

抗冻水凝胶的研究进展

毛佳乐¹, 孔德强², 张宇峰², 高海南^{1*}, 李书宏^{1*}

(1. 北京工商大学化学系, 北京 100048; 2. 山东省淄博市临淄齐泉工贸有限公司, 淄博 255400)

摘要:水凝胶在柔性电极及电池、柔性传感器和软体机器人等领域具有巨大的应用潜力。为了解决水凝胶在低温下的性能减弱和失效问题, 研究者们设计和制备了一系列抗结冰的水凝胶材料。本文综述了近期抗冻水凝胶的制备、性能与应用, 主要讨论了不同抗冻介质体系的抗冻水凝胶, 并对该领域所面临的挑战进行了讨论。

关键词:水凝胶; 抗冻; 柔性电池; 柔性传感器

引言

水凝胶的光学透明性和高离子导电性相结合发展出了许多新应用, 包括可拉伸和透明的离子导体, 耐火织物, 可拉伸的电致发光器件, 离子皮肤, 触摸屏和软机器人执行器^[1~6]。水凝胶的应用依赖于其独特的固体力学行为和水状输运特性。水凝胶中包含 90% 的水, 所有的应用会受到溶剂体系的影响。大多数水凝胶在低温环境下易结晶变硬, 高温环境下易变干, 这样, 水凝胶不可避免地会在高温或低温下失去其性能(如弹性、导电性、透明性和自适应性等), 从而严重限制了它们在极端环境下的应用。水凝胶怎样在空气中长期保存、在低温环境下具有抗冻性成为了挑战性的研究课题。国内外许多研究者及课题组进行了相关研究并取得重要的成果。

本综述主要是围绕水凝胶的抗冻性进行展开讨论。研究人员已经研发一些方法来增强水凝胶在低温环境下的抗冻性能, 例如, 引入盐离子(无机盐, 离子液体, 两性离子渗透物等), 部分或全部地用有机溶剂(甘油, 乙二醇, 山梨糖醇等)代替水等方法。这些研究策略在保持水凝胶原有性能的基础上, 所制备的器件在低温环境下也能正常工作, 扩大了水凝胶在传感器、柔性电极和可穿戴设备等领域的应用范围^[4~7]。

1 离子抗冻水凝胶

生活中我们常常采用的抗冻、解冻方法就是引入离子(例如, 冬天在公路上撒盐以防道路结冰)。而在水凝胶中引入离子不仅仅使其具有抗冻性能, 还使其机械性能增强, 具有导电性。

1.1 无机盐抗冻水凝胶

Vlassak 课题组^[8]通过引入离子化合物(氯化钙, CaCl_2)来降低水的凝固点使水凝胶具有抗冻性。 CaCl_2 浸泡溶液的浓度决定了水凝胶在 $0 \sim -57$ °C 温度范围内的冻结温度。在此温度范围内, 水凝胶仍可拉伸至其初始长度的四倍以上, 具有高的断裂韧性($\approx 5000 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$), 浆料凝胶显示在特定的温度下韧性最高。Yao 等^[9]将两种离子化合物($\text{ZnCl}_2/\text{CaCl}_2$)整合到纤维素水凝胶网络中增强抗冻性。棉纤维素被 $\text{ZnCl}_2/\text{CaCl}_2$ 水溶液所溶解, 赋予纤维素水凝胶出色的耐冻性(-70 °C)、良好的离子传导性($7.49 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)和

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.11.001

收稿: 2021-10-29;

作者简介: 毛佳乐, 女, 硕士研究生, 主要研究防冻水凝胶的制备及性能;

* 通讯联系人: 高海南, 女, 副教授。E-mail: 20180600@btbu.edu.cn; 李书宏, 男, 教授。E-mail: lish@th.btbu.edu.cn.

出色的热可逆性。有趣的是,额外地添加水或甘油可以提高纤维素的凝结速度。

水凝胶引入无机盐后,因其具有优异的导电性和抗冻性在许多方面表现出了潜在应用前景。Gao 等^[10]报道了通过将两个具有不同耐盐性的聚合物链段整合,制备出适应宽盐度的水凝胶,建立了具有动态键的双网络(图 1),获得了具有独特盐度增强机械强度的高盐负载水凝胶。该高盐负载水凝胶在离子电子学和生物医学材料等不同领域具有广阔的应用前景。Zhang 等^[11]用 CaCl_2 处理聚丙烯酰胺/海藻酸钠/碳纳米管(PAAm/SA/CNT)杂化互穿双网络(DN)水凝胶,样品在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保持柔性和导电性,表现出优异的耐寒性、可回收性和应变传感能力。这种 PAAm/SA/CNT/ CaCl_2 复合水凝胶被应用于可穿戴传感器装置,在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境低温下可被用来收集生物信号。Liu 等^[12]通过将壳聚糖-聚(丙

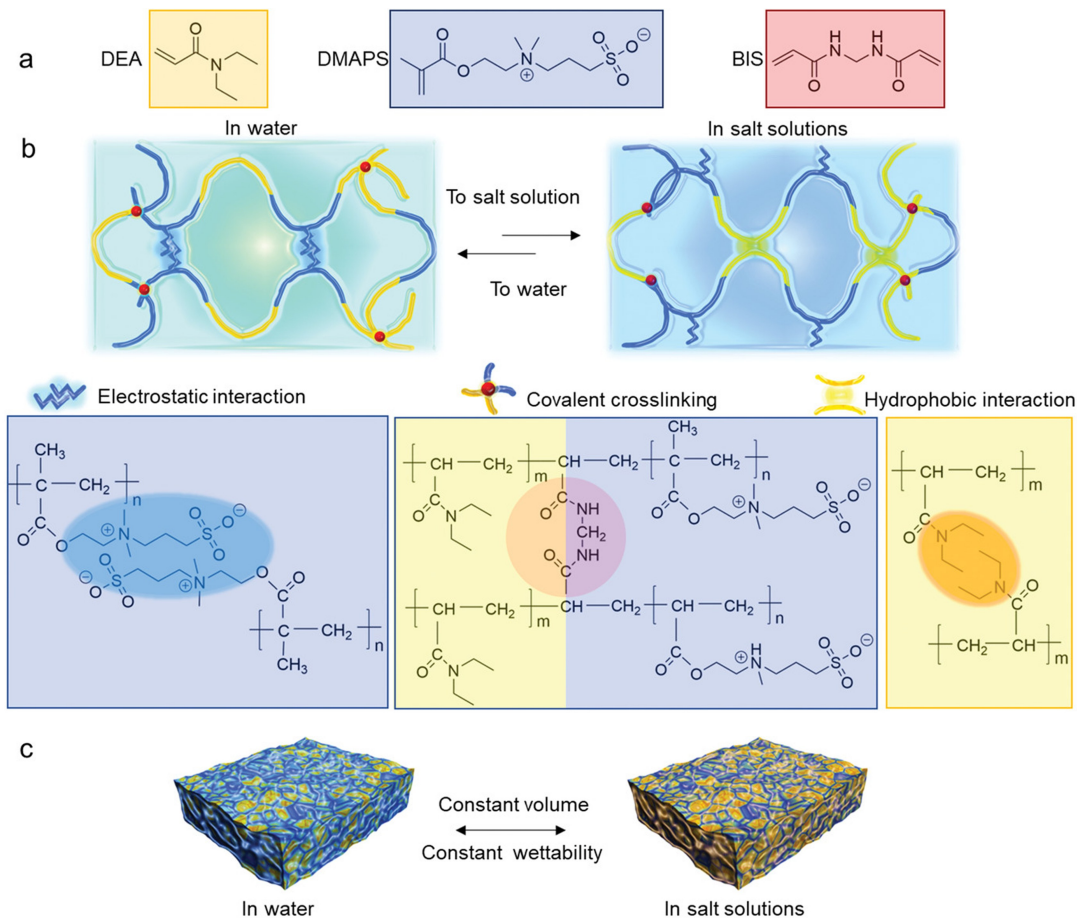


图 1 具有双网络动态互补交联结构聚合物链的示意图: (a) 聚合物水凝胶所用原料及交联剂; (b) 具有动态互补交联结构聚合物链的示意图, 水中共价键(红点)和静电交联(蓝色阴影)起主要作用, 在盐水中, 聚合物链间的静电交联受到严重影响, 同时疏水相互作用(黄色阴影)逐渐增强; (c) 在水和盐溶液中互补交联结构的动态平衡导致水凝胶具有恒定的溶胀能力和润湿性^[10] (2021 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 版权许可)

Figure 1 Schematic illustration of the main reactants and polymer chains with dynamic complementary crosslinks of hydrogel. (a) The monomers and crosslinker used to prepare the copolymer hydrogel. (b) The schematic diagram of polymer chain segments with dynamic complementary crosslinks. In water, covalent (red dots) and electrostatic (blue shadow) crosslinking play a major role. When equilibrated in a salt solution, the electrostatic crosslinking between polyelectrolyte segments will be greatly impaired; meanwhile, under the influence of Hofmeister anions, the hydrophobic association (yellow shadow) is gradually enhanced. (c) The dynamic balance of complementary crosslinks in water and salt solution can further lead to a constant swelling capacity and wettability of the hydrogel.

(Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright 2021 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

烯酰胺-丙烯酸)(CS-P(AM-co-AA))双网络水凝胶浸入 FeCl_3 溶液中,制备了一种具有动态交联的弹性、抗疲劳和耐冻性的 DN 水凝胶。由 DN 水凝胶组装而成的传感器即使在低温($-20\text{ }^\circ\text{C}$)时,在检测压力、各种变形(伸长、压缩和弯曲)以及人体运动方面表现出了循环稳定性和良好的耐久性。令人印象深刻的是,由于在低温($-25\text{ }^\circ\text{C}$)下具有突出的机械柔韧性和离子迁移率,该传感器能够以高灵敏度($\text{GF}=3.9$)和循环稳定性运行。Sun 课题组^[13]通过 NaCl 负载来制备 PAAm/PAA- Fe^{3+} /NaCl 水凝胶。负载的 NaCl 使 PAAm/PAA- Fe^{3+} /NaCl 水凝胶产生疏水区域增强力学性能及恢复力,且赋予其离子导电性($\sim 0.72\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。基于 PAAm/PAA- Fe^{3+} /NaCl 水凝胶的离子皮肤显示出快速、可逆及可靠的电阻变化,并具有宽范围的应变($0.2\%\sim 500\%$)和压力($0.1\sim 10\text{ kPa}$)感应能力。负载的 NaCl 大大降低了 PAAm/PAA- Fe^{3+} /NaCl 水凝胶中截留的水的冰点,使其达到 $-24.7\text{ }^\circ\text{C}$,允许在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下温度使用离子皮肤,该离子皮肤由 PAAm、PAA 和无机盐组成,无害且容易获得,可通过简单且易于遵循的程序进行制造。Zhu 等^[14]通过调整无机盐的方式来实现水凝胶的防冻特性。例如,硫酸锌和氯化锂被广泛应用于电解液中,通过调整它们的含量,可以调节离子的水合作用,从而使水凝胶的结冰温度大大降低。采用硫酸锌(ZnSO_4)/氯化锂(LiCl)-聚丙烯酰胺(ZL-PAAm)作为电解液的柔性 Zn/LiFePO₄ 电池,从室温冷却至 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,具有 98% 的优异容量保持率。在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下 500 次循环后,保持了接近 100% 的容量,库仑效率 $>99.5\%$ 。在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下具有优异储能性能之外,柔性 Zn/LiFePO₄ 电池在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下放置 24 h 后,机械耐久性也得到完美的保持。Bao 等^[15]报道了基于恒定($\sim 150\%$)伸长率、防冻水凝胶的摩擦电纳米发电机(anti-freezing hydrogel based nanogenerator(AH-TENG))收集人体生物力学能量的方法。加入适量的氯化锂可提高水凝胶的防冻性能,水凝胶可以被冷却到 $-69\text{ }^\circ\text{C}$ 而不冻结,羟基纤维素的应用增强了水凝胶力学性能且具有保水性。在固定的频率 2.5 Hz , $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的 AH-TENG 可分别产生 285 V(开路电压)、 $15.5\text{ }\mu\text{A}$ (短路电流输出)、90 nC(转移电荷量),而且瞬时峰值功率密度达到 $626\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。AH-TENG 已成功地被证明能收获人类的生物力学能量来驱动可穿戴电子设备,即使在恶劣的冰雪环境中也可成功进行。

1.2 有机碱抗冻水凝胶

Wang 等^[16]制备了一种防冻、高透明、离子导电的纤维素水凝胶(CCH)。苄基三甲基氢氧化铵作为防冻及导电的介质,使纤维素水凝胶整体具备抗冻和导电的性能。如图 2 所示,在室温和低温下,CCH 表现出 90% 以上的优异透明度。 $-27.8\sim 62.1\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CCH 可保持机械性能不变,抗拉强度为 2.0 MPa ,断裂伸长率为 219%,抗压强度为 0.049 MPa 。该 CCH 水凝胶在温度降至 $-27.8\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出稳定的导电性,对拉伸应变、压缩压力和温度具有稳定的敏感性。基于 CCH 水凝胶的温度传感器的电阻温度系数(TCR)达到 $-0.0508\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

1.3 两性离子抗冻水凝胶

受自然界耐寒植物的启发,Zhang 课题组^[17]通过一步溶剂置换法将两性离子渗透剂(甜菜碱等)引入含 NH_4Cl 的海藻酸钙(Ca-alginate)/聚丙烯酰胺(PAAm)凝胶。该水凝胶内的两性离子渗透剂通过将水分子与其荷电基团结合而强烈抑制冰的形成。因此,所得到的两性离子渗透剂基水凝胶在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍表现出优异的离子电导率,可达 $2.7\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。同时,它们在较宽的温度范围内($-40\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$)具有稳定的机械柔韧性。基于该水凝胶在低温下的优异性能,作者演示了其在传感器领域的潜在应用,未来可应用于恶劣环境下监测人体的运动,软体机器人和键盘等领域。

Yan 课题组^[18]最近基于两性聚离子液体水凝胶(PIL),设计并合成了一种用于多模态人工皮肤的防冻水凝胶。由于两性离子液体单元和水分子间较强的偶极作用,制备的聚离子液体水凝胶在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,依然具有良好的可拉伸性($\sim 900\%$)、导电性($1.1\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)以及自修复性。利用分子动力学模拟证实了两性离子液体对水分子结晶的抑制作用。基于该凝胶,设计了一种包括电容、电阻和摩擦电传感的多模式离子皮肤,在宽温度范围($-20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$)下是稳定的。通过与柔性机械抓手的结合,检测了该聚离子液体凝胶在不同环境下的性能。

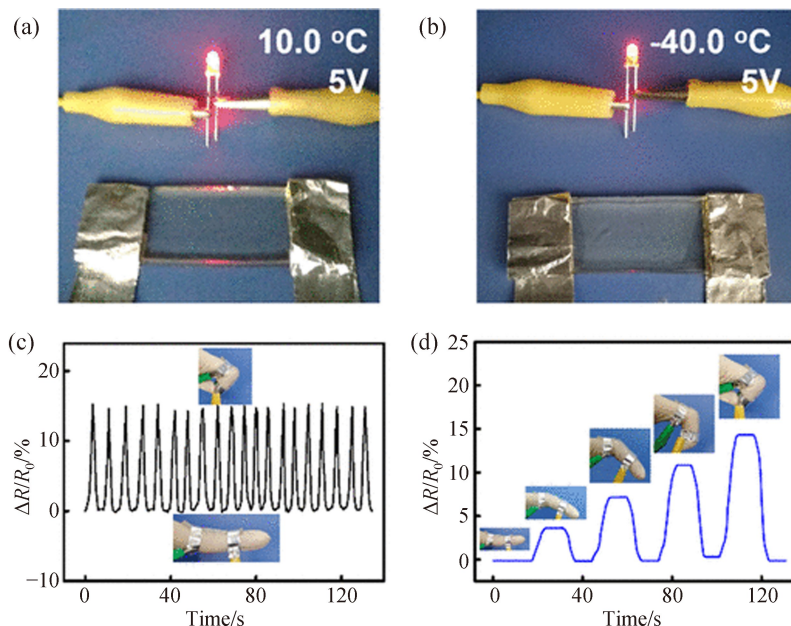


图 2 防冻、高透明水凝胶(CCH)在(a)10.0 °C和(b)−40.0 °C下的导电性能,(c,d)分别是 CCH 应力传感器低温下监测手指弯曲和伸展重复运动,及增大幅度时的响应性能^[16](2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 Conductive performance of CCH at (a) 10.0 °C and (b) −40.0 °C with a voltage of 5 V.

Response of the CCH strain sensor in monitoring finger bending and releasing at −24.0 °C with (c) finger motions repeated at the same amplitude and (d) finger motions at the increasing amplitude.

(Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright 2019 American Chemical Society)

2 抗冻有机水凝胶

研究水凝胶防结冰的各类方法中,引入有机溶剂(例如醇类)是早期发现与使用的方法。

2.1 油(醇)水混合制备

针对现有的水凝胶对环境敏感,不能在低温条件下正常工作的问题,2017 年,Rong 等^[19]报道了由聚乙烯醇(PVA)网络、导电聚合物聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)和 H₂O/乙二醇(EG)溶剂组成的防冻导电有机水凝胶。由于 H₂O/EG 二元溶液的防冻性能,即使温度降至−40 °C,导电有机水凝胶也表现出稳定的柔韧性和应变敏感性能。同时,溶剂分子可与 PVA 链形成氢键并诱导 PVA 结晶,从而极大地提高了有机水凝胶的机械强度。有机水凝胶中氢键和结晶畴的物理交联使其具有热塑性和自愈性,且该防冻导电有机水凝胶具有可再生性和重复使用的特点(图 3)。受表皮组织的启发,Zhi 课题组^[20]将聚二甲基硅氧烷弹性体均匀、紧密地覆盖到活化的海藻酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶表面上,使水凝胶在外界环境变化时能始终保持良好的保水率和机械稳定性。凝胶电解质中加入乙二醇防冻剂有效地提高水凝胶电解质在低温下的抗冻性能,疏水性的聚二甲基硅氧烷弹性体薄层则赋予了器件良好的防水性能。组装后的环境适应性(environmental adaptive(EA))水系锌锰电池常温下具有 272 mA·h·g^{−1}高容量,在宽温度范围下(−20~80 °C)呈现出稳定的电化学性能和防水性能,例如密封在冰块中和浸入沸水中均能稳定工作(如图 4)。Wang 等^[21]研究了将水/乙二醇二元溶剂为溶剂的粘附性聚丙烯酸有机水凝胶定制为全气候,可双轴拉伸模拟电容器的电解质。所制备的电容器具有最高的比电容(364 F·g^{−1}),乙二醇与水之间的氢键赋予有机水凝胶的抗冻及防干性能,从而保证了凝胶的离子导电及−40~80 °C 范围全气候电化学性能。该电容器可以双轴拉伸至其面积的 400%,提供一个可能的平台来设计具有高性能和全气候耐受性的可拉伸显示、软体机器人或可穿戴电子设备。Rong 等^[22]报道了

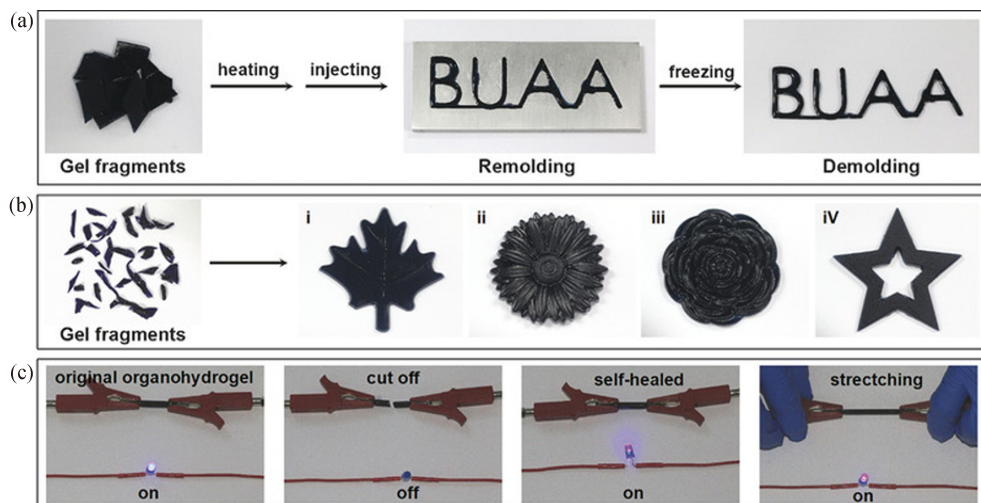


图 3 抗冻、导电有机水凝胶的热塑性和自愈性: (a,b)展示了该有机水凝胶的热塑性能,(c)展示了该有机水凝胶的自愈性能^[19](2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 版权许可)

Figure 3 The remold ability and self-healing capability of the anti-freezing conductive organohydrogels.

(a) The anti-freezing conductive organohydrogels fragments were fused at 80 °C and remolded.

(b) Photographs showing the remold ability of the organohydrogels. (c) Circuit comprising self-healing anti-freezing conductive organohydrogels in series with an LED indicator.

(Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

一种新的有机水凝胶电解质,使用 H_2O /乙二醇作为分散介质,成功地在低温下使水凝胶具有出色的柔韧性和离子电导率的优势。当使用防冻有机水凝胶电解质时,碳纳米管纸电极($\approx 0.5 \times 2.2 \text{ cm}^2$)组成的柔性固体超级电容器表现出稳定的电化学性能(在 -40°C 时保持 70.6% 的电容)和低温下出色的充电/放电循环循环稳定性(-20°C 5000 次充电/放电仅衰减 11.7% 的电容)。同时,超级电容器器件在连续弯曲条件下表现出优异的柔性行为。Su 等^[23]提出了一种由聚丙烯酸、聚乙烯基醇、硼砂、乙二醇和水溶剂参与交联体系,能够在低于 -90°C 抗冻结。它不仅具有防冻、抗结晶和丰富的动态键,而且具有高度透明、可拉伸(800% 以上)和 $-60 \sim 60^\circ\text{C}$ 温度范围的导电性能。此外,该凝胶可以在 1 min 内自我愈合,并可反复粘附在多种基材上,包括玻璃、金属和橡胶,其粘接强度大于 18 kPa。

Gao 等^[24]通过将聚电解质和甘油引入到水凝胶中,开发了一种抗冻的导电有机水凝胶。该凝胶可在 -20°C 的低温下保持 24 h 而不冻结;保持柔软性和可拉伸性,凝胶能承受近 8000% 的伸长率;自愈性能良好,愈合效率最优可达 96%。优异的自粘性能使其能够紧密地附着在许多材料上,例如皮肤、四氟乙烯。该凝胶可以在交流电流中稳定工作,耐受 220 V 的电压而不被破坏;它可应用于运动检测和信号传输。Lu 课题组^[25],采用甘油-水为二元溶剂制备了醇/水混合凝胶,并在其中复合经过仿贻贝聚多巴胺修饰的碳纳米管,形成仿贻贝的导电抗冻、耐热水凝胶。甘油-水是常见的抗冻体系,但是甘油的加入会阻碍高分子单体聚合。作者基于量子力学计算指导,通过精心设计反应体系,克服了醇/水溶液中凝胶困难等因素,制备了多功能水凝胶。相对于传统的水凝胶,此研究制备的醇/水混合凝胶中,甘油与水能够形成更强的氢键作用,防止水凝胶网络中的水分子低温时结冰、高温时挥发,可在宽温度范围($-20 \sim 60^\circ\text{C}$)或长期储存下保持样品的所有性能。这种水凝胶是一种很有前途的材料,可用于自粘生物电子学检测寒冷或炎热环境中的生物信号,也是一种敷料可应用于生物医学,保护皮肤免受与霜冻或烧伤有关的伤害。He 等^[26]通过将单宁酸-碳纳米管(TA-CNT)掺入到包含水-甘油分散介质的 PVA 基质中,来制造导电水凝胶(TCGP)。由于水凝胶中甘油与水分子之间的氢键阻止了它的冻结,TCGP 水凝胶表现出优异的抗冻和保湿性能,在 0°C 以下(-30°C)可保持其电导率和力学性能,在储存 10 天后仍能保持 70% 的初始

