基桥接作用为基础,以及纳米纤维素之间的氢键和静电相互作用为辅助的键合网络结构。此外,无机杂化交联结构在体系中产生了游离羟基,这些羟基能够有效束缚小分子水,促进自由水向结合水的转化,从而降低体系的“共晶点”温度,自发产生抗冻效应。同时,无机杂化水凝胶中纳米材料的引入优化了导电通路,显著提升了其电导率,从 638 mS/cm 提升至 2 316 mS/cm。采用该方法制备的无机杂化水凝胶在低温环境下仍能保持良好的柔韧性,并展现出较高的导电性能。

**关键词:**无机杂化水凝胶; 纳米纤维素; 抗冻性; 传导

中图分类号: O684.17

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)03-0203-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.033

## Construction and properties of nanocellulose/ferric molybdate double-crosslinked high-conductive self-antifreeze hydrogel

BAO Li<sup>1\*</sup>, WU Jin-lu<sup>2</sup>, WANG Lu<sup>2</sup>

(1.Changzhou Hygiene Vocational Technology College, Changzhou 213000, China;

2.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**The inorganic framework of the hydrogel was constructed using ammonium molybdate and ferric chloride as precursors, with the introduction of nanocellulose for crosslinking to achieve precise control over the degree of crosslinking, conductivity, and water retention. By adjusting the addition ratio of nanocellulose, a bonding network was formed in the system based on hydroxyl bridging between ammonium molybdate/ferric chloride/nanocellulose, supplemented by hydrogen bonding and electrostatic interactions between nanocellulose fibers. Furthermore, the inorganic hybrid crosslinking structure generated free hydroxyl groups in the system, which could effectively bind small molecule water, promote the conversion of free water to bound water, thereby reducing the “eutectic point” temperature of the system and spontaneously producing an antifreeze effect. Meanwhile, the introduction of nanomaterials in the inorganic hybrid hydrogel optimized the conductive pathways, significantly enhancing its conductivity from 638 mS/cm to 2 316 mS/cm. The inorganic hybrid hydrogel prepared by this method maintained good flexibility at low temperatures and exhibited high conductive performance.

**Key words:** inorganic hybrid hydrogel; nano-cellulose; antifreeze property; conduction

水凝胶,作为一种具备三维网络结构的软湿材料,因其高含水率、可调控的物理化学性质以及良好的生物亲和性,在生物医学、环境修复、柔性电子等多个领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。在当前凝胶研究领域,有机凝胶占据显著地位。例如,在生物传感领域,Lei等<sup>[3]</sup>将多壁碳纳米管、醛基化 F127 和 LiCl 与丙烯酰胺及氨基功能化单体混合,通过一锅聚合法制备出一种新型水凝胶,该凝胶具有优异的可拉伸性、自修复和弹性性能。这种凝胶不仅可作为压力应变传感器,用于监测人体大幅运动,还可制成“睡眠眼罩”,实现对人体睡眠的实时监测<sup>[4]</sup>。在

药物递送领域<sup>[5]</sup>, Cheng等<sup>[6]</sup>报道了一种由纤维素纳米晶与壳聚糖-甲基丙烯酰胺组成的生物复合水凝胶伤口敷料,该敷料可 3D 打印成不同结构形状,并用于创面部位的独立控释。在储能领域<sup>[7]</sup>, Huang等<sup>[8]</sup>利用海藻酸钠、甲基丙烯酸和硫酸锌制备出一种具有粉末自愈特性的离子型天然高分子水凝胶电解质 (SPMA-Zn),由其组装的超级电容器 (SPMA-ZHS) 表现出卓越的电化学稳定性。

然而,传统的有机合成水凝胶(例如聚丙烯酰胺类)普遍存在着机械性能不足、生物降解性差等缺陷,同时这类水凝胶通常表现出较低的离子电导

收稿日期: 2025-06-04; 修回日期: 2026-01-04

作者简介: 包莉 (1978-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为分析化学, 通讯联系人, hahayile@163.com。

率,仅能通过引入离子液体等特殊改性手段进行提升。而单一的天然生物质基水凝胶(如明胶、纤维素凝胶)虽然具备环境友好特性,但由于稳定性低、功能单一,难以满足复杂场景的需求。传统水凝胶的含水量高,无机水凝胶在常温下易失水,多数无机水凝胶表现出较差的环境稳定性,在低温下易冻结。水分流失或冻结会严重影响其应变敏感性、力学性能和使用寿命,导致导电性、弹性、透明性、柔韧性等固有特性降低,显著阻碍其在寒冷环境中的实际应用<sup>[9]</sup>。近年来,通过将无机材料与生物质组分复合构建新型杂化水凝胶,已成为突破上述瓶颈的重要策略之一。

无机生物质水凝胶(Inorganic-Biomass Hybrid Hydrogels, IBHHs)通过融合无机相的机械强化效应与生物质基质的生物相容性,实现了材料性能的协同优化。在天然高分子中,纤维素作为全球储量最丰富、可再生、廉价易得的多糖材料<sup>[10]</sup>,具备可再生、可生物降解和热稳定性优良等特性。由于纤维素分子中含有大量羟基,它能够通过非共价键与其他材料复合,形成具有特定功能的水凝胶。经过化学改性的纳米纤维素,不仅保留了其优异的机械性能、大比表面积、良好的生物降解性和生物相容性,还展现出高导电性等特性,从而为纳米纤维素基水凝胶传感器、超级电容器及柔性导电材料的应用前景提供了可能<sup>[11]</sup>。

