

金属配位糖基表面活性剂离子凝胶表皮电极的制备

苏元腾,王家一,李瑞晶,李明璐,黄圣第,郭梦露,王晓琳*

(山东农业大学化学与材料科学学院,山东泰安271018)

摘要:基于表面活性剂的自组装构筑超分子凝胶材料是制备功能软物质材料的重要方式。在锌离子的金属配位主驱动下,辅以氢键和疏溶剂等其他分子间的非共价相互作用,一种阴离子型糖基表面活性剂在质子型离子液体硝酸乙铵(EAN)中自组装形成纤维状三维网络结构,深入探索离子凝胶的形成机理、微观形貌与宏观性能,证实该类离子凝胶作为表皮电极对人体电生理信号的高质量监测效果,拓展超分子凝胶材料的应用范围。

关键词:糖基表面活性剂;金属配位作用;离子凝胶;电生理信号

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

引用格式:苏元腾,王家一,李瑞晶,等.金属配位糖基表面活性剂离子凝胶表皮电极的制备[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):150-162.

Preparation of metal-coordinated sugar-based surfactant ionogels as epidermal electrodes

SU Yuanteng, WANG Jiayi, LI Ruijing, LI Minglu, HUANG Shengdi, GUO Menglu, WANG Xiaolin*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

Abstract: The method of surfactant self-assembly to construct supramolecular gel materials is an important way to obtain functional soft matter materials. Driven mainly by the metal coordination of zinc ions, supplemented by other intermolecular non-covalent interactions such as hydrogen bonds and hydrophobic solvents, an anionic glycosylated surfactant self-assembled in a protic ionic liquid of ethylammonium nitrate (EAN) to form a fibrous three-dimensional network structure. The formation mechanism, microscopic morphology and macroscopic properties of ionogels were deeply explored. It was confirmed that the ionogels, as epidermal electrodes, possessed the ability to monitor human electrophysiological signals with high quality, which expanding the application scope of supramolecular gel materials.

Key words: sugar-based surfactant; metal coordination; ionogel; electrophysiological signals

0 引言

凝胶是由网络基质将不同分散介质固定其中形成的一类功能性软物质材料,在日用化工、生物医药、能源材料与柔性电子等诸多领域展现出重要应用价值^[1-3]。凝胶的制备方法不同,所得黏弹性凝胶的性能也展现出较大差异。目前常用的功能凝胶以聚合物凝胶为主,主要通过可聚合单体在光引发或热引发下共价交联形成^[4-6]。该类凝胶材料通常展现出较高的刚度与良好的柔韧性,可进行任意变形操作,诸如拉伸、压缩以及折叠等,因而受到广泛关注。然而,共价键的本质不利于该类凝胶网络与性质的灵活调控。相比而言,基于低分子量凝胶因子(LMWGs)或表面活性剂的自组装形成不同微观形貌的网络结构,并进一步将溶剂有效锁住,是另一种常见的构筑功能凝胶材料的有效策略^[7-10]。一般而言,共价交联网络可通过聚合物浓

收稿日期:2025-04-19;网络出版时间:2025-09-30 11:22:36

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2023MB096);山东省高等学校青创科技支持计划项目(2022KJ239)

第一作者:苏元腾(1999—),男,硕士研究生,研究方向为离子凝胶柔性可穿戴器件. E-mail:sytsato@163.com

*通信作者:王晓琳(1989—),女,副教授,博士,研究方向为离子凝胶柔性可穿戴器件. E-mail:xwang@sdau.edu.cn

度及交联密度调节网络孔径与致密度,进而实现聚合物凝胶性能的调控^[11-13];而超分子组装的特点是,小分子在多重分子间非共价键的协同驱动下,会组装为胶束、囊泡、液晶与纤维等多种聚集结构,聚集结构进一步生长、相互缠绕形成三维网络结构,即可使溶剂失去流动性而呈凝胶态。在这个过程中,组装基元分子的结构特点对于所形成的分子间力的类型与强弱有重要影响,超分子凝胶通常是多种非共价键组合驱动的结果,适当的作用力才可避免溶液或沉淀的生成,形成黏弹性凝胶。通过小分子的灵活自组装构筑凝胶可以轻松获得更多样化的功能凝胶材料,分子间力的调整与聚集形貌的调节均可以被利用以调控凝胶的性质与功能。而金属配位驱动构筑的软物质材料展现出许多独特的性质,诸如发光、磁性、导电和高稳定性等^[14-19],这和引入的不同金属离子息息相关。

除了组装基元与键合方式的不同,凝胶的分散介质对于其性能与应用也有较大程度的影响,这是因为凝胶中占比最大的组分就是溶剂。相比于传统的以水或有机溶剂为分散介质的水凝胶和有机凝胶,以离子液体为分散介质的离子液体凝胶,也简称为离子凝胶^[20-22],是一类具有良好导电性及优异热稳定性和电化学稳定性的凝胶材料。几乎不挥发的离子液体的引入,使得离子凝胶因突出的稳定性在众多软物质中脱颖而出,避免其他溶剂因易挥发而导致的凝胶干瘪、坍塌以及功能失效的问题,延长了材料的有效使用时间;虽然离子液体的成本较高,但可以反复使用的特性弥补了其成本缺陷。需要注意的是,离子液体介质中各个组分之间的相互作用更为复杂^[22],离子液体本身也参与多种分子间相互作用,增加的分子间力也进一步有助于其综合性能的调节,实现更优异凝胶材料的制备。因此,离子凝胶的应用范围广泛,包括光学信息材料^[23]、仿生离子皮肤^[24]、自供电设备^[25]、软体机器人^[26]及抗冲击材料^[27]等,尤其是作为表皮电极^[28]在柔性可穿戴设备领域展现出重要的应用前景。

基于以上研究背景,通过自组装开发超分子离子凝胶并探索其在柔性表皮传感中的应用,可为超分子离子凝胶柔性可穿戴离子器件的发展提供理论基础和技术指导。本文选用生物相容性良好且能形成多种分子间相互作用的糖基表面活性剂作为构筑基元分子,在锌离子的配位驱动下于质子型离子液体硝酸乙铵(EAN)中自组装为纤维网络,构筑一类超分子离子凝胶材料,探索糖基表面活性剂在不同溶剂中的表面活性及在不同金属离子诱导下对EAN的凝胶化能力,揭示微观结构形貌及其形成机理,研究离子凝胶的热稳定性与机械力学性能,并将其作为表皮电极对人体电生理信号进行实时、准确收集,为超分子离子凝胶表皮电极与柔性可穿戴器件的发展提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

糖基表面活性剂(以下简称SS)由德国拜罗伊特大学的Heinz Hoffmann教授友情赠送。乙胺(质量分数为65%~70%的水溶液)购买于国药集团化学试剂有限公司。正丙胺、硝酸、氯化锌、氯化钾、无水氯化钙、硝酸镁、氯化铅、无水三氯化铁、水合硫酸铝及硝酸银均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIm][BF₄])、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIm][PF₆])、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([HMIm][BF₄])、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([HMIm][PF₆])和1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([HMIm][NTf₂])等咪唑型离子液体购买于青岛奥立科新材料科技有限公司,实验所用超纯水的电阻率为18.25 MΩ·cm。RE-52AA旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);Krüss K100表面张力仪(德国);Haake K10超级恒温槽(Haake,德国);JEOLJEM-1400透射电子显微镜(日本);Zeiss G300扫描电子显微镜(Zeiss,德国);VERTEX-70/70v傅里叶变换红外光谱仪(Bruker,德国);DSC8500差示扫描量热仪(PerkinElmer,美国);Haake RheoStress 6000流变仪(Haake,德国);多道生理信号采集处理系统(成都仪器厂,中国)。

