

分类号：
学 号：20192107036

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



PVA 基强韧导电凝胶的制备及其应用

学 位 申 请 人	王岩
指 导 教 师	张翼 教授
申 请 学 位 类 别	材料与化工硕士
专 业 名 称	材料与化工
研 究 领 域	离子导电凝胶
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024 年 6 月

分类号:

学号: 20212107036

密级:

单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



PVA 基强韧导电凝胶的制备及应用

学位申请人	王岩
指导教师	张翼 教授
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	离子导电凝胶
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

Preparation and application of PVA-based strong conductive gel

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Wang Yan

(Materials and Chemical Industry)

Dissertation Supervisor: Prof. Zhang Yi

June,2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：王岩

时间：2024年5月21日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：王岩

时间：2024年5月21日

导师签名：



时间：2024年5月21日

摘要

伴随着科技的快速发展，石油、煤、天然气等化石能源的快速枯竭，为了减少对化石能源的依赖，我国开始发展风能、太阳能等可再生能源，但是可再生能源利用时受到空间条件和自然条件限制。电池的产生有效的解决了上述问题，目前市场上主要的电池种类是锂电池，然而锂电池成本高同时还存在安全隐患。为解决这一问题我们开发了一种 PVA 基离子导电凝胶并将其应用于锌-空电池，PVA 凝胶因为其价格低廉、良好的生物相容性、延展性和韧性等特点，使得 PVA 凝胶在柔性可穿戴传感、软体机器人、3D 打印、生物医学、锌-空电池等领域都备受关注。本文设计了一种 PVA 基的离子导电凝胶，并对其机械性能和导电性能进行改良，以探索其在锌空气电池方面的应用，本文设计的新型锌-空电池表现出了远高于传统碱性锌-空电池开路电压和功率密度，具有较好的基础研究意义。此外，基于 PVA 离子导电凝胶的特点，也探究了其在柔性可穿戴传感、生物医学、水系电池等领域的应用。具体研究内容如下：

(1) 通过将冷冻解冻法制备的聚乙烯醇 (PVA) 凝胶浸泡在不同浓度的硫酸铵溶液中，利用霍夫迈斯特效应增加凝胶的机械性能，同时引入无机盐离子增加凝胶的导电性。该凝胶的伸长率为 112%，断裂强度为 0.58 MPa。水凝胶中的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 能够在三维网络结构中定向增加了凝胶的导电性，将其应用于可穿戴传感设备中，利用 LCR 数字电桥测试发现当人体运动速率不同时，传感器出峰稳定且频率有明显的不同，说明其能够有效的反应人体行走状态。

(2) 利用乙醇蒸发驱动氢键产生，促进聚乙烯醇 (PVA) 与小分子表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 交联生成 PVA/EGCG 凝胶。由于凝胶中含有大量氢键，因此 PVA/EGCG 拥有良好的机械性能。为探究 EGCG 浓度对其机械性能的影响，本实验设置了含不同浓度 EGCG 的凝胶作为对照组，结果表明当 EGCG 的浓度为 20 mg/mL 时，PVA/EGCG 的伸长率最高 (457%)。

(3) 在前两章研究的基础上，将制备好的 PVA/EGCG 凝胶采用浸泡盐溶液的方法增加其电导率。将 PVA/EGCG 分别浸泡在不同的硝酸盐溶液中，并测试其电导率，结果表明浸泡硝酸银溶液时得到的 PVA/EGCG/Ag 凝胶的电导率最大 (11 S/m)。PVA/EGCG/Ag 凝胶在拥有高电导率的同时还具有良好的综合力学性能，其断裂拉伸率达到 411%。将空气电极、聚丙烯酸凝胶、隔膜、PVA/EGCG/Ag 凝胶、锌片的顺序将杂化准固态锌-空电池组装好。对该电池进行电化学测试，其开路电压可到达 2.0 V，功率密度峰值为 417 mW cm^{-2} ，远高于报道的绝大多数锌-空电池。

关键词：柔性可穿戴设备；电导率；锌-空电池；开路电压

Abstract

With the rapid advancement of technology, the depletion of fossil fuels such as petroleum, coal, and natural gas has become a pressing issue. In order to reduce dependence on fossil fuels, China has started to develop renewable energy sources such as wind and solar energy. However, the utilization of renewable energy is limited by spatial and natural conditions. The development of batteries effectively addresses these challenges. Currently, lithium-ion batteries dominate the market, but they are costly and pose safety hazards. To address this issue, we have developed a PVA-based ion-conductive hydrogel.