本研究为了实现高导电性与自发抗冻效应的双重目标,采取了将纤维素改性产生的纳米网络与无机钼酸铁纤维网络通过羟基桥接和  $\text{COO}^- - \text{Fe}^{3+}$  配位互穿,构建了有机-无机双交联网络。此外,我们创新性地应用氧化法对纤维素表面基团进行活化,有效促进了游离羟基对小分子水的束缚,进而推动体系中自由水向结合水的转化。这一过程有效阻止了冷冻过程中钼酸铁无机水凝胶浓度超过共晶点浓度,避免了不完整冷冻区域的形成,从而降低了共晶点温度并减少了冰晶的生成量,使得有机-无机复合水凝胶体系能够自发产生抗冻效应<sup>[12]</sup>。同时,纤维素表面基团在活化过程中形成的羧基与体系中过量的  $\text{Fe}^{3+}$  进行配位反应,与无机钼酸铁网络交联,形成了有机-无机双交联网络。体系中双网络的强相互作用以及纳米纤维素表面部分羟基参与的凝胶交联反应,与水分子形成了强氢键,增强了锁水效应,降低了阻抗,显著提升了原始无机水凝胶的导电性(图 1)。

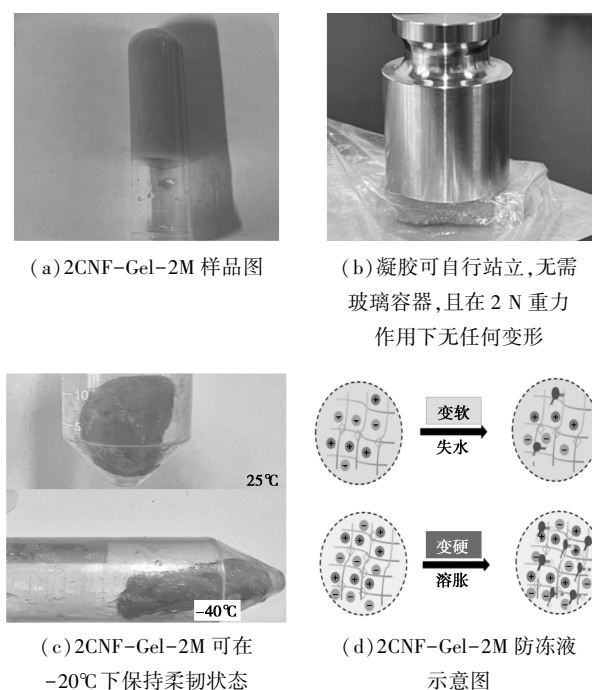


图 1 2CNF-Gel-2M 水凝胶示意图

## 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(CAS 10025-77-1)、四水合钼酸铵(CAS 12054-85-2)、硫酸铵(CAS 7727-54-0)和纤维素(CAS 9004-34-6)购自 Sigma Aldrich 公司。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 样品的制备

纳米纤维素的制备:将 5 g 纤维素(CNC)粉末加入到 100 mL 搅拌器中,加入 50 mL 2 mol/L 过硫酸铵,于 62°C 的水浴中搅拌 4 h,然后加入适量去离子水形成浆料,洗涤至中性,冷冻干燥 24 h 以获得羧甲基纤维素(CNF)。

纳米纤维素和三价钼酸盐复合水凝胶的制备:纳米纤维素、六水氯化铁和四水合钼酸铵的摩尔比分别为 1:1:1、2:1:1、2:2:1、3:2:1,搅拌至形成水凝胶。所得水凝胶分别命名为 CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-2M 和 3CNF-Gel-2M。例如:用电子天平称取 2.7 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,放入 50 mL 烧杯中,用量筒量取 5 mL 去离子水并超声溶解。称取 0.883 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,放入 50 mL 烧杯中,

用量筒量取 5 mL 去离子水并超声溶解。称取 0.72 g CNF, 倒入钼酸铵溶液中搅拌 2 h, 然后加入氯化铁溶液, 立即产生大量沉淀。室温下, 混合物在磁力搅拌后立即开始溶解, 溶液逐渐变稠, 约 30 min 后形成黄绿色凝胶(图 2)。所得水凝胶命名为 3CNF-Gel-2M。形成原理见图 3。

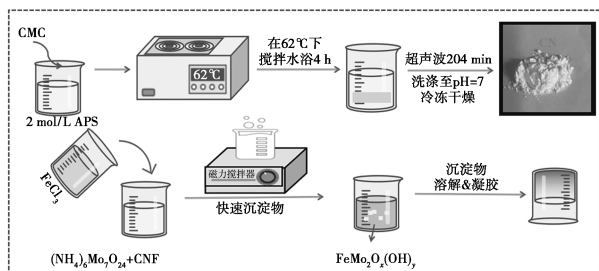


图 2 2CNF-Gel-2M 的合成步骤

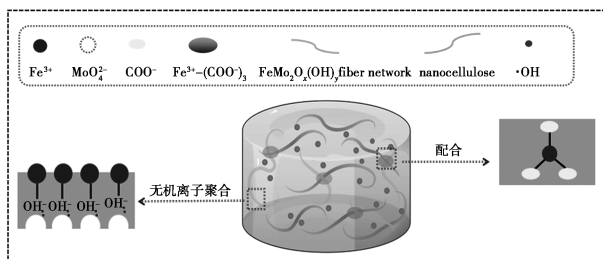


图 3 2CNF-Gel-2M 的形成原理图

### 1.3.2 样品表征

通过 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析(TG-DSC)和核磁共振波谱仪(NMR)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 CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-2M 和 3CNF-Gel-2M。于称量纸上, 暴露在温度为 25℃、湿度为 40% 以及温度为 60℃ 的环境下, 观察水凝胶干燥失水干裂破碎的变化, 原始凝胶的质量标记为  $W_0$ , 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 CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-2M 和 3CNF-Gel-2M。于封装袋中, 放置于 -20℃ 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