1.2 离子液体的合成

离子液体硝酸乙铵(ethylammonium nitrate, EAN)是对Evans等^[29]报道的实验方法进行改进后合成所得,合成方法如下:将一定量的乙胺水溶液于冰水浴中冷却,在持续搅拌状态下,按照物质的量之比1:1向其中滴加稀释后的硝酸溶液(3 mol·L⁻¹);滴加结束后,于冰水浴条件下持续搅拌2 h以使硝酸和乙胺充分反应。为除去多余的水分,可先旋蒸,而后用冷冻干燥机冻干,得到含水量低于0.4%的纯净EAN,并储存于干

燥器中备用。另一质子型离子液体硝酸丙铵(PAN)则是在上述步骤中将乙胺换成丙胺合成所得。

1.3 离子凝胶的制备方法

用电子天平称取 0.002 4 g SS、0.001 1 g ZnCl_2 和 0.48 g (约 0.4 mL) EAN 加到玻璃瓶中,于 40 °C 下超声溶解,随着样品溶解即可获得透明无色的离子凝胶样品;其中,SS 的浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 ZnCl_2 的浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其他浓度的样品可根据相同的方法进行配制,制得的样品于 25 °C 恒定培养箱中保存备用。

1.4 表征方法

合成的 EAN 及干凝胶样品通过 VERTEX-70/70v 傅里叶变换红外光谱仪(Bruker,德国)进行测试,在 4 cm^{-1} 的分辨率下,于 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描,扫描次数为 32。干凝胶的制备方法如下:基于溶剂交换法去除离子凝胶中的 EAN,即将离子凝胶浸泡在乙腈中,不断更换乙腈直至溶剂交换完全,然后干燥去除乙腈,得到干凝胶样品并进行红外测试。采用吊片法,并使用 Krüss K100 表面张力仪(德国)对 SS 在水和 EAN 中的表面张力进行测定,使用 Haake K10 超级恒温槽(德国)确保测试温度恒定在 25 °C。利用型号为 JEOL JEM-1400 的透射电子显微镜观察样品的微观形貌,其操作电压为 120 kV。离子凝胶的微观结构进一步通过型号为 Zeiss G300 的扫描电子显微镜进行揭示,离子凝胶事先经过溶剂交换除去 EAN 后冻干,并负载于硅片上于 SEM 中观察,操作电压为 1 kV。在氮气氛围中,利用 DSC8500 差示扫描量热仪(PerkinElmer,美国)以 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测试离子凝胶在 $100\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的热力学转变温度。采用锥板传感系统(C35/1° Ti L07116, Ti 直径:35 mm,锥角:1°),利用 Haake RheoStress 6000 流变仪对离子凝胶进行室温下的应力扫描(振荡频率:1 Hz)和频率扫描(0.01~10 Hz)测试。采用多道生理信号采集处理系统测试离子凝胶表皮电极和商用 Ag/AgCl 电极对人体心电(ECG)和肌电(EMG)信号的采集效果。使用 CHI660E 电化学工作站(辰华,中国)通过交流阻抗法测试离子凝胶表皮电极与商用 Ag/AgCl 电极在人体表皮的界面阻抗。选用 16HBE 人支气管上皮样细胞进行活/死细胞实验研究离子液体 EAN 及所制备离子凝胶的生物安全性。将灭菌后的 EAN 溶解在完全培养基($0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)中,获得含 EAN 的培养基;将灭菌后的离子凝胶溶解在完全培养基($0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)中,获得含离子凝胶的培养基。实验分为阴性对照组(正常培养基)和实验组(含 EAN 的培养基和含离子凝胶的培养基)。以每孔 5 000 个细胞的密度将 16HBE 人支气管上皮样细胞接种于 96 孔板中,培养 12 h,直至细胞完全贴壁;随后移除孔中的培养基,并用正常培养基、含 EAN 培养基和含离子凝胶培养基进行替换,均孵育 24、48 h。最后使用标准 CCK-8 法测定细胞活力,以评价离子凝胶的生物安全性。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的合成与表征

质子型离子液体 EAN 是研究广泛的一种室温离子液体,其最重要的性质是类似水的可以形成三维氢键网络的优势^[30],因此成为一类用于两亲分子自组装^[31]并构筑软物质材料^[32]的优异溶剂。按照物质的量之比 1:1,硝酸和乙胺经图 1 反应方式进行反应,即可得到 EAN(分子式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{NO}_3$)。根据文献报道方法并进行适当改进,制得无色透明呈黏稠状的 EAN,其密度约为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

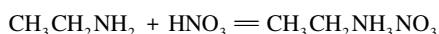


图 1 合成 EAN 的反应方程式

Fig.1 Reaction equation for synthesis of EAN

利用傅里叶变换红外光谱确定了所合成的产物为 EAN,如图 2 所示。吸收峰 a(3445 cm^{-1})为 N—H 的对称和不对称伸缩振动峰,吸收峰 b(3074 cm^{-1})为 NH_3^+ 的对称和不对称伸缩振动峰,吸收峰 c(1616 cm^{-1})为 NH_3^+ 的不对称弯曲振动峰,吸收峰 d(1517 cm^{-1})为 NH_3^+ 的对称弯曲振动峰,吸收峰 e(1298 cm^{-1})为 NO_3^- 的对称伸缩振动峰,吸收峰 f(1039 cm^{-1})为 C—N 的伸缩振动峰,吸收峰 g(824 cm^{-1})和吸收峰 h(793 cm^{-1})为 NO_3^- 的面外弯曲振动。根据红外光谱的结果可知,所合成产物为 EAN,且几乎不含水分。

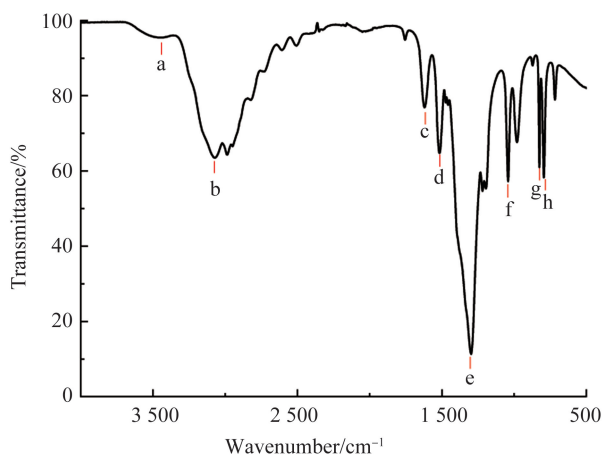
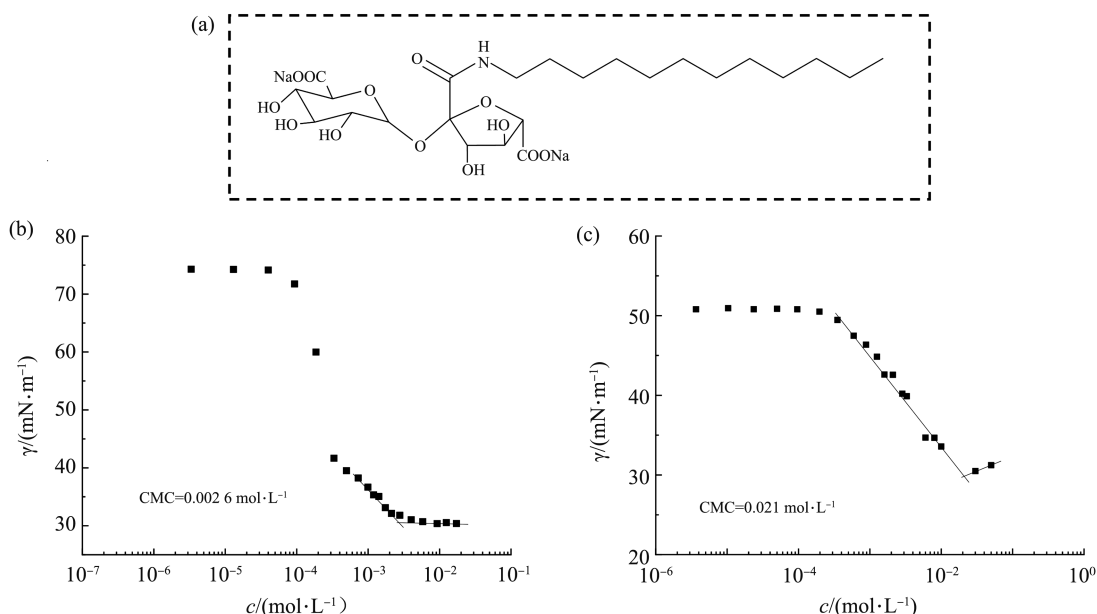


