

# 无机/生物质复合水凝胶的界面调控及其应用研究

吴金璐, 毛辉麾\*, 叶子欣  
(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**通过氯化铁和钼酸铵的协同作用,构建了无机/生物质复合水凝胶的无机结构,并引入了聚乙烯醇(PVA)和单宁酸(TA)的有机体系。该复合水凝胶在保持无机金属水凝胶的优异导电性和传感性能的同时,赋予了有机水凝胶良好的力学特性,单宁酸的抗氧化特性亦能在水凝胶中得到体现。利用乙二醇作为分散剂,实现了水凝胶的均质性,促进了TA与PVA之间的共价交联。此外,TA与 $Fe^{3+}$ 之间的螯合配位作用形成了酚羟基金属键,而钼酸铵的加入促进了Fe/Mo协同配位,进一步形成了 $Fe_2(MoO_4)_3$ ,从而使得水凝胶的交联结构更为紧密。随着铁离子浓度的增加,交联密度亦得到显著提升,这不仅增强了水凝胶的力学性能,也改善了其电学性能,从而在传感应用领域展现出更佳潜力。

**关键词:**无机/生物质复合水凝胶;导电;传感;抗氧化

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0111-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.020

## Interfacial regulation and application of inorganic/biomass composite hydrogels

WU Jin-lu, MAO Hui-hui\*, YE Zi-xin

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

**Abstract:**An inorganic framework of inorganic/biomass composite hydrogels was constructed through the synergistic effect of ferric chloride and ammonium molybdate, followed by the introduction of an organic system comprising polyvinyl alcohol (PVA) and tannic acid (TA). This composite hydrogel maintains the excellent electrical conductivity and sensing performance of inorganic metal hydrogels while endowing the organic hydrogel with favorable mechanical properties. The antioxidant characteristics of tannic acid are also preserved within the hydrogel. Ethylene glycol was used as a dispersant to achieve homogeneity of the hydrogel and promote covalent crosslinking between TA and PVA. Furthermore, the chelation coordination between TA and  $Fe^{3+}$  formed phenolic hydroxyl-metal bonds, while the addition of ammonium molybdate facilitated Fe/Mo synergistic coordination, further generating  $Fe_2(MoO_4)_3$ , which resulted in a more compact crosslinked network. As the ferric ion concentration increased, the crosslinking density was significantly enhanced, which not only improved the mechanical properties of the hydrogel but also enhanced its electrical performance, thereby demonstrating superior potential for sensing applications.

**Key words:** inorganic/biomass composite hydrogel; electrical conductivity; sensing; antioxidant

水凝胶是一种三维交联网络结构,其中包含大量水分。根据其三维网络的组成成分,水凝胶可被分类为有机水凝胶或无机水凝胶<sup>[1]</sup>。由于聚合物链的固有柔韧性,有机聚合物水凝胶展现出卓越的机械性能,并在生物医学应用、设备制造及机械工程等领域得到广泛应用。

无机/生物质复合水凝胶是一种特殊的三维网络结构水凝胶,它结合了无机材料与天然生物质高分子。该复合材料的设计理念在于利用无机成分与有机生物质成分的各自优势,以克服单一材料的局限性,从而合成出性能更优越、功能更丰富的复合材

料。其核心结构由生物质高分子(即有机网络)和无机材料构成,其中生物质高分子提供凝胶的基本骨架和亲水性环境,而无机材料则以分散或嵌入的形式存在于生物质高分子网络中,赋予复合材料特定的物理、化学或生物功能<sup>[2-3]</sup>。

无机/生物质复合水凝胶通过结合功能丰富的无机材料与生物相容性良好的天然生物质高分子,创新性地解决了单一材料性能不足的问题。该复合材料表现出显著增强的力学性能、卓越的多功能性、良好的生物相容性以及可设计的理化性质,使其在生物医学工程(如组织工程、药物递送、伤口修复、

收稿日期:2025-07-31;修回日期:2026-03-04

基金项目:江苏省教育厅重大研究项目(24KJA430003)

作者简介:吴金璐(2001-),男,硕士生,研究方向为功能水凝胶,2108403578@qq.com;毛辉麾(1981-),男,博士后,副教授,研究方向为纳米半导体材料和功能水凝胶的研究开发及其应用等,通讯联系人,maohuihui\_beijing@126.com。

诊疗一体化)、环境修复、柔性电子、能源存储等众多领域具有广阔的应用前景<sup>[4-5]</sup>。尽管在分散性、界面调控、长期安全性以及规模化生产等方面仍存在挑战,但该领域的研究热度持续上升,不断有新的设计策略和性能优异的材料体系出现,显示出巨大的未来发展潜力<sup>[6]</sup>。

无机/生物质复合水凝胶通常呈现为互穿网络或半互穿网络结构,其中无机相与有机相在纳米或微米尺度上紧密结合<sup>[7]</sup>。无机材料的引入能够实现与生物质高分子链的物理交联(例如黏土片层、纳米颗粒),或与高分子链上的官能团发生化学相互作用/交联(如氢键、配位键、静电相互作用、共价键)。水凝胶的结构对其溶胀行为、力学性能、物质传输特性和功能具有决定性影响<sup>[8]</sup>。

无机/生物质复合水凝胶的优势在于无机填料(尤其是纳米片/纳米棒)能够有效分散应力,显著提高水凝胶的强度、韧性、模量和抗疲劳性,从而克服了传统生物质水凝胶普遍偏软的缺陷。生物质高分子通常具备良好的生物相容性和可降解性。通过精心选择无机成分(如特定黏土、生物活性玻璃、某些金属氧化物),复合材料整体可适用于生物医学领域。无机网络或填料的引入能够增强水凝胶对温度、pH 或离子强度的耐受性,延缓降解速率,从而显著提升水凝胶的稳定性。通过调整无机材料的类型、尺寸、形貌、含量以及复合方式,可以精确调控水凝胶的孔隙率、溶胀率、降解速率、机械强度和功能<sup>[9-12]</sup>。