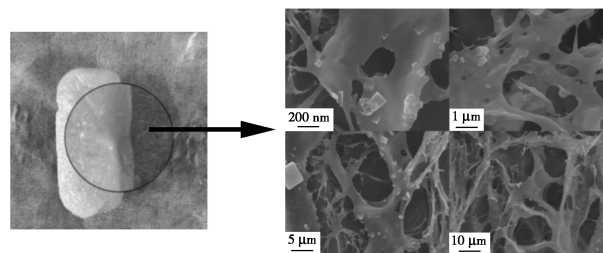
用电子天平分别称取 30 mg CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-2M 和 3CNF-Gel-2M。于烧杯中, 用量筒量取 50 mL 去离子水倒入烧杯中,

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℃ 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。

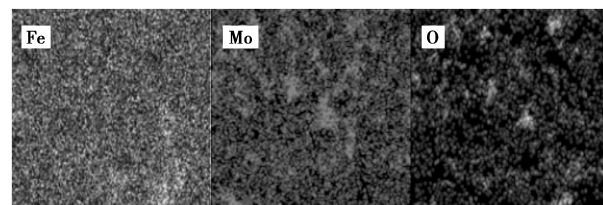
## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维素/钼酸铁复合水凝胶的表征

如图 4 所示, 通过 SEM 观察证实, 冷冻干燥的水凝胶 2CNF-Gel-2M 中较粗的纳米线通过自组装形成纳米纤维网络。体系中  $\text{Fe}^{3+}$  与  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  首先生成  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{FeMo}_2\text{O}_x(\text{OH})_y$  [13]。由于  $\text{FeCl}_3$  的弱酸性,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  在酸性环境中会转化为富含羟基的  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , 并与  $\text{FeMo}_2\text{O}_x(\text{OH})_y$  共同构成互连网络, 形成无机水凝胶基体; 同时富含  $\text{COO}^-$  的纳米纤维素通过配位作用与  $\text{Fe}^{3+}$  结合, 最终形成无机-有机双交联网络结构。正是这些自组装的纳米纤维网络导致了胶化过程的发生。



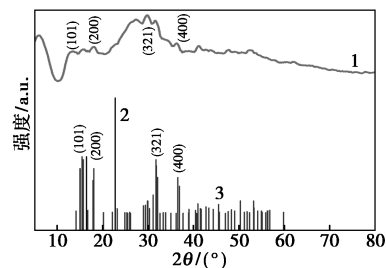
(a) 2CNF-Gel-2M 的 SEM 图



(b) 2CNF-Gel-2M 的元素分布图

图 4 2CNF-Gel-2M 的微观形貌表征

如图 5 所示, 纳米纤维素-钼酸铁复合水凝胶的 XRD 图谱在 15.46°、17.9°、31.6° 和 36.25° 处呈



1—2CNF-Gel-2M; 2— $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  (PDF#50—2241);  
3— $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (PDF#33—0661)

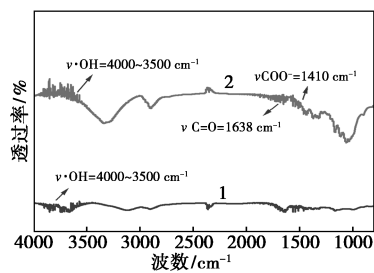
图 5 2CNF-Gel-2M 的 XRD 图

现特征衍射峰,这些峰位与钼酸铁的特征衍射峰相对应;同时,在 14.98°、16.48°及 22.78°处的衍射峰则归因于纤维素的典型晶面特征。这一结果揭示了复合水凝胶中无机钼酸铁相的晶体结构特征与纤维素基质的结晶区域得以共存,从而证实了有机-无机复合网络的有效构建。

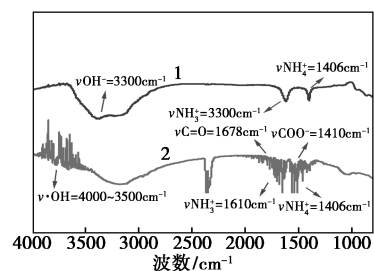
采用 FT-IR 技术对 Gel-2M、Gel-glycol-2M 和 2CNF-Gel-2M 进行分析(图 6),结果表明氧化改性后表面基团成功转化为羟基(—OH)和羧酸根(COO<sup>-</sup>)。观察到 Gel-glycol-2M 在 3 000~3 500 cm<sup>-1</sup> 区域显示出密集的羟基(—OH)峰,这归因于乙二醇或甘油的羟基贡献。相比之下,2CNF-Gel-2M 在 3 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 区域呈现出大量强而密集的自由羟基峰,并在 1 630~1 760 cm<sup>-1</sup> 区域存在显著的羧酸根(COO<sup>-</sup>)吸收峰。由于游离羟基能有效束缚小分子水,体系中自由水向结合水转化,从而阻止了冷冻钼酸铁无机水凝胶浓度超过“共晶点”浓度,避免了不完整冷冻区域的形成,降低了共晶点温度并减少了冰晶的生成量,使得有机-无机复合水凝胶体系自发产生抗冻效应。在 1 400~1 790 cm<sup>-1</sup> 区域的强峰表明,纤维素表面基团在活化部分形成了羧基,这些羧基与体系中的过量 Fe<sup>3+</sup> 发生配位反应,并与无机钼酸铁网络交联,形成有机-无机双交联网络。体系中双网络的强相互作用以及纳米纤维素表面部分羟基参与的凝胶交联反应,与水分子形成强氢键,

