

生物基导电水凝胶及其在柔性电子器件的应用

董昊 范雨薪 张旭 韦会鸽 徐一飞 曾威

Bio-based conductive hydrogels and their application to flexible electronic devices

DONG Hao, FAN Yuxin, ZHANG Xu, WEI Huige, XU Yifei, ZENG Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

导电复合水凝胶的分类及其在柔性可穿戴设备中的应用

Classification of conductive composite hydrogels and their application in flexible wearable devices

复合材料学报. 2023, 40(4): 1879–1895 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220926.002>

基于导电纤维的柔性电子器件研究进展

Research progress of flexible electronic devices based on conductive fibers

复合材料学报. 2023, 40(2): 688–709 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220511.002>

纤维素导电基底及其柔性电子器件的研究进展

Research progress of cellulose conductive substrates and its flexible electronic devices

复合材料学报. 2021, 38(8): 2428–2445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.001>

纳米铜线的制备及其在柔性电子领域的应用

Synthesis of copper nanowires and its application in flexible electronic devices

复合材料学报. 2023, 40(8): 4327–4341 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230227.002>

高强度耐低温纳米纤维素/聚乙烯醇导电复合水凝胶制备及其在柔性传感中的应用

Preparation of high-strength and low-temperature-resistant nanocellulose/polyvinyl alcohol conductive composite hydrogel and its application in flexible sensing

复合材料学报. 2023, 40(2): 1060–1070 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220322.003>

木基柔性电子复合膜的制备及其在传感器中的应用

Preparation of flexible wood-based electronic films and its application for sensors

复合材料学报. 2022, 39(8): 4057–4064 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211027.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.005

生物基导电水凝胶及其在柔性电子器件的应用



分享本文

董昊¹, 范雨薪¹, 张旭¹, 韦会鸽^{1,2}, 徐一飞³, 曾威^{*1,2}

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 天津 300457;

3. 天津市贰拾壹站检测技术有限公司, 天津 300110)

摘要: 生物基导电水凝胶是将生物质材料和导电介质引入水凝胶中制备而成的导电材料, 因其具有良好的生物相容性和亲肤性等优势, 被广泛应用在柔性电子器件领域。本综述按照生物基体类别, 分别介绍蛋白质基、多糖基、核酸基 3 类常见的生物基导电水凝胶, 分析了不同生物基材料的导电机制以及各自特有的功能, 并介绍了生物基导电水凝胶在柔性传感器、柔性电化学储能器件、摩擦纳米发电机、仿生柔性电子设备等柔性电子器件中的应用, 最后对生物基导电水凝胶的发展趋势进行了总结与展望。

关键词: 生物基材料; 导电; 水凝胶; 柔性传感器; 柔性电化学储能器件; 摩擦纳米发电机; 仿生柔性电子设备
中图分类号: R318.08; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0104-15

Bio-based conductive hydrogels and their application to flexible electronic devices

DONG Hao¹, FAN Yuxin¹, ZHANG Xu¹, WEI Huige^{1,2}, XU Yifei³, ZENG Wei^{*1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Bio-Derived Fiber Manufacturing Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. Tianjin Twenty-one Station Testing Technology Co., Ltd., Tianjin 300110, China)

Abstract: Bio-based conductive hydrogel is a conductive material prepared by introducing biomass material and conductive medium into hydrogel, which is widely used in the field of flexible electronic devices due to its advantages such as good biocompatibility and skin friendliness. This review introduces three common types of bio-based conductive hydrogels, namely, protein-based, polysaccharide-based, and nucleic acid-based, according to the categories of bio-matrix, analyzes the conductive mechanisms of different bio-based materials and their respective unique functions, and introduces the applications of bio-based conductive hydrogels in flexible electronic devices, such as flexible sensors, flexible electrochemical energy storage devices, friction nanogenerators, and biomimetic flexible electronic devices, etc., and finally provides a comprehensive overview of the development trend of bio-based conductive hydrogels. Finally, the development trend of bio-based conductive hydrogels is summarised and outlooked.

Keywords: bio-based materials; conductivity; hydrogels; flexible sensors; flexible electrochemical energy storage devices; friction nanogenerators; bionic flexible electronic devices

近年来, 柔性电子领域不断发展, 其在信息、能源、医疗、制造等各个领域的应用重要性日益凸显^[1-3]。相较于刚性电子产品, 柔性电子产品具有更大的灵活性, 能够适应不同的工作环境, 其柔性能满足设备的形变要求, 在柔性可穿戴领域

表现出巨大的发展潜力^[4-6]。水凝胶作为大多数柔性电子器件的重要组成部分, 需要满足现代社会对高级、精密、尖端柔性电子器件优异性能和特殊功能的需求。因此, 研究者们除了要保证水凝胶日常使用的基本性能, 还需要探究水凝胶的功

收稿日期: 2024-03-27; 修回日期: 2024-05-08; 录用日期: 2024-05-21; 网络首发时间: 2024-06-05 11:21:29

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240604.005>通信作者: 曾威, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为环境友好型高分子材料 E-mail: zwei@tust.edu.cn

引用格式: 董昊, 范雨薪, 张旭, 等. 生物基导电水凝胶及其在柔性电子器件的应用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 104-118.

DONG Hao, FAN Yuxin, ZHANG Xu, et al. Bio-based conductive hydrogels and their application to flexible electronic devices[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 104-118(in Chinese).

能性,如抗冻性、自愈合性、高粘附性、电磁屏蔽性等。

常用于导电水凝胶的生物基材料主要包括蛋白质(如明胶^[7]、大豆蛋白^[8]、丝素蛋白^[9]等)、多糖(如壳聚糖^[10]、纤维素^[11]、透明质酸^[12]、海藻酸盐^[13]等)、核酸(如脱氧核糖核酸^[14]、核糖核酸^[15])等。生物基材料具有良好的生物相容性^[16],且来源丰富、成本低廉^[17],特别是其分子链上有—OH、—NH₂、—COOH等活性官能团,与其他水溶性聚合物(如聚乙烯醇^[18]、聚丙烯酰胺^[19]、聚丙烯酸^[20]等)产生氢键等相互作用力,形成互穿双交联网络结构。生物基材料可作为一种结构基底,或作为一种添加剂,改变水凝胶的环境适应能力、网络结构等特征,优化导电水凝胶的力学性能、溶胀性能等,使其能在柔性电子器件中获得良好的弯折能力、环境适应能力、生物相容性等^[21-23]。在制备生物基水凝胶的过程中,结合不同的导电实现方式(掺杂导电纳米材料、引入自由离子、引入导电聚合物),赋予生物基水凝胶导电能力。

本文在分析不同生物基导电水凝胶导电机制的基础上,重点关注生物基导电水凝胶在柔性传感器、柔性电化学储能器件、摩擦纳米发电机、仿生柔性电子设备等柔性电子器件中的应用(图1),并对生物基导电水凝胶的发展趋势进行了总结与展望。

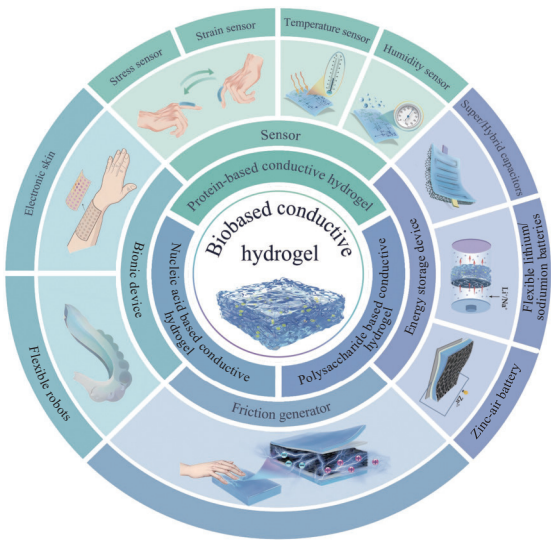


图1 生物基导电水凝胶应用图

Fig. 1 Diagram of bio-based conductive hydrogel applications

1 蛋白质基导电水凝胶

蛋白质是生命体的重要组成部分,因其具备

清晰的序列结构,所以在分子层面的化学属性(如交联密度和生物活性配体的数量)可以被良好地控制,进而能够改善水凝胶的力学性能^[24]。蛋白质按照来源可分为天然蛋白质和人工合成蛋白质。天然蛋白质是从天然来源纯化的蛋白质,而人工合成蛋白是通过人工设计氨基酸序列,创建出自然界中不存在的蛋白质,使其具有特定的功能^[25]。蛋白质大多数拥有生物相容性、可调节的力学性能等多种特性,可赋予蛋白质类水凝胶良好的生物相容性、力学性能、抗冻性能等^[26-27]。目前,应用于导电水凝胶中的蛋白质主要是天然蛋白质,制备的导电水凝胶主要分为植物蛋白基导电水凝胶和动物蛋白基导电水凝胶。

1.1 植物蛋白基导电水凝胶

植物蛋白主要有豆类蛋白、油籽蛋白和谷类蛋白3种类型^[28]。

Xu等^[29]将导电介质MXene纳米片通过简单的烹饪工艺引入面筋网络,并与甘油/水二元溶液交换溶剂,制备导电有机水凝胶(GMOH_x)(图2(a))。其中,具有致密氢键的面筋网络是由麦麸中的谷蛋白、MXene和多糖之间形成的,所获得的复合材料GMOH_x通过氢键、静电和疏水相互作用等,对不同特征的表面表现出良好的相容性,从而赋予了GMOH_x良好的自粘附性、力学性能、自愈性等。同时,在零下温度时,甘油抑制了GMOH_x有机水凝胶中水分子的结晶,其和水之间形成的氢键保护了导电通道不受水分耗散,从而在长期使用后保持相对稳定的电导率。

