

·综述·

基于光热转换的光驱动柔性致动器

余丛廷¹ 席冠^{2,3*} 栾天罡^{3,4*}

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 511400; 2. 广东工业大学生物医药学院, 广州 511400;
3. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 揭阳 515200; 4. 五邑大学环境与化学工程学院, 江门 529020)

摘要: 柔性致动器作为一种新型能量转化器件, 能够将外部环境的光、热、电、湿度等能量转化为机械能。它具有轻量化、小型化和智能化等特点, 在人造肌肉、微型机械臂和柔性机器人等领域中逐渐得到广泛应用。其中, 光驱动柔性致动器由于具有非接触式操作、快速响应、可编程和多功能性等优势, 受到了众多研究学者的关注。本文旨在系统总结光热转换材料在柔性致动器中的最新研究进展。首先介绍柔性基底的选择, 其次讨论不同类型光热转换机制的光热转换材料, 探讨这些材料的基本特性及其在柔性致动器中的具体应用, 如柔性机器人、柔性抓取器和振荡器等。最后分析当前柔性致动器设计所面临的挑战并对未来研究可能存在的问题及其潜在解决方案给予讨论, 以期光热转换材料在柔性致动器中的应用提供参考。

关键词: 光热转换材料; 光驱动; 柔性材料; 致动器

Light-driven Soft Actuators Based on Photothermal Conversion Materials

YU Cong-ting¹, XI Guan^{2,3*}, LUAN Tian-gang^{3,4*}

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400, China; 2. School of Biomedical and Pharmaceutical Sciences, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400, China; 3. Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Engineering, Jieyang Center, Jieyang 515200, China; 4. School of Environmental and Chemical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Soft actuator, as a new type of energy conversion device, can convert light, heat, electricity, humidity and other energies from the external environment into mechanical energy. It has gradually been widely used in the fields of artificial muscles, micro robotic arms and soft robots with the features of lightweight, miniaturization and intelligence. Among them, light-driven soft actuators have attracted the attention of many research scholars due to the advantages of non-contact operation, fast response, programmability and versatility. The aim of this review is to systematically summarize the recent research progress of photothermal conversion materials in soft actuators. Firstly, the selection of soft substrates is introduced. Secondly, the photothermal conversion materials with different types of photothermal conversion mechanisms are discussed. We discuss the specific applications of these materials in soft actuators, such as soft robots, soft grippers and oscillators. Finally, the current challenges in soft actuator design are analyzed and potential problems and potential solutions for future research are discussed. It is expected that these contents can provide some understanding and reference for the application of

2024-07-23 收稿, 2024-09-16 录用, 2024-11-07 网络出版

基金项目: 广州市基础研究计划基础与应用基础研究(项目号 2023A04J1377), 国家自然科学基金青年科学基金(基金号 22306032).

* 通信联系人: 席冠, E-mail: xiguan0704@gdut.edu.cn; 栾天罡, E-mail: cesltg@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.213

photothermal conversion materials in soft actuators.

Keywords: Photothermal conversion materials; Light-driven; Soft materials; Actuators

引用: 余丛廷, 席冠, 栾天罡. 基于光热转换的光驱动柔性致动器. 高分子通报, 2025, 38(1), 14–40.

Citation: Yu, C. T.; Xi, G.; Luan, T. G. Light-driven soft actuators based on photothermal conversion materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 14–40.

受自然自主系统的启发, 刺激响应型致动器因能够利用各种环境手段(例如热、溶剂、光、电、磁和水分), 而改变自身形状进行机械运动, 已被证实可用于智慧医疗、环境监测、污水净化等前瞻产业。其中, 光驱动因具有可远距离非接触操控、快速、灵敏、能耗低等特点已然成为一种新兴的驱动方式, 特别适用于需要非接触式操作和对微小结构进行精确把握的领域^[1]。光源通常可以基于波长和能量的差异被分为自然光、紫外(UV)、可见光、近红外(NIR)和红外(IR)等, 可通过不同波段不同强度的光源对致动器实现多维度控制。光驱动策略根据机制可分为光学镊子、光热驱动和光化学驱动。其中, 光热驱动因具有相对简单的设计原理、低能耗、绿色无污染和良好的稳定性而被广泛应用^[2]。

制作一个优异的光热驱动系统, 需要具有高光吸收性能和良好导热性的光热材料, 以便光子能量能够有效地转化为热能。随着纳米技术和材料科学的快速发展, 基于光热转换的光热材料已被开发成纳米级, 并可通过调整其形状、尺寸、成分和周围环境来表现出独特的热、光学和电子特性, 从而为调节其光热特性提供更多可能。光热纳米材料包括碳基纳米材料、金属纳米结构、二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)等, 它们的光热性能主要由两个关键的固有特性决定: 光收集能力和光热转换效率^[3]。不仅如此, 从光热转化为热运动过程中, 热量的高效传递也起到了举足轻重的作用。当入射光被光热材料吸收后, 通过光热转换过程将光子能量转化为热能。产生的热量将进一步通过热梯度驱动方式向温度较低的区域进行传递或释放到周围环境中。调节传热过程有三种有效途径, 即热传导、热对流和热辐射^[4]。热传导通常发生在材料或相邻物体内部, 热量自发地从温度高的区域流向温度较低的部分。热对流是指流体运动所引起的热能传递, 传热系数取决于流体的物理性质、流动情况, 以及流体与固体表面的相对位置。热辐射可通过电磁波在所有物体

中发生, 不需要任何介质。根据 Stefan-Boltzmann 定律, 当物体根据自身温度发出热辐射时, 它也会吸收热辐射周围物体的辐射。因此, 在光热转化材料将光能转化为热运动过程中, 减少向周围环境的扩散和定向传输到致动器的关键部位尤为重要。

光热纳米材料和相变材料的结合已被证实可以形成具有可逆和可控形变的光驱动柔性致动器^[5]。通过将光热转换材料掺杂到柔性热响应材料基质中, 在光照条件下, 柔性热敏性材料因光热转换受热而产生弯曲、螺旋或扭曲等形变, 实现驱动。有机高分子聚合物如聚*N*-异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAM)^[6]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[7]、Ecoflex[®]^[8]和热塑性聚氨酯(PU)^[9]等通常具有较高的柔韧性和可伸展性, 使其能够在不同形状和应力下保持功能。其次, 可以通过调节聚合物的链结构、交联度和分子量等, 实现对于致动器特定的机械性能, 如弹性模量和抗拉强度等^[10]。

本文旨在探讨基于不同类型光热转换材料及基底的光驱动柔性致动器的最新进展, 并深入了解它们各自的光热转换机制以及关于柔性基底材料的选择。重点介绍致动器的设计策略、致动性能、潜在机制和新兴应用研究, 最后总结这一类柔性致动器的现有挑战和未来机遇, 为相关领域的研究者提供一定参考和启发。这将有助于推动光热转换材料及柔性致动器取得更加显著的成果, 为促进仿生与智能材料相关领域的技术创新与进步做出积极贡献。

1 柔性基底的选择

光驱动致动器能够将外界光刺激转换为热能进而输出为机械能, 这一类致动器的设计需要仔细选择柔性基底材料, 同时考虑到所需致动的柔性材料性质、来源、类型以及触发条件, 这些因素对致动器的整体性能和功能至关重要。

1.1 PNIPAM

PNIPAM通常以单体结构中的亲水性酰胺基

团和疏水性异丙基基团为特征(图1a)。当温度低于PNIPAM的低临界溶解温度(LCST=32 °C)时,亲水性酰胺基团与水分子之间的氢键抵消了异丙基之间的疏水相互作用^[11]。将PNIPAM放置在水溶液中,其聚合物链呈柔性及舒展结构,致使PNIPAM聚合物成为体积较大的膨胀型水凝胶。然而,当温度高于LCST时,异丙基的疏水作用占主导地位,聚合物链坍塌成球形,水凝胶孔隙变小,内部水分被挤出。基于PNIPAM分子的疏水性以及氢键的剧变致使其结构由亲水的膨胀态急剧转变为疏水的收缩态^[12]。因此,在LCST附近,PNIPAM通过膨胀/收缩可表现出剧烈且可逆的体积相变和尺寸变化。该过程还伴随着亲水性、透明度和介电常数的改变^[13]。基于这些独特的特性,PNIPAM可以作为一种理想的热响应材料来构建水凝胶执行器,并在传感、致动、开关阀门、软体机器人和生物医学工程等领域具有非常广泛的应用。然而,仅具有温度敏感性的水凝胶在实际应用中往往受到限制。光热材料吸收光能并将其转化为热,使得基于PNIPAM的材料成为可被远程控制的执行器。利用光响应形状的改变可被广泛应用于电路开关、微电机和药物释放等领域。

Javey等^[14]展示了单壁碳纳米管(SWNT)-PNIPAM复合水凝胶,与纯PNIPAM水凝胶相比,其热响应时间由原来的14 s缩短至2.7 s,热响应

效率大幅提升。利用所嵌入的SWNT对近红外辐射的有效吸收,将SWNT-PNIPAM复合水凝胶置于低密度聚乙烯衬底上,制备了超快的近红外光学响应水凝胶。在785 nm激发器的照射后,SWNT-PNIPAM/LDPE双层致动器的顶层可逆地变成不透明状态。至此,基于PNIPAM的光驱动致动器在许多新兴领域中的应用潜力逐渐被开发与研究^[15]。

1.2 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAAm)由丙烯酰胺单体聚合而成(图1b),是一种线性水溶性聚合物,易溶于水。其水溶液具有良好的黏度、热稳定性和生物相容性,被广泛用于水凝胶的制造,并被成功应用于致动器和传感器中^[16]。Tatarchuk等^[17]提出了一种直接在PAAm水凝胶中直接掺杂金纳米复合材料的一步合成方法,该方法是在水溶液中用丙烯酰胺(AAm)还原H₂AuCl₄,同时由(NH₄)₂S₂O₈引发AAm的自由基聚合。由于纳米级金属颗粒在光的作用下产生局部表面等离子体共振(SPR),金纳米粒子能够吸收、聚集、散射、重新分布和转换光子能量^[18]。该产品干燥后获得Au-NP-PAAm复合材料的等离子体薄膜,在552 nm的光照下具有稳定的SPR产物。Li等^[19]将单宁酸(TA)和 γ -甲基丙烯酸三甲氧基硅烷(MPS)改性后的MXene (MPS-TA-MXene)掺入PNIPAM-PAAm共聚物水凝胶中,得到光响应水凝胶纳米复合材料,表示为MNA。在紫外线照射下,所制备的线虫状或海星形状的MNA水凝胶致动器不仅表现出在不同方向和角度的弯曲能力,而且由于相变引起的体积收缩,在水环境中表现出显著的多自由度滚动行为。

1.3 聚丙烯酸

聚丙烯酸(Poly(acrylic acid), PAA)是一种由丙烯酸单体通过聚合反应制成的高分子材料(图1c)。PAA具有良好水溶性,通常用于水凝胶的制备及生物医学领域。PAA的主链由丙烯酸单元(-CH₂-CH(COOH)-)组成。每个丙烯酸单元含有一个极性的羧基(-COOH)官能团,这些羧基在聚合物链中形成重复单元,这使得PAA具有良好的亲水性^[20]。虽然PAA聚合物链中分子内和分子间氢键为构筑多功能水凝胶提供一定的基础^[21],然而,PAA水凝胶的机械强度通常无法满足实际应用所需的要求,为改

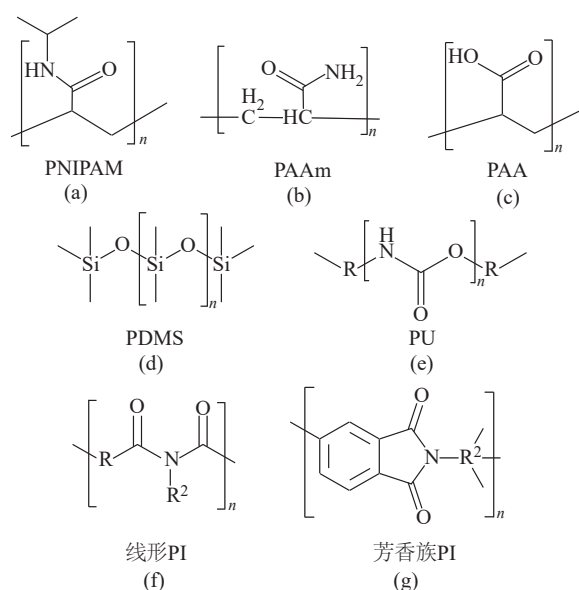


图1 常用有机高分子聚合物基底的化学结构

Figure 1 Chemical structures of common organic polymer matrices

善这一性能, Jiang等^[22]制备了一种受蛛丝蛋白启发的新型纳米凝胶致动器。该致动器由液态金属核和PAA组成, 分级结构促使其具有非凡的机械性能(拉伸应力为575 MPa, 韧性为381 MJ·m⁻³)和超收缩能力。此外, 通过用商业遮光墨水将纳米凝胶涂覆在聚乙烯基底上, 所制备的光热致动器表现出对近红外光的快速响应以及快速恢复。

然而, 由于PAAm与PAA均无热响应性, 在光热驱动材料制备上, 往往与PNIPAM或聚乙烯等热响应聚合物搭配构筑双层结构或互穿/半互穿聚合物网络, 基于执行器两侧膨胀率的不同, 进而实现光热响应驱动和形状编程。

1.4 有机硅弹性体

1.4.1 PDMS

PDMS是一种典型的有机硅弹性体(图1d), 具有机械强度高、生物相容性好、成本低且易与活性材料相结合等优良特性^[23], 而被广泛应用于微流控芯片、医疗设备、聚合光学、电子元件、过滤和渗透蒸发膜、传感和涂层等领域^[24]。Chang等^[25]开发了一种PDMS离子凝胶/氧化石墨烯和还原氧化石墨烯双层致动器, 通过向PDMS中注入离子液体来提高其性能。所制造的双层致动器即使在很小的能量刺激下也表现出快速的响应和显著的变形。当暴露在近红外光下时, 由于氧化石墨烯的光热转换特性以及氧化石墨烯和PDMS之间的不对称膨胀行为, 它可以在2 s内实现53°的弯曲角度。