增强了锁水效应,降低了阻抗,显著提升了原始无机水凝胶的导电性<sup>[14-15]</sup>。此外,Gel-glycol-2M 在 1 273 cm<sup>-1</sup> 处的 CH<sub>2</sub> 峰证明乙二醇或甘油以化学反应形式参与交联,而 2CNF-Gel-2M 由于未引入有机溶剂,其红外谱图中未出现此类特征峰,进一步证实了其抗冻机制源于内源性羟基网络调控。

利用 XPS 技术(图 7),揭示了 Gel-1M 中羟基与 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 氧化还原对的存在[图 7(a)]。O 1s 轨道谱图经拟合后呈现 3 个特征峰:528.7 eV 对应金属氧化物中的晶格氧(O<sup>2-</sup>),530.5 eV 对应氧空位(VO),531.9 eV 归属于羟基(—OH)。Fe 2p 轨道谱图显示 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 共存:712.4、725.8、731.5 eV 及 733.9 eV 为 Fe<sup>2+</sup> 特征峰;716.0、719.8 eV 和 729.4 eV 对应 Fe<sup>3+</sup>。Mo 3d 轨道谱图在 232.9 eV 和 236.09 eV 处呈现特征双峰,表明钼以 Mo<sup>6+</sup> 形式存在于水凝胶骨架中。对 2CNF-Gel-2M 的 XPS 分析[图 7(b)]表明其同样含有羟基及 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 氧化还原对。O 1s 谱图仅拟合为单一峰(531.8 eV),强

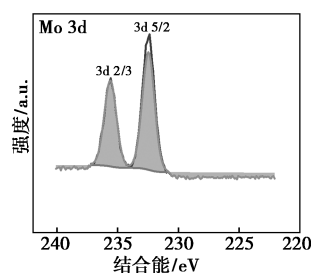


1—CCN;2—CNF  
(a)CCN 和 CNF 的 FT-IR 光谱

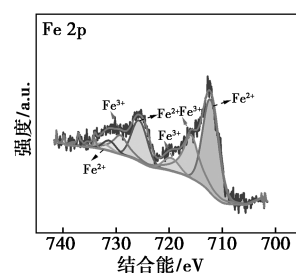


1—Gel-1M;2—2CNF-Gel-2M  
(b)Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 的 FT-IR 光谱

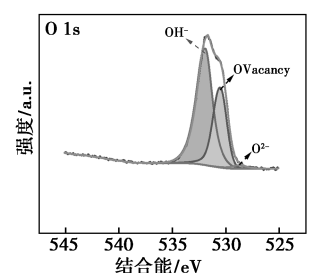
图 6 不同凝胶的 FT-IR 光谱



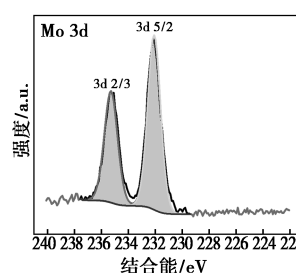
(a)Gel-1M 的 Mo 分谱图



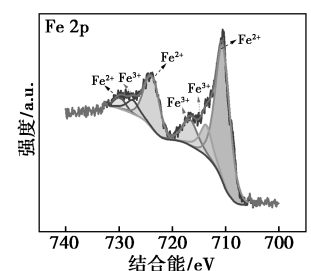
(b)Gel-1M 的 Fe 分谱图



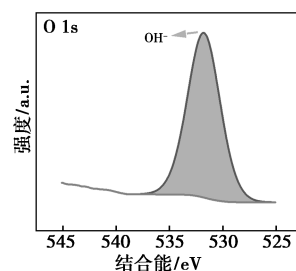
(c)Gel-1M 的 O 分谱图



(d)2CNF-Gel-2M 的 Mo 分谱图



(e)2CNF-Gel-2M 的 Fe 分谱图



(f)2CNF-Gel-2M 的 O 分谱图

图 7 Gel-1M、2CNF-Gel-2M 的 XPS 光谱

烈表明该体系中羟基含量显著增加。Fe 2p 轨道谱图显示  $\text{Fe}^{2+}$  特征峰位于 710.65、716.85 eV 及 727.5 eV,  $\text{Fe}^{3+}$  特征峰位于 713.8、724.25 eV 和 730 eV; Mo 3d 轨道谱图仍保留 232.1 eV 和 235.2 eV 双峰,证实钼元素以  $\text{Mo}^{6+}$  形式稳定存在于凝胶网络。对比分析表明,相较于 Gel-1M, 2CNF-Gel-2M 的 O 1s 谱中晶格氧 ( $\text{O}^{2-}$ ) 与氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ ) 含量降低,而羟基 ( $-\text{OH}$ ) 含量大幅提升; Fe 2p 谱中  $\text{Fe}^{2+}$  占比增加,  $\text{Fe}^{3+}$  占比减少。XPS 测试进一步证实, 2CNF-Gel-2M 中羟基含量的显著增加可有效束缚小分子水,促进体系中自由水向结合水转化,从而自发产生抗冻效应。

通过同步热分析(TG/DSC)对 Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 进行表征(图 8),发现两者在约 200℃ 处均存在明显的吸热峰,对应自由水的蒸发过程。其中, Gel-1M 失重率为 17.89%,而 2CNF-Gel-2M 失重率高达 53.99%。这一结果表明,纳米纤维素/钼酸铁复合水凝胶的保水能力约为纯无机水凝胶的 3 倍,这归因于其有机-无机双交联网络通过羟基桥接与  $\text{COO}^-$ - $\text{Fe}^{3+}$  配位显著增强了结合水比例,形成更强的锁水效应。

