

· 研究论文 ·

## 基于盐析效应的多孔水凝胶的制备及性能研究

汪鹏<sup>1,2</sup> 冯雪贞<sup>1,2</sup> 程贤<sup>1</sup> 王婧<sup>1</sup> 张海波<sup>1,2\*</sup> 陈玉湘<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国林业科学研究院林产化学工业研究所 江苏省生物质能源与材料重点实验室 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心 南京 210042)

(<sup>2</sup>南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心 南京 210037)

**摘要** 多孔水凝胶具有孔隙可调、高比表面积、低密度及可变形性等优点,在生物医学和柔性传感领域应用广泛,然而存在力学性能不足的问题.针对这一挑战,本研究提出了一种基于盐析效应与多重交联协同作用的策略,用于制备高强度高韧性多孔水凝胶.利用镓基液态金属(LM)与水介质之间发生原位氧化还原反应产生的氢气驱动体系快速发泡形成多孔结构,并结合盐析效应诱导的疏水缔合,在动态硼酸酯键、金属离子配位键和氢键等多重物理化学交联作用下,制备出兼具高强度高韧性以及高导电率的LMCNF多孔水凝胶.实验结果表明,在LM添加量为7.5 wt%、聚乙烯醇(PVA)含量为16 wt%以及柠檬酸钠溶液浓度为20 wt%的最优制备条件下,LMCNF多孔水凝胶的拉伸强度达1009.47 kPa,韧性为1520.6 kJ/m<sup>3</sup>,断裂伸长率为266.06%,电导率为8.39 mS/cm.此外,该水凝胶在压缩过程中呈现出灵敏、稳定且可逆的电阻响应,具有较高的应变系数(GF最高达1.68)和较宽的工作范围,同时还具备优异的循环压缩稳定性和抗疲劳性能,在70%压缩应变下循环100次仍能恢复其初始形态,在柔性电子器件、智能传感器与健康监测等领域的展现出潜在的应用价值.

**关键词** 液态金属; 高强度; 多孔水凝胶; 盐析; 导电性

**引用:** 汪鹏, 冯雪贞, 程贤, 王婧, 张海波, 陈玉湘. 基于盐析效应的多孔水凝胶的制备及性能研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26025.

**Citation:** Wang, P.; Feng, X. Z.; Cheng, X.; Wang, J.; Zhang, H. B.; Chen, Y. X. Preparation and properties of porous hydrogels based on the salting-out effect. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26025.

多孔水凝胶是一种内部具有多孔结构的水凝胶材料,不仅具有传统水凝胶的高含水量和柔韧性,还具有良好的生物相容性和高孔隙率,其均匀分布的孔隙结构赋予材料独特的优势.首先,多孔结构的设计有助于显著降低材料的密度,特别适用于轻量化应用,如柔性电子器件等领域.同时,引入闭孔结构能够有效分散材料在承受压缩或拉伸载荷时的应力,防止应力集中,从而增强材料的结构稳定性.此外,较高的比表面积为

多孔水凝胶提供了丰富的活性位点和高效的物质传输通道,使其在催化、吸附和药物递送等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[1-5]</sup>.

目前,研究者们已提出多种方法来制备多孔水凝胶,如模板法<sup>[5-8]</sup>、冷冻干燥法<sup>[9]</sup>、气体发泡法<sup>[10,11]</sup>以及相分离法<sup>[12,13]</sup>.然而,由于多孔结构和丰富的含水量,这些水凝胶的力学性能通常较差.在受到压缩或剪切应力作用时,水凝胶的孔壁易发生不可逆的塑性变形,从而造成永久性

2026-01-29收稿, 2026-03-27录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 32271808)和中央级公益性科研院所基本科研基金(基金号 CAFYBB2024MA012).

\* 通信联系人, E-mail: shdzhangaibo@163.com

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26025; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7595

损伤,并削弱自身弹性恢复能力,这严重限制了多孔水凝胶在诸多领域的应用<sup>[14]</sup>.因此,如何在获取多孔结构的同时提高水凝胶强度和韧性,对于多孔凝胶材料是一项重大挑战.为了提升多孔水凝胶的力学性能,引入多重交联机制已成为一种有效策略.Wei等<sup>[15]</sup>通过引入MXene构建双重交联网络,开发出一种新型海绵状大孔水凝胶,具有稳定的大孔结构和良好的抗溶胀性能,但其在90%压缩应变下的抗压强度仅为0.7 MPa,拉伸强度为23 kPa.Guo等<sup>[12]</sup>通过引入聚乙烯醇(PVA)作为相分离增强剂,诱导海藻酸钠发生区域性聚集,从而制备出一种具有高孔隙率(>85%)和优异机械性能的超大孔水凝胶,压缩破裂应变高达99%,抗压强度约为7 MPa.尽管如此,这些方法引入的有效交联程度仍存在不足,难以显著提升多孔水凝胶的力学性能.

盐析效应通过添加特定离子改变聚合物的聚集状态,有助于促进聚合物链发生聚集和结晶,形成更加稳定的三维交联网络<sup>[16-19]</sup>,因此被广泛应用于提高水凝胶的交联密度,并增强其力学性能<sup>[20-22]</sup>.He等<sup>[23]</sup>通过冷冻浇铸和盐析的协同作用构建了一种具有多尺度分层结构的强韧水凝胶,表现出(23.5±2.7) MPa的超高拉伸强度、(210±13) MJ/m<sup>3</sup>的韧性、(2900±450)%的断裂伸长率和(10.5±1.3) kJ/m<sup>2</sup>的疲劳阈值,综合性能显著优于传统水凝胶以及肌腱、蜘蛛丝等天然生物材料.Jiang等<sup>[24]</sup>设计了一种仿生的“盐析-对齐-锁定”策略,通过“盐析”技术产生大量的疏水域和“预拉伸”技术实现链对齐,以及明胶链与柠檬酸根离子之间的离子交互作用,成功制备了一种具有高强度高韧性的明胶基水凝胶,其拉伸强度高达(10.12±0.5) MPa,杨氏模量为(34.26±3.94) MPa,韧性达(14.28±3.13) MJ/m<sup>3</sup>,与原始脆性明胶水凝胶相比,分别提升了940、2830和1785倍.尽管通过盐析效应来诱导链段聚集与微结构调控已被证实是增强水凝胶力学性能的有效策略,但其在多孔水凝胶中的应用鲜有研究.

因此,本研究提出了一种基于盐析效应与多重交联协同作用制备高强高韧多孔水凝胶的策略.通过超声处理技术降低液态金属(LM)的表面张力及界面附着力,同时破除其表面钝化氧化层(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),进而引发LM表面活性金属/氧化层(Ga<sub>2</sub>O)与水介质发生原位氧化还原反应,释放氢气.该

过程无需额外添加发泡剂即可驱动体系实现快速发泡,最终形成均匀的多孔结构.然后,通过氢键与动态硼酸酯键构建多重交联网络,并在此基础上创新性地引入盐析效应,借助特定离子诱导聚合物链间发生疏水缔合与聚集,显著提高有效交联密度,成功制备出一种兼具高强度、高韧性及高导电性的LMCNF多孔水凝胶,其具有优异的压敏特性与稳定的响应性,在柔性电子器件与传感器等领域具有潜在的应用价值.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

液态金属(LM: 75 wt%镓和25 wt%铟,纯度99.99%)购自四川高纯材料科技有限公司;TEMPO氧化纳米纤维素(TOCNF, 1.26 wt%)购自天津市木精灵生物科技有限公司;聚乙烯醇(PVA, 1799型,醇解度98%~99%)和柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>Cit,分析纯,98%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硼砂(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O,分析纯,99.5%)购自上海国药集团化学试剂有限公司.所有试剂均直接使用未经纯化处理,实验全程均采用去离子水.

### 1.2 水凝胶的制备

以LM和TOCNF为原料,使用超声波细胞破碎机在冰水浴下制备不同含量的LM分散液(2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%、10.0 wt%和12.5 wt%).随后加入不同含量的PVA溶液(12.0 wt%、14.0 wt%、16.0 wt%和18.0 wt%),在95 °C下机械搅拌2 h,得到黏稠液体.然后,加入0.027 g硼砂充分捏合,待体系冷却至室温后倒入特制模具(直径40 mm,高度40 mm)中.将其在-70 °C的低温反应器中放置12 h进行冷冻,然后在室温下解冻,循环3次,再转至恒温干燥箱(温度37 °C,相对湿度60% RH)中有限发泡12 h,最后将所得水凝胶浸入20 wt%的柠檬酸钠溶液中,通过盐析效应形成高强度、高韧性和高导电性的LMCNF多孔水凝胶.