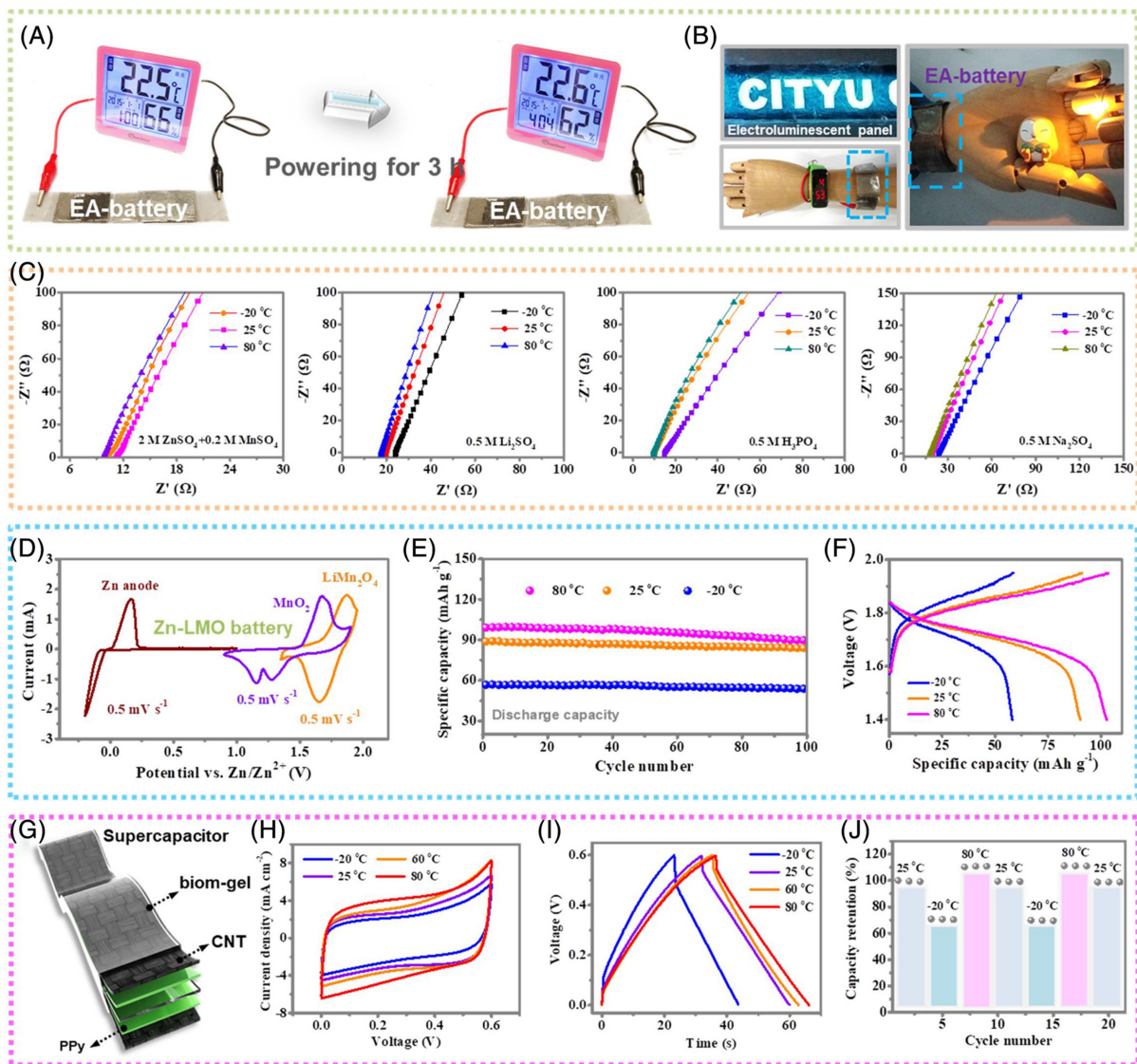


图 4 抗冻、导电有机水凝胶应用于电池: (A) 串联的 EA 电池点亮了一块大功率手表的照片, (B) 演示 EA 电池串联单元为电致发光面板供电, 并安装在演示者的手腕上, 为数字手表和黄色 LED 供电, (C) -20 、 25 和 80°C 下不同离子的 BM-gel 电解质的交流阻抗谱, 频率范围为 10 kHz 至 0.01 Hz ; (D) Zn, LiMn₂O₄ (LMO) 作电极, 有机水凝胶做电解质的电池在 $0.3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 CV 曲线; (E) 不同温度 (-20 、 25 、 80°C) 下工作的 Zn-LMO 电池的循环性能和 (F) 相应的 GCD 曲线; (G) 基于有机水凝胶电解质的超级电容器示意图; (H) 在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, 超级电容器不同温度下的 CV 曲线; (I) $1.0\text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, 不同温度下的 GCD 曲线; (J) 不同温度下容量保持率的连续可逆变化^[20]

(2019 John Wiley & Sons Australia, Ltd on behalf of The Hong Kong Polytechnic University 版权许可)

Figure 4 Energy storage devices based on biomimetic organohydrogel (BM-gel) electrolyte. (A) Digital photographs depicting two EA-batteries connected in series which lit up a high-power watch. (B) Demonstration of the EA-battery tandem units to power an electroluminescent panel and mounted the demonstrator's wrist, powering a digital watch and a yellow LED. (C) AC impedance spectra of the BM-gel electrolyte containing different ions in the frequency ranging from 10 kHz to 0.01 Hz tested at -20 , 25 , and 80°C , respectively; (D) CV curves of Zn, LiMn₂O₄ (LMO) electrodes with organohydrogel electrolyte at $0.3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (E) Cycling performance and (F) corresponding GCD curves of Zn-LMO battery working at different temperatures (-20 , 25 and 80°C , respectively); (G) Schematic illustration of the supercapacitor based on organohydrogel electrolyte; (H) CV curves of the supercapacitor at different temperatures at $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (I) GCD curves at different temperatures at $1.0\text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$; (J) The continuous reversible changes of the capacity retention at different temperatures. (Reprinted from Ref. [20]; Copyright 2019 John Wiley & Sons Australia, Ltd on behalf of The Hong Kong Polytechnic University.)

重量。TCGP 水凝胶不仅可以作为检测各种人体运动的应变传感器,且可以在相对恶劣的环境下作为检测人体电生理信号的电极。更重要的是,基于 TCGP 水凝胶组装的湿电发生器,可以通过 PVA 在水凝胶中释放的质子运动而从水分流动中产生电能。Yang 等^[27]通过简单的物理共混,将 PVA、阳离子壳聚糖和石墨(GO)在水/甘油中制备了一种具有互穿网络的防冻形状记忆水凝胶传感器。阳离子壳聚糖的引入使水凝胶具有导电性,甘油的加入显著提高了水凝胶的防冻性能(在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持机械柔韧性)。水凝胶传感器可以完美地检测人体的大运动(关节运动)和细微运动(喉部振动)。该水凝胶传感器具有良好的形状记忆性能,可以实现温度报警功能。

除了有机醇,二甲基亚砜(DMSO)常常作为抗冻介质的有机溶剂。Lu 与 Chen^[28]制备了一种既抗冻又具有热稳定性的蒙脱石/聚乙烯醇(MMT/PVA)水凝胶电解质,成功实现了宽温度范围($-50\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)的柔性超级电容器。蒙脱石增强了水凝胶的热稳定性,同时蒙脱石的层状结构由于定向导电通道的形成,有利于离子导电;二甲基亚砜的引入使水系电解质的凝固点低于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。水凝胶电解质显示了高的电导率, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $0.17\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $0.76\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。该电解质组装的超级电容器在 $-50\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的宽温度范围显示出高的容量,且在 10000 次循环中表现出优异的循环稳定性。由于水凝胶电解质具有超优异的力学性能,该装置在柔性条件下具有稳定的能量容量。Ye 等^[29]采用简单的溶胶-凝胶转变法,制备了一种具有优异力学性能(应力可达 2.1 MPa ,应变可达 660%)、室温高导电性($3.2\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)、透明度(90%)、耐冻性($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)和可长期溶剂保留等综合性能的聚乙烯醇-纤维素离子导电有机水凝胶。由于 DMSO/ H_2O 二元溶剂体系的存在,该水凝胶即使在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍保持灵活和导电($1.1\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。通过模仿蜘蛛丝的分层组织结构,Zhao 等^[30]用纺丝法制备水凝胶纤维,通过包覆一层薄的聚甲基丙烯酸酯后形成核壳耐水性聚甲基丙烯酸酯-聚丙烯酸钠(MAPAH)纤维。溶剂为水/二甲基亚砜(DMSO)体系,在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,该纤维仍保持了很大的拉伸性、快速的弹性和导电性。由于纤维中晶态和非晶畴的共存和可逆转变,MAPAH 纤维具有较高的拉伸强度、较大的拉伸性和较大应变的快速回弹能力。

2.2 油(醇)水置换制备

Chen 等^[31]通过用甘油、乙二醇和山梨糖醇等多种防冻剂(cryoprotectant(CPA))置换部分水凝胶中的水分子,制备具有长期稳定性的极强抗冻,不干燥的基于 CPA 的有机水凝胶(如图 5)。乙二醇基水性水凝胶在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下至 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保持解冻状态和柔韧性。当水被 CPA 部分取代时,坚韧的水凝胶变得不干燥。鉴于一些 CPA 可能具有毒性,可以通过应用无毒 CPA 来解决安全问题,如甘油和山梨醇。Yao 等^[32]用柠檬酸盐、水/甘油混合物溶液处理明胶预水凝胶,采用简便、快速的方法制备了一种具有多功能性的防冻高强超分子有机水凝胶。利用水/甘油二元溶剂作为分散介质,使有机水凝胶具有优异的防冻性能和长期稳定性。有机水凝胶还具有较高的拉伸强度、较高的韧性、优异的自恢复能力和较大的抗疲劳性能。有意义的是,防冻性能使有机水凝胶即使在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍机械灵活,而且有机水凝胶可以实现热塑性和可愈合,原因可能是这些有机水凝胶的动态非共价的相互作用使有机水凝胶具有可再生性和重复使用性。此外,有机水凝胶对各种材料具有优异的粘接性能。在自然界中发现的抗冻机制的启发下,Gao 等^[33]报道了一种将亲水/亲油异质网络结合起来产生自适应、耐冻和机械性能稳定的有机水凝胶,其可以同时使用水和油作为分散介质,并迅速在水凝胶和有机凝胶类行为之间切换,以响应周围的自然环境。有机凝胶组分可以抑制水凝胶组分的冰结晶,从而在宽温度范围($-78\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)增强有机水凝胶的机械稳定性。因此,有机水凝胶可能在复杂和恶劣的环境中具有很好的应用前景。

Chen 等^[34]通过将甘油引入水凝胶中,制备了能够在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的环境中使用的水凝胶驱动器。通过甘油和水分子之间形成较强的氢键防止冰晶的形成及凝胶水分的挥发,赋予凝胶稳定的低温机械性能。将碘化钾(KI)引入 PAAm 凝胶中,开发了适用于多种温度的凝胶传感器。凝胶在 $-30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内表现出了稳定的导电性能,且凝胶的电阻还会随着温度的升高而降低,电阻变化与应变线性符合一致,因此可以作为应变传感器使用,在低温下检测人体的应变行为。进一步研究将聚丙烯酸(PAA)作为

