

# 基于缺陷 MoS<sub>2</sub> 构筑高强度、 自修复纳米复合水凝胶的研究

夏圆圆, 刘维怡, 秦海利\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**通过巯基修饰表面富含缺陷的花状 MoS<sub>2</sub> 纳米微球, 设计出多功能纳米复合交联剂。在单体、多功能的纳米复合交联剂、引发剂和催化剂等条件下, 通过自由基原位聚合制备出高强度、自修复纳米复合水凝胶。结果表明, 该水凝胶断裂应变为 2 297%, 断裂强度达到 2.87 MPa, 是传统化学交联水凝胶的 664.35% 和 1 001.16%, 是不含巯基修饰的 MBA-MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶的 99.1% 和 212.64%; 该材料可以在近红外光诱导下实现 96% 的自修复效率。

**关键词:**缺陷; MoS<sub>2</sub> 纳米微球; 水热法; 自修复; 纳米复合水凝胶

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)03-0140-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.026

## Construction of high-strength self-healing nanocomposite hydrogel based on defect MoS<sub>2</sub>

XIA Yuan-yuan, LIU Wei-yi, QIN Hai-li\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** A multi-functional nano-composite crosslinking agent is designed through using thiol to modify the flower-like MoS<sub>2</sub> nanospheres which are rich in defects on their surfaces. Under the conditions of monomer, multifunctional nanocomposite crosslinking agent, initiator and catalyst, a high strength self-healing nanocomposite hydrogel is prepared by free radicals in-situ polymerization method. The results show that the fracture strain of the hydrogel is 2297% and the fracture strength is 2.87 MPa, which is 664.35% and 1001.16% respectively those of traditional chemical crosslinked hydrogel, and 99.1% and 212.64% respectively those of MBA-MoS<sub>2</sub>-PAM nanocomposite hydrogels without thiol modification. In addition, the hydrogel can achieve 96% of self-healing efficiency under near-infrared light induction.

**Key words:** defects; MoS<sub>2</sub> nanospheres; hydrothermal method; self-healing; nanocomposite hydrogel

MoS<sub>2</sub> 纳米材料具有优异的光电和力学性能, 广泛应用于电化学领域<sup>[1-5]</sup>。同时, MoS<sub>2</sub> 纳米光热性能可以在近红外光诱导下使聚合物包裹<sup>[6-8]</sup>。这是因为 MoS<sub>2</sub> 呈现独特的层状结构, 钼原子层夹在 2 个硫原子层之间。层间由弱范德华力连接, 层间的 S-Mo-S 原子则由强共价键连接<sup>[7,9-11]</sup>。目前可以合成出不同形貌的 MoS<sub>2</sub>, 自组装也许是最简单的合成途径, 能够在自发过程中形成有序的聚集体<sup>[12]</sup>。表面缺陷位点如 S 空位和异原子掺杂等一般被看作二维纳米片的活性中心<sup>[13-14]</sup>, 也就是说结构上的缺陷可以经过受控合成或缺陷工程为 MoS<sub>2</sub> 纳米材料提升性能<sup>[15]</sup>。表面缺陷位点的增加会使 MoS<sub>2</sub> 纳米材料拥有更多的化学活性中心, 这样, 通过缺陷位点与含巯基的聚合物形成配位相互作用, 可以合成出所需要的 MoS<sub>2</sub> 纳米复合材料。

水凝胶材料作为柔性基底可以与多功能性的纳

米复合物结合, 开发出所需性质的器件, 应用于仿生<sup>[16-17]</sup>、组织工程<sup>[18]</sup> 和智能机器人<sup>[19-20]</sup> 等领域。传统的小分子交联剂在凝胶网络中最多同时连接 2 条聚合物链, 并且由于试剂的反应性和溶液的不均匀混合, 合成的凝胶网络结构不均匀、力学强度较差。因此设计一种力学强度较高且具有优异的自修复性能的水凝胶材料, 将会很大程度增加材料的应用领域和范围。

