

# 先进功能材料设计与性能调控

生物医学、智能响应与能源应用



主 编：董旭峰 马 宁

副主编：胡方圆 桑 琳 王光硕 王鹏伟

王 奇 王伟强 徐 畅 张 昊

Science Footprint Press  
Science Footprint Press (US)

# 先进功能材料设计与性能 调控：生物医学、智能 响应与能源应用

主 编 董旭峰 马 宁  
副主编 胡方圆 桑 琳 王光硕 王鹏伟  
王 奇 王伟强 徐 畅 张 昊

Science Footprint Press  
Science Footprint Press (US)

|         |                                                                                                               |                                                                                   |  |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--|
| 书 名     | 先进功能材料设计与性能调控:生物医学、智能响应与能源应用                                                                                  |                                                                                   |  |
| 作 者     | 董旭峰 马 宁 主编                                                                                                    |                                                                                   |  |
| 出 版 发 行 | Science Footprint Press<br>HO KING COMM CTR<br>2-16 FAYUEN ST MONGKOK KLN<br>HONG KONG                        | Science Footprint Press (US) Inc<br>1580 N Logan St Ste 660-30327 Denver,CO 80203 |  |
| 网 址     | www.scifootprint.com                                                                                          |                                                                                   |  |
| 邮 箱     | book@scifootprint.com                                                                                         |                                                                                   |  |
| 制 版 印 刷 | 香港商务印刷厂<br>HONG KONG COMMERCIAL PRINTING FACTORY                                                              |                                                                                   |  |
| 版 次     | 2025 年 10 月香港第一版第一次印刷                                                                                         |                                                                                   |  |
| 纸质版定价   | 人民币 120 元 港币 160 元                                                                                            |                                                                                   |  |
| 电子版定价   | 开源免费                                                                                                          |                                                                                   |  |
| 国 际 书 号 | ISBN 978-8-9992829-5-8                                                                                        |                                                                                   |  |
| DOI     | <a href="https://dx.doi.org/10.48014/978-8-9992829-5-8">https://dx.doi.org/10.48014/978-8-9992829-5-8</a>     |                                                                                   |  |
| 规 格     | 16 开(210mm×285mm)170 面                                                                                        |                                                                                   |  |
| 字 数     | 300 千字                                                                                                        |                                                                                   |  |
| 版 权 声 明 | © 2025 由作者所有。本书中的文章为开放获取,依据知识共享署名(CC BY)许可协议发布。本书整体由科学足迹出版社依据“知识共享署名-非商业性使用-禁止演绎”(CC BY-NC-ND)许可协议的条款和条件进行发布。 |                                                                                   |  |
| 免 责 声 明 | 所有出版物中包含的陈述、观点和数据仅属于相关作者和贡献者,而非科学足迹出版社和编辑。科学足迹出版社和编辑对因内容中提及的任何想法、方法、说明或产品而导致的人员伤亡或财产损失不承担责任。                  |                                                                                   |  |

# 《先进功能材料设计与性能调控:生物医学、智能响应与能源应用》

## 编 委 会

学术顾问 齐 民 卢一平 庄熙晶 黄 昊

主 任 董旭峰 马 宁

副 主 任(按照姓氏首字母顺序排序)

胡方圆 桑 琳 王光硕 王鹏伟 王 奇 王伟强

徐 畅 张 昊

委 员(按照姓氏首字母顺序排序)

胡方圆 梁成明 牟文斌 冉 帅 桑 琳 佟 昱

王光硕 王红阳 王 奇 王鹏伟 王伟强 王旭辉

王兆元 薛贝贝 徐 畅 徐 盼 徐 鑫 曾耀祥

张春旭 张 昊 赵佳敏 赵鹏慧 赵增辉 朱苏峰



# 前言

我们正站立在一个新材料驱动未来的时代拐点。从修复人体的精密器械,到感知环境的智能皮肤,再到赋能未来的能源系统,当代科技的每一次飞跃,其底层都是一场静默的材料革命。材料的边界,定义了技术的天花板;而对材料行为日益精密的驾驭能力,正成为创新之源。

这本《先进功能材料设计与性能调控:生物医学、智能响应与能源应用》便是在此背景下应运而生。它并非一份简单的论文合集,而是一幅精心绘制的“材料星图”,系统性地勾勒出我们从被动发现材料,走向主动设计与精准调控材料的壮阔旅程。

本书的核心脉络,围绕着三个具有深远意义的应用疆域展开:

在“生物医学材料与器件”部分,我们将见证材料如何成为生命的友好对话者。从瞬间响应的单宁酸止血材料,到仿生粘附的聚多巴胺水凝胶;从兼具强度与生物相容性的合金焊接接头,到能主动促进骨骼愈合的3D打印压电融合器;再到可实现靶向治疗的磁性纳米粒子……材料在这里被赋予了“生命友好”的特性,它们不仅是植入物,更是人体修复与再生的积极参与者。

在“智能响应材料与系统”部分,我们探索材料如何被赋予“感知”与“应答”的智能。磁流变材料能在毫秒间响应磁场,刚性可变,开创了智能减振与软体机器人的新范式;碳纳米管纤维和聚苯胺织物则将日常材料转变为高灵敏的传感器,实现对人体体液或环境化学信号的实时监测。这里的材料,不再是静止的,而是能与环境和人类进行动态交互的智能体。

在“能源催化与存储材料”部分,我们聚焦于材料如何为解决全球能源挑战提供微观解决方案。从高效转化能源的燃料电池催化剂,到源自生物物质的高性能储钠炭材料,再到创新的水凝胶基储能器件,科学家们通过在原子与分子尺度上的巧妙“雕琢”,极大地提升了能源转换与存储的效率,为清洁能源的未来奠定了基石。

通览全书,一条清晰的主线贯穿始终:“结构设计决定性能,性能调控成就应用”。无论是通过双光束激光焊接调控合金微观组织,还是通过氮掺杂调控碳材料的电子结构,其最终目的都是为了实现特定的功能——或是更坚固的植入体,或是更灵敏的响应,或是更高效的催化。

我们诚挚地将这本著作献给所有材料科学领域的研究者、工程师,以及对未来科技充满好奇的学子。愿它不仅为您提供具体的研究参考,更能激发跨领域的灵感,让我们共同携手,在这充满无限可能的材料宇宙中,探索更深,行得更远。

董旭峰

2025年10月



# 目 录

|          |     |
|----------|-----|
| 前言 ..... | 董旭峰 |
|----------|-----|

## 第一篇 生物医学材料与器件

(本篇聚焦于面向诊断、治疗、修复和再生医学的先进材料设计与应用)

|                                          |                     |
|------------------------------------------|---------------------|
| 单宁酸止血材料研究进展 .....                        | 徐 盼,董旭峰,齐 民( 3 )    |
| 聚多巴胺涂层修饰海藻酸钙/聚丙烯酰胺防粘连水凝胶的制备及性能 .....     | 薛贝贝,王兆元,董旭峰( 19 )   |
| 医用 NiTi 合金与 WE43 镁合金双光束激光焊接接头组织及性能 ..... | 张春旭,徐 畅,王红阳,等( 31 ) |
| 3D 打印 PVDF/PLA/BTO 压电椎间融合器及性能表征 .....    | 高国庆,张 昊,桑 琳,等( 43 ) |
| 磁性纳米粒子的合成及其生物医学应用研究进展 .....              | 祁雄威,耿佳宏,司方方,等( 52 ) |
| NaF 添加剂对铝合金微弧氧化能耗与涂层性能的影响 .....          | 王鑫阳,鲁世彬,王伟强( 59 )   |

## 第二篇 智能响应材料与系统

(本篇探讨能够感知外界环境(如力、磁、化学信号)并产生智能响应的材料及其在传感、驱动中的应用)

|                                                     |                     |
|-----------------------------------------------------|---------------------|
| 磁流变弹性体轴向磁流变效应与剪切磁流变效应对比研究 .....                     | 李江涛,王 奇,佟 昱,等( 73 ) |
| 中空 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米球的合成及其磁流变液应用研究 ..... | 王如平,李亚坤,司方方,等( 83 ) |
| 阀式磁流变阻尼器中磁流变液流动状态多物理场模拟 .....                       | 赵鹏慧,曾 帆,马 宁,等( 90 ) |
| 碳纳米管纤维化学改性对电学性能和机电响应的影响 .....                       | 朱苏峰,赵增辉,岳银平,等( 98 ) |
| 织物基聚苯胺可控制备及其在 pH 传感器中的应用 .....                      | 牟文斌,常金辉,齐 民,等(107)  |

## 第三篇 能源催化与存储材料

(本篇关注于提升能源转换与存储效率的新材料设计、制备与机理研究)

|                                               |                    |
|-----------------------------------------------|--------------------|
| $\text{NH}_3$ 热处理 ZIF-8 制备燃料电池氧还原催化剂的研究 ..... | 梁成明,冉 帅,董旭峰,等(117) |
| 3D 氮掺杂多孔碳载 Pt 催化剂对葡萄糖催化氧化性能研究 .....           | 徐 鑫,董旭峰,黄 昊,等(128) |
| 水凝胶材料应用于电化学能源存储的研究进展 .....                    | 王旭辉,唐佳怡,董旭峰,等(137) |
| 多孔生物质衍生炭材料制备及储钠性能研究 .....                     | 韩嘉帅,刘冬明,杨恩恩,等(150) |



## 第一篇

# 生物医学材料与器件

---

本篇聚焦于面向诊断、治疗、修复和再生医学的先进材料设计与应用。



# 单宁酸止血材料研究进展

徐盼, 董旭峰\*, 齐民

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:**单宁酸是一类植物多酚,广泛存在于五倍子、茶叶等天然草本植物中,具有止血、消炎、抗菌、抗氧化等功能。其结构中含有丰富的儿茶酚基团,表现出极高的反应活性,不仅可与血细胞、血浆蛋白等发生作用,促进血管收缩、血液凝固;也可与生物大分子、金属离子、合成高分子结合,制备成水凝胶、海绵、涂层、颗粒等多种形式;还可以解决伤口愈合过程中出血、感染、氧化等诸多问题,具有制备高性能止血材料的潜力。近年来,研究人员报道了许多形式多样、制备简单、性能优异的单宁酸止血材料,引起了国内外学者的广泛关注。因此本文聚焦于单宁酸的止血特性,归纳总结了单宁酸的止血机理和相关止血材料的设计思路;依据材料类型和产品特点对常见的单宁酸止血材料进行了总结;最后对其可能存在的不足和以后的发展方向进行了探讨,以期为深入研究单宁酸止血材料提供可靠依据。

**关键词:**单宁酸;植物多酚;止血机制;止血材料

**DOI:**10.48014/pcms.20230309002

**引用格式:**徐盼,董旭峰,齐民. 单宁酸止血材料研究进展[J]. 中国材料科学进展,2023,2(2): 8-23.

## 0 引言

出血是手术或者战争创伤中存在的普遍现象<sup>[1]</sup>,也是导致休克或者死亡的主要原因之一,会给患者带来极大的痛苦。小范围内的出血可以自愈,而大量的、不可控制的出血或者凝血障碍患者的失血常常导致死亡<sup>[2]</sup>。在现有医疗环境下,失血过多造成的死亡依然是亟待解决的问题。因此,研究人员致力于开发能够快速止血的材料,针对各种止血材料展开了广泛而深入的研究。理想的用于伤口愈合的止血材料应能迅速控制出血,可以应用于不同类型的伤口,具有良好的生物相容性和无细胞毒性,易于清除或生物降解,易于加工,并在能够在储存期间保持性能稳定<sup>[3]</sup>。目前止血材料已有许多较为成熟的种类,例如止血海绵、纱布、止血粉等。但

是传统的止血材料等在使用时存在止血时间长、易感染、易发炎等问题,需要经常更换,容易损伤创口。针对这些问题,人们开始研究新的方式对其进行改进。单宁酸具有良好的生物学性能,在止血、抗菌、消炎、抗氧化、促进创口愈合等方面有显著效果,早在我国古代就有以单宁酸为主要成分的止血剂消炎剂的例子<sup>[4]</sup>。因此,现代许多研究也将单宁酸引入体系之中制备出了具有良好止血性能和综合性能的材料。

## 1 单宁酸的简介

### 1.1 单宁酸的理化性质

单宁酸(Tannic acid, TA),分子式为 $C_{76}H_{52}O_{46}$ ,是一种植物基的天然多酚,来源广泛,价

\* 通讯作者 Corresponding author:董旭峰,dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期:2023-03-09; 录用日期:2023-03-26; 发表日期:2023-06-28

基金项目:中央高校基本科研业务费(资助号:DUT22YG201)资助。

格低廉,常应用于日化<sup>[5]</sup>、食品<sup>[6]</sup>、医疗<sup>[7]</sup>等领域。其分子结构式如图 1 所示,每个单宁酸分子由中间的葡萄糖核和外围的 5 个邻苯二酚基团、5 个邻苯三酚基团构成。苯酚结构含有疏水的苯环和亲水的羟基,既可以作为氢供体也可以作为氢受体参与反应,表现出极高的反应活性,也赋予了 TA 许多重要的性能。

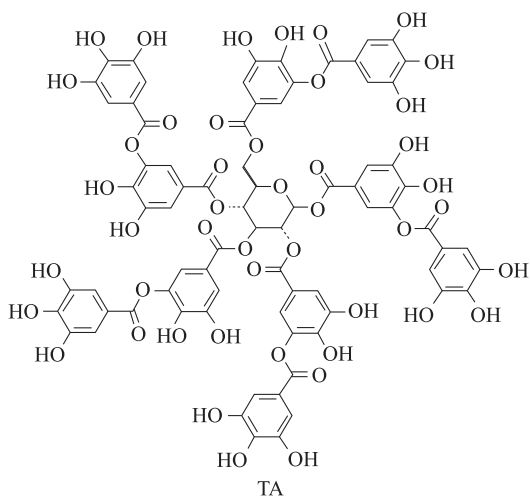


图 1 单宁酸的结构式<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Structural formula of tannic acid<sup>[8]</sup>

首先单宁酸可以与蛋白质、多糖、生物碱等生物大分子发生反应。例如可以使酒中的蛋白质杂质沉淀,或者用于鞣制皮革增加其柔韧性。这种易与蛋白质反应的性能被称为单宁酸的收敛性。Haslam 提出的“手套-手”机制很好地解释了这一点<sup>[9]</sup>。由于疏水作用,当多酚靠近蛋白质时会优先向蛋白质中疏水基团较为集中的地方接近,附近的氨基酸侧链因此紧密围绕多酚分子形成疏水袋,袋内的氨基、羟基等基团与多酚以氢键形式结合,最终形成复合物。这种特性使得单宁酸在生理环境中具有极大的优势,能与细胞、细菌表面或者生物体内的蛋白质结合,表现出止血、抗菌、抗病毒等性能。

其次,单宁酸可以与金属离子螯合<sup>[10]</sup>。Guo 等<sup>[11]</sup>研究发现 TA 可以与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等 16 种金属离子形成稳定的配位化合物。这是因为 TA 分子中存在的邻位酚羟基易形成氧负离子,围绕一个中心的金属离子配位,形成稳定的环状螯合物。并且在螯合过程中 TA 也可能与金属离子发生静电相互作用,或者对金属离子进行还原,例如将  $\text{Fe}^{3+}$ 、

$\text{Ag}^{+}$  等还原至低价态甚至是金属纳米颗粒<sup>[12]</sup>。因此,研究人员常常利用单宁酸向材料中引入具有功能性的金属离子,从而提升导电性、导热性、生物学性能等。例如 TA 还原银纳米颗粒的引入可以提升材料的抗菌能力<sup>[10]</sup>;在材料表面通过共价/非共价作用制备的 TA/ $\text{Ca}^{2+}$  涂层能有效激活凝血酶、血小板和凝血因子,缩短凝血时间<sup>[13]</sup>;设计材料时加入单宁酸与  $\text{Fe}^{3+}$  形成的配合物纳米颗粒可用于光热转换<sup>[14]</sup>、消炎杀菌,等等。

第三,使用单宁酸制备的材料具有普遍黏附性,表现出优越的皮肤亲和力和水下黏附能力<sup>[15]</sup>。对单宁酸黏附性能的研究最早是由贻贝黏附现象衍生而来。贻贝能够牢固地黏附在各种水下表面而不脱落。人们研究发现实现这种湿黏附的关键是贻贝蛋白中存在的邻苯二酚基团<sup>[16]</sup>,它可以与材料表面的  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$  和  $-\text{COOH}$  等基团相互作用,产生氢键、金属配位、 $\pi$ - $\pi$  堆积、硫醇还原等作用,从而有效地附着在各种基材表面<sup>[17]</sup>。TA 分子中存在 5 个邻苯二酚基团,是贻贝仿生材料中较为典型的一种,已被制成多种黏附材料、胶粘剂<sup>[10]</sup>,适用于各种潮湿的血液、体液环境,表现出良好的水下黏附能力<sup>[18]</sup>。

## 1.2 单宁酸的生物学性能

单宁酸的多元酚结构赋予它一系列独特的化学性质,也因此表现出许多优异的生物学性能,例如止血、抗菌、消炎、抗氧化、抗癌等等,已被美国食品和药物管理局批准用于食品和医药<sup>[19]</sup>,在生物医药的多个领域都有所应用。

### (1) 单宁酸的止血性能及机理

单宁酸又称鞣质,是药材五倍子的主要有效成分之一<sup>[4]</sup>。五倍子具有良好的敛汗止血效果,在临床上常用于治疗消化道出血<sup>[20,21]</sup>、便血痔血<sup>[21]</sup>、外伤出血,在《本草纲目》、《本草拾遗》、《开宝本草》等医书中均有收录,常见的药物产品有复方止血消炎软膏<sup>[22]</sup>。作为其主要成分,单宁酸也具有止血作用<sup>[23]</sup>,在许多研究中都表现出优异的止血性能<sup>[24]</sup>。

对于单宁酸止血机理的研究,还尚未有定论,认可度较高的说法是单宁酸具有良好的生理活性,可以与某些血液内容物发生反应,使血液凝固,从而止血。首先,单宁酸可以改变红细胞的表面性

质,促进其凝聚。1929 年的一项研究表明,单宁酸可以降低红细胞表面的亲水性,使得表面电位发生变化,从而聚集红细胞<sup>[25,26]</sup>。Boyden<sup>[27]</sup> 对此现象进行了深入探索,发现单宁酸不仅能够凝聚红细胞,还能提升红细胞对某些蛋白质的吸附能力。其次,单宁酸可以促进血小板的生成<sup>[28]</sup>,这是因为 TA 会加速巨噬细胞的分化和成熟,起到升血小板的作用,因此 TA 可以促进血液中血细胞的增殖和聚集。此外,由于 TA 与蛋白质发生反应的特性,当在血液

环境中时,单宁酸结构中的酚羟基会与血浆蛋白的氨基通过疏水相互作用和氢键相互作用产生交联<sup>[29]</sup>,形成血液凝块<sup>[24]</sup>,快速凝血。这种对血浆蛋白的吸附、交联,也会包裹血液中的血细胞,促进红细胞、血小板的黏附、激活<sup>[30]</sup>,达到止血效果。除了可与血液内容物发生反应之外,也有研究认为单宁酸是一种带负电的酚类分子,可以与血浆蛋白中的亲核分子产生强相互作用,从而激活凝血因子Ⅻ,提高材料的止血能力<sup>[31,32]</sup>。

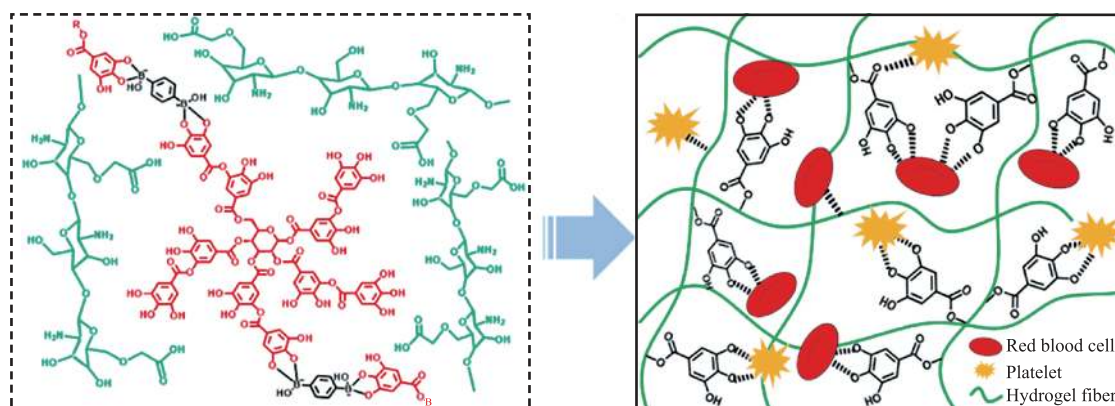


图 2 单宁酸水凝胶与血细胞作用的机理示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of the interaction between tannic acid hydrogels and blood cells<sup>[31]</sup>

综上,单宁酸的止血机理可以分为两部分。一方面,TA 可以吸附红细胞、血小板,促进血小板的生成,将红细胞和血小板富集于创口处,促进血液凝固;另一方面,单宁酸会与血液中的多种蛋白质产生相互作用,使其凝结,包裹血细胞,产生凝血。因此,当 TA 直接接触血液时,表现出良好的凝血能力<sup>[24]</sup>。

## (2)单宁酸的其他生物学性能

除了止血性能之外,单宁酸还有许多其他优异的生物学性能。例如单宁酸可以与细菌表面蛋白质作用,破坏细菌的细胞壁及细胞膜<sup>[33]</sup>、抑制细菌生物膜的形成<sup>[34]</sup>,从而杀菌并抑制细菌增殖。TA 结构中的邻苯酚基团有很强的供氢能力,可以捕捉组织中的活性氧(Reactive Oxygen Species,ROS),抑制自由基,达到抗氧化的效果<sup>[35,37-39]</sup>。此外,单宁酸还被发现能够刺激成纤维细胞生长因子的分泌<sup>[40]</sup>,促进伤口愈合<sup>[35,37]</sup>;抑制多种癌细胞的生长、增殖并促进其凋亡<sup>[41,42]</sup>等。因而单宁酸可以解除伤口愈合过程中微生物感染、活性氧生成、延迟凝

血和慢性炎症的限制<sup>[43]</sup>,对制备高性能生物医用材料具有重要意义。

## 1.3 单宁酸止血材料的设计思路

在开发止血材料时,首先应当明确应用背景和产品需求,依据各项要求提出关键的性能指标,再针对这些指标进行材料设计。Guo<sup>[3]</sup>提出了设计止血材料时要考虑的两个主要因素:活性化学成分和材料形式。单宁酸作为一种具有良好的理化性质和生物学性能的植物多酚,十分适合作为活性成分加入材料中。依据不同的创口类型及材料要求,可以将 TA 止血材料的设计思路分为以下几种。

首先是针对生活中常见的浅层创口,如刮伤、擦伤等。这类创口出血量小、愈合时间短,产品需求量大、商用品类多,对止血的要求不高。研究的重心应当放在降低生产成本、增加材料的使用舒适度和多功能性上。因此可以在止血海绵、止血凝胶等成熟产品的基础上,直接将单宁酸作为止血组分加入其中,利用单宁酸与血细胞、血浆蛋白之间的

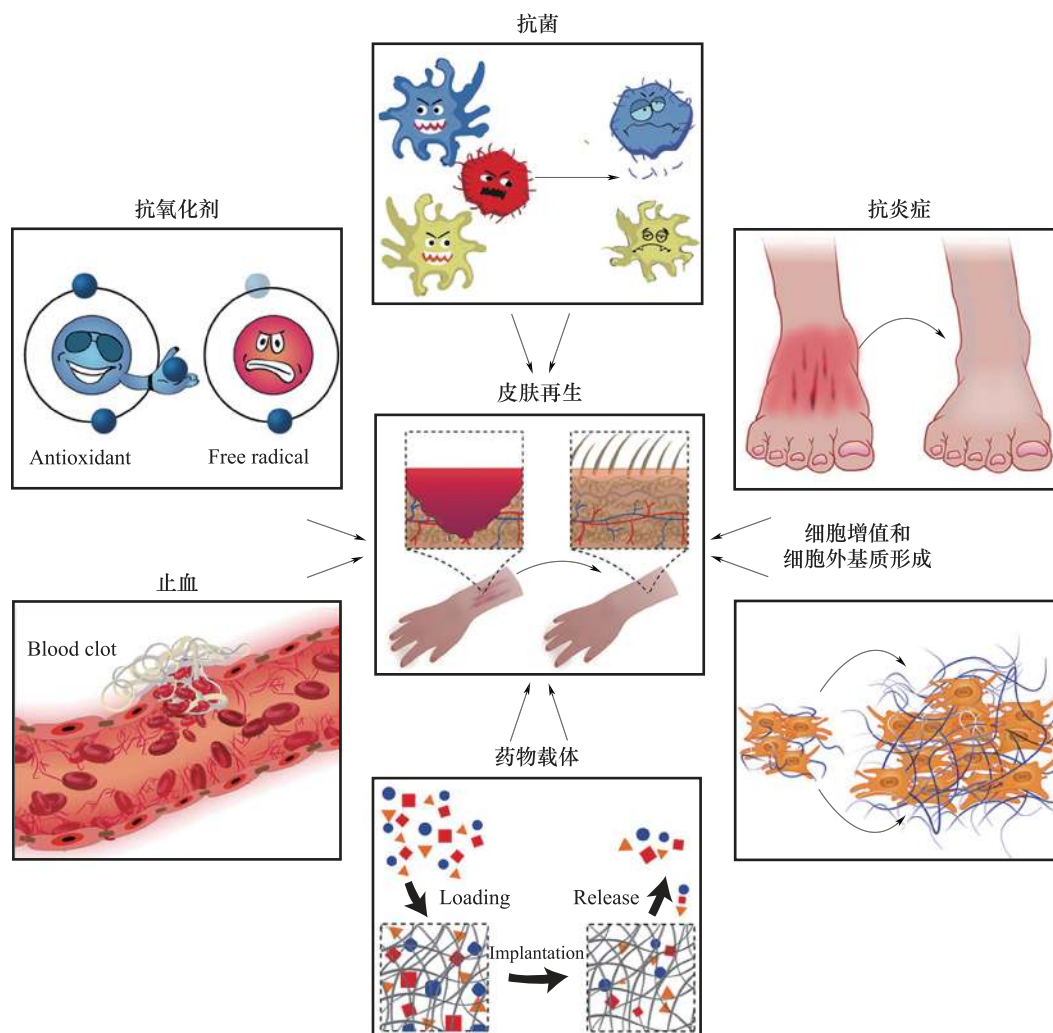


图3 单宁酸复合水凝胶在伤口愈合过程中的作用示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the action of tannic acid composite hydrogels in the process of wound healing<sup>[44]</sup>

相互作用,促进血液凝块产生而止血。同时 TA 也可以兼顾抗菌、消炎、促愈合的问题,价格低廉,完美契合材料要求。其次针对出血多而急的深层创口,例如动脉出血,需要快速堵住出血口防止产生过多失血,因此需要设计能耐受动脉压冲击并且牢牢黏附在创口上的高强高黏材料。可以仿照贻贝黏附的机理,利用单宁酸良好的水下黏附效果,制备止血胶粘剂、封闭剂。单宁酸基胶粘剂具有良好的水下黏附性,能够黏附湿态组织并封闭出血创口,防止血液渗漏。TA 的强交联作用使得材料具有较高的强度,从而抵挡血流阻止血液流失,表现出优异的止血封闭效果。第三种设计思路是针对褥疮和糖尿病足伤口等反复溃烂出血甚至坏死的慢性病创口。这类创口对材料要求极高,不仅需要

止血抗菌还需要具有透气性、可更换性,能够承受背部、足部压力、促进“退糖”、能够监测创口恢复情况等等,单一的材料难以满足性能要求。因此可以凭借单宁酸无毒并且可以和生物大分子、金属等材料发生反应的特性,组合多种材料。例如,Liu 等<sup>[45]</sup>向聚丙烯酰胺-丙烯酸腺嘌呤聚合物网络中引入单宁酸修饰的聚吡咯纳米颗粒,制备出的高透明导电水凝胶贴片能够加速止血、预防创面感染,并且可以直观地监测创面愈合状态、实现间接血糖监测,在糖尿病足的治疗方面具有重大意义。这种利用单宁酸引入多种材料的方式有利于构建多组元体系,获得具有良好综合性能的止血材料。上述思路是 TA 止血材料的设计中较为常见的,在实际应用中可以将这几种思路结合,以制备出理想的止血

材料。

## 2 单宁酸止血材料的分类

先进止血材料的设计往往较为复杂,因此本文依据材料形式对单宁酸止血材料进行了分类。大致可以分为止血水凝胶、止血胶黏剂、止血海绵、止血涂层和止血颗粒五大类。

### 2.1 止血水凝胶

水凝胶是一类含水量极高的聚合物,类似细胞外基质,具有可控的力学性能和良好的生物相容性<sup>[46]</sup>,可以保持伤口表面湿润并十分易于制备和改性,在生物医用材料方面应用广泛。单宁酸分子中含有丰富的羟基,可以通过形成氢键、离子键、配位键等多种方式参与止血水凝胶的制备,具有极大的应用潜力。

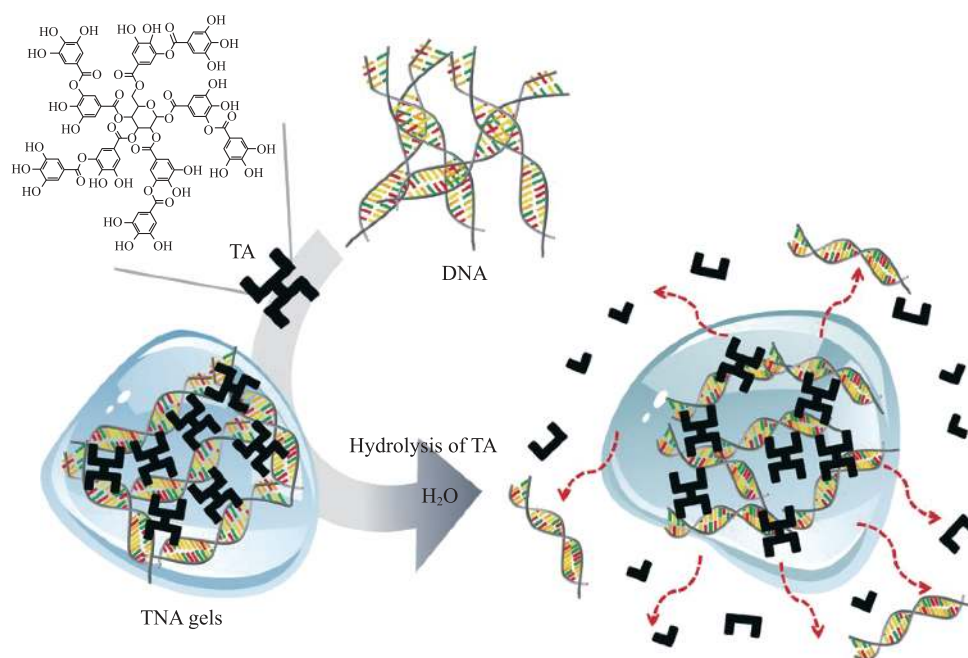


图4 单宁酸-DNA水凝胶在伤口愈合过程中的作用示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the role of tannic acid-DNA hydrogels in the wound healing process<sup>[44]</sup>

上述单宁酸交联的天然材料水凝胶已被证实具有良好的止血性能,但其天然基体通常十分柔软,机械性能较差,因此可以将TA与人工材料结合,或者引入一些无机填料来改变这个缺点。例如Fan等<sup>[49]</sup>使用单宁酸作为交联剂,制备了多重氢键交联的聚丙烯酰胺-单宁酸水凝胶,在保持高韧高强

### (1) 固定形状水凝胶

由于单宁酸与生物大分子反应的特性,研究人员常常使用单宁酸作为蛋白质、多糖等天然材料的交联剂<sup>[15]</sup>。Zhou等<sup>[47]</sup>以凝胶多糖和单宁酸为原材料,通过杂化退火的方式合成了一种适用于伤口愈合全过程的止血抗菌水凝胶。研究发现该材料在体温下可以持续释放单宁酸,当在大鼠尾部创口使用该杂化水凝胶时,失血量和止血时间明显减少,表现出抑制出血和促进凝血的特性。Shin等<sup>[48]</sup>直接混合TA和DNA,提出了一种快速制备大量DNA基止血水凝胶的新技术。在制备过程中,单宁酸与DNA链上的磷酸二酯键交联,当[DNA的碱基对]/[单宁酸]的化学计量比约为1时,水凝胶会自发稳定形成,并能封装和释放DNA。由于材料中含有TA,表现出良好的组织黏附性和显著的止血性能,使小鼠肝脏出血模型的止血时间从133s缩短至53s。

的同时能有效黏合组织,十分契合黏附止血水凝胶的要求。有研究者对其进行了改进<sup>[50]</sup>,在原有基体上添加硅酸铝黏土矿物,作为额外的物理交联剂增强水凝胶,并研究了其止血性能。发现改性后的水凝胶可抵抗5.65MPa的外界压力,黏附强度提升至基体的20倍,达到50kPa,可迅速黏附并封闭出血

创口。在体外试验中将大鼠股动脉止血时间从148s缩短至24s,表现出极佳的止血性能。Zeng<sup>[51]</sup>在更换另一种无机纳米颗粒进行实验后,也得到了类似的结论,所以这种聚丙烯酰胺-单宁酸-无机颗粒的止血材料体系可能是通用的,值得在之后的研究中进一步探索。

## (2) 无定形水凝胶

固定形状水凝胶制备简单,是研究的最为广泛的一种,但难以贴合不规则创口,使用存在一定的局限性。由于单宁酸具有极高的反应活性,能够快速聚合,因此研究人员使用TA设计了多种可注射水凝胶。使用时,无定形的水凝胶前体溶液会迅速凝固,可以匹配伤口形状,相较于固定形状水凝胶,能够更好地黏附并填补创口,阻止出血。Geng等<sup>[31]</sup>成功合成了一种可注射、可喷洒的多酚水凝胶,通过TA和羧甲基壳聚糖之间形成的氢键和TA与苯硼酸间形成的动态硼酸酯键进行自组装,10s左右即可快速凝固填充创口,使小鼠肝脏出血量减少77%。对经血液处理过的水凝胶进行红外测试发现-OH和C=O的吸收峰都发生偏移,表明是血液和水凝胶组分间的强相互作用产生快速凝血。Ahmadian<sup>[44]</sup>简单混合明胶和单宁酸,制备了具有pH响应性的多功能止血水凝胶。该水凝胶数十秒即可成型,具有明显的多孔结构和较高的溶胀率,可以迅速集中凝血因子,TA等活性组分也可以促进止血。应用于鼠尾断口时可将止血时间缩短至1min,失血量也明显降低。

## 2.2 止血胶黏剂

在临床上常常会遇到一些大出血的病例,需要快速堵住出血口,但如何抵挡高压血流的冲击是一个十分困难的问题。可注射水凝胶能够填充创口,但难以应对动脉出血等情况,其前体溶液在凝固之前就可能被高压血流冲散,并且黏附强度和机械性能也较低,封闭效果不好。针对此问题,研究人员提出了止血胶黏剂和封闭剂的概念,例如纤维蛋白胶、聚乙二醇粘附剂和仿生黏附封闭剂等<sup>[52]</sup>。单宁酸含有丰富的儿茶酚基团,具有良好的湿黏附性能,并且氧化为邻醌的儿茶酚基团还能促进蛋白质和聚合物的交联反应,使材料具有内聚性和弹性,表现出更高的强度。因此作为仿贻贝黏附材料中

较为典型的一种,得到了广泛的应用。Kim等<sup>[53]</sup>通过直接混合聚乙二醇和单宁酸制备了一种名为TAPE的医用胶黏剂,与纤维蛋白胶相比,黏附强度增加了250%,可以在至少60次黏附-分离循环中保持良好的黏附稳定性,紧密封闭创口。在同样的受伤情况下,出血量不到纤维蛋白胶组的三分之一,表现出良好的止血性能。并且这种新型TAPE材料是可以降解的,在初始的11天内观察到了80%的降解,更有利于创口的恢复和生长。Zhang等<sup>[54]</sup>使用单宁酸和N-羟乙基丙烯酰胺制备出了止血黏附剂,与猪皮的黏附强度最高可达38.51kPa,并且冷冻干燥再水合之后仍能保持初始良好的黏附性和止血性能,十分适合作为紧急情况下自救的黏性止血材料。

为了进一步提升材料的止血能力,福州大学Yang<sup>[55]</sup>课题组不仅模仿贻贝足蛋白的化学成分,还模仿其层次结构,制备了一种止血胶黏剂SFT。相较之前的仿贻贝黏附研究,SFT形成分层组装结构的机制更为简单,只需使用单宁酸和丝素蛋白直接混合。TA中丰富的酚羟基触发了SF从随机线圈到 $\beta$ -片的构象转变,形成直径为30nm左右的纤维,并自发组装而形成如图8(c)所示的纳米纤维。这种纤维结构使得胶黏剂具有良好的机械韧性,达到 $123.1 \pm 11.5 \text{ kJ/m}^3$ 。体外黏附测试表明,胶黏剂在1min时黏附强度达到86.1kPa,20min后的黏附强度达到134.1kPa,能够应用于潮湿和动态环境,例如密封跳动的心脏和充满液体的肠道。由于SFT中的酚部分与血蛋白中的亲核试剂之间的强相互作用,加速了血小板聚集和凝血因子的激活,因此SFT的存在可以使血液凝固时间减少到0.8min左右,有利于体内快速止血。之后,该团队进一步对其进行了优化,在原有基础上加入了壳聚糖,制备了一种具有多孔结构的止血胶黏剂<sup>[32]</sup>。相较之前的纤维结构,新的多孔结构赋予了它快速吸液的能力,止血效率达到前述报道的最高值 $96.5\% \pm 2.1\%$ ,并且该材料基本无细胞毒性,在局部急性伤口和大出血中表现出色。综上,单宁酸基止血封闭剂克服了商用密封剂湿态附着能力差、细胞毒性大、难以降解<sup>[52,56]</sup>等缺点,表现出极大的发展潜力。

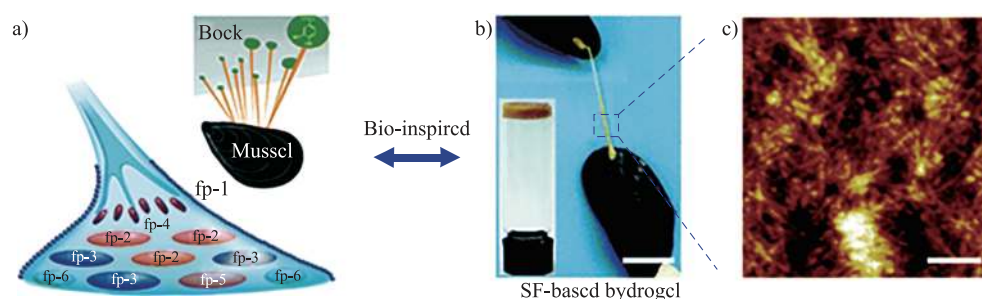


图5 仿生单宁酸基水凝胶密封胶的设计(a)贻贝足蛋白示意图,附图为黏着在岩石表面的贻贝;  
(b)单宁酸基密封胶用作人工缝线连接两只贻贝表面;(c)密封胶典型纳米纤维结构的 AFM 图像,比例尺:200nm<sup>[55]</sup>

Fig. 5 Design of a bionic tannin acid-based hydrogel sealant(a)Schematic diagram of mussel foot protein with an attached mussel adhering to the rock surface;(b)tannic acid-based sealant used as an artificial suture to connect the surface of two mussels;(c)AFM image of the typical nanofiber structure of the sealant,scale bar:200nm<sup>[55]</sup>

### 2.3 止血海绵

面对出血量大、创伤面积大的严重创口时,人们常常使用具有较高孔隙率的止血海绵以快速止血。传统的商用海绵存在降解过快、力学性能差、脆性大、炎症反应剧烈等等问题,因此研究人员使用单宁酸对其做出了许多改进。例如,为了改善传统壳聚糖海绵降解性能差的缺陷,蓝广芊<sup>[57]</sup>团队用单宁酸交联壳聚糖/明胶材料,通过冷冻干燥法制备了一种止血海绵,6周后即可完全降解,是一类可吸收的止血海绵材料。针对壳聚糖海绵脆性大的问题,Cao等<sup>[58]</sup>引入单宁酸作为二级交联剂,合成了一种双交联壳聚糖海绵。壳聚糖中的-NH<sub>2</sub>与海绵中的单宁酸的邻苯没食子酸形成大量氢键,显著提高了海绵的水/血稳定性。研究发现添加TA之后海绵的柔韧性提升,更不容易损伤创口。并且材料的抗菌性能和抗氧化性增强,失血量和止血时间随TA的增加而减少,止血效果明显。

Yu等<sup>[59]</sup>报道了一种具有良好柔韧性、光热抗菌性和吸湿性的止血海绵,以壳聚糖/丝素蛋白作为支架,单宁酸/铁离子(TA/Fe<sup>3+</sup>)作为光热治疗的刺激反应剂。添加单宁酸之后,材料的孔径变细,并且失血量、止血时间、体外凝血指数都有所下降,红细胞形态也更加稳定,呈现典型的圆盘状。这证明单宁酸-金属离子络合物的引入有助于提升材料的止血效果。基于类似的思考,Chen等<sup>[60]</sup>制备了一种TA/Cu<sup>2+</sup>交联的季铵盐壳聚糖和羧化纤维素纳米纤维基海绵CQTC。该海绵具有能快速止

血和伤口愈合的微通道结构。如图6所示,加入TA/Cu<sup>2+</sup>做交联剂之后,在水凝胶原有的管壁结构之间出现了连接,呈现出相互连通的三维通孔。TA/Cu<sup>2+</sup>相当于这个海绵框架中的“钢筋”,使海绵的孔隙结构更加牢固,更不容易受到损坏,按压之后可以恢复原始形状。高达99.7%的孔隙率赋予了材料快速止血的特性,也更有利于伤口换气,阻止厌氧菌的繁殖,表现出单宁酸改性海绵在止血和伤口愈合方面的优势和潜在应用。

### 2.4 止血涂层

由于TA可以和生物大分子结合,以及和金属离子形成配位配合物,从而吸附于各种尺寸、结构以及不同材料的表面<sup>[39,61]</sup>,因此可以被用于在不同基底上制作涂层材料。为了提升涂层的牢固度和性能,常常通过交替吸附,逐层组装(Layer-by-layer,LbL)的方式制成多层<sup>[62]</sup>涂层材料,涂覆于纱布<sup>[29]</sup>、止血海绵<sup>[13,63]</sup>、注射器针头<sup>[64]</sup>、导管<sup>[65]</sup>或者支架等表面,应用广泛。

科学家首先在纱布、海绵等常规材料表面进行了实验。这类材料主要是通过孔隙结构吸收血液,浓缩凝血因子达到止血效果。因而在其表面制备涂层时,需要注意不能堵塞孔隙,影响多孔结构。Shukla等<sup>[63]</sup>探索了在明胶海绵表面制备单宁酸/凝血酶涂层的方法。传统的涂层制备方法不适合蛋白质,也难以满足凝血酶在pH7.4的活性要求。因此该团队选用单宁酸为原料,通过氢键相互作用在凝血酶稳定的状态下用喷雾LbL法组装了活性凝

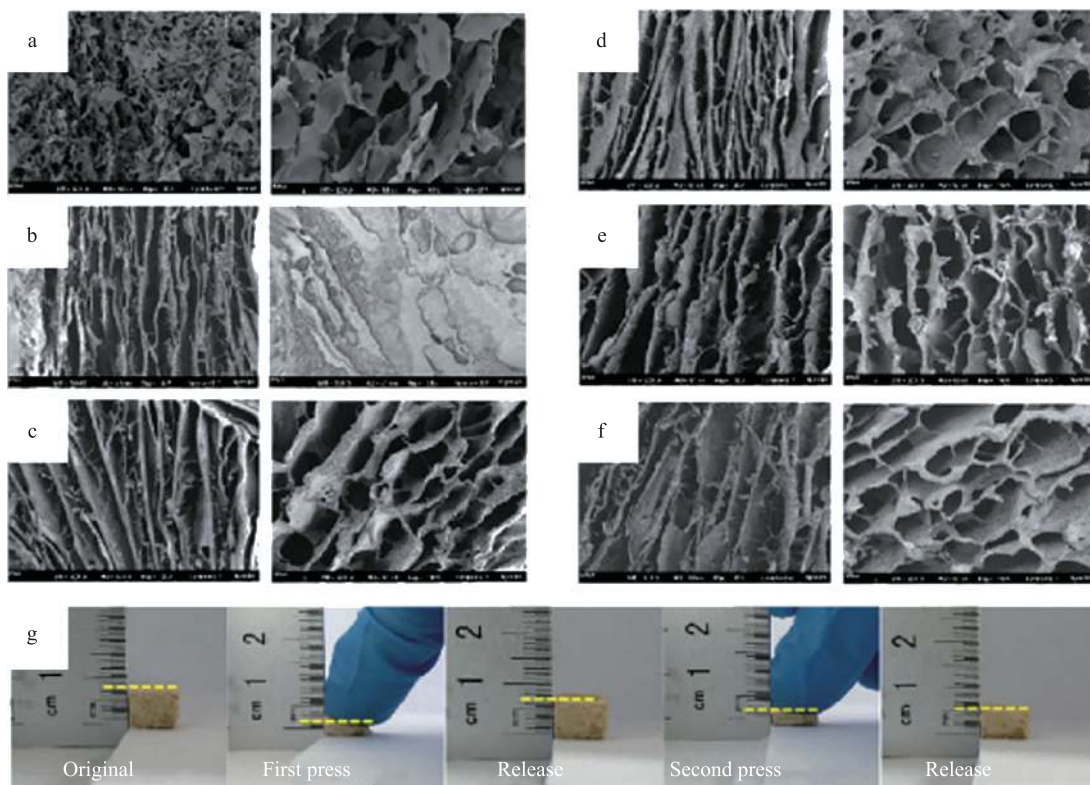


图6 单宁酸海绵的孔状结构及按压循环图

(a)季铵盐化壳聚糖海绵 QCS 的扫描电镜图;(b)季铵盐壳聚糖和羧化纤维素纳米纤维海绵 CQTC0 的扫描电镜图;  
(c)-(f)不同单宁酸和铜离子含量的止血海绵 CQTC1.5,CQTC3,CQTC5,CQTC10 扫描电镜图;(g)单宁酸海绵 CQTC 的压缩循环图<sup>[60]</sup>

Fig. 6 Pore structure and pressing cycle diagram of tannic acid sponge

(a)SEM spectra of Quaternized chitosan sponge(QCS);(b)SEM spectra of Quaternized chitosan(QCS)and Carboxylated cellulose nanofibers(CCNF)sponge CQTC0;(c)-(f)SEM spectra of CQTC hemostatic sponges with different contents of tannic acid and copper ion:CQTC1.5,CQTC3,CQTC5,CQTC10;(g)compression cycle diagram of tannic acid sponge CQTC in compression<sup>[60]</sup>

血涂层。测试发现(凝血酶/单宁酸)<sub>n</sub>膜的厚度在纳米级别且厚度可控。当负载于明胶海绵衬底时,不会影响其孔隙结构和吸液能力。并且单宁酸涂层可以释放活性凝血酶,在60s内完成止血,比传统的明胶海绵止血时间缩短了104s。类似的,Song等<sup>[29]</sup>在医用纱布上组装了TA-Fe络合涂层,明显提升了纱布对血浆蛋白和纤维蛋白原的吸附能力,能快速形成血栓,血液在15min完全凝结。如图7所示,Tan<sup>[13]</sup>在甲壳素纳米纤维海绵表面逐层沉积锚定单宁酸/钙离子制备了涂层。引入该涂层之后,材料的孔径没有明显的变化,抗压缩性能、抗菌性能和止血性能都有所提升。可以通过多孔结构和TA、钙离子的释放提升材料的血小板聚集活性,实现双重止血。

止血涂层不仅可以制备在止血材料的表面,也

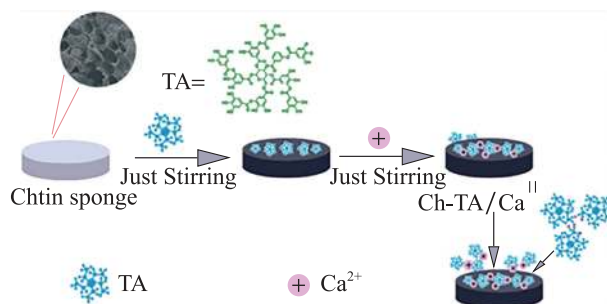


图7 单宁酸在海绵表面涂层形成示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of formation of tannic acid coating on sponge surface<sup>[13]</sup>

可以直接制备在医疗器械表面以阻止微创创口处的出血,简化后续止血操作流程,降低患者不适。如图8所示,为了改善穿刺手术中的出血问题,Yin

等使用单宁酸和明胶通过简单的混合-沉积-涂覆-干燥的方法制备了能应用于动脉穿刺的止血针。该止血针头表面包被干态水凝胶涂层,穿刺时可原位形成固相-水凝胶转变,封堵创口<sup>[64]</sup>。止血涂层经体外测试可抵抗 990mmHg 的爆破压力,黏附力达到 30.7kPa,比海藻酸钠水凝胶(2.3kPa)和纤维蛋白胶(8.6kPa)的黏附力要高得多,同时,在大

鼠腹主动脉和静脉穿刺中都能够实现完全止血,并且不形成血栓,血管内血液仍保持正常流动。由上述研究可见,使用单宁酸制备止血涂层能够引入从蛋白质到多糖的一系列大分子,不受界面修饰剂和表面之间的化学特异性的要求,也不受复杂仪器的使用和底物大小和形状的限制,是一种通用的自组装技术。

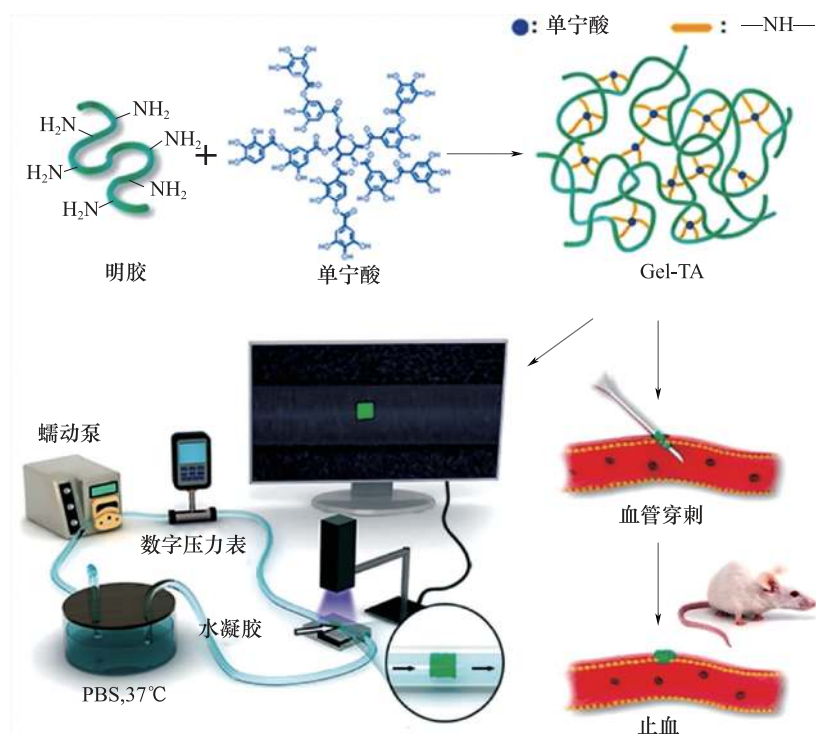


图8 单宁酸止血涂层的形成和止血针体外评价示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of the formation of tannic acid hemostatic coating and illustration of the hemostatic needle in vitro evaluation<sup>[64]</sup>

## 2.5 止血颗粒

止血颗粒以其便携、能够适应多种创口,快速止血等特点而为人们所熟知,但是常规的无机止血颗粒例如矿物沸石、蒙脱土、高岭土、介孔二氧化硅等存在使用时放热,易造成烧伤和难以剥离创口、易残留、生物相容性不好、降解性能差等问题<sup>[66]</sup>。因此,研究人员利用 TA 对这些止血颗粒进行了改进,例如,Wang 等<sup>[67]</sup>在介孔二氧化硅微粒(Mesoporous Silica Nanoparticles, MSN)表面负载单宁酸,明显改善了材料的血液相容性和凝血性能。通过共价耦联和静电吸附,在二氧化硅颗粒表面接枝了单宁酸,阻止红细胞直接接触 MSN 表面,降低了

材料的溶血率。当材料接触血液时,会迅速释放单宁酸,与血浆蛋白交联,快速止血。并且研究发现,随着 TA 负载量的增加,出血控制和抗菌效率同时提高,体外和体内止血时间缩短 65%,表现出极佳的综合性能。Chen 等<sup>[68]</sup>利用单宁酸与金属离子之间的相互作用,设计了一种钙交联单宁酸包被介孔二氧化硅/银 Janus 纳米颗粒。选用多步法,先制备了负载银离子的纳米颗粒,再用单宁酸还原颗粒表面的银离子,最后将颗粒浸入钙离子溶液中与邻苯三酚基团络合,形成了不对称的 Ca-TA-MSN@Ag 纳米止血颗粒。该颗粒具有高比表面积( $510.62\text{m}^2/\text{g}$ )和大孔体积( $0.48\text{m}^3/\text{g}$ ),能够快速浓缩血液中的水分。材料中含有的单宁酸、钙离子和负电颗粒三种凝血

因子协同作用,诱导红细胞聚集,加速凝血级联反应,促进止血。与纯二氧化硅微粒相比,Ca-TA-MSN@Ag 将止血时间缩短至 50%左右。

单宁酸不仅可以对无机止血颗粒进行改进,还可以用于设计新型的有机止血颗粒。Liu 等<sup>[65]</sup>通过将带正电的季胺化淀粉和单宁酸交替组装在多孔淀粉微粒上,制备了具有良好血液相容性的淀粉基止血微粒。研究发现,最外层为多酚层的止血颗粒具有显著变好的血小板黏附/激活和红细胞黏附性能,止血性能也最好,能有效治疗体内顽固性出血。如图 9 所示,Li 等<sup>[24]</sup>以单宁酸为交联剂,淀粉、羧甲

基壳聚糖、透明质酸为原料设计了一种能够促愈合的多糖止血微粒。在接触血液时可以吸收水分原位形成水凝胶,与组织二次交联封闭创口。通过测试活化部分凝血活酶时间(Activated Partial Thromboplastin Time, APTT)和凝血酶原时间(Prothrombin Time, PT)发现这种微粒可以同时激活内源性和外源性止血通路,快速吸收并浓缩血液,将凝血时间由 436.8s 缩短至 126s。而且与商用材料 Celox 相比,单宁酸止血微粒对革兰阴性菌和阳性菌均表现出更好的广谱抗菌活性,可在 14 天内迅速修复伤口,具有重要的临床应用前景。

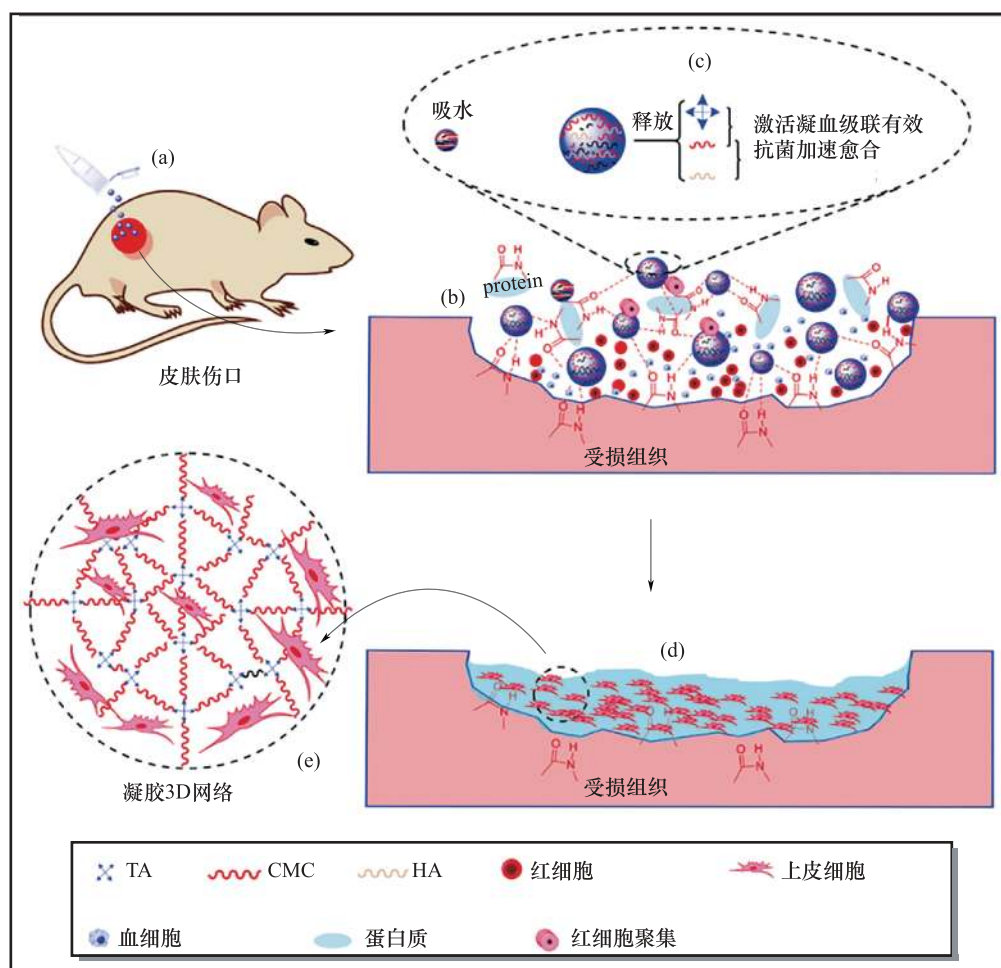


图 9 多糖止血微粒在受损组织处的作用机制图(a)将微粒涂抹在伤口表面;(b)微粒与组织发生二次交联;(c)微粒吸水膨胀,释放 TA;(d)在创口表面形成水凝胶;(e)水凝胶为不同细胞的增殖和迁移提供了三维网络结构<sup>[24]</sup>

Fig. 9 Diagram of mechanism of action of polysaccharide hemostatic particles at damaged tissues. (a) Application of the particles on the wound surface; (b) Secondary cross-linking between particles and tissue; (c) Particles absorb water and expand to release TA; (d) formation of a hydrogel on the wound surface; (e) Hydrogel provides a 3D network structure for the proliferation and migration of different cells<sup>[24]</sup>

3 总结及展望

单宁酸作为一种具有极高反应活性和良好生

物学性能的植物多酚,可以提升材料的止血、抗菌黏附等性能,是一类十分有前景的材料改性剂。目前已经报道的典型单宁酸止血材料如表 1 所示。

表 1 典型单宁酸止血材料  
Table 1 Typical hemostatic materials based on tannic acid

| 材料类型  | 原材料                                   | 优点                        | 止血效果                                         | 参考文献 |
|-------|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|------|
| 止血水凝胶 | TA、DNA                                | 制备简单、黏附、可降解               | 小鼠肝脏创口 53s 止血                                | [48] |
|       | TA、丙烯酸胺、高岭土纳米粒子                       | 高韧、高强、高黏附                 | 大鼠股动脉创口 24s 止血                               | [50] |
|       | TA、明胶                                 | pH 响应性、可载药、抗菌             | 大鼠断尾创口 67s 止血                                | [31] |
| 止血胶黏剂 | TA、聚乙二醇                               | 黏附强度比纤维蛋白胶增加 250%,可降解     | 小鼠肝脏创口 120s 止血,失血量<br>为纤维蛋白胶组的 $\frac{1}{3}$ | [53] |
|       | TA、丝素蛋白                               | 具有仿贻贝蛋白层次结构、高韧性、高黏附       | 大鼠肝脏创口立即止血,失血量<br>为氰基丙烯酸酯组的 $\frac{1}{5}$    | [55] |
| 止血海绵  | TA、季铵盐化壳聚糖、羧化纤维素纳米纤维、Cu <sup>2+</sup> | 具有分层多孔结构、高孔隙率、高吸液率、抗菌     | 小鼠断尾、肝撕裂止血模型、股动脉止血模型的止血时间分别为 81s、40s、206s    | [60] |
| 止血涂层  | TA、Fe <sup>3+</sup>                   | 涂层长期稳定、可吸附纤维蛋白原           | 兔耳静脉创口 45s 止血                                | [29] |
| 止血颗粒  | TA、介孔二氧化硅                             | 低溶血率、抗菌                   | 大鼠断尾创口 123s 止血                               | [67] |
|       | TA、淀粉、羧甲基壳聚糖、透明质酸                     | 激活内源性和外源性止血通路、良好的生物相容性、抗菌 | 大鼠肝脏、股动脉创口止血时间分别为 85s、97s                    | [24] |

由上表可见 TA 止血材料制备简单,无须引入额外的交联剂、引发剂、促进剂;形式多样,已被制备成水凝胶、海绵、涂层、颗粒等多种形式;性能优异,可以提升材料的凝血、抗菌性能,表现出明显的优势,但在实际应用中仍存在着一定的问题。例如单宁酸在反应过程中极易氧化,且氧化过程难以控制。氧化形成的醌结构一方面可以增加材料的内聚性,提升材料强度,另一方面会降低材料的黏附性,因此设计 TA 黏附止血材料时需要依据性能要求,充分协调氧化过程。其次单宁酸材料可以通过释放 TA 达到止血、抗菌的效果,但不受控制的释放可能会损伤组织,引起炎症,因此需要探索缓解突释现象的方法,例如通过包埋、吸附的方式提升其缓释性能。最后单宁酸基止血材料常常具有极佳的黏附性,也被认为生物相容性良好和可以降解,但在某些情况下仍然需要面临更换和拆除问题,所以如何达到黏附材料的无创拆除将会是将来的研究重点。综上,单宁酸在止血材料的制备及应用方

面具有明显的优势,但仍存在需要改进的地方,应当综合调控反应条件,以期制得性能更优的 TA 止血材料。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

[1] CHAMPION H R, BELLAMY R F, ROBERTS C P, et al. A Profile of Combat Injury[J]. Journal of Trauma and Acute Care Surgery, 2003, 54(5): S13-S19. <https://doi.org/10.1097/01.TA.0000057151.02906.27>

[2] BEHRENS A M, SIKORSKI M J, KOFINAS P. Hemostatic strategies for traumatic and surgical bleeding[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2014, 102(11): 4182-4194. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35052>

[3] GUO B, DONG R, LIANG Y, et al. Haemostatic materials for wound healing applications[J]. Nature Reviews Chemistry, 2021, 5(11): 773-791.

- <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00323-z>
- [4] 郭姝彤,刘永仙,艾彩莲,等. 五倍子有效成分提取分离、药理作用及临床应用研究进展[J]. 陕西中医,2015,36(06):762-764.
- [5] SHI J, PUIG R, SANG J, et al. A comprehensive evaluation of physical and environmental performances for wet-white leather manufacture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 1512-1519.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.120>
- [6] 黄国柱. 用单宁酸预防黄酒非生物混浊的研究[J]. 酿酒科技, 2002(05): 67-68.
- [7] 常丽, 陈安国, 黄思齐, 等. 单宁酸在抗菌及伤口愈合中的研究进展[J]. 中国麻业科学, 2022, 44(01): 63-68.
- [8] ZHANG X Y, LIU M Y, ZHANG X Q, et al. Interaction of tannic acid with carbon nanotubes: enhancement of dispersibility and biocompatibility[J]. *Toxicology Research*, 2015, 4(1): 160-168.  
DOI: 10.1039/c4tx00066h
- [9] HASLAM E, LILLEY T H, CAI Y, et al. Traditional herbal medicines - the role of polyphenols[J]. *Planta Medica*, 1989(1): 1-8.
- [10] GUO J, SUN W, KIM J P, et al. Development of tannin-inspired antimicrobial bioadhesives[J]. *Acta Biomater*, 2018, 72: 35-44.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.008>
- [11] GUO J L, PING Y, EJIMA H, et al. Engineering Multifunctional Capsules through the Assembly of Metal-Phenolic Networks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(22): 5546-5551.  
<https://doi.org/1002/anie.201311136>
- [12] YI Z, LI X, XU X, et al. Green, effective chemical route for the synthesis of silver nanoplates in tannic acid aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 392(1): 131-136.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.045>
- [13] TAN L, ZHOU X, WU K, et al. Tannic acid/Ca(II)-anchored on the surface of chitin nanofiber sponge by layer-by-layer deposition: Integrating effective antibacterial and hemostatic performance[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 159: 304-315.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.098>
- [14] WANG Y, LIU F, YAN N, et al. Exploration of Fe(III)-Phenol Complexes for Photothermal Therapy and Photoacoustic Imaging[J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2019, 5(9): 4700-4707.  
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00711>
- [15] CHEN C, YANG H, YANG X, et al. Tannic acid: a crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: a review[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(13): 7689-7711.  
<https://doi.org/10.1039/d1ra07657d>
- [16] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.  
<https://doi.org/10.1126/science.1147241>
- [17] ZHANG W, WANG R X, SUN Z M, et al. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(2): 433-464.  
<https://doi.org/10.1039/c9cs00285e>
- [18] KE X, DONG Z, TANG S, et al. A natural polymer based bioadhesive with self-healing behavior and improved antibacterial properties[J]. *Biomater Sci*, 2020, 8(15): 4346-4357.  
<https://doi.org/10.1039/d0bm00624f>
- [19] NINAN N, FORGET A, SHASTRI V P, et al. Antibacterial and Anti-Inflammatory pH-Responsive Tannic Acid-Carboxylated Agarose Composite Hydrogels for Wound Healing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28511-28521.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b10491>
- [20] 程胜平, 周世龙, 陆维宏. 内镜直视下应用中药复方石榴皮五倍子诃子液对上消化道出血的疗效观察[J]. 中华中医药学刊, 2014, 32(02): 432-434.  
<https://doi.org/10.13193/j.issn.1673-7717.2014.02.073>
- [21] 樊祥堃, 潘翠屏. 五倍子液的制备及临床应用报告[J]. 苏州医学院学报, 1997(03): 430-431.
- [22] 宋昕祁, 管咏梅, 张建林, 等. 复方止血消炎软膏抗炎抑菌作用的实验研究[J]. 江西中医药, 2019, 50(12): 62-65.
- [23] 王鑫淼, 许杨, 王崧, 等. 植物化合物对血小板功能的影响[J]. 西部中医药, 2018, 31(01): 126-131.
- [24] LI N, YANG X, LIU W, et al. Tannic Acid Cross-linked Polysaccharide-Based Multifunctional Hemostatic Microparticles for the Regulation of Rapid Wound Healing[J]. *Macromol Biosci*, 2018, 18(11): e1800209.  
<https://doi.org/10.1002/mabi.201800209>
- [25] FREUND J. Phagocytosis of Red Blood-Cells Treated by Tannin[J]. *Proceedings of the Society for Experi-*

- mental Biology and Medicine, 1929, 26(9): 876-878.  
<https://doi.org/10.3181/00379727-26-4568>
- [26] FREUND J. On the Mechanism of Toxin-Antitoxin Reactions[J]. The Journal of Immunology, 1931, 21(2): 127-137.  
<https://doi.org/10.4049/jimmunol.21.2.127>
- [27] BOYDEN S V. The adsorption of proteins on erythrocytes treated with tannic acid and subsequent hemagglutination by antiprotein sera[J]. Journal of Experimental Medicine, 1951, 93(2): 107-120.  
<https://doi.org/10.1084/jem.93.2.107>
- [28] 吴苏南. 单宁酸对血小板生成的影响及抗辐射作用研究[D]. 重庆: 第三军医大学, 2015.
- [29] SONG B, YANG L, HAN L, et al. Metal Ion-Chelated Tannic Acid Coating for Hemostatic Dressing[J]. Materials(Basel), 2019, 12(11): 1803.  
<https://doi.org/10.3390/ma12111803>
- [30] LIU J Y, HU Y, LI L, et al. Biomass-Derived Multilayer-Structured Microparticles for Accelerated Hemostasis and Bone Repair[J]. Advanced Science, 2020, 7(22): 2002243.  
<https://doi.org/10.1002/advs.202002243>
- [31] GENG H, DAI Q, SUN H, et al. Injectable and Sprayable Polyphenol-Based Hydrogels for Controlling Hemostasis[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(2): 1258-1266.  
<https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01138>
- [32] QIAO Z, LV X, HE S, et al. A mussel-inspired supramolecular hydrogel with robust tissue anchor for rapid hemostasis of arterial and visceral bleedings[J]. Bioact Mater, 2021, 6(9): 2829-2840.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.01.039>
- [33] DONG G F, LIU H Y, YU X, et al. Antimicrobial and anti-biofilm activity of tannic acid against Staphylococcus aureus[J]. Natural Product Research, 2018, 32(18): 2225-2228.  
<https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1366485>
- [34] SAMOILOVA Z, TYULENEV A, MUZYKA N, et al. Tannic and gallic acids alter redox-parameters of the medium and modulate biofilm formation[J]. Aims Microbiology, 2019, 5(4): 379-392.  
<https://doi.org/10.3934/microbiol.2019.4.379>
- [35] NATARAJAN V, KRITHICA N, MADHAN B, et al. Preparation and properties of tannic acid cross-linked collagen scaffold and its application in wound healing [J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2013, 101(4): 560-567.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.32856>
- [36] LEE J H, PARK J H, CHO H S, et al. Anti-biofilm activities of quercetin and tannic acid against Staphylococcus aureus[J]. Biofouling, 2013, 29(5): 491-499.  
<https://doi.org/10.1080/08927014.2013.788692>
- [37] GAO X, XU Z, LIU G, et al. Polyphenols as a versatile component in tissue engineering[J]. Acta Biomater, 2021, 119: 57-74.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.11.004>
- [38] FAN H, WANG L, FENG X, et al. Supramolecular Hydrogel Formation Based on Tannic Acid[J]. Macromolecules, 2017, 50(2): 666-676.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02106>
- [39] DU Y, QIU W Z, WU Z L, et al. Water-Triggered Self-Healing Coatings of Hydrogen-Bonded Complexes for High Binding Affinity and Antioxidative Property[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(15): 1600167.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201600167>
- [40] CHEN Y Q, TIAN L B, YANG F Y, et al. Tannic Acid Accelerates Cutaneous Wound Healing in Rats Via Activation of the ERK 1/2 Signaling Pathways[J]. Advances In Wound Care, 2019, 8(7): 341-354.  
<https://doi.org/10.1089/wound.2018.0853>
- [41] 王宏英, 魏海峰, 王卫芳, 等. 单宁酸对肾癌细胞生长的抑制作用及其机制[J]. 中国免疫学杂志, 2019, 35(17): 2089-2093.
- [42] DARVIN P, BAEG S J, JOUNG Y H, et al. Tannic acid inhibits the Jak2/STAT3 pathway and induces G1/S arrest and mitochondrial apoptosis in YD-38 gingival cancer cells[J]. International Journal of Oncology, 2015, 47(3): 1111-1120.  
<https://doi.org/10.3892/ijo.2015.3098>
- [43] RODRIGUES M, KOSARIC N, BONHAM C A, et al. Wound Healing: A Cellular Perspective[J]. Physiol Rev, 2019, 99(1): 665-706.  
<https://doi.org/10.1152/physrev.00067.2017>
- [44] AHMADIAN Z, CORREIA A, HASANY M, et al. A Hydrogen-Bonded Extracellular Matrix-Mimicking Bactericidal Hydrogel with Radical Scavenging and Hemostatic Function for pH-Responsive Wound Healing Acceleration[J]. Adv Healthc Mater, 2021, 10(3): e2001122.  
<https://doi.org/10.1002/adhm.202001122>

- [45] LIU H, LI Z, CHE S, et al. A smart hydrogel patch with high transparency, adhesiveness and hemostasis for all-round treatment and glucose monitoring of diabetic foot ulcers[J]. *J Mater Chem B*, 2022, 10(30): 5804-5817.  
<https://doi.org/10.1039/d2tb01048h>
- [46] LIANG Y, HE J, GUO B. Functional Hydrogels as Wound Dressing to Enhance Wound Healing[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 12687-12722.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04206>
- [47] ZHOU Z, XIAO J, GUAN S, et al. A hydrogen-bonded antibacterial curdlan-tannic acid hydrogel with an antioxidant and hemostatic function for wound healing[J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 285: 119235.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119235>
- [48] SHIN M, RYU J H, PARK J P, et al. DNA/Tannic Acid Hybrid Gel Exhibiting Biodegradability, Extensibility, Tissue Adhesiveness, and Hemostatic Ability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(8): 1270-1278.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201403992>
- [49] FAN H, WANG J, JIN Z. Tough, Swelling-Resistant, Self-Healing, and Adhesive Dual-Cross-Linked Hydrogels Based on Polymer-Tannic Acid Multiple Hydrogen Bonds[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1696-1705.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02653>
- [50] FAN X, WANG S, FANG Y, et al. Tough polyacrylamide-tannic acid-kaolin adhesive hydrogels for quick hemostatic application[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2020, 109: 110649.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110649>
- [51] 曾娜. 介孔二氧化硅/单宁酸复合水凝胶止血材料的制备及性能研究[D]. 延吉: 延边大学, 2022.  
<https://doi.org/10.27439/d.cnki.gybdu.2022.000650>
- [52] MEHDIZADEH M, YANG J. Design strategies and applications of tissue bioadhesives[J]. *Macromol Biosci*, 2013, 13(3): 271-288.  
<https://doi.org/10.1002/mabi.201200332>
- [53] KIM K, SHIN M, KOH M Y, et al. TAPE: A Medical Adhesive Inspired by a Ubiquitous Compound in Plants[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(16): 2402-2410.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201500034>
- [54] ZHANG D F, XU Z Y, LI H F, et al. Fabrication of strong hydrogen-bonding induced coacervate adhesive hydrogels with antibacterial and hemostatic activities[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(5): 1455-1463.  
<https://doi.org/10.1039/c9bm02029b>
- [55] BAI S, ZHANG X, CAI P, et al. A silk-based sealant with tough adhesion for instant hemostasis of bleeding tissues[J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(6): 1333-1341.  
<https://doi.org/10.1039/c9nh00317g>
- [56] ANNABI N, ZHANG Y N, ASSMANN A, et al. Engineering a highly elastic human protein-based sealant for surgical applications[J]. *Science Translational Medicine*, 2017, 9(410): eaai7466.  
<https://doi.org/10.1126/scitranslmed.aai7466>
- [57] LAN G, LU B, WANG T, et al. Chitosan/gelatin composite sponge is an absorbable surgical hemostatic agent[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 136: 1026-1034.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.10.039>
- [58] CAO S, XU G, LI Q, et al. Double crosslinking chitosan sponge with antibacterial and hemostatic properties for accelerating wound repair[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109746.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109746>
- [59] YU Y, LI P, ZHU C, et al. Multifunctional and Recyclable Photothermally Responsive Cryogels as Efficient Platforms for Wound Healing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(35): 1904402.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201904402>
- [60] CHEN J, ZHAO L, LING J, et al. A quaternized chitosan and carboxylated cellulose nanofiber-based sponge with a microchannel structure for rapid hemostasis and wound healing[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023: 123631.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123631>
- [61] EJIMA H, RICHARDSON J J, LIANG K, et al. One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering[J]. *Science*, 2013, 341(6142): 154-157.  
<https://doi.org/10.1126/science.1237265>
- [62] KOZLOVSKAYA V, ZAVGORODNYA O, CHEN Y, et al. Ultrathin polymeric coatings based on hydrogen-bonded polyphenol for protection of pancreatic islet cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(16): 3389-3398.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200138>
- [63] SHUKLA A, FANG J C, PURANAM S, et al. Hemostatic multilayer coatings[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(4): 492-496.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201103794>
- [64] YIN X, REN J, LAN W, et al. Microfluidics-assisted

- optimization of highly adhesive haemostatic hydrogel coating for arterial puncture[J]. *Bioact Mater*, 2022, 12:133-142.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.009>
- [65] LIU L, SHI H C, YU H, et al. One-step hydrophobization of tannic acid for antibacterial coating on catheters to prevent catheter-associated infections[J]. *Biomaterials Science*, 2019, 7(12):5035-5043.  
<https://doi.org/10.1039/c9bm01223k>
- [66] KHEIRABADI B S, MACE J E, TERRAZAS I B, et al. Safety Evaluation of New Hemostatic Agents, Smectite Granules, and Kaolin-Coated Gauze in a Vascular Injury Wound Model in Swine[J]. *Journal of Trauma-Injury Infection and Critical Care*, 2010, 68(2):269-277.  
<https://doi.org/10.1097/TA.0b013e3181c97ef1>
- [67] WANG C, ZHOU H, NIU H, et al. Tannic acid-loaded mesoporous silica for rapid hemostasis and antibacterial activity[J]. *Biomater Sci*, 2018, 6(12):3318-3331.  
<https://doi.org/10.1039/c8bm00837j>
- [68] CHEN J, QIU L, LI Q, et al. Rapid hemostasis accompanied by antibacterial action of calcium crosslinking tannic acid-coated mesoporous silica/silver Janus nanoparticles[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2021, 123:111958.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111958>

# Research Progress of Hemostatic Materials based on Tannic Acid

XU Pan, DONG Xufeng<sup>\*</sup>, QI Min

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Tannic acid is a class of plant polyphenols, which widely exists in natural herbs such as Chinese gallnut and tea. It has the functions of hemostasis, anti-inflammatory, antibacterial, and antioxidant. Its structure is rich in catechol groups and exhibits extremely high reactivity, which can not only interact with blood cells and plasma proteins to promote vasoconstriction and blood coagulation, but also combine with biological macromolecules, metal ions and synthetic polymers to prepare hydrogels, sponges, coatings, particles, or other forms; it can also solve many problems related to bleeding, infection, and oxidation during wound healing, and has the potential to prepare high-performance hemostatic materials. Recently, researchers have reported various tannic acid hemostatic materials that are simple to prepare and have excellent properties, attracting widespread attention from scholars at home and abroad. Therefore, this paper focuses on the hemostatic properties of tannic acid, and summarizes the hemostatic mechanism of tannic acid and the design ideas of related hemostatic materials; summarizes the common tannin hemostatic materials were summarized based on material types and product characteristics; finally, discusses the possible limitations and future development directions, to provide a reliable basis for in-depth research on tannic acid hemostatic materials.