大豆蛋白中含有极性官能团的氨基酸,例如羧基、氨基和羟基等,它们能够进行化学反应并使大豆蛋白易于修饰^[30]。同时,大豆蛋白在加热时有形成凝胶的能力,凝胶性是大豆蛋白的重要功能特性之一。因此,大豆蛋白也被用于水凝胶电解质的制备。Zhu等^[31]通过静电纺丝技术将环保多孔的大豆分离蛋白(SPI)复合聚乙烯醇(PVA)制成纳米纤维膜,结合介孔碳化聚多巴胺球(CPDS),形成三明治结构来充当生物基复合凝胶聚合物电解质(c-GPE)的骨架材料(图2(b)),以组装锰酸锂/锂金属电池。聚多巴胺和大豆分离蛋白基纳米纤维膜存在大量的极性官能团,这表明了对电解液优异的亲和力。同时,这些极性基团与逃脱的金属锰离子产生相互作用,有效地减缓了锰酸锂正极的锰溶解,并可对少量溶解的锰离子进行有效捕捉。有序的介孔碳层c-GPE具有良好

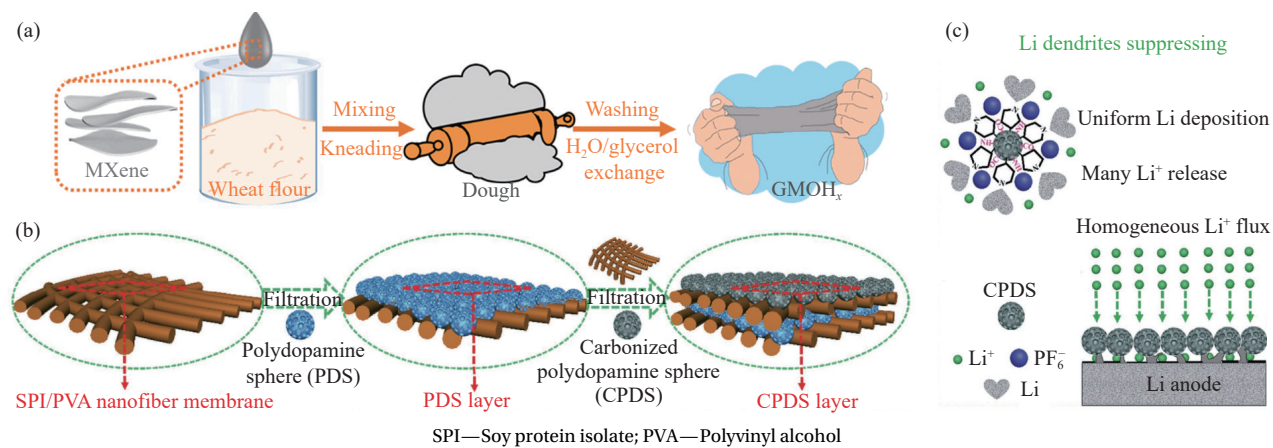


图 2 (a) 导电有机水凝胶 (GMOH_x) 的制备示意图^[29]; (b) 复合生物基凝胶聚合物电解质 (c-GPE) 骨架材料的制备过程示意图^[31]; (c) LiMn₂O₄ (LMO) 阴极抑制锂枝晶的机制示意图^[31]

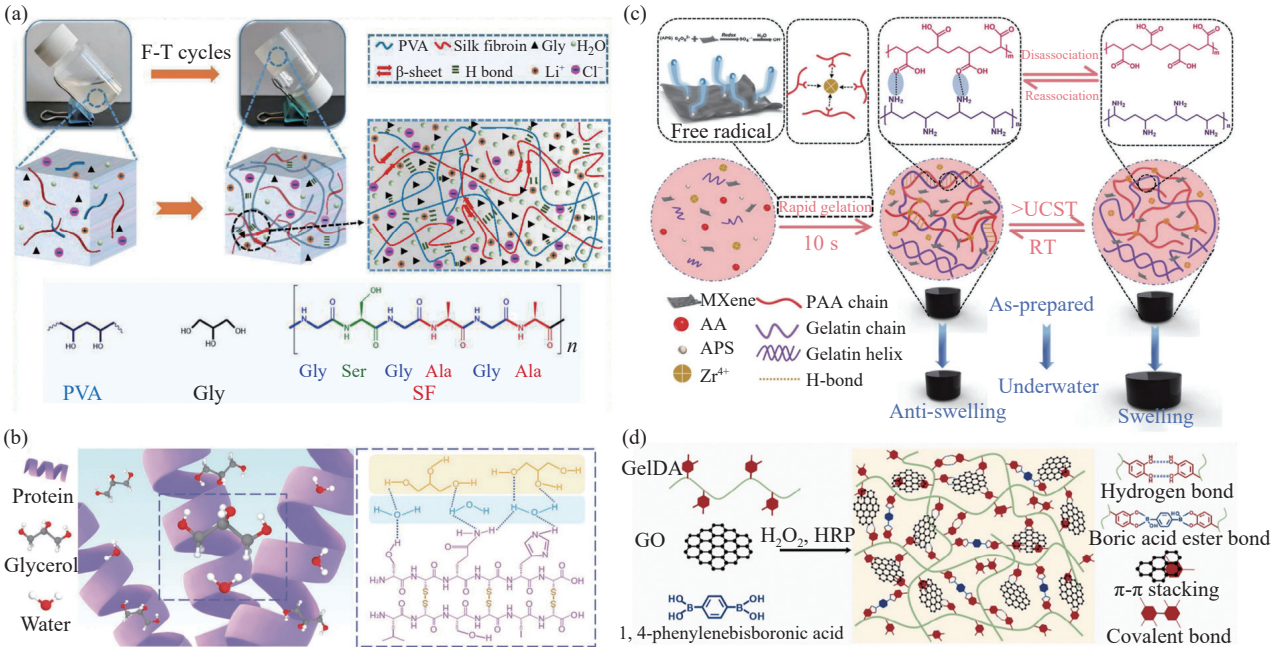
Fig. 2 (a) Schematic illustration of the preparation of conductive organohydrogels (GMOH_x)^[29]; (b) Schematic diagram for the fabrication process of skeleton materials of composite biobased gel polymer electrolyte (c-GPE)^[31]; (c) Schematic representation of the mechanism of lithium dendrite inhibition by LiMn₂O₄ (LMO) cathode suppressing^[31]

的电导率、高比表面积, 以及一些表面亲脂基团 (如吡啶和吡咯氮), 可以引导金属锂成核使得金属枝晶均匀分布在阳极表面 (图 2(c))。

1.2 动物蛋白基导电水凝胶

动物蛋白基导电水凝胶可以由天然材料组成, 如纤维蛋白、血清白蛋白和明胶等^[32]。

丝素蛋白 (SF) 由于其肽链上拥有丰富的结合位点 (—COO—、—NH₂ 和 —OH), 可与水凝胶中的其他组分上的官能团形成氢键, 促进水凝胶形成致密的网状结构, 因此在柔性、多功能电子器件领域得到广泛应用^[33-34]。Tao 等^[35] 通过将 SF 引入到 PVA/甘油 (Gly)/LiCl 水凝胶 (SPGL) 中 (图 3(a)),



Ser—Serine; Ala—Alanine; F-T cycles—Freezing-thawing cycles; AA—Acrylic acid; PAA—Polyacrylic acid; APS—Ammonium persulfate; RT—Room temperature; HRP—Horseradish peroxidase; GelDA—Dopamine grafted gelatin; GO—Graphene oxide

图 3 (a) 丝素蛋白 (SF)/聚乙烯醇 (PVA)/甘油 (Gly)/氯化锂 (LiCl) 水凝胶 (SPGL) 制备过程示意图^[35]; (b) 基于蛋白质的生物质子水凝胶 (PBH) 中 3 种成分的分子结构^[37]; (c) 抗膨胀水凝胶快速凝胶化及其上临界共溶温度 (UCST) 行为示意图^[39]; (d) 水凝胶形成示意图^[40]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the preparation process of silk fibroin (SF)/polyvinyl alcohol (PVA)/glycerin (Gly)/lithium chloride (LiCl) hydrogel (SPGL)^[35]; (b) Molecular structures of three components in the protein-based bioprotonic hydrogel (PBH)^[37]; (c) Schematic representation of rapid gelation of anti-swelling hydrogels and their upper critical co-solution temperature (UCST) behavior^[39]; (d) Schematic illustration for the formation of hydrogels^[40]

成功制备了抗冻、抗干燥和可回收的导电水凝胶。SF 拥有大量的羟基、羧基与氨基,可与水凝胶中的其他组分上的—OH 形成氢键,促进水凝胶形成致密的网状结构。而 SF、PVA 和 Gly 之间的多个氢键,结合 SF 间氢键和 PVA 间氢键的协同作用,又为 SPGL 水凝胶提供了致密的三维 (3D) 网络结构,为吸收离子在聚合物链上转移提供了更多的结合位点,进而赋予了其高离子电导率 (52.63 mS/cm) 以及良好的可回收性 (重塑后离子电导率保留 84.7%)。

拥有质子导电性的牛血清蛋白具有与人体皮肤相似的成分组成和生理特性,是作为人造皮肤用于人机融合界面的一种理想材料^[36]。Leng 等^[37]开发了一种基于蛋白质的生物质子水凝胶 (PBH),采用具有天然的质子导电性的牛血清蛋白,结合人体皮肤表面的内源性甘油作为人工皮脂膜构成了此种仿生材料, PBH 的分子结构中 (图 3(b)),蛋白质中的氨基酸侧链和甘油中的羟基与水分子形成广泛的氢键,形成交联网络,甘油通过与水分子的氢键相互作用来保持水分,改善了天然导电蛋白质的脱水性缺陷。同时,与传统导电水凝胶不同的是, PBH 完全由生物材料组成,与人体皮肤的组分和导电原理非常相近,质子沿着氢键网络通过水分子转移,在放置 9 天后仍具有良好的导电性,说明其具有显著的保水性。

