评述

新型纳米复合水凝胶的可控制备及应用

高扬^{1,2†}, 孙蕾^{1,2†}, 张其清³, 陈咏梅^{1,2*}

1. 西安交通大学理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 苏州纳米科技协同创新中心, 西安 710049;

2. 西安交通大学航天航空学院, 机械结构强度与振动国家重点实验室, 国际应用力学中心, 西安 710049;

3. 福州大学生物和医药技术研究院, 福州吉特瑞生物科技有限公司, 福州 350116

†同等贡献

* E-mail: chenym@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2017-03-02; 接受日期: 2017-04-27; 网络出版日期: 2017-07-06

国家自然科学基金(批准号: 11674263, 51173144, 51073127)、陕西省科学技术研究发展计划(编号: 2013KW14-02)、教育部留学回国人员科研启动基金(编号: 18920011)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20100201110040)、中央高校基本科研业务费、陕西省重点科技创新团队项目(编号: 2013KCT-05)和苏州市科技计划(SYG201522)资助项目

摘要 纳米复合水凝胶作为一种柔性有机无机两相复合材料, 充分利用了水凝胶及无机纳米粒子各自的物理化学功能以及两者之间的协同增益作用, 从而可适应于更复杂的应用条件及满足更多样化的应用需求. 本文综述了新型纳米复合水凝胶可控制备的设计思路以及在探测检测、环境保护、能源开发、生物医学等领域方面的应用, 并对其未来发展进行了展望.

关键词 高分子水凝胶, 纳米材料, 水声探测, 能源环境, 生物医学

1 引言

高分子水凝胶(hydrogels)是指由亲水性高分子链通过物理作用(如氢键、静电作用、 π - π 堆叠、亲疏水、结晶等)或化学作用(共价键或动态共价键, 如酰胺键、亚胺键、硼酯键等)交联形成三维网络结构^[1-3], 并溶胀吸收大量的水填充于网状结构中的一种柔性材料. 由于其组成部分绝大多数为水, 因而也被称为“水材料”. 水凝胶是一类既具有固体性质又具有液体性质的软湿材料. 一方面, 由于水合作用, 高分子链中的亲水性基团将水分子束缚在三维网络结构中, 从而使得水凝胶像固体一样可以保持一定形状, 另一方面, 离子、小分子等在三维网络结构中自由进出时的扩

散系数与在水溶液中的接近, 从而使得水凝胶具有类似液体的性质^[4]. 此外, 智能水凝胶还可响应环境中温度、pH、离子浓度、磁场、电场等条件的变化或刺激, 从而表现出智能响应性^[5-7]. 因此, 水凝胶在药物缓释、组织工程、智能机器人、微流控制等诸多领域显示出巨大的应用前景^[8-11].

近年来, 将无机纳米粒子引入水凝胶三维网络中而形成的新型无机纳米粒子/水凝胶复合材料的研究受到越来越广泛的关注. 无机纳米粒子由于其自身特有的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应而在力学、电学、磁学、热学、光学和化学活性等方面具有独特的性能^[12,13]. 当将其引入水凝胶形成复合材料时, 不但自身原有特性可继续保持,

引用格式: 高扬, 孙蕾, 张其清, 等. 新型纳米复合水凝胶的可控制备及应用. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1017-1037

Gao Y, Sun L, Zhang Q Q, et al. Controllable synthesis of novel hydrogel nanocomposites and their applications (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1017-1037, doi: 10.1360/N092017-00065

还可通过不同组分的选择, 不同结构的调控, 不同含量及不同引入方式的改变来调节水凝胶纳米复合材料的物理化学性质, 使其综合性能优于各单一组元, 甚至获得单一组元所不具备的新性质, 从而满足不同领域的应用需求。

根据无机纳米粒子/水凝胶复合体系的尺寸, 可分为块体复合水凝胶、复合微凝胶和核壳结构复合纳米凝胶。块体复合水凝胶是指具有宏观尺寸的复合水凝胶, 根据具体需求的不同可在模具中制备得到圆盘状、条状、薄膜以及各种三维立体结构。由于块体水凝胶广泛应用于柔性机器人、智能响应器、微流控、药物缓释等方面, 通常要发生拉伸压缩、弯曲变形及在各种外界环境激励下的宏观体积变化等, 因此其力学性能、溶胀性能、激励响应性能等最为受到关注。与无机纳米粒子的复合使得块体水凝胶复合材料的这一系列性能得到了显著提升, 甚至赋予了水凝胶材料不具备的响应特性^[14-17]。例如Haraguchi和Takehisa^[18]将具有片层结构的纳米黏土引入到聚N-异丙基丙烯酰胺(poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM)水凝胶中并从其表面开始引发单体聚合, 利用纳米黏土作为缠绕高分子链之间的交联点, 极大改善了原水凝胶的力学性能, 使得原本伸长率只有10%~30%即发生断裂的水凝胶获得了超过1000%的伸长率。Wang等人^[19]将与金离子(Au^{3+})具有很强亲和能力的硫醇官能团引入PNIPAM水凝胶高分子侧链, 利用硫醇官能团作为活性位点固定 Au^{3+} 并通过原位法还原出纳米Au粒子, 使得Au-PNIPAM复合水凝胶的相转变特性及溶胀性能与空白PNIPAM水凝胶相比发生明显改变。

复合微凝胶是指溶胀状态下粒径小于5 μm 的水凝胶微颗粒, 通常采用乳液聚合法制备而成^[20]。由于其所具有的介观尺寸, 微凝胶与块体水凝胶相比拥有了更快地响应外界环境刺激的能力。并且通过与无机纳米粒子的复合赋予了微凝胶在光学、磁学、催化方面多元化的新功能, 使得复合微凝胶在一系列具有宏观尺寸的水凝胶无法工作的微环境中继续发挥作用, 如在静脉注射、体内药物输送、靶向医疗等方面^[21-23]。最常见的应用是通过引入 Fe_3O_4 纳米粒子使得复合微凝胶具有磁性, 从而可在外磁场导航控制下精确运动到靶标位置, 并利用磁性纳米粒子在外加交变磁场作用下因磁滞损耗而发热的原理, 触发温度响应型微凝胶发生相转变, 实现体积迅速收缩并

定点释放药物^[24]。Zhou等人^[25]将包含有 Fe^{3+} 和聚乙烯(poly(vinyl alcohol), PVA)的混合溶液逐滴地加入碱性溶液(比如氨水, NaOH和KOH)中, 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的原位产生与PVA链的交联同时发生, 制备得到粒径均一且具有超顺磁性的磁性PVA凝胶微球。此磁性PVA凝胶微球经过5次冷冻-解冻循环后, 具有高的载药量(超过70%)。可通过调控外加磁场以及 Fe_3O_4 纳米粒子的浓度来控制药物释放率。在外加磁场中, 由于磁性纳米粒子层的形成延缓了药物在水凝胶中的扩散, 随着 Fe_3O_4 纳米粒子浓度的增加磁性PVA水凝胶微球的药物释放率明显减小。

核壳结构复合纳米凝胶是通过物理吸附或化学成键的方式在单个纳米粒子表面修饰一层水凝胶薄层, 形成单分散的核壳结构复合纳米水凝胶颗粒。水凝胶修饰层可以阻止无机纳米粒子的团聚从而增加单分散粒子稳定性, 还可减少无机纳米粒子在人体中应用时因表面暴露而引起的毒性等不良反应^[26-28]。越来越多的研究表明通过修饰环境响应型水凝胶薄层, 可实现对无机纳米粒子性能的智能调控。例如, Carregal-Romero等人^[29]发现对纳米Au粒子表面修饰PNIPAM水凝胶层可调控其催化性能。当环境温度低于PNIPAM水凝胶相转变温度(32~34 $^{\circ}\text{C}$)时, 水凝胶高分子链呈舒展的亲水状态, 从而反应物可通过网孔通道进入并接触纳米Au表面被催化, 而当环境温度高于相转变温度时, PNIPAM转变为疏水状态而水凝胶体积极收缩导致网孔通道被关闭, 从而停止催化反应。此外, 贵金属纳米复合凝胶作为拉曼散射增强基底材料的研究也受到了广泛关注^[30,31]。贵金属纳米粒子的表面增强拉曼散射特性长期以来都是一大研究热点, 尚存在只有当检测物分子十分接近贵金属纳米粒子表面时才能获得较好的增强信号的问题, 导致许多对贵金属表面不亲和的检测物因不能接近纳米粒子而无法提高检测灵敏度。研究者发现表面修饰了水凝胶薄层的贵金属纳米粒子有望改善这一现状。Alvarez-Puebla等人^[32]在Au纳米粒子表面修饰了PNIPAM水凝胶薄层, 选用对Au表面亲和性不好的1-萘酚作为目标检测物, 发现当环境温度低于PNIPAM水凝胶相转变温度时, 无法观测到拉曼增强信号, 但当温度升高到相转变温度时, PNIPAM水凝胶网络收缩, 将在网络中游离的检测物分子拉近至Au纳米粒子表面, 观测到了显著的拉曼增强信号。

纳米复合水凝胶作为一种有机/无机复合材料,充分利用了水凝胶及无机纳米粒子各自的不同功能以及两者之间的协同增益作用,从而可适应于更复杂的应用条件及满足更多样化的应用需求,在对人类未来有深远影响的重要领域中表现出巨大的应用前景.本文综述了各种类型的纳米复合水凝胶,如块体复合水凝胶、复合微凝胶和核壳结构复合纳米凝胶等新型纳米复合水凝胶可控制备的设计思路以及在探测检测、环境保护、能源开发、生物医学等领域中的应用(图1),并对其未来发展进行了展望.

2 新型纳米复合水凝胶的可控制备

研究者们根据所选用无机纳米粒子及水凝胶的不同特点开发出一系列复合水凝胶材料的制备方法.按照将无机纳米粒子引入水凝胶的不同方式,复合水凝胶的制备可分为包埋法和原位合成法两类.其核心区别在于将无机纳米粒子引入水凝胶的方式不同,将预先合成得到的无机纳米粒子随后引入水凝胶网络的方法统称为包埋法,而将以水凝胶作为反应容器,在其三维网络环境中原位合成无机纳米粒子的方法统称为原位合成法.

2.1 包埋法

在包埋法中,根据纳米粒子引入水凝胶网络所处的不同成胶阶段、纳米粒子表面所修饰官能团以及该官能团与聚合物网络发生的不同作用,可具体将包埋法概括为无机纳米粒子悬浮液-水凝胶前驱体预混合成胶法和无机纳米粒子-水凝胶网络直接引入法.