因此, 笔者通过水热法一步合成了具有表面缺陷位点的三维花状 MoS<sub>2</sub> 纳米微球, 并用带巯基的交联剂修饰 MoS<sub>2</sub> 纳米微球的表面<sup>[21]</sup>, 形成多功能的纳米交联剂。在单体、引发剂、多功能交联剂和催化剂条件下, 原位自由基聚合反应制备出基于表面富含缺陷的 MoS<sub>2</sub> 纳米交联剂的水凝胶材料。纳米复合多功能交联剂的分散性和功能化使其可以同时束缚更多的聚合物链, 在材料受到外力时起到耗散

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2023-01-03

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(1708085MB30)

作者简介: 夏圆圆(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为柔性可拉伸材料, 3405442298@qq.com; 秦海利(1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为柔性可拉伸材料, 通讯联系人, qinhaili@hfut.edu.cn。

能量的作用。巯基和 MoS<sub>2</sub> 纳米材料的表面缺陷位点的动态配位作用以及 MoS<sub>2</sub> 纳米材料的优异光热性能,赋予了凝胶在近红外诱导下的自修复功能。

## 1 试剂及仪器

### 1.1 试剂

钼酸钠(NaMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、硫脲[CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]、丙烯酰胺(AM),百灵威科技有限公司生产;N,N-二亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、N,N-双(丙烯酰)胱胺(BACA)、四甲基乙二胺(TDMED)、过二硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;所有试剂均为分析纯,实验时不需要进一步纯化。实验所用去离子水为KNT-16-10精密型超纯水制备,pH为5.6。

### 1.2 仪器

XA105Du分析天平,梅特勒-托利多(上海)有限公司生产;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,上海翔雅仪器设备有限公司生产;FD-1A冷冻干燥机,照生有限公司生产;DZF-6050真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;Bio-DL移液器,上海宝予德科学仪器有限公司生产;DSC-RX100M3数码照相机,索尼数字产品(无锡)有限公司生产;Merlin impact扫描电子显微镜,卡尔蔡司股份公司生产;H-7650透射电子显微镜,日本日立生产;MDL-H-808近红外激光器,长春新产业光电技术有限公司生产;PL-X300D模拟日光氙灯光源,北京普林塞斯科技有限公司生产;Instron5965万能材料试验机,上海英斯特朗生产;PGSTAT302N型AUTOLAB电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 缺陷 MoS<sub>2</sub> 的制备及表征

利用水热法一步合成花状 3D MoS<sub>2</sub> 纳米微球<sup>[22]</sup>。首先取 20 mmol 的硫脲和 2 mmol 的钼酸钠于 80 mL 的去离子水中,然后将混合溶液继续磁力搅拌 30 min,待溶液混合均匀,转入 100 mL 聚四氟乙烯的反应釜,盖好不锈钢的外壳后置于 200℃ 的烘箱,反应 18 h 后取出,放在室温环境冷却后,将釜内的黑色颗粒状物质用乙醇和水反复洗涤,然后放在 60℃ 真空干燥箱中充分干燥,得到表面缺陷的花状 MoS<sub>2</sub> 纳米微球。

#### 2.1.1 定性表征

通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜研究制

备的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球的形貌。TEM 样品的制备方法是将产物分散在无水乙醇中超声 20 min,然后滴几滴悬浮液到 300 目的超薄碳膜铜网上,置于 60℃ 烘箱干燥备用。

#### 2.1.2 定量表征

通过电化学工作站测量缺陷 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面的活性中心数量。实验测试由标准的三电极组成,工作电极为 MoS<sub>2</sub> 纳米微球修饰的玻碳电极,参比电极为标准的 Ag/AgCl 电极,铂丝为辅助电极。其中 MoS<sub>2</sub> 纳米微球修饰的玻碳电极的制备:取 4 mg 纯的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球材料至 5 mL 的去离子水中,超声分散均匀即可得到 0.8 mg/mL 的分散溶液。修饰之前,裸玻碳电极需要抛光处理,然后用移液器取 8 μL 分散液,慢慢滴加到玻碳电极的表面,室温下静置使溶液蒸干。