PVA hydrogels are favored for their low cost, good biocompatibility, extensibility, and toughness, making them highly sought-after in various fields including flexible wearable sensors, soft robotics, 3D printing, biomedicine, and zinc-air batteries. This study explores the design of various PVA-based ion-conductive hydrogels to improve their mechanical and conductive properties, aiming to investigate their application in zinc-air batteries, demonstrating significantly higher open-circuit voltage and power density compared to traditional alkaline zinc-air batteries, thereby presenting promising implications for fundamental research. Furthermore, based on the characteristics of PVA ion-conductive hydrogels, their applications in flexible wearable sensors and biomedicine are also explored. Specific research contents are as follows:

(1) Employing the freeze-thaw method, PVA hydrogels are prepared and soaked in ammonium sulfate solutions to enhance their mechanical properties and introduce inorganic salt ions to enhance their conductivity. The resulting hydrogel exhibits an elongation rate of 112% and a tensile strength of 0.58 MPa. NH_4^+ and SO_4^{2-} ions in the hydrogel's three-dimensional network structure significantly enhance its conductivity, making it suitable for wearable sensing devices. LCR digital bridge tests demonstrate stable sensor peaks and varying frequencies corresponding to different human motion rates, indicating its effective response to human walking states.

(2) Utilizing ethanol evaporation to promote hydrogen bond formation, PVA is cross-linked with small molecules such as epigallocatechin gallate (EGCG) to form PVA/EGCG hydrogels. Due to the abundance of hydrogen bonds, PVA/EGCG exhibits excellent mechanical properties. To investigate the effect of EGCG concentration on its mechanical properties, hydrogels with different EGCG concentrations are prepared. Results show that the elongation rate of PVA/EGCG is highest (457%) when the EGCG concentration is 20 mg/mL.

(3) Building upon the previous chapters, the prepared PVA/EGCG hydrogels are soaked in salt solutions to enhance their electrical conductivity. PVA/EGCG is soaked in different nitrate solutions, and their

conductivity is tested. Results indicate that PVA/EGCG/Ag hydrogels obtained by soaking in silver nitrate solution exhibit the highest conductivity (11 S/m). Besides high electrical conductivity, PVA/EGCG/Ag hydrogels also demonstrate excellent comprehensive mechanical properties, with a tensile elongation of 411%. The hybrid quasi-solid-state zinc-air battery is assembled by arranging air electrodes, polyacrylic acid hydrogels, separators, PVA/EGCG/Ag hydrogels, and zinc sheets in order. Electrochemical tests of the battery show an open-circuit voltage of 2.0 V and a peak power density of 417 mW cm⁻², far exceeding most reported zinc-air batteries.

Keywords: Flexible wearable devices; Conductivity; Zinc-air batteries; Open-circuit voltage

目录

摘要.....	I
Abstract.....	I
目录.....	I
第 1 章 绪论.....	1
1.1 水凝胶概述.....	1
1.2 水凝胶的交联方式.....	1
1.2.1 物理交联.....	1
1.2.2 化学交联.....	4
1.3 导电水凝胶.....	5
1.3.1 电子导电凝胶.....	6
1.3.2 离子导电凝胶.....	7
1.4 本课题的研究背景、意义.....	9
1.4.1 可穿戴传感器.....	9
1.4.2 金属-空气电池.....	11
1.5 论文立题依据及研究思路.....	13
第 2 章 霍夫迈斯特效应增强导电 PVA 凝胶的设计及柔性穿戴应用.....	15
2.1 引言.....	15
2.2 实验仪器及试剂.....	16
2.2.1 实验试剂.....	16
2.2.2 实验仪器与设备.....	16
2.3 实验过程.....	17
2.3.1 样品制备.....	17
2.3.2 扫描电子显微镜测试.....	17
2.3.3 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试.....	17
2.3.4 静态力学性能测试.....	17
2.3.5 流变学测试.....	17
2.3.6 PVA/(NH ₄) ₂ SO ₄ 水凝胶电解液吸收率测试.....	17
2.3.7 导电性能测试.....	18
2.3.8 水凝胶柔性传感测试.....	18

