

可拉伸、自修复 Janus 水凝胶薄膜 用于柔性传感器的研究

张 凡, 胡钦南, 宋玲玲, 秦海利*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:以银纳米线为无机导电层、水凝胶薄膜为有机柔性层, 基于银-硫 (Ag-S) 配位作用增强 Janus 水凝胶薄膜导电层与柔性层间的界面作用。同时, 为了增强其电学性质, 协同银纳米线为导电纳米单元, 利用其优异的界面组装能力构筑高导电性 Janus 水凝胶薄膜。结果表明, 动态可逆的 Ag-S 作用还赋予其在近红外条件下的自修复性能。利用上述获得的 Janus 水凝胶薄膜应用于柔性传感器, 实现实时监测人体的各种运动状态。

关键词:银-硫配位作用; Janus 水凝胶薄膜; 银纳米线; 自修复; 柔性传感器

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0160-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.030

Stretchable, self-healing Janus hydrogel film for flexible sensors

ZHANG Fan, HU Qin-nan, SONG Ling-ling, QIN Hai-li*

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

Abstract: Janus hydrogel film is fabricated with silver nanowires as the inorganic conductive layer and hydrogel film as the organic flexible layer. The interfacial interaction between the conductive and flexible layers are enhanced by the silver-sulfur (Ag-S) bonds. To reinforce the electrical property of the film, silver nanowires is taken as the conductive nano units. The results show that the dynamically reversible Ag-S bonds contributes excellent self-healing performance to the obtained Janus films. The flexible sensors with the obtained Janus hydrogel film can be used to monitor various motion states of human body in real-time.

Key words: silver-sulfur coordination; Janus hydrogel film; silver nanowires; self-healing; flexible sensor

水凝胶作为一类具有类组织特性和良好生物相容性的柔软湿润材料^[1-4], 在各种应用中具有巨大的潜力^[5-16]。与传统均匀的块状水凝胶不同, 具有双层结构的水凝胶可以在两侧整合不同甚至相反的功能或性质, 即赋予凝胶 Janus 特性。目前制备 Janus 水凝胶的方法主要可分为 3 种类型: 先分别制备 2 种不同的凝胶片, 再利用物理或化学相互作用在界面处组装^[17], 然而, 由于后形成的界面可逆键在许多特殊介质中不稳定, 容易导致双分子层分离, 从而限制器件的应用; 第 2 种通用的方法是逐层合成水凝胶^[18], 但该种方式耗时且复杂; 最近也有人提出简单的一步法合成 Janus 水凝胶。如张等^[19]通过将疏水单体和亲水单体在油水界面处发生界面聚合, 构建了聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸正丁酯) 双层水凝胶。这种方式虽然简单, 但需要将 2 种前体溶液分别溶解于不同的不混溶溶剂(水或有机试剂)

中, 并且仅适用于油水双层水凝胶, 这限制了双层水凝胶的多样性。因此, 开发一种简单、通用的方法构建界面结合牢固的 Janus 水凝胶仍是当务之急。

在此, 笔者提出了一种新型的简便的 Janus 水凝胶薄膜构建方法。将单体、引发剂和含硫交联剂组成的前体溶液加入到在水和空气界面已自组装成有序银线层的水层内部。原位自由基反应发生将银线固定在上层表面保持双层结构。同时, 在界面之间形成 Ag-S 配位相互作用, 以确保牢固的界面结合。将 Janus 水凝胶薄膜应用于柔性传感器, 通过电信号的传输实时反映人体运动状态的变化。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

丙三醇 (C₃H₈O₃)、氯化钠 (NaCl)、硝酸银 (AgNO₃, 99%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 无水)、

收稿日期: 2022-12-21; 修回日期: 2023-07-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (JZ2021HGPA0064)

作者简介: 张凡 (1996-), 女, 硕士生, 研究方向为柔性自修复材料, zzz_study@163.com; 秦海利 (1987-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为柔性自修复材料, 通讯联系人, qinhaili@hfut.edu.cn。

二氯甲烷(CH_2Cl_2),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,优级纯)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、丙烯酰胺(AM, $\geq 98\%$),上海麦克林生化有限公司生产; N,N -四亚甲基乙二胺(TEMED),国药集团化学试剂有限公司生产; N,N' -双(丙烯酰基)脒胺(BACA, 98%), Alfa Aesar 生产;实验用水均为 Milli-Q 纯化水。

1.2 仪器

Merlin impact 型场发射扫描电子显微镜,卡尔蔡司股份公司生产;X 射线衍射仪, X-Pert PRO MPD 型,荷兰帕纳科生产;显微共焦激光拉曼光谱仪, HORIBA JOBIN YVON 生产;电子万能材料试验机, Instron 5965 型,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产;紫外分光光度计,岛津 UV2600 型,美国 Thermo 生产;江南永新 MV3000 金相显微镜,南京江南永新光学有限公司生产;红外成像仪, fluke Ti480pro 型,上海坚领电子科技有限公司生产;近红外激光, MDL-III-808 型,长春新产业光电技术有限公司生产;电化学工作站, CHI-760D 型,上海辰华仪器有限公司生产;分析天平, XA105Du 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;DZG-303A 型纯水仪,合肥柯宁特水处理有限公司生产。