### 1.3 测试表征

#### 1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)测试

水凝胶样品经冷冻干燥处理后,切取合适截面并固定于铜载物台上,随后进行喷金处理以提高样品表面导电性.利用高分辨场发射扫描电子显微镜(Regulus 8230,日本)对制备的水凝胶内部孔洞结构的形貌进行观察拍照,并结合配套的

能量色散X射线光谱仪对元素组成及其空间分布进行分析,测试的加速电压设定为10 kV.

### 1.3.2 透射电子显微镜(TEM)测试

先将稀释后的TOCNF/LM分散液滴在铜网上,待溶剂自然挥发并完全干燥后,采用透射电子显微镜(Tecnai F20, 美国)进行形貌和结构表征.

### 1.3.3 X射线光电子能谱(XPS)测试

将水凝胶样品剪裁为合适尺寸均匀负载于导电碳胶带上,轻压使其固定牢靠并保证粘帖平整,采用X射线光电子能谱仪(K-Alpha, 美国)分析水凝胶表面元素组成及化学态.

### 1.3.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

将干燥后的粉末样品与KBr充分研磨混匀,装入模具中压片成型,采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50, 美国)对固体样品进行表征,扫描波数范围为400~4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3.5 气相色谱(GC)分析

采用气相色谱法(GC-950, 上海海欣色谱仪器有限公司)对样品气体产物进行定性和定量分析.测试前,将发泡过程中生成的气体收集于铝箔采集袋中,并以固定进样体积(1 mL)取样进样,载气为Ar (99.99%),检测器为热导检测器(TCD),色谱柱为碳分子筛填充柱(3 m, 80~100目),气室温度设置为120  $^{\circ}\text{C}$ ,柱温箱温度为100  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度为120  $^{\circ}\text{C}$ ,各组分含量采用校正面积归一化法进行定量.

### 1.3.6 机械性能测试

水凝胶的力学性能使用万能拉力试验机(UTM 4304, 深圳三思纵横科技股份有限公司)测试.拉伸测试样品参照GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件》II型标准制样,以20 mm/min的速率进行单向拉伸测试;压缩测试样品参照GB/T 1041—2008《塑料压缩性能的测定》圆柱体型标准制样,以10 mm/min的速率进行单向压缩测试.杨氏模量通过应力-应变曲线在5%应变范围内的线性拟合斜率计算得出.实验重复3次,取平均值作为最终结果.

### 1.3.7 电导率和传感性能测试

利用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华仪器有限公司)测试水凝胶的实时电阻,频率范围为 $10^{-1}$ ~ $10^{-5}$  Hz,施加电压为0.1 V,测试时将水凝胶放置在两层铜箔之间,其电导率 $\sigma$  (mS/cm)

通过以下公式计算:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (1)$$

式中, $L$  (cm)为固定电极之间的距离, $R$  ( $\Omega$ )为水凝胶的电阻, $A$  ( $\text{cm}^2$ )为水凝胶的横截面积.使用物性分析仪(盾构仪)以10 mm/min的速率对水凝胶进行压缩,同时利用电化学工作站实时记录其相对电阻变化,应变系数(GF)通过以下公式计算得出:

$$\text{GF} = \frac{\Delta R}{R_0} \times \frac{1}{\varepsilon} \quad (2)$$

式中, $\Delta R$  ( $\Omega$ )为压缩前后电阻变化量, $R_0$  ( $\Omega$ )为初始电阻, $\varepsilon$ 为压缩应变.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水凝胶的设计

LMCNF多孔水凝胶的合成步骤如图1所示.首先,通过超声处理技术降低LM的表面张力并削弱其界面黏附作用,同时利用纳米纤维素(TOCNF)实现对LM液滴的稳定包覆,从而获得了分散性良好的LM分散液(电子支持信息图S1).在该过程中,超声引起的空化效应不仅促使LM均匀分散,还破坏了其表面钝化氧化层( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ),暴露出活性金属/氧化层( $\text{Ga}_2\text{O}$ ),进而引发LM与周围水介质之间发生反应,释放出氢气<sup>[25-27]</sup>.为进一步验证该反应机制,通过铝箔采集袋收集了反应生成的气体(电子支持信息图S2(a)和S2(b)).GC分析结果显示,反应开始后5 min内即检测到明显的氢气峰(电子支持信息图S2(c)和表S1).相应地,氢气释放过程直接驱动了水凝胶快速发泡,并且发泡速率与LM含量呈正相关(电子支持信息图S2(d)).与此同时,TOCNF表面富含的羟基和羧基能够与LM表面的 $\text{Ga}^{3+}$ 通过氢键和配位键发生相互作用(电子支持信息图S3),形成稳定的包覆层,有效防止LM液滴的聚集和沉降,使其至少可以稳定分散30天.相比之下,在不含TOCNF的去离子水中,LM在1天内就发生了严重的相分离(电子支持信息图S4).FTIR光谱研究了LM和TOCNF的相互作用,随着LM含量的增加,1652  $\text{cm}^{-1}$ 处的C=O伸缩振动峰以及1329  $\text{cm}^{-1}$ 处的COO-H弯曲振动峰的强度均呈同步减弱趋势,同时3300  $\text{cm}^{-1}$ 附近的O-H伸缩振动峰发生明显红移,表明了LM与TOCNF之间形成了更多的氢键和配位键(电子支持信息图S5(a)).随

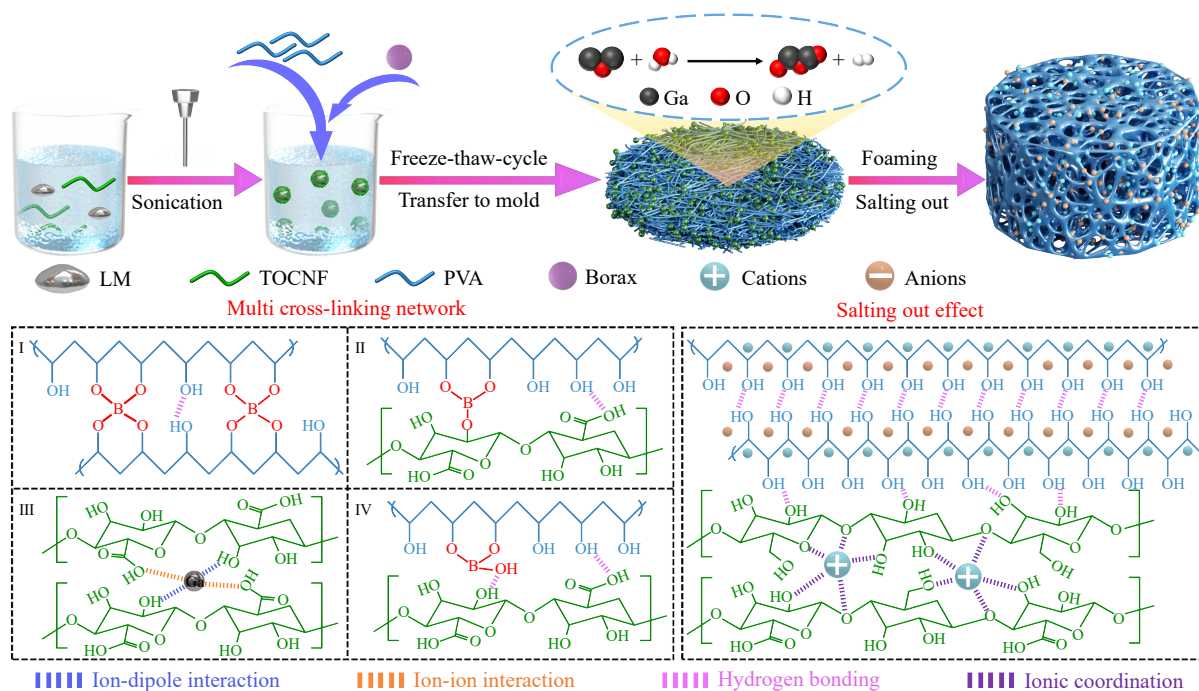


Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication and design strategy of high-strength and high-toughness LMCNF porous hydrogels.