其中无机纳米粒子悬浮液-水凝胶前驱体预混合

成胶法作为最常用的复合水凝胶制备方法,广泛适用于大多数无机纳米粒子与水凝胶体系的复合.无机纳米粒子可预先通过调节其制备参数实现对尺寸、形貌等的调控,与水凝胶前驱体溶液充分混合时可精确控制纳米组分所占的质量比,再进一步成胶固化,使纳米粒子被束缚在水凝胶的三维网络中.为避免在成胶过程中发生不规则团聚,纳米粒子也可通过表面修饰获得良好的分散性,并且修饰到其表面的官能团可能通过范德华力、氢键等作用与水凝胶网络产生更紧密的相互作用^[33-37].但也有研究指出,该方法制备的水凝胶复合材料存在纳米粒子漏出的问题不利于材料的长期使用,尤其是当交联密度较低的情况下该问题更为严重^[38].一些在人体内使用的案例中这种漏出问题可能具有一定危险性^[39].为了使纳米粒子与水凝胶网络更稳固的结合以及获得更好的分散性,一种更有效的方案是将纳米粒子表面修饰功能基团并与水凝胶高分子链上的官能团形成共价键.该方案不仅可以有效促进纳米粒子与高分子链紧密的结合,并且可改进水凝胶的力学性能^[40,41].例如Führer等人^[42]将平均粒径为25 nm的钴(Co)纳米粒子表面经过化学修饰4-乙烯基联苯后与聚甲基丙烯酸羟乙酯(poly(hydroxyethyl methacrylate), PHEMA)水凝胶前驱体溶液混合,在成胶过程中Co表面的乙烯基双键可与HEMA单体链端双键交联而形成稳固的共价键连接,制得的复合水凝胶不但具有磁学性能,而且力学性能比仅通过物理混合形成的复合水凝胶显著提高.

为了解决无机纳米粒子的引入阻碍水凝胶前驱体溶液的聚合反应,或在成胶过程中不可避免地发生沉降的问题,有研究者提出待成胶完成后再将纳米粒子物理引入的方法,发展了无机纳米粒子-水凝胶网络

图1 (网络版彩图)新型纳米复合水凝胶在各领域的应用示意图

直接引入法. 该方法利用水凝胶溶胀时可吸入大量水分的原理, 将粒径较小的纳米粒子分散在水溶液中待水凝胶吸入, 并通过反复的溶胀-退溶胀-再溶胀过程来增加吸入纳米粒子的总量. 例如Pardo-Yissar等人^[43]报道了在将Au纳米粒子引入电聚合的聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAAm)水凝胶时, 由于Au纳米粒子在电场作用下会很快发生大范围团聚, 因此选择先通过电聚合制得PAAm水凝胶后, 将其浸入丙酮中脱水待水凝胶剧烈收缩后, 再转入修饰了柠檬酸的Au粒子水溶液中吸水溶胀, 并通过重复这一过程来提高水凝胶中Au纳米粒子的负载量. 由于Au纳米粒子在吸入水凝胶后, 表面修饰的柠檬酸与高分子网络发生物理缠绕, 且与高分子链有氢键作用而结合更稳固, Au纳米粒子并没有从水凝胶网络中显著漏出.

2.2 原位合成法

原位合成法由于要将制备纳米粒子的前驱体预先引入制备好的水凝胶中, 再在其三维网络环境中原位生长纳米粒子, 因此更适用于可通过水相条件制备的纳米材料, 如大多数金属及金属氧化物. 水凝胶的三维亲水网络不仅可作为固定纳米粒子的理想载体, 同时也可作为无机纳米原位合成的微反应器, 从而解决了纳米催化剂在使用中存在的易泄露及易团聚等问题^[44]. 与普通水溶液相比, 水凝胶体系内环境对晶体生长来说具有抑制溶液的对流和紊乱、减少可引起晶核不稳定碰撞的频率、降低生长速率等特点. 根据纳米粒子原位制备的方法不同, 可分为通过施加物理场实现水凝胶内部原位制备纳米粒子的方法和通过添加化学试剂实现水凝胶内部原位制备的方法.

目前已发现了水溶液环境中多种金属或金属氧化物纳米粒子的光化学、声化学制备法. 研究者将该类方法成功引入到了水凝胶环境中, 发展了通过施加物理源实现水凝胶内部原位制备的方法. 将负载了前驱体离子的水凝胶暴露在特定的光、声源环境中, 在水凝胶内部原位合成了纳米粒子. Au、银(Ag)等贵金属纳米粒子已通过紫外光、 γ 射线辐照等方法实现了水凝胶内的原位合成^[45-49]. 某些具有特定化学结构的水凝胶网络甚至可以促进贵金属纳米粒子的原位光还原. 例如, Adhikari和Banerjee^[50]利用氨基酸衍生物分子自组装水凝胶中凝胶因子上的羧基基团作为稳定剂, 与 Ag^+ 复合后在太阳光照射条件下该水凝胶中

原位生成由数个Ag原子组成的Ag纳米团簇, 赋予复合水凝胶较强的荧光特性.

通过添加化学试剂实现的水凝胶内部原位制备的方法是将负载金属离子的水凝胶浸泡入还原剂/沉淀剂(如硼氢化钠、氨水、氢气、水合肼、氢氧化钠、硫化钠或柠檬酸等)水溶液中时, 还原剂/沉淀剂可扩散进入水凝胶网络中, 与金属离子反应制得分散在水凝胶网络中的纳米粒子. 该方法可通过高分子链上特定的官能基团与金属纳米粒子的静电吸附、化学耦合等作用, 实现原位制备的纳米粒子在水凝胶网络中良好的分散性及稳定性^[51-55]. 此外, 也有研究者利用水凝胶高分子链自身的化学特性来参与原位生成无机纳米粒子的反应. 例如, Chen等人^[56]通过在壳聚糖水凝胶中原位制备Au纳米粒子而得到纳米复合水凝胶材料. 将氯金酸(AuCl_4^-)水溶液加入到丙烯酸与壳聚糖的混合水溶液中时, 壳聚糖分子链上带正电荷的氨基基团因大量吸附负电荷的 AuCl_4^- 使壳聚糖水溶性下降而导致溶液变黏稠, 随后 AuCl_4^- 将在丙烯酸的酸性环境中被壳聚糖原位还原为Au纳米粒子, 与此同时正负电荷的吸附位点可作为物理交联点促使壳聚糖同步成胶, 从而通过一步法得到Au纳米粒子/壳聚糖复合水凝胶.

3 新型纳米复合水凝胶的应用进展

3.1 探测、检测领域

3.1.1 水下声波探测

作为未来可移动智能设备中不可或缺的关键性元件之一, 柔性压力传感器在柔性显示屏、可穿戴设备、电子皮肤、生物监测等领域表现出巨大的应用前景^[57-59]. 目前所报道的柔性压力传感器采用聚合物材料作基底构筑了电容型、电阻型等不同响应类型的传感器件^[60,61]. 其中, 电容型传感器由于其高响应灵敏度、低能耗、快速响应、紧凑的电路布局及简便的装置构造等优点而成为研究热点^[62]. 水凝胶材料作为一种能将大量水分子束缚在其三维高分子网络中的软湿柔性材料, 在柔性压力传感器的构建中表现出巨大的潜力. 首先, 水凝胶因其主要成分为水而具有很高的离子容量, 当带电极板与水凝胶表面接触时会带相反电荷的离子吸附到电极表面附近, 形成紧密的

双电层(electric double layer, EDL), 这与传统电容器中的电介质在电场作用下产生的极化电荷相似, 可以产生电容效应从而被称为双电层电容^[63]. 由于该EDL厚度通常在几个纳米到几百个纳米之间(通常被认为是德拜长度, κ^{-1})^[64], 远远小于介电电容器中两个平行电极之间的距离, 所以其电容值比同等电极面积的介电电容器高3~5个数量级^[59]. 因此水凝胶电容式传感器与传统的介电聚合物传感器相比可产生更大的响应信号及更高的信噪比而易于信号收集. 其次, 水凝胶材料具有良好的生物相容性以及与人体的软组织器官相匹配的杨氏模量, 这使得水凝胶柔性器件有望在不损害组织健康且良好顺应组织构型的前提下实现人体内的信号传感与激励^[65]. 更为重要的是, 水凝胶材料具有与水环境最接近的体积模量(bulk modulus)^[66], 这使得水凝胶柔性压力传感器在水环境中工作时具有独特的优势. 水下声波可被视为具有一定频率的动态压力载荷, 目前应用中主流的水下声波探测装置是基于压电陶瓷材料的传感器件, 其密度为 7600 kg/m^3 , 体积模量接近 100 GPa , 而水的密度为 1000 kg/m^3 , 体积模量为 2.0 GPa , 这两者之间的巨大差异使得压电陶瓷材料的声阻抗与水相差了20多倍, 从而导致80%的声波将被反射, 不仅造成了对声波能量的低利用率, 且在水下侦测与反侦测中增加了暴露自身的危险^[67]. 因此, 由于水凝胶压力传感器可提供与水环境最为匹配的声阻抗, 有利于水下声波的高效透过且易于实现水下声隐身, 从而在水下声波的测量中表现出诱人的前景.

综上所述, 实现水凝胶的器件化对柔性压力传感器领域的发展具有重要意义. 然而, 由于水凝胶中的EDL电容值主要由EDL厚度决定, 该厚度不随外界压力而改变, 传统的在柔性基底上下表面加工平面电极形成三明治夹层结构的方法不适合于水凝胶的器件化. 由公式 $C = \epsilon S/d$ (ϵ 为介电常数; S 为平板面积; d 为两电极板间距离)可知, 使水凝胶获得可变电容值的唯一方式是使其电极面积能够随压力而改变. 然而, 传统的柔性压力传感器上使用的平面电极无法满足这一要求, 并且现有的在柔性聚合物基底表面加工电极所常用的光刻印刷术、转印法等方法所需的高温高压等条件也不适用于水凝胶材料^[62,68,69]. 因此, 如何在水凝胶表面加工可随外界压力改变面积的电极, 特别是可图案化排布的电极阵列还是一大挑战.

Gao等人^[70]将金属纳米粒子原位还原引入水凝胶

中制备得到的纳米复合水凝胶传感器, 并成功应用于水下声波探测方面. 首先将负载 Ag^+ 离子的PAAm水凝胶利用原位电还原方法在水凝胶网络中生成树枝状Ag纳米粒子结构作为纳米电极(图2(a)), 通过控制还原光源产生的光斑图案可精确调控水凝胶横向平面内纳米Ag粒子的分布, 并在水凝胶表面制备出精细的宏观图案(图2(b)). 由于水凝胶是一种黏弹性材料, 可控制Ag纳米粒子在水凝胶内部生长成树枝状结构, 复合水凝胶截面的扫描电子显微镜(scanning electron mic-

图2 (网络版彩图)树枝状Ag纳米结构/PAAm水凝胶压力传感器. (a) 制备流程示意图; (b) 在水凝胶表面通过光控形成的精细图案(比例尺: 5 mm); (c) 树枝状Ag纳米粒子在水凝胶中分布的SEM照片; (d) 基于纳米复合水凝胶压力传感器构建的水下声波探测装置示意图; (e) 在低频水声频率扫描下水凝胶声波探测样品与商用水听器的响应曲线; (f) 外压下树枝状Ag纳米结构的形变及EDL厚度变化示意图^[70]

roscope, SEM)表征显示纳米粒子之间紧密接触并向水凝胶网络内部延伸(图2(c)). 随后通过化学镀在Ag纳米粒子表面生长一层铜膜实现水凝胶表面的电学通路. 因为Ag纳米粒子本身可以催化化学镀反应, 因此铜膜可选择性地只沉积在水凝胶表面有Ag纳米粒子分布的图案上.