1.4.2 Ecoflex

Ecoflex™是一种市售有机硅弹性体, 可以在室温下固化, 固化时间相对较短^[26]。即使生产商没有提供有关Ecoflex™的化学结构或填料性质和含量的信息, 以往的研究表明它们可能是基于PDMS的弹性体, 在一定程度上填充了二氧化硅颗粒^[27]。Ecoflex具有低黏度、高生物相容性和高伸展性的特点, 常用作柔性基底, 是柔性传感器和生物学驱动系统的理想候选材料^[28]。中国科学院宁波材料所陈涛等^[29]制备了一种具有综合致动和传感性能的非对称CNTs&Ecoflex/PNIPAM双层水凝胶。该水凝胶利用CNT的光热转换性能, 在近红外光辐射下, 非对称双层水凝胶因PNIPAM升温失水而向内收缩弯曲, 使其具备抓取能力。基于此, 该团队设计了在水中捕鱼

的智能抓取器, 仅在15 s内就能完成抓取动作。

1.5 PU

PU是由异氰酸酯与多元醇反应合成的一种高分子材料(图1e)。其中异氰酸酯为“硬段”结构, 碳链为“软段”, 软段的链节越长, 分子链越规整, 相对分子质量则越大, 软段的结晶能力也会越强。由于PU分子结构中“硬段”和“软段”间的相互作用^[30], 即硬段提供了PU材料的形状稳定性, 软段则允许材料在加热后重新回到原始形状, 导致PU具有形状记忆特性。此外, PU可以在保持形状的同时能够承受大幅度的形变, 具有较好的耐磨性^[31]。Yue等^[32]制备了一种新型的多刺激响应智能致动的PU材料, 通过以1:1:2的比例将4,4-双(6-羟基-己氧基)偶氮苯(BHHAB)、聚乙二醇400(PEG400)和4,4-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)一锅共聚。该材料可以通过三种刺激方式来触发形变。PU的固有微相分离结构可提供热响应形状记忆性能, 光照下偶氮苯单元构型的变化使PU薄膜具有良好的光响应变形。此外该材料还可以实现湿度响应运动。当用紫外光($\lambda=365\text{ nm}$, $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)照射细长PU条带时, 能够发生明显的弯曲形变。此外, 该材料还可以实现湿度响应运动。

1.6 聚酰亚胺

聚酰亚胺(polyimide, PI)是由重复的酰亚胺单元组成, 其基本单元是由二胺和二酸反应形成的酰亚胺环^[33](图1f和1g)。PI材料具有优异的热稳定性, 一般在500 °C左右才开始分解^[34]。此外, PI具有良好的机械性能, 均苯型PI薄膜拉伸强度达250 MPa, 联苯型PI薄膜拉伸强度达530 MPa^[35]。Huang等^[36]报道了一种PI纤维增强PDMS/碳纳米复合材料的光响应双稳态致动器, 其具有快速变形和双稳态特性, 响应速度和响应时间比其他文献中已报道的光响应致动器具有相对优势^[37,38]。

有机高分子由于种类繁多, 易修饰等优势, 广泛应用于柔性致动器的制备中。根据所需功能优化材料性能, 如响应速度、耐用性或环境适应性, 以确保材料能够满足特定应用需求^[39]。基于光热转换的光驱动柔性致动器基底需要具备良好的柔韧性和弹性, 以确保能够匹配致动器的工作模式, 且在发生形变时, 能够快速有效地进行响应。现阶段致动器制备过程中的许多灵感来自大自然,

但人造致动器的运动能力与自然生物之间仍存在一定距离。调配聚合物链段结构和交联度,以及高效结合光热转换材料与基底,促使致动器具有较高的光热转换效率和致动速度仍是发展致动器并使其广泛应用的重要因素之一。

2 基于非辐射跃迁的光热转换材料

非辐射跃迁是指在量子系统中,电子或分子在能级间跃迁时,没有发射光子的过程^[40]。它是一种能量从一个量子态转移到另一个量子态,但不通过光辐射的方式释放能量的过程。通过非辐射跃迁实现光热转换的材料有石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管等。

2.1 基于石墨烯及氧化石墨烯的光驱动柔性致动器

碳材料由于具有全光谱吸收、稳定性好、结构类型多样等优点,成为研究最多的光热材料之一^[2]。作为诺贝尔奖获奖材料,石墨烯(graphene)具有完美的二维晶体材料,是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的具有六边形蜂窝晶格结构的平面薄膜(图2a)^[41]。石墨烯中的每个碳原子都通过 σ 键与三个相邻的碳原子结合,并且键合方向垂直于石墨烯平面(图2b)。这种碳原子排列方式致使它在常温下具有大表面积、较高的化学稳定性与机械强度,是有史以来被发现的最坚固的纳米材料之一^[42,43]。此外,石墨烯由于结构紧凑、原子排列规整,且碳原子之间形成的共价键具有高度传导能力,因此,石墨烯具有极高的电导率和热导性($6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[44]。基于这些独特且突

出的物理和化学性质,石墨烯在异质结太阳能电池^[45]、医学^[46]、能源^[47]、水分解^[48]、生物传感^[49]、生物成像^[50]、环境分析^[51]、催化^[52,53]和生物医学技术^[54]等领域具有广泛的应用潜力。但是,由于石墨烯的团聚现象,其很难在水中和有机溶剂中被均匀分散,限制了石墨烯进一步的广泛应用。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的衍生物,可以很好地解决上述问题^[55]。GO有着与石墨烯相似的力学性能和导热性能,并且因其结构中含有羟基和环氧官能团等亲水性基团,可以降低GO片层之间的范德华力,进而使GO相比于石墨烯来说更容易在水中分散^[56]。分散均匀的GO颗粒能够更有效地发挥其优异的导电性、导热性和机械性能,从而提高材料的整体特性^[57]。

此外,科学家们发现与石墨烯类似,GO也是具有单层碳原子构成的二维结构(图2c),这种结构使其具有较大的表面积和较强的光吸收能力^[58]。它也可以广泛吸收从可见光到IR光区域的光线,并有效地将光能转化为热能。当太阳光照射到其表面时,其中的光子被吸收。被吸收的光能在GO中引起电子激发,使电子跃迁到高能级状态。这些激发态的电子会与晶格中的原子发生碰撞和散射,导致晶格振动增加。随着电子和晶格之间的能量传递,最终能量以热的形式迅速传递到GO整个结构以及GO周围环境中,从而实现光热转换^[59],进而应用在光响应致动器领域。且与石墨烯相比,GO由于具有与聚合物等基体材料良好的结合性和自身优异的分散性,常被用作

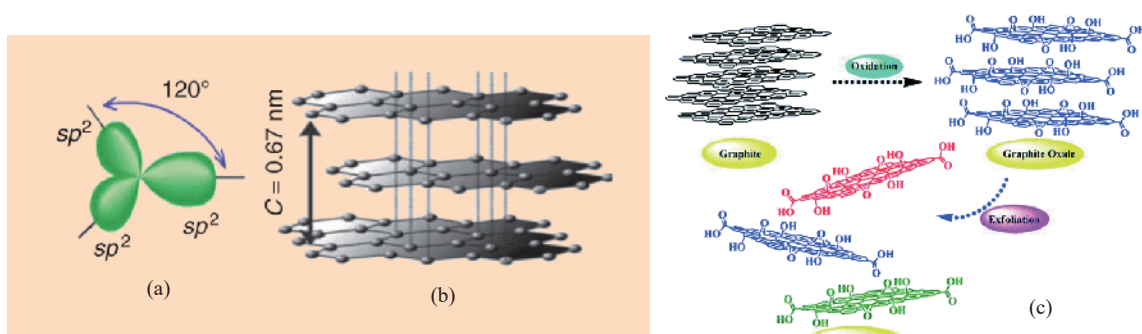


图2 (a)杂化轨道之间的 sp^2 杂化;(b)由石墨烯层堆叠而成的石墨晶体结构^[41](2020 IEEE 版权许可);(c)氧化石墨烯的制备^[56](2020 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 2 (a) sp^2 hybridization between the hybrid orbitals; (b) The crystal structure of graphite made up of stacked graphene layers (Reprinted with permission from Ref.[41]; Copyright 2020 IEEE); (c) Preparation of Graphene oxide (Reprinted with permission from Ref.[56]; Copyright 2020 The Royal Society of Chemistry)

增强材料来改进复合材料的机械性能和热性能,使其在其他领域也展现出广阔的应用前景。

Chen 等^[60]制备了一种集光照和 pH 双响应的双层水凝胶致动器。如图 3(a) 和 3(b) 所示,该致动器包括一层光热响应的 GO-PNIPAM 水凝胶片和一层 pH 响应的苝酰二亚胺修饰的超支化聚乙烯亚胺 (PBI-HPEI) 荧光水凝胶片。PNIPAM 是一种典型的温敏性水凝胶,当温度超过 LCST 时,水凝胶会发生可逆的相转变^[61]。通过由 N-金刚烷基丙烯酸酰胺和丙烯酸胺单体形成的超分子胶 (AAm-co-Ad-AAm) 将 GO-PNIPAM 水凝胶与

PBI-HPEI 水凝胶两层粘合,以获得具有形状和颜色变化的双响应双层水凝胶。初始时, PBI-HPEI 层被 GO-PNIPAM 层覆盖,由于 GO 的强光吸收能力,在低温下接受 532 nm 的绿光照射后, GO-PNIPAM 的透射率仅为 15%,这也导致 PBI-HPEI 层无法接收光源而无荧光显示。随着光照时间增加,GO 光热转换持续作用,使凝胶温度上升,受温度响应的 GO-PNIPAM 层因此而发生收缩,导致 PBI-HPEI 层逐渐暴露于光下(图 3c)。在此状态下,随着给予的 pH 值从 10 降低到 2, PBI-HPEI 层荧光强度逐渐增大,致动器的颜色从深棕色变为

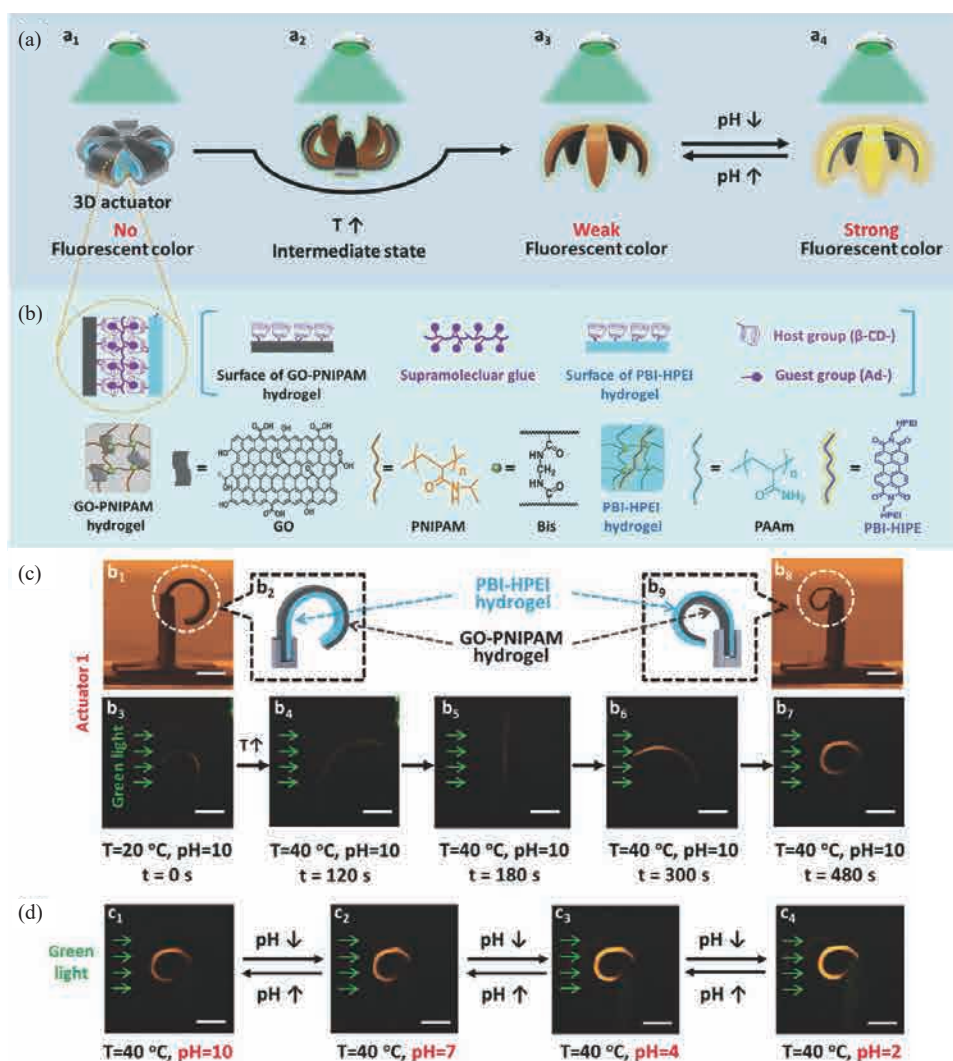


图 3 (a)刺激响应型聚合物水凝胶的荧光颜色和三维形状变化;(b)基于主客体相互作用的 GO-PNIPAM 水凝胶与 PBI-HPEI 水凝胶的粘附原理;(c)热响应弯曲和形状依赖性变色;(d)形状变形后的 pH 响应性荧光变色^[60] (2018 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 3 (a) Fluorescent color and 3D shape changes of stimulus responsive polymer hydrogels; (b) The adhesion principle between GO-PNIPAM hydrogel and PBI-HPEI hydrogel based on host guest interaction; (c) Thermoresponsive bending and shape-depended color changing; (d) The pH-responsive fluorescent color changing after shape deformation (Reprinted with permission from Ref.[60]; Copyright 2018 Wiley-VCH)