图 2 EAN 的红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) of EAN

2.2 糖基表面活性剂的表面活性

烷基糖苷是一类具有良好生物相容性、温和无刺激的绿色表面活性剂^[33]。本研究所用糖苷基生物表面活性剂如图 3(a)所示,该表面活性剂是一种阴离子型表面活性剂,其头基是一个含有羧基和酰胺基的二糖,头基中的两个羧酸根可以和金属离子产生金属配位作用;SS 分子结构中含有较多的羟基、羧基、酰胺基和醚基等官能团,可以在不同溶剂中形成大量的分子间氢键作用;其疏水尾链是含有 12 个碳原子的烷基链,有利于在 SS 自组装过程中提供较强的疏溶剂作用。SS 在水中的表面张力曲线如图 3(b)所示,临界胶束浓度 (critical micelle concentration, CMC) 为 $0.0026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 较低的 CMC 值表明 SS 的表面活性较强,即较低浓度的 SS 可使水的表面张力显著下降;如图 3(c)所示,SS 在离子液体 EAN 中的表面张力曲线表明,其 CMC 值为 $0.021 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显高于 SS 在水中的 CMC 值。可以从以下方面解释二者的 CMC 差异:首先,SS 在不同溶剂中的疏溶剂效应是不同的,SS 在水中更强烈的疏水效应使其在较低浓度下即可形成胶束,而在离子液体 EAN 中,相对较弱的疏溶剂作用导致较高浓度才可触发胶束的形成;其次,所用 SS 是一种阴离子型表面活性剂,它和由阴、阳离子构成的 EAN 之间具有离子相互作用,离子之间的相互牵制作用一定程度上增大了 SS 游离状态的单体浓度,需要较高浓度才可形成胶束;第三,SS 在不同溶剂中的溶剂化程度不同,导致聚集时释放的溶剂分子数不同,进一步引起胶束化时的熵变有差异。以上 3 点共同导致了 SS 在离子液体 EAN 中展现出更高的 CMC 值。

图 3 糖基表面活性剂 SS 结构式 (a) 及其在水 (b) 中和离子液体 EAN (c) 中 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的表面张力Fig.3 Structural formula (a) of sugar-based surfactant (SS) and its surface tension in water (b) and ionic liquid of EAN (c) at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 离子凝胶的制备与微观结构表征

如图4所示,SS的浓度固定为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其在水中(左一)和EAN(左二)中均未形成凝胶,仅形成了澄清透明的溶液。当SS的浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浓度为 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,SS在的 Zn^{2+} 配位诱导下形成了倒置不流动的凝胶(左三)。除了 Zn^{2+} ,还探究了多种不同价态的金属离子(K^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ,金属离子的浓度均为 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和该种糖表面活性剂(浓度固定为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的相互作用。本文发现 Zn^{2+} 以外其他所探索的金属离子均未诱导SS在EAN溶剂中形成凝胶,所有的样品均呈沉淀状态。

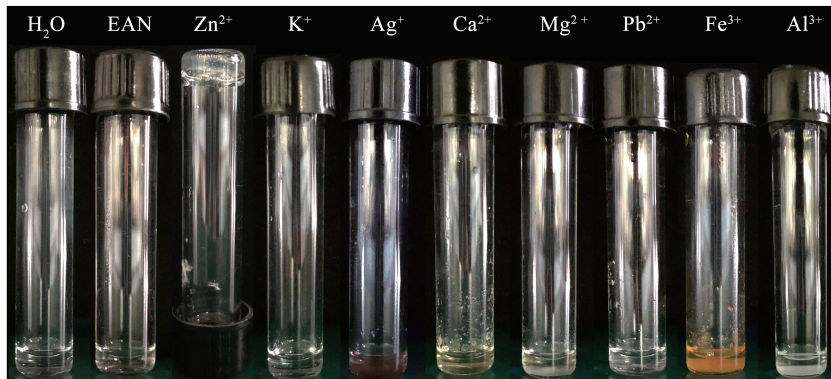


图4 SS在水中(左一)和EAN中(左二)形成的溶液样品及其在EAN中由不同金属离子配位诱导下的样品照片
Fig.4 SS solution samples formed in water (first from left) and EAN (second from left), and photos of samples formed by SS driven by the coordination of different metal ions in EAN

图5为固定SS浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,改变 Zn^{2+} 浓度,探索在不同浓度 Zn^{2+} 的配位诱导作用下SS在EAN中形成样品的差异。当 Zn^{2+} 的浓度($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)较低时,SS在EAN中仅形成溶液,本文推测未能形成凝胶的原因是,在较低含量的 Zn^{2+} 作用下,SS自组装形成的聚集体不能将EAN有效固定在其网络结构中。进一步增大 Zn^{2+} 浓度,当其浓度超过 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,通过配位作用和氢键作用等分子间作用的驱动,同时在其他非共价相互作用的协同作用下,SS和 Zn^{2+} 在EAN中形成了无色、澄清且透明的凝胶。

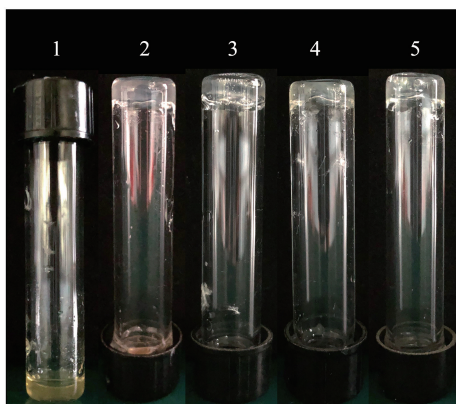


图5 SS在不同浓度 Zn^{2+} 的配位作用下形成的样品照片(SS的浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,由左到右 Zn^{2+} 的浓度分别为5、10、20、40和 $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.5 Photos of samples formed by SS driven by the coordination interaction of Zn^{2+} with different concentrations (The concentration of SS was $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the concentrations of Zn^{2+} in the samples from left to right were 5, 10, 20, 40 and $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively)

两亲小分子在离子液体介质中通过自组装方式使其凝胶化是构筑离子凝胶的重要方式之一,具有简便易得的优点;而且,目前已报道的支持两亲分子自组装的非水介质有限,离子液体则是一种非常重要的促进自组装过程的溶剂。为进一步理解糖基表面活性剂SS在EAN中自组装及凝胶化的本质,本文探究了SS在其他质子型离子液体如硝酸丙铵(PAN),以及非质子型离子液体包括1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$)、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{HMIIm}][\text{BF}_4]$)、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{HMIIm}][\text{PF}_6]$)和1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐($[\text{HMIIm}][\text{NTf}_2]$)在内的5种咪唑型离子液体中的凝胶化情况;结果表明,SS在几种咪唑型