2 实验方法

2.1 银纳米线(Ag NWs)的制备

将 PVP(5.86 g)和 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (190 mL)加入烧杯搅拌均匀后,置于 160°C 微波炉中加热 5 min 至完全溶解。当上述溶液冷却至室温,轻轻搅拌下依次加入 AgNO_3 (1.58 g)、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (10 mL)和 NaCl 混合溶液(0.5 mL,混合溶液中含 59 mg NaCl),置于真空干燥箱除去气泡。然后,在 210°C 下加热 30 min。当溶液的颜色为灰绿色时,即制备出 Ag NWs。将合成的 Ag NWs 用 DMF 分散得到目标的 Ag NWs 溶液。

2.2 单层 Ag NWs 的组装

室温条件下,取 20 mL CH_2Cl_2 置于 $9\text{ cm}\times 9\text{ cm}$ 玻璃培养皿中,向上层加入 20 mL 去离子水,构成三相界面。向其中滴加 Ag NWs 溶液,观察到 Ag NWs 通过油-水-空气界面线从水-油界面逐步过渡到水-空气界面,最终在水层得到一层闪闪发光的薄膜,即组装完成。

2.3 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的制备

在单层 Ag NWs 体系中移除下层 CH_2Cl_2 层及 10 mL 水层,将含有一定质量分数的 AM、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

(20 mg)、BACA(1.5 mg)于 5 mL 去离子水溶解的混合溶液置于真空干燥箱中去除氧气后加入水层内部,先后置于冰水混合物(2 h)和 70°C 真空干燥箱(30 min),即可得到 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜。

2.4 各向同性 Ag NWs 水凝胶薄膜的制备

将含有一定质量分数的 AM、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20 mg)、BACA(1.5 mg)、Ag NWs(1 mL, 40 mg/mL)于 5 mL 去离子水中超声溶解,置于真空干燥箱中去除氧气后,倒入聚四氟乙烯模板中,先后置于冰水混合物(2 h)和 70°C 真空干燥箱(30 min)即可得到各向同性 Ag NWs 水凝胶薄膜。

2.5 PAM 水凝胶薄膜

将含有一定质量分数的 AM、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20 mg)、BACA(1.5 mg)于 5 mL 去离子水超声溶解,置于真空干燥箱中去除氧气后,加入 20 μL TEMED 搅拌均匀,倒入聚四氟乙烯模板中,先后置于冰水混合物(2 h)和 70°C 真空干燥箱(30 min)即可得到 PAM 水凝胶薄膜。

2.6 机械性能测试

将水凝胶薄膜用夹具固定在万能试验机(Instron 5965)上再输入其长、宽、厚后进行拉伸,并以 100 mm/min 的恒定速率进行测试。

2.7 黏附性能测试

通过轻压将水凝胶样品附着在猪皮肤上,夹具分别固定住两侧猪皮肤于万能试验机上再输入其水凝胶样品长、宽、厚后保持速度为 50 mm/min 进行黏附性能测试。

2.8 电化学性能测试

电化学工作站(CHI760E)用于测量薄膜的电阻。当监测人体运动作为可穿戴应变传感器时,Janus 水凝胶薄膜附着在相应的位置,导线连接至薄膜 Ag NWs 表面,记录不同应变下相对电阻变化。采用电化学工作站测试电流电压曲线求得电阻 R ,利用公式 $\sigma=L/(S\times R)$ 求得电导率,其中, L 为凝胶薄膜测试方向长度, S 为横截面积大小。

3 结果与讨论

3.1 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的设计

Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的制作步骤如图 1(a)所示。首先通过油-水-空气三相界面将无序银线进行组装得到有序 Ag NWs 层^[20]。然后,移除下层油相,向水相中添加可聚合单体 AM、引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、有机小分子 BACA 混合溶液,进行原位自由

基聚合反应得到上层为有序 Ag NWs 的透明 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜。由于 BACA 的引入,利用 Ag-S 配位作用,增强界面相互作用,从而提高其机械性能,如图 1(b)所示。并利用该作用的热不稳定性,在近红外光(NIR)下,表现出自修复性能。

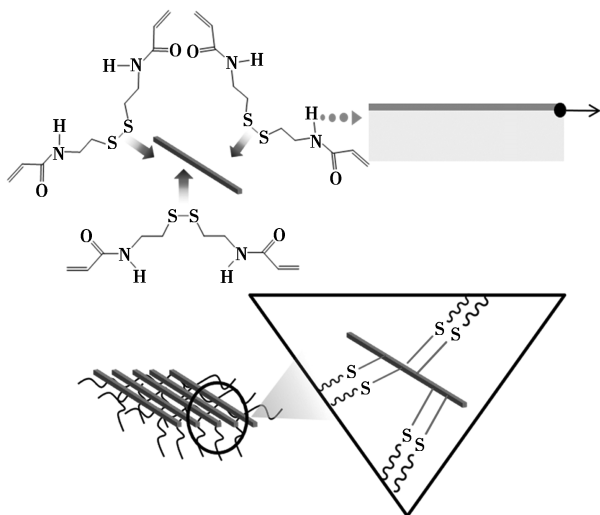
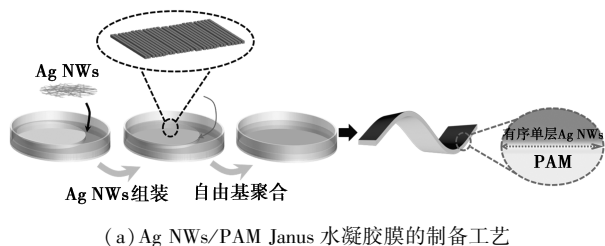