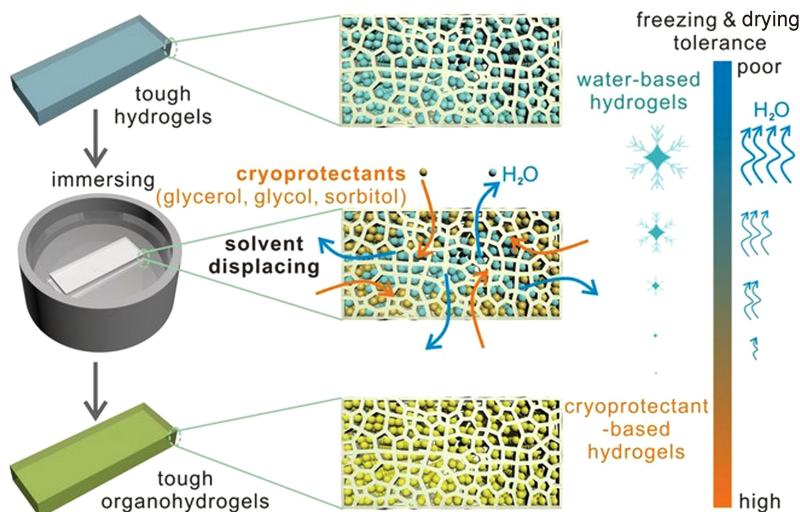


图 5 溶剂置换法制备有机水凝胶,防冻剂的应用使有机水凝胶防冻及抗干的耐受性显著增强^[31]

(2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 版权许可)

Figure 5 Illustration of the fabrication of tough organohydrogels from tough hydrogels by *in situ* displacement with CPAs.

(Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

主动层, PAAm 作为被动层, 甘油与水的混合溶液为溶剂, 制备 pH 响应性的双层凝胶驱动器(机器人、人工阀、机械臂), 在 0 °C 以下的环境中仍可响应(图 6)。You 课题组^[35]利用杂化交联策略制备了具有良好的物理机械性能的透明有机水凝胶纤维, 甘油和水组成的二元溶剂使得有机水凝胶纤维在低温(< -80 °C)或干燥的环境中可以保持稳定性(> 5 个月)、透明性和延展性。共价交联网络结构可确保纤维具有较高的动态机械稳定性。由有机水凝胶纤维制成的应变传感器可准确地捕捉高频(4 Hz)和高速($24 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)运动, 在 1000 次拉伸-释放循环中表现出很小的位移, 且对于检测快速循环运动(例如, 发动机阀门)表现有效。有机水凝胶纤维还显示了它们作为数据手套、可拉伸电极及光纤的潜力价值(图 7)。Yu 等^[36]开发了一种黄原胶- Fe^{3+} /聚丙烯酰胺-甘油(xanthangum- Fe^{3+} /polyacrylamide-glycerol, XG- Fe^{3+} /PAAm-Gl)导电有机水凝胶, 此有机水凝胶通过原位聚合和溶剂交换法制备获得。该有机水凝胶具有超拉伸性($\sim 1769\%$)、高强度($\sim 1.5 \text{ MPa}$)等优异机械性能。水-甘油二元溶剂赋予有机水凝胶突出的长期稳定性(7 天)及防冻能力, 即使在 -40 °C 时, 有机水凝胶保持优异的拉伸性能(可拉伸性 $> 500\%$)、良好的导电性和高透明性。基于 XG- Fe^{3+} /PAAm-Gl 有机水凝胶的简单传感器可以监测人体生理运动, 在广泛的温度范围($-40 \sim 25$ °C)及广泛的应变范围($5\% \sim 500\%$ 应变)显示出显著的灵敏度和高反应速度($120 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。

Wu 团队^[37]发现醇溶剂对水凝胶的温敏特性具有重要影响。利用溶剂置换策略, 引入保水、抗冻的乙二醇/丙三醇(glycerol(Gly))溶剂, 将水基水凝胶的热敏感度从 $2.95\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 提高到 $13.1\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。有机水凝胶(gly-organohydrogel)可避免在 70 °C 干燥和 -18 °C 冷冻, 反映了优良的抗干燥和抗冻性。该有机水凝胶具有超高的延展性(1103% 应变)、自愈能力和高透明性。通过水凝胶溶剂的调节, 研制出具有优异热稳定性的超灵敏和可拉伸的温度传感器(图 8)。Yu 等^[38]报道了一种柔性可穿戴应变传感器。该传感器具有防冻、持久保湿、自愈能力、优越的机械性能和基于应变敏感的 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 纳米复合有机水凝胶(MNOH)的传感性能, 该 MNOH 是通过简单的溶剂置换法从 MXene 纳米复合水凝胶(MNH)中获得的, 通过将 MNH 浸泡在乙二醇溶液中, 取代水凝胶中的部分水, 开发了导电的 MNOH。MNOH 在 -40 °C 下展示突出的防冻性能、长效保湿(8 天)、优良可愈合性及优异机械性能, 可以组装成可穿戴式应变传感器, 在低温下实时检测人类活动时具有应变范围宽(最大可达 350% 应变)、传感灵敏度高(gauge factor(GF)=44.85)等优点。此工作展示了低温下用于人造皮肤、软机器人和人机界面的巨

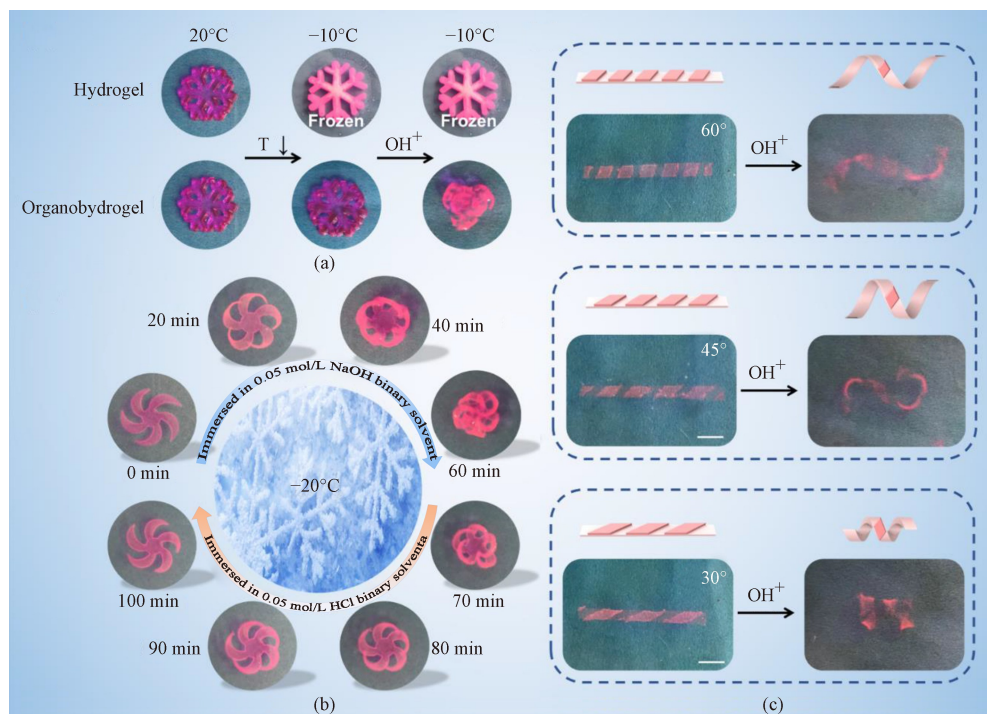


图 6 基于 PAAm/PAA 双层的有机水凝胶防冻驱动性能。(a)有机水凝胶在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的碱性条件下会变形，而水凝胶则会被冷冻；(b)通过模拟花朵，花状有机水凝胶在酸性和碱性条件下能产生可逆变形；(c)调节凝胶的扭曲度来低温下图案设计实现可编程的复杂变形^[34] (2019 Yukun Jian *et al.* Exclusive Licensee Science and Technology Review Publishing House. Distributed under a Creative Commons Attribution License (CCBY4.0). 版权许可)

Figure 6 The antifreezing actuation properties of the PAAm/PAA bilayer organohydrogel. (a) The organohydrogel could deform in basic condition at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, while the hydrogel was frozen. (b) Application demonstrations of the bilayer gel through the imitation off lowers. Flower-shaped organohydrogels could produce reversible deformations under acidic and basic conditions. (c) Programmable complex deformations achieved by patterning the design ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). The twist of the gel could be tuned by the angle of the patterned pH-responsive PAA layer. (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2019 Yukun Jian *et al.* Exclusive Licensee Science and Technology Review Publishing House. Distributed under a Creative Commons Attribution License (CCBY4.0).)