**Keywords:** Tannic acid; plant polyphenols; hemostatic mechanism; hemostatic materials

**DOI:** 10.48014/pcms.20230309002

**Citation:** XU Pan, DONG Xufeng, QI Min. Research progress of hemostatic materials based on Tannic Acid [J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(2): 8-23.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 聚多巴胺涂层修饰海藻酸钙/聚丙烯酰胺 防粘连水凝胶的制备及性能

薛贝贝<sup>1</sup>, 王兆元<sup>2</sup>, 董旭峰<sup>1,\*</sup>

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 首都医科大学附属北京友谊医院, 北京 100050)

**摘要:**预防宫腔粘连(IUA)术后再粘连主要采用薄膜和水凝胶材料作为防粘连屏障,但目前临床上使用的材料由于粘附性不足及降解太快等问题,疗效仍不理想。海藻酸钙/聚丙烯酰胺(CA/PAM)双网络水凝胶力学性能及生物相容性优异,适宜作为防粘连材料,但粘附性不足,易发生移位。本文采用聚多巴胺(PDA)涂层修饰 CA/PAM 水凝胶,制备得到 PDA@CA/PAM 水凝胶,以改善其粘附性。SEM 图像表明 PDA 涂层成功涂覆,并且水凝胶具有良好的三维多孔网络结构。力学性能测试显示水凝胶具有优异的拉伸及压缩性能,使其可顺利进入目标位置并且承受一定的压力;搭接-剪切实验证明,PDA 涂层的修饰使 CA/PAM 水凝胶的组织粘附性能明显提升;溶胀及降解性能表明该水凝胶可以吸收创面渗液并且在创面保持一定的时间。PDA 涂层的引入也使得水凝胶的亲水性有所提升。细胞毒性测试及溶血实验显示,水凝胶的细胞活性均在 80% 以上,溶血率均在 5% 以下。并且 PDA@CA/PAM 水凝胶显示出比 CA/PAM 更高的细胞相容性和血液相容性。

**关键词:**防粘连;水凝胶;聚多巴胺;海藻酸钠;聚丙烯酰胺

**DOI:**10.48014/pcms.2022120202002

**引用格式:**薛贝贝,王兆元,董旭峰. 聚多巴胺涂层修饰海藻酸钙/聚丙烯酰胺防粘连水凝胶的制备及性能[J]. 中国材料科学进展,2022,1(3):45-56.

## 0 引言

宫腔粘连(intrauterine adhesion, IUA),又称为 Asherman 综合征,是一种常见的妇科疾病<sup>[1,2]</sup>。它是由多次反复的人工流产、刮宫产或感染等因素对子宫内膜基底层造成损伤,从而引起纤维组织增生,导致子宫腔部分或完全闭塞的一种疾病,IUA 已成为女性继发性不孕的第二大病因<sup>[3-5]</sup>。目前治疗宫腔粘连的金标准是宫腔镜下的粘连松解术(transcervical resection of adhesions, TCRA),可以对粘连组织进行精准的分离<sup>[6]</sup>。但 TCRA 术后宫腔粘连的复发率很高,在中重度患者中达到

21.6%~62.5%<sup>[7]</sup>,因而如何有效预防 TCRA 术后再粘连是宫腔粘连治疗中的一个重大挑战。

目前临床上经常使用宫内节育器(intrauterine device, IUD)、宫内球囊等物理屏障单独使用或者联合药物使用来预防 TCRA 术后再粘连,但治疗效果均有限<sup>[8]</sup>。临床医生也在 TCRA 术后应用了透明质酸(HA)水凝胶以及 INTERCEED ©(一种由氧化再生纤维素制成的可吸收抗粘连屏障)等生物材料来防止术后再粘连<sup>[9]</sup>。但 HA 水凝胶在体内快速降解,一般一周左右就会消失,发挥作用的时间较短,而且 HA 的力学性能较差<sup>[10,11]</sup>。INTER-

\* 通讯作者 Corresponding author:董旭峰,dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期:2022-12-02; 录用日期:2022-12-12; 发表日期:2022-12-28

基金项目:本研究得到了中央高校基本科研业务费(资助号 DUT22YG201)的资助。

CEED ©是 FDA 批准的第一种商用抗粘面膜,它是一种机械式的抗粘连屏障,可以显著减少术后粘连,并且在 2 周内降解完全。但是它的粘附性能较差,放置在组织上的材料会发生位移<sup>[12,13]</sup>。

随着干细胞和再生医学的发展,各种天然及合成的新型生物材料被应用到 IUA 的预防和治疗中。生物材料除了具有物理屏障的作用外,还可以搭载激素类药物、干细胞及其衍生物。其中水凝胶是最有潜力的运输载体,水凝胶是一种由大分子亲水性聚合物的化学或物理交联形成的三维多孔网络结构<sup>[14,15]</sup>,这与细胞外基质的特征相似<sup>[16]</sup>。而且水凝胶具有可调整的化学和物理性能<sup>[17,18]</sup>,来匹配接触的组织。水凝胶也因为独特的三维网络结构,可以封装各种治疗成分成为治疗输送系统,来有效地预防术后再粘连并且促进子宫内膜再生。理想的宫腔防粘连水凝胶应具有良好的生物相容性、降解性、力学性能、组织粘附性能及拥有负载药物的空间。但目前水凝胶在该领域缺乏充分的研究,合适的水凝胶尚未开发出来预防术后再粘连。

2012 年,锁志刚等<sup>[19]</sup>结合钙离子交联的海藻酸盐和聚丙烯酰胺两种单网络突破了以往水凝胶力学性能差的缺点,开发出具备优异力学性能的双网络水凝胶,并且这种双网络水凝胶近几年也得到了广泛的研究。但是,目前使用的主要是 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)这种毒性大且不可降解的交联剂。近几年又有文献报道使用 N,N'-双(丙烯酰基)胱胺(BAC)作为聚丙烯酰胺的交联剂,来得到可降解,具备优异力学性能及生物相容性的海藻酸钙/聚丙烯酰胺双网络水凝胶<sup>[20,21]</sup>,但是该双网络水凝胶具有相对较弱的组织粘附性。

聚多巴胺(PDA)是一种贻贝仿生类材料,可由多巴胺(DA)在弱碱性环境下氧化自聚而得,PDA 结构中有大量邻苯二酚基团,使得其可以吸附在几乎所有固体物质的表面,形成一层 PDA 膜<sup>[22]</sup>。自从 2007 年报道了利用多巴胺实现了多种材料的表面改性后<sup>[22]</sup>,因为 PDA 的强粘附性,良好的生物相容性、降解、止血和适度的抗菌性能等<sup>[23,24]</sup>,利用 PDA 进行表面改性一时得到了广泛的研究<sup>[25-28]</sup>。因此,本文对制备的海藻酸钙/聚丙烯酰胺(CA/PAM)双网络水凝胶进行 PDA 表面改性,以增强其组织粘附性和生物性能,使这种水凝胶适合用于宫

腔防粘连。文中对 PDA@CA/PAM 水凝胶的形貌结构、力学性能、组织粘附性能、亲水性、溶胀和体外降解性能进行表征与测试,并进行了细胞毒性测试及溶血实验。通过与 CA/PAM 水凝胶进行对比,系统地研究和分析了 PDA 涂层对水凝胶性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

丙烯酰胺(AM)、N,N'-双(丙烯酰基)胱胺(BAC)、过硫酸铵(APS)、无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )、海藻酸钠(SA)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)、盐酸多巴胺(DA)、L-半胱氨酸、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、磷酸盐缓冲盐水(PBS)、小鼠胚胎成纤维细胞(NIH/3T3)、CCK-8 试剂盒、胎牛血清(FBS)、DMEM 培养基、青霉素-链霉素混合溶液(双抗)、山羊血。

### 1.2 CA/PAM 水凝胶的制备

通过两步法制备 CA/PAM 水凝胶。将 3.60g AM、0.0132g BAC 交联剂和 0.6g SA 溶解在 30mL 去离子水中,将混合物在磁力搅拌器上冰浴搅拌过夜。搅拌均匀后在混合溶液中添加一定量的 APS 引发剂和 TEMED 催化剂冰浴搅拌均匀,将烧杯中的水凝胶前体溶液倒入玻璃培养皿中静置 24h 得到海藻酸钠/聚丙烯酰胺(SA/PAM)水凝胶,然后将 SA/PAM 水凝胶浸泡在  $\text{CaCl}_2$  溶液中 6h 进行离子交换,最后得到海藻酸钙/聚丙烯酰胺(CA/PAM)水凝胶。

### 1.3 PDA@CA/PAM 水凝胶的制备

Tris-HCl 缓冲液的配制:在 800mL 去离子水中溶解 1.21g Tris,待溶解完全后,用 HCl 将溶液 pH 调至 8.5。之后用容量瓶定容至 1000mL,最终得到浓度为 10mmol/L pH = 8.5 的 Tris-HCl 缓冲液。

称量一定质量的 DA 加入到上述配制好的 Tris-HCl 缓冲液中,使多巴胺浓度为 10mg/mL。将上述制备得到的 CA/PAM 水凝胶浸泡在 DA 的

Tris-HCl 缓冲液(pH=8.5)中,通过磁力搅拌器搅拌反应 24h,得到 PDA 涂层修饰的 CA/PAM(PDA@CA/PAM)水凝胶。

#### 1.4 形貌和结构表征

CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的形态和结构,使用 IT800-SHL 高分辨场发射扫描电子显微镜(日本电子)和 Nicolet iS20 高级傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞,美国)表征分析。

#### 1.5 力学性能测试

通过 HY-0580 电子万能试验机(上海衡翼精密仪器有限公司)对 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶进行拉伸测试。10N 传感器用于拉伸测试,用于拉伸测试的水凝胶用裁刀切成哑铃状,测试样品工作长度为 10mm,宽度为 2mm,拉伸速度为 30mm/min。

通过 KY-5KNW 电子万能试验机(上海凯宴检测仪器有限公司)对 PDA@CA/PAM 水凝胶进行循环压缩测试。200N 传感器用于循环压缩测试,用于循环压缩实验的水凝胶用  $\phi 13$  裁刀切成圆柱状,压缩样品直径 13mm,高度 8mm。压缩速率为 50mm/min,压缩至其应变的 75%,然后以相同的速率去除载荷直至应变为 0,反复压缩 5 次,来测试其抗压性能。

通过 MCR301 旋转流变仪(奥地利 AntonPaar 公司)对水凝胶的黏弹性进行测试。测试所用的水凝胶直径 13mm,厚度 3mm。测试记录水凝胶的剪切模量随应变振幅的变化曲线。

#### 1.6 粘附性能评估

使用猪皮模拟人体组织,通过搭接-剪切实验<sup>[29]</sup>测试水凝胶的组织粘附性能。如图 1 所示,将水凝胶裁成 22mm×22mm 的矩形,然后将其粘附在两片猪皮中间,最后将其粘附在两个相同的载玻片上,通过 HY-0580 电子万能试验机以 5mm/min 的速率拉伸载玻片,直至凝胶与猪皮分离,所有样品测试三次。

#### 1.7 溶胀性能测试

测试之前,称量水凝胶的初始质量  $W_0$ ,然后将水凝胶浸泡在温度为 37℃ 的 PBS 中,每隔一定的时

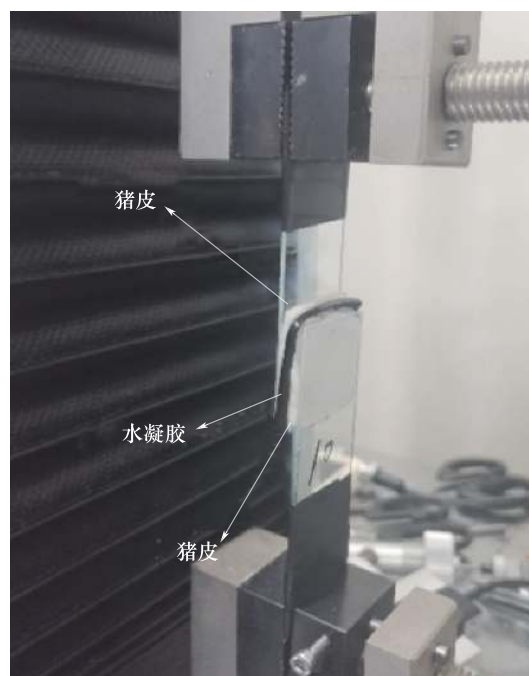


图 1 使用猪皮做搭接-剪切实验的照片

Fig. 1 Photograph of lap-shear experiment using pigskin

间取出,用滤纸吸干表面的水分并进行称重,记为  $W_t$ 。用溶胀比公式计算其溶胀率:

$$\text{溶胀率}(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

#### 1.8 体外降解能力测试

称取一定质量的水凝胶,初始质量记作  $W_0$ ,然后将水凝胶浸泡在 PBS 和 20 $\mu$ m 半胱氨酸的模拟体液中,并于 37℃ 的恒温摇床中培养。定期取出并用水洗涤水凝胶样品,冷冻干燥 48h 后再次称重,记为  $W_d$ 。水凝胶样品的体外降解能力由样品的质量损失百分比来评估,通过以下公式计算:

$$\text{质量损失}(\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

#### 1.9 表面亲水性测试

通过 DSA100 接触角仪(克吕士,德国)对水凝胶表面的亲水性进行测试,测试前将样品表面烘干,每次在样品表面滴 2 $\mu$ L 去离子水,通过仪器自带录像设备记录液滴接触样品表面后的图像,并通过仪器自带软件测量接触角。

## 1.10 体外细胞相容性评估

细胞培养:本文中用于测试样品生物性能的细胞均采用小鼠胚胎成纤维细胞(NIH/3T3),通过向DMEM培养基中加入10%FBS和1%的双抗配制完全培养基,NIH/3T3细胞采用完全培养基进行培养,培养环境为37℃、5%的CO<sub>2</sub>。

细胞毒性测试:将冻干的水凝胶样品用紫外灭菌2h,用培养基浸泡24h,浸提浓度为1mg/mL。将100μL的NIH/3T3细胞悬液加入至96孔板中培养24h(1×10<sup>4</sup>个/孔),用水凝胶浸提液替换旧的培养基,每孔100μL,对照组包含细胞和培养基,空白对照只加入等量的培养基,继续培养1d、2d、3d后,在每孔中加入10μL CCK-8检测液,培养箱继续培养4h。最后将此96孔板放入SpectraMax M2e全波长多功能微孔板测读仪(美谷分子,美国)中振荡,并在450nm处扫描光密度值(OD)。以下公式用于计算细胞活性:

$$\text{细胞活性}(\%) = \frac{OD_{\text{实验}} - OD_{\text{空白}}}{OD_{\text{对照}} - OD_{\text{空白}}} \times 100 \quad (3)$$

## 1.11 溶血实验

生理盐水(NS)稀释新鲜的山羊血,稀释比例为生理盐水10mL加入8mL全血。在15mL离心管中加入10mL生理盐水,随后将水凝胶样品用NS冲洗后浸入含有10mL NS的离心管中,该离心管先在37℃孵育30min,然后向离心管中加入0.2mL稀释后的血液,混合物在37℃孵育60min。NS作为阴性对照组,去离子水作为阳性对照组。此后,将所有离心管以3000r/min离心5min,收集上清液,并用540nm的微孔板测读仪记录光密度值(OD)。溶血率使用以下公式计算:

$$\text{溶血率}(\%) = \frac{OD_{\text{样品}} - OD_{\text{阴性}}}{OD_{\text{阳性}} - OD_{\text{阴性}}} \times 100 \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和结构表征

图2是CA/PAM和PDA@CA/PAM水凝胶样品的宏观图像,从图中可以看出在PDA改性后,水凝胶明显变成黑褐色,表明PDA成功吸附在水

凝胶表面,形成了均匀的涂层。

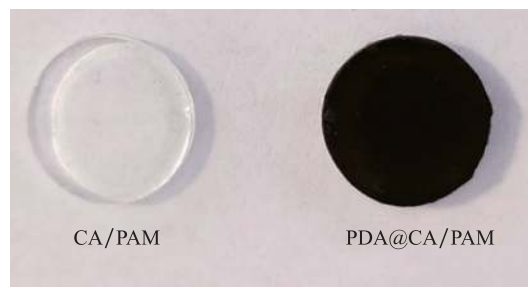


图2 水凝胶的宏观图像

Fig. 2 Macroscopic images of hydrogels

图3是水凝胶样品的FTIR谱图对比,可以看到在PDA@CA/PAM的1264cm<sup>-1</sup>处显示了一个新的峰,对应于PDA苯胺中C-N的拉伸振动,这个峰的存在说明PAM的-NH<sub>2</sub>基团和PDA的邻苯二酚基团间的相互作用。1510cm<sup>-1</sup>处和1350cm<sup>-1</sup>处的峰也是由于PDA的芳香环。在3390cm<sup>-1</sup>和3170cm<sup>-1</sup>处的峰分别来自羟基(O-H)和胺基(N-H)以及PDA芳环的C-H伸缩振动<sup>[30-33]</sup>。在PDA@CA/PAM水凝胶的FTIR谱图中成功检测到了PDA的谱带特征,这便证实了PDA@CA/PAM水凝胶中PDA的存在。

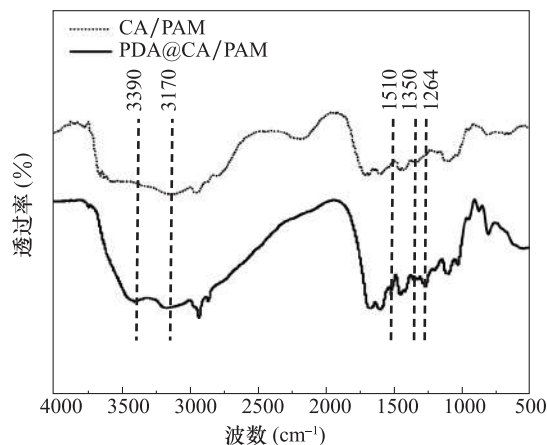


图3 水凝胶的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of hydrogels

图4是多巴胺吸附前后CA/PAM和PDA@CA/PAM水凝胶的SEM图像。对比CA/PAM和PDA@CA/PAM水凝胶的表面SEM图,可以直观地看到PDA@CA/PAM水凝胶表面有着均匀分布的多巴胺纳米颗粒,说明PDA成功地吸附在水凝胶表面。对比水凝胶的截面SEM图,可以看到

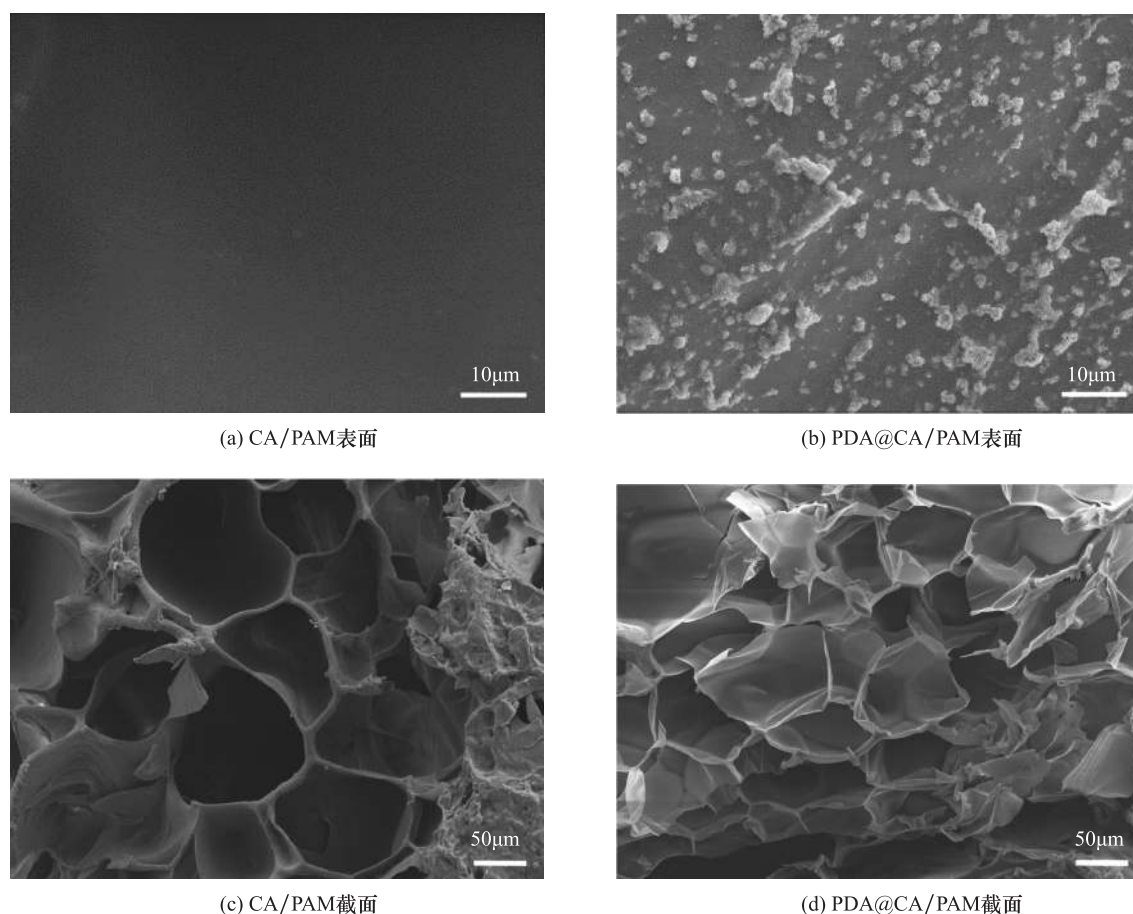


图 4 水凝胶的 SEM 图像

Fig. 4 SEM image of hydrogel

PDA 吸附前后,水凝胶内部均有着良好的三维多孔网络结构,这也为后续负载药物提供了空间。

## 2.2 力学性能

防粘连水凝胶应该具有良好的可拉伸及可压缩性能,让水凝胶可以顺利通过狭窄的子宫颈运送到子宫而不断裂,进去子宫到达目标位置以后,可以恢复到正常形状并且适应目标位置形状。图 5(a)是 CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的拉伸应力-应变曲线,可以看到 CA/PAM 双网络水凝胶有着良好的拉伸性能,PDA 涂层的引入,使得 PDA@CA/PAM 水凝胶的延展率有所降低,这是因为水凝胶表面形成的 PDA 涂层在水凝胶拉伸的过程中有所束缚,但仍然可以拉伸至初始长度的 7 倍以上。图 5(b)是 CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的弹性模量和韧性的柱状图。可以看到 PDA@CA/PAM 水凝胶的弹性模量( $5.24 \pm$

$1.06\text{kPa}$ )略高于 CA/PAM 水凝胶( $2.64 \pm 0.06\text{kPa}$ ),均与天然大鼠子宫组织的模量( $2.85 \pm 0.12\text{kPa}$ )<sup>[34]</sup>比较相近,PDA@CA/PAM 水凝胶也具有较好的韧性( $11.11 \pm 0.01\text{MJ/m}^3$ )。

图 5(c)是 PDA@CA/PAM 水凝胶在压缩 75%时的循环压缩加载-卸载曲线,可以看到第一次压缩时,水凝胶呈现较窄的滞后环,在之后的压缩中水凝胶的加载-卸载曲线与第一次的曲线相似,这意味着 PDA@CA/PAM 水凝胶循环压缩中较小的能量耗散。PDA@CA/PAM 水凝胶优异的抗疲劳性能和自恢复能力主要归因于钙离子交联的海藻酸盐中离子网络的存在。一般来说,未孕妇女的子宫几乎没有宫内压力,偶尔生理性宫缩引起的最大宫内压力不超过 20mmHg,循环压缩曲线显示的 PDA@CA/PAM 水凝胶的压缩性能完全可以承受这种压力。

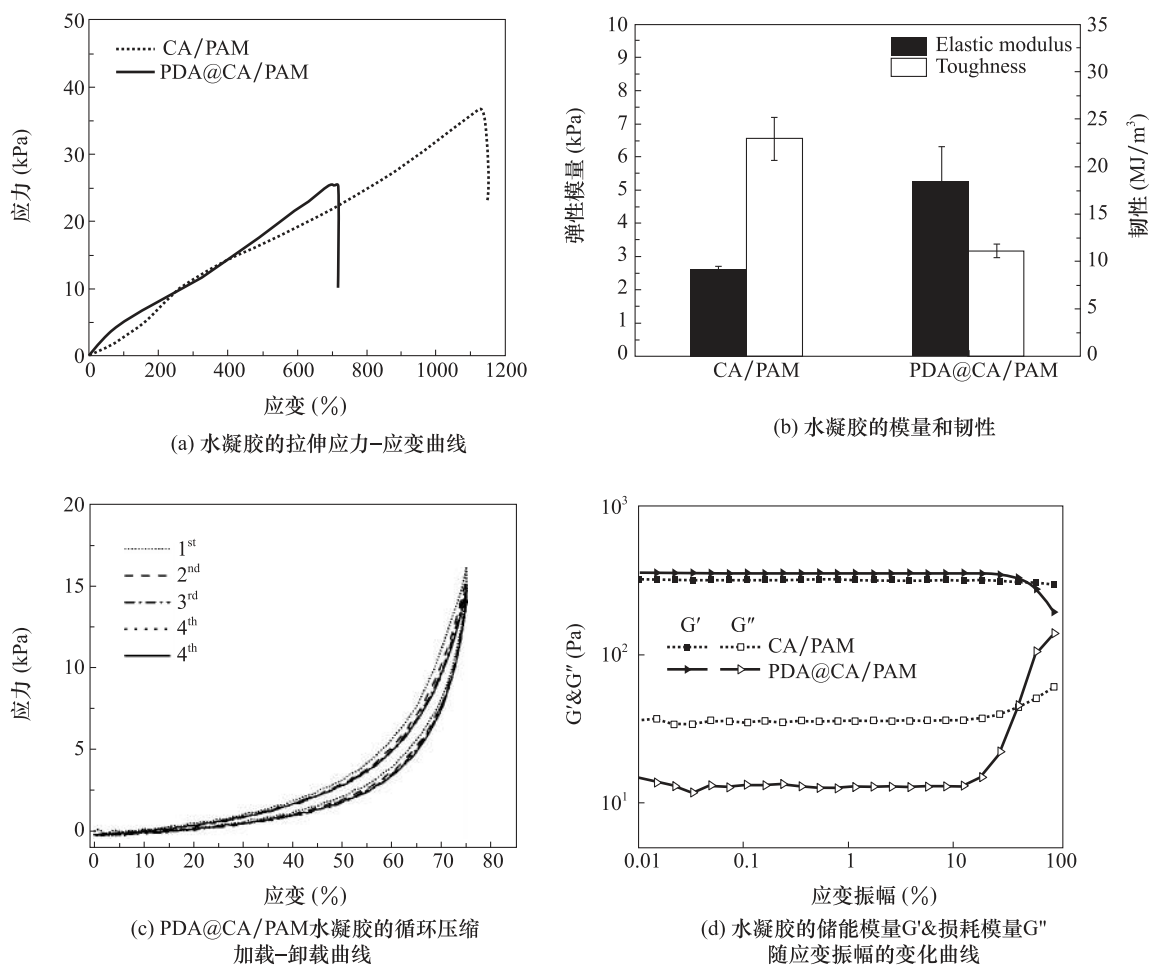


图5 水凝胶的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of hydrogels

水凝胶的粘弹性可以反映凝胶内部的交联结构及其相互作用。因此,在  $37^{\circ}\text{C}$ , 接近人体体温的条件下对水凝胶的剪切黏弹性进行了测试。图 5 (d) 是 CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的储能模量  $G'$  及损耗模量  $G''$  随剪切应变振幅的变化曲线。可以看到 CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶在整个应变振幅范围内  $G'$  均高于  $G''$ , 表明凝胶均表现为弹性固体。在  $0.01\% \sim 10\%$  的应变振幅范围内水凝胶的  $G'$  和  $G''$  均基本保持不变, 表明这个范围内凝胶内部网络结构均比较稳定。当应变幅值大于  $10\%$  时, PDA@CA/PAM 水凝胶的  $G'$  率先开始下降,  $G''$  急速上升, 说明 PDA@CA/PAM 水凝胶内部网络结构已经失去稳定性。从图中也可以发现, CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的  $G'$  较为接近, 但是 PDA@CA/PAM 水凝胶的  $G'$  略高于 CA/PAM 水凝胶, 这也意味着 PDA@CA/PAM

水凝胶较为密集的网络和较高的弹性模量。此外, PDA 的引入, PDA@CA/PAM 水凝胶的  $G''$  降低明显, 这是因为在 PDA@CA/PAM 水凝胶中聚合的 PDA 链进入 CA/PAM 网络中和 PAM 和 CA 链纠缠, 外力会通过分子链均匀消散, 导致  $G''$  的降低。

### 2.3 组织粘附性能

防粘连水凝胶需要稳定地粘附在创面发挥屏障作用, 因此通过搭接-剪切实验定量地测试了水凝胶与猪皮的粘附强度。图 6 是 CA/PAM 和 PDA@CA/PAM 水凝胶的粘附强度随位移变化的曲线图。实验结果表明, PDA 涂层的引入, 水凝胶的粘附性能得到了大幅提升, 水凝胶与猪皮的粘附强度达到了  $6.35 \pm 0.31 \text{ kPa}$ , 超过纤维蛋白胶的粘附强度 (约  $5 \text{ kPa}$ )<sup>[35]</sup>。PDA@CA/PAM 水凝胶良好的粘附性

能归因于 PDA 的邻苯二酚、氨基和羧基这些官能团,因为它们模拟了贻贝的粘附相互作用。

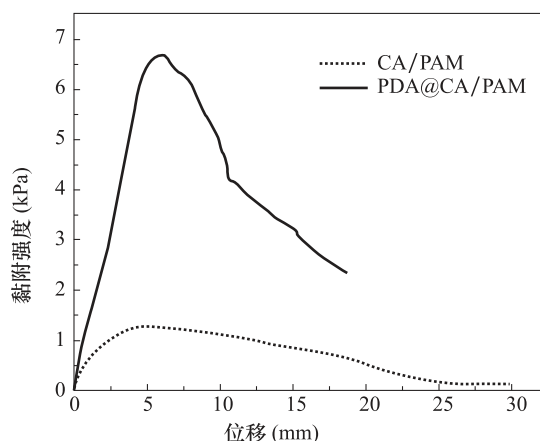


图 6 水凝胶的粘附强度-位移曲线

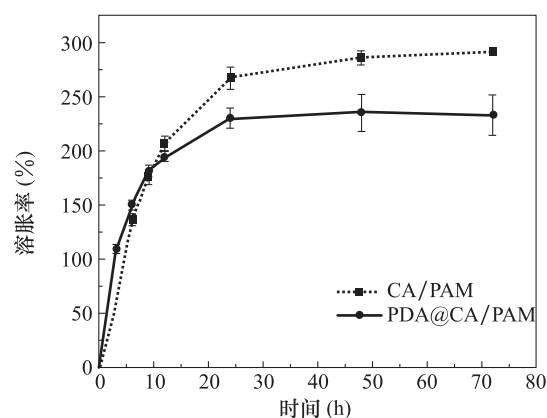
Fig. 6 Adhesion strength-displacement curve of hydrogel

## 2.4 溶胀和体外降解

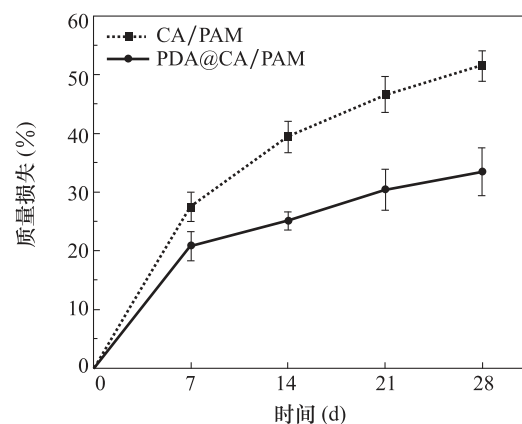
因为水凝胶吸收液体后迅速膨胀,可以吸收创面处渗液,减少创面渗出,而且也可以有效阻隔受损的子宫壁,防止接触粘连。而宫腔里边有丰富的体液,所以对水凝胶吸收液体溶胀的性能进行了测试。图 7(a)是 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶在 PBS 溶液( $\text{pH}=7.4$ )中随时间的溶胀曲线,可以看到水凝胶在吸收液体 24h 内会快速吸收液体溶胀,24h 以后溶胀率会逐渐减慢直至达到溶胀平衡。PDA@CA/PAM 水凝胶的总溶胀率达到约 235%,具有良好的溶胀能力。不过,PDA@CA/PAM 水凝胶的溶胀率略低于 CA/PAM 水凝胶(约为 292%),这可能是因为聚合的 PDA@CA/PAM 网络内和 PAM 及 CA 链纠缠,使水凝胶的交联度提高,分子链段伸展的能力降低,导致储存水分子的空间减少,溶胀率降低。在水凝胶的溶胀过程中也伴随着水凝胶的降解,PDA@CA/PAM 水凝胶的溶胀率在 48h 后出现了小幅下降,这是因为 PDA@CA/PAM 水凝胶在 48h 后降解率开始大于溶胀率。

CA/PAM 水凝胶是由  $\text{Ca}^{2+}$  交联的海藻酸盐网络和由二硫键交联的聚丙烯酰胺网络组成的双网络水凝胶。体液中的  $\text{Na}^{+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  交换来降解海藻酸盐网络,体液中的氨基酸如半胱氨酸与二硫键反应可以降解聚丙烯酰胺网络,其中交联剂 BAC 作为二硫键参与反应<sup>[36,20]</sup>。因此,在  $37^{\circ}\text{C}$  恒温环境下,

PBS 和  $20\mu\text{m}$  半胱氨酸的模拟体液中测试了水凝胶在体外的降解能力,其中  $20\mu\text{m}$  半胱氨酸是模拟人体血液中半胱氨酸的浓度<sup>[37]</sup>。从图 7(b)中可以看出,PDA@CA/PAM 水凝胶相较 CA/PAM 水凝胶在模拟体液中质量损失略有降低,4 周后损失约达 33%。PDA@CA/PAM 水凝胶质量损失降低可能是因为水凝胶表面 PDA 涂层的存在以及水凝胶内部交联度的提高。这样的降解速度可以保证水凝胶在子宫腔内可以保持一定的时间,以防止粘连复发。



(a) 水凝胶在 PBS 溶液中的溶胀率



(b) 水凝胶在模拟体液中的质量损失

图 7 水凝胶在不同时间节点上的溶胀及降解质量损失

Fig. 7 Swelling and degradation weight loss of hydrogels at different time nodes

## 2.5 表面亲水性

材料表面的水接触角可以反映材料表面的亲水性,水接触角越小,亲水性能越好。图 8 是 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶的水接触角测试,以此来评估水凝胶表面的亲水性。CA/PAM 水凝

胶的接触角为  $36.99 \pm 1.17^\circ$ , PDA@CA/PAM 水凝胶为  $21.26 \pm 1.08^\circ$ , 可以看到, PDA 涂层的引入使水凝胶的接触角明显降低, 这便表明水凝胶表面的亲水性能得到提高, 这样更利于水凝胶和组织之间的粘附, 也利于促进细胞在水凝胶表面的增殖。

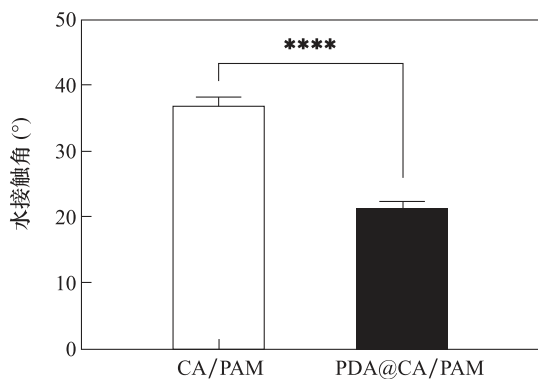


图 8 水凝胶表面的水接触角

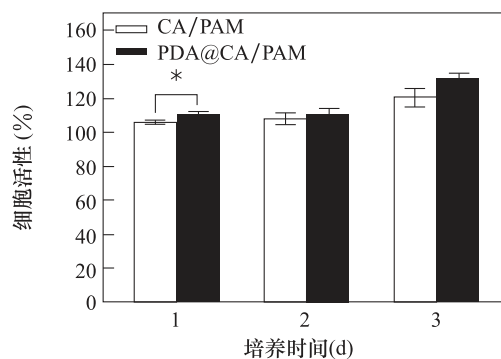
Fig. 8 Water contact angle of hydrogel surface

## 2.6 生物相容性分析

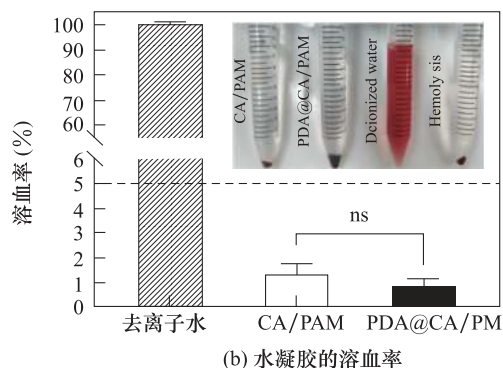
成纤维细胞在术后粘连的形成中起着极其重要的作用, 防粘连材料不应该允许成纤维细胞在材料上快速和不受控制的增殖, 也不应具有细胞毒性。于是采用 CCK-8 方法, 用小鼠成纤维细胞 (NIH-3T3) 评估 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶浸提液的细胞毒性。图 9(a) 是 NIH-3T3 细胞与 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶的浸提液一起培养 1d, 2d 及 3d 的细胞活性。可以看出, 随着培养时间的增长, CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶的浸提液都没有抑制细胞生长, 两种水凝胶的细胞活性都在 80% 以上, 表明两种水凝胶均有着良好的细胞相容性。从图中还可以发现, 引入 PDA 涂层之后, 水凝胶的细胞活性略有提高, 说明 PDA 涂层促进了细胞的增殖。而且 NIH-3T3 细胞在 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶浸提液中均没有过度增殖。

防粘连水凝胶作为一种接触血液的材料, 根据国际标准 (ISO/TR 7405), 接触血液的材料溶血率应小于 5.0%, 材料才可以作为医用材料进行使用<sup>[38-40]</sup>。因此对材料的血液相容性进行了评价, 进行了体外溶血实验, 图 9(b) 是 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶的溶血率, 小图是离心后溶血效果

的照片。从小图可以明显看出相比于阳性对照去离子水, 水凝胶组都没有引起红细胞的破裂, 没有发生溶血。溶血率的数据可以看到水凝胶的溶血率均远远低于红线 5%, 说明 CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶都具有良好的血液相容性。而且 PDA@CA/PAM 水凝胶的溶血率略低于 CA/PAM, 表明 PDA 可以提升材料的血液相容性。



(a) 水凝胶浸提液对NIH-3T3细胞的细胞毒性



(b) 水凝胶的溶血率

图 9 水凝胶的细胞毒性及溶血率

Fig. 9 Cytotoxicity and hemolysis rate of hydrogels

## 3 结论

本文利用表面吸附的方式, 在 CA/PAM 水凝胶表面涂覆 PDA, 制备得到 PDA@CA/PAM 水凝胶, 用于术后防粘连。具体结论如下:

(1) PDA 涂层引入后, CA/PAM 水凝胶的组织粘附性能明显提升, PDA@CA/PAM 水凝胶与猪皮的粘附强度达到了  $6.35 \pm 0.31 \text{ kPa}$ , 超过纤维蛋白胶的粘附强度 (约 5 kPa)。

(2) CA/PAM 及 PDA@CA/PAM 水凝胶对 NIH-3T3 细胞的细胞活性均在 80% 以上, 溶血率均在 5% 以下, 说明两种水凝胶均可作为医用材料使用。而且 PDA@CA/PAM 水凝胶显示出比 CA/

PAM 水凝胶更高的亲水性、细胞相容性及血液相容性。

(3)相比 CA/PAM 水凝胶,PDA@CA/PAM 水凝胶也具有理想的内部多孔结构,与天然大鼠子宫组织接近的弹性模量( $5.24 \pm 1.06 \text{ kPa}$ ),略低的延展率(720%),较低的溶胀性(235%)及更合适的体外降解速率(4 周后损失 33%)。PDA@CA/PAM 水凝胶也具有良好的抗疲劳及自修复性能。

**利益冲突:**作者声明无利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] Yu D, Wong Y M, Cheong Y, et al. Asherman syndrome—one century later[J]. *Fertility and Sterility*, 2008, 89(4): 759-779.  
<https://doi.org/10.1016/j.fertnstert.2008.02.096>
- [2] Valle R F, Sciarra J J. Intrauterine adhesions: hysteroscopic diagnosis, classification, treatment, and reproductive outcome[J]. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 1988, 158(6): 1459-1470.  
[https://doi.org/10.1016/0002-9378\(88\)90382-1](https://doi.org/10.1016/0002-9378(88)90382-1)
- [3] Conforti A, Alviggi C, Mollo A, et al. The management of Asherman syndrome: a review of literature[J]. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 2013, 11(1): 1-11.  
<https://doi.org/10.1186/1477-7827-11-118>
- [4] Sardo A D S, Calagna G, Scognamiglio M, et al. Prevention of intrauterine post-surgical adhesions in hysteroscopy. A systematic review[J]. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 2016, 203: 182-192.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejogrb.2016.05.050>
- [5] Guo J, Li T C, Liu Y H, et al. A prospective, randomized, controlled trial comparing two doses of oestrogen therapy after hysteroscopic adhesiolysis to prevent intrauterine adhesion recurrence[J]. *Reproductive Biomedicine Online*, 2017, 35(5): 555-561.  
<https://doi.org/10.1016/j.rbmo.2017.07.011>
- [6] Deans R, Abbott J. Review of intrauterine adhesions[J]. *Journal of Minimally Invasive Gynecology*, 2010, 17(5): 555-569.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmig.2010.04.016>
- [7] Xu W, Zhang Y, Yang Y, et al. Effect of early second-look hysteroscopy on reproductive outcomes after hysteroscopic adhesiolysis in patients with intrauterine adhesion, a retrospective study in China[J]. *International Journal of Surgery*, 2018, 50: 49-54.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijssu.2017.11.040>
- [8] Tonguc E A, Var T, Yilmaz N, et al. Intrauterine device or estrogen treatment after hysteroscopic uterine septum resection[J]. *International Journal of Gynecology & Obstetrics*, 2010, 109(3): 226-229.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijgo.2009.12.015>
- [9] Zhang E, Song B, Shi Y, et al. Fouling-resistant zwitterionic polymers for complete prevention of postoperative adhesion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(50): 32046-32055.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.2012491117>
- [10] Liu H, Xu Y, Yi N, et al. Efficacy and safety of hyaluronic acid gel for the prevention of intrauterine adhesion: a meta-analysis of randomized clinical trials[J]. *Gynecologic and Obstetric Investigation*, 2018, 83(3): 227-233.  
<https://doi.org/10.1159/000486674>
- [11] Mao X, Tao Y, Cai R, et al. Cross-linked hyaluronan gel to improve pregnancy rate of women patients with moderate to severe intrauterine adhesion treated with IVF: a randomized controlled trial[J]. *Archives of Gynecology and Obstetrics*, 2020, 301: 199-205.  
<https://doi.org/10.1007/s00404-019-05368-6>
- [12] Chandel A K S, Shimizu A, Hasegawa K, et al. Advancement of biomaterial-based postoperative adhesion barriers[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2021, 21(3): 2000395.  
<https://doi.org/10.1002/mabi.202000395>
- [13] Reddy S, Santanam N, Reddy P P, et al. Interaction of Interceed oxidized regenerated cellulose with macrophages: a potential mechanism by which Interceed may prevent adhesions[J]. *American journal of obstetrics and gynecology*, 1997, 177(6): 1315-1321.  
[https://doi.org/10.1016/S0002-9378\(97\)70070-X](https://doi.org/10.1016/S0002-9378(97)70070-X)
- [14] Gibbs D M R, Black C R M, Dawson J I, et al. A review of hydrogel use in fracture healing and bone regeneration[J]. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2016, 10(3): 187-198.  
<https://doi.org/10.1002/term.1968>
- [15] Zhang Y S, Khademhosseini A. Advances in engineering hydrogels[J]. *Science*, 2017, 356(6337): eaaf3627.  
<https://doi.org/10.1126/science.aaf3627>

- [16] Naahidi S, Jafari M, Logan M, et al. Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2017, 35 (5): 530-544.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.05.006>
- [17] Burdick J A, Murphy W L. Moving from static to dynamic complexity in hydrogel design[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1269.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms2271>
- [18] Seliktar D. Designing cell-compatible hydrogels for biomedical applications [J]. *Science*, 2012, 336 (6085): 1124-1128.  
<https://doi.org/10.1126/science.1214804>
- [19] Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489 (7414): 133-136.  
<https://doi.org/10.1038/nature11409>
- [20] Liu J, Pang Y, Zhang S, et al. Triggerable tough hydrogels for gastric resident dosage forms[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 124.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00144-z>
- [21] Yang H, Li C, Tang J, et al. Strong and degradable adhesion of hydrogels [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(5): 1781-1786.  
<https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00103>
- [22] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *science*, 2007, 318(5849): 426-430.  
<https://doi.org/10.1126/science.1147241>
- [23] Sileika T S, Kim H D, Maniak P, et al. Antibacterial performance of polydopamine-modified polymer surfaces containing passive and active components [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3 (12): 4602-4610.  
<https://doi.org/10.1021/am200978h>
- [24] Ding Y H, Floren M, Tan W. Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization[J]. *Biosurface and Biotribology*, 2016, 2(4): 121-136.  
<https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2016.11.001>
- [25] Razavi M, Hu S, Thakor A S. A collagen based cryogel bioscaffold coated with nanostructured polydopamine as a platform for mesenchymal stem cell therapy[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2018, 106 (8): 2213-2228.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36428>
- [26] Wang J, Chen Y, Zhou G, et al. Polydopamine-coated *Antheraea pernyi* (*A. pernyi*) silk fibroin films promote cell adhesion and wound healing in skin tissue repair[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (38): 34736-34743.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b12643>
- [27] Pacelli S, Paolicelli P, Petralito S, et al. Investigating the role of polydopamine to modulate stem cell adhesion and proliferation on gellan gum-based hydrogels [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(2): 945-951.  
<https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00989>
- [28] Michalicha A, Pałka K, Roguska A, et al. Polydopamine-coated curdlan hydrogel as a potential carrier of free amino group-containing molecules [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117524.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117524>
- [29] Jing X, Mi H Y, Napiwocki B N, et al. Mussel-inspired electroactive chitosan/graphene oxide composite hydrogel with rapid self-healing and recovery behavior for tissue engineering[J]. *Carbon*, 2017, 125: 557-570.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.071>
- [30] Xie Z, Li H, Mi H Y, et al. Freezing-tolerant, widely detectable and ultra-sensitive composite organohydrogel for multiple sensing applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(31): 10127-10137.  
<https://doi.org/10.1039/d1tc02599f>
- [31] Suneetha M, Rao K M, Han S S. Mussel-inspired cell/tissue-adhesive, hemostatic hydrogels for tissue engineering applications [J]. *ACS omega*, 2019, 4 (7): 12647-12656.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01302>
- [32] Zhang L, Jiang Q, Zhao Y, et al. Strong and tough PAm/SA hydrogel with highly strain sensitivity[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2022, 10(2): 415.  
<https://doi.org/10.32604/jrm.2022.016650>
- [33] Han L, Yan L, Wang K, et al. Tough, self-healable and tissue-adhesive hydrogel with tunable multifunctionality[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(4): e372-e372.  
<https://doi.org/10.1038/am.2017.33>
- [34] Xiao B, Yang W, Lei D, et al. PGS scaffolds promote the in vivo survival and directional differentiation of bone marrow mesenchymal stem cells restoring the morphology and function of wounded rat uterus[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(5): 1801455.  
<https://doi.org/10.1002/adhm.201801455>

- [35] Lih E, Lee J S, Park K M, et al. Rapidly curable chitosan-PEG hydrogels as tissue adhesives for hemostasis and wound healing[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(9): 3261-3269.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.05.001>
- [36] Li J, Suo Z, Vlassak J J. Stiff, strong, and tough hydrogels with good chemical stability[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(39): 6708-6713.  
<https://doi.org/10.1039/c4tb01194e>
- [37] Brigham M P, Stein W H, Moore S. The concentrations of cysteine and cystine in human blood plasma[J]. *The Journal of Clinical Investigation*, 1960, 39 ( 11 ): 1633-1638.  
<https://doi.org/10.1172/JCI104186>
- [38] Cai N, Li Q, Zhang J, et al. Antifouling zwitterionic hydrogel coating improves hemocompatibility of activated carbon hemoadsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 503: 168-177.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.024>
- [39] Deng X, Wang T, Zhao F, et al. Poly (ether sulfone)/activated carbon hybrid beads for creatinine adsorption [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(2): 1085-1092.  
<https://doi.org/10.1002/app.25344>
- [40] Zhou C, Yi Z. Blood-compatibility of polyurethane/liquid crystal composite membranes [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(22): 2093-2099.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00080-0)

# Preparation and Properties of Polydopamine Coated Modified Calcium Alginate/Polyacrylamide Anti-adhesive Hydrogel

XUE Beibei<sup>1</sup>, WANG Zhaoyuan<sup>2</sup>, DONG Xufeng<sup>1,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Beijing Friendship Hospital, Capital Medical University, Beijing 100050, China)

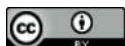
**Abstract:** Film and hydrogel materials are mainly used as anti-adhesion barriers to prevent intrauterine adhesions (IUA) after surgery, but the efficacy of materials currently used in clinical practice is still not satisfactory due to insufficient adhesion and rapid degradation. Calcium alginate/polyacrylamide (CA/PAM) double-network hydrogel has excellent mechanical properties and biocompatibility, which is suitable for anti-adhesion materials, but the adhesion is insufficient and easy to shift. In this paper, polydopamine (PDA) coating was used to modify the CA/PAM hydrogel, and PDA@CA/PAM hydrogel was prepared to improve its adhesion properties. The SEM images show that the PDA coating is successfully applied, and that the hydrogel has a good three-dimensional porous network structure. The mechanical property test showed that the hydrogel had excellent tensile and compressibility, which allowed it to enter the target location smoothly and withstand certain pressure. The lap-shear test demonstrated that the modification of PDA coating significantly improved the tissue adhesion properties of CA/PAM hydrogels. The swelling and degradation properties indicated that the hydrogel could absorb the wound exudate and keep it on the wound for a certain period of time. The introduction of PDA coating also improved the hydrophilicity of the hydrogel. Cytotoxicity tests and hemolysis experiments showed that the cell activity of hydrogel was above 80%, and the hemolysis rate was below 5%. Moreover, PDA@CA/PAM hydrogel showed higher cell compatibility and blood compatibility than that of CA/PAM.

**Keywords:** Anti-adhesion; hydrogel; polydopamine; sodium alginate; polyacrylamide

**DOI:** 10.48014/pcms.20230302002

**Citation:** XUE Beibei, WANG Zhaoyuan, DONG Xufeng. Preparation and properties of polydopamine coated modified calcium alginate/polyacrylamide anti-adhesive hydrogel[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2022, 1(3): 45-56.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 医用 NiTi 合金与 WE43 镁合金双光束 激光焊接接头组织及性能

张春旭<sup>1,2</sup>, 徐 畅<sup>2</sup>, 王红阳<sup>1</sup>, 齐 民<sup>1</sup>, 庄熙晶<sup>2</sup>, 董旭峰<sup>1,2,\*</sup>

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 大连理工大学附属中心医院(大连市中心医院), 大连 116033)

**摘要:**目前的介入支架多采用同种金属材料制成,难以实现局部区域的可控性降解需求,其不可降解的锚定端易导致血管内膜损伤及远端新发破口(dSINE)等长期并发症。本文利用同轴连续脉冲双光束激光器将医用 NiTi 合金和 WE43 镁合金进行了焊接。对单束和双束激光焊接接头的焊缝形貌、显微组织、抗拉强度和断口进行了对比分析,并研究了脉冲电流为接头的影响,最后对表征了焊接后的耐蚀性。结果表明,双束激光获得的接头外观和机械强度均优于单束激光。双束激光焊接 NiTi / WE43 搭接接头的最大抗拉强度达到 141.6 MPa。NiTi 和 WE43 的连接受脉冲电流的影响,主要是通过元素的扩散来实现的,并且扩散层厚度随激光功率的增加先增大后减小。由于截面缺陷和 Mg 的溶解,焊接后的接头处的耐蚀性较母材有所降低。NiTi 保留了韧性断裂,而 WE43 表现出热循环诱导的热影响区晶粒粗化的脆韧性混合断裂。

**关键词:**镁合金;钛合金;激光焊接;界面反应;耐蚀性

**DOI:**10.48014/pcms.20250420001

**引用格式:**张春旭,徐畅,王红阳,等. 医用 NiTi 合金与 WE43 镁合金双光束激光焊接接头组织及性能[J]. 中国材料科学进展,2025,4(3):54-65.

## 1 引言

NiTi 基形状记忆合金表现出卓越的超弹性(superelastic)和形状记忆效应(SME),这使其成为生物学、航空航天、汽车和机器人领域不同应用的理想选择<sup>[1-6]</sup>。现有胸主动脉支架的锚定端多采用不可降解镍钛合金(NiTi)材料,虽能提供稳定的机械支撑,但其长期存留易导致血管内膜损伤及远端新发破口(dSINE)等并发症<sup>[7-10]</sup>。为实现支架内皮化后锚定端的适时降解,降低血管远期损伤风险,可降解镁合金(如 WE43)因其优异的生物相容

性、可控降解特性成为理想替代材料<sup>[11-14]</sup>。然而,镍钛合金作为支架主体需维持长期力学性能,无法直接替换为可降解材料,需通过异质材料连接技术将镁合金锚定端与镍钛合金支架主体结合。然而镁合金和钛合金的物理性能相差较大。在焊接过程中,在钛达到熔点之前,镁会产生强烈的蒸发,导致焊接接头质量较差<sup>[15,16]</sup>。并且镁和钛液态状态下很难互溶,这些特性给镁与钛金属的连接带来了巨大的挑战。

Gao 等<sup>[17]</sup>对采用镁填充焊丝进行的 Ti 合金与 Mg 合金之间的异种材料对接焊进行了初步的探

\* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期:2025-04-20; 录用日期:2025-04-23; 发表日期:2025-09-28

基金项目:国家重点研发计划项目(批准号:2023YFB3810100)、大连市科技创新计划项目(批准号:2023JJ12SN031)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(批准号:2023YGD03 和 DUT24LK002)和大连市医药卫生科研业务费专项资金项目(批准号:2311003)资助。

索,发现熔合区域内存有呈片状或粒状的  $\alpha$ -Ti、 $\alpha$ -Mg 以及  $Mg_{17}Al_{12}$  的混合相结构。激光是最常用的高能束焊接热源之一,但单激光焊接的稳定性较差。Meco 等<sup>[18]</sup>发现单束激光能量集中、密度高,在焊接异种金属时容易导致界面温度分布和温度梯度不均匀。Gipperich 等<sup>[19]</sup>证明脉冲激光可以提高双束激光金属沉积过程中连续波的吸收。因此,研究光束优化激光焊接工艺对实现 Ti / Mg 之间的连接具有重要意义。

本文提出一种新型同轴连续脉冲双束激光焊接(CPLW)方法,研究 WE43 镁合金和 NiTi 生物医用合金搭接接头的显微组织和力学性能,比较分析单束和双束激光焊接下焊缝外观、显微组织和力学性能的变化。进而,通过调整束流能量密度,研究激光束能量密度(脉冲电流)的影响。最后,对接头的耐蚀性进行分析。

2 实验

2.1 材料及焊接方法

本实验所用的 WE43 镁合金和 NiTi 合金的金属丝,直径为 0.5 mm。其化学成分如表 1 所示。Hanks' 溶液的化学成分如下: 0.185g/L  $CaCl_2 \cdot$

$2H_2O$ , 0.09767g/L  $MgSO_4$ , 0.4g/L  $KCl$ , 0.06g/L  $KH_2PO_4$ , 0.35g/L  $NaHCO_3$ , 8g/L  $NaCl$ , 0.04788g/L  $Na_2HPO_4$ , 1g/L D-Glucose。

采用新型同轴连续脉冲双束激光设备作为热源,该设备由脉冲 YAG 激光器和连续半导体激光器组成,采用纯度 99.99% 的氩气保护熔池,流量 15L/min。焊接准备及过程如下:首先将 NiTi 合金丝用清洗液(其成分为  $HF:HNO_3:H_2O=1:4:5$ )清洗约 20s,用以清除材料表面的氧化膜,然后用乙醇超声清洗 5 min 用以去除材料表面油脂,最后用去离子水清洗并在室温下干燥<sup>[20]</sup>。用砂纸打磨 WE43 镁合金表面,用丙酮清洗,分别去除表面的氧化膜和油污,然后用酒精清洗,分别去除氧化膜和油污<sup>[21]</sup>。将清洗好的 NiTi 合金丝和镁合金丝置于图 1(a)所示的焊接夹具<sup>[22]</sup>中夹紧。最后,连续激光和脉冲激光同时作用于表面,将基材连接起来。焊接工艺示意图如图 1(b)所示。焊接时,双束激光对准 WE43 一侧。本实验采用 CPLW 来提高焊接稳定性,增加 WE43 镁合金与 NiTi 母材的润湿性,实现了镁合金与钛合金的熔接<sup>[23]</sup>。脉冲激光的平均功率为 32 W,连续激光功率为 40 W,脉冲宽度为 0.5 mm,脉冲频率为 30 Hz,同轴 CPLW 的焊接工艺如表 2 所示。

表 1 合金的组成成分(wt. %)  
Table 1 Composition of alloy(wt. %)

| 材料   | NI    | TI    | MG   | Y    | ZR   | NB   | FE    | GB   |
|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| NITI | 56.30 | 43.70 |      |      |      |      |       |      |
| WE43 | 0.001 |       | Bal. | 4.05 | 0.52 | 2.47 | 0.001 | 1.17 |

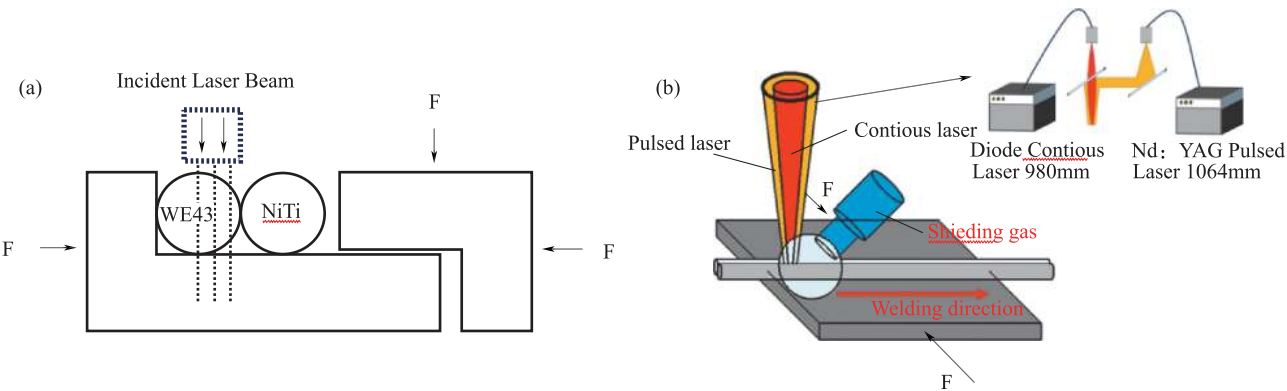


图 1 (a)激光焊接时夹具的导线配置示意图;(b)CPLW 焊接工艺示意图

Fig. 1 (a)Schematic diagram of fixture wiring configuration during laser welding;(b)Schematic diagram of CPLW welding process

表 2 WE43 与 NiTi 合金的焊接参数  
Table 2 Welding parameters for WE43 and NiTi alloy

| Sample | Pc(W) | Pp(W) | Pulse current(A) | Pulse frequency (Hz) | Pulse width (ms) | Defocus amount (mm) | Welding speed (mm/s) |
|--------|-------|-------|------------------|----------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 1      | 100   | —     |                  |                      |                  | 145                 | 280                  |
| 2      | 120   | —     |                  |                      |                  |                     |                      |
| 3      | 140   | —     |                  |                      |                  |                     |                      |
| 4      | —     | 56    |                  |                      |                  |                     |                      |
| 5      | —     | 64    |                  |                      |                  |                     |                      |
| 6      | —     | 72    |                  |                      |                  |                     |                      |
| 7      | 40    |       | 65               | 30                   | 0.5              |                     |                      |
| 8      |       |       | 70               |                      |                  |                     |                      |
| 9      |       |       | 75               |                      |                  |                     |                      |
| 10     |       |       | 80               |                      |                  |                     |                      |
| 11     |       |       | 85               |                      |                  |                     |                      |

## 2.2 表征方法

通过金相方法制备显微结构样品。采用光学显微镜(OM, EPSONPerfectV39)观察接头的表面和截面形貌,探讨不同工艺对焊缝形貌的影响。使用带有能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM, JEM-F200)来分析接头的界面。采用电子探针微量分析仪(EPMA, JXA8530FPLUS)对接头两个界面的背散射电子图像进行观察和分析。

使用拉伸试验机(DNS300)在室温下以 1mm/min 的速度评估接头拉伸强度。所有样品均经过 3 次测试,以确保力学性能的再现性。通过扫描电子显微镜和 EDS(SEM-EDS, ZEISS SUPAR 55)观察拉伸断裂形貌。

利用电化学工作站进行电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化(PDP)测试,对 WE43 镁合金、NiTi 合金和 WE43 - NiTi 焊接接头的耐蚀性进行评价。采用标准的三电极系统,样品为工作电极(WE),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极(CE)。在测试之前,将试样封装在环氧树脂中以暴露出一致的表面积,并将其浸入 Hanks' 溶液中 30 分钟以稳定开路电位(OCP)。使用 Tafel 外推法得到腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$ 。极化电阻  $R_p$  表示耐蚀性,可通过简化的 Stern-Geary<sup>[24]</sup> 公式进行计算:  $R_p =$

$\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)}$ , 其中  $\beta_a$  和  $\beta_c$  分别为阳极和阴极。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌

观察单次连续激光焊接(模式 1)、单脉冲激光焊接(模式 2)和 CPLW 改变脉冲电流(模式 3)获得的 WE43/NiTi 搭接接头表面和截面形貌的图像和形貌参数,如图 3 可以看出,随采用单次连续激光焊接技术时,随着激光功率的增加,焊缝变得不均匀,模式 1(图 2(a))和模式 2(图 2(b))中发现母材严重烧焦,蒸发损失大,导致焊缝外观不良。

如图 3 可以看出,采用 CPLW 的焊缝相对更加光滑,成型效果相对较好,且镁合金在焊接过程中会发生塑性变形<sup>[25]</sup>,包覆在 NiTi 合金表面, NiTi 合金在焊接过程中几乎不发生塑性变形。当焊接电流为 75A 时焊缝形貌最好,并且很少有气孔和裂纹等宏观缺陷。由宏观形貌可以看出,当焊接电流为 65A 时,难以实现焊接成型。

由图 4(a)~(d)可以看出,当焊接电流较小时,界面两侧的成型效果相对较好,而当焊接电流进一步增大时,由于热输入较高,界面处镁合金界面附近的镁合金蒸发严重,出现裂纹、气孔等缺陷。为

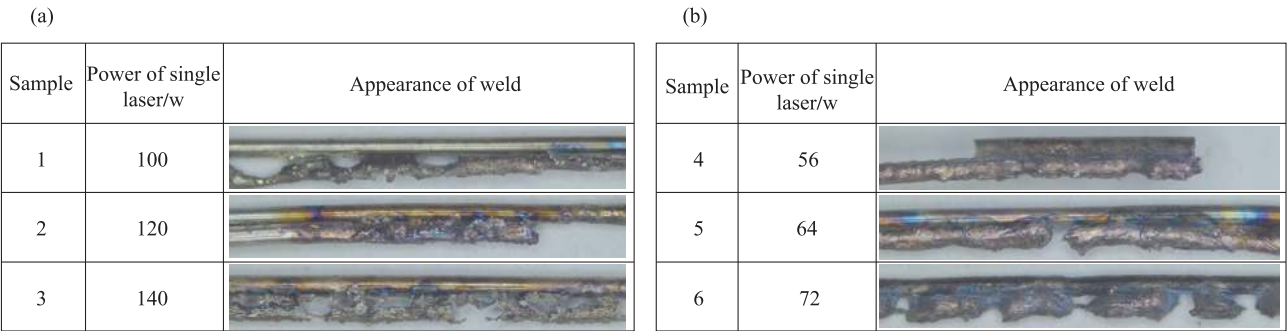


图 2 两种模式下的焊接形貌:(a)连续激光;(b)脉冲激光  
Fig. 2 Weld morphologies under two distinct modes: (a)continue laser; (b)pulse laser

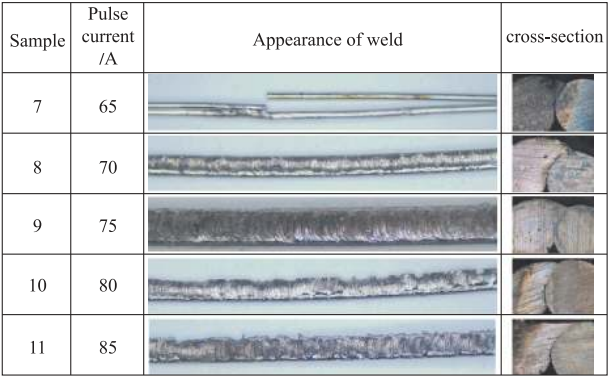


图 3 不同脉冲电流表面和横截面形貌  
Fig. 3 Surface and cross-sectional morphologies of welds under varying pulse currents

了进一步研究焊接界面,对 NiTi/WE43 界面进行 TEM-EDS 测试,以识别微观结构和物相组成,如图 5(a)—(b)所示,各点元素含量的 TEM—EDS 测试结果如表 3 所示。可以看出在焊接接头两侧均存在 Mg、Ti 和 Ni,并且远离接头两侧的位置 Ti 元素含量少,原因是钛合金的熔点(1660.0℃)高于镁合金的沸点(1107℃),焊接时 Ti 合金不熔化,并且镁在钛中的溶解度小于 2at. %;而钛在镁中的溶解度小于 0.1at. %,即使在液态下它们也很难混合。

图 6(a)中界面两侧元素分布图证明存在 Mg 和 Ti 的相互扩散区域,并且在 NiTi 合金一次出现了 Gd、Y、Zr 元素富集,界面处的线分析曲线如图 6 (b)—(e)所示。由图 7(a)可以看出,扩散层厚度随着脉冲电流的增大,结合层厚先增大后减小。并且图 6(b)中 A-F 点的 TEM-EDS 结果清楚地表明,从焊缝到靠近界面的 NiTi 母材,Mg 元素含量逐渐减少,Ti 和 Ni 元素含量逐渐增加,值得注意的是,靠近界面的 NiTi 中 Gd、Y 和 Zr 元素的含量急剧增

加,推测两种金属是通过原子的相互扩散而结合的。因为 Zr 和 Ti 是同系元素,它们的原子半径很接近(Zr: 2.16 Å 和 Ti: 2.00 Å)。在高焊接温度下,原子容易相互扩散,导致靠近界面处的 Ti 晶格畸变,这为化学活性元素 Gd 和 Y 扩散到 NiTi 中提供了机会。界面出附近原子相互扩散引起的晶格畸变减少了 Mg 和 Ti 之间的晶体表面失配,从而接合了两种金属。

为了研究脉冲电流对 CPLW 接头显微组织的影响,利用 EPMA 分别对接头两侧进行了更全面的元素分布图和浓度分析,结果如图 6 所示。

图 6(a)中界面两侧元素分布图证明存在 Mg 和 Ti 的相互扩散区域,并且在 NiTi 合金一次出现了 Gd、Y、Zr 元素富集,界面处的线分析曲线如图 6 (b)—(e)所示。由图 7(a)可以看出,扩散层厚度随着脉冲电流的增大,结合层厚先增大后减小。并且图 6(b)中 A-F 点的 TEM-EDS 结果清楚地表明,从焊缝到靠近界面的 NiTi 母材,Mg 元素含量逐渐减

少, Ti 和 Ni 元素含量逐渐增加, 值得注意的是, 靠近界面的 NiTi 中 Gd、Y 和 Zr 元素的含量急剧增加, 推测两种金属是通过原子的相互扩散而结合的。因为 Zr 和 Ti 是同系元素, 它们的原子半径很接近 (Zr: 2.16 Å 和 Ti: 2.00 Å)。在高焊接温度

下, 原子容易相互扩散, 导致靠近界面处的 Ti 晶格畸变, 这为化学活性元素 Gd 和 Y 扩散到 NiTi 中提供了机会。界面出附近原子相互扩散引起的晶格畸变减少了 Mg 和 Ti 之间的晶体表面失配, 从而接合了两种金属<sup>[26]</sup>。

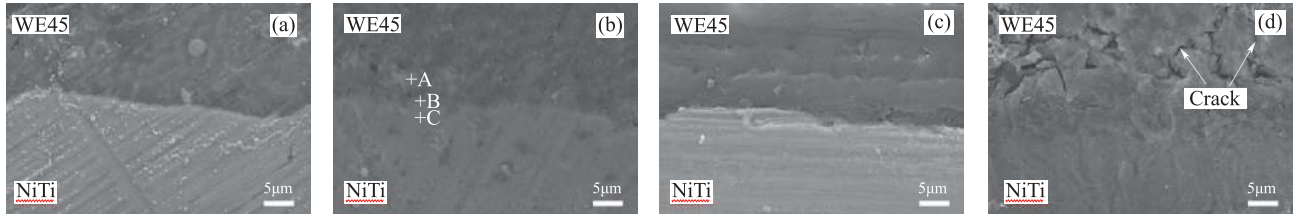


图 4 不同脉冲电流下焊接截面的扫描电镜图: (a)70A; (b)75A; (c)80A; (d)85A

Fig. 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of weld cross-sections at different pulse currents: (a)70A; (b)75A; (c)80A; (d)85A

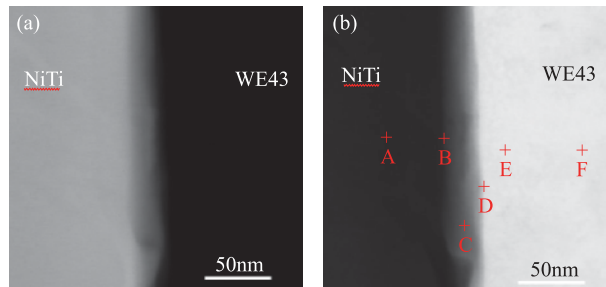


图 5 NiTi/WE43 界面的 TEM 图像

Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) images of the NiTi/WE43 interface

表 3 各点位化学成分 (at. %)

Table 3 Chemical composition of points (at. %)

| Point | Ni    | Ti    | Mg    | Y    | Zr   | Gd   |
|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| A     | 58.58 | 39.58 | 0.86  | 0.57 | 0.68 | —    |
| B     | 51.59 | 47.02 | 1.24  | 0.15 | —    | —    |
| C     | 37.54 | 47.29 | 14.72 | 0.41 | 0.03 | —    |
| D     | 5.52  | 3.14  | 89.02 | 1.76 | 0.19 | 0.37 |
| E     | 2.00  | 0.33  | 95.26 | 1.79 | 0.25 | 0.37 |
| F     | 0.32  | 0.23  | 97.58 | 1.47 | 0.12 | 0.27 |

### 3.2 力学性能和断裂机制

对不同电流下的样品进行拉伸实验, 研究两种激光器功率对接头力学性能的影响, 所得抗拉强度变化趋势如图 7(b)所示。在 CPLW 中, 随着脉冲电流的增加, 接头的抗拉强度先增加后减少。根据显微组织结果, 可以推断, 随着脉冲电流的增加, 接头拉伸性能的改善是由于界面处结合层厚度增加

所致。然而, 当脉冲电流过大时, 可能会导致镁合金蒸发随时较大, 损害接头的力学性能。

从图 8(a)中可以看出, NiTi 母材的断裂形式为微孔聚集型断裂, 在断面上存在着大量的韧窝, 韧窝尺寸及深度较大, 这表明母材具有较好的塑性, 能够承受较大的塑性变形, 发生的是典型的韧性断裂<sup>[27]</sup>。并且未观察到明显第二相颗粒或晶界异常, 表明 NiTi 基体成分均匀, 晶格畸变程度较低。在图

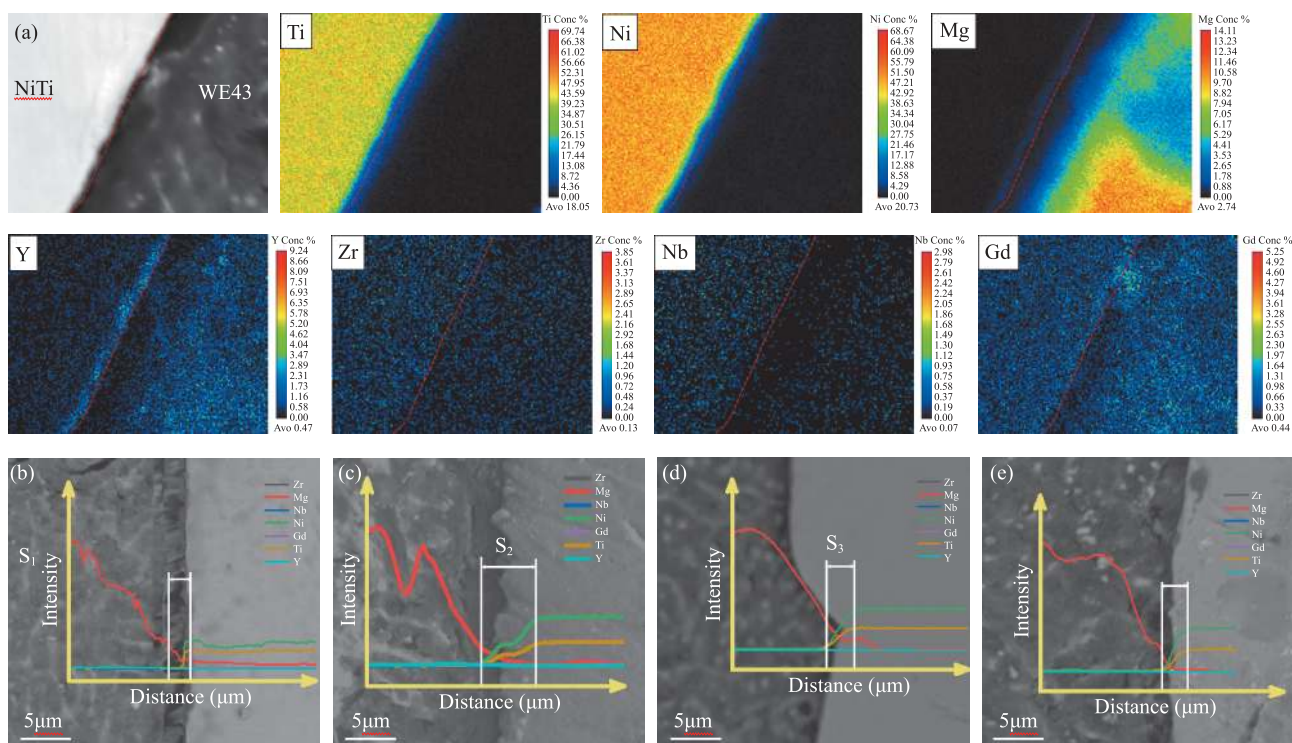


图 6 (a)焊接接头界面元素分布图和(b)~(e)不同电流下界面线分析曲线:(b)70A;(c)75A(d)80A;(e)85A

Fig. 6 (a)Elemental distribution map at the welded interface;(b-e)Line-scan profiles across the interface under different pulse currents:(b)70A;(c)75A(d)80A;(e)85A

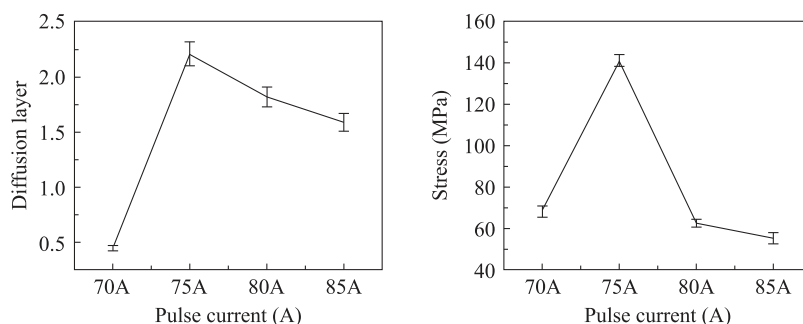


图 7 (a)不同电流下扩散层厚度和(b)不同电流下的抗拉强度曲线

Fig. 7 (a)Diffusion layer thickness under different current;(b)Tensile strength curves under different current

8(b)中可以看到 WE43 母材端口存在一系列解理面以及接近于裂纹扩展方向的解理阶,呈解理断裂特征。还可以发现少量尺寸不均匀的韧窝以及韧窝周围的撕裂棱。撕裂脊的出现表明晶粒间存在应变梯度或位错塞积,导致局部脆性断裂;解理面则反映穿晶断裂模式,可能与基体合金的层错能较低有关。同时还可以发现位于韧窝内部的第二相粒子,这些第二相粒子是形成微孔的核心。所以 WE43 镁合金断裂属于以穿晶解理为主的韧-脆混合型断裂<sup>[28]</sup>。图 8(c)为焊接接头处 NiTi 合金断口

形貌,从图中可以看到有韧窝存在,说明断口仍属于韧性断裂,但是,母材要比焊接接头韧性稍好,可能是焊接过程中热循环导致 NiTi 基体晶粒粗化或马氏体相变不完全,形成弱界面,同时局部韧窝结构表明焊接区仍保留部分塑性变形能力,可能与动态再结晶或残余奥氏体稳定有关。图 8(d)为焊接接头处 WE43 合金断口的形貌。位于热影响区附近的位置,由于受到热循环的作用,晶粒尺寸较大,晶界滑动倾向增加,促进微裂纹萌生。焊接时间较短,焊缝处快速冷却可能抑制塑性变形,同时焊接

可能导致第二相颗粒偏聚于晶界降低晶界结合强度,造成解理面。在相同外力作用下,该区域更容易引起断裂,并且在焊接接头的低 SEM 照片中存

在较多的韧窝,同时存在一定的撕裂棱,说明接头静载拉伸断口的断裂形式为脆韧混合断裂<sup>[29]</sup>。

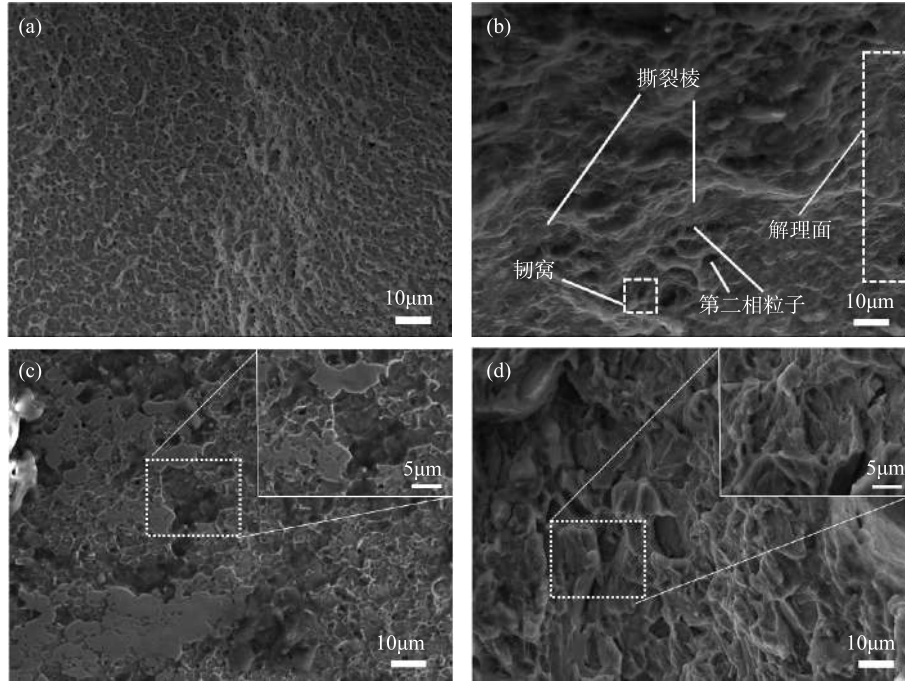


图 8 NiTi 合金母材及激光焊接接头拉伸断口形貌:(a)NiTi 母材;(b)WE43 母材;(c)NiTi 焊后;(d)WE43

Fig. 8 Tensile fracture morphologies of NiTi alloy base metals and laser welded joints:  
(a)NiTi base metal;(b)WE43 base metal;(c)NiTi welded joint;(d)WE43

### 3.3 耐蚀性

图 9 显示 WE43 基体、NiTi 基体和 NiTi-WE43 接头样品在 Hanks' 溶液中 EIS 测试结果。根据图 9(a)一(b)显示,WE43 镁合金基体在中频范围内具有电容回路,低频范围内具有一个电感回路。电容回路归因于材料的电荷转移过程,电容回路的大小直接反映了耐蚀性。电感回路与 Mg 溶解和点蚀所形成的表面反应物的吸附相关<sup>[30]</sup>。NiTi-WE43 接头较 WE43 基体具有更小的电容回路,表明耐蚀性降低。此外,电感回路的缺少证明镍钛耐蚀性非常强。阻抗模量图和相位角图见图 9(d)一(f)。阻抗模量可以直观比较各个样品的耐蚀性。低频范围的阻抗模量反映了样品的整体耐蚀性,低频阻抗模量  $|Z|$  越大,表明整体耐腐蚀性能越好<sup>[31]</sup>。从图 9 (d)一(f)中可以明显看到,在 0.01Hz 下,NiTi 基体的  $|Z|$  值为  $4.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,WE43 基体的  $|Z|$  为  $6.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,NiTi-WE43 接头样品的  $|Z|$  为

$3.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,焊接后接头的阻抗模量相比于 WE43 降低了 1 个数量级,表明焊接后降低了镁基体的耐蚀性。相位角图反映的是不同样品的电容特性,WE43 镁合金基体在中频范围内出现相位角峰,表明基体上出现腐蚀产物。WE43 镁合金、NiTi 合金和焊接样品在 Hanks' 条件下的 PDP 曲线和相应参数分别如图 9(g)和表 4 所示。一般认为阴极极化曲线代表阴极水还原析氢过程,而阳极极化曲线代表镁的溶解过程。低腐蚀电流密度意味着低腐蚀速率和高均匀耐腐蚀性能。接头处的  $I_{\text{corr}}$  比 WE43 镁合金基体增加了一个数量级,同样证明了焊接后降低了镁基体的耐蚀性。通过 Stern-Geary 公式估算出极化电阻( $R_p$ ),NiTi 基体的  $R_p$  值为  $9.672 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,WE43 镁合金的  $R_p$  值为  $797.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,焊接样品的  $R_p$  值为  $40.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 $R_p$  值变化趋势与阻抗模量变化趋势一致。

为了更准确阐述 NiTi 合金、WE43 镁合金和 WE43-NiTi 焊接接头的腐蚀行为,将 EIS 数据利用

各自的等效电路进行拟合。图 9(h)–(j) 给出 EIS 数据相应的等效电路 (EC) 模型, 拟合结果列于表 5。所有拟合结果的  $\chi^2$  值  $\leq 10^{-4}$ , 表明拟合精确度较高。 $R_s$  和  $R_{ct}$  分别为溶液电阻和电荷转移电阻。对于 WE43 来说,  $L$  和  $R_L$  代表电感和感抗, 表示 WE43 衬底上出现点蚀和腐蚀产物剥落。 $R_1$  表示腐蚀产物沉积在 WE43 表面的电阻。对于样品来说, 感应回路的存在表明同样说明是由于焊接点出镁金属的存在发生点蚀现象。CPE 代表恒相位角

元件, 其中  $CPE_1$  表示腐蚀产物的电容特性,  $CPE_{dl}$  表示腐蚀产物—衬底界面处的双电层的电容特性<sup>[32]</sup>。Cai 等<sup>[33]</sup>报道了 AZ31 镁合金的类似等效电路。一般来说,  $R_{ct}$  可以反映样品中氧化还原反应发生的难易程度,  $R_{ct}$  越大, 耐蚀性越好<sup>[34]</sup>。样品的  $R_{ct}$  值从小到大排列为焊接试样 ( $170\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) < WE43 基体 ( $5521\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) < NiTi 基体样品 ( $8.696 \times 106\Omega \cdot \text{cm}^2$ )。焊接后的  $R_{ct}$  变小归因于焊接出的镁合金的厚度尺寸变小, 这与极化曲线的结果一致。

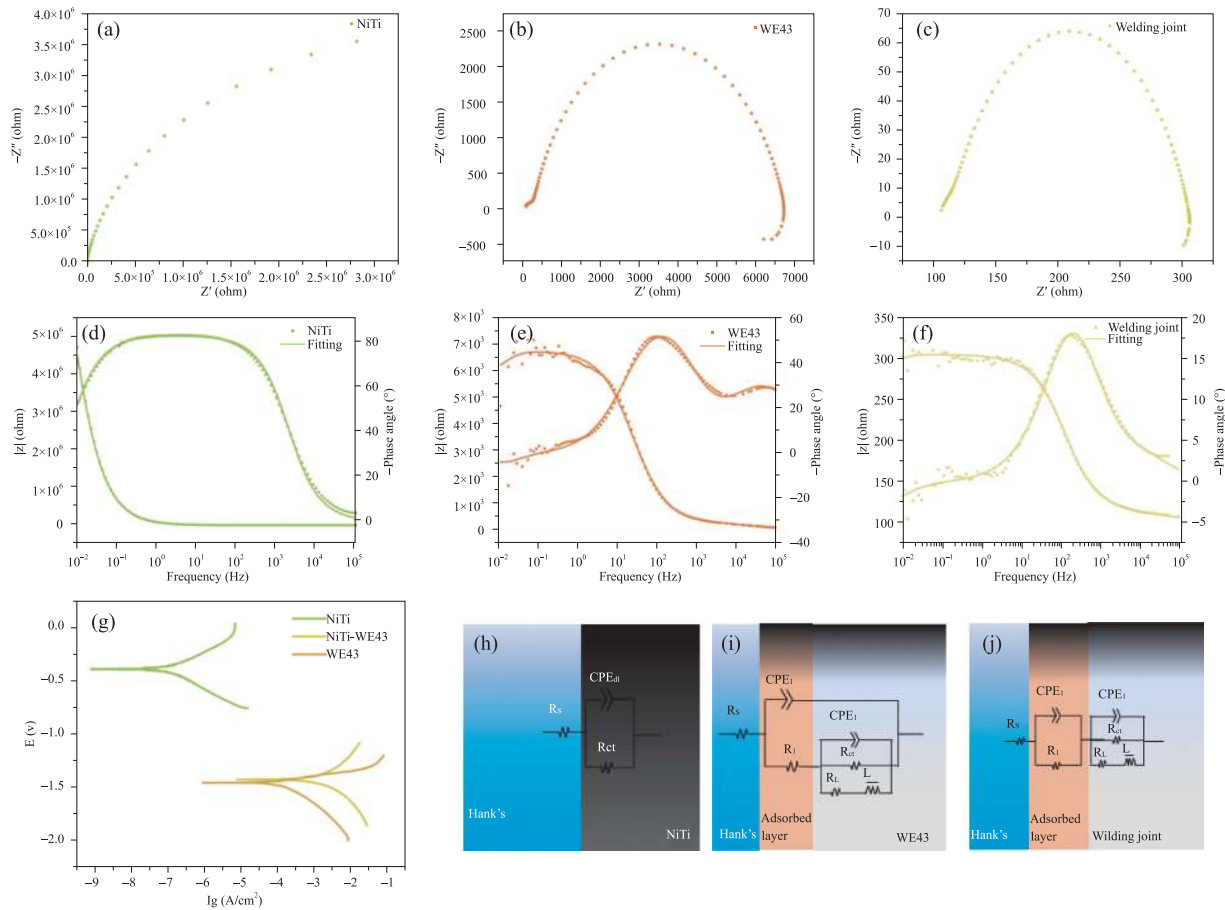


图 9 NiTi、WE43 和焊接试样在 Hanks' 溶液中: (a)–(c) Nyquist 图; (d)–(f) 阻抗模量和相位角图; (g) 极化曲线; (h)–(j) 等效电路图

Fig. 9 NiTi, WE43, and welded specimens in Hank's solution: (a–c) Nyquist plots; (d–f) Impedance modulus and phase angle plots; (g) polarization curves; (h–j) Equivalent circuit models

表 4 PDP 参数

Table 4 PDP parameters

| Sample        | $E_{corr}$ (V) | $\beta_a$ (mV · dec <sup>-1</sup> ) | $\beta_c$ (mV · dec <sup>-1</sup> ) | $I_{corr}$ (A · cm <sup>-2</sup> ) | $R_p$ (Ω · cm <sup>2</sup> ) |
|---------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| NiTi          | -0.38086       | 0.16906                             | 0.19747                             | 4.089E-9                           | 9.672E6                      |
| WE43          | -1.488         | 0.050367                            | 0.043343                            | 1.269E-5                           | 797.12                       |
| Welding joint | -1.417         | 0.071855                            | 0.059608                            | 3.5017E-4                          | 40.4                         |

表 5 EIC 拟合参数  
Table 5 EIC fitting parameters

| Sample        | $R_s$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $CPE_1$                                                 |                                                         | $n_1$ | $CPE_{dl}$                                              |                                                         | $n_2$   | $R_{ct}$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $R_L$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $L$<br>( $\text{H} \cdot \text{cm}^2$ ) | Chi-squared |
|---------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
|               |                                         | ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) | ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) |       | ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) | ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) |         |                                            |                                         |                                         |             |
| NiTi          | 74.68                                   | —                                                       | —                                                       | —     | 2.208E-6                                                | 0.8                                                     | 8.696E6 | —                                          | —                                       | —                                       | —           |
| WE43          | 51.88                                   | 1.863E-6                                                | 0.6704                                                  | 313.1 | 2.671E-6                                                | 0.8244                                                  | 5521    | 900                                        | 1.069E-5                                | 4.602E-4                                | —           |
| Welding joint | 105.6                                   | 1E-5                                                    | 0.8                                                     | 9.192 | 4.106E-3                                                | 0.8                                                     | 170     | 21.72                                      | 612.5                                   | 4.25E-4                                 | —           |

## 4 结论

本文采用新型同轴连续脉冲双束激光焊接工艺,实现 NiTi 金属丝和 WE43 镁合金丝的焊接。对单束和双束激光焊接接头的焊缝形貌、显微组织、抗拉强度和断口进行了对比分析,并研究了脉冲电流对接头的影响,最后对表征了焊接后的耐蚀性。主要结论如下:

(1)双束激光焊接的表面形貌比单束激光焊接的更均匀,宏观缺陷更少。并且焊缝的抗拉强度随着激光功率先增大后减小。

(2)NiTi 合金与 WE43 键合主要是依靠元素的扩散来实现的。并且扩散层的厚度与激光功率无线性关系。

(3)焊接后接头处 NiTi 合金仍属于韧性断裂,WE43 镁合金的断裂形式为脆韧混合断裂。

(4)焊接后接头处的耐蚀性较 WE43 基体有所下降,对接头进行耐蚀性的尤为重要。

后续需通过热处理来提高接头的力学性能,并通过表面处理的方式来提高接头以及 WE43 的耐蚀性。

## 致谢

对该研究工作有过帮助但是未能达到署名标准的个人或者机构等予以致谢。

利益冲突:作者声明没有利益冲突。

## 参考文献(References)

[1] Patel S K. A review on NiTi alloys for biomedical appli-

cations and their biocompatibility [J]. Mater Today: Proceedings,2020;5548-5551.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.538>.