图 1 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的合成流程

3.2 Ag NWs 和 Ag NWs/PAM Janus 结构和形貌表征

Ag NWs 层组装的形貌表征结果如图 2 所示。从图 2(a)和图 2(c)中可以看出,通过组装 Ag NWs 由无序变为有序状态。从图 2(b)中可以看出,水面出现了一层闪闪发光的薄膜。Janus 薄膜上表面主要由 Ag NWs 组成,下表面主要 PAM 组成。图 3(b)进一步证明 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜银线层呈单层有序状态。Ag NWs/PAM Janus 结构和形貌表征结果如图 3 所示。从图 3(c)中可以看出,较 PAM 水凝胶薄膜相比,Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在 2θ 为 38.6° 、 44.9° 、 64.9° 和 78.1° 处有 4 个不同的峰,对应于银的 (111)、(200)、(220) 和 (311)。且由图 3(d)中可以看出,BACA 分子在 512 cm^{-1} 左右具有 S-S 键伸缩振动。当 BACA 分子吸附在 Ag NWs 上时,其二硫键被剪切,Ag NWs/PAM Janus 薄膜表面 S-S 键伸缩振动消失,在 $200\sim$

260 cm^{-1} 处出现 Ag-S 键特征峰。此外,从图 3(e)中可以看出,元素碳(PAM 的主要成分)主要分布在下层,元素银(Ag NWs 的主要成分)主要分布在上层,元素硫分布较为均匀,且多分布在上层,证明 Ag-S 配位作用成功引入。

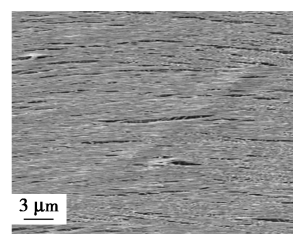
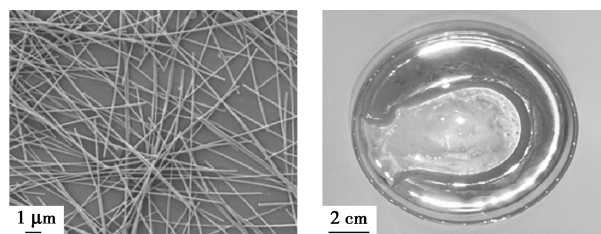
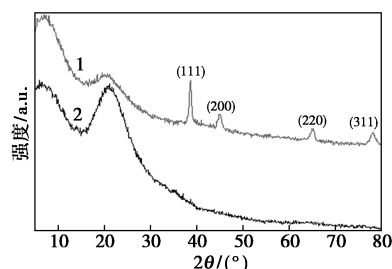
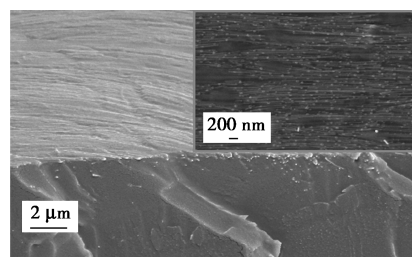
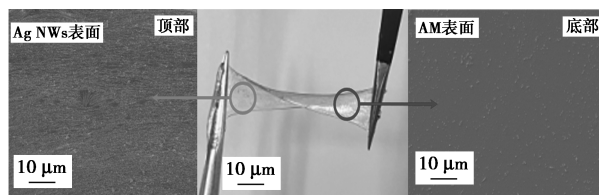
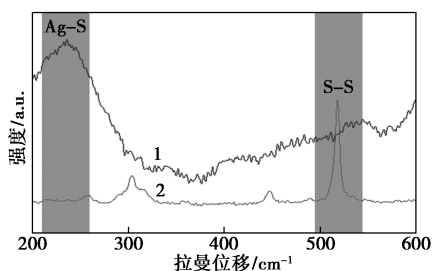