单宁酸是一种天然多酚类化合物,广泛存在于多种植物中(如五倍子、茶叶、橡树皮),具有独特的化学活性和生物活性。其分子结构中含有的多个邻苯二酚和没食子酸基团,赋予了其强大的金属螯合、抗氧化、抗菌及交联能力,使其在医药、食品、材料科学等领域具有广泛的应用。 $\text{Fe}^{3+}$  能够与酚羟基物质(如聚多巴胺、单宁酸、儿茶酚等)交联,赋予水凝胶良好的导电性、抗菌性和韧性<sup>[13-16]</sup>。在功能性细菌抑制方面,Li 等<sup>[17]</sup>开发了单宁酸螯合的  $\text{Fe}^{3+}$  修饰的二硫化钼纳米片,显示出对感染伤口愈合的巨大潜力。Xu 等<sup>[18]</sup>研究了 TA/ $\text{Fe}/\text{AgNPs}$  纳米薄膜所具有的物理抗菌活性和光动力抗菌疗法(PAT)效果。值得注意的是,TA 主要用于螯合<sup>[19-22]</sup>,其相邻的羟基为  $\text{Fe}^{3+}$  提供了螯合位点<sup>[23]</sup>,形成三维交联金属-苯酚网络<sup>[24]</sup>,进一步增强了其抗炎和抗氧化特性<sup>[25]</sup>。然而,使用 TA 与  $\text{Fe}^{3+}$  结合时,难以避免高硬度的缺陷。利用聚乙烯醇(PVA)的柔韧性,将其用

于封装  $\text{Fe}^{3+}$  和 TA,以提高水凝胶的柔韧性<sup>[26-28]</sup>。通过螯合交联和乙二醇分散,利用 PVA 封装 TA/ $\text{Fe}^{3+}$  开发出功能性双网络均相水凝胶,以实现协同抗菌和加速感染伤口愈合的促进作用<sup>[29]</sup>。

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。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,获得了具备优异抗冻性的自导电无机水凝胶<sup>[30]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

BSM-220.4 型电子天平,上海卓精电子科技有限公司;DHG-9035A 型鼓风干燥箱,上海鳌珍仪器制造有限公司;DDS-11A 型电导率仪,上海仪电科仪股份有限公司;CMT6103 型电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司;傅里叶变换红外光谱(FT-IR),美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20;X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Scientific K-Alpha。

### 1.2 实验试剂

六水合氯化铁(分析纯)、四水合七钼酸铵(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司;聚乙烯醇 1799 型(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;单宁酸(分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 样品的制备

采用电子分析天平精确称取 1 g 单宁酸(TA),置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 去离子水与乙二醇(体积比为 1:1)的混合溶剂,通过超声波处理 10 min 以确保 TA 完全溶解。随后,精确称取 3 g 聚乙烯醇(PVA)并加入上述溶液中,将混合物置于 95℃ 的水浴锅中加热 2 h。接着,使用电子分析天平称取 1.35 g 氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )至 25 mL 烧杯中,加入 5 mL 乙二醇并超声处理直至  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  完全溶解。另外,称取 0.883 g 钼酸铵[( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]至另一 25 mL 烧杯中,加入 5 mL 去离子水并超声处理直至 ( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 完全溶解。首先将  $\text{FeCl}_3$  溶液缓慢倒入含有 PVA 的混合溶液中,并搅拌 30 min 以促进混合均匀。随后,将 ( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 溶液加入到混合溶液中,继续机械搅拌 30 min。将最终得到的溶液倒入模具中,并在

-20℃条件下冷冻6 h。冷冻后的凝胶体在室温下解冻,然后浸入去离子水中以去除乙二醇,每6 h更换一次去离子水,持续24 h。所得水凝胶命名为PVA-Gel-1M。按照相同步骤制备,不添加 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的样品命名为PVA-Gel-1Fe,将 $\text{FeCl}_3$ 的用量加倍至2.70 g的样品命名为PVA-Gel-2M。最后,制备仅含有钼酸铵和氯化铁的无机水凝胶,命名为Gel-1M。

### 1.3.2 样品表征

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

### 1.3.3 无机/生物质复合水凝胶的环境稳定性测试

用电子天平分别称取10.0 g Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M于称量纸上,暴露在温度为25℃、湿度为40%的环境下,每隔1 h观察水凝胶干燥质量变化,一共记录8 h。

### 1.3.4 无机/生物质复合水凝胶力学性能测试

使用中国美特斯工业系统CMT6103电子万能试验机对长为40 mm,宽为8 mm,厚度为3 mm的水凝胶样品进行力学性能测试,以5 mm/min的恒定拉伸速度测试水凝胶样品。测试水凝胶的弹性模量,断裂伸长率,拉伸断裂应力,拉伸强度和最大承受力。

### 1.3.5 无机/生物质复合水凝胶的电化学性能测试

使用江苏东华DH7000D电化学工作站通过循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试柔性超级电容器的电化学性能。

电导率的计算公式如式(1)所示。

$$\sigma = L / (S \times R) \quad (1)$$

式中, $\sigma$ 为电导率,S/m; $R$ 为电阻, $\Omega$ ; $S$ 为导体的横截面积, $\text{m}^2$ ; $L$ 为导体的长度,m。

### 1.3.6 传感性能测试

将尺寸为4 cm×1 cm导电水凝胶连接到江苏东华DH7000D电化学工作站上进行传感性能测试。通过恒电位极化法记录导电水凝胶电流变化情况,极化电压设置为2 V,采样间隔为0.01 s。

### 1.3.7 无机/生物质复合水凝胶的抗氧化活性测定

用无水乙醇配制0.1 mmol/L的DPPH溶液,于4℃下低温避光保存。制备干扰对照样品:不加入TA,用同样的方法流程,加入等量PVA、等体积的 $\text{FeCl}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 的溶液,干扰对照样品的目的是排除仅由干扰离子 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mo}^{6+}$ 造成的DPPH