[2] Shamsolhodaei A. Controlling intermetallic compounds formation during laser welding of NiTi to 316L stainless steel [J]. Intermetallics,2020;106656.

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106656>.

[3] Yuhua C. Investigation of welding crack in micro laser welded NiTiNb shape memory alloy and Ti6Al4V alloy dissimilar metals joints [J]. Opt Laser Technol,2017;197-202.

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.12.028>.

[4] Zhang K. Effect of heat input modes on microstructure, mechanical properties and porosity of laser welded NiTi-316L joints:A comparative study [J]. Mater Sci Eng A, 2022;143426.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143426>.

[5] Zhou X. Effects of niobium addition on the microstructure and mechanical properties of laser-welded joints of NiTiNb and Ti6Al4V alloys [J]. J Alloys Compd,2018;2616-2624.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.307>.

[6] Li X. Research progress on surface modification and coating technologies of biomedical NiTi alloys [J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2025;114496.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2025.114496>.

[7] Yoon W J. Computational Fluid Dynamics Analysis of a New Dissection Specific Stent Graft with the Aim to Prevent Distal Stent Graft Induced New Entry(dSINE) [J]. Eur J Vasc Endovasc,2023;146-147.

<https://doi.org/10.1016/j.ejvs.2023.04.004>.

[8] Li Q. Distal Stent Graft-Induced New Entry After TEVAR of Type B Aortic Dissection: Experience in 15 Years [J]. Ann Surg,2019;718-724.

- <https://doi.org/10.1016/j.athoracsur.2018.09.043>.
- [9] Canaud L. Risk factors for distal stent graft-induced new entry tear after endovascular repair of thoracic aortic dissection [J]. *J Vasc Surg*, 2019;1610-1614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jvs.2018.07.086>.
- [10] Burdess A. Early Experience With a Novel Dissection-Specific Stent-Graft to Prevent Distal Stent-Graft-Induced New Entry Tears After Thoracic Endovascular Repair of Chronic Type B Aortic Dissections [J]. *Ann Surg*, 2022;36-47.  
<https://doi.org/10.1016/j.avsg.2021.10.048>.
- [11] Cai H. In vitro degradation behavior of Mg wire/poly (lactic acid) composite rods prepared by hot pressing and hot drawing [J]. *Acta Bio*, 2019;125-141.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.059>.
- [12] Li X. A study on Mg wires/poly-lactic acid composite degradation under dynamic compression and bending load for implant applications [J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2020;103707.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103707>.
- [13] Dong Q. Dual self-healing inorganic-organic hybrid coating on biomedical Mg [J]. *Corros Sci*, 2022;110230.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110230>.
- [14] Liu Y. Fundamental Theory of Biodegradable Metals-Definition, Criteria, and Design [J]. *Adv Funct Mater*, 2019;1805402.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201805402>.
- [15] Xu C. Tungsten Inert Gas Welding-Brazing of AZ31B Magnesium Alloy to TC4 Titanium Alloy [J]. *J Mater Sci Technol*, 2016;167-171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.12.003>.
- [16] Aonuma M. Dissimilar metal joining of ZK60 magnesium alloy and titanium by friction stir welding [J]. *Mater Sci Eng B*, 2012;543-548.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.031>.
- [17] Gao M. Dissimilar Ti/Mg alloy butt welding by fibre laser with Mg filler wire - preliminary study [J]. *Sci Technol Weld Joining*, 2013;488-496.  
<https://doi.org/10.1179/1362171811Y.00000000033>
- [18] Meco S. Application of laser in seam welding of dissimilar steel to aluminium joints for thick structural components [J]. *Opt Lasers Eng*, 2015;22-30.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2014.10.006>.
- [19] Gipperich M. Pulsed Laser Influence on Temperature Distribution during Dual Beam Laser Metal Deposition [J]. *Metals*, 2020.  
<https://doi.org/10.3390/met10060766>.
- [20] Rasouli A. The effect of Nd:YAG laser pulse duration and post-weld heat treatment on the microstructure and mechanical properties of laser-welded NiTi shape memory alloy [J]. *J Mater Res Technol*, 2023;6065-6074.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.220>.
- [21] Chi J. Effect of double-pulse frequency and post-weld heat treatment on microstructure and mechanical properties of metal-inert gas welded Al-Mg-Si alloy joints [J]. *Mater Sci Eng A*, 2024;147029.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147029>.
- [22] Panton B. Dissimilar Laser Joining of NiTi SMA and MP35N Wires [J]. *Metall Mater Trans A*, 2014;3533-3544.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-014-2280-7>.
- [23] Noor E E M. Wettability and strength of In-Bi-Sn lead-free solder alloy on copper substrate [J]. *J Alloy Compd*, 2010;290-296.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.182>.
- [24] Cui L-Y. Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: The influence of porosity [J]. *J Alloy Compd*, 2017;2464-2476.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.146>.
- [25] Liu F. Study on microstructure and properties of resistance spot welding of Mg/Ti dissimilar materials [J]. *Sci Technol Weld Joining*, 2020;581-588.  
<https://doi.org/10.1080/13621718.2020.1780756>.
- [26] li N. Evolution of bonding mechanism and fracture mechanism of Ti alloy-steel joint by dual-beam laser welding using Mg-RE(RE=Gd, Y) filler [J]. *J Mater Res Technol*, 2024;1137-1148.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.083>.
- [27] Yao R. Microstructure and shape memory effect of laser welded Nitinol wires [J]. *Mater Lett*, 2019;1-5.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.141>.
- [28] Bhattacharyya J J. Deformation and fracture behavior of Mg alloy, WE43, after various aging heat treatments [J]. *Mater Sci Eng A*, 2017;79-88.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.067>.
- [29] Cedeño-Viveros L D. A novel method for the fabrication of tubular WE43 magnesium scaffold based on laser micro-spot welding [J]. *Eng Sci Technol*, 2022;101096.  
<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2022.101096>.
- [30] Lim T S. Electrochemical corrosion properties of CeO<sub>2</sub>-containing coatings on AZ31 magnesium alloys pre-

- pared by plasma electrolytic oxidation [J]. Corros Sci, 2012;104-111.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.043>.
- [31] Gnedkov A S. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings [J]. Corros Sci, 2021;109254.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109254>.
- [32] Zhao Z. Dual strengthened corrosion control of biodegradable coating on magnesium alloy for vascular stent application [J]. Prog Org Coat, 2023;107297.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107297>.
- [33] Cai L. Corrosion resistance and mechanisms of Nd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and polyvinyl alcohol organic-inorganic hybrid material incorporated MAO coatings on AZ31 Mg alloy [J]. J Colloid Interf Sci, 2023;833-845.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.087>.
- [34] Wu W. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg-Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31 [J]. Prog Org Coat, 2020;105746.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105746>.

# Microstructure and Properties of Dual-beam Laser Welded Joints of Medical NiTi Alloy and WE43 Magnesium Alloy

ZHANG Chunxu<sup>1</sup>, XU Chang<sup>2</sup>, WANG Hongyang<sup>1</sup>,  
QI Min<sup>1</sup>, ZHUANG Xijing<sup>2</sup>, DONG Xufeng<sup>1,2,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;  
2. Central Hospital of Dalian University of Technology (Dalian Central Hospital), Dalian 116033, China)

**Abstract:** Current most interventional stents are made of the same metal material, which makes it difficult to achieve controllable degradation in local areas. Their non-degradable anchoring end can easily lead to vascular intimal damage and long-term complications such as distal rupture (dSINE). This study implemented coaxial dual-beam pulsed laser welding to join medical-grade NiTi alloy with WE43 magnesium alloy. A comparative analysis was conducted on weld morphology, microstructure, tensile strength, and fracture surfaces between single-beam and dual-beam laser-welded joints, with additional investigation into the effects of pulsed current parameters on interfacial characteristics. The corrosion resistance of welded joints was subsequently evaluated. Results demonstrated that dual-beam laser welding produced joints with superior surface integrity and mechanical performance compared to single-beam processing. The maximum tensile strength of dual-beam welded NiTi/WE43 lap joints reached 141.6 MPa. The bonding mechanism between NiTi and WE43 was primarily governed by elemental interdiffusion influenced by pulsed current parameters, with diffusion layer thickness initially increasing and subsequently decreasing with elevated laser power. Corrosion resistance at the joint interface was reduced relative to base materials due to interfacial defects and preferential Mg dissolution. Fractographic analysis revealed preserved ductile fracture characteristics in NiTi, whereas WE43 exhibited a brittle-ductile mixed fracture mode attributed to thermally induced grain coarsening in the heat-affected zone.

**Keywords:** Magnesium Alloy; Titanium Alloy; laser welding; interfacial reaction; corrosion resistance

**DOI:** 10.48014/pcms.20250420001

**Citation:** ZHANG Chunxu, XU Chang, WANG Hongyang, et al. Microstructure and properties of dual-beam laser welded joints of medical NiTi Alloy and WE43 Magnesium Alloy [J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2025, 4(3): 54-65.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 3D 打印 PVDF/PLA/BTO 压电椎间融合器及性能表征

高国庆<sup>1</sup>, 张 昊<sup>2</sup>, 桑 琳<sup>1,2</sup>, 董旭峰<sup>1,\*</sup>

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 大连理工大学附属中心医院(大连市中心医院)骨科, 大连 116033)

**摘要:**本研究旨在探讨电刺激对骨愈合的促进作用,并提出一种将压电聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)应用于椎间融合器的新方法。通过 3D 打印技术,依据患者 CT 影像实现个性化设计。为增强 PVDF 的压电性能,掺入 3% 质量分数的钛酸钡(BTO)粉末,并添加 15% 的聚乳酸(PLA)以改善热膨胀性能和流动性。研究发现,随着填充率从 40% 增至 70%,压电信号强度减弱,但抗压性能提升。在 60% 填充率下,该装置在承受 100N 压力时产生 397 mV 的压电信号,且抗压强度达 34.55 MPa。结果表明,60% 填充率为最佳选择,优化后的椎间融合器具有优异的压电及力学性能,为个性化医疗提供了新途径。

**关键词:**3D 打印;压电聚合物;椎间融合器;聚偏氟乙烯;聚乳酸

**DOI:**10.48014/pcms.20250420002

**引用格式:**高国庆,张昊,桑琳,等. 3D 打印 PVDF/PLA/BTO 压电椎间融合器及性能表征[J]. 中国材料科学进展,2025,4(4):66-74.

## 1 引言

经前路颈椎间盘摘除、椎间融合术(ACDF)是治疗颈椎退行性疾病最广泛且效果最确切的手术方式之一<sup>[1]</sup>。在术中置入椎间融合器(Cage)可以恢复并维持椎间隙的高度,纠正颈椎曲度,有利于促进植骨融合<sup>[2]</sup>。然而,自体骨、同种异体骨和动物源性异种骨等传统骨科植入物存在来源受限及排斥反应等问题,促使人工合成骨成为研究热点<sup>[3-5]</sup>。目前临床常用的椎间融合器材料主要是聚醚醚酮(PEEK)和金属钛。高弹性模量的金属材料容易引起应力遮挡,导致椎间融合器下降、偏移和植骨融合失败<sup>[6]</sup>;而 PEEK 材料具有低生物活性和不可降解性,难以预测其远期临床效果和生物毒性<sup>[7]</sup>。

电刺激已被证明对骨愈合有积极作用,不仅可以如激活细胞膜离子通道<sup>[8-9]</sup>、调节细胞信号转导通

路<sup>[10-11]</sup>,还可以增加局部血流,增强血管通透性,并增加局部组织血流<sup>[12]</sup>。由于外部施加电刺激的方式存在局限性,压电材料因其能提供内源性电刺激而逐渐受到关注。压电材料在外力作用下产生变形时,内部会产生极化并在表面产生电荷<sup>[13]</sup>。聚偏氟乙烯(PVDF)是应用最广泛的压电聚合物,无细胞毒性,并已有多项研究表明,PVDF 基底与小鼠颅顶前成骨细胞(MC3T3-E1)、人间充质干细胞、人脂肪干细胞和山羊骨髓干细胞具有良好的生物相容性<sup>[14-17]</sup>。Damaraju<sup>[18]</sup>等通过静电纺丝技术制造了 P(VDF-TrFE)的 3D 支架,证明了压电性和机械应力的联合作用更能刺激人骨髓间充质干细胞的增殖、分化、细胞外基质矿化和基因表达。

鉴于单一压电材料性能的局限性,本文提出将不同压电材料的优势结合起来,制备出更佳的骨科植入物。具体而言,本文使用压电聚合物 PVDF 作

\* 通讯作者 Corresponding author:董旭峰,dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期:2025-04-20; 录用日期:2025-04-25; 发表日期:2025-12-28

基金项目:大连市优秀青年科技人才项目(2023RY022);大连市生命健康领域指导计划项目(2023ZXYG14)。

为基体,加入一定量的聚乳酸(PLA)和钛酸钡(BTO)纳米粉末,以综合改善材料性能。同时,利用3D打印技术结合患者的CT影像实现椎间融合器的定制化设计,以达到最佳骨愈合效果。PVDF主要有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 三种相,其中 $\beta$ 相为压电相,但不能直接从熔体中获得,因此需要其他物理转变,例如退火处理<sup>[19]</sup>、机械拉伸应变<sup>[20-22]</sup>、施加极化电场(Poling)<sup>[23-25]</sup>,或添加填充物等<sup>[26,27]</sup>。因此本文采用添加BTO粉末的方法诱导PVDF相转变,提高压电性能。PLA的加入则可以提升整体材料的打印成型性,提高打印效率。此外,本文还对不同材料配比和填充率下的压电性能进行了研究,最终选出了合适的材料组合及其相应的孔隙率。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

实验所需材料信息如表1所示。

表1 实验材料与厂家

Table 1 Experimental materials and manufacturers

| 名称    | 缩写                 | 型号      | 生产厂家              |
|-------|--------------------|---------|-------------------|
| 聚偏氟乙烯 | PVDF               | FR906   | 上海三爱富新材料有限公司      |
| 聚乳酸   | PLA                | 4032D   | 美国 Natureworks 公司 |
| 纳米钛酸钡 | BaTiO <sub>3</sub> | <100 nm | 阿拉丁生化科技有限公司       |

### 2.2 压电样品的制备

采用熔融共混方法制备材料。首先,将PVDF和PLA颗粒在60℃烘箱中干燥8小时,然后按照四种质量比配置混合料:100wt. % PVDF、97wt. % PVDF+3wt. % BTO、85wt. % PVDF+15wt. % PLA和82wt. % PVDF+3wt. % BTO+15wt. % PLA。配好的材料混合均匀后,依次加入双螺杆挤出机(南京巨人机械有限公司,SHJ-20,中国)进行熔融共混。挤出的线材切碎并在60℃烘箱中干燥过夜。接着,使用单螺杆挤出机(Wellzoom line 2,深圳市米思达科技有限公司,中国)将粒料挤出为直径 $1.75\pm 0.05$  mm的线材,设定转速为20 rpm,温度为220℃。最后,使用桌面3D打印机(荷兰Ultimaker公司),Ultimaker2+进行打印成型,参数设置为:喷头温度230℃,热床温度65℃,打印速

度15mm/s,层高0.2mm。

### 2.3 测试与表征

使用扫描电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社,JSM-7900F,日本)在3 kV下观察BTO粉末在PVDF基体中的分布和微观形貌;采用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱(Nicolet IS50, Thermo Fisher, USA)鉴定PVDF晶体结构变化,分辨率为 $4\text{cm}^{-1}$ ,ATR模式分析 $1600\sim 400\text{cm}^{-1}$ 波段;采用熔指仪(承德市金建检测仪器有限公司,MFI-1221,中国)测试材料流动性;使用万能实验拉伸机(Instron, 5982, USA)测试材料的拉伸及压缩性能。

为了表征压电性能,在压电测试样品表面两侧粘附铜胶带作为电极,通过线性电机和Labview视图系统测量其压电性能。通过拉伸机施加100N的循环静载荷力模拟椎间融合器受力情况,产生的微变形以电信号形式被静电计(Keithley 6514)采集,并通过采集卡NIPCI-6221显示在Labview视图中。

## 3 结果与讨论

图1展示了3D打印压电椎间融合器从制线到打印到成型的过程,最后打印出合格的压电椎间融合器。从图2是PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA和PVDF/PLA/BTO四种材料配比3D打印的断面扫描电镜图,中可以看出,在加入BTO粉末后,打印成型的PVDF/BTO断面出现了开裂和明显的分层现象,严重影响了3D打印的质量和效率。而在加入PLA后,PVDF/PLA/BTO断面的分层现象显著改善,看不到层与层之间的间隙,层间结合良好。

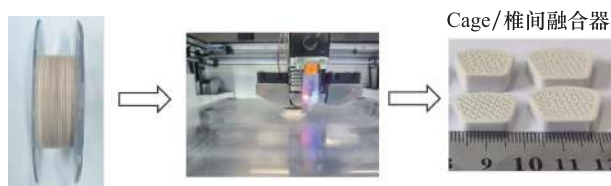


图1 3D打印椎间融合器制造过程

Fig. 1 3D Printing process of intervertebral fusion devices

将BTO纳米陶瓷加入到PVDF基体中,由于两者对温度的敏感性不同,导致打印件的尺寸稳定

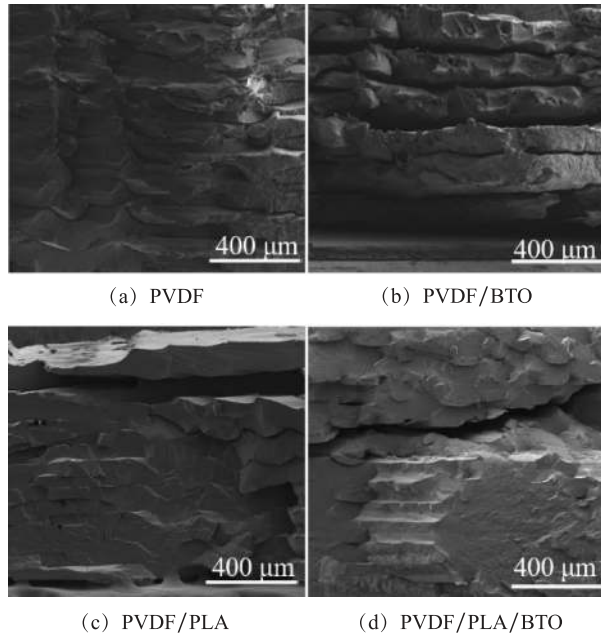


图 2 (a)PVDF、(b)PVDF/BTO、(c)PVDF/PLA 和 (d)PVDF/PLA/BTO 3D 打印的断面扫描电镜图

Fig. 2 3D printed cross-sectional SEM images of (a)PVDF、(b)PVDF/BTO、(c)PVDF/PLA and (d)PVDF/PLA/BTO

性受到影响,特别是在冷却过程中,BTO 与 PVDF 材料间的热膨胀差异会产生应力和变形,导致出现层间分离的现象<sup>[28]</sup>,如图 2b)所示。此外,BTO 纳米粉末的加入还降低了材料的流动性。如图 3 所示,PVDF/BTO 的熔融指数为 23.70g/10min,较纯 PVDF 的 28.92g/10min 有所下降,这使得在 3D 打印过程中材料挤出变得困难,影响了打印质量。同时,陶瓷颗粒的存在使打印件表面更加粗糙,且分布不均匀也会导致层间分离现象。为了克服这些问题,在材料体系中加入 PLA,PLA 作为当前应用最为广泛的 3D 打印线材之一,不仅具备良好的成型性能,还拥有优异的生物相容性。这一特性确保了 PLA 的加入不会对压电材料体系在椎间融合器领域的应用产生负面影响。PLA 的刚性分子链能够通过氢键或偶极-偶极作用,与 PVDF 分子链形成交联网络结构,这种交联网络有效地限制了 PVDF 非晶区链段的自由滑移,从而降低了材料整体的温度敏感性。实验数据表明,加入 PLA 后,PVDF 的熔融指数从 28.92g/10min 增加到了 34.08g/10min,这表明 PLA 的加入能够有效改善材料体系的流动性<sup>[29]</sup>。同时也应该注意到,如图 4

中所示,PVDF/PLA/BTO 中的 BTO 粉末出现了团聚现象,这可能是由于 PVDF 与 PLA 分子包裹着 BTO 粉末,抑制了纳米粉末的运动。此外,PLA 的引入还改善了材料的打印性能,提高了打印件的整体质量和表面光滑度。因此,通过优化材料配比,成功解决了 PVDF/BTO 复合材料在 3D 打印过程中遇到的问题,实现了更好的打印效果和打印效率。

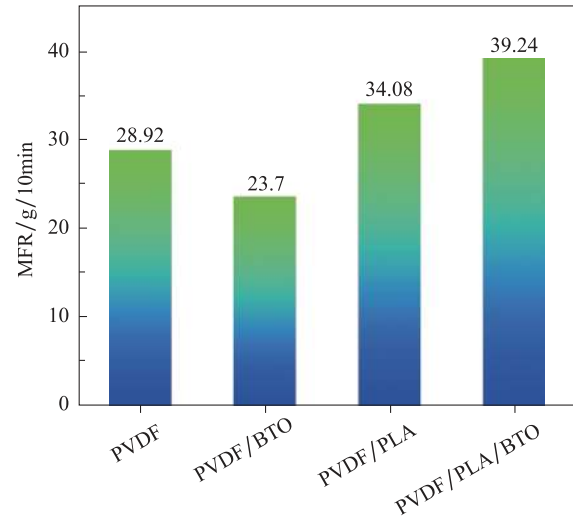


图 3 各组分熔融指数

Fig. 3 Meltflow index of each component

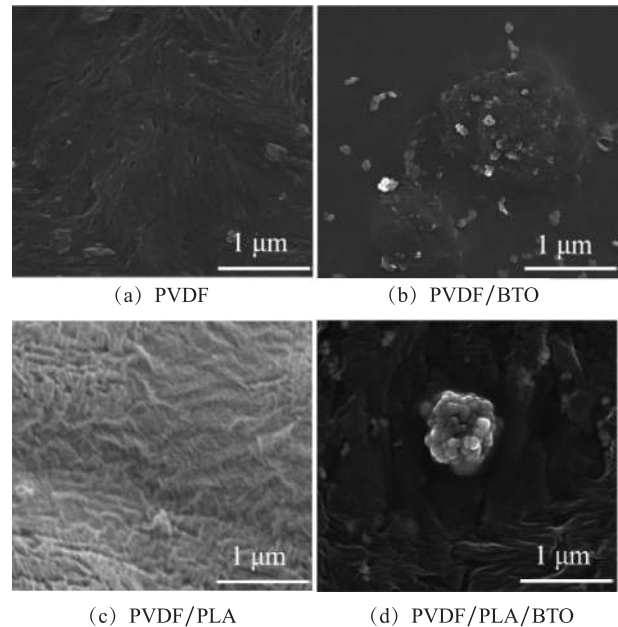


图 4 (a)PVDF、(b)PVDF/BTO、(c)PVDF/PLA 和 (d)PVDF/PLA/BTO 表面扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of the surface of (a)PVDF、(b)PVDF/BTO、(c)PVDF/PLA and (d)PVDF/PLA/BTO

加入 BTO 粉末和 PLA 的拉伸力学性能则如图 5, PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/PLA/BTO 的拉伸强度强度分别是  $42.64 \pm 2.11\text{MPa}$ 、 $44.29 \pm 1.23\text{MPa}$ 、 $46.92 \pm 1.54\text{MPa}$  和  $51.46 \pm 2.46\text{MPa}$ 。从上述数据可以清晰地看出, 当在 PVDF 中加入 BTO 粉末后, 其拉伸强度呈现出略有上升的趋势。这一现象的主要原因在于, BTO 粉末作为一种无机陶瓷硬质颗粒, 在加入 PVDF 基体后, 能够有效地阻碍晶界的扩展。具体来说, 在材料受到拉伸应力时, 晶界处是容易发生变形和破坏的薄弱区域。而 BTO 粉末的存在, 如同在晶界处设置了一道道屏障, 增加了晶界扩展的阻力, 从而使得材料整体的拉伸强度得以提升。同时, 由于实验中所加入的 BTO 粉末量相对较少, 其对材料韧性的影响并不显著。

当在 PVDF 中加入 PLA 后, 材料整体的拉伸强度则有了更为明显的上升, 相较于纯 PVDF 材料, 其拉伸强度增加了约 10.04%。然而, 与之相对应的是, 材料的韧性出现了下降。这主要是因为 PLA 与 PVDF 之间存在较强的界面相互作用, 如可能通过氢键、偶极-偶极相互作用等方式。这种相互作用使得 PLA 和 PVDF 在界面处结合紧密, 形成了一种类似“束缚”的效果。当材料受到外力作用时, 这种紧密的界面结合会阻碍分子链之间的相对滑动和变形, 使得材料在受力时更难发生塑性变形, 从而增加了材料抵抗外力破坏的能力, 表现为强度上升。但同时, 由于分子链的相对运动受限, 材料在受到外力时不能通过分子链的滑动来吸收能量, 而是更倾向于直接发生脆性断裂, 导致韧性下降。在此基础上, 当进一步在 PVDF/PLA 复合材料中加入 BTO 粉末时, 材料的强度得到了进一步的增强。这是由于 BTO 粉末的加入不仅进一步阻碍了晶界的扩展, 还与 PLA 和 PVDF 之间形成了更为复杂的相互作用网络, 从而显著提高了材料的整体强度。

此外, 材料的弹性模量变化趋势与拉伸强度的变化趋势相一致。经测定, PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/PLA/BTO 对应的弹性模量分别为  $0.81 \pm 0.03\text{GPa}$ 、 $0.83 \pm 0.08\text{GPa}$ 、 $1.10 \pm 0.09\text{GPa}$  和  $1.21 \pm 0.12\text{GPa}$ 。其中, PVDF/PLA/BTO 复合材料的弹性模量达到了较高的水平, 且符合椎间融合器力学性能的设计要求, 这表明该复合

材料在椎间融合器的应用中具有良好的力学性能基础, 有望为相关医疗应用提供可靠的材料支持。

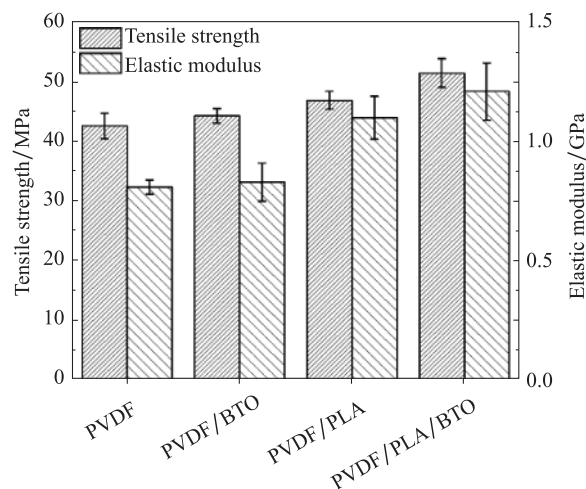


图 5 各组分拉伸强度及弹性模量

Fig. 5 Tensile strength and modulus of elasticity of each component

图 6 是 PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/PLA/BTO 这四种材料红外光谱。在红外光谱中,  $766$ 、 $795$  和  $976\text{cm}^{-1}$  处属于  $\alpha$  相的特征振动带, 而  $840\text{cm}^{-1}$  属于  $\beta$  相的特征振动带。从图 6 中可以看出, 与纯 PVDF 相比, 在加入 BTO 粉末或添加 PLA 后,  $\alpha$  相峰的强度下降, 而  $\beta$  相峰的强度上升。加入 PLA 也促使 PVDF 的相转变, 这一现象可能归因于 PVDF 分子结构中的亚甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 单元上存在带正电荷的基团, 同时 PLA 分子中的羰基带有负电荷, 这种电荷分布使得两种聚合物结构之间具备发生分子间相互作用的可能性。此外,

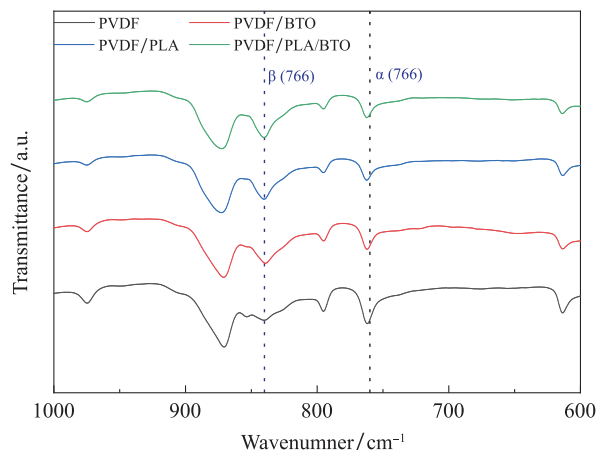


图 6 各组分 FTIR 红外图

Fig. 6 FTIR Infrared Schematic

PVDF 分子中的 -CF<sub>2</sub>- 基团与 PLA 分子中的 -OH 或 -CH<sub>3</sub> 基团之间也存在相互作用的潜在可能,而这种相互作用能够有效提升两种聚合物之间的相容性。因此,上述这些分子间的相互作用或许能够促使  $\alpha$  相 PVDF 的反式-反式(TGTG')构象在两种聚合物的界面区域转变为全反式(TT)构象,进而显著增强 PVDF-PLA 二元聚合物共混体系中  $\beta$  相结构的占比与稳定性<sup>[30-32]</sup>。

由于 FT-IR 光谱服从 Lambert-Beer 定律, PVDF 内  $\beta$  相的相对比例由下式计算<sup>[33]</sup>:

$$F(\beta) = \frac{100\% \times A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right)A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

$A_{\alpha}$  和  $A_{\beta}$  分别表示在波数为 766cm<sup>-1</sup> 和 840cm<sup>-1</sup> 处的吸光度,  $K_{\beta}$  和  $K_{\alpha}$  是相应波数下的吸收系数分别为  $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$  和  $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。根据公式,计算得出 PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/PLA/BTO 的  $\beta$  相占比如表 2 所示, PVDF/PLA/BTO 具有占比最高的压电相。

表 2 各组分中  $\beta$  相占比

Table 2 The proportion of  $\beta$  in each component

| 材料成分         | $\beta$ 相占比(%) |
|--------------|----------------|
| PVDF         | 50.54          |
| PVDF/BTO     | 63.43          |
| PVDF/PLA     | 66.92          |
| PVDF/PLA/BTO | 68.37          |

为了测试不同材料的压电性能,打印了尺寸为  $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$  的块体样品。测试结果如图 7b) 所示, PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/PLA/BTO 的压电电压分别为 25mV、31mV、42mV 和 63mV。PVDF/PLA/BTO 的压电信号比纯 PVDF 提升了 152%,表明其压电信号得到了极大的提升。压电电压信号的大小与各组分中压电相  $\beta$  相的占比完全吻合。

选用 PVDF/PLA/BTO 材料配比来制造椎间融合器。椎间融合器具有孔隙结构,不同的填充密度对应的压电信号和力学性能有所不同。因此,下面对不同填充密度的样品进行测试。测试样品是尺寸为  $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$  的长方体样品,在切片软件 Cura 中设置三角形填充图案,如图 7a) 所示,填充密

度依次为 40%、50%、60% 和 70%。不同填充密度下的压电电压分别为:40% 填充时为 465mV,50% 填充时为 421mV,60% 填充时为 397mV,70% 填充时为 248mV。相比完全填充的情况,这些填充密度下的压电信号均有较大提升,且填充密度越大产生的压电信号越小。这是因为压电信号的大小主要由产生的形变决定,产生的形变越大,则产生的压电信号越大。

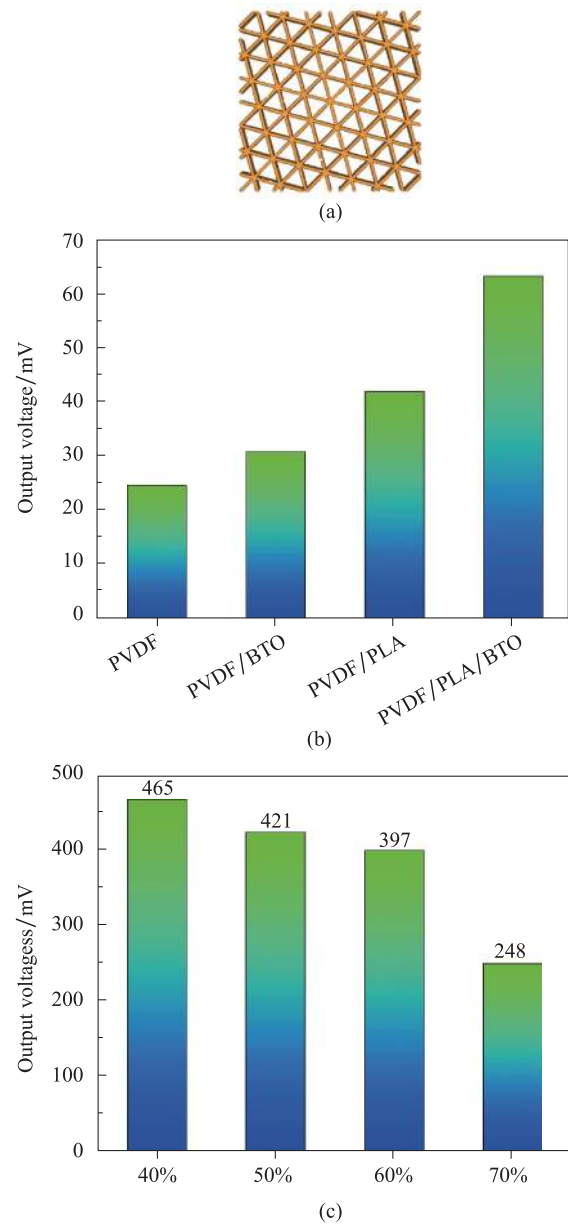


图 7 (a)三角填充式样;(b)各组分的压电信号;

(c)PVDF/PLA/BTO 不同填充率的压电信号

Fig. 7 (a)Triangular Filling Pattern; (b)Piezoelectric Signals of Different Compositions; (c)Piezoelectric signals of PVDF/PLA/BTO at Various Filling Rates

同时,对不同填充率的材料进行了压缩测试。打印了尺寸为  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  的正方体压缩样品,填充密度分别为 40%、50%、60% 和 70%。以  $2 \text{ mm/min}$  的速度进行压缩测试,压缩数据如图 8 所示。不同填充密度下的最大压缩强度依次为:40% 填充时为  $19.24 \pm 0.15 \text{ MPa}$ ,50% 填充时为  $27.63 \pm 1.85 \text{ MPa}$ ,60% 填充时为  $34.55 \pm 3.14 \text{ MPa}$ ,70% 填充时为  $51.86 \pm 2.17 \text{ MPa}$ 。随着填充密度的增加,样品的抗压性能逐渐提高。

与传统 PEEK (聚醚醚酮) 材料相比, PVDF/PLA/BTO 压电复合材料具有显著优势。一方面, PVDF/PLA/BTO 具有优异的压电特性,能够响应机械应力产生电信号,模拟骨组织的电生理微环境,从而有效刺激成骨细胞分化与增殖,加速骨愈合进程。而 PEEK 是一种生物惰性材料,缺乏生物活性,无法对骨愈合过程产生积极的促进作用。另一方面, PEEK 的弹性模量约为  $3 \sim 4 \text{ GPa}$ ,刚性过高,容易引发应力遮挡效应,增加融合器下沉风险,影响手术效果,相比之下, PVDF/PLA/BTO 的弹性模量为  $1.21 \text{ GPa}$ ,更接近骨组织的弹性模量,能够有效减少应力遮挡,降低融合器下沉的可能性,更好地维持脊柱的生理功能和稳定性<sup>[34]</sup>。

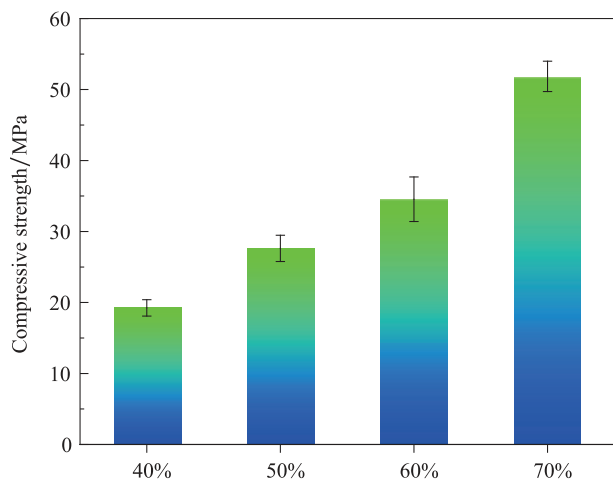


图 8 PVDF/PLA/BTO 不同填充率的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength of PVDF/PLA/BTO with different filling rate

## 4 结论

本文拟采用压电聚合物 PVDF 为基体,使用 3D 打印工艺制造压电椎间融合器。与传统椎间融

合器相比,使用压电聚合物的椎间融合器能够根据脊柱的受力变化产生模拟人体的生物电,这些电刺激已被证明对骨愈合有积极作用。而使用 3D 打印工艺则是为了配合患者实际受损情况,以较低成本实现定制化设计,从多方面促进人体健康。

在材料工艺方面, PVDF 及 PVDF/BTO 在 3D 打印过程中出现翘曲现象,因此在基体中加入 15wt. % PLA 以改善材料的温度敏感性及熔体流动性。结果表明, PVDF/BTO 的熔融指数从  $23.7 \text{ g/10min}$  上升到  $39.24 \text{ g/10min}$ ,提高了材料的打印效率和打印质量。此外,材料的强度有所提升,同时, BTO 和 PLA 的加入均可以提高 PVDF 中压电相  $\beta$  的占比,在  $100 \text{ N}$  的作用下, PVDF、PVDF/BTO、PVDF/PLA 和 PVDF/BTO/PLA 四种材料对应的压电电压分别为  $25 \text{ mV}$ 、 $31 \text{ mV}$ 、 $42 \text{ mV}$  和  $63 \text{ mV}$ 。为进一步表征压电椎间融合器的压电信号和抗压性能对填充度的敏感性,进行了不同填充度的测试。综合比较后发现,60% 的填充度在相对高的抗压强度 ( $34.55 \text{ MPa}$ ) 的情况下,仍然具有较高的压电信号 ( $397 \text{ mV}$ ),同时,60% 的填充率也为植骨融合留下了合适的空间。

利益冲突:作者声明没有利益冲突。

## 参考文献 (References)

- [1] Shangguan L, Ning G Z, Tang Y, et al. Discover cervical disc arthroplasty versus anterior cervical discectomy and fusion in symptomatic cervical disc diseases: A meta-analysis [J]. PLoS One, 2017, 12(3): e0174822. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0174822>
- [2] Muss L, Wilmskoetter J, Richter K, et al. Changes in Swallowing After Anterior Cervical Discectomy and Fusion With Instrumentation: A Presurgical Versus Postsurgical Videofluoroscopic Comparison [J]. J Speech Lang Hear Res, 2017, 60(4): 785-793. [http://doi.org/10.1044/2016\\_jslhr-s-16-0091](http://doi.org/10.1044/2016_jslhr-s-16-0091)
- [3] 王迎军, 杜昶, 赵娜如, 等. 仿生人工骨修复材料研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 51-58. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1000-565X.2012.10.007>
- [4] 吴仲恺. 牙周骨移植材料研究进展 [J]. 中国实用口腔科杂志, 2012, 5(02): 120-123

- [5] Lasanianos N G, Kanakaris N K, Giannoudis P V. Current management of long bone large segmental defects [J]. *Orthopaedics and Trauma*, 2010, 24(2):149-163.  
<https://doi.org/10.1016/j.mporth.2009.10.003>
- [6] Kurtz S M, Devine J N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants [J]. *Biomaterials*, 2007, 28(32):4845-4869.  
<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.013>
- [7] Koroivessis P, Repantis T, Vitsas V, et al. Cervical spondylodiscitis associated with oesophageal perforation; a rare complication after anterior cervical fusion [J]. *Eur J Orthop Surg Traumatol*, 2013, 23 Suppl 2:S159-63.  
<http://doi.org/10.1007/s00590-012-1092-y>
- [8] Barbosa F, Garrudo F F F, Alberte P S, et al. Hydroxyapatite-filled osteoinductive and piezoelectric nanofibers for bone tissue engineering [J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2023, 24(1):2242242.  
<http://doi.org/10.1080/14686996.2023.2242242>
- [9] Roldan L, Montoya C, Solanki V, et al. A Novel Injectable Piezoelectric Hydrogel for Periodontal Disease Treatment [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(37):43441-43454.  
<http://doi.org/10.1021/acsami.3c08336>
- [10] Deng B G, Wang Y H, Wu Y F, et al. Raman Nanotags-Guided Intraoperative Sentinel Lymph Nodes Precise Location with Minimal Invasion [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(2).  
<http://doi.org/10.1002/advs.202102405>
- [11] Liu Y, Tian H, Hu Y, et al. Mechanosensitive Piezo1 is crucial for periosteal stem cell-mediated fracture healing [J]. *Int J Biol Sci*, 2022, 18(10):3961-3980.  
<http://doi.org/10.7150/ijbs.71390>
- [12] Srirussamee K, Mobini S, Cassidy N J, et al. Direct electrical stimulation enhances osteogenesis by inducing Bmp2 and Spp1 expressions from macrophages and preosteoblasts [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2019, 116(12):3421-3432.  
<http://doi.org/10.1002/bit.27142>
- [13] Panda P K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(19):5049-5062.  
<http://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
- [14] Rodrigues M T, Gomes M E, Mano J F, et al.  $\beta$ -PVDF Membranes Induce Cellular Proliferation and Differentiation in Static and Dynamic Conditions [J]. *Materials Science Forum*, 2008, 587-588:72-76.  
<http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.587-588.72>
- [15] Damaraju S M, Wu S, Jaffe M, et al. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function [J]. *Biomedical Materials*, 2013, 8(4).  
<http://doi.org/10.1088/1748-6041/8/4/045007>
- [16] Pärssinen J, Hammarén H, Rahikainen R, et al. Enhancement of adhesion and promotion of osteogenic differentiation of human adipose stem cells by poled electroactive poly(vinylidene fluoride) [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2015, 103(3):919-928.  
<http://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.a.35234>
- [17] Ribeiro C, Sencadas V, Correia D M, et al. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 136:46-55.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.08.043>
- [18] Damaraju S M, Shen Y, Elele E, et al. Three-dimensional piezoelectric fibrous scaffolds selectively promote mesenchymal stem cell differentiation [J]. *Biomaterials*, 2017, 149:51-62.  
<http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.09.024>
- [19] Kang S J, Park Y J, Sung J, et al. Spin cast ferroelectric beta poly(vinylidene fluoride) thin films via rapid thermal annealing [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1).  
<http://doi.org/10.1063/1.2830701>
- [20] Sajkiewicz P, Wasiak A, Gocłowski Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride) [J]. *European Polymer Journal*, 1999, 35(3):423-429.  
[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00136-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00136-0)
- [21] Sencadas V, R. G J, AND Lanceros-Méndez S.  $\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2009, 48(3):514-525.  
<http://doi.org/10.1080/00222340902837527>
- [22] Zhang Y Y, Jiang S L, Yu Y, et al. Phase transformation mechanisms and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(5):2595-2600.  
<https://doi.org/10.1002/app.34431>
- [23] Neumann G, Bihler E, Eberle G, et al. Polarization distribution in PVDF obtained by poling under constant

- current condition; proceedings of the Annual Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, F 28-31 Oct. 1990, 1990 [C].  
<https://doi.org/10.1109/CEIDP.1990.201326>
- [24] Nilsson E, Lund A, Jonasson C, et al. Poling and characterization of piezoelectric polymer fibers for use in textile sensors [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 201: 477-486.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.08.011>
- [25] Gao H, Minh P T, Wang H, et al. High-performance flexible yarn for wearable piezoelectric nanogenerators [J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(9).  
<http://doi.org/10.1088/1361-665X/aad718>
- [26] Bodkhe S, Rajesh P S M, Kamle S, et al. Beta-phase enhancement in polyvinylidene fluoride through filler addition: comparing cellulose with carbon nanotubes and clay [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(5): 434.  
<http://doi.org/10.1007/s10965-014-0434-3>
- [27] Rajesh P S M, Bodkhe S, Kamle S, et al. Enhancing beta-phase in PVDF through physicochemical modification of cellulose [J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10(1): 315-319.  
<http://doi.org/10.1007/s13391-013-3083-5>
- [28] Huang Z X, Li L W, Huang Y Z, et al. Self-poled piezoelectric polymer composites via melt-state energy implantation [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1).  
<http://doi.org/10.1038/s41467-024-45184-4>
- [29] Bencomo J A, Iacono S T, Mccollum J. 3D printing multifunctional fluorinated nanocomposites: tuning electroactivity, rheology and chemical reactivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12308-12315.  
<http://doi.org/10.1039/C8TA00127H>
- [30] Liu Y, Chen X, Wang L, et al. Surface charge of PLA microparticles in regulation of antigen loading, macrophage phagocytosis and activation, and immune effects *in vitro* [J]. *Particuology*, 2014, 17: 74-80.  
<http://doi.org/10.1016/j.partic.2014.02.006>
- [31] Salehiyan R, Ray S S, Ojijo V. Processing-Driven Morphology Development and Crystallization Behavior of Immiscible Polylactide/Poly (Vinylidene Fluoride) Blends [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(10).  
<http://doi.org/10.1002/mame.201800349>
- [32] Wang B, Huang H-X. Incorporation of halloysite nanotubes into PVDF matrix: Nucleation of electroactive phase accompany with significant reinforcement and dimensional stability improvement [J]. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2014, 66: 16-24.  
<http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.07.001>
- [33] Nakagawa K, Ishida Y. Estimation of amorphous specific volume of poly(vinylidene fluoride) as a function of temperature [J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 1973, 251(2): 103-107.  
<http://doi.org/10.1007/bf01498933>
- [34] Chu L, Li R, Liao Z, et al. Highly Effective Bone Fusion Induced by the Interbody Cage Made of Calcium Silicate/Polyetheretherketone in a Goat Model [J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2019, 5(5): 2409-2416.  
<http://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01193>

# 3D Printing and Performance Characterization of PVDF/PLA/BTO Piezoelectric Intervertebral Fusion Cages

GAO Guoqing<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>, SANG Lin<sup>1,2</sup>, DONG Xufeng<sup>1,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Department of Orthopedics, Dalian University of Technology Affiliated Central Hospital  
(Dalian Central Hospital), Dalian 116033, China)

**Abstract:** This study aims to investigate the promotive effect of bone healing through electrical stimulation and proposes a novel method of applying the piezoelectric polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) in intervertebral fusion devices. Utilizing 3D printing technology, personalized designs are achieved based on patient CT images. To enhance the piezoelectric properties of PVDF, barium titanate (BTO) powder at 3% mass fraction is incorporated, along with 15% polylactic acid (PLA) to improve the thermal expansion performance and flowability. The study found that as the filling rate increased from 40% to 70%, the piezoelectric signal strength decreased, but the compressive strength improved. At a 60% filling rate, the device produced a 397 mV piezoelectric signal under a 100N load and exhibited a compressive strength of 34.55 MPa. The results indicate that a 60% filling rate is the optimal choice, demonstrating that the optimized intervertebral fusion device possesses excellent piezoelectric and mechanical properties, which provides a new approach for personalized medicine.

**Keywords:** 3D printing; piezoelectric polymer; intervertebral fusion cage; polyvinylidene fluoride; polylactic acid

**DOI:** 10.48014/pcms.20250420002

**Citation:** GAO Guoqing, ZHANG Hao, SANG Lin, et al. 3D printing and performance characterization of PVDF/PLA/BTO piezoelectric intervertebral fusion cages [J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2025, 4(4): 66-74.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 磁性纳米粒子的合成及其生物医学应用研究进展

祁雄威<sup>1</sup>, 耿佳宏<sup>1</sup>, 司方方<sup>1</sup>, 张超<sup>1</sup>, 王光硕<sup>1,2,3,\*</sup>

- (1. 河北工程大学材料科学与工程学院, 邯郸 056038;
2. 河北工程大学河北省改性塑料技术创新中心, 邯郸 056038;
3. 河北工程大学邯郸市新型无机非金属复合材料重点实验室, 邯郸 056038)

**摘要:** 磁性纳米粒子是一种发展迅速的新型功能材料, 在生物医学领域具有很高的应用价值, 由于其具有大的比表面积、强的磁响应性、良好的生物相容性和独特的超顺磁性, 被广泛应用于磁性分离、磁性转染、磁热疗、磁性药物靶向载体和纯化等方面。本文概括了磁性纳米粒子的制备方法和表面改性技术, 并论述了磁性纳米粒子在生物医学领域的应用与发展。

**关键词:** 磁性纳米粒子; 制备; 表面改性; 生物医学

**DOI:** 10.48014/pcms.20220401002

**引用格式:** 祁雄威, 耿佳宏, 司方方, 等. 磁性纳米粒子的合成及其生物医学应用研究进展[J]. 中国材料科学进展, 2022, 1(1): 11-17.

磁性纳米粒子是指尺寸为 1~100nm 的纳米级的粒子, 是纳米材料的一种, 具备磁导向性、尺寸效应、表面效应和一定的生物医学功能<sup>[1]</sup>。磁性纳米粒子集多项功能为一体, 在磁共振成像<sup>[2-5]</sup>、磁靶向药物载体<sup>[6,7]</sup>、细胞分离技术<sup>[8]</sup>、磁热疗<sup>[9,10]</sup>、磁性转染<sup>[11,12]</sup>等领域表现出重要的应用潜力。纳米粒子的尺寸、形貌和饱和磁化强度决定了磁性纳米粒子的特性, 所以近年来的研究重点是利用调节反应时间和温度、反应物的配合比和 pH 值来制备各种尺寸不同和形貌各异的磁性纳米粒子。

## 1 磁性纳米粒子的合成

磁性纳米粒子常见合成策略主要包括化学共沉淀法、水热合成法、微乳液法及其他合成方法(例如高温热分解法、微波法等), 其中共沉淀法、水热合成法和微乳液法最为常用。

### 1.1 共沉淀法

共沉淀法因其制备方法简单、操作方便和成本

低而被广泛应用于磁性纳米粒子的合成和应用。采用这种方法, 可以在室温或高温下合成磁性纳米粒子, 具有产量高、表面形貌和尺寸可控的特点。在共沉淀反应过程中可以通过改变反应温度、调整 pH 值、添加表面活性剂或者改变反应浓度来控制磁性纳米粒子的形貌和尺寸。Vigneswari 等<sup>[13]</sup>采用共沉淀法合成了超顺磁性铋取代镍铁氧体( $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ ,  $x=0.0\sim1.0$ )纳米粒子, 这种独特的超顺磁性是磁靶向药物载体成功应用的基本前提。Rahman 等<sup>[14]</sup>采用共沉淀法制备了纯 NiO 和掺杂不同浓度  $\text{Nd}^{3+}$  离子(0.01M、0.02M、0.02M 和 0.03M)的 NiO 纳米粒子。抗菌研究表明, NiO 和 Nd 掺杂 NiO 纳米粒子比商业抗生素(红霉素)具有更大的抗菌作用。NiO 和 Nd 掺杂 NiO 纳米粒子已用于治疗肺炎、血液感染、肾衰竭、伤口感染和尿路感染。在这种制备方法中, 纳米粒子具有更大的比表面积和更高的表面能导致纳米粒子的团聚现象。此外, 在合成和纯化步骤中, 保持纳米粒子的形貌均匀和单分散分布也是非常具有挑战性的

\* 通讯作者 Corresponding author: 王光硕, wgs8136@163.com

收稿日期: 2022-04-01; 录用日期: 2022-04-21; 发表日期: 2022-06-28

课题。

## 1.2 水热合成法

水热合成法是一种常用的材料合成方法,在纳米材料制备中应用广泛<sup>[15]</sup>。Irfan 等<sup>[16]</sup>采用水热法合成覆柠檬酸(CA)和聚丙烯酸(PAA)的镍铁氧体( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )纳米粒子。与 Vivotrax 和 Piriciromod 这两种商业参考示踪剂相比, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @PAA 的 MPS 结果显示出最小的弛豫时间和高分辨率(FWHM, MT)。结果表明,镍铁氧体具有成为 MPI 最佳示踪剂的巨大潜力。Thangamani 等<sup>[17]</sup>采用经济高效的水热合成技术合成了铜氧化物( $\text{CuO}$ )纳米粒子,并且利用合成的  $\text{CuO}$  纳米粒子制备了用于检测挥发性有机化合物的化学电阻传感器。结果表明,基于  $\text{CuO}$  纳米粒子的化学电阻传感器是定性检测 BTEX 化学蒸汽(即苯、甲苯、乙苯和二甲苯)的理想方法。Al-Nahrain<sup>[18]</sup>采用水热法制备了氧化铁( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )纳米颗粒,制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒具有窄的粒径分布和均匀形貌,其平均直径在 90 nm 左右。他们测定了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒对细菌、寄生虫、肿瘤细胞系和正常细胞的生物相容性,结果表明这类纳米粒子有望在生物医学领域获得重要的临床应用。水热法在试剂的反应过程中,产品的形貌控制更容易,结晶度更高。此外,在高温高压条件下,也可以形成亚稳态相和独特的凝聚相。

## 1.3 微乳液法

微乳化法利用两种液体的不混溶特性,经过一系列的乳化步骤生成磁性纳米粒子的一种两相合成法。Nayeem 等<sup>[19]</sup>采用多步法利用 P(NIPAm-co-AMPTMA)对氧化铁纳米粒子进行表面修饰来提高其在水介质中的胶体稳定性以及药物-纳米颗粒的相互作用。Firoozeh 等<sup>[20]</sup>研究开发了一步改性反微乳液法生产羟基磷灰石-镁铁氧体( $\text{HA-Mg-Fe}_2\text{O}_4$ )纳米复合材料的创新合成工艺,并研究了煅烧温度对生产样品给药行为的影响。Wang 等<sup>[21]</sup>采用反向微乳液法制备了一种掺杂荧光染料的硅涂层的纳米金聚集体,这种复合纳米颗粒由 SERS 的 SERS 核心和荧光的染料掺杂的硅壳组成,结果显示制备的样品具有显著的荧光特性和强烈的表面增强拉曼散射(SERS)信号。Lin 等<sup>[22]</sup>在可控条件

下通过微乳液法成功制备了电活性  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合粉末,通过不同盐浓度的热解、亲盐平衡(HLB)值和有机表面活性剂的结构,对制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料表面的一系列残留碳进行了表征。研究发现,适当的乳液条件和表面活性剂结构有利于制备的样品具有良好的电化学性能。

## 1.4 其他控制合成方法

科学技术日新月异、发展迅速,现代新兴技术在控制合成纳米粒子方面备受重视,例如热分解法、微波法等。热分解法是连续合成各种纳米粒子的一种实用的方法,它还可以对产生的粒子的直径进行智能调控。实现热分解的两种最基本的方法是“加热”和“热注入”。Rathore 等<sup>[23]</sup>利用含锌化合物的热分解获得氧化锌纳米颗粒的方法。实验以碱性醋酸锌热分解氧化锌为基础。用衍生学法分析碱性二水醋酸锌,然后在选定的温度下退火 3 小时。前驱体在空气中加热分解,形成具有六边形结构的氧化锌。前驱体沉淀通过热分解转化为氧化锌。虽然热分解法在合成磁性纳米粒子方面有着较大的优势,但是通过这种方法生产的纳米粒子在应用之前需要进行费力的纯化步骤。此外,纳米粒子的有机可溶性限制了其在生物医学中的实际应用。Sarvin 等<sup>[24]</sup>利用麦芽糖、果糖、葡萄糖等绿色封盖剂,成功合成了磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pr}$  纳米复合材料。研究了绿色封盖剂(如麦芽糖、果糖和葡萄糖)、超声照射时间和超声功率等各种参数对纳米复合材料的尺寸和形状的影响。结果显示,制备的磁性纳米复合材料具有高稳定性、高效率和回收率的特点。表 1 总结了磁性纳米粒子各种合成方法的优缺点。

表 1 磁性纳米粒子常用合成方法的优缺点

Table 1 The advantages and disadvantages of synthesis methods of magnetic nanoparticles

| 方法    | 优点                               | 缺点                   |
|-------|----------------------------------|----------------------|
| 共沉淀法  | 反应快速、反应条件温和可大批量生产                | 低重现性、尺寸分布差、表面易氧化     |
| 水热合成法 | 磁可控性、生态友好、优良的结晶度、在尺寸、形状方面具有优越的控制 | 高温和压力、较长的合成时间、封盖剂的吸附 |

续表

| 方法   | 优点                               | 缺点                        |
|------|----------------------------------|---------------------------|
| 微乳液法 | 可控的粒子生长、成核和团聚高磁化值                | 残留表面活性剂、难以扩大生产规模          |
| 热分解法 | 高产量、高重现性、优越尺寸分布                  | 有毒性、高温和压力的安全问题、在有机溶剂中的易溶解 |
| 微波   | 快速、低成本、低能耗、均匀的形状和尺寸分布对生物医学成像特别有用 | 慢反应动力学、需要复杂设备(微波反应器)      |

## 2 磁性纳米粒子的表面改性

分子化学通常被认为决定了磁性纳米粒子的结构以及它们的固有特性。控制合成过程中的反应变量(pH、搅拌速度、反应时间和温度等)成为合成磁性纳米粒子的关键考虑因素。通过表面改性可以制备出具有特殊性能和新型功能的磁性纳米粒子,现有的表面改性方法包括:化学接枝、表面涂层、配体交换法等。经过合适表面改性的磁性纳米粒子具有优异的水溶液分散性、高的胶体稳定性和良好的生物相容性,在生物医学领域具有重要的应用前景。

Takahashi 等<sup>[25]</sup>设计了一种由 4 个天冬酰胺和一个丝氨酸残基重复单元组成的 100 个氨基酸作为磁性纳米粒子的表面修饰分子。用丝氨酸多肽对磁性纳米粒子表面进行修饰,可以减少磁性纳米粒子之间的磁耦合相互作用,降低其团聚效应。重要的是,当丝氨酸多肽作为单融合蛋白的连接物在纳米颗粒上显示蛋白 G 时,纳米颗粒获得了特异性结合靶细胞的能力,避免了非靶细胞的非特异性吸附。Shahbazi 等<sup>[26]</sup>制备了不同尺寸(200、100、20 和 10nm)的氧化铁磁性纳米粒子,并在温和的条件下采用不同类型的涂层(聚乙二醇、d-葡萄糖和二氧化硅)对其表面进行改性。实验进一步对不同种类的人肉瘤细胞系摄取的安全性进行了研究,发现合成的表面包覆磁性纳米粒子可以被滑膜肉瘤和脂肪肉瘤细胞系安全吸收,但是对纤维组织细胞瘤和纤维肉瘤具有高细胞毒性。因此,采用合适的表面改性剂对磁性纳米粒子表面进行改性,有目的地去改变磁性纳米粒子表面物理化学性质,赋予磁性纳米粒子新的功能,对于拓展磁性纳米粒子的应用具

有重要的意义。

## 3 磁性纳米粒子的生物医学应用

磁性纳米颗粒因其高表面积与体积比、低毒性、高靶向性等优点,是一种良好的纳米药物载体选择。磁性纳米颗粒正被用于磁热疗,以减少肿瘤体积和从目标区域根除癌细胞。细胞分离技术对于从不同分子库中分离特定的分子是有用的。磁性粒子具有成像特性,使这些粒子成为多模态治疗平台的绝佳选择,使我们能够同时进行诊断和治疗。磁共振成像就是利用粒子磁性特性的主要成像技术。本节我们简要讨论磁性粒子在生物医学领域中的不同用途。

### 3.1 磁共振成像

磁共振成像是一种无损技术,不需要样品制备或溶剂分离,具有快速、简单和仪器稳定性高的特点。Ahmed 等<sup>[4]</sup>在排除了反应性、银屑病和肠炎相关的关节炎后,发现一组“未分化”的外周性脊柱关节炎(pSpA)仍然存在。这一组与反应性关节炎(ReA)有相同的遗传学、T 细胞库和细胞因子。于是,研究者们基于核磁共振的代谢组学提出了一种无假设的方法来研究和比较未分化 pSpA 和 ReA 的代谢途径。研究者们采用 <sup>1</sup>H 核磁共振对 19 个 ReA 和 13 个未分化 pSpA 的血清和滑膜液代谢组以及 18 例对照的血清代谢组进行分析。ReA/未分化 pSpA 的 10 种血清代谢物与对照组不同。这些患者的血清和滑膜液中有 6 种代谢物不同。通过代谢物集富集分析(MSEA)确定了改变的代谢途径。比较 ReA 和未分化 pSpA 的血清和滑膜液代谢组。MSEA 确定了患者和对照组之间不同的 5 种途径,以及患者血清和滑膜液之间不同的 5 种途径。最终的实验结果:相似的免疫代谢途径提示 ReA 和未分化的 pSpA 的发病机制相似,它们应该作为一个单一的疾病实体进行研究。

### 3.2 磁靶向药物载体

磁靶向药物载体是通过外部磁场操纵负载药物的纳米载体到达体内靶区的一种方法。该方法具有提高药物疗效、减少神经系统疾病、缩小药物

剂量和降低副作用等优点,在癌症、神经系统疾病、突发性感音神经性听力损失等疾病的诊断和治疗中具有潜在的应用前景。Ma 等<sup>[7]</sup>制备合成了一种智能磁靶向药物载体(MCNC/PAA),包括一个大约 100 nm 大小的磁性胶体纳米晶簇核和一个 pH 响应交联聚丙烯酸壳。有意思的是,壳中丰富的羧基使生成的 MCNC/PAA 药物载体通过中性溶液中与羧基的强相互作用,容易装载大量的抗肿瘤药物阿霉素(高达 44.6%)。他们的研究表明,MCNC/PAA 纳米载体是一个很有前途的多功能诊疗平台,可以用于构建具有磁靶向、MRI 跟踪和 pH 刺激的智能药物传递系统。

### 3.3 细胞分离技术

从外周血中分离癌细胞、细菌和病毒在癌症诊断、治疗监测和药物开发方面具有重要的应用价值,由针对癌细胞受体的抗体功能化的磁性粒子已被证明可以通过磁场梯度分离出这些实体。Unni 等<sup>[8]</sup>通过工程化的磁性纳米颗粒并将其与微流体集成以计数肿瘤细胞来提高捕获效率和特异性。在分子氧存在下,通过油酸铁的半分批热分解合成了磁性纳米颗粒。这些颗粒对表达 EpCAM 的肿瘤细胞表现出高亲和力,而 EpCAM 阴性细胞的非特异性摄取可忽略不计。检测结果表明,对磁性纳米颗粒表面连续处理的全面描述,为抗 EpCAM 附着提供官能团,将有助于开发具有改进的特异性细胞结合和有限的非特异性相互作用的纳米颗粒配方。可以预计,工程纳米颗粒和微流体的整合可以用于有效地捕获和表征罕见的肿瘤细胞群,并可在未来扩展到循环肿瘤细胞。

### 3.4 磁热疗

磁热疗是一种无创的癌症治疗方法。磁热疗的工作原理是将肿瘤微环境温度升高到 41~47℃ 来诱导细胞凋亡。Gupta 等<sup>[9]</sup>报道了羧甲基甜菊糖苷(CMS)修饰的磁性纳米粒子可以作为有效的磁热疗剂用于胶质瘤的治疗,结果表明,表面改性的磁性纳米粒子具有良好的水稳定性,在 359 kHz 和 188 Oe 强度的交变磁场作用下获得显著的比吸收率可达 209.25 W/g。磁性纳米粒子通过抑制基质金属蛋白酶-2 和-9 的基因表达,进一步证明了其对

胶质瘤 C6 细胞具有显著的抗迁移和抗侵袭作用。此外,研究者在反复暴露于热疗后从胶质瘤细胞活力、治疗对细胞形态、细胞周期分布和氧化应激产生的影响等方面,评估即时和长期热疗治疗的影响规律。研究结果表明,CMS 修饰的磁性纳米粒子在磁热疗介导的胶质瘤治疗中具有良好的应用潜力。Ren 等<sup>[10]</sup>采用化学沉淀法将四氧化三铁纳米粒子锚定在氧化石墨烯纳米片表面,制备出二维 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合材料,并引入抗肿瘤药物盐酸阿霉素(GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-DXR)。实验研究了适用于安全交变磁场(80 kHz, 30 kA/m)下的磁热疗治疗效果。此外,利用紫外-可见光谱对交变磁场存在下 GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-DXR 的 DXR 的药物负载和释放行为进行了系统研究。

### 3.5 磁性转染

在过去的几十年里,基因传递在治疗癌症、骨关节炎和囊性纤维化等疾病方面取得了巨大的进展,最近也在组织工程应用方面进行了疫苗接种。Chang 等<sup>[12]</sup>合成了一系列不同钙掺杂水平的单分散二氧化硅,使其能够调节再吸收,研究了从这些生物玻璃纳米粒子中生长出来的电刷和它们的一些物理化学性质,通过它们的钙含量和表面侵蚀,演示了控制这些纳米材料的电刷的释放,最后,他们在 siRNA 敲除模型中量化了它们的有效性。因此,这些系统证明了设计基于生物可吸收的刷状基因传递载体的可行性。

### 3.6 磁性纳米粒子毒性

磁性纳米粒子实际应用时通常包含一个具有生物相容性涂层或聚合物包覆层。安全性是生物医学应用需要正视的一个问题,而毒性研究提供了关于这一问题的信息并为药物配方的开发提供了重要参考。因此,对磁性纳米粒子的毒性作用的研究是一个关键的研究领域,尤其是生物医学工程领域中。研究表明,未改性的磁性纳米粒子对免疫系统、神经系统、循环系统、消化系统、泌尿系统和生殖系统均有毒副作用。表 2 讨论了不同磁性纳米粒子对不同生理系统的毒性作用<sup>[27]</sup>。

表 2 不同种类纳米粒子的基本生理系统毒性  
Table 2 Toxicity in the essential physiological system  
for different types of nanoparticles

| 磁性纳米颗粒的类型 | 受影响的生理系统             |
|-----------|----------------------|
| 氧化铁       | 循环,消化,内分泌,免疫,生殖,泌尿系统 |
| 氧化锌       | 循环,泌尿系统              |
| 钴铁氧化物     | 循环,泌尿系统              |
| 超顺磁       | 神经系统                 |
| 二氧化钛      | 免疫系统                 |
| 氧化钴       | 消化系统                 |
| 氧化钴       | 免疫系统                 |
| 氧化锰       | 生殖,消化系统              |
| 金属氧化物     | 生殖系统                 |

## 4 展望

磁性纳米粒子被广泛应用于生物医学领域的各个方面。磁性纳米粒子的最新发展实现了磁性纳米粒子的粒径可控、形貌可调和表面功能化,一定程度上解决了与磁性纳米粒子临床使用相关的诸多挑战。然而,磁性纳米粒子的低饱和磁化强度、粒子团聚和生物相容性仍然是科研人员需要密切关注的重要课题。磁性纳米粒子在生物医学领域的实际应用需要对复杂生物系统中磁性纳米粒子实际行为展开深入研究,这也将继续推动着科学家对磁性纳米粒子的制备、改性和毒性有更深刻的了解。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] Lee H, Kim D I, Kwon S H, et al. Magnetically actuated drug delivery helical microrobot with magnetic nanoparticle retrieval ability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 19633-19647.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acsami.1c01742>.
- [2] Awadh A A, Gresley A L, Forster-Wilkins G, et al. Determination of metabolic activity in planktonic and biofilm cells of Mycoplasma fermentans and Mycoplasma pneumoniae by nuclear magnetic resonance[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 5650.  
<https://dx.doi.org/10.1038/s41598-021-84326-2>.
- [3] Khramtsov P, Barkina I, Kropaneva M, et al. Magnetic nanoclusters coated with albumin, casein, and gelatin: size tuning, relaxivity, stability, protein corona, and application in nuclear magnetic resonance immunoassay[J]. Nanomaterials, 2019, 9(9): 1345.  
<https://dx.doi.org/10.3390/nano9091345>.
- [4] Ahmed S, Dubey D, Chowdhury A, et al. Nuclear magnetic resonance-based metabolomics reveals similar metabolomics profiles in undifferentiated peripheral spondyloarthritis and reactive arthritis[J]. International Journal of Rheumatic Diseases, 2019, 22(4): 725-733.  
<https://dx.doi.org/10.1111/1756-185X.13490>.
- [5] Romaniuk J A H, Cegelski L. Peptidoglycan and teichoic acid levels and alterations in staphylococcus aureus by cell-wall and whole-cell nuclear magnetic resonance[J]. Biochemistry, 2018, 57(26): 3966-3975.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.biochem.8b00495>.
- [6] Liu Y L, Chen D, Shang P, et al. A review of magnet systems for targeted drug delivery[J]. Journal of Controlled Release, 2019, 302: 90-104.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.03.031>.
- [7] Ma W F, Wu K Y, Tang J, et al. Magnetic drug carrier with a smart pH-responsive polymer network shell for controlled delivery of doxorubicin[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(30): 15206-15214.  
<https://dx.doi.org/10.1039/C2JM31721D>.
- [8] Unni M, Zhang J, George T J, et al. Engineering magnetic nanoparticles and their integration with microfluidics for cell isolation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564: 204-215.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.092>.
- [9] Gupta R, Sharma D. (Carboxymethyl-stevioside)-coated magnetic dots for enhanced magnetic hyperthermia and improved glioblastoma treatment[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 205: 111870.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111870>.
- [10] Ren M X, Wang Y Q, Lei B Y, et al. Magnetite nanoparticles anchored on graphene oxide loaded with doxorubicin hydrochloride for magnetic hyperthermia therapy[J]. Ceramics International, 2021, 47(14): 20686-20692.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.080>.
- [11] Lee M C, Seonwoo H, Jang K J, et al. Development of novel gene carrier using modified nano hydroxyapatite derived from equine bone for osteogenic differentiation of dental pulp stem cells [J]. Bioactive Materials, 2021, 6(9):

- 2742-2751.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.01.020>.
- [12] Chang L, Yan H, Chang J, et al. Cationic polymer brush-coated bioglass nanoparticles for the design of bioresorbable RNA delivery vectors[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 156: 110593.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110593>.
- [13] Vigneswari T, Raji P, Thiruramanathan P. Magnetic targeting carrier applications of bismuth-doped nickel ferrites nanoparticles by co-precipitation method[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2021, 74(9): 2255-2265.  
<https://dx.doi.org/10.1007/s12666-021-02312-8>.
- [14] Rahman M A, Radhakrishnan R, Gopalakrishnan R. Structural, optical, magnetic and antibacterial properties of Nd doped NiO nanoparticles prepared by co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 421-429.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.298>.
- [15] 刘焕东, 莫尊理, 郭瑞斌, 等. 磁性纳米材料的控制合成研究新进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(12): 1-3, 6.  
<https://dx.doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.2016.04.07>.
- [16] Irfan M, Dogan N, Bingolbali A, et al. Synthesis and characterization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with different coating materials for magnetic particle imaging (MPI) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 537: 168150.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168150>.
- [17] Gounder T J, Pasha S K K. Hydrothermal synthesis of copper oxide-nanoparticles with highly enhanced BTEX gas sensing performance using chemiresistive sensor [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130237.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130237>.
- [18] Lafta S H, Taha A A, Farhan M M, et al. Biocompatibility study of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles prepared by hydrothermal method [J]. *Surface Review and Letters*, 2019, 26(9): 1950058.  
<https://dx.doi.org/10.1142/S0218625X19500586>.
- [19] Nayeem J, Bari M A A A, Mahiuddin M, et al. Rahman. Silica coating of iron oxide magnetic nanoparticles by reverse microemulsion method and their functionalization with cationic polymer P (NIPAm-co-AMPT-MA) for antibacterial vancomycin immobilization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611: 125857.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125857>.
- [20] Foroughi F, Hassanzadeh-Tabrizi S A, Bigham A. In situ microemulsion synthesis of hydroxyapatite-Mg- $\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocomposite as a magnetic drug delivery system [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 68: 774-779.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.028>.
- [21] Wang Z Y, Zong S F, Chen H, et al. Silica coated gold nanoaggregates prepared by reverse microemulsion method; Dual mode probes for multiplex immunoassay using SERS and fluorescence [J]. *Talanta*, 2011, 86: 170-177.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.054>.
- [22] Lin J H, Chen J S. Synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites prepared by the microemulsion method [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 62: 461-467.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.072>.
- [23] Rathore R, Harinkhere D, Kaurav N. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition method [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2019, 2100(1): 020198.  
<https://dx.doi.org/10.1063/1.5098752>.
- [24] Mohammadi-Aghdam S. Sonochemical method for the preparation of magnetic nanoparticles employing green precursors and its composite with praseodymium (III) nanoparticles for photocatalytic degradation of rhodamine b [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(7): 5702-5709.  
<https://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-8540-3>.
- [25] Takahashi M, Yoshino T, Matsunaga T. Surface modification of magnetic nanoparticles using asparagines-serine polypeptide designed to control interactions with cell surfaces [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(18): 4952-4957.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.048>.
- [26] Shahbazi S, Wang X, Yang J L, et al. Synthesis and surface modification of magnetic nanoparticles for potential applications in sarcomas [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(6): 1-19.  
<https://dx.doi.org/10.1007/s11051-015-3065-7>.
- [27] Markides H, Rotherham M, Haj A J E. Biocompatibility and toxicity of magnetic nanoparticles in regenerative medicine [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 614094.  
<https://dx.doi.org/10.1155/2012/614094>.