亮黄色(图3d)。该研究设计并开发出结合温度和pH响应的智能执行器,能进行形状和荧光颜色的可逆变化,展示多功能集成能力。但是开发此类双响应性水凝胶需要考虑其在长期使用中对温度及pH值变化的稳定性。此外,为确保凝胶在实际应用中的有效性,对于响应时间的提高还有待进一步探讨。

Liu等^[62]通过简单高效的方法制备了一种基于GO的多响应模式的双层水凝胶致动器,它可以通过可控的结构变化分别对湿度、温度和光进行响应。图4(a)显示了该致动器的制作过程。该方法先是从PDMS模具上制备具有特定

图案的琼脂水凝胶,剥离后浸泡在 FeCl_3 水溶液中。将载有 FeCl_3 的琼脂水凝胶放置在GO膜上,短暂接触后, FeCl_3 被吸附转移到GO膜上。除去琼脂水凝胶印版后,将吡咯单体滴到 FeCl_3/GO 膜上, FeCl_3 与吡咯单体立即发生反应,在GO膜上形成不同图案的聚吡咯(PPy)聚合物,最后得到形状可控的GO/PPy双层致动器。该致动器的PPy层在IR光照或升温情况下会因自身热膨胀致使体积变大,而GO层则会由于对水的解吸而发生收缩,因此致动器整体会向GO层一侧发生弯曲;当停止IR光照或温度降低,致动器则恢复到初始状态。而随着环境中湿度的逐渐增

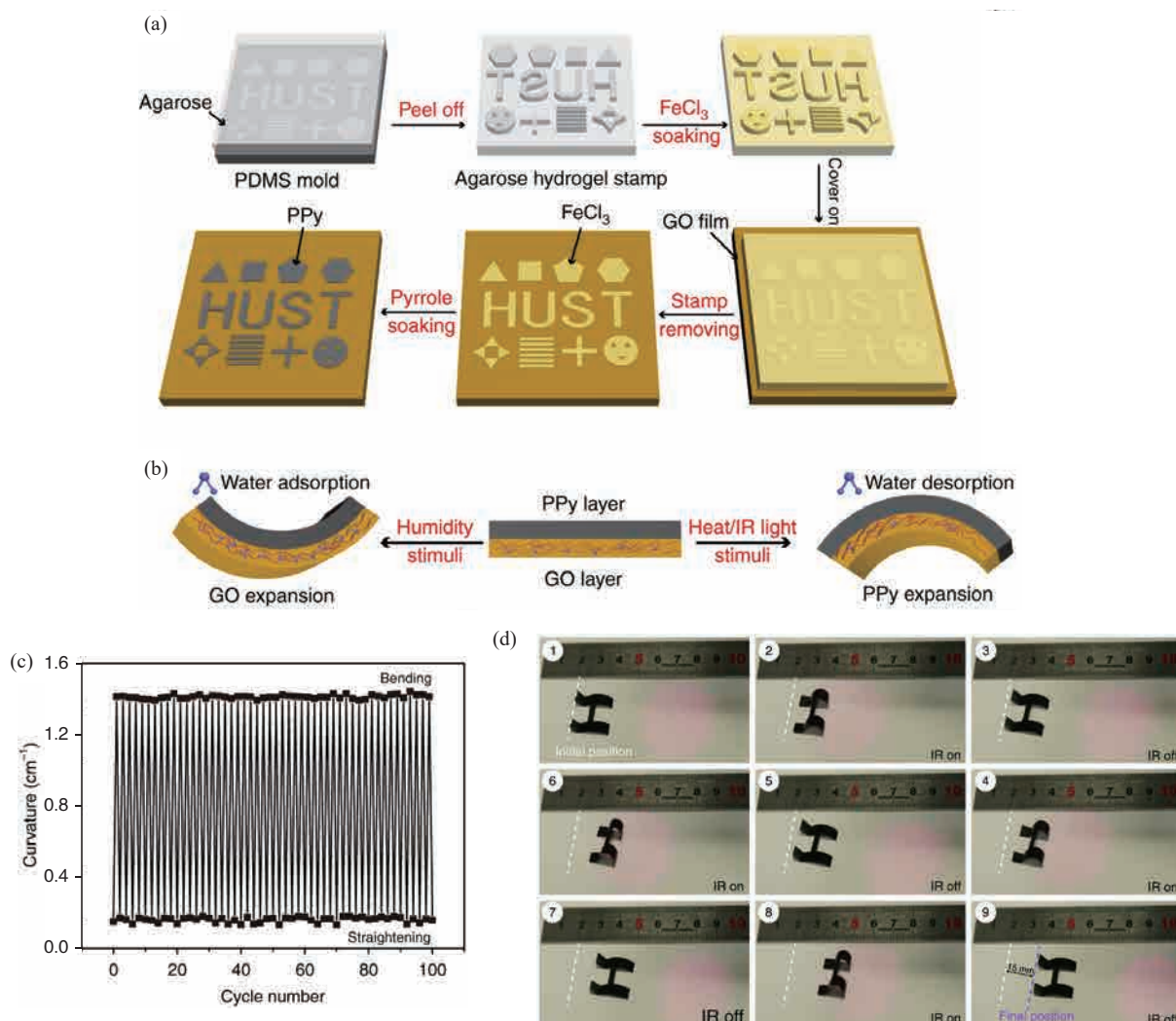


图4 (a) 制造 GO/PPy 致动器流程示意图; (b) GO/PPy 双层致动器的工作机理; (c) GO/PPy 致动器在 100 次切换 IR 照明条件下表现出优异的循环致动稳定性; (d) 间歇红外光刺激下软步行机器人的运动过程^[62] (2019 Springer Nature 版权许可)
Figure 4 (a) Schematic diagram of precise PPy patterning on GO film for manufacturing GO/PPy actuators; (b) The working mechanism of GO/PPy double-layer actuator; (c) GO/PPy actuators exhibit excellent cyclic actuation stability under 100 cycles of switching IR illumination conditions; (d) The motion process of a soft walking robot under intermittent IR light stimulation(Reprinted with permission from Ref.[62]; Copyright 2019 Springer Nature)

大, 归因于GO层和PPy层对水不同程度的吸附与解吸能力, 致动器会向PPy一侧发生形变弯曲(图4b)。GO/PPy致动器显示出优异的致动循环稳定性, 在100次IR开-关循环照射刺激下, GO/

PPy致动器的致动性能没有衰减(图4c)。该双层致动器的能量转换效率(η)可以定义为GO/PPy致动器产生总弹性能量除以输入激光能量。致动器的总弹性能量计算公式见公式(1),

$$Q_{\text{Elastic}} = \frac{\left[E_2 t_2^2 (3t_1 + t_2) + E_1 t_1^2 (3t_2 + t_1) \right] \left[E_1^2 t_1^4 + E_2^2 t_2^4 + 2E_1 E_2 t_1 t_2 (2t_1^2 + 2t_2^4 + 3t_1 t_2) \right]}{36E_1 E_2 t_1^2 t_2^2 (t_1 + t_2)} \times \left(\frac{1}{r} \right)^2 V_{\text{actuator}} \quad (1)$$

其中 Q_{Elastic} 是 GO/PPy 致动器在功率密度 (ρ_{Laser}) 为 $0.0831 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的红外光的刺激下, GO/PPy 致动器产生的总弹性能量。 $1/r$ 是曲率 (1.40 cm^{-1}), r 是曲率半径。 t_1 和 t_2 分别是 PPy 层 ($15.2 \mu\text{m}$) 和 GO 层 ($37.2 \mu\text{m}$) 的厚度。 E_1 和 E_2 分别是 PPy 层 (80 MPa) 和 GO 层 (3.07 GPa) 的杨氏模量。计算出的 GO/PPy 致动器的总弹性能量为 0.00137 J 。致动器的输入激光能量可以表示为:

$$Q_{\text{Laser}} = \rho_{\text{Laser}} \times \tau \times A_{\text{actuator}} \quad (2)$$

其中, Q_{Laser} 为致动器的输入激光能量, 启动时间 (τ) 为 3 s ; A_{actuator} 表示暴露在红外光下的区域。计算出 GO/PPy 致动器的输入激光能量为 0.07479 J 。因此, 能量转换效率 η 由下式给出:

$$\eta = \frac{Q_{\text{Elastic}}}{Q_{\text{Laser}}} \quad (3)$$

计算出能量转换效率 η 为 1.832% , 高于其他已报道的致动器^[63]。进一步通过 PPy 聚合物在 GO 膜上与 FeCl_3 的局部反应控制形状, 制备能够在 IR 开-关间歇光照射刺激下向前移动的软体步行机器人, 如图 4(d) 所示。在 4 个间歇性照射周期后, 软体步行机器人可向前移动 15 mm 。此外, 该方案具有很好的普适性, 用同样的构建方法更换不同材质, 可实现 GO 薄膜上聚苯胺、聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 和海藻酸钙水凝胶以及在 GO 纤维和泡沫上聚苯胺的图案化。然而, 在该研究中关于致

动器在湿度、温度及光响应的最佳响应值并没有详细说明, 其理想效果还有待考察。

Wang 等^[64]报道了一步法合成的 PNIPAM/GO 纳米复合水凝胶, 克服了传统两层致动器中制备耗时长, 两层间相互作用弱等不足。如图 5(a) 所示, 此方法利用模具上下两层亲疏水的不同, 致使残留在疏水层预溶液中含有空气泡, 而其中的氧气量进一步影响单体聚合过程及交联密度, 导致合成的水凝胶两面溶胀/去溶胀速率差异。因此, 一步法制备的水凝胶具有在加热/冷却时表现出弯曲/不弯曲行为。经研究发现, GO 纳米片加入不仅通过与 PNIPAM 形成氢键增强了水凝胶的机械性能, 其优异的光热转化特性还赋予了水凝胶可远程光控变形的能力(图 5b)。尽管是一步法合成, 但模具设计和制备过程仍然较为复杂。此外, 空气泡的存在也会促使单体聚合和交联反应不均匀, 难以精确控制交联密度, 从而影响复合水凝胶的均匀性和表观性能。水体微塑料污染对生物和生态健康的危害已引起广泛关注, 尤其是具有放大生物毒性的微塑料复合污染物 (MCP)。

Zhang 等^[65]提出了一种基于 GO 的多层级多功能水凝胶致动器, 如图 6(a) 所示, 首先由聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚多巴胺 (PDA) 通过 Michael 加成机理构筑成 PEI@PDA 核, 而后利用原位法将 GO 与 NIPAM 共聚在丙烯酸修饰的 PEI@PDA 周围, 最

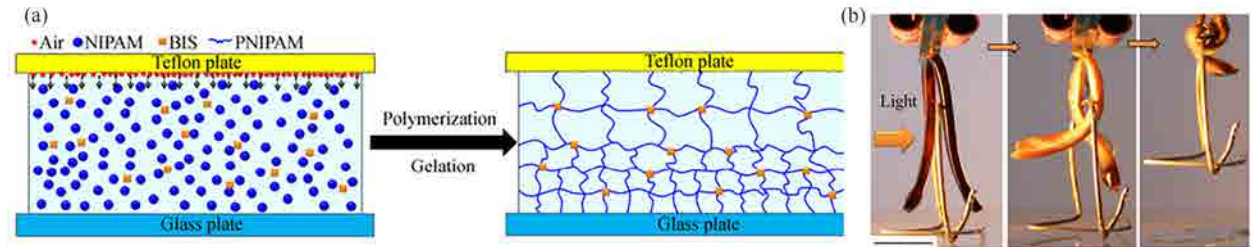


图 5 (a) PNIPAM/GO 水凝胶的形成机理和微观结构; (b) 由红外光驱动的 PNIPAM/GO 水凝胶条(长度: 5 cm , 宽度: 3 mm , 厚度: 1.6 mm) 的弯曲行为^[64] (2017 Springer Nature 版权许可)

Figure 5 (a) The formation mechanism and microstructure of PNIPAM/GO hydrogel; (b) Bending behavior of PNIPAM/GO hydrogel strips (length: 5 cm , width: 3 mm , thickness: 1.6 mm) driven by IR light (Reprinted with permission from Ref.[64]; Copyright 2017 Springer Nature)

终形成互穿网络多层级水凝胶致动器。具备强荧光的 PEI@PDA 因共聚物链上丰富的氨基,可以与微塑料表面的金属离子,即铁离子,产生强烈的界面相互作用而发生荧光淬灭,进而实现了能够同时识别并吸附含有铁离子的 MCP (图 6b)。另外升温可以破坏氨基与铁离子之间键合作用,并将 PNIPAM 水凝胶的亲水状态转化为疏水状态,实现对 MCP 的脱附。由于 GO 与 PNIPAM 的存在,其所形成的水凝胶致动器在光驱动下,可以在水环境中任意方向运动。该水凝胶致动器具有超低的检测限(铁离子为 $0.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、优异的吸附选择性(吸附含铁离子的 MCP 为 97.09%)、吸附效率(94.63%)和脱附效率(99.12%)。该仿生材料具

有驱动、检测、吸附和脱附多重功能性且互不影响,为水下污染物处理和环境监测应用开辟了一条可持续的途径。但当该致动器遇到表面金属不是铁离子的 MCP 时,其吸附性能较差或不吸附,不具备普适性。

集成化和智能化是未来软体机器人发展的重要方向。然而,现有的软体机器人通常是水凝胶或硅橡胶,其固有的机械性能较差,难以将各种功能集成于一体。Zhang 等^[66]受珍珠微观梯度结构的启发,通过超分子多尺度组装,构建了一种具有碘化石墨烯基梯度纳米结构的弹性体致动器。他们将 β -环糊精(β -CD)改性的碘化石墨烯(SG)嵌入 PU 基质中,以模拟珍珠层的有机-无机梯度