清除的影响。

分别称取实验样品PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M和干扰对照样品160 mg置于离心管中加入4 mL无水乙醇,在恒温振荡器中于37℃下振荡30 min。加入4 mL DPPH溶液,摇匀后37℃静置,避光反应30 min,观察颜色变化。测定两组样品溶液在517 nm下的吸光度( $A_i$ 、 $A_c$ )及DPPH与无水乙醇混合液的吸光度 $A_0$ 。最后测量干扰对照组的吸光度 $A_c$ 。自由基清除率按公式(2)计算。

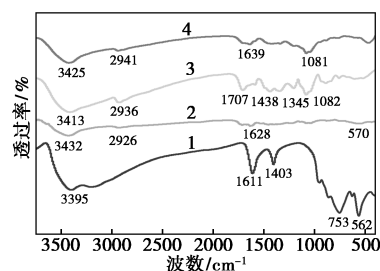
$$\text{DPPH 清除率}(\%) = [1 - (A_i - A_c) / A_0] \times 100 \quad (2)$$

式中, $A_i$ 为实验样品与DPPH溶液混合后的吸光度; $A_c$ 为干扰对照样品与DPPH溶液混合后的吸光度; $A_0$ 为无水乙醇与DPPH溶液混合液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无机/生物质复合水凝胶力的红外光谱分析

图1展示了Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的傅里叶变换红外光谱图。在3 200~3 600  $\text{cm}^{-1}$ 区间内出现的宽峰,归因于羟基(—OH)的特征吸收,主要源自聚乙烯醇(PVA)的羟基以及单宁酸的酚羟基(Ar—OH)所形成的氢键网络。由于PVA是PVA-Gel-2M、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-1Fe的主要成分,因此这些样品均展现出强烈的宽吸收峰。峰的宽度和位置的微小差异通常与分子间氢键的强度和类型相关。PVA-Gel-1Fe在3 432  $\text{cm}^{-1}$ 处的相对较高波数可能暗示了 $\text{Fe}^{3+}$ 的引入对氢键网络产生了影响,或者部分羟基参与了配位作用。



1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M; 4—PVA-Gel-2M

图1 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的傅里叶变换红外光谱图

在2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 区间内,主要观察到亚甲基(— $\text{CH}_2$ —)的不对称伸缩振动,这一振动源自PVA的主链。所有样品在此区域均呈现出尖锐且强烈的吸收峰(位置分别标记为2 941、2 936、2 926、2 936  $\text{cm}^{-1}$ )。这表明PVA骨架是样品中的

另一个吸收特征。峰的位置和强度的相似性表明所有样品均含有丰富的 PVA 链段。

在 1 600~1 750  $\text{cm}^{-1}$  区间内,主要为羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动,其中 1 707  $\text{cm}^{-1}$  处的游离羰基( $\text{C}=\text{O}$ )振动可能源自单宁酸(TA)或 PVA 残留的醋酸酯。1 639  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰表明了金属配位羰基的存在(TA 的  $\text{C}=\text{O}$  与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$  螯合后峰位发生红移)。在含有 TA 的样品 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 中,1 639  $\text{cm}^{-1}$  处的峰显著表明 TA 与金属离子形成了配位键。

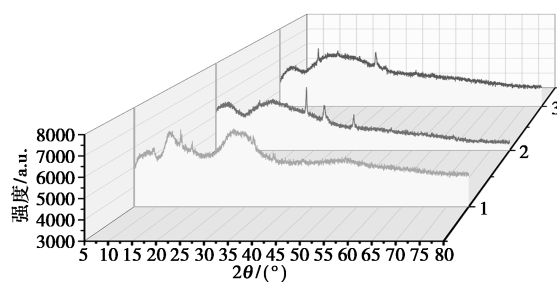
在 1 300~1 450  $\text{cm}^{-1}$  区间内,观察到酚羟基弯曲振动(1 438、1 345、1 403  $\text{cm}^{-1}$ )以及单宁酸的酚羟基( $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ )面内弯曲振动。这些特征仅存在于含有 TA 的样品(PVA-Gel-2M/1M/1Fe)中,证实了 TA 成功地被引入到凝胶中。

在 <600  $\text{cm}^{-1}$  区间内,金属-氧键振动峰位(573、562  $\text{cm}^{-1}$ )主要来源于  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}$  杂多酸结构,以及  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$  或  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}$  的伸缩振动。

在凝胶中,单宁酸与金属离子的协同作用通过酚羟基与 PVA 形成强氢键网络(3 400  $\text{cm}^{-1}$ ),从而增强凝胶的稳定性。通过羰基与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$  的螯合(1 639  $\text{cm}^{-1}$ ),形成了金属配位交联点。在金属离子配位的差异中,PVA-Gel-1Fe 仅形成  $\text{Fe}^{3+}-\text{TA}$  配位键。而在 PVA-Gel-1M/2M 中形成了  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}$  杂多酸结构(573/562  $\text{cm}^{-1}$ ),显著增强了交联密度。Gel-1M 由于缺乏 PVA 与 TA 的参与,仅依赖于较弱的物理交联(氢键),导致凝胶结构相对松散。

### 2.2 无机/生物质复合水凝胶力的 XRD 分析

图 2 展示了 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M 3 种样品的 X 射线衍射(XRD)对比图。通过 XRD 图谱分析,Gel-1M 样品在 24.1° 和 33.1° 处呈现出尖锐的衍射峰,表明其具有较高的结晶度,主要晶相为钼酸铁 [ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ] 微米晶体,且晶粒尺寸较大,表现为峰形窄且强度高。PVA-Gel-1Fe 样品的 XRD 图谱在 20° 至 40° 范围内呈现宽泛的包络峰,显示出无明显结晶性。而 PVA-Gel-1M 样品在 26.5° 和 33.5° 处的衍射峰宽化,表明其结晶性较低,主晶相为  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  纳米晶体。研究发现,纯无机水凝胶的结晶性最高,而有机物的引入会抑制晶体的生长。单独的铁离子在水凝胶中无法结晶生长,但当引入钼酸铵后,形成的无机/生物质复合水凝胶的结晶性有所提高,从而在一定程度上改善了结晶性不足的问题。