离子液体中均不能溶解,而在质子型 PAN 中则仅能形成澄清溶液。尽管根据文献报道^[34],无论是可以形成氢键的质子型离子液体还是不能形成氢键的非质子型离子液体均可以作为溶剂实现超分子自组装,但在该体系中,SS 属于糖基表面活性剂,易于形成氢键,因此,能够形成氢键网络的 EAN^[30]明显更支持 SS 的自组装过程且更易被凝胶化。SS 之所以不能使 PAN 凝胶化,本文推测这主要归因于不同的质子型离子液体具有不同的戈登参数(G)^[35-36];另外,疏溶剂作用是影响两亲分子自组装的重要因素^[36],SS 在 EAN 和 PAN 中不同的疏溶剂效应,也导致其不同的凝胶化能力。

为了揭示离子凝胶样品的微观形貌,首先采用透射电子显微镜(TEM)对其微观结构进行观察。如图 6 所示,固定 SS 的浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 的浓度分别为 10 、 20 、 40 和 $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,离子凝胶的微观结构均为由纤维组成的三维网络状结构,其可以有效地将溶剂 EAN 固定于其中,以便形成黏弹性良好的离子凝胶材料。统计结果表明,纤维的直径较为均一,在所探究的锌离子浓度范围内,增大锌离子浓度对纤维尺寸的影响不大,纤维直径在 $10 \sim 16 \text{ nm}$ 内。利用扫描电子显微镜(SEM),本文进一步对其微观形貌进行了观察,结果如图 7 所示,很明显,其与 TEM 的观察结果一致。

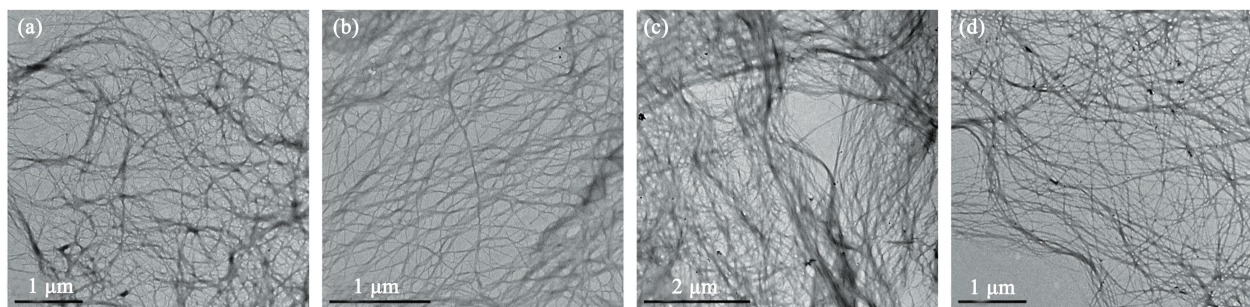


图 6 SS(SS 的浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与不同浓度 Zn^{2+} 制备凝胶的 TEM 结果, Zn^{2+} 的浓度分别是(a) $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、(b) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、(c) $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和(d) $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.6 TEM results for ionogels formed by $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SS and Zn^{2+} of different concentrations at (a) $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and (d) $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

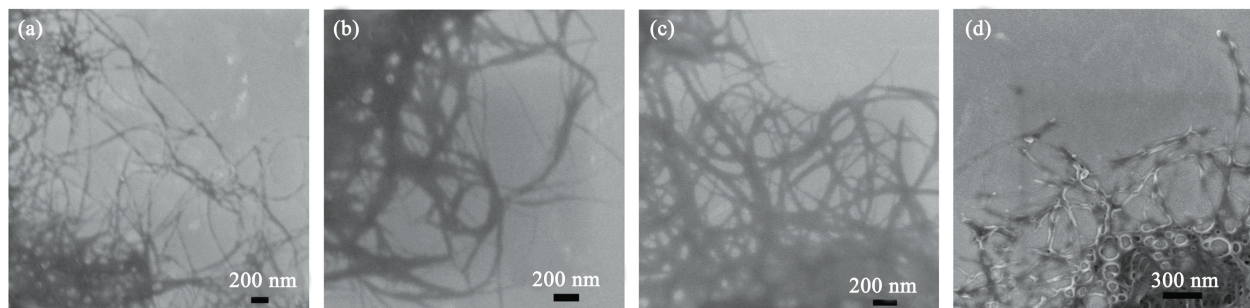


图 7 SS(SS 的浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与不同浓度 Zn^{2+} 制备凝胶的 SEM 结果, Zn^{2+} 的浓度分别是(a) $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、(b) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、(c) $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和(d) $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.7 SEM results for ionogels formed by $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SS and Zn^{2+} of different concentrations at (a) $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and (d) $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

该离子凝胶主要通过糖基表面活性剂的羧酸根和锌离子配位作用以及糖基表面活性剂分子间的大量氢键作用所形成,由上述实验可知,锌离子的配位诱导作用是离子凝胶形成的关键。红外光谱是判断羧酸根和金属离子配位方式的重要手段,羧酸根与不同离子结合时,由于不同阳离子对羧酸根电子云吸引强弱不同,会导致羧酸根伸缩振动峰不同。如图 8 所示,没有配位作用时,纯 SS 的羧酸根处于离子态,其反离子为 Na^+ ,羧酸根分别在波数 1609 、 1415 cm^{-1} 处(如图 8 中箭头所示)有不对称和对称伸缩振动峰。当羧酸根和 Zn^{2+} 之间有配位作用时,由于羧酸根上的空轨道会接受 Zn^{2+} 的 d 轨道上提供的电子形成配位键,能量会降低,因而羧酸根的伸缩振动峰会向低波数方向移动(如图 8 中竖线所示)。通过不对称与对称伸缩振动峰的波数差值 $\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$),可以判断羧酸根和金属离子的配位方式。根据文献报道,单齿配位的波数差值大于无配位的离子态,两齿配位的波数差值小于离子态,而两齿桥式配位与离子态波数差值较为接近^[37]。

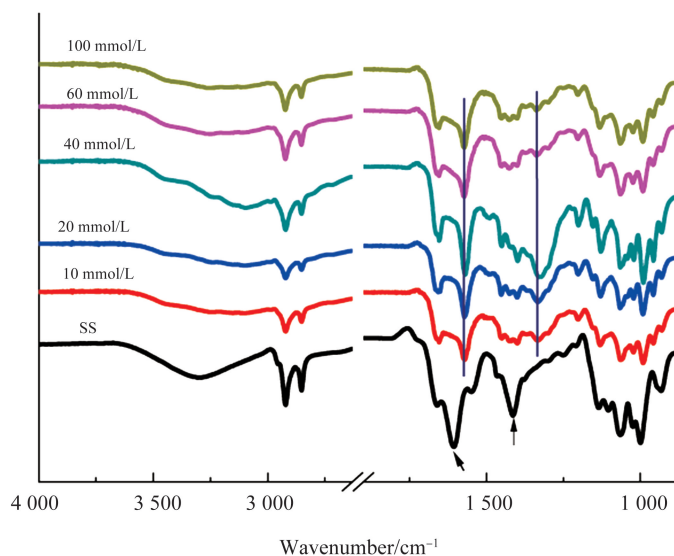


图 8 SS 及 20 mmol·L⁻¹ SS 与不同浓度 Zn²⁺ 形成干凝胶的红外光谱

Fig.8 FT-IR spectra for SS and xerogels formed by 20 mmol·L⁻¹ SS and Zn²⁺ at different concentrations

对该体系的红外结果进行了分析,如图 8 和表 1 所示。糖基表面活性剂羧酸根的 $\Delta\nu$ 为 194 cm⁻¹,而形成离子凝胶时,离子凝胶样品的 $\Delta\nu$ 为 239 cm⁻¹,大于 200 cm⁻¹,且大于无配位时 SS 离子态的 $\Delta\nu$,说明离子凝胶的形成是糖基表面活性剂与 Zn²⁺ 通过单齿配位方式形成的。羧酸根的不对称伸缩振动从 1 609 cm⁻¹ 红移到 1 570 cm⁻¹,减少了 39 cm⁻¹;而对称伸缩振动从 1 415 cm⁻¹ 红移到 1 331 cm⁻¹,同样波数明显降低。故在配位作用驱动下,羧酸根与 Zn²⁺ 能通过配位作用形成凝胶。从红外的结果中本文可以进一步看出,形成离子凝胶后,SS 原本在 3 302 cm⁻¹ 处的羟基伸缩振动峰发生了移动,同时吸收峰强度降低,证明了体系中氢键的存在。氢键的形成,阻碍了羟基的伸缩振动,并与金属配位作用、疏溶剂作用等共同驱动 SS 在 EAN 中自组装并形成离子凝胶。