图 2 Ag NWs 层组装的形貌表征图

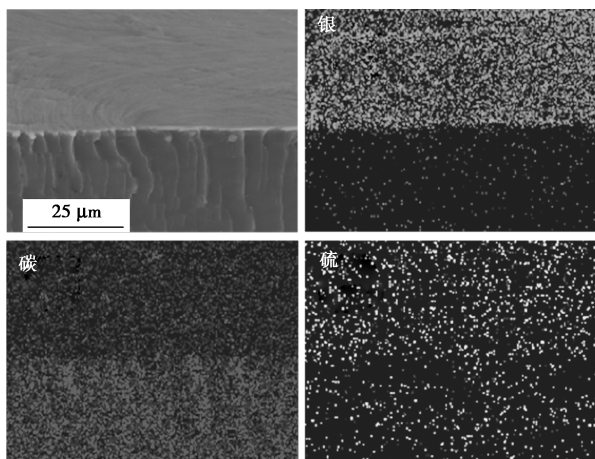


(c)PAM 水凝胶膜和 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶膜的 XRD 谱图



1—Janus 水凝胶薄膜;2—BACA 分子

(d) BACA 和 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的拉曼光谱图



(e) Ag NWs/PAM Janus 薄膜横截面的元素分析扫描光谱图

图 3 Ag NWs/PAM Janus 结构和形貌表征

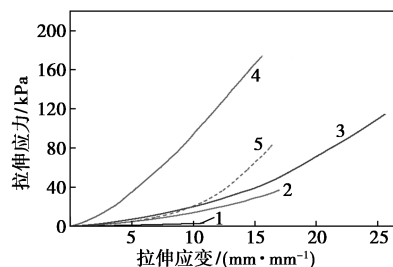
3.3 Ag NWs/PAM Janus 薄膜机械性能及黏附性表征

Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的不同配比如表 1 所示。不同单体量 Ag NWs/PAM Janus 薄膜的拉伸性能如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,随着单体质量分数的增大,拉伸应力逐渐增加,拉伸应变先增加再降低。这是由于单体质量分数决定着 PAM 链的长短,单体质量分数越大,PAM 链越长,水凝胶内部网络越发致密,应力越大。但由于内部网络过于致密将导致拉伸应变降低。选择单体质量分数分别为 18% 为目标样品。将其与同单体质量分数的 PAM 水凝胶薄膜进行对比,其拉伸应变提升了 1.5 倍,断裂应力提升了 1.2 倍。

表 1 不同质量分数 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的设计

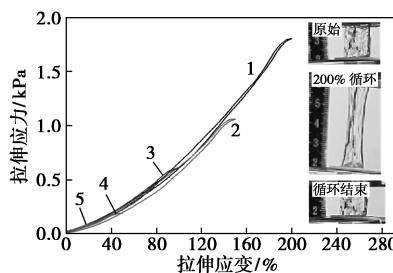
Janus 水凝胶薄膜	AM 质量分数/%	Ag NWs 用量/mL	KPS 用量/mL	BACA 质量/mg
14% Ag NWs/PAM	14	1	20	1.5
16% Ag NWs/PAM	16	1	20	1.5
18% Ag NWs/PAM	18	1	20	1.5
20% Ag NWs/PAM	20	1	20	1.5

18% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在不同应变下的拉伸循环曲线如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出,通过将薄膜在不同应变下进行拉伸循环,表现出极高的恢复率且几乎无滞后现象。结合其出色的黏附性,将薄膜牢固地黏附在皮肤上并反复剥离,没有残留物或过敏反应,进行多种弯曲也保持稳固粘附。利用猪皮进行黏附试验,Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在猪皮肤上的粘附应力-应变曲线如图 4(d) 所示。由图 4(d) 中可以看出,该水凝胶薄膜黏附强度达 60 kPa。这种优异的自恢复性能及组织黏附特性非常适合应用于在皮肤上的表皮传感器。



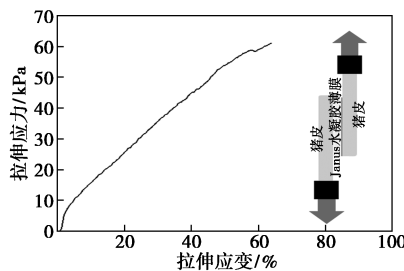
1—14% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜;
2—16% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜;
3—18% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜;
4—20% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜;
5—18% PAM Janus 水凝胶薄膜

(a) 不同单体含量 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜和 18% 单体含量的 PAM 水凝胶薄膜的应力-应变曲线



1—200%;2—150%;3—100%;4—50%;5—25%

(b) 18% Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在不同应变下的拉伸循环曲线(插图为拉伸 200% 循环前后薄膜的光学照片)

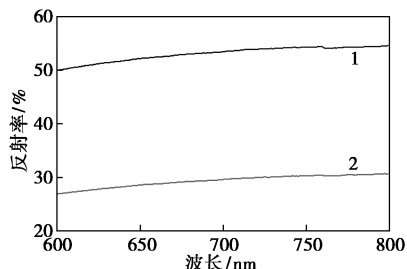


(c) Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在猪皮肤上的黏附应力-应变曲线(插图为拉伸黏附试验)

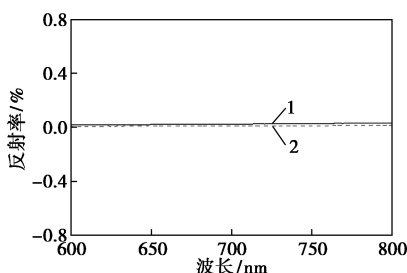
图 4 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的机械性能及黏附性能表征