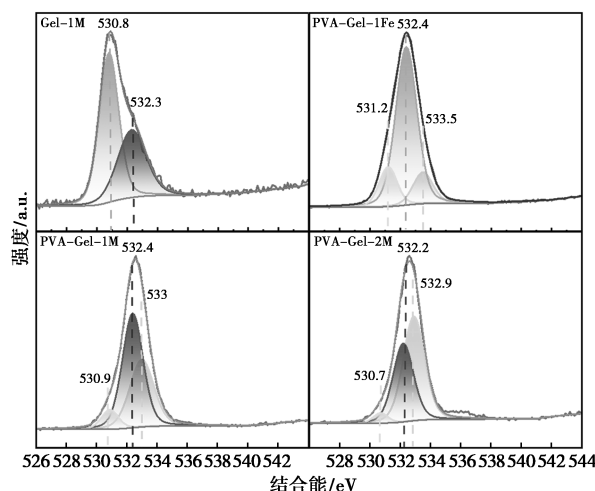


1—Gel-1M;2—PVA-Gel-1Fe;3—PVA-Gel-1M

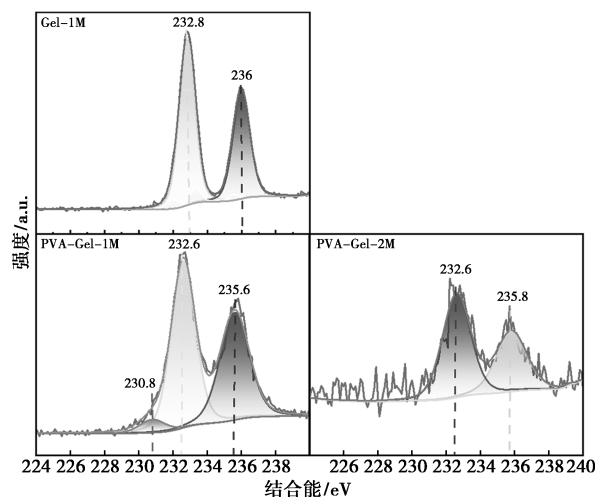
图 2 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M 的 XRD 对比图

### 2.3 无机/生物质复合水凝胶力的 XPS 分析

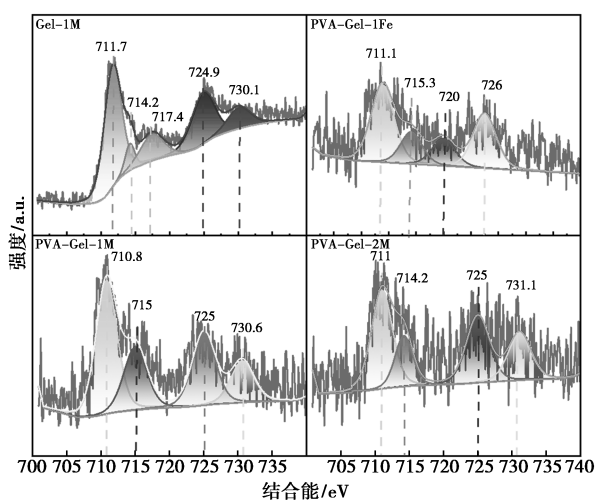
图 3 展示了 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果。通过图 3 的观察,Gel-1M 样品中检测到羟基、 $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的存在。O 1s 光谱经拟合后呈现出两个特征峰,分别位于 530.8 eV 和 532.3 eV,分别



(a) Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 O 分谱图



(b) Gel-1M、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 Mo 分谱图



(c) Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 Fe 分谱图

图 3 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 X 射线光电子能谱图

对应 Fe-O-Mo 复合氧化物和羟基。Mo 3d 光谱在 232.8 eV 和 236 eV 处的两个峰表明 Mo 元素以  $\text{Mo}^{6+}$  的形式存在于水凝胶的框架结构中。Gel-1M 中的铁完全以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在,未观察到还原现象, $\text{Fe}^{3+}$  主要形成孤立的八面体配位结构,类似于类羟基氧化铁。

单宁酸引入后,配位机制发生了根本性的变化。PVA-Gel-1Fe 的  $\text{Fe} 2p_{3/2}$  结合能显著负移至 711.1 eV,较 Gel-1M 降低了 0.6 eV,这一现象归因于单宁酸酚氧基 ( $\text{C}-\text{O}^-$ ) 向  $\text{Fe}^{3+}$  供电子,形成了稳定的  $[\text{Fe}(\text{O}-\text{Ar})_6]^{3-}$  八面体整合结构。O 1s 光谱经拟合后呈现出 3 个特征峰,分别位于 533.5 eV ( $\text{H}_2\text{O}$ )、532.4 eV (TA 和 PVA 中的羟基) 和 531.2 eV (以  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$  形式配位的酚氧基  $\text{C}-\text{O}^-$ )。

在体系中同时存在铁与钼 (PVA-Gel-1M) 时,单宁酸作为桥联配体介导了 Fe-O-Mo 协同作用,使得结合能 (710.8 eV) 介于 Gel-1M 与 PVA-Gel-1Fe 之间,卫星峰位移至 715 eV,表明钼的 d 轨道参与配位并引发了局部电子重组。Mo 3d 光谱除了在 235.6 eV 和 232.6 eV 出现  $\text{Mo}^{6+}$  的两个峰外,在 230.8 eV 处出现了被 TA 还原的  $\text{Mo}^{5+}$ 。O 1s 光谱经拟合后同样呈现出 3 个特征峰,分别对应  $\text{H}_2\text{O}$ 、TA/PVA 未配位的酚羟基,以及 530.9 eV 处 Fe/Mo 协同配位 TA 的 Fe-O/Mo-O。