表 1 羧酸根与不同阳离子作用下的伸缩振动峰的波数

Table 1 Wavenumbers of stretching vibration peaks for carboxylate group under interactions with different cations

离子类型	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$	配位方式
SS 表面活性剂,阳离子:Na ⁺	1 609	1 415	194	离子状态
离子凝胶,阳离子:Zn ²⁺	1 570	1 331	239	单齿配位

根据 TEM、SEM 及红外的表征结果,给出了如图 9 所示的机理图。在超声和加热的过程中,糖基表面活性剂 SS 分子溶解于 EAN 中,首先形成各向同性相。SS 头基中的羧酸根可以和 Zn²⁺ 发生单齿配位作用,与此同时,SS 分子中含有的羟基、羧基、醚基以及酰胺基之间,及其和 EAN 之间均存在氢键作用,辅以 SS 疏水尾链产生的疏溶剂作用,SS 从单体状态经自组装形成各向异性聚集结构;根据 Hamilton 对小分子凝胶微观结构形成机理的解释^[38],此时,SS 在配位和氢键作用的主驱动以及范德华力、疏溶剂作用的协同驱动下,形成了一级结构。一级结构进一步组装,形成了 TEM 和 SEM 观察到的纤维结构,此为二级结构;不同纤维缠绕聚集组成了三维网络,此为三级结构,同时将溶剂 EAN 固定其中,而从宏观上,本文观察到了凝胶态的形成。

2.4 离子凝胶的性能测试

相比于传统的水凝胶和有机凝胶,离子凝胶最大的优势是溶剂离子液体所赋予的良好的热力学稳定性。如图 10 所示,利用差示扫描量热仪对不同金属离子含量的离子凝胶的相转变温度进行了测定。首先,不同金属离子含量的离子凝胶均展现出高凝胶-溶胶相转变温度,随着 Zn²⁺ 浓度由 10 mmol·L⁻¹ 增大到 60 mmol·L⁻¹,4 种离子凝胶的相转变温度分别为 123、131、145 和 161 °C,较高的相转变温度表明了该类离子凝胶耐高温的特质。金属离子的引入可以有效提升超分子离子凝胶的热稳定性,这可以归因于稳定且温度不敏感的金属配位作用,类似的由金属离子诱导小分子在 EAN 中自组装形成的离子凝胶也展现出较高的凝胶-溶胶相转变温度^[39]。很明显,随着金属离子含量的增加,离子凝胶的相转变温度是升高的,本文推测这与不同 Zn²⁺ 浓度下 SS 形成三维网络状纤维的数量有关。金属离子的浓度越高,形成的纤维数目越多,聚集结构之间的作

用强度增大,使得离子凝胶的热稳定性更高。良好的热稳定性是离子凝胶应用的重要前提,为离子凝胶的长久应用奠定了重要基础。

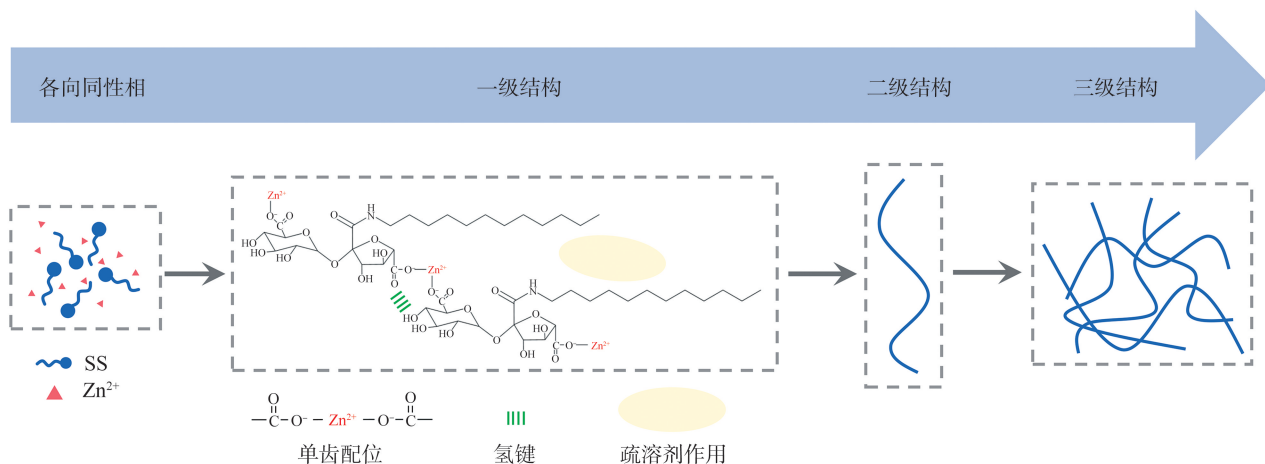


图 9 SS 分子形成三维网络纤维结构示意图

Fig.9 Schematic illustration of SS molecules forming the fibrous three-dimensional network structure

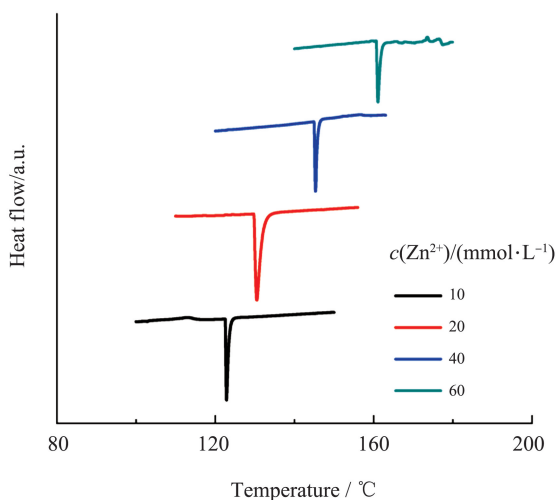


图 10 SS(浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 与不同浓度 Zn^{2+} 制备凝胶的 DSC 曲线

Fig.10 DSC curves for ionogels formed by $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SS and Zn^{2+} at different concentrations

作为软物质材料,离子凝胶的黏弹性对于其作为表皮电极至关重要。利用流变仪,本文进一步探究了糖基表面活性剂离子凝胶的流变学性质。首先,利用应力扫描测试可以评估离子凝胶的机械强度,如图 11(a)所示是不同离子凝胶的弹性模量(G')随剪切应力的变化情况, G' 平台值越大,屈服应力值(τ^* 、 G' 突然下降时对应的应力值)越大,则离子凝胶的机械强度越大。从测试结果可以看出,固定糖基表面活性剂的浓度,随着锌离子浓度的升高,离子凝胶的机械强度略有增大,这可能与高金属离子含量下网络的密集程度增大有关。通常而言,小分子凝胶的弹性模量在 $1 \sim 10^7 \text{ Pa}$ 左右。水凝胶一般具有最低的 G' 值(约 $1 \sim 10^2 \text{ Pa}$)^[7],其次是有机凝胶(G' 约在 $10 \sim 10^3 \text{ Pa}$)^[40-41],离子凝胶和低共熔凝胶一般具有更高的机械强度(G' 通常在 $10^3 \sim 10^7 \text{ Pa}$)^[42-45]。与此同时,根据文献报道,同样以 EAN 作为分散介质的离子凝胶其 G' 值在 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}$, τ^* 值在 $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}$ ^[44-45];相比之下,通过 SS 所制备的离子凝胶(G' 值数量级在 10^5 Pa , τ^* 值数量级为 10^3 Pa)展现出良好的机械强度。图 11(b)给出了同一个样品在不同温度时的频率扫描结果,从结果可以看出,在较高的温度下离子凝胶的机械强度仍然能够保持不变,说明在较高的温度下离子凝胶表现出了热稳定性,这主要归因于糖基表面活性剂和锌离子之间的配位作用。若体系中只含有氢键相互作用,则凝胶很容易受温度的影响而被破坏。良好热稳定性可以进一步提升该类离子凝胶的稳定性,有利于其在不同体温表面使用。