3.4 Ag NWs/PAM Janus 薄膜多重各向异性

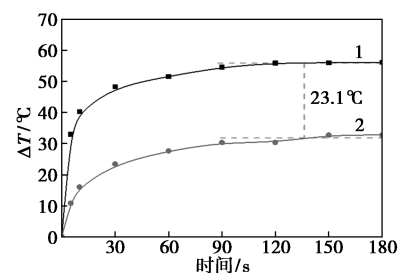
Ag NWs/PAM Janus 薄膜上下表面光学和光热各向异性表征结果如图 5 所示。Ag NWs/PAM



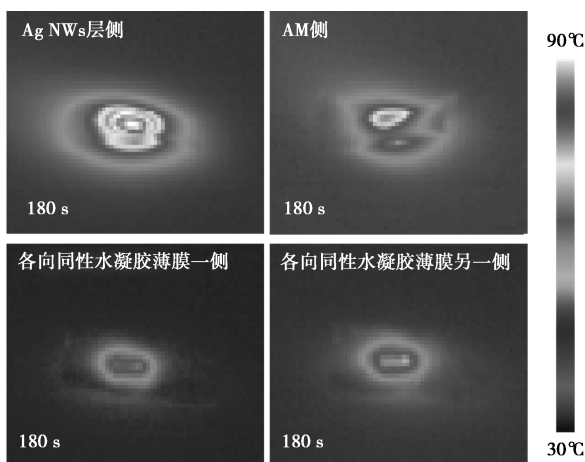
1—Ag NWs 层侧;2—AM 侧
(a) Janus 薄膜两个表面的相对反射率值



1—各向同性水凝胶薄膜一侧;2—各向同性水凝胶薄膜另一侧
(b) 各向同性薄膜两个表面的相对反射率值



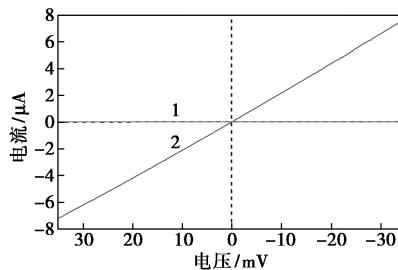
1—Ag NWs 层侧(0.5 W);2—AM 侧(0.5 W)
(c) 0.5 W NIR 下 Ag NWs/PAM Janus 薄膜上下表面的光热性能



(d) Ag NWs/PAM Janus 薄膜和各向同性薄膜经 180 s NIR 照射后上下表面光热特性图片

图 5 Ag NWs/PAM Janus 薄膜上下表面光学和光热各向异性表征

Janus 薄膜上层的 Ag NWs 密集排列的有序结构,可以有效增强光学反射和光热效应。从图 5(a)中可以看出,在 600~800 nm 范围内 Ag NWs 表面的相对反射率高于 50.0%,而 AM 表面低于 31.0%。从图 5(b)中可以看出,各向同性薄膜上下表面并不具有反射率差异。从图 5(c)中可以看出,在 0.5 W 的 NIR 照射 3 min, Ag NWs 表面温度升高了 56.1°C,而 AM 表面升高了 32.8°C。从图 5(d)中可以看出各向同性薄膜两侧表面呈相似升温,且温度升高明显低于 Ag NWs 表面。这是由于掺杂的各向同性薄膜中银线被聚合物链包裹,当 NIR 照射时,与暴露在表面的有序 Ag NWs 相比,吸收的光照更少,从而光热效应更差。有序银线的存在极大地提升了 Janus 薄膜上表面的导电性,因此 Ag NWs/PAM Janus 薄膜的各向异性导电性值得关注。Ag NWs/PAM Janus 薄膜银线表面电学各向异性表征结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,Ag NWs 表面与 AM 表面电导率差异约 3×10^5 倍。利用电子显微镜确定 Ag NWs 表面银线排列方向,利用万用表对 Ag NWs 表面垂直/平行银线方向进行电阻测试,可以看出垂直方向的电阻为平行方向的约 100 倍。



1—Ag NWs 层侧;2—AM 侧

图 6 Ag NWs/PAM Janus 薄膜银线表面电学各向异性表征

3.5 Ag NWs/PAM Janus 薄膜导电性及透明性

Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜导电性如表 2 所示。从表 2 中可以看出,Ag NWs-PAM 各向同性薄膜、Ag NWs/PAM Janus 薄膜平行/垂直 Ag NWs 方向的电阻分别是 162.8、179.4 Ω 和 18.2 kΩ。这是由于 Janus 结构避免了电气绝缘的聚合物材料对 Ag NWs 导电性能的破坏。在 3 V 条件下进行点亮灯泡实验,各向同性薄膜既无法点亮灯泡也难以保持透明度;而 Janus 薄膜在点亮灯泡的同时仍可以清楚地观察到基底文字,且当继续拉伸时保持稳定;Janus 薄膜不仅保留了 AM 的良好拉伸性和透明性,且有序的 Ag NWs 结构在保证良好导电性的同时不破坏薄膜透明度。