# Synthesis and Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles

QI Xiongwei<sup>1</sup>, GENG Jiahong<sup>1</sup>, SI Fangfang<sup>1</sup>,  
ZHANG Chao<sup>1</sup>, WANG Guangshuo<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;  
2. Technology Innovation Center of Modified Plastics of Hebei Province, Hebei University of  
Engineering, Handan 056038, China; 3. Key Laboratory of New Inorganic Nonmetallic  
Composite of Handan, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** Magnetic nanoparticles are a new type of functional material that develops rapidly and has high application value. Because of their high specific surface area, strong magnetic responsiveness, excellent biocompatibility and typical superparamagnetism, they have been widely used in the field of biomedical applications including magnetic separation, magnetic transfection, magnetic hyperthermia, magnetic targeting drug carrier and purification. In this paper, the preparative methods and surface modification techniques of magnetic nanoparticles were summarized, and the application and development of magnetic nanoparticles in the field of biomedicine were discussed.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles; preparation; surface modification; biomedicine

**DOI:** 10.48014/pcms.20220401002

**Citation:** QI Xiongwei, GENG Jiahong, SI Fangfang, et al. Synthesis and biomedical applications of magnetic nanoparticles [J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2022, 1(1): 11-17.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# NaF 添加剂对铝合金微弧氧化能耗与涂层性能的影响

王鑫阳, 鲁世彬, 王伟强\*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:**在致力于实现汽车轻量化目标的进程中, 铝合金以其出色的特性成为了不可或缺的关键材料, 但其表面性能不足, 往往需要通过改性技术提升。微弧氧化是一种极具成效的表面处理手段, 能够在铝合金表面原位生长高性能陶瓷涂层, 但其高能耗问题限制了工业化应用。本文通过调控电解液中的 NaF 浓度, 系统研究了其对微弧氧化放电特性、涂层结构、性能及微弧氧化能耗的影响。研究表明, NaF 的添加显著降低了击穿电压, 单位能耗随 NaF 浓度增加而降低, 其中 10g/L NaF 体系(MF10)的单位能耗较未添加体系(MF0)减少约 52.2%。涂层形貌显示适量 NaF 可减小涂层孔隙, 提升致密性, 而过量 NaF 则会导致大孔洞和表面烧蚀。XRD 分析表明, NaF 促进了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫来石及  $\text{AlF}_3$  相的生成。涂层性能测试显示, MF10 样品的腐蚀电流密度低至  $2.50 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 且在摩擦测试中得到最小的磨痕深度。本研究为开发低能耗、高性能的铝合金 MAO 工艺提供了理论依据与技术参考。

**关键词:**微弧氧化; 铝合金; 能耗; 耐蚀性; 耐磨性

**DOI:**10.48014/pcms.20250505001

**引用格式:**王鑫阳, 鲁世彬, 王伟强. NaF 添加剂对铝合金微弧氧化能耗与涂层性能的影响[J]. 中国材料科学进展, 2025, 4(2): 42-53.

## 1 引言

铝合金凭借其独特的性能优势, 在汽车轻量化领域发挥着重要作用, 具有极高的应用价值。目前, 铝合金广泛应用于汽车传动、车体、引擎、底盘及电气外壳等零部件中。然而, 在实际使用中, 铝合金表面的性能往往达不到设计要求。所以对应用于车用部件的铝合金进行表面改性是非常有必要的。

在各种表面改性技术中, 微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)是一项很有前途的技术, 特别适合在铝合金表面制备涂层。MAO 通过在环保碱性电解液中施加适当的电参数, 凭借弧光放电带来的瞬间高温高压效果, 能够在铝、镁、钛等金属及其合金

的表面, 原位生成以基体金属氧化物为主的陶瓷涂层, MAO 涂层可以显著改善合金的摩擦学性能和腐蚀性能<sup>[1]</sup>。近期软火花放电成为 MAO 工艺的热点研究领域, 在双向电流条件下, 当阴阳极电荷比设定大于 1 时, 常规电弧放电可能转变为特定的软火花放电模式。该放电模式转变的特征表现为阳极电压逐渐降低, 同时伴随声发射和光发射信号的减弱。软火花放电能有效增加氧化层厚度并改善其均匀性, 减少涂层中的大尺寸放电通道, 从而促进致密高质量涂层的形成。

然而, 制约微弧氧化技术的主要瓶颈之一是其高能耗问题。由于需维持高压脉冲放电, 传统电源系统的能量利用率较低(通常不足 30%), 导致工业化生产成本较高。因此, 如何解决微弧氧化的高能

\* 通讯作者 Corresponding author: 王伟强, wangwq@dlut.edu.cn

收稿日期: 2025-05-05; 录用日期: 2025-05-09; 发表日期: 2025-06-28

基金项目: 本研究得到中央高校基本科研业务费专项基金(DUT24YG144)的资助。

耗问题是实现微弧氧化技术大规模推广的当务之急。

针对微弧氧化的高能耗问题,研究者们已从不同角度展开了研究。例如,田等<sup>[2]</sup>从微弧氧化电解液体系入手,对不同种类的轻金属合金进行处理,通过计算发现在低能耗电解液体系中的单位体积能耗比常规电解液体系降低约 50.34%,刘等<sup>[3]</sup>通过提高微弧氧化电解液的电导率降低了钛合金微弧氧化过程中的能耗,付等<sup>[4]</sup>系统研究了工艺参数对较大面积铝合金微弧氧化能耗的影响,发现电解液浓度,电流密度和氧化时间对铝合金微弧氧化的能耗均有较大影响。田等<sup>[5]</sup>也对微弧氧化的电参数进行研究,发现其中影响最大的因素为占空比,其次为频率,影响最小的为电流密度。虽然针对微弧氧化能耗降低的研究已有一定的发展,但以往的研究只集中于能耗的降低,忽视了对所制备的涂层的其他性能的影响,所以,对低能耗微弧氧化涂层的性能的系统性研究是有必要的。

本文通过在硅酸盐电解液体系中添加 NaF 对微弧氧化电解液进行调控,研究了不同电解液体系下软火花微弧氧化涂层的能耗以及性能,为低能耗且高性能的微弧氧化工艺提供参考。

## 2 实验方法

### 2.1 MAO 涂层的制备

选用 6061 铝合金(10mm×10mm×5mm)作为实验基体,试样依次用 # 400、# 800、# 1000、# 2000 的砂纸打磨,将打磨好的试样置于无水乙醇中超声清洗 10min,最后经冷风吹干备用。MAO 过程中保持电解液温度不超过 25℃,反应采用双向不对称恒流模式,阳极电流密度 0.1A/dm<sup>2</sup>,阴极电流密度 0.14A/dm<sup>2</sup>,频率为 500Hz,正负占空比为 20%,持续时间为 1500s。表 1 列出了本实验采用的电解液体系组成及对应试样的命名。

表 1 不同样品的名称和电解液成分

Table 1 Names of different samples and their electrolyte compositions

| 样品名称 | 电解液成分                                                                              |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|
| MF0  | 10g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + 2g/L NaOH             |
| MF5  | 10g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + 2g/L NaOH + 5g/L NaF  |
| MF10 | 10g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + 2g/L NaOH + 10g/L NaF |
| MF15 | 10g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + 2g/L NaOH + 15g/L NaF |
| MF20 | 10g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + 2g/L NaOH + 20g/L NaF |

### 2.2 涂层厚度测量

采用涡流测厚仪(BCT-150B, BOTAI, China)测量微弧氧化膜层的厚度。为保障测量结果的准确性,从测量范围中随机挑选出 10 个不同的位置测量,除掉其中的最大值与最小值,将剩余数据平均计算,所得的平均值作为该微弧氧化层的厚度数值。

### 2.3 涂层形貌与物相

涂层经过喷金处理后,用配备能谱仪(EDS)的高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT800, Japan)获取 MAO 涂层的微观结构图像和元素信息,包括涂层的表面形貌,截面形貌及元素组成,摩擦实验后的磨痕形貌等。利用激光共聚焦显

微镜(OLS4000, Olympus, Japan)测试涂层粗糙度。使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, Germany)鉴定 MAO 涂层的物相,采用 Cu K $\alpha$ 1 射线( $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ ),加速电压为 40kV,步长为 0.02°,扫速 4°/min,测量范围为 10°~80°,结果采用 Jade 软件进行分析。

### 2.4 涂层性能测试

腐蚀性能测试使用电化学工作站(Multi Auto-lab/ M204, Metrohm, Switzerland)及与之配套的三电极工作体系。其中,采用铂电极充当对电极(CE),参比电极(SCE)为饱和甘汞电极,工作电极(WE)为 1 cm<sup>2</sup> 的涂层样品。在 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中进行电化学测试。电化学阻抗谱(EIS)的测

试范围从  $10^5$  Hz 到  $10^{-2}$  Hz, 振幅为 10mV。所获取的 EIS 数据通过 ZSimpWin 软件完成拟合。动电位极化 (PDP) 曲线在相对于试样开路电位  $-0.5$  V 至  $0.5$  V 的范围内测试, 测试速率为 1mV/s。

采用显微硬度计 (HVS-1000A, HUAYIN, China) 对试样的硬度进行测试, 载荷为 0.98N, 保持载荷的时间为 15s, 对于每一个试样, 均挑选 5 个不同的位置来进行测试, 最终求取这些测量值的平均值。利用通过摩擦磨损试验机 (Bruker CETR UMT-2, Germany) 测试微弧氧化膜层在室温下的耐磨性。摩擦副为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  轴承钢球 (直径 5mm), 载荷为 10N, 频率为 5Hz, 磨损长度为 6mm, 时间为 15min。试验后利用激光共聚焦显微镜测试磨损轮廓。

### 3 结果与分析

#### 3.1 电压-时间响应曲线

图 1 显示了在添加不同浓度 NaF 的电解液中 MAO 时的电压幅值的变化, 所有变化都符合软火花 MAO 过程的特征。整个过程大致分为三个阶段, 第一个阶段阳极电压快速上升, 当达到击穿电压后进入第二个阶段, 此时阳极电压上升速率显著下降, 第三个阶段为阳极电压的突然下降及后续逐

渐平稳的过程。

第一阶段中阳极电压在最初的几秒钟内急剧增加, 对应于铝快速转化为薄而致密的介电氧化层。不同的是, 添加 NaF 的电解液中击穿电压明显下降。

第二阶段阳极电压缓慢上升, 此时膜层生长主要依靠电弧击穿造成的基体熔融冷却堆积, 此过程中, 随着电解液中 NaF 添加量的升高, 升压曲线的斜率逐渐增加。据 Zhang 等<sup>[6]</sup>报道, 工作电压的提升通常与膜层厚度的增加紧密相连, 因此, 在相同实验条件下, 升压曲线斜率的增大可能预示着膜层生长速率的加快。另外, 在这个电压缓升阶段加入 NaF 的电解液体系中样品表面的反应更柔和, 声发射更低, 表明 NaF 的加入可以降低 MAO 反应的剧烈程度。

第三阶段是 MAO 软火花放电的典型特征<sup>[7]</sup>, 即阳极电压在缓慢达到峰值后有一个突然下降的转变。由图 1 可以看出 NaF 的加入使 MAO 过程进入到软火花状态的时间提前, 且这个趋势与加入的 NaF 浓度成正相关。以往的研究表明氟化盐作为强电解质, 可以增加电解液的电导率<sup>[8]</sup>, 更加容易得到厚的膜层, 这可能是其更早地进入软火花状态的原因, 因为 MAO 向软火花转变通常发生在涂层达到一定厚度之后。

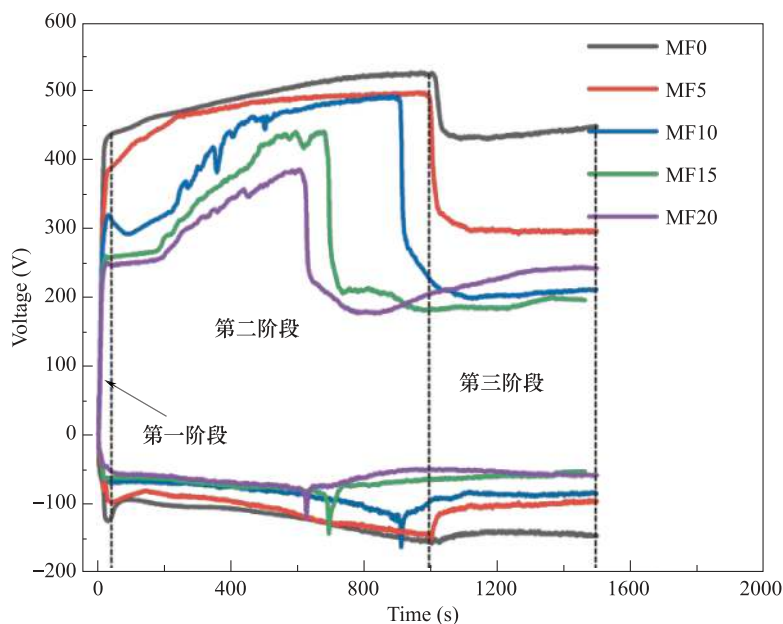


图 1 在添加不同浓度 NaF 的电解液下 MAO 时的电压-时间响应曲线

Fig. 1 The voltage-time response curves during MAO in electrolytes with different NaF concentration

NaF 的加入使得其电解液体系在整个 MAO 过程中的电压下降,这意味着在微弧氧化过程消耗了更少的能量。但是过高浓度的 NaF 添加会导致膜层质量的下降。对于浓度为 20g/L 的电解液体系,虽然阳极电压幅值的演变与其他电解液体系

相比代表着更低的能耗,但处理过后的样品表面质量较差,如图 2 所示。检查样品可知,此时样品表面局部出现了烧蚀现象,膜层部分脱落。由于 MF20 样品表面质量较差,所以本文不再对其进行后续研究。

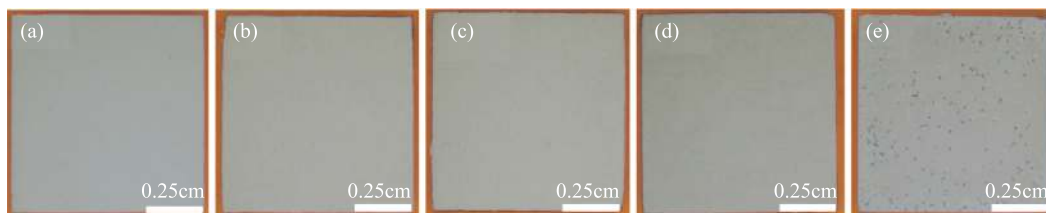


图 2 使用含有不同浓度 NaF 的电解液制备的涂层的外观

(a)MF0;(b)MF5;(c)MF10;(d)MF15;(e)MF20

Fig. 2 Appearance of coatings prepared in electrolytes with different NaF concentrations

(a)MF0;(b)MF5;(c)MF10;(d)MF15;(e)MF20

### 3.2 涂层的表面形貌

图 3 为不同 NaF 添加量下的 MAO 表面形貌。MF0 样品表面由两种典型的形貌构成,分别为薄饼状结构(图中红色箭头所示位置)和细结节状结构。细结节形态是在软火花电弧条件下生长的涂层的特征,而在更强的电弧激发条件下产生的 MAO 涂层通常观察到薄饼状形态。MF5 和 MF10 样品表面更加致密,薄饼状结构数量显著减少,更多的结节状结构产生。这是由于添加 NaF 后的样品更早的进入软火花状态,柔和的软火花放电改善了涂层

的表面质量,产生了更多的结节状结构。但在添加高浓度 NaF 后,MF15 样品表面出现了较多的大孔隙,与传统 MAO 过程中产生的火山口形貌类似,降低了涂层的质量。几种涂层的表面形貌相互对照,能够看出,适当的 NaF 添加促进 MAO 进入软火花放电状态,涂层表面的孔隙率降低,平均孔径变小。孔隙率的降低可能是由于添加 NaF 后的样品在整个 MAO 过程中有着更低的电压,从而导致更温和的击穿放电,所以留下的放电通道更小。同时添加 NaF 可以使放电更早地进入到软火花模式,一些氧化物在软火花放电过程中熔化,更好地填充了原始孔隙。

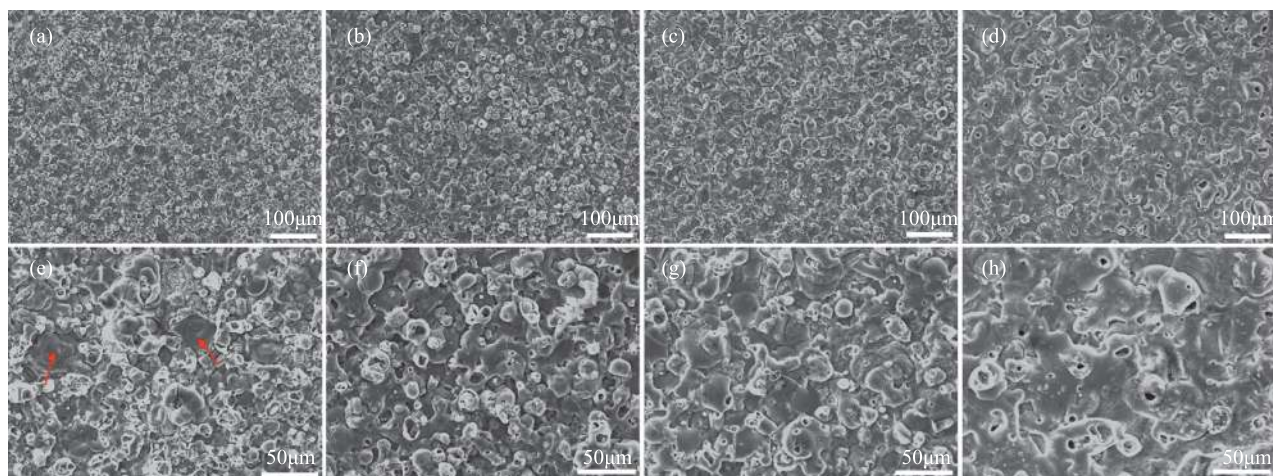


图 3 加入不同浓度 NaF 的涂层的表面形貌

(a)(e)MF0;(b)(f)MF5;(c)(g)MF10;(d)(h)MF15

Fig. 3 Surface morphologies of coatings prepared with different NaF addition

(a)(e)MF0;(b)(f)MF5;(c)(g)MF10;(d)(h)MF15

### 3.3 涂层的截面形貌

图 4 所示为使用不同 NaF 添加量下的电解液制备的微弧氧化样品的截面形貌与元素分布。可以观察到,随着电解液中 NaF 浓度升高,膜层的厚度也逐渐增加。有研究表明,在电解液中,  $F^-$  充当着放电火花引发剂的角色<sup>[9]</sup>,也就是说,电解液里的 F 能够有效促使试样表面产生火花现象,在样品表面引发更多的放电位点,使微弧氧化过程中的放电通道进一步打开,促进微弧氧化膜层的生成,上述解释可通过膜层的元素分布来验证。一般来说,Al 合金火花放电后, Si 元素主要分布在外层,这是由于  $SiO_3^{2-}$  尺寸大,不能通过 D 型放电通道进入衬底与涂层内层的界面参与成膜<sup>[10]</sup>。添加 NaF 后,由于放电通道的扩大,  $SiO_3^{2-}$  也可以进入到膜层内

部参与成膜。从元素的分布来看,随着电解液中 NaF 含量的提升,膜层中 Si 元素的聚集区逐渐向膜层内部扩散,内部的 Si 元素含量增多。虽然随着 NaF 的添加,膜层的厚度逐渐增加,但膜层的致密度下降。与 MF0 膜层相比,添加 NaF 的膜层截面微孔孔径增大,在 MF15 涂层内部产生了一些尺寸较大的孔洞。其原因是 NaF 添加进电解液中后使试样表面产生的放电火花数量增加,更多的能量作用在试样表面,使得放电通道内的成膜反应更为剧烈,导致大量气泡迅速生成,但由于反应速度过快,这些气泡没有足够的时间从膜层中溢出,最终被留存于膜层内部,进而形成了尺寸较大的孔洞。与之对应,微弧氧化反应生成的熔融物质在膜层中的沉积量显著降低,使得膜层整体结构较为疏松。

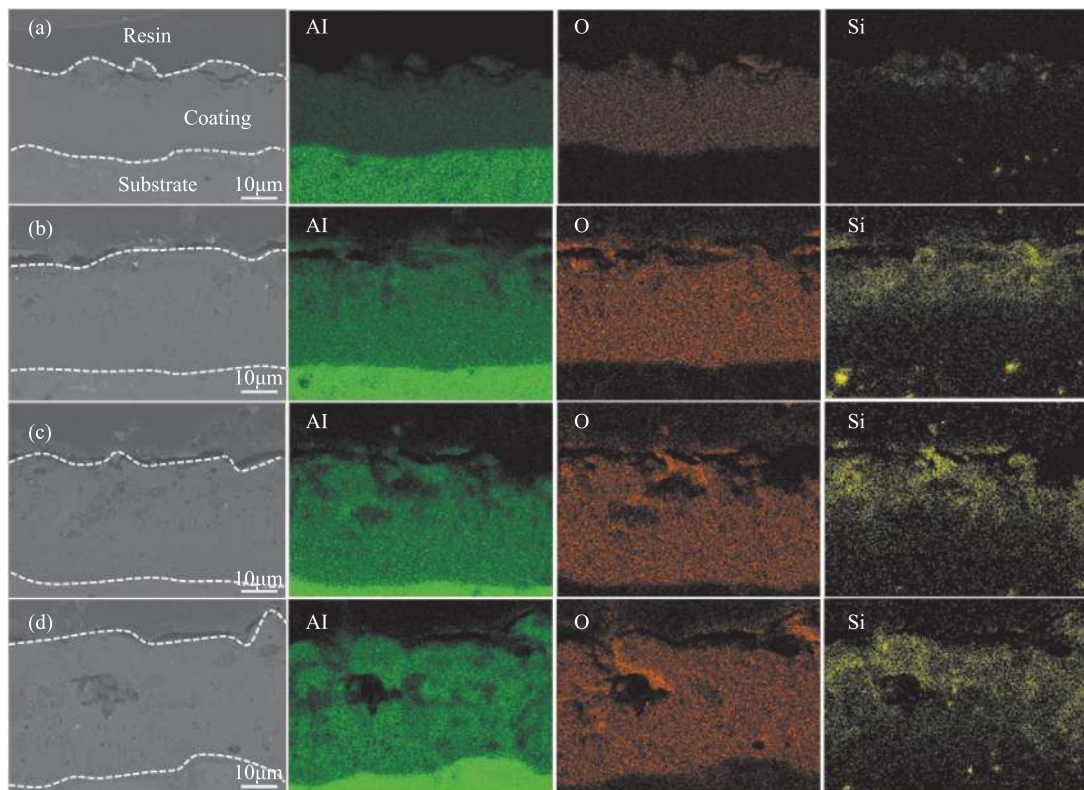


图 4 加入不同浓度 NaF 的涂层的截面形貌及元素组成

(a) MF0; (b) MF5; (c) MF10; (d) MF15

Fig. 4 Cross-section morphology and elemental composition of the coatings prepared with different NaF addition

(a) MF0; (b) MF5; (c) MF10; (d) MF15

### 3.4 涂层的能耗分析

当前,在评估微弧氧化工艺的能量消耗时,单位能量消耗是一种较为常用的评价指标。单位能

耗指,在生长出单位体积的微弧氧化陶瓷层时所耗

费的能量。其大小可以通过公式  $\rho = \frac{I \int_0^T U dt}{Sd}$  计

算<sup>[11]</sup>,其中  $I$  为有效电流(A),其值等于峰值电流与占空比的乘积; $S$  为样品表面积( $\text{cm}^2$ ); $d$  为涂层厚度( $\mu\text{m}$ ), $\rho$  的单位为( $\text{kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ )。本研究几种涂层的能耗列于表 2。从表中可以看出,随着 NaF 含量的增加,涂层的单位能耗降低,其中 MF10 样品的能耗较 MF0 样品降低了约 52.2%。引发涂层能耗下降的原因一方面是由于 NaF 的添加促进了微弧氧化膜层的生长;另一方面 NaF 的添加降低了样品的起弧电压(图 1 所示),随着 NaF 含量的增加,样品微弧氧化的电压呈现降低趋势,整个微弧氧化过程的能耗降低,使得单位能耗值下降。

表 2 使用含有不同浓度 NaF 的电解液制备的涂层的厚度与单位能耗

Table 2 Thickness and energy consumption per unit area of MAO coatings with different NaF addition

| 样品名称 | 涂层厚度( $\mu\text{m}$ ) | 单位能耗( $\text{kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ ) |
|------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| MF0  | 25                    | 1.57                                                              |
| MF5  | 34                    | 1.01                                                              |
| MF10 | 37                    | 0.75                                                              |
| MF15 | 42                    | 0.52                                                              |

### 3.5 涂层的物相组成

图 5 为不同电解液体系下微弧氧化膜层的 XRD 谱图。可以看出,膜层主要由 Al、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、

莫来石(Mullite)、 $\text{AlF}_3$  等物相组成。Al 相的强度随着电解液中 NaF 浓度的升高呈下降趋势,这可能归因于涂层厚度的增加,阻碍了来自于基体的 X 射线信号。MF0 涂层中未发现  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相,这是由于进入软火花的时间较短,涂层内部温度没有达到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转化所需的条件。在加入 NaF 后,进入软火花状态的时间提前,涂层变厚,涂层内部温度升高,这种高温会促进  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的转变<sup>[12]</sup>,所以 MF10 与 MF15 样品中检测出了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

对比不同电解液制备的微弧氧化膜层的 XRD 谱图可以看出,随着 NaF 添加量增加,XRD 谱中逐渐出现  $\text{AlF}_3$  相。由于与氧化铝相比, $\text{AlF}_3$  具有优异的化学稳定性,其不溶于酸、碱和大多数有机溶剂<sup>[13]</sup>,所以  $\text{AlF}_3$  相的产生可以改善 MAO 涂层的耐蚀性能。同时  $\text{F}^-$  可以增加 MAO 过程中膜层的放电通道,从而使更多的阴离子如  $\text{SiO}_3^{2-}$  进入膜层参与反应,有利于莫来石(Mullite)的出现。需要指出的是,当 Si 元素以莫来石形式存在时会对涂层的耐磨性能产生积极作用。如有关陶瓷复合材料研究表明,氧化铝与莫来石的复合相能够同时提高材料的强度和韧性,从而改善耐磨性能<sup>[14]</sup>。另有研究指出,弥散分布的细小莫来石晶粒可以强化玻璃相或非晶相(材料中最薄弱组分),有效抑制裂纹扩展并防止氧化铝相的剥落<sup>[15]</sup>,从而显著提升耐磨性。

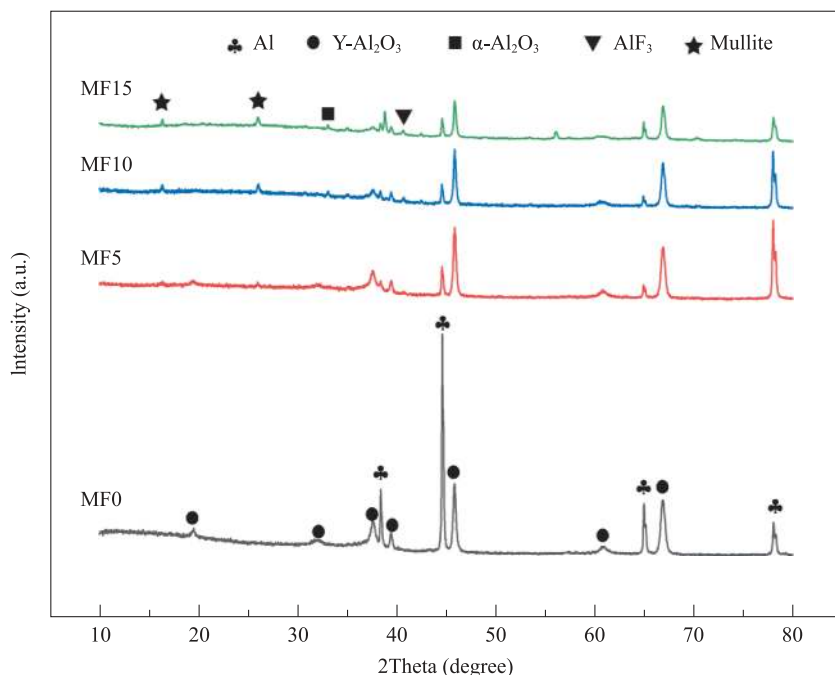


图 5 加入不同浓度 NaF 的涂层的物相组成

Fig. 5 Phase composition of coatings with different concentrations of NaF addition

### 3.6 涂层的耐蚀性能

图 6 显示了不同 MAO 样品的 PDP 曲线。 $E_{\text{corr}}$  为自腐蚀电位,  $i_{\text{corr}}$  为自腐蚀电流密度, 阳极/阴极曲线斜率用  $\beta_a/\beta_b$  代表,  $R_p$  为极化电阻, 以上参数拟合结果列于表 3。极化电阻可通过公式  $R_p = \frac{\beta_a \times \beta_b}{2.303 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_b)}$  计算。在添加 NaF 之后, 涂层的自腐蚀电位向正向移动, 表明各涂层的腐蚀倾向均减小, 腐蚀电流密度变小, 表明耐腐蚀性更好。加入 NaF 后, 腐蚀电流密度从 MF0 样品的  $8.55 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  不断降低至 MF10 样品的  $2.50 \times$

$10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。涂层腐蚀性能的改善可能是由于 NaF 的存在引起涂层厚度增加, 且减小 MAO 涂层中的孔隙大小, 涂层中致密层的占比提高, 致密的涂层具备出色的阻挡能力, 能够有效阻止腐蚀介质渗透, 进而提升涂层的耐腐蚀性能<sup>[16]</sup>。此外, 由于 NaF 的引入, 涂层中产生  $\text{AlF}_3$  相, 这种稳定的相可以增强涂层的耐蚀性能。但加入过多 NaF 后, MF15 涂层的腐蚀电流密度反而稍有升高, 这是因为 MF15 涂层厚度虽然增加, 但表面孔隙率较高, 截面图像也证实, 涂层内部存在大尺寸微孔, 这些微孔为腐蚀介质的渗入提供了便捷的通道, 所以在一定程度上降低了涂层的耐蚀性。

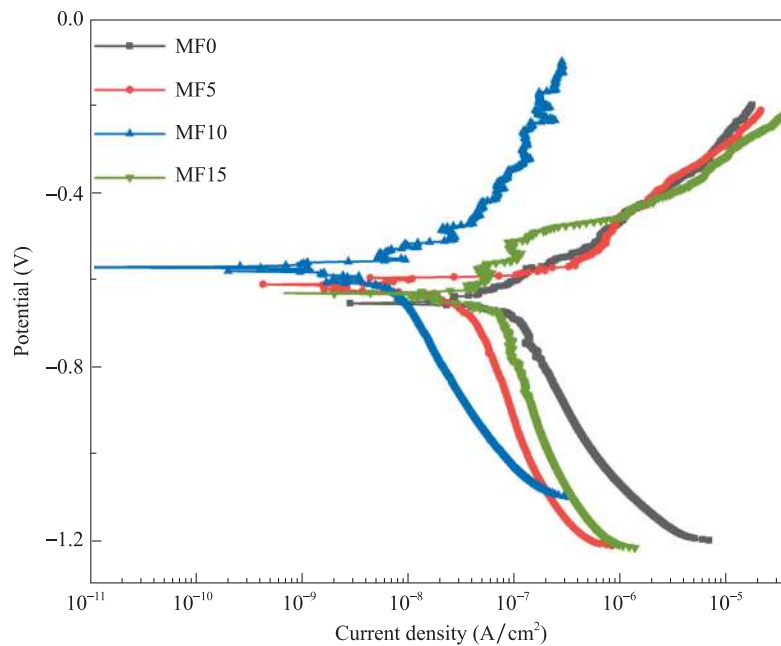


图 6 不同涂层的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of different coatings

表 3 不同浓度 NaF 添加下 MAO 涂层的极化曲线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of polarization curves for MAO coatings with different NaF contents

| Samples | $E_{\text{corr}}$ (V/SCE) | $i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) | $\beta_b$ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) | $R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|
| MF0     | -0.559                    | $8.55 \times 10^{-8}$                        | 133.37                                          | 478.27                                          | $6.28 \times 10^5$                   |
| MF5     | -0.580                    | $4.68 \times 10^{-8}$                        | 98.47                                           | 317.86                                          | $1.31 \times 10^6$                   |
| MF10    | -0.568                    | $2.50 \times 10^{-8}$                        | 122.42                                          | 373.15                                          | $4.68 \times 10^6$                   |
| MF15    | -0.571                    | $6.81 \times 10^{-8}$                        | 106.74                                          | 387.61                                          | $7.77 \times 10^5$                   |

进一步的 EIS 测试结果见图 7。其中奈奎斯特图的结果(图 7(a))揭示了腐蚀过程中涂层阻抗的特性。与 MF0 样品相比, 加入 NaF 后的涂层的阻

抗弧直径增加, 表明涂层的耐蚀性能增加<sup>[17]</sup>。这些样品中 MF10 的阻抗弧最大, 代表着最好的耐蚀性能。图 7(b) 频率阻抗图中的低频阻抗模量( $|Z$

$|_{0.01\text{Hz}})$ , 从 MF0 涂层的  $1.61 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  上升至 MF10 涂层的  $2.98 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 并且 MF5、MF10、MF15 都表现出比 MF0 更高的低频电阻。因此, NaF 的加入增强了 MAO 涂层的耐腐蚀性, 但当 NaF 添加过多时, MF15 涂层的阻抗较 MF10 下降, 这应与 MF15 样品表面和内部的孔隙率增加有关。

为了定量分析涂层由内到外不同区域的腐蚀保护性, EIS 测量结果由图 7(d) 中的等效电路模型拟合。考虑到涂层表面粗糙度、孔隙率和电流分布不均匀的影响, 引入了常相位角元件(CPE)来替代理想电容进行分析<sup>[18]</sup>。CPE 可以表示为  $Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$  其中  $j$  是虚数单位,  $\omega$  代表着角频率, 至

于 CPE 的导纳和经验指数, 则分别由  $Y_0$  和  $n$  指代。 $n$  的数值范围是 0 到 1, 当  $n$  为 -1、0 和 1 时, 分别被模拟为理想的电感、电阻和电容<sup>[19]</sup>。电路图里  $R_s$  表示溶液电阻,  $R_1$  代表的是涂层外层电阻,  $R_2$  则对应着涂层内层电阻,  $R_{\text{total}}$  为  $R_1$  和  $R_2$  之和, 代表涂层的总阻抗, CPE<sub>1</sub> 所指代的是涂层外层电容, CPE<sub>2</sub> 则是涂层内层电容, 最终的拟合结果如表 4 所示。从表中可以看出, 当电解液中添加 NaF 时, 涂层的阻抗值均有提升, 其中 MF10 样品的阻抗值达到最大, 这与极化曲线测试结果相符。从耐蚀性测试中得出结论, 适当的 NaF 添加可以增强涂层的耐蚀性能, 但过量的 NaF 可能会使涂层的耐蚀性下降。

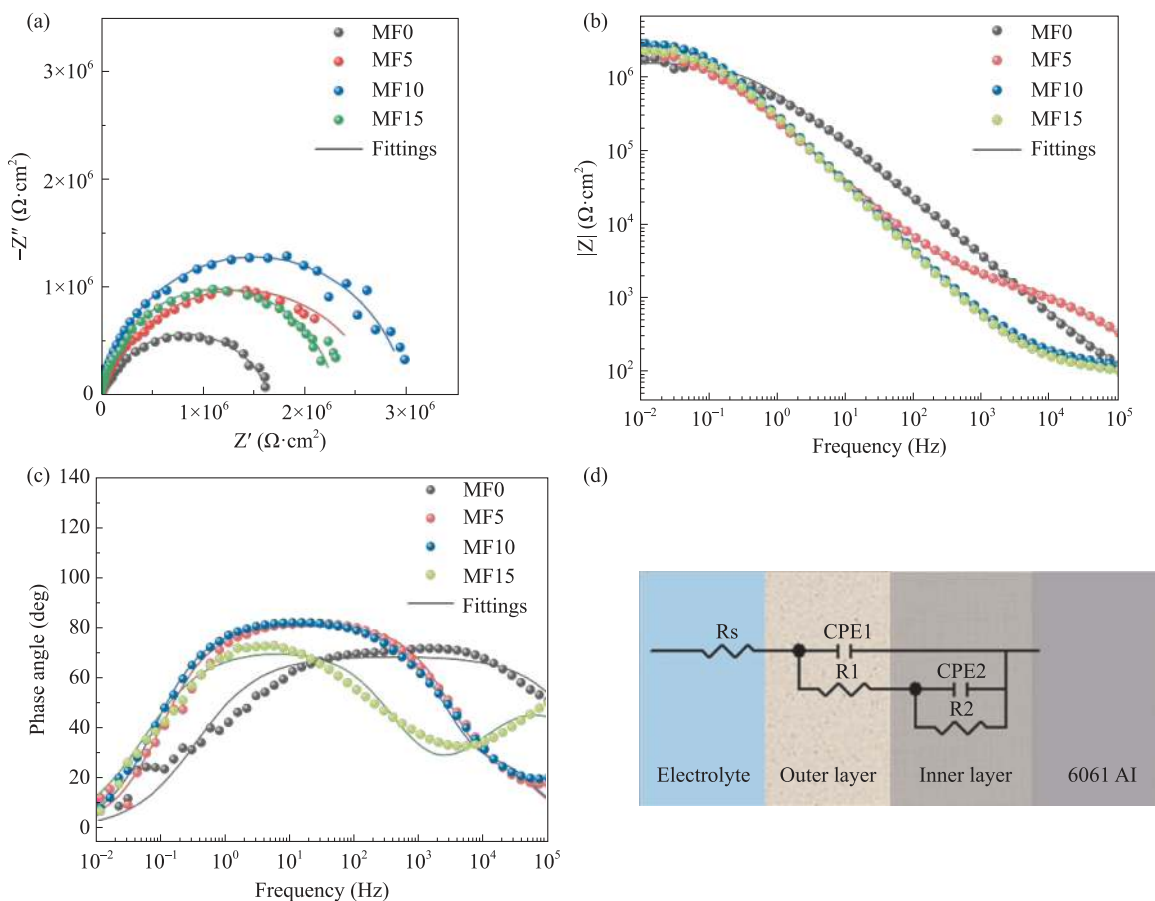


图 7 不同涂层的 EIS 结果

(a) Nyquist 图谱; (b)(c) Bode 图; (d) 等效拟合电路

Fig. 7 EIS results of different coatings

(a) Nyquist plot; (b)(c) Bode plots; (d) Equivalent fitting circuit

表 4 不同 MAO 试样的 EIS 拟合参数  
Table 4 Fitting parameters of EIS for different MAO samples

| Samples | $R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $\text{CPE}_1$        |       | $R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $\text{CPE}_2$        |       | $R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{\text{total}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|---------|----------------------------------|-----------------------|-------|----------------------------------|-----------------------|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
|         |                                  | $Q_1$                 | n     |                                  | $Q_2$                 | n     |                                  |                                               |
| MF0     | 84.2                             | $3.34 \times 10^{-7}$ | 0.768 | $2.69 \times 10^4$               | $8.16 \times 10^{-7}$ | 0.812 | $1.65 \times 10^6$               | $1.68 \times 10^6$                            |
| MF5     | 83.1                             | $2.51 \times 10^{-7}$ | 0.715 | $4.25 \times 10^4$               | $6.46 \times 10^{-7}$ | 0.842 | $2.74 \times 10^6$               | $2.78 \times 10^6$                            |
| MF10    | 87.9                             | $1.91 \times 10^{-7}$ | 0.845 | $5.11 \times 10^4$               | $4.22 \times 10^{-7}$ | 0.799 | $3.08 \times 10^6$               | $3.13 \times 10^6$                            |
| MF15    | 81.6                             | $3.11 \times 10^{-7}$ | 0.875 | $3.13 \times 10^4$               | $7.73 \times 10^{-7}$ | 0.833 | $2.31 \times 10^6$               | $2.34 \times 10^6$                            |

### 3.7 涂层的摩擦性能

图 8(a) 显示了涂层样品在整个干摩擦测试中的摩擦系数变化。MAO 涂层的摩擦系数在 0.25 和 0.4 之间。其中, MF0 样品的摩擦系数经历了一个先升高, 之后又降低的过程。分析认为, 在 MF0 微弧氧化涂层表面存在大量孔隙, 涂层疏松, 导致摩擦因数不稳定, 随着疏松层被破坏, 磨屑被摩擦

副碾平后会填充涂层孔洞或凹陷等位置, 同时内部较硬的致密层开始与对磨球接触, 从而导致摩擦系数降低。加入 NaF 后的样品由于表面结节状结构增多, 表面粗糙度增加(图 8(b)), 摩擦系数会有增加, 其中 MF15 样品的平均摩擦系数最大, 为 0.368。由于加入 NaF 后的样品更早地进入到软火花状态,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在涂层内的含量有所增加, 涂层的硬度增加, 所以涂层的摩擦系数较为平稳。

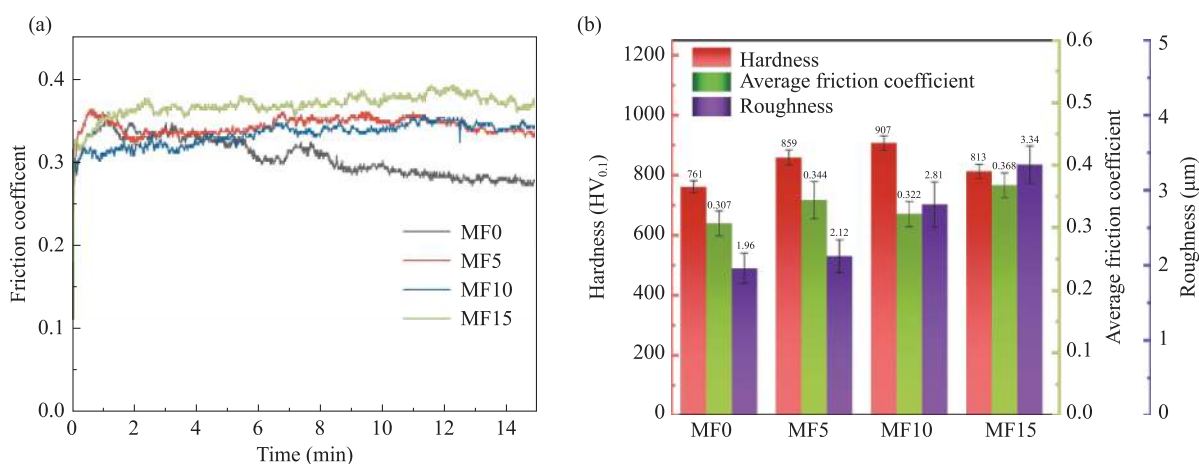


图 8 不同微弧氧化涂层的摩擦实验结果

(a) 摩擦系数曲线; (b) 硬度、平均摩擦系数以及粗糙度结果

Fig. 8 Friction test results of different micro-arc oxidation coatings

(a) Friction coefficient curves; (b) Hardness, average friction coefficient, and roughness statistics

为进一步研究电解液中添加 NaF 对 MAO 涂层磨损行为的影响, 图 9 展示了涂层磨损轨迹的 SEM 观察结果。从图中可以看出, MF0、MF5、MF10 样品主要发生磨粒磨损, 而 MF15 样品除了磨粒磨损, 还出现了一定规模的粘着磨损。MF0、MF5、MF10 三种涂层磨损轨迹相对光滑, 无明显沟槽, 沿滑动方向的涂层脱落较少, 这三种样品在摩擦的早期阶段, 涂层与摩擦副表面多为点接触, 接触面积小, 压力大。涂层外部的疏松层在剪切力的

作用下, 易与摩擦副形成一定尺度的硬质磨料颗粒, 这些磨粒会填充涂层中部分的气孔和缝隙等缺陷<sup>[20]</sup>, 同时硬质磨粒还使摩擦形式由滑动摩擦部分转变为滚动摩擦, 起到一定的保护性作用<sup>[21]</sup>。所以相较于 MF15 涂层, MF0、MF5、MF10 涂层的磨损程度较低。对于 MF15 涂层, SEM 显微照片观察表明, 沿滑动方向, 磨痕表面出现明显的沟槽, 且磨痕比其他涂层更深、更宽。MF15 的多孔、疏松涂层, 使得其显示出较差的耐磨性。样品磨痕的一维轮

廓测试结果如图 9(a<sub>3</sub>~d<sub>3</sub>)所示。在四种样品中, MF10 样品具有最窄和最浅的划痕,说明其耐磨性最好。这种优异的耐磨性能主要源于电解液中

NaF 的引入促使 MAO 涂层中孔隙的减少和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及莫来石相含量的增加。

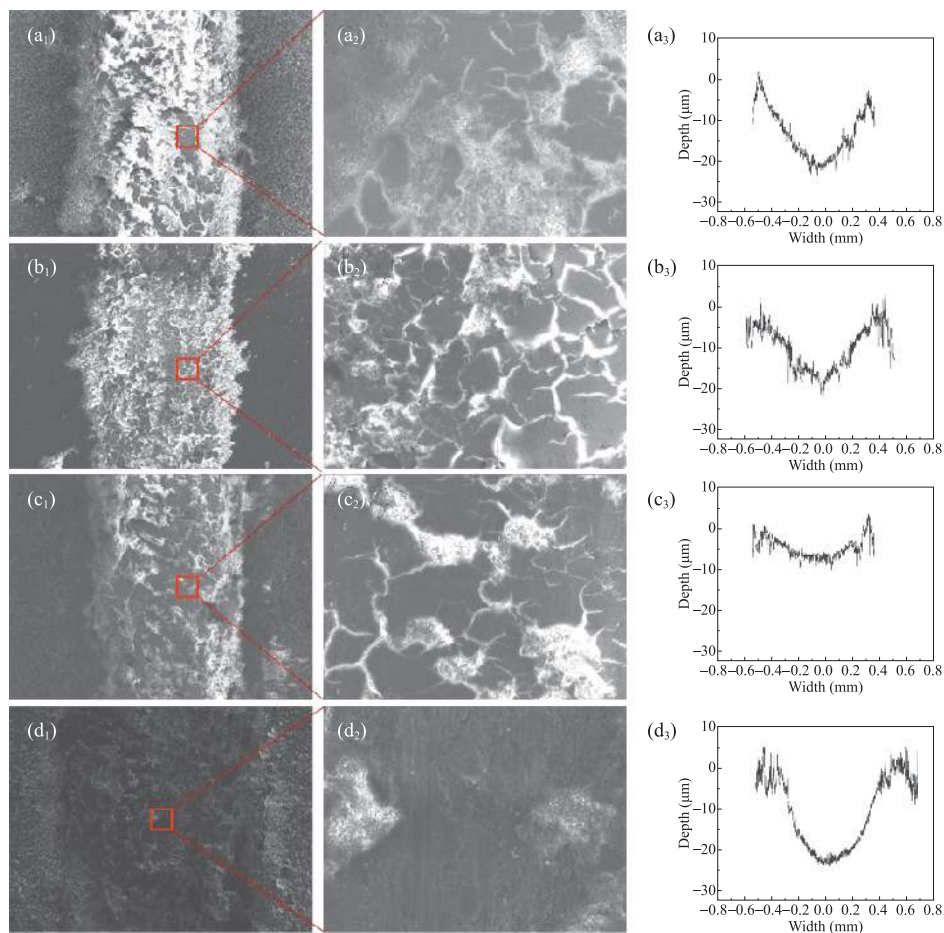


图 9 不同微弧氧化涂层磨损微观形貌(a<sub>1</sub>-d<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>)与磨损轮廓(a<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>):(a<sub>1-3</sub>)MF0;(b<sub>1-3</sub>)MF5;(c<sub>1-3</sub>)MF10;(d<sub>1-3</sub>)MF15

Fig. 9 Microstructure of worn surfaces(a<sub>1</sub>-d<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>)and wear scar profiles(a<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>) of different MAO coatings: (a<sub>1-3</sub>)MF0; (b<sub>1-3</sub>)MF5; (c<sub>1-3</sub>)MF10; (d<sub>1-3</sub>)MF15

## 4 结论

(1)在电解液中添加 NaF 显著降低了 MAO 过程的电压,使 MAO 更早地进入软火花放电状态,单位能耗随 NaF 浓度增加而降低,其中 MF10 样品的能耗较 MF0 样品降低约 52.2%。

(2)NaF 的添加提高了涂层的生长速率,使得涂层厚度增加。NaF 的添加浓度对涂层质量有较大影响,在 5g/L 和 10g/L NaF 的电解液中制备的涂层孔隙率较低,致密度较好。但在含 15g/L NaF 的电解液中制备的涂层表面出现大孔洞和火山口形貌,且在涂层内部形成较大孔洞。

(3)在电解液中添加 NaF 促进涂层中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和莫来石相生成,同时引入化学稳定的  $\text{AlF}_3$  相,协同提升耐磨性与耐蚀性。

(4)10g/L NaF 涂层样品(MF10)的性能表现最优,电化学测试中腐蚀电流密度低至  $2.50 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,且摩擦实验中磨损深度最小。

利益冲突:作者声明没有利益冲突

## 参考文献(References)

- [1] V. S. Saji. Advances in plasma electrolytic oxidation(PEO) on metal-matrix composites(MMCs)- A critical review[J].

- Chemical Engineering Journal, 2024; 498:155066.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155066>.
- [2] 田昊阅, 窦铮, 陈肖祎, 等. 轻合金低能耗微弧氧化膜层的制备及其耐蚀性研究[C]. 第十一届全国腐蚀与防护大会, 中国辽宁沈阳, 2021.  
<https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2021.016162>.
- [3] 刘晓鹤, 石绪忠, 张益豪, 等. 钛合金低能耗微弧氧化研究[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(05): 72-78.  
<https://doi.org/10.19515/j.cnki.1003-1545.2014.05.014>.
- [4] 付国华, 徐晋勇, 黄琼琼, 等. 工艺参数对较大面积铝合金微弧氧化制备能耗的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(02): 156-159.  
<https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.2013.24.046>.
- [5] 田梦真, 王勇, 李涛, 等. 电参数对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜能耗及耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(04): 1064-1072.  
<https://doi.org/10.16577/j.issn.1001-1560.2024.0227>.
- [6] Y. Zhang, Y. Wu, D. Chen, et al. Micro-structures and growth mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium at different current densities[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 236-246.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.064>.
- [7] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwicz, G. Henrion, et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation(PEO) process[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21): 8677-8682.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.005>.
- [8] T. T. Thanaa, A. Fattah-alhosseini, M. Alkaseem, et al. Improving the surface properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation(PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 170: 113163.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113163>.
- [9] 衡志丹, 马颖, 欧凯奇, 等. OH<sup>-</sup>/F<sup>-</sup>比与 SiO<sub>2</sub> 的关系对铝合金微弧氧化膜层的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(18): 100-115.  
<https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.18.008>.
- [10] W. Wang, Y. Yang, C. Liu, et al. Study of Coating Growth Direction of 6061 Aluminum Alloy in Soft Spark Discharge of Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Materials, 2024, 17(12): 2947.  
<https://www.mdpi.com/1996-1944/17/12/2947>.
- [11] 陈泉志, 童庆, 黄德宇, 等. 电能量参数对微弧氧化技术及能耗影响的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 278-283.  
<https://doi.org/10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20181204.001>.
- [12] 刘雪辰, 张镜斌, 姚永辉, 等. SiCp 增强铝基复合材料微弧氧化层的制备及性能研究[J]. 热加工工艺, 2025, 54(07): 150-156.  
<https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.20242478>.
- [13] 李治辉, 赵彦杰, 陈晓燕, 等. 添加 AlF<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 对精密铸造用陶瓷型壳组织与性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(12): 188-195.  
<https://doi.org/11.1800.TB.20241206.1432.020>.
- [14] O. P. Terleeva, A. I. Slonova, A. B. Rogov, et al. Wear Resistant Coatings with a High Friction Coefficient Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of Al Alloys in Electrolytes with Basalt Mineral Powder Additions[J]. Materials, 2019, 12(17): 2738.  
<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/17/2738>.
- [15] 马晓亮, 汪桂根, 张孟予, 等. 莫来石晶须增强硅酸铝纤维复合材料的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 44(01): 321-331.  
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2024.0779>.
- [16] 吴瑜, 李月樵, 洪伟, 等. 镁合金微弧氧化膜致密化技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(11): 76-85.  
<https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.17.006>.
- [17] Q. Chen, X. Lu, M. Serdechnova, et al. Insights into in-situ synthesis of PEO-LDH composite film on AM50 Mg alloy: The effect of final voltage[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 485: 130907.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130907>.
- [18] 贺星宇, 武一剑, 杨婷, 等. 钛合金表面微弧氧化涂层耐蚀性研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2024, 38(08): 179-181+186.  
<https://doi.org/doi/10.13726/j.cnki.11-2706/tq.2024.08.179.03>.
- [19] 庄俊杰, 张晓燕, 孙斌, 等. 微弧氧化对 7050 铝合金腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2017, 39(10): 1532-1539.  
<https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.10.011>.
- [20] S. Bhowmick, F. Muhaffel, M. Kaba, et al. Temperature-driven tribological behaviour of PEO-coated AZ31 sliding against MoS<sub>2</sub>-coated steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 509: 132185.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132185>.
- [21] B. Jaleh, A. Nasri, R. Chaharmahali, et al. Exploring wear, corrosion, and microstructure in PEO coatings via laser surface treatments on aluminum substrates[J]. Optics & Laser Technology, 2025, 181: 111958.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.111958>.

# Effect of NaF Additive on Energy Consumption and Coating Properties in Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloy

WANG Xinyang, LU Shibin, WANG Weiqiang<sup>\*</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** In the process of achieving the goal of automotive lightweighting, aluminum alloy has become an indispensable key material with its excellent characteristics, but their insufficient surface properties often require enhancement through technology modification. Micro-arc oxidation (MAO), as an effective surface treatment technique, can in situ grow high-performance ceramic coatings on aluminum alloy surfaces. However, the high energy consumption limits its industrial application. In this paper, by regulating the NaF concentration in the electrolyte, the effects on the MAO discharge characteristics, coating structure and performance, and MAO energy consumption were systematically investigated. The results showed that the addition of NaF significantly reduced the breakdown voltage, and the unit energy consumption decreased with the increase of NaF concentration, in which the unit energy consumption of the 10 g/L NaF system (MF10) was reduced by about 52.2% compared with that of the unadded system (MF0). The coating morphology showed that the moderate amount of NaF could reduce the coating pores and enhance the densification, while the excessive amount of NaF led to large pores and surface ablation. XRD analysis showed that NaF promoted the generation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mullite, and  $\text{AlF}_3$  phases. Coating performance tests showed that the corrosion current density of the MF10 samples was as low as  $2.50 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  and the minimum abrasion depth was obtained in friction tests. This study provides a theoretical basis and technical reference for the development of a low-energy and high-performance MAO process for aluminum alloys.

**Keywords:** Micro-arc oxidation; Aluminum alloy; energy consumption; corrosion resistance; wear resistance

**DOI:** 10.48014/pcms.20250505001

**Citation:** WANG Xinyang, LU Shibin, WANG Weiqiang. Effect of NaF additive on energy consumption and coating properties in micro-arc oxidation of Aluminum alloy[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2025, 4(2): 42-53.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## 第二篇

# 智能响应材料与系统

---

本篇探讨能够感知外界环境(如力、磁、化学信号)并产生智能响应的材料及其在传感、驱动中的应用。



# 磁流变弹性体轴向磁流变效应与 剪切磁流变效应对比研究

李江涛<sup>1</sup>, 王 奇<sup>2</sup>, 佟 昱<sup>3</sup>, 马 宁<sup>1,\*</sup>, 曾耀祥<sup>4</sup>, 赵佳敏<sup>4</sup>, 董旭峰<sup>3,\*</sup>

(1. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024; 2. 海南大学土木建筑工程学院, 海口 570228;  
3. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 4. 北京宇航系统研究所, 北京 100076)

**摘要:**磁流变弹性体(Magnetorheological Elastomer, MRE)的磁流变效应表现为其黏弹性可由磁场实时可逆调控。MRE 智能变刚度隔震装置主要利用材料在剪切方向的磁流变效应, 因此对 MRE 磁流变效应的研究集中在剪切方向, 然而在竖向隔震中主要依赖于 MRE 的轴向磁流变效应, 为此, 本文通过试验对 MRE 在轴向荷载作用下的磁流变效应进行研究, 并将其与剪切荷载下的磁流变效应进行对比分析。基于电子万能试验机及励磁装置设计轴向磁流变效应测试系统, 并采用旋转流变仪研究其剪切磁流变效应。两种模式下, 磁场强度在 0~184kA/m 间调节, 应变幅值范围为 5%~15%。测试得到不同磁场下 MRE 的拉压滞回曲线及剪切滞回曲线, 并计算其不同工况下的黏弹性力学参数。试验结果表明, MRE 在轴向荷载下具有良好的磁致变模量、变阻尼特性; 与剪切工作模式相比, 拉压工作模式下的储能模量及损耗模量均有提高, 而阻尼损耗因子较小。

**关键词:**磁流变弹性体; 轴向磁流变效应; 剪切磁流变效应

**DOI:**10.48014/pcms.20220327004

**引用格式:**李江涛, 王奇, 佟昱, 等. 磁流变弹性体轴向磁流变效应与剪切磁流变效应对比研究[J]. 中国材料科学进展, 2022, 1(1): 1-10.

## 0 引言

我国目前已有的住宅和工业建筑中, 使用了大量的振动设备, 比如民用建筑中的风机、制冷机、压气机, 工业建筑中的汽轮机、选煤设备(振动筛、离心机等)、水压机等。建筑物前期设计时, 设备荷载通常考虑为设备重量对结构物的作用, 对于后期生产过程中出现的振动无法充分考虑, 导致设备运行、更新换代以及生产工艺提升过程中出现一系列振动问题。振动过大不仅影响设备的使用寿命和安全生产、危害生产工人的身心健康, 甚至可能对建筑结构造成破坏性的损坏<sup>[1-4]</sup>。一般的设备减振隔振装置无法根据振动工况的变化实时调整系统

的刚度或阻尼, 甚至存在放大振动的风险。开发具有刚度或阻尼可调的智能减隔振装置是亟待解决的问题。具有动态黏弹性实时调节特性的智能材料是智能减隔振装置设计开发的基础。

磁流变弹性体(Magnetorheological Elastomer, MRE)作为一种新型磁流变智能材料, 其动态黏弹性(储能模量、损耗模量和损耗因子)可以通过外加磁场迅速、连续、可逆地进行控制, 其在土木工程结构及运载工程结构的智能减隔振中具有广阔的应用前景<sup>[5-10]</sup>。磁流变弹性体通常由磁性颗粒分散于弹性体基体中制备而成。为增强其剪切磁流变效应, 在薄片形 MRE 制备过程中, 通常沿其厚度

\* 通讯作者 Corresponding author: 马宁, maning@dlut.edu.cn; 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2022-03-27; 录用日期: 2022-04-08; 发表日期: 2022-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52178459)资助

方向施加取向磁场,使磁性颗粒在基体中形成链状预结构。现有的 MRE 变刚度隔震支座主要用于控制结构在水平荷载下的振动<sup>[11-17]</sup>,利用的是薄片形 MRE 在平面剪切方向(垂直于颗粒成链方向)的磁流变效应,因此目前对 MRE 的力学性能评价主要关注其在不同磁场下的剪切动态黏弹性<sup>[18-23]</sup>。

然而,建筑物上的振动设备通常以竖向振动为主要振动模式,MRE 智能隔振支座主要承受轴向拉压荷载,此时须关注 MRE 在平行于颗粒成链方向的磁流变效应<sup>[24]</sup>,即轴向磁流变效应。Kallio 等<sup>[18]</sup>利用材料试验机测试了 MRE 压缩方向的力学特性,得到了其压缩模量和阻尼特性随磁场强度、频率和应变幅值的变化趋势;Popp 等<sup>[25]</sup>建立了理论分析模型,预测 MRE 在不同轴向应变幅值和频率下的储能模量,理论值与单自由度振动试验吻合较好;王宇飞等<sup>[26]</sup>利用 MTS 试验机对 MRE 进行了动态压缩性能测试,结果表明预压缩量增加时 MRE 的磁流变效应减小;Fereidooni 等<sup>[27]</sup>利用 MTS858 疲劳试验机对 MRE 进行了动态拉压试验,探究了储能模量、损耗模量、损耗因子随磁场强度、加载频率变化的变化规律。

为测试 MRE 在不同磁场下的轴向动态黏弹性,上述研究普遍采用在疲劳试验机测试系统中附加励磁装置的方法。受测试环境的限制,该测试方法存在结构复杂、磁场强度较小、稳定性差等问题。相较于轴向磁流变效应测试系统,基于旋转流变仪的剪切磁流变效应测试技术更为成熟,测试系统结构较为简单,磁场强度更高,且试验误差相对较小。因此,建立 MRE 剪切磁流变效应与其轴向磁流变效应的关系,对于评价 MRE 轴向磁流变效应,指导 MRE 竖向隔震支座的设计具有实际意义。

## 1 实验设置

### 1.1 样品制备

制备 MRE 使用的填充相材料为平均粒径  $4\mu\text{m}$  的羰基铁粉(德国巴斯夫有限责任公司提供),基体为室温固化的双组分 RTV 硅橡胶(珠海市固加新材料有限公司提供)。MRE 制备过程中,使用黏度为 100cSt 的二甲基硅油以减少磁性颗粒的团聚。

羰基铁粉的体积分数为 30%,液态硅橡胶和二甲基硅油的质量比为 1:1,固化剂的质量为液态硅橡胶质量的 2%。橡胶类材料的拉压力学性能会受到第一形状系数  $S_1$  的影响,其计算公式为:

$$S_1 = \frac{D}{4t} \quad (1)$$

式中,  $D$  为样品的横截面直径,  $t$  为样品厚度。MRE 拉压动态黏弹性测试普遍采用的第一形状系数在 0.56 到 1 之间,本文取第一形状系数为 1,样品直径为 20mm,厚度为 5mm。根据旋转流变仪的测试要求及前人研究,剪切动态黏弹性测试样品直径为 20mm,厚度为 1mm。

### 1.2 实验方法和原理

轴向磁流变效应测试系统包括微机控制电子万能试验机(CMT4504GD)、数据采集系统、供磁装置三个部分。如图 1 所示,电子万能试验机用于施加轴向拉压循环荷载;数据采集系统主要包括 LVDT、力学传感器、IMC 采集系统三个部分,用于采集位移及加载力;供磁装置为 MRE 样品施加可控磁场,主要包括供磁线圈、隔磁外套、铁芯等。隔磁外套一方面与铁芯形成闭合磁路,减小磁阻,增加样品处的磁场强度,另一方面可以减小磁场泄露对加载设备和测量设备的影响。隔磁外套的正面开探测孔,以便应用高斯计对磁场强度与线圈两端电流的关系进行标定。样品置于上部铁芯和下部铁芯之间,通过铝块与铁芯相连。铝块的作用是增加样品处的磁阻,避免加载过程中因样品高度变化导致样品处磁场强度发生明显改变。对 MRE 进行循环加载,位移幅值分别为 0.25mm、0.5mm、0.75mm(换算为应变幅值为 5%、10%、15%),供磁装置施加磁场强度分别为 0kA/m、46kA/m、92kA/m、139kA/m、186kA/m。根据 Vatandoost 等<sup>[24]</sup>的研究,不同预加压应变(6%、11%和 21%)会对 MRE 的拉压力学特性产生影响。由于在本试验中为了探究 MRE 在较大应变幅值(5%~15%)下的轴向磁流变效应,同时为了避免将样品压坏,将 MRE 的预加压应变取为 5%(预压缩量为 0.25mm)。本试验共计测试 15 个工况。

储能模量  $E'$  的计算公式为:

$$E' = \frac{E'_i + E'_c}{2} \quad (2)$$

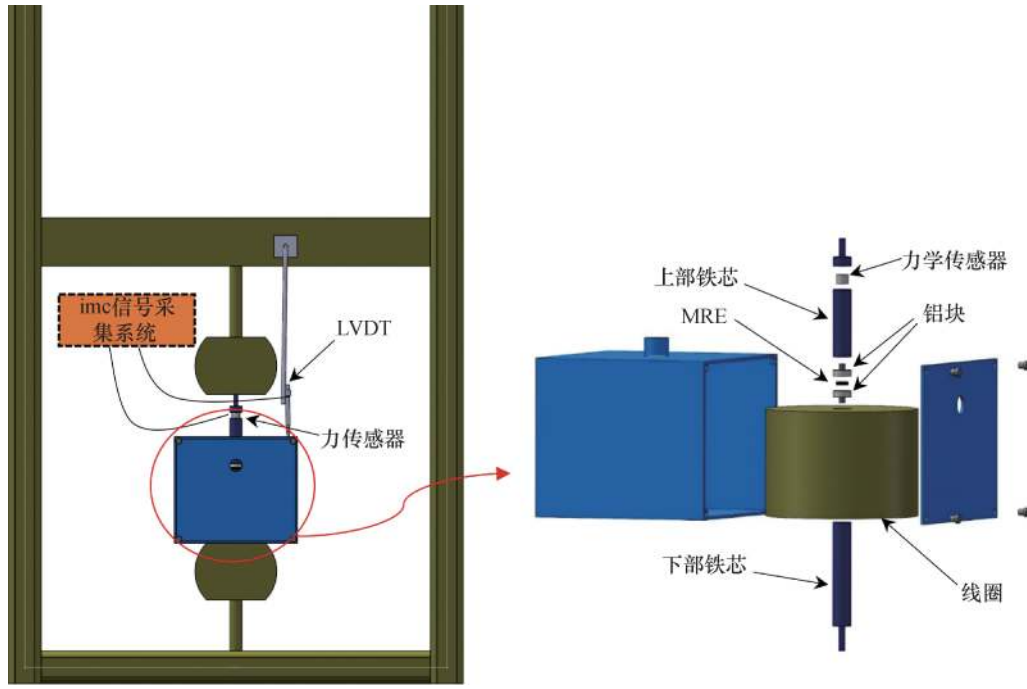


图 1 轴向磁流变效应测试系统结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of test system for axial magnetorheological effect

式中,  $E'_t$ 、 $E'_c$  分别为滞回曲线受拉侧和受压侧的对角线斜率。按照黏弹性力学的理论, 损耗因子可以按照式(3)计算:

$$\eta = \frac{W_D}{2\pi W_S} \quad (3)$$

式中,  $W_D$  为阻尼能, 即单位体积的阻尼材料在交变应力及应变下每周耗散的能量, 数值上等于应力应变滞回曲线所包围的面积;  $W_S$  为弹性应变能, 是指材料在 MRE 在应变幅值处的弹性储能, 按照式(4)计算:

$$W_S = \frac{1}{2} E' \epsilon_0^2 \quad (4)$$

损耗模量的计算公式如式(5)所示:

$$E'' = \eta E' \quad (5)$$

剪切磁流变效应采用 MCR 301 旋转流变仪 (Anton Paar 公司) 测试。为避免 MRE 样品与加载头之间发生滑移, 对 MRE 样品施加预加压力 (20N 左右)。设置剪切加载应变幅值为 5%、10%、15%, 磁场强度为 0kA/m、46kA/m、92kA/m、139kA/m、186kA/m。MRE 的剪切滞回曲线、储能模量、损耗模量、阻尼损耗因子等参数均可由流变仪数据采集分析系统直接输出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉压动态黏弹性

图 2(a)、(b) 分别为零场及 186kA/m 磁场下, 不同应变幅值下的应力-应变滞回曲线。可以看出, 随着应变幅值的增加, 滞回曲线的非线性特征更为显著。其中, 在应变幅值为 5% 时, 滞回曲线基本为椭圆形, 接近于线性黏弹性的特性, 而当应变幅值为 15% 时, 滞回曲线呈现出不规则的椭圆形状, 受拉侧和受压侧曲线明显不对称。造成这种与应变幅值有关的非对称性的原因是, 当样品受拉时样品的截面面积减小导致测得的应力小于真实应力, 导致受拉侧储能模量随着应变幅值的增加而减小, 而当样品受压时截面面积增加导致测得的应力大于真实应力, 受压侧储能模量随着应变幅值的增加而增加。图 2(c)、(d) 分别为 5% 及 15% 轴向应变幅值下, MRE 在不同磁场强度的滞回曲线, 从图中可以看出, 随着磁场强度的增加, MRE 拉压滞回曲线的对角线斜率增加, 且滞回圈面积增加, 表明 MRE 的轴向储能模量及耗能能力随磁场强度的增大而增大。如图 2(d) 所示, 磁场强度的增加也会导致滞回曲线的非线性特征

更为显著,受拉侧和受压侧曲线不对称性更为明显,这是因为,当材料受拉时,磁性颗粒之间的间距增加,颗粒之间的磁相互作用力减小导致储能模量随着应变幅值的增加而减小,当材料受压时,由于磁性颗粒之间的间距减小,颗粒之间的磁相互作用力增加导致储能模量随着应变幅值的增加而增加。

图 3 为轴向储能模量、损耗模量、损耗因子等黏弹性参数在不同磁场下随应变幅值的变化曲线。

由图可以看出,各参数均随着应变幅值的增加而减小,并随着磁场强度的增加而增加。其中,轴向损耗因子随着应变幅值的增加而减小,这是因为,当材料受到压缩时,材料的内部结构更为紧密,磁性颗粒的间距减小导致颗粒间的磁相互作用力增加,材料的压缩刚度随着应变幅值的增加而增加。但是压缩也会导致颗粒间的可移动范围减小,因此颗粒与基体间的摩擦耗能随着应变幅值的增加提升不明显。

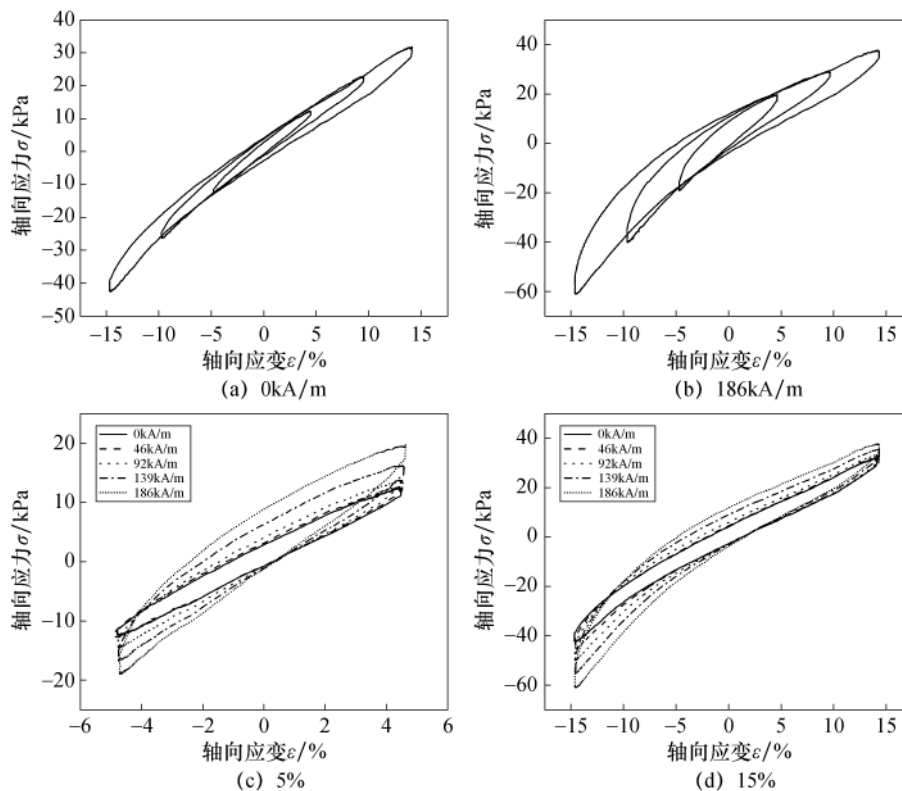


图 2 MRE 在不同轴向加载工况下的滞回曲线

Fig. 2 Hysteresis curve of MRE under different axial loading conditions

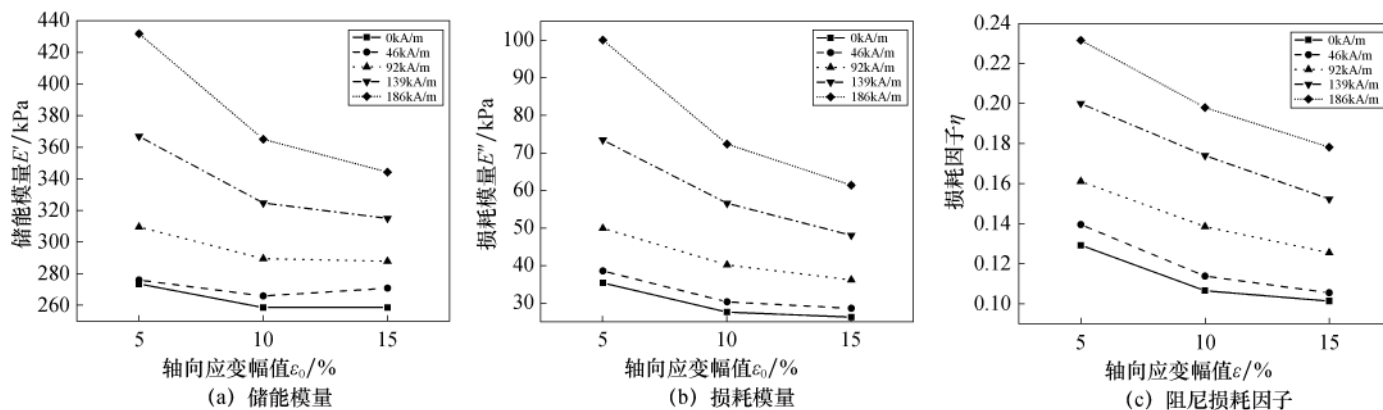


图 3 不同磁场下 MRE 轴向储能模量、损耗模量、损耗因子随应变幅值的变化

Fig. 3 Variation of axial storage modulus, loss modulus and loss factor of MRE with strain amplitude under different magnetic field strength

## 2.2 剪切动态黏弹性

图 4(a)、(b)分别为零场下和 186kA/m 磁场下,不同应变幅值下的剪切滞回曲线,可以看出,与拉压模式不同,剪切滞回曲线的形状呈现出典型的椭圆形状,具备明显的线性黏弹性特点。随着应变幅值的增加,滞回曲线对角线斜率明显减小,表明其储能模量减小。图 4(c)、(d)分别为 5% 及 15% 剪切应变幅值下,MRE 在不同磁场强度的滞回曲线,从图中可以看出随着磁场强度的增加,滞回曲线的对角线斜率增加,且滞回面积明显增加,表明 MRE 的剪切储能模量和耗能能力随磁场强度的增大而增大。

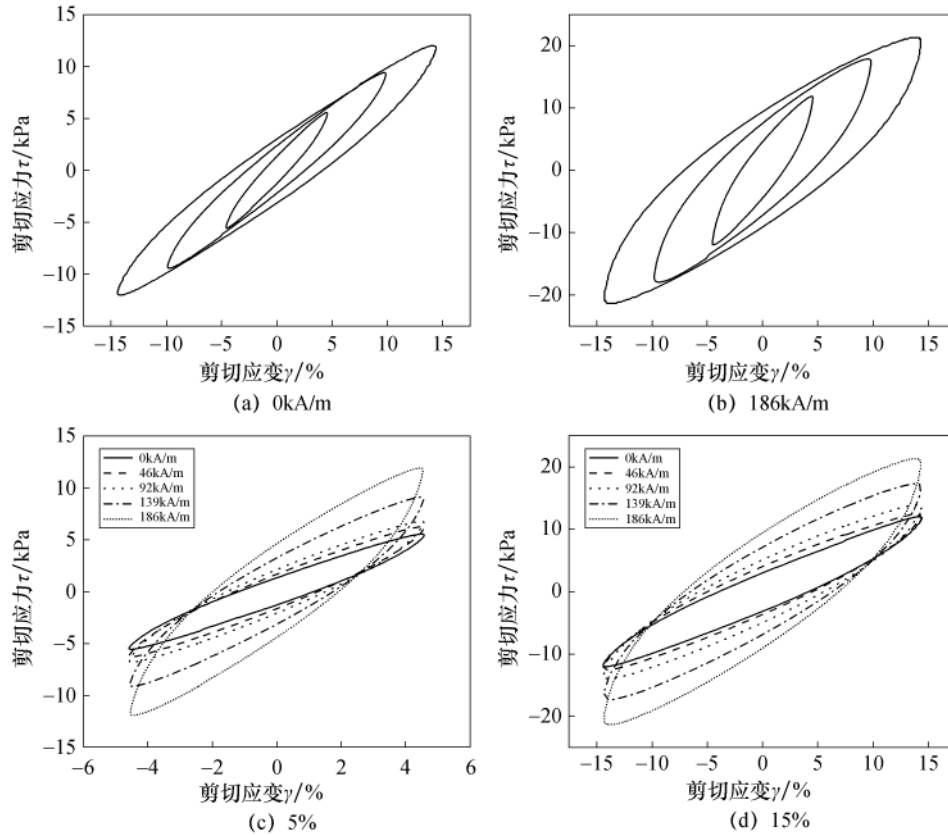


图 4 MRE 在不同剪切工况下的滞回曲线

Fig. 4 Hysteresis curve of MRE under different shear conditions

## 2.3 轴向磁流变效应和剪切磁流变效应对比

MRE 在轴向荷载和剪切荷载下均表现出显著的磁流变效应。图 6 为应变幅值为 5% 和 15% 时, MRE 轴向储能模量及剪切储能模量均随磁场强度的变化曲线。由图可以看出,在相同磁场强度下, MRE 的轴向储能模量高于其剪切储能模量,这是

图 5 为剪切储能模量、损耗模量、损耗因子等黏弹性参数在不同磁场下随应变幅值的变化曲线。从图中可以看出,储能模量、损耗模量随着应变幅值的增加而降低,随着磁场强度的增加而增加。损耗因子随着应变幅值的增加而增加,随着磁场强度的增加而增加。其中,损耗因子随着应变幅值的增加而增加,这是因为,在剪切受力过程中,随着应变幅值的增加,磁性颗粒的距离增加,磁相互作用力减弱,储能模量随着应变幅值的增加而降低,而随着应变幅值的增加,磁性颗粒与基体之间的摩擦耗能随着应变幅值的增加而增加。

因为 MRE 的基体材料为硅橡胶,硅橡胶本身作为一种各向同性材料,轴向模量高于剪切模量。随着磁场强度的增加,轴向模量与剪切模量的差值几乎保持不变,在 5% 应变幅值下,其轴向储能模量较之剪切储能模量平均提高 199kPa; 在 15% 应变幅值下,平均提高幅度为 200kPa。

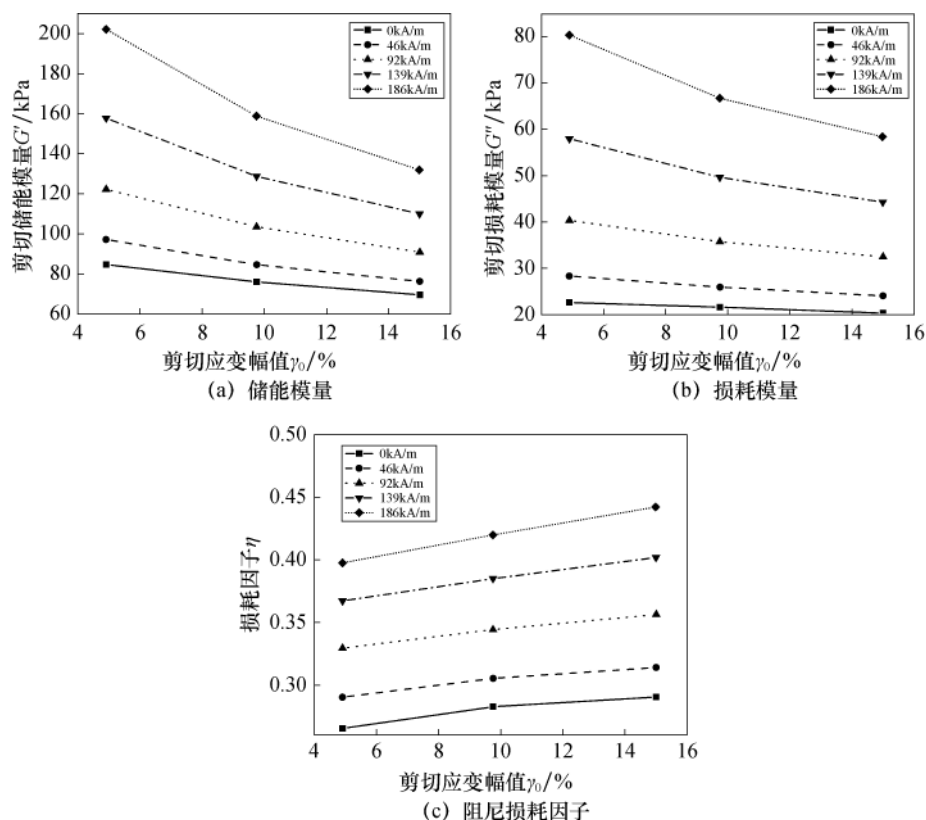


图5 不同磁场强度下 MRE 剪切储能模量、损耗模量、损耗因子随应变幅值的变化

Fig. 5 Variation of MRE shear storage modulus, loss modulus and loss factor with strain amplitude under different magnetic field strength

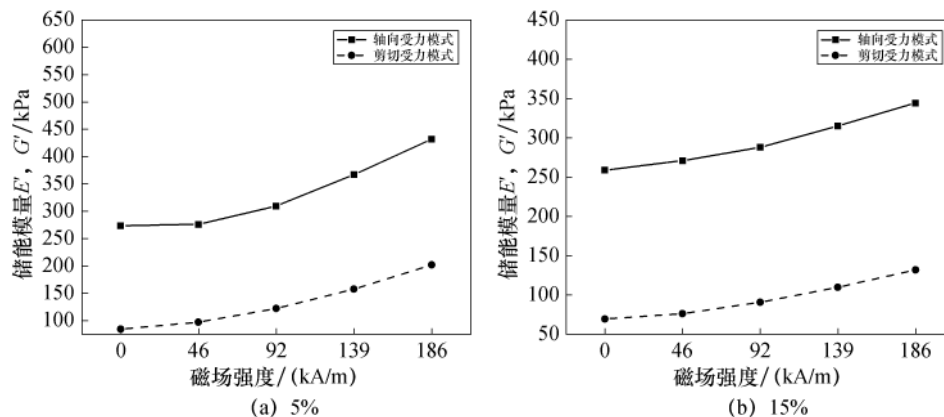


图6 MRE 轴向储能模量及剪切储能模量随磁场强度的变化

Fig. 6 Variation of MRE axial storage modulus and shear storage modulus with magnetic field strength

图 7(a)、(b) 为应变幅值分别为 5% 和 15% 时, 剪切和拉压损耗模量随磁场强度的变化曲线, MRE 在轴向荷载和剪切荷载下的损耗模量都表现出随磁场强度的增加而增加的趋势。从图中可以看出, 在相同的磁场强度下, MRE 的轴向损耗模量高于剪切损耗模量。在 5% 的应变幅值下, 其轴向损耗

模量较之剪切损耗模量平均提高 73 kPa; 在 15% 的应变幅值下, 平均提高幅度为 4 kPa。

图 8(a)、(b) 所示为剪切和轴向受力模式下损耗因子随磁场强度的变化曲线, 从图中可以看出, MRE 在轴向荷载和剪切荷载下的损耗因子都呈现出随磁场强度增加而增加的变化趋势, 且 MRE 的

剪切损耗因子高于轴向损耗因子。在 5% 的应变幅值下,其剪切损耗因子相较于轴向损耗因子平均提

高 0.16;在 15% 的应变幅值下,平均提高幅度为 0.23。

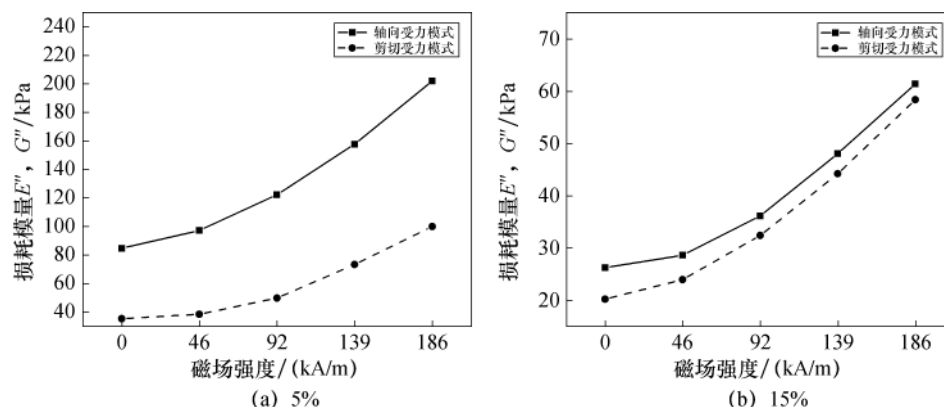


图 7 MRE 轴向损耗模量及剪切损耗模量随磁场强度的变化

Fig. 7 Variation of axial loss modulus and shear loss modulus of MRE with magnetic field strength

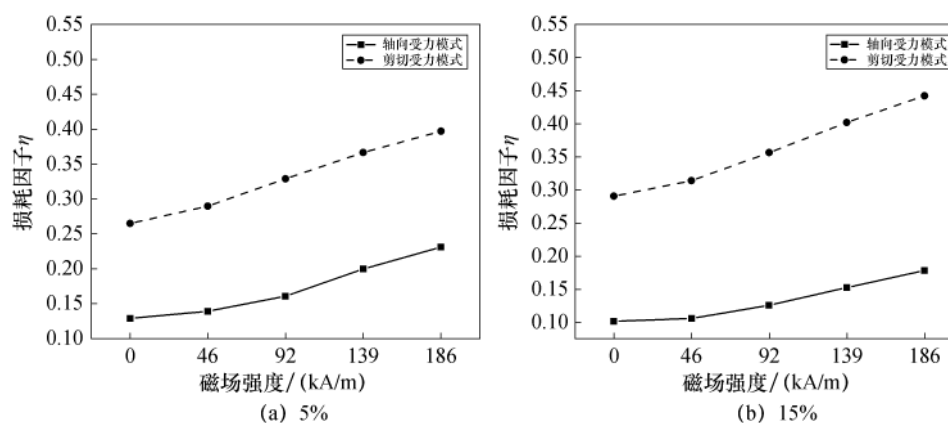


图 8 MRE 轴向损耗因子及剪切损耗因子随磁场强度的变化

Fig. 8 Variation of axial loss factor and shear loss factor of MRE with magnetic field strength

### 3 结论

(1)MRE 在轴向荷载和剪切荷载下都表现出显著的磁流变效应,其储能模量、损耗模量、损耗因子等黏弹性参数均随磁场强度的增加而增加。

(2)MRE 轴向及剪切储能模量、损耗模量均随应变幅值的增加而减小;轴向损耗因子随着应变幅值的增加而减小,剪切损耗因子随着应变幅值的增加而增加。

(3)MRE 的轴向储能模量和损耗模量高于剪切储能模量和损耗模量;轴向损耗因子小于剪切损耗因子。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

### 参考文献(References)

- [1] 张荣山. 工程振动与控制[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003.
- [2] 吴体,肖承波,熊峰. 建筑结构中的振动问题与对策[J]. 四川建筑科学研究,2006,32(6):3.
- [3] 中国工程建设标准化协会建筑振动专业委员会. 建筑振动工程手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [4] 徐建,尹学军,陈骝. 工业工程振动控制关键技术研究进展[J]. 建筑结构,2015,45(19):7.
- [5] Blom P, Kari L. Smart audio frequency energy flow control by magneto-sensitive rubber isolators[J]. Smart

- Materials & Structures, 2008, 17(1):015043.  
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/1/015043>.
- [6] Opie S, Yim W. Design and control of a real-time variable modulus vibration isolator[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2011, 22(2):113-125.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X10389204>.
- [7] Opie S, Yim W. Design and control of a real-time variable stiffness vibration isolator[C]//2009 IEEE/ASME international conference on advanced intelligent mechatronics. IEEE, 2009:380-385.  
<https://doi.org/10.1109/AIM.2009.5229983>.
- [8] Lerner A A, Cunefare K A. Performance of MRE-based vibration absorbers[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2008, 19(5):551-563.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X07077850>.
- [9] Deng H X, Gong X L. Application of magnetorheological elastomer to vibration absorber[J]. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, 2008, 13(9):1938-1947.  
<https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2007.03.024>.
- [10] Kim Y K, Koo J H, Kim K S, et al. Developing a real time controlled adaptive MRE-based tunable vibration absorber system for a linear cryogenic cooler[C]//2011 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM). IEEE, 2011:287-290.  
<https://doi.org/10.1109/AIM.2011.6026978>.
- [11] Behrooz M, Wang X, Gordaninejad F. Performance of a new magnetorheological elastomer isolation system[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(4):045014.  
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/4/045014>.
- [12] Jung H J, Eem S H, Jang D D, et al. Seismic performance analysis of a smart base-isolation system considering dynamics of MR elastomers[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2011, 22(13):1439-1450.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X11414224>.
- [13] Koo J H, Jang D D, Usman M, et al. A feasibility study on smart base isolation systems using magneto-rheological elastomers[J]. Structural Engineering and Mechanics, 2009, 32(6):755-770.  
<http://dx.doi.org/10.12989/sem.2009.32.6.755>.
- [14] Eem S H, Jung H J, Koo J H. Application of MR elastomers for improving seismic protection of base-isolated structures[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2011, 47(10):2901-2904.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2156771>.
- [15] Behrooz M, Sutrisno J, Wang X, et al. A new isolator for vibration control[C]//Active and passive smart structures and integrated systems 2011. SPIE, 2011, 7977:351-359.  
<http://dx.doi.org/10.1117/12.881871>.
- [16] Li Y, Li J, Tian T, et al. A highly adjustable magnetorheological elastomer base isolator for applications of real-time adaptive control [J]. Smart Materials and Structures, 2013, 22(9):095020.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/22/9/095020>.
- [17] Wang Q, Dong X, Li L, et al. Study on an improved variable stiffness tuned mass damper based on conical magnetorheological elastomer isolators[J]. Smart Materials and Structures, 2017, 26(10):105028.  
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-665X/aa81e8>.
- [18] Kallio M, Lindroos T, Aalto S, et al. Dynamic compression testing of a tunable spring element consisting of a magnetorheological elastomer[J]. Smart Materials and Structures, 2007, 16(2):506-514.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/16/2/032>.
- [19] Li J, Gong X, Xu Z B, et al. The effect of pre-structure process on magnetorheological elastomer performance [J]. International Journal of Materials Research, 2008, 99(12):1358-1364.  
<https://doi.org/10.3139/146.101775>.
- [20] Zhou G Y. Shear properties of a magnetorheological elastomer[J]. Smart Materials and Structures, 2003, 12(1):139-146.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/12/1/316>.
- [21] Jolly M R, Carlson J D, Munoz B C, et al. The Magnetoviscoelastic response of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix [J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 1996, 7(6):613-622.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X9600700601>.
- [22] Dong X, Ma N, Qi M, et al. The pressure-dependent MR effect of magnetorheological elastomers[J]. Smart materials and structures, 2012, 21(7):075014.  
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/7/075014>.
- [23] Tian T F, Li W H, Alici G, et al. Microstructure and magnetorheology of graphite-based MR elastomers[J]. Rheologica Acta, 2011, 50(9-10):825-836.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-011-0567-9>.
- [24] Vatandoost H, Sedaghati R, Rakheja S, et al. Effect of pre-strain on compression mode properties of magnetorheological elastomers [J]. Polymer Testing, 2021,

- 93:106888.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106888>.
- [25] Popp K M, Kröger M, Li W, et al. MRE properties under shear and squeeze modes and applications[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2010, 21(15):1471-1477.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X09355666>.
- [26] 王宇飞, 何琳, 杨雪. 磁流变弹性体的动态压缩性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(5):4.
- [27] Fereidooni A, Martins A, Wickramasinghe V, et al. Fabrication and characterization of highly controllable magnetorheological material in compression mode[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2020, 31(14):1641-1661.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X20930081>.