后,引入硼砂与体系中PVA/TOCNF的羟基形成动态硼酸酯键,共同构建多孔水凝胶网络骨架,赋予材料优异的柔韧性、耐久性和抗冲击性能.最后,在疏水相互作用和离子配位作用的共同诱导下,聚合物链发生疏水缔合与聚集,形成大量的物理交联点,进一步构筑更加致密稳定的交联网络,最终制备出高强度、高韧性的LMCNF多孔水凝胶.

## 2.2 水凝胶的结构与形貌表征

为深入研究LMCNF多孔水凝胶在制备过程中的结构变化,利用高分辨场发射扫描电子显微镜对其不同阶段的微观形貌进行了表征.图2(a)展示了LMCNF多孔水凝胶未经任何处理的初始形态,孔隙较多且分布均匀,但平均孔径较小,约为 $184.76\ \mu\text{m}$ (电子支持信息图S6(a)),整体呈现出致密多孔结构.进入有限发泡阶段后,水凝胶的内部孔隙结构发生了显著变化,该过程伴随着气体的释放,孔径大小显著提升,达到 $334.2\ \mu\text{m}$ (电子支持信息图S6(b)),局部孔壁变薄,孔隙形态趋于不规则(图2(b)).值得注意的是,从图2(c)中可以清晰地观察到一个正在膨胀的大孔,周围还分布着若干隆起的小孔.图2(d)展示了盐析处理后水凝胶的微观形貌.从图中可知,盐析作用不仅有效锁定了发泡阶段产生的大孔结构,防止其收缩或坍塌,还促进了新孔隙的生成,最终形

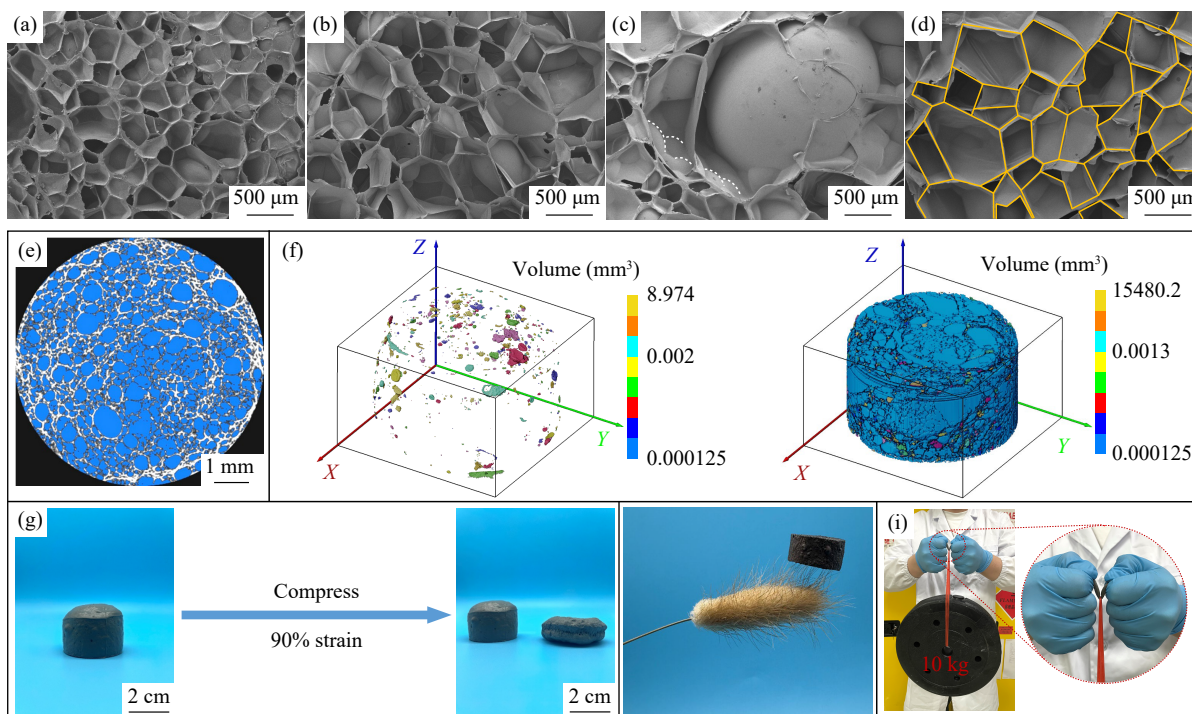
成了更加致密的蜂窝网状结构(图2(e)).这一过程显著提升了水凝胶的整体孔隙率,达到60.54%(开孔率0.21%,闭孔率60.33%),孔壁率达39.46%(图2(f)).同时,盐析作用还增强了水凝胶内部孔隙结构的连通性和机械稳定性,使得水凝胶在外力作用下具有更好的抗压性和回弹性.如图2(g)所示,左侧为盐析后的LMCNF多孔水凝胶,在90%的压缩形变下恢复率超过95%,且回复过程十分迅速,约10 s内达到最大恢复率,与右侧未经盐析处理的水凝胶形成鲜明对比.此外,水凝胶内部形成的蜂窝网状孔隙结构大大增加了材料的体积,在保持韧性的基础上,还具有更高的比表面积和更低的密度( $0.029\ \text{g}/\text{cm}^3$ ),从而实现了轻质化(图2(h)).图2(i)展示了LMCNF多孔水凝胶在承受10 kg载荷时,依然保持完整且未发生断裂.

## 2.3 水凝胶的力学性能

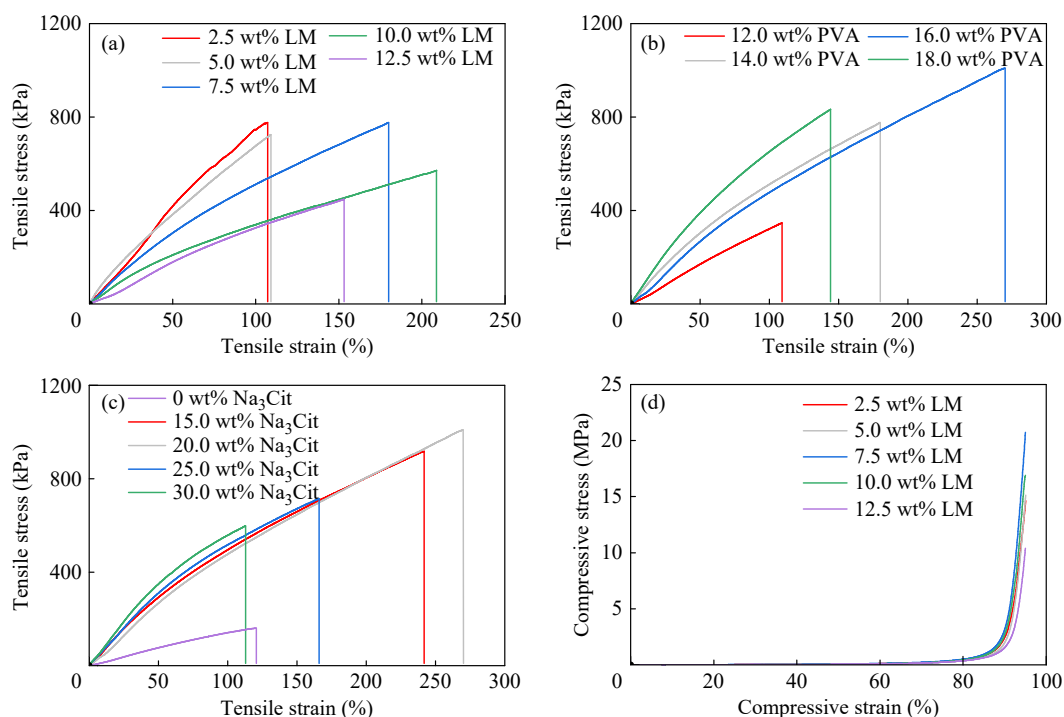
多孔水凝胶的力学性能与LM添加量、PVA含量以及柠檬酸钠溶液的浓度等因素密切相关.图3(a)显示了在不同LM添加量下制备的水凝胶的拉伸应力应变曲线.从图中可以看出,随着LM添加量从2.5 wt%增加至10.0 wt%,水凝胶的断裂伸长率和韧性均呈显著上升趋势,当LM添加量为7.5 wt%时,拉伸强度达到峰值776.8 kPa,韧性提升至 $781.7\ \text{kJ}/\text{m}^3$ .进一步将LM添加量提高