利用此树枝状Ag纳米复合水凝胶构建了新型水下声波探测器(图2(d)). 通过频率扫描可知水凝胶声波探测器可响应20~2000 Hz范围的声波, 且与商用水听器相比, 在小于60 Hz时明显具有更高的信号强度(图2(e)). 由于水凝胶与水环境的完美匹配以及对水下声波的完全透过, 与在空气中静压载荷下测得的灵敏度相比, 纳米复合水凝胶传感器对水下声波响应所得到的灵敏度有极大地提升. 该树枝状Ag纳米复合水凝胶可探测水下声波的机理在于, 水凝胶内部的树枝状Ag纳米结构的外围轮廓可形成EDL, 当受到因声波产生的纵向压力(compression)或侧向压力(shear)作用时, Ag纳米结构分枝被撑开或挤压导致EDL表面积变化, 从而引起电容变化(图2(f)), 导致负载了Ag纳米粒子的水凝胶薄膜可对声波信号作出响应.

3.1.2 H₂O₂ 检测

自从Fe₃O₄纳米粒子固有的类过氧化物酶活性被发现以来, 其作为高效H₂O₂催化剂在生物技术中发挥着重要作用^[71]. Fe₃O₄催化可以用于检测微量H₂O₂, 对人体健康及疾病诊断具有重要意义^[72,73]. 研究表明, Fe₃O₄磁性纳米粒子对H₂O₂的催化活性与其形貌密切相关, 因而可以通过改变形貌来优化催化性能^[74]. 然而, 采用绿色合成的方法制备形貌可控的Fe₃O₄纳米材料仍然是一个亟需解决的难题. 目前常见的制备形貌可控Fe₃O₄纳米材料的方法, 如水热法、溶剂热法和热分解法等, 均需使用毒性较大的反应原料(如有机溶剂和表面活性剂等)和严苛的实验条件(如较高的反应温度、压力和繁琐的制备过程等), 因而阻碍了其批量制备和广泛的实际应用^[75,76]. 此外, 对于小尺寸Fe₃O₄纳米粒子, 其回收及重复利用性亟待解决.

水凝胶是许多催化活性物质的载体, 在其三维网络中包埋酶(如葡萄糖氧化酶、辣根过氧化物酶、漆酶)^[77,78]和具有与酶类似活性的无机纳米粒子(如Pt, Au, Ag, Fe₃O₄)^[46,79,80]等物质可构建具有稳定性和易回收性等优点的纳米催化复合体系. 然而, 在水凝胶中原位制

备的Fe₃O₄纳米材料通常为球形或不规则形貌^[81]. Gao等人^[82]在自然界中存在的趋磁细菌能够利用纳米级磁小体作为微反应器, 并利用带负电荷的蛋白质作为富集吸附铁离子的位点, 在其体内原位合成出形貌高度可控的磁性纳米粒子的启发下, 实现了通过简单温和的共沉淀反应在水凝胶体系中原位制备得到负载规则八面体形貌的Fe₃O₄纳米粒子的磁性水凝胶. 利用聚2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), PNaAMPS)水凝胶中带负电荷的磺酸根作为铁离子(Fe³⁺, Fe²⁺)的吸附位点, 协助铁离子在水凝胶网络中均匀分布, 并采用共沉淀反应在10%交联的PNaAMPS水凝胶三维网络中原位反应生成了纳米Fe₃O₄八面体粒子(图3(a)). 高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)图像证明了Fe₃O₄纳米粒子的八面体形貌及晶体结构(图3(b)). SEM观测表明大量八面体Fe₃O₄纳米粒子均匀分布在水凝胶中(图3(c)). 此外, 通过改变水凝胶交联密度实现了对原位生成的Fe₃O₄纳米粒子的

图3 (网络版彩图) 纳米Fe₃O₄/PNaAMPS水凝胶磁性纳米复合材料. (a) 制备过程示意图; (b) 原位制备的八面体Fe₃O₄纳米粒子的TEM照片; (c) SEM照片; (d) 对H₂O₂的催化活性原理图; (e) 催化H₂O₂浓度响应曲线^[82]

尺寸及形貌的调控. 当水凝胶交联密度增加时, 水凝胶网络微环境中的体电荷密度增加可促进 Fe_3O_4 纳米晶体各向异性生长; 与此同时, 水凝胶三维网络的空间束缚作用也在增加, 从而抑制了 Fe_3O_4 纳米晶体各向异性生长, 这两者的共同作用导致了特定水凝胶微环境下八面体形貌的产生. 不同的纳米粒子形貌也导致晶体表面暴露不同能量的晶面, 从而影响催化活性. 负载了 Fe_3O_4 八面体的纳米复合水凝胶具有较高的催化活性(图3(d)), 在 H_2O_2 检测中也表现出高度的敏感性, 检测浓度范围为 $5 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{ mol/L}$ (图3(e)). 并且由于以水凝胶作为载体, 可以通过磁铁很容易地将纳米复合水凝胶从反应后的溶液中取出, 便于有效回收及重复利用.

3.2 环境领域

3.2.1 含无机污染物水体的治理

水凝胶作为一种具有亲水性三维网络的高分子材料, 其允许小分子及离子自由进出的多孔结构、高分子链端上携带的官能团(羧酸根、磺酸根、氨基)等特性使水凝胶对于污水中的重金属离子等具有很强的吸附去除能力. 无机纳米粒子的引入可进一步提升水凝胶的吸附能力、改善水凝胶力学性能及引入一系列新的功能特性, 使复合水凝胶体系在实际中获得更广泛的应用^[83-85]. 为了使无机纳米粒子分散更均匀、应用及回收更便捷, 水凝胶三维网络通常被视为其理想的载体. Wang等人^[86]制备了一种新型的纳米黏土/壳聚糖-丙烯酸共聚复合水凝胶, 并研究了其用于污水中铜离子(Cu^{2+})的吸附去除作用. 纳米黏土本身具有超高的比表面积而对重金属离子具有很好的吸附能力, 它的引入可在保证提高纳米复合水凝胶吸附能力的同时降低整体成本, 并且可造成水凝胶疏松多孔的表面结构而加速了污水中离子的快速吸附. 该复合水凝胶对 Cu^{2+} 的最大吸附量可达262.25 mg/g, 且在15 min内可完成对超过90%平衡吸附量的铜离子的吸附. Liu等人^[87]制备了负载 Fe_3O_4 纳米粒子的壳聚糖-纤维素复合水凝胶微球, 利用壳聚糖和纤维素分子链上的氨基与羧基吸附重金属离子. 该复合微凝胶对 Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 表现出独特的选择性亲和力, 对应的平衡吸附量分别为44.7, 94.1和28.1 mg/g. 完成吸附后的复合水凝胶微球可通过外加磁场回收后, 在酸溶液中浸泡

解吸附后即可重新投入使用, 经过7次循环后的吸附效率仍可保留初次使用时的95%(图4).

3.2.2 含有机污染物水体的治理

纳米复合水凝胶在对含有机污染物水体的处理中, 也可发挥其吸附作用. 通过与吸附重金属离子相同的原理, 利用水凝胶自身的多孔结构、溶胀特性、高分子链端官能团等来实现对有机物分子的吸附^[84,88,89]. 例如, Khan和Lo^[90]制备的负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的正电性水凝胶微球对酸性染料表现出很好的吸附作用. 由于酸性染料上带有负电荷, 通过静电作用可使其被迅速吸附到水凝胶微球上, 在5 min之内即可达到99%的染料去除率. 该复合水凝胶微球也可通过外磁场实现回收及重复利用, 且经过30次吸附-解吸附循环后仍可基本维持其吸附效率. 其对几种典型的酸性染料如酸性红27与酸性橙52的最大吸附量分别可达833和1430 mg/g.

除了吸附处理之外, 对有机污染物的催化降解也是最常用的治理方法之一. 近年来, Fe_3O_4 纳米粒子由于其较大的环境变化下可保持较高的催化活性, 制备过程简单廉价且对环境友好不引入任何二次污染,

图4 (网络版彩图) Fe_3O_4 纳米粒子/壳聚糖-纤维素复合水凝胶微球制备示意图(a)及其对重金属离子吸附与解吸附过程的示意图(b)^[87]

因此 Fe_3O_4 纳米粒子在类Fenton反应中的应用也受到越来越多研究者的关注. 有机污染物中的芳香环及非饱和键可在催化降解的反应中发生断裂并最终转化为无毒性的二氧化碳等小分子, 从而杜绝了后续污染^[91-93]. 多种无机金属或氧化物纳米粒子在此类催化降解的反应中具有优异的效用. Wang等人^[94]在 Fe_3O_4 纳米粒子表面修饰了羧甲基纤维素(carboxymethylcellulose, CMC)大分子链, 随后向其上接枝丙烯酸单体并通过交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-methylene bisacrylamide, MBA)交联形成水凝胶三维网络, 得到了 Fe_3O_4 纳米粒子/pH响应型水凝胶包覆层的核壳结构复合纳米凝胶(图5(a)和(b)). 该复合纳米水凝胶保持了 Fe_3O_4 纳米粒子良好的催化性能而可用于Fenton反应中苯酚的催化降解. pH响应型水凝胶包覆层不仅可使 Fe_3O_4 纳米粒子具有良好的分散性, 还可在不同pH条件下调节溶胀状态, 使纳米催化剂在较宽的pH变化范围内均可保持较高的催化能力, 即使在强酸或强碱环境下也可保护纳米催化剂不被损坏, 使得0.2 g/L初始浓度的苯酚污染物在120 min内基本实现完全降解(图5(c)).

也有研究者制备的纳米复合水凝胶综合了吸附及催化两种功能. 我们发现, Fe_3O_4 纳米粒子的催化活性与其形貌有很大关系, 特别是具有各向异性形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子表现出了很好的催化性能. Gao等人^[95]制备的 Fe_3O_4 纳米粒子/PNaAMPS复合水凝胶在对有机染料污水的处理中也表现出吸附及催化的双重功能.