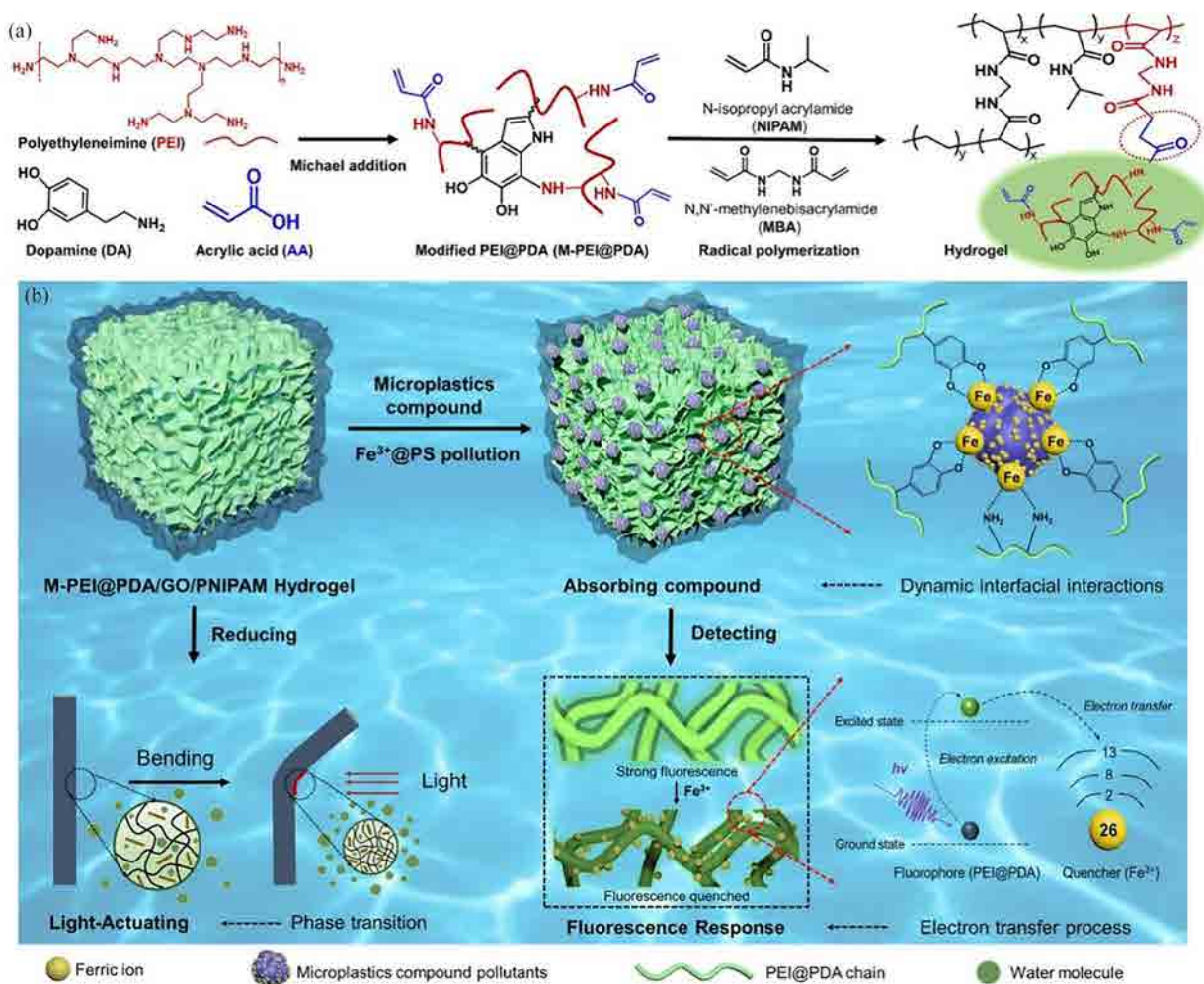


图 6 (a) PEI@PDA 水凝胶的合成路线及化学结构设计图; (b) 具有吸附、检测和驱动特性的多功能水凝胶材料的示意图, 用于有效去除微塑料化合物及其工作机制^[65] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 (a) Synthesis route and chemical structure design diagram of PEI@PDA hydrogel; (b) Schematic diagram of multifunctional hydrogel material with adsorption, detection and driving properties, used to effectively remove micro plastic compounds and its working mechanism (Reprinted with permission from Ref.[65]; Copyright 2022 American Chemical Society)

结构(图7a)。通过透射电子显微镜(TEM)发现CD-SG具有包括羟基与磺酸基的多个氢键位点,能够使CD-SG纳米片通过氢键捕获并结合PU链,从而使氢键位点之间的键合机会最大化(图7b)。动态氢键的断裂和重建允许材料在分子尺度上能够耗散断裂能并增强拉伸性,实现材料的耐久性。得益于SG纳米片中的结构和多功能性,他们开发了一种鱼型软体机器人,可以在光照下稳定地执行定向收集水上MCP的任务(图7c)。CD-SG结构中的强 π - π 共轭和氢键使系统中存在多个吸附位点。因此,PU/CD-SG在运动中表现出对MCP优越的吸附能力。通过激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)观察,致动器能够吸附表面附着亚甲基蓝(MB)的PS微塑料(图7d)。且对附有MB、四环素(TC)和 Pb^{2+} 的MCP最大吸附容量分别为6371、3869和1826 mg/g(图7e)。经过吸附-解吸8次循环后,此复合材料对于MB-MCP、TC-MCP和 Pb^{2+} -MCP吸附效率均没有显著下降,吸附剂保持了整体结构完整性,证明材料具有良好的可逆性(图7f)。然而这种方法制备CD-SG复合材料时步骤较为繁琐、工艺控制较为复杂,且对结构设计具有较高要求。制备的材料虽表现出良好的吸附

可逆性,但对MCP具有一定选择性,其普适性不高,且在复杂环境下的稳定性和耐久性仍需验证。

2.2 基于碳纳米管的光驱动柔性致动器

碳纳米管(CNT)是由石墨烯片层卷曲而成,如图8(a)所示,与石墨及石墨烯相比,CNT其独特的中空管状结构,使它具有更高的导电性能和机械强度及更大的比表面积^[67,68]。按照石墨烯片的层数可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes,简称SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes,简称MWCNTs)两类^[69]。SWCNTs是由单层碳原子以六角形排列而成,卷曲形成一维管状纳米结构,直径通常在1~100 nm之间,长度可达数百微米或更长。SWCNTs的热导率高达 $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,机械强度可达1 TPa(表1),MWCNTs是由多个同心SWCNTs碳层叠加而成,形成套叠的管状结构^[70]。MWCNTs的热导率只有 $2000 \sim 3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。但是相比于SWCNTs,MWCNTs更易被制备和修饰,并且具有更高的力学强度,最高可达4 TPa^[71]。它们在纳米电子器件、传感^[72]、储能材料^[73]、复合材料^[74]等领域有着非常广泛的应用。

由于CNT在很宽的波长范围内都具有很强

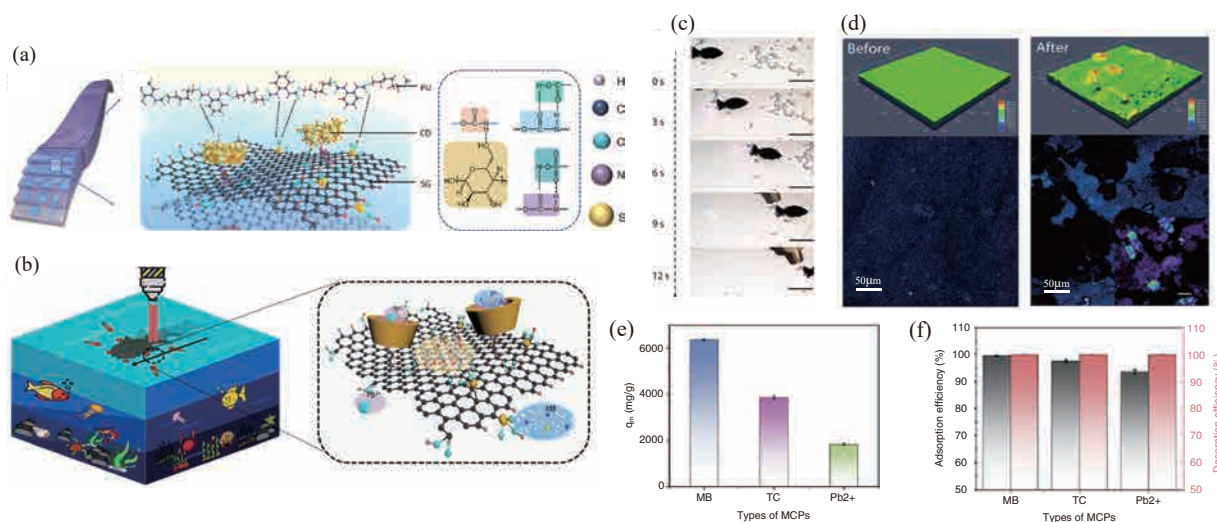


图7 (a) 复合材料中分级纳米结构的示意图;(b) CD-SG上MB、TC和 Pb^{2+} 的吸附位点示意图;(c) 当周期性近红外光打开/关闭时,鱼形软机器人不断移动以吸收MCP;(d) 鱼形软机器人吸附MCP颗粒前后的LSCM图像(激发波长=639 nm);(e) 机器人对MB、TC和 Pb^{2+} -MCP的最大吸附能力;(f) 机器人对MB、TC和 Pb^{2+} -MCP的吸附和解吸效率^[66] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) Schematic diagram of graded nanostructures in composite materials; (b) Schematic adsorption sites of MB, TC, and Pb^{2+} onto CD-SG; (c) The fish-shaped soft robot continuously moves to absorb MCP while the periodic NIR light on and off; (d) LSCM images of fish shaped soft robots before and after adsorbing MCP particles (excitation wavelength=639 nm); (e) The maximum adsorption capacity of robots for MB, TC, and Pb^{2+} -MCPs; (f) The adsorption and desorption efficiency of the robot on MB, TC, and Pb^{2+} -MCP (Reprinted with permission from Ref.[66]; Copyright 2022 American Chemical Society)

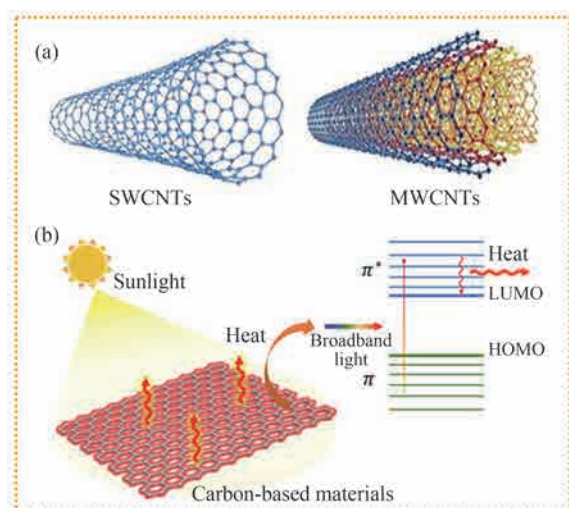


图8 (a)单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的示意图^[69] (2021 MDPI 版权许可); (b)碳纳米管光热转换材料经历共轭或超共轭效应进行光热转换的示意图^[77] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 8 (a) Schematic diagram of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). (Reprinted with permission from Ref.[69]; Copyright 2021 MDPI); (b) Schematic diagram of carbon nanotube photothermal conversion material undergoing conjugation or hyperconjugation effect for photothermal conversion(Reprinted with permission from Ref.[77]; Copyright 2021 Elsevier)

的吸收能力,因此可以在各种波长下更有效地对其进行加热^[75]。CNT的光热转换主要来自 π 带的光学跃迁^[76],如图8(b)所示,当入射光子的能量满足材料内的电子跃迁时, π 电子从基态(最高占据分子轨道, HOMO)被激发到更高的能态(最低未占据分子轨道, LUMO)。而后被激发的电子通过振动-电子耦合弛豫到基态之后,多余的能量以热的形式释放^[77]。

加州大学伯克利传感器和执行器中心 Javey 等早在2011年将SWCNT掺杂到聚合物中^[14],利用负载SWCNT的PNIPAM复合材料制备热和光响应致动器。为了制备SWCNT-PNIPAM水凝胶

条,使用Gel Film (购自Gel Pak,厚度为342 μm) 在玻璃板上制备所需形状和尺寸的水凝胶模具(图9a)。Gel Film 是一层聚酯薄膜,该聚酯薄膜一面是粘合剂涂层,另一面是凝胶材料。在凝胶材料表面进行NIPAM固化时,粘合剂涂层可以将聚酯薄膜牢固地附着在玻璃板上,起到固定模具的作用。将NIPAM单体、*N,N*-亚甲基-双-丙烯酰胺(bis-AMD,交联剂)、2,2-二乙氧基苯乙酮(DEAP,光引发剂)和脱氧胆酸钠(DOC,表面活性剂)、SWCNT(浓度为0~1.0 mg/mL)的水溶液倒入模具中,并用载玻片覆盖以使溶液与空气隔离,通过UV光照射(365 nm, 18.4 W)进行2 h聚合,得到负载有不同SWCNT量的SWCNT-PNIPAM水凝胶条(图9b),并展示出超快NIR光学响应的能力(图9c~9j)。但该方法合成水凝胶条的时间较长,光照条件较为苛刻。

CNT在溶剂中的分散状态是决定光响应致动器运动性能关键因素之一。Yin等^[78]利用PEDOT:PSS作为分散剂在模板中构建了复合PNIPAM/CNT水凝胶(图10a),使CNT浓度达到3 mg/mL,相比于未加分散剂的水凝胶,其颜色更深,具有更强吸收可见光的能力。为了降低密度,在水凝胶中心加入气泡。SEM结果表明,水凝胶中孔洞越多,可以使水进出水凝胶速度更快,进而提高驱动效率。如图10(b)所示,通过控制光源,类水母软体机器人可在5.93 s内游动20 mm。将水凝胶制备成条状结构(13 mm $\times$ 3 mm $\times$ 0.47 mm),其弯曲角速度可达65.72 ($^\circ$)/s(图10c)。此外,除了游泳模式,该软体机器人还可以实现行走和跳跃(图10d)。

生物具有在外界刺激下进行驱动和感知的本性,以更好地适应环境。例如,肌肉的变化和皮肤的感应结合确保了我们人与外界环境的智能交互。但是对于软体机器人来说,如何同时实现柔性机器人的驱动和传感性能仍然是一个巨大的挑战^[79]。中国科学院宁波材料所陈涛等^[29]