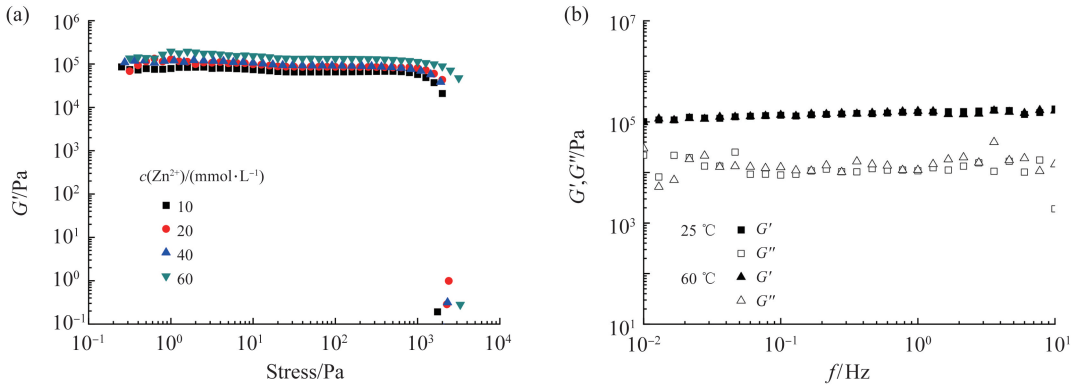


图 11 (a) 不同离子凝胶的 G' 随剪切应力 τ 的变化图, 离子凝胶中 SS 的浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 的浓度为 $10, 20, 40$ 和 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) 同一离子凝胶 (SS 的浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 的浓度为 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在不同温度下的频率扫描结果
Fig.11 (a) The variation of G' with shear stress (τ) for different ionogels, the SS concentration in ionogels is $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and Zn^{2+} concentrations are $10, 20, 40$ and $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. (b) frequency scanning results of one ionogel with $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SS and $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} at two temperatures

2.5 离子凝胶表皮电极制备及电生理信号监测

离子凝胶在人体皮肤界面处的低界面阻抗是实现高质量人体电生理信号监测的关键。通过将离子凝胶组装为表皮电极, 进行界面阻抗的测试。如图 12 所示, 测试结果表明, 离子凝胶表皮电极具有远低于商用 Ag/AgCl 电极的界面阻抗, 和相同应用报道^[46-47]中的对比测试结果相比, 同样具备优势。电极与皮肤界面的阻抗可以简化为电阻和电容, 本文对获得的界面阻抗数据进行电路拟合, 拟合结果如图 12 所示, 其中, 电阻 R_1 表示离子凝胶与皮肤界面的电荷转移电阻, C_1 表示离子凝胶与皮肤间的双电层。根据文献报道, 保持凝胶电极/皮肤界面处的低电阻和高电容是有效提高人体电生理信号监测水平的有效方法^[48-49]。对糖基表面活性剂离子凝胶的界面阻抗进行分析可知, 离子凝胶电极具有更低的电阻值, 即更低的接触阻抗, 因此能够实现电生理信号的精准捕获, 这也从后续的研究结果中得到了证实。

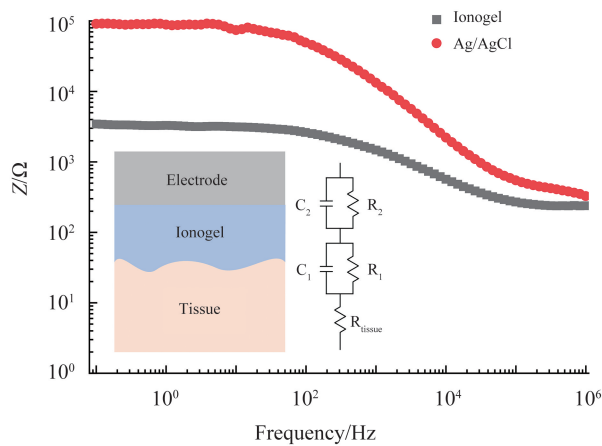


图 12 离子凝胶及商用 Ag/AgCl 电极与皮肤界面的接触阻抗值

Fig.12 Contact impedance values of ionogel and commercial Ag/AgCl electrodes at the skin interface

以糖基表面活性剂离子凝胶作为表皮电极, 对人体电生理信号包括心电图 (ECG) 和肌电 (EMG) 信号进行实时监测与收集。根据文献报道^[49-51], 所制备的电极可以与商用电极进行对比, 以检测所制电极对电生理信号的传感监测效果; 在本文中, 本文采用同样的方法, 将所制离子凝胶表皮电极与商用 Ag/AgCl 电极对不同状态下电生理信号的监测能力进行对比。首先, 对比了离子凝胶表皮电极和商用 Ag/AgCl 电极对人体 ECG 信号的监测情况, 如图 13 所示, 无论是离子凝胶电极还是商用 Ag/AgCl 电极监测的 ECG 信号, 都可以呈现出 P、Q、R、S 和 T 波形, 二者收集的信号质量较高且相似, 说明所制备的糖基表面活性剂离子凝胶电极和商用 Ag/AgCl 电极展现出相似的心电信号监测能力。

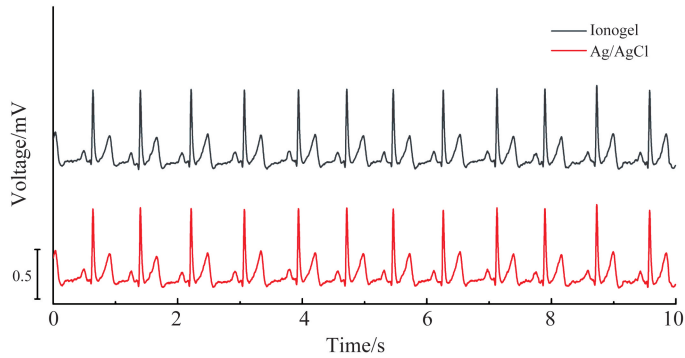


图 13 离子凝胶与商用 Ag/AgCl 电极分别监测的 ECG 信号

Fig.13 ECG signals monitored by the ionogel and commercial Ag/AgCl electrodes, respectively

进一步对比了离子凝胶电极和商用电极对人体 EMG 信号的监测情况。如图 14(a) 所示,首先测试了离子凝胶电极和商用 Ag/AgCl 电极在 150 N 握力下对 EMG 信号的监测能力,二者均可高质量捕获人体 EMG 信号。在重复性相同握力测试下,所监测的 EMG 信号并未出现明显的峰型改变,表明两种电极监测信号的可重复性较高。进一步分析可知,相比商用 Ag/AgCl 电极,所制备的离子凝胶电极所监测的信号噪声更小,信号峰的峰值更高,因此展现出更优异的传感监测效果。图 14(b) 列出了所计算的离子凝胶电极和商用 Ag/AgCl 电极的信噪比,由于离子凝胶电极具有更高的峰值和更低的噪声干扰,所以离子凝胶电极的信噪比高于商用 Ag/AgCl 电极,说明由糖基表面活性剂制备的离子凝胶表皮电极监测电生理信号的能力优于商用 Ag/AgCl 电极,可以实现更加准确的 EMG 信号监测,这主要归因于离子凝胶的高界面黏附、低界面阻抗以及良好的导电性。