图5 (网络版彩图) Fe_3O_4 纳米粒子/CMC-丙烯酸pH响应型水凝胶的制备示意图(a)和核壳结构示意图(b)以及不同pH下对苯酚的催化降解性能(c)^[94]

并且考虑到 Fe_3O_4 纳米粒子的催化活性与其形貌有很大关系, 特别是具有各向异性形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子表现出很好的催化性能, 课题组研究人员通过调节沉淀剂(NaOH)溶液浓度实现了水凝胶内 Fe_3O_4 纳米粒子各向异性分布形貌的一系列原位调控. SEM及HRTEM结果表明, NaOH 浓度对 Fe_3O_4 纳米晶体在水凝胶网络中的各向异性化生长起着关键性作用, 随着 NaOH 浓度的升高, Fe_3O_4 纳米晶体的各向异性生长不断加剧, 从而实现形貌由纳米八面体到纳米棒最终到纳米针的演变. 随后我们研究了负载不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子/PNaAMPS水凝胶在含有机染料污水处理中的应用. 由于水凝胶的吸附及 Fe_3O_4 纳米粒子催化的共同作用, 含染料污水可在5 min内褪色并在60 min内观察到超过90%的总有机碳去除率. SEM对负载不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子的PNaAMPS复合水凝胶检测表明, 不同形貌 Fe_3O_4 纳米晶体对催化性能具有显著影响, 其降解能力从高到低依次为纳米棒>纳米针>纳米八面体. 棒状 Fe_3O_4 纳米晶体可以更有效地催化 H_2O_2 生成更多具有超强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{HO}_2$ 自由基, 从而更加有效地降解染料分子(图6). 此外, Zhao等人^[96]制备的 TiO_2 纳米粒子/海藻酸钠水凝胶薄膜在处理有机染料甲基橙时可以先吸附再光催化降解, 染料分子富集在 TiO_2 纳米粒子的周围可使其更有效地被催化分解.

3.2.3 土壤改善

得益于水凝胶体系优异的保水性能, 利用水凝胶可提高土壤的饱和含水量, 帮助水分易流失的疏松土质保有水分, 且可负载植物生长所需的营养素对土质进行有效改良^[97-99]. 为了提升水凝胶的力学性能、控制营养素的释放速率等, 将纳米黏土等无机纳米粒子引入到水凝胶中可获得性能更优化的纳米复合水凝胶用于改善土壤. Bortolin等人^[100]为了控制水凝胶中所负载肥料的释放速率, 实现缓慢长效地稳定释放, 将纳米黏土引入到负载了肥料的PAAm-CMC水凝胶中, 无机纳米粒子在水凝胶网络中的分散使得肥料分子向外界扩散的路径更加曲折从而增长了扩散所需时间, 获得了更长效的肥料释放作用. 也有研究者发现一定条件下无机纳米粒子的引入可能增加水凝胶的溶胀速率及含水量, 从而制得具有超强吸水保水能力的水凝胶. 例如, Kabiri等人^[101]发现在成胶过程中引入的纳米黏土可极大增加反应体系的黏性, 使得水凝胶网

图6 (网络版彩图)不同浓度PNaAMPS水凝胶中原位制备的不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子的SEM(标尺为100 nm)及HRTEM(标尺为5 nm)照片. (a), (d) $C_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ mol/L}$; (b), (e) $C_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ mol/L}$; (c), (f) $C_{\text{NaOH}} = 5 \text{ mol/L}$, 插图为相应的傅里叶变换图谱; (g) 扫描电化学探针在 $2.5 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$, 0.1 mol/L KCl 的水溶液中原位检测复合水凝胶表面 H_2O_2 消耗的示意图; (h) 扫描探针对于负载不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子的PNaAMPS复合水凝胶催化活性的表征^[95]

络处于松散交联的状态而提高溶胀性能. Li和Wang^[102]制备的黏土含量为10%的聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)-丙烯酰胺(AAm)复合水凝胶在纯水中的最大吸水量可达1400 g/g, 0.9%的氯化钠溶液中的最大吸水量也可达到110 g/g. 该类水凝胶在干旱土壤中能充分吸收周围环境有限的水分, 在降水时也会迅速吸收保存水分, 在沙地绿化等方面具有重要作用.

3.3 能源领域

3.3.1 锂离子电池电极材料

近年来, 可穿戴设备、人造电子皮肤等柔性电子器件的飞速发展对轻质、高效、柔性能量存储器件的需求巨大. 无机纳米粒子/水凝胶复合材料作为一种柔性材料, 不仅是离子的良好导体, 其对电子的传导能力也可由选择合适的凝胶体系及掺入具有导电特性的无机纳米粒子来调节. 此外具有一定的力学性能, 可承受较大尺度弯曲、拉伸、压缩等形变

的水凝胶体系已逐渐能够满足柔性电子的需求. 因此, 将无机纳米粒子/水凝胶复合材料用于柔性能量存储器件的电极材料的研究已受到研究者的广泛关注^[103~105]. 例如, Chen等人^[106]制备了可用作锂离子电池柔性电极材料的碳纳米管(carbon nanotube, CNT)/导电聚合物(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate), PEDOT:PSS)水凝胶薄膜. 该薄膜具有良好的离子及电子传导性能, 且能承受一定的弯曲变形. 并通过进一步引入理论储锂比容量较高的活性材料如硅(Si)及二氧化钛(TiO_2)等纳米粒子获得可直接用于锂离子电池电极的复合水凝胶薄膜. 电池性能测试表明该柔性电极可保持较高的容量及循环稳定性(图7). Liu等人^[107]发现利用纳米复合水凝胶作为锂离子电池电极材料不仅可满足柔性电极的要求, 还有可能进一步提升电池性能. 虽然Si纳米粒子作为电极活性材料具有很高的理论容量, 然而在持续的使用中, 锂离子的不断嵌入和脱出将使Si纳米粒子体

图7 (网络版彩图) (a) 利用活性纳米粒子制备柔性电极的示意图; (b) 包含TiO₂纳米粒子、CNT和PEDOT:PSS的前驱体溶液照片; (c) 复合水凝胶照片; (d) 柔性TiO₂-PEDOT:PSS-CNT薄膜照片^[106]

积发生明显膨胀从而破坏电极结构, 导致循环稳定性的下降. 研究发现当以负载了Si纳米粒子的海藻酸钠水凝胶作为电极材料时, 水凝胶柔性的三维网络可承受固定于其中的Si纳米粒子体积的膨胀而不被破坏, 材料在电池性能测试中经过120次循环后容量仍可基本保持.

3.3.2 超级电容器电极

超级电容器因具有充电时间短、充放电循环寿命

长、功率密度高等优点而成为能量存储器件中的重要一员. 近几年在各种柔性电子器件的蓬勃发展对于柔性超级电容器的需求也与日俱增. 与在锂离子电池中的应用类似, 无机纳米粒子/水凝胶复合材料自身的诸多优点使得它同样可作为柔性超级电容器的电极材料^[108-110]. Zeng等人^[111]成功制备了碳纳米管(CNT)/聚苯胺(polyaniline, PANI)导电水凝胶薄膜作为柔性超级电容器电极材料, 并使用溶胀了硫酸溶液的PVA水凝胶作为固体电解质, 制得全固态的柔性超级电容器(图8(a)). 将碳纳米管均匀分散在多孔的三维水凝胶网络中可有效提高该超级电容器的面积比容量, 其在电流密度为1 mA/cm²时的面积比容量可达184.6 mF/cm². 此外, 该柔性超级电容器不但可承受弯曲变形, 且在弯曲变形时仍能正常工作并保持容量基本不变. 经过500次充放电循环后该超级电容器仍可基本保持较高的库伦效率和面积比容量(图8(b)和(c)). 此外, 纳米复合水凝胶同样适用于利用金属氧化物作为电极活性材料的赝电容超级电容器. 例如, Wu等人^[112]制备了负载MnO₂纳米粒子的石墨烯水凝胶并将其作为超级电容器电极. 石墨烯水凝胶三维连通的多孔结构非常有利于快速充放电过程中离子的扩散及迁移, 且石墨烯

图8 (网络版彩图) CNT/PANI导电水凝胶薄膜作为电极, PVA硫酸水凝胶作为固体电解质的全固态超级电容器. (a) 制备流程图示意图; (b), (c) 分别在平展及卷曲状态下的充放电曲线及循环测试表现^[111]

骨架自身良好的导电性及三维立体结构有助于提升能量密度,其能量密度可达 21.2 W h/kg ,且具有很高的循环稳定性,在经过1000次充放电循环测试后的容量仍可保持初始时的89.6%。

3.3.3 用于清洁能源的制造

氢气因在燃烧时只生成水且具有很高的能量密度而被视为一种理想的清洁能源。硼烷氨作为一种常用的储氢材料,不仅具有分子量小、储氢容量高、无毒性等优点,并且其水溶液在室温下可被一系列过渡态金属纳米粒子催化而产生氢气^[113,114]。因此,有研究者提出利用过渡态金属纳米粒子/水凝胶复合体系作为催化剂实现水中生产氢气的思路。水凝胶作为金属纳米粒子的载体不仅可避免纳米粒子团聚而影响催化性能,且自身的亲水性及多孔性有利于纳米催化剂易于接触到溶解在水中的硼烷氨及所产生的气体易于排出^[115,116]。Ozay等人^[53]利用PAMPS作水凝胶可通过带负电荷的磺酸根作为吸附位点经静电相互作用吸附带正电荷的金属离子如 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 离子等,再通过原位还原反应得到在水凝胶网络中均匀分散的金属纳米粒子。上述的一系列复合水凝胶均可成功催化硼烷氨产生氢气,且负载了Co纳米粒子的复合水凝胶表现出更高的氢气产生效率,平均每摩尔Co的产氢效率为 1.43 mol/min 。

3.4 生物医学领域

3.4.1 细胞培养和组织工程

作为一种软湿的材料,高分子水凝胶的三维网络结构中含有大量的水分,因此具有与生物体软组织相似的性质,例如,~90%的含水率,约千帕的杨氏模量,同时水凝胶的三维网络结构有利于营养物质的转运及代谢产物的排出。这些性质使得它可以很好地模拟多细胞器官的细胞外基质,满足作为细胞支架材料必要的条件,适宜于体外细胞培养,从而成为在组织工程中使用广泛的一种生物材料。近年来,随着具有不同性能的纳米复合水凝胶的开发,水凝胶作为细胞支架材料的研究也越来越受到关注^[117~119]。Chang等人^[120]将纳米黏土引入到聚乙二醇双丙烯酸酯水凝胶(polyethylene glycol double acrylate, PEGDA)中,不仅显著提升了其力学性能,并为人骨髓间质干细胞的黏附及铺展提供了更多的活性位点。Dvir等人^[121]将Au纳米线引入到