表1 石墨烯和氧化石墨烯的物理性质(包括导热系数、机械强度、比表面积等)^[44]

Table 1 Physical properties of graphene and oxidized graphene(including thermal conductivity, mechanical strength, specific surface area, etc.)^[44]

材料	热导率 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	机械强度 (TPa)	比表面积 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CNT	1000~6000	0.063	50~1315
SWCNT	>6000	1	435
MWCNT	2000~3000	0.2~4	25~260

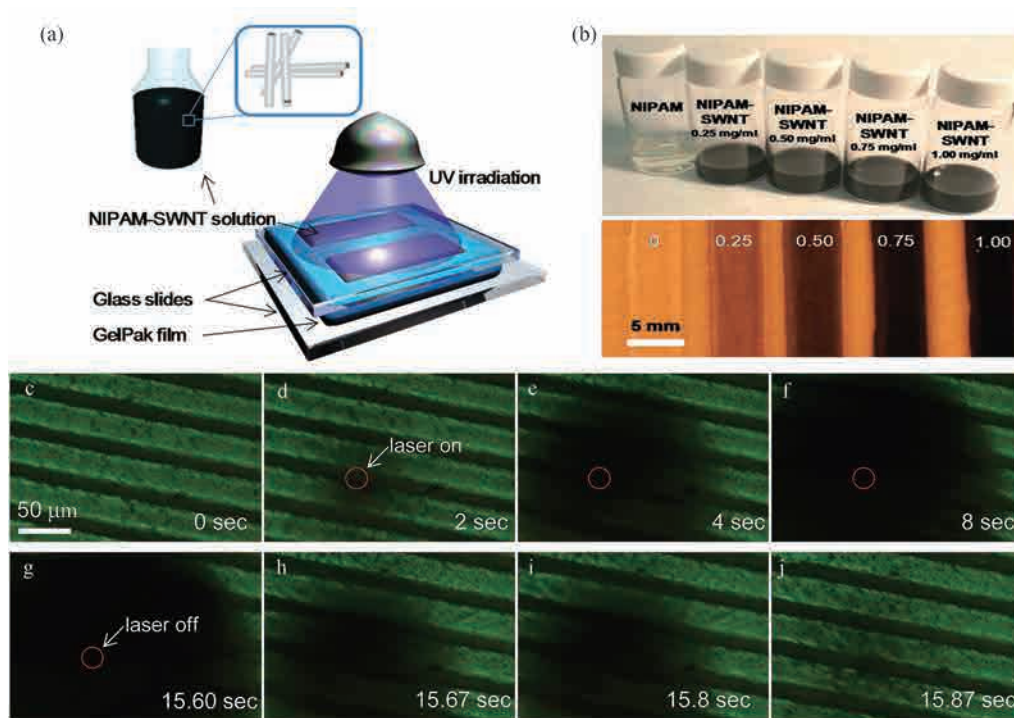


图9 (a) 使用 Gel-Pak 薄膜模具和紫外光固化制备 SWCNT-PNIPAM 水凝胶的聚合方案; (b) 使用^[14]中所示的方法制备的具有不同 SWCNT 浓度的水凝胶条带; (c) SWCNT-PNIPAM 双层致动器; (d-f) 在被来自顶部的 NIR 激光束照射后, SWCNT-PNIPAM 层收缩, SWCNT/PNIPAM 水凝胶变得不透明 (即黑色); (g-j) 关闭激光束后, SWCNT-PNIPAM 水凝胶变得透明, 表明水凝胶恢复到溶胀状态^[14] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 (a) Polymerization scheme for preparing SWCNT-PNIPAM hydrogel using Gel Pak Film mold and UV curing; (b) Hydrogel strips with different SWCNT concentrations prepared using the method shown in Ref.[14]; (c) SWCNT-PNIPAM double-layer actuator; (d-f) After being irradiated by the NIR laser beam from the top, the SWCNT-PNIPAM layer shrinks, and the SWCNT-PNIPAM hydrogel becomes opaque (*i.e.* black); (g-j) SWCNT-PNIPAM hydrogel becomes transparent after the laser beam is turned off, indicating that the hydrogel returns to the swelling state (Reprinted with permission from Ref.[14]; Copyright 2021 American Chemical Society)

制备了一种具有综合致动和传感性能的非对称 CNTs&Ecoflex/PNIPAM 双层水凝胶(图 11a)。该水凝胶的结合类似于皮肤和肌肉之间的协作, CNTs&Ecoflex 层在外侧为传感层, 热响应 PNIPAM 水凝胶在内侧作致动层, 在升/降温刺激下, PNIPAM 层发生收缩/舒张, 类似肌肉运动而带动整体。利用 CNT 的光热转换性能, 在 NIR 辐射下, 非对称双层水凝胶因 PNIPAM 升温失水而向内收缩弯曲, 使其具备抓取能力(图 11b)。基于此, 该团队设计了在水中捕鱼的智能抓取器(图 11c), 仅在 15 s 内就能完成抓取动作。同时, 基于 CNT 的压阻传感机理, 可通过电信号实时记录致动过程。这一设计为制造具有自感知能力的智能仿生水凝胶软体机器人提供了新的思路。但该双层水凝胶中 Ecoflex 和 PNIPAM 在不同环境条件下的耐用性及老化问题仍需要考虑。

3 基于等离子体效应的光热转换材料

局域表面等离子体共振效应(localized surface plasmon resonance, LSPR)是一种在金属纳米颗粒表面发生的光学现象。它主要涉及到金属纳米颗粒与入射光之间的相互作用, 具体表现为金属纳米颗粒在特定波长下对光的强烈吸收和散射^[80]。通过等离子体效应实现光热转换的材料有金属纳米粒子、金属氧化物纳米粒子等。

3.1 基于金属纳米材料的光响应柔性致动器

光热金属纳米材料可分为无机金属纳米材料与金属氧化物纳米材料等。纳米材料包括纳米片、纳米线、纳米颗粒等, 如金(Au)、银(Ag)、镍(Ni)、钯(Pd)、铝(Al)、铜(Cu)纳米颗粒^[80~85]。金属氧化物纳米材料一般展现出低密度、高比表面积、高

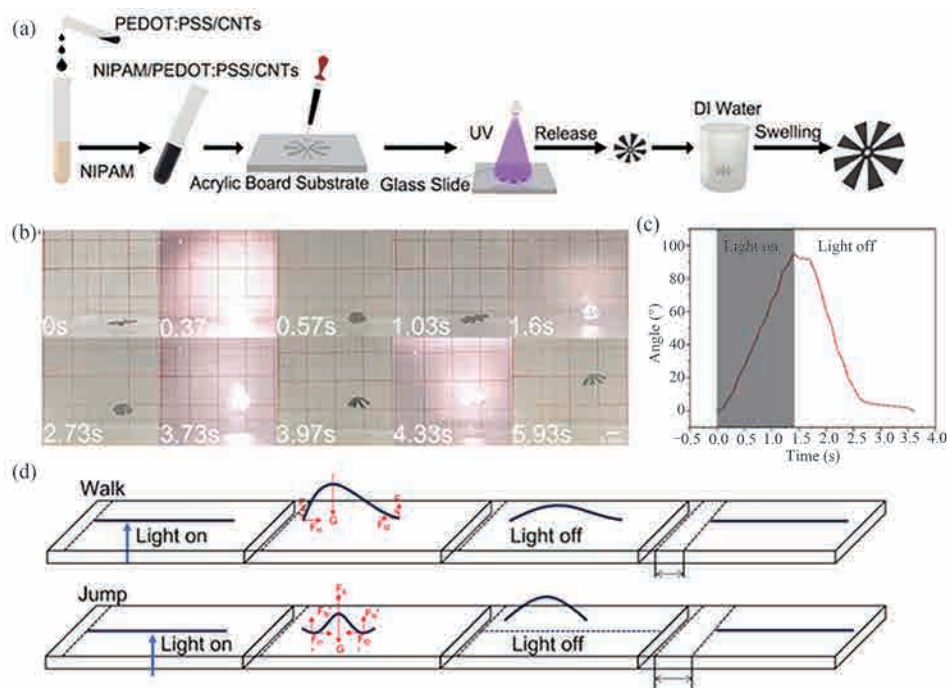


图 10 (a) PNIPAM/CNT 水凝胶的制备工艺; (b) PNIPAM/CNT 水凝胶在可见光下游泳的光学图像; (c) 灯开/关周期内弯曲角度随时间变化函数; (d) PNIPAM/CNT 水凝胶行走跳跃机理示意图^[78] (Copyright 2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 (a) Preparation process of PNIPAM/CNT hydrogel; (b) Optical images of PNIPAM/CNT hydrogel swimming in visible light; (c) The function of the bending angle over time during a light on/off cycle; (d) Schematic diagram of walking and jumping mechanism of PNIPAM/CNT hydrogel (Reprinted with permission from Ref.[78]; Copyright 2021 American Chemical Society)

孔隙率等特点, 常见材料包括例如纳米氧化铁、纳米氧化铜和纳米二氧化钛等^[3]。

金属纳米材料如图 12 所示, 通过 LSPR 吸收光子, 并将其转化为热量。当金属纳米材料表面电子吸收光子能量时, 就会产生热电子。热电子将通过电子-电子散射过程在丰富的低能电子之间迅速重新分配能量。吸收的光子能量并没有完全留在电子中, 部分能量将以光的形式消耗掉。另有部分能量将通过电子与晶格振动之间相互作用而转移到晶格, 导致晶格热化。最终, 能量通过声子-声子碰撞相互作用从晶格热耗散转移到外部环境^[86]。典型的 LSPR 材料有 Au、Ag、Pt 等贵金属, 其中 Au 纳米颗粒因在宽波长范围内有着较高的 LSPR 效应, 并且在可见-NIR 范围内化学性能稳定而被广泛应用。

美国加州大学洛杉矶分校 He 等^[87]使用简单的一步合成策略制备了可见光引发的自持续振荡效应的水凝胶系统, 该水凝胶由热响应 PNIPAM 与可实现光热转换的金纳米颗粒 (Au NP) 组成, 通过对光源的自遮挡, 建立了一个内置的负

反馈回路, 实现了振荡行为。如图 13(a) 和 13(b) 所示, 当光照使凝胶发生弯曲时, 弯曲到一定程度的水凝胶会遮蔽光源, 被遮挡部分由于光照的消失, 光热转换暂停, 致使凝胶温度降低, 恢复至直立状态; 而逐渐直立后的凝胶重新接受光照, 再次发生弯曲遮挡, 以此实现循环振荡。基于该水凝胶的软体游泳机器人 OsciBot, 其高效的自我推进行为具有非常大的动力, 能够模仿生物避光行为, 实现 >1.15 体长/min 的游泳速度 (图 13c)。现阶段大部分水凝胶致动依赖于由渗透压变化引起的溶胀和去溶胀过程, 然而这种行为比较缓慢且通常需要在水环境中进行。针对以上问题, Sun 等^[88]通过嵌入的“各向异性静电”光热调制器产生与外环境 (玻璃管) 的摩擦, 制备了一种可脱离水环境依赖的光响应水凝胶致动器。它不仅可以实现蠕动爬行, 而且可以逆转其运动方向。如图 14(a) 所示, 制备的圆柱形水凝胶包括基于 NIPAM 单体与 BIS 交联剂而成的 PNIPAM 水凝胶基底、起光热转换作用的 Au NP 及共面取向的磁性钛酸盐 (IV) 纳米片 TiNS。TiNS 中的磁性离子会与材料的晶格

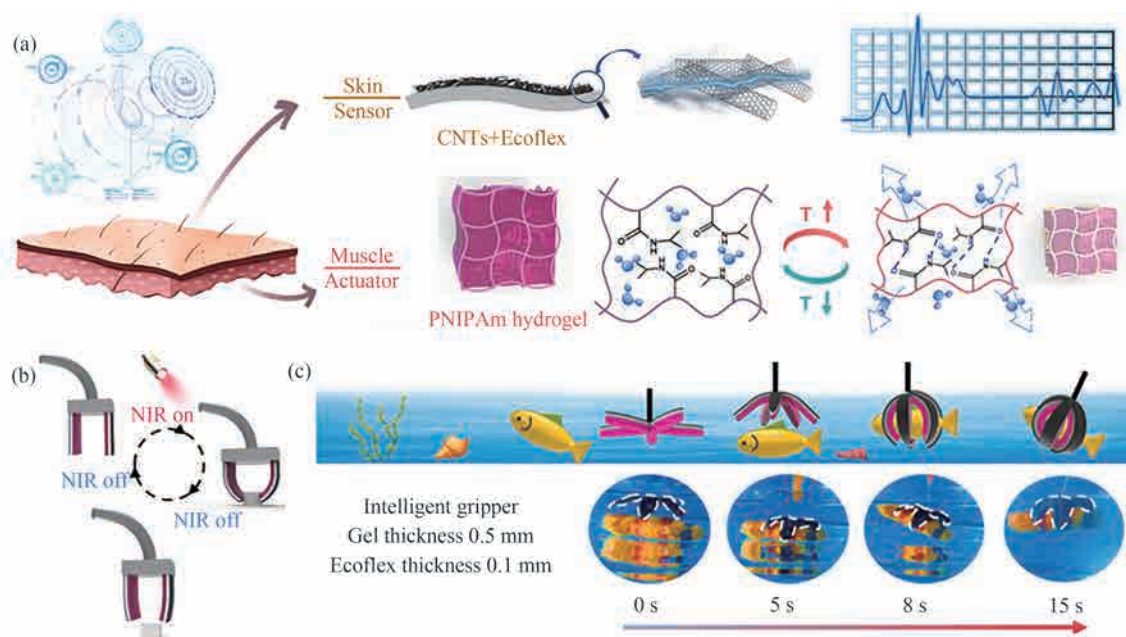


图 11 (a) 受皮肤和肌肉启发的 CNTs-Ecoflex/PNIPAM 水凝胶复合材料的合成示意图; (b) CNTs-Ecoflex/PNIPAM 水凝胶在近红外刺激下的弯曲行为; (c) CNTs-Ecoflex/PNIPAM 智能夹持器的应用演示, 该夹持器可以在 40 °C 水浴中捕捉移动的鱼模型^[29] (Copyright 2021 Elsevier 版权许可)