明胶 (Gelatin) 的分子结构中含有大量的活性官能团,如氨基、羧基、羟基等,分子间的氢键使明胶在一定的浓度和温度下形成透明的凝胶^[38]。加热至 35℃ 及更高时会逐渐软化或溶解在水中成为胶体,成胶状态下,明胶可以吸收自身质量 5~10 倍甚至更多的水。明胶具有良好的成胶性、多位点化学修饰的可能性、可生物降解性、亲水性,引入水凝胶中可有效提高其保水性、韧性、压缩强度和形状记忆功能等。Pi 等^[39]通过 MXene 活化引发和锆离子 (Zr^{4+}) 诱导的协同作用,制备了一种抗膨胀和机械强度高的聚丙烯酸 (PAA)/明胶复合导电水凝胶。其中, MXene 与热引发剂过硫酸铵 (APS) 混合时能够在室温条件产生大量的自由基,由此迅速引发丙烯酸的聚合。同时,在温和条件下,前驱液中的 Zr^{4+} 可以迅速交联生成聚丙烯酸分子链,从而实现快速凝胶化,通过明胶与聚丙烯酸之间形成致密的动态氢键的解离/重缔合,使得水凝胶的上临界共溶温度 (UCST) 高于室温,进而使水凝胶在室温下的抗溶胀性能提高

(图 3(c))。MXene 和 Zr^{4+} 赋予了水凝胶理想的导电性,用于水凝胶传感器在水下变形时稳定的电信号输出。Han 等^[40]以贻贝为灵感,提出了一种具有粘附性、自愈性和导电性的明胶基胶粘剂水凝胶,采用多巴胺接枝明胶 (GelDA) 作为主要材料,以提高水凝胶的粘附性和功能化程度。通过引入 1,4-苯二硼酸和邻苯二酚,形成了基于硼酸酯键的动态交联网络 (图 3(d))。氧化石墨烯纳米材料的加入赋予了水凝胶导电性,并增强其力学性能。这种明胶基胶粘剂水凝胶的导电性可使其作为运动传感器附着在人体上,测量肌肉的动态运动。

2 多糖基复合水凝胶电解质

多糖作为一种代表性的天然聚合物,目前在水凝胶的制备中起着重要作用。多糖具有丰富的悬垂官能团,无论是通过物理交联还是化学交联,均有助于为水凝胶的形成提供可用的反应位点^[41]。多糖本身的独特性质使得导电水凝胶结构可调,还赋予导电水凝胶高保水能力^[42]。

2.1 均一性多糖基导电水凝胶

均一性多糖是由一种单糖分子缩合而成的多糖。目前,制备柔性导电水凝胶使用的均一性多糖主要集中在壳聚糖、纤维素、淀粉、海藻酸钠等材料。

壳聚糖作为唯一的天然阳离子多糖,富含氨基和羟基等官能团,具有生物降解性、生物相容性、良好的抗菌性能、易于与金属离子络合、易于分子修饰等优良性能^[43]。以壳聚糖为原料制备的水凝胶具有良好的亲水性、独特的三维网络结构和良好的生物相容性等优点^[44],被广泛应用于柔性仿生材料、柔性传感器等领域。Cong 等^[45]采用动态交联的壳聚糖 (CS) 与掺杂聚苯胺 (PANI) 的柔性聚丙烯酰胺 (PAM) 合成了一种具有双网络结构 (DN) 的导电水凝胶,表现出了超强韧 (10.80 MPa)、抗冻性 (-40℃)、高导电 (5.5 S/m) 等优秀的性能。双网络结构由动态交联的 CS 和掺杂 PANI 的柔性 PAM 网络通过分子间的羟基、酰胺和苯胺基团形成氢键。其中, CS 网络作为可逆的“牺牲键”消耗能量,有助于 DN 水凝胶在变形中释放变形能,表现出高强高韧的力学行为。通过聚苯胺链和过量硫酸铵离子赋予其导电性。最终改善了水凝胶传感器在极端条件下的多项性能衰减问题。

纤维素是自然界中含量最大的天然多糖类生

物质,其内部结构含有氢键和范德华力,使其具有亲水性表面,可通过氢键、共价键或离子相互作用交联成具有大量不同金属、有机物和聚合物的三维网络纤维素导电水凝胶^[46]。除了聚多糖水凝胶固有的特性外,其吸水性、保水性也较为突出。**Zhang**等^[47]利用细菌纤维素(BC)中高纵横比的纳米纤维,通过控制其松散交联,以及拉伸、矿化过程,构建出一种各向异性的高强度细菌纤维素导电水凝胶(ABCHs)。该研究通过控制沿预拉伸方向的纳米纤维的排列程度,来改变水凝胶内部结构的致密性,以此改善ABCHs的力学性能和电性能,这种纤维素导电水凝胶表现出高达14.3 MPa的强度、仿生纳流体离子传输行为和0.3 S/m的离子电导率。**Ye**等^[48]利用四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化的纤维素纳米纤维(CNFs)作为界面稳定剂,以合成一种稳定的CNF封装的液态金属纳米颗粒(LMNPs),该液态金属纳米颗粒可以引发丙烯酸(AA)单体的自由基聚合,形成完全物理交联的PAA-CNF-LMNPs水凝胶。CNFs可以吸附在LMNPs表面,提高LMNPs与PAA基质的界面相容性,从而增强力学性能和拉伸能力。

淀粉(Starch)因其价格低廉、可降解而备受关注,其丰富的表面羟基使其成为了一种理想的导电水凝胶增强填料^[49]。**Lu**等^[50]采用淀粉、PVA、Gly、CaCl₂制备了一种有机凝胶电解质,以解决淀粉基水凝胶常出现的低韧性、高脆性和低抗冻的问题。在这种有机凝胶体系中,由于一个甘油分子中含有3个羟基,甘油分子可以作为交联点与PVA和淀粉链形成氢键,从而提高了淀粉和PVA之间的相容性,进而提高了有机凝胶的力学性能。而CaCl₂不仅可以有效破坏PVA的结晶区,还可以通过形成淀粉-金属离子螯合物加强淀粉链网络密度,能有效调节有机凝胶的机械强度。**Fan**等^[51]通过淀粉和AA单体的接枝共聚反应,制备了一种具有大量负电荷羧基的淀粉基高吸水性水凝胶电解质(SSHPes)。在淀粉聚合物链上,羟基的H原子在交联过程中被PAA链取代,导致氢键的裂解,结晶度显著降低,有助于提高电导率。同时,淀粉通过预处理打破其分子内和分子外的氢键,有助于提高水凝胶电解质的液体吸收能力。作为一种淀粉基三维交联亲水性聚合物,能够根据多孔网络和亲水性基团(如羟基和羧基)吸收和保留大量具有高离子电导性和强碱性的水相电解质。

天然产物海藻酸钠可在十分温和的条件下形成凝胶,常用作导电水凝胶的骨架材料。海藻酸钠水凝胶具有纳米尺寸的网孔结构,通过调节交联度,可改变其粘弹性^[52]。**Ji**等^[53]构筑了一种具有紧密互连网络的导电海藻酸钠(Alg)水凝胶。这些网络通过简单的重建过程实现,包括预凝胶的各向异性致密化和随后的离子交联再水化。根据交联离子的不同,重构水凝胶表现出广泛的优异拉伸强度(8~57 MPa)和弹性模量(94~1 290 MPa)。并通过添加导电聚合物聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),赋予其导电性。**Ohm**等^[54]提出了一种新的构筑导电水凝胶的方法。该方法通过在经典强韧双网络水凝胶体系聚丙烯酰胺-海藻酸钠(PAM-Alg)水凝胶中加入低浓度的银片,再通过部分脱水,构筑水凝胶中银片渗流网络。电导率是通过部分脱水过程产生的,在该脱水过程中,除去适量的水以诱导渗透并产生导电通路。由于该复合材料的金属填料浓度较低,因此在装卸循环之间只有适度的滞后现象。

2.2 非均一性多糖基导电水凝胶

非均一性多糖又称杂多糖,是由两种或两种以上的糖分子缩合而成的多糖,在水解时可产生含许多种单糖的混合物及其衍生物。目前,常用于制备导电水凝胶的杂多糖主要有透明质酸和肝素等。

透明质酸(HA)是一种不含硫酸键的糖胺聚糖,由多个带负电荷的透明质酸亚基组成,其结构中存在大量的羧基和羟基,可以进行多种化学修饰,这是赋予水凝胶高度亲水性的原因^[55]。HA的生物相容性、生物降解性(通过透明质酸酶(HYAL)的酶作用)和简单的化学修饰推动其在导电水凝胶中的应用。此外,具有与软组织相似的力学性能使得HA常用于仿生电子材料的制备。**Xuan**等^[56]采用透明质酸钠、半胱胺二盐酸盐(Cys)和吡咯-1-丙酸(Py-COOH)制备了一种可注射自愈导电水凝胶(HASPy)。通过引入Cys二硫键来交联HA和Py-COOH,使得水凝胶在细胞外基质微环境条件下具有可控的生物降解性。Cys接枝到HA上形成氨基键功能化的HA(HA-Cys)。而后,Py-COOH通过与氨基键反应,接枝到HA-Cys上,形成了Py接枝HA(HA-Cys-Py)。加之氯化铁(FeCl₃)的金属配位键聚合吡咯,显著提升了HASPy水凝胶的力学性能和电导率。其中,链连接的Fe键限制了HASPy链的断开并促进HASPy链之间形成更多的

氢键。且离子对 HASPy 链的增强作用明显大于水分子。Jin 等^[57]以透明质酸作为水凝胶骨架,通过苯硼酸盐(PB)介导的多重交联策略生成的导电水凝胶组成的可注射组织界面假体。这种水凝胶包含不可逆的联苯键、通过联苯偶联和 PB 基团原位还原的导电金纳米粒子(AuNPs)之间的可逆强配位键,以及多糖骨架上的弱多价离子相互作用,如氢键、金属- π 键和金属-羧酸盐(Au^{3+} - COO^-)相互作用。导电的 AuNPs、离子导电聚合物和大量自由离子(如 Na^+ 和 Au^{3+})在网络内协同产生电渗流。