# Comparative Study on Axial Magnetorheological Effect and Shear Magnetorheological Effect of Magnetorheological Elastomer

LI Jiangtao<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>2</sup>, TONG Yu<sup>3</sup>, MA Ning<sup>1,\*</sup>,  
ZENG Yaoxiang<sup>4</sup>, ZHAO Jiamin<sup>4</sup>, DONG Xufeng<sup>3,\*</sup>

(1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Civil and Architectural Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

4. Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076, China)

**Abstract:** The magnetorheological effect of magnetorheological elastomer (MRE) suggests that the viscoelasticity of MRE can be reversibly regulated by magnetic fields in real time. Presently, MRE intelligent variable stiffness isolation device mainly employs the magnetorheological effect of materials in the shear direction, in which case the research on MRE magnetorheological effect is largely focused on the shear direction. However, in the vertical isolation, such study mainly deals with the axial magnetorheological effect of MRE. Our paper, which studies the magnetorheological effect of MRE under axial load through experiments, tries to draw a comparative analysis between the magnetorheological effect with that under shear load. Based on the electronic universal testing machine and excitation device, the axial magnetorheological effect test system was designed, and the shear magnetorheological effect was studied by rotating rheometer. Under the two operating modes, the magnetic field intensity was adjusted between 0 ~ 184 kA/m, whereas the strain amplitude range varied from 5% to 15%. The tension-compressive hysteretic curves and shear hysteretic curves of MRE under different magnetic fields were obtained, and the viscoelastic mechanical parameters under different working conditions were calculated. The test results show that MRE has good characteristics of magnetostrictive variable modulus and variable damping under axial load. Compared with shear mode, the storage modulus and loss modulus under tension-compressive mode are improved, while the damping loss factor is relatively smaller.

**Keywords:** Magnetorheological elastomer; axial magnetorheological effect; shear magnetorheological effect

**DOI:** 10.48014/pcms.20220327004

**Citation:** LI Jiangtao, WANG Qi, TONG Yu, et al. Comparative study on axial magnetorheological effect and shear magnetorheological effect of magnetorheological elastomer[J]. Progress in Chinese Materials Science, 2022, 1(1): 1-10.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 中空 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米球的合成及其磁流变液应用研究

王如平<sup>1</sup>, 李亚坤<sup>1,\*</sup>, 司方方<sup>1</sup>, 祁雄威<sup>1</sup>, 耿佳宏<sup>1</sup>, 王光硕<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 邯郸 056038;

2. 河北工程大学 河北省改性塑料技术创新中心, 邯郸 056038;

3. 河北工程大学 邯郸市新型无机非金属材料重点实验室, 邯郸 056038)

**摘要:**磁流变液是一种发展迅速具有优异性能的新兴智能材料,具有快速的响应时间、可逆的流变特性、可控的机械性能和广泛的温度范围,被广泛地应用于减震器、离合器、传感器、阻尼器等工程领域。本研究采用一步水热法制备出中空结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球,然后采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线衍射和超导量子磁力干涉仪等分析技术对其形貌、结构和磁性能等综合特性进行了深入研究,进而利用制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球为分散相制备出均匀的磁流变液,最后采用旋转流变仪和直接观察法分别测试了磁流变液的流变性能和沉降稳定性。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球;中空结构;磁流变液;沉降稳定性

**DOI:**10.48014/pcms.20220809001

**引用格式:**王如平,李亚坤,司方方,等. 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的合成及其磁流变液应用研究[J]. 中国材料科学进展,2022,1(2):38-44.

## 0 引言

磁流变液(MR)属于智能流体的范畴,通常是由软磁颗粒均匀分散于高黏度的硅油、矿物油和离子液体中所形成的一种稳定的悬浮液。无外部磁场作用时,磁流变液通常表现出无序的液态,具有与牛顿流体类似的特性;施加外部磁场作用后,悬浮的磁性颗粒在磁场作用下顺着磁场方向生成牢固的链状或棒状结构,呈现类固体材料的特性<sup>[1-3]</sup>。因此,磁流变液的流变性能参数可以通过控制外加磁场实现自由调控,正是由于这些独特的性质使磁流变液在阻尼器、控制器、传感器、高精度抛光和医疗产业等领域表现出诱人的应用前景<sup>[4-7]</sup>。

磁流变液的两个核心组分是磁性颗粒和载液,其中磁性颗粒的基本特性直接影响着磁流变液的

流变性能和沉降稳定性。随着纳米科学和无机化学的快速发展,磁性纳米材料作为分散相在磁流变液中的应用研究也趋于广泛。磁流变液中常见的磁性纳米材料的形貌包括纳米球、纳米片和纳米线等。磁流变液中磁性颗粒的选择包括粒径、形貌、结构和磁性能等特征对其综合性能影响很大。研究指出,磁流变液中磁性颗粒一般要求为顺磁性,同时要求具有显著的饱和磁化强度和可忽略不计的剩磁及矫顽力,因此与这些性能相对应的铁酸盐类磁性纳米粒子及其复合材料在磁流变液中具有重要的应用潜力<sup>[8-10]</sup>。羰基铁粉具有价格便宜、粒径适中和饱和磁化强度高特点,已经在磁流变液及其器件的制备方面被广泛使用。但需要引起人们注意的是,羰基铁粉本身的密度一般远远大于所使用载液的密度,二者密度的明显不相容往往会引

\* 通讯作者 Corresponding author:李亚坤, 2334670952@qq.com;王光硕, wgs8136@163.com

收稿日期:2022-09-25; 录用日期:2022-09-26; 发表日期:2022-09-30

基金项目:河北省大中学生科技创新能力培育专项项目(编号:22E50122D);河北省大学生创新创业训练计划项目(编号:S202210076006);河北工程大学大学生创新创业训练计划项目(编号:X202210076043)

起磁流变液不容忽视的沉降问题,导致磁流变液的流变性能降低和长期使用稳定性变差。与羰基铁粉的密度(约  $7.8\text{g}/\text{cm}^3$ )相比,铁酸盐纳米粒子及其复合材料的密度明显降低(约  $4.3\text{g}/\text{cm}^3$ ),有望获得流变性能适中和沉降稳定性高的磁流变液。Nugroho 等<sup>[11]</sup>采用化学共沉淀法制备出不同摩尔比锰取代的铁酸钴磁性纳米粒子,并研究了其在磁流变液中的应用潜力,研究表明锰掺杂铁酸钴磁性纳米粒子的引入显著增大了起始磁流变液的屈服应力。Du 等<sup>[12]</sup>采用两步法制备出仿生百香果形貌的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  复合纳米球,独特的百香果结构提供了复合纳米球高活性表面,有利于磁流变液中载液的渗透和界面润湿。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  纳米球基磁流变液具有良好的沉降稳定性和低的零场黏度。

本研究首先采用一步水热法制备出中空结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球,采用电子显微技术分析  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球的形貌、结构和尺寸,采用 X-射线衍射测试  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球的结晶结构,采用超导量子磁力干涉仪分析  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球的磁性能;然后以制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球为分散相,以高黏度二甲基硅油为连续相,制备出对应的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液,最后采用旋转流变仪研究磁流变液在不同磁场强度下的流变性能以及基于直接观察法研究磁流变液的沉降稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

六水合氯化铁(99%,分析纯),乙二胺(99%,分析纯),聚乙烯吡咯烷酮(99%,分析纯),二甲基硅油(99%,分析纯)和乙二醇(98.5%,分析纯)等均从西亚化学科技有限公司购买。实验中涉及的所有试剂都没有经过进一步的提纯和其他处理,直接使用。

### 1.2 中空 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米球的合成

本研究采用无模板的溶剂热法一步制备出中空结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球。具体的实验步骤如下:准确称量 1.08g 六水合氯化铁将其完全溶解于 40mL 乙二醇中,磁力搅拌 30min 至铁盐溶解充分,

紧接着加入 4.0g 的聚乙烯吡咯烷酮,将溶液加热到  $60^\circ\text{C}$ ,持续搅拌 30min,停止加热。随后添加 2.5mL 的碱性试剂乙二胺,继续施加搅拌 30min。待所有原材料混合均匀后,将最终形成的反应原料装入密闭的专用合成反应釜,放入鼓风干燥箱,  $200^\circ\text{C}$  下反应 12h。反应结束后,自然降温,利用方块磁铁分离反应沉淀物,去离子水清洗数次,  $60^\circ\text{C}$  干燥 12h,得到中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球。

### 1.3 材料表征

采用 S-4800 扫描电子显微镜(日立,日本)对中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球进行形貌和尺寸观察,磁性样品悬浮于无水乙醇中,机械搅拌后超声分散完全,然后转移到导电胶上进行电镜观察,加速电压设为 20kV;采用 G2 F20 透射电子显微镜(赛默飞世尔,美国)对中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的形貌和微观结构进行测试,将均匀分散的磁性颗粒转移至碳支持膜铜网上,加速电压设为 180kV;采用 Ultima IV X-射线衍射仪(理学,日本)对中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球进行结晶结构测试,以铜靶产生的  $\text{K}_\alpha$  为射线源,设定电压 40kV,电流 35mA,扫描速率  $2.5^\circ/\text{min}$ ,扫描角度值  $5^\circ\sim 75^\circ$ ;采用 MPMS3 超导量子磁力干涉仪(量子设计,美国)对中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的磁性能进行测试,磁场范围为  $-25000\text{Oe}\sim 25000\text{Oe}$ 。

### 1.4 磁流变液的制备及其流变性能测试

本研究以制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球作为分散相,以高黏度二甲基硅油为连续相,将分散相分散于连续相中制备磁流变液。将称量好的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球置于二甲基硅油中,玻璃棒搅拌均匀,然后施加超声震荡 5min 形成均匀的磁流变液,磁流变液中的磁性颗粒质量分数定为 25%。在室温下用使用 MCR301 旋转流变仪(安东帕,奥地利)处于静态剪切模式时研究磁流变液在不同磁场作用下(0, 82, 142, 186, 220 和  $250\text{kA}/\text{m}$ )的流变性能。采用比色皿直接观察法评估制备的磁流变液的沉降稳定性情况,以计算得到的沉降比和沉降时间的关系表示磁流变液的沉降稳定性。

## 2 结果与讨论

图 1 为制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球有代表

性的扫描电镜照片。从拍照的电镜图中我们可以清楚地观察到,制备的磁性颗粒呈现不规则的球形形貌,颗粒表面光滑且有部分棱角存在。需要注意的是,制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒观察到一定程度的团聚聚集现象,这主要是由于磁性颗粒本身高的表面能和磁性颗粒之间强的磁吸引作用所致。有意思的是,从破碎颗粒的扫描电镜照片中可以直接观察到中空结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球存在。此外,为了深入评价制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的形貌和微观结构,本文进一步借助透射电子显微镜进行分析观察。图 2 显示出代表性的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的透射电镜照片。从图中我们可以清楚地判别制备的样品为典型的中空介孔结构,这和前面提到的扫描电子显微镜的观察结果一致。与固体实心纳米球相比,中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球具有更低的颗粒密度,可以显著降低磁流变液分散相和连续相之间的密度不匹配,从理论上更有助于改善磁流变液的长期稳定性。此外,我们采用 Nano Measure 软件基于电镜结果直接测量中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的颗粒尺寸,其颗粒直径为 280nm 左右。

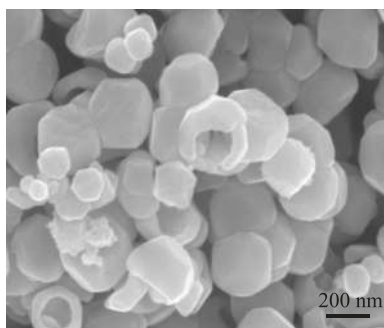


图 1 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的扫描电镜照片

Fig. 1 Scanning electron microscopic images of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres

为了确定样品的结晶结构,本研究采用 X-射线衍射法对制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球进行测试表征,结果如图 3 所示。X-射线衍射图中可以直接观察到窄的尖锐特征峰,表明测试样品具有良好的结晶结构和小的结晶尺寸。在衍射角  $2\theta$  为  $18.4^\circ$ 、 $30.2^\circ$ 、 $35.7^\circ$ 、 $37.1^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $53.4^\circ$ 、 $57.1^\circ$  和  $62.6^\circ$  处出现明显的特征衍射峰,可以很好地归属于尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面。此外,图 3 中除了

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰之外不含有归属于杂质物相的特征衍射峰,表明面制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球具有高的纯度。

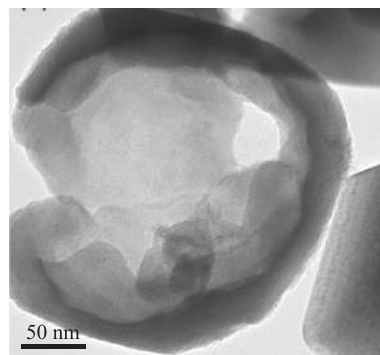


图 2 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的透射电子照片

Fig. 2 Transmission electron images of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres

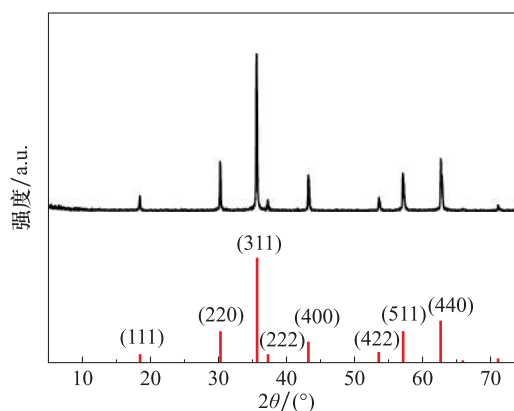


图 3 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的 X-射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres

磁流变液中分散相磁性能的强弱直接关系着制备的磁流变液的流变性能的好坏。本研究采用超导量子磁力干涉仪在室温下测量了制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的磁性能。图 4 显示了中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的室温磁化曲线。可以看到,该磁化曲线遵循朗之万顺磁性理论,呈现典型的 S 形,剩磁和矫顽力几乎为零,表明中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球呈现出磁性纳米粒子独特的室温超顺磁性。此外,从记录的磁化曲线我们可以计算得到中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的饱和磁化强度,其数值确定为  $42.4 \text{ emu/g}$ 。可以期待,特殊的磁性能使制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球在磁流变液及其器件方面具

有良好的应用前景。超顺磁性可以确保磁流变液在移除外部磁场后悬浮的磁性颗粒能够迅速地恢复到起始的均匀分散状态,而相对较高的饱和磁化强度能够赋予制备的磁流变液较大的屈服强度。

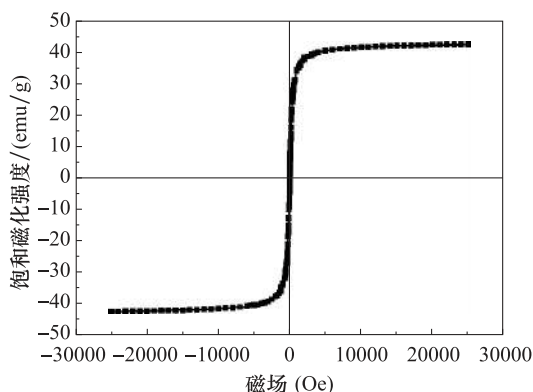


图4 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球的室温磁化曲线

Fig. 4 Magnetization curves of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres at room temperature

为了制备均匀稳定的磁流变液(质量浓度为25%),本研究将制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米球超声分散于高黏度二甲基硅油中。图5显示了制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液在施加不同强度磁场情况下(0, 82, 142, 186, 220 和 250 kA/m)的静态剪切模式测试结果。在施加的外部磁场为零时,可以观察到中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液的剪切应力与外部剪切速率基本符合线性函数关系,表现出典型的牛顿流体行为。当施加不同强度的外部磁场时,制备的磁流变液的剪切应力表现出随外部施加磁场强度的不断变强而逐渐增大的趋势,这种依赖关系可归功于磁流变液中的链状结构随着磁场强度的逐渐增大而逐渐变强<sup>[13,14]</sup>。对于同样强度的磁场,剪切速率对剪切应力的影响不大,剪切应力的数值大体保持不变,呈现出宾汉非牛顿流体行为。

屈服强度对于磁流变液的评估及其磁流变液器件的设计都是一个重要的流变参数。本研究中基于宾汉塑性流体公式对图5所示的曲线进行数值模拟用以计算磁流变液的动态屈服强度。采用 Origin 软件拟合得到的曲线外延与 Y 轴相交, Y 轴上的截距被认为是磁流变液在相应外部施加磁场下的动态屈服强度。图6显示了制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液的屈服强度与外部施加磁场强

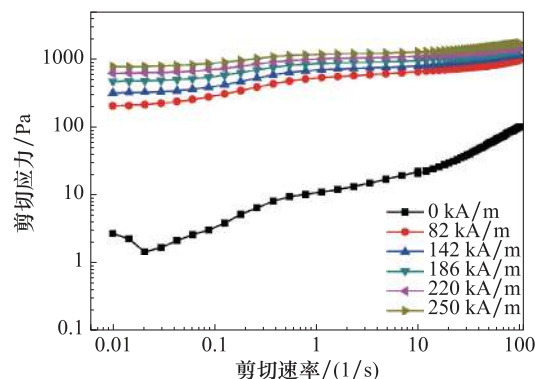


图5 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液  
剪切应力与剪切速率曲线

Fig. 5 Shear stress versus shear rate curves of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosphere-based magnetorheology fluid

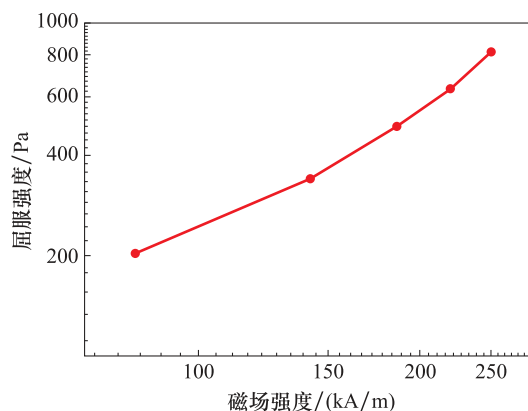


图6 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液  
屈服强度与磁场强度关系曲线

Fig. 6 Relationship between yield strength versus magnetic field strength curve of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosphere-based magnetorheological fluid

度的对应关系。从图中可知,磁流变液的动态屈服强度显示出随着外部施加磁场强度的增强而逐渐增大,该现象暗示制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液具有典型的磁流变效应。

为了考察制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液流变性能的可逆性,我们通过测试循环开关外部磁场观察磁流变液的瞬时行为进行研究,结果如图7所示。磁场作用于磁流变液的持续时间为30s,磁场关闭的持续时间为15s,测试过程中剪切速率固定为1/s。从图中我们可以清楚地观察到,当对磁流变液施加外部磁场后,磁流变液的剪切应力呈现突然和迅速的增加直到最大值;当撤掉外部磁场

后,磁流变液的剪切应力马上表现出对应的响应并降低至零,这种现象表明磁流变液中链状结构的形成和破坏是瞬时可逆的,可以通过调控外部磁场的开关实现磁流变液流变性能的智能控制<sup>[15]</sup>。需要指出的是,本研究揭示的磁流变液流变性能的可逆性也为磁流变液及其器件的长期贮存和工程应用提供了可靠保障。

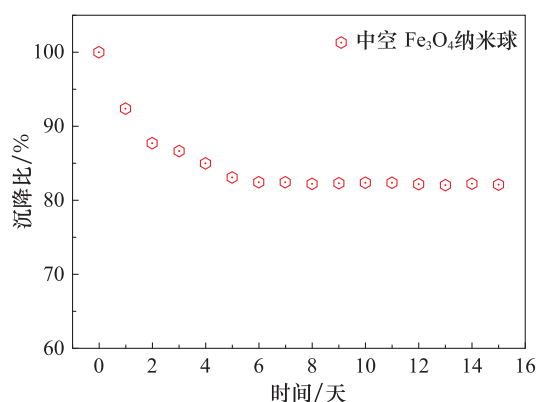


图7 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液瞬时响应曲线

Fig. 7 Transient response curve of hollow

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosphere-based magnetorheological fluid

图8为制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液的沉降比随沉降时间变化的曲线图。内部插图为制备的磁流变液在沉降前后的数码照片。在起始的沉降时间内,磁流变液出现一个较快的沉降,这主要是由于重力的影响。当沉降时间大于15h后,磁流变液的沉降曲线基本维持不变,其最终的沉降比达到85%,表明制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流

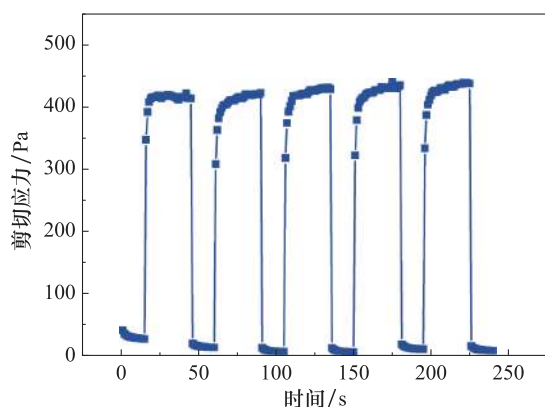


图8 中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液沉降比与时间曲线图

Fig. 8 sedimentary ratio versus time curve of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosphere-based magnetorheological fluid

变液具有突出的抗沉降能力。与现有报道的磁流变液相比<sup>[16,17]</sup>,我们制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液显示出更高的沉降稳定性,这主要归功于本研究合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球具有独特的中空结构。一方面,中空结构与固体实心结构相比具有更低的密度,可以有效地降低磁流变液载液和分散颗粒之间的密度不匹配,造就了中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液突出的沉降稳定性;另一方面,中空结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球类似一个个微小的囊泡,可以在磁流变液的载液中很好的漂浮,也从另一方面为磁流变液沉降稳定性的提升起到积极作用。

### 3 结论

本研究报道了一种新型中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液的制备及性能研究。结果表明,中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球的构建可以通过简单的一步溶解热法实现,不需要复杂的程序和额外的模板。制备的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球具有均匀的颗粒尺寸、高的饱和磁化强度和独特的超顺磁性,使其在高性能磁流变液方面具有良好的应用潜力。流变实验表明,本研究发展的中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球基磁流变液具有典型的场致增强的流变性能和显著的沉降稳定性,为磁流变液在工程领域的长期贮存和实际使用提供了有效途径。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

### 参考文献(References)

- [1] 马良,肖萍,王任胜,等. 磁流变液中磁性颗粒成链与团聚的临界特征分析[J]. 东北大学学报, 2018, 39(3): 383-388.  
<https://doi.org/10.12068/j.issn.1005-3026.2018.03.016>
- [2] Zhao P H, Li X G, Tong Y, et al. Effect of the interface between magnetic particles and carrier liquids on magnetorheological properties and sedimentation of magnetorheological fluids: A molecular dynamics simulation and experimental insights[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 342: 117377.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117377>
- [3] 陈维清,杜成斌,万发学. 表面活性剂与触变剂对磁流变液沉降稳定性的影响[J]. 磁性材料及器件, 2010, 41

- (2):55-57.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-3830.2010.02.013>
- [4] Moghadam M G E, Shahmardan M M, Norouzi M. Dissipative particle dynamics modeling of a mini-MR damper focus on magnetic fluid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 283:736-747.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.131>
- [5] Joko U Sutrisno, Purwanto A, Mazlan S A. Recent progress on magnetorheological solids: Materials, fabrication, testing, and applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(5):563-597.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201400258>
- [6] Do X P, Choi S B. High loaded mounts for vibration control using magnetorheological fluids: Review of design configuration [J]. *Shock and Vibration*, 2015, 2015:915859.  
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/915859>
- [7] Hu T, Xuan S H, Ding L, et al. Liquid metal circuit based magnetoresistive strain sensor with discriminating magnetic and mechanical sensitivity[J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2020, 314:128095.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128095>
- [8] Dong Y Z, Esmaeilnezhad E, Choi H J. Core-shell structured magnetite-poly(diphenylamine) microspheres and their tunable dual response under magnetic and electric fields[J]. *Langmuir*, 2021, 37:2298-2311.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02951>
- [9] Ruan X H, Pei L, Xuan S H, et al. The rheological responds of the superparamagnetic fluid based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow nanospheres[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 429:1-10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.003>
- [10] Wang G S, Zhao D X, Li N N, et al. Facile synthesis of hierarchically structured flower-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres for high-performance magnetorheological fluids [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 79:217-225.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.040>
- [11] Nugroho K C, Ubaidillah B, Purnama, Mas'udi A, et al. The effect of  $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  with  $x = 0, 0.25$  and  $0.5$  as nanoparticles additives in magnetorheological fluid [J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(11):114004.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/abb354>
- [12] Du Z W, Qiu Y, Niu T C, et al. Bio-Inspired passion fruit-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C nanospheres enabling high-stability magnetorheological performances[J]. *Langmuir*, 2020, 36(26):7706-7714.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00301>
- [13] 朱绪力, 孙慧敏, 刘南南, 等. 不同体积分数磁流变液对其剪切特性的影响[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(14):183-186.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-1815.2019.14.026>
- [14] Kim M J, Han W J, Kim Y H, et al. Effect of a hard magnetic particle additive on rheological characteristics of microspherical carbonyl iron-based magnetorheological fluid[J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 502:812-820.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.070>
- [15] 胡国良, 吴礼繁. 磁流变制动器结构设计研究现状分析[J]. *华东交通大学学报*, 2020, 37(5):1-8.  
<https://doi.org/10.16749/j.cnki.jecjtu.2020.05.001>
- [16] Chuah W H, Zhang W L, Choi H J, et al. Magnetorheology of core-shell structured carbonyl iron/polystyrene foam microparticles suspension with enhanced stability [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19):7311-7319.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01430>
- [17] Tong Y, Dong X F, Qi M. High performance magnetorheological fluids with flower-like cobalt particles[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26:025023.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa57cc>

# Synthesis of Hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Magnetic Nanospheres and Their Application in Magnetorheological Fluids

WANG Ruping<sup>1</sup>, LI Yakun, SI Fangfang<sup>1</sup>, QI Xiongwei<sup>1</sup>,  
GENG Jiahong<sup>1</sup>, WANG Guangshuo<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Technology Innovation Center of Modified Plastics of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Key Laboratory of New Inorganic Nonmetallic Composite of Handan, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** Magnetorheological fluid (MRF) is a rapidly developing emerging intelligent material with excellent properties, featuring fast response time, reversible rheological properties, controllable mechanical properties and a wide range of operating temperature. It is widely used in engineering fields such as shock absorbers, clutches, sensors and dampers. In this paper, hollow structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres were synthesized by using a facile one-step hydrothermal method, and then their comprehensive properties such as morphology, structure and magnetic properties were thoroughly characterized by using analytical techniques such as scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffraction and superconducting quantum magnetic interferometry, and then, a homogeneous magnetorheological fluid was prepared by using the prepared hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres as the dispersed phase, and finally the rheological properties and sedimentary stability of magnetorheological fluid were tested by rotational rheometer and direct observation method respectively.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres; hollow structure; magnetorheological fluid; sedimentary stability

**DOI:** 10.48014/pcms.20220809001

**Citation:** WANG Ruping, LI Yakun, SI Fangfang, et al. Synthesis of hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanospheres and their application in magnetorheological fluids[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2022, 1(2): 38-44.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 阀式磁流变阻尼器中磁流变液流动状态多物理场模拟

赵鹏慧<sup>1</sup>, 曾帆<sup>2</sup>, 马宁<sup>3</sup>, 王奇<sup>4</sup>, 董旭峰<sup>1,\*</sup>

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 海军潜艇学院, 青岛 266199;  
3. 大连理工大学 土木工程学院, 大连 116024; 4. 海南大学 土木建筑工程学院, 海口 570228)

**摘要:**磁流变液(Magnetorheological fluid, MRF)作为一种磁场响应型的智能流体,在阻尼减振领域受到广泛关注。MRF 的流动状态对阻尼器中的振动控制起到关键作用。本文通过多物理场模拟对 MRF 在阀式阻尼器中的流动行为进行了研究,目的在于全面的了解磁场如何改变沿磁流变阻尼器通道内 MRF 的速度分布和压降。通过创建通电线圈实现磁场的产生,随后通过调整电流改变磁通密度。磁场计算表明,在阻尼器流道最窄处,磁场几乎垂直于 MRF 流动方向。接着,基于流体流动、电场以及磁场间的多物理场耦合计算,计算分析了不同磁场下 MRF 在流道中的流速变化以及压力等特性。结果表明,在 MRF 流动方向垂直于磁场方向的流道最窄处,MRF 的流动使其受到体积力,进而使流速出现降低的趋势,在流道左右两侧产生较大压力差。此外,MRF 的流速随磁场的增大而减小,磁场强度从 0.5T 增加到 1.5T 时,MRF 流体在流道最窄处的流速降低大约 0.18m/s。

**关键词:**阻尼器;磁流变液;流动状态;多物理场

**DOI:**10.48014/pcms.20231118001

**引用格式:**赵鹏慧,曾帆,马宁,等. 阀式磁流变阻尼器中磁流变液流动状态多物理场模拟[J]. 中国材料科学进展,2024,3(1):12-19.

## 0 引言

1948 年 Rabinow 首先提出了磁流变液(Magnetorheological fluid, MRF)的概念<sup>[1]</sup>,MRF 是由可磁化的磁性颗粒和不可磁化的载液构成的悬浮液<sup>[2]</sup>,在外加磁场作用下会在毫秒间由近似牛顿流体快速转变成类固体的结构<sup>[3]</sup>。在此过程中,MRF 的屈服应力、黏度等都会显著增大,当撤去磁场后又可以快速恢复到流体状态<sup>[4]</sup>。凭借在磁场下的快速响应、阻尼力可调以及低能量需求等优点,MRF 已经在阻尼减振、旋转密封、生物医疗等工程技术领域受到广泛关注<sup>[5-8]</sup>。

近年来,计算机模拟技术因在探索 MRF 微观

尺度上的结构与力学行为表现出重要作用,已成为 MRF 理论与实际应用研究中非常重要的一环。Liu<sup>[9]</sup>等提出了一种具有高精度的双网格双分量点阵玻尔兹曼方法,采用该方法对 MRF 中磁性粒子在磁场作用下从分散状态到链状结构的聚集过程进行了计算分析。为了从微观结构探究颗粒形貌对 MRF 聚集结构的影响,Satoh 等<sup>[10,11]</sup>采用蒙特卡罗法研究了磁场作用下圆盘状及棒状磁性粒子的聚集结构,结果表明不同形状磁性粒子在磁场作用下的聚集行为表现出较大的差异,其中圆盘状颗粒在磁场下具有更紧密的堆叠结构。Peng 等<sup>[12]</sup>基于布朗动力学方法对外加磁场下 MRF 结构的相分离,链状结构尺寸统计以及聚集结构的各向异性进

\* 通讯作者 Corresponding author:董旭峰,dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期:2023-11-18; 录用日期:2023-11-17; 发表日期:2024-03-28

基金项目:本研究得到了国家自然科学基金项目(资助号 52178459 和 52008016)的资助。

行了模拟分析。研究证明磁场强度越大, 结构相分离的时间越短。磁性颗粒在磁场下的聚集结构随着剪切场流动并组成片状聚集结构, 以抑制剪切流的作用。中国科学技术大学裴雷<sup>[13-15]</sup>等在磁偶极子模型的基础上, 对磁性颗粒间弹性挤压力以及切向摩擦力的作用进行数学建模, 将这两种作用力引入 MRF 的粒子级模拟中。该研究首次揭示了 MRF 微观结构与颗粒摩擦系数( $\mu$ )之间的关系, 并提出摩擦系数的最佳范围为  $2 \leq \mu \leq 2.75$ 。在宏观模拟方面, 针对 MRF 在工程领域的应用, 科研人员主要对 MRF 阻尼器进行了有限元仿真设计, 以实现辅助设计具有不同功能的器件或者优化结构的目的。Maurya 等<sup>[16]</sup>通过数值模拟证明磁流变液在 MRF 测试区的磁通密度和温度分布最为均匀, 在 3 安培的通电线圈下可产生 1.1 T 的最大磁通密度。为控制管道振动, Xin 等<sup>[17]</sup>设计了一种剪切阀型磁流变阻尼器, 计算了最优阻尼力, 并采用有限元方法对阻尼器的磁场和电磁热场进行仿真, 确保阻尼器的温度和磁场满足实际工作条件。

综上所述, 目前 MRF 的理论研究主要集中于介观尺度的磁致取向结构和宏观尺度下 MRF 阻尼器中的磁场分布。事实上, 磁场作用下 MRF 在阻

尼器等结构中的流动状态对研究磁流变阻尼器的工作特点, 制作高性能 MRF 器件有重要参考价值。因此, 我们基于磁流体动力学, 研究了电磁场与流场耦合下不可压缩 MRF 在通过阀式阻尼器孔道中的流动行为进行了模拟研究。

## 1 模型与理论

### 1.1 模型构建

MRF 阀式阻尼器是 MRF 应用中较为广泛的一种, 在这种模式中, MRF 压力流在磁极间流动, 通过 COMSOL 软件建立与实际 MRF 阻尼器相匹配的二维几何模型, 如图 1 所示。在模拟过程中, 令 MRF 从左侧端口流入, 右侧端口流出, 中间经过缸壁与通电线圈之间的流道。当通电线圈产生磁场时, 流道中的 MRF 由于磁流变效应而转变为类固体结构而产生屈服应力和压力差。另一方面, 在这类型 MRF 装置中, MRF 不断穿过内部的各流道时, 由于流体动量方程中与磁场存在而产生的外力所导致 MRF 速度减小而产生压降, 进而产生屈服作用。在本模型中, 缸壁和活塞均为导磁材料, 相对磁导率设置为 2000。

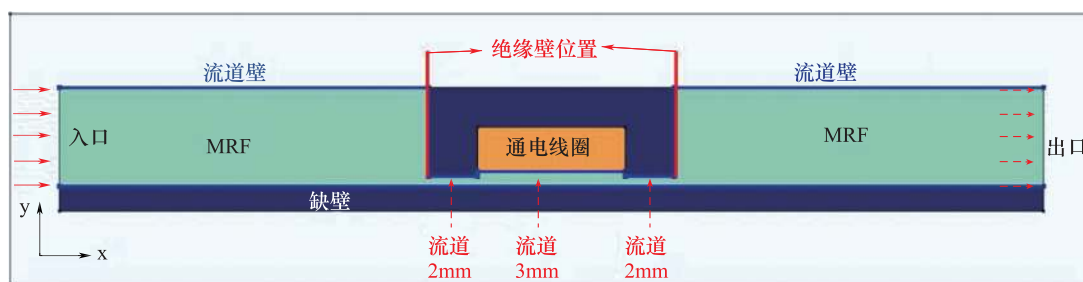


图 1 MRF 阻尼器中 MRF 流动模拟二维几何模型

Fig. 1 A two-dimensional geometric model for MRF flow simulation in MRF dampers

### 1.2 多物理场耦合

本文对磁场下 MRF 在阻尼器中的流动状态进行了有限元模拟研究, 这涉及到了流体流动、电流以及磁场间的多物理场耦合, 不同的物理场对应不同的偏微分方程, 这些方程可通过有限元方法求解。当 MRF 中颗粒体积分数为 30%~40% 时, MRF 流动和磁性颗粒的运动之间几乎没有区别。基于这种情况, 在磁流体动力学中, 每个磁性颗粒

视为流体颗粒, 磁性颗粒之间的任何相互作用, 如磁性粒子的转动、内部磁力或碰撞都不被考虑在内<sup>[18]</sup>, MRF 表现为稳定连续的不可压缩单相流体。另一方面, 根据 MRF 的组成可知, 载液通常为硅油等不导电介质, 而磁性颗粒则是良导体。基于磁性颗粒连续介质假设, 由于磁粒的存在, 在磁流体动力学中 MRF 整体上视作是良导体。如果它在磁场中运动, 就会产生电流, 从而在 MRF 中产生一种新的力, 即洛伦兹力。因此, 本文对 MRF 在磁场下的

流动状态研究基于磁性颗粒连续体假设和连续介质下 MRF 导电的假设。

经过上述的分析假设可知,MRF 流体流场与电磁场之间的耦合源于 MRF 在磁场中运动而产生感应电流,以及 MRF 中感应电流和磁场间产生的洛伦兹力。而感应电流所导致的洛伦兹力表现出与产生它们的作用而相反的效果。这将导致 MRF 在磁场中的往复运动被由此产生的洛伦兹力所破坏。

在模拟中,整个 MRF 阻尼器内的电磁场分布可以通过麦克斯韦方程组表示:

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{J} \tag{1}$$

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{3}$$

式中, $\nabla$ 是哈密顿算符, $\boldsymbol{J}$  是电流密度, $\boldsymbol{B}$  和  $\boldsymbol{E}$  分别为磁场和电场, $\boldsymbol{A}$  表示磁势。

MRF 流体以一定速度  $\boldsymbol{v}$  移动通过通电线圈产生的磁场  $\boldsymbol{B}$ ,从而产生感应电流  $\boldsymbol{J}$ 。因此,对于磁场  $\boldsymbol{B}$  中的速度场为  $\boldsymbol{v}$  的 MRF,电流密度  $\boldsymbol{J}$  表示为:

$$\boldsymbol{J} = \sigma (\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \tag{4}$$

式中, $\sigma$  为电导率。磁场和流场耦合下,MRF 受到的体积力  $\boldsymbol{F}$  表示为:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} \tag{5}$$

此外,还要求解通道中的流场。在模拟中,MRF 被认为是稳定的层流,从而在通道域中求解纳维-斯托克斯方程。

$$\rho \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + \rho (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{v} = \nabla \cdot [-p\boldsymbol{I} + \boldsymbol{K}] + \boldsymbol{F} + \rho \boldsymbol{g} \tag{6}$$

$$\rho \nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \tag{7}$$

$$\boldsymbol{K} = \mu [\nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^T] \tag{8}$$

式中  $\rho, \boldsymbol{v}, \mu$  分别表示流体密度,速度矢量和动态黏度。 $p, \boldsymbol{I}, \boldsymbol{g}$  分别表示压力场,单位矩阵以及重力场。 $\boldsymbol{F}$  表示 MRF 流动过程中受到的洛伦兹力,即体积力。

1.3 网格划分

在有限元模型中,将整个求解域看作由大量微小互连子域组成的结构,这些子域被称为单元(网格)。一般来说,网格划分的精密度决定了区域求解的精确性,但是随着网格尺寸的减小,计算成本将大幅增加。因此,在有限元模型网格划分时,不同位置的网格细化程度也不同。在位移梯度较大或者需要较高精度的区域网格划分更加精细,而边缘位置网格较大。基于此,本研究中 MRF 在阻尼器中流动模拟结构的网格划分如图 2 所示。将模拟区域划分为大量的三角形单元,对相邻区域的边界处进行更精细的网格划分,整个区域中网格介于 0.4mm~14mm 之间,其中 MRF 流动模拟区域网格尺寸约 0.4mm~2mm。网格划分后,设置 MRF 模拟参数,如表 1 所示。最后,对设置好的模型进行有限元计算,求解在历时 10s 的时间范围内 MRF 的瞬态流动。

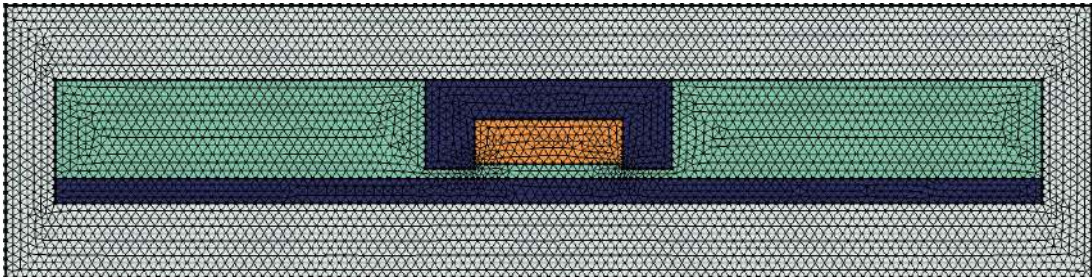


图 2 模拟区域有限元网格划分  
Fig. 2 Finite element mesh division of simulation area

表 1 模拟参数  
Table 1 Simulation parameter

| 项目 | $\varphi$ | $\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)$ | $\eta/(\text{kg}/\text{ms})$ | $\mu_r$ | $\sigma/(\text{S}/\text{m})$ | $d/\text{mm}$ | $l/\text{mm}$ | $p_0/\text{Pa}$ |
|----|-----------|-------------------------------|------------------------------|---------|------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| 数值 | 20%       | 2380                          | 0.050                        | 4       | $3.46 \cdot 10^4$            | 2             | 50            | 5000            |
| 描述 | 磁性颗粒      | MRF                           | MRF                          | MRF 相对  | MRF                          | 流道最           | 流道            | 入口              |
|    | 体积分数      | 密度                            | 黏度                           | 磁导率     | 电导率                          | 窄宽度           | 长度            | 压力              |

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁路分析

模拟中磁场由通电线圈产生<sup>[19,20]</sup>, 导线的直径为 0.8mm, 线圈匝数为 500, 接入电流为 2A, 经过有限元计算得到如图 3 所示的磁通密度分布。因为 MRF 沿着 x 方向在孔道中流动, 因此我们只显示了在 y 方向通过流道处的磁通密度分布以及磁场线穿

过狭缝处的情况。从图中可以看出, 电流为 2A 时, 在流道最窄处可产生近 1.0T 的磁场, 在 MRF 阻尼器内形成了闭合磁路。另外, 由于在活塞架两端设置了绝缘壁, 可以在一定程度上改善 MRF 阻尼器内磁感线的分布, 使得流道最窄处磁感线分布较为均匀, 方向几乎与 y 轴平行。因此, 从磁通密度和磁感线分布可知, 该模型的输入电流以及产生的磁场与 MRF 阻尼器的实际情况较为接近, 模拟设置可以较好地反映 MRF 阻尼器的真实情况<sup>[21,22]</sup>。

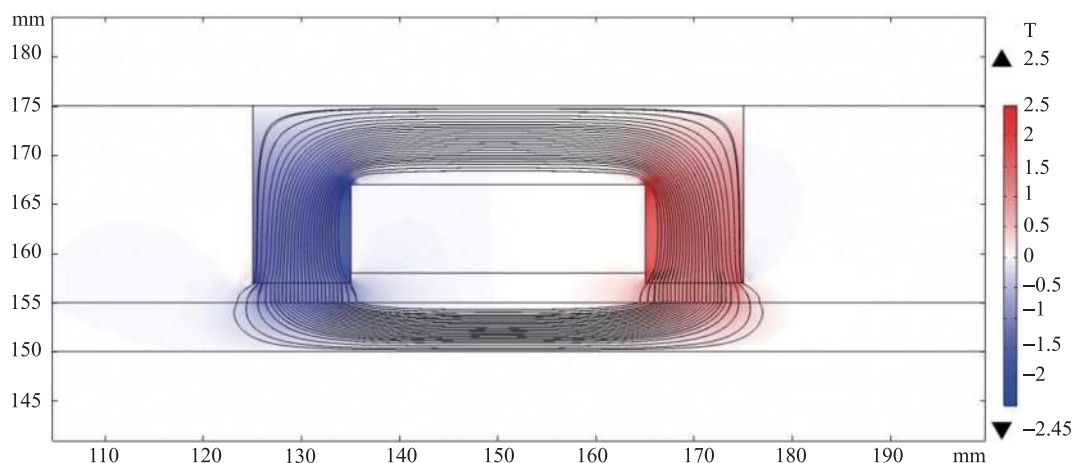


图 3 MRF 阻尼器中磁通密度和磁感线分布

Fig. 3 Magnetic flux density and magnetic induction line distribution in MRF dampers

### 2.2 体积力与压力

本研究中, 令 MRF 以压力流的方式从流道中通过, MRF 的初速度为 0, 将 MRF 入口端的压力和出口端压力分别设置为 5000Pa 和 0Pa。流体流经流道最狭窄处时, 由于此处磁场几乎与流体流动方向垂直, 所以 MRF 必然受到洛伦兹力。图 4 表示狭缝处磁场为 0.5T 和 1.0T 时, MRF 在流道中受到的体积力。从图中可以看到, MRF 在狭缝处受到与其流动方向相反的体积力(洛伦兹力), 且随着狭缝处磁场的增大, MRF 受到的力也显著增大, 这将对 MRF 在阻尼器中的正常流动产生影响<sup>[23,24]</sup>。

接下来我们计算了 MRF 在阻尼器中的压力情况。图 5(a)为模拟初始时刻系统中 MRF 的压力云图, 可以发现在流道左侧的腔体里面, MRF 的压力为 0, 而由于中间狭窄流道(仅 2~3mm)的存在, MRF 的自然流动受限, 右侧腔体则压力出现的负

值, 在开始阶段这是正常的现象, 如果流道的宽度较大则两侧腔体的压力都将趋于 0。随着 MRF 在左端入口处加载压力后, 体系中 MRF 的压力开始发生变化, 如图 5(b)。由于 MRF 受到磁场的作用, 在经过左侧流道最窄处时受到阻碍作用, 在流道中压力梯度变化急剧增大, 因此两个腔体出现显著的压力差, 右侧腔室压力变得更小。

### 2.3 流速

图 6 为通电线圈电流为 2A 产生磁场下, 系统中不同时刻 MRF 的流速与流线分布情况, 此时流道狭缝处磁场为 1.0T。由图可知, 在模拟初始时刻( $t=0$ ), MRF 的流速几乎接近于 0。随着时间推移, 在压力推动下 MRF 开始向出口端流动, 经过流道时流速明显增大, 从流道右边出来后, MRF 以喷射状流出, 并产生了较为明显的漩涡, 这也说明 MRF 经过流道从右侧的狭缝中流出时存在较大压力差。

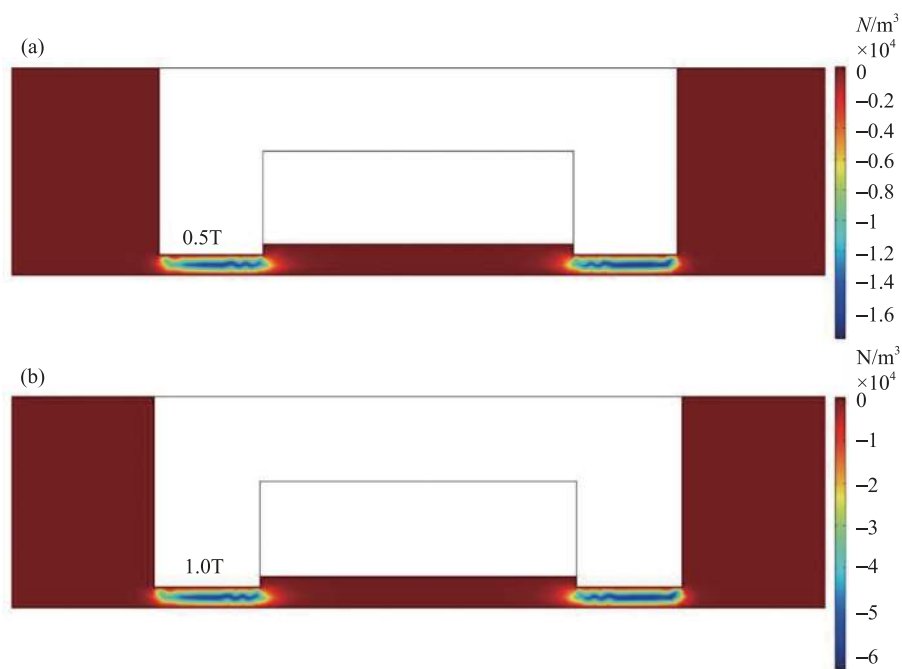


图 4 磁场下 MRF 流动时受到的体积力

Fig. 4 Volume force acting on MRF flow under magnetic field

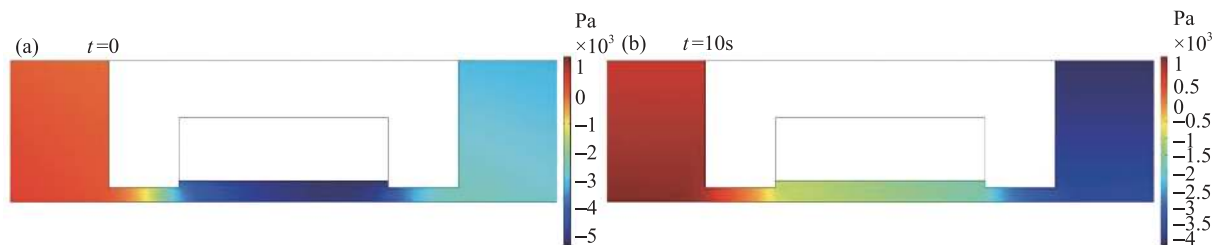


图 5 MRF 阻尼器中不同时刻 MRF 的压力

Fig. 5 Pressure of MRF at different times in MRF dampers

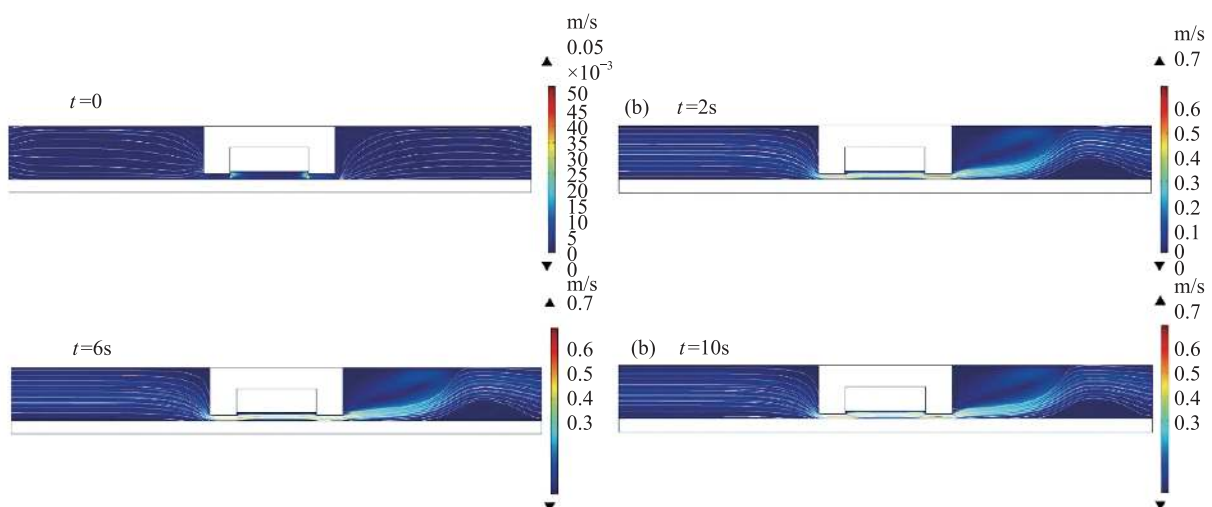


图 6 不同时刻 MRF 的流速和流线分布

Fig. 6 Flow velocity and streamline distribution of MRF at different times

为了进一步考察磁场强度对 MRF 流速的影响, 在 500 匝的通电线圈中接入 1A、2A、3A 的电流, 令流道最窄处分别产生 0.5T、1.0T 以及 1.5T 的磁场(还可以改变通电线圈的匝数来调节磁场)。同样在左侧入口处施加 5000Pa 的压力, 令 MRF 从右侧流出。然后通过域点探针监测了左侧流道最窄处 MRF 流速的变化情况, 如图 7 所示。从图中可以看出 MRF 的流速随着磁场的增加流道最窄处的流速逐渐减小, 0.5T 时狭缝处的流速为 0.74m/s, 当磁场增加到 1.5T 时, 降低到了 0.56m/s。这种变化特点表明 MRF 的流动会受到磁场的影响, 而这种影响的来源是体积力。

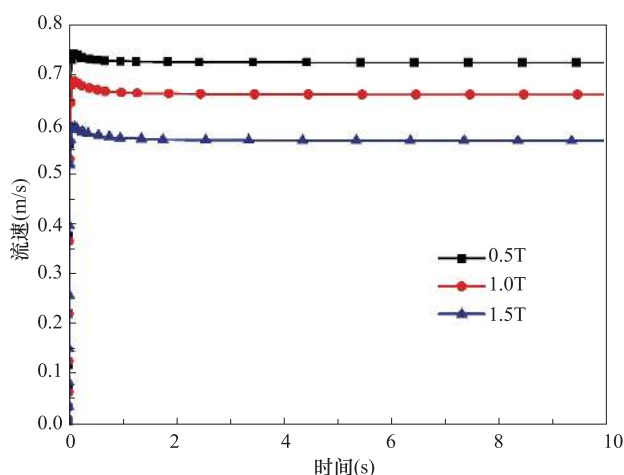


图 7 不同磁场强度下 MRF 的流速对比

Fig. 7 Velocity of MRF at different magnetic fields

进一步, 我们固定通电线圈的电流为 3A, 将线圈匝数增加到 2000, 此时流道最窄处的磁场高达 6.0T, 在日常生活中如此高的磁场是罕见的, 我们仅用该强度磁场说明磁场对 MRF 流动性的影响。在这种极强磁场下, MRF 的流动如图 8 所示。结果表明, 与 0.5T~1.5T 磁场下的 MRF 流动相比, 强磁场下流道最窄处 MRF 的流速急剧降低到 0.07m/s。不难想象, 当磁场强度继续增大, MRF 将处于停滞状态。表明调节磁场可以控制 MRF 的流动速度<sup>[25,26]</sup>, 进而调控其在阀模式下的流动行为。

### 3 结论

本文在电磁场与流体流动方程耦合下, 对 MRF 在阀式阻尼器中的流动行为进行了多物理场模拟, 磁场由通电线圈产生磁场, MRF 流体为不可压缩的

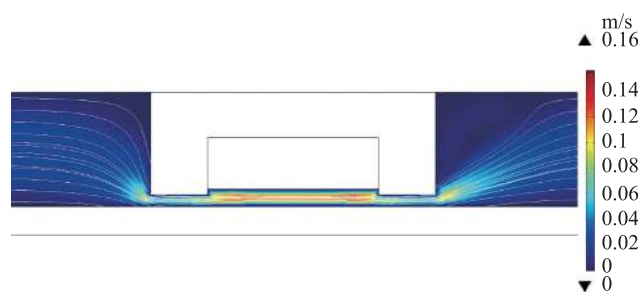


图 8 强磁场下阻尼器中 MRF 的流速和流线分布

Fig. 8 Velocity and streamline distribution of MRF in dampers under high magnetic fields

黏性单相流。经过有限元计算, 得到了 MRF 在阻尼器中流动时受到的洛伦兹力、压力以及随着时间变化的流速情况, 揭示了 MRF 在压力驱动下的流动行为。结果表明, 磁场作用于 MRF 时, MRF 的流速随磁场的增大而减小。当流道最窄处的磁通密度达到 6.0T 的极强磁场时, MRF 的流动将非常微弱, 处于几乎停止的状态这将进一步导致在流道左右的腔室产生较大的压力差。磁场下 MRF 流动状态的改变是由于其作为导电流体在流经磁场时受到洛伦兹力的作用。本研究采用的多物理场耦合方法可以为模拟 MRF 在更复杂器件中的流动问题提供了一个有意义的参考。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

### 参考文献(References)

- [1] Rabinow J. The magnetic fluid clutch[J]. Electrical Engineering, 1948, 67(12): 1167-1167.  
<https://doi.org/10.1109/EE.1948.6444497>
- [2] Zhou J, Mo J, Shao C, et al. Effects of magnetized walls on the particle structure and the yield stress of magnetorheological fluids[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2015, 389: 124-129.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.088>
- [3] De Vicente J, Klingenberg D J, Hidalgoalvarez R. Magnetorheological fluids: a review[J]. Soft Matter, 2011, 7(8): 3701-3710.  
<https://doi.org/10.1039/C0SM01221A>
- [4] 江泽琦, 刘坪, 方建华. 磁流变液的研究综述[J]. 合成润滑材料, 2018, 45(2): 27-30.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-4364.2018.02.010>
- [5] Liu G, Gao F, Wang D, et al. Medical applications of

- magnetorheological fluid: A systematic review [J]. *Smart Materials and Structures*, 2022, 31(4): 043002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ac54e7>
- [6] 郭朝阳, 黎剑锋, 薛群, 等. 内通道式磁流变阻尼器研究[J]. *实验力学*, 2008, 23(06): 485-490.
- [7] 阮晓辉, 边会婷, 赵军, 等. 用于提高剪力墙性能的大尺度磁流变阻尼器的力学性能研究[J]. *实验力学*, 2020, 35(05): 759-770.  
<https://doi.org/10.7520/1001-4888-19-199>
- [8] 丁欢, 韩光辉, 邓华夏, 等. 视觉引导的磁流变振动控制方法[J]. *实验力学*, 2021, 36(04): 491-498.  
<https://doi.org/10.7520/1001-4888-20-207>
- [9] Liu X, Liu H, Liu Y. Simulation of magnetorheological fluids based on Lattice Boltzmann method with double meshes[J]. *Journal of Applied Mathematics*, 2012, 2012: 1-16.  
<https://doi.org/10.1155/2012/567208>
- [10] Satoh A, Aoshima M. 3D Monte Carlo simulations of a magnetic disk-like particle dispersion[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2011, 289(1): 53-62.  
<https://doi.org/10.1007/s00396-010-2320-9>
- [11] Satoh A. Monte Carlo simulations on phase change in aggregate structures of ferromagnetic spherocylinder particles[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 504: 393-399.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.081>
- [12] Peng Y B, Ghanem R, Li J. Investigations of micro-structured behaviors of magnetorheological suspensions[J]. *Journal of Intelligent Material Systems & Structures*, 2012, 23(12): 1351-1370.  
<https://doi.org/10.1177/1045389X12447288>
- [13] Pei L, Xuan S, Wu J, et al. Experiments and simulations on the magnetorheology of magnetic fluid based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow chains[J]. *Langmuir*, 2019, 35(37): 12158-12167.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01957>
- [14] Pei L, Xuan S, Pang H, et al. Influence of interparticle friction on the magneto-rheological effect for magnetic fluid: a simulation investigation[J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(11): 115002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ababe3>
- [15] Pei L, Ma Z, Ma D, et al. Simulations on the rheology of dry magneto-rheological fluid under various working modes[J]. *Smart Materials and Structures*, 2021, 31(1): 015031.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665x/ac36ad>
- [16] Maurya C S, Sarkar C. Magnetic and transient temperature field simulation of plate-plate magnetorheometer using finite-element method[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2020, 56(4): 1-9.  
<https://doi.org/10.1109/tmag.2019.2960237>
- [17] De-kui X, Song-lin N, Hui J, et al. Characteristics, optimal design, and performance analyses of MRF damper[J]. *Shock and Vibration*, 2018, 2018 (PT. 6): 64549321. 1-6454932. 17.  
<https://doi.org/10.1155/2018/6454932>
- [18] Llorente V J, Pascau A. Numerical simulations of magnetorheological fluids flowing between two fixed parallel plates[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2019, 74: 151-169.  
<https://doi.org/10.1016/j.apm.2019.04.047>
- [19] 王金刚, 王治国. 磁流变阻尼器阻尼性能仿真研究[J]. *石油机械*, 2006(10): 19-22+1.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-4578.2006.10.007>
- [20] 赵玉亮, 徐赵东, 许飞鸿. 基于全构件模型的磁流变阻尼器磁路分析及测试[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2017, 47(03): 565-570.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-0505.2017.03.025>
- [21] 李国全, 黄子齐, 陈俊杰. 磁流变液制备及其流动特性有限元仿真[J]. *机电工程技术*, 2023, 52(09): 84-88.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1009-9492.2023.09.018>
- [22] 许飞鸿, 徐赵东. 多级线圈磁流变阻尼器磁路分析[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(01): 100-104.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-0505.2016.01.017>
- [23] Gedik E, Kurt H, Recebli Z, et al. Two-dimensional CFD simulation of magnetorheological fluid between two fixed parallel plates applied external magnetic field[J]. *Computers & fluids*, 2012, 63: 128-134.  
<https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2012.04.011>
- [24] Szabo P S B, Frueh W G. The transition from natural convection to thermomagnetic convection of a magnetic fluid in a non-uniform magnetic field[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 447: 116-123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.028>
- [25] Kemerli M, Engin T. Numerical analysis of a monotube mixed mode magnetorheological damper by using a new rheological approach in CFD[J]. *Rheologica Acta*, 2021, 60(1): 77-95.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-020-01252-2>
- [26] Zhang S, Zhou J, Shao C. Numerical investigation on yielding phenomena of magnetorheological fluid flowing through microchannel governed by transverse magnetic field[J]. *Physics of Fluids*, 2019, 31(2): 022005.  
<https://doi.org/10.1063/1.5079624>

# Multi-Physical Field Simulation of Magnetorheological Fluid Flow State in Valve Magnetorheological Damper

ZHAO Penghui<sup>1</sup>, ZENG Fan<sup>2</sup>,  
MA Ning<sup>3</sup>, WANG Qi<sup>4</sup>, DONG Xufeng<sup>1,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;  
2. Naval Submarine Academy, Qingdao 266199, China; 3. School of Civil Engineering, Dalian University of  
Technology, Dalian 116024, China; 4. School of Civil Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** Magnetorheological fluid (MRF) is a kind of magnetic field responsive intelligent fluid, which is widely concerned in the field of damping and vibration reduction. The flow state of MRF plays a key role in vibration control in dampers. In this work, the flow behavior of magnetorheological fluid (MRF) in a valve damper is studied through multi-physical field simulations. The objective is to comprehensively comprehend the influence of the magnetic field on the velocity distribution and pressure drop of the MRF within the damper channel. The magnetic field is generated by creating an electrified coil, and the magnetic flux density is subsequently changed by adjusting the current. The magnetic field calculation shows that the magnetic field is almost perpendicular to the MRF flow direction at the narrowest part of the damper channel. Next, based on the coupling calculation of multiple physical fields between fluid flow, electric field, and magnetic field, the flow velocity and pressure characteristics of MRF in the flow channel were calculated and analyzed. The results indicate that at the slit where the MRF flow direction is perpendicular to the magnetic field direction, the volume force acting on the MRF reduces its flow velocity, resulting in a significant pressure difference between the left and right sides of the flow channel. Additionally, the flow rate of MRF exhibits a decrease as the magnetic field strength increases. When the magnetic field strength increases from 0.5 T to 1.5 T, the flow rate of MRF fluid at the narrowest part of the flow channel decreases by about 0.18 m/s.

**Keywords:** Damper; magnetorheological fluid; flow state; multi-physical field

**DOI:** 10.48014/pcms.20231118001

**Citation:** ZHAO Penghui, ZENG Fan, MA Ning, et al. Multi-physical field simulation of magnetorheological fluid flow state in valve magnetorheological damper[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2024, 3(1): 12-19.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 碳纳米管纤维化学改性对电学性能和机电响应的影响

朱苏峰, 赵增辉, 岳银平, 董旭峰\*, 齐 民

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:**碳纳米管纤维的机电响应与碳纳米管网络在电磁力驱动下的致密化过程相关。研究碳纳米管纤维的电学性能与机电响应的相互影响对分析碳纳米管纤维的微观结构具有理论意义, 对相关柔性电子器件的开发亦具有指导意义。本文通过分析双氧水氧化和碘修饰的碳纳米管纤维的内部结构特点, 探索碳纳米管导电网络与机电响应之间的关系。结果表明, 无定型碳等杂质阻碍电子传输和碳纳米管网络变形。经双氧水氧化处理后, 纤维内部碳纳米管表面杂质减少, 碳纳米管间的范德华力提高, 碳纳米管网络的变形能力增强, 由温度升高导致纤维弹性模量下降的负面影响减弱; 在碘修饰的碳纳米管纤维内部, 碳-碘键有效增强碳纳米管之间的相互结合力, 显著提高其力学性能和导电性, 但阻碍碳纳米管网络的收缩, 导致机电响应变弱。双氧水氧化处理比碘修饰更有利于提高碳纳米管纤维在机电响应中的收缩变形能力。

**关键词:**碳纳米管纤维; 机电响应; 导电通路; 微观结构变化; 化学修饰

**DOI:**10.48014/pcms.20240218001

**引用格式:**朱苏峰, 赵增辉, 岳银平, 等. 碳纳米管纤维化学改性对电学性能和机电响应的影响[J]. 中国材料科学进展, 2024, 3(2): 20-28.

## 1 引言

碳纳米管纤维是由轴向排列的碳纳米管组装而成的纤维材料, 具有出色的力学和电学性能, 同时兼具轻质、高比表面积、高导热性, 以及优异的柔韧性等特点<sup>[1,2]</sup>。在先进的柔性电子器件领域(如人工肌肉、储能、传感织物等), 碳纳米管纤维成为兼具高导电性与柔性的理想导电骨架材料之一<sup>[3-5]</sup>。碳纳米管纤维具有跨尺度的多级微观结构, 即纳米级的多壁碳纳米管, 由多根碳纳米管紧密排列组装而成的碳纳米管束, 以及由碳纳米管束组成的微米级的碳纳米管网络<sup>[2,6]</sup>。与传统的致密金属导线不同, 当电流通过碳纳米管纤维时, 纤维内部的碳纳米管网络会发生快速、可逆的集体收缩行为, 宏观表现为机电响应(Electromechanical response)<sup>[7,8]</sup>。

对该现象的机理解释是: 碳纳米管纤维中参与导电的碳纳米管可视为同向的微小电流通道, 在电磁力的作用下相邻的碳纳米管之间相互吸引, 导致碳纳米管网络的收缩<sup>[7,9]</sup>。基于机电响应特性的电磁型纤维人工肌肉, 可将电能简单且可控地转化为纤维的扭转和收缩运动, 且在多种工作环境下表现出良好的适应性<sup>[7,8,10]</sup>。此外, 基于机电响应中伴随电流所产生的焦耳热, 碳纳米管纤维可作为热源, 与高分子聚合物材料进行复合, 制备兼具高收缩行程和高功率密度的鞘核结构人工肌肉<sup>[11-13]</sup>。

碳纳米管纤维的机电响应涉及纤维弹性模量的变化、由电磁力驱动的结构收缩以及焦耳热导致的热膨胀等复杂微观结构变化过程。在研究机电响应时, 方波电信号刺激下的载荷-时间曲线是主要的表征数据。这些曲线通常呈现出三个现象: 首次

\* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2024-02-18; 录用日期: 2024-02-26; 发表日期: 2024-06-28

基金项目: 本研究得到中央高校基本科研业务费(资助号 DUT22QN203 和 2023YGD03)的资助。

电信号刺激时的快速载荷下降,连续电刺激过程中的稳定且快速的载荷跳跃响应,以及电刺激结束后载荷缓慢增加<sup>[14]</sup>。在首次电信号刺激时,载荷下降与电磁力驱动的碳纳米管网络收缩行为存在矛盾。此外,与金属材料相比,碳纳米管纤维具有更高的电阻率和更明显的焦耳热现象。焦耳热会导致碳纳米管纤维的弹性模量随着温度升高而降低,这同样与碳纳米管网络收缩行为相矛盾<sup>[15]</sup>。李清文团队<sup>[9]</sup>对比首次电信号刺激的快速载荷下降与电刺激结束后的缓慢载荷增加过程,提出电流改变了碳-碳 $\pi$ 键电子轨道并影响了平面间 $\sigma$ 键的强度,载荷响应的快慢表明碳纳米管网络结构对弹性模量变化的响应速率存在差异。董旭峰团队<sup>[14]</sup>从载荷衰减的出现条件的角度分析,提出载荷衰减是由于碳纳米管网络中的连接点受到电磁力的影响。连接点中的碳纳米管受到附近相邻的碳纳米管的电磁力吸引,导致连接点处的碳纳米管之间的距离增加,减弱了范德华力的连接作用,从而导致弹性模量的降低。为防止碳纳米管纤维由于焦耳热而烧断,相关研究中通常限制电信号不超过 150mA,所产生的电磁力本身并不高,但机电响应却可以产生 5~10MPa 的收缩应力。针对这一现象,彭慧胜团队<sup>[8]</sup>提出受安培定律支配的电磁力是驱动的主要动力,而纤维内部结构中的部分物理缠绕连接点形成了支点,在碳纳米管网络中形成了杠杆,从而放大了收缩应力。

目前,关于碳纳米管纤维的机电响应的研究,着重于分析模量变化和在微观结构中的力传递。电学性能是机电响应的基础,因此探索碳纳米管网络导电通路与机电响应之间的关系具有重要意义。碳纳米管纤维的电阻由两部分组成:碳纳米管自身电阻和碳纳米管间的接触电阻。其中碳纳米管界面的接触电阻对整体导电性能起主导作用。研究表明,纤维内部的电子传递更多依赖于变程跳跃机制,即电子从一根碳纳米管跃迁到另一根碳纳米管<sup>[15]</sup>。碳原子在结晶形成碳纳米管的同时还会形成无定型碳、碳颗粒等副产物,而电子在碳纳米管中传输时遇到这些不导电的杂质会发生散射现象,从而降低碳纳米管纤维的导电能力<sup>[9,16]</sup>。相比于强酸氧化去除无定型碳等副产物,双氧水氧化更温和且不破坏碳纳米管网络结构<sup>[17]</sup>。碘单质是一种路

易斯酸,可与共轭性高分子反应,使高分子链失去部分电子,碘单质得到电子形成  $I^{3-}$  或  $I^{5-}$ ,而高分子链上的电子空缺形成空穴,这些空穴可以在高分子链上自由移动传输电荷。利用碘单质对碳纳米管进行改性,可以使碳纳米管的  $\pi$ - $\pi$  电子体系中的空穴数量增多,电子的传递能力得到提高,增加电导率<sup>[18,19]</sup>。碳纳米管纤维的电学性能与机电响应具有许多相同的影响因素,如碳纳米管束的有序度、碳纳米管间的结合力和无定形碳等杂质。本文通过双氧水氧化和碘修饰两种化学改性方法提高碳纳米管纤维的电学性能,利用数学模型计算分析碳纳米管网络结构与其电学及力学性能的联系,并通过机电响应测试分析纤维内导电通道对碳纳米管网络收缩变形能力的影响。

## 2 材料与制备

碳纳米管纤维由北京碳垣新材料科技有限公司提供,采用化学气相沉积浮动纺丝法制备。为提高纤维的力学和电学性能,本文采用双氧水氧化和碘修饰两种化学方法进行改性处理。

双氧水氧化处理的步骤如下:将碳纳米管纤维缠绕在玻璃棒上,浸泡在 30% 双氧水中 72h,然后置于装有乙醇的试管中进行超声清洗 1min,最后在烘箱中干燥,得到氧化处理后的样品。

碘修饰的碳纳米管纤维制备步骤如下:首先将长 15~20cm 的纤维两端用胶带粘贴在  $\Phi$  40mm $\times$ 80mm 的聚四氟乙烯内胆壁上,使纤维悬浮在内胆内,然后加入 5g 碘单质,缠绕少量生料带在内胆口,放入反应釜中,在 200℃ 真空干燥箱中保温 8 小时进行碘熏处理。处理后,将纤维取出,缠绕在玻璃棒上,两端用胶带固定,放入装有乙醇的试管中超声清洗 1min,然后在烘箱中干燥,得到碘修饰的样品。

机电响应的表征主要依靠对载荷-时间曲线的分析。如图 1a 所示,具体的制样及测试方法如下:首先,剪下一段长度约为 40mm 的碳纳米管纤维,将其放置在一张长方形纸的中间。纸片中央有一个矩形孔,尺寸为 10mm $\times$ 20mm。然后,通过导电银胶将碳纳米管纤维和两根铜导线粘接在孔的上下边缘,以确保测试长度为 20mm。经过 150℃ 的

干燥 1 小时固化导电银胶后,载有样品的纸片的上下两段通过台式万能试验机(型号 HY-0580,配备 1 N 拉力传感器,Futek LSB 200)的夹具固定,并剪去纸片两侧多余部分。较慢的应变速率是保持碳纳米管纤维伸直和抗蠕变的重要条件。为提高试验效率,将加载策略分为两个阶段。在第一阶段,以  $2\text{mN} \cdot \text{s}^{-1}$  的应力速率将纤维拉伸至目标载荷 0.1N;第二阶段,采用  $0.01\text{mm}/\text{min}$  的小应变速率缓慢拉伸纤维,保持载荷稳定,并施加占空比 50% 的方波电信号刺激。如图 1b 所示,通过计算载荷-

时间曲线中电信号刺激时的曲线跳动值,评估纤维的收缩力。

通过台式万用表(Keithley DMM6500)以四探针法测量纤维电阻值,并结合扫描电镜照片测定纤维直径,计算电导率;使用红外相机(Fotric 615C)记录碳纳米管纤维因焦耳热而升高的温度。利用场发射扫描电镜(Zeiss Supra 55)对所有碳纳米管纤维的表面形貌进行表征,并对碘修饰的碳纳米管纤维进行成分分析能谱面扫分析。

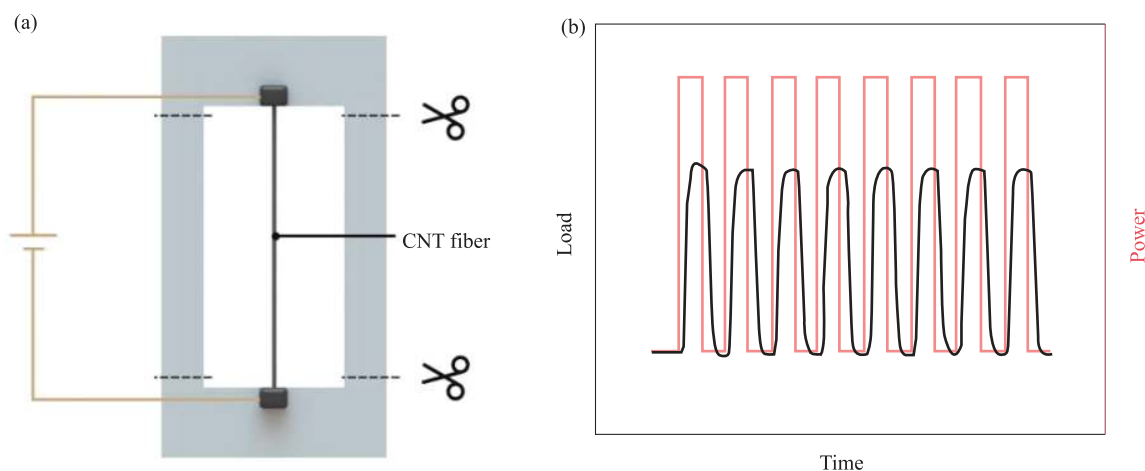


图 1 碳纳米管纤维机电响应测试样品的示意图(a)与载荷-时间曲线中方波信号下的载荷跳动现象(b)

Fig. 1 Schematic diagram of CNT fiber sample in the electromechanical response test(a) and the load jump under the square-wave power input in the load-time curve(b)

### 3 结果与讨论

如图 2 和表 1 所示,双氧水氧化处理的纤维表面有轻微解捻现象,但其与碳纳米管纤维原丝直径尺寸接近,均为  $53\mu\text{m}$ ,且外表面均相对光滑;而碘修饰的碳纳米管纤维直径收缩为  $45\mu\text{m}$ ,外表面出现纤维收缩后留下的褶皱形貌。双氧水氧化后的样品在去除无定形碳等副产物后电学性能有明显提升,电阻值由  $33\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  降低至  $25\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ,而电导率提高 32% 至  $1.81 \times 10^5 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。碘修饰的碳纳米管纤维具有最为出色的电学性能,电阻值降低至  $12\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ,电导率提升 282% 至  $5.24 \times 10^5 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,表明碘的插入可以显著改善碳纳米管网络内界面之间的电子传递,从而提高纤维整体的电学性能。

表 1 碳纳米管纤维电学性能

Table 1 Electrical properties of CNT fibers

|                  | 电阻值<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | 直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 电导率<br>( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 焦耳热<br>( $^{\circ}\text{C} @ \text{mA}$ ) |
|------------------|------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 碳纳米管纤维           | 33                                       | 53                      | $1.37 \times 10^5$                        | 106@80                                    |
| 双氧水氧化的碳<br>纳米管纤维 | 25                                       | 53                      | $1.81 \times 10^5$                        | 84@100                                    |
| 碘修饰的碳纳米<br>管纤维   | 12                                       | 45                      | $5.24 \times 10^5$                        | 45@100                                    |

碳纳米管纤维中的碳纳米管网络在反复加载时会发生应变强化现象,导致其内部空隙减少,密度增加,从而影响碳纳米管纤维的力学性能与机电响应。为排除样品差异以及应变强化对分析准确性的影响,本文对纤维样品进行循环预拉伸训练,具体为以  $1\text{mm}/\text{min}$  的加载速率和 0.5N 的载荷上限循环加载 10 次。图 3 为碳纳米管纤维的应力-

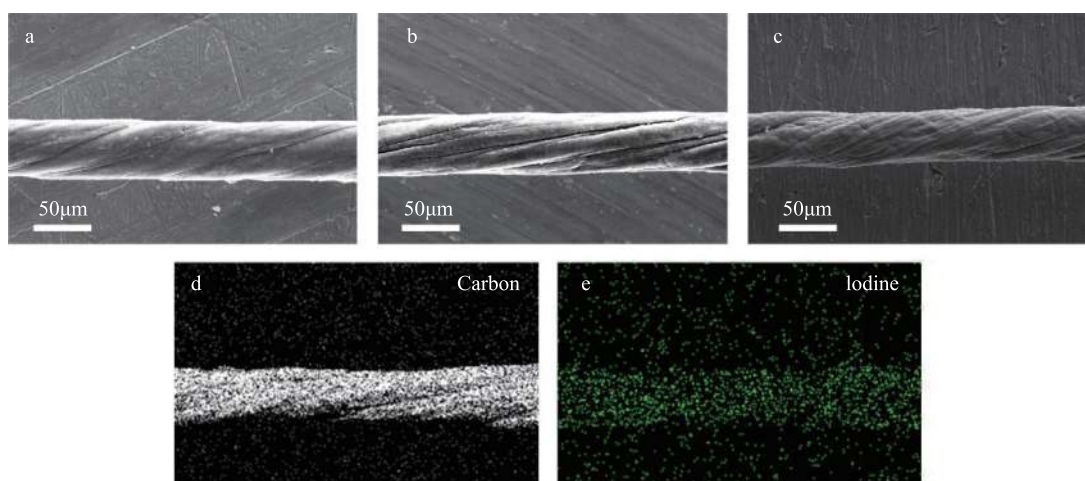


图2 碳纳米管纤维(a)、双氧水氧化的碳纳米管纤维(b)、碘修饰的碳纳米管纤维(c)的扫描电镜照片,以及碘修饰的碳纳米管纤维的碳元素(d)与碘元素(e)的成分分析能谱面扫照片

Fig. 2 Scanning electron microscope images of pristine carbon nanotube(CNT) fiber(a), hydrogen peroxide oxidated CNT fiber(b) and iodine decorated CNT fiber(c). Energy-dispersive spectroscopy mapping images of carbon elements(d) and iodine elements(e) for iodine decorated CNT fiber

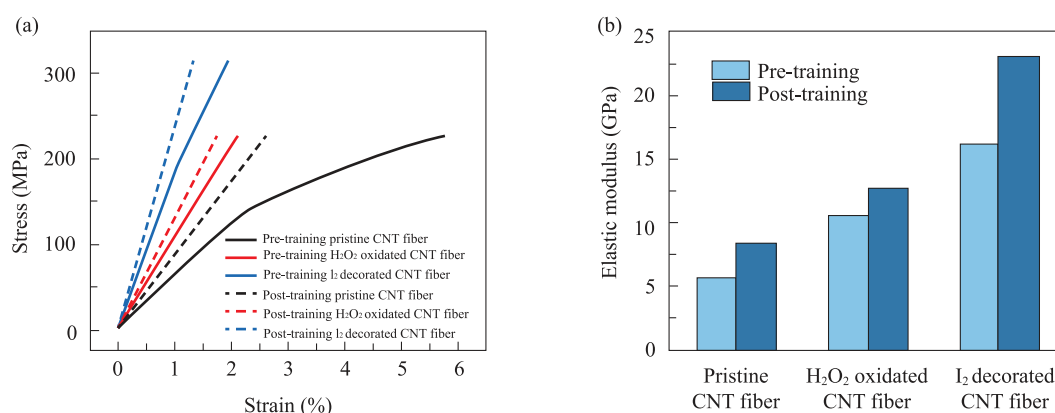


图3 碳纳米管纤维的应力-应变曲线(a)与弹性模量(b)

Fig. 3 Stress-strain curve(a) and elastic modulus(b) of CNT fibers

应变曲线,碘修饰的纤维有着最出色的力学性能,初始弹性模量为16.23GPa,预拉伸训练后的弹性模量为22.93GPa,相较于碳纳米管纤维原丝分别提升185%与173%。双氧水氧化的纤维也表现出提升的力学性能:初始弹性模量提升85%,达到10.56GPa,预拉伸训练后的弹性模量提升52%,达到12.74GPa。

应力-应变曲线反映内部结构与力学行为之间的联系,是分析碳纳米管纤维内部微观网络结构的

重要依据。为了进一步分析改性的碳纳米管纤维中微观结构的变化,本文选择了数学模型来分析碳纳米管纤维改性前后的应力-应变曲线。Park等<sup>[20]</sup>提出了一个数学模型,用于描述碳纳米管纤维在变形过程中的力学行为。该模型在常规应力-应变曲线的基础上,将模量-应变曲线分为伸直区和滑移区。伸直区描述了类似生物层次结构中组件的伸直行为,而滑移行为则遵循短纤维纱线理论。拉伸条件下的力学行为可表示为:

$$\sigma_y(\epsilon_y) = \int_0^{\epsilon_y} \left[ \frac{2}{\delta} \left( \frac{\epsilon_s}{\delta} \right) \exp \left[ -\left( \frac{\epsilon_s}{\delta} \right)^2 \right] \right] \left[ k \left( 1 - \frac{\epsilon_y - \epsilon_s}{2\epsilon_{max}} \right) (\epsilon_y - \epsilon_s) \right] d\epsilon_s \quad (0 \leq \epsilon_y - \epsilon_s < \epsilon_{fail}) \quad (1)$$