Figure 11 (a) Synthesis diagram of CNTs-Ecoflex/PNIPAM hydrogel composite inspired by skin and muscle; (b) Bending behavior of CNTs-Ecoflex/PNIPAM hydrogel under NIR stimulation; (c) Application demonstration of CNTs-Ecoflex/PNIPAM intelligent gripper, which can capture moving fish models in 40 °C water bath (Reprinted with permission from Ref.[29]; Copyright 2021 Elsevier)

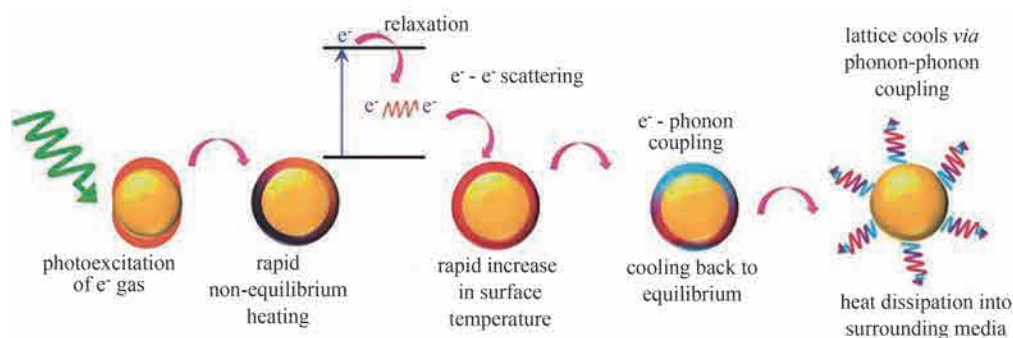


图 12 金属纳米粒子结构的光热转换原理示意图^[86] (2018 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 12 Schematic diagram of the photothermal conversion principle of metal nanoparticle structure (Reprinted with permission from Ref.[86]; Copyright 2018 Wiley-VCH)

结构相互作用, 形成特定的磁矩取向, 当外部磁场施加在 TiNS 上时, 这些磁矩会随之重新排列, 导致磁性的反转, 从而使其可以在磁场作用下自发地垂直排列, 此时再通过 UV 光照聚合形成 TiNS/Au NP 水凝胶 (图 14b)。将水凝胶置于毛细管内, 共面取向的 TiNS 垂直排列于毛细血管的长轴。激光聚焦在“开”与“关”相继切换后, 经小角 X-射线衍射 (SAXS) 证实, 水凝胶内部共面取向的 TiNS 之间的平面距离在 13.8~23.5 nm 之间变化。

因此, TiNS 赋予了水凝胶各向异性。当用可见光对水凝胶逐点照射时, 被照射的地方以等容的方式垂直于 TiNS 平面迅速膨胀 (<0.5 s, 形变为原始长度的 80%)。当照射点沿着圆柱形凝胶轴移动时, 由于快速和连续的伸长/收缩, 水凝胶经历蠕动爬行, 并向光照射的相反方向移动 (图 14c)。该方法制备的水凝胶致动器虽具有先进的设计, 但驱动所需高精度的激光聚焦设备进行局部照射会在实际应用中增加使用成本和操作复杂性。此

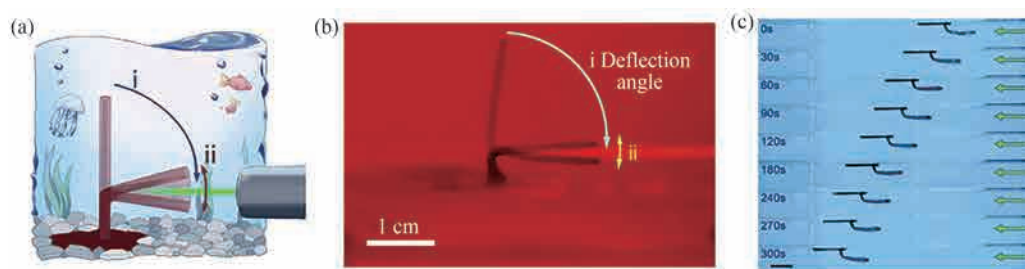


图 13 (a)凝胶振荡器的振荡示意图。最初,凝胶制成的支柱垂直放置在水中的地面上。当灯打开时,凝胶柱向灯弯曲(步骤 i),然后开始振荡(步骤 ii);(b)叠加帧显示跟踪后振荡情况;(c)在恒定光线下连续拍摄游泳机器人的照片,输入功率为 450 mW^[87] (2019 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 13 (a) Schematic representation of the gel oscillator and the setup. Initially, the gel-made pillar is placed vertically on the ground in water. As the light is switched on, the gel pillar bends toward the light (step i) and then starts the oscillation (step ii); (b) Superimposed frames indicating the tracking followed with oscillation; (c) Sequential snapshots of swimmer while shining constant light. Input power was 450 mW (Reprinted with permission from Ref.[87]; Copyright 2019 The American Association for the Advancement of Science)

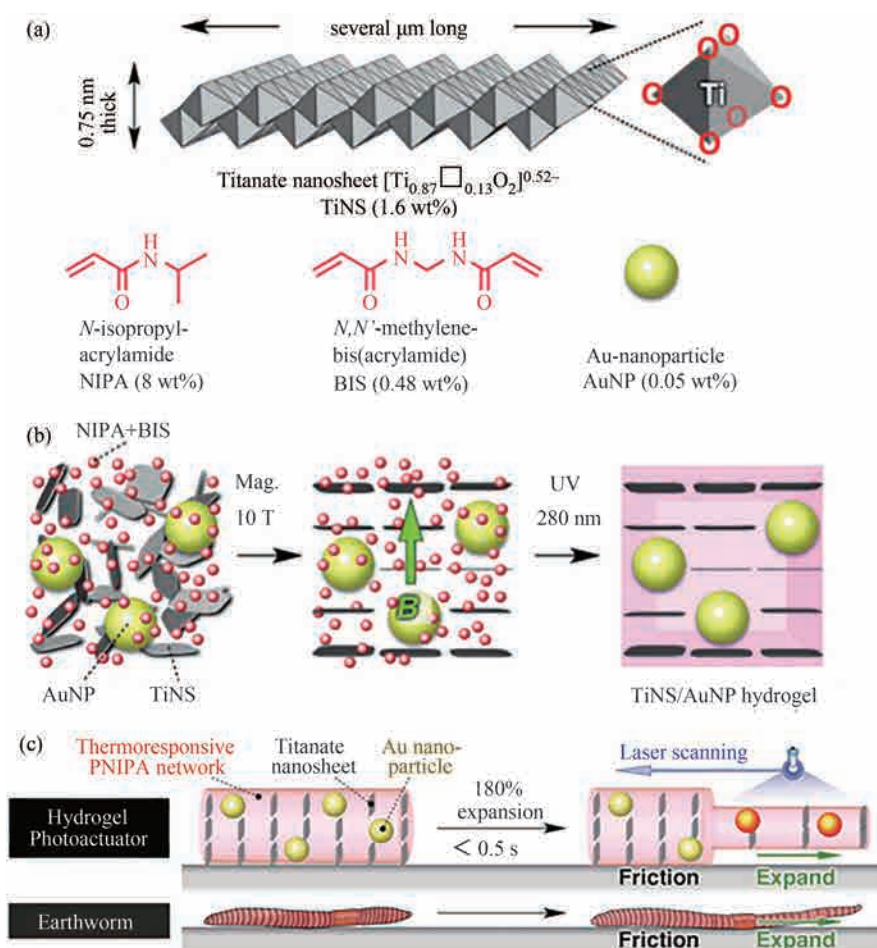


图 14 (a) 光响应 TiNS/AuNP 水凝胶致动器的组成;(b) TiNS/AuNP 水凝胶的制备。由于在聚合过程中施加了 10-T 的磁场,被水凝胶网络捕获的 TiNSs 是共面取向的;(c) 光学驱动器下爬行的水凝胶致动器示意图^[88] (2018 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 14 (a) The components of the photoresponsive TiNS/AuNP hydrogel actuator; (b) Preparation of the TiNS/AuNP hydrogel. Because a 10-T magnetic field is applied during the polymerization, TiNSs trapped by the hydrogel network are cofacially orientated; (c) Schematic diagram of hydrogel actuator crawling under optical drive (Reprinted with permission from Ref.[88]; Copyright 2018 Wiley-VCH)

外, TiNS 中的磁性离子对外部磁场的依赖也会进一步限制其应用范围。

Li 等^[89]制备了一种可在空气中应用的高性能光动力水凝胶致动器, 其是由氧化铁纳米粒子 (IONP, 即 Fe_3O_4 NP) 和聚丙烯酸钠组成的复合水凝胶体系 (图 15a 和 15b)。在光照下, 由于 IONP 的光热效应, 水凝胶致动器被光照射的区域温度快速升高, 内部水分迅速气化形成的气泡致使水凝胶局部突起, 撞击基底, 这种反向相互作用为运动行为提供驱动力。因此该水凝胶致动器可以在被光照射时, 通过调控光照位置, 在空气中完成跳跃 (图 15c 和 15d) 和滚动 (图 15e 和 15f) 两种模式, 速度与跳跃高度分别可达 1.6 m/s 及 15 cm (图 15g 和 15h), 响应时间为 800 ms。不仅如此, 该致动器的跳跃和滚动行为表现出可控的移动速度和方向, 这使得它可完成包括跳过障碍物、翻过斜坡、穿过狭缝等高难度动作。但是由于 IONP 的光热效应产生的气泡无法保证是否能一直产生或是保证其产生的气泡形状大小的均一性, 这会导致该致动器在应用过程中受限。

总体而言, 等离子体金属表现出显著的光热应用潜力。但是, 它们价格昂贵, 具有有限的基底粘附性, 并且缺乏耐久性。此外, 金属离子较

活泼, 易发生化学反应, 更容易受到腐蚀, 不适合长时间暴露在光照下。

3.2 基于 MXene 的光驱动柔性致动器

MXene 作为二维碳材料新成员, 具有类似于石墨烯的层状结构^[90], 但与石墨烯不同的是, MXene 材料是由多个金属离子和碳/氮原子组成的多层结构^[91]。MXene 材料的化学结构通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, 其中 M 表示金属离子, 通常为过渡金属, 例如 Ti、Ta、Nb、Mo、Zr、Cr 等。X 表示碳或氮原子, n 表示 MXene 层数, T_x 为表面官能团, 如羟基或氟原子^[92]。

在已合成的 MXene 中, 按照结构及组成的不同可分为六类 (图 16a)^[93]。MXene 结构中金属层和碳烯层交替排列, 使得 MXene 材料拥有高比表面积的特性, 并且此层状结构具有高导电率、高化学稳定性和机械强度。因此, MXene 常被用在储能、传感、检测生物标志物以及水净化领域^[94-97]。

捷克先进功能纳米机器人研究中心 Pumera 课题组基于 MXene 材料设计并制备一款在 UV 照射下具有强动力的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 微型机器人^[98], 通过 pH 可编程的表面电位实现了微塑料在微纳米机器人上的吸附, 并且利用便携式电化学阻抗实现微塑料的定量检测, 为发展新型“在线”捕获

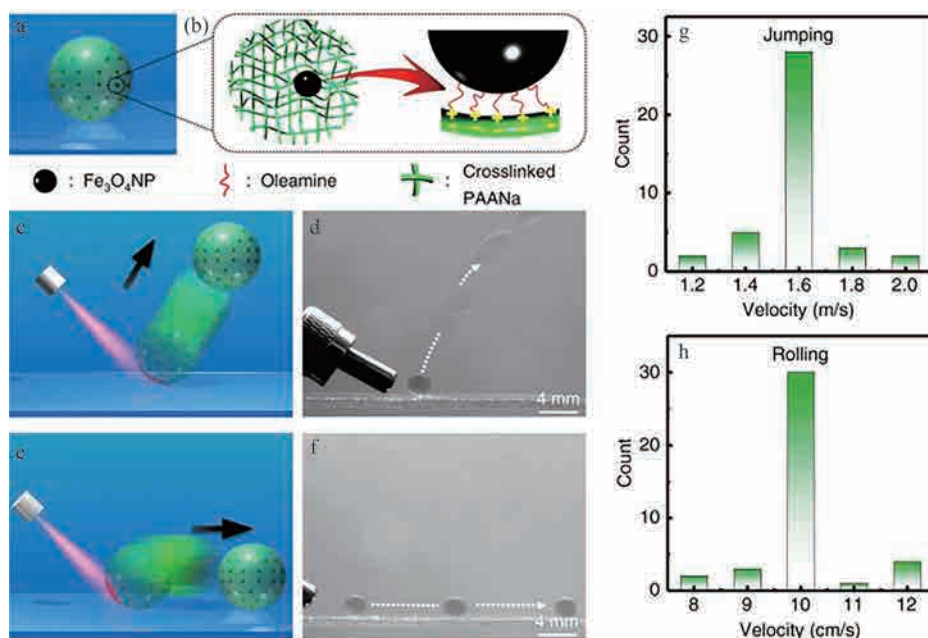


图 15 (a)水凝胶致动器的合成示意图;(b)水凝胶致动器内部结构示意图;(c, d)水凝胶致动器的跳跃行为 (在 2.34 W 照射下)和 (e, f)滚动行为 (在 0.67 W 照射下);(g)水凝胶跳跃速度;(h)水凝胶滚动速度^[89] (2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 15 (a) Schematic illustrating of the hydrogel actuator; (b) Schematic showing the internal structure of the hydrogel actuator; (c, d) Jumping (under 2.34 W irradiation) and (e, f) rolling (under 0.67 W irradiation) behavior of the hydrogel actuator; (g) Hydrogel jumping speed; (h) Hydrogel rolling speed (Reprinted with permission from Ref.[89]; Copyright 2020 Springer Nature)