大潜在应用。Qin 等^[39]采用离子导电、明胶基有机水凝胶构建了一种高透明度、超低工作温度的绿色、能完全回收的伸缩性电子传感器。有机水凝胶高度透明、具有优异的防冻性能，即使在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，有机水凝胶的机械性、导电性及透明性也能得到很好的保持。他们进而制备了一种基于该有机水凝胶的可伸缩、透明电子传感器，该传感器具有较宽的线性传感窗口和良好的稳定性，可以在低于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 情况下精确地检测各种人类活动。表明了此水凝胶传感器在较宽广的温度范围内，作为柔性及可伸缩电子产品潜在的应用价值。

3 复合型盐-醇抗冻水凝胶

Li 等^[40]利用乙二醇/氯化锂(EG/LiCl)作为新型水凝胶溶剂，通过溶剂置换法制备抗冻防干有机水凝胶聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸)/聚丙烯酰胺(poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid)/polyacrylamide (PAMPS/PAAm))。由于 LiCl 在 EG 中的高溶解度和较强的溶剂化效果，该有机水凝胶可以冷却低至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 而不会冷冻并保持良好的柔韧性。同时，该有机水凝胶加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍不会变干且保持良好的柔韧性。实验发现利用乙二醇/氯化锂溶剂置换制备的 PAMPS/PAAm

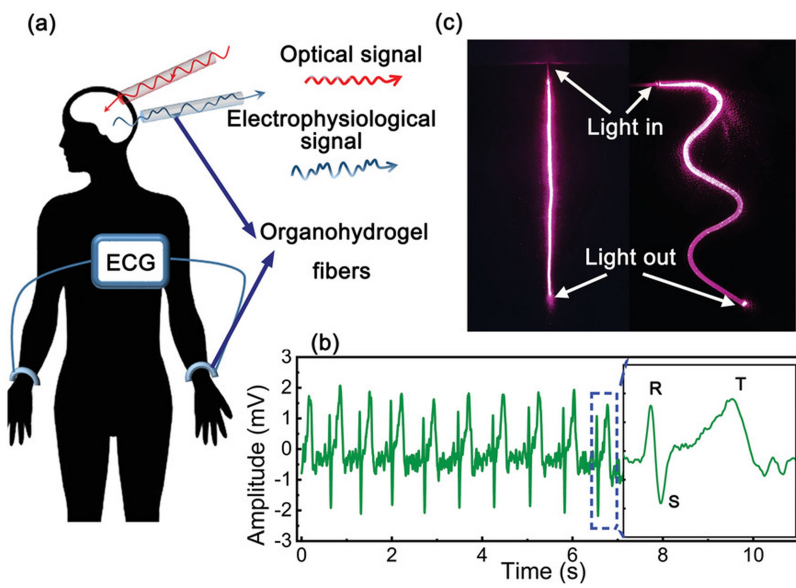


图 7 有机水凝胶纤维在生物学领域的应用,图中(a)有机水凝胶纤维在光遗传学和心电图上的潜在应用示意图;
(b)有机水凝胶纤维电极的人体心电图;(c)红色激光从直及弯曲有机水凝胶纤维中穿过及射出的照片^[35]
(2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 版权许可)

Figure 7 Application of organohydrogel fibers in biomedical field. (a) Schematic of the potential application of organohydrogel fibers in photogenetics and electrocardiogram (ECG). (b) Human ECG collected using organohydrogel fiber electrodes. (c) Photograph of red laser light going through and coming out from straight and curved organohydrogel fibers. (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

有机水凝胶的断裂应力可达原始水凝胶的 3.3 倍以上。该有机水凝胶在 $-20\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 宽温度范围内展现出良好的导电性能(导电率最高达 $7.7\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)和电化学传感性能。Wu 团队^[41]报道了基于铁-柠檬酸氧化还原化学助力的连续拉伸纺丝工艺,利用丙烯酰胺/丙烯酸钠共聚物的水/甘油混合溶液制备出水凝胶微纤维网。该微纤维具有离子导电、高延展性和均匀的可调直径。体系中可逆氧化还原的柠檬酸配合物和甘油的存在使纤维具有良好的防冻、保水、环境智能等性质。纺丝方法能够方便地调整纤维直径并产生排列良好的纤维网,随后的自然氧化将 $\text{Fe}(\text{II})$ 转化为具有较高交联 $\text{Fe}(\text{III})$,生成具有高抗拉强度和约 5 倍伸长率的防冻、保水水凝胶超细纤维。纤维刚度可以很容易地通过紫外光和湿度来调节,这也使水凝胶微纤维对各种环境刺激具有“智能”,可应用于应变传感器。Zhi 课题组^[42]设计了一种柔性抗冻的锌-二氧化锰固态电池($\text{Zn-MnO}_2\text{-B}$),采用了乙二醇-水性阴离子聚氨酯丙烯酸酯(EG-waPUA)和聚丙烯酰胺凝胶电解质,此凝胶在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可避免结冰且保有高离子电导率,这种柔性锌锰电池具有良好的低温电化学稳定性和机械耐久性。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下体积能量密度 $32.68\text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ 及比容量 $275\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,此电池在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍保有 $\sim 80\%$ 的比容量和 $\sim 100\%$ 的库仑效率,而使用传统聚丙烯酰胺水凝胶电解质的此类锌锰电池则完全失效。在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的低温环境中,经受高强度的弯曲、压缩、锤击等机械应力,电池的柔性仍得以保持。研究者将这种抗冻电池封冻于冰块中,成功地驱动了电子表腕带、LED 灯和一个 72 cm^2 的电致发光面板。

4 其他抗冻水凝胶

Xu 等^[43]通过将防冻蛋白(antifreeze protein(AFPS),受鱼的启发)引入至丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸共聚的化学交联网络中,成功制备了具有韧性、粘合性和高透明度的新型防冰水凝胶。

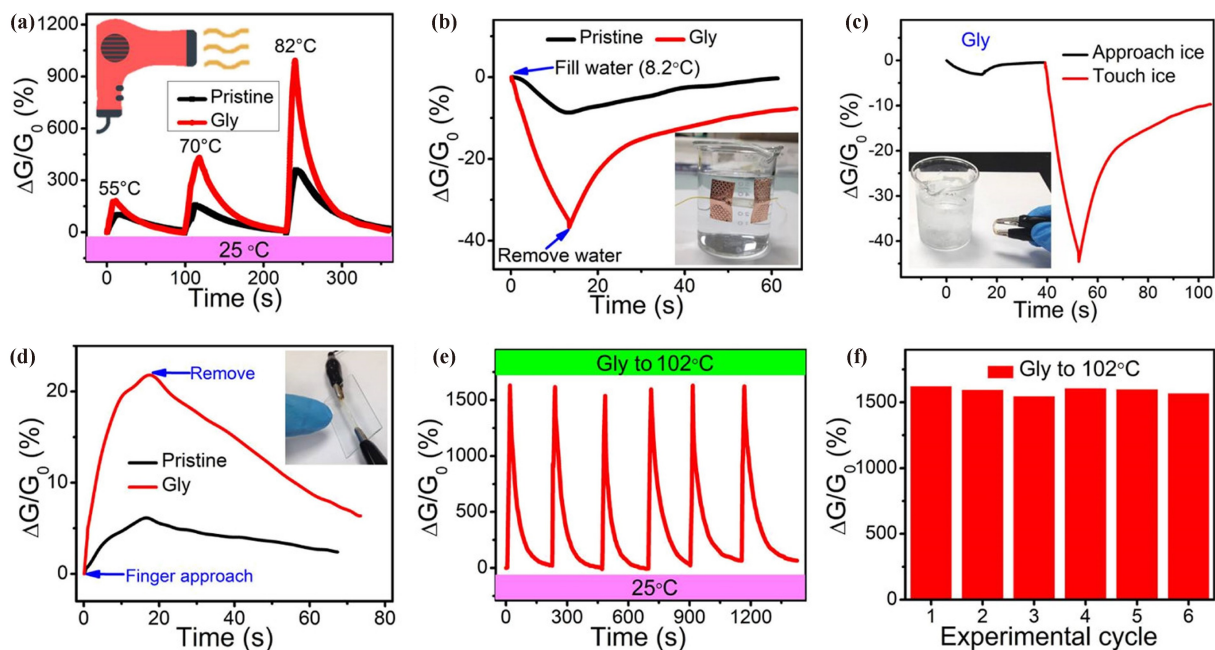


图 8 热敏电阻的实际应用,图中(a)显示丙三醇有机水凝胶对热流温度动态响应性更高,(b,c)由水凝胶所制成的柔性热敏电阻更好地贴附在曲面上实时响应温度的变化,(d)实时响应手指温度的变化;(e,f) 丙三醇有机水凝胶 102 °C 下重复六个循环的动态和定量响应^[37] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 Practical applications of the thermistors. (a) Dynamic responses of hydrogel and Gly-organohydrogel to hot flow with different temperatures generated from the hair dryer. (b) Real-time responses of hydrogel and Gly-organohydrogel to the filling of cold water (8.2 °C) in the cup and subsequent removal of water.