式中,  $\sigma_y$  为碳纳米管纤维上的应力,  $\epsilon_y$  为碳纳米管纤维的应变,  $\epsilon_s$  为矫直应变,  $\delta$  为比例参数,  $\epsilon_{max}$  为最大可滑动应变, 定义为  $L/2$ ,  $L$  为结构单元的特征长度,  $\epsilon_{fail}$  为结构单元之间不产生摩擦力的结构单元应变,  $k$  是一个混合系数, 定义为  $2\mu G/r$ , 描述了结构单元之间的相互作用,  $\mu$  是摩擦系数,  $G$  是侧压力,  $r$  是组件的半径。参数  $\delta$  和  $k$  描述了结构部件

之间的对齐度和紧凑度, 其中低比例参数  $\delta$  表示高度紧凑和有序的结构, 高混合系数  $k$  反映了单元之间较强的相互作用。

如图 4 所示, 碳纳米管纤维改性前后的应力-应变曲线拟合计算结果可靠, 决定系数  $R^2$  均大于 0.99。计算结果中参数  $\delta$  均达到设定范围下限 0.001, 表明改性前后的碳纳米管纤维均具有紧凑有

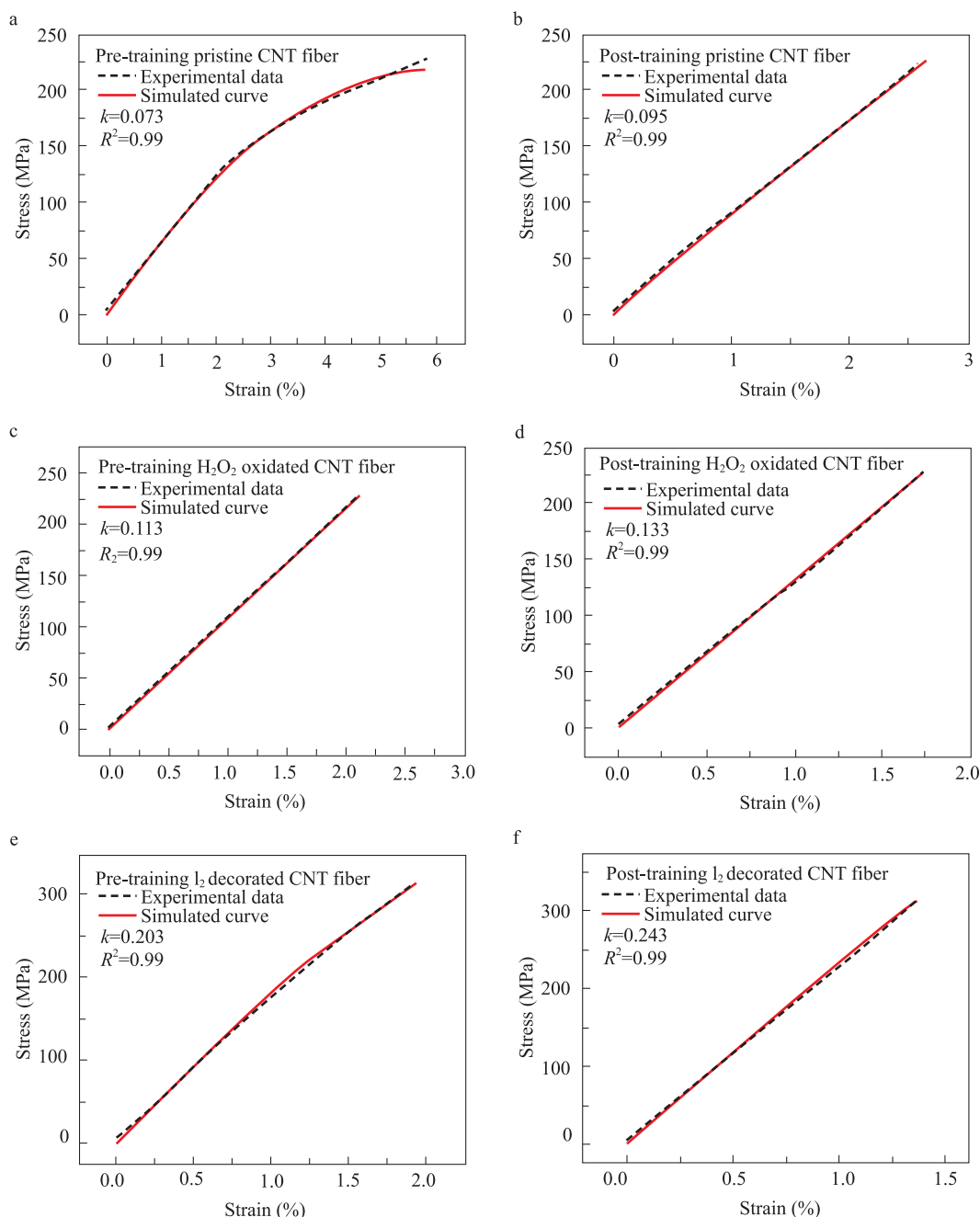


图 4 碳纳米管纤维原丝(a)(b)、双氧水氧化的纤维(c)(d)以及碘修饰的纤维(e)(f)的应力-应变曲线与数学拟合计算结果

Fig. 4 Stress-strain curves and mathematical fitting results of pristine CNT fiber(a)(b), hydrogen peroxide oxidated CNT fiber(c)(d) and iodine decorated CNT fiber(e)(f)

序的网络结构;而混合系数  $k$  是主要变化的参数,表明改性前后的微观结构的主要变化为碳纳米管之间的结合力。双氧水氧化的纤维在预拉伸训练前后的混合参数  $k$  分别为 0.113 和 0.133,均高于碳纳米管纤维原丝的 0.073 和 0.095,但明显小于碘修饰的纤维的 0.203 和 0.243。这一结果与电学性能测试以及弹性模量结果一致。双氧水氧化去除了无定形碳等杂质后,纤维微观结构中的碳纳米管表面变得洁净,这有利于碳纳米管之间通过范德华力相互吸引,增强了碳纳米管网络的稳定性,同时也有利于电子在碳纳米管之间的相互传递。碘修饰的碳纳米管纤维内部存在碳-碘键,而最高的混合系数  $k$  表明碘修饰的纤维内部碳纳米管之间可通过碳-碘键连接,碳纳米管之间的结合力明显高于依赖范德华力连接的另外两个样品。碳纳米管之间通过碳-碘键连接不仅增加了导电通道,同时也增强了碳纳米管网络的稳定性。因此,碘修饰的碳纳米管纤维具有最高的电学与力学性能。

碳纳米管纤维的机电响应中的收缩力主要与驱动碳纳米管网络中收缩的电磁力有关,且符合安培定律中安培力随电流的增加而增大的规律。因此,降低碳纳米管纤维电阻,减少发热,提高通过纤维电流是最有效的提升收缩力的方法。由表 1 所示,碳纳米管纤维原丝在 80mA 电流下的温度为 106℃,而双氧水氧化的纤维在 100mA 电流时,温度降低至 84℃,碘修饰的纤维在 100mA 的电流条件下,温度仅为 45℃,表明碘修饰的纤维具有更高的可通过电流的上限。如图 5a-b 所示,三种纤维的实际收缩力和收缩应力均随电流增加而增大。本文着重于碳纳米管网络微观结构与机电响应之间的联系,因此不讨论各样品在极限电流条件下的驱动性能。为防止纤维过热烧断,碳纳米管纤维原丝的最大电流设置为 80mA,此时的收缩力与收缩应力分别为 12.4mN 和 5.62MPa。双氧水氧化的纤维在 80mA 电刺激下的收缩力与收缩应力分别提高至 18.6mN 和 8.43MPa,在 100mA 电刺激下的收缩力与收缩应力分别为 21.5mN 和 9.75MPa。碘修饰的纤维在 80mA 电刺激下的收缩力与收缩应力分别为 9.2mN 和 5.78MPa,在 100mA 电刺激下的收缩力与收缩应力分别为 14.6mN 和 9.18MPa。

其中,在相同电流条件下,双氧水氧化的碳纳

米管纤维具有最大的收缩力与收缩应力,而碘修饰的纤维收缩性能不及碳纳米管纤维原丝。在碘修饰的碳纳米管纤维微观结构中,碳-碘键增强了碳纳米管之间的相互结合,密实结构并增强力学与电学性能,同时碳-碘键也限制了碳纳米管网络的变形能力,成为碳纳米管网络收缩的阻碍。双氧水氧化的碳纳米管纤维有两个收缩力提高的原因。首先,电子在无定形碳等杂质的散射是碳纳米管纤维焦耳热的主要来源之一,碳纳米管纤维的弹性模量对温度较为敏感,而模量随温度的升高而降低,因此减少无定形碳等杂质可以有效降低纤维的温度,减弱温度升高导致模量降低的负面影响,从而提升纤维的收缩能力。图 5a-b 所示实验数据支持该原理,碳纳米管纤维原丝与双氧水氧化样品在低电流阶段的收缩能力接近,而当电流高于 60mA 时,碳纳米管原丝的收缩趋势放缓,双氧水氧化的纤维在电流高于 80mA 时收缩力与收缩应力增长趋势放缓,对比之下相同电流下温度最低的碘修饰的纤维却并未出现收缩趋势放缓的现象,表明温度升高导致模量降低的现象不利于碳纳米管纤维的收缩。其次,无定型碳等杂质受热膨胀变形占据空间,阻碍了机电响应中碳纳米管网络的变形,因此具有整洁的碳纳米管网络的双氧水氧化纤维具有更强的收缩能力。

为了进一步分析碳纳米管纤维对机电响应的影响,本文对三种纤维施加了不同频率的 3.5V 占空比 50% 的方波电信号。由于纤维之间电阻值的差异,在 3.5V 信号下,2cm 的碳纳米管纤维原丝中实际电流约为 55mA,双氧水氧化纤维中电流约为 70mA,而碘修饰纤维中电流约为 145mA。如图 5c-d 所示,由于明显的电流差异,碘修饰的碳纳米管纤维在 2Hz 和 5Hz 的低频下具有明显高于另两种纤维的收缩力与收缩应力,表明碳纳米管纤维实际通过的电流大小是影响纤维收缩力的主要因素。然而,具有更大电磁收缩驱动力的碘修饰的碳纳米管纤维,在 8Hz 和 10Hz 的高频电信号下的实际收缩力(7.4mN 和 5.4mN)与双氧水氧化的碳纳米管纤维接近(6.7mN 和 5.5mN)。但碘修饰的纤维中电流(145mA)是双氧水氧化的纤维中电流(70mA)的两倍。该现象表明双氧水氧化的碳纳米管纤维在高频电信号下具有出色的快速收缩变形能力。

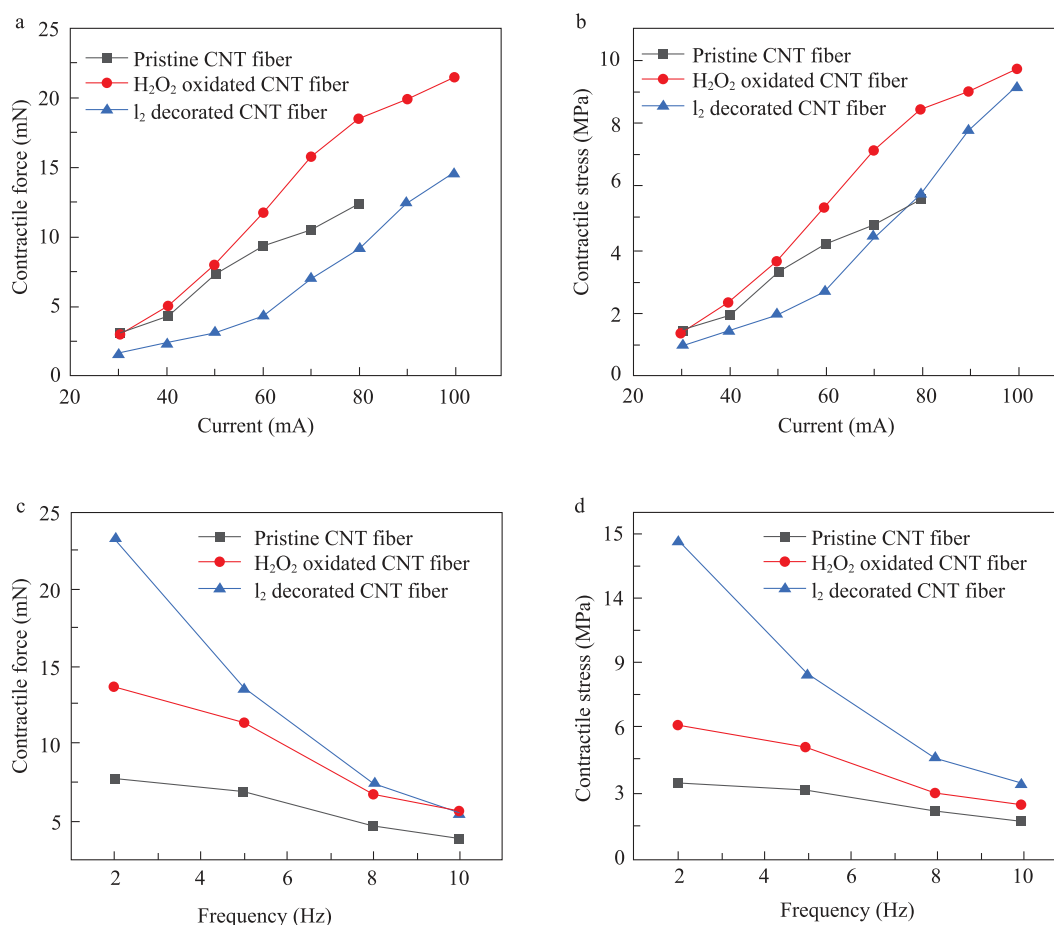


图5 改性前后碳纳米管纤维的收缩力(a)和收缩应力(b)随电流变化曲线, 收缩力(c)和收缩应力(d)随方波电信号频率变化曲线

Fig. 5 Contractile force(a) and stress(b) as a function of current intensity, contractile force(c) and stress(d) as a function of frequency of the square-wave power input

## 4 结论

双氧水氧化和碘修饰是两种有效提升碳纳米管纤维电学性能和力学性能的化学改性方法。在碘修饰的碳纳米管纤维中,碳-碘键有利于增强碳纳米管之间的相互结合力并增加导电通道,有助于形成密实的结构,从而增强力学和电学性能。碘修饰可以将碳纳米管纤维的电导率提高 282%, 达到  $5.24 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 同时将弹性模量提高 185%, 达到 16.23 GPa。在碳纳米管纤维的机电响应中,电流是收缩力的主要影响因素。经双氧水氧化处理的碳纳米管纤维具有出色的收缩能力,在 100 mA 电刺激下,其收缩力和收缩应力分别为 21.5 mN 和 9.75 MPa。无定型碳等杂质是碳纳米管纤维微观结构中阻碍电子传输和限制碳纳米管网络变形的影

响因素之一。在经过双氧水氧化处理的碳纳米管纤维微观结构中,无定型碳等杂质减少,碳纳米管间的范德华力增强,有利于提高纤维的电学与力学性能,释放碳纳米管网络的变形能力。此外,双氧水氧化处理可有效提升纤维电导率并降低焦耳热,减弱了温度升高导致模量降低的负面影响。与此相反,碳纳米管间的碳-碘键限制了碳纳米管网络的变形能力,成为碳纳米管纤维收缩变形的阻碍。因此,双氧水氧化处理比碘修饰更有利于提高碳纳米管纤维在机电响应中的收缩变形能力。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] Zhang X H, Lu W B, Zhou G H, et al. Understanding the

- mechanical and conductive properties of carbon nanotube fibers for smart electronics [J]. *Adv Mater*, 2020, 32 (5):1902028.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201902028>
- [2] Zhang S L, Nguyen N, Leonhardt B, et al. Carbon-nanotube-based electrical conductors: Fabrication, optimization, and applications [J]. *Adv Electron Mater*, 2019, 5 (6):1800811.  
<https://doi.org/10.1002/aelm.201800811>
- [3] Weng W, Yang J J, Zhang Y, et al. A route toward smart system integration: From fiber design to device construction [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(5):1902301.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201902301>
- [4] Xiong J Q, Chen J, Lee P S. Functional fibers and fabrics for soft robotics, wearables, and human-robot interface [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(19):2002640.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202002640>
- [5] Zhu Z D, Di J T, Liu X Y, et al. Coiled polymer fibers for artificial muscle and more applications [J]. *Matter-Us*, 2022, 5(4):1092-1103.  
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.02.018>
- [6] Gao E L, Lu W B, Xu Z P. Strength loss of carbon nanotube fibers explained in a three-level hierarchical model [J]. *Carbon*, 2018, 138:134-142.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.052>
- [7] Guo W H, Liu C, Zhao F Y, et al. A novel electromechanical actuation mechanism of a carbon nanotube fiber [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(39):5379-5384.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201201845>
- [8] Chen P N, Xu Y F, He S S, et al. Biologically inspired, sophisticated motions from helically assembled, conducting fibers [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(6):1042-1047.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201402867>
- [9] Meng F C, Zhang X H, Li R, et al. Electro-induced mechanical and thermal responses of carbon nanotube fibers [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(16):2480-2485.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201305123>
- [10] Chen P N, He S S, Xu Y F, et al. Electromechanical actuator ribbons driven by electrically conducting spring-like fibers [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(34):4982-4988.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201501731>
- [11] Mu J K, De Andrade M J, Fang S L, et al. Sheath-run artificial muscles [J]. *Science*, 2019, 365 (6449): 150-155.  
<https://doi.org/10.1126/science.aaw2403>
- [12] Hu X H, Jia J J, Wang Y M, et al. Fast large-stroke sheath-driven electrothermal artificial muscles with high power densities [J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32 (30):2200591.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202200591>
- [13] Cui B, Ren M, Dong L Z, et al. Pretension-free and self-recoverable coiled artificial muscle fibers with powerful cyclic work capability [J]. *ACS Nano*, 2023, 17 (13): 12809-12819.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.3c03942>
- [14] Zhu S F, Di J T, Zhao Z H, et al. A structure evolution mechanism for the modulus loss in electromechanical response of carbon nanotube fiber [J]. *Carbon*, 2021, 185:289-299.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.023>
- [15] Song Y H, Di J T, Zhang C, et al. Millisecond tension-annealing for enhancing carbon nanotube fibers [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(29):13909-13916.  
<https://doi.org/10.1039/c9nr03400e>
- [16] Li Q W, Li Y, Zhang X F, et al. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(20):3358-3363.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200602966>
- [17] Morelos-Gómez A, Fujishige M, Vega-Díaz S M, et al. High electrical conductivity of double-walled carbon nanotube fibers by hydrogen peroxide treatments [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(1):74-82.  
<https://doi.org/10.1039/c5ta06662j>
- [18] Qiu L, Zou H Y, Zhu N, et al. Iodine nanoparticle-enhancing electrical and thermal transport for carbon nanotube fibers [J]. *Appl Therm Eng*, 2018, 141: 913-920.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.049>
- [19] Zhao Y, Wei J Q, Vajtai R, et al. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals [J]. *Sci Rep-Uk*, 2011, 1:83.  
<https://doi.org/10.1038/srep00083>
- [20] Park J, Lee J, Lee D M, et al. Mathematical model for the dynamic mechanical behavior of carbon nanotube yarn in analogy with hierarchically structured biomaterials [J]. *Carbon*, 2019, 152:151-158.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.077>

# Influence of the Chemical Modification of Carbon Nanotube Fibers on Electrical properties and Electromechanical Response

ZHU Sufeng, ZHAO Zenghui, YUE Yinping, DONG Xufeng<sup>\*</sup>, QI Min

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The electromechanical response (EMR) of carbon nanotube (CNT) fibers is related to the densification process of the CNT network driven by electromagnetic force. The study of the interaction between the electrical properties and the electromechanical response of carbon nanotubes is of great theoretical significance for exploring the microstructure of carbon nanotube fibers and developing the related flexible electronic devices. This study investigated the relationship between the conductive pathway network and EMR, by analyzing the internal structural characteristics of the CNT fibers after undergoing hydrogen peroxide oxidation and iodine modification. The results show that impurities such as amorphous carbon impeded electron transport and deformation of CNT networks. After hydrogen peroxide oxidation treatment, the carbon nanotube surface impurities inside the fibres were reduced, the van der Waals forces between carbon nanotubes were increased, the deformation of the carbon nanotube network was enhanced, and the negative effect of the decrease in the elastic modulus of the fibres caused by the increase in temperature was weakened. In the case of iodine-decorated CNT fibers, carbon-iodine bonds effectively strengthened the interaction between CNTs, but hinders the contraction of the carbon nanotube network, resulting in a weaker electromechanical response. Hydrogen peroxide oxidation treatment is more beneficial than iodine modification to improve the shrinkage and deformation ability of carbon nanotube fibres in the electromechanical response.

**Keywords:** Carbon nanotube fiber; electromechanical response; conductive pathways; microstructure evolution; chemical modification

**DOI:** 10.48014/pcms.20240218001

**Citation:** ZHU Sufeng, ZHAO Zenghui, YUE Yinping, et al. Influence of the chemical modification of carbon nanotube fibers on electrical properties and electromechanical response[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2024, 3(2): 20-28.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 织物基聚苯胺可控制备及其在 pH 传感器中的应用

牟文斌, 常金辉, 齐 民, 王鹏伟\*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:**可穿戴电化学传感器可以实现非侵入式和连续的生理监测,适用于日常健康管理和慢性疾病早期诊断。织物基可穿戴传感器因其具有优异的柔韧性、透气性以及与皮肤无缝贴合的特性,引起了人们极大的兴趣。然而,在织物上纤维上可控制备传感活性材料是具有挑战性的。在这项研究中,通过结合织物内光刻和可控电沉积技术,在织物纤维表面可控制备聚苯胺传感材料。这种方法能够在保证聚苯胺高性能 pH 传感的前提下,维持织物的孔隙结构。实验结果表明,沉积 15min 的聚苯胺 pH 传感器灵敏度为 57.87mV/pH,接近灵敏度理论极限。此外,所制备的 pH 传感器还表现出优异的稳定性,包括再现性、抗干扰性和长时间稳定性。该方法为制备高性能的织物基可穿戴传感器提供了一个新的视角,所制备的聚苯胺 pH 传感器在皮肤健康监测和可穿戴生物医学应用中具有重要的应用前景。

**关键词:** 织物;聚苯胺;电沉积;可控制备;pH 传感器

**DOI:**10.48014/pcms.20250427001

**引用格式:** 牟文斌,常金辉,齐民,等. 织物基聚苯胺可控制备及其在 pH 传感器中的应用[J]. 中国材料科学进展,2025,4(2):34-41.

## 1 引言

可穿戴传感器的快速发展为实时、无创健康诊断开辟了新的可能,特别是在电生理学和代谢物监测方面<sup>[1,2]</sup>。皮肤作为人体最大的器官,其表面的 pH 值是反映皮肤健康状况的重要指标之一<sup>[3]</sup>。临床上显示 pH 值变化(4~8 之间)与各种皮肤病相关,包括皮肤干燥、瘙痒、炎症等问题<sup>[4,5]</sup>。传统 pH 检测技术(玻璃电极和比色试纸法)在实际应用中存在明显的局限性,受到刚性、便携性和不连续测量的限制。相比之下,柔性可穿戴 pH 电化学传感器提供了一种有前途的方法,对于皮肤健康的维护具有重要意义<sup>[6]</sup>。

为实现无缝表皮贴合,已探索聚合物、水凝胶和织物等多种柔性基材用于可穿戴传感器<sup>[7,8]</sup>。与

其他基材相比,织物作为柔性基底具有透气、轻薄、柔软和低成本等优点,使其成为长期佩戴的理想选择<sup>[9]</sup>。然而,织物上可控合成传感活性材料仍然具有挑战性<sup>[10]</sup>。磁控溅射和丝网印刷等传统技术不仅会损害织物的三维多孔结构,而且导致传感活性材料难以在纤维表面均匀包覆,从而降低传感活性材料的有效负载,进而引起传感性能下降<sup>[11,12]</sup>。因此,有必要发展一种确保织物纤维表面传感材料可控制备的新方法。

众所周知,聚苯胺是一种导电高分子聚合物,因其良好的导电性和生物相容性,成为可穿戴电化学传感器的候选材料<sup>[5,13]</sup>。基于聚苯胺的电化学传感器广泛应用于分析和检测小分子物质,比如重金属离子、多巴胺和抗生素等<sup>[14]</sup>。其中,聚苯胺独特的质子掺杂/脱掺杂特性使其在 pH 传感领域表现

\* 通讯作者 Corresponding author: 王鹏伟, [pwwang@dlut.edu.cn](mailto:pwwang@dlut.edu.cn)

收稿日期:2025-04-27; 录用日期:2025-04-30; 发表日期:2025-06-28

基金项目:本研究得到国家自然科学基金(52403316)和中央高校基本科研业务费(DUT23RC(3)068)的资助。

出优异的性能<sup>[15]</sup>。目前,聚苯胺主要通过化学氧化聚合法来合成,然而在织物电极表面可控制备聚苯胺是困难的,易堵塞织物表面的孔隙结构,降低可穿戴传感器佩戴的舒适性<sup>[16-18]</sup>。电化学聚合法可通过原位氧化聚合在电极表面可控沉积聚苯胺,其优势在于通过调节电沉积参数精确调控聚苯胺的成膜均匀性,且操作步骤简便<sup>[19]</sup>。

在此,我们结合织物内光刻和可控电沉积实现织物上聚苯胺的可控制备,这种方法能够在维持聚苯胺高性能 pH 传感的前提下,不损失织物的多孔结构。实验结果表明,织物纤维表面均匀的金属涂层确保后续电沉积过程中聚苯胺的可控制备,通过优化电沉积时间实现了在维持织物孔隙结构的前提下聚苯胺在织物纤维的均匀覆盖。通过在织物上集成参比电极,我们发现沉积 15min 的聚苯胺 pH 传感器具有最高的灵敏度(57.87mV/pH),接近能斯特理论极限。同时,pH 传感器表现出良好的抗干扰性、再现性和长时间稳定性。这种织物内可控制备活性材料的方法,为下一代高性能柔性可穿戴传感器的发展奠定了重要基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

聚酯纤维布购自淘宝店铺,丙酮、氢氧化钠、乙醇、乙酸、过硫酸钾、甲醛、硫酸铜和酒石酸钾钠购自天津市科密欧化学试剂有限公司,氯化铁标准液和硅烷偶联剂(KH570)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,四氯化二铵钡购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,负性光刻胶和显影液购自 Futurrex 公司,镀金液和镀银液购自 CASwell 公司,Ecoflex 购自 Smooth-on 公司,0.1 M 磷酸盐缓冲溶液(pH=4、5、6、7、8)购自平根科技有限公司。

### 2.2 铜布的制备

首先,裁剪一块 10cm×10cm 的聚酯织物,使用去离子水清洗干净,并将其放入 2 M NaOH 溶液中,80℃处理 2h,然后用去离子水冲洗至中性。之

后,将织物浸入 2mL 乙酸、8mL 去离子水、8mL KH570 和 190mL 乙醇混合溶液中,在室温下避光反应 1h 进行硅烷化。随后,将甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(40mL)和过硫酸钾(400mg)溶解在 160mL 去离子水中,在 80℃的条件下聚合 3h 以将聚合物刷(PMEATC)接枝到织物纤维表面。在室温下,将织物浸入  $5 \times 10^{-3}$  M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液中 30min。最后,将织物浸入铜离子混合溶液中无电沉积 45min。该混合溶液是由 A 和 B 两种溶液各 150mL,按体积比 1:1 混合得到的,A 液配制方法:500mL 去离子水中依次加入 6g NaOH、14.5 g 酒石酸钾钠和 6.5g 五水硫酸铜搅拌均匀,B 液配置方法:将 6.75mL 甲醛溶液滴加到 143.25mL 去离子水中搅拌均匀。

### 2.3 织物内光刻

首先使用负性光刻胶涂敷在金属化织物表面,然后在烘箱中 110℃下加热 9min 以固化覆盖在织物上的光刻胶。随后用两个相同的光掩模板覆盖光刻胶涂敷的织物两面,并进行双面 UV 曝光数分钟,接着在烘箱中 110℃下加热以促进光刻胶反应。之后将织物放入显影液中,去掉未反应的光刻胶,之后在氯化铁溶液中刻蚀非图案化区域下方的铜。最后,用丙酮洗去铜织物图案上的剩余光刻胶,最终获得图案化导电铜织物。

### 2.4 pH 传感器的制备

首先在铜图案电极表面沉积金,沉积条件为:在金镀液中,电流密度为 2mA cm<sup>-2</sup>,恒电流沉积 45min,之后置于氯化铁溶液中刻蚀织物上的铜,最后放入去离子水中清洗并晾干。在活性材料沉积之前,需在导电电极线上涂敷绝缘胶 Ecoflex。聚苯胺 pH 传感器由工作电极聚苯胺和参比电极 Ag/AgCl 构成。参比电极的制备:在金电极的表面以 0.2 mA 电流大小沉积 20min 得到的 Ag 电极,然后用 0.05M FeCl<sub>3</sub> 溶液刻蚀 50s 得到 Ag/AgCl 电极。工作电极的制备:采用三电极体系,在含有 0.1M 苯胺的 1M 的硫酸溶液中,以 0.75V 的恒电位在金电极表面沉积聚苯胺,通过改变电沉积的时间实现织物上聚苯胺的高效调控。

## 2.5 测试与表征

使用电化学工作站(辰华 CHI660E)实现功能材料在织物上的电沉积,通过测试聚苯胺工作电极在不同 pH 缓冲液中的开路电位,对织物基传感器的灵敏度、抗干扰性、再现性和时间稳定性等性能进行评价。采用扫描电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社,JSM-7900F,日本)在 5kV 下观察聚苯胺在织物上的微观结构,并结合金相显微镜观察表面结构。

## 3 结果与讨论

结合织物内光刻和可控电沉积的方法,在织物

纤维表面制备不同的功能材料以实现 pH 传感功能。首先,在聚酯织物上通过聚合物辅助金属沉积(PAMD)的方法在织物纤维表面原位沉积铜。之后,用负性光刻胶浸涂在铜织物表面。光刻胶充分填充织物的孔隙结构,且纤维上也被均匀包覆。采用双面光刻的方法确保织物纤维上的光刻胶充分变性,使电极图案能够从光掩模板转移到织物上。在显影过程中,去掉未发生变性的光刻胶,然后刻蚀掉暴露的金属得到铜电极。通过 PAMD 和织物内光刻技术,在织物上形成铜涂层均匀包裹的图案化电极,且具有清晰的导电边界,这种均匀的导电涂层为传感活性材料的可控电沉积提供了有利的先决条件。

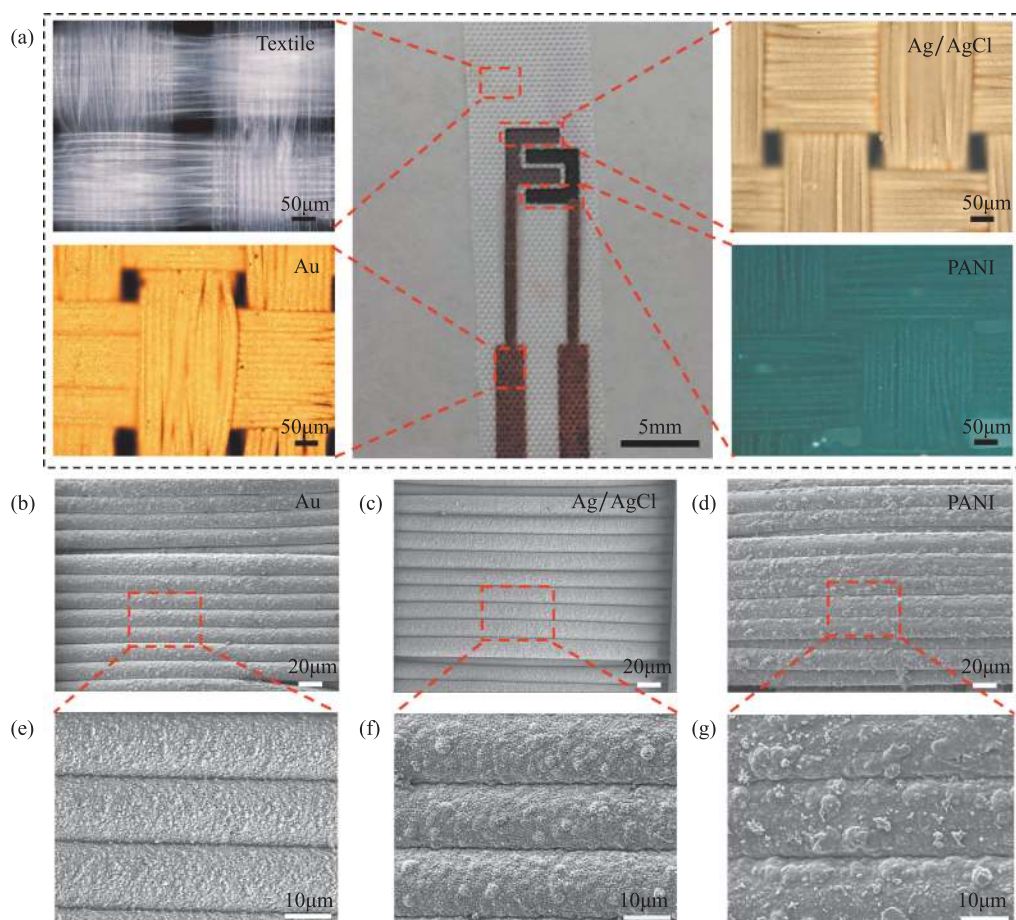


图 1 (a) 织物 pH 传感器及其相关功能材料的光学显微镜图;(b)金基底扫描电镜图及其放大图(e);  
(c)银/氯化银扫描电镜图及其放大图像(f);(d)聚苯胺扫描电镜图及其放大图像(g)

Fig. 1 (a)Optical microscope image of fabric pH sensor and its related functional materials;(b)Scanning electron microscope image of gold substrate and its magnification(e);(c)Scanning electron microscope image of silver/silver chloride and its magnification(f);(d)Scanning electron microscope image of polyaniline and its magnification(g)

经过 PAMD 和织物内光刻的方法,在织物上能够得到 20 个铜插指电极,证明这种方法在实际应用中大规模生产的可能性。如图 1a 所示,所用的聚酯织物是由 15 根纤维相互编织形成,每根纤维的宽度在  $10\mu\text{m}$  左右。相较于平面结构,这种由细长纤维组成的三维织物结构有利于传感活性材料的有效负载。为提升导电通路的稳定性和功能材料间的相容性,在铜电极表面沉积金,然后通过浸泡在氯化铁溶液中刻蚀掉织物纤维上的铜,防止后续测试过程中铜氧化造成的不良影响。如图 1b 和图 1e 所示,金在铜织物纤维均匀覆盖,形成致密的结构,为后续电沉积传感材料提供有利条件。随后,在金的两个插指电极上制备参比电极和工作电极,最终实现 pH 传感的功能。参比电极是在金电极上电沉积银,并在氯化铁溶液中反应得到的。电极表面的银与三价铁离子发生置换反应,在表面原位生成不溶于水的氯化银,进而在织物纤维表面形成具有细小

微结构的银/氯化银参比电极(图 1c 和 1f)。工作电极是在金电极上电沉积聚苯胺得到的,在电场驱动下苯胺单体在电极表面发生氧化聚合。较强的酸性环境不仅能提高溶液的电导率,而且能够促进苯胺导电结构的形成。如图 1d 和 1f 所示,聚苯胺在织物纤维表面形成大的团聚颗粒,因此需要进一步通过调节电沉积时间实现聚苯胺的可控制备。

图 2 显示了电沉积不同时间的聚苯胺的微观结构。当沉积时间在  $7\sim 15\text{min}$  时,织物纤维表面被聚苯胺均匀覆盖。通过微观放大图可以看到随着电沉积时间的增加,织物纤维上聚苯胺的含量都增加。织物纤维上突起的聚苯胺微粒能够增加与缓冲液的接触面积,从而提高传感器的灵敏度。如图 2f 所示,当沉积时间大于等于  $17\text{min}$  时,聚苯胺在织物纤维之间出现堆积,并出现粘连的现象,不利于传感器性能提升。因此,选择沉积  $7\sim 15\text{min}$  聚苯胺作为后续研究的主要对象。

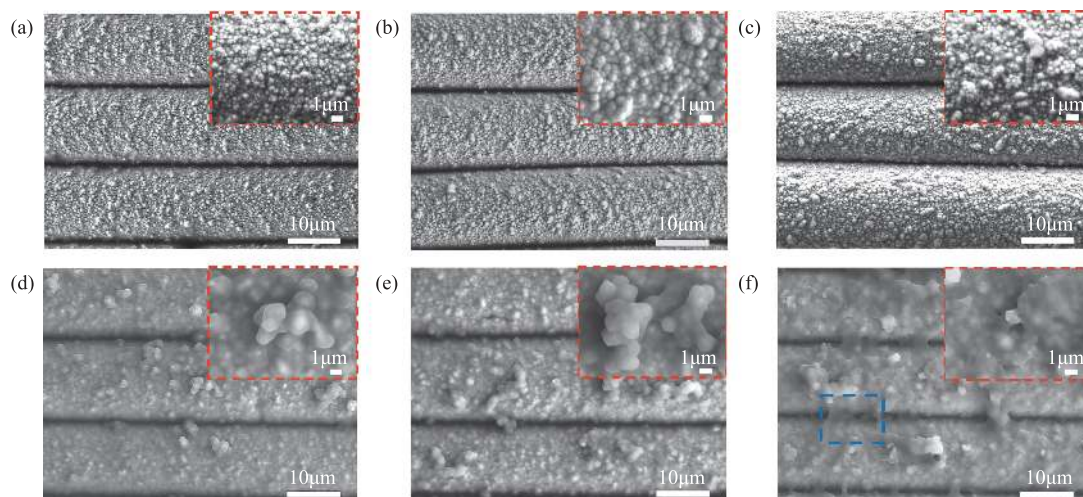


图 2 沉积不同时间聚苯胺的扫描电镜图

(a) 7min; (b) 9min; (c) 11min; (d) 13min; (e) 15min; (f) 17min

Fig. 2 Scanning electron micrographs of polyaniline deposited for different times

(a) 7min; (b) 9min; (c) 11min; (d) 13min; (e) 15min; and (f) 17min

与此同时,聚苯胺在织物上的表面结构对于 pH 传感性能也有很大的影响。当织物纤维上聚苯胺负载较少时,电位变化受到金电极的影响,导致 pH 响应偏差。当负载过多时,聚苯胺与电极的界面结合力下降,在发生变形时引起聚苯胺活性材料发生脱落,从而导致传感信号差的问题。当沉积时间小于等于  $13\text{min}$  时,聚苯胺并不能完全覆盖在织物纤维的表面,依然能观察到部分金暴露在外面

(图 3a、b、c 和 d)。当沉积时间大于等于  $15\text{min}$  时,聚苯胺能够完全覆盖在织物纤维的表面(图 3e 和 3f)。但当沉积时间大于等于  $17\text{min}$  时,聚苯胺织物结构的孔隙被堵塞,对可穿戴传感器佩戴的舒适性造成负面影响。沉积不同时间聚苯胺织物颜色发生变化,这可能是聚苯胺存在电致变色的原因。综上所述,沉积  $15\text{min}$  的聚苯胺具有合适的表面结构。

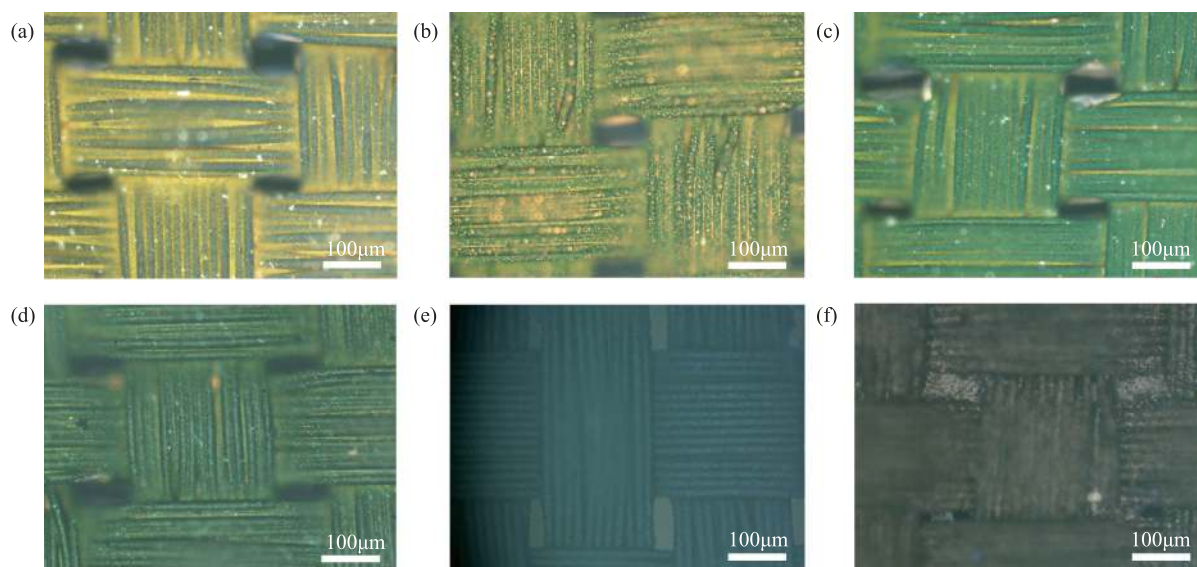


图3 沉积不同时间聚苯胺的光学显微图

(a)7min;(b)9min;(c)11min;(d)13min;(e)15min;(f)17min

Fig.3 Optical micrographs of polyaniline deposited for different times

(a)7min,(b)9min,(c)11min,(d)13min,(e)15min and(f)17min

聚苯胺 pH 传感器的工作原理是在酸性或碱性环境中,聚苯胺的质子化或去质子化引起的电位变化,并与溶液 pH 建立定量关系,实现传感器灵敏度的标定。在酸性环境中,聚苯胺转变为翠绿亚胺盐形态,导电性增强。在碱性环境中,聚苯胺转变为苯胺碱,导电性削弱。在灵敏度测试中,聚苯胺 pH 传感器的灵敏度不是越高越好,而是有一定的理论极限值。根据能斯特方程可得,聚苯胺 pH 传感器的灵敏度理论极限为  $59.1\text{mV/pH}$ ,也就是说测试所得的灵敏度越接近这个数值,传感器就越符合实际应用要求。如图 4 所示,测量沉积不同时间聚苯胺的 pH 响应阶梯图,并与 pH 值进行线性拟合得到灵敏度。测试结果表明,随着电沉积聚苯胺时间的增加,传感器的灵敏度偏离理论值先减小后增加,沉积 15min 聚苯胺 pH 传感器的灵敏度最接近理论值,且测试的数据点都在拟合的直线上。虽然沉积 13min 聚苯胺 pH 传感器也具有较高的灵敏度,但是其测试的数据点明显偏离拟合的直线。此外,沉积 17min 的聚苯胺虽然具有更高的灵敏度,且测试的数据点在拟合的直线上,但过长的沉积时间会导致织物孔隙结构丧失,降低可穿戴传感器在实际应用中的佩戴舒适性。综上所述,选择沉积

15min 聚苯胺作为后续制备 pH 传感器的最优条件。

传感器的稳定性对于实际应用具有重要的意义。电极再现性是对聚苯胺 pH 传感器进行分析研究的重要指标。因此,在最佳沉积条件下制备了三个传感器,独立测量每个传感器在  $\text{pH}=5$  和  $\text{pH}=6$  的缓冲液中的电位(图 5a),结果表明不同 pH 下测试的电位偏差很小,具有优异的再现性。抗干扰能力是传感器设计的关键因素,选用汗液中存在的常见干扰物( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和葡萄糖),浓度为 10 mM,依次注入到  $\text{pH}=5$  的缓冲液中观察电位变化,并测试抗干扰后在  $\text{pH}=6$  的缓冲液中的电位。如图 5b 所示,传感器对干扰物的电位响应非常小,且在后续测试中不受影响,这表明所开发的织物 pH 传感器具有显著的选择性。为评估所制备的 pH 传感器的长期稳定性,在  $\text{pH}=5$  的缓冲溶液中连续记录 7 天的电位值,随着时间增加测量出现轻微的波动,相对标准偏差为 7.67%,表现出良好的长期稳定性(图 5c)。这种良好的长期稳定性归因于传感活性材料能够均匀地覆盖在织物纤维表面而不发生脱落,即使在常规测试之后。

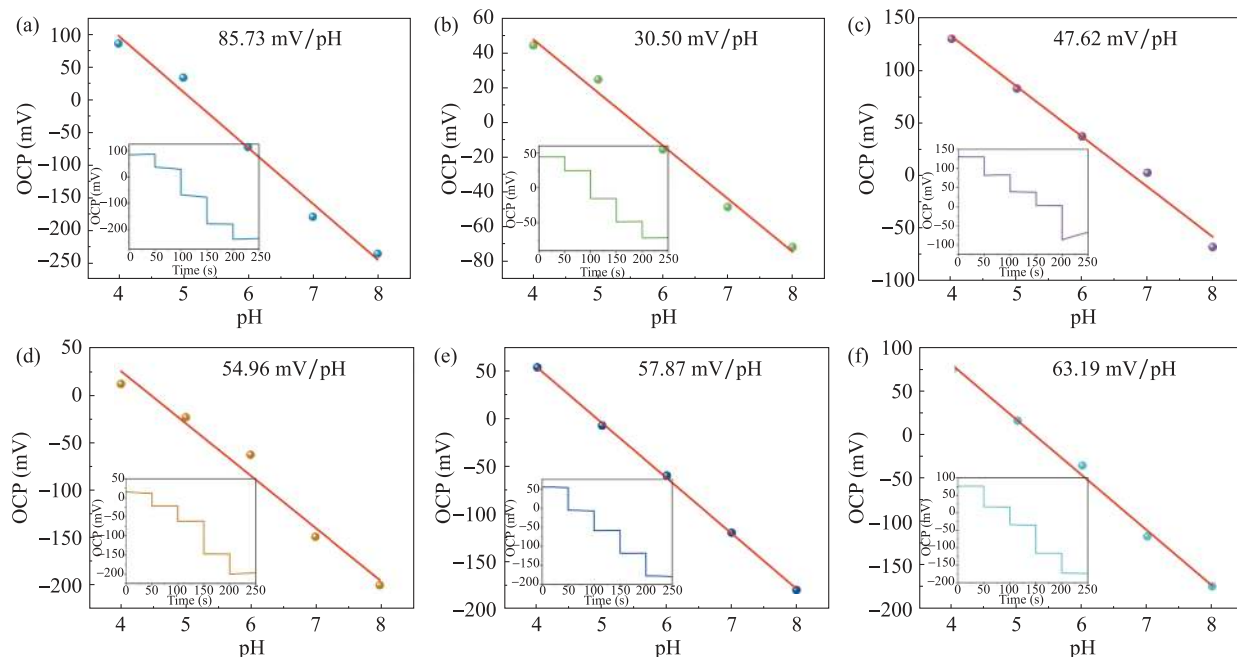


图4 沉积不同时间的聚苯胺 pH 传感器的线性拟合图(插图为 pH 响应阶梯图)

(a) 7 min; (b) 9 min; (c) 11 min; (d) 13 min; (e) 15 min; (f) 17 min

Fig. 4 Linear fit plots of polyaniline pH sensors deposited for different times (Inset is a step plot of the pH response)

(a) 7 min, (b) 9 min, (c) 11 min, (d) 13 min, (e) 15 min and (f) 17 min

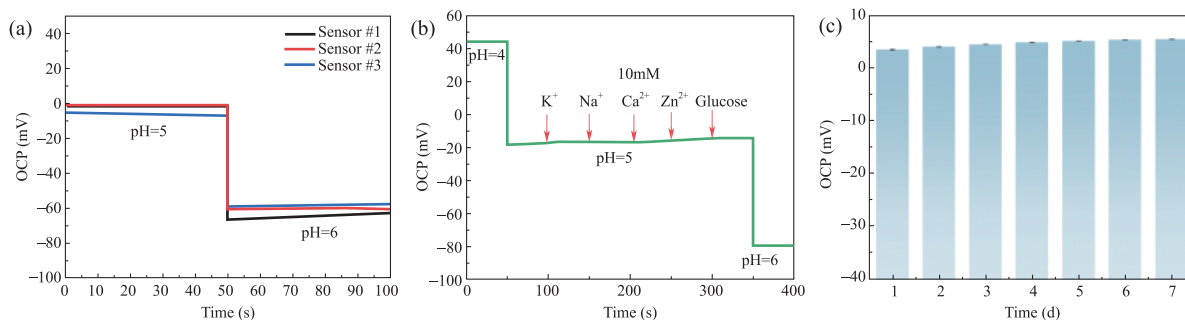


图5 (a)在最优沉积参数下制备的3个 pH 传感器检测 pH=5 和 6 缓冲液的电位响应;(b)沉积 15min 聚苯胺 pH 传感器对不同干扰物的电位响应;(c)沉积 15min 聚苯胺 pH 传感器连续 7 天对 pH=5 的缓冲液的电位响应

Fig. 5 (a) Potentiometric response of three pH sensors prepared under optimal deposition parameters for detection of pH=5 and 6 buffer solution; (b) Potentiometric response of polyaniline pH sensors deposited for 15 min to different interferences; (c) Potentiometric response of polyaniline pH sensors deposited for 15 min to buffer solution of pH=5 for 7 consecutive days

## 4 结论

本研究展示了一种通过整合织物内光刻和可控电沉积技术制造高性能可穿戴 pH 传感器的新策略。将聚苯胺材料精确沉积到织物纤维上,同时保留织物固有的多孔结构,所提出的方法实现了织物纤维上功能材料的均匀负载。经过优化的聚苯

胺 pH 传感器具有 57.87 mV/pH 的灵敏度,同时传感器展现出出色的稳定性,包括重现性、抗干扰能力和长期运行可靠性。所开发的织物基 pH 传感器的高传感性能,满足了可穿戴传感器健康监测的关键要求。本文提出的方法可扩展到其他功能材料,为个性化医疗保健应用中的多功能传感平台铺平道路。

利益冲突:作者声明没有利益。

## 参考文献(References)

- [1] DING S, SAHA T, YIN L, et al. A fingertip-wearable microgrid system for autonomous energy management and metabolic monitoring[J]. *Nature Electronics*, 2024, 7(9):788-799.  
<https://doi.org/10.1038/s41928-024-01236-7>.
- [2] XU C, SONG Y, SEMPIONATTO J R, et al. A physico-chemical-sensing electronic skin for stress response monitoring[J]. *Nature Electronics*, 2024, 7(2):168-179.  
<https://doi.org/10.1038/s41928-023-01116-6>.
- [3] FLYNN C D, CHANG D, MAHMUD A, et al. Biomolecular sensors for advanced physiological monitoring [J]. *Nature Reviews Bioengineering*, 2023, 1 (8): 560-575.  
<https://doi.org/10.1038/s44222-023-00067-z>.
- [4] ZAHED M A, SHARIFUZZAMAN M, YOON H, et al. A Nanoporous Carbon-MXene Heterostructured Nanocomposite-Based Epidermal Patch for Real-Time Biopotentials and Sweat Glucose Monitoring [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(49):2208344.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202208344>.
- [5] WANG W, HARIMURTI S, INOUE D, et al. Janus Membrane-Based Wearable pH Sensor with Sweat Absorption, Gas Permeability, and Self-Adhesiveness [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(21):27065-27074.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c02189>.
- [6] WANG L, WANG L, ZHANG Y, et al. Weaving Sensing Fibers into Electrochemical Fabric for Real-Time Health Monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (42):1804456.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201804456>.
- [7] LING Y, AN T, YAP L W, et al. Disruptive, Soft, Wearable Sensors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (18):1904664.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201904664>.
- [8] GAO F, LIU C, ZHANG L, et al. Wearable and flexible electrochemical sensors for sweat analysis: a review[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2023, 9(1):1.  
<https://doi.org/10.1038/s41378-022-00443-6>.
- [9] LIBANORI A, GUORUI C, ZHAO X, et al. Smart textiles for personalized healthcare[J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(3):142-156.  
<https://doi.org/10.1038/s41928-022-00723-z>.
- [10] LUO Y, ABIDIAN M R, AHN J H, et al. Technology Roadmap for Flexible Sensors [J/OL]. *ACS Nano*, 2023, 17(6):5211-5295.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12606>.
- [11] ZHANG Y, ZHANG T, HUANG Z, et al. A New Class of Electronic Devices Based on Flexible Porous Substrates[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(7):2105084.  
<https://doi.org/10.1002/advs.202105084>.
- [12] ZHAO Y, ZHAI Q, DONG D, et al. Highly Stretchable and Strain-Insensitive Fiber-Based Wearable Electrochemical Biosensor to Monitor Glucose in the Sweat [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(10):6569-6576.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00152>.
- [13] 朱小飞. 基于电化学原理的可穿戴传感器用于汗液分析[D]. 南京:东南大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27014/d.cnki.gdnau.2020.002864>.
- [14] 杨琳, 张钰桐, 覃炜雯, 等. 聚苯胺的制备及其在传感检测中的应用[J]. *海南师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(2):174-178.  
<https://doi.org/10.12051/j.issn.1674-4942.2024.02.006>.
- [15] MA S, WAN Z, WANG C, et al. Ultra-Sensitive and Stable Multiplexed Biosensors Array in Fully Printed and Integrated Platforms for Reliable Perspiration Analysis [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(24):2311106.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202311106>.
- [16] ATES H C, NGUYEN P Q, GONZALEZ-MACIA L, et al. End-to-end design of wearable sensors [J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7(11):887-907.  
<https://doi.org/10.1038/s41578-022-00460-x>.
- [17] DING Y, JIANG J, WU Y, et al. Porous Conductive Textiles for Wearable Electronics [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(4):1535-1648.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00507>.
- [18] GHAFARI R, YANG D S, KIM J, et al. State of Sweat: Emerging Wearable Systems for Real-Time, Noninvasive Sweat Sensing and Analytics [J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(8):2787-2801.  
<https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01133>.
- [19] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H Y Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis[J]. *Nature*, 2016, 529(7587): 509-514.  
<https://doi.org/10.1038/nature16521>.

# Controllable Preparation of Fabric-Based Polyaniline and Its Application in pH Sensors

MOU Wenbin, CHANG Jinhui, QI Min, WANG Pengwei \*

(Country School of Materials Science and Engineering,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Wearable electrochemical sensors enable non-invasive and continuous physiological monitoring for daily health management and early diagnosis of chronic diseases. Fabric-based wearable sensors have attracted great interest due to their excellent flexibility, breathability, and seamless fit to the skin. However, controllable preparation of sensing active materials on fibers on fabrics is challenging. In this study, polyaniline sensing materials were prepared controllably on the surface of fabric fibers by combining in-fabric photolithography and controlled electrodeposition techniques. This method was able to ensure the high-performance pH sensing of polyaniline while maintaining the pore structure of the fabric. The experimental results show that the sensitivity of the polyaniline pH sensor deposited for 15min is 57.87mV/pH, which is closest to the theoretical limit of sensitivity. In addition, the prepared pH sensors exhibited excellent stability, including reproducibility, anti-interference and long-time stability. The method provides a new perspective for the preparation of high-performance fabric-based wearable sensors, and the prepared polyaniline pH sensors have important application prospects in skin health monitoring and wearable biomedical applications.

**Keywords:** Textile; polyaniline; electrodeposition; controlled preparation; pH sensor

**DOI:** 10.48014/pcms.20250427001

**Citation:** MOU Wenbin, CHANG Jinhui, QI Min, et al. Controllable preparation of fabric-based polyaniline and its application in pH sensors[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2025, 4(2): 34-41.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## 第三篇

# 能源催化与存储材料

本篇关注于提升能源转换与存储效率的新材料设计、制备与机理研究。



# NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备燃料电池氧还原催化剂的研究

梁成明, 冉 帅, 董旭峰\*, 齐 民\*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:** 燃料电池中的催化剂由于制备成本高、工艺复杂等因素严重阻碍了燃料电池的发展, 本文利用 NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备了一种分级多孔的 N 掺杂碳材料, 并对其微观结构及电化学行为进行表征分析。结果发现, 化学刻蚀工艺可以在 ZIF-8 中引入中孔(2~50nm)或大孔(>50nm), 形成分级多孔结构, 通过控制刻蚀液的 pH 可以有效调节 ZIF-8 的孔径。而 NH<sub>3</sub> 热处理可以有效调节碳材料中的孔道结构, 增加材料中微孔(< 2nm)与中孔的数量, 增大材料的比表面积。并且 NH<sub>3</sub> 可以作为 N 源在材料中掺入一定数量的 N, 同时可以调节碳材料中的吡啶 N 与吡咯 N 向更稳定的石墨 N 转化, 通过控制 NH<sub>3</sub> 热处理的温度可以对碳材料的孔隙结构及 N 掺入含量进行合理控制。本文制备的 N-C@2.5pH-1000 电催化性能优异, 具有和商用 Pt/C 催化剂相近的氧化还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)活性和更加优良的循环稳定性。本文提出的合成策略为制备高效廉价的燃料电池催化剂提供了新的思路。

**关键词:** 燃料电池; ZIF-8; NH<sub>3</sub>; 分级孔结构; N 掺杂碳材料

**DOI:** 10.48014/pcms.20230318001

**引用格式:** 梁成明, 冉帅, 董旭峰, 等. NH<sub>3</sub> 热处理 ZIF-8 制备燃料电池氧还原催化剂的研究[J]. 中国材料科学进展, 2023, 2(2): 24-34.

## 0 引言

随着技术的进步, 燃料电池作为一种新型能源储存与转化设备, 受到了越来越多的关注。目前, Pt/C 催化已经成为商业燃料电池催化的主导, 而铂基材料也被认为是一种理想的 ORR 电催化剂, 但由于其紧缺性、高生产成本以及不良的持久性, 使得它在商业化应用上受到了一定程度的限制。近年来, 为了解决这些挑战, 研究者们正在努力设计和合成一种全新的多孔碳电催化, 以取代商用的 Pt/C 催化剂<sup>[1,2]</sup>。

近年来, 金属有机骨架(metal-organic framework, MOF)作为高孔隙率碳基电催化剂的新型前驱体已经引起了人们的极大关注。ZIF-8 属于

MOF 中的一个子类, 它是一种由 2-甲基咪唑(2-methylimidazole, 2-MIM)和 Zn<sup>2+</sup> 配位点组合而成的配位聚合物, 具备方钠石拓扑构造<sup>[3]</sup>。它的碳化衍生物因具有较高的比表面积和稳定的结构而被逐渐应用于电催化领域, 然而 ZIF-8 的衍生碳材料常常在 ORR 中表现出较低的催化活性, 这是因为这些碳材料中存在不合理的孔道结构和对 ORR 较低的反应活性<sup>[4]</sup>。研究表明, ZIF-8 的衍生碳材料中含有大量的微孔, 这些微孔不利于低浓度电解质中氧物质的传质和暴露, 所以常常会导致 ORR 电催化性能不理想<sup>[5-8]</sup>。为了解决这一问题, 研究者们做了很多努力, 研究发现设计分级的孔道结构将大大提高材料对氧物质的输送能力, 促进其 ORR 催化活性, 其中微孔在低浓度电解质中将作为吸附中

\* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn; 齐民: minqi@dlut.edu.cn

收稿日期: 2023-03-18; 录用日期: 2023-04-03; 发表日期: 2023-06-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费(资助号 DUT22YG201)资助。

心来提高 ORR 的催化效率,而中孔和大孔有助于大分子的传输,使反应物可以到达整个催化层的活性中心<sup>[9-11]</sup>。研究同时发现,除了调节碳材料的孔结构外,在碳材料中进行杂原子的掺杂和对非活性位置的活化也是提高 ORR 活性的有效手段<sup>[12-14]</sup>。在众多杂原子掺杂的研究中,在碳基质中进行 N 元素的掺杂被认为是最有效的,N 原子的引入会在 C 原子的周围引起电荷离域效应,从而显著改善碳结构与外来分子之间的相互作用,进而增强碳材料对 ORR 的反应活性<sup>[13,15,16]</sup>。比如,Zheng 等<sup>[17]</sup>研究了 N、S、P 三种不同非金属掺杂对催化剂材料性能的影响,结果发现 N 原子(70pm)和 C 原子(77pm)的原子半径较为接近,所以 N 原子可以很容易地掺入到碳晶格中,形成稳定的 N-C 键。而 P 原子(110pm)则有着更大的原子半径,当 P 掺入到 C 中会使得碳结构高度扭曲导致材料的稳定性差等问题。另外,N(3.04)的电负性大于 C(2.55),当 N 掺入碳材料中时这种高电负性原子的引入会破坏 C 的电中性,创建出有利于增强 ORR 活性的带电中心(C<sup>+</sup>)。而 S(2.58)与 C(2.55)的电负性较为接近,S 的掺入不能显著破坏 C 的电中性,因此 S 掺杂的碳材料常常表现出较低的催化活性。

目前在碳材料中进行分级孔的制备较为复杂,制备过程常常包括模板的制备和模板的后处理等烦琐的过程<sup>[18-20]</sup>,且后处理一般需要使用有毒的 HF,对人体与环境有害,所以需要找到一种方便快捷无污染的分级孔制备方法简化现有的制备工艺,实现降低成本同时节约时间的目的。而 N 的掺杂也因制备手法较为单一、难于控制 N 的掺入量以及位置等问题<sup>[21,22]</sup>,使得材料的催化活性与 Pt/C 催化剂差距较大,所以也需要一种简单高效的合成策略制备出一种具备高活性的 N 掺杂碳材料。

针对以上问题,本文提出了一种将化学刻蚀法与 NH<sub>3</sub> 活化热处理相结合的方法,制备出了一种掺杂原子 N 的具有高活性的分级多孔 ORR 催化剂,表征了催化剂的形貌和结构,并研究了其催化性能。

## 1 实验设置

### 1.1 试剂与仪器

乙酸锌(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn · 2H<sub>2</sub>O, 98%),购于上海

麦克林生化科技有限公司;2-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 98%),购于上海阿拉丁生化科技有限公司;二甲酚橙四钠盐(C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>13</sub>S, 分析纯),购于上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(CH<sub>3</sub>OH, 分析纯),购于天津市富宇精细化工有限公司;乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 分析纯),购于天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸(HCl, 分析纯),购于天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH, 分析纯),购于天津市东丽区天大化学试剂厂;氢氧化钾(KOH, 分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;Nafion(5%),购于杜邦公司;Pt/C(40% Pt),购于 Johnson Matthey 公司。

采用日本电子 JEOL 公司热场发射扫描电子显微镜(JSM-7610FPlus, 工作电压为 5kV)观测样品表面形貌特征;采用荷兰帕纳科公司 X 射线衍射仪(Empyrean 锐影, Cu K<sub>α</sub> 射线源, 40kV, 40mA)表征样品晶体结构;采用美国赛默飞公司 X 射线光电子能谱(Thermo Scientific K-Alpha)分析样品表面化学组成;采用美国康塔仪器公司全自动比表面积和孔径分布仪(Quantachrome Autosorb IQ)分析样品的比表面积及孔径分布;采用日本 Horiba 公司高分辨拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution)分析样品的石墨化程度;采用上海晨华股份有限公司电化学分析仪(CHI 760E)测试样品的电化学性能;采用美国 Pine 公司旋转环盘电极装置系统对样品的性能进行评价。

### 1.2 材料的制备

ZIF-8 是根据 Civan Avci<sup>[23]</sup>提出的溶剂法在水中合成的。随后使用二甲酚橙四钠盐(xylenol orange, XO)的酸溶液作为刻蚀液处理 ZIF-8,用 1M HCl 或 1M NaOH 调节刻蚀液至 pH=2.5(用校准的 pH 计测定 pH)将其配置成酸性刻蚀液,然后将该刻蚀液倒入到 ZIF-8 悬浊液中,最后得到 ZIF-8@2.5pH。通过两次碳化处理获得了 N-C@2.5pH-1000。具体来说是将一定量的 ZIF-8@2.5pH 在 Ar 中以 5℃/min 的升温速率加热至 500℃,保温 2 h,接着,以 2℃/min 的升温速率加热到 950℃,保温 2 h,随后自然冷却到室温得到 N-C@2.5pH。最后将上述制备的 N-C@2.5pH 以 2℃/min 的升温速率在 NH<sub>3</sub> 中进行第二次热处理,并在指定温度保

温 1 h, 最终获得分级多孔炭(N-C@2.5pH-X, X=800, 900, 1000)。

### 1.3 电化学测试

电极负载碳材料催化剂: 将 5mg 上述制备的碳材料在 1mL 溶液(包括 960 $\mu\text{L}$  乙醇和 40 $\mu\text{L}$  5wt% Nafion)中超声分散 0.5h, 然后将 5 $\mu\text{L}$  墨水滴在刚刚抛光的直径为 4mm 的玻碳电极上, 随后自然干燥。

电极负载 Pt/C 催化剂: 将 5mg 40% Pt/C 催化剂在 1mL 溶液(包含 960 $\mu\text{L}$  乙醇和 40 $\mu\text{L}$  5wt% Nafion)中超声分散 0.5h, 然后将 5 $\mu\text{L}$  墨水滴在刚刚抛光的直径为 4mm 的玻碳电极上, 随后自然干燥。

采用传统的三电极体系, 使用碳棒和 Hg/HgO (1M KOH) 分别作为对电极和参比电极。线性扫描伏安实验(linear-sweep voltammetry, LSV)分别在  $\text{N}_2$  饱和和  $\text{O}_2$  饱和的电解液中进行扫描, 电解液为 0.1M KOH, 扫描速度为 10mV/s, 工作电极转速设置为 400~2500rpm。

所有测量的电势(相对于 Hg/HgO 参比电极)都根据能斯特方程换算成可逆氢电极电势(RHE):

$$E_{[\text{RHE}]} = E_{[\text{Hg}/\text{HgO}]} + 0.098 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

氧化还原反应中每个氧分子的电子转移数根据 Koutechy-Levich(K-L)方程<sup>[24]</sup>确定:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{J_K} \quad (2)$$

$$B = 0.62nF C_0 (D_0)^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (3)$$

$$J_K = nFkC_0 \quad (4)$$

式中,  $J$  是测量的电流密度,  $\omega$  为电极旋转速率(rad/s),  $B$  是利用 K-L 图的曲线斜率确定的,  $J_L$  和  $J_K$  分别是扩散和动力学限制电流密度,  $n$  是转移电子数,  $F$  是法拉第常数( $F = 96485\text{C/mol}$ ),  $C_0$  是溶液中氧气的浓度( $C_0 = 1.26 \times 10^{-6}\text{mol/cm}^3$ ),  $D_0$  是氧气分子的扩散率( $D_0 = 1.93 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$  是溶液的动力学黏度( $\nu = 0.01\text{cm}^2/\text{s}$ ), 当电极旋转速度以 rad/s 表示时, 采用常数 0.62。旋转环盘电极(rotating-ring disk electrode, RRDE)测试是在 0.1M KOH 电解液中进行, 设置扫描速度为 10mV/s。过氧化氢的产率 $[\text{H}_2\text{O}_2(\%)]$ 和电子转

移数( $n$ )由下列方程<sup>[25]</sup>计算得到:

$$\text{H}_2\text{O}_2(\%) = \frac{200I_r/N}{I_r/N + I_d} \quad (5)$$

$$n = \frac{4I_d}{I_r/N + I_d} \quad (6)$$

式中,  $I_d$  和  $I_r$  分别表示盘电流和环电流,  $N$  表示 Pt 环的电流收集效率(0.37)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的形貌与结构分析

图 1a 是使用乙酸锌和 2-甲基咪唑为原料制备的 ZIF-8, 平均尺寸为 1~2 $\mu\text{m}$ , 具有典型菱形十二面体形貌特征。当用配置好的 XO 刻蚀液处理 ZIF-8, 刻蚀液中的盐酸会质子化 2-甲基咪唑接头, 从而破坏 Zn-2-MIM 键, 随后刻蚀液中的 XO 与释放出来的  $\text{Zn}^{2+}$  发生配位作用, 防止  $\text{Zn}^{2+}$  与 2-MIM 重新连接。可以看到在蚀刻液的作用下 ZIF-8 的表面产生了很多中孔和大孔结构(图 1b), 其中蚀刻液的 pH 值在 2-甲基咪唑配体质子化过程中起着重要作用, 在酸性较强的条件下, 2-甲基咪唑配体质子化发生得很快, 导致结构失控的过腐蚀和坍塌。在酸性较弱的条件下, 2-甲基咪唑配体不能完全质子化, 即使延长刻蚀周期也不能得到纳米框架结构。之后, 在 Ar 氛围中碳化 ZIF-8@2.5pH 得到 N-C@2.5pH(图 1c), N-C@2.5pH 良好地保持了碳化前的形貌, 这得益于分段的碳化过程和较慢的升温速率, 有效地控制了含 N 有机物的分解速度。最后将 N-C@2.5pH 在  $\text{NH}_3$  下进行第二次热处理, 以调节其中的孔道结构, 激活材料内部的非活性 N, 调节 N 与 C 的结合方式。本文使用了 3 种不同的  $\text{NH}_3$  活化温度以获得性能最佳的分级多孔 N 掺杂碳催化剂(表示为 N-C@2.5pH-X, X=800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ )。其中, N-C@2.5pH-800(图 1d)与 N-C@2.5pH(图 1c)的形貌类似, 可以明显观察到碳材料表面具有 100nm 左右的大孔, 而 N-C@2.5pH-900(图 1e)和 N-C@2.5pH-1000(图 1f)中则观察到更多的其他尺寸孔存在, 证明  $\text{NH}_3$  热处理可以有效调控材料微结构, 并且随着碳化温度的提高碳材料中的分级孔数量逐渐增多。

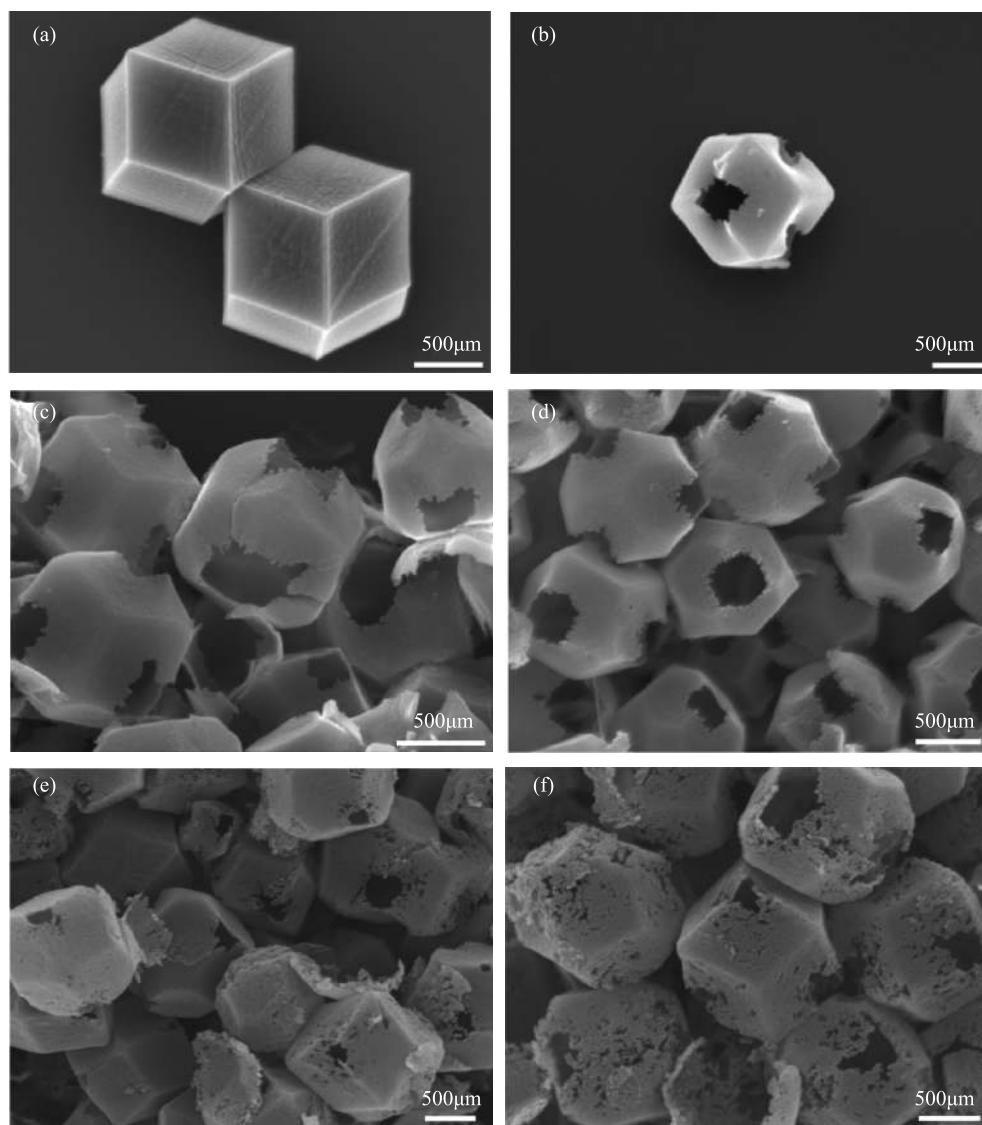


图1 几种样品的 SEM 图片

(a) ZIF-8, (b) ZIF-8@2.5pH, (c) N-C@2.5pH, (d) N-C@2.5pH-800, (e) N-C@2.5pH-900, (f) N-C@2.5pH-1000

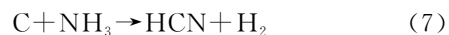
Fig. 1 SEM images of several samples

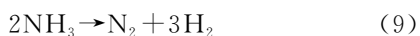
(a) ZIF-8, (b) ZIF-8@2.5pH, (c) N-C@2.5pH, (d) N-C@2.5pH-800, (e) N-C@2.5pH-900, (f) N-C@2.5pH-1000

使用 XRD 研究了 ZIF-8 碳化前后的晶体结构, 观察到碳化前 ZIF-8 与 ZIF-8@2.5pH 的 XRD 图谱(图 2a)中出现了相同的衍射峰, 这些衍射峰依次相对于 ZIF-8 的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 晶面, 与模拟的 ZIF-8 晶体结构一致。碳化后的 XRD 图谱(图 2b)显示, 在  $25^\circ$  左右, 所有材料都出现了一个明显的主峰, 该峰归属于 (002) 的石墨碳相, 这一发现为石墨碳的形成提供了重要的线索。

BET 测试结果表明, 氮气吸附/脱附曲线(图

2c)中, 几种样品均表现出相似的特征, 但是经  $\text{NH}_3$  二次碳化处理后, 样品的气体吸附能力显著提升, 而且随着二次碳化温度的升高, 其吸附能力也会有所增强。图 2d 中对比了几种样品的比表面积, 随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加, BET 比表面积显著增加, 其中 N-C@2.5pH-1000 的比表面积可以达到  $1562\text{m}^2/\text{g}$ 。这可能是由于氨和碳基质在高温下发生了以下反应, 使得材料产生了更多孔隙。





在孔径分布(图 2e)的测试中几种样品都存在大量直径为 0.55nm 和 1.45nm 的微孔,这些微孔是 ZIF-8 衍生碳的本征特性孔结构,这是因为 ZIF-8 在碳化过程中其中的  $\text{Zn}^{2+}$  会被生成的碳原位还原为金属单质 Zn,当碳化温度高于 Zn 的沸点(907℃)时,Zn 会气化蒸发逸出反应体系,在这一过程中,Zn 作为造孔剂活化碳基底,并产生大量纳米级孔道,由此形成大量微孔。图中还观测到了 4.2nm 的中孔,这些中孔是化学刻蚀引入的。在刻蚀过程中酸化的 XO 溶液可同时充当蚀刻剂和螯合剂,XO 溶液会依次质子化 2-MIM 配体,破坏  $\text{Zn}(\text{II})$ -2-MIM 配位键,隔离释放出来的  $\text{Zn}^{2+}$ ,形成水溶性 Zn-XO 络合物,这个过程会将 Zn 原子从 ZIF-8 晶体中逐渐拆除,并且会首先在  $\text{Zn}^{2+}$  存在的位置开始,并逐渐向周围扩散,最后形成材料中的多孔结构(图 1b)。图中几种样品都有着相同的孔径分布,但经过  $\text{NH}_3$  处理后的样品明显有更大的孔容,而且孔容会随着温度的升高逐渐提高,这表明孔的数量是逐渐增多的,这一结果也说明了在  $\text{NH}_3$  中进行二次碳化处理会显著增加微孔和中孔的数量,而且这可以通过调节热处理的温度进行控制。

在拉曼光谱(图 2f)中  $1338\text{cm}^{-1}$  和  $1586\text{cm}^{-1}$  附近可看到两个宽峰,分别属于多孔炭的特征 D 峰和 G 峰。D 峰反映了缺陷的碳结构,而 G 峰则反映了石墨烯中理想的  $\text{sp}^2$  碳原子的面内振动所产生的石墨碳结构。从图中可以看出,N-C@2.5pH 的  $I_D/I_G$  值较大,而经  $\text{NH}_3$  活化处理的样品则有较低的  $I_D/I_G$  值,并且随着碳化温度的升高该值逐渐减小,这表明一次碳化得到的碳组织其石墨化程度较低,而二次碳化则可以提高样品的石墨化程度,这有利于提高催化剂的导电性,从而有助于增强催化剂的电催化性能。

在 XPS 图谱(图 2g)中观察到所有材料都显示出 4 个峰位,分别对应  $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Zn}2\text{p}$  电子轨道,这 4 种表面原子含量随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加而有规律的变化,随着  $\text{NH}_3$  活化温度的增加,Zn 含量逐渐减少,O 物质的含量逐渐减少,这可能是  $\text{NH}_3$  促进了 Zn 的逸出,并在高温下与碳表面的氧官能团反应的结果。值得注意的是,在  $\text{NH}_3$  活化后,N 含量也随着活化温度的增加逐渐降低,这可

能是因为  $\text{NH}_3$  在提供氮源的同时也作为一种腐蚀性气体在较高温度下烧掉部分含 N 的碳基质(公式 7)。对这些样品中的 N 元素进行分峰拟合处理(图 2h)发现,在  $398.4 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $400.4 \pm 0.2\text{eV}$ 、 $401.3 \pm 0.2\text{eV}$  和  $403.4 \pm 0.2\text{eV}$  出现 4 个峰位,分别对应吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化 N。经  $\text{NH}_3$  处理后,由于活化温度的升高,N 总含量显著降低,吡啶 N 和氧化 N 含量也有所减少,而吡咯 N 和石墨态 N 含量则有所增加,因此,考虑到 N 类型的变化,可以发现  $\text{NH}_3$  优先与吡啶 N 周围的碳反应,同时作为掺杂到碳基质中的石墨 N 源(图 2i)。有研究表明,ORR 活性并不是依赖于总 N 含量,而是更多地依赖于该体系中不同类型 N 的相对含量<sup>[26]</sup>。一般认为,除氧化 N 外,所有其他 N 构型都能提高电催化性能。其中吡啶型 N 具有电荷中和效应,能够增强接受质子的能力,促进氧和中间产物(如  $\text{O}_2^*$ 、 $\text{OOH}^*$ 、 $\text{O}^*$ 、 $\text{OH}^*$ )的吸附,而吡咯型 N 则可以降低  $\text{O}_2$  吸附的能垒,从而通过增加电子转移来促进 ORR 中的第一个电子转移过程,石墨化 N 可以提供更多的价电子来提高导电性,同时通过诱导不均匀的电子分布和短的 C-N 键来促进  $\text{O}_2$  的吸附和随后 O=O 键的解离/弱化,从而大幅提升电性能<sup>[27]</sup>。总的来说, $\text{NH}_3$  活化策略可以极大地重构碳材料表面功能,特别是其中的 N 类型,这可能对其 ORR 性能产生巨大影响。

## 2.2 材料的氧还原电催化性能

旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)测试结果发现,在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1M KOH 溶液中,经  $\text{NH}_3$  活化处理的催化剂材料有着更优良的 ORR 电性能。图 3a 为几种催化剂材料的 LSV 曲线,从图中可以看到经  $\text{NH}_3$  活化过的催化剂材料表现出更加优异的电化学活性,伴随  $\text{NH}_3$  活化温度的提高,催化活性也会呈现出逐步上升的趋势(图 3a、3b),其中 N-C@2.5pH-1000 的起始电位为 0.98V,半波电位为 0.79V,与 40% Pt/C 的测试结果分别相差 50mV 和 40mV。N-C@2.5pH-1000 同时具有较高的极限电流密度,其极限电流密度达到  $6.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,超过所制备的其他催化剂材料与 40% Pt/C 催化剂。

图 3c 是 Tafel 斜率对比图,其中 N-C@2.5pH-

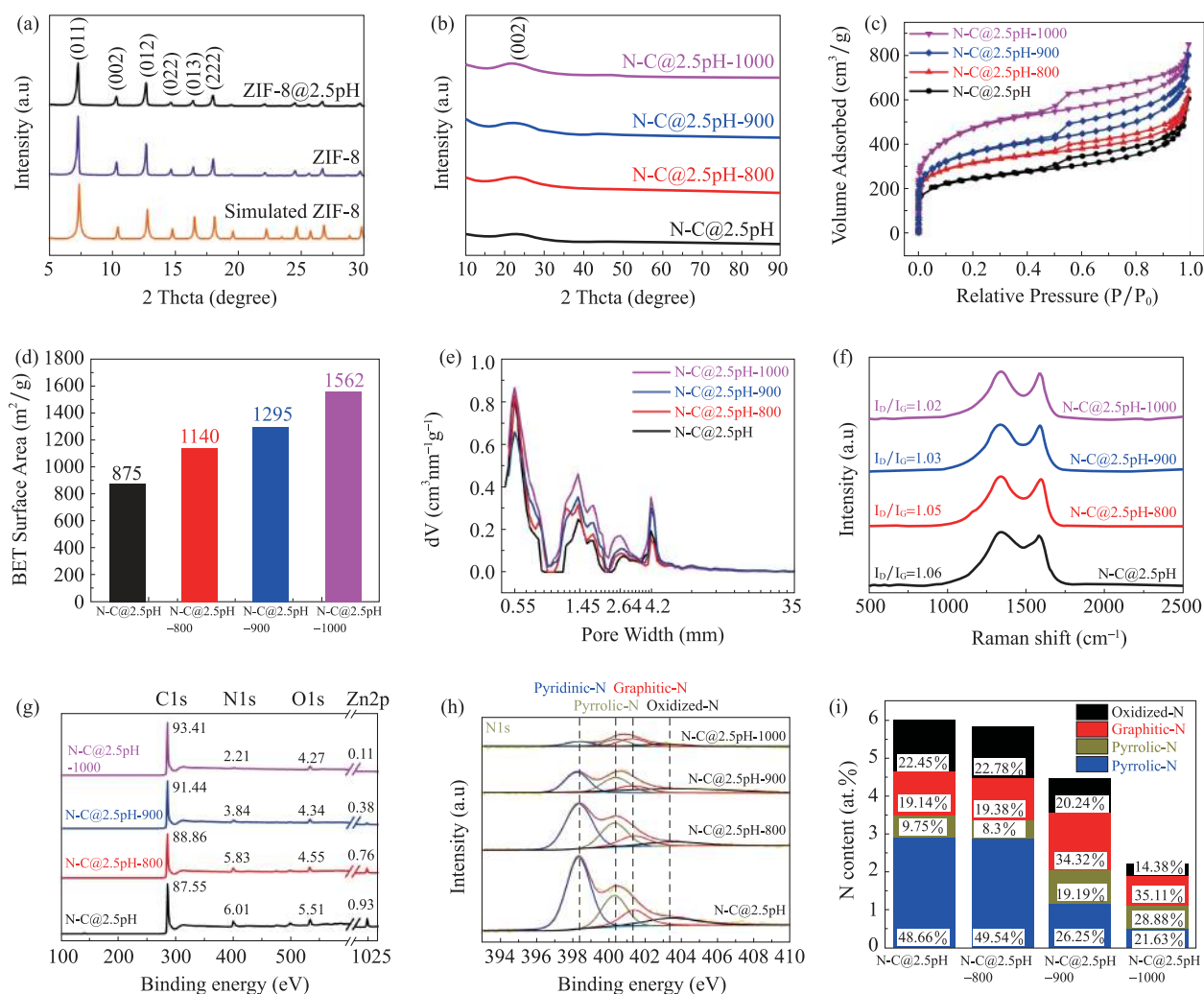


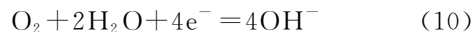
图 2 (a)碳化前的 XRD 图谱, (b)碳化后的 XRD 图谱, (c)氮气吸附/脱附曲线, (d)比表面积柱状图, (e)孔径分布图谱, (f)拉曼光谱图, (g)XPS 总图谱, (h)N 分峰拟合图谱, (i)几种类型 N 的含量与占比图谱