2.4 实验结果.....	18
2.4.1 导电 PVA 凝胶的形貌和结构表征	18
2.4.2 导电 PVA 凝胶的光谱分析	20
2.4.3 导电 PVA 凝胶静态机械性能分析	20
2.4.4 导电 PVA 凝胶流变学性能分析	21
2.4.5 导电 PVA 凝胶凝胶电解液吸收率	22
2.4.6 导电 PVA 凝胶的导电性能分析	23
2.4.7 凝胶柔性传感器应用	24
2.5 本章小结.....	25
第 3 章 基于 PVA 和 EGCG 的自组装强韧水凝胶.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 实验仪器及试剂.....	27
3.2.1 实验试剂.....	27
3.2.2 实验仪器与设备.....	27
3.3 实验过程.....	28
3.3.1 样品制备.....	28
3.3.2 扫描电子显微镜测试.....	28
3.3.3 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试	28
3.3.4 静态力学性能测试.....	28
3.3.5 流变学性能测试.....	28
3.3.6 PVA/EGCG 凝胶溶胀测试	29
3.3.7 PVA/EGCG 的抗菌测试	29
3.4 结果与讨论.....	30
3.4.1 PVA/EGCG 凝胶的凝胶行为	30
3.4.2 PVA/EGCG 凝胶的微观形貌分析	30
3.4.3 PVA/EGCG 凝胶的光谱分析	31
3.4.4 PVA/EGCG 凝胶的机械性能分析	31
3.4.5 PVA/EGCG 凝胶的流变学性能分析	32
3.4.6 PVA/EGCG 凝胶溶胀分析	33
3.4.7 PVA/EGCG 的抗菌性能分析	34
3.5 本章小结.....	35
第 4 章 PVA/EGCG/Ag 水凝胶的制备及其在锌-空电池中的应用	36
4.1 引言.....	36
4.2 实验试剂.....	38

4.3 实验过程.....	38
4.3.1 样品制备.....	38
4.3.2 扫描电子显微镜测试.....	39
4.3.3 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试.....	39
4.3.4 静态力学性能测试.....	39
4.3.5 PVA/EGCG/Ag 电解液吸收率测试.....	39
4.3.6 PVA/EGCG/Ag 凝胶电导率测试.....	40
4.3.7 PVA/EGCG/Ag 凝胶柔性传感测试.....	40
4.3.8 PVA/EGCG/Ag 准固态电池组装与性能测试.....	40
4.4 结果与讨论.....	41
4.4.1 PVA/EGCG/Ag 凝胶的微观形貌表征.....	41
4.4.2 PVA/EGCG/Ag 凝胶的光谱分析.....	41
4.4.3 PVA/EGCG/Ag 凝胶的机械性能分析.....	42
4.4.4 PVA/EGCG/Ag 凝胶电解液吸收率分析.....	44
4.4.5 PVA/EGCG/Ag 凝胶的电导率分析.....	45
4.4.6 PVA/EGCG/Ag 凝胶传感器相关应用.....	47
4.4.7 电池性能测试.....	48
4.5 本章小结.....	50
第 5 章 结论与展望.....	52
5.1 结论.....	52
5.2 展望.....	53
参考文献.....	54
致谢.....	62
作者简介.....	63

第1章 绪论

1.1 水凝胶概述

水凝胶具有三维网状结构，内含大量水分子^[1]，通常情况下是由高分子聚合物通过各种交联形成或者由小分子自组装形成，显微镜下可观察到水凝胶内部呈现多孔状态，这对于吸附、储存和释放物质起到了关键作用。水凝胶具有自愈合性、生物相容性^[2]、导电性、对外界刺激具有响应等特点被广泛应用于生物工程、柔性可穿戴传感设备、电池等领域。根据形成凝胶的前提分子不同可以把水凝胶分为小分子基水凝胶和高分子基水凝胶，一般情况下将分子量小于 3000 的化合物称为小分子，大于 3000 的称为高分子^[3]。高分子基凝胶通过化学交联（席夫碱反应等）和物理交联（结晶交联、主客体识别等）形成三维网状结构，小分子通过疏水相互作用、氢键等非共价作用力形成凝胶^[4]。目前水凝胶被广泛应用于多个领域，其优越的生物相容性使其在生物医学领域备受推崇。因此，水凝胶常被选用作各类药物的有效载体，以精确控制药物释放的时间和速率。采用水凝胶材料制作的电子皮肤，不仅可以与人体紧密贴合，还能准确传递人体数据。在新型电池技术中，选用水凝胶作为电解质，具备高能量密度的特性，同时兼具低成本、安全性和自愈合等优点。这些特性使得水凝胶在医药、生物传感、能源存储等领域展现出广泛的应用前景。