The thermistors were tagged on the curved wall of cup. (c) Dynamic responses of Gly-organohydrogel to the approach and touch with the cup filled with icy water. (d) Real-time responses of hydrogel and Gly-organohydrogel to the approach of a finger. (e, f) Dynamic and quantitative responses of Gly-organohydrogel to 102 °C for repeated six cycles. (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2020 American Chemical Society)

AFPS 分子对冰晶生长的抑制作用赋予了水凝胶抗结冰能力,使水凝胶的韧性和粘附性在 -10 °C 保持稳定。该水凝胶表现出高拉伸性(高达 2400% 的拉伸应变)、高透明度(超过 90% 的透射率)以及出色的可逆粘合性能,可粘合到不同的材料甚至人体皮肤上。该水凝胶中磺酸基团的存在赋予了水凝胶变形敏感性,可以充当应变或压力传感器,准确监测人体运动甚至微妙的生理信号。Guan 等^[44] 将酪蛋白(Casein)和 LiCl 引入 PAAm 水凝胶中,制备了坚韧且具有粘性的 PAAm/Casein 水凝胶,该水凝胶对各种材料 and 人皮肤均具有良好的机械性能和优异的可逆粘合性能。由于存在导电离子,PAAm/Casein 水凝胶显示出高电导率 (0.0753 S·cm⁻¹) 和抗冻性 (-21 °C)。PAAm/Casein 水凝胶与铝的粘附强度可达 217.45 N·m⁻¹。PAAm/Casein 水凝胶在金属、玻璃、橡胶和塑料等不同固体表面表现出优异的粘接性能。水凝胶能够附着在皮肤上,且水凝胶被剥离后皮肤没有任何残留物或过敏反应。由于 PAAm/Casein 水凝胶具有良好的导电性和柔韧性,作为可穿戴应变传感器用于直接检测人体的大规模运动和微小的生理信号。在抗冻蛋白的启发下,Guo 等^[45] 研究了层层组装 layer-by-layer (LBL) 多层水凝胶功能防冰材料,此多层水凝胶材料通过变化不同的反离子来同时抑制冰核形成和阻止冰增长,且冰增长的时间可调。更值得关注的是,利用具有不同反离子的多层水凝胶对冰成核及增长的特殊离子效应,制备水凝胶涂层,最大程度上推迟冰的冻结时间,实现水凝胶涂层防冰的效果;此多功能防冰水凝胶的研究提供了更多的机会来发展可能的抗冰涂层(如图 9)。Chen 课题组^[46] 开发出第一款具有优异耐低温能力的柔性充电式锌-空气电池 (ZAB),带有一个极性端基的高离子电导率水凝胶使该电池具有抗冻性能。通过相互验证的 DFT 计算

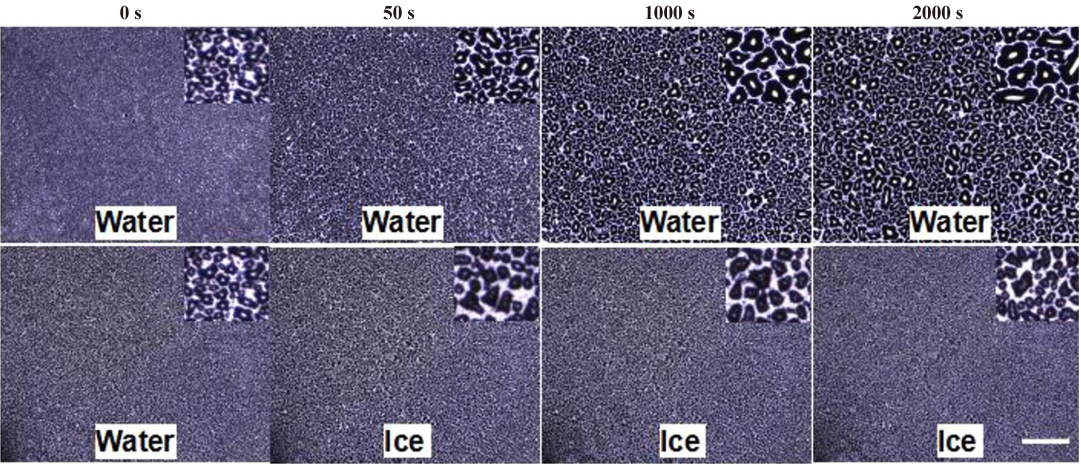


图 9 涂敷水凝胶涂层的表面的防冰性能,展示了水凝胶涂层表面具有抑制冰核生长的作用^[45]
(2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 Anti-icing applications optical microscopic images of freezing delay on the two multilayer hydrogel surface(up and down)for different time when the ice supersaturation is 119%. The scale bar is 800 μm .
(Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2018 American Chemical Society)

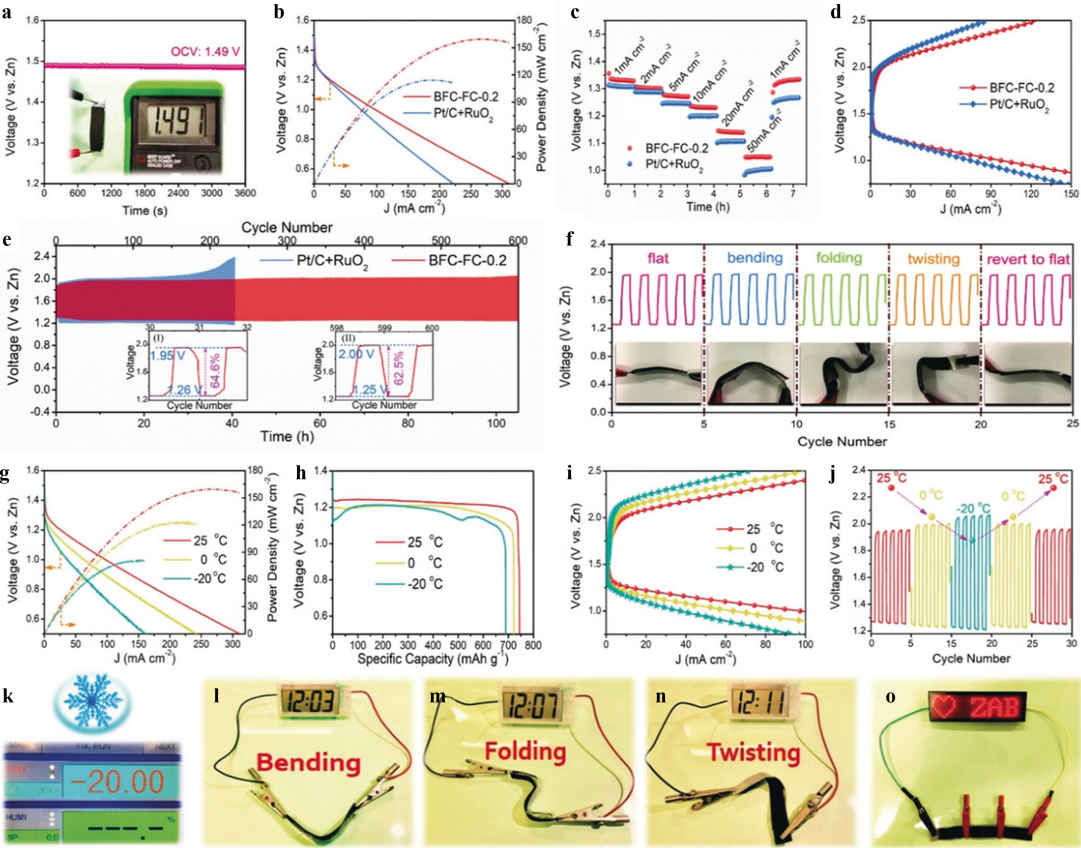


图 10 (a-j) 柔性锌-空气电池(ZABs)的各种电化学性质及性能;(k-n)一种柔性电池-20 °C各种变形情况下实时供电的照片,(o)三种柔性电池串联-20 °C供电一个 LED 面板的照片^[46]
(2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 版权许可)

Figure 10 (a-j) Electrochemical properties and performance of flexible ZABs; (k-n) photos of a timer powered by the one flexible battery upon different deformation conditions at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (o) photo of a LED panel powered by three flexible batteries connected in series at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

和实验研究证明端基的极性是影响宿主水凝胶防冻性能的关键因素。他们合成了一种具有良好低温适应性的高导电柔性碱化聚丙烯酸(A-PAA)水凝胶作为柔性电解质,由此制备的柔性锌-空气电池(ZAB)的峰值功率密度为 $160 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,高容量为 $745 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (能量密度为 $915 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$),往返效率为 64.6%,在 600 多次循环中仍具有良好的稳定性,以及在室温下具有优越的机械柔韧性,性能远优于以往液体 ZABs。当温度下降到 $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,对比室温下的性能,ZAB 的容量仍保持在 92.7%以上,能量密度保持在 87.2%以上,同时具有出色的灵活性和恢复能力(图 10)。

5 总结

研究制备抗冻水凝胶材料,拓宽水凝胶的环境适用范围,对水凝胶未来应用发展意义重大。在这篇综述中,我们介绍了常见的制备抗冻水凝胶的基本策略。为了得到水凝胶的抗冻性能,研究人员通过向水凝胶中添加盐类、有机醇、蛋白质以及利用结构来实现水分子的隔离等方式,来实现水凝胶在低温条件下的抗冻性。其中,向水凝胶中添加盐类或者导电介质的策略使所制备的水凝胶材料具有导电性。抗冻水凝胶在近些年来获得了巨大的突破,取得了一些研究成果,但是仍然还面临很多需要进一步研究和克服的问题。例如,通过在水凝胶中混入有机溶剂,但是这些溶剂本身可能具有一些毒性,降低了水凝胶的生物相容性,可能有损人体健康,未来有关环境自适应性水凝胶的研究和应用仍然还有很长的路要走。