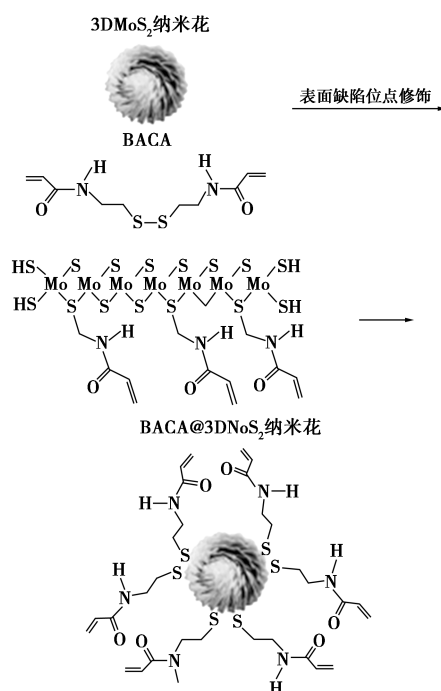
活性位点通过循环伏安扫描[-0.2 V 和 0.6 V (vs.RHE) 与 50 mV 之间]的伏安电荷(阴极和阳极)的绝对分量来计算<sup>[23]</sup>。在反应过程中,1 个电子参与了氧化还原反应,所以总电荷除以 2。根据法拉第定律计算沉积在电极上的样品的活性位点数:

$$\text{活性位点数 } n(\text{mol/g}) = Q/2F$$

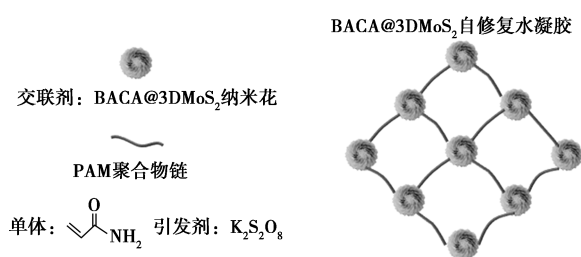
式中:  $F$  为法拉第常数, C/mol;  $Q$  为伏安电荷。

### 2.2 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的制备

采用一锅热聚法制备 MoS<sub>2</sub> 纳米复合水凝胶,如图 1 所示。第 1 步是前驱溶液的制备:取 30 mg



(a) 功能复合纳米交联剂的合成

(b) BACA@3DMoS<sub>2</sub> 自修复水凝胶的合成图 1 BACA@MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶制备过程

上述制备好的 MoS<sub>2</sub> 颗粒于 50 mL 去离子水中, 超声使其均匀分散, 得到的溶液备用。接着取上述溶液 5 mL 于 20 mL 玻璃瓶中, 然后将 1 mg 含巯基的交联剂 *N,N*-双(丙烯酰)胱胺放入瓶中, 超声搅拌 30 min, 置于近红外光下 5 min, 使巯基官能团和 MoS<sub>2</sub> 纳米微球充分吸附。再依次加入 1 g 单体丙烯酰胺(AM)、25 mg 热引发剂过二硫酸钾和 20 μL 催化剂四甲基乙二胺(TMED)。将混合物超声搅拌 20 min, 得到均匀分散的前驱体溶液。第 2 步是前驱体溶液的脱氧处理和预先聚合反应: 将前驱溶液在氮气瓶和真空干燥箱中进行脱氧处理, 然后置于 0℃ 冰浴中 2 h, 使自由基聚合过程产生预聚物。最后将预聚物放于室温环境中 2 d 就可得到 MoS<sub>2</sub> 纳米复合水凝胶, 记作 BACA@MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶。

空白对比样是不加 MoS<sub>2</sub> 纳米微球胶体溶液, 另外添加交联剂 *N,N*-二亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 其他含量控制不变, 记作 MBA-PAM 化学交联水凝胶。