1.2 水凝胶的交联方式

1.2.1 物理交联

由 π - π 堆积^[5]、离子/静电相互作用^[6]、疏水/亲水相互作用^[7]、金属配位^[8]、主客体识别^[9]、结晶交联^[10]等非共价物理相互作用产生的交联称为物理交联。采用物理交联的方法制备的水凝胶避免了化学交联剂的引入更具有安全性。采用物理交联的方法制备水凝胶，成功避免了引入化学交联剂的过程，使得制备过程更加安全可靠。这种方法在保障水凝胶的结构稳定性，同时也提高了凝胶的生物相容性，为其在医学和生物领域的应用提供了更有前景的选择。

(1) 结晶交联

高分子聚合物中微晶的形成能够诱导水凝胶的生成，聚乙烯醇（PVA）采用冷冻解冻的方法制备凝胶，其原理促进内部形成大量不同的微晶，这些微晶不断生长，彼此微

晶面之间相互接触产生物理交联点。采用冷冻解冻的方法制备的 PVA 水凝胶的性质会受水溶液的浓度、温度、冻融次数等因素影响^[11]。

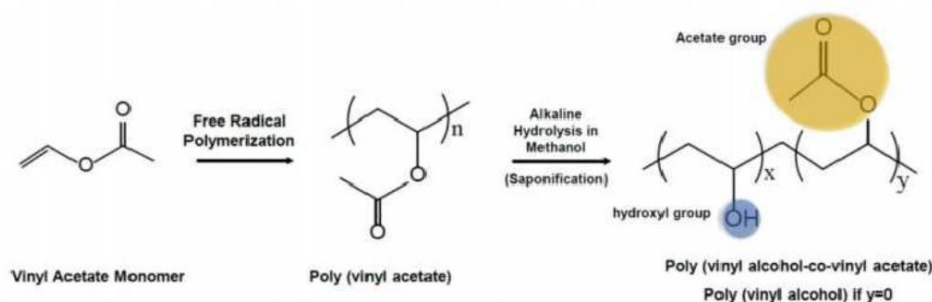


图 1-1 聚乙烯醇合成及化学结构示意图^[11]

Figure 1-1 Synthesis and chemical structure of polyvinyl alcohol

(2) 主客体相互作用

主客体相互作用指的是，主体分子内含有大环空腔结构，而客体分子具有与其互补的形状，两者之间产生非共价键，以此来达到通过客体分子修饰主体分子的目的，这种相互作用机制常被用于通过客体分子的引入对主体分子进行有选择性的修饰。在这一过程中，主体分子的大环空腔结构为客体分子提供了理想的嵌入场所，通过非共价键的形成，实现了对主体分子结构的调控和功能的引入^[12]。主体分子主要有高分子、酶等，小分子药物大多数是小分子、无机分子。环糊精（CDs）外表亲水内腔疏水因此在生物医学领域经常被用来封装疏水药物，Mei 等^[13]人利用环糊精的中空圆柱结构制备了一种预载胰岛素的双齿 β -环糊精基水凝胶。

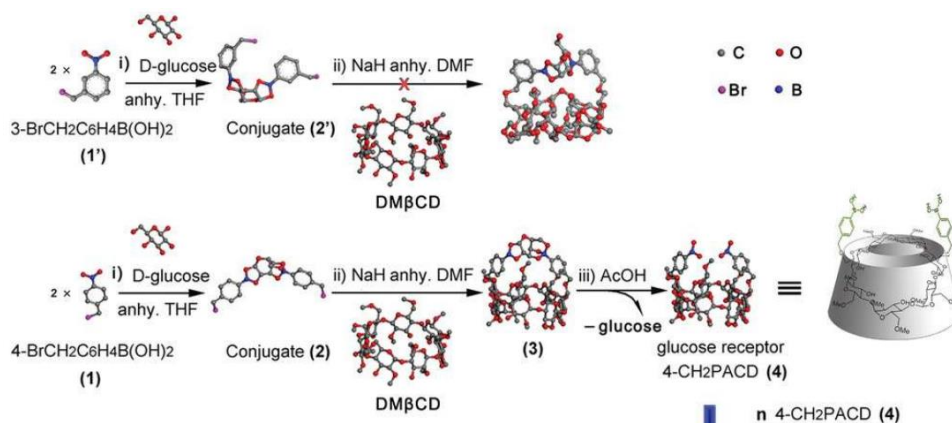


图 1-2 2,6-O-二甲基- β -CD 的 D-葡萄糖受体的合成路线^[12]