海藻酸盐水凝胶中制备得到可传导电信号的人工组织支架。使用该复合水凝胶培养新生小鼠心肌细胞时,由于水凝胶网络可促进相邻心肌细胞之间的电信号交流,便于生长出更厚且排列更加有序的组织,并且当施加电刺激时组织还可同步收缩。Antman-Passig和Shefi^[122]将 Fe_3O_4 纳米粒子掺杂到含有水蛭神经细胞的胶原蛋白水凝胶前驱体溶液中,并在成胶过程中施加恒定的外加磁场,纳米粒子受到磁力作用向两端移动从而牵引胶原蛋白生成纤维状的有序水凝胶网络,为神经元的再生提供了有利环境,有利于植入其中的神经细胞可自行生长出细长的相互连接的神经元形态(图9)。

此外,通过选用对外加电场具有响应特性的无机纳米粒子,可以实现电场诱导下的各向异性复合水凝胶的制备^[123]。Ramón-Azcón等人^[124]利用碳纳米管(CNTs)可在外加电场作用下被极化而产生诱导偶极矩,从而沿电场梯度方向运动并实现在电极间的取向排列的原理,采用介电泳的方法在甲基丙烯酸明胶(methylacrylic acid gelatin, GelMA)水凝胶中实现了碳纳米管的定向排列。由于碳纳米管在力学、电学等方面的优异性能都主要表现在其径向方向,拥有定向排列碳纳米管的复合水凝胶与随机排列的相比,在沿纳米碳管径向排列的方向上表现出更高的杨氏模量和导电性能。进一步将该复合水凝胶用于培养C2C12成肌细胞时发现,当在培养过程中施加电刺激(电压8 V, 频

图9 (网络版彩图)负载 Fe_3O_4 纳米粒子的胶原蛋白水凝胶前驱体溶液在外磁场诱导下形成纤维状水凝胶网络并用于神经细胞培养支架。(a)纤维状胶原蛋白水凝胶网络制备方法示意图;(b),(d)经外磁场诱导后排列成线状的 Fe_3O_4 纳米粒子和成纤维状的凝胶网络;(c)在该架中培养的神经细胞具有细长伸展的形态^[122]

率1 Hz, 持续时间10 ms)时, 由于负载碳纳米管定向排列的复合水凝胶可更有效地传递电刺激信号, 从而促进了成肌细胞在该复合水凝胶上的增殖和分化(图10).

3.4.2 药物缓释

水凝胶材料由于自身超高的含水量及生物相容性而成为很多药物的理想载体. 环境响应型水凝胶在感知周围环境如温度、pH、离子强度等条件的微小改变时会发生体积变化, 将包埋于其中的药物释放出来. 将无机纳米粒子引入水凝胶可扩展复合水凝胶的响应性, 不仅使得药物释放可通过光、磁、电等物理手段远程控制, 还赋予复合水凝胶给药体系靶向性及可控性, 使得体外可控、定向、定量的药物缓释系统成为可能^[125-127]. 例如, Campbell等人^[128]将超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子(superparamagnetic iron oxide nanopar-

ticles, SPION)与温度响应型PNIPAM水凝胶微球引入到负载了药物的由醛基功能化的葡聚糖(dextran-aldehyde)与酰肼功能化的PNIPAM(NIPAM-hydrazide)化学交联的可注射PNIPAM水凝胶网络中, 当施加外加交变磁场(alternating magnetic field, AMF)时, Fe_3O_4 纳米粒子因磁滞作用而发热, 不仅可引起PNIPAM水凝胶宏观网络的收缩而释放出药物分子, 并且包埋于其中的PNIPAM水凝胶微球体积也显著减小, 为药物分子的扩散提供更多空间, 从而提高了给药效率(图11). 此外, 该体系可有效避免未施加磁场刺激时的药物渗出, 实现能持续数周的可控给药. 类似地, 研究者将碳纳米管、Au纳米粒子等在近红外波段有强烈吸收效应并可产生足够热量的无机纳米粒子引入到温度响应型水凝胶网络中, 实现了利用易于穿透人体组织并可精确定位的近红外光线控制的药物释放^[129,130].

3.4.3 生物传感器

生物酶的活性易受环境影响, 必须在特定范围的温度或pH等条件下才可有效作用. 然而, 很多具有类似生物酶催化活性的无机纳米粒子拥有更加稳定可靠、能适应较大环境变化的催化性能. 此外, 水凝胶独特的亲水三维网络结构以及良好的生物相容性使其非常适合于负载各种纳米催化剂或生物分子, 且包埋于水凝胶中的纳米催化剂或生物分子能很好地保留其催化及生物活性. 此外, 一系列生化反应中的反应物及产物分子可自由进出水凝胶网络, 因此无机纳米粒子/水凝胶复合材料在生物传感器的应用中表现出极大的潜力^[131-133].

Zhai等人^[134]将铂(Pt)纳米粒子引入到负载了葡萄糖氧化酶(glucose oxidase, GOx)的聚苯胺(PANI)导电水凝胶中, 包埋于水凝胶中的GOx可催化葡萄糖生成葡萄糖酸及 H_2O_2 , 而Pt纳米粒子催化 H_2O_2 并产生电信号, 通过收集该信号可实现对葡萄糖的检测. 得益于Pt纳米粒子与PANI水凝胶网络的协同作用, 该复合水凝胶对溶液中葡萄糖浓度高度敏感, 灵敏度为 $96.1 \mu\text{A}/(\text{mmol/L})/\text{cm}^2$, 最小检测限为 $0.7 \mu\text{mol/L}$. Li等人^[135]成功将负载了Au纳米粒子的石墨烯水凝胶用于一氧化氮(NO)的电化学检测. 石墨烯三维网络本身良好的导电性、大的比表面积及多孔性有利于对NO的有效吸附和电信号的快速传递. 但石墨烯本身无法催化NO, 因此选择对NO电化学氧化具有优良催化特性

图10 (网络版彩图)介电泳作用下CNTs在GelMA水凝胶中的定向排列. (a) 排列过程示意图: CNTs分散在GelMA水凝胶前驱体溶液中并注入到50 μm厚的容器中, 在上下表面电极间施加介电泳(20 V, 2 MHz), 随后用紫外光辐照150 s促使GelMA水凝胶成胶; (b) CNTs在水凝胶中不同时间下定向排列的位相衬度图像; (c) 水凝胶中不同时间下CNTs定向排列的长度; (d), (e) 分别是细胞核与肌球蛋白重链和肌动蛋白的免疫染色照片^[124]

图 11 (网络版彩图) Fe_3O_4 纳米粒子/PNIPAM水凝胶微球/负载药物的葡聚糖交联可注射PNIPAM水凝胶的制备及其在外加交变磁场作用下释放药物的机理示意图^[128]

的Au纳米粒子负载在石墨烯网络骨架上. 通过Au纳米粒子与石墨烯网络的协同增益作用, 实现了对小鼠皮肤的正常细胞(JB6-C30)及肿瘤活体细胞(B16-F10)所释放NO的原位检测. 检测结果显示, 在肿瘤细胞中乙酰胆碱(acetylcholine, Ach)可激活更多的一氧化氮合酶产生NO分子, 从而检测到B16-F10细胞中释放的NO响应信号是JB6-C30细胞的5倍(图12).

3.4.4 创面敷料及抗菌材料

近年来, 水凝胶材料用于创面敷料促进伤口愈合的研究越来越受到人们的关注. 传统的以纱布为代表的干型敷料在伤口愈合的过程中尚存在较多问题, 例如无法保持创面湿润、敷料纤维易脱落而造成异物反应、创面肉芽组织易长入敷料网眼中而在换药时引起疼痛、纱布被浸透时易于感染病原体等. 水凝胶

图 12 (网络版彩图) (a) 负载Au纳米粒子的石墨烯水凝胶用于一氧化氮电化学检测的制备及原理示意图; (b) 在药物Ach刺激下, 检测JB6-C30和B16-F10细胞NO的释放; (c) 为与(b)图相对应的配图^[135]

三维亲水网络吸水、保水特性在伤口愈合中具有一些优势,例如提供独特的湿润环境、吸收渗液且不会沾粘伤口、加速上皮细胞生长、加速新微血管增生等^[136,137]。此外,研究表明一些无机纳米粒子(如纳米Ag、氧化锌(ZnO)等)有助于减少伤口渗出液、促进慢性伤口愈合、减小疤痕面积并且抑制细菌繁殖^[138,139]。因此,将这些纳米粒子引入到水凝胶中可极大提升敷料的综合性能。Fan等人^[140]制备的Ag纳米粒子/石墨烯复合水凝胶不仅保留了石墨烯水凝胶优良的力学性能及多孔透气性,且对革兰氏阳性菌及阴性菌均表现出明显的抑制作用。小鼠表皮伤口愈合实验表明该复合水凝胶在15 d内可有效地修复受损创面并增厚表皮。由于Ag纳米粒子的抗菌性能和石墨烯的多孔结构之间的协同作用,Ag5G1(Ag纳米粒子与石墨烯质量比为5:1)复合水凝胶表现出最佳的伤口愈合效率。Sudheesh Kumar等人^[141]将ZnO纳米粒子引入到可生物降解的壳聚糖水凝胶中,经过冷冻干燥得到柔韧且多孔的纳米ZnO/壳聚糖水凝胶复合绷带。小鼠表皮伤口愈合实验表明,由于从ZnO中释放出的 Zn^{2+}

具有促进角化细胞向伤口处迁移从而促进伤口愈合的功效,用该绷带治疗的伤口两周后愈合率达到90%,而未处理的伤口只有70%。此外,该绷带具有良好的抗菌活性、可有效吸附大量的伤口渗出液、可控降解、加快血液凝固等优点。因此,该纳米复合水凝胶绷带在烧伤、糖尿病伤口感染等方面具有很广的应用前景(图13)。

4 结语与展望

纳米复合水凝胶作为一种有机-无机两相复合材料,其性能表现远不止是水凝胶三维网络、黏弹性、环境响应性等特性,以及无机纳米粒子小尺寸效应与大比表面积效应带来的声、光、电、磁、热力学等方面新性能的简单相加。其两个组分之间不同功能的协同作用及相互增益使得纳米复合水凝胶体系在充分发挥各组分功能的同时更具可控性且更加智能化,可适应更复杂的应用条件及满足更多样化的应用需求。近十年来,作为智能材料的研究主题之一的功能性纳米复合水凝胶材料得到了迅速发展,充分体现了

图13 (网络版彩图) (a) ZnO纳米/壳聚糖水凝胶复合绷带的制备示意图; (b) 壳聚糖水凝胶; (c) ZnO纳米悬浮液; (d) ZnO纳米/壳聚糖水凝胶混合物; (e) CZBs的照片; (f) 伤口面积愈合率(Group 1未处理伤口, Group 2海藻片, Group 3壳聚糖治疗, Group 4壳聚糖+0.01% ZnO, Group 5壳聚糖+0.005% ZnO)^[141]