肝素是糖胺聚糖中负电荷密度最高的多糖,可促进水凝胶的保水性与吸水性。Ding 等^[58]以肝素-甲基丙烯酸酯(Hep-MA)作为网络前驱体,再通过光诱导自由基聚合交联成网络,PANI 通过原位聚合加入到 Hep-MA 水凝胶中,并作为双网络中的电子导电元件,形成由 Hep-MA/PANI 双网络组成的导电水凝胶。肝素骨架中的强阴离子悬垂磺酸盐结构域促进了肝素在水环境中的高膨胀率,保证了聚合物网络的物理性质。Dou 等^[59]采用肝素(Hep)、聚多巴胺(PDA)、还原氧化石墨烯(rGO)和聚丙烯酰胺(PAM)制备了一种导电水凝胶 Hep-PDA-rGO-PAM,肝素在 rGO 表面两侧的功能化是通过非共价相互作用实现的,如疏水作用和氢键。肝素中的羧基和磺酸基产生的强负电荷密度阻止了 Hep-rGO 由于静电排斥而产生的聚集,赋予了其强稳定性。

多糖的微观结构中存在高密度的氢键和分子链之间的疏水作用等相互作用,难溶解于普通有机溶剂和水中,这极大地阻碍了这类聚多糖作为资源的利用^[43],因此,研究者们也常考虑使用聚多糖的衍生物来弥补这些缺陷^[60-61]。

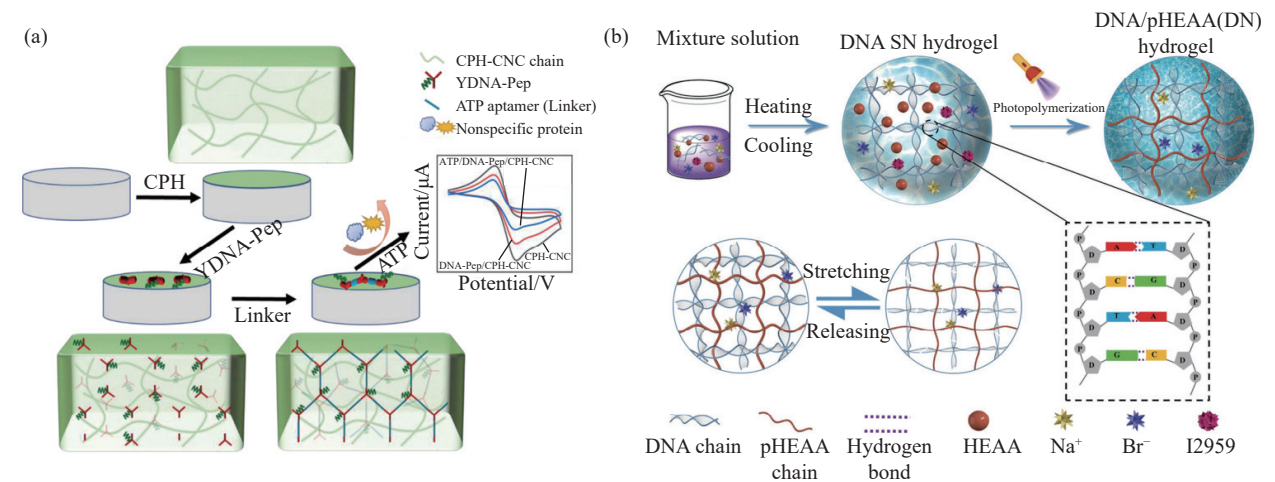
3 核酸基水凝胶电解质

核酸是由通过磷脂键连接的核苷酸单体形成的大分子,它们携带遗传信息并控制细胞代谢和生长。因此,核酸是遗传物质,包括脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)^[62]。

3.1 脱氧核糖核酸基导电水凝胶

DNA 是生命系统的核心遗传物质,引导生物发育和生命机能运作。从材料化学角度,DNA 是一种天然的生物高分子,具有合成高分子无法比拟的特点。其碱基互补配对特性使 DNA 具有精准、高效的自组装能力;DNA 序列多样可调,结构精准可控,具有丰富的刺激响应性;自然进化赋予生物体丰富多样的生物酶,可在分子水平对 DNA 进行精准操作。因此,DNA 在水凝胶中通常作为结构基元构筑三维高分子网络,在生物传感器、智能器件等领域潜力无穷^[63]。

He 等^[14]采用 Y 染色体(Y-DNA)支架和 PANI 构筑了一种用于三磷酸腺苷(ATP)探测的电化学传感器的水凝胶互穿网络(图 4(a))。ATP 适配体(作为连接体)和多肽修饰的 Y-DNA 支架通过碱基互补配对相互连接,在导电聚苯胺水凝胶



ATP—Adenosine triphosphate; CNC—Cellulose nanocrystal; YDNA-Pep—YDNA scaffold-polypeptide; CPH—Conductive polyaniline hydrogel; SN—Single-network; I2959—2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone

图 4 (a) 新型电化学传感器的制造工艺示意图^[14]; (b) 脱氧核糖核酸/聚(N-羟乙基丙烯酰胺) 双网络 (DNA/pHEAA(DN)) 水凝胶制造工艺示意图^[64]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the fabrication process for the novel electrochemical aptasensor^[14]; (b) Schematic of the deoxyribonucleic acid/poly(N-hydroxyethyl acrylamide) double network (DNA/pHEAA(DN)) hydrogel fabrication process^[64]

(CPH) 原位形成 DNA 网络。相反，由于水凝胶的形成，适配体可以在水凝胶网络中呈三维分布，增加了靶物质的活性位点，提高了检测灵敏度。

Tang 等^[64]受双网络(DN)策略的启发，采用 DNA、聚(N-羟乙基丙烯酰胺)(pHEAA)设计了一种 DNA/pHEAA(DN)水凝胶。第一个刚性网络由鲑鱼精子 DNA 组成，其内部是碱基间氢键形成的 DNA 双螺旋结构，为水凝胶在外力作用下提供了一种高效的能量耗散方式。第二种网络结构包括在紫外光下通过光聚合形成的 pHEAA 链。pHEAA 链中含有丰富的亲水性酰胺和羟基，这使得 pHEAA 聚合物链内和链间形成大量的氢键。当 DN 水凝胶被拉伸时，第一个刚性 DNA 网络中的氢键断裂和第二个刚性 pHEAA 网络中的聚合物链变形导致能量耗散。外部拉伸解除后，DNA 恢复了双螺旋结构。通过互补碱基配对(氢键)重建 DNA 网络，确保 DNA/pHEAA(DN)水凝胶的稳定性(图 4(b))。该研究为合成具有耐疲劳性、自愈性、生物相容性和自粘能力的低成本、高韧性 DNA 水凝胶提供了一种通用策略。

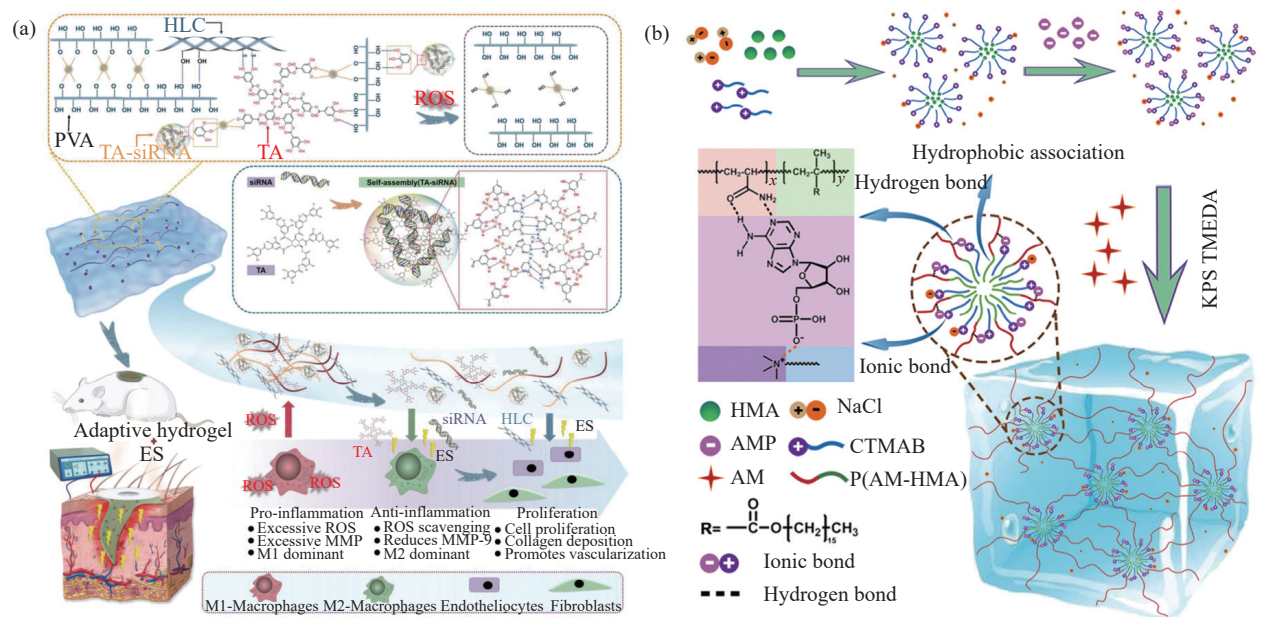
3.2 核糖核酸基导电水凝胶

RNA 能够自行折叠成各种复杂的结构，是用于蛋白质合成和催化的主要生物调节剂。水凝胶

独特的物理化学特性可维持 RNA 的生物活性、结构基元以及功能多样性。与 DNA 水凝胶相比，由于裸露的 RNA 固有的不稳定性，RNA 水凝胶的制备仍然具有挑战性。尽管 RNA 具有内在的化学不稳定性和技术的不成熟缺陷，但仍可作为一种局部递送载体存在于水凝胶内^[65]。