参考文献:

- [1] Li Y, Huang G, Zhang X, Li B, Chen Y, Lu T, Lu T J, Xu F. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 660~672.
- [2] Gcanin J, Synatschke C V, Weil T. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1906253.
- [3] Tondera C, Akbar T F, Thomas A K, Lin W, Werner C, Busskamp V, Zhang Y, Minev I R. *Small*, 2019, 15: 1901406.
- [4] Alcântara M T S, Lincopan N, Santos P M, Ramirez P A, Brant J C, Riella H G, Lugão A B. *Radiat Phys Chem*, 2020, 169: 108777.
- [5] Fan X, Wang T, Miao W. *J Polym Res*, 2018, 25: 215.
- [6] Banerjee S L, Bhattacharya K, Samanta S, Singha N K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10 (32): 27391~27406.
- [7] Chen J, Peng Q, Thundat T, Zeng H. *Chem Mater*, 2019, 31 (12): 4553~4563.
- [8] Morelle X P, Illeperuma W R, Tian K, Bai R, Suo Z, Vlassak J J. *Adv Mater*, 2018, 30 (35): 1801541.
- [9] Zhang X F, Ma X, Hou T, Guo K, Yin J, Wang Z, Shu L, He M, Yao J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58 (22): 7366~7370.
- [10] Gao H, Mao J, Cai Y, Li S, Fu Y, Liu X, Liang H, Zhao T, Liu M, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2021, 31 (4): 2007664.
- [11] Zhang J, Zeng L, Qiao Z, Wang J, Jiang X, Zhang Y S, Yang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12 (27): 30247~30258.
- [12] Liu H, Wang X, Cao Y, Yang Y, Yang Y, Gao Y, Ma Z, Wang J, Wang W, Wu D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(22): 25334~25344.
- [13] Li S, Pan H, Wang Y, Sun J, *J Mater Chem A*, 2020, 8 (7): 3667~3675.
- [14] Zhu M, Wang X, Tang H, Wang J, Hao Q, Liu L, Li Y, Zhang K, Schmidt O G. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(6): 1907218.
- [15] Bao D, Wen Z, Shi J, Xie L, Jiang H, Jiang J, Yang Y, Liao W, Sun X. *J Mater Chem A*, 2020, 8 (27): 13787~13794.
- [16] Wang Y, Zhang L, Lu A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(44): 41710~41716.
- [17] Sui X, Guo H, Chen P, Zhu Y, Wen C, Gao Y, Yang J, Zhang X, Zhang L. *Adv Funct Mater*, 2019, 30 (7): 1907986.
- [18] Liu Z, Wang Y, Ren Y, Jin G, Zhang C, Chen W, Yan F. *Mater Horiz*, 2020, 7 (3): 919~927.
- [19] Rong Q, Lei W, Chen L, Yin Y, Zhou J, Liu M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56 (45): 14159~14163.
- [20] Mo F, Liang G, Wang D, Tang Z, Li H, Zhi C. *EcoMat*, 2019, 1 (1): e 12008.
- [21] Shang Y, Wei J, Wu C, Wang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(49): 42959~42966.
- [22] Rong Q, Lei W, Huang J, Liu M. *Adv Energy Mater*, 2018, 8 (31): 1801967.
- [23] Su X, Wang H, Tian Z, Duan X, Chai Z, Feng Y, Wang Y, Fan Y, Huang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12 (26): 29757~29766.
- [24] Yang Y, Guan L, Li X, Gao Z, Ren X, Gao G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11 (3): 3428~3437.
- [25] Han L, Liu K, Wang M, Wang K, Fang L, Chen H, Zhou J, Lu X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28 (3): 1704195.
- [26] He P, Wu J, Pan X, Chen L, Liu K, Gao H, Wu H, Cao S, Huang L, Ni Y. *J Mater Chem A*, 2020, 8 (6): 3109~3118.

- [27] Yang T, Wang M, Jia F, Ren X, Gao G. *J Mater Chem C*, 2020, 8 (7): 2326~2335.
- [28] Lu C, Chen X. *Nano Lett*, 2020, 20 (3): 1907~1914.
- [29] Ye Y, Zhang Y, Chen Y, Han X, Jiang F. *Adv Funct Mater*, 2020, 30 (35): 2003430.
- [30] Zhao X, Chen F, Li Y, Lu H, Zhang N, Ma M. *Nat Commun*, 2018, 9: 3579.
- [31] Chen F, Zhou D, Wang J, Li T, Zhou X, Gan T, Handschuh-Wang S, Zhou X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57 (22): 6568~6571.
- [32] Qin Z, Dong D, Yao M, Yu Q, Sun X, Guo Q, Zhang H, Yao F, Li J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11 (23): 21184~21193.
- [33] Gao H, Zhao Z, Cai Y, Zhou J, Hua W, Chen L, Wang L, Zhang J, Han D, Liu M, Jiang L. *Nat Commun*, 2017, 8: 15911.
- [34] Jian Y, Wu B, Le X, Liang Y, Zhang Y, Zhang D, Zhang L, Lu W, Zhang J, Chen T. *Research*, 2019, 12: 2384347.
- [35] Song J, Chen S, Sun L, Guo Y, Zhang L, Wang S, Xuan H, Guan Q, You Z. *Adv Mater*, 2020, 32 (8): 1906994.
- [36] Yu Q, Qin Z, Ji F, Chen S, Luo S, Yao M, Wu X, Liu W, Sun X, Zhang H, Zhao Y, Yao F, Li J. *Chem Eng J*, 2021, 404: 126559.
- [37] Wu J, Wu Z, Wei Y, Ding H, Huang W, Gui X, Shi W, Shen Y, Tao K, Xie Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12 (16): 19069~19079.
- [38] Liao H, Guo X, Wan P, Yu G. *Adv Funct Mater*, 2019, 29 (39): 1904507.
- [39] Qin Z, Sun X, Zhang H, Yu Q, Wang X, He S, Yao F, Li J. *J Mater Chem A*, 2020, 8(8): 4447~4456.
- [40] Lou D, Wang C, He Z, Sun X, Luo J, Li J. *Chem Commun*, 2019, 55 (58): 8422~8425.
- [41] Ju M, Wu B, Sun S, Wu P. *Adv Funct Mater*, 2020, 30 (14): 1910387.
- [42] Mo F, Liang G, Meng Q, Liu Z, Li H, Fan J, Zhi C. *Energy Environ Sci*, 2019, 12 (2): 706~715.
- [43] Xu J, Jing R, Ren X, Gao G. *J Mater Chem A*, 2020, 8 (18): 9373~9381.
- [44] Guan L, Yan S, Liu X, Li X, Gao G. *J Mater Chem B*, 2019, 7 (34): 5230~5236.
- [45] Guo Q, He Z, Jin Y, Zhang S, Wu S, Bai G, Xue H, Liu Z, Jin S, Zhao L. *Langmuir*, 2018, 34: 11986~11991.
- [46] Pei Z, Yuan Z, Wang C, Zhao S, Fei J, Wei L, Chen J, Wang C, Qi R, Liu Z, Chen Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59 (12): 4793~4799.

Research Progress of Anti-freezing Hydrogels

MAO Jia-le¹, KONG De-qiang², ZHANG Yu-feng², GAO Hai-nan^{1*}, LI Shu-hong^{1*}

(1. *Department of Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*;

2. *Zibo Linzi Qiquan Industry Trade Co., Ltd, Zibo 255400, China*)

Abstract: Hydrogels possess great application potential in the fields of flexible electrodes and batteries, flexible sensors and soft robots. Usually, hydrogels freeze and become rigid, brittle, and non-conductive when the temperature decreases below the freezing point of water, severely limiting their use in this temperature range. To solve the weakening and failure of hydrogel at low temperature, the researchers designed and prepared a series of anti-freezing hydrogel materials through various methods. Ionic compounds and organic anti-freezing solvents play important roles in anti-freezing hydrogels system, ionic compounds could lower the freezing point of hydrogels and also provide the conductive capacity of hydrogels. A high concentration of solutes (*e. g.*, ethylene glycol, glycerol) is introduced into hydrogels to depress the water freezing point, and the combination of ionic compounds and organic anti-freezing solvents is applied to produce anti-freezing hydrogel materials. The mechanical flexibility, conductivity of the prepared hydrogels at subzero temperature were studied and measured. The response function at subzero temperature of the resulting hydrogel-based flexible electronics, such as a capacitive sensor, a resistive sensor and an actuator, were explored and developed. Recent progress made in preparation, properties and applications of anti-freezing hydrogels is reviewed, the prepared method which includes various anti-freezing solvent media systems was discussed, and the challenges in anti-freezing hydrogels such as biocompatibility, toxicity of anti-freezing solvents will be expected to be met and resolved.

Key words: Hydrogels; Anti-freezing; Flexible battery; Flexible sensor