Fig. 2 (a)XRD profiles before carbonization, (b)XRD profiles after carbonization, (c)Nitrogen adsorption/desorption curves, (d)Histograms of specific surface area, (e)Pore size distribution profiles, (f)Raman spectroscopies, (g)XPS general profiles, (h)N split peak fitting profiles, (i)Content and proportion profiles of several types of N

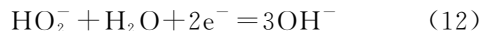
1000 的斜率最小,为  $51\text{mV dec}^{-1}$ ,这表示改变相同的电流,N-C@2.5pH-1000 需要升高的电压最小,证明其具有优异的动力学行为。随着  $\text{NH}_3$  碳化温度的升高,Tafel 斜率会明显减小,其动力学也逐渐加快,证明热处理温度的升高有助于提高催化剂材料 ORR 动力学行为。

电子转移数( $n$ )是 ORR 催化剂的一个重要参数。在碱性环境中,由于每个氧气分子被还原成氢氧根需要 4 个电子,所以  $\text{O}_2$  被还原为  $\text{OH}^-$  会有两种可能的反应方式,分别为 4 电子转移过程和 2 电子转移过程:

4 电子转移过程:



2 电子转移过程:



在 4 电子转移过程中, $\text{O}_2$  会得到 4 个电子被直接还原为  $4\text{OH}^-$ ,而在 2 电子转移过程中, $\text{O}_2$  会首先得到 2 个电子被还原为  $\text{HO}_2^-$  和  $\text{OH}^-$ ,随后  $\text{HO}_2^-$  会再得到 2 个电子被还原为  $3\text{OH}^-$ 。由于 2 电子过程中的第一步反应(式(11))可以进行逆反应生成氧气,因此 2 电子反应过程的效率一般低于 4 电子反应过程。而且,2 电子转移过程中生成的  $\text{HO}_2^-$  会攻击燃料电池的离聚体和膜,造成严重的

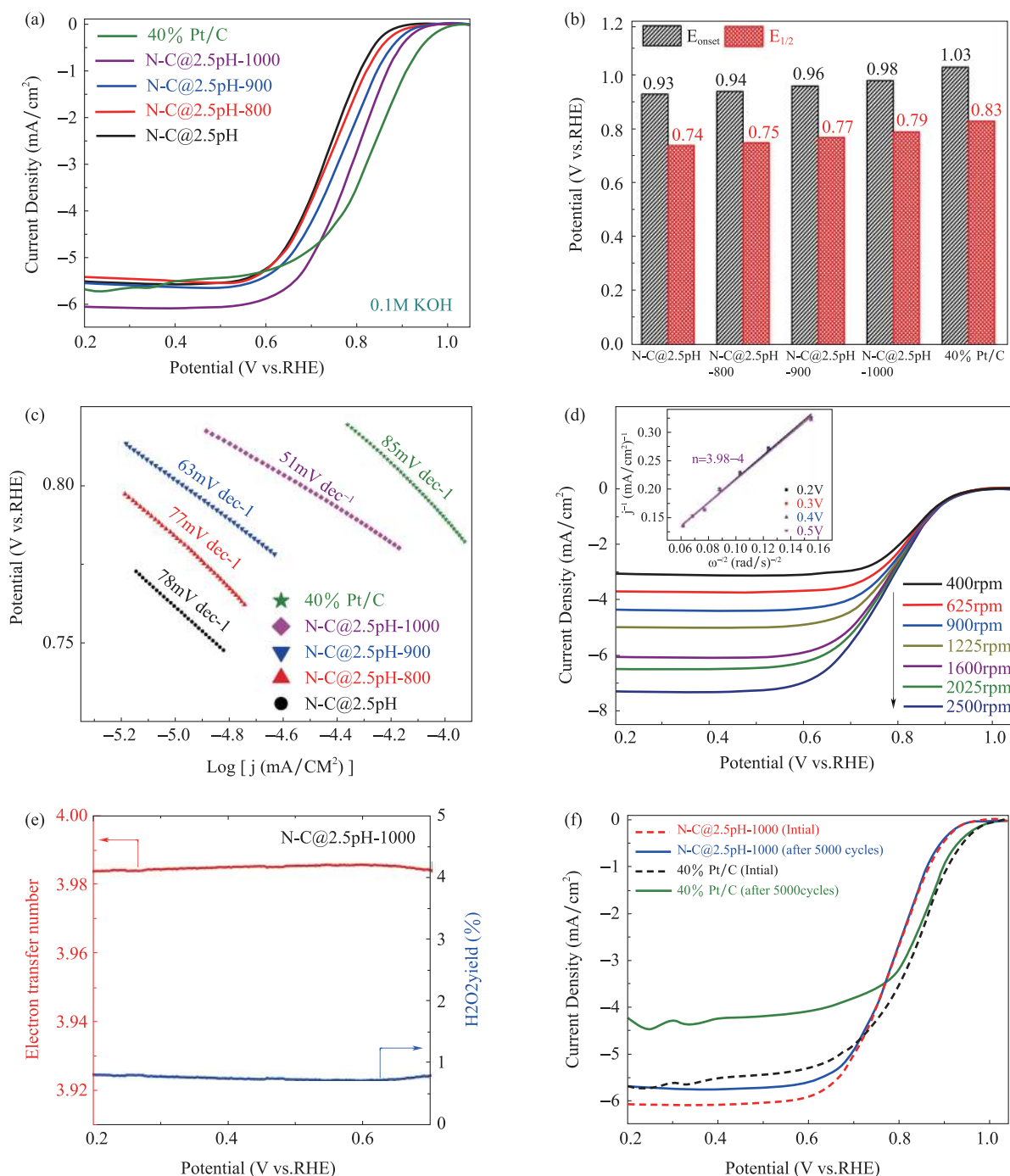


图3 (a) LSV 曲线, (b) 几种催化剂材料的电位对比柱状图, (c) Tafel 曲线, (d) N-C@2.5pH-1000 在不同转速下的 LSV 曲线。

插图是对应的 K-L 图, (e) N-C@2.5pH-1000 的电子转移数和  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率, (f) 5000 次 CV 循环前后的 ORR 极化曲线

Fig. 3 (a) LSV curves, (b) Histograms of potential comparison of several catalyst materials, (c) Tafel curves, (d) LSV curves of N-C@2.5pH-1000 at different rotational speeds, the inset is corresponding K-L plots, (e) Electron transfer numbers and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yields of N-C@2.5pH-1000, (f) ORR polarization curves before and after 5000 CV cycles

性能退化和电池失效, 所以现有燃料电池催化剂的研究一般要求对 4 电子转移过程的高选择性以达到加快反应速率和提高电池使用寿命的目的。在图

3d 中对 N-C@2.5pH-1000 进行了不同旋转速度 (400~2500rpm) 的 RDE 扫描以分析其 ORR 动力学。结果表明, 随着旋转速度的增加, 极限电流密

度逐渐增大且在不同的转速下都有着明显的平台区,  $J_L$  随转速的提高而增大, 符合一阶动力学方程<sup>[28]</sup>。利用 K-L 方程计算了 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数, 计算结果显示 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数  $n$  接近 4 (图 3d 插图)。为了验证该计算值利用 RRDE 测试再次计算 N-C@2.5pH-1000 的电子转移数和过氧化氢产率 (图 5e), 结果显示其电子转移数大于 3.98, 具有较高的 4 电子转移过程选择性, 同时其  $H_2O_2$  产率小于 1%, 与 K-L 方程计算结果基本一致, 这些结果也意味着该催化剂会有优异的循环稳定性。

使用加速循环伏安测试 (cyclic voltammetry, CV) 比较了 N-C@2.5pH-1000 和 40% Pt/C 的长期稳定性, 结果显示两种材料的循环稳定性存在显著差异 (图 3f), 其中, 40% Pt/C 在 5000 次的 CV 循环后, 半波电位降低了 8.5mV, 极限电流密度也显著减少, 降低了  $1.24\text{mA}/\text{cm}^2$ 。而 N-C@2.5pH-1000 经 5000 次 CV 循环后其半波电位减小约 1.5mV, 极限电流密度减少约  $0.35\text{mA}/\text{cm}^2$ , 表明其具有优异的循环稳定性, 优于 40% Pt/C 催化剂。

### 3 结论

(1) 化学刻蚀是一种可在 MOF 中引入中孔或大孔的有效手段, 使用合适的碳化方式可以使得这种分级多孔结构得到较为完整的保持。

(2)  $NH_3$  后处理工艺可以有效调节材料微结构, 使用  $NH_3$  进行后处理的碳材料其比表面积提高了  $680\text{m}^2/\text{g}$ , 并且随着  $NH_3$  碳化温度的提高, 碳材料中分级孔的数量逐渐增多。

(3)  $NH_3$  后处理工艺可以提高碳材料的石墨化程度, 增强其导电性能, 也会改变材料中 N 与 C 的结合方式, 将不稳定的吡啶 N 与吡咯 N 向更稳定的石墨 N 转化。

(4)  $NH_3$  后处理工艺可以有效增强材料的动力学性能, 提高材料的 ORR 催化活性, 并且随着  $NH_3$  碳化温度的提高, ORR 催化活性逐渐提高。经  $NH_3$  二次碳化处理后的碳材料其 Tafel 斜率降低  $27\text{mV dec}^{-1}$ , ORR 起始电位与半波电位提升 0.05 V, 电子转移数接近 4,  $H_2O_2$  产率低于 1%。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

### 参考文献 (References)

- [1] Lu X F, Xia B Y, Zang S Q, et al. Metal-organic frameworks based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4634-4650.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201910309>
- [2] Yang L, Zeng X, Wang W, et al. Recent progress in MOF-derived, Heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1704537.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201704537>
- [3] Du L, Xing L, Zhang G, et al. Metal-organic framework derived carbon materials for electrocatalytic oxygen reactions; Recent progress and future perspectives[J]. *Carbon (New York)*, 2020, 156: 77-92.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.029>
- [4] Xuan C, Hou B, Xia W, et al. From a ZIF-8 polyhedron to three-dimensional nitrogen doped hierarchical porous carbon; an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability*, 2018, 6(23): 10731-10739.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA02385A>
- [5] Ren Q, Wang H, Lu X, et al. Recent progress on MOF-derived Heteroatom-doped carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700515.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201700515>
- [6] Lai Q, Zhao Y, Liang Y, et al. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(45): 8334-8344.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603607>
- [7] Zhang W, Arramel A, Wong P K J, et al. Core-shell hybrid zeolitic imidazolate framework-derived hierarchical carbon for capacitive deionization[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 14653-14660.  
<https://doi.org/10.1039/D0TA05709F>
- [8] Wang Y, Zhou J, He Y, et al. Highly performed nitrogen-doped porous carbon electrocatalyst for oxygen reduction

- reaction prepared by a simple and slight regulation in hydrolyzing process of ZIF-8 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 302: 122415.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122415>
- [9] Qiao M, Wang Y, Wang Q, et al. Hierarchically ordered porous carbon with atomically dispersed  $\text{FeN}_4$  for ultra-efficient oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(7): 2688-2694.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201914123>
- [10] Lei, Cao X, Zhou Z, et al. Nitrogen and fluorine hybridization state tuning in hierarchical honeycombl-like carbon nanofibers for optimized electrocatalytic ORR in alkaline and acidic electrolytes [C]// 中国化学会 2019 能源材料和缺陷化学研讨会, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.076>
- [11] Martinez U, Komini Babu S, Holby E F, et al. Progress in the development of Fe-based PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1806545.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201806545>
- [12] Wu M, Wang K, Yi M, et al. A facile activation strategy for an MOF-derived metal-free oxygen reduction reaction catalyst: direct access to optimized pore structure and nitrogen species [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9): 6082-6088.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01649>
- [13] Wang M, Su K, Zhang M, et al. Advanced trifunctional electrocatalysis with Cu-, N-, S-doped defect-rich porous carbon for rechargeable Zn-air batteries and self-driven water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(39): 13324-13336.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04745>
- [14] Yang L, Shui J, Du L, et al. Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: past, present, and future [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1804799.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201804799>
- [15] Li Y, Han J, Xu Z, et al. N-, P-, and O-tridoped carbon hollow nanospheres with openings in the shell surfaces: a highly efficient electrocatalyst toward the ORR [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2021, 37(5): 2001-2010.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03620>
- [16] Wang M, Yang W, Li X, et al. Atomically dispersed Fe-heteroatom (N, S) bridge sites anchored on carbon nanosheets for promoting oxygen reduction reaction [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 379-386.  
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c02484>
- [17] Zheng X, Wu J, Cao X, et al. N-, P-, and S-doped graphene-like carbon catalysts derived from onium salts with enhanced oxygen chemisorption for Zn-air battery cathodes [J]. *Applied Catalysis, B, Environmental*, 2019, 241: 442-451.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.054>
- [18] Woo J, Sa Y J, Kim J H, et al. Impact of textural properties of mesoporous porphyrinic carbon electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity [J]. *Chem ElectroChem*, 2018, 5(14): 1928-1936.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201800183>
- [19] Tan H, Tang J, Zhou X, et al. Preparation of 3D open ordered mesoporous carbon single-crystals and their structural evolution during ammonia activation [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(68): 9494-9497.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC05318A>
- [20] 曹雪萍. ZIF-8 复合材料基氮掺杂多孔碳的制备及其电化学性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.  
<https://doi.org/10.7666/d.D845849>
- [21] Wang S, Qin J, Meng T, et al. Metal-organic framework-induced construction of actiniae-like carbon nanotube assembly as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 626-638.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.043>
- [22] 黄林. 基于三聚氰胺复合树脂的燃料电池非铂阴极催化材料的制备、表征和性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27235/d.cnki.gniju.2020.000075>
- [23] Avci C, Aríñez-Soriano J, Carne-Sánchez A, et al. Post-synthetic anisotropic wet-chemical etching of colloidal sodalite ZIF crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(48): 14417-14421.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201507588>
- [24] Guo Y, Yuan P, Zhang J, et al. Carbon nanosheets containing discrete  $\text{Co-N}_x\text{-B}_y\text{-C}$  active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1894-1901.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08721>
- [25] Li C, Zhao D, Long H, et al. Recent advances in carbonized non-noble metal-organic frameworks for electrochemical catalysis of oxygen reduction reaction [J]. *Rare*

- Metals, 2021, 40(10):2657-2689.  
<https://doi.org/10.1007/s12598-020-01694-w>
- [26] Wang H F, Chen L, Pang H, et al. MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(5):1414-1448.  
<https://doi.org/10.1039/C9CS00906J>
- [27] Liu J, Zhu D, Guo C, et al. Design strategies toward advanced MOF-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23):1700518.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700518>
- [28] Tong M, Sun F, Xie Y, et al. Operando cooperated catalytic mechanism of atomically dispersed Cu-N<sub>4</sub> and Zn-N<sub>4</sub> for promoting oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(25):14005-14012.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202102053>

# Study on the Preparation of Oxygen Reduction Catalyst for Fuel Cell by $\text{NH}_3$ Heat Treatment ZIF-8

LIANG Chengming, RAN Shuai, DONG Xufeng<sup>\*</sup>, QI Min<sup>\*</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China, 116024)

**Abstract:** The development of catalyst in fuel cell is seriously hampered due to high preparation costs and complex processes. In this paper, a graded porous N-doped carbon material was prepared using  $\text{NH}_3$  heat treatment ZIF-8, and its microstructure and electrochemical behavior were characterized and analyzed. It is found that the chemical etching process can introduce mesoporous (2-50 nm) or macropores (>50 nm) into ZIF-8 to form a graded porous structure, and the pore size of ZIF-8 can be effectively adjusted by controlling the pH of the etching solution. The  $\text{NH}_3$  heat treatment can effectively adjust the pore structure in carbon materials, increase the number of micropores (<2 nm) and mesopores in the materials, and increase the specific surface area of the materials.  $\text{NH}_3$  can be used as an N source to dope the material with a certain amount of N. It can also regulate the conversion of pyridine N and pyrrole N in the carbon material to the more stable graphite N, and the pore structure and N doping content of the carbon material can be reasonably controlled by controlling the temperature of  $\text{NH}_3$  heat treatment. The N-C@2.5pH-1000 prepared in this paper has excellent electrocatalytic performance, similar oxygen reduction reaction (ORR) activity and better cycling stability than commercial Pt/C catalysts. The synthetic strategy proposed in this paper provides a new idea for the preparation of efficient and inexpensive fuel cell catalysts.

**Keywords:** Fuel cell; ZIF-8;  $\text{NH}_3$ ; graded porous structure; N-doped carbon material

**DOI:** 10.48014/pcms.20230318001

**Citation:** LIANG Chengming, RAN Shuai, DONG Xufeng, et al. Study on the preparation of oxygen reduction catalyst for fuel cell by  $\text{NH}_3$  heat treatment ZIF-8[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(2): 24-34.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 3D 氮掺杂多孔碳载 Pt 催化剂对葡萄糖催化氧化性能研究

徐 鑫, 董旭峰\*, 黄 昊, 齐 民

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:** 葡萄糖燃料电池因其能够持续产生电能而在生物医用领域受到人们广泛关注。该技术的发展在为植入式医疗设备供电的应用中具有很大潜力。但燃料电池中阳极发生的葡萄糖氧化反应效率低, 需要添加催化剂以提高反应效率。铂(Pt)催化剂在使用过程中容易团聚而限制了其催化活性和稳定性等性能的提高。针对此问题, 本文以 ZIF-8 为前驱体制备了具有较大比表面积三维(3D)氮掺杂多孔碳( $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ )材料作为催化剂载体, 在其上负载质量分数为 10% 的铂纳米粒子(Pt NPs), 制备 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  复合材料。利用 XRD、SEM、TEM、Raman 和 FT-IR 等方法对材料进行结构表征, 利用电化学工作站对其电化学性能进行测试。研究表明  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  载体的加入提高了 Pt 纳米粒子的分散程度, 提高了催化剂的利用率, 使其在电催化葡萄糖氧化过程中具有良好的催化活性和稳定性。经过 300 次的循环伏安(CV)测试, 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的峰值电流密度在双电层和氧化物区域的电流密度仅下降了 21.12% 和 8.59%, 表明该催化剂具有优异的稳定性。这种低载量的贵金属催化剂通过提高催化剂利用率, 不仅能够提高催化效率还能降低材料成本, 在实际应用中极具潜力。

**关键词:** ZIF-8; 3D 多孔碳; 铂; 电催化氧化葡萄糖

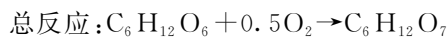
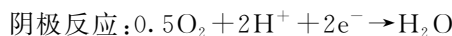
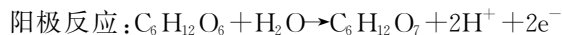
**DOI:** 10.48014/pcms.20230403001

**引用格式:** 徐鑫, 董旭峰, 黄昊, 等. 3D 氮掺杂多孔碳载 Pt 催化剂对葡萄糖催化氧化性能研究[J]. 中国材料科学进展, 2023, 2(3): 41-49.

## 0 引言

随着现代医疗技术的快速发展, 植入式医疗设备已发展成为一种新型疾病监测与治疗方式。然而这些设备都需要一个稳定的电源。相对于常规的锂电池而言, 利用生物体内内源性物质发电的生物燃料电池无疑是一种更加有前景的能源技术<sup>[1-3]</sup>。葡萄糖是维持人类生命活动的能量来源, 并且广泛地存在于人体体液中, 是生物燃料的绝佳选择<sup>[4]</sup>。这种葡萄糖燃料电池以葡萄糖为阳极燃料, 氧气为阴极燃料, 通过在阳极发生的氧化反应和在阴极发生的还原反应, 将化学能转化为电能<sup>[2,5]</sup>。在阳极,

葡萄糖被氧化成葡萄糖酸内酯, 并释放出两个电子。葡萄糖酸内酯经过水解进而生成葡萄糖酸<sup>[1,6]</sup>。研究表明缓慢的葡萄糖氧化动力学及其较低的扩散系数是影响葡萄糖燃料电池发展的重要挑战<sup>[7,8]</sup>。因此, 需要向阳极中加入催化剂来加速葡萄糖氧化速率。葡萄糖燃料电池中的所发生的反应方程式<sup>[9]</sup>如下:



在众多种类的催化剂中, 铂纳米粒子(Pt NPs)因其优异的催化活性, 良好的生物相容性, 耐高温

\* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2023-04-03; 录用日期: 2023-04-25; 发表日期: 2023-09-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费(资助号: DUT22YG201)资助

易杀菌特性以及远超越酶的稳定性,被认为是催化葡萄糖氧化反应的优选催化剂<sup>[10,11]</sup>。然而在实际催化反应过程中,铂纳米粒子会发生团聚现象,从而导致活性位点被掩埋,催化效率降低,整体催化活性下降。同时,贵金属的使用也提高了催化剂的成本。研究表明,将金属纳米粒子负载到合适的载体上能够使纳米粒子更好的分散与固定,防止粒子聚集,有助于提高催化剂的利用率,从而提高催化剂的催化活性和稳定性<sup>[12]</sup>。催化效率的提高也降低了贵金属的使用,从而减少了催化剂的成本<sup>[13,14]</sup>。迄今为止,多类碳材料例如炭黑、活性炭、碳纳米管等作为催化剂载体受到了学者们的广泛关注<sup>[11,15-18]</sup>。然而与具有一维或二维结构的碳材料相比,具有三维结构的碳材料能够提供更丰富的活性位点。ZIF-8是一种具有三维(3D)结构的有机金属框架材料,其在电化学传感、载药以及催化等领域有着广泛的应用<sup>[19,20]</sup>。其高热稳定性、多孔性以及大比表面积等特性使其成为了沉积纳米颗粒的理想载体。在ZIF-8的碳化过程中,其中的氮元素可以成功地掺杂到多孔碳材料中。材料中含氮官能团的引入可以增强碳材料表面与分子之间的相互作用。氮掺杂还能够增强碳材料的亲水性,从而大大改善催化剂在水性介质中的分散性,进而有助于提高催化性能。由于氮原子与碳原子具有相近的原子半径,含氮组分的引入会影响碳原子的自旋密度以及电荷分布,从而产生更多的缺陷和更多的活性位点。此外,由于氮元素的掺杂为碳材料引入的电负性可以使沉积的金属以较小的尺寸稳定分布在其上,增加金属与碳之间的结合能,从而提高了氮掺杂碳材料负载催化剂在催化反应中的催化活性和反应稳定性<sup>[21,22]</sup>。

本文中,为了改善由于Pt NPs团聚而导致的催化效率降低,催化活性降低的问题,制备了ZIF-8衍生的三维氮掺杂多孔碳(NC<sub>ZIF-8</sub>),并将其作为铂纳米粒子催化剂的载体,在生理条件下(37℃, pH7.4)催化葡萄糖氧化反应。通过一系列材料表征手段研究了载体的添加对Pt催化剂结构与形貌上的影响。通过电化学性能测试,进一步探究了催化剂结构特征与反应过程中电催化活性及稳定性的关系。为高效电催化氧化葡萄糖提出了新的解决方案,也进一步促进了其实际

应用。

## 1 实验设置

### 1.1 样品制备

将六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )与2-甲基咪唑以摩尔比1:8混合在甲醇溶液中,静置,将白色沉淀洗涤干燥得到ZIF-8。将制备好的ZIF-8材料在900℃,氮气气氛中碳化3小时。自然冷却至室温后,所得黑色粉末在室温下用38%盐酸处理24小时,以完全除去残留的金属成分,最终得到NC<sub>ZIF-8</sub>。称取100mg NC<sub>ZIF-8</sub>载体,加入适量浓度为2mmol L<sup>-1</sup>氯铂酸溶液( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),超声30分钟以获得均匀的悬浮液。用1.0mol L<sup>-1</sup>氢氧化钠(NaOH)溶液将悬浮液的pH调节至10。过量的硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )溶液用作还原剂,缓慢加入到上述悬浮液中,持续搅拌6小时,以保证Pt(VI)被还原为Pt(0)。将所得悬浊液静置过夜,并在4000rpm转速下离心得到黑色沉淀物。随后用去离子水和乙醇洗涤3次,并在40℃下干燥得到催化剂。所制备的负载量为10 wt. %的复合材料被标记为10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub>。本文中的纯Pt纳米粒子是在不添加NC<sub>ZIF-8</sub>的情况下采用与上述相同的方法制备而成。

### 1.2 性能及表征

样品的X射线粉末衍射(XRD)测试条件为:Cu K $\alpha$ 射线,扫描速率为2°min<sup>-1</sup>。透射电子显微镜(TEM)所使用的仪器为JEM-F200电子显微镜。扫描电子显微镜(SEM)使用的是NOVA Nano-SEM 450仪器。表面积和孔径分布分别用Brunauer-Emmett-Teller(BET)和Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算。X射线光电子能谱(XPS)采用Thermo ESCALAB 250仪器进行测试。拉曼光谱是在波长为532nm下,利用DXR显微镜(Thermo Fisher)进行测量。红外光谱由Thermo Fisher 6700进行测试。利用电感耦合等离子体分析技术(ICP)对材料中Pt的含量进行了测定,使用的仪器为PerkinElmer Optima 2000DV。

所有电化学性能测试所使用的仪器均为M204

电化学工作站(Metrohm Autolab, 荷兰)。电解液为添加了 5mM 葡萄糖的 0.1M 磷酸盐缓冲溶液(PBS)。测试采用三电极体系, 玻碳电极(直径 0.3cm)作为工作电极, 对电极采用面积为  $1\text{cm}^2$  的铂片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

对 ZIF-8、 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 、10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  和 Pt NPs 进行了 XRD 测试。与文献中 ZIF-8 的图谱进行对比, 证实我们成功合成了 ZIF-8 晶体(图 1)<sup>[23]</sup>。将 ZIF-8 于  $900^\circ\text{C}$  碳化后, 对应于 ZIF-8 的峰消失, 取而代之的在  $2\theta$  值为  $22^\circ$  处所对应的石墨化碳(002)晶面的较宽衍射峰出现, 说明 ZIF-8 经过碳化后已完全转化为碳。载 Pt 后的 10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  材料在  $2\theta$  值为  $39.8^\circ$ 、 $46.2^\circ$  和  $67.5^\circ$  处分别出现了衍射峰, 分别对应了 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS #04-0802)<sup>[11]</sup>。通过 XRD 测试证明了 Pt NPs 在催化剂载体上的成功负载。同时 ICP 测试证明了 10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  复合材料中 Pt 的元素含量为 9.7wt. %, 与理论计算一致。

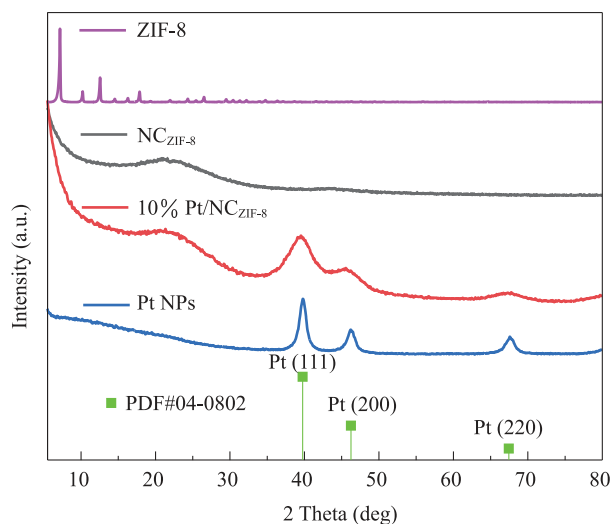


图 1 ZIF-8、 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ 、10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  和 Pt NPs 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZIF-8,  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ , 10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  and Pt NPs

通过 SEM 和 TEM 研究了材料的形貌和微结构特征。如图 2(a)所示, 所制备的 ZIF-8 是尺寸为

80~100nm 的十二面体纳米颗粒。碳化处理后(图 2(b),(c)),  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的平均粒径减小到 50~60nm, 多面体的微观结构不变, 但表面出现褶皱, 这种形貌对于催化剂的附着更为有利。从图 2(d)中可以观察到, Pt NPs 团聚现象明显。然而从图 2(e)中可以观察到, 随着  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  载体的加入, Pt NPs 呈现出了良好的分散性。通过对纳米粒子的测量, 从图 2(f)中可以观察到 10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  中 Pt NPs 的平均粒径为  $2.7 \pm 0.3\text{nm}$ 。而图 2(d)中无载体的 Pt NPs 的平均粒径为  $6.6 \pm 0.2\text{nm}$ 。由此说明对催化剂添加载体后, 载体中氮元素的掺杂为碳材料引入的电负性可以使其上负载的 Pt 纳米颗粒以较小的尺寸稳定分布在其上<sup>[21]</sup>。对图 2(f)中的晶格条纹进行测量, 晶格间距为 0.221nm、0.255nm 和 0.360nm 的晶格分别对应着 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面, 与 XRD 测试得到的结果相符。

ZIF-8 和  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  材料的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温曲线及孔径分布图如图 3 所示。其中, ZIF-8 材料显示出了 I 型等温线, 这表明材料中的孔主要以微孔的形式存在。 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  显示为 IV 型等温线, 表明材料中的孔以微孔和介孔的形式存在<sup>[24]</sup>。 $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  材料中介孔的形成是由于碳材料气化和锌元素在高温下蒸发蚀刻而形成的<sup>[25]</sup>。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型方法计算, ZIF-8 和  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的 BET 表面积分别为  $1415\text{m}^2\text{g}^{-1}$  和  $944\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。ZIF-8 经碳化后表面积的略微减少, 这是由于碳化过程中材料主体骨架的空腔可能被局部扭曲的碳骨架所占据。这种高表面积多孔碳载体为催化剂的附着提供了大量的位点, 使催化剂能够更好地分散在其上, 大大提高了催化剂的利用率。与商用的负载量 20% 的 Pt/C 催化剂相比, 10%  $\text{Pt}/\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  具有更高的 BET 表面积<sup>[26,27]</sup>。如图 3(c)所示, 从拉曼光谱中可观察到  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  在  $1342\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  处的衍射峰, 分别对应于 D 带和 G 带。在  $2850\text{cm}^{-1}$  处的衍射峰为 2D 带和 D+G 带的组合峰, 这表明无序碳材料中掺杂了氮元素。红外光谱图 3(d)显示出  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  中富含 C-H 和 C-N, 表明氮元素被成功掺杂到碳材料中。

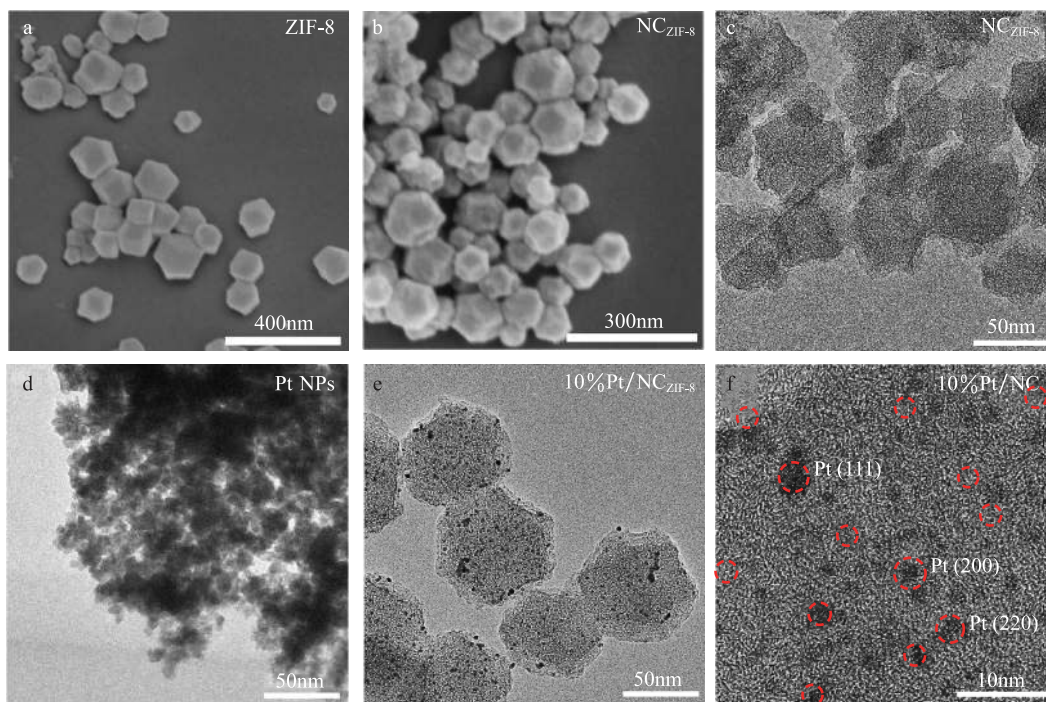


图 2 ZIF-8(a)和  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (b)的 SEM 图; $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (c),Pt NPs(d),10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (e,f)的 TEM 图

Fig. 2 SEM images of ZIF-8(a)and  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (b);TEM images of  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (c),Pt NPs(d),10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (e and f)

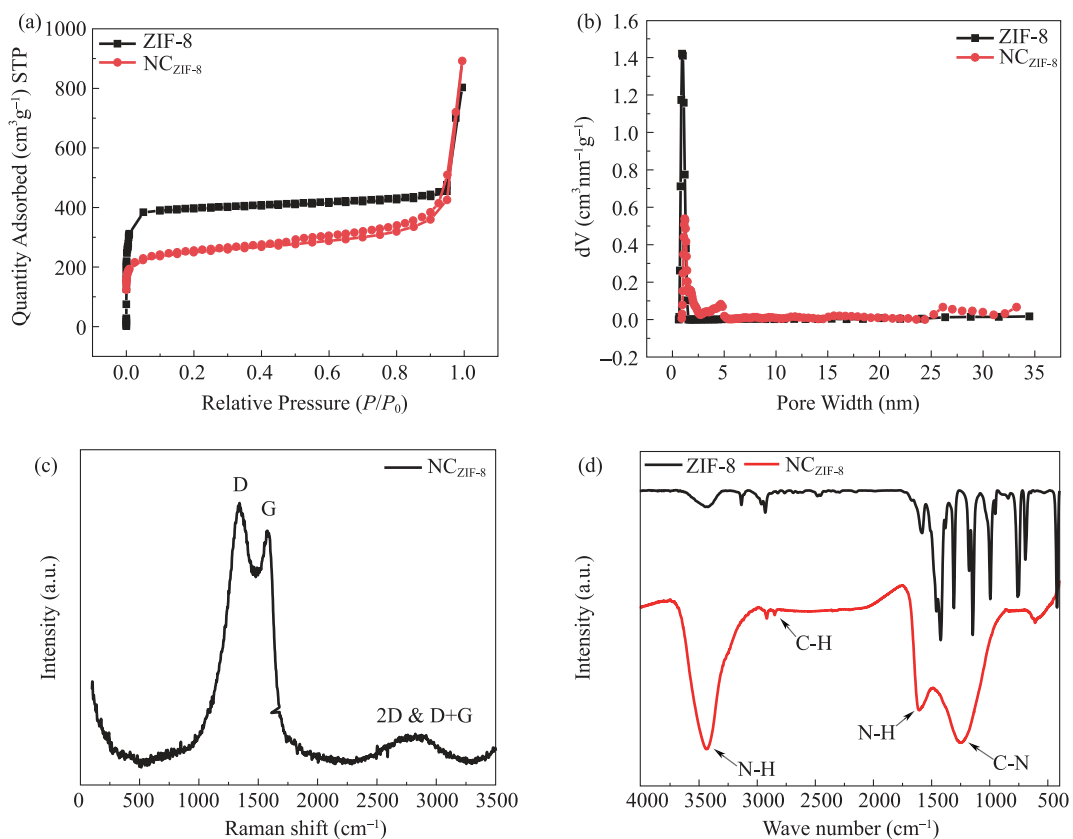


图 3 ZIF-8 和  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的  $\text{N}_2$  吸附/脱附图(a),孔径分布图(b); $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的拉曼光谱图(c);ZIF-8 和  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  的 FT-IR 图(d)

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms(a)and pore size distribution curves(b)for ZIF-8 and  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  ;

Raman spectra of  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (c);FT-IR spectra of ZIF-8 and  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  (d)

利用 XPS 测试对 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 复合材料中的元素组成进行了测定。从 XPS 总谱图 4(a) 中可以观察到 Pt 4f (70.6 eV)、C 1s (284.1 eV)、N 1s (397.9 eV) 和 O 1s (531.8 eV) 对应衍射峰的存在。图 4(b) 中可以观察到 C 1s 峰可分解为三个峰, 分别对应于石墨化 sp<sup>2</sup> 碳 (284.1 eV)、C-N (285.8 eV)

和 C-O (288.1 eV)<sup>[28]</sup>。如图 4(c) 所示, N 1s 的衍射峰可分为吡啶氮 (397.5 eV)、吡咯氮 (399.2 eV)、石墨化氮 (401.0 eV), 证实了氮元素的成功掺杂。如图 4(d) 所示, 结合能为 70.7 eV 和 74.0 eV 处的峰分别对应的是 Pt(0) 的 4f<sub>7/2</sub> 和 Pt 4f<sub>5/2</sub>。结合能为 72.4 eV 和 75.7 eV 处的峰值对应的是 Pt<sup>2+</sup><sup>[29-31]</sup>。

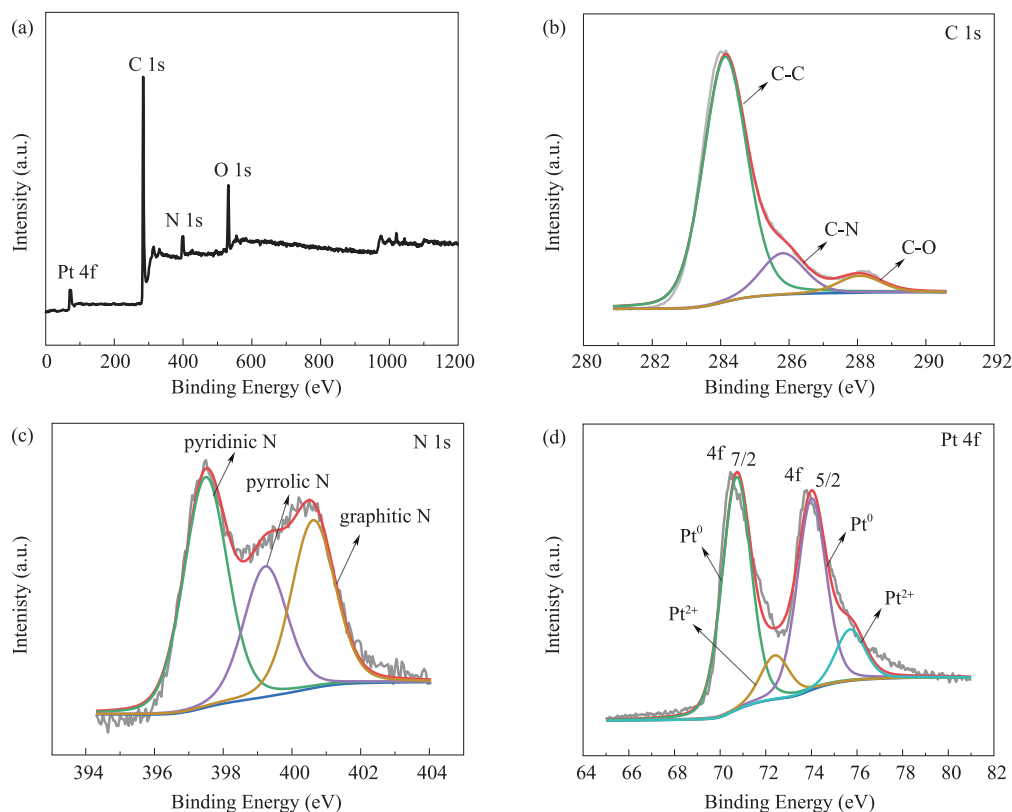


图 4 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 的 XPS 全谱图 (a) 以及 C 1s (b), N 1s (c) 和 Pt 4f (d) 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> (a); high resolution XPS of C 1s (b), N 1s (c) and Pt 4f (d) spectra for 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub>

## 2.2 电化学性能分析

首先在添加 (5 mM) 与非添加葡萄糖的 PBS 电解质中对 NC<sub>ZIF-8</sub>、10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 和 Pt NPs 催化剂的电催化活性进行了测试。如图 5(a) 所示, NC<sub>ZIF-8</sub> 在有无葡萄糖的电解液中的 CV 图中均无特征峰, 表明载体对葡萄糖几乎无催化作用。图 5(b) 中可以看出, 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 和 Pt NPs 在含有葡萄糖的 PBS 溶液中显示出对葡萄糖氧化的特征峰, 分别位于氢区、双电层区和氧化物区, 证明在催化剂的催化作用下发生了葡萄糖氧化反应。在负电位出现的峰与氢吸附/解吸有关, 这一步骤中葡萄糖发生

脱氢反应, 被吸附在催化剂表面<sup>[32]</sup>。在正电位扫描过程中可以观察到几个氧化峰。位于双电层区域 (0.15 V) 的氧化峰的出现, 表明吸附在催化剂表面的葡萄糖中间体在电极表面被氧化, 从而产生了电流峰。当电位进一步升高时, 累积的中间体会掩盖电极表面的活性位点, 抑制葡萄糖的电吸附, 导致电流突然下降。在氧化物区域 (电压大于 0.4 V), 催化剂表明形成的 Pt 的氧化物能够进一步将葡萄糖氧化成葡萄糖酸内酯。葡萄糖酸内酯经历水解过程最终形成葡萄糖酸。在负扫过程中, 由于 Pt NPs 表面被氧化, 葡萄糖的氧化在高电位范围内被抑制。随着反应进行, 表面 Pt 氧化物的还原为继续催化葡萄糖氧

化释放出更多的表面活性位点<sup>[11,32]</sup>。与 Pt NPs 相比,10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 催化剂表现出更高的峰值电流密度,说明其具有更好的电催化活性。其高电催化活性可归因于 3D NC<sub>ZIF-8</sub> 载体较大的比表面积和多孔特性使 Pt NPs 更好地分散,从而提高了催化效率。

10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 和 Pt NPs 催化剂的耐久性通过在含有 5mM 葡萄糖的 0.1M PBS 电解质中进行 300 次循环扫描进行了研究。如图 6(a),(b)所示,

随着循环数的增加,电流密度峰值逐渐下降。与第 10 圈 CV 数据相比,第 300 圈 CV 中 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 催化剂在双电层区和氧化物区域的电流密度分别下降了 21.12% 和 8.59%。同理如图 6(c),(d)所示,Pt NPs 在 300 圈 CV 测试中,在双电层区和氧化物区域的电流密度分别下降了 34.15% 和 19.57%。由此,经过比较表明添加了载体的 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> 表现出了更好的稳定性。

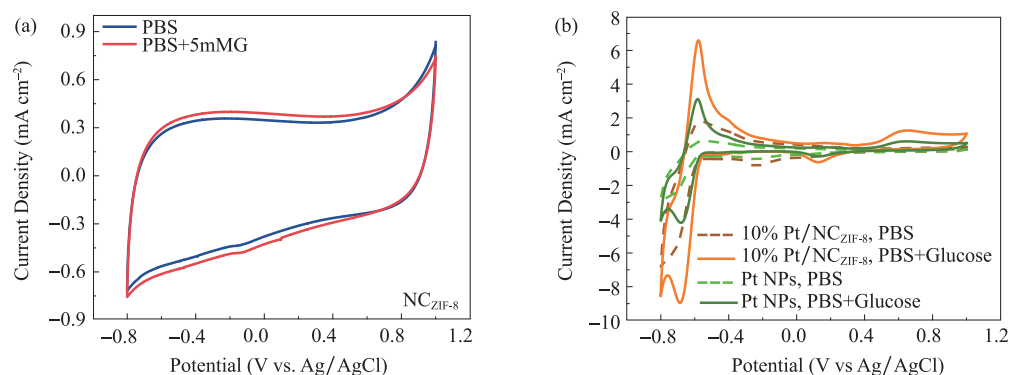


图 5 NC<sub>ZIF-8</sub> (a),10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub>和 Pt NPs(b)在 0.1 M PBS 有无 5mM 葡萄糖条件下的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of NC<sub>ZIF-8</sub> (a),10 % Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> and Pt NPs(b)in 0.1 M PBS solution in the absence and present of 5mM glucose

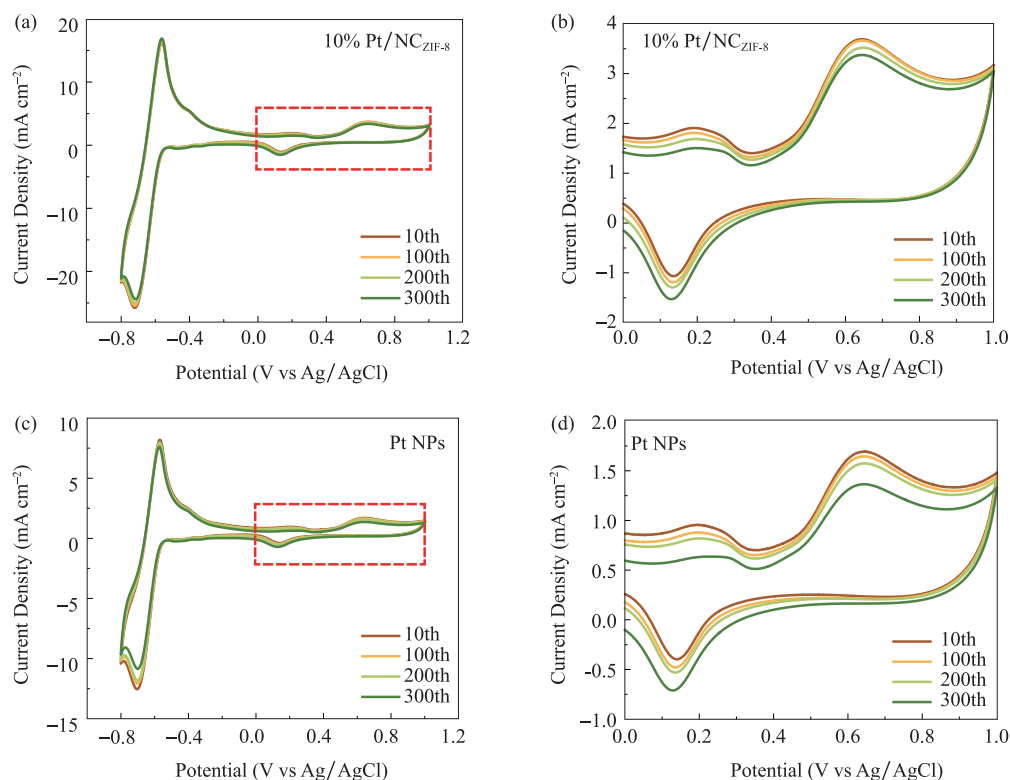


图 6 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> (a,b)和 Pt NPs(c,d)在含葡萄糖的 PBS 中不同循环次数的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of 10% Pt/NC<sub>ZIF-8</sub> (a,b)and Pt NPs(c,d)in 0.1 M PBS solution with 5 mM glucose with different number of cycles

### 3 结论

本文以 ZIF-8 为前驱体成功制备出了具有 3D 多孔结构的  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  催化剂载体。在其上负载 Pt NPs 后,制备出 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  复合材料。

(1)10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  复合材料中具有 3D 多孔结构的  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  载体具有的较大比表面积和多孔结构,使 Pt NPs 均匀分散,避免了由于 Pt NPs 的团聚而导致的催化剂失活,从而提高了催化活性。

(2) $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  载体的添加使 Pt NPs 锚定在载体上,不易发生团聚现象,从而提高了催化剂的稳定性。10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  催化剂在双电层区和氧化物区域的电流密度分别仅下降了 21.12% 和 8.59%,远小于无载体添加的 Pt NPs 的衰减率。

(3) $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  载体的加入,使 Pt NPs 中的活性位点充分暴露,提高了 Pt 催化剂的利用率,降低了贵金属的用量,同时也降低了催化剂成本。

**利益冲突:**作者声明无利益冲突。

### 参考文献(References)

- [1] Purkait T, Dey R S. Fabrication of a membrane-less non-enzymatic glucose-air fuel cell with graphene-cobalt oxide nanocomposite anode and Fe, N-doped biomass carbon cathode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 874: 114467.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114467>
- [2] Frei M, Erben J, Martin J, et al. Nanofiber-deposited porous platinum enables glucose fuel cell anodes with high current density in body fluids[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 362: 168-173.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.001>
- [3] 颜欢, 丁飞, 王朋辉, 等. 用于植入式器件的电源技术研究进展[J]. *电源技术*, 2016, 40(2): 469-472.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-087X.2016.02.071>
- [4] Santiago Ó, Navarro E, Raso M A, et al. Review of implantable and external abiotically catalysed glucose fuel cells and the differences between their membranes and catalysts[J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 497-522.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.136>
- [5] 孙乙. 柔性植入式燃料电池电极的制备及其用于自发电神经导管的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.  
<https://doi.org/10.26945/d.cnki.gbjku.2020.000265>
- [6] Frei M, Martin J, Kindler S, et al. Power supply for electronic contact lenses: Abiotic glucose fuel cells vs. Mg/air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 403-414.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.101>
- [7] Qazzazie D, Yurchenko O, Urban S, et al. Platinum nanowires anchored on graphene-supported platinum nanoparticles as a highly active electrocatalyst towards glucose oxidation for fuel cell applications[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(19): 6436-6447.  
<https://doi.org/10.1039/C7NR01391D>
- [8] Torogoe K, Takahashi M, Tsuchiya K, et al. High-power abiotic direct glucose fuel cell using a gold-platinum bimetallic anode catalyst[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(12): 18323-18333.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02739>
- [9] 国红. 纳米多孔金属对葡萄糖的电催化氧化及其在燃料电池中的应用[D]. 天津: 天津理工大学物理学, 2017.  
<https://doi.org/10.7666/d.D01223011>
- [10] Le T X H, Bechelany M, Engel A B, et al. Gold particles growth on carbon felt for efficient micropower generation in a hybrid biofuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 121-129.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.135>
- [11] Zhiani M, Barzi S, Gholamian M, et al. Synthesis and evaluation of Pt/rGO as the anode electrode in abiotic glucose fuel cell: Near to the human body physiological condition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(24): 13496-13507.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.058>
- [12] 董广. 用于葡萄糖等小分子电化学反应的电催化剂[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27278/d.cnki.gsdqc.2020.000039>
- [13] Guo L, Li Z, Marcus K, et al. Periodically Patterned Au-TiO<sub>2</sub> heterostructures for photoelectrochemical sensor[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(5): 621-625.  
<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00251>
- [14] Chen K, Deng S, Lu Y, et al. Molybdenum-doped titanium dioxide supported low-Pt electrocatalyst for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 765-769.  
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.05.030>
- [15] Vasilenko V, Arkadeva I, Bogdanovskaya V, et al. Glu-

- cose-oxygen biofuel cell with biotic and abiotic catalysts: Experimental research and mathematical modeling[J]. *Energies*(Basel), 2020, 13: 5630.  
<https://doi.org/10.3390/en13215630>
- [16] Navaee A, Narimani M, Korani A, et al. Bimetallic Fe<sub>15</sub>Pt<sub>85</sub> nanoparticles as an effective anodic electrocatalyst for non-enzymatic glucose/oxygen biofuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 325-333.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.033>
- [17] Both Engel A, Bechelany M, Fontaine O, et al. One-pot route to gold nanoparticles embedded in electrospun carbon fibers as an efficient catalyst material for hybrid alkaline glucose biofuel cells[J]. *Chem Electro Chem*, 2016, 3(4): 629-637.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201500537>
- [18] 张传香, 陈亚玲, 巩云, 等. 二硫化钼/石墨烯复合材料的一步水热合成及电催化性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(05): 56-61.  
<https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001129>
- [19] Wang X, Chen X Z, Alcántara C C J, et al. MOFBOTS: metal-organic-framework-based biomedical microrobots [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27): 1901592.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201901592>
- [20] 徐丹, 陈秀娟, 范影强, 等. ZnO@ZIF-8 作锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(6): 6120-6125.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2021.06.017>
- [21] Li M, Xu F, Li H, et al. Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11): 3670-3693.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY00544F>
- [22] Meng T, Shang N, Zhao J, et al. Facile one-pot synthesis of Co coordination polymer spheres doped macroporous carbon and its application for electrocatalytic oxidation of glucose[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589: 135-146.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.119>
- [23] Zhang P, Sun F, Shen Z, et al. ZIF-derived porous carbon: a promising supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12873-12880.  
<https://doi.org/10.1039/C4TA00475B>
- [24] Zhan M, Hussain S, AlGarni T S, et al. Facet controlled polyhedral ZIF-8 MOF nanostructures for excellent NO<sub>2</sub> gas-sensing applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 136: 111133.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111133>
- [25] Thomas M, Illathvalappil R, Kurungot S, et al. Graphene oxide sheathed ZIF-8 microcrystals: engineered precursors of nitrogen-doped porous carbon for efficient oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43): 29373-29382.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06979>
- [26] 张俊敏, 谭志龙, 王传军, 等. 碳载体的预处理对 Pt/C 催化剂结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(1): 140-146.  
<https://doi.org/10.11862/CJIC.2015.022>
- [27] 王福兵. PEM 燃料电池 Pt/C 电催化剂制备和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.  
<https://doi.org/10.7666/d.y592081>
- [28] Zhong H, Wang J, Zhang Y, et al. ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(51): 14235-14239.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201408990>
- [29] Zhang P, Sun F, Xiang Z, et al. ZIF-derived in situ nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 442-450.  
<https://doi.org/10.1039/c3ee42799d>
- [30] Sun Y, Duan Y, Hao L, et al. Cornstalk-derived nitrogen-doped partly graphitized carbon as efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39): 25923-25932.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06895>
- [31] Chu T, Lin F, Kuznetsova I, et al. A novel neutral non-enzymatic glucose biofuel cell based on a Pt/Au nano-alloy anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 486: 229374.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229374>
- [32] Pan S, Cai Z, Duan Y, et al. Tungsten diselenide/porous carbon with sufficient active edge-sites as a co-catalyst/Pt-support favoring excellent tolerance to methanol-crossover for oxygen reduction reaction in acidic medium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 18-29.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.011>

## 3D Nitrogen-Doped Porous Carbon Supported Pt Catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Glucose

XU Xin, DONG Xufeng<sup>\*</sup>, HUANG Hao, QI Min

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Glucose fuel cells have attracted widespread attention in the biomedical field due to their ability to generate electrical energy continuously. The development of this technology has great potential in the application of powering implantable medical devices. However, the efficiency of the glucose oxidation reaction at the anode of the fuel cell is low, and a catalyst needs to be added to improve the reaction efficiency. Platinum (Pt) catalysts are prone to agglomerate during use, which limits the improvement of their properties such as catalytic activity and stability. To address this problem, in this paper, a three-dimensional (3D) N-doped porous carbon ( $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ ) material with a large specific surface area was prepared as a catalyst carrier using ZIF-8 as a precursor. Low loading rate of platinum (10 wt. %) was prepared (10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$ ) and used as catalysts for glucose oxidation reaction. The materials were structurally characterized by XRD, SEM, TEM, Raman and FT-IR, etc. The electrocatalytic properties of the materials were characterized using an electrochemical workstation. It was shown that the incorporation of  $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  carrier promotes the dispersion of Pt nanoparticles (NPs) and the utilization of the catalyst, which enhances the catalytic activity and stability of catalysts during electrocatalytic glucose oxidation. After 300 times cyclic voltammetry (CV) tests, the peak current density of 10% Pt/ $\text{NC}_{\text{ZIF-8}}$  only decreased by 21.12% and 8.59% in the double-layer region and oxygen region, respectively, indicating the excellent stability of the catalyst. This kind of catalyst with low loading rate of precious metal has great potential for its practical application by improving catalyst utilization, which not only improves the catalytic efficiency but also reduces the material cost.

**Keywords:** ZIF-8; 3D porous carbon; platinum; electrocatalytic oxidation of glucose

**DOI:** 10.48014/pcms.20230403001

**Citation:** XU Xin, DONG Xufeng, HUANG Hao, et al. 3D nitrogen-doped porous carbon supported Pt catalyst for electrocatalytic oxidation of glucose[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(3): 41-49.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 水凝胶材料应用于电化学能源存储的研究进展

王旭辉, 唐佳怡, 董旭峰\*, 齐 民, 黄 昊

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:** 能源的存储与转化对当今社会发展、科学技术变革具有重要意义。电极和电解质材料作为储能器件的核心部件, 其发展直接影响着储能器件的关键性能。水凝胶材料性能优异, 可调控性高, 制备方法高效、多样、简便。其离子与电子导电性、力学特性、响应性、溶胀性等基本性能满足制备具有独特性能的电极或电解质材料的要求。此外, 水凝胶中独特的交联及三维网络结构也可以有效提高力学及电化学性能。本综述首先介绍水凝胶材料的基本情况、分类、可调控性能及制备方法。随后, 基于独特的物理化学特性及优异的结构, 本文对其应用于锂离子电池及超级电容器储能器件的发展做出介绍。最后, 本文提出水凝胶材料应用于可持续能源存储领域现有的挑战, 并对其未来发展趋势进行展望。

**关键词:** 水凝胶; 锂离子电池; 超级电容器; 电极; 电解质

**DOI:** 10.48014/pcms.20250127002

**引用格式:** 王旭辉, 唐佳怡, 董旭峰, 等. 水凝胶材料应用于电化学能源存储的研究进展[J]. 中国材料科学进展, 2025, 4(2): 12-24.

## 1 引言

水凝胶 (Hydrogel) 是一类非常亲水的三维网络结构凝胶材料, 它可以在水中迅速溶胀并在溶胀状态下可以保持大量体积的水而不溶解, 通常由凝胶单体通过化学或者物理交联的方法制备而得<sup>[1,2]</sup>。目前, 水凝胶已广泛应用在我们生活中的多个方面, 水凝胶的应用领域如图 1 所示<sup>[3,4]</sup>。传统的水凝胶由于其具备良好的生物相容性, 常应用于生物医学工程领域。同时近期研究显示, 由于其多样且可调的性能、独特的网络结构以及高效的化学与物理交联制备方法, 先进的功能性水凝胶也已引起能源存储领域的关注<sup>[5]</sup>。随着材料设计与制造技术的进步, 水凝胶的应用潜力将进一步拓展。

电子式便携设备、新能源汽车、智能电网等的蓬勃发展导致人们对能源存储的需求日益增长。

电化学能源存储在能源的发展中扮演着至关重要的作用, 其具备储能量高、少毒性、清洁无污染等优异性能。锂离子电池 (Lithium-ion batteries, LIBs) 与超级电容器 (Supercapacitor, SC) 是目前国内外广泛使用的储能装置, 他们具备能量密度大、功率密度高、循环寿命长等优点。电极 (Electrode) 与电解质 (Electrolyte) 材料是锂离子电池与超级电容器中的关键部件, 其直接影响电池与电容器的安全性与电化学性能。如何提高电极、电解质材料的电化学性能与柔性是近期研究的热点与难点。水凝胶材料基于其多样的独特功能, 例如, 优异的离子和电子导电性, 电解液浸润性与结构灵活性, 被研究者用于提高储能材料与器件的电化学性能和安全性能的研究<sup>[6,7]</sup>。

本综述以水凝胶材料为线索贯穿全文, 结合备受关注的锂离子电池与超级电容器的电极、电解质材料发展进行介绍。首先, 本文总结了水凝胶的分

\* 通讯作者 Corresponding author: 董旭峰, dongxf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2025-01-27; 录用日期: 2025-03-16; 发表日期: 2025-06-28

基金项目: 本研究得到中央高校基本科研业务费(资助号: DUT23YG220)的资助。

类、合成方法及功能特性。随后,详细介绍水凝胶材料在锂离子电池与超级电容器中的研究进展。

最后,提出水凝胶材料应用于能源存储领域的发展瓶颈,并对其未来的发展做出展望。



图 1 水凝胶的应用

Fig. 1 Application of hydrogels

## 2 水凝胶材料简介

水凝胶材料因其独特的三维网络结构、高含水率及可调的离子/电子双导电性,已成为软物质材料与功能高分子领域的研究焦点。随着高分子合成技术与纳米复合策略的进步,水凝胶的化学交联(如光引发自由基聚合、点击化学)与物理交联(如氢键、离子配位、 $\pi$ - $\pi$ 堆积)机制不断革新,衍生出拓扑结构可控的温敏型、光响应型及自愈合型智能水凝胶。这类材料的动态交联特性不仅赋予其优异的机械强度与环境响应性,更为破解能源存储器件中界面阻抗、电解液相容性及电极结构稳定性等瓶颈问题提供了创新解决方案。基于此,本文系统解析水凝胶的分类体系(天然/合成型、本征/复合型)与制备方法学(原位聚合、冷冻-解冻循环、离子诱导相分离),以期为后续探讨其在锂离子电池固态电解质界面层构筑、超级电容器柔性电极设计中的功能化应用提供理论支撑。

### 2.1 水凝胶材料的分类及制备方法

水凝胶材料依据来源的不同可首先分为天然

成型和合成制备两大类。天然水凝胶具备优异的降解性能与优良的生物相容性,常见的天然水凝胶有壳聚糖、海藻酸钠、透明质酸、纤维蛋白、明胶及胶原等,因其分子结构的生物源性,普遍具备优异的生物降解性与生物相容性,在组织工程领域占据重要地位。合成制备的水凝胶则具有更加可控的结构及多样的功能特性,代表性的有聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮及聚丙烯酰胺等材料。天然与合成水凝胶材料性能具有一定差异,表 1 进一步展示了天然与合成水凝胶代表性材料的性能差异。进一步地,根据交联机制差异,水凝胶可分为化学交联型与物理交联型,其中化学交联方法指单体之间以化学键结合的方式形成三维网络结构的水凝胶,物理交联方法则指单体通过非共价相互作用形成高分子聚合物。水凝胶材料同样也可根据其具备的不同特性进行分类,这种分类方式适用于功能性水凝胶材料,具体可分为温敏水凝胶、光敏水凝胶、磁感应水凝胶、导电水凝胶及自愈合水凝胶材料等。

表 1 天然与合成水凝胶代表性材料的性能差异

Table 1 Performance differences between representative natural and synthetic hydrogel materials

|        | 天然水凝                                     | 合成水凝胶                                                 |
|--------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 代表材料   | 壳聚糖、海藻酸钠、透明质酸、胶原蛋白                       | 聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)       |
| 来源     | 生物提取(甲壳类、海藻、动物组织等)                       | 化学合成(自由基聚合、缩聚反应等)                                     |
| 交联方式   | 物理交联为主(离子键、氢键)                           | 化学交联为主(共价键)、复合交联(物理加化学)                               |
| 机械强度   | 较低(杨氏模量:1~100kPa)                        | 较高(杨氏模量:10kPa~1MPa,双网络可达10MPa)                        |
| 可降解性   | 酶/水解降解(降解周期:数天至数周)                       | 难降解(需特定条件,如氧化/光解;周期:数月-数年)                            |
| 生物相容性  | 优异(细胞存活率>90%)                            | 需功能化修饰(细胞存活率:50~90%,依赖毒性单体残留)                         |
| 功能可调性  | 受限(依赖天然基团修饰)                             | 高度可调(可通过共聚、接枝、纳米复合实现多功能集成)                            |
| 导电性    | 依赖离子迁移(电导率: $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm) | 可通过掺杂提升(电导率: $10^{-3} \sim 10$ S/cm,如 PEDOT:PSS 复合体系) |
| 响应特性   | 天然响应性(如 pH 敏感型海藻酸钠)                      | 智能响应设计(温敏、光敏、磁响应等)                                    |
| 典型应用场景 | 组织工程、药物缓释、创面敷料                           | 柔性电子、能源存储(电极/电解质)、仿生机器人                               |

在明确水凝胶分类体系的基础上,其合成策略的优化是调控材料性能的关键。总体而言,水凝胶的制备以交联为核心技术路径,可分为共价交联与非共价交联两大范式。具体而言,共价交联制备方法的主要机制包括:本征聚合(自由基单体的连续聚合),常采用丙烯酰胺(AAm)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)等单体,以过硫酸铵(APS)为引发剂,交联剂如 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)的浓度调控了网络密度,交联密度增大会提升模量,但可能降低溶胀能力。光引发自由基聚合,紫外或可见光引发剂(如戊二酸)控制交联速率,光照强度和时间影响交联均匀性,适用于构建生物相容性水凝胶。光辐射交联成键,如紫外(UV)或  $\gamma$  射线诱导丙烯酸基高分子交联,通过调控辐射剂量(常为 10~50kGy),可优化水凝胶的机械强度与降解速率。自由基引发接枝共聚聚合,如通过等离子体或化学引发,实现水凝胶在基底材料上的稳定固定,提高其粘附性能。相比之下,非共价交联机制主要包括:离子及电子的交互作用,例如海藻酸钠-钙离子水凝胶,通过控制  $\text{Ca}^{2+}$  浓度(1~10mM),可调节其刚度与流变特性。氢键结合,如聚乙烯醇(PVA)-聚丙烯酰胺(PAAm)双网络水凝胶,低温冷冻-解冻循环( $-20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ )增加氢键作用,提高韧性和抗疲劳性。 $\pi$ - $\pi$  键的堆叠,如基于石墨烯或芳香族基团的自组装凝胶, $\pi$ - $\pi$  堆叠程度影响其导电性与机械性能。近年来,复合交联策略(如化学-物理双网络、纳米粒子增强互穿网络)通过协同效应显著提升水凝

胶的力学性能与环境耐受性。例如,通过 3~5 次冷冻-解冻循环制备的聚乙烯醇/石墨烯气凝胶,其电导率可达 5~10S/m,断裂伸长率提高至 400%,展现出优异的抗疲劳特性,为能源器件开发提供了新思路<sup>[8,9]</sup>。

## 2.2 水凝胶材料的可调控性能在能源存储领域的表现

水凝胶材料在能源存储领域的突破性应用,得益于其多尺度可调控性能与储能器件关键需求的高度契合<sup>[10]</sup>。作为兼具软物质力学特性与功能可设计性的先进材料,水凝胶通过精准调控网络拓扑结构、动态交联机制及功能基元分布,能够同时满足储能器件对力学适配性、界面兼容性、环境响应性及电荷传输效率的严苛要求。本节将从力学性能、刺激响应性、溶胀行为及导电特性四个维度,系统阐述水凝胶材料的性能调控策略及其对储能器件性能的优化机制。

作为柔性储能器件的核心材料,水凝胶的力学适配性直接决定电极-电解质界面的结构稳定性。相比于固态与液态体系,水凝胶的凝胶状态有着高度可调的柔性、弹性与自愈合性能,这样的特点使得水凝胶材料在制备柔性电极、电解质中具有巨大的优势。水凝胶的杨氏模量从 1Pa 至 0.1GPa 不等,这有益于其适应不同类型电极、电解质界面的应力失配。常见的评价水凝胶材料力学性能的标准参数有拉伸模量、压缩模量、失效压力与极限拉

力,此外还包括断裂能及损耗模量。尽管水凝胶具有不错的力学性能,但多数的水凝胶材料仍然表现出不理想的韧性与拉伸能力,使其难以应用于实际的储能设备当中,仍然需要不断提高其力学性能。

除力学适配性外,水凝胶的智能响应特性为其在动态储能场景中的应用开辟了新维度。传统水凝胶表现为力学强度差、功能较为单一,对外界变化不敏感。而响应性水凝胶在受到外界环境(物理环境、化学环境)如温度、压力、光、pH、电场、磁场、离子强度和溶剂类型等的变化时,将表现出智能响应特性。近期,响应性水凝胶逐渐被应用于医药、生物、工业和新能源等领域,是一类极具潜力的新型先进材料。

在动态响应特性之外,水凝胶的溶胀行为对其在储能体系中的结构-功能一体化设计具有决定性影响。水凝胶在水中可显著溶胀,表现出优异的溶胀性。溶胀性是指凝胶吸收液体后自身体积明显增加的现象,这是弹性凝胶的独特性能,溶胀主要分为两个阶段:第一阶段表现为溶剂分子进入凝胶的大分子发生相互作用形成溶剂化层,此过程非常快且伴有放热效应和体积收缩的现象;第二阶段是液体分子的继续渗透,此时凝胶体积继续增加。溶胀的大小可用溶胀度(Swelling capacity)来衡量。溶胀过程中明显的体积改变大大影响了其力学性能、结构与形貌,因此研究溶胀行为有助于制备出性能优异的凝胶电解质、电极材料。

在力学与结构优化的基础上,水凝胶的电荷传输能力是其赋能高效储能器件的核心要素。水凝胶材料表现出离子、电子导电性的特点,使其可以更广泛地应用于电化学能源的存储与转化领域。对能源的存储与转化来说,离子、电子的传递与迁移是至关重要的。其中,水凝胶的离子导电性可以通过复合可导离子溶剂来保障,最常见的就是水系电解液。水系电解液的离子类型(阴、阳离子)、水凝胶的聚合物交联网络与电解液的结合及聚合物的主链、功能基团都影响水凝胶的离子导电性。水凝胶的电子导电性也非常重要,水凝胶的电子导电性由其结构及材料影响:采用导电聚合物作为基底框架材料可提高水凝胶电子导电性,例如 PAC, PPy, PANI, PEDOT 等导电聚合物都具备优异的电子导

电性;此外,水凝胶框架的结构及形貌可以影响其导电特性,导电填料的加入也会引起水凝胶导电性的提高。如何提升离子与电子的传导与存储将是水凝胶材料应用于电极与电解质材料中需要重点研究的内容<sup>[11-13]</sup>。

### 3 水凝胶在离子电池电化学储能中的应用研究

#### 3.1 水凝胶作为电极材料应用于离子电池的研究

离子电池已经广泛应用于日常生活中的多个领域,是当今社会中最为常见的便携式储能器件。还原反应与氧化反应发生在电极内部,电极材料进行电能的存储与化学能的转化,电极需要快速的离子电子转移与传输能力及优异的力学性能。电极的形貌与活性颗粒材料决定了电极的电化学性能,传统的电极为刚性材料且活性储锂颗粒易团聚,多次循环后破碎失效。而水凝胶材料作为一种新型的材料,其具备优异的柔性与界面相适应性,可用于先进电极材料的制备与研究<sup>[14-16]</sup>。

锡基合金(Sn-M, M=Fe, Co, Ni 和 Cu)有望替代传统的石墨电极材料,但是其具有体积变化大、循环寿命低的缺点,这大大阻碍了其在锂离子电池中的实际应用。近期, Hongxia Shi 等人提出一种简便的无机-有机双网络纳米结构复合水凝胶电极材料。使用多层碳框架固定超细锡基合金并结合双网络纳米结构凝胶,凝胶由三维(3D)氰基无机凝胶桥接 Sn(IV)-Fe(II)和壳聚糖-戊二醛有机聚合物制备而成,在分子尺度上实现了三维空间约束,从而获得超细 Sn-Fe 合金颗粒(平均尺寸约 2.7nm)均匀嵌入多层三维碳框架,材料的制备流程图如图 2(a)所示。得益于 Sn-Fe/C-G 双网络气凝胶的独特结构特征(由三维交织的无机 Sn-Fe 凝胶和有机凝胶组成),实现了超细 Sn-Fe 合金颗粒在分级一维至三维碳框架中的均匀分散。这些独特的结构特性使得基于 Sn-Fe@凝胶框架的电池电极具备超长循环寿命、高可逆容量和优异的倍率性能。在  $0.1\text{ A g}^{-1}$  电流密度下循环 500 次,其比容量仍保持  $516\text{ mA h g}^{-1}$ 。在  $1\text{ A g}^{-1}$  和  $10\text{ A g}^{-1}$  的电流密度下进行了测试,其

倍率性能表现优异,分别为 491 和  $270\text{mA h g}^{-1}$ 。容量提升 200%,循环寿命从 100 次提升至 500 次。这一工作为可控合成三维框架电极的制备进而提高电极能量储存性能提供了新的思路<sup>[17]</sup>。

此外,近期 Yuxin Tang 等人开发了一种导电凝胶材料,该材料体系包括交联钛酸锂纳米管(Li-TNT)水凝胶和氧化石墨烯(GO)胶体的连续导电网络,此系统可实现高倍率锂离子电池。通过合理设计导电凝胶材料提升其电化学性能。由于此种凝胶具有粘度可调节的优势,其可以兼容各种涂层

技术;包括喷涂、滴铸和丝网印刷技术。实验证明 LTO/RGO 水凝胶网络电极使长寿命锂离子电池具有超级电容般的倍率性能和高容量,这可以归因于电子导电网络和快速锂离子扩散动力学。前者是由于连续导电的还原氧化石墨烯纳米片作为导体元件,在 LTO 纳米管和集电极之间架起传导桥梁。后者是由于固有的高锂离子扩散系数小,固相扩散长度短,介孔纳米管网络的 LTO 电极,可以加速离子通过整个薄膜的输运来缩短扩散时间。这种材料的结构与制备示意图如图 2(b)<sup>[16]</sup>。

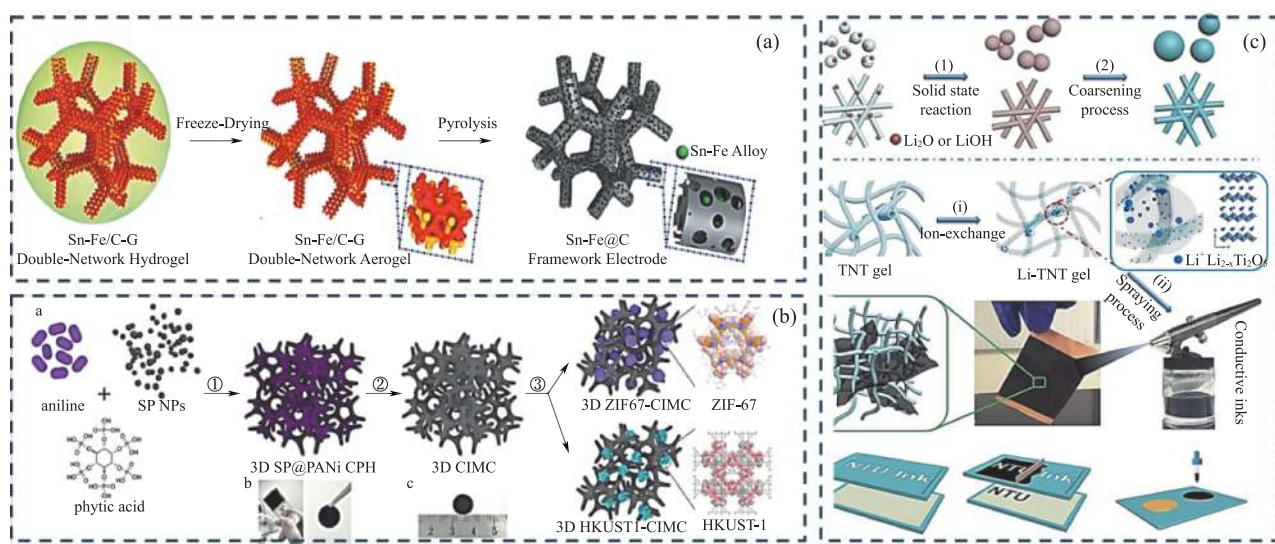


图 2 水凝胶作为电极材料应用于离子电池的研究

(a) 三维(3D)氰基无机凝胶桥接 Sn(IV)-Fe(II)和壳聚糖-戊二醛有机聚合物电解质的研究<sup>[17]</sup>; (b) LTO/RGO 水凝胶网络电极的制备与结构示意图<sup>[18]</sup>; (c) 导电聚合物水凝胶集成高性能独立三维(3D)单片电极制备示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Research on Hydrogels as Electrode Materials for Ion batteries

(a) Study on three-dimensional(3D)cyanogen inorganic gels bridging Sn(IV)-Fe(II)and chitosan-glutaraldehyde organic polymer electrolyte<sup>[17]</sup>;

(b) Schematic diagram of preparation and structure of LTO/RGO hydrogel network electrode<sup>[18]</sup>; (c) Schematic diagram of preparation of high-performance independent three-dimensional(3D)monolithic electrode with conductive polymer hydrogel integration<sup>[19]</sup>

牛丽丽等人利用植酸作为掺杂剂和凝胶剂,质子化多个苯胺分子的苯醌氮原子,进而得到三维水凝胶结构。所得的碳纳米管/聚苯胺(CNTs/PANI)复合水凝胶电极材料具备优异的亲水性能,提高了材料与水系电解液接触性,三维网络纳米结构更有利于电解液离子的传输以及电子的转移,保证了CNTs/PANI复合水凝胶拥有优异的赝电容性能,CNTs产生的双电层电容和PANI产生的赝电容的协同作用更加提高了电池性能。聚苯胺(PANI)作为储能设备的电极材料具备独特的优越性,材料本身成本低廉、制备便捷且电容性能优异。另

一方面,碳纳米管(CNTs)具有优异的力学性能和高导电性。CNTs复合PANI制备水凝胶电极材料,一方面可以提高PANI的电化学稳定性,另一方面可以提高材料的力学性能,从而实现储能和力学的平衡<sup>[18]</sup>。

锂硫能源电池材料是一种先进的能源材料,已被用于新一代高能量密度电池,其应用范围广,电动汽车、便携式设备、航空航天领域均出现了锂硫电池的身影。尽管锂硫电池取得了一些进展,但由于其高硫负载下电极稳定性差和活性材料利用效率有限等问题,目前锂酸锂技术的能量密度仍低

于传统插层式正极材料。为提高锂硫离子电池的性能,Borui Liu 提出了一种导电聚合物水凝胶集成高性能独立三维(3D)单片电极结构用于锂电池,使其具有优越的电化学稳定性和能量密度,电极结构及制备过程如图 2(c)所示,电极由氮磷共掺杂碳与分散良好的 ZIF-67 和 HKUST-1 金属有机骨架纳米畴高导电性三维网络组成。分层整体三维碳网络保障了电荷和电解质的传输以及材料机械和化学稳定性的提高。电集成的 MOF 纳米结构能够提高电解质界面的电荷转移效率,显著提高了硫的负载和保留能力。优化的 3D carbon-HKUST-1 电极具备优异的比面积容量( $16\text{mA h/cm}^2$ )和比体积容量( $1230.8\text{mA h/cm}^3$ )。在  $0.2\text{C}$  的电流密度下,循环了 300 圈,电极的容量仍保持为  $82\%$ 。这种材料与结构有望应用于高能量密度电池<sup>[19]</sup>。

### 3.2 水凝胶作为电解质材料应用于离子电池的研究

电解质是电池的重要组成部分,需要具备传导离子的能力,同时其对于离子电池的安全性和电化学性能有着重大的影响。传统的液态电解质具备了优异的离子电导率和电极润湿性表现,但其存在易泄露、具备腐蚀性、易燃等缺点。因而,研发不泄露、不易燃、具备高安全性且电化学性能优异的固态电解质有助于解决液态电解质所面临的困境。水凝胶电解质近期引起了科研人员的广泛关注,因水凝胶材料具备优异的电解液保持能力,并且其与正负极均有良好的接触相容性,此外其独特的三维网络结构与内部功能基团有助于锂盐的解离与结合,可以有效提高电解质的离子电导率。

Minshen Zhu 等人报道了一种复合阳离子( $\text{Zn-SO}_4$  与  $\text{LiCl}$ )的聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶电解质,此种水凝胶的结构如图 3(a)所示。高度水化的阴离子不光降低了水凝胶的冻结温度,也提高了水凝胶作为电极的循环稳定性,水凝胶的优异特性使基于  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Zn}$  的柔性水系电池在从室温冷却到零下  $20^\circ\text{C}$  仍然保持着  $98\%$  的优异容量。同时,这种电解质在宽温度范围内可承受各种机械变形,具备出色的力学性能。光谱和结构测试显示锌离子( $\text{Zn}^{2+}$ )和锂离子( $\text{Li}^+$ )的混合物通过协同水化作用协同解离水分子间的氢键,显著降低水凝胶的冻结

温度。因此,在零度以下的低温环境,水凝胶电解质仍可以保持高离子输运和类固体的力学性能。此外,在支持阳离子  $\text{Li}^+$  的良好吸附作用下,抑制了欠电位析氢过程,抑制了  $\text{Zn(OH)}_2$  和  $\text{ZnO}$  的生成,从而在水凝胶中得到高度可逆的锌阳极。此工作揭示了水合阳离子在水凝胶物理和电化学性能中的基本作用,并证明了在低温下具有高耐久性和柔性的水电池在大的工作温度范围内具有优异的机械性能,有望应用于柔性和可穿戴电子产品<sup>[20]</sup>,这将为水合凝胶开发低成本、高安全性的先进柔性水电池开辟一条新的研究途径。

柔性和可穿戴电子技术的快速发展,对储能设备提出了新的要求,除了提供动力输出外,还需要提高器件可变形的能力。尽管当前可拉伸储能装置取得了巨大的进展,但对于压缩储能装置的研究却不足。Zifeng Wang 等人报道了一个压缩的可充电电池,使用化学合成的锌- $\text{MnO}_2$  和交联的聚丙烯酰胺水凝胶制备成复合电解质,制备过程及材料结构如图 3(b)所示。该电解质组装而成的电池不仅表现出了良好的储能性能,而且在不牺牲储能能力的前提下,可承受大的压缩应变。研究发现,水凝胶的离子电导率随压缩应变值的增大而增大,压缩提高了电池的电化学性能。此外,在动态压缩的情况下,电池的电压输出可以非常稳定可靠。因此,即使在其顶部有  $3\text{kg}$  的负载,使用水凝胶电解质组装的电池仍然可以用于为发光面板的供电。研究还表明,将可压缩电池供电的柔性传感器与由两种商用碱性电池供电的相同传感器相比,前者的传感信号更加稳定。此外,由水凝胶复合制备的电池具备优异的机械性能,智能腕带可通过整合两个电池和柔性压阻传感器提供动力,用于监控施加的压力变化,此项研究的可压缩电池有望应用在柔性可穿戴设备领域<sup>[21]</sup>。