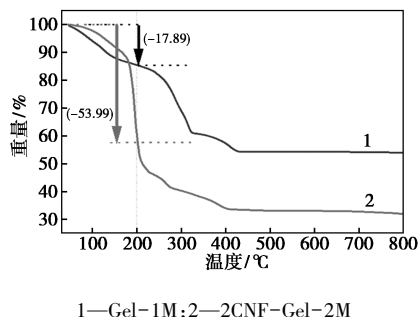
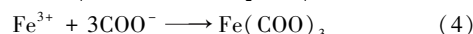
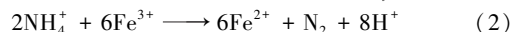
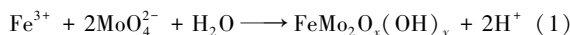


图 8 Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 的 TG-DSC 曲线

## 2.2 凝胶形成机制探究

在探讨凝胶形成机制时,一个关键现象是在将  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  溶液与  $\text{FeCl}_3$  溶液混合时,首先出现黄色沉淀物,推测该沉淀物由  $\text{Fe}^{3+}$  与钼酸铵的反应生成。该沉淀物被鉴定为无定形羟基钼酸铁  $[\text{FeMo}_2\text{O}_x(\text{OH})_y]$ ,在磁力搅拌作用下,它逐渐在酸性溶液中溶解,并通过吸收大量水分形成粘稠的水凝胶。特别值得注意的是,与其他金属离子相比,  $\text{Fe}^{3+}$  易于水解形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀(溶度积  $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-34}$  极低),这一特性在凝胶化过程中扮演了关键角色:在高浓度条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  除了与  $\text{MoO}_4^{2-}$  反应生成  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [式(1)]外,还会水解产生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,共同形成黄色  $\text{FeMo}_2\text{O}_x(\text{OH})_y$  沉淀;  $\text{NH}_4^+$

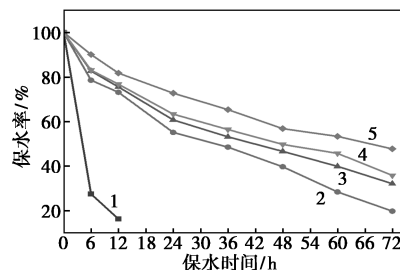
的还原作用:  $\text{NH}_4^+$  将部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  [式(2)]; 酸性环境的调控作用:  $\text{MoO}_4^{2-}$  与溶液中的  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  [式(3)]; 纳米纤维素的配位效应: 纳米纤维素表面的  $\text{COO}^-$  与过量的  $\text{Fe}^{3+}$  形成配位键 [式(4)],促进了有机-无机双网络的交联。



该复合水凝胶的构建机制展现了双重协同效应:网络互穿效应,即由钼酸铁形成的无机水凝胶网络与  $\text{COO}^-$ - $\text{Fe}^{3+}$  配位构建的有机网络,通过物理缠结与化学键合相互渗透,形成无机-有机复合水凝胶。这种互穿结构不仅增强了材料力学强度,还通过无机相的刚性骨架与有机相的柔性网络的协同作用提升了环境稳定性;羟基活化效应,即纳米纤维素表面的羟基经氧化活化转化为游离羟基 ( $-\text{OH}$ ),通过多重氢键作用束缚水分子,将体系中自由水转化为结合水,抑制冰晶成核与生长,从而自发产生抗冻效应。

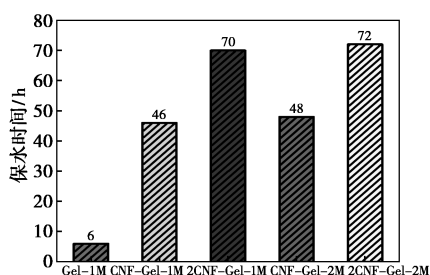
## 2.3 纳米纤维素和钼酸铁复合水凝胶的保水性和防冻性能研究

本研究制备了纳米纤维素-三价钼酸铁凝胶以及三价钼酸铁凝胶,并对其在 25℃ 和 40% 相对湿度条件下的质量保水率进行了测定,以评估其抗失水性,即水凝胶的保水能力。图 9 展示了 Gel-1M、CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 在 25℃ 室温和 40% 相对湿度下的保水能力对比。结果表明,在纳米纤维素与铁和钼的比例为 2:2:1 的条件下,水凝胶在常温环境下的保水能力显著提升,纯无机钼酸铁凝胶的保水时间超过 72 h,增幅超过 8 倍。此外,其保水性能优于 2CNF-Gel-1M,这验证了纳米纤维素-三价钼复合水凝胶的保水和防冻性能不仅得益于表面大量自由羟基与自由水的结合作用,还归因于过量的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{COO}^-$  通过配位作用形成的贡献。