将离子凝胶表皮电极贴附于小臂肌肉群处,改变手势,每个手势持续数秒,持续监测不同状态下的 EMG 信号,如图 14(c) 所示。结果表明,不断变换手势引起不同肌电信号的情况下,离子凝胶表皮电极展现出稳定且良好的信号收集能力,信噪比高,基线噪声小,而且可以明显区分出不同的手势。当手掌握拳时,相比其他手势,肌肉发力更大,肌电信号更强,所监测的 EMG 信号也出现了最高峰值。根据信号的峰值大小可以快速识别手势,证明所制备的糖基表面活性剂表皮电极在可穿戴设备和人机交互等领域具有重要的应用前景。

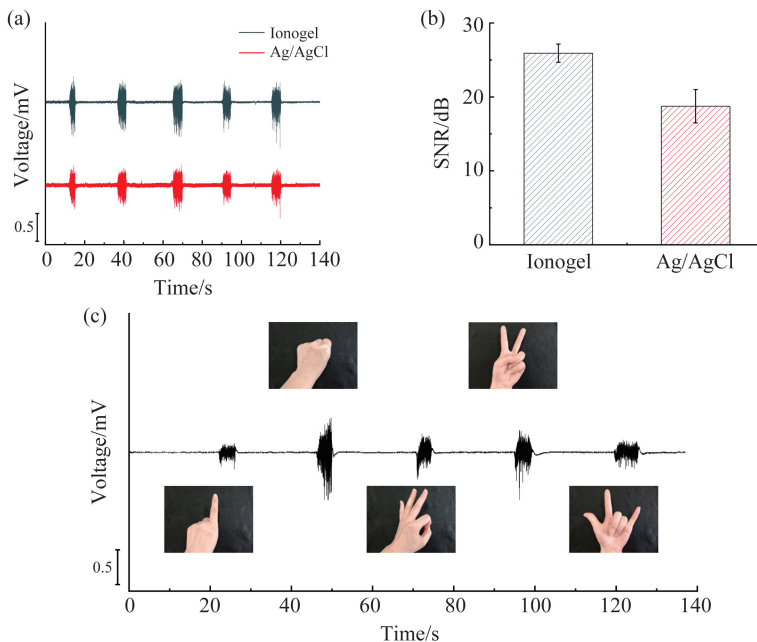


图 14 (a) 在 150 N 握力下分别利用离子凝胶(SS 的浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 的浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电极和商用 Ag/AgCl 电极监测到的 EMG 信号对比图; (b) 不同电极采集 EMG 信号的信噪比对比; (c) 使用离子凝胶电极监测不同手势动作下的 EMG 信号

Fig.14 (a) Comparison results of EMG signals monitored by ionogel electrodes with $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SS and $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} and commercial Ag/AgCl electrodes, respectively, under a grip force of 150 N; (b) comparison results of signal-to-noise ratio of EMG signals collected by two electrodes; (c) EMG signals under different gesture actions monitored by ionogel electrodes

鉴于表皮电极应用于人体表面,直接与皮肤接触,因此良好的生物相容性对于糖基表面活性剂离子凝胶表皮电极十分重要。所使用的 SS 是一类烷基糖苷类表面活性剂,对人体无刺激,具有良好生物相容性。而质子型离子液体对人体细胞通常表现出较低的细胞毒性^[52],其中 EAN 同样在生物学领域有所应用^[35]。为进一步证明离子凝胶的生物安全性,对所制备的离子凝胶及 EAN 分别进行了细胞毒性测试,如图 15 所示。结果表明,糖基表面活性剂离子凝胶与离子液体 EAN 均无显著细胞毒性,细胞生长正常,具有较好的生物安全性。因此,本工作中的离子凝胶可以作为柔性表皮电极在人体皮肤表面安全使用。

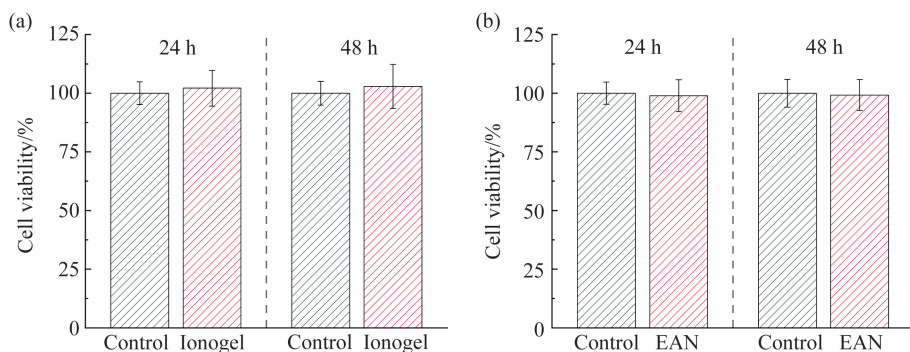


图 15 (a) 离子凝胶处理后的 16HBE 细胞的细胞活力; (b) EAN 处理后的 16HBE 细胞的细胞活力

Fig.15 (a) Cell viability of 16HBE cells after treatment with the ionogel; (b) cell viability of 16HBE cells after treatment with EAN

3 结语

在 Zn^{2+} 的配位诱导下,糖基表面活性剂 SS 在所合成的质子型离子液体硝酸乙铵 EAN 中通过自组装的方式形成了超分子离子凝胶。表面张力的测试结果表明糖基表面活性剂在水和离子液体介质中具有不同的表面活性;而在 EAN 中,在所探索的不同价态金属离子中,只有 Zn^{2+} 可以诱导 SS 形成黏弹性的凝胶材料,其微观结构通过 TEM 和 SEM 的观察可知是纤维状三维网络结构。红外的结果表明, Zn^{2+} 和 SS 的羧酸根之间的金属配位方式是单齿配位,且同时证实了网络中氢键的形成。进一步对离子凝胶的热力学性能和机械黏弹性进行了探索, DSC 结果表明该类离子凝胶具有良好的热稳定性,流变学测试表明该类离子凝胶具有较高的机械强度,且其机械力学性能受温度的影响不大。最后,探索了糖基表面活性剂离子凝胶作为表皮电极对人体电生理信号的监测效果,相比商用 Ag/AgCl 电极,所制备的离子凝胶表皮电极在人体心电和肌电监测过程中展现出更优异的信号捕获与记录效果,有望推动表面活性剂凝胶软物质材料在柔性可穿戴设备和人机界面等领域深入应用,拓展超分子凝胶的应用范围。

参考文献:

- [1] CUI H H, LI J G. Hydrogel adhesives for tissue recovery[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 341:103496.
- [2] JIANG L C, SHA Z H, ZHENG Y, et al. Bioinspired hydrogels thriving in harsh conditions: where soft materials conquer hard challenges[J]. *Progress in Materials Science*, 2025, 152:101459.
- [3] LEI C X, LI Q, CHEN W S, et al. Biopolymeric gels: advancements in sustainable multifunctional materials[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(22):2419906.
- [4] FENG W W, SUN L, JIN Z K, et al. A large-strain and ultrahigh energy density dielectric elastomer for fast moving soft robot [J]. *Nature Communications*, 2024, 15:4222.
- [5] HE X N, ZHANG B, LIU Q J, et al. Highly conductive and stretchable nanostructured ionogels for 3D printing capacitive sensors with superior performance[J]. *Nature Communications*, 2024, 15:6431.
- [6] GUO M R, ZHAO X J, XU J H, et al. Nanoscale control of morphologies enables robust and elastic ionogel for sensitive and high-resolution pressure sensing over wide linear range[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508:160913.
- [7] SU L, MOSQUERA J, MABESOONE M F J, et al. Dilution-induced gel-sol-gel-sol transitions by competitive supramolecular pathways in water[J]. *Science*, 2022, 377(6602):213-218.
- [8] BIANCO S, HALLAM STEWART F, PANJA S, et al. Forging out-of-equilibrium supramolecular gels[J]. *Nature Synthesis*,