### 2.3 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜对制备的凝胶样品进行形貌表征。扫描样品的制备步骤如下: 将制备好的凝胶样品切成 18 mm×5 mm×3 mm 的矩形长条, 然后放入液氮中冷冻 3 min 后取出, 立即将样品脆断, 置于冷冻干燥机, 2 d 后取出冻干凝胶样品, 用导电胶固定在样品台上, 喷金处理后即可观察。

### 2.4 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的机械性能

力学性能测试在万能材料试验机上进行。测试保持在 25℃、30% RH 环境中。测试加载速度控制在 100 mm/min, 普通力学拉伸测试样品制备规格为 18 mm×5 mm×3 mm 的矩形长条。

### 2.5 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的自修复性能

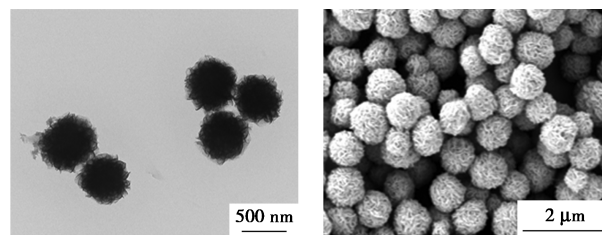
利用 MoS<sub>2</sub> 纳米微球的光热效应以及巯基和 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面缺陷位点之间的动态配位作用

进行凝胶的自修复实验。将 18 mm×5 mm×3 mm 的矩形长条用手术刀片切断, 置于近红外(808 nm, 1.5 W)激光下进行了凝胶的自修复性能测试。

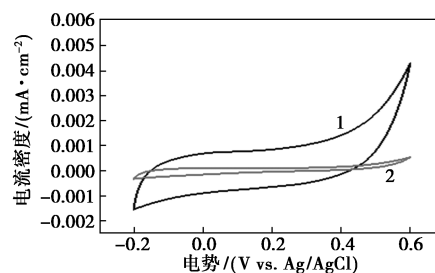
## 3 结果与讨论

### 3.1 缺陷 MoS<sub>2</sub> 的制备与表征

利用场发射透射电子显微镜和场发射扫描电子显微镜对 MoS<sub>2</sub> 纳米微球样品的尺寸和形貌进行分析, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 制备的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球形状大小较为均匀, 平均直径为 600 nm。图 2(a) 中可以更加直观地看到样品的内部结构, 在纳米花的边缘处有很多纳米厚度的片状物向外弯曲, 整个纳米花是由这些纳米片组成。从图 2(b) 中可以看出, 花状纳米微球的表面十分粗糙, 有很多的片状向各个方向交错和弯曲, 纳米花球大小均匀, 就是由这些纳米片构成的。TEM 和 SEM 表征结果表明 3D MoS<sub>2</sub> 纳米微球就是由二维的纳米片组装而成。

图 2 合成的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球的透射和扫描图

由于 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面具有缺陷位点, 因此材料有更多的化学活性中心。由于缺陷所产生的富余电子在 2D 纳米片的台阶边缘聚集, 从而使电子云密度重新分布, 提供了以电化学检测其性能的途径。通过电化学工作站分别测试了表面经过巯基修饰的 BACA@MoS<sub>2</sub> 纳米微球和未修饰的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球的循环 CV 曲线, 结果如图 3 所示。

1—MoS<sub>2</sub>; 2—BACA@MoS<sub>2</sub>图 3 MoS<sub>2</sub> 表面巯基修饰前后的循环 CV 曲线

从图 3 中可以看出, 表面未修饰的 MoS<sub>2</sub> 纳米微

球表面的循环伏安曲线面积是巯基修饰后的 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面的 817.9%。电化学活性位点统计结果表明,电化学活性位点数为初始的 12.22%,说明了 BACA 可以和 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面的缺陷位点发生有效配位作用。