表 2 不同类型的水凝胶薄膜的电阻值统计

水凝胶薄膜导电测试类型	电阻值/ Ω
Ag NWs-PAM 各向同性水凝胶薄膜	162.8×10^3
Ag NWs/PAM Janus 薄膜平行 Ag NWs 方向	179.4
Ag NWs/PAM Janus 薄膜垂直 Ag NWs 方向	18.2×10^3

3.6 Ag NWs/PAM Janus 薄膜自修复性能

当受到 NIR 的外部刺激时,由于 Ag NWs 的光热效应和 Ag-SR 键在热条件下的动态特性,断裂部分之间进行表面重建,如图 7 所示。

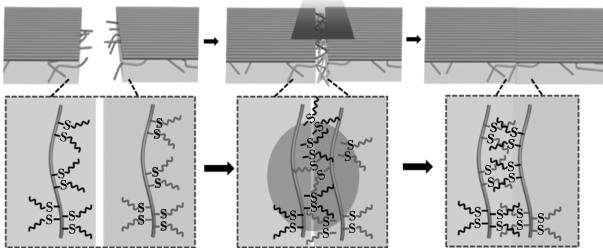
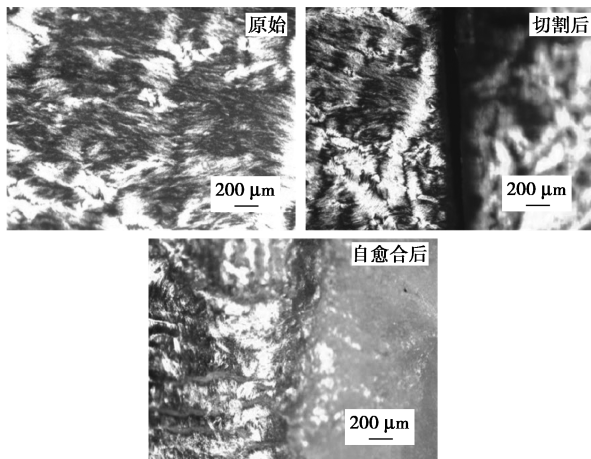
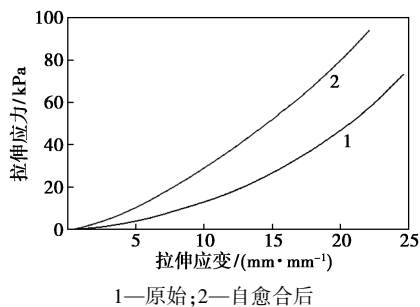


图 7 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜自修复示意图

Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜自愈后性能恢复的表征图如图 8 所示。在 NIR 条件下将切断



(a) Ag NWs/PAM Janus 水凝胶膜自愈过程的光学显微镜图像



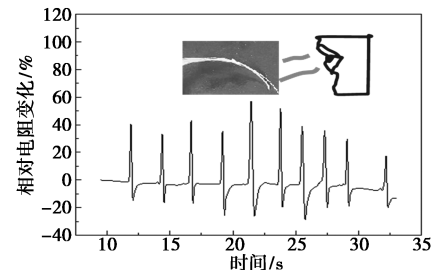
(b) Ag NWs/PAM Janus 水凝胶膜修复前后的应力-应变曲线

图 8 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜自愈后性能恢复的表征图

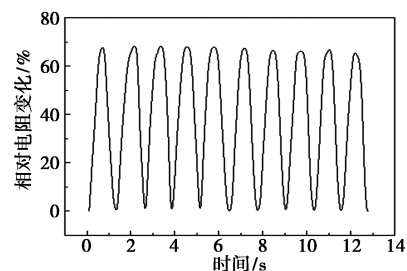
的薄膜重新连接,愈合后进行拉伸不会发生断裂。从图 8(a)中可以看出,光学电子显微镜观察到切断部位完全愈合情况。从图 8(b)中可以看出,愈合后的水凝胶薄膜伸长率可达初始值的 90%,表明愈合效果极佳。愈合后的薄膜可点亮灯泡,且在拉伸状态下保持良好的导电性。

3.7 Ag NWs/PAM Janus 薄膜传感性能

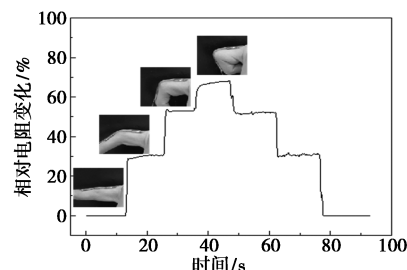
将 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜应用于可穿戴传感器,以监测不同的人体运动。Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的传感性能如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,将薄膜附着在绿叶上,向其呼气,微小的振动都可产生相同的电信号,表明薄膜具有优异的灵敏度。由于优异的表面粘附性和结构柔韧性,Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜无需使用任何额外的胶水,就可以紧密地粘附在人体皮肤上。从图 9(b)、图 9(d)中可以看出,将 Janus 薄膜分别粘附在食指和膝盖上后,弯曲到 90° ,相对电阻分别增加到 67% 和 80%。且多次进行弯曲后,没有发生任何信号衰减。从图 9(c)中可以看出,将食指以固定角度弯曲,观察到相对电阻随着关节弯曲角度的增大而增大,且当保持相同弯曲角度状态,获得几乎相



