http://pmse.scu.edu.cn

羧甲基纤维素增强MXene导电水凝胶的制备及其在柔性传感器中的应用

孔苗苗，牛 力，刘 畅，李 旭，刘志明
（东北林业大学 材料科学与工程学院，黑龙江 哈尔滨 150000）

摘要：近年来，导电水凝胶在柔性可穿戴设备、软机器人和生物电极等领域有着广泛的应用。然而，复杂多变的应用环境对导电水凝胶在电化学性能、力学性能及生物相容性等方面提出了更高的要求。文中提出一个利用生物质增强导电水凝胶力学性能和电化学性能的方案，通过在聚丙烯酰胺（PAM）网络中引入羧甲基纤维素（CMC）和二维过渡金属导电材料MXene纳米片达到增强水凝胶力学性能及电化学性能的目的。经过设计的PAM/CMC/MXene（PCM）水凝胶表现出优异的力学强度（拉伸强度1.51 MPa、断裂伸长率1045%、韧性7.90 MJ/m^3）以及较高的电导率（σ= 0.31 S/m）和灵敏度（*GF*=4.20, 50%~350%）。实验结果验证了CMC的加入能有效提升导电水凝胶的力学和电化学性能，使PCM水凝胶可以作为应变式柔性传感器基体材料精确检测特定人体动作。研究成果开阔了天然生物资源可持续高价值利用的前景，同时为开发基于绿色生物质材料的柔性电子器件提供了新的见解。

关键词：羧甲基纤维素；MXene；导电水凝胶；柔性传感器
中图分类号：TQ427.2$^+$6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）04-0132-12

随着人们对生活质量追求的不断提升，用于追踪健康状态和身体运动状态的柔性可穿戴电子设备日渐受到重视。作为一种集导电性与柔韧性于一体的材料，导电水凝胶已在可穿戴柔性装置的应用中展现出广阔的潜力。尽管如此，要在多样且复杂的使用环境中保持高性能，对导电水凝胶的电导率、灵敏度、可拉伸性及生物相容性等都提出了更高层次的要求[1~3]。

导电水凝胶是一类融合了导电填料与聚合物网络的柔性基底材料，其在高电导性和优越力学性能方面的表现受到广泛关注。为了优化材料的性能，所采用的导电填料不仅需要展现出卓越的电导率，还必须在水溶液中保持良好的分散性。目前，常用的导电填料有金属导电材料（银纳米线[4]、Al^{3+}[5]、Fe^{3+}[6]、Zn^{2+}）、导电高聚物（聚吡咯[7]、聚噻吩和聚苯胺[8]）及碳基导电材料（碳纳米管、石墨烯、炭黑）等[9]。作为新型二维碳基材料的代表，MXene凭借其出色的导电性、良好的亲水性和可调性吸引了广泛的科研兴趣。碳原子层和过渡金属层使MXene表现出高导电性能，表面的亲水基团（如—OH，—O，—F）赋予其良好的亲水性。但MXene受空气和湿度影响时易于氧化、在水溶液中容易发生自堆叠的问题，极大限制了其在导电水凝胶中的应用潜力[10~12]。

水凝胶体系的化学组成和交联结构对导电水凝胶的力学性能、导电性能有着重要的影响。通过向水凝胶体系中添加富含羟基、氨基和羧基等官能团的聚合物、小分子或纳米填料，促使这些组分之间形成更多氢键，是一种提升水凝胶力学强度的有效策略。羧甲基纤维素（CMC）含有丰富的羟基和羧基，展现出优良的亲水性，是增强水凝胶力学和导电性能的理想选择[13~15]。

本文提出一种简单高效的“一锅合成法”来制备

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0063
收稿日期：2024-04-29
基金项目：国际横向课题“林源智能先进材料的制备与应用”（07043221007）
通讯联系人：刘志明，主要从事生物质化学材料研究，E-mail: zhimingliuwhy@126.com

PAM/CMC/MXene(PCM)水凝胶。通过在PAM网络中引入CMC和MXene纳米片达到增强水凝胶导电性能和力学性能的目的。CMC、丙烯酰胺(AAM)和MXene均含有大量的亲水基团,三者之间相互交联形成多重氢键以增强PCM水凝胶的力学性能。另外,CMC可以通过插层作用调节MXene的层间距,为MXene在水溶液中易堆叠问题提供了解决方案。该水凝胶合成方法简单高效,所得PCM水凝胶可以作为基体材料用于制备对生态友好、性能良好、可监测人体运动及健康的柔性传感器件。

1　实验部分

1.1　主要原料

碳铝化钛(Ti_3AlC_2):300目,99.5%,南京明昌新材料科技有限公司;氟化锂(LiF):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;N, N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;盐酸:分析纯,西陇科学股份有限公司;羧甲基纤维素钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酰胺(AAM)、过硫酸钾(KPS):分析纯,天津福晨化学试剂有限公司。

1.2　MXene的制备

将1.6 g氟化锂缓慢加入盛有20 mL 12 mol/L盐酸的聚四氟乙烯烧杯中,在500 r/min转速下搅拌30 min形成混合液。向上述混合溶液少量多次缓慢加入1.0 g碳铝化钛,在50 ℃磁力搅拌反应24 h;反应结束后,使用1 mol/L HCl和去离子水在4000 r/min转速下对反应产物进行离心洗涤,直至上清液的pH值约为6;将得到的沉淀和适量去离子水转移至锥形瓶中,冰水浴超声剥离2 h,随后超声产物用离心机以6000 r/min的转速离心20 min,所得上清液即为MXene胶体溶液。

1.3　MXene/CMC自支撑膜的制备

将CMC (5 mg/mL)和MXene (5 mg/mL)按不同质量比(1:4,3:2和4:1)混合(总固体含量为25 mg/mL),真空抽滤,60 ℃烘干20 min,得到编号为CMC_4MXene_1,CMC_3MXene_2,CMC_1MXene_4的样品膜。

1.4　PAM/MXene/CMC水凝胶的制备

通过“一锅法”合成水凝胶,将不同质量的CMC(质量分数0.75%,1.0%,1.25%,1.5%,1.75%,2.0%,2.25%,2.5%)在室温溶于15 g去离子水中,搅拌至完全溶解。加入10.5 mg MXene,然后将3.5 g AAM,5 mg MBA和25 mg KPS依次加入上述溶液中,搅拌30 min至混合充分形成前驱体溶液;将溶液倒入中间夹有2 mm厚硅胶垫圈的模具中,放入60 ℃烘箱恒温反应2 h后得到PCM水凝胶,制备流程及应用示意图如Fig.1所示。待样品冷却至室温后脱模,标记为