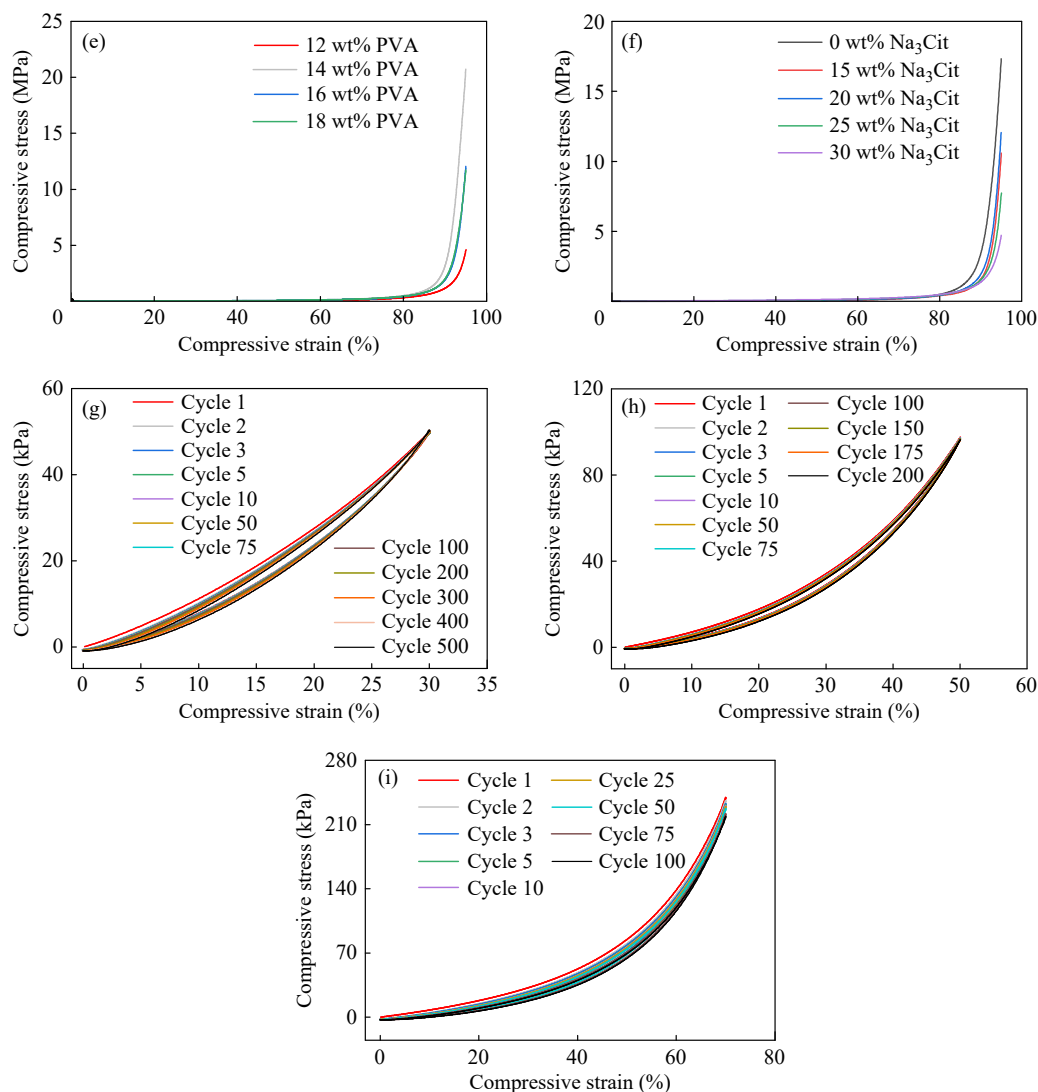
至 12.5 wt%后, 虽然拉伸强度略有下降, 但材料断裂伸长率提升至 225.88%, 表现出更优异的延展性(电子支持信息图 S7(a)). 除了具有出色的拉

伸性能外, LMCNF 多孔水凝胶在抗压性能方面同样表现突出(图 3(d)). 当 LM 为 7.5 wt%时, 水凝胶表现出最大的压缩强度 20.72 MPa (95%应



**Fig. 2** (a–d) SEM images of the porous LMCNF hydrogel at different stages, revealing a characteristic honeycomb-like porous network structure; (e) Micro-CT cross-sectional pore analysis image of the hydrogel; (f) Open and closed pore analysis of the hydrogel obtained by volumetric segmentation of the reconstructed porous structure using Avizo software; (g) Morphological changes of salted-out versus non-salted-out hydrogel after 90% compressive strain; (h) The lightweight property; (i) Illustration of the hydrogel bearing a 10 kg load.





**Fig. 3** Tensile stress-strain curves of hydrogel with different (a) LM mass fractions (2.5 wt%–12.5 wt%), (b) PVA mass fractions (12 wt%–18 wt%), and (c) Na<sub>3</sub>Cit mass fractions (0 wt%–30 wt%); Compressive stress-strain curves of hydrogel with different (d) LM, (e) PVA, and (f) Na<sub>3</sub>Cit mass fractions; (g) Cyclic compressive stress-strain curves recorded for 500 loading-unloading cycles at 30% compressive strain; (h) Cyclic compressive stress-strain curves recorded for 200 cycles at 50% compressive strain; (i) Cyclic compressive stress-strain curves recorded for 100 cycles at 70% compressive strain.

变)和模量 51.42 kPa (电子支持信息图 S7(d)). 然而, 进一步提高 LM 含量后, 水凝胶的压缩性能出现下降, 这主要是由于 LM 含量的增加会加速有限发泡过程, 导致孔径显著增大、孔壁变薄、多孔骨架相对密度降低以及有效承载面积减小 (电子支持信息图 S8), 使得材料在受压时更易屈曲塌陷并产生应力集中, 从而限制了压缩强度与模量的进一步提升, 如电子支持信息图 S9 所示, 孔径分布整体向大孔方向右移, 平均孔径由 485.86  $\mu\text{m}$  增至 802.51  $\mu\text{m}$ . 总体而言, LMCNF 多孔水凝胶兼具高延展性与高抗压承载能力, 体现了“刚柔并济”的独特优势.

PVA 含量同样是决定水凝胶力学性能的重要因素. 因此, 进一步研究了在 LM 添加量为 7.5 wt% 条件下, PVA 质量分数变化对水凝胶机械强度的影响. 如图 3(b) 所示, 当 PVA 从 12 wt% 增加到 16% 时, 水凝胶的拉伸强度和韧性均呈现上升趋势, 拉伸强度由 346.73 kPa 增至 1009.47 kPa, 韧性则从 182.2  $\text{kJ}/\text{m}^3$  显著提高到 1520.6  $\text{kJ}/\text{m}^3$ , 分别提升了约 2.9 与 8.3 倍 (电子支持信息图 S7(b)), 并且获得了最大断裂伸长率 266.06%. 然而, 进一步将 PVA 增加至 18 wt% 时, 拉伸强度和断裂伸长率均出现下降, 这主要归因于 PVA 含量的增加显著提升了水凝胶网络的交联点密度, 使网络结构

趋于刚性化,从而抑制了链段的柔韧性和形变能力<sup>[28]</sup>.因此,适中的PVA含量更有利于构建兼具承载能力又具能量耗散能力的平衡网络结构.压缩性能如图3(e)所示,当PVA质量分数为16%时,压缩模量达到峰值67.8 kPa(电子支持信息图S7(e)).