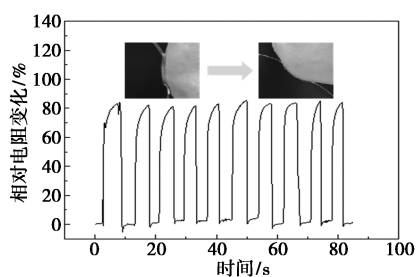
(a) 呼气



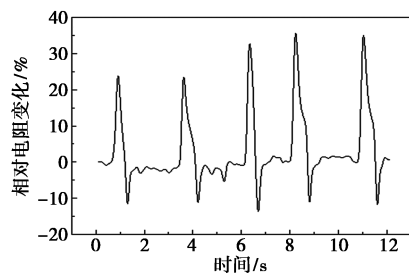
(b) 手指弯曲 90°



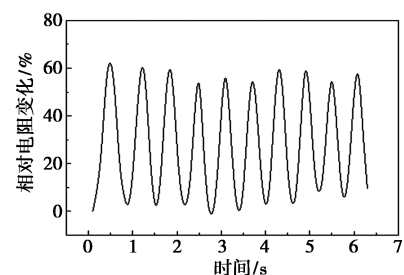
(c) 手指固定角度弯曲



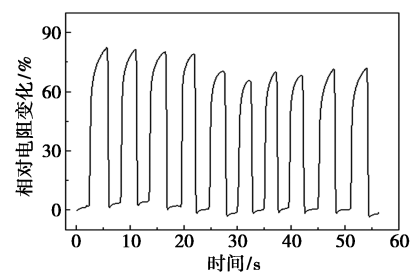
(d) 膝盖弯曲 90°



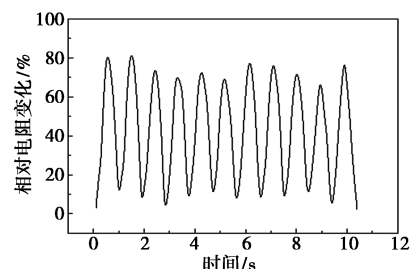
(e) 自愈后呼气



(f) 自愈后手指弯曲 90°



(g) 自愈后膝盖弯曲 90°



(h) 自愈后膝盖迅速弯曲

图 9 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜的传感性能

同的相对电阻值。从图 9(e)、图 9(f)、图 9(g)中可以看出,结合 Janus 薄膜优异的自修复性能,将自修复后的薄膜粘附在绿叶、食指和膝盖上,观察到与原始薄膜相似的传感信号。经过反复的运动循环,自

修复后的薄膜仍表现出良好的稳定性和再现性。从图 9(h)中可以看出,在膝盖处加快运动速度,薄膜不会发生随着运动频率的增加愈合处破坏的情况,说明自修复后的薄膜保持高稳定性。总之,Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜在快速响应时间内表现出了高灵敏度、高稳定性和可重复性,同时具备的优异自修复性能,在作为可穿戴传感器方面具有广泛应用前景。

4 结论

通过一种简便的自组装方式制备透明的 Janus 水凝胶薄膜。该薄膜利用上表面的单层有序 Ag NWs 与下层 BACA 中的 S 元素形成 Ag—S 动态配位,增强薄膜界面相互作用力,展现薄膜优异的机械性能,其断裂伸长达 25 倍。利用 Ag—S 配位键热不稳定的特性,赋予薄膜优异的自修复性能,修复效率高达 90%。由于单层有序银线的引入使得 Ag NWs/PAM Janus 水凝胶薄膜具有优异的导电性,结合出色的黏附性能和自修复性能将其应用于可穿戴传感器,实时监测微小和大范围的人体运动具有高灵敏度、高稳定性和可重复性优势。

参考文献

- [1] Chen H, Peng C, Wang L, *et al.* Mechanically tough, healable hydrogels synergistically reinforced by UV-responsive crosslinker and metal coordination interaction for wound healing application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126341.
- [2] Qin H, Zhang T, Li N, *et al.* Anisotropic and self-healing hydrogels with multi-responsive actuating capability [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2202.
- [3] Ji D, Park J M, Oh M S, *et al.* Superstrong, superstiff, and conductive alginate hydrogels [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3019.
- [4] Khuu N, Kheiri S, Kumacheva E. Structurally anisotropic hydrogels for tissue engineering [J]. *Trends in Chemistry*, 2021, 3(12): 1002–1026.
- [5] Hu J, Chen Y, Li Y, *et al.* A thermo-degradable hydrogel with light-tunable degradation and drug release [J]. *Biomaterials*, 2017, 112: 133–140.
- [6] Jin L, Guo X, Gao D, *et al.* An NIR photothermal-responsive hybrid hydrogel for enhanced wound healing [J]. *Bioactive Materials*, 2022, 16: 162–172.
- [7] Li X X, Wang M, Dai J, *et al.* Assembled caseins as crosslinkers for tough, adhesive and self-healing hydrogels towards flexible sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(27): 14300–14309.