在 PVA-Gel-2M 中,铁浓度效应尤为显著。高浓度的铁离子饱和了单宁酸的配位位点,促使结合能恢复至 711.7 eV,并形成了 Fe-O-Fe 聚合物簇,

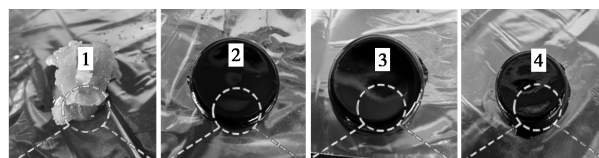
其卫星峰强度显著增强 (720.3 eV) 且展宽,反映了铁簇的多配位环境。

在该条件下,钼的配位与还原被竞争性抑制,Mo 3d 谱中仅检测到  $\text{Mo}^{6+}$  信号。PVA-Gel-2M 中 O 1s 光谱经拟合后呈现出水、羟基和氧与金属配位的 3 个特征峰。Mo 3d 光谱仅在 235.8 eV 和 232.6 eV 处出现  $\text{Mo}^{6+}$  的两个峰,表明钼还原被抑制。

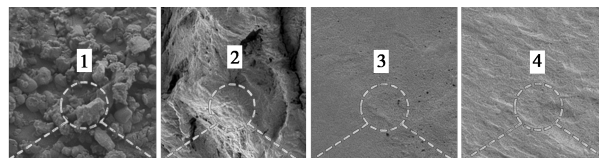
综上所述,铁的结合能与卫星峰特征受到三重调控:单宁酸配位主导电子密度重分布 (结合能负移 1.0~1.7 eV);  $\text{MoO}_4^{2-}$  协同通过 Fe-O-Mo 桥键调节配位场强度;铁浓度升高引发配位饱和,驱动 Fe-O-Fe 簇聚。这一发现为设计有机-无机杂化凝胶的电子结构提供了关键依据:单宁酸体系适用于催化等需电子转移的场景。

## 2.4 无机/生物质复合水凝胶力的 SEM 分析

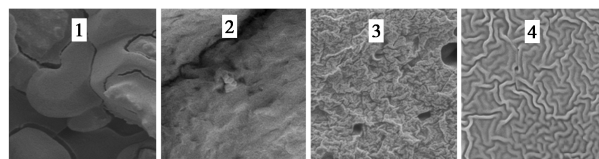
图 4 展示了 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的实物图及其扫描电子显微镜 (SEM) 图像。从图 4(a) 中可以观察到,纯无机水凝胶 Gel-1M 呈现出蜡质外观,其结构主要通过金属键交联,表现出相对松散的结构特征。相较之下,无机/生物质复合水凝胶 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 则呈现出类似果冻的质地,其结构通过共价键、金属键和氢键的协同作用显著增强了水凝胶的交联程度,从而提升了其机械强度和成型性能。进一步观察图 4(b) 和图 4(c),PVA-Gel-



(a) 不同凝胶的实物图



(b) 不同凝胶在 10 μm 下的微观形貌图



(c) 不同凝胶在 1 μm 下的微观形貌图

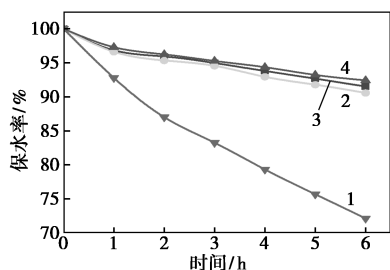
1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M;  
4—PVA-Gel-2M

图 4 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的实物和 SEM 对比图

1M 与 PVA-Gel-2M 的表面呈现出较为紧密的平面结构,而 Gel-1M 和 PVA-Gel-1Fe 的表面则呈现为颗粒状的紧密结构。PVA-Gel-2M 显示出最高的交联密度,表明生物质的引入有效提高了水凝胶的交联程度。此外,加入的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  作为填充剂,当铁离子浓度加倍后,形成的钼酸铁含量也随之增加,进一步强化了水凝胶的交联结构。

### 2.5 无机/生物质复合水凝胶力的保水性

在图 5 中观察到,PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 以及 PVA-Gel-1Fe 的保水率显著高于 Gel-1M。此现象可归因于聚乙烯醇(PVA)作为有机组分,其分子链上丰富的羟基能够形成氢键,从而增强对水分的吸附能力。此外,无机与有机交联网络的相互渗透构建了更为致密和稳定的三维网络结构,有效抑制了水分的流失,使得保水率下降速率减缓。相比之下,Gel-1M 仅依赖于单一的无机交联,其网络结构相对较为疏松,对水分的吸附能力较弱,导致水分更易蒸发,进而使得保水率迅速下降。



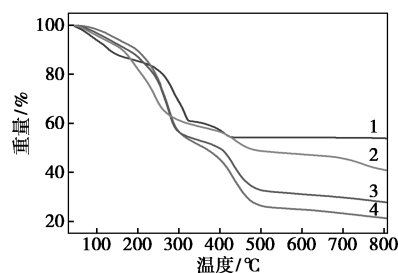
1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M;  
4—PVA-Gel-2M

图 5 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、  
PVA-Gel-2M 在 25°C 环境下放 6 h 的保水率