多学科交叉融合对复合材料发展的推动作用. 新型多功能纳米复合水凝胶材料的发展不仅为设计满足各种功能需求的新型材料提供了切实可行的设计思路, 还极大地丰富了材料的种类和用途, 为推动探测检测、环境处理、新型能源、生物医学等对人类未来有深远影响领域的研究发展发挥了举足轻重的作用. 然而, 为了满足更多领域对新型多功能性纳米复合水凝胶材料的高性能需求, 尚需解决和改进一些问题和不足之处. 纳米粒子的尺寸形貌对其各方面性能有极大的影响, 对尺寸形貌的精确控制可优化纳米复合水凝胶的最佳性能. 在目前已有的纳米复合水凝胶的制备方法中, 包埋法所使用的无机纳米粒子的制备是与水凝胶成胶过程分开的一个独立步骤, 因此可在纳米粒子制备阶段对其尺寸、形貌等进行有效调控. 但其缺点是对纳米粒子尺寸形貌的调控通常需要较苛刻的反应条件, 如高温、高压、有机溶剂、表面活性剂等来控制无机纳米粒子的生长, 这不仅使制备工艺复杂化、提高了成本, 所使用的有毒性试剂也会对环境造成负担, 且不利于可升级的大规模制备. 此外, 在水凝胶成胶过程中纳米粒子容易团聚、不易分散, 需要对无机纳米粒子进行表面处理. 而在原位合成法中, 无机纳米粒子在水凝胶三维网络中原位生成, 为了在反应过程中避免水凝胶三维网络受到破坏, 通常需要通过简单温和的水相反应, 避免了严苛的反应条件带来的对经济成本、环境、安全性等方面的压力, 更能顺应未来“绿色制造”的潮流, 且反应条件易于重复及升级从而使大规模制备成为可能. 此外, 水凝胶三维网络对原位生成的纳米粒子的束缚作用使得纳米粒子之间不易发生团聚. 然而, 这种方法也存在着不可忽视的缺点, 即难以控制纳米粒子的尺寸形貌及在水凝胶中的分布方式, 目前已有的大多数文献报道还都是无规则形貌的纳米粒子各向同性地分布在水凝胶网络中, 这极大地限制了复合水凝胶性能的优化. 因此, 发展在水凝胶中可控制备规则形貌的纳米粒子体系还有待探索. 借鉴通过调节交联密度及反应条件

改变水凝胶内部微环境, 以及利用原位光控还原生成树枝状Ag纳米电极的方法来调控原位生长的 Fe_3O_4 纳米粒子尺寸形貌还有望拓展到其他一系列金属及金属氧化物的体系中, 从而实现更多种类无机纳米粒子在聚合物水凝胶中简单温和条件下的可控制备.

此外, 近年来, 研究者发现在微凝胶或宏观块体水凝胶内, 无机纳米粒子的有序各向异性排布可为复合凝胶体系带来一系列各向异性的催化、力学、电学、光学等特性, 从而在人工肌肉、柔性机器人、智能驱动器、微流控制等领域发挥重要作用^[142,143]. 因此, 具有各向异性分布的无机纳米粒子/水凝胶复合材料还有待发展. 目前, 研究者通常使用外加物理场如磁场、电场、温度场等来调控可响应这些物理场的无机纳米粒子(如碳纳米管、Si纳米粒子、 Fe_3O_4 纳米粒子等)在水凝胶前驱体溶液中有序排布, 随后原位成胶, 在凝胶化过程中将有序排列的纳米粒子固定在水凝胶网络中, 从而保证当撤去外加场时无机纳米粒子仍能在水凝胶中保持各向异性的分布^[144,145]. 例如, Liu等人^[146]在PNIPAM水凝胶前驱体溶液中分散 Fe_3O_4 纳米粒子, 并在成胶过程中在凝胶薄膜的厚度方向上施加外磁场, 导致 Fe_3O_4 纳米粒子沿水凝胶厚度方向形成梯度分布. 当温度升高到PNIPAM水凝胶相转变温度以上时, 由于聚集了 Fe_3O_4 纳米粒子的一侧形成了更有利于水分子进出的微通道, 使得该侧具有更快的退溶胀速率从而导致复合水凝胶薄膜先向该侧弯曲; 随着时间的增长, 当退溶胀逐渐达到平衡状态时, 由于聚集了纳米粒子的一侧具有较小的平衡退溶胀率, 复合水凝胶又发生反向形变, 转而向空白水凝胶一侧弯曲. 利用该原理可对 Fe_3O_4 纳米粒子的分布梯度进行调控从而实现复合水凝胶薄膜一系列的可控形变, 扩展其在柔性驱动器中的应用. 因此, 在水凝胶纳米复合材料今后的发展中, 通过考虑纳米粒子在水凝胶中的分布情况来着手设计新型功能纳米水凝胶体系, 将会极大丰富该复合材料的功能和用途并拓展其应用领域, 具有极大的发展前景.

参考文献

- 1 Wei Z, Zhao J, Chen Y M, et al. Self-healing polysaccharide-based hydrogels as injectable carriers for neural stem cells. *Sci Rep*, 2016, 6: 37841
- 2 Wei Z, Yang J H, Liu Z Q, et al. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1352–1359

- 3 Wang M X, Yang C H, Liu Z Q, et al. Tough photoluminescent hydrogels doped with lanthanide. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 465–471
- 4 Kopecek J. Hydrogel biomaterials: A smart future? *Biomaterials*, 2007, 28: 5185–5192
- 5 Qiu Y, Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv Drug Deliver Rev*, 2012, 64: 49–60
- 6 de Las Heras Alarcon C, Pennadam S, Alexander C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 276–285
- 7 Ahn S K, Kasi R M, Kim S C, et al. Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, 2008, 4: 1151–1157
- 8 Zhang Y N, Avery R K, Vallmajo-Martin Q, et al. A highly elastic and rapidly crosslinkable elastin-like polypeptide-based hydrogel for biomedical applications. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4814–4826
- 9 Bauer S, Bauer-Gogonea S, Graz I, et al. 25th Anniversary Article: A soft future: From robots and sensor skin to energy harvesters. *Adv Mater*, 2014, 26: 149–162
- 10 Ionov L. Hydrogel-based actuators: Possibilities and limitations. *Mater Today*, 2014, 17: 494–503
- 11 Puchberger-Enengl D, Krutzler C, Keplinger F, et al. Single-step design of hydrogel-based microfluidic assays for rapid diagnostics. *Lab Chip*, 2014, 14: 378–383
- 12 Valiev R. Materials science: Nanomaterial advantage. *Nature*, 2002, 419: 887–889
- 13 Kreyling W G, Semmler-Behnke M, Chaudhry Q. A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today*, 2010, 5: 165–168
- 14 Liao C N, Wu Q, Su T, et al. Nanocomposite gels via *in situ* photoinitiation and disassembly of TiO₂-clay composites with polymers applied as UV protective films. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 1356–1360
- 15 Skelton S, Bostwick M, O'Connor K, et al. Biomimetic adhesive containing nanocomposite hydrogel with enhanced materials properties. *Soft Matter*, 2013, 9: 3825–3833
- 16 Gaharwar A K, Dammu S A, Canter J M, et al. Highly extensible, tough, and elastomeric nanocomposite hydrogels from poly(ethylene glycol) and hydroxyapatite nanoparticles. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1641–1650
- 17 Zhu C H, Lu Y, Peng J, et al. Photothermally sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide)/graphene oxide nanocomposite hydrogels as remote light-controlled liquid microvalves. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4017–4022
- 18 Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120–1124
- 19 Wang C, Flynn N T, Langer R. Controlled structure and properties of thermoresponsive nanoparticle-hydrogel composites. *Adv Mater*, 2004, 16: 1074–1079
- 20 Satarkar N S, Biswal D, Hilt J Z. Hydrogel nanocomposites: A review of applications as remote controlled biomaterials. *Soft Matter*, 2010, 6: 2364–2371
- 21 Sivakumaran D, Maitland D, Hoare T. Injectable microgel-hydrogel composites for prolonged small-molecule drug delivery. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 4112–4120
- 22 Contin A, Biffis A, Sterchele S, et al. Metal nanoparticles inside microgel/clay nanohybrids: Synthesis, characterization and catalytic efficiency in cross-coupling reactions. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 414: 41–45
- 23 Karg M. Multifunctional inorganic/organic hybrid microgels. *Colloid Polym Sci*, 2012, 290: 673–688
- 24 Ladj R, Bitar A, Eissa M M, et al. Polymer encapsulation of inorganic nanoparticles for biomedical applications. *Int J Pharm*, 2013, 458: 230–241
- 25 Zhou L, He B, Zhang F. Facile one-pot synthesis of iron oxide nanoparticles cross-linked magnetic poly(vinyl alcohol) gel beads for drug delivery. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 192–199
- 26 Rodríguez-Fernández J, Fedoruk M, Hrelescu C, et al. Triggering the volume phase transition of core-shell Au nanorod-microgel nanocomposites with light. *Nanotechnology*, 2011, 22: 245708
- 27 Pérez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M. Multifunctionality in metal@microgel colloidal nanocomposites. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 20–26
- 28 Zhang Y W, Wang L, Tian J Q, et al. Ag@poly(*m*-phenylenediamine) core-shell nanoparticles for highly selective, multiplex nucleic acid detection. *Langmuir*, 2011, 27: 2170–2175
- 29 Carregal-Romero S, Buurma N J, Pérez-Juste J, et al. Catalysis by Au@pNIPAM nanocomposites: Effect of the cross-linking density. *Chem Mater*, 2010, 22: 3051–3059
- 30 Pour S O, Bell S E J, Blanch E W. Use of a hydrogel polymer for reproducible surface enhanced Raman optical activity (SEROA). *Chem Commun*, 2011, 47: 4754–4756
- 31 Aldeanueva-Potel P, Faoucher E, Alvarez-Puebla R A, et al. Recyclable molecular trapping and SERS detection in silver-loaded agarose gels with dynamic hot spots. *Anal Chem*, 2009, 81: 9233–9238