1—Gel-1M; 2—CNF-Gel-1M; 3—CNF-Gel-2M; 4—2CNF-Gel-1M; 5—2CNF-Gel-2M

(a) 不同水凝胶的保水率曲线



(b) 不同水凝胶的保水时间

图 9 25°C 和 40% 相对湿度下纳米纤维素/钼酸铁复合水凝胶的保水能力比较

将 Gel-1M 与 2CNF-Gel-2M 分别放置在 -20°C 的低温环境中储存一个月。研究发现,仅在低温下储存 40 min 的钼酸铁无机水凝胶表面即出现白色霜冻,内部水分冻结,导致凝胶失去其固有的柔韧性。在相同条件下,摩尔比为 2:1 的钼酸铁无机水凝胶 Gel-1M 在 60 min 后表面出现白色霜冻,内部水分冻结,同样失去凝胶的固有柔韧性。然而,纳米纤维素-钼酸铁复合水凝胶 2CNF-Gel-2M 在低温环境下放置一个月后,未出现冻结现象,且水凝胶保持了其柔韧性(图 10)。这一结果证实了纳米纤维素与钼酸铁复合水凝胶 2CNF-Gel-2M 在 -20°C 具有优异的抗冻性能。进一步的防水抗冻实验表明,当铁咖啡体系中纳米粒子的摩尔比至少为 2:2:1 时,2CNF-Gel-2M 展现出良好的防冻性能。这一现象归因于系统中铁离子的过量导致 pH 降低,系统中产生更多的 H<sup>+</sup>,与 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形成 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,进而生成更多的氢咖啡,使得以 Fe<sup>3+</sup> 为中心的交联点(或配位键)密度增加,从而增强了连接的牢固性。引入纳米纤维素后,过量的羧基与 Fe<sup>3+</sup> 形成配位效应,大量羟基与钼酸盐轨道网络表面形成强氢键,部分自由羟基有效结合水分子,将自由水引入水系统,防止添加剂浓度高于共晶点浓度时发生冻结

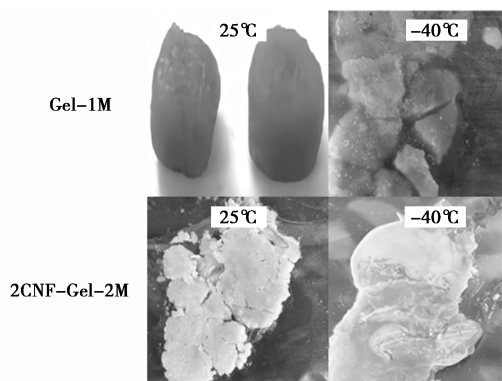
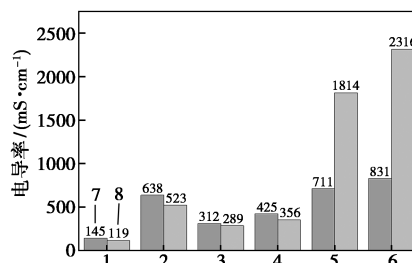


图 10 Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 在 25°C 和 -20°C 下储存前后的比较

变性,形成不完全冻结区域,从而降低共晶点温度,减少冰晶形成量。因此,纳米纤维素与三价钼酸盐复合水凝胶的防冻效果可以自发产生。

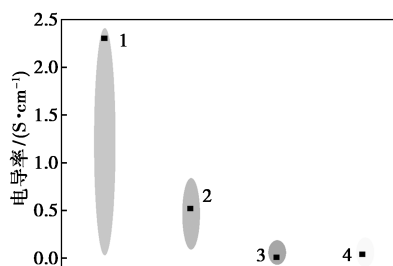
### 2.4 纳米纤维素-钼酸盐热金属凝胶的电导率和应用潜力

对 Gel-1M、Gel-2M、CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-1M、2CNF-Gel-2M、3CNF-Gel-2M 等样品在室温条件下的离子电导率进行了测定。结果如图 11 所示,铁钼酸盐基无机水凝胶在室温下的离子电导率为 145 mS/cm。当引入乙二醇后,电导率显著提升至 214 mS/cm;进一步引入甘油,电导率亦有所增加,达到 214 mS/cm。这两种有机物的添加均对电导率的提升起到了积极作用。当铁离子浓度翻倍时,金属离子浓度显著上升,导致电导率进一步提高至 638 mS/cm。若在此基础上再添加乙二醇,电导率可进一步增至 730 mS/cm。此外,本研究还将所得结果与具有高 Na 电导率的新型聚乙二醇水凝胶进行了比较<sup>[16]</sup>。研究发现,纳米纤维素的引入显著提升了铁钼酸盐基水凝胶的电导率。具体而言,CNF-Gel-1M 的电导率达到 312 mS/cm,2CNF-Gel-1M 的电导率为 312 mS/cm,2CNF-Gel-2M 的电导率为 711 mS/cm,而 3CNF-Gel-2M 的电导率更是高达 831 mS/cm。



1—Gel-1M; 2—Gel-2M; 3—CNF-Gel-1M; 4—2CNF-Gel-1M; 5—2CNF-Gel-2M; 6—3CNF-Gel-2M; 7—25°C; 8—-20°C