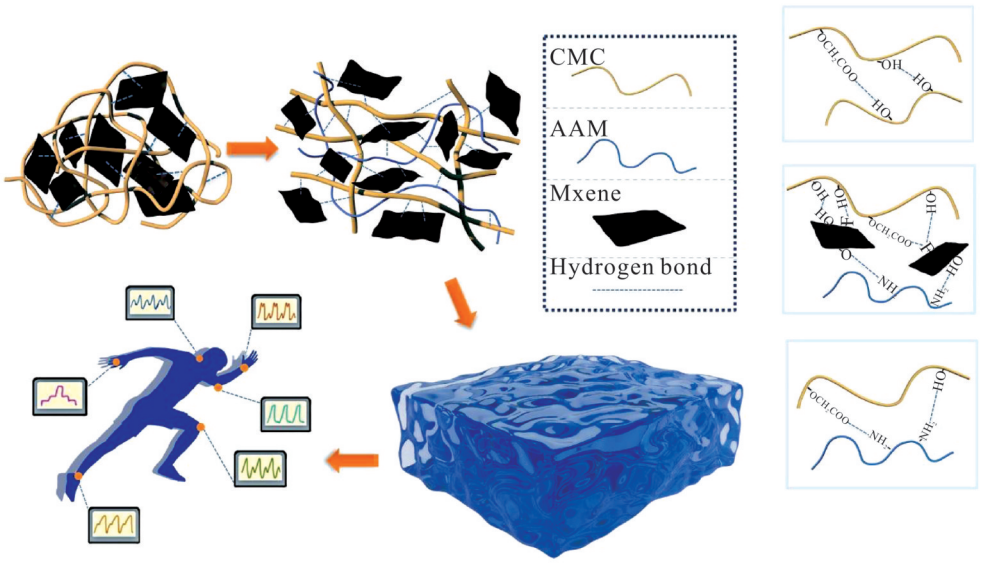


Fig. 1　Preparation process and application of PCM hydrogel

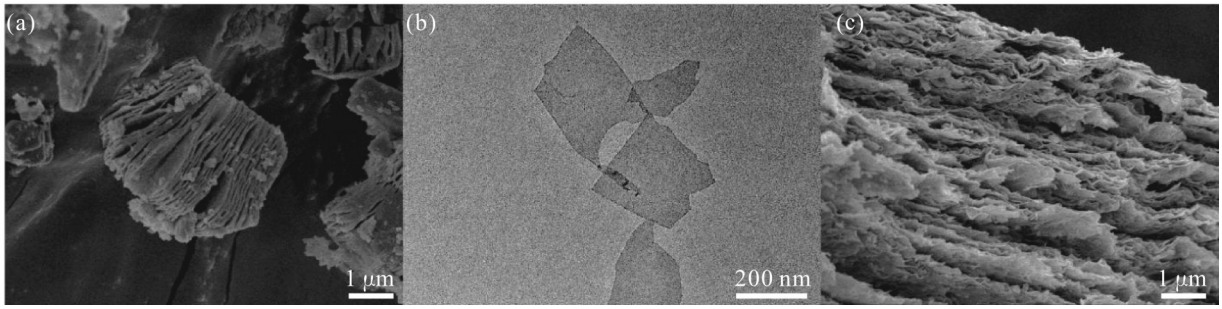


Fig. 2 (a) SEM image of multi-layer MXene; (b) TEM image of single/few layer MXene; (c) SEM image of MXene self-supporting membrane obtained from single/few layer MXene

PAM/MXene/CMC$_{-x}$（x为CMC的质量分数，%）。

1.5 测试与表征

1.5.1 *形貌表征*：采用JSM-7500F型号的电子扫描电镜（SEM，日本电子株式会社）观察MXene及水凝胶样品的微观形貌。将少量粉末状的多层MXene涂在导电胶上，喷金处理后观察其微观结构；将抽滤MXene胶体溶液获得的自支撑膜通过导电胶黏附在样品台上，喷金处理后观察其断面的形貌；将经过液氮脆断、真空干燥处理的水凝胶样品黏附在样品台上，喷金处理后观察其断面的形貌，加速电压0.1~30 kV。

利用JEM-2100型号的透射电镜（TEM，日本电子株式会社）观察MXene纳米片的微观形貌。测试前，将样品稀释1万倍后分散在铜网上。

1.5.2 *化学结构分析*：采用K-Alpha，Thermo型号X射线光电子能谱技术（XPS，美国）测量样品表面10 nm左右元素的信息，用于判断样品的元素组成及化学状态；利用PHI5700X型号X射线衍射分析仪(XRD，美国）确定并对比碳铝化钛蚀刻前后的结构信息，扫描范围为5°~80°；采用Frontier型号傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国）分析CMC，AAM，PAM/MXene水凝胶及PAM/CMC/MXene水凝胶的化学结构。扫描波数范围为500~4000 cm^{-1}。

1.5.3 *力学性能测试*：利用UTM2202型号的万能试验机（深圳三思纵横）测试PCM水凝胶的力学性能。将PCM水凝胶切割成50 mm×5 mm×2 mm的长方体，拉伸速率设置为100 mm/min。每个样品测试3次，取平均值进行计算。

耗散能（ΔE）按照式(1)计算

$$\Delta E = (\int\sigma_{\text{loading}}\mathrm{d}\varepsilon - \int\sigma_{\text{unloading}}\mathrm{d}\varepsilon) \tag{1}$$

能量损失率（L）按照式(2)计算

$$L = \frac{\Delta E}{\int\sigma_{\text{loading}}\mathrm{d}\varepsilon} \tag{2}$$

式中：ΔE——耗散能，kJ；σ_{loading}——加载应力，kPa；$\sigma_{\text{unloading}}$——卸载应力，kPa；$\varepsilon$——PCM水凝胶拉伸前后的应变差值，%。

1.5.4 *电性能测试*：采用CHI760E型号的电化学工作站（上海辰华）测试PCM水凝胶样品的导电性。将切割成10 mm×10 mm×2 mm的水凝胶样品夹在2片10 mm ×20 mm的铜片之间，使用EIS（电化学阻抗谱）在10^{-1}~10^{5} Hz频率范围内测试PCM水凝胶样品的电导率。离子电导率（σ）按式(3)计算

$$\sigma = \frac{L}{AR_{\text{b}}} \tag{3}$$

式中：L——样品厚度，mm；A——样品截面积，mm^2；R_{b}——样品体电阻，Ω。

利用电化学工作站对PCM水凝胶进行传感测试。将水凝胶切割成尺寸为30 mm×10 mm×2 mm的条形试样，用1条3M VHB（Very high bond）胶带将2根导电铜线固定在水凝胶样品的两端，组装成应变传感器，黏贴在人体的不同部位（颈部后侧、手指、手腕、手肘、膝盖和脚底），通过记录拉伸时的相对电阻变化（$\Delta R/R_0$）监测人体运动。$\Delta R/R_0$和应变传感的灵敏度（GF）分别按式(4)和式(5)计算

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \tag{4}$$

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \tag{5}$$

式中：R_0和R——分别是施加应变前后的电阻，Ω；

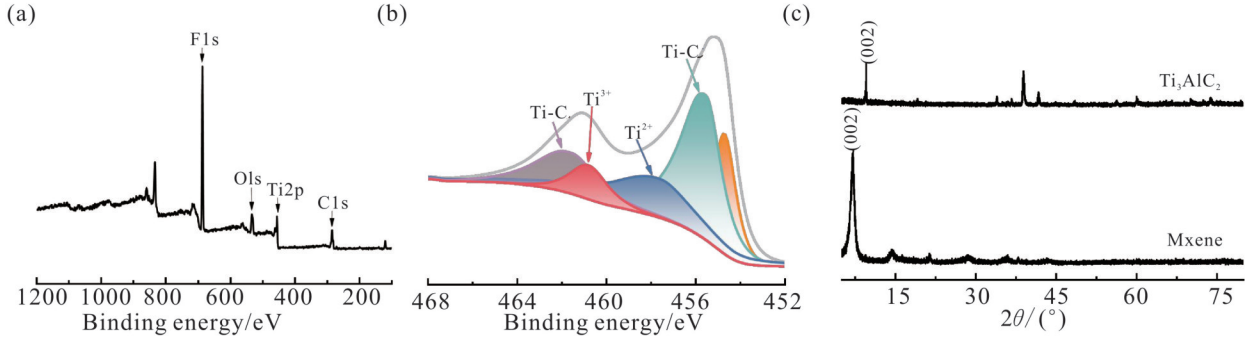


Fig. 3 (a) XPS full spectrum of MXene; (b) Ti 2p XPS fine spectrum of MXene; (c) XRD spectra of Ti_3AlC_2 before and after etching