### 3.2 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的制备及形貌表征

由于 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面缺陷位点的存在,使其具有更多的化学活性中心,折叠交错的纳米片同时具有丰富的比表面积,使 MoS<sub>2</sub> 纳米微球成为比较好的纳米交联剂。在聚合反应中,MoS<sub>2</sub> 纳米微球的表面活性中心吸附更多的聚合物链,起到密集交联聚合物网络的作用。同时,由于 MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面活性中心和聚合物链之间的可逆吸附作用,赋予了水凝胶良好的自修复性能。

空白对比样 MBA-PAM 化学交联水凝胶和 BACA@ MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶的冻干 SEM 图如图 4 所示。

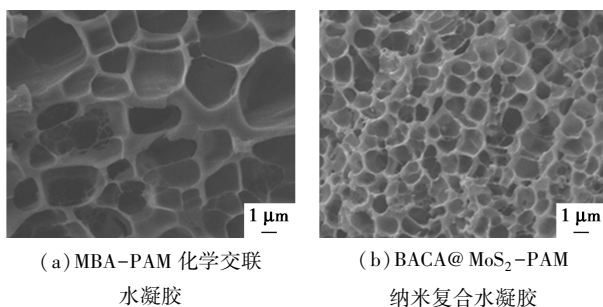


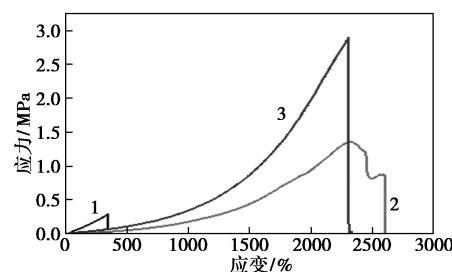
图 4 不同种类凝胶样品的冻干的 SEM 图

从图 4 中可以看出,由于传统化学交联反应的试剂性和随机性,其内部网络结构杂乱、孔径分布较宽。而用 MoS<sub>2</sub> 纳米微球作为网络多功能交联剂则有很多的优点:一方面纳米微球均匀分散在网络中,可以调节凝胶网络的均匀性,使凝胶内部的网孔趋于一致大小,这种结构更有利于在受到外力作用时的能量耗散;另一方面,MoS<sub>2</sub> 纳米微球表面可以同时束缚多条聚合物链,显著增加凝胶网络整体的致密程度,提高凝胶的力学强度。

### 3.3 缺陷 MoS<sub>2</sub> 水凝胶的机械性能

分别制备了空白对比样 MBA-PAM 化学交联水凝胶、BACA@ MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶和 MBA-MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶,比较 3 种样品在相同测试条件下的机械性能,结果如图 5、表 1 所示。由图 5 和表 1 中可以看出,不论是从断裂伸长率还是临界拉伸应力上来看,含缺陷 BACA@ MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶的性能都最优,分别是空白对比样的 664.35%和 1 001.16%,是不含巯基修饰的

MBA-MoS<sub>2</sub>-PAM 纳米复合水凝胶的 99.1%和 212.64%。证明 MoS<sub>2</sub> 纳米微球作为网络多功能交联剂的作用特别是缺陷的存在增加了交联剂的比表面积,单个交联点能够束缚住更多的聚合物链,使网络交联更加致密化,提高了网络的拉伸强度。



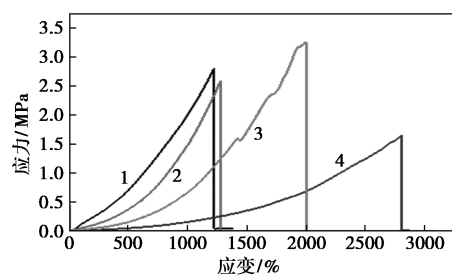
1—MBA-PAM;2—MBA-MoS<sub>2</sub>-PAM;3—BACA@ MoS<sub>2</sub>-PAM