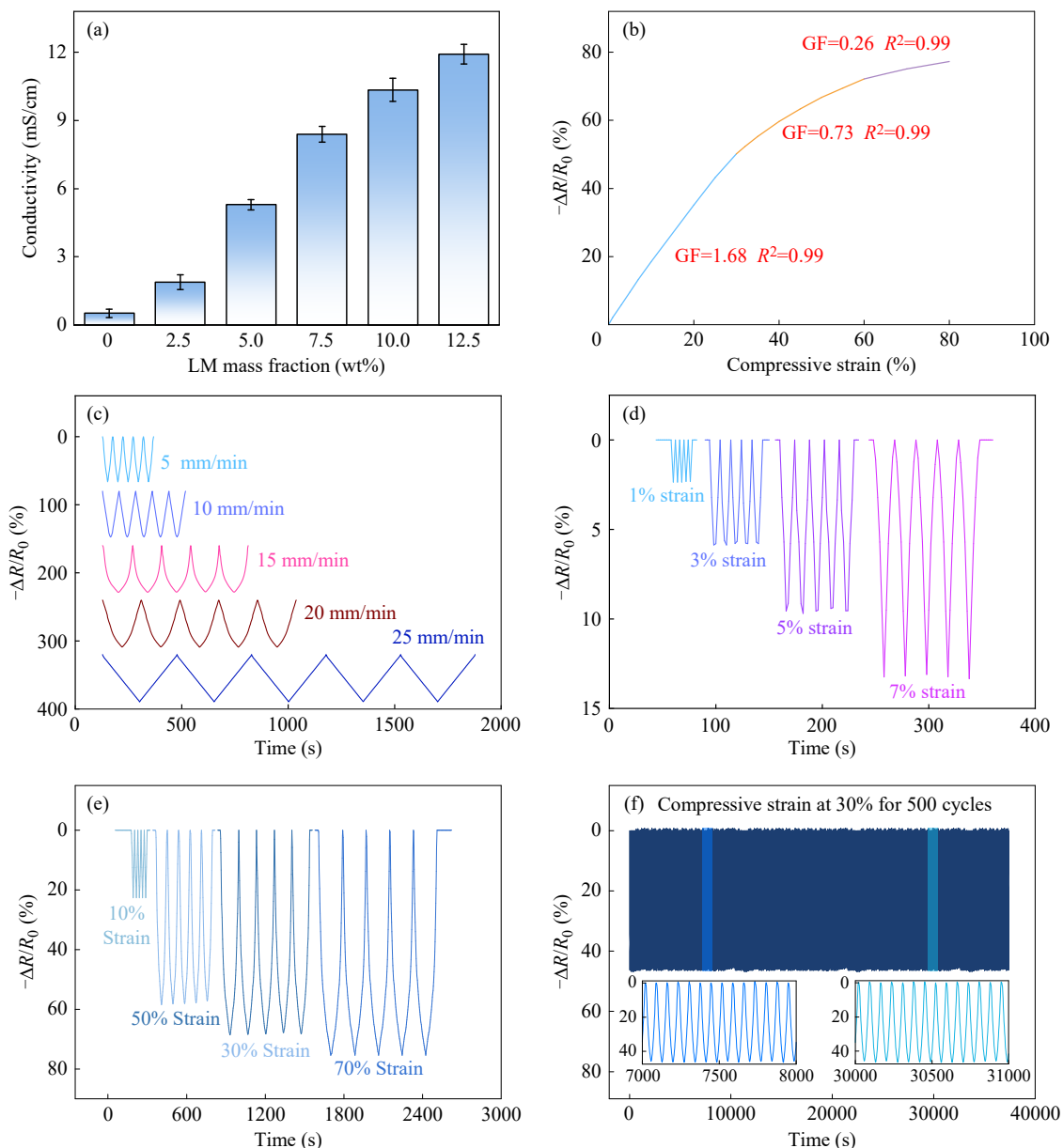
最后,探讨了柠檬酸钠溶液浓度对水凝胶力学性能的调控作用.如图3(c)和电子支持信息图S7(c)所示,当盐溶液质量分数从15%增加至30%时,水凝胶的拉伸强度和韧性呈现先增加后下降的趋势.具体而言,在质量分数为20%时,拉伸强度和韧性达到最大值,相较于未盐析的水凝胶分别提升了约6.3和17倍,这是因为盐析作用削弱了聚合物链周围的水合层,促使链段相互靠近、发生聚集,导致链间相互作用增强<sup>[21]</sup>.这一过程使得水凝胶的网络结构更为致密和稳定,从而显著提升了其强度和韧性.同样,X射线光电子能谱(XPS)分析结果显示,经盐析处理后,C1s谱图中C—O峰仍占主导且略微位移,而归属于O—C=O组分的特征峰强度明显减弱并略向高结合能方向移动(电子支持信息图S10(a)和S10(c)).与此同时,O1s谱图由盐析前的双峰变成盐析后的单一主峰,表面含氧基团主要以C—O(—OH/C—O—C)键为主,O—C=O相关组分在表面的贡献降低(电子支持信息图S10(b)和S10(d)).这些变化共同表明,盐析过程诱导了表面含氧官能团发生重排并改变其化学环境,使羧基更倾向于与LM表面氧化层形成离子配位或界面相互作用,从而改善了多孔水凝胶的力学性能和稳定性.相比之下,未盐析的水凝胶由于交联度较低,聚合物链之间的相互作用较弱,导致网络结构较为松散,当外力施加时,因为缺乏充足的交联点来“锁定”聚合物链的网络结构,使得水凝胶无法有效恢复原状,表现出较差的回弹性,如电子支持信息图S11所示,在70%压缩应变下,未盐析的水凝胶的恢复率明显低于经盐析处理的水凝胶.图3(f)和电子支持信息图S7(f)展示了不同盐溶液浓度下水凝胶的压缩性能,由图可知,压缩模量与盐溶液的浓度呈正相关,在质量分数为30%时,压缩模量达到最大值136.27 kPa,相较于未盐析的LMCNF多孔水凝胶,提升了约5.9倍.综合考虑不同因素的影响,选取LM添加量为7.5 wt%、PVA为16 wt%以及20 wt%柠檬酸钠

溶液作为LMCNF多孔水凝胶制备的最优条件.

在实际应用中,水凝胶通常需要承受反复的机械变形,因此进一步测试了不同压缩应变下LMCNF多孔水凝胶的抗疲劳性能.如图3(g)和图3(i)所示,在30%和50%低压缩应变下分别进行500次和200次加一卸载循环后,LMCNF多孔水凝胶的最大压缩应力并未衰减,反而呈现逐渐增大的趋势,这主要归因于循环加载过程中水分流失的影响,在反复压缩变形过程中,多孔水凝胶网络中的自由水逐渐被挤出,导致固含量增加和网络结构收缩.滞后曲线的变化也支持这一机制,随着循环次数增加,滞后环面积逐渐减小,表明能量耗散减少,材料的刚性逐步增强.当压缩应变增大至70%时,水凝胶的最大压缩应力从初始循环开始即呈现持续下降趋势,最终衰减至初始值的85%,尽管存在一定程度的应力衰减,压缩循环曲线仍保持连续稳定,未出现结构坍塌或明显的永久性变形,表明材料具有良好的结构稳定性和抗疲劳性能.

#### 2.4 水凝胶的导电和传感性能

液态金属(LM)作为一种新兴的导电填料,具有良好的导电性,将其引入水凝胶体系后可显著提升材料的导电性能.在两电极体系下,通过电化学阻抗谱(EIS)对掺入不同LM含量的水凝胶样品进行电导率测试,结果表明水凝胶的电导率与LM添加量呈正相关(图4(a)),这主要归因于较高的LM含量促使水凝胶内部形成更致密的导电网络,并增强了量子隧穿效应<sup>[29]</sup>.除LM含量外,PVA含量也是影响水凝胶电导率的重要因素.如电子支持信息图S12(a)所示,当PVA含量较低时,聚合物网络较为疏松,不利于形成连续的导电通路.随着PVA含量适当增加,聚合物网络结构逐渐完善,促进了导电通路的构建,从而提高了水凝胶的电导率.然而,当PVA含量进一步增加时,过于致密的聚合物网络会限制LM导电颗粒之间的有效接触,同时也可能对离子迁移产生不利影响,最终导致电导率下降.此外,盐析作用可通过改变体系中的离子浓度和聚合物结构,进一步影响多孔水凝胶的导电性能.如电子支持信息图S12(b)所示,盐析处理后,LMCNF多孔水凝胶的电导率明显提高,从盐析前的0.985 mS/cm增至盐析后的4.68 mS/cm,这一提升主要归因于盐析过程中引入的大量钠离子,显



**Fig. 4** (a) Electrical conductivity of hydrogel with varying LM content (0 wt%–12.5 wt%); (b) Changes in the relative resistance of hydrogel during compression; (c) Changes in the relative resistance of hydrogel at different compression rates; (d) Changes in the relative resistance of hydrogel at 1%, 3%, 5%, and 7% strain; (e) Changes in the relative resistance of hydrogel at 10%, 30%, 50%, and 70% strain, (f) Relative resistance changes of hydrogel under 500 cycles of compression at a fixed 30% strain.