### 2.6 无机/生物质复合水凝胶力的热重

图 6 展示了 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的热重分析(TG)曲线。在初始失重阶段( $<150^\circ\text{C}$ ),所有样品均表现出轻微的失重现象(约 5%~10%),这主要归因于材料中吸附水或溶剂的蒸发。Gel-1M 的热稳定性最差,其在约  $300^\circ\text{C}$  时开始出现急剧且快速的分解失重现象。这说明基础凝胶的聚合物骨架在该温度下热稳定性不足,导致主链断裂和挥发。Gel-1M 在相对较低的温度范围内(可能在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  之间)几乎完全分解,残炭率极低。相比之下,PVA-Gel-1Fe 的热稳定性显著优于 Gel-1M,其主要分解起始温度推迟至约  $400^\circ\text{C}$ ,并且失重速率较慢,曲线更为平缓。这表明铁离子的引入有效提升了聚合物网络的热稳定性,可能是因为  $\text{Fe}^{3+}$  与 PVA 的  $-\text{OH}$  基团形成了配

位交联点。PVA-Gel-1M 的热稳定性优于 PVA-Gel-1Fe,其主要分解起始温度进一步推迟至约  $450^\circ\text{C}$  或更高。失重速率比 PVA-Gel-1Fe 更慢,曲线更为平缓。这表明钼酸根离子( $\text{MoO}_4^{2-}$ )的引入提供了额外的稳定作用,可能的机制包括钼酸根参与配位交联,催化聚合物在较低温度下发生脱水、环化等反应,形成更稳定的结构(如共轭双键或芳香结构),以及与铁离子形成更复杂的、热稳定性更高的金属-有机网络或簇。PVA-Gel-2M 展现出所有样品中最佳的热稳定性,其主要分解起始温度最高(接近或超过  $500^\circ\text{C}$ ),在整个分解温度范围内,失重速率最慢,曲线最为平缓,最终残炭率也是最高的。这清晰地证明了更高浓度的金属离子( $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$ )能够构建更为密集、稳定的交联网络,显著抑制了聚合物的热分解挥发。

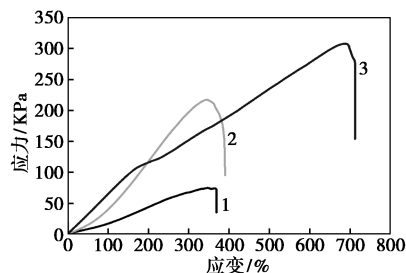


1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M;  
4—PVA-Gel-2M

图 6 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、  
PVA-Gel-2M 的 TG 曲线

### 2.7 无机/生物质复合水凝胶力学性能测试

图 7 显示,PVA-Gel-1M 与 PVA-Gel-1Fe 的应变值相近,然而,后者最大应力值约为前者的 3 倍,这表明无机水凝胶的内部形成显著增强了材料的力学性能。进一步地,当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度翻倍至 PVA-Gel-2M 时,应变与应力均实现了显著增长。



1—PVA-Gel-1Fe; 2—PVA-Gel-1M; 3—PVA-Gel-2M

图 7 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、  
PVA-Gel-2M 的应力-应变曲线

根据表 1 数据,引入钼酸铵后,水凝胶从单一网

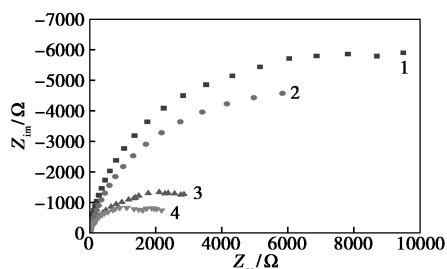
络交联结构转变为复合水凝胶结构,导致除断裂伸长率外的多项力学性能指标均有所提升,包括弹性模量、拉伸断裂应力、拉伸强度及最大力。此外,随着铁离子浓度的增加,其他力学性能指标的增强亦伴随着断裂伸长率的提高。

表1 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的力学性能

|             | 弹性模量/<br>kPa | 断裂伸长率/<br>% | 拉伸断裂应力/<br>kPa | 拉伸强度/<br>kPa | 最大力/<br>N |
|-------------|--------------|-------------|----------------|--------------|-----------|
| PVA-Gel-1Fe | 3            | 368.44      | 40             | 80           | 1.8       |
| PVA-Gel-1M  | 80           | 390.02      | 100            | 220          | 5.2       |
| PVA-Gel-2M  | 70           | 710.94      | 150            | 310          | 7.4       |

## 2.8 电化学性能分析

图8展示了Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的Nyquist图,揭示了电荷转移过程及其机理。Gel-1M的转移电阻( $R_{ct}$ )最低,归因于凝胶中钼酸铁与 $Fe^{3+}$ 的充分接触,形成了[Fe-Mo-O]电子桥结构,从而促进了界面反应速率。PVA-Gel-1M相较于PVA-Gel-1Fe具有更优的性能,原因在于钼酸铁提供了层状离子通道,促进了离子的扩散,并且 $Fe^{3+}$ 嵌入钼酸铁晶格中,降低了氧化还原反应的活化能。而PVA-Gel-2M的 $R_{ct}$ 最高,推测是由于过量钼酸铁形成了 $Fe_2(MoO_4)_3$ 。

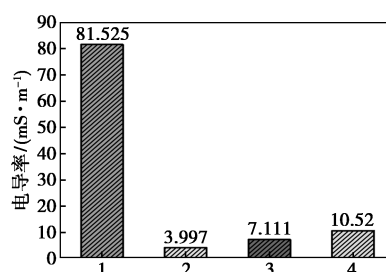


1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M; 4—PVA-Gel-2M

图8 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的Nyquist图

图9展示了PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的电导率图。纯无机水凝胶Gel-1M的电导率为81.525 mS/m,显著高于其他无机/生物质复合水凝胶。在无机/生物质复合水凝胶中,PVA-Gel-1M的电导率高于PVA-Gel-1Fe,这与图8中的结果一致,表明钼酸铁提供的离子通道增加了水凝胶的电导率。当铁离子浓度加倍后,PVA-Gel-