Lei 等^[15]利用单宁酸(TA)与短干扰 RNA(siRNA)的自组装相互作用制备了 TA-siRNA 纳米凝胶。在无核酸酶的磷酸盐缓冲液(PBS)中制备的 TA-siRNA 纳米凝胶具有一定的导电性，且其表面具有大量的酚基，这些酚基可以与细胞膜上的特定基团相互作用，促进纳米凝胶的细胞粘附和细胞内化。将纳米凝胶引入自适应导电性 PHTB(TA-siRNA)水凝胶中，TA-siRNA 纳米凝胶表面的 TA 的酚基和 siRNA 的磷酸基可以通过氢键和硼砂介导的硼酸酯键与 PHTB 水凝胶表面的 PVA 的羟基和 TA 的羟基交联，得到了自适应导电性 PHTB 水凝胶，用于糖尿病慢性伤口的修复并释放药物(图 5(a))。

Zhang 等^[66]通过将核苷酸(单磷酸腺苷(AMP))掺入疏水缔合聚丙烯酰胺(PAM)网络中，设计了一种高韧性和快速自愈的水凝胶。在这一体系中，AMP 起着动态连接桥的作用，它不仅与阳离子疏



HLC—Human-like collagen; TA—Tannic acid; siRNA—Short interfering RNA; ROS—Reactive oxygen species; ES—Electrical stimulation; HMA—Hexadecyl methacrylate; AMP—Adenosine monophosphate; CTMAB—Cetyltrimethylammonium bromide; AM—Acrylamide; KPS—Potassium persulfate; TMEDA—N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine; MMP—Metalloproteinase

图 5 (a) 结合使用电刺激疗法和适应性导电水凝胶修复糖尿病慢性伤口^[15]; (b) 单磷酸腺苷(AMP)调节水凝胶示意图^[66]

Fig. 5 (a) Combined use of electrical stimulation therapy and adaptive conductive hydrogel to repair chronic diabetic wounds^[15]; (b) Schematic illustration of AMP-regulated hydrogels^[66]

水缔合胶束形成离子键, 还通过氢键与 PAM 链相互作用。水凝胶中的离子键、氢键和疏水缔合作用可在变形时有效消散能量, 从而获得优异的力学性能。这些可逆的非共价键是自我恢复的关键, 可在环境中自动、快速地恢复力学性能。此外, 氯化钠的存在赋予了水凝胶极佳的导电性, 使其成为柔性传感器的理想离子导体 (图 5(b))。

4 应用

生物基导电水凝胶具有良好的电化学性能、力学性能、抗冻性能、溶胀性能等, 其在柔性传感器、柔性电化学储能器件、摩擦纳米发电机、仿生柔性电子设备等柔性电子领域中具有广阔的发展空间。

4.1 柔性传感器

生物基材料成本低, 以其作为基底制备而成的导电水凝胶具有良好的力学性能和生物相容性。生物基水凝胶可应用于应力、应变、湿度、温度等多种功能性传感器, 在柔性传感领域具有很大的应用价值^[67-68]。

生物基材料的引入, 可以解决水凝胶传感器力学性能不足的问题。良好的力学性能可以确保水凝胶传感器在受到外部力或振动时不会损坏或失效, 确保其能够长时间稳定地工作。Xie 等^[69]将多巴胺 (DA) 在细菌纤维素 (BC) 纳米纤维上原位自聚合制备一种用于电生理信号检测的新型柔性生物电极。聚多巴胺 (PDA) 在 BC 纳米纤维上形成均匀连续的包覆层, 可防止常规碱性条件下快速聚合引起 PDA 的聚集。这种特殊结构的薄膜适合于其中的电子和离子的传输。此外, 柔性导电膜 (FCF) 抗拉强度是纯 BC 的两倍, 具有高导电性, 达到 10^{-3} S/cm。此外, 心电图 (ECG) 测试结果表明, FCF 生物电极的抗菌性能具有优异的稳定性, 为可穿戴响应设备的柔性导电生物材料的创建提供了一个新思路。

Sun 等^[70]将银纳米线 (AgNWs) 直接加入丙烯酰胺 (AM) 和明胶 (Gelatin) 的混合溶液中, 用搅拌器诱导 AgNWs 形成均匀的三维导电网络。明胶的添加提高了复合水凝胶的力学性能, 使该水凝胶可用作平板电脑的书写传感器, 将传感器连接到手关节 (手指、手腕和肘部), 发现信号值随着关节弯曲角度的增加而增加, 并且随着弯曲角度的减小而返回到其原始状态。该传感器不仅对较低的应变敏感, 而且对高应变的运动信号敏感,

反映了它能够快速准确地监测人体皮肤的运动, 在人机领域具有巨大的应用潜力。

此外, Zhang 等^[71]使用海藻酸钠 (SA)、AM 和 FeCl₃ 制备了双网络 SA-PAM-Fe³⁺水凝胶 (图 6(a))。该水凝胶传感器连接到电路上时, 它可以在受到火焰攻击时有效地发出预警信号 (图 6(b)), 在室温下, 由于该水凝胶的电阻相对较大, 当火焰接近时, 其电阻直线下降, 电阻足够低, 可以在 10 s 内连接电路, 因此小灯泡可以点亮, 点亮时间持续 60 s, 以达到预警的目的。Sun 等^[72]提出了一种制备坚韧 PVA 和 Gelatin 水凝胶的简单方法。该团队采用冷冻铸造辅助溶液置换法制备了 PVA-Gelatin-Fe³⁺生物大分子水凝胶 (图 6(c)), 明胶的添加改善水凝胶的力学性能, 制备的水凝胶具有高强度 (2.5 MPa)、高韧性 (7.22 MJ/m³)。将 PVA-Gelatin-Fe³⁺水凝胶应用在传感器中, 其电信号在 86.5% 的湿度下保持 -8.6%, 并且在 40%~75% 的循环中信号稳定 (图 6(d)), 说明传感器对湿度具有稳定的响应。

4.2 柔性电化学储能器件

传统储能器件的电极脆性大、易弯折劈裂, 且采用液体电解液导致封装外壳笨重和电解液泄露等问题, 不能够满足柔性电子器件的使用要求和蓬勃发展。因此, 开发轻薄、高效、安全、经济的柔性储能器件得到众多学者广泛关注^[73]。

Yue 等^[74]将细菌纤维素 (BC) 进行磺化改性, 得到磺化细菌纤维素 (SBC), 通过苯胺在 SBC 纳米纤维上的原位氧化聚合, 成功合成了新型 SBC/PANI 复合凝胶聚合物电解质 (GPEs)。结果表明, SBC/PANI 复合 GPEs 的离子电导率和离子交换容量与磺化程度 (DS) 有关。当 DS 为 41.87% 时, 离子电导率提高到 5.2×10^{-3} S/cm, 该电化学稳定性窗口可以满足多种生物电池和燃料电池的应用需求。Wang 等^[75]以环氧氯丙烷 (ECH) 和羧甲基化纳米纤维素 (CMNC) 为原料, 制备了一种复合薄膜。该薄膜具有优异的机械强度 (67.45 MPa), 离子电导率为 3.93 mS/cm、电化学稳定性窗口为 4.65 V。特别是, 该团队组装的 Li/GCCMNC-5/NCM523 电池的初始放电容量为 151.4 mAh/g。循环 50 次后, 电池比容量保持 74%, 库仑效率为 97.67%, 表明其在锂离子电池中的应用前景广阔。

生物基材料的引入不但能明显改善水凝胶的力学性能, 还能提高导电水凝胶的黏度。黏度的

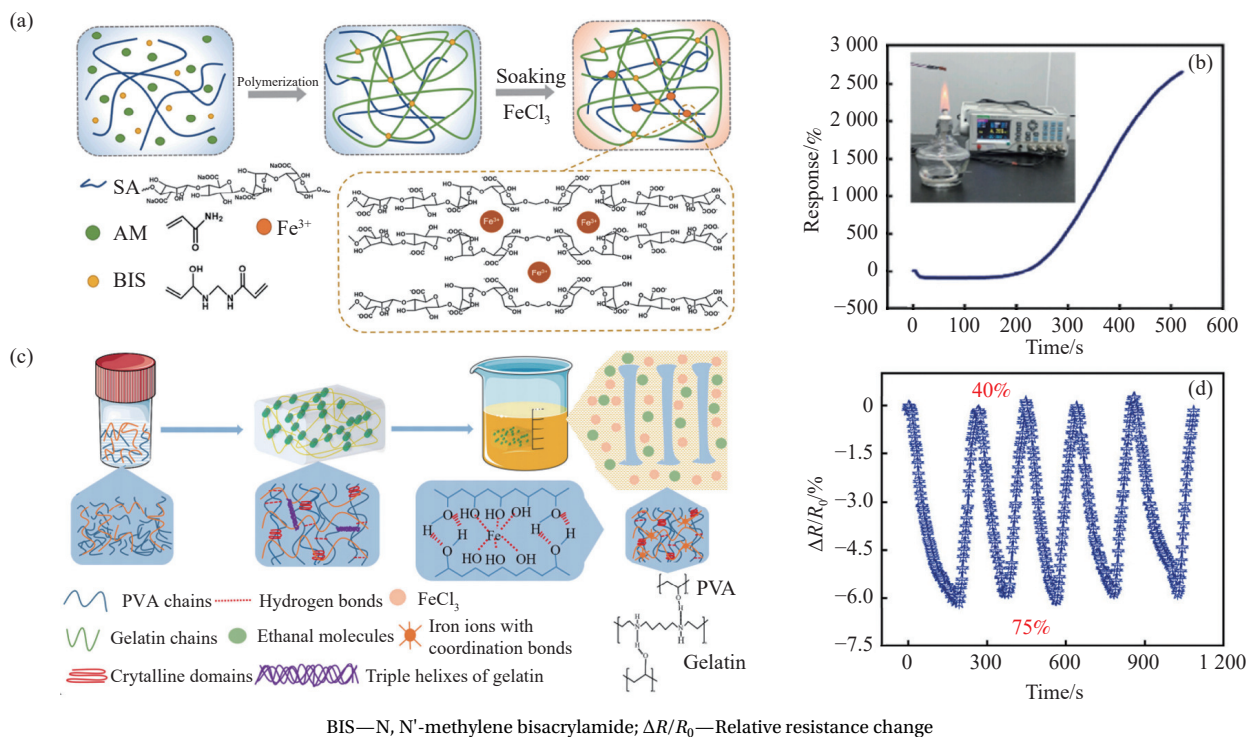


图 6 (a) 海藻酸钠 (SA)-聚丙烯酰胺 (PAM)-Fe 水凝胶的结构图^[71]; (b) 温度传感器在火灾下的实时响应曲线^[71]; (c) PVA-Gelatin- Fe^{3+} 水凝胶交联机制图^[72]; (d) 湿度传感器在 40%~70% 湿度下的循环响应^[72]