图 5 3 种凝胶样品的应力-应变曲线

表 1 凝胶样品的断裂伸长率和断裂应力统计

凝胶样品	应变/%	应力/MPa
MBA-PAM	345	0.29
MBA-SiO <sub>2</sub> -PAM	2317	1.35
BACA@ MoS <sub>2</sub> -PAM	2297	2.87

为了研究缺陷含量对水凝胶机械性能的影响,分别取第 1 步制备好的缺陷 MoS<sub>2</sub> 纳米微球 0.5、1、1.5 mg 和 2 mg 溶解于 5 mL 去离子水中,其他物质质量分数不变,相应的凝胶分别记为 0.5MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM、1MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM、1.5MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM 和 2MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM。不同 MoS<sub>2</sub> 纳米微球质量的凝胶样品的应力-应变曲线如图 6 所示。



1—2MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM;2—1.5MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM;  
3—1MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM;4—0.5MoS<sub>2</sub>@ BACA-PAM

图 6 不同 MoS<sub>2</sub> 纳米微球质量的凝胶样品的应力-应变曲线

从图 6 中可以看出,随着缺陷 MoS<sub>2</sub> 纳米微球质量的提高,凝胶的弹性模量逐渐提高,而拉伸倍数却在下降。这是因为缺陷 MoS<sub>2</sub> 质量的增加使得网络的交联密度逐渐提高,拉伸同样的倍数需要更大的应力,从而使弹性模量也随之上升。实验是在相同

单体和交联剂的条件下调控缺陷  $\text{MoS}_2$  浓度的, 单个交联点处聚合物链数目增多会使得链长变短, 所以凝胶的拉伸倍率在递减。

不同缺陷  $\text{MoS}_2$  质量的凝胶的韧性值如表 2 所示。

表 2 凝胶样品的韧性值统计

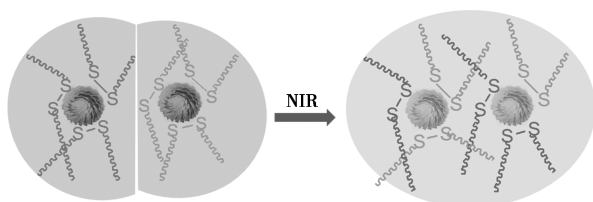
凝胶样品	缺陷 $\text{MoS}_2$ 质量/mg	韧性/( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )
1	0.5	13.66
2	1.0	20.60
3	1.5	10.63
4	2.0	13.57

由表 2 中可以看出, 凝胶的韧性值随着缺陷  $\text{MoS}_2$  质量的增加先增加后又逐渐降低, 缺陷  $\text{MoS}_2$  质量为 1 mg 时, 韧性值最大, 为  $20.6 \text{ MJ}/\text{m}^3$ 。因此, 在单体和交联剂 BACA 含量一定时, 缺陷  $\text{MoS}_2$  质量有一个最优值, 在这一点处,  $\text{MoS}_2$  纳米微球表面的缺陷位点可以和交联剂 BACA 充分的配位结合, 提高凝胶的力学性能。

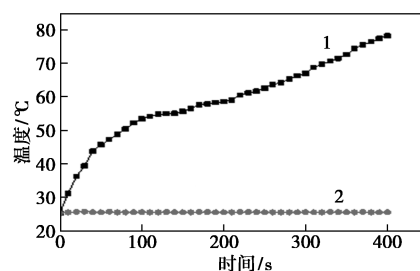
### 3.4 缺陷 $\text{MoS}_2$ 水凝胶的自修复性能

表面经过巯基修饰的  $\text{MoS}_2$  纳米微球  $\text{BACA}@ \text{MoS}_2$  在凝胶网络中均匀分散, 且  $\text{MoS}_2$  具有良好的光热性能, 这使得凝胶具有较好的光热转换性能。