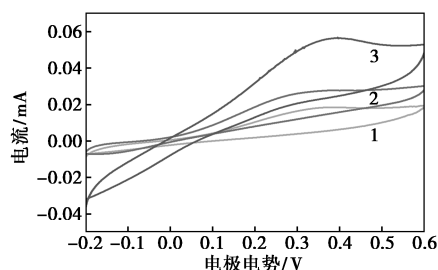
2M的电导率也有所提升,这与图8中PVA-Gel-2M转移电阻最高的结果相矛盾。图8仅反映了离子电导的情况,而PVA-Gel-1M主要表现为离子电导,PVA-Gel-2M则形成了电子导电网络,其真实电导是离子与电子混合电导。



1—Gel-1M; 2—PVA-Gel-1Fe; 3—PVA-Gel-1M; 4—PVA-Gel-2M

图9 Gel-1M、PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的电导率图

PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的CV图如图10所示。CV曲线包围面积 $S_{PVA-Gel-2M} > S_{PVA-Gel-1M} > S_{PVA-Gel-1Fe}$ ,因此电容 $C_{PVA-Gel-2M} > C_{PVA-Gel-1M} > C_{PVA-Gel-1Fe}$ 。PVA-Gel-1Fe电容最低。缺乏钼的协同作用,赝电容位点有限,导电性可能不足。PVA-Gel-1M中等电容。铁与钼的协同效应提升氧化还原反应效率和稳定性。PVA-Gel-2M电容最高。铁离子浓度高提供的赝电容活性位点增加,电荷存储能力增强。水凝胶中铁主导赝电容( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 氧化还原反应),含量增加直接提升电容。钼酸铵起辅助作用,抑制铁团聚、增加比表面积,并贡献额外赝电容( $Mo^{6+}/Mo^{5+}$ )。铁与钼可形成复合物,优化电子传导和反应动力学。



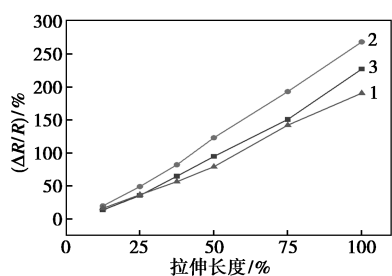
1—PVA-Gel-1Fe; 2—PVA-Gel-1M; 3—PVA-Gel-2M

图10 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M的CV图

## 2.9 传感性能测试

图11展示了PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 3种水凝胶传感器在不同拉伸应变下的电阻信号变化情况。研究发现,水凝胶的电阻值

与拉伸长度之间存在线性关系,这一特性使得通过电阻值的变化能够准确反映水凝胶的拉伸状态,从而在传感领域得到应用。在相同的拉伸长度变化条件下,PVA-Gel-1Fe 的电阻变化幅度最小,这与其固有的低电导率特性有关,导致其电阻变化不如其他样品显著。相比之下,PVA-Gel-1M 的电阻变化幅度最大,显示出更高的传感灵敏度。这可能归因于 PVA-Gel-1M 中水凝胶的孔隙结构较 PVA-Gel-2M 更为疏松,使得在受到拉伸应力时,其网络结构更易发生形变,进而引起更大的电阻变化。

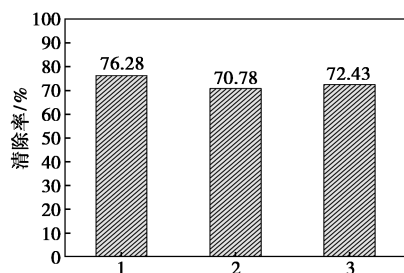


1—PVA-Gel-1Fe;2—PVA-Gel-1M;3—PVA-Gel-2M

图 11 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的拉伸应变下水凝胶传感器电阻信号变化情况

## 2.10 无机/生物质复合水凝胶的抗氧化活性测定

如图 12 所示,PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 对 DPPH 自由基的清除效率分别为 76.28%、70.78% 和 72.43%。在引入  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  后,清除效率有所下降, $\text{Mo}^{5+}$  的出现表明部分单宁酸参与了 Mo 的还原过程,导致 DPPH 自由基清除效率降低。当铁浓度增加时,Mo 的还原过程受到抑制,因此清除效率有所回升。综上所述,PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 水凝胶均展现出显著的抗氧化活性,有望在伤口敷料领域应用中减少氧化自由基的产生,进而促进伤口的愈合过程。



1—PVA-Gel-1Fe;2—PVA-Gel-1M;3—PVA-Gel-2M

图 12 PVA-Gel-1Fe、PVA-Gel-1M、PVA-Gel-2M 的 DPPH 自由基清除率图

## 3 结论

本研究以铁钼酸盐无机水凝胶和 PVA 与 TA 生物质水凝胶的合成作为基础,采用两种方法的结合策略。首先,通过 PVA 与 TA 的交联反应形成生物质水凝胶,随后与七钼酸铵和六水合氯化铁进行混合,进而通过一系列现代分析仪器进行表征。SEM 揭示了无机/生物质复合水凝胶的纳米纤维网络结构。FT-IR、XRD 和 XPS 分析表明,水凝胶中无机框架与生物质结构之间存在紧密的交联填充。当 PVA 和 TA 与双倍量的铁离子和钼酸铵混合时,观察到 Fe/Mo 协同配位作用于 TA 的酚羟基,并且大量的  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  填充于水凝胶结构中。本研究制备的无机/生物质复合水凝胶,在保持无机水凝胶导电性的基础上,显著提升了水凝胶的力学性能。具体而言,PVA-Gel-2M 的电导率为 10.52 mS/m,弹性模量为 70 kPa,断裂伸长率为 710.94%,拉伸断裂应力为 150 kPa,拉伸强度为 310 kPa,最大承受力达到 7.4 N。这些特性使得该水凝胶在传感应用方面具有潜力,并且保留了 TA 的抗氧化能力,使其在伤口敷料应用中展现出良好的抗菌效果。该制备方法简便,所用材料绿色环保且成本低廉,符合可生物降解的特性,并与双碳理念相契合,预示着在低温柔韧性导电材料和生物医学应用领域具有广阔的发展前景。