著提高了体系中的离子浓度. 然而, 随着柠檬酸钠溶液浓度进一步增加, 交联密度不变, 离子浓度达到饱和, 电导率保持不变<sup>[30]</sup>. 值得注意的是, 在较高PVA浓度下, 致密的聚合物网络可能会限制离子迁移, 而多孔结构的引入有助于缓解这一影响. 然而, 过高的孔隙率可能会影响水凝胶内部结构的稳定性, 因此需要适当优化孔隙度, 以平衡力学性能与导电性能, 获得最佳的综合性能. 其中, 最优条件下制备的LMCNF多孔

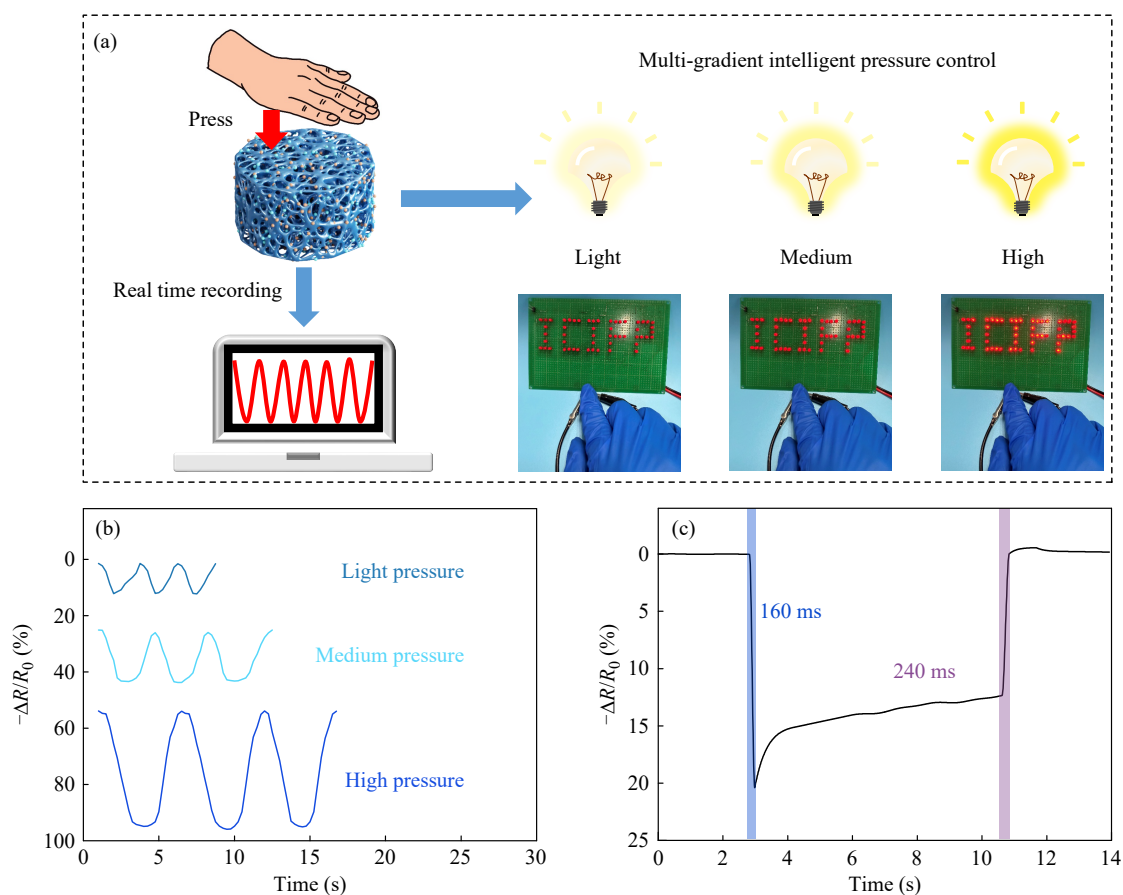
水凝胶的电导率约为8.39 mS/cm, 显著高于文献报道的类似结构(PVA-LMPs)水凝胶的电导率<sup>[31]</sup>. 导电性能的提升不仅有助于降低器件的初始电阻, 还为形变过程中电阻变化的稳定输出提供了基础. 应变系数(GF)是衡量柔性电子传感器性能的关键指标, 它决定了传感器将机械应变转换为电信号的能力, 通过计算LMCNF多孔水凝胶在0%~30%、30%~60%和60%~80%应变区间的曲线斜率, 获得了不同压缩应变范围内的应变系数

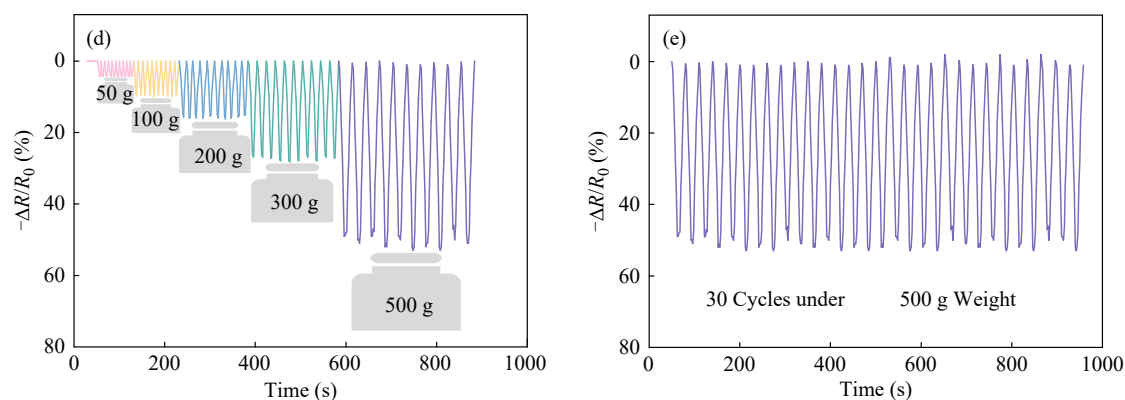
(GF). 如图4(b)所示, 在0%~30%应变范围内, 水凝胶的GF值为1.68, 表明其在低应变下具有较高的灵敏度, 即相对电阻变化率大于应变变化率, 而在30%~60%应变范围内, GF值降低至0.73, 说明随着压缩应变的增加, 水凝胶的灵敏度出现下降, 即相对电阻变化率略低于应变变化率. 当压缩应变继续增加至60%~80%时, 水凝胶的GF值降至0.26, 表明材料在高应变区间电阻响应能力明显减弱, 相对电阻变化率显著低于应变变化率. 压缩过程中电阻的变化主要源于内部导电通路结构的改变. 当外界施加压力时, 多孔骨架发生收缩, 孔隙体积减小, 使LM导电填料之间的间距缩短、有效接触面积增大, 从而提升了导电通路的连通性, 并引起接触电阻的变化. 同时, 压缩过程也改变了水凝胶中含水离子传输通道的空间分布, 进而影响电荷的迁移行为. 因此, 在低应变阶段, 电阻变化较为显著, 而在高应变阶段, 导电网络逐渐趋于饱和, 电阻变化也随之趋于平缓.

此外, 进一步测试了LMCNF多孔水凝胶在不同压缩应变和速率下的相对电阻变化, 以评

估其实时传感性能. 如图4(c)所示, 在固定施加50%压缩应变的条件下, 水凝胶表现出基本一致的电阻响应, 且具有良好的耐久性. 值得注意的是, LMCNF多孔水凝胶还展现出宽广的工作范围, 不仅在较大应变(如10%~70%)下表现出稳定的电阻变化(图4(d)), 在较低应变区间(如1%~7%)同样具备灵敏且可重复的响应特性(图4(e)). 图4(f)为LMCNF多孔水凝胶在30%压缩应变下进行500次循环加一卸载测试. 结果表明, 即使经过多次循环, 该水凝胶依然保持稳定的信噪比和周期性的电学响应, 具有优异的传感性能.