Figure 1-2 Synthesis route of the D-glucose receptor based on 2,6-O-dimethyl- β -CD

(3) 静电/离子相互作用

静电/离子相互作用的本质是由于不同种聚合物分别带有阴离子和阳离子，这就导致彼此之间产生静电相互作用，这种作用是由电荷之间的吸引和排斥而产生，为材料间的结合提供了强有力的机制。原子或分子失去电子之后形成带正电荷的离子，原子或分子得到电子之后形成带负电荷的离子^[14]，带有相同电荷的粒子相互排斥，带有异种电荷

的离子相互吸引。带电离子 (CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 和金属离子 (Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+}) 之间能够通过静电/离子相互作用产生络合反应从而制备得到水凝胶。

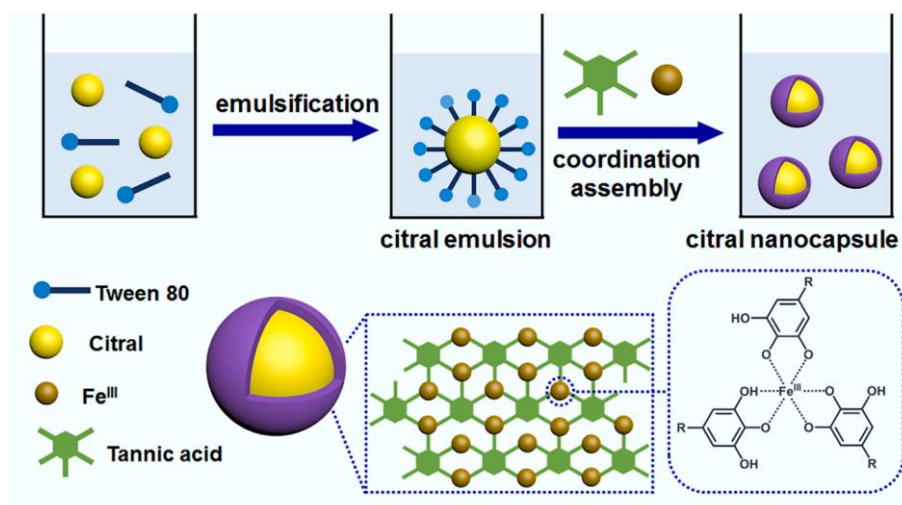


图 1-3 柠檬醛@TA- Fe^{III} 微胶囊制造示意图^[15]