## 参考文献

- [1] 吕杰,程静,侯晓蓓.生物医用材料导论[M].上海:同济大学出版社,2016.
- [2] Ma J G, Wu C T. Bioactive inorganic particles-based biomaterials for skin tissue engineering[J]. Exploration, 2022, 2(5): 20210083.
- [3] 马雨晴,李政,郑国保,等.纳米纤维复合水凝胶研究进展[J]. 化学进展, 2024, 36(10): 1594-1606.
- [4] Hussain M K, Khatoun S, Nizami G, et al. Unleashing the power of bio-adsorbents; Efficient heavy metal removal for sustainable water purification[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 64: 105705.
- [5] Cho N H, Kim H, Kim J W, et al. Chiral inorganic nanomaterials for biomedical applications[J]. Chemistry, 2024, 10(4): 1052-1070.
- [6] Liao Y, He Q, Zhou F, et al. Current intelligent injectable hydrogels for in situ articular cartilage regeneration[J]. Polymer Reviews, 2020, 60(2): 203-225.
- [7] Tozzi G, De Mori A, Oliveira A, et al. Composite hydrogels for bone regeneration[J]. Materials, 2016, 9(4): 267.
- [8] 李忠.聚合物/无机物/生物质杂化复合材料及其陶瓷材料的研究[D].合肥:合肥工业大学,2010.

- [9] Han Y, Li Y, Liu Y, *et al.* Carbon nanotube reinforced ionic liquid dual network conductive hydrogels: Leveraging the potential of bio-macromolecule sodium alginate for flexible strain sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 282(Part 4): 137123.
- [10] Wang W, Hu J, Zhang R, *et al.* A pH-responsive carboxymethyl cellulose/chitosan hydrogel for adsorption and desorption of anionic and cationic dyes[J]. *Cellulose*, 2021, 28: 897-909.
- [11] Du H, Zhang M, Liu K, *et al.* Conductive PEDOT:PSS/cellulose nanofibril paper electrodes for flexible supercapacitors with superior areal capacitance and cycling stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131994.
- [12] Zhang Y S, Khademhosseini A. Advances in engineering hydrogels[J]. *Science*, 2017, 356(6337): eaaf3627.
- [13] Li J W, Yang Z L, Jiang Z C, *et al.* A self-healing and self-adhesive chitosan based ion-conducting hydrogel sensor by ultrafast polymerization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209: 1975-1984.
- [14] Duan C, Liu C, Meng X, *et al.* Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115642.
- [15] Han N, Xu Z, Cui C, *et al.* A Fe<sup>3+</sup>-crosslinked pyrogallol-tethered gelatin adhesive hydrogel with antibacterial activity for wound healing[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(11): 3164-3172.
- [16] Liu Y, Zhang Z T, Liang Z, *et al.* Multifunctional polyurethane hydrogel based on a phenol-carbamate network and an Fe<sup>3+</sup>-polyphenol coordination bond toward NIR light triggered actuators[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(32): 16928-16940.
- [17] Li Y, Fu R, Duan Z, *et al.* Construction of multifunctional hydrogel based on the tannic acid-metal coating decorated MoS<sub>2</sub> dual nanozyme for bacteria-infected wound healing[J]. *Biomaterials Advances*, 2022, 9: 461-474.
- [18] Xu Z, Wang X, Liu X, *et al.* Tannic Acid/Fe<sup>3+</sup>/Ag nanofilm exhibiting superior photodynamic and physical antibacterial activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(45): 39657-39671.
- [19] Xu G, Geng Y, Hu L, *et al.* One-pot preparation of polysaccharide-based antibacterial hydrogel for skin wound repair[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(3): 2100739.
- [20] Li Y, Fu R, Zhu C, *et al.* An antibacterial bilayer hydrogel modified by tannic acid with oxidation resistance and adhesiveness to accelerate wound repair[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2021, 205: 111869.
- [21] Qin M, Yuan W, Zhang X, *et al.* Preparation of PAA/PAM/MXene/TA hydrogel with antioxidant, healable ability as strain sensor[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 214: 112482.
- [22] Zhang W, Zhang Y, Li X, *et al.* Multifunctional polyphenol-based silk hydrogel alleviates oxidative stress and enhances endogenous regeneration of osteochondral defects[J]. *Materials Today Bio*, 2022, 14: 100251.
- [23] Go S, Yao M, Zhang D, *et al.* One-step synthesis of multifunctional chitosan hydrogel for full-thickness wound closure and healing[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2022, 11(4): 2101808.
- [24] Ma M, Zhong Y, Jiang X. An injectable photothermally active antibacterial composite hydroxypropyl chitin hydrogel for promoting wound healing[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(22): 4567-4576.
- [25] Yang K, Zhou X Y, Li Z L, *et al.* Ultrastretchable, self-healable, and tissue-adhesive hydrogel dressings involving nanoscale tannic acid/ferric ion complexes for combating bacterial infection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(38): 43010-43025.
- [26] Chen W, Li N, Ma Y, *et al.* Superstrong and tough hydrogel through physical cross-linking and molecular alignment[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(12): 4476-4484.
- [27] Cheng C, Peng X, Xi L, *et al.* An agar-polyvinyl alcohol hydrogel loaded with tannic acid with efficient hemostatic and antibacterial capacity for wound dressing[J]. *Food & Function*, 2022, 13(18): 9622-9634.
- [28] Wang P, Lv C L, Zhou X S, *et al.* Tannin-bridged magnetic responsive multifunctional hydrogel for enhanced wound healing by mechanical stimulation-induced early vascularization[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(38): 7808-7826.
- [29] Cheng M Q, Hu L, Xu G, *et al.* Tannic acid-based dual-network homogeneous hydrogel with antimicrobial and pro-healing properties for infected wound healing[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2023, 227: 113354.
- [30] 王璐, 毛辉麾, 王桂灵. 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[J]. *现代化工*, 2023, 43(11): 201-207. ■