- 32 Alvarez-Puebla R A, Contreras-Cáceres R, Pastoriza-Santos I, et al. Au@pNIPAM colloids as molecular traps for surface-enhanced, spectroscopic, ultra-sensitive analysis. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 138–143
- 33 Heo D N, Ko W K, Bae M S, et al. Enhanced bone regeneration with a gold nanoparticle-hydrogel complex. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 1584–1593
- 34 Schwartz V B, Thtiot F, Ritz S, et al. Antibacterial surface coatings from zinc oxide nanoparticles embedded in poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel surface layers. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2376–2386
- 35 Zhu Z, Guan Z C, Jia S S, et al. Au@Pt nanoparticle encapsulated target-responsive hydrogel with volumetric bar-chart chip readout for quantitative point-of-care testing. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 10: 12503–12507
- 36 Gaharwar A K, Rivera C P, Wu C J, et al. Transparent, elastomeric and tough hydrogels from poly(ethylene glycol) and silicate nanoparticles. *Acta Biomater*, 2011, 7: 4139–4148
- 37 Mittal H, Parashar V, Mishra S B, et al. Fe₃O₄ MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution. *Chem Eng J*, 2014, 255: 471–482
- 38 Alvarez G S, Hlry C, Mebert A M, et al. Antibiotic-loaded silica nanoparticle-collagen composite hydrogels with prolonged antimicrobial activity for wound infection prevention. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 4660–4670
- 39 Lee J, Lilly G D, Doty R C, et al. *In vitro* toxicity testing of nanoparticles in 3D cell culture. *Small*, 2009, 5: 1213–1221
- 40 Takafuji M, Yamada S, Ihara H. Strategy for preparation of hybrid polymer hydrogels using silicananoparticles as multifunctional crosslinking points. *Chem Commun*, 2011, 47: 1024–1026
- 41 Pasqui D, Atrei A, Giani G, et al. Metal oxide nanoparticles as cross-linkers in polymeric hybrid hydrogels. *Mater Lett*, 2011, 65: 392–395
- 42 Fuhrer R, Athanassiou E K, Luechinger N A, et al. Crosslinking metal nanoparticles into the polymer backbone of hydrogels enables preparation of soft, magnetic field-driven actuators with muscle-like flexibility. *Small*, 2009, 5: 383–388
- 43 Pardo-Yissar V, Gabai R, Shipway A N, et al. Gold nanoparticle/hydrogel composites with solvent-switchable electronic properties. *Adv Mater*, 2001, 13: 1320–1323
- 44 Sahiner N, Ozay H, Ozay O, et al. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 101: 137–143
- 45 Krklje A, Nedeljkovi J M, Kaarevi-Popovi Z M. Fabrication of Ag-PVA hydrogel nanocomposite by γ -irradiation. *Polym Bull*, 2007, 58: 271–279
- 46 Zhu C H, Hai Z B, Cui C H, et al. *In situ* controlled synthesis of thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide)/Au nanocomposite hydrogels by gamma radiation for catalytic application. *Small*, 2012, 8: 930–936
- 47 Zhou Y, Zhao Y H, Wang L, et al. Radiation synthesis and characterization of nanosilver/gelatin/carboxymethyl chitosan hydrogel. *Radiat Phys Chem*, 2012, 81: 553–560
- 48 Ai L, Yue H, Jiang J. Environmentally friendly light-driven synthesis of Ag nanoparticles in situ grown on magnetically separable biohydrogels as highly active and recyclable catalysts for 4-nitrophenol reduction. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23447–23453
- 49 Cook W D, Nghiem Q D, Chen Q, et al. Simultaneous photoinduced silver nanoparticles formation and cationic polymerization of divinyl ethers. *Macromolecules*, 2011, 44: 4065–4071
- 50 Adhikari B, Banerjee A. Short-peptide-based hydrogel: A template for the *in situ* synthesis of fluorescent silver nanoclusters by using sunlight. *Chem Eur J*, 2010, 16: 13698–13705
- 51 Maity M, Maitra U. An easily prepared palladium-hydrogel nanocomposite catalyst for C–C coupling reactions. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18952–18958
- 52 Varaprasad K, Mohan Y M, Vimala K, et al. Synthesis and characterization of hydrogel-silver nanoparticle-curcumin composites for wound dressing and antibacterial application. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 784–796
- 53 Ozay O, Inger E, Aktas N, et al. Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, 36: 8209–8216
- 54 Sahiner N, Sel K, Meral K, et al. Hydrogel templated CdS quantum dots synthesis and their characterization. *Colloid Surface A*, 2011, 389: 6–11
- 55 Sahiner N, Sagbas S. The preparation of poly(vinyl phosphonic acid) hydrogels as new functional materials for in situ metal nanoparticle preparation. *Colloid Surface A*, 2013, 418: 76–83
- 56 Chen R, Chen Q, Huo D, et al. *In situ* formation of chitosan-gold hybrid hydrogel and its application for drug delivery. *Colloid Surface B*, 2012, 97: 132–137
- 57 Hou C Y, Wang H Z, Zhang Q H, et al. Highly conductive, flexible, and compressible all-graphene passive electronic skin for sensing human touch. *Adv Mater*, 2014, 26: 5018–5024
- 58 Schwartz G, Tee B C K, Mei J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health

- monitoring. *Nat Commun*, 2013, 4: 1859
- 59 Sun J Y, Keplinger C, Whitesides G M, et al. Ionic skin. *Adv Mater*, 2014, 26: 7608–7614
- 60 Yao S S, Zhu Y. Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silver nanowires. *Nanoscale*, 2014, 6: 2345–2352
- 61 Gong S, Schwalb W, Wang Y W, et al. A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires. *Nat Commun*, 2014, 5: 3132
- 62 Zhang B, Xiang Z M, Zhu S W, et al. Dual functional transparent film for proximity and pressure sensing. *Nano Res*, 2014, 7: 1488–1496
- 63 Choudhury N A, Sampath S, Shukla A K. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: An overview. *Energ Environ Sci*, 2009, 2: 55–67
- 64 Stojek Z. The electrical double layer and its structure. In: Scholz F, Bond A M, Compton R G, et al. *Electroanalytical Methods*. Heidelberg: Springer Berl Heidelberg, 2009. 3–9
- 65 Wu H S, Sariola V, Zhu C C, et al. Transfer printing of metallic microstructures on adhesion-promoting hydrogel substrates. *Adv Mater*, 2015, 27: 3398–3404
- 66 Wolfe J, Bryant G, Koster K L. What is ‘unfreezable water’, how unfreezable is it and how much is there? *Cryoletters*, 2002, 23: 157–166
- 67 Lee C K, Itoh T, Maeda R, et al. Characterization of micromachined piezoelectric PZT force sensors for dynamic scanning force microscopy. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68: 2091–2100
- 68 Zhao X L, Hua Q L, Yu R M, et al. Flexible, stretchable and wearable multifunctional sensor array as artificial electronic skin for static and dynamic strain mapping. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500142
- 69 Wang J, Jiu J T, Nogi M, et al. A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires. *Nanoscale*, 2015, 7: 2926–2932
- 70 Gao Y, Song J F, Li S M, et al. Hydrogel microphones for stealthy underwater listening. *Nat Commun*, 2016, 7: 12316
- 71 Ellis W C, Tran C T, Denardo M A, et al. Design of more powerful iron-TAML peroxidase enzyme mimics. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 18052–18053
- 72 Gao L Z, Zhuang J, Nie L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 577–583
- 73 Wei H, Wang E. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H₂O₂ and glucose detection. *Anal Chem*, 2008, 80: 2250–2254
- 74 Liu S, Lu F, Xing R, et al. Structural effects of Fe₃O₄ nanocrystals on peroxidase-like activity. *Chem Eur J*, 2011, 17: 620–625
- 75 Zhang L H, Wu J J, Liao H B, et al. Octahedral Fe₃O₄ nanoparticles and their assembled structures. *Chem Commun*, 2009, 439: 4378–4380
- 76 Li L, Yang Y, Ding J, et al. Synthesis of magnetite nanooctahedra and their magnetic field-induced two-/three-dimensional superstructure. *Chem Mater*, 2010, 22: 3183–3191
- 77 Wang Q G, Yang Z M, Wang L, et al. Molecular hydrogel-immobilized enzymes exhibit superactivity and high stability in organic solvents. *Chem Commun*, 2007, 409: 1032–1034
- 78 Krajewska B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review. *Enzyme Microbial Tech*, 2004, 35: 126–139
- 79 Yang C, Choi C H, Lee C S, et al. A facile synthesis-fabrication strategy for integration of catalytically active viral-palladium nanostructures into polymeric hydrogel microparticles *via* replica molding. *ACS Nano*, 2013, 7: 5032–5044
- 80 Sang J L, Wu R L, Guo P P, et al. Affinity-tuned peroxidase-like activity of hydrogel-supported Fe₃O₄ nanozyme through alteration of crosslinking concentration. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133: 43065
- 81 Jia Q J, Zeng J F, Qiao R R, et al. Gelification: An effective measure for achieving differently sized biocompatible Fe₃O₄ nanocrystals through a single preparation recipe. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19512–19523
- 82 Gao Y, Wei Z, Li F, et al. Synthesis of a morphology controllable Fe₃O₄ nanoparticle/hydrogel magnetic nanocomposite inspired by magnetotactic bacteria and its application in H₂O₂ detection. *Green Chem*, 2014, 16: 1255–1261
- 83 Ozay O, Ekici S, Baran Y, et al. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Res*, 2009, 43: 4403–4411
- 84 Kaplan M, Kasgoz H. Hydrogel nanocomposite sorbents for removal of basic dyes. *Polym Bull*, 2011, 67: 1153–1168
- 85 Ozay O, Ekici S, Baran Y, et al. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, 2010, 260: 57–64
- 86 Wang X, Zheng Y, Wang A. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composites. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 970–977
- 87 Liu Z, Wang H S S, Liu C, et al. Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions. *Chem Commun*, 2012, 48: 7350–7352