Figure 1-3 Schematic diagram of manufacturing citral @TA- Fe^{III} microcapsules

(4) 氢键

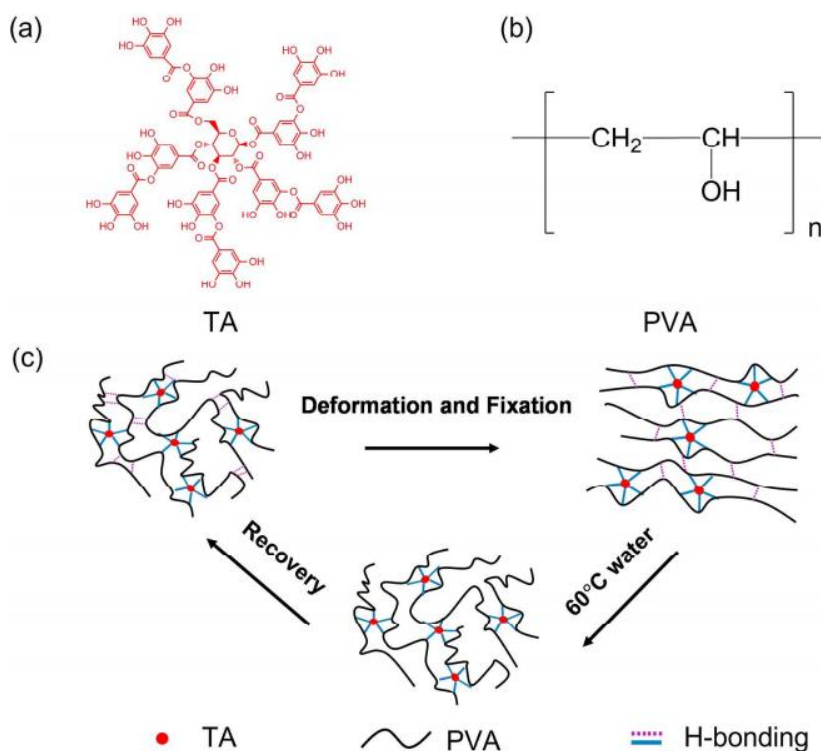


图 1-4 (a)单宁酸结构示意图, (b)PVA 化学结构式, (c)PVA/TA 凝胶制备过程^[15]

Figure 1-4 (a) structural diagram of tannic acid. (b) chemical structural formula of PVA. (c) preparation process of PVA/TA gel

氢键是一种非常常见的非共价化合键，常见于酰胺、羧酸、羟基等氢原子的分子或者基团中，其作用原理是带有 δ^- 的原子与 H 带有的 δ^+ 相互作用。Chen 等人利用含有丰

富羟基的单宁酸（TA）与聚乙烯醇（PVA）之间产生氢键，短时间内快速制备出具有形状记忆的 PVA/TA 水凝胶^[16]。

1.2.2 化学交联

化学交联制备的水凝胶非常牢固，这主要是因为凝胶内部存在大量的共价键。化学交联主要包括互补化学基团反应、酶促交联、自由基聚合等。

（1）自由基聚合

自由基聚合的原理，是利用引发剂活化产生自由基，单体之间再通过自由基聚合形成高聚物，这类凝胶能够根据需求对凝胶的机械性能进行调节，Ganguly 的等人^[17]利用过硫酸钾和硫酸钠作为引发剂诱导丙烯酸与丙烯酸钠发生反应生成共聚物（psyAA-NaAA），并将该共聚物与粘土纳米片，粘土纳米片在凝胶内随机分布，这使得水凝胶的弹性模量增加的同时还获得了更好的延展性，凝胶的机械性能得到了很大的提升。

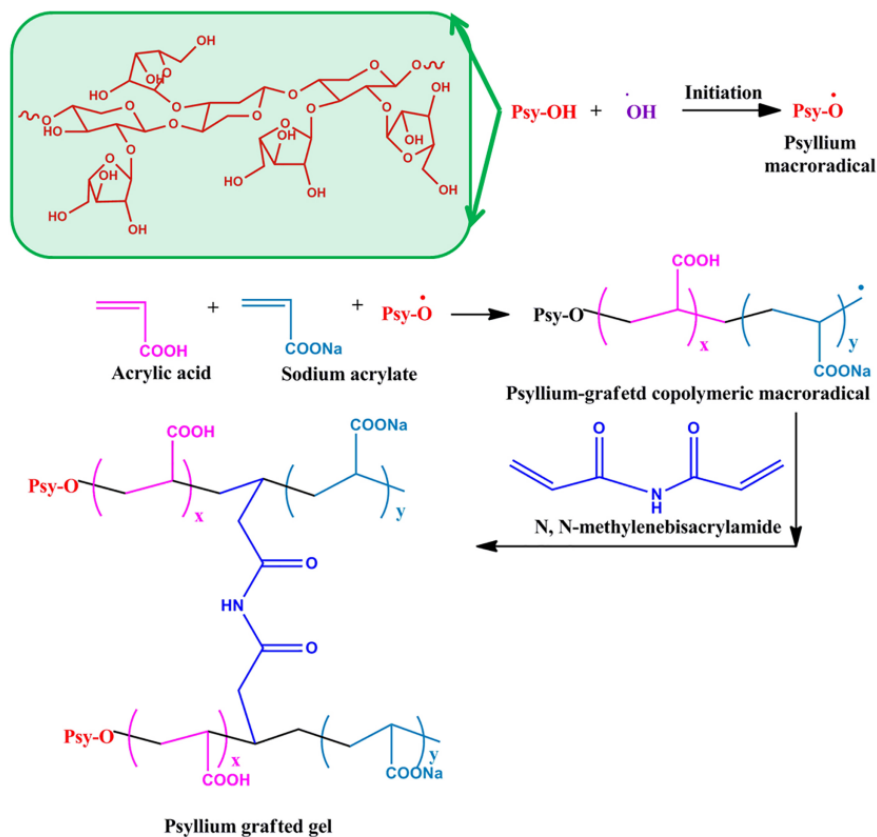


图 1-5 psyAA-NaAA 凝胶合成过程示意图^[16]