为验证LMCNF多孔水凝胶在实际应用中的可行性, 将其组装为压力传感器, 并进行了多梯度压力控制演示(图5(a)). 结果表明, 当手动施加不同强度的压力时, 传感器能够将压力信号实时转化为不同等级的输出信号(图5(b)), 从而实现LED灯亮度的分级调控. 由图5(c)可知, 压力传感器的响应时间和恢复时间分别为160和240 ms, 表明其能够对外界压力刺激作出快速、可逆的响应. 进一步地, 在不同重量砝码加载条件下, 传





**Fig. 5** (a) Schematic of the multilevel pressure-control demonstration setup; (b) Sensor output signals under different manually applied pressures; (c) Response time and recovery time, (d) Relative resistance response of the sensor under different weight loads; (e) Stability test of the sensor over 30 loading-unloading cycles under a 500 g load.

传感器均能够输出稳定且可区分的电阻变化信号, 说明其能够识别不同强度的压力刺激(图 5(d)). 此外, 在 500 g 载荷下连续循环 30 次后, 压力传感器仍保持稳定且可重复的电阻响应, 表明其具有良好的循环稳定性(图 5(e)).

### 3 结论

提出了一种基于液态金属(LM)表面活性氧化层( $\text{Ga}_2\text{O}$ )原位反应驱动发泡与多重物理化学交联协同调控的多孔水凝胶制备策略. 通过引入由动态硼酸酯键、金属离子配位键以及氢键构成的多重交联网络, 并结合盐析效应, 成功构建了具有蜂窝网状结构的多孔水凝胶, 兼具优异的力学

性能与良好的响应性. 通过系统优化 LM 添加量 (7.5 wt%)、16 wt% PVA 以及 20 wt% 柠檬酸钠溶液, 获得了综合性能最佳的 LMCNF 多孔水凝胶, 孔隙率达到 60.54% (其中开孔率 0.21%, 闭孔率 60.33%, 孔壁率 39.46%), 拉伸强度达 1009.47 kPa, 韧性为 1520.6  $\text{kJ/m}^3$ , 断裂伸长率为 266.06%, 以及应变系数(GF) 1.68 和电导率 8.39  $\text{ms/cm}$ . 此外, LMCNF 多孔水凝胶还具有良好的循环耐久性和可持续性, 在 30% 应变下进行 500 次循环压缩后, 仍能保持稳定的电阻响应和电信号输出, 在压力传感器、智能医疗设备(如智能鞋垫、感应床垫)以及环境监测等领域展现出广阔的应用前景.

### REFERENCES

- 1 Wang, C.; Zhang, Y. F.; Zhang, B. R.; Yang, J. L. 3D printable ultra-highly porous and mechanically strong foam materials for multiple applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(7), 2205537.
- 2 Foudazi, R.; Zowada, R.; Manas-Zloczower, I.; Feke, D. L. Porous hydrogels: Present challenges and future opportunities. *Langmuir*, **2023**, 39(6), 2092–2111.
- 3 Dai, Q. M.; Liao, W. Y.; Liu, J. F.; Su, M. Y.; Wang, P. F.; Xu, Z. B.; Huang, X. Microfluidic bubble-templating 3D printing of ordered macroporous hydrogels. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 284, 111725.
- 4 Li, N.; Luo, L.; Guo, C.; He, J. T.; Wang, S. X.; Yu, L. M.; Wang, M.; Murto, P.; Xu, X. F. Shape-controlled fabrication of cost-effective, scalable and anti-biofouling hydrogel foams for solar-powered clean water production. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 134144.
- 5 Lei, C. X.; Park, J.; Guan, W. X.; Zhao, Y. X.; Johnston, K. P.; Yu, G. H. Biomimetically assembled sponge-like hydrogels for efficient solar water purification. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(38), 2303883.
- 6 Xue, W.; Lee, D.; Kong, Y. F.; Kuss, M.; Huang, Y.; Kim, T.; Chung, S.; Dudley, A. T.; Ro, S. H.; Duan, B. A facile strategy for the fabrication of cell-laden porous alginate hydrogels based on two-phase aqueous emulsions. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(35), 2214129.
- 7 Mattos, B. D.; Zhu, Y.; Tardy, B. L.; Beaumont, M.; Ribeiro, A. C. R.; Missio, A. L.; Otoni, C. G.; Rojas, O. J. Versatile assembly of metal-phenolic network foams enabled by tannin-cellulose nanofibers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(12), 2209685.

- 8 Guo, Y. H.; de Vasconcelos, L. S.; Manohar, N.; Geng, J. F.; Johnston, K. P.; Yu, G. H. Highly elastic interconnected porous hydrogels through self-assembled templating for solar water purification. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(3), e202114074.
- 9 Guo, Y. H.; Zhao, X.; Zhao, F.; Jiao, Z. H.; Zhou, X. Y.; Yu, G. H. Tailoring surface wetting states for ultrafast solar-driven water evaporation. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(7), 2087–2095.
- 10 Jian, N. N.; Guo, R.; Zuo, L.; Sun, Y. B.; Xue, Y.; Liu, J.; Zhang, K. Bioinspired self-growing hydrogels by harnessing interfacial polymerization. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(12), 2210609.
- 11 Ma, Z. J.; Song, W.; He, D.; Zhang, X.; He, Y. H.; Li, H. Y. Smart  $\mu$ -fiber hydrogels with macro-porous structure for sequentially promoting multiple phases of articular cartilage regeneration. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(22), 2113380.
- 12 Guo, Y. Z.; Han, Y.; Cao, Y. Y.; Chen, Y. P.; Xie, J. W.; Ding, H. C.; Liang, S. F.; Liu, X.; Sun, W. J.; Tang, J. B.; Shao, S. Q.; Xiang, J. J.; Shen, Y. Q. Facile fabrication of tough super macroporous hydrogel *via* enhanced phase separation. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(2), 2412412.
- 13 Peng, B. L.; Lyu, Q. Q.; Li, M. M.; Du, S.; Zhu, J. T.; Zhang, L. B. Phase-separated polyzwitterionic hydrogels with tunable sponge-like structures for stable solar steam generation (adv. funct. mater. 18/2023). *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(18), 2370113.
- 14 Zhu, J. Y.; Zhu, Y. L.; Ye, Y. H.; Qiu, Z.; Zhang, Y. F.; Yu, Z. Y.; Sun, X.; Bressler, D. C.; Jiang, F. Superelastic and ultralight aerogel assembled from hemp microfibers. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(22), 2300893.
- 15 Wei, C.; Tang, P. F.; Tang, Y. H.; Liu, L. B.; Lu, X.; Yang, K.; Wang, Q. Y.; Feng, W.; Shubhra, Q. T. H.; Wang, Z. M.; Zhang, H. P. Sponge-like macroporous hydrogel with antibacterial and ROS scavenging capabilities for diabetic wound regeneration (adv. healthcare mater. 20/2022). *Adv. Healthc. Mater.*, **2022**, 11(20), 2270122.
- 16 Wu, Y. H.; Qu, J. K.; Zhang, X. H.; Ao, K. L.; Zhou, Z. W.; Zheng, Z. Y.; Mu, Y. J.; Wu, X. Y.; Luo, Y.; Feng, S. P. Biomechanical energy harvesters based on ionic conductive organohydrogels *via* the hofmeister effect and electrostatic interaction. *ACS Nano*, **2021**, 15(8), 13427–13435.
- 17 Wei, W. C.; Chen, X. J.; Wang, X. J. Nanopore sensing technique for studying the hofmeister effect. *Small*, **2022**, 18(23), 2200921.
- 18 Cao, G. H.; Zhao, L.; Ji, X. W.; Peng, Y. Y.; Yu, M. M.; Wang, X. Y.; Li, X. Y.; Ran, F. “Salting out” in hofmeister effect enhancing mechanical and electrochemical performance of amide-based hydrogel electrolytes for flexible zinc-ion battery (small 30/2023). *Small*, **2023**, 19(30), 2370233.
- 19 Mehringer, J.; Hofmann, E.; Touraud, D.; Koltzenburg, S.; Kellermeier, M.; Kunz, W. Salting-in and salting-out effects of short amphiphilic molecules: a balance between specific ion effects and hydrophobicity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(2), 1381–1391.
- 20 Zhao, B. N.; Zhang, Y. Z.; Li, D. D.; Mo, X. M.; Pan, J. F. Hofmeister effect-enhanced gelatin/oxidized dextran hydrogels with improved mechanical properties and biocompatibility for wound healing. *Acta Biomater.*, **2022**, 151, 235–253.
- 21 Feng, X. Z.; Xing, C.; Wang, C.; Tian, Y. B.; Shang, S. B.; Liu, H.; Huang, X. J.; Jiang, J. X.; Song, Z. Q.; Zhang, H. B. Degradable, anti-swelling, high-strength cellulosic hydrogels *via* salting-out and ionic coordination. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 267, 131536.
- 22 Yamazaki, M.; Yabe, M.; Iijima, K. Specific ion effects on the aggregation of polysaccharide-based polyelectrolyte complex particles induced by monovalent ions within Hofmeister series. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 643, 305–317.
- 23 Hua, M. T.; Wu, S. W.; Ma, Y. F.; Zhao, Y. S.; Chen, Z. L.; Frenkel, I.; Strzalka, J.; Zhou, H.; Zhu, X. Y.; He, X. M. Strong tough hydrogels *via* the synergy of freeze-casting and salting out. *Nature*, **2021**, 590(7847), 594–599.
- 24 Sun, X.; Mao, Y. M.; Yu, Z. Y.; Yang, P.; Jiang, F. A biomimetic “salting out: Alignment: Locking” tactic to design strong and tough hydrogel. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(25), 2400084.
- 25 Zhang, M. K.; Liu, L.; Zhang, C. L.; Chang, H.; Zhang, P. J.; Rao, W. Self-foaming as a universal route for fabricating liquid metal foams and hollow particles. *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8(12), 2100432.
- 26 Krisnadi, F.; Kim, S.; Im, S.; Chacko, D.; Vong, M. H.; Rykaczewski, K.; Park, S.; Dickey, M. D. Printable liquid metal foams that grow when watered. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(34), 2308862.
- 27 Wang, D. W.; Ye, J.; Bai, Y. L.; Yang, F.; Zhang, J.; Rao, W.; Liu, J. Liquid metal combinatorics toward materials discovery (adv. mater. 52/2023). *Adv. Mater.*, **2023**, 35(52), 2370372.
- 28 张雪慧, 王艳芹, 郑强. 仿生各向异性结构复合水凝胶及其流变学行为. *高分子学报*, **2024**, 55(8), 1069–1080.
- 29 Ye, Y. H.; Jiang, F. Highly stretchable, durable, and transient conductive hydrogel for multi-functional sensor and signal transmission applications. *Nano Energy*, **2022**, 99, 107374.