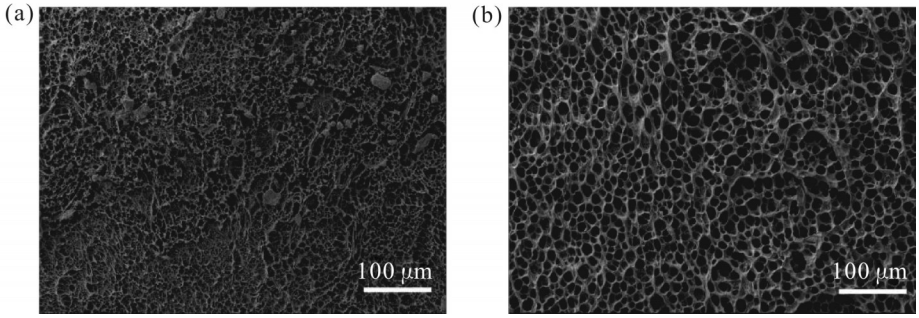


Fig. 4 SEM image of (a) PAM/MXene hydrogel and (b) PAM/CMC/MXene hydrogel

ε——PCM水凝胶拉伸前后的应变差值，%。

2　结果与讨论

2.1　MXene的结构分析

通过SEM和TEM观察多层、单少/层MXene的形态和分布。如Fig.2(a)所示，Ti_3AlC_2粉末经蚀刻后得到多层MXene，通过SEM可以清楚地看到，蚀刻后的MXene呈现类似“手风琴”的多层结构。如Fig.2(b)所示，多层MXene经过超声剥离获得的单/少层MXene，通过TEM观察到其样貌呈不规则的单层片状结构。单/少层MXene的胶体溶液可以通过真空抽滤制备十分柔韧的MXene自支撑膜，如Fig.2(c)所示，膜的断面呈现出层层叠加的状态；证明实验成功制备了单/少层MXene（下文无特殊说明，MXene均指单/少层MXene）。

通过XPS分析MXene的元素和键合变化。如Fig.3(a)所示，MXene的全光谱证实了C，O，Ti和F元素的存在，686.16 eV，533.16 eV，455.16 eV和284.16 eV分别是F1s峰、O1s峰、Ti2p峰、C1s峰。Fig.3(b)为MXene的Ti 2p的XPS精细谱，Ti 2p在455.53 eV（Ti—C $2p_{3/2}$），457.62 eV（Ti（II）$2p_{3/2}$），460.80 eV（Ti（III）$2p_{3/2}$），461.58eV（Ti—C $2p_{1/2}$）处拟合出4个峰[16]。Fig.3(c)为Ti_3AlC_2被蚀刻前后的XRD对比图，（002）晶面衍射峰从9.56°移动到7.05°，表明碳晶格间距增加，蚀刻成功。代表铝晶面的2θ=39.2°处的最大峰在蚀刻后消失，表明Ti_3AlC_2中的Al原子被蚀刻完全。这些结果证实了MXene的成功制备。

2.2　PCM水凝胶的结构分析

通过扫描电镜观察水凝胶内部的微观结构。Fig.4显示PAM/MXene水凝胶和PAM/CMC/MXene水凝胶的内部均呈三维孔隙结构。显然，与PAM/MXene水凝胶相比，PAM/CMC/MXene水凝胶的断面光滑，孔隙结构更加均匀致密，紧凑的多孔结构为离子传输提供了充足的通道，利于离子扩散，从而使提高电导率成为可能，同时，均匀致密的三维网状结构也赋予PCM水凝胶优异的力学性能。这是由于CMC含有丰富的羧基和羟基等官能团，其加入降低了PAM体系的交联点密度，使孔洞的孔径存在一定程度的增大，且其与AAM、MXene纳米片三者之间相互交联，形成了多重氢键作用，增强了体系的交联结构，从而提升了水凝胶的力学性能。

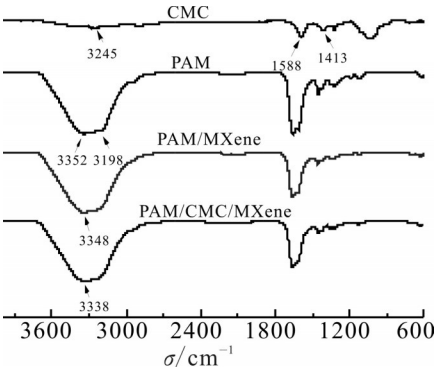


Fig. 5 Infrared spectra of CMC, PAM, PAM/MXene and PPAM/CMC/MXene hydrogels

红外光谱证明CMC，PAM和MXene三者之间多重氢键的存在。如Fig.5所示，CMC曲线中的特征峰出现在3245 cm^{-1}（O—H伸缩振动特征峰），1588 cm^{-1}（C=O非对称伸缩振动），1413 cm^{-1}（C=O对称伸缩振动）和1050 cm^{-1}（环酯键）附近[16]。3198 cm^{-1}和3352 cm^{-1}为PAM的N—H拉伸振动峰。形成分子内氢键，吸收频率往往会向低波数移动，同时，吸收强度增加并加宽[17]。对比PAM/MXene曲线和PAM/CMC/MXene曲线可以发现，CMC的加入，O—H的拉伸振动峰由3348 cm^{-1}移动至3338 cm^{-1}，峰强度增加且加宽，这表明体系中CMC，PAM和MXene三者之间形成了多重氢键。

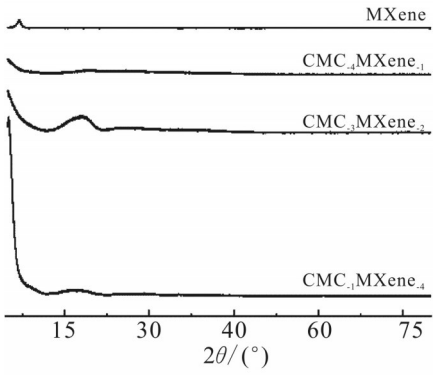


Fig. 6 XRD patterns of MXene, CMC_4MXene_1, MC_3MXene_2 and CMC_1MXene_4

2.3 CMC对MXene性能影响分析

通过XRD分析CMC对MXene纳米片层间距的调节作用。Fig.6显示，MXene，CMC_4MXene_1，CMC_3MXene_2和CMC_1MXene_4的(002)特征峰分别位于7.05°，5.13°，5.03°和5.0°，随着CMC含量的增加，层间距由1.25 nm逐渐增加到1.72 nm，1.76 nm和1.77 nm，证实CMC可以有效地增加MXene纳米片的层间距。层间距增大可以使MXene纳米片暴露出更多的表面活性位点，降低离子扩散势垒，加快离子