Figure 1-5 Schematic diagram of synthesis process of psyAA-NaAA gel

（2）席夫碱反应

其中席夫碱反应操作简单，是合成凝胶时常用的方法之一，醛基和氨基之间形成亚胺键，由于亚胺键属于动态共价键的一种，因此采用席夫碱反应得到的水凝胶具有自修复功能^[18]。席夫碱反应不需要依靠有毒的交联剂、室温条件下可进行、反应温和不易发

生危险、反应速率高，不仅如此参与席夫碱反应的醛基能够黏在人体的皮肤和器官上，因此在制备可注射凝胶的时候大多采用席夫碱反应^[19]。Zhang 等^[20]人利用含有氨基的壳聚糖与 PEG (DF-PEGs) 中的醛基交联制备了一种有自修复功能的水凝胶。席夫碱反应也可发生在酰肼基和醛基之间，生成的酰肼键也是可逆动态共价键中的一种。透明质酸中的醛基和聚 γ -谷氨酸中的酰肼基发生席夫碱反应生成水凝胶，生成的凝胶具有良好的生物相容性^[21]。

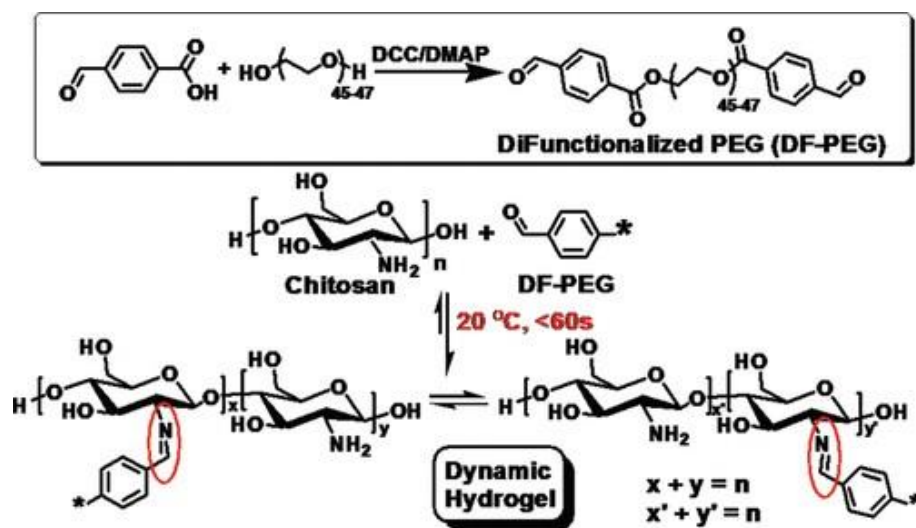


图 1-6 DF-PEGs 的合成示意图及其与壳聚糖交联示意图^[19]

Figure 1-6 Schematic diagram of synthesis of DF-PEGs and its crosslinking with chitosan

(3) 酶交联

酶交联所需要的作用条件温和，在不添加交联剂的情况下能够生成共价键，因为没有添加化学交联剂因此细胞毒性低，自然条件下易降解^[22]。采用酶交联法获得凝胶主要通过将氧化物酶作为催化剂促进蛋白质之间或者蛋白质与小分子之间产生交联从而形成水凝胶^[23]，例如透明质酸 (HA) 利用谷氨酰胺转氨酶 (TG) 促进了其与乙二醇之间的交联，通过调整透明质酸与乙二醇之间的比例可以得到同时具备生物相容性和优良机械性能的凝胶^[24]。

1.3 导电水凝胶

因为导电凝胶具有良好的导电性、韧性和粘附性因此导电凝胶广泛应用于柔性可穿戴传感设备、超级电容器、电池等领域^[25]。导电凝胶在具备导电性能的同时还具备优良的力学特性，因此导电凝胶是现在科学技术发展不可或缺的重要材料之一，导电凝胶主要包含电子导电凝胶和离子导电凝胶。其中电子导电凝胶电导率最高可达到 100 S/m，一些特殊的金属基导电凝胶其电导率甚至可以达到 10^3 - 10^4 S/m^[26]。在研究导电凝胶的过程中需要考虑多方面因素，为了能够实现大规模生产就要求导电凝胶不仅制备过程简单