- 88 Shirsath S R, Hage A P, Zhou M, et al. Ultrasound assisted preparation of nanoclay bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water. *Desalination*, 2011, 281: 429–437
- 89 Huang S, Yang L P, Liu M, et al. Complexes of polydopamine-modified clay and ferric ions as the framework for pollutant-absorbing supramolecular hydrogels. *Langmuir*, 2013, 29: 1238–1244
- 90 Khan M, Lo I M C. Removal of ionizable aromatic pollutants from contaminated water using nano γ -Fe₂O₃ based magnetic cationic hydrogel: Sorptive performance, magnetic separation and reusability. *J Hazard Mater*, 2017, 322: 195–204
- 91 Houas A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl Catal B-Environ*, 2001, 31: 145–157
- 92 Yao Y, Wang L, Sun L, et al. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chem Eng Sci*, 2013, 101: 424–431
- 93 Nidheesh P V, Gandhimathi R, Ramesh S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 2099–2132
- 94 Wang W, Liu Y, Li T L, et al. Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. *Chem Eng J*, 2014, 242: 1–9
- 95 Gao Y, Hu C, Zheng W J, et al. Fe₃O₄ anisotropic nanostructures in hydrogels: Efficient catalysts for the rapid removal of organic dyes from wastewater. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 1999–2007
- 96 Zhao K, Feng L, Lin H, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange imprinted composite membranes using TiO₂/calcium alginate hydrogel as matrix. *Catal Today*, 2014, 236: 127–134
- 97 Akhter J, Mahmood K, Malik K A, et al. Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea. *Plant Soil Environ*, 2004, 50: 463–469
- 98 Minet E P, O'Carroll C, Rooney D, et al. Slow delivery of a nitrification inhibitor (dicyandiamide) to soil using a biodegradable hydrogel of chitosan. *Chemosphere*, 2013, 93: 2854–2858
- 99 Jin S, Wang Y, He J, et al. Preparation and properties of a degradable interpenetrating polymer networks based on starch with water retention, amelioration of soil, and slow release of nitrogen and phosphorus fertilizer. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128: 407–415
- 100 Bortolin A, Aouada F A, Mattoso L H C, et al. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. *J Agric Food Chem*, 2013, 61: 7431–7439
- 101 Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polym Compos*, 2011, 32: 277–289
- 102 Li A, Wang A Q. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite. *Eur Polymer J*, 2005, 41: 1630–1637
- 103 Bai X J, Yu Y Y, Kung H H, et al. Si@SiO₂/graphene hydrogel composite anode for lithium-ion battery. *J Power Sources*, 2016, 306: 42–48
- 104 Wu H, Yu G H, Pan L J, et al. Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat Commun*, 2013, 4: 1943
- 105 Zhang M, Wang Y, Jia M Q. Three-dimensional reduced graphene oxides hydrogel anchored with ultrafine CoO nanoparticles as anode for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 129: 425–432
- 106 Chen Z, To J W F, Wang C, et al. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube-conducting polymer hydrogel network for high-performance flexible battery electrodes. *Adv Energ Mater*, 2014, 4: 1400207
- 107 Liu J, Zhang Q, Wu Z Y, et al. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery. *Chem Commun*, 2014, 50: 6386–6389
- 108 Gao H C, Xiao F, Ching C B, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 2801–2810
- 109 Zhang F, Xiao F, Dong Z H, et al. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. *Electrochim Acta*, 2013, 114: 125–132
- 110 Chen S, Duan J, Tang Y, et al. Hybrid hydrogels of porous graphene and nickel hydroxide as advanced supercapacitor materials. *Chem Eur J*, 2013, 19: 7118–7124
- 111 Zeng S, Chen H, Cai F, et al. Electrochemical fabrication of carbon nanotube/polyaniline hydrogel film for all-solid-state flexible supercapacitor with high areal capacitance. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23864–23870
- 112 Wu S S, Chen W F, Yan L F. Fabrication of a 3D MnO₂/graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2765–2772
- 113 Tian H J, Guo Q J, Xu D Y. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. *J Power Sources*, 2010, 195: 2136–2142

- 114 Li Z, Li H L, Wang L N, et al. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using supported amorphous alloy catalysts (Ni-Co-P/ γ - Al_2O_3). [Int J Hydrogen Energ](#), 2014, 39: 14935–14941
- 115 Sahiner N, Sagbas S. The use of poly(vinyl phosphonic acid) microgels for the preparation of inherently magnetic Co metal catalyst particles in hydrogen production. [J Power Sources](#), 2014, 246: 55–62
- 116 Seven F, Sahiner N. Poly(acrylamide-co-vinyl sulfonic acid) p(AAm-co-VSA) hydrogel templates for Co and Ni metal nanoparticle preparation and their use in hydrogen production. [Int J Hydrogen Energ](#), 2013, 38: 777–784
- 117 Ziv K, Nuhn H, Ben-Haim Y, et al. A tunable silk-alginate hydrogel scaffold for stem cell culture and transplantation. [Biomaterials](#), 2014, 35: 3736–3743
- 118 Daniele M A, Adams A A, Naciri J, et al. Interpenetrating networks based on gelatin methacrylamide and PEG formed using concurrent thiol click chemistries for hydrogel tissue engineering scaffolds. [Biomaterials](#), 2014, 35: 1845–1856
- 119 Fisher S A, Tam R Y, Shoichet M S. Tissue mimetics: Engineered hydrogel matrices provide biomimetic environments for cell growth. [Tissue Eng Part A](#), 2014, 20: 895–898
- 120 Chang C W, van Spreeuwel A, Zhang C, et al. PEG/clay nanocomposite hydrogel: A mechanically robust tissue engineering scaffold. [Soft Matter](#), 2010, 6: 5157–5164
- 121 Dvir T, Timko B P, Brigham M D, et al. Nanowired three-dimensional cardiac patches. [Nat Nanotech](#), 2011, 6: 720–725
- 122 Antman-Passig M, Shefi O. Remote magnetic orientation of 3D collagen hydrogels for directed neuronal regeneration. [Nano Lett](#), 2016, 16: 2567–2573
- 123 Ahadian S, Ramón-Azcón J, Estili M, et al. Hybrid hydrogels containing vertically aligned carbon nanotubes with anisotropic electrical conductivity for muscle myofiber fabrication. [Sci Rep](#), 2015, 4: 4271
- 124 Ramón-Azcón J, Ahadian S, Estili M, et al. Dielectrophoretically aligned carbon nanotubes to control electrical and mechanical properties of hydrogels to fabricate contractile muscle myofibers. [Adv Mater](#), 2013, 25: 4028–4034
- 125 Vashist A, Vashist A, Gupta Y K, et al. Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body. [J Mater Chem B](#), 2014, 2: 147–166
- 126 Merino S, Martín C, Kostarelos K, et al. Nanocomposite hydrogels: 3D polymer-nanoparticle synergies for on-demand drug delivery. [ACS Nano](#), 2015, 9: 4686–4697
- 127 Chen Y Y, Wu H C, Sun J S, et al. Injectable and thermoresponsive self-assembled nanocomposite hydrogel for long-term anticancer drug delivery. [Langmuir](#), 2013, 29: 3721–3729
- 128 Campbell S, Maitland D, Hoare T. Enhanced pulsatile drug release from injectable magnetic hydrogels with embedded thermosensitive microgels. [ACS Macro Lett](#), 2015, 4: 312–316
- 129 Servant A, Bussy C, Al-Jamal K, et al. Design, engineering and structural integrity of electro-responsive carbon nanotube-based hydrogels for pulsatile drug release. [J Mater Chem B](#), 2013, 1: 4593–4600
- 130 Shah S, Sasmal P K, Lee K B. Photo-triggerable hydrogel-nanoparticle hybrid scaffolds for remotely controlled drug delivery. [J Mater Chem B](#), 2014, 2: 7685–7693
- 131 Yuan M, Liu A, Zhao M, et al. Bimetallic PdCu nanoparticle decorated three-dimensional graphene hydrogel for non-enzymatic amperometric glucose sensor. [Sensor Actuat B-Chem](#), 2014, 190: 707–714
- 132 Li X, Zhou Y, Zheng Z, et al. Glucose biosensor based on nanocomposite films of CdTe quantum dots and glucose oxidase. [Langmuir](#), 2009, 25: 6580–6586
- 133 Gant R M, Abraham A A, Hou Y, et al. Design of a self-cleaning thermoresponsive nanocomposite hydrogel membrane for implantable biosensors. [Acta Biomater](#), 2010, 6: 2903–2910
- 134 Zhai D Y, Liu B R, Shi Y, et al. Highly sensitive glucose sensor based on Pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures. [ACS Nano](#), 2013, 7: 3540–3546
- 135 Li J, Xie J, Gao L, et al. Au nanoparticles-3D graphene hydrogel nanocomposite to boost synergistically *in situ* detection sensitivity toward cell-released nitric oxide. [ACS Appl Mater Interf](#), 2015, 7: 2726–2734
- 136 Ishihara M, Nakanishi K, Ono K, et al. Photocrosslinkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process. [Biomaterials](#), 2002, 23: 833–840
- 137 Balakrishnan B, Mohanty M, Fernandez A C, et al. Evaluation of the effect of incorporation of dibutyl cyclic adenosine monophosphate in an *in situ*-forming hydrogel wound dressing based on oxidized alginate and gelatin. [Biomaterials](#), 2006, 27: 1355–1361
- 138 Tian J, Wong K K Y, Ho C M, et al. Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing. [ChemMedChem](#), 2007, 2: 129–136
- 139 Ziv-Polat O, Topaz M, Brosh T, et al. Enhancement of incisional wound healing by thrombin conjugated iron oxide nanoparticles. [Biomaterials](#),

2010, 31: 741–747

- 140 Fan Z J, Liu B, Wang J Q, et al. A novel wound dressing based on Ag/graphene polymer hydrogel: Effectively kill bacteria and accelerate wound healing. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3933–3943
- 141 Sudheesh Kumar P T, Lakshmanan V K, Anilkumar T V, et al. Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: *In vitro* and *in vivo* evaluation. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 2618–2629
- 142 Messing R, Schmidt A M. Perspectives for the mechanical manipulation of hybrid hydrogels. *Polym Chem*, 2011, 2: 18–32
- 143 Jeong K U, Jang J H, Kim D Y, et al. Three-dimensional actuators transformed from the programmed two-dimensional structures via bending, twisting and folding mechanisms. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6824–6830
- 144 Asoh T, Matsusaki M, Kaneko T, et al. Fabrication of temperature-responsive bending hydrogels with a nanostructured gradient. *Adv Mater*, 2008, 20: 2080–2083
- 145 Zhang X B, Pint C L, Lee M H, et al. Optically- and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites. *Nano Lett*, 2011, 11: 3239–3244
- 146 Liu Y, Takafuji M, Ihara H, et al. Programmable responsive shaping behavior induced by visible multi-dimensional gradients of magnetic nanoparticles. *Soft Matter*, 2012, 8: 3295–3299

Controllable synthesis of novel hydrogel nanocomposites and their applications

GAO Yang^{1,2}, SUN Lei^{1,2}, ZHANG QiQing³ & CHEN YongMei^{1,2}

¹Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Minister of Education, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

²State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, International Center for Applied Mechanics, School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

³Institute of Biomedical and Pharmaceutical Technology, Fuzhou University, Fujian GTR Biotech. Co., Ltd, Fuzhou 350116, China

Hydrogel nanocomposites are hydrogels with inorganic nanoparticles loading in 3D polymeric networks. They combine a range of physical, chemical and biological functions of inorganic nanoparticles with hydrogels. More importantly, the synergy effects can be obtained by controlling the interactions between nanoparticles and polymer chains. As a result, hydrogel nanocomposites can be adapted to more complex practical conditions and to meet the requirements of more diverse applications. This paper reviews the design ideas of controllable synthesis of the novel hydrogel nanocomposites and their applications in the fields of environment protection, energy exploitation, biomedicine and so on. The future development about hydrogel nanocomposites is also proposed here.

polymeric hydrogel, nanomaterial, underwater acoustic detection, energy environment, biomedicine

doi: 10.1360/N092017-00065