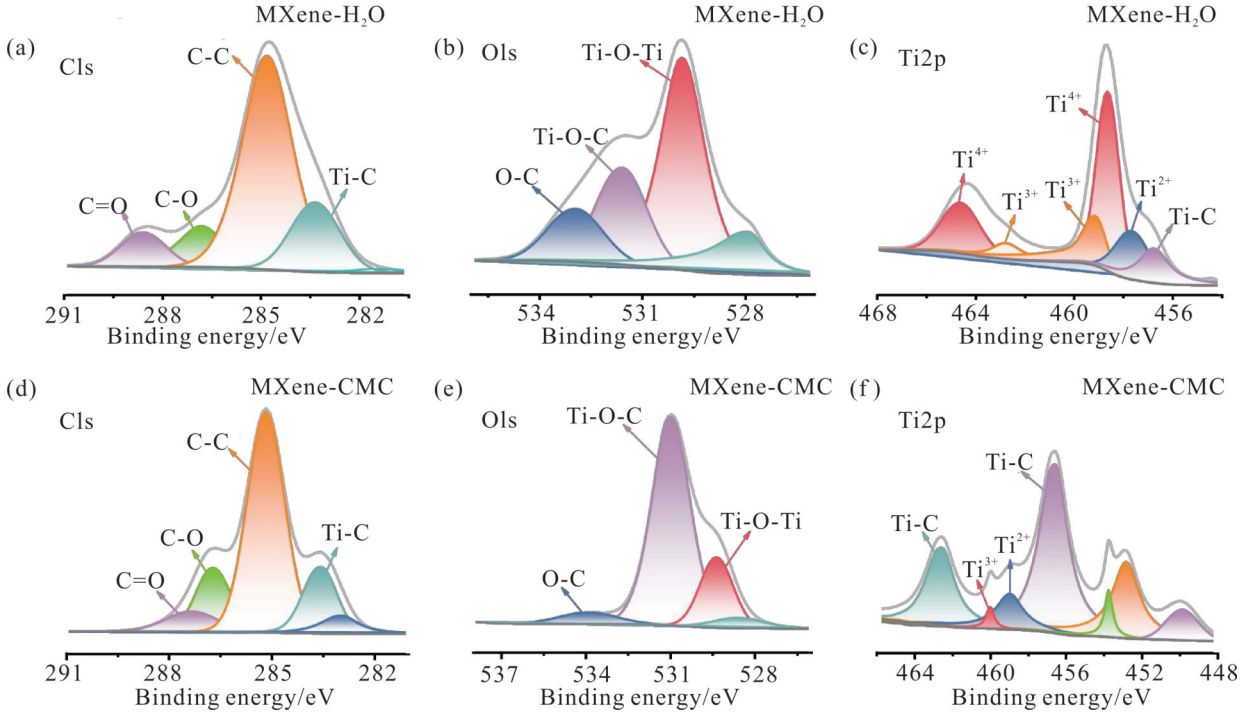


Fig. 7 XPS spectra of C1s, O1s and Ti2p of MXene nanosheets stored in (a~c) aqueous solution and (d~f) CMC dispersion after 6 month of storage

扩散,从而提高电化学反应速率[16]。

通过XPS对比分析MXene在水溶液和CMC分散液中分别保存6个月后的氧化情况。Fig.7显示,MXene/H_2O和MXene/CMC的C1s,O1s和Ti2p拟合峰,O1s拟合出Ti—O—Ti,Ti—O—C和O—C分峰,由Fig.7(b)和Fig.7(e)对比可知,MXene在CMC分散液中长时间保存时,Ti—O—Ti峰面积远小于保存在水溶液中的。Ti2p分峰出Ti—C,Ti^{2+},Ti^{3+}和Ti^{4+}峰,Fig.7(c)和Fig.7(f)对比发现,放置6个月之后,MXene/CMC分散液中Ti^{3+},Ti^{4+}含量远高于保存在MXene/CMC分散液中的。综上所述,CMC在一定程度上有助于MXene抗氧化[18],这对扩展MXene的应用范围有积极的作用。

2.4　CMC对水凝胶力学性能的影响

力学性能是评估水凝胶的关键指标,Fig.8显示了CMC含量对PCM水凝胶力学性能的影响。结果显示,随着CMC质量分数由0.75%增加至2.5%,PCM水凝胶的力学性能呈现先上升后下降的趋势。当CMC质量分数由0.75%增加到1.0%时,PCM水凝胶的力学性能明显增强,拉伸强度从0.023 MPa增加到1.07 MPa,韧性从0.33 MJ/m^3提升到3.93 MJ/m^3;随后增强程度趋于平缓,当CMC质量分数增加到1.5%时,断裂伸长率、拉伸强度和韧性均达到最大值,分别为1045%,1.51 MPa和7.90 MJ/m^3。这归因于CMC,MXene和AAM之间形成了多重氢键结构,增强了PCM水凝胶的力学性能。当继续增加CMC

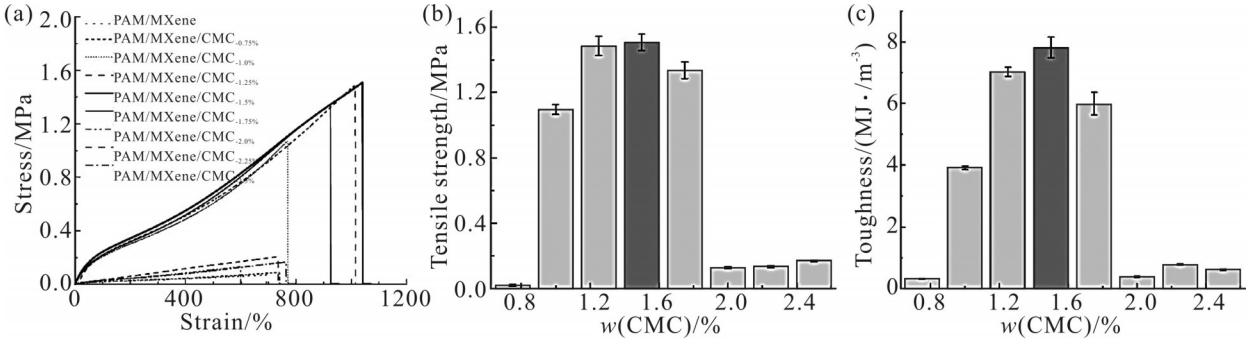


Fig. 8 (a) Atress-strain, (b) tensile strength and (c) toughness of PCM hydrogels with different CMC contents

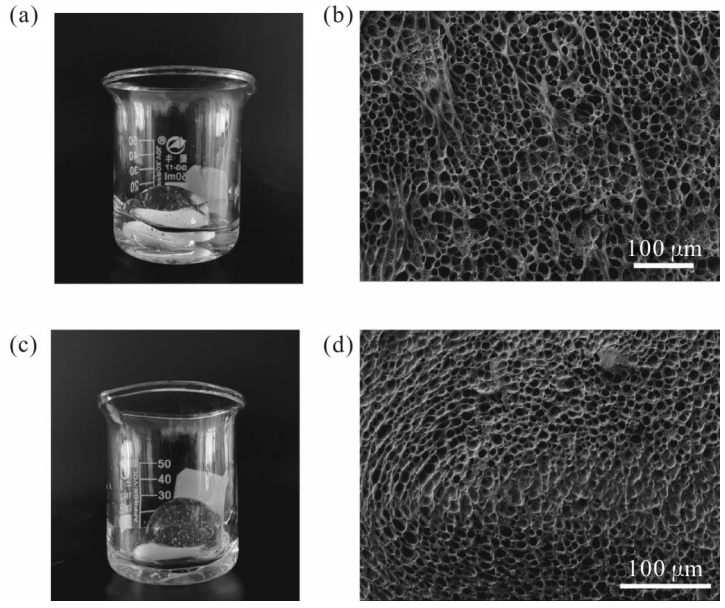


Fig. 9 (a, b) Dispersion of the solution and microscopic morphology of the corresponding PAM/CMC/MXene hydrogel with the CMC mass fraction of 1.75%; (c, d) dispersion of the solution and microscopic morphology of the corresponding PAM/CMC/MXene hydrogel with the CMC mass fraction of 2.0%