还要同时具有多种功能。

1.3.1 电子导电凝胶

电子导电凝胶主要依靠内部的自由电子，由于电场作用在三维网状结构中定向移动从而达到迁移电荷的目的，其制备方法主要是将导电纳米材料填充到高分子基水凝胶中以此达到导电的目的，随着科学技术的发展，电子导电开始受到人们的广泛关注。相比于金属或者合金导体，电子导电凝胶实现导电性的同时还兼具凝胶的柔性^[27]。电子导电凝胶主要分为碳基电子导电凝胶、金属基导电凝胶和导电聚合物基凝胶。

(1) 碳基电子导电凝胶

其中碳基电子导电凝胶利用碳纳米特有的 sp^2 和 sp 杂化轨道产生自由电子和 π - π 共轭系统从而达到导电的目的^[28]，常见的碳纳米材料主要有石墨烯（GE）、氧化石墨子（GO）、碳纳米管（CNT）等。利用碳纳米材料得到的水凝胶在力学性能上有了很大的提升，这主要是由于碳纳米材料具有特殊的表面，能够提高纳米材料和基体之间的分子间作用力的同时增加了氢键的数量，这就使得碳基电子导电凝胶具有良好的机械性能。Li 等^[29]人通过将聚乙烯醇（PVA）和海藻酸钠加入到丝胶修饰过的他纳米管中得到的碳基电子导电凝胶拥有良好的机械性能并且其灵敏度因子可达 4.75。

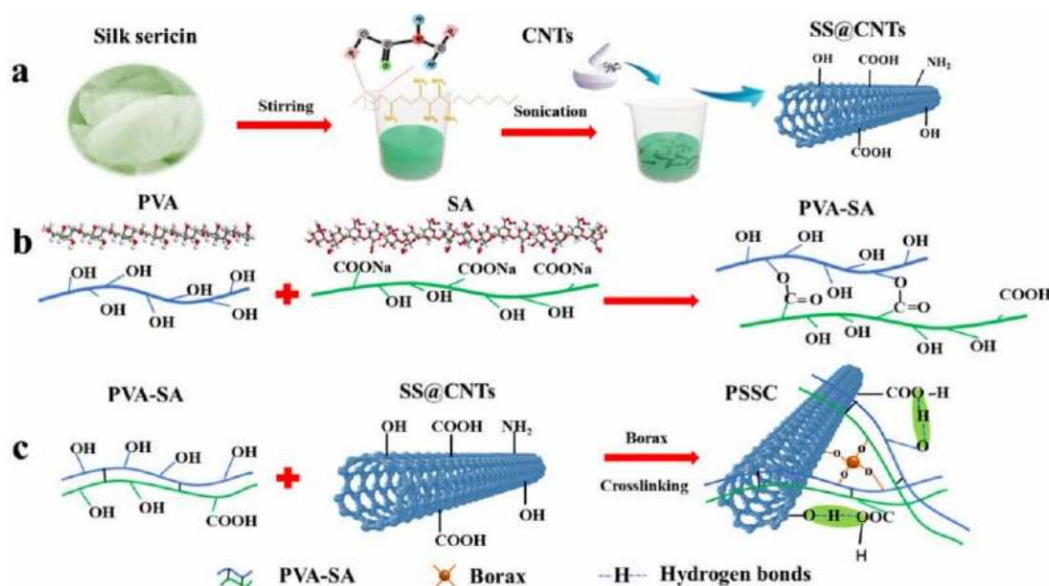


图 1-7 碳基电子导电凝胶制备工艺示意图^[29]

Figure 1-7 Schematic diagram of preparation process of carbon-based electronic conductive gel

(2) 金属基导电凝胶

不同于传统的金属材料，液体金属有较强的流动性，液态金属具有高导电性的同时还具有熔点低、细胞毒性低、可注射性等特点^[30]，这使得液态金属可以作为一种优良的填充材料。Meihong Liao 等^[31]人利用硼酸盐将聚乙烯醇（PVA）改性，然后再将液态金