利用  $\text{MoS}_2$  良好的光热转化特性, 可以在近红外光照射下逐渐升温,  $\text{MoS}_2$  在整个凝胶中的均匀分散会使整个凝胶逐渐升温。在断裂面处, 高分子链的流动性增强, 加大了高分子链在断裂面处的相互扩散和缠绕作用, 同时也使得含缺陷位点的  $\text{MoS}_2$  表面与含巯基的高分子链之间重新形成配位作用, 从而实现凝胶的自修复, 如图 7(a) 所示。凝胶在近红外光(808 nm, 1.5 W)下的光热性能曲线如图 7(b) 所示。由图 7(b) 中可以发现, 凝胶在近红外照射 1 min 左右, 凝胶温度就迅速达到了  $47.3^\circ\text{C}$ , 6 min 后更是达到了  $74.5^\circ\text{C}$ 。未添加  $\text{MoS}_2$  的  $\text{MBA}-\text{PAM}$  水凝胶样品温度一直维持在室温, 没有明显的变化。



(a)  $\text{BACA}@ \text{MoS}_2$ -PAM 纳米复合水凝胶自修复过程



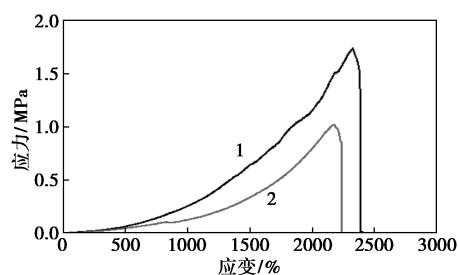
1— $\text{BACA}@ \text{MoS}_2$ ; 2— $\text{MBA}-\text{PAM}$

(b) 凝胶的光热性能曲线

图 7 凝胶自修复过程及凝胶的光热性能曲线

水凝胶分别在近红外光下的自修复过程: 将 2 块切断的水凝胶块用镊子使其断裂面相互接触, 然后置于 808 nm 的近红外激光器(功率为 1.5 W)下照射 60~300 s, 2~3 min 后, 即可用镊子将修复后的凝胶样品拉伸至一定的倍数, 说明在近红外光诱导下凝胶可以有效地修复在一起。

利用万能材料试验机测试近红外诱导下修复后的凝胶样品, 对比无切口凝胶样品在相同测试条件下的机械性能, 无切口凝胶样品和近红外诱导下修复后的凝胶样品的应力-应变曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 初始凝胶样品的断裂伸长率为 2 327%, 修复后的样品拉伸应变达到 2 236%, 自修复效率为 96%。



1—初始样品; 2—修复后样品

图 8 凝胶修复前后的力学拉伸曲线

## 4 结论

设计了一种具有优异光热性能的表面巯基修饰的  $\text{MoS}_2$  纳米多功能交联剂  $\text{BACA}@ \text{MoS}_2$ , 通过引发剂、交联剂、单体和催化剂在溶液中的原位自由基聚合反应制备了含缺陷 3D  $\text{MoS}_2$  纳米花的  $\text{BACA}@ \text{MoS}_2$ -PAM 纳米复合水凝胶。对比传统的化学交联水凝胶, 该水凝胶具有更优的力学性能, 断裂伸长率和拉伸应力是传统化学交联水凝胶的 664.35% 和 1 001.16%, 是不含巯基修饰的  $\text{MBA}-\text{MoS}_2$ -PAM 纳米复合水凝胶的 99.1% 和 212.64%。这主要得益