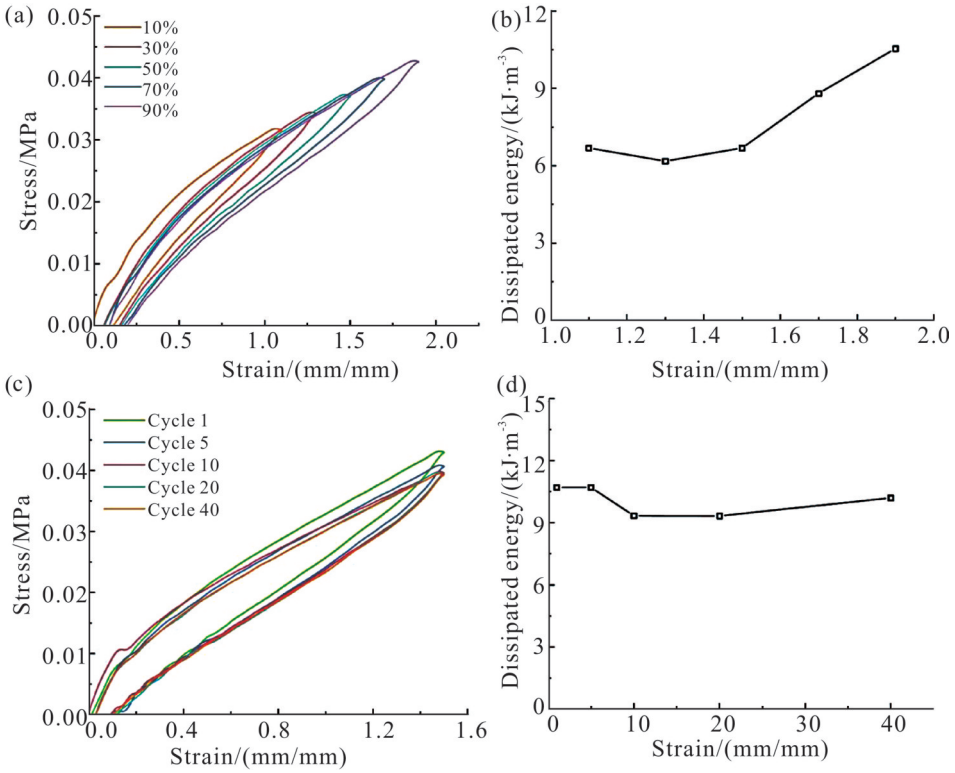


Fig. 10 (a) Tensile loading-unloading curves and (b) dissipated energy of PCM hydrogels at different strains (10%, 30%, 50%, 70% and 90%); (c) repeated tensile loading-unloading curves and (d) dissipated energy of PCM hydrogels at a strain of 50%

含量时，PCM水凝胶的断裂伸长率、拉伸强度和韧性显著降低，但仍高于未加CMC的凝胶。Fig.9显示了CMC质量分数分别为1.75%和2.0%时在溶液中的分散情况以及对应凝胶的微观结构图。分析可知，CMC含量越高，PCM水凝胶的孔隙越小且分布越不均匀，从而导致力学强度逐渐降低。

采用循环拉伸法研究PCM水凝胶的弹性性能。Fig.10(a)显示了PCM水凝胶在不同应变下依次进行拉伸加载-卸载拉伸试验，应变从10%逐渐增加到90%，每次循环后的弹性恢复（ε=10%，30%，50%，70%和90%时对应的残余应变分别为0.334%，0.434%，0.471%，0.503%和0.392%）表明PCM水凝胶具有较高的弹性和结构稳定性。为了进一步研究PCM水凝胶的循环稳定性，如Fig.10(c)所示，在50%应变下进行了重复拉伸加载—卸载循环测试，PCM水凝胶的最大强度从42.9 kPa（第1次循环）下降到39.2 kPa（第40次循环）。这一结果表明了马林斯效应的存在。Fig.10(d)进一步表明，耗散能经历了轻微的下降，从10.7 kJ/m^{3}下降到9.33 kJ/m^3，最终稳定在9.5 kJ/m^3。在40个循环过程中，总能量损失约为0.36 kJ/m^3，能量损失率在25%左右。PCM水凝胶具有优异的弹性性能和循环稳定性，主要归因于CMC和PAM，MXene结合形成的多重氢键相互作用。其次，水凝胶内部形成的多孔隙结构也降低了拉伸过程中的应力。同时，孔隙结构本身的增强变形使水凝胶在应变过程中最大限度地减少了能量损失[18]。

鉴于CMC在PAM/MXene聚合物网络中引入的增强效应，所得PCM水凝胶表现出令人印象深刻的力学性能。如Fig.11所示，PCM水凝胶在实际应用中可以承受旋转、打结、拉伸等多种形变而不受损，厚度2 mm、宽度5 mm的水凝胶能够轻松提起200 g的砝码。在形变过程中均未发生明显的断裂，直观揭示了PCM优异的力学性能，为PCM水凝胶适应复杂应用环境打下了良好的基础。

2.5 CMC对PCM水凝胶电导率的影响

Fig.12显示了CMC含量对PCM水凝胶导电性的影响。随着CMC含量的增加，导电水凝胶的电导率呈现先升高后下降的趋势。当CMC的质量分数

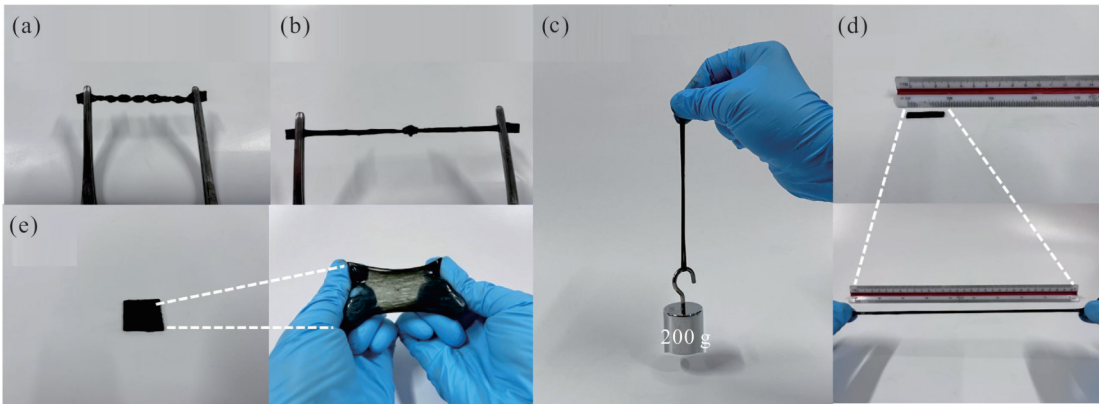


Fig. 11 Pictures of PCM hydrogels: (a) rotated; (b) knotted; (c) suspended with 200 g mass; (d) stretched; (e) extensible

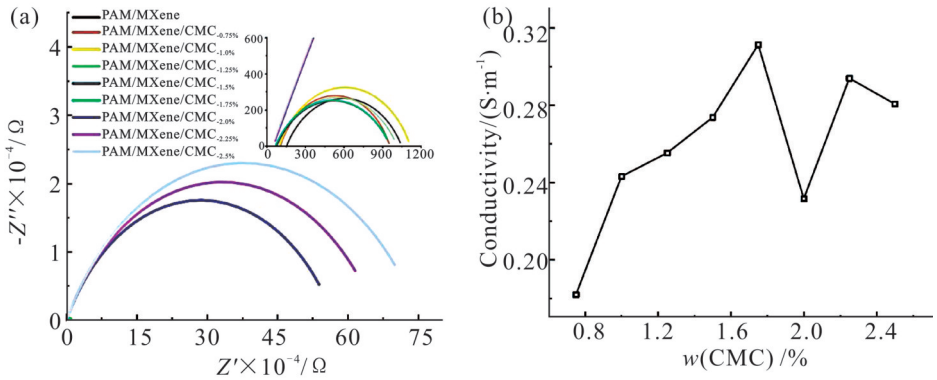


Fig. 12 (a) Nyquist curves and (b) corresponding conductivities of PCM conducting hydrogels with different CMC contents