Longtao Ma 等人研制了一种耐碱性双网状水凝胶电解质,使用聚丙烯酸钠(PANa)和纤维素制备而成,材料的制备方法如图 3(c)所示。与传统的水凝胶不同,该纤维素水凝胶即使与强碱溶液混合后仍能保持优异的拉伸性能。PANa、N,N-亚甲基二苯丙烯酰胺(MBAA)与纤维素的交联作用,对材料本身的机械强化和保持良好的高拉伸性能起着重要作用。以  $6\text{M KOH}$  溶液为电解质渗透的水凝

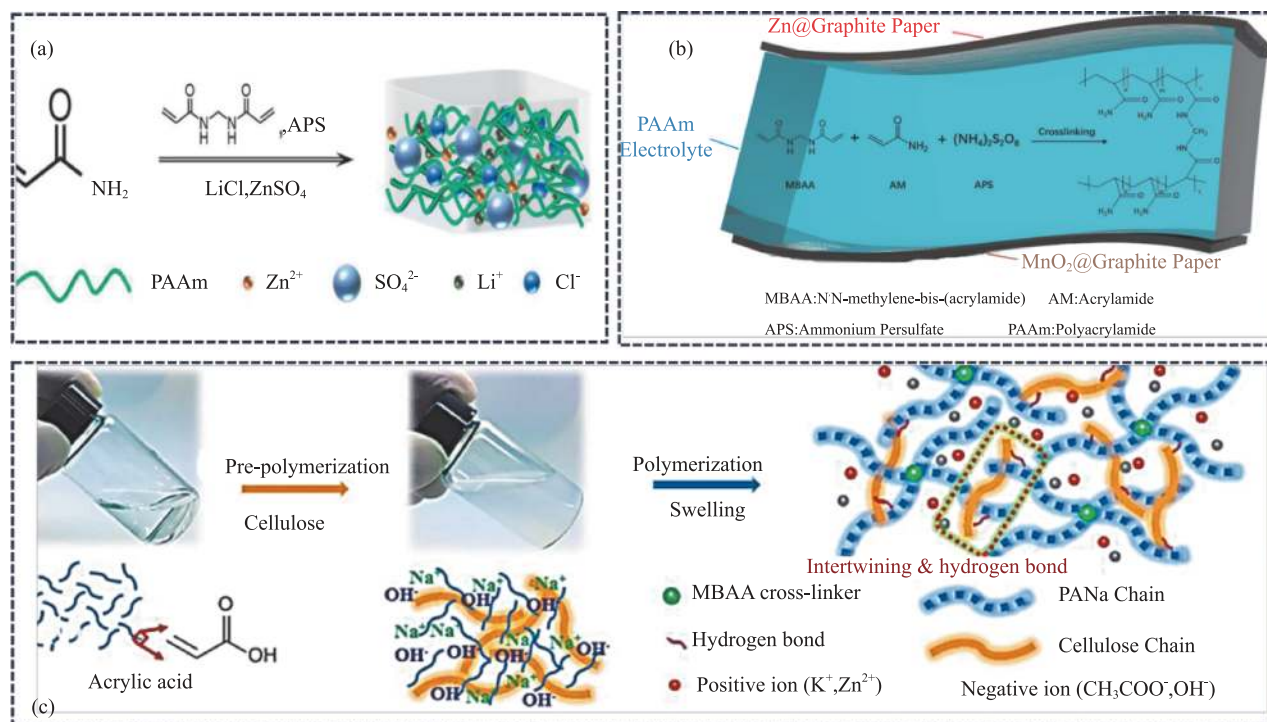


图3 水凝胶材料作为电解质材料应用于离子电池的研究

(a)抗冻水凝胶的制备机理图<sup>[20]</sup>; (b)化学合成的锌-MnO<sub>2</sub> 和交联的聚丙烯酰胺水凝胶制备成复合电解质, 制备过程及材料结构示意图<sup>[21]</sup>; (c)聚丙烯酸钠(PANA)和纤维素双网络水凝胶电极的制备方法示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Research on Hydrogels as Electrolyte Materials for Ion battery

(a)Preparation mechanism diagram of antifreeze hydrogel<sup>[20]</sup>; (b)Schematic illustration of the preparation process and material structure of chemically synthesized Zn-MnO<sub>2</sub> and cross-linked polyacrylamide hydrogel composite electrolyte<sup>[21]</sup>; (c)Schematic diagram of preparation method of sodium polyacrylate(PANA)and cellulose double network hydrogel electrode<sup>[22]</sup>

胶仍具有超过 1000% 的拉伸性能,离子电导率为 0.28S/cm。采用由碳纳米管(CNT)纸基空气电极和锌电极集成的水凝胶为电解质组装柔性锌空气电池,此电池可伸缩性达到 800%。锌空气电池具有优异的柔韧性、与压缩性,本研究开发的可拉伸耐碱性水凝胶也可用于其他碱性电解质能量转换和存储装置,使其具备优异的拉伸性、机械耐久性和耐磨性<sup>[22]</sup>。

## 4 水凝胶材料在超级电容器中的研究

### 4.1 水凝胶作为电极材料在超级电容器中的研究

超级电容器,作为一种高能量密度、长循环寿命的储能器件受到了研究人员们的广泛关注。其中使用具备独特网络结构的水凝胶材料作为超级

电容器的电极材料近期受到越来越多研究学者的研究。

邢博航等人研究了复合制备方法以提高石墨烯水凝胶的比容量和能量密度。石墨烯水凝胶复合材料团聚度小、具备自支撑性、不使用粘合剂、具备三维交联网络孔结构,其可作为超级电容器电极材料,循环寿命长,在较大的电流密度下仍可以保持高比电容。选择简单的水热法制备石墨烯/碳纳米管复合水凝胶,具备交联网络结构的石墨烯水凝胶为电解液在电极材料的进出以及带电离子的嵌入和脱出提供了转移通道。此外,碳纳米管插在石墨烯片层之间有效减少石墨烯片层的层叠现象,最终这样的结构保证了材料电导率的提高以及复合物的比电容不断增加。复合电解质的比容量可以达到 350.1F/g,在大电流密度下仍然具备优异的倍率性能,保持了较高的能量密度(175.1Wh/kg)。

同时其循环稳定性也表现优异,1000 次循环后电容保持率为 90%<sup>[23]</sup>。

Panpan Li 等人制备了高分子互连 3D 石墨烯纳米结构导电聚合物水凝胶,制备了可拉伸的全凝胶状态纤维状超级电容器,如图 4(a)所示。纳米结构导电聚合物水凝胶(CPHs)具备优越的电化学活性和较高的电导率,在储能领域得到了广泛的应用。然而,由于其有限的机械性能,制造独立和灵活的电极仍然受到阻碍。在此基础上,Panpan Li 等人通过自组装的方法制备了氧化石墨烯,合成了高分子互连的 3D 石墨烯纤维纳米结构复合聚合物固态电解质。由于碳纤维与石墨烯之间具有极强的分子相互作用,3D 混合水凝胶具有均匀的连通性和更强的力学性能,减少了纤维成形过程中的聚集。基于 3D 聚苯胺/石墨烯水凝胶电解质的全凝胶状态纤维超级电容器被研发而成,其表现出了优异的灵活性和可塑性,同时具备优异的电化学性能。这种纤维电池可以实现高达 40% 的大应变变形,并表现出 8.80mWh/cm<sup>3</sup> 的优异体积能量密度与 30.77mW/cm<sup>3</sup> 的功率密度,优于之前报道的许

多纤维状超级电容器。这种复合水凝胶电解质设计为制造下一代可穿戴和便携式电子产品提供了新的思路<sup>[24]</sup>。

Yuxi Xu 等人使用功能化石墨烯水凝胶制备了高性能超级电容器,研究了利用对苯二酚作为还原和功能化分子,通过简便的一步化学还原氧化石墨烯(GO)方法,合成了功能化石墨烯水凝胶(FGHs),结构如图 4(b)所示。具备优异力学性能的功能化石墨烯水凝胶无需粘结剂、导电添加剂,就可以表现出优异的电容容量(441F/g),是非功能化水凝胶电极制备电容器的两倍(非功能化石墨烯水凝胶电容量为 211F/g)。此外,FGHs 电极还具有优异的倍率性能,在 20A/g 的电流密度下电容可以保持为 80%,具备优异的循环稳定性;同时,在超过 10000 次循环时,电容仍能保持为 86%。此外,他们还制备了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-聚乙烯醇(PVA)凝胶电解质,组装制成柔性固态超级电容器。此电池表现出良好的电容性能和优异的力学性能。基于功能化石墨烯水凝胶制备的超级电容器有望提高超级电容器的力学及电化学性能<sup>[25]</sup>。

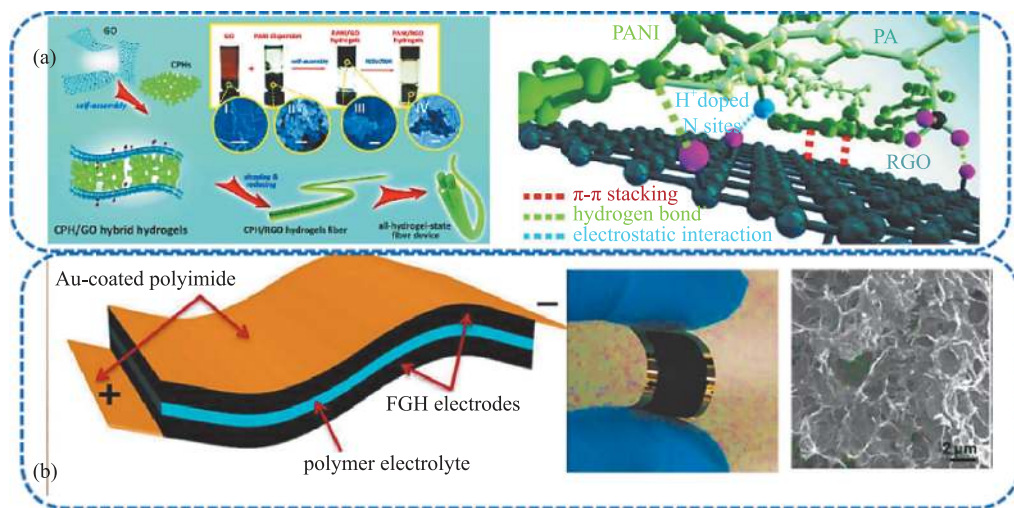


图 4 水凝胶材料作为电极材料应用于超级电容器中的研究

(a)氧化石墨烯复合聚合物电解质的制备过程及结构<sup>[23]</sup>; (b)功能化石墨烯水凝胶超级电容器的示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 4 Research on hydrogels as electrode materials for supercapacitors

(a)The preparation process and structure of graphene oxide composite polymer electrolytes<sup>[23]</sup>;

(b)Schematic diagram of functional graphene hydrogel supercapacitors<sup>[24]</sup>

## 4.2 水凝胶作为电解质材料在超级电容器中的研究

超级电容器作为一种具备高功率密度、长循环

寿命、可快速充放电且具有安全性的储能器件,已被广泛应用于生活中的各个领域。超级电容器是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量的新型元器件。当电极与电解液接触时,由于库

仑力、分子间力及原子间力的作用,固相与液相界面出现稳定和符号相反的双层电荷,称其为界面双层。传统的超级电容器仍然选择液态电解质,但在实际使用的过程中电容器一旦受到巨大外力破坏,液态电解液容易发生泄露、燃烧及发生电极错位。发展固态电解质应用于电容器逐渐成为固态电容器研究的重点方向。离子水凝胶材料具备了三维网络状结构属于聚合物类电解质,其内部含有水溶液可在溶解锂离子同时为离子的迁移提供通道,水凝胶材料与电极的界面相容性也较固态电解质与电极的界面相容性表现更为优异。现有一些研究关于水凝胶材料用于超级电容器电解质材料的制备。

南静娅等人使用大豆蛋白增强水凝胶作为电解质用于全固态超级电容器,具体采用聚丙烯酰胺链交联形成三维网状水凝胶结构,并依托于大豆蛋白纳米粒子与聚丙烯酰胺之间的静电引力将大豆蛋白结合在聚丙烯酰胺交联网络中,随后使用磷酸溶液置换,得到一种水凝胶电解质。基于大豆蛋白纳米粒子与聚丙烯酰胺分子链之间的相互协同作用,水凝胶电解质材料进行100次的循环压缩后,表现出80%的应变变形,材料未发生结构断裂与损坏;随后组装成对称结构的全固态超级电容器,以水凝胶为固体电解质,电极材料采用聚吡咯复合碳纳米管。全固态超级电容器表现出优异的电化学性能,最大能量密度为6.2Wh/kg,最大功率密度为398.4W/kg。器件整体在承受80%的压缩应变后没有产生断裂与损坏,表现出优异的电容稳定性<sup>[26]</sup>。

杨晨等人采用原位电沉积纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )对聚乙烯醇硼酸钾(PVAPB)水凝胶电解质(HPE)进行掺杂改性,制备了复合水凝胶电解质。结果显示掺杂后电解质具备稳定的化学结构, $\text{SiO}_2$ 的加入会增加HPE的盐含量,促进锂盐的解离和运动。改性后的PVAPB-HPE离子电导率为1.59mS/cm。由 $\text{SiO}_2$ 改性PVAPB-HPE组装的超级电容器在1.0A/g的电流密度下具有75.6F/g的比容量。相比于未改性电解质组装的超级电容器,改性后的电容器容量提高了13.5%。此外,使用 $\text{SiO}_2$ 掺杂改性HPE的超级电容器也表现出了优异的倍率性能<sup>[27]</sup>。

Guo Q. L. 等人以PVA、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 和甘油

为原料,采用简便、无毒的工艺,在室温下成功制备了一种新型超分子水凝胶电解质(GPE-3),制备过程如图5(a)所示,电解质具有81.27mS/cm的高离子电导率和良好的机械性能。碳基超级电容器使用GPE3电解质,具备2V的稳定电压、24.0F/g的优异比容量、12.6Wh/kg的高比能以及优良的循环稳定性,5000次循环后仍表现出优异的电化学性能。将 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为氧化还原添加剂加入到GPE-3中,碳基超级电容器的比电容和高比能分别提高到32.7F/g和18.2Wh/kg。GPE-3d电解质在高性能超级电容器中表现了很好的应用潜力。随着柔性超级电容器的发展,水凝胶聚合物电解质具有高离子电导率、宽电压窗口、良好的机械性能和足够的安全性越来越受到研究人员的重视。这项工作作为探索具有高电压窗的水凝胶聚合物电解质在柔性储能器件中的应用提供了一个可行的策略<sup>[28]</sup>。

由于传统水凝胶电解质的挑战,全温柔性超级电容器尚未实现。水凝胶电解质中大量的水在零度以下不可避免地结冰,进而限制了离子的输送,其结构在高温下表现不稳定。Chao Lu和Xi Chen报道了一种基于防冻和热稳定的蒙脱石/聚乙烯醇(MMT/PVA)水凝胶电解质的全柔性超级电容器,结构如图5(b)所示。MMT材料增强了水凝胶的热稳定性,其层状结构形成定向导电路径,有利于离子传导。引入二甲亚砜,使含水电解质冰点低于50℃。该电解质在50℃和90℃下的离子电导率分别为0.17和0.76mS/cm。该超级电容器可在50至90℃的宽温度范围内提供高容量,并在10000次循环后仍可显示出色的循环稳定性。由于水凝胶电解质优越的力学性能,该超级电容器在弯曲的条件下仍具有稳定的能量容量<sup>[29]</sup>。

## 5 总结与展望

储能器件的发展在当今社会科技力量的发展中占据重要的地位,其中离子电池与超级电容器作为应用最为广泛、电化学性能表现极其优异的储能器件受到了研究人员的广泛关注。电极与电解质作为离子电池和超级电容器的两大核心部件,决定了储能器件的电化学性能表现及储能器件的工艺生产成本。制备电化学性能优异且机械性能表现

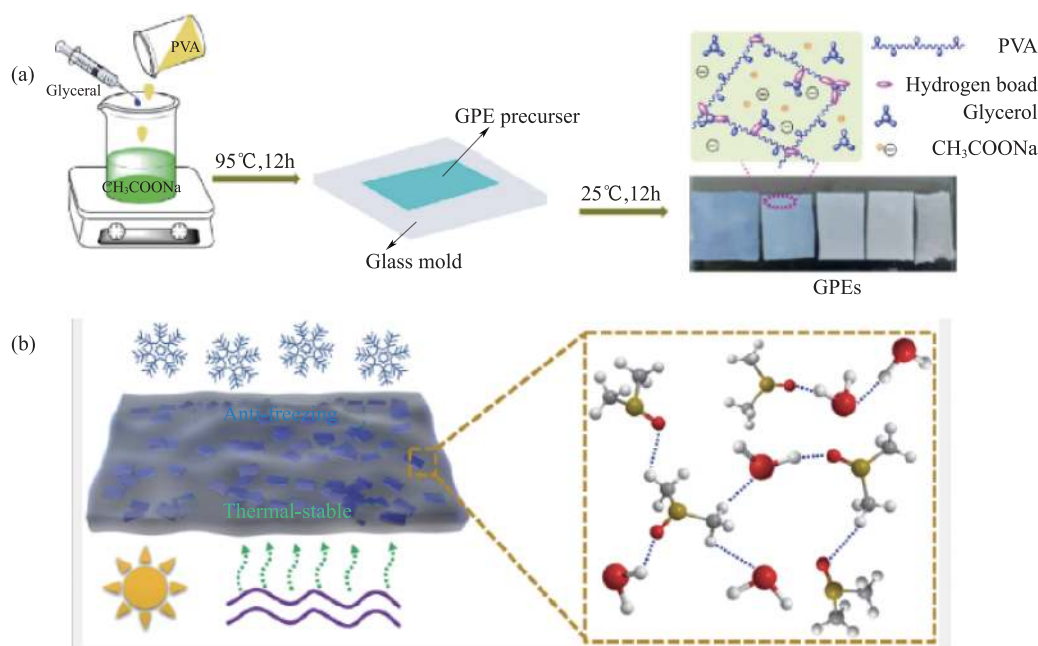


图5 水凝胶材料作为电解质材料应用超级电容器的研究

(a)用PVA/CH<sub>3</sub>COONa/甘油制备GPEs的示意图<sup>[28]</sup>; (b)抗冻热稳定水凝胶电解质的结构图<sup>[29]</sup>

Fig. 5 Research on hydrogels as electrolyte materials for supercapacitors

(a)Schematic diagram of preparing GPEs using PVA/CH<sub>3</sub>COONa/glycerol<sup>[28]</sup>;

(b)The structure of anti-freezing and thermally stable hydrogel electrolyte<sup>[29]</sup>

良好的电极与电解质材料对发展先进的全固电池、柔性电池、超级电容器具有重要意义。水凝胶作为具有三维网络交联结构的独特材料,其具备优异的机械性能、高的溶胀性及独特的功能可调性(导电性、导离子性等),这些优异的性能使其可作为电极材料及电解质材料应用于储能领域。

近期研究关注水凝胶材料与有机、无机材料复合制备电极及电解质材料。研究人员通过多种方式对水凝胶材料进行改性,不断提高水凝胶复合材料的离子电导率,改善水凝胶材料的机械性能,保证水凝胶材料的电化学稳定性。此外,研究人员还通过调节关键元素,对不同官能团进行交联,制备聚合物复合水凝胶材料,其中通过加入功能添加剂使得具备先进功能的水凝胶在能源领域中脱颖而出<sup>[30-32]</sup>。

水凝胶材料在能源领域的应用研究仍需要不断探索<sup>[33,34]</sup>:(1)需要不断降低水凝胶内部相互交联网络的相分离,保证力学性能与电化学性能的平衡与稳定;(2)提高水凝胶在极端环境下(PH,温度,压力)的稳定性,保证电池和电容器具备稳定的性

能当处于更加多样的使用环境;(3)进一步调控水凝胶的形貌、设计水凝胶的结构、进行离子的掺杂,使其具备更优异的电化学性能;(4)进一步探究离子、电子在水凝胶体系当中的传输机理,探究水凝胶的表面电学反应机制,关注表面钝化层的生成。相信随着对水凝胶材料研究的不断深入,水凝胶材料将会更广泛地应用于离子电池及超级电容器储能器件当中,最终达到电化学性能与机械性能的平衡,进一步促进全固态电池与先进能源存储的发展。

**利益冲突:**本文所有作者声明没有利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] 崔航,王思琪,郭世好,等. 水凝胶的制备及应用进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 47-51.  
<https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.S.011>.
- [2] 秦乐静, 雒春辉. 多功能智能水凝胶材料的制备与应用进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 16-19.  
<https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.S.004>.
- [3] Liao Y T, Xue C, Zhang H Y. Self-powered wearable remote

- control system based on self-adhesive, self-healing, and tough hydrogels[J]. *Nano Energy*, 2024, 131B: 110262.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.110262>.
- [4] L. Hoogendoorn, M. Huertas, P. Nitz, et al. Sustainable, Low-Cost Sorbents Based on Calcium Chloride-Loaded Polyacrylamide Hydrogels [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(29): 14680.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202314680>.
- [5] Zhang C Y, Shi X L, Liu Q Y, et al. Hydrogel-Based Functional Materials for Thermoelectric Applications; Progress and Perspectives [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(51): 2410127.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202410127>.
- [6] 王庆伟, 谢德民. 凝胶电解质的研究进展[J]. *化学进展*, 2002(03): 167-173.
- [7] 倪冰选, 焦晓宁, 阮艳莉. 聚合物锂离子电池用凝胶电解质的研究进展[J]. *天津工业大学学报*, 2009, 28(03): 48-52+57.
- [8] 张有文, 李琪, 乔庆东. 提高凝胶电解质电导率的最新研究进展[J]. *化工科技*, 2011, 19(03): 62-65.  
<https://doi.org/10.16664/j.cnki.issn1008-0511.2011.03.003>.
- [9] 尚昕, 刘晓红, 饶国华, 易均, 王振希. 聚合物锂离子电池凝胶电解质的研究进展[J]. *江西科学*, 2014, 32(04): 443-449.  
<https://doi.org/10.13990/j.issn1001-3679.2014.04.005>.
- [10] 伍红雨, 肖海, 曾向东. 导电水凝胶材料研究进展及在超级电容器的应用[J]. *材料导报*, 2024, 38(19): 242-249.  
<https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract>.
- [11] 胡丹, 刘乔, 陈重一. 聚合物水凝胶基超级电容器的研究进展[J]. *化学通报*, 2018, 81(06): 483-492.  
<https://doi.org/10.14159/j.cnki.0441-3776.2018.06.001>.
- [12] 袁鸽, 王梦琨, 熊莲, 等. 锂离子电池凝胶电解质研究进展[J]. *新能源进展*, 2020, 8(04): 331-338.
- [13] 李佩鸿, 张春玲, 戴雪岩, 等. 氧化石墨烯/聚合物复合水凝胶的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(06): 1694-1703.
- [14] Liu Z Q, Zhang W T, Yin H, et al. Gradient solid electrolyte interphase exerted by robust hydrogel electrolyte-Zn interface and alkaloid additive enables reversible and durable Zn anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154787.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154787>.
- [15] Niu B, Wang J, Guo Y L, et al. Polymers for Aqueous Zinc-Ion Batteries; From Fundamental to Applications Across Core Components [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2024, 14(12): 2303967.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.202303967>.
- [16] Yu J Y, Gu Y Q, Ren Y, et al. Characterization and research progress of hydrogel conductive materials for energy storage components[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101A: 113813.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113813>.
- [17] Tang Y X, Zhang Y Y, Rui X H, et al. Conductive Inks Based on a Lithium Titanate Nanotube Gel for High-Rate Lithium-Ion Batteries with Customized Configuration [J]. *Advanced Materials*, 2015, 28(8): 1567-1576.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201505161>.
- [18] 牛丽丽, 王培, 刘彦彬, 等. CNTs/PANI 复合水凝胶电极材料的制备及电化学性能研究[J]. *塑料科技*, 2019, 47(12): 5.  
<https://doi.org/10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2019.12.005>.
- [19] Liu B R, Bo R H, Taheri M, et al. Metal-Organic Frameworks/Conducting Polymer Hydrogel Integrated 3D Free-Standing Monoliths as Ultrahigh Loading Li-S Battery Electrodes [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(7): 4391-4399.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01033>.
- [20] Zhu M S, Wang X J, Tang H M, et al. Antifreezing Hydrogel with High Zinc Reversibility for Flexible and Durable Aqueous Batteries by Cooperative Hydrated Cations[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6): 1907218.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201907218>.
- [21] Wang Z F, Mo F N, Ma L T, et al. Highly Compressible Cross-Linked Polyacrylamide Hydrogel-Enabled Compressible Zn-MnO<sub>2</sub> Battery and a Flexible Battery-Sensor System[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44527-44534.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b17607>.
- [22] Ma L T, Chen S M, Wang D H, et al. Super-Stretchable Zinc-Air Batteries Based on an Alkaline-Tolerant Dual-Network Hydrogel Electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(12): 1803046.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201803046>.
- [23] 邢博航. 石墨烯基复合水凝胶用于超级电容器电极材料的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
- [24] Li P P, Jin Z Y, Peng L L, et al. Stretchable All-Gel-State Fiber-Shaped Supercapacitors Enabled by Macro-

- molecularly Interconnected 3D Graphene/Nanostructured Conductive Polymer Hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18):1800124.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201800124>.
- [25] Xu Y X, Lin Z Y, Huang X Q, et al. Functionalized Graphene Hydrogel-Based High-Performance Supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40):5779-5784.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201301928>.
- [26] 南静娅, 张盖同, 王利军, 等. 大豆蛋白增强水凝胶电解质的制备及在全固态超级电容器上的应用[J]. *高分子材料科学与工程* 2021, 37(3):8.  
<https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2021.0099>
- [27] 杨晨, 齐世凯, 姜猛进. 纳米二氧化硅改性 PVAPB 水凝胶电解质及其在超级电容器中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(6):6.  
<https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0173>.
- [28] Li G Q, Zhang X C, Sang M, et al. A supramolecular hydrogel electrolyte for high-performance supercapacitors[J]. *The Journal of Energy Storage*, 2021, 33:101931.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101931>.
- [29] Lu C, Chen X. All-Temperature Flexible Supercapacitors Enabled by Anti-freezing and Thermally Stable Hydrogel Electrolyte[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(3):1907-1914.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05148>.
- [30] Guo Y H, Bae J, Fang Z W, et al. Hydrogels and Hydrogel-Derived Materials for Energy and Water Sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15):7642-7707.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00345>.
- [31] 牛丽丽, 王培, 高志华, 等. 仿生抗冻水凝胶的设计策略及展望[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(12):12-17.  
<https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.12.018>
- [32] Prasham S., Dhruv P., Balasubramanian K., Neelaambhigai M. (2024) Advancements in chitosan membranes for promising secondary batteries[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(17):15319-15348.  
<https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2113893>.
- [33] Wei Zhang, Pan Feng, Jian Chen, Zhengming Sun, Boxin Zhao. Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 88:220-240.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001>.
- [34] R. Jia, C. Wei, B. Ma, L. Li, C. Yang, B. Wang, L. Tan, J. Feng. Biopolymer-Based Gel Electrolytes for Advanced Zinc Ion Batteries: Progress and Perspectives [J]. *Adv. Funct. Mater.* 2024, 2417498.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202417498>

# Recent Advances in Hydrogel Materials for Electrochemical Energy Storage

WANG Xuhui, TANG Jiayi,  
DONG Xufeng<sup>\*</sup>, QI Min, HUANG Hao

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Energy storage and conversion are vital to societal development and scientific and technological advancements. Electrode and electrolyte, as the core components of energy storage devices, directly influence their key performance metrics. Hydrogel materials exhibit outstanding properties and tunability, and can be prepared through efficient, versatile, and straightforward methods. Their intrinsic characteristic—including ionic and electronic conductivity, mechanical strength, responsiveness, and swelling behavior, make them ideal candidates for electrodes or electrolytes with tailored functionalities. Moreover, the unique cross-linking and three-dimensional network structure of hydrogels significantly enhances their mechanical robustness and electrochemical performance. This review first introduces the basic characteristics, classification, adjustable properties, and preparation methods of hydrogel materials. It then discusses their application in energy storage devices, including lithium-ion batteries and supercapacitors, highlighting their unique physicochemical properties and structural advantages. Finally, current challenges in hydrogel materials to sustainable energy storage are summarized, and future development prospects are outlined.

**Keywords:** Hydrogel; Lithium-ion batteries; supercapacitors; electrode; electrolytes

**DOI:** 10.48014/pcms.20250127002

**Citation:** WANG Xuhui, TANG Jiayi, DONG Xufeng, et al. Recent advances in hydrogel materials for electrochemical energy storage[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2025, 4(2): 12-24.

Copyright © 2025 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# 多孔生物质衍生炭材料制备及储钠性能研究

韩嘉帅, 刘冬明, 杨恩恩, 刘思洋, 金鑫, 胡方圆\*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要:**采用来自中国新疆地区的生物质——恰玛古为碳前驱体, 充分利用其体内固有的孔道结构, 并在此基础上进行预碳化和活化, 设计制备了多孔生物质衍生炭材料(BDPC)。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、Raman 光谱、X 射线光电子能谱和氮气吸/脱附测试对材料进行结构与物相分析; 通过循环伏安法、恒流充放电、循环、倍率和电化学阻抗测试表征了该材料应用于储钠阳极的电化学性能。结果表明, BDPC-600 因含有氮、氧杂原子(含量分别为 3.36at. % 和 7.61at. %), 故具有良好的储钠性能: 当电流密度为 0.1A/g 时, 经过 100 次循环充放电过程后, 可逆容量为 187.7mAh/g, 容量保持率为 88.7%。此外, BDPC-900 由于具有较大的比表面积(2396.60m<sup>2</sup>/g)和孔容(1.70cm<sup>3</sup>/g), 故具有优异的倍率性能。

**关键词:**生物质炭材料; 阳极; 储钠; 放电比容量

**DOI:**10.48014/pcms.20220603001

**引用格式:**韩嘉帅, 刘冬明, 杨恩恩, 等. 多孔生物质衍生炭材料制备及储钠性能研究[J]. 中国材料科学进展, 2022, 1(1): 25-37.

## 0 引言

随着世界经济和人口的爆炸式增长, 各种化石能源被大量消耗, 资源日渐短缺的同时也造成了酸雨、臭氧空洞和全球变暖等严重的环境问题。为了应对这一挑战, 我国提出要在 2030 年前力争二氧化碳的排放量达到峰值, 2060 年前争取达到碳中和(简称“双碳”目标), 这势必要减少对化石能源的依赖, 加大对各类绿色可再生能源的使用。然而, 风能、水能和太阳能等可再生资源具有间歇性、区域性和高成本等特点, 限制了其广泛应用<sup>[1,2]</sup>。因此, 开发先进的能量转换和存储技术及设备势在必行。锂离子电池凭借其轻巧、高效、便携和高性能等优势自 1991 年商业化以来得到了极大关注, 目前已广泛应用于各行各业<sup>[3-5]</sup>。然而, 锂资源储量有限且分

布不均, 难以满足未来社会对大规模储能的低成本要求。相比之下, 钠分布广泛、储量丰富且价格低廉, 而且与锂有相似的理化性质, 因此, 钠离子电池极具发展前景, 在全球范围内已成为新一代电化学储能器件的研究热点<sup>[6-8]</sup>。当前, 制约钠离子电池发展的主要瓶颈是缺乏低成本、高安全性、循环性能好的电极材料, 其中开发能够与阴极相匹配的高性能阳极材料是核心关键。根据储能机理的不同, 常见的钠离子电池阳极材料主要有嵌/脱型材料, 如碳基材料、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和 MXene 等; 合金化型材料, 如 Si、Sn、Sb、Ge 等金属及金属氧化物等; 转换反应型材料, 如一些金属氧化物、金属硫化物和金属磷化物等。合金化和转换型材料由于在器件的充放电过程中存在严重的体积膨胀问题, 导致循环稳定性骤降, 从而影响其实际应用。碳基材料虽

\* 通讯作者 Corresponding author: 胡方圆, hufangyuan@dlut.edu.cn

收稿日期: 2022-06-03; 录用日期: 2022-06-25; 发表日期: 2022-06-28

基金项目: 中国石油科技创新基金项目(2021DQ02-1001)、兴辽英才青年拔尖项目(XLYC1907144)、大连理工大学“星海优青”项目(X20200303)资助

然理论比容量低,且倍率性能较差,但是凭借其丰富的来源和稳定的结构一直是钠离子电池阳极材料的首选<sup>[9-11]</sup>。常见的储钠炭材料主要包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、聚合物碳等,在各类钠离子储能器件中表现出优异的性能。Yan 等<sup>[12]</sup>通过离子热法合成制备了具有三明治状的层状多孔碳/石墨烯储钠阳极材料,在 50mA/g 电流密度下可逆容量为 400mAh/g,并具有优异的循环稳定性。Liu 等<sup>[13]</sup>利用模板法制备了碳包覆的碳纳米管(CNT)介孔硬炭材料,通过碳涂层调节比表面积,利用模板控制介孔的孔体积和孔径分布。由于碳涂层和碳纳米管的协同作用,该硬炭材料在 0.1 C 时的放电容量可达 203mAh/g,经过 100 次循环充放电后容量保持率为 97%。Shao 等<sup>[10]</sup>从分子设计角度出发,采用离子热法合成了具有 N、S 掺杂的分级多孔碳阳极材料,其在 1A/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电后比容量为 134mAh/g,即使在 10A/g 电流密度下,其经过 2000 次循环充放电后比容量仍可达 74mAh/g。然而,上述材料制备工艺复杂且成本较高。因此,迫切需要寻找资源丰富、生产成本低、性能优良的可持续材料作为钠离子电池阳极材料。

生物质无疑是地球上资源最丰富的绿色能源之一<sup>[14,15]</sup>。据统计,全世界以植物为主的生物量每年可达  $4.5 \times 10^{11}$  吨<sup>[16]</sup>。为了减少资源浪费,可将大量植物开发出更有价值的用途。现有的主要植物成分是碳水化合物和其他形式的生物聚合物,资源丰富、成本低廉,且具有独特的固有孔道结构<sup>[16]</sup>。此外,生物质炭材料的制备过程一般只涉及炭化和活化两个步骤,工艺过程简单、易操作。因此,生物基炭材料因较大的比表面积、较高的孔隙率和丰富的官能团而被广泛应用于钠离子电池电极材料<sup>[17,18]</sup>。例如,Hu 等<sup>[19]</sup>以生物质松果壳为前驱

体,通过 KOH 活化并在 300、600 和 800℃ 不同温度下碳化得到了碳纳米片状结构(PSCS),通过半电池测试时,PSCS-600 阳极在 0.1A/g 的电流密度下可提供的比容量为 198.6mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后,容量保持率为 95%。Sun 等<sup>[20]</sup>以柚子皮为碳前体,在未经过活化和任何进一步处理的条件下,通过一步热解法制备了生物质衍生炭材料,在半电池测试中,以该材料作为阳极在 30mA/g 电流密度下比容量高达 430.5mAh/g。Zhong 等<sup>[21]</sup>采用梧桐果壳为碳前驱体,制备了在不同碳化温度下的梧桐果壳衍生硬碳阳极材料,在 50mA/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电过程后,放电比容量为 244mAh/g。

恰玛古是一种生长在我国新疆地区的绿色植物,干旱少雨的环境条件促使其体内形成了丰富的孔道结构,这一独特的结构特点利于离子多方向快速传输。本文以天然的恰玛古为碳前驱体,充分利用其体内固有的孔道结构,并在此基础上进行预碳化和活化,设计制备了生物质衍生多孔碳(BDPC)材料,并详细探究了活化温度对材料微观结构、杂原子、比表面积、孔结构和电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品与原料

实验过程中用到的主要药品及原材料信息如表 1 所示。

### 1.2 实验仪器与设备

实验过程中涉及的主要仪器设备信息如表 2 所示。

表 1 实验中所用原料名称及规格

Table 1 Specifications of raw materials used in the experiment

| 名称       | 英文缩写/分子式                        | 生产厂商          | 纯度/% |
|----------|---------------------------------|---------------|------|
| 氢氧化钾     | KOH                             | 天津市天大化学试剂厂    | —    |
| 无水乙醇     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O | 天津市大茂化学试剂厂    | 99.9 |
| 聚偏氟乙烯    | PVDF                            | 阿科玛           | 99   |
| N-甲基吡咯烷酮 | NMP                             | 深圳市科晶智达科技有限公司 | 99   |
| 钠块       | Na                              | 上海麦克林生化科技有限公司 | 98   |

续表

| 名称   | 英文缩写/分子式                               | 生产厂商              | 纯度/% |
|------|----------------------------------------|-------------------|------|
| 电解液  | 1M NaClO <sub>4</sub> (EC : DEC=1 : 1) | 苏州多多化学科技有限公司      | 99   |
| 浓盐酸  | HCl                                    | 天津市大茂化学试剂厂        | AR   |
| 炭黑   | Super P                                | 阿拉丁试剂有限公司         | 电池级  |
| 去离子水 | H <sub>2</sub> O                       | 由 Milli-Q 制水机纯化制得 | —    |
| 恰玛古  | —                                      | 新疆                | —    |

表 2 实验仪器明细表  
Table 2 List of instruments used in experiment

| 实验仪器       | 型号                  | 厂商                             |
|------------|---------------------|--------------------------------|
| 磁力搅拌器      | DF-101S             | 巩义市予华仪器有限责任公司                  |
| 电子天平       | AL204               | 梅特勒-托利多中国公司                    |
| 手套箱        | UNlab               | 德国 MBraun 公司                   |
| 真空干燥箱      | DZF-6020            | 上海一恒科学仪器有限公司                   |
| 氮气吸脱附测试仪   | AutoSorb iQ2        | 美国 Quantachrome Instruments 公司 |
| 电化学工作站     | Bio-Logic           | 法国比奥罗杰 Bio-Logic 公司            |
| 蓝电电池测试系统   | CT2001A             | 武汉市蓝电电子股份有限公司                  |
| 真空管式炉      | MXG1200-60S         | 上海微行炉业有限公司                     |
| 扫描电子显微镜    | Hitachi SU8220      | 日本株式会社日立高新技术那珂事业所              |
| 智能 X 射线衍射仪 | SmartLab            | 日本理学公司                         |
| 粉末电阻率测试仪   | ST2742B             | 苏州晶格电子有限公司                     |
| X 射线光电子能谱仪 | ESCALAB250Xi0303055 | 赛默飞世尔公司                        |

1.3 测试与表征

实验中,使用扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观形貌进行表征,加速电压设置为 0.1kV ~ 30kV。利用 X 射线衍射(XRD)分析材料的结构特性,以 Cu-K $\alpha$  为衍射光源,工作电压和电流分别为 40kV、40mA,以 10(°)/min 的扫描速度在 5°~80° 的衍射角范围内对样品进行照射。使用拉曼(Raman)光谱分析材料的物相结构和结晶度。利用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行测试,探究样品中元素的种类和化学态等信息。通过氮气吸/脱附测试研究材料的比表面积、孔结构和孔分布等微观结构信息。利用四探针法对材料的电导率进行了测试。

使用电化学工作站对材料进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试,电压测试区间为 0.01V~3V,扫描速率为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0mV/s。采用恒流充放电法(galvanostatic charge/discharge, GCD)分析了材料的充放电性能。

利用蓝电电池测试系统对材料的循环充放电和倍率性能进行测试,以反映电极材料的使用寿命、比容量和库伦效率等信息,通过简单计算可得出循环一定次数后的循环保持率。利用电化学阻抗谱图(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析材料的内阻特性。

1.4 生物质衍生多孔炭(BDPC)材料的制备

将新鲜的恰玛古用去离子水反复冲洗以除去表面附着的泥土等杂质,然后将其去皮并切成薄片置于 80℃ 的烘箱中干燥 12h。以干燥后的恰玛古为前驱体,氢氧化钾(KOH)为活化剂,通过预碳化和化学活化制备生物质衍生多孔炭材料(BDPC)。具体地,首先将干燥后的恰玛古置于管式炉中,在氩气氛围中预碳化 2h,其中预碳化温度为 300℃,升温速率为 5℃/min。随后取 1g 预碳化后所得的样品和 2g KOH 在研钵中充分研磨以使其混合均匀,将该混合物分散于乙醇溶液中,在 60℃ 下搅拌 2h 后,

将其置于 100℃ 烘箱中干燥 12h。将其置于管式炉内分别在 600、700、800 和 900℃ 下碳化并活化,保温时间均为 2h。管式炉氛围同样为氩气气氛,升温速率为 5℃/min。保温结束后,待其冷却至室温,采用真空辅助抽滤法先后用 1M 盐酸和去离子水反复

洗涤所得样品,直至洗涤后的废液 pH 值为 7。最后,将所得产物在 100℃ 烘箱中干燥 8h~12h,并命名为 BDPC- $x$ ,其中  $x$  代表碳化温度( $x=600、700、800、900$ ),记作 BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800、BDPC-900。制备过程如图 1 所示。

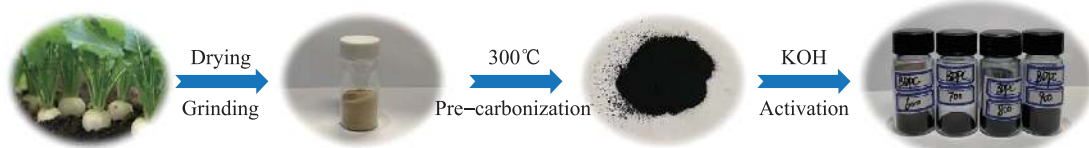


图 1 BDPC- $x$  制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration of BDPC- $x$  preparation

## 1.5 电极的制备与电池的组装

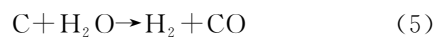
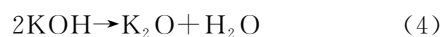
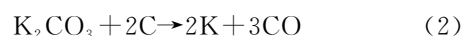
实验中,分别称取 40mg 活性物质(BDPC- $x$ )、5mg 黏结剂(聚偏二氟乙烯,PVDF)和 5mg 导电剂(super P),按照 8:1:1 质量比在玛瑙研钵中混合,向其加入适量 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),充分研磨后得到均匀且黏稠的电极浆料,然后将其涂覆在铜箔上。接着将其放入 80℃ 真空烘箱内干燥 12h。待干燥完全后,用裁片模具将涂覆有浆料的铜箔裁成直径为 11mm 的圆片,即为组装电池时所用的电极片,活性物质负载量为 1.0~1.2mg/cm<sup>2</sup>。本实验通过半电池测试 BDPC- $x$  阳极材料储钠性能。组装电池时,操作环境需在充满氩气的手套箱中进行,其中 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 含量均需保持在 0.1ppm 以下。采用上述制备的电极片为工作电极,以钠片为参比电极和对电极。其中所用到的电解液为 1M NaClO<sub>4</sub> 溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液(体积比为 1:1),并添加了 2 vol% 碳酸氟乙烯酯添加剂。隔膜为 GF/D 型玻璃纤维,在放入隔膜前后各滴加 50μL 电解液。采用全自动扣式电池封装对电池进行封装,得到 CR2032 型纽扣式半电池。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物质衍生多孔炭(BDPC)材料的结构表征

图 2(a)是原始恰玛古的扫描电镜图(SEM),由

图可知其具有类似管状的孔道结构,这是因为该类植物常生长在干旱少雨地区,为了存活便需要最大限度地从土壤中汲取水分,因此通过自然选择的作用使其体内进化出大量的纤维管状结构。图 2(b)是恰玛古经 300℃ 碳化后的 SEM 图,可以看出经较高温度碳化后,其原有的孔道结构逐渐膨胀。利用 SEM 观察 KOH 活化后的 BDPC- $x$  形貌,并研究了活化温度对其表面形貌的影响,如图 2(c~g)所示。由图可知,在不同活化温度下该材料表面均存在丰富的孔道结构,主要为直径几百纳米至几微米的大孔,这些孔相互联通并形成了一个网络结构,这利于电解液存储及电解质离子传输和扩散过程。利用 KOH 活化造孔原理主要基于以下反应<sup>[22, 23]</sup>:



其中式(1)~(3)主要是作为活化剂的各类含钾化合物与碳之间的氧化还原反应,通过刻蚀碳骨架以形成多孔网络结构;而式(4)~(6)则主要是 C 的气化反应过程,大量气体的产生极大地促进了孔隙度进一步提高<sup>[22, 24]</sup>。此外,活化过程中产生的金属 K 可嵌入碳基体晶格中从而引起晶格膨胀,在对产物进行清洗时,这些嵌入晶格中的 K 和其他含钾化合物被去除,而膨胀后的晶格却无法恢复,因此产生大量微孔,带来较大的比表面积<sup>[22]</sup>。由图可

知,从 600℃~900℃,随着温度不断升高,孔的数量逐渐增多,且孔径逐渐增大,其中当温度为 600℃ 时,大量孔主要位于表面,孔径尺寸相对较小。随着温度升高,KOH 刻蚀作用增强,气体不断逸出过程中使碳结构疏松,熔融态 KOH 和  $K_2O$  更易于渗透进入基体内部,活化反应愈发深入,逐渐显现出相互联通的网状结构。在 700℃ 时,孔径变大,并向材料内部延伸,可为 KOH 活化提供大量活性位点。

当温度升高至 800℃ 以上时,活化反应更加剧烈,孔壁逐渐变薄,相互联通的网状结构出现破碎并开始坍塌,碳基体呈现蜂窝状形貌。在 900℃ 时孔壁出现了大量的微孔和介孔结构,这也将进一步提高材料的比表面积和孔隙率。此外,由高倍透射电镜图(HR-TEM)(图 2h、2i)可知,材料呈现典型的短程有序、长程无序特征,当活化温度为 900℃ 时,材料石墨化程度增加,有序度增强。

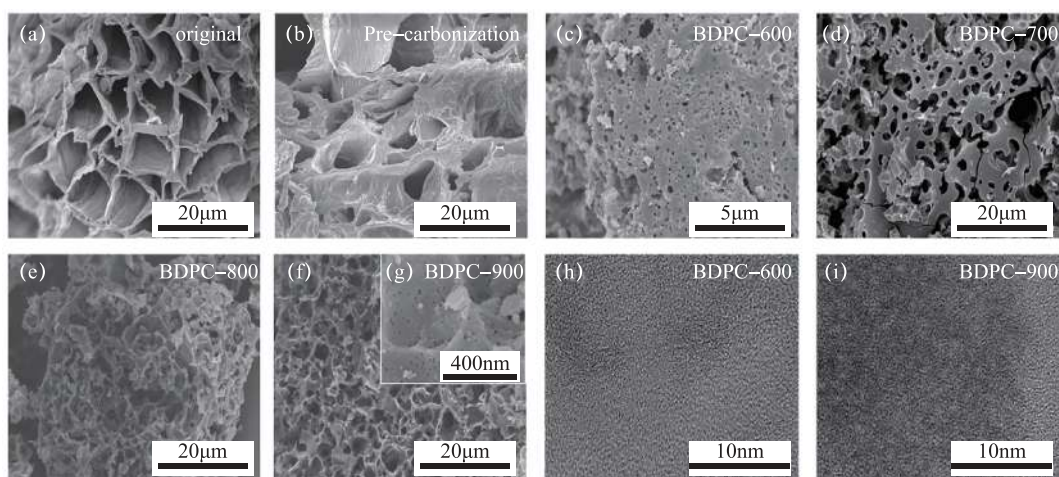


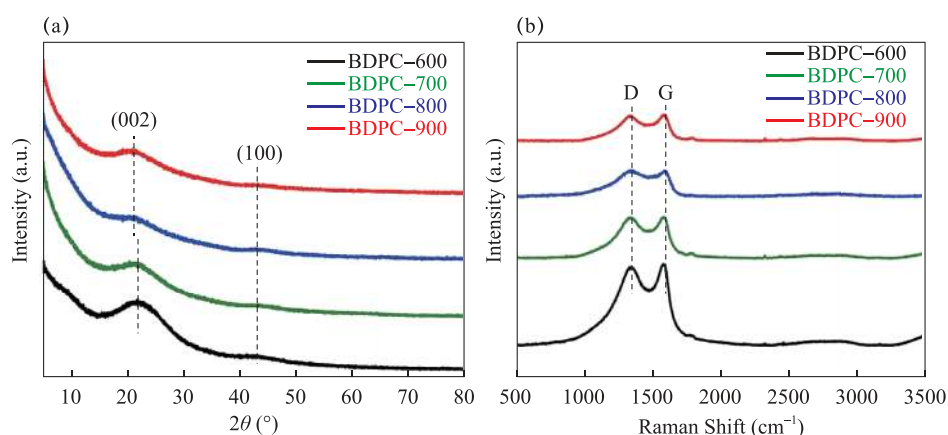
图 2 (a) 恰玛古原始微观形貌; (b-g) BDPC- $x$  的扫描电镜图: (b) BDPC-300, (c) BDPC-600, (d) BDPC-700, (e) BDPC-800, (f) BDPC-900, (g) BDPC-900; (h, i) 样品的高倍透射电镜图: (h) BDPC-600, (i) BDPC-900

Fig. 2 (a) The original microscopic morphology of Qamgur; (b-g) SEM of BDPC- $x$ : (b) BDPC-300, (c) BDPC-600, (d) BDPC-700, (e) BDPC-800, (f) BDPC-900, (g) BDPC-900, (h, i) The HR-TEM images of samples: (h) BDPC-600, (i) BDPC-900

图 3(a) 为 BDPC- $x$  的 X 射线衍射图谱(XRD)。由图可知,不同热解温度下的样品均保持类似峰形,并在  $2\theta$  处于  $23^\circ$  和  $42^\circ$  附近出现两个较宽的衍射峰,分别对应多孔碳趋于石墨化的(002)和(100)晶面,显示出该材料无定型结构特征<sup>[10,23]</sup>。相比于 BDPC-600 和 BDPC-700,活化温度更高的 BDPC-800 和 BDPC-900 的(002)衍射峰位置向左发生了小角度偏移,说明其层间距有扩大的趋势<sup>[7,25]</sup>。利用布拉格方程计算得出, BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800 和 BDPC-900 的  $d_{002}$  碳石墨层间距分别为 0.407、0.421、0.423 和 0.435 nm,均大于标准石墨 0.335 nm 的  $d_{002}$  层间距<sup>[19,23]</sup>。根据文献报道<sup>[20,26,27]</sup>,当硬炭材料的碳层间距处于 0.37 nm~0.40 nm 范围内时,更有利于  $Na^+$  嵌入炭材料中,从而具有较好的储钠性能。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (7)$$

图 3(b) 为 BDPC- $x$  样品的 Raman 图谱。由图可知,在 1345/cm 和 1589/cm 处出现两个明显的衍射峰,分别代表无序碳(D 带)和石墨碳(G 带),其中 D 带主要是由于无序结构或者缺陷的  $sp^3$ -C 伸缩振动导致,而 G 带则是由于平面内  $sp^2$ -C 拉伸振动导致<sup>[19,28]</sup>。常用 Raman 图谱中 D 峰和 G 峰的积分面积比值  $I_D/I_G$  衡量材料的石墨化和缺陷程度<sup>[23,26]</sup>。BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800 和 BDPC-900 样品的  $I_D/I_G$  值分别为 3.86、3.16、3.05 和 1.37,说明该材料在活化过程中产生了大量缺陷。此外,随着活化温度升高,  $I_D/I_G$  值逐渐降低,表明产物的石墨化程度逐步提高,缺陷程度逐渐降低,而石墨化程度与材料的导电性相关,石墨化程度越高则导电性越好<sup>[29]</sup>。通过四点探针法测试了样品电导率,结果如表 3 所示,即随着活化温度升高, BDPC- $x$  材料的电导率呈增加趋势。

图3 (a)BDPC-*x* 的 XRD 图谱;(b)BDPC-*x* 的 Raman 图谱Fig. 3 (a)XRD patterns of BDPC-*x* ;(b)Raman spectra of BDPC-*x*表3 BDPC-*x* 样品孔结构、电导率和元素含量信息表Table 3 The table of pore structure, conductivity and elemental composition of BDPC-*x* samples

| 样品       | 电导率/<br>(S/cm) | 比表面积/<br>(m <sup>2</sup> /g) | 孔容/<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 元素含量/at% |      |      |
|----------|----------------|------------------------------|-----------------------------|----------|------|------|
|          |                |                              |                             | C        | N    | O    |
| BDPC-600 | 0.16           | 1118.09                      | 0.46                        | 89.03    | 3.36 | 7.61 |
| BDPC-700 | 0.28           | 1719.27                      | 0.72                        | 90.89    | 2.18 | 6.93 |
| BDPC-800 | 1.61           | 2221.55                      | 1.04                        | 92.36    | 1.63 | 6.01 |
| BDPC-900 | 5.81           | 2396.60                      | 1.70                        | 94.43    | 1.01 | 4.56 |

此外,利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 BDPC-*x* 样品的元素组成和存在状态进行表征。如图 4(a)所示,所有样品在 284、399.7 和 531.8eV 处均出现明显尖峰,分别对应 C1s、N1s 和 O1s 峰<sup>[19,26]</sup>。图 4(b~d)分别为 C1s、N1s 和 O1s 拟合后的高分辨谱图。C1s 可积分为 3 个主要特征峰,分别为 284.7eV 处的石墨碳(sp<sup>2</sup>-C),286.0eV 处的 C—N 和 C—O 键中的碳,以及 289.2eV 处的 C=O 键中的碳<sup>[26,27]</sup>。N1s 峰也可分为三个独立的特征峰,分别为 397.5eV 处的吡啶氮(N-6),399.5eV 处的吡咯氮(N-5)和 401.3eV 处的石墨化氮(N-Q),其中吡啶氮和吡咯氮具有优异的电子给体特性,可以促进电子转移并提高电极表面润湿性,从而有效增强赝电容<sup>[10,28,30]</sup>。石墨氮通过取代石墨烯平面内的一个碳原子而进入石墨烯层,能够有效促进电子转移,因此提升材料导电性<sup>[30]</sup>。此外,O1s 峰也可进一步拟合为 3 种主要的特征峰,分别是 530.2eV 处的 C=O,531.8eV 处的 C—O 和 535.3eV 处的 O—C=O,这些含氧官能团可以有效增强炭材料表面润湿性,提

高材料比表面积利用率,从而改善其电化学性能<sup>[31,32]</sup>。表 3 列出了 BDPC-*x* 样品中杂原子含量,由表可知,随着温度升高,N 和 O 含量均逐渐降低,这是由于在升温过程中,含杂原子的芳杂环分解导致杂原子流失。

为了进一步分析 BDPC-*x* 样品的孔结构特征,分析在不同活化温度处理后样品比表面积和孔结构变化规律,故对样品进行氮气吸脱附测试。如图 5(a)所示,BDPC-600、BDPC-700 和 BDPC-800 表现出 I 型等温线特征,表明材料中存在大量微孔,而 BDPC-900 呈现出 IV 型等温线特征,并且在  $P/P_0 > 0.4$  的中高压范围内出现了明显滞后环,N<sub>2</sub> 吸附量持续增长,说明该样品存在大量微孔和介孔<sup>[33]</sup>。另外,通过该图还可以定性地分析样品比表面积变化规律,即随着温度升高,样品比表面积逐渐增大,这与利用 Brunauer-Emmett-Telle(BET)模型测得的比表面积结果一致(表 3)。这是因为 KOH 活化作用随温度升高而显著,化学反应更加充分。同时,利用密度泛函理论(DFT)模型分析了样品的孔径

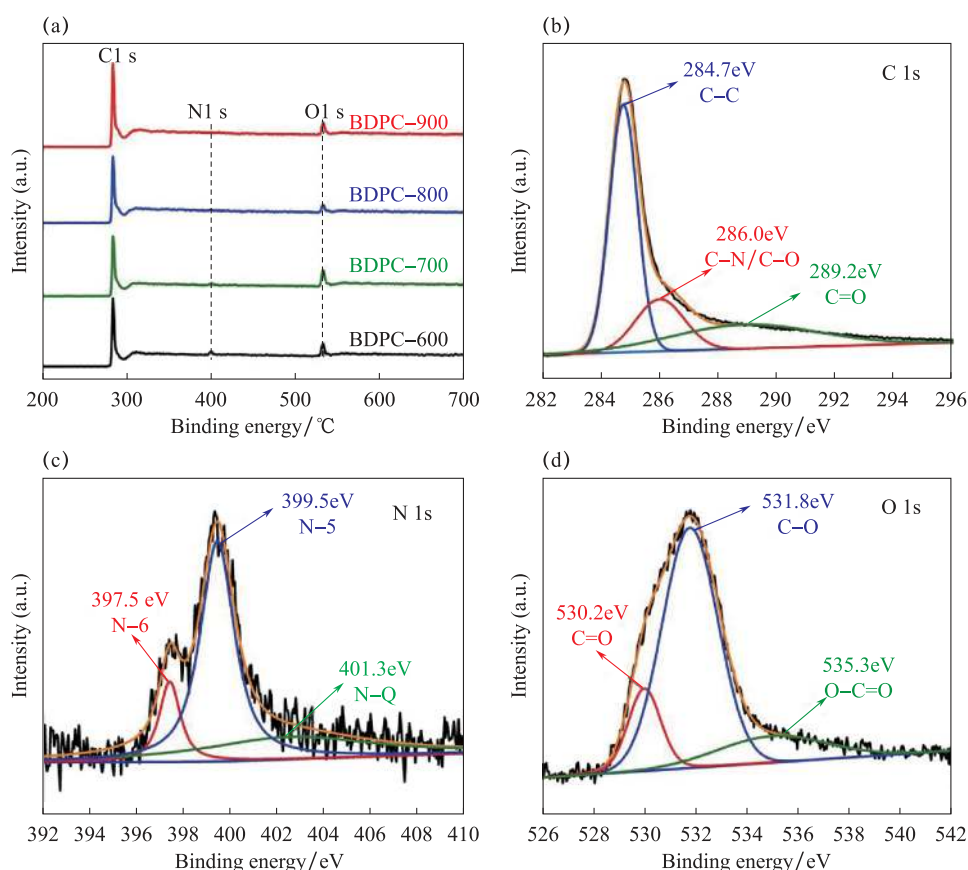


图 4 (a)BDPC- $x$  的 XPS 图谱;(b-d)BDPC- $x$  的高分辨 XPS 图谱:(b)C1s;(c)N1s;(d)O1s

Fig. 4 (a)XPS survey spectrum of BDPC- $x$ ;(b-d)High-resolution XPS spectra of BDPC- $x$ :(b)C1s;(c)N1s;(d)O1s

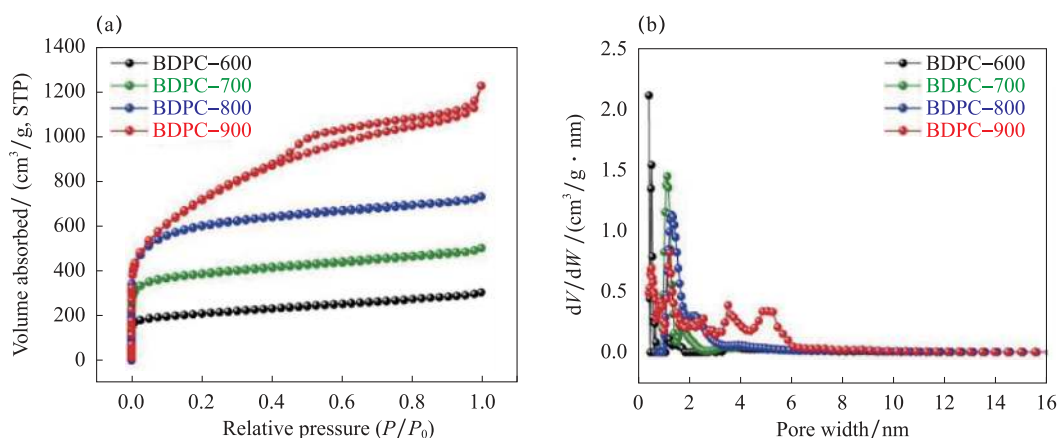


图 5 (a)BDPC- $x$  的氮气吸/脱附测试曲线;(b)BDPC- $x$  的孔径分布曲线

Fig. 5 (a)Nitrogen adsorption/desorption curves of BDPC- $x$ ;(b)Pore size distribution curves of BDPC- $x$

分布情况,如图 5(b)所示,可以直观地看到所有样品均存在微孔,当温度升高至 800℃ 时样品中出现介孔,且 BDPC-900 样品中介孔数量和尺寸均明显增加,这与上文分析结果一致。此外,BDPC- $x$  样品孔容也随温度升高而逐渐增大(表 3),这同样是由

于样品的微孔数量逐渐增加,并逐渐产生大量介孔。

## 2.2 生物质衍生多孔炭(BDPC)的电化学性能表征

通过对材料结构分析可知,不同活化温度下制

备的 BDPC 样品具有不同的微观形貌、杂原子组成以及孔隙结构。这些因素都会对储钠器件的电化学性能产生影响。基于此,采用循环伏安(CV)测试、恒电流充放电测试(GC/D)、循环充放电和倍率性能测试以及电化学阻抗(EIS)测试对 BDPC- $x$  材料进行电化学性能表征,旨在探究样品的结构特征与电性能之间的内在联系。需要说明的是,所有电化学性能测试均通过半电池测试体系进行。

以 BDPC- $x$  为活性材料制备工作电极,以 Na 片为对电极,采用 1M 的  $\text{NaClO}_4$  (EC : DEC = 1 : 1 Vol%, 2.0 Vol% FEC) 为电解液。图 6 为 BDPC- $x$  电极在扫描速率为  $1\text{mV/s}$  时的循环伏安(CV)曲线。各样品在首次循环过程中,均在  $0.5\text{V} \sim 2.5\text{V}$

范围内出现两个较宽的还原峰,其中  $0.75\text{V}$  附近的还原峰是由于电解质的分解和 SEI 膜形成,而  $2.2\text{V}$  附近的还原峰可能是部分官能团发生副反应导致。另外,在  $1.5\text{V} \sim 2.0\text{V}$  (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) 范围内,曲线上均出现了氧化峰,这是材料中的 N、O 杂原子参与的副反应所造成的。在随后的循环过程中,两个较宽的还原峰消失,并且曲线接近重合,说明电极的电化学性能测试已趋于稳定,首次循环起到活化作用。此外,在后续循环过程中,并未发现明显的氧化还原峰,CV 曲线呈矩形,这是因为对于硬炭材料而言,当处理温度低于  $1200^\circ\text{C}$  时,其储钠机制主要是基于表面活性位点的吸附,因而相转变和结构变化较少<sup>[34]</sup>。

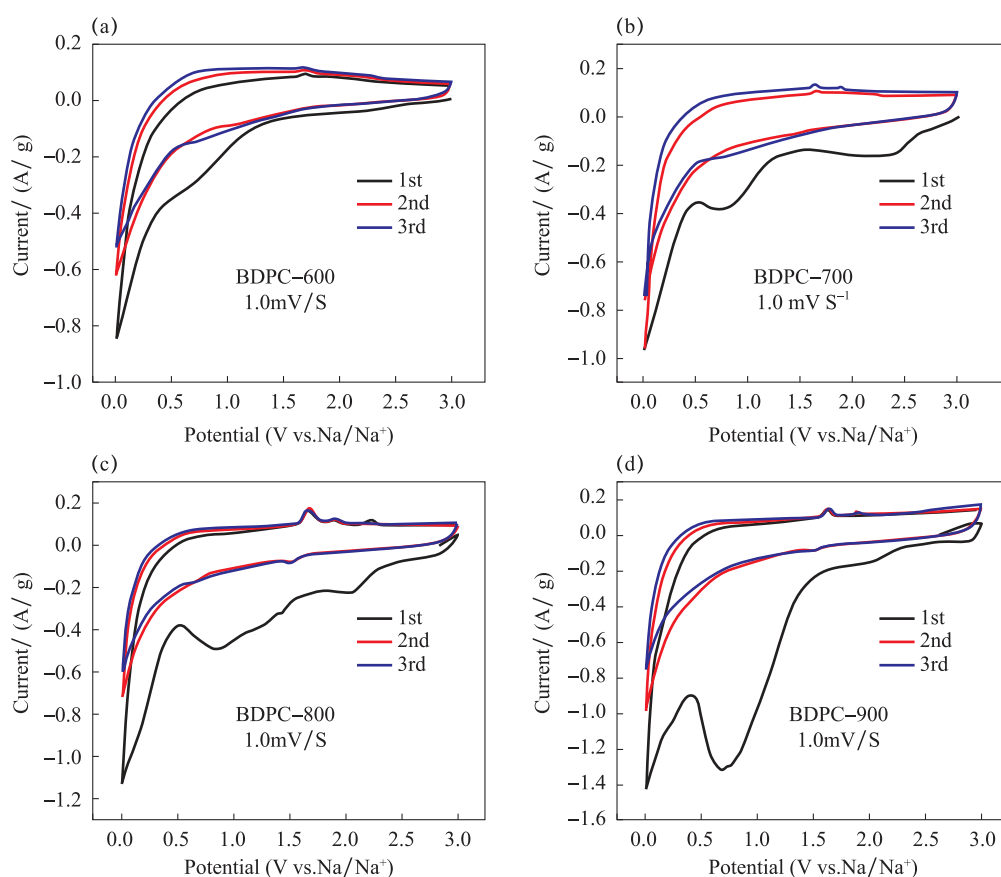


图 6 BDPC- $x$  电极的 CV 曲线

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

Fig. 6 CV images of BDPC- $x$  electrode

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

图 7 为 BDPC- $x$  电极在不同循环状态下的恒流充放电(GC/D)曲线。与 CV 曲线相似,可以明显地看到所有样品在第一次循环后均损失较多容量,

导致首次库伦效率(ICE)较低。根据文献报道<sup>[35]</sup>,较低的 ICE 值是由于 SEI 膜的形成和  $\text{Na}^+$  参与的一些不可逆副反应。BDPC- $x$  材料由于具

有较大的比表面积,虽然可以为  $\text{Na}^+$  吸附提供额外的活性位点,但同时也将消耗更多的  $\text{Na}^+$  形成 SEI 膜,因此表现出较低的 ICE。此外,在后续的循环中,放电曲线仅显示出一个斜坡区,表明其

容量主要来自于炭材料表面的吸附机制;充放电曲线逐渐趋于重叠,证明了 BDPC- $x$  材料较好的结构稳定性,上述结果与 CV 曲线测试结果相吻合。

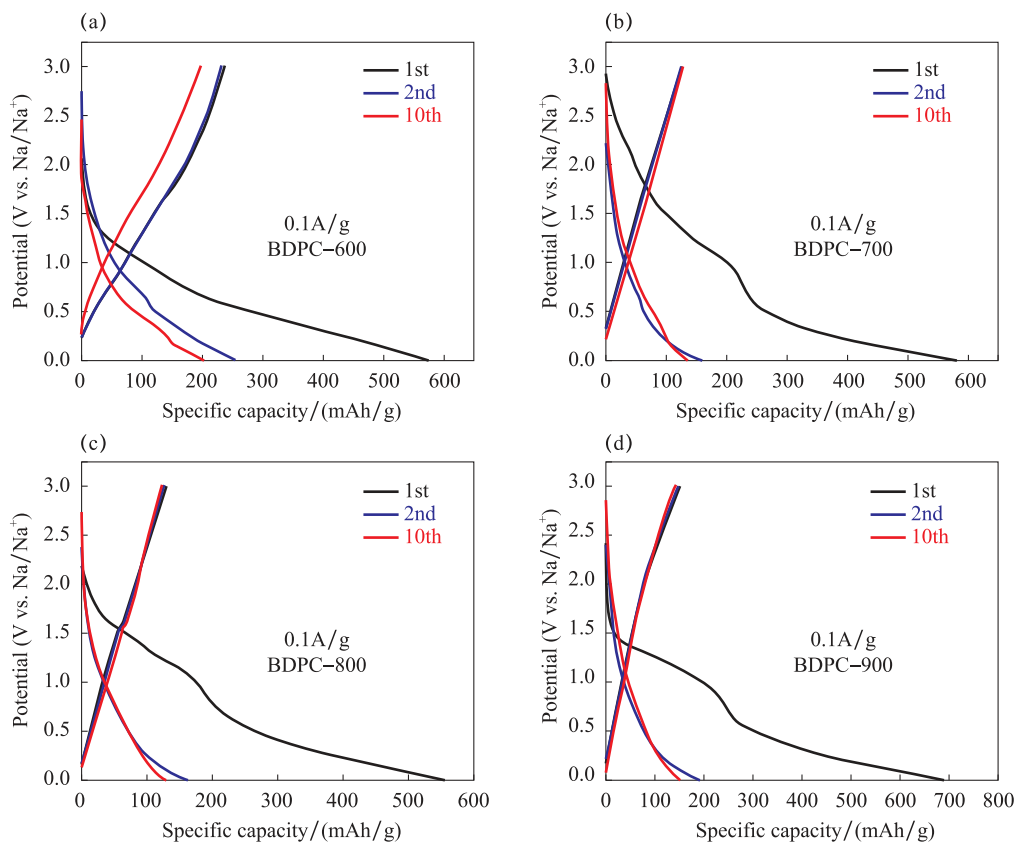


图7 BDPC- $x$  电极的 GC/D 曲线

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

Fig. 7 GC/D images of BDPC- $x$  electrode

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

为了评估 BDPC- $x$  电极的循环稳定性,对所有样品在不同电流密度下的循环充放电性能进行测试。如图 8 所示,在  $0.1\text{ A/g}$  电流密度下,BDPC-600 电极在循环 100 次循环充放电过程后,可逆容量为  $187.7\text{ mAh/g}$ ,循环保持率为  $88.7\%$ ;在  $1\text{ A/g}$  电流密度下,BDPC-600 电极经过 500 次循环充放电过程后,可逆容量仍可达  $110.3\text{ mAh/g}$ ,容量保持率为  $85.1\%$ ,循环稳定性优异。该电极之所以具有突出的电化学性能,主要得益于 BDPC-600 相对较高的杂原子含量(N:  $3.36\text{ at.}\%$ , O:  $7.61\text{ at.}\%$ ),这些杂原子一方面可以通过赝电容机制增加容量,另一方面可以提高材料表面润湿性,促进电解液进

入材料内部,有效提升电化学性能<sup>[5,10]</sup>。随着活化温度升高,杂原子含量降低,其对储钠性能影响减弱。同时,比表面积和孔隙率随着温度的升高而增加,孔结构对电化学性能影响增大。具体地,微孔增多并伴随着比表面积增大,从而提供了更多活性位点,利于基于表面吸附原理的钠储存,但是大量微孔也会阻碍电解质传输,不利于反应物扩散,而随着介孔增加,可以有效缩短  $\text{Na}^+$  传输距离,增大活性材料与电解液接触面积,进而提升电化学性能<sup>[10]</sup>。因此,BDPC-900 由于具有较大的比表面积( $2396.60\text{ m}^2/\text{g}$ )和孔隙( $1.70\text{ cm}^3/\text{g}$ ),在不同的电流密度下也表现出良好的储钠容量和循环稳定性。

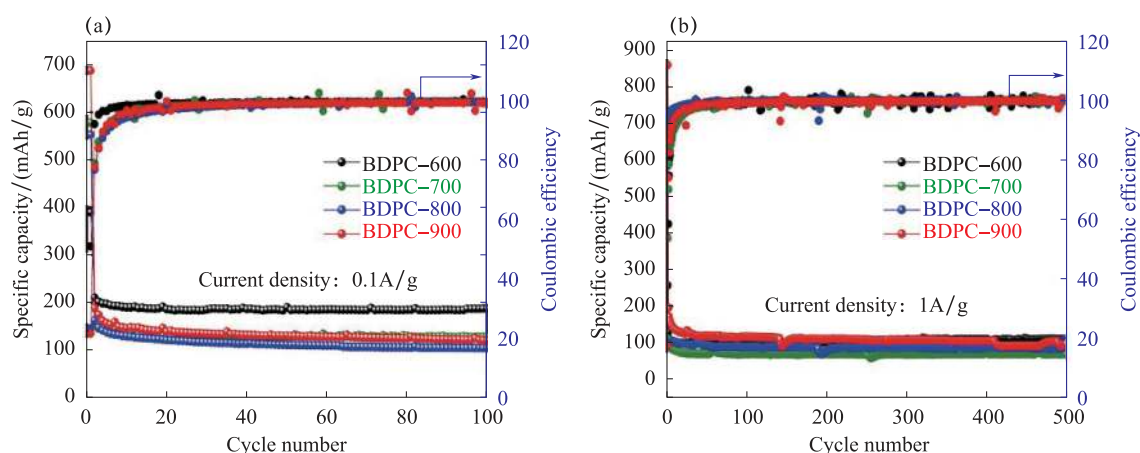


图 8 (a)BDPC- $x$  电极在 0.1 A/g 电流密度下循环放电性能;(b)BDPC- $x$  电极在 1 A/g 电流密度下的循环放电性能

Fig. 8 (a)Cycling discharge performance BDPC- $x$  electrodes at current density of 0.1 A/g;

(b)Cycling discharge performance BDPC- $x$  electrodes at current density of 1 A/g

此外,对 BDPC- $x$  电极的倍率性能进行了测试,如图 9(a)所示。BDPC-900 由于具有丰富的孔结构,尤其含有大量介孔,降低了  $\text{Na}^+$  传输阻力,促进了电解液浸润,因此表现出优异倍率性能。BDPC-900 电极在 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 A/g 电流密度下,其放电比容量分别为 262.1、

193.4、152.5、128、106.5 和 72.6 mAh/g,当电流密度再次恢复至 0.1 A/g 时,其比容量仍可达 192.6 mAh/g,说明该材料具有良好的结构稳定性。另从图 9(b)电化学阻抗图谱(EIS)中可知,随着活化温度提高,BDPC- $x$  电极的电荷转移电阻减小,表明  $\text{Na}^+$  扩散过程加快,故材料倍率性能有所改善。

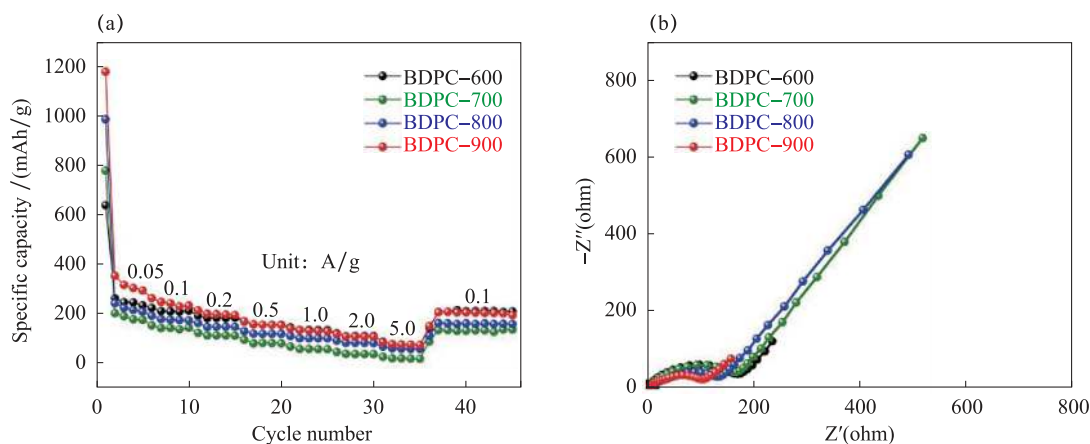


图 9 (a)BDPC- $x$  电极在不同电流密度下的倍率性能;(b)BDPC- $x$  电极的电化学阻抗图谱

Fig. 9 (a)Rate performance of BDPC- $x$  electrodes at different current density;(b)EIS curves of BDPC- $x$  electrodes

### 3 结论

(1)以恰玛古为碳前驱体,采用预碳化和 KOH 活化法,制备了具有发达三维多孔网络结构的生物质衍生多孔炭材料 BDPC。

(2)随着活化温度升高,BDPC- $x$  材料中的 N、O 杂原子含量减少。BDPC-600 具有优异的储钠性

能:在 0.1 A/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电过程后,可逆容量为 187.7 mAh/g,容量保持率为 88.7%。

(3)随活化温度升高,BDPC- $x$  材料表面积和孔容增大,其中, BDPC-900 具有最大的比表面积 ( $2396.60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和孔容 ( $1.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),为  $\text{Na}^+$  吸附提供了丰富的活性位点,缩短了  $\text{Na}^+$  传输距离,增

大了活性材料与电解液接触面积。因此表现出优异的倍率性能和循环稳定性。

**利益冲突:**作者声明无利益冲突。

## 参考文献(References)

- [1] Tahira P, Muhammad S, Nadia S, et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109549.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>.
- [2] 朱晟, 彭怡婷, 闵宇霖, 等. 电化学储能材料及储能技术研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(09): 4837-4852.  
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0745>.
- [3] Taehoon K, Song W, Son D, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 2942-2964.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>.
- [4] Ghassan Z, Rodolfo D L, Monica C, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 292-308.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [5] 高靖宇. 高性能混合型电容器负极材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.  
<https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzkju.2021.000553>.
- [6] Usiskin R, Lu Y, Popovic J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6: 1020-1035.  
<https://doi.org/10.1038/s41578-021-00324-w>.
- [7] Liu S, Shao W, Zhang W, et al. Regulating microstructures of soft carbon anodes by terminations of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene toward fast and stable sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106097.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106097>.
- [8] Fang Y, Luan D, Chen Y, et al. Rationally designed three-layered  $\text{Cu}_2\text{S}@\text{Carbon}@\text{MoS}_2$  hierarchical nanoboxes for efficient sodium storage[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(18): 7178-7183.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201915917>.
- [9] Jia R, Shen G, Chen D, et al. Recent progress and future prospects of sodium-ion capacitors[J]. *Science China-Materials*, 2020, 63(2): 185-206.  
<https://doi.org/10.1007/s40843-019-1188-x>.
- [10] Shao W, Hu F, Song C, et al. Hierarchical N/S co-doped carbon anodes fabricated through a facile ionothermal polymerization for high-performance sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 6363-6373.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA11921J>.
- [11] Xie F, Xu Z, Guo Z, et al. Disordered carbon anodes for Na-ion batteries-quo vadis[J]. *Science China-Chemistry*, 2021, 64(10): 1679-1692.  
<https://doi.org/10.1007/s11426-021-1074-8>.
- [12] Yan Y, Yin Y, Guo Y, et al. A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4: 1301584.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301584>.
- [13] Liu C, Chu J, Liu Y, et al. The synergistic effect of carbon coating and CNTs compositing on the hard carbon anode for sodium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 21667-21670.  
<https://doi.org/10.1039/C9RA04251B>.
- [14] Jin C, Nai J, Sheng O, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2021, 14(3): 1326-1379.  
<https://doi.org/10.1039/D0EE02848G>.
- [15] Senthil C, Lee C. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 137: 110464.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>.
- [16] Jiang G, Senthil R A, Sun Y, et al. Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230886.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230886>.
- [17] Liu W, Jiang H, Yu H. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12(6): 1751-1779.  
<https://doi.org/10.1039/C9EE00206E>.
- [18] Huang Y, Tang Z, Zhou S, et al. Renewable waste biomass-derived carbon materials for energy storage[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2022, 55: 313002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac6633>.
- [19] Hu F, Liu S, Li S, et al. High and ultra-stable energy storage from all-carbon sodium-ion capacitor with 3D framework carbon as cathode and carbon nanosheet as anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 304-312.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.034>.

- [20] Sun N, Liu H, Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3 (41): 20560-20566.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA05118E>.
- [21] 钟家宝, 李瑀, 王玲, 等. 梧桐果壳衍生硬碳用作钠离子电池负极材料[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 1-9.  
<https://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20220401001>.
- [22] Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 23710-23725.  
<https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>.
- [23] 赵公元. 葱皮衍生炭材料的制备及其储钠性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.  
<https://doi.org/10.27061/d.cnki.ghgdu.2021.000166>.
- [24] Lozano-Castelló D, Calo J, Cazorla-Amorós D, et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen[J]. *Carbon*, 2007, 45(13): 2529-2536.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>.
- [25] Liu S, Hu F, Shao W, et al. A novel strategy of in situ trimerization of cyano groups between the  $Ti_3C_2T_x$  (MXene) interlayers for high-energy and high-power sodium-ion capacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12: 135.  
<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00473-7>.
- [26] 张静. 基于海藻酸钠的分级多孔硬碳制备及其储钠性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27307/d.cnki.gsjtu.2020.003235>.
- [27] Nekane N, Olatz N, Amaia I, et al. On the road to sustainable energy storage technologies; Synthesis of anodes for Na-Ion batteries from biowaste[J]. *Batteries*, 2022, 8(4): 28.  
<https://doi.org/10.3390/batteries8040028>.
- [28] Guan Z, Liu H, Xu B, et al. Gelatin-pyrolyzed mesoporous carbon as a high-performance sodium-storage material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (15): 7849-7854.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA01446H>.
- [29] 韩大量. 碳基混合电容器的可控构建及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.  
<https://doi.org/10.27356/d.cnki.gtjdu.2020.000403>.
- [30] Pan D, Zhang M, Wang Y, et al. In situ fabrication of nickel based oxide on nitrogen-doped graphene for high electrochemical performance supercapacitors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 685: 457-464.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.021>.
- [31] Zhang D, Han M, Li Y, et al. Phosphorus and sulfur dual doped hierarchic porous carbons with superior supercapacitance performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 141-148.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.184>.
- [32] Shi G, Han Z, Hu L, et al. N/O co-doped hard carbon derived from cocklebur fruit for sodium-ion storage[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(8): e202200138.  
<https://doi.org/10.1002/celec.202200138>.
- [33] Cheng N, Zhao J, Fan L, et al. Sb-MOFs derived Sb nanoparticles@porous carbon for high performance potassium-ion batteries anode[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(83): 12511-12514.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC06561J>.
- [34] Sun N, Guan Z, Liu Y, et al. Extended “adsorption - insertion” model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901351.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201901351>.
- [35] He H, Sun D, Tang Y, et al. Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 233-251.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.008>.

## Preparation of Porous Biomass-Derived Carbon Material and Its Sodium Storage Capacity

HAN Jiashuai, LIU Dongming, YANG Enen,  
LIU Siyang, JIN Xin, HU Fangyuan\*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Biomass-derived porous carbon (BDPC) was designed and prepared from Qamgur, a biomass from Xinjiang, China, as the carbon precursor, by pre-carbonization and activation, while retaining Qamgur's inherent pore structure. The microstructure, phase composition and pore structure of the material were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption desorption test; The electrochemical properties of the material as a sodium storage anode were characterized by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge, cycling, magnification and electrochemical impedance measurements. The results show that BDPC-600 has good sodium storage performance because it contains nitrogen and oxygen heteroatoms (the contents are 3.36 at. % and 7.61 at. %, respectively). At 0.1 A/g current density, after 100 cycles of charge and discharge, the reversible capacity is 187.7 mAh/g, and the capacity retention rate is 88.7%. In addition, BDPC-900 has excellent magnification performance due to its large specific surface area (2396.60 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (1.70 cm<sup>3</sup>/g).

**Keywords:** Biomass carbon material; anode; sodium storage; specific discharge capacity

**DOI:** 10.48014/pcms.20220603001

**Citation:** HAN Jiashuai, LIU Dongming, YANG Enen, et al. Preparation of porous biomass-derived carbon material and its sodium storage capacity[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2022, 1(1): 25-37.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).





ISBN 979-8-9992829-5-8



9 798999 282958 >

人民币：120 元  
港币：160 元