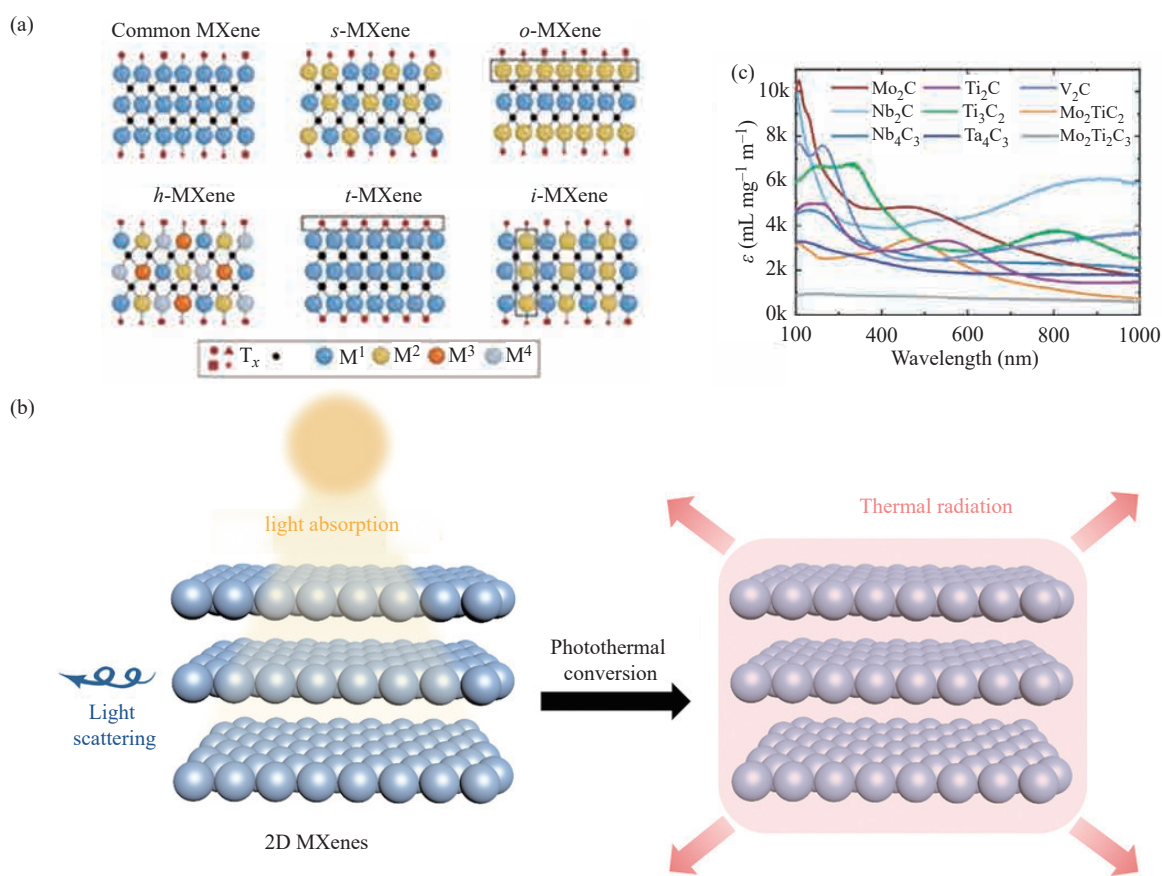


图 16 (a) 六种主要 MXenes 的结构图^[93] (2022 Springer Nature 版权许可); (b) MXene 光热转换机制^[99] (2020 Wiley-VCH 版权许可); (c) Mxene 的近红外消光特性^[100] (2020 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 16 (a) Structural diagrams of six main MXenes (Reprinted with permission from Ref.[93]; Copyright 2022 Springer Nature); (b) MXene photothermal conversion mechanism (Reprinted with permission from Ref.[99]; Copyright 2020 Wiley-VCH); (c) The NIR extinction characteristics of Mxene (Reprinted with permission from Ref.[100]; Copyright 2020 Wiley-VCH)

和消除水体纳米塑料提供可能。此外, MXene 具备出色的电磁波吸收能力, 因而能够有效地吸收太阳光, 使其具有光热转换能力。据研究报道, 这种光热转换机制归因于 LSPR^[99]。即当 MXene 吸收的光子频率与金属粒子表面电子的固有频率一致时, 在金属-介电界面处产生谐振光子诱导的电荷相干振荡, 通过晶格散射振动散失到周围介质中, 从而使周围温度升高 (图 16b)。

Gogotsi 等^[100]通过实验总结了 9 种 MXene 材料的光学性质, 证实 MXene 在 NIR 区有较强的光吸收能力 (图 16c)。同时 MXene 表现出近 100% 的内部光热转换效率^[101], 这种优异的光吸收能力和较高的光热转换效率, 使得 MXene 材料能够被广泛地应用在光驱动致动器中。

Xue 等^[102]基于 MXene 制备了一种具有形状可编程的 NIR 光驱动水凝胶致动器, 该致动器由 NIPAM 单体、BIS 交联剂及 MXene 纳米单体在 UV

光下聚合形成 (图 17a)。由于 MXene 纳米片带负电, 在合成过程中首先施加低电场诱导 MXene 纳米片向阳极迁移而在溶液中形成不同浓度梯度的 MXene (图 17b), 去除电场后从阳极侧进行光聚合以获得水凝胶网络。在 NIR 照射下, 由于阳极侧 MXene 浓度更高, 会与聚合物网络形成更高的交联密度, 导致 PNIPAM 链的动力学受到限制; 反观阴极区域附近, PNIPAM 链会发生更大收缩, 所以水凝胶整体产生朝向阴极侧的弯曲变形 (图 17c 和 17d)。该制备方法通过施加电场控制 MXene 浓度梯度, 以形成不同交联密度的聚合物网络, 致使凝胶在 NIR 照射下发生不同程度的形变, 具有电驱动形状可编程性。为了验证该致动器具有优异的光驱动性能和机械强度, 他们设计了一个四臂软体夹持器, 该夹持器在 NIR 光照射下可抓取、提起物体并在光照停止后释放物体 (图 17e)。

仿生粘附致动器与传统的刚性机器人相比,

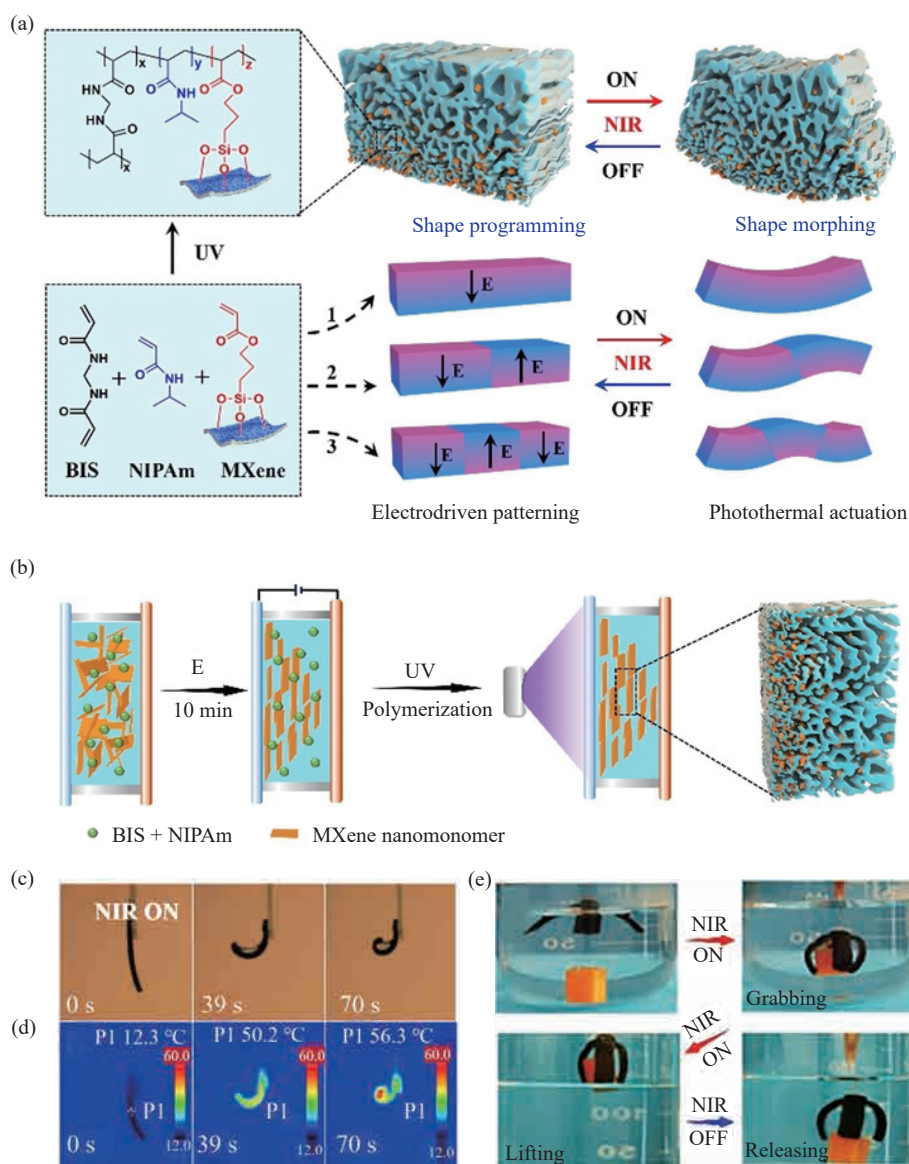


图 17 (a) MXene 各向异性水凝胶致动器的材料、结构、电驱动形状编程和近红外光驱动形状变形示意图; (b) 含 MXene 水凝胶的制备方法; (c) 当暴露于 808 nm 近红外光 ($0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 含 MXene 水凝胶致动器的真实图像; (d) 含 MXene 水凝胶致动器暴露于 808 nm 近红外光 ($0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下的热成像照片; (e) NIR 光驱动的四臂软夹持器可以执行各种机械功能, 包括夹持、提起和释放物体。在 25°C 的水中, 在功率为 $0.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 808 nm 近红外辐射下^[102] (2021 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 17 (a) Schematic diagram of material, structure, electrically driven shape-programming and NIR light-driven shape deformation of MXene anisotropic hydrogel actuator; (b) Preparation method of MXene-containing hydrogel; (c) Real images of MXene-containing hydrogel actuators when exposed to 808 nm NIR light ($0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$); (d) Thermal imaging photos of the MXene-containing hydrogel actuator exposed to 808 nm NIR light ($0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$); (e) The NIR light-driven four-arm soft gripper can perform various mechanical functions, including gripping, lifting, and releasing objects. Under 808 nm NIR irradiation with a power of $0.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ in water at 25°C (Reprinted with permission from Ref.[102]; Copyright 2021 Wiley-VCH)

具有结构变形性强、环境适应性和致动自由度高等特点^[103], 柔性粘附致动器能够依靠自身的粘附力来完成抓取和转移不同重量的物体, 在软体机器人、工业设备等应用的发展中显示出巨大的

优势和潜力^[104]。Xu 等^[105]提出了一种超快光响应双层水凝胶致动器的制备方法, 该致动器兼备驱动和粘附性能。他们选择 PDA 来修饰带负电的 MXene 纳米片以获得 P-MXene, 解决 MXene

的团聚问题,增强了光吸收特性和光热转换效果(图18a)。此外,该层掺杂 CaCl_2 可以在界面上与第二层PAA/SBMA中的丙烯酸形成配位键,增强了双层水凝胶的界面结合(图18b)。且由于PAA/SBMA链的羧基和两性离子基团的存在,当温度升高时,聚合物内部水分被排出,导致聚合物链变得松散,部分PAA/SBMA侧链基团被暴露,增加它们与其他材料表面的氢键和静电作用,致使粘附力与附着力显著提升。该致动器在808 nm ($0.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) NIR照射下,可以在10 s内弯曲近 360° (图18c和18d)。基于此设计的智能抓取器,可通过PAA/SBMA层的粘附力来抓取物体(图18e)。

与传统的抓取器利用PNIPAM机械结构的改变来抓取物体不同,这种新的设计利用光作为触

发机制,通过温度调控材料粘附能力,实现材料的智能抓取和释放。

响应性光子晶体(PhC)是在外部刺激如光、热、电、磁、湿度、应变、和pH等作用下,基于晶格或折射率变化而发生颜色改变的一种光学材料,可用于化学、生物传感器以及智能显示^[106]。Li等^[107]利用MXene掺杂的光子晶体聚二甲基二氯化铵(pDADMAC)制成了一个高效光热响应的动态显色系统,实现了光热触发的结构色成像(图19a)。他们借助3D打印,将MXene水凝胶贴附在人工肌肉上,在NIR照射下,由于MXene的光热效应,以致水凝胶体积变化带动人工肌肉发生弯曲,从而改变光子晶体内部结构(图19b)。作为概念验证,他们还准备了一种非对称爬行机器