- 2024, 3(12):1481-1489.
- [9] ADAMS D J. Personal perspective on understanding low molecular weight gels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(25):11047-11053.
- [10] CRIADO-GONZALEZ M, ALEGRET N, FRACAROLI A M, et al. Mixed conductive, injectable, and fluorescent supramolecular eutectogel composites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(26):e202301489.
- [11] WANG Z J, LI W, LI X Y, et al. Rapid self-strengthening in double-network hydrogels triggered by bond scission[J]. *Nature Materials*, 2025, 24(4):607-614.
- [12] ZHANG C W, SI M Q, CHEN C, et al. Hierarchical engineering for biopolymer-based hydrogels with tailored property and functionality[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(22):2414897.
- [13] LI X Y, GONG J P. Design principles for strong and tough hydrogels[J]. *Nature Reviews Materials*, 2024, 9(6):380-398.
- [14] LOU X Y, ZHANG K, BAI Y J, et al. Self-assembled nanohelices driven by host-guest interactions and metal coordination [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(2):e202414611.
- [15] ZHAO Z H, CHEN S Y, ZHAO P C, et al. Mechanically adaptive polymers constructed from dynamic coordination equilibria [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(17):e202400758.
- [16] WU S J, LIU Z, GONG C H, et al. Spider-silk-inspired strong and tough hydrogel fibers with anti-freezing and water retention properties[J]. *Nature Communications*, 2024, 15:4441.
- [17] KANG B B, TANG H C, GAO M, et al. Fluorescent hydrogel producing ZnO for colorimetric detection of glutathione and cysteine[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(20):2100765.
- [18] WANG Y, XIE Y J, XIE X Y, et al. Compliant and robust tissue-like hydrogels via ferric ion-induced of hierarchical structure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12):2210224.
- [19] KWON J H, HONG S H, LEE G R, et al. Synergistic dual-cross-linking gelation: exploring the impact of metal-ligand complexation on ionogel performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(44):61115-61122.
- [20] YAN C C, LI W Z, LIU Z Y, et al. Ionogels: preparation, properties and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17):2314408.
- [21] HUANG C Y, JIA X H, WANG D, et al. Stretchable ionogels: Recent advances in design, toughening mechanisms, material properties and wearable devices applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490:151850.
- [22] LUO Z H, LI W J, YAN J P, et al. Roles of ionic liquids in adjusting nature of ionogels: a mini review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32:2203988.
- [23] QIU Z F, WANG X L, WANG T T, et al. Stretchable and self-healable double-network ionogel with strong adhesion and temperature tolerance for information encryption[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 351:118626.
- [24] ZHANG M W, ZHAO L Y, TIAN F, et al. Bionic artificial skin based on self-healable ionogel composites with tailored mechanics and robust interfaces[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(35):2405776.
- [25] ZHAO Y N, ZENG Q T, JIANG C C, et al. Self-powered, durable and high fire-safety ionogel towards Internet of Things [J]. *Nano Energy*, 2023, 116:108785.
- [26] YANG M L, LI J H, WANG C Y, et al. Robust mechanically interlocked network ionogels [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(15):e202423847.
- [27] WANG J Y, ZHANG S L, LI L L, et al. Glassy ionogels with high compressibility and strength for impact protection[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2025, 122(15):e2417978122.
- [28] YE H T, WU B H, SUN S T, et al. Self-compliant ionic skin by leveraging hierarchical hydrogen bond association[J]. *Nature Communications*, 2024, 15:885.
- [29] EVANS D F, YAMAUCHI A, WEI G J, et al. Micelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(18):3537-3541.
- [30] FUMINO K, WULF A, LUDWIG R. Hydrogen bonding in protic ionic liquids: reminiscent of water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(17):3184-3186.
- [31] SALVATI MANNI L, DAVIES C, WOOD K, et al. Unusual phosphatidylcholine lipid phase behavior in the ionic liquid ethylammonium nitrate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 643:276-281.
- [32] ZHANG J Y, GUO M R, SU Y T, et al. Photochromic ionogel with a wide temperature range and fatigue resistance for high-resolution rewritable information record[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495:153263.
- [33] TANTALA J, LOYAWATTANANAN S, BOONPRAKOBPAK P, et al. Antilisterial effect of alkyl polyglycosides biosurfactant and modes of action[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 280:135607.

- [34] GREAVES T L, DRUMMOND C J. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(8):1709-1726.
- [35] GREAVES T L, DRUMMOND C J. Protic ionic liquids: properties and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(1):206-237.
- [36] CHANDLER D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly[J]. *Nature*, 2005, 437(7059):640-647.
- [37] WANG H Q, SONG S S, HAO J C, et al. Hydrogels triggered by metal ions as precursors of network CuS for DNA detection[J]. *Chemistry*, 2015, 21(34):12194-12201.
- [38] ESTROFF L A, HAMILTON A D. Water gelation by small organic molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(3):1201-1218.
- [39] SONG S S, SONG D D, TANG H C, et al. Ionogels as precursors to prepare ZnS nanoparticles for colorimetric sensing of sulfide ions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(2):759-770.
- [40] YANG D D, XIA S W, BAO M T, et al. A new class of amide-based organogels: from oil spill recovery to self-assembly structure analysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(12):6181-6190.
- [41] YUAN J, WU W N, GUO L X, et al. Multistimuli-responsive and antifreeze aggregation-induced emission-active gels based on CuNCs[J]. *Langmuir*, 2022, 38(1):343-351.
- [42] LIANG Y J, WANG K F, LI J J, et al. Low-molecular-weight supramolecular adhesives based on non-covalent self-assembly of a small molecular gelator[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(6):1700-1707.
- [43] ZHOU K J, TANG L, KUANG G Q, et al. Supramolecular ionogels enable highly efficient electrochromism[J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(6):1992-2001.
- [44] LI X Y, LI Q T, LEI N N, et al. Luminescent sodium deoxycholate ionogel induced by Eu^{3+} in ethylammonium nitrate[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1):2437-2444.
- [45] RODDY G P T, MANNI L S, ATKIN R, et al. 12-Hydroxyoctadecanoic acid forms two kinds of supramolecular gels in nanostructured protic ionic liquids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 691:137384.
- [46] CHEN T L, YE G, WU H W, et al. Highly conductive and underwater stable ionic skin for all-day epidermal biopotential monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46):2206424.
- [47] WANG S, CHENG H L, YAO B, et al. Self-adhesive, stretchable, biocompatible, and conductive nonvolatile eutectogels as wearable conformal strain and pressure sensors and biopotential electrodes for precise health monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17):20735-20745.
- [48] YUK H, LU B Y, ZHAO X H. Hydrogel bioelectronics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(6):1642-1667.
- [49] TANG H, LI Y F, CHEN B Q, et al. In situ forming epidermal bioelectronics for daily monitoring and comprehensive exercise[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11):17931-17947.
- [50] HUANG X X, CHEN C W, MA X H, et al. In situ forming dual-conductive hydrogels enable conformal, self-adhesive and antibacterial epidermal electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38):2302846.
- [51] YANG G G, ZHU K H, GUO W, et al. Adhesive and hydrophobic bilayer hydrogel enabled on-skin biosensors for high-fidelity classification of human emotion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(29):2200457.
- [52] RATMANOVA N K, POSVYATENKO A V, LEVINA I I, et al. Cytotoxicity of multi-purpose protic ionic liquids towards human dermal fibroblasts[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 433:127948.

(编辑:胡春燕)