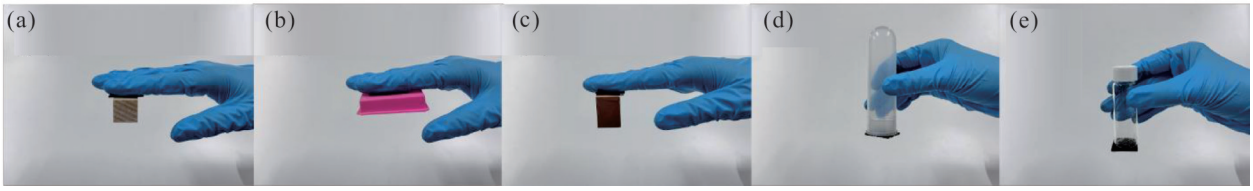


Fig. 13 Adhesive performance of the PCM hydrogel to various substrate surfaces at room temperature: (a) wood; (b) silicone; (c) metal; (d) plastic; (e) glass

从0.75%增加到1.75%时，水凝胶的电导率逐渐升高，由0.18 S/m增加到0.31 S/m，达到最大值。这是由于CMC表面含有丰富的羧基，可通过氢键作用使MXene纳米片均匀分散在导电水凝胶体系中，形成良好且稳定的导电通路，从而提高了电导率[19]。另外，CMC浓度的增加导致水凝胶中Na^+含量增加，对电导率提高也有积极作用。然而当CMC的含量继续增加时，过高浓度CMC在溶液中开始分散不均匀，导致不能与AAM更好地形成交联结构，同时影响了MXene的均匀分散，最终导致PCM水凝胶的电导率下降。

上述实验结果显示，当CMC质量分数为1.75%，与AAM质量比为1:10时，PCM水凝胶的力学性能（拉伸强度1.51 MPa、断裂伸长率1045%、韧性7.90 MJ/m³）和电化学性能(σ=0.31 S/m)较好。因此，后续实验按此比例进行。

2.6 PCM导电水凝胶的黏附性

自黏附性是导电水凝胶实现可穿戴的必备特性。如Fig.13所示，PCM水凝胶能够很好地黏附在多种基体表面，如木材、硅胶、铜片、橡胶、玻璃等。不同基质之间的界面附着力源于基质表面和水凝胶之间相互作用机制，PCM水凝胶表面的—NH_2，—COOH和—OH可以通过氢键与各种材料表面的反应性基团相互作用，还可以与金属发生金

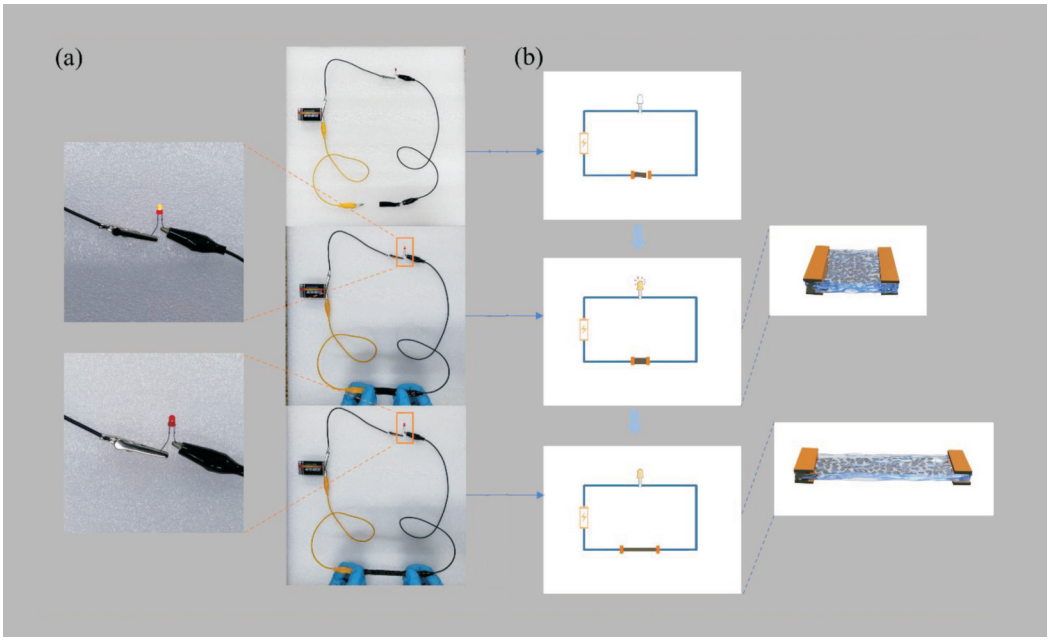


Fig. 14 (a) Role of PCM hydrogels in circuits and (b) schematic diagrams

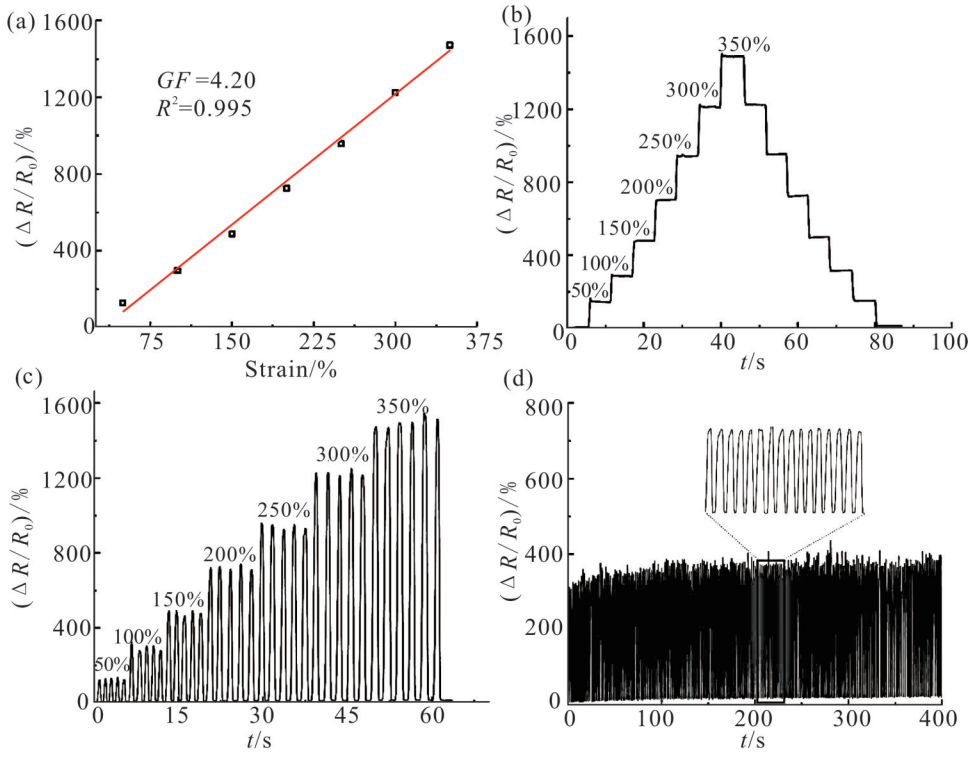


Fig. 15 Relative resistance changes of PCM hydrogels at different tensile strains: (a) linear fitting curve of $\Delta R/R_0$ versus strain; (b) relative resistance changes of PCM hydrogels at (50%, 100%, 150%, 200%, 250%, 300%, and 350%) strain for 10 s; (c) relative resistance changes of hydrogels at different tensile strains; (d) relative resistance changes of PCM hydrogels at 350 cycles at 100% strain