(a) 不同比例凝胶的电导率对比图

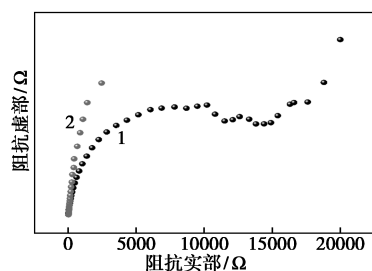


1—无机生物交联水凝胶 2CNF-Gel-2M; 2—无机水凝胶 Gel-1M; 3—钠离子导电水凝胶; 4—聚丙烯酰胺壳聚糖水凝胶

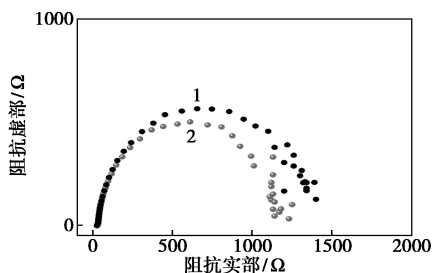
(b) 不同种类凝胶的电导率对比图

图 11 电导率对比示意图

为评估离子导电性能,将凝胶置于两块铂板之间,并通过电化学阻抗谱(EIS)进行测量,如图12所示。制备的 Gel-1M 和纳米纤维素-钼酸盐混合水凝胶在实轴上的截距均较小,显示出较高的离子传输能力。由于无机水凝胶中天然存在的离子(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ ),制备的 Gel-1M 表现出高达  $0.145 \text{ S/cm}$  的高离子电导率,优于大多数基于有机凝胶的电解质(例如, CNC/PIL 离子凝胶<sup>[16]</sup> 的电导率为  $0.0078 \text{ S/cm}$ ),而加入纳米纤维素形成的 2CNF-Gel-2M 的电导率高达  $0.7 \sim 0.8 \text{ S/cm}$ ,约为原始无机水凝胶的 7 倍。冷冻后,其电导率仍高达约  $2.3 \text{ S/cm}$ ,约为无机矿物水凝胶的 13 倍。EIS 对水凝胶的测试频率范围为  $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ ;在高频下,  $x$  轴上的截距代表了 Nyquist 图中水凝胶的电阻。图 12 显示, 2CNF-Gel-2M 的电阻小于 Gel-1M,且 Gel-1M 和 2CNF-Gel-2M 在冷冻前后的测量结果表明, 2CNF-Gel-2M 的电阻在冷冻后有所下降,而含有纳米纤维素的铁氧体水凝胶 2CNF-Gel-2M 的电阻几乎仅为铁氧体水凝胶 Gel-1M 的十分之一。2CNF-Gel-2M 表现出更大的氧化还原电流,这是由于单位体积内更多的氧化还原中心,以及纳米纤维素上的活性基团与无机网络交联形成的更强的配位效应,从而显著提高了导电性。CV 曲线如图 13 所示,在扫描速率为  $10 \sim 100 \text{ mV/s}$  时, Gel-1M 有一对不太明显的氧化还原峰,而 2CNF-Gel-2M 在  $-0.2 \sim$

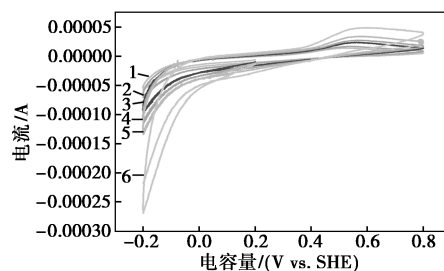


1—冷冻前 Gel-1M;2—冷冻后 Gel-1M  
(a) Gel-1M 的 Nyquist 图

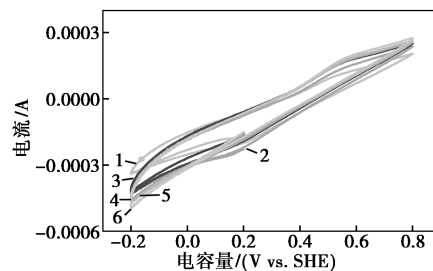


1—冷冻前 2CNF-Gel-2M;2—冷冻后 2CNF-Gel-2M  
(b) 2CNF-Gel-2M 的 Nyquist 图

图 12 不同水凝胶的交流阻抗图



(a) Gel-1M 在不同扫描速率下的 CV 曲线



(b) 2CNF-Gel-2M 在不同扫描速率下的 CV 曲线

1— $10 \text{ mV/s}$ ;2— $20 \text{ mV/s}$ ;3— $40 \text{ mV/s}$ ;4— $60 \text{ mV/s}$ ;  
5— $80 \text{ mV/s}$ ;6— $100 \text{ mV/s}$

图 13 不同凝胶的循环伏安曲线

$0.8 \text{ V}$  之间有一对显著的氧化还原峰。这种可逆的氧化还原反应是影响水凝胶电容的主要因素。此外,从低到高的所有 CV 曲线形状相似,仅氧化还原峰有轻微变化,表明这种纳米纤维素-三价钼酸盐水凝胶具有更优异的电容性能。

### 3 结论

本研究以铁钼酸盐无机水凝胶的合成为基础,通过与纳米纤维素的结合,成功制备出一种具备高导电性的纳米纤维素-铁钼酸盐复合水凝胶。该合成方法经济高效、操作简便且对环境友好,仅需将过硫酸铵氧化的纤维素与两种常见的无机盐  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合,无需添加保水剂即可自发产生防冻效果。通过现代分析仪器对所制备的复合水凝胶进行了详细的表征分析。XRD 和 SEM 分析揭示了水凝胶中存在铁钼酸盐纳米纤维网络结构;FT-IR 分析表明,纳米纤维表面的自由羟基活性基团能有效结合小分子水,促进其自由进入水系统,防止添加剂浓度超过共晶点浓度时发生冻结变性,形成不完全冻结区域,从而降低共晶点温度并减少冰晶形成量。当 CNF 与铁、钼的摩尔比为  $2:2:1$  时,通过羟基桥接与  $\text{COO}^- - \text{Fe}^{3+}$  配位构建的有机-无机双交联网络显著增强了体系中结合水的比例,抑制了自由水的结晶过程;同时,通过调控凝胶浓度使其高于共晶点浓度,形成不完全冷冻