于 MoS<sub>2</sub> 纳米微球在溶液中的良好分散性和光热性能,使得目标凝胶样品可以在近红外光诱导下实现自修复。

### 参考文献

- [1] Wang L L, Xie L B, Zhao W W, *et al.* Oxygen-facilitated dynamic active-site generation on strained MoS<sub>2</sub> during photo-catalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127028.
- [2] Wang X, Zhang Y W, Si H N, *et al.* Single-atom vacancy defect to trigger high-efficiency hydrogen evolution of MoS<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4298–4308.
- [3] Jiang K, Luo M, Liu Z X, *et al.* Rational strain engineering of single-atom ruthenium on nanoporous MoS<sub>2</sub> for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1–10.
- [4] Zeng M, Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 14942–14962.
- [5] Wang D, Wang Z, Wang C, *et al.* Distorted MoS<sub>2</sub> nanostructures: An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 219–222.
- [6] Liu S, Pan X T, Liu H Y. Two-dimensional nanomaterials for photothermal therapy [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(15): 5943–5953.
- [7] Yadav V, Roy S, Singh P, *et al.* 2D MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing applications [J]. *Small*, 2019, 15(1): 1803706.
- [8] Xie Z J, Duo Y H, Lin Z T, *et al.* The rise of 2D photothermal materials beyond graphene for clean water production [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(5): 1902236.
- [9] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263–275.
- [10] Wang F, Li G, Zheng J, *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like molybdenum disulfide microspheres and their application in electrochemical supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(68): 38945–38954.
- [11] Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, 1(2): 103–111.
- [12] Burda C, Chen X, Narayanan R, *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1025–1102.
- [13] Han L, Dong S J, Wang E K. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9266–9291.
- [14] Zhou W Y, Liu J Y, Song J Y, *et al.* Surface-electronic-state-modulated, single-crystalline (001) TiO<sub>2</sub> nanosheets for sensitive electrochemical sensing of heavy-metal ions [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3386–3394.
- [15] Zhou W, Zou X L, Najmaei S, *et al.* Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2615–2622.
- [16] Ran C, Wang J, He Y, *et al.* Recent advances in bioinspired hydrogels with environment-responsive characteristics for biomedical applications [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2022, 22(6): 2100474.
- [17] Le X X, Lu W, Zhang J W, *et al.* Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(5): 1801584.
- [18] Muir V G, Burdick J A. Chemically modified biopolymers for the formation of biomedical hydrogels [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10908–10949.
- [19] Matsuda T, Kawakami R, Namba R, *et al.* Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training [J]. *Science*, 2019, 363(6426): 504–508.
- [20] Fu F F, Shang L R, Chen Z Y, *et al.* Bioinspired living structural color hydrogels [J]. *Science Robotics*, 2018, 3(16): eaar8580.
- [21] Zhang X, Huang X, Xue M, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres [J]. *Materials Letters*, 2015, 148: 67–70.
- [22] Ma L, Xu L M, Xu X Y, *et al.* Synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [23] Jaiswal M K, Carrow J K, Gentry J L, *et al.* Vacancy-driven gelation using defect-rich nanoassemblies of 2D transition metal dichalcogenides and polymeric binder for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1702037. ■
- [24] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [25] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [26] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [27] Li W, Liu H, Chen Y. Promotional effect of SO<sub>2</sub> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the marine NH<sub>3</sub>-SCR reaction [J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 830–838.
- [28] Li S, Wang X, Tan S, *et al.* CrO<sub>3</sub> supported on sargassum-based activated carbon as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Fuel*, 2017, 191: 511–517.
- [29] Wang C, Wang J, Wang J, *et al.* The effect of sulfate species on the activity of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34 [J]. *Appl Catal, B*, 2017, 204: 239–249.
- [30] Fang N, Guo J, Shu S, *et al.* Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.2</sub> catalyst for NO removal by NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Chem Eng J*, 2017, 325: 114–123.
- [31] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Promotional effect of SO<sub>2</sub> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the marine NH<sub>3</sub>-SCR reaction [J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 830–838.
- [32] Song Z, Wang B, Yang W, *et al.* Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> through heterogeneous catalytic oxidation-absorption process using magnetic Fe<sub>2.5</sub>M<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Ti and Cu) catalysts with vaporized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Chem Eng J*, 2020, 386: 123883–123930.
- [33] Chen L, Xu Z, He C, *et al.* Gas-phase total oxidation of nitric oxide using hydrogen peroxide vapor over Pt/TiO<sub>2</sub> [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 457: 821–830. ■

(上接第 139 页)