属络合,形成强界面相互作用。这意味着PCM水凝胶在没有任何额外黏合剂的情况下在室温条件下具有出色且稳定的黏附性。基于上述测试可以预见,PCM水凝胶在柔性可穿戴传感器领域有良好的应用前景。

2.7 PCM导电水凝胶的传感性能

对PCM水凝胶在实际应用中的传感性能进行测试。如Fig.14所示,PCM水凝胶与发光二极管(LED)灯串联连接形成一个回路,LED灯在电路闭合后成功点亮。在外部电压的刺激下,PCM导电水凝胶在其原始状态下使LED灯明亮发光,但随着水凝胶拉伸,LED灯光逐渐变暗。这是由于水凝胶处于拉伸状态时,被聚合物网络包裹的MXene纳米片之间发生了相对位移,导致电导率降低,这与实时电阻和电导率的结果吻合。结果表明,PCM水凝胶对电信号的传输具有高度敏感的响应能力。

通过电化学工作站测试分析PCM水凝胶的相对电阻变化($\Delta R/R_0$)研究PCM水凝胶的应变灵敏性[20]。如Fig.15(a)所示,PCM水凝胶在50%~350%的应变范围内*GF*为4.20,表明PCM水凝胶传感器有较高的灵敏度。Fig.15(b)为PCM水凝胶在不同应变(50%,100%,150%,200%,250%,300%和350%)下维持一定时间的$\Delta R/R_0$,可以观察到,在一定应变下PCM水凝胶可以保持稳定的信号输出。Fig.15(c)显示PCM水凝胶拉伸至50%,100%,150%,200%,250%,300%和350%应变时,对应$\Delta R/R_0$分别增加至125%,270%,420%,580%,770%,1070%和1360%,说明$\Delta R/R_0$与应变变化同步,且在多个拉伸-释放周期中,PCM水凝胶传感器输出的信号稳定且可重复。Fig.15(d)显示PCM水凝胶在100%应变下的350次连续拉伸-释放循环中保持稳定的信号输出,从图中插入的放大曲线可以看出,整个循环稳定性试验过程中的电阻变化几乎是恒定的。测试结果表明PCM水凝胶可作为柔性应变传感器应用在复杂的环

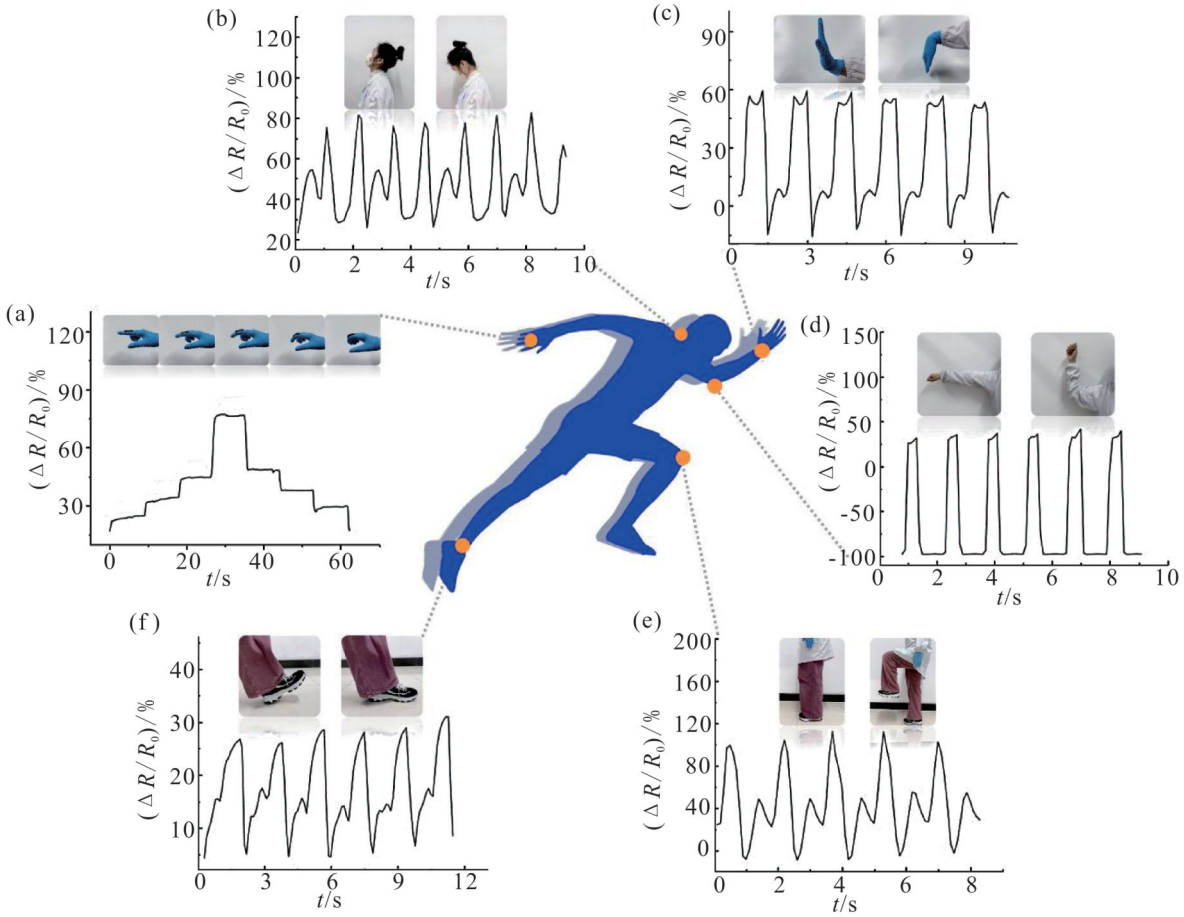


Fig. 16 Hydrogel sensors in human detection: (a) finger flexion; (b) neck flexion; (c) wrist flexion; (d) elbow flexion; (e) knee flexion; (f) sole of foot lift and release

境中。

将PCM水凝胶组装成可穿戴传感器，用于检测人体实时肢体活动。Fig.16(a)为手指弯曲不同角度（30º，45º，60º和90º）时对应的$\Delta R/R_0$图，由图可知，随着手指弯曲角度逐渐变大，$\Delta R/R_0$值逐渐增加，当手指弯曲角度一定时，$\Delta R/R_0$值也保持一定，说明基于PCM水凝胶的应变传感器具有较高的灵敏度，响应速度快。Fig.16(b)为人体低头和抬头时$\Delta R/R_0$随时间变化的曲线图，可以通过信号峰形的变化清楚地识别颈部活动。Fig.16(c~f)显示了手腕、肘部、膝关节及脚腕弯曲运动时对应的电信号。显然，对于不同的肢体动作，基于PCM水凝胶的应变传感器可将肢体动作幅度大小、快慢以不同的电信号（波形和振幅）输出，所有的信号都具有周期性且可重复，实验表明，基于PCM水凝胶的应变传感器具有良好的可靠性和稳定性，这对于推动人机交互、人体康复运动具有重要意义。

3 结论

综上所述，本文通过将CMC和MXene引入PAM网络中，成功制备出一种具有卓越力学性能（断裂伸长率1045%，拉伸强度1.51 MPa、韧性7.90 MJ/m^3）、高电导率（σ=0.31 S/m）、良好的灵敏度（在50%~350%的应变内*GF*=4.20）及良好自粘性能的纳米导电水凝胶。实验结果验证CMC的加入不仅改善了MXene的分散性，解决了其在水溶液中容易聚集和氧化的问题，还在一定程度上增强了PAM水凝胶的导电性能和力学性能，使PCM水凝胶可作为导电基底材料，组装成柔性可穿戴传感器精确监测并识别人体的多种特定动作，如脖颈、手指、肘部、手腕、膝盖和脚腕等关节的弯曲。这项研究不仅展现了天然生物资源在可持续和高价值化利用方面的巨大潜力，也为基于绿色生物质材料开发用于人体健康监测的新型柔性电子设备提供了深刻的洞见。

参考文献：

[1] Wei Y, Xin Y Q, Yao L, *et al.* MXene-composited highly stretchable, sensitive and durable hydrogel for flexible strain sensors[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32: Pages 2021-2026.