Fig. 6 (a) Structural diagram of sodium alginate (SA)-polyacrylamide (PAM)-Fe hydrogel^[71]; (b) Real-time response curve of temperature sensor under fire^[71]; (c) Diagram of cross-linking mechanism of PVA-Gelatin- Fe^{3+} hydrogel^[72]; (d) Cyclic response of humidity sensor at 40%-70% humidity^[72]

提高可有效改善水凝胶与电极间的界面粘附问题, 使其更好地应用于电化学储能器件中。Qu 等^[76]以羟丙基壳聚糖 (HPC) 和丙烯酰胺 (AM) 为底物, H_2SO_4 为溶剂, 采用一锅法原位合成了具有三重交联网络的 PAM-HPC 水凝胶 (图 7(a))。HPC 的加入大大提高了水凝胶的力学性能和粘附性能, 最佳水凝胶电解质 (PAM-HPC-0.4) 表现出高拉伸强度 (0.494 MPa) 和高离子电导率 (65 mS/cm)。此外, 制备 PAM-HPC-0.4 水凝胶电解质的柔性超级电容器 (图 7(b)), 表现出优异的电化学性能, 进行 10 000 次循环后的电容保持率 (84.85%), 高于不含 HPC 的柔性超大电容器 (66.67%)。并且它可以在负载重物或在不同的弯曲角度下保持良好的电化学性能 (图 7(c))。该方案以一种简单、低成本的方法制备了高效的三重交联 PAM-HPC 水凝胶电解质, 为水凝胶电解质在柔性储能器件中的应用提供了前景。

此外, Shang 等^[77]采用简单的一锅法, 在添加羧甲基壳聚糖 (CMCS) 的情况下, 通过丙烯酰胺 (AM) 和丙烯酸钠 (ANa) 的自由基共聚合成了双网络结构的水凝胶, 并在 KOH 和 $Zn(CH_3COO)_2$

的混合溶液中浸泡处理, 得到了高粘附性的水凝胶电解质。加入 CMCS 后的水凝胶电解质具有高离子电导率 (145.63 mS/cm), 当应用于柔性锌空气电池 (ZABs) 时, 该水凝胶电解质表现出令人满意的功率密度 (最高可达 120.87 mW/cm²), 柔性 ZABs 循环稳定性不会随着温度的变化而发生显著变化, 表明即使在极端温度条件下, 它仍然具有很强的实用性。该研究对高粘附水凝胶电解质的制备和应用, 以及提高柔性 ZABs 的综合性能、扩大应用范围和降低成本具有重要的参考意义。

4.3 摩擦纳米发电机

摩擦纳米发电机 (TENG) 是一种很有前途的机械能量收集装置, 它可以通过摩擦带电和静电感应的耦合效应将机械能转化为电能。基于水凝胶的 TENG 具有质量轻、电压输出高、易用、环境友好、成本低等优点, 在自供电电子产品中显示出广阔的实际应用前景^[78]。

生物基导电水凝胶中的分子链相互缠绕, 内部形成网状或多孔结构, 有利吸收大量的导电离子, 这些导电离子在水凝胶中不断地迁移, 使其更好地应用于摩擦纳米发电机中。Sun 等^[79]通过

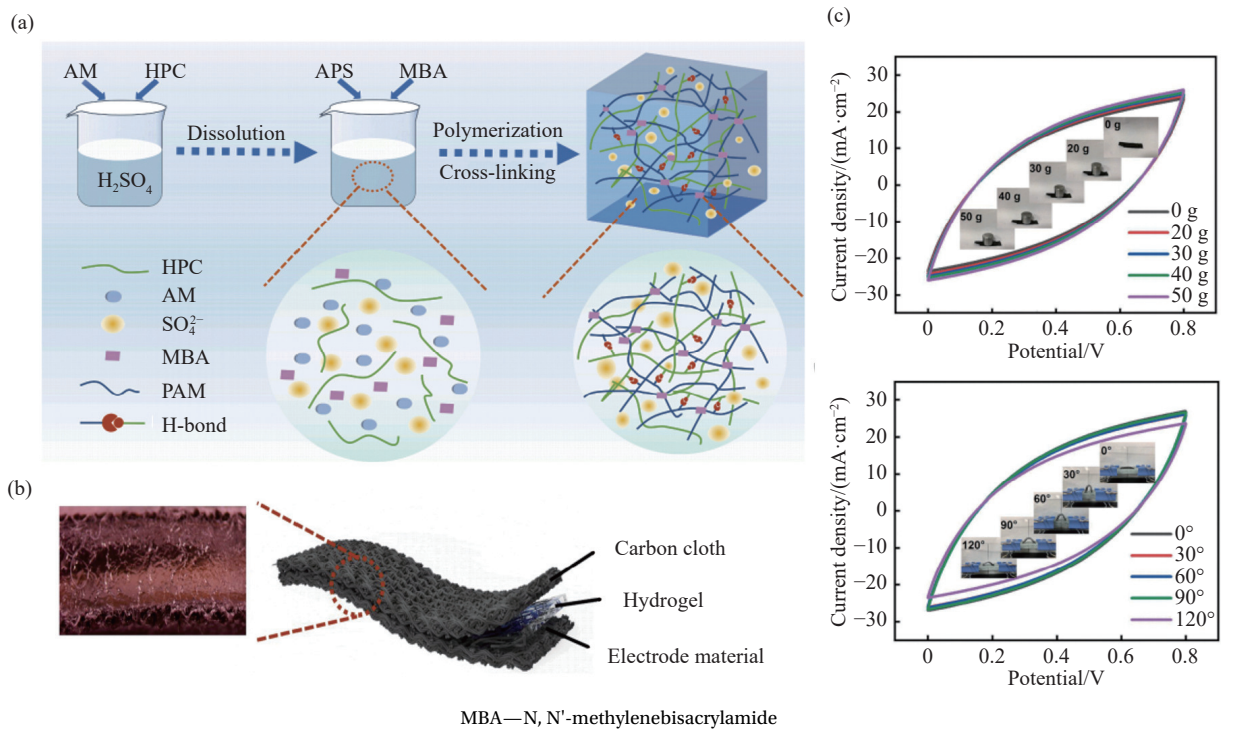


图 7 (a) PAM-羟丙基壳聚糖 (HPC) 水凝胶的制备工艺; (b) 基于 PAM-HPC 水凝胶电解质的超级电容器组件的示意图; (c) PAM-HPC-0.4 水凝胶电解质基柔性超级电容器在 200 mV/s 的不同折叠角下的 CV 曲线和在 200 mV/s 下不同压力的 CV 曲线^[76]

Fig. 7 (a) Preparation process of PAM-hydroxypropyl chitosan (HPC) hydrogel; (b) Schematic diagram of supercapacitor assembly based on PAM-HPC hydrogel electrolyte; (c) CV curves of PAM-HPC-0.4 hydrogel electrolyte-based flexible supercapacitor at different folding angles at 200 mV/s and CV curves at different pressures at 200 mV/s^[76]

简单的酯化反应合成了同时带有丙烯酸酯和羟基的羟乙基纤维素大分子单体 (HECM)，然后 HECM 和丙烯酸 (AA) 的自由基聚合构建了化学交联网络，羟基和羧基之间氢键的形成构建了物理交联网络，其中纤维素刚性骨架和双交联网络的构建的协同作用显著提高了力学韧性。将 HECM/PAA/PPy 水凝胶组装成 TENG (H-TENG)，并研究了 H-TENG 在 1 Hz 到 4 Hz 的不同分接频率下的电输出性能，峰值开路电压 (V_{oc}) 在 6.4 V 时几乎保持不变。这种优异的机械能收集性能使 H-TENG 能够应用于自供电的可穿戴电子设备。此外，还研究了接触面积对输出性能的影响，在 1 Hz 的分接频率下， V_{oc} 从 5.13 V 逐渐增加到 7.12 V，接触面积从 1.33 cm² 增加到 7.07 cm²。

此外，Qin 等^[80] 将纤维素样品进行前期处理随后在氯化钠/乙二醇/去离子水 (NaCl/EG/H₂O) 混合溶液中浸泡后获得纤维素有机水凝胶。纤维素的加入使得有机水凝胶表现出优异的低温耐受性 (-54.3℃)，在 550 nm 下光学透明度超过 93%，其断裂伸长率为 242%，电导率为 1.92 S/m。由于其具有高导电性而将其来组装柔性 TENG，其开

路电压 (V_{oc})、短路电荷量 (Q_{sc}) 和短路电流 (I_{sc}) 分别约为 205 V、56 nC 和 1.0 μA，高于或相当于其他基于水凝胶的 TENG，进行多次接触分离循环，未观察到 V_{oc} 、 Q_{sc} 和 I_{sc} 的明显下降，表明其具有优异的耐久性，该工作为纤维素凝胶电解质的制备和调节提供了一条途径，在绿色化学和可持续性领域具有潜力。

4.4 仿生柔性电子设备

生物基导电水凝胶具有良好的柔性和弹性，能够更好地贴合人体曲线，同时生物基导电水凝胶具有良好的生物相容性，能够解决穿戴过程中皮肤过敏和刺激等问题，减少不适感。

离子导电水凝胶因其具有许多类似人类皮肤的特性，如柔韧性、良好的力学性能和导电性，以及对环境外部刺激的高敏感性，可以用作理想的离子皮肤。例如：Zhu 等^[81] 以明胶为原料制备出一种离子导电凝胶，该离子凝胶具有高拉伸性 (>1 000%)、优异的弹性、快速的室温自愈合性 (6 min 愈合效率大于 98%) 和良好的可回收性。同时，该离子凝胶也具有高导电性，并表现出广泛的温度耐受性以及出色的紫外线屏蔽能力。因此，所制备的离