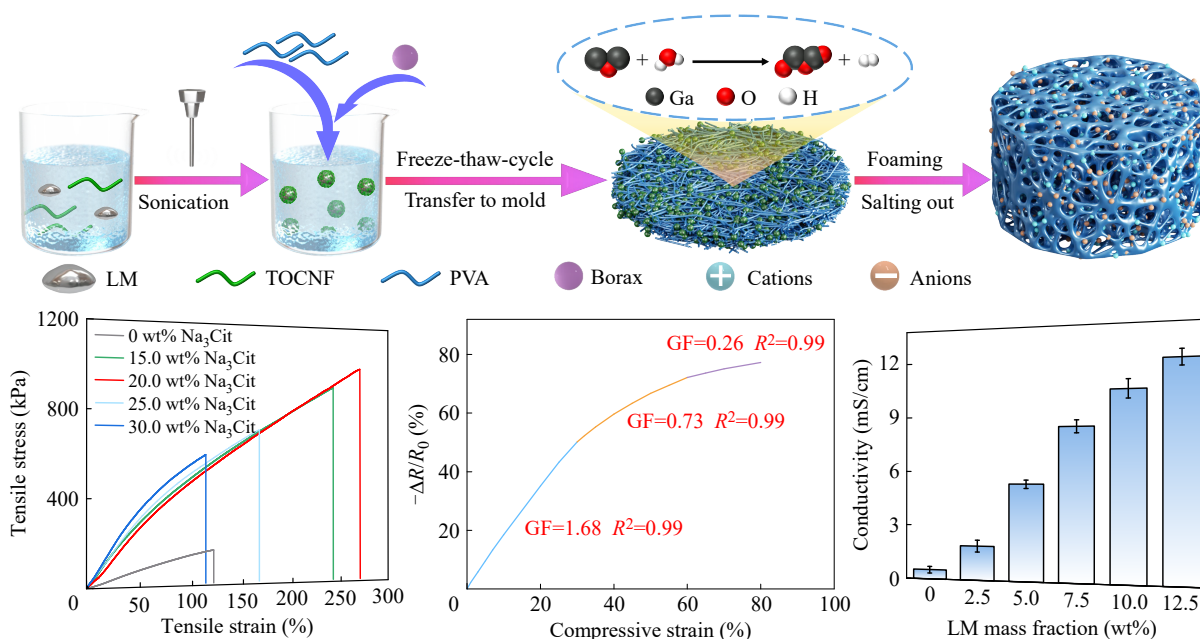
- 30 王侯琦, 常晓华, 陈建闻, 余德翔, 陈蕤, 赵桂艳, 朱雨田. 水凝胶基柔性电磁屏蔽材料研究进展. 高分子学报, 2026, 57(3), 636–653.
- 31 Liao, M. H.; Liao, H.; Ye, J. J.; Wan, P. B.; Zhang, L. Q. Polyvinyl alcohol-stabilized liquid metal hydrogel for wearable transient epidermal sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(50), 47358–47364.

## Research Article

## Preparation and Properties of Porous Hydrogels Based on the Salting-out Effect

Peng Wang<sup>1,2</sup>, Xue-zhen Feng<sup>1,2</sup>, Xian Cheng<sup>1</sup>, Jing Wang<sup>1</sup>, Hai-bo Zhang<sup>1,2\*</sup>, Yu-Xiang Chen<sup>1,2</sup>  
 (<sup>1</sup>Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Laboratory of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042)  
 (<sup>2</sup>Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

**Abstract** In recent years, porous hydrogels have demonstrated broad application prospects in fields such as drug delivery, tissue engineering, and flexible sensors, due to their highly tunable pore structure, large specific surface area, low density, and deformability. However, influenced by high porosity and high water content, porous hydrogels often suffer from insufficient mechanical properties. To address this challenge, we proposed a strategy based on the synergistic effect of salting-out and multiple crosslinking for preparing high-strength and high-toughness porous hydrogels. Utilizing the hydrogen gas generated by the *in situ* redox reaction between gallium-based liquid metal (LM) and the aqueous medium, rapid foaming of the system was driven to form a porous structure. Combined with hydrophobic association induced by the salting-out effect and the interaction of multiple physical-chemical crosslinks such as dynamic borate ester bonds, metal ion coordination bonds, and hydrogen bonds, an LMCNF porous hydrogel with high strength, high toughness, and high conductivity was fabricated.



\* Corresponding author: Hai-bo Zhang, E-mail: shdzhangaibo@163.com

Experimental results showed that under optimal preparation conditions with an LM (7.5 wt%), PVA (16 wt%), and sodium citrate solution (20 wt%), the LMCNF porous hydrogel achieved a tensile strength of 1009.47 kPa, toughness of 1520.6 kJ/m<sup>3</sup>, elongation at break of 266.06%, and electrical conductivity of 8.39 mS/cm. Furthermore, the hydrogel exhibited a sensitive, stable, and reversible resistance response during compression, with a high gauge factor (GF up to 1.68) and a wide operating range. It also demonstrated excellent cyclic compression stability and fatigue resistance, maintaining its initial morphology after 100 compression cycles at 70% compressive strain. These characteristics highlight its potential applications in flexible electronic devices, smart sensors, and health monitoring.

**Keywords** Liquid metal; High strength; Porous hydrogel; Salting-out; Electrical conductivity