区,从而降低冰晶生成量,实现抗冻特性。

本文所制备的高导电抗冻纳米纤维素/钼酸铁双交联复合水凝胶,其导电性(2.3 S/cm)优于纯钼酸铁无机水凝胶,且能在不引入其他抗冻保水剂的情况下产生抗冻效应。该水凝胶在-20℃的低温环境下仍能保持柔韧性和高导电性,具有稳定的电化性能学和宽电位窗口(-0.2~0.8 V),显著拓展了导电水凝胶的工作温度范围。该制备方法简便、所用材料绿色环保且成本低廉,符合可生物降解特性与双碳理念,在低温柔性导电材料应用领域展现出广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Kwon H J, Osada Y, Gong J P. Polyelectrolyte gels-fundamentals and applications[J]. Polymer Journal, 2006, 38(12): 1211-1219.
- [2] Thakur V K, Thakur M K. Eco-friendly polymer nanocomposites: Processing and properties[M]. New Delhi: Springer, 2015.
- [3] Lei W, Suzuki N, Terashima C, et al. Hydrogel photocatalysts for efficient energy conversion and environmental treatment[J]. Polymer Journal, 2021, 53(3): 439-447.
- [4] Wu M, Chen J, Ma Y, et al. Ultra elastic, stretchable, self-healing conductive hydrogels with tunable optical properties for highly sensitive soft electronic sensors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24718-24733.
- [5] Alizadehgiashi M, Nemr C R, Chekini M, et al. Multifunctional 3D-printed wound dressings[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 12375-12387.
- [6] Cheng G, Mi L, Cao Z, et al. Functionalizable and ultrastable zwitterionic nanogels[J]. Langmuir, 2010, 26(10): 6883-6886.
- [7] Babkair S S, Alzubaydi R A, Ansari A A, et al. Dye sensitized solar cells based on double-layered titanium dioxide and their evaluation in tropical hot desert climate of Saudi Arabia[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 133: 106206.
- [8] Huang H, Han L, Fu X, et al. A powder self-healable hydrogel electrolyte for flexible hybrid supercapacitors with high energy density and sustainability[J]. Small, 2021, 17(10): 2006807.
- [9] 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.
- [10] Zhang Q, Liu X, Zhang J, et al. A highly conductive hydrogel driven by phytic acid towards a wearable sensor with freezing and dehydration resistance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(39): 22615-22625.
- [11] Nonoyama T, Wada S, Kiyama R, et al. Double-network hydrogels strongly bondable to bones by spontaneous osteogenesis penetration[J]. Advanced Materials, 2016, 28(31): 6740-6745.
- [12] 崔清亮, 郭玉明, 程正伟. 冷冻干燥物料共晶点和共熔点的电阻法测量[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5): 65-69.
- [13] Azad M. Synthesis of iron molybdate and evaluation of the methods (review)[J]. International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology, 2021, 6(1): 548-593.
- [14] Fayter A E R, Hasan M, Congdon T R, et al. Ice recrystallisation inhibiting polymers prevent irreversible protein aggregation during solvent-free cryopreservation as additives and as covalent polymer-protein conjugates[J]. European Polymer Journal, 2020, 140: 110036.
- [15] Biggs C I, Bailey T L, Graham B, et al. Polymer mimics of biomacromolecular antifreezes[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1546.
- [16] Agua I D, Porcarelli L, Curto V F, et al. A Na<sup>+</sup> conducting hydrogel for protection of organic electrochemical transistors[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(18): 2901-2906. ■

(上接第 202 页)

### 参考文献

- [1] 祁文博, 李澜鹏, 乔凯, 等. 一种合成甲基异戊基酮的方法: CN 114685257B[P]. 2024-04-09.
- [2] 祁文博, 艾抚宾, 赵响宇, 等. 一种合成甲基异戊基酮的方法: CN 114436794B[P]. 2024-08-13.
- [3] Mccusker O J, Tennant B, Ciula J. Processes for the preparation of higher molecular weight ketones: US 20040122261[P]. 2004-06-24.
- [4] 缪振敢, 唐志民, 李世伍, 等. 制备甲基异戊基酮的装置和方法: CN 116462580A[P]. 2023-07-21.
- [5] 郇威瀚. 水滑石固体碱催化剂的活性位结构调控及其对甲醛与异丁醛羟醛缩合反应的催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [6] Appaturi J N, Ratti R, Phoon B L, et al. A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 4445-4469.
- [7] 高枫, 王帮贺, 裴世红. 丙酮气相一步法合成甲基异丁基酮催化剂[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(5): 358-361.
- [8] 温泉. 不同方法制备丙酮一步法合成甲基异丁基酮催化剂 Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比较[J]. 辽宁化工, 2006, 35(6): 317-318, 321.
- [9] Schimming S M, Foo G S M, LaMont O D, et al. Kinetics of hydrogen activation on ceria zirconia[J]. Journal of Catalysis, 2015, 329: 335-347.
- [10] Cui J, Yang T, Xu T, et al. Hydrogen spillover enhances the selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$  unsaturated aldehydes on the Cu-O-Ce interface[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2025, 44(1): 100438.
- [11] 张琳琳, 张梅, 刘淑芝. 非贵金属催化剂催化制备对氨基苯酚研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 72-75.
- [12] 高腾飞, 邓博文, 孟瑞红, 等. 金属氧化物改性对铜锌铝催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢的影响研究[J]. 现代化工, 2024, 44(12): 204-209.
- [13] Si R, Raitano J, Yi N, et al. Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 180(1): 68-80.
- [14] 孙伟, 崔丽凤. Ce-Cu 协同作用对 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲基乙炔化性能的影响[J]. 现代化工, 2024, 44(8): 152-157.
- [15] 于剑锋. 丙酮一步法合成甲基异丁基酮[J]. 工业催化, 1999, 7(1): 8-14. ■