子凝胶可以很容易地用作可穿戴传感器的可拉伸离子皮肤,其表现出高灵敏度、快速响应时间(102 ms)。该离子导电水凝胶可以用于信号监测系统,用于各种人体运动的实时检测。

此外,Zhao等^[82]制备了一种可用作柔性应变传感器的多功能、自修复、自粘、导电的SA-PVA复合水凝胶。采用一锅法,以硼砂为交联剂,PVA、SA和TA为原料,得到的复合水凝胶灵敏度高、拉伸应变约为780%、可承受高达93%的应变、愈合效率(HE)高达93.56%。此外,该水凝胶表现出相当大的导电行为和高灵敏度的稳定电阻变化(应变780%时,应变系数(GF)=15.98)。这些电学行为和简单的应用表明该水凝胶在电子皮肤和柔性电子设备中具有巨大的应用潜力。

Kaltenbrunner团队^[83]在明胶中加入食品级添加剂,如糖(提高延展性)、甘油(提高力学性能)、柠檬酸(调节酸碱度),这种结合不会损害材料的生态友好性和安全性,反而会提高该凝胶的弹性和韧性。利用该生物凝胶制造了一种可生物降解、可拉伸的多模式电子皮肤,该皮肤可作为具有温度、湿度和应变的传感器,该传感器皮肤可监测热杯附近的温度变化、抽吸引起的湿度变化或皮肤变形,进行90°剥离试验看出,该传感器可粘附在多种物质的表面上。同时,该团队受大象鼻子启发设计了一款软气动驱动器,该驱动器的S形运动达到其尖端最大位移为10 cm,可以抓握和提升扁平或弯曲形状的各种物体,最大可达120 g,U形设计实现了高达286°的弯曲角,用有限元法对驱动器的应变分布进行建模计算,最大线性应变为232%。高水/甘油比生物凝胶制成的驱动器可承受高达10 000次循环,有望用于中等耐久性足够的应用,如在危险环境中操作的定制康复驱动器或救援机器人。该文章介绍一种基于明胶的生物凝胶的制造方法、设计规则和概念,满足软机器人和电子产品的挑战性需求的同时,为可生物降解技术提供了一条节约、环保和廉价的途径。

5 总结和展望

生物基材料因其具有来源广泛、生物相容性等特点,在导电水凝胶的研发及其应用领域备受关注。本综述详细介绍蛋白质基、多糖基、核酸基3类常见的生物基导电水凝胶,分析了不同生物基材料的导电机理以及各自特有的功能。生物基材料的引入明显提高了水凝胶的电化学性能、

力学性能、抗冻性能、溶胀性能等,有效助推了导电水凝胶制成的柔性电子器件的发展。然而,其实际应用仍面临较大的挑战性。

(1)生物基导电水凝胶的导电性能处于较低的水平,无法满足柔性电子器件的商业化需求,未来可以通过引入新兴的导电介质(如二维MXene量子点(MQDs)、石墨氮化碳管、金/硅纳米线等)进行掺杂来提高其导电性能,满足实际需要。

(2)在生物基导电水凝胶中,水分含量极高,这一特点在高温或低温环境下就转变为限制其柔性电子器件应用的瓶颈,由于水分的蒸发或凝固会导致凝胶性能出现较大变化。为了解决这一问题,可以考虑引入如冰结构蛋白等材料,构建有机/水二元溶剂体系,期望能有效地扩展水凝胶电子器件在更广泛温度范围内的适用性。

(3)当前,生物基导电水凝胶在柔性电子器件的应用上已经显示出其潜力,例如在柔性触觉开关、电子皮肤以及人机交互系统中。尽管如此,这些水凝胶目前的功能性较为有限,往往只能满足特定应用的一对一或点对点需求。开发新型的、能够集成多种功能的水凝胶材料,以满足多样化的柔性电子器件需求正成为热点。通过精细的分子设计和多尺度结构调控,有望增强水凝胶的机械稳定性、自修复能力以及对多种刺激(如光、电、磁、热、力)的灵敏度,进而推动其应用领域的拓展。

(4)在探索前沿技术应用方面,生物基导电水凝胶的开发似乎还未充分发挥其潜力。目前,市场上还缺乏成熟的案例来为这一领域的研究提供参考。展望未来,有必要加大对生物基导电水凝胶的研究力度,特别是在游戏行业(例如智能穿戴设备)、虚拟现实领域(如元宇宙手套)以及智能家居行业(如智能床垫)等方面的应用探索,以实现其在多个领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] LIN R, LEI M, DING S, et al. Applications of flexible electronics related to cardiocerebral vascular system[J]. *Materials Today Bio*, 2023, 23: 100787.
- [2] SASMAL A, AROCKIARAJAN A. Recent progress in flexible magnetoelectric composites and devices for next generation wearable electronics[J]. *Nano Energy*, 2023, 115: 108733.
- [3] SUN Y, LI Y Z, YUAN M. Requirements, challenges, and

- novel ideas for wearables on power supply and energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2023, 115: 108715.
- [4] MMERCANTE L A, ANDRE R S, FACURE M H M, et al. Recent progress in conductive electrospun materials for flexible electronics: Energy, sensing, and electromagnetic shielding applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142847.
- [5] YUE C, WANG J, WANG Z, et al. Flexible printed electronics and their applications in food quality monitoring and intelligent food packaging: Recent advances[J]. *Food Control*, 2023, 154: 109983.
- [6] WANG P, HU M, WANG H, et al. The evolution of flexible electronics: From nature, beyond nature, and to nature[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(20): 2001116.
- [7] MA N, LI X, DING Z, et al. A polyacrylic acid/polyacrylamide-based hydrogel electrolyte containing gelatin for efficient electrochromic device with outstanding cycling stability and flexible compatibility[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 190: 112024.
- [8] WANG L, DONG Y, WANG L, et al. Elucidating the effect of the Hofmeister effect on formation and rheological properties of soy protein/ κ -carrageenan hydrogels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 143: 108905.
- [9] MO F, LU Y, CUI M, et al. A self-healable silk fibroin-based hydrogel electrolyte for silver-zinc batteries with high stability[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 938: 117466.
- [10] LI C, LIU G, WANG S, et al. Polyvinyl alcohol/quaternary ammonium chitosan hydrogel electrolyte for sensing supercapacitors with excellent performance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 46: 103918.
- [11] ZHENG C, LU K, LU Y, et al. A stretchable, self-healing conductive hydrogels based on nanocellulose supported graphene towards wearable monitoring of human motion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116905.
- [12] LUO P, LIU L, XU W, et al. Preparation and characterization of aminated hyaluronic acid/oxidized hydroxyethyl cellulose hydrogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 170-177.
- [13] ZHANG R, WU C, YANG W, et al. Design of delignified wood-based high-performance composite hydrogel electrolyte with double crosslinking of sodium alginate and PAM for flexible supercapacitors[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 210: 118187.
- [14] HE X, SUN N, JIA H, et al. Antifouling electrochemical biosensor based on conductive hydrogel of DNA scaffold for ultrasensitive detection of ATP[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(36): 40624-40632.
- [15] LEI H, FAN D. A combination therapy using electrical stimulation and adaptive, conductive hydrogels loaded with self-assembled nanogels incorporating short interfering RNA promotes the repair of diabetic chronic wounds[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(30): 2201425.
- [16] DONG B, YU D, LU P, et al. TEMPO bacterial cellulose and MXene nanosheets synergistically promote tough hydrogels for intelligent wearable human-machine interaction[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 326: 121621.
- [17] WANG B, DAI L, HUNTER L A, et al. A multifunctional nanocellulose-based hydrogel for strain sensing and self-powering applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 268: 118210.
- [18] HOU B, LI X, YAN M, 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.
- [19] WANG Y, XIE Y. Sandwich-structured polypyrrole layer/KCl-polyacrylamide-gelatin hydrogel/polypyrrole layer as all-in-one polymer self-healing supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 435: 141371.
- [20] DENG Z, LIN B, WANG W, et al. Stretchable, rapid self-healing guar gum-poly(acrylic acid) hydrogels as wearable strain sensors for human motion detection based on Janus graphene oxide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 627-636.
- [21] ZHANG J, LI Y, PAN J, et al. Silk fibroin enhanced double-network hydrogels with extreme stretchability, self-adhesive and biocompatibility for ultrasensitive strain sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133035.
- [22] SUN W, XUE B, FAN Q, et al. Molecular engineering of metal coordination interactions for strong, tough, and fast-recovery hydrogels[J]. *Science Advances*, 2020, 6(16): eaaz9531.
- [23] LIU C, MORIMOTO N, JIANG L, et al. Tough hydrogels with rapid self-reinforcement[J]. *Science*, 2021, 372(6546): 1078-1081.
- [24] LI Y, XUE B, CAO Y. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: Synthetic protein hydrogels[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(4): 512-524.
- [25] HUANG B, XU Y, HU X, et al. A backbone-centred energy function of neural networks for protein design[J]. *Nature*, 2022, 602(7897): 523-528.
- [26] WANG J, GAO C, HOU P, et al. All-bio-based, adhesive and low-temperature resistant hydrogel electrolytes for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140952.
- [27] KUANG S, HUANG Z, HUANG Y, et al. A double cross-linked hydrogel electrolyte with high mechanical strength