(下转第 173 页)

- cally pretreated coal gasification wastewater by a novel integration of catalytic ultrasound oxidation and membrane bioreactor[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 189: 426-429.
- [12] Wang J, Wang T Q, Lu X C. Effect of photocatalytic oxidation technology on GaN CMP[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 361: 18-24.
- [13] Wei L Y, Li M W. Photocatalytic oxidation technology for indoor air pollutants elimination: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130667.
- [14] Sun Y, Yu L L, Huang H B, *et al.* Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [15] Ana R L R, Daphne H, Miguel A M, *et al.* Advanced oxidation technologies for water/wastewater treatment: Advances, gaps and challenges-editorial [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, (10): 100272.
- [16] 张祺. 超声强化电活化过硫酸盐去除水中抗生素的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [17] 陈盈盈. 超声活化过氧化氢及过硫酸盐在垃圾渗滤液处理中的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [18] 马俊华. 过硫酸钠高级氧化技术降解苯类有机污染物的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2018.
- [19] 韩爽, 肖鹏飞. 过硫酸盐活化技术在四环素类抗生素降解中的应用进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 2873-2883.
- [20] 赵熙. 紫外高级氧化技术降解碘帕醇效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [21] 王晨. FeS 活化过硫酸盐处理甲基橙模拟废水[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [22] 刘子乐. 表面改性活性炭活化过硫酸盐降解苯酚的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [23] Duan X, Sun H, Wang S. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51: 678-687.
- [24] Xiao P F, An L, Wu D D. The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review [J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(6): 667-683.
- [25] 史飞龙. 多组分改性氧化石墨烯的制备及应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [26] 侯敬珂. 氧化石墨烯及其复合膜的制备工艺与染料分离应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- [27] 毕朝刚. 氧化石墨烯及其复合物的制备与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [28] 黄倩雯, 楚英豪. 氧化石墨烯性质及其应用前景[J]. *四川化工*, 2017, 20(6): 30-32, 44.
- [29] 雷晨, 许路, 张琼华等. 紫外活化过硫酸盐技术用于污水厂二级出水深度处理[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(15): 86-92, 106.
- [30] 李时雨. 改性氧化石墨烯复合物的制备及应用研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
- [31] 庞文慧. 基于氧化石墨烯的功能材料的制备与性能[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [32] Lai L D, Ji H D, Zhang H, *et al.* Activation of peroxydisulfate by V-Fe concentrate ore for enhanced degradation of carbamazepine: Surface $\equiv V(III)$ and $\equiv V(IV)$ as electron donors promoted the regeneration of $\equiv Fe(II)$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119559.
- [33] He B, Song L X, Zhao Z X, *et al.* CuFe₂O₄/CuO magnetic nanocomposite activates PMS to remove ciprofloxacin: Ecotoxicity and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137183. ■
- (上接第 166 页)
- [8] Yao M, Wei Z, Li J, *et al.* Microgel reinforced zwitterionic hydrogel coating for blood-contacting biomedical devices [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5339.
- [9] Gač anin J, Synatschke C V, Weil T. Biomedical applications of DNA-based hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(4): 1906253.
- [10] Wei J, Li R, Li L, *et al.* Touch-responsive hydrogel for biomimetic flytrap-like soft actuator [J]. *Nano-micro Letters*, 2022, 14(1): 182.
- [11] Jiao D, Zhu Q L, Li C Y, *et al.* Programmable morphing hydrogels for soft actuators and robots: From structure designs to active functions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(11): 1533-1545.
- [12] Danielson M K, Barnes J C. Programming origami-like soft actuators using visible light [J]. *Matter*, 2021, 4(5): 1449-1459.
- [13] Li Z, Liu P, Ji X, *et al.* Bioinspired simultaneous changes in fluorescence color, brightness, and shape of hydrogels enabled by AIEgens [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): e1906493.
- [14] Cui C, Wu T, Chen X, *et al.* A Janus hydrogel wet adhesive for internal tissue repair and anti-postoperative adhesion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(49): 2005689.
- [15] Wang M, Zhou H, Du H, *et al.* A cyclic freezing-thawing approach to layered Janus hydrogel tapes with single-sided adhesiveness for wearable strain sensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137163.
- [16] Deng Z, Lin B, Wang W, *et al.* Stretchable, rapid self-healing guar gum-poly(acrylic acid) hydrogels as wearable strain sensors for human motion detection based on Janus graphene oxide [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 627-636.
- [17] Ding H, Liang X, Zheng S Y, *et al.* Actuators assembled from hydrogel blocks of various shapes via condensation reactions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123332.
- [18] Zheng J, Xiao P, Le X, *et al.* Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi-environments [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(6): 1320-1327.
- [19] Zhang F, Fan J, Zhang P, *et al.* A monolithic hydro/organo macro copolymer actuator synthesized via interfacial copolymerization [J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(5): e380-e380.
- [20] Shi H Y, Hu B, Yu X C, *et al.* Ordering of disordered nanowires: Spontaneous formation of highly aligned, ultralong Ag nanowire films at oil-water-air interface [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(6): 958-964. ■