[2] Wei Y, Xiang L, Ou H, *et al*. MXene-based conductive organohydrogels with long-term environmental stability and multifunctionality[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2005135.

[3] Zhang Y L, Chen K X, Li Y S, *et al.* High-strength, self-healable, temperature-sensitive, MXene-containing composite hydrogel as a smart compression sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 47350-47357.

[4] 陈悦, 王君, 李薇, 等. 银基填料可拉伸导电复合材料制备的研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(4): 29-33.
Chen Y, Wang J, Li W, *et al*. Research progress in the preparation of stretchable conductive composites with silver-based fillers[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(4):29-33.

[5] He P, Guo R S, Hu K, *et al.* Tough and super-stretchable conductive double network hydrogels with multiple sensations and moisture-electric generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128726.

[6] Qin Z, Zhao G, Zhang Y, *et al.* A simple and effective physical ball-milling strategy to prepare super-tough and stretchable PVA@MXene@PPy hydrogel for flexible capacitive electronics [J]. Small, 2023, 19: 2303038.

[7] 陈欣良, 李巧玲, 刘振兴, 等. 聚吡咯导电水凝胶的制备及其研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(4):65-68.
Chen X L, Li Q L, Liu Z X, *et al.* Preparation of polypyrrole conductive hydrogels and its research progress[J]. New Materials in Chemical Engineering, 2024, 52(4):65-68.

[8] 陈柏文, 孙晓钰, 郭清淳, 等. 聚苯胺/聚(丙烯酰胺-丙烯酸)导电水凝胶基柔性应变传感器的制备[J]. 胶体与聚合物, 2023, 41(3):118-121.
Chen B W, Sun X Y, Guo Q C, *et al*. Preparation of polyaniline/poly(acrylamide-acrylic acid) conductive hydrogel-based flexible strain sensors[J]. Colloids and Polymers, 2023, 41(3):118-121.

[9] 宫悦. PDA@CNTs导电水凝胶的制备及其在柔性应变传感器中的应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
Gong Y. Preparation of PDA@CNTs conductive hydrogels and their application in flexible strain sensors [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.

[10] Wang X M, Wang X L, Yin J J, *et al.* Mechanically robust, degradable and conductive MXene-composited gelatin organohydrogel with environmental stability and self-adhesiveness for multifunctional sensor[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 241: 110052.

[11] Chen K, Lai W, Xiao W, *et al.* Low-temperature adaptive dual-network MXene nanocomposite hydrogel as flexible wearable strain sensors[J]. Micromachines, 2023, 14: 1563.

[12] 李明坤. 基于动态硼酸酯键的导电纳米复合水凝胶的制备与智慧医学诊疗[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.

Li M K. Preparation of conductive nanocomposite hydrogels based on dynamic borate bonding and smart medical diagnosis and treatment [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2023.

[13] Yin H Y, Liu F F, Abdiryim T, *et al.* Sodium carboxymethyl cellulose and MXene reinforced multifunctional conductive hydrogels for multimodal sensors and flexible supercapacitors [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 327: 121677.

[14] Zhai H L, Wang T T, Yue C, *et al.* Self-healing, adhesive, and antioxidant MXene-reinforced conductive hydrogels for stain sensor[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106245.

[15] Kong D, El-Bahy Z M, Algadi H, *et al.* Highly sensitive strain sensors with wide operation range from strong MXene-composited polyvinyl alcohol/sodium carboxymethylcellulose double network hydrogel[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5: 1976-1987.

[16] Liang Q, Liu K, Xu T, *et al.* Interfacial modulation of Ti_3C_2Tx MXene by cellulose nanofibrils to construct hybrid fibers with high volumetric specific capacitance[J]. Small, 2024, 20: 2307344.

[17] 王友龙, 李鑫, 田雅慧, 等. 基于$AlCl_3/ZnCl_2$水体系高效构建纤维素/聚丙烯酰胺双网络水凝胶及其性能研究[J]. 中国造纸学报, 2023, 38(3): 89-96.
Wang Y L, Li X, Tian Y H, *et al.* Efficient construction of cellulose/polyacrylamide bi-network hydrogels based on $AlCl_3/ZnCl_2$ aqueous system and its performance[J]. Chinese Journal of Paper Making, 2023, 38(3): 89-96.

[18] Zhang S, Guo F, Li M, *et al*. Fast gelling, high performance MXene hydrogels for wearable sensors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 658: 137-147.

[19] 连理舒怡. 自粘附导电纳米复合水凝胶及其可穿戴诊疗性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
Lian L S Y. Self-adhesive conductive nanocomposite hydrogels and their wearable diagnostic and therapeutic properties [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.

[20] 宋亚婷, 牛力, 马培林, 等. 室温下羧甲基纤维素导电水凝胶的快速制备及在柔性应变传感器的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1): 134-144.
Song Y T, Niu L, Ma P L, *et al.* Rapid preparation of carboxymethyl cellulose conductive hydrogel at room temperature and its application in flexible strain sensors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 134-144.

Preparation of Carboxymethyl Cellulose Reinforced MXene Conductive Hydrogels and Their Application in Flexible Sensors

Miaomiao Kong, Li Niu, Chang Liu, Xu Li, Zhiming Liu

(*College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150000, China*)

ABSTRACT: In recent years, conductive hydrogels were widely applied in the fields such as flexible wearable devices, soft robots and bioelectrodes. However, complex and changing application environments place higher demands on conductive hydrogels in terms of electrochemical properties, mechanical properties, and biocompatibility. This paper presented a scheme for enhancing the mechanical and electrochemical properties of conductive hydrogels using biomass. Enhancement of the mechanical as well as electrochemical properties of hydrogels was achieved by introducing carboxymethyl cellulose (CMC) and two-dimensional transition metal conductive material, MXene nanosheets, into the polyacrylamide (PAM) network. The engineered PAM/CMC/MXene (PCM) hydrogels exhibit mechanical strength (tensile strength of 1.51 MPa, elongation at break of 1045%, toughness of 7.90 MJ/m^3) as well as high conductivity (σ=0.31 S/m) and sensitivity (*GF*=4.20, 50%~350%). The incorporation of CMC was verified by the experimental results that it can effectively enhance the mechanical and electrochemical properties of conductive hydrogels, and the PCM hydrogel could be used as strain-induced flexible sensor substrate material to accurately detect specific human motions. This study opens up the prospect of sustainable and high-value utilization of natural bioresources, while providing new insights into the development of flexible electronic devices based on green biomass materials.

Keywords: carboxymethyl cellulose; MXene; conductive hydrogel; flexible sensor