- and excellent electrochemical performance for flexible supercapacitor and zinc ion capacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165688.
- [28] LIN D, LU W, KELLY A L, et al. Interactions of vegetable proteins with other polymers: Structure-function relationships and applications in the food industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68: 130-144.
- [29] XU H, JIANG X, YANG K, et al. Conductive and eco-friendly gluten/MXene composite organohydrogels for flexible, adhesive, and low-temperature tolerant epidermal strain sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 636: 128182.
- [30] SERRA J P, URANGA J, GONCALVES R, et al. Sustainable lithium-ion battery separators based on cellulose and soy protein membranes[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 462: 142746.
- [31] ZHU M, WU J, ZHONG W H, et al. A biobased composite gel polymer electrolyte with functions of lithium dendrites suppressing and manganese ions trapping[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(11): 1702561.
- [32] ZHENG B D, GAN L, TIAN L Y, et al. Protein/poly-saccharide-based hydrogels loaded probiotic-mediated therapeutic systems: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126841.
- [33] WEN D L, SUN D H, HUANG P, et al. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics[J]. *Microsystems & Nano-engineering*, 2021, 7(1): 35.
- [34] CHEN F, LU S, ZHU L, et al. Conductive regenerated silk-fibroin-based hydrogels with integrated high mechanical performances[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(10): 1708-1715.
- [35] TAO X Y, ZHU K H, CHEN H M, et al. Recyclable, anti-freezing and anti-drying silk fibroin-based hydrogels for ultra-sensitive strain sensors and all-hydrogel-state super-capacitors[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 32: 101624.
- [36] LIU D, ZHAO S, JIANG Y, et al. Biocompatible dual network bovine serum albumin-loaded hydrogel-accelerates wound healing[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 185: 111820.
- [37] LENG Z, ZHU P, WANG X, et al. Sebum-membrane-inspired protein-based bioprotonic hydrogel for artificial skin and human-machine merging interface[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(13): 2211056.
- [38] WANG S, LEI J, YI X, et al. Fabrication of polypyrrole-grafted gelatin-based hydrogel with conductive, self-healing, and injectable properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(7): 3016-3023.
- [39] PI M, QIN S, WEN S, et al. Rapid gelation of tough and anti-swelling hydrogels under mild conditions for underwater communication[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(1): 2210188.
- [40] HAN K, BAI Q, WU W, et al. Gelatin-based adhesive hydrogel with self-healing, hemostasis, and electrical conductivity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 2142-2151.
- [41] LU J, HAN X, DAI L, et al. Conductive cellulose nanofibrils-reinforced hydrogels with synergetic strength, toughness, self-adhesion, flexibility and adjustable strain responsiveness[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 117010.
- [42] HU H, XU F J. Rational design and latest advances of polysaccharide-based hydrogels for wound healing[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(8): 2084-2101.
- [43] WAN H, CHEN Y, TAO Y, et al. MXene-mediated cellulose conductive hydrogel with ultrastretchability and self-healing ability[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(20): 20699-20710.
- [44] LYU S, ZHANG S, ZUO J, et al. Progress in preparation and properties of chitosan-based hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124915.
- [45] CONG J, FAN Z, PAN S, et al. Polyacrylamide/chitosan-based conductive double network hydrogels with outstanding electrical and mechanical performance at low temperatures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34942-34953.
- [46] CHEN N, TAO L, LU X, et al. An adhesive cellulose nanocrystal-reinforced nanocomposite hydrogel electrolyte for supercapacitor applications[J]. *Giant*, 2024, 17: 100230.
- [47] ZHANG M, CHEN S, SHENG N, et al. Anisotropic bacterial cellulose hydrogels with tunable high mechanical performances, non-swelling and bionic nanofluidic ion transmission behavior[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 8126-8136.
- [48] YE Y, JIANG F. Highly stretchable, durable, and transient conductive hydrogel for multi-functional sensor and signal transmission applications[J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107374.
- [49] LIU P, MA C, LI Y, et al. Facile preparation of eco-friendly, flexible starch based materials with ionic conductivity and strain responsiveness[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(51): 19117-19128.
- [50] LU J, GU J, HU O, et al. Highly tough, freezing-tolerant, healable and thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol) organohydrogels for flexible electronic devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(34): 18406-18420.
- [51] FAN X, ZHANG R, SUI S, et al. Starch-based superabsorbent hydrogel with high electrolyte retention capability and synergistic interface engineering for long-lifespan flexible zinc-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(22): e202302640.
- [52] TRINGIDES C M, VACHICOURAS N, DE LÁZARO I, et al.

- Viscoelastic surface electrode arrays to interface with viscoelastic tissues[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(9): 1019-1029.
- [53] JI D, PARK J M, OH M S, et al. Superstrong, superstiff, and conductive alginate hydrogels[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3019.
- [54] OHM Y, PAN C, FORD M J, et al. An electrically conductive silver-polyacrylamide-alginate hydrogel composite for soft electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(3): 185-192.
- [55] GRACA M F P, MIGUEL S P, CABRAL C S D, et al. Hyaluronic acid—Based wound dressings: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 241: 116364.
- [56] XUAN H, WU S, JIN Y, et al. A bioinspired self-healing conductive hydrogel promoting peripheral nerve regeneration[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(28): 2302519.
- [57] JIN S, CHOI H, SEONG D, et al. Injectable tissue prosthesis for instantaneous closed-loop rehabilitation[J]. *Nature*, 2023, 623(7985): 58-65.
- [58] DING H, ZHONG M, KIM Y J, et al. Biologically derived soft conducting hydrogels using heparin-doped polymer networks[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4348-4357.
- [59] DOU Y, ZHANG Y, ZHANG S, et al. Multi-functional conductive hydrogels based on heparin-polydopamine complex reduced graphene oxide for epidermal sensing and chronic wound healing[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2023, 21(1): 343.
- [60] ZHANG Y, GUO D, SHEN X, et al. Recoverable and degradable carboxymethyl chitosan polyelectrolyte hydrogel film for ultra stable encapsulation of curcumin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 268: 131616.
- [61] QIN X, ZHAO Z, DENG J, et al. Tough, conductive hydrogels based on gelatin and oxidized sodium carboxymethyl cellulose as flexible sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 335: 121920.
- [62] LI X, WU X. The microspheres/hydrogels scaffolds based on the proteins, nucleic acids, or polysaccharides composite as carriers for tissue repair: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126611.
- [63] LI F, TANG J, GENG J, et al. Polymeric DNA hydrogel: Design, synthesis and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 98: 101163.
- [64] TANG L, WU S, XU Y, et al. Design of a DNA-based double network hydrogel for electronic skin applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(10): 2200066.
- [65] ZHONG R, TALEBIAN S, MENDES B B, et al. Hydrogels for RNA delivery[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(7): 818-831.
- [66] ZHANG Q, LIU X, REN X, et al. Nucleotide-regulated tough and rapidly self-recoverable hydrogels for highly sensitive and durable pressure and strain sensors[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(15): 5881-5889.
- [67] MA J, ZHONG J, SUN F, et al. Hydrogel sensors for biomedical electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148317.
- [68] FU H, WANG B, LI J, et al. A self-healing, recyclable and conductive gelatin/nanofibrillated cellulose/Fe³⁺ hydrogel based on multi-dynamic interactions for a multifunctional strain sensor[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(5): 1412-1421.
- [69] XIE Y, ZHENG Y, FAN J, et al. Novel electronic-ionic hybrid conductive composites for multifunctional flexible bioelectrode based on in situ synthesis of poly(dopamine) on bacterial cellulose[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22692-22702.
- [70] SUN S, MAIMAITIYIMING X. Silver nanowire/polyacrylamide/gelatin flexible stress, strain and temperature sensor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675: 131919.
- [71] ZHANG L, WANG Z, HUANG Y, et al. Highly water retention, flexible and self-extinguished temperature sensors based on double network hydrogel for early fire warning[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 260: 110753.
- [72] SUN S, XU Y, MAIMAITIYIMING X. Tough polyvinyl alcohol-gelatin biological macromolecules ionic hydrogel temperature, humidity, stress and strain, sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 249: 125978.
- [73] JI G, HU R, WANG Y, et al. High energy density, flexible, low temperature resistant and self-healing Zn-ion hybrid capacitors based on hydrogel electrolyte[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 46: 103858.
- [74] YUE L, XIE Y, ZHENG Y, et al. Sulfonated bacterial cellulose/polyaniline composite membrane for use as gel polymer electrolyte[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145: 122-131.
- [75] WANG J, WANG C, WANG W, et al. Carboxymethylated nanocellulose-based gel polymer electrolyte with a high lithium ion transfer number for flexible lithium-ion batteries application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132604.
- [76] QU M, LEI D, ZHANG H, et al. One-pot method for in situ synthesis of triple cross-linked hydrogel electrolytes for flexible supercapacitors with high mechanical and electrochemical properties[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108644.
- [77] SHANG Z, ZHANG H, QU M, et al. High adhesion hydrogel electrolytes enhanced by multifunctional group polymer

- p>enable high performance of flexible zinc-air batteries in wide temperature range[J].
- [Chemical Engineering Journal](#)
- , 2023, 468: 143836.
- [78] CAO L, QIU X, JIAO Q, et al. Polysaccharides and proteins-based nanogenerator for energy harvesting and sensing: A review[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2021, 173: 225-243.
- [79] SUN W, LIU X, HUA W, et al. Self-strengthening and conductive cellulose composite hydrogel for high sensitivity strain sensor and flexible triboelectric nanogenerator[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2023, 248: 125900.
- [80] QIN C, LU A. Flexible, anti-freezing self-charging power system composed of cellulose based supercapacitor and triboelectric nanogenerator[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2021, 274: 118667.
- [81] ZHU H, CHENG Y, LI S, et al. Stretchable and recyclable gelatin ionogel based ionic skin with extensive temperature tolerant, self-healing, UV-shielding, and sensing capabilities[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2023, 244: 125417.
- [82] ZHAO L, REN Z, LIU X, et al. A multifunctional, self-healing, self-adhesive, and conductive sodium alginate/poly (vinyl alcohol) composite hydrogel as a flexible strain sensor[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2021, 13(9): 11344-11355.
- [83] BAUMGARTNER M, HARTMANN F, DRACK M, et al. Resilient yet entirely degradable gelatin-based biogels for soft robots and electronics[J]. [Nature Materials](#), 2020, 19(10): 1102-1109.