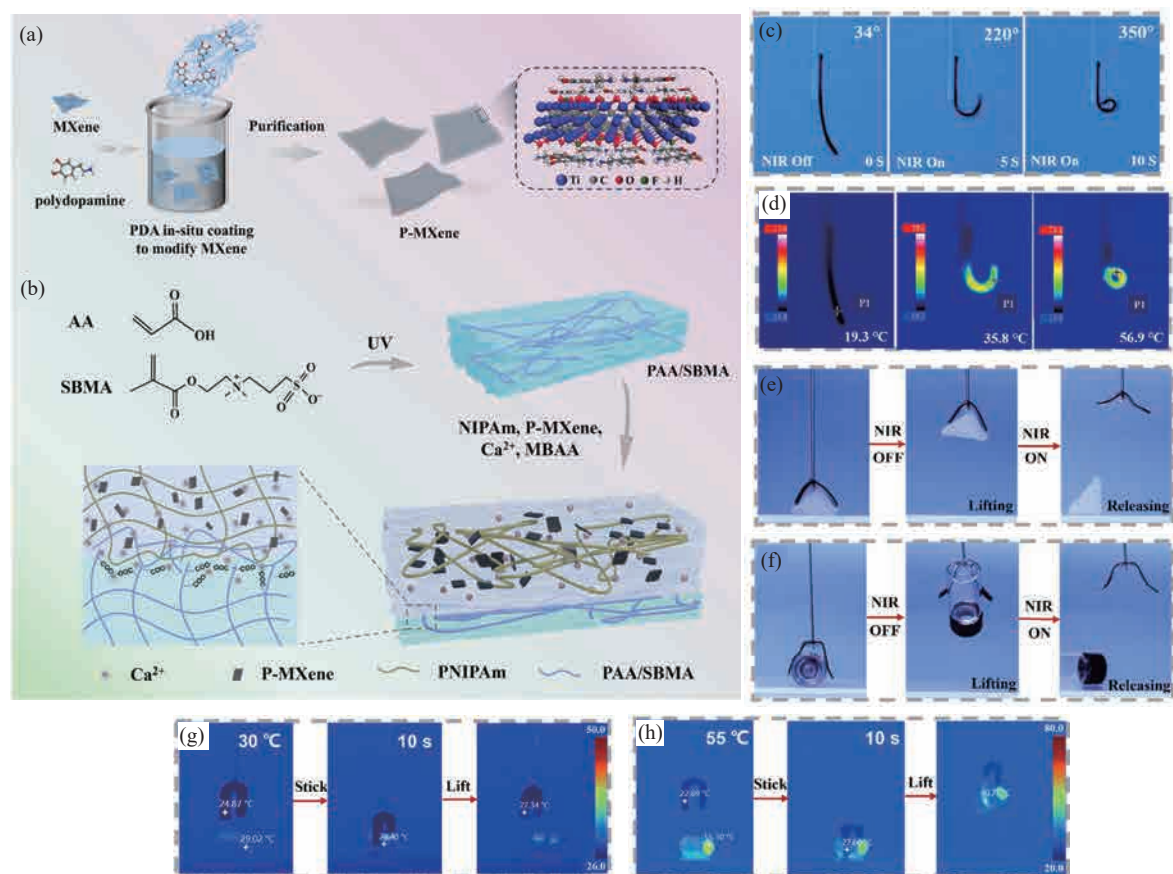


图18 (a) P-MXene的制备示意图;(b) 双层水凝胶合成示意图;(c) 经808 nm近红外光($0.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射的双层水凝胶致动器的真实图像和(d)相应的近红外热图;(e)三角海绵(0.5 g);(f)圆柱形玻璃瓶(30 g),在(g)室温(30 °C)和(h)高温(55 °C)条件下抓取同一物体以实现热接收功能的行为^[105](2023 American Chemical Society 版权许可)

Figure 18 (a) Schematic diagram of P-MXene preparation; (b) Schematic diagram of synthesis of bilayer hydrogel; (c) Real images of the bilayer hydrogel actuator irradiated by 808 nm NIR light ($0.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) and (d) the corresponding NIR thermogram; (e) Triangular sponge (0.5 g); (f) Cylindrical glass bottle (30 g); The behavior of grabbing the same object at (g) room temperature (30 °C) and (h) high temperature (55 °C) conditions to realize the thermoreception function (Reprinted with permission from Ref. [105]; Copyright 2023 American Chemical Society)

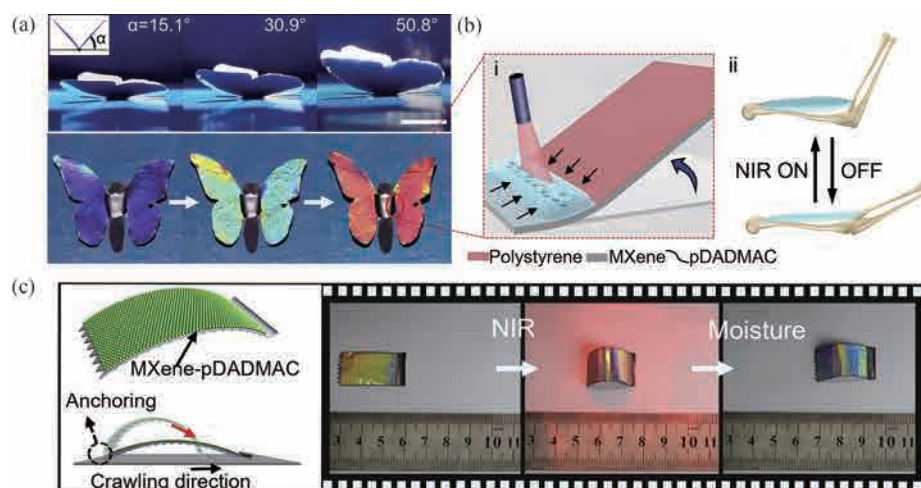


图 19 (a)从侧面和顶部观察的人工扑翼蝴蝶的照片(PhC 薄膜的颜色也会随着温度而变化);(b)近红外辐射下 PhC 薄膜提升过程示意图;(c)机器人在近红外辐射和湿气的驱动下向前爬行^[107](2022 Elsevier 版权许可)

Figure 19 (a) Photos of the artificial flapping butterfly viewed from side and top (the color of the PhC film also changes with temperature); (b) Schematic diagram of the lifting process of the PhC film under NIR irradiation; (c) The robot crawls forward under the drive of NIR radiation and moisture (Reprinted with permission from Ref.[107]; Copyright 2022 Elsevier)

人, 该爬行机器人尾部为锯齿状, 当发生移动时, 由于尾部两端的非对称摩擦, 机器人可以在光照和湿度的循环刺激下向前爬行, 并由于内部晶格的改变从而伴随着颜色的动态变化(图 19c)。但 PhC 受湿度和温度变化影响, 在实际应用中, 可能导致水凝胶颜色变化的不稳定。

二维纳米材料与水凝胶框架的集成已成为实现形状可编程软体致动器的新兴技术。引入的二维纳米材料不仅增强了聚合物水凝胶的机械性能, 而且赋予水凝胶致动器新的功能。Sun 等^[108]开发了一种基于 MXene 纳米片、锂皂石(laponite)和 PNIPAM 的智能柔性刺激响应水凝胶, 其具有优异的光热性能和良好的导电性(图 20A)。Laponite 是一种人工合成的层状硅酸盐纳米材料, 它的结构类似于蒙脱石, 由上下两层硅氧四面体夹一层镁氧八面体构成。Laponite 颗粒之间具有静电相互作用和范德华力, 在水中具有极强的成胶性能^[109]。基于此制备的双层水凝胶致动器在空气和水介质中均可以在 NIR 辐射下通过光控制其抓取和释放物体(图 20B)。此外, 由于 MXene 良好的导电性, 复合水凝胶可以作为灵敏的应变传感器实时监测物体运动, 在检测各种变形(弯曲、伸长和压缩)时表现出优异的循环稳定性和耐久性。

受含羞草在外部刺激下收缩行为的启发, He 等^[110]开发了具有取向性的 PNIPAM/MXene 基复

合水凝胶。他们首先将含有厚金属底座的 PTFE 模具快速填充 NIPAM、BIS、APS 与 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮溶液, 然后在氩气气氛中将 PTFE 模具底部浸入液氮内 30 min。接着将完全冻结的溶液在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中放置 8 h, 而后在室温下解冻 6 h, 当冰晶缓慢融化时, 其约束力和定向的孔结构之间产生毛细效应, 即获得内部具有定向结构的 PMD 水凝胶(图 21a)。其中有序定向孔的存在可以显著促进水凝胶的去溶胀/溶胀速率, 因此 PMD 水凝胶致动器的光响应速度极快, 在 NIR 辐射下, 其可以在 2 s 内达到 70% 的体积收缩(图 21b)。利用 PMD 水凝胶优异的导电性和刺激响应性能, 设计了一种对 NIR 光响应的双向开关(图 21c)。“切换”行为仅需 5 s, 这使 PMD 水凝胶致动器在远程控制、微流阀和软机器人中具有一定的应用意义。

MXene 基水凝胶作为一种新型水凝胶致动器, 在应用过程中难免会因其自身稳定性等因素而受到一些限制, 特别是在长时间存储或剧烈 pH 值变化以及温度变化等条件下容易发生分解。此外, 据报道, 当 MXene 被引入水凝胶前体溶液中时, MXene 纳米片往往会团聚和沉淀, 无法稳定分散^[111], 这极大地限制了它们在实际应用中的性能, 所以提高 MXene 的稳定性是至关重要的。再则, 部分 MXene 基水凝胶可能含有对环境有害的成分, 如氟化物等, 因此在使用和处理过程中需要谨慎处理, 以避免对环境造成负面影响。针对这些问

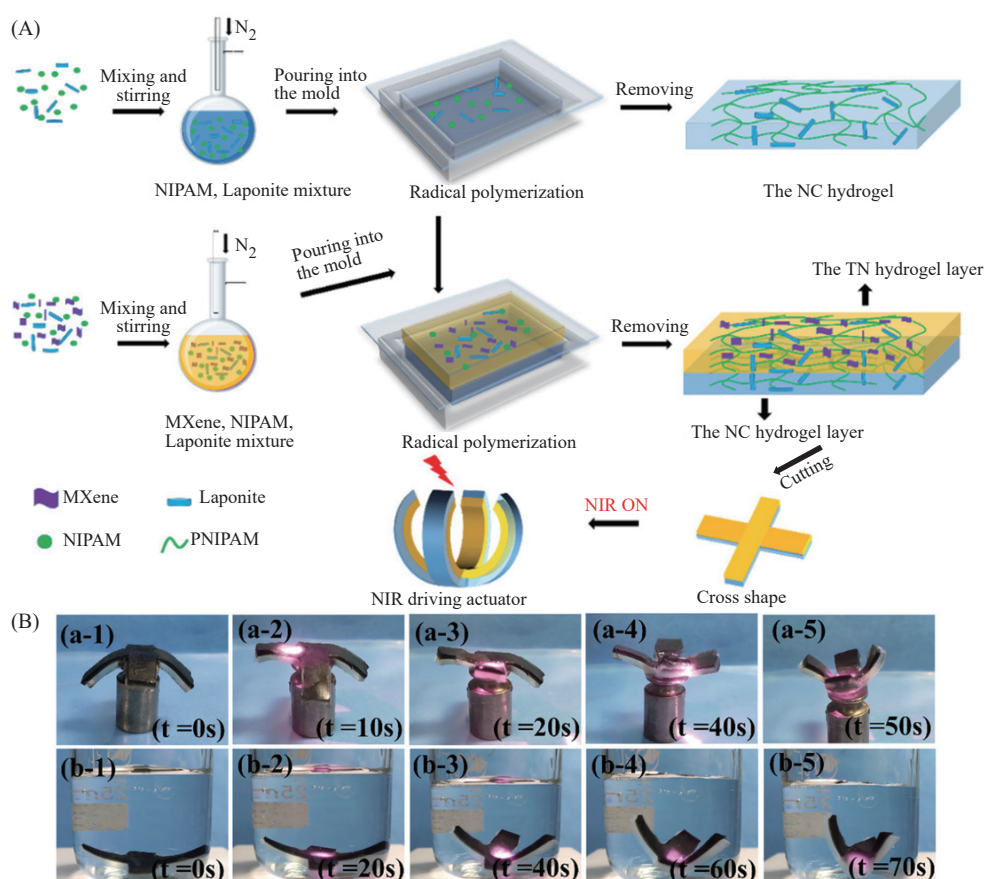


图 20 (A) MXene/Laponite/PNIPAM 三元纳米复合水凝胶 (TN)、不含 MXene 水凝胶 (NC) 和双层 TN/NC 水凝胶致动器的制备过程示意图; (B) 十字形双层水凝胶致动器 (a) 在空气中和 (b) 在水中的光致动弯曲照片^[108] (Copyright 2021 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 20 (A) Schematic diagram of the preparation process of MXene/Laponite/PNIPAM ternary nanocomposite hydrogel (TN), without MXene hydrogel (NC), and bilayer TN/NC hydrogel actuators; (B) Photographs of photomechanical bending of cruciform bilayer hydrogel actuator (a) in air and (b) in water (Reprinted with permission from Ref.[108]; Copyright 2021 Wiley-VCH)

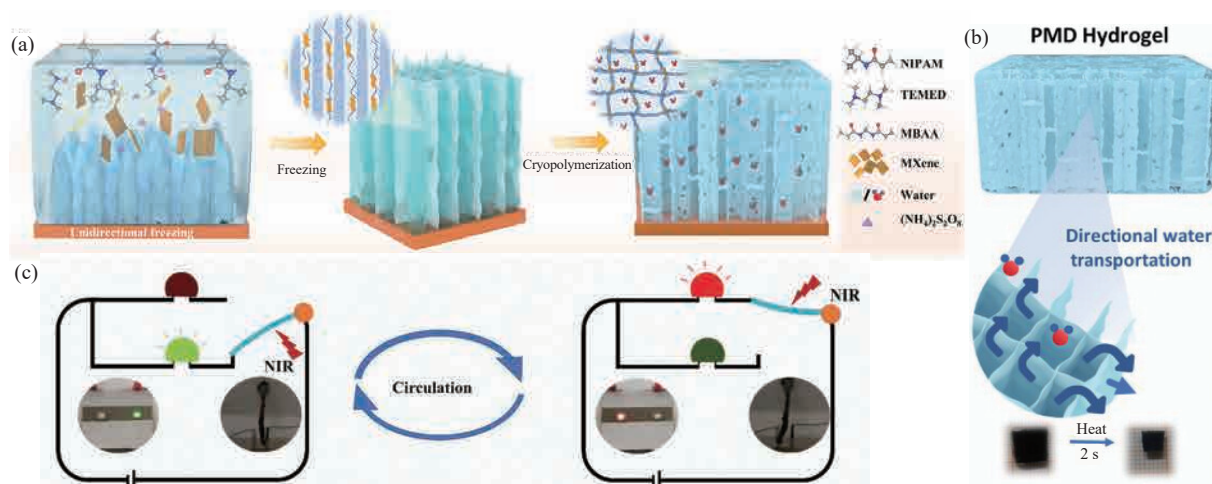


图 21 (a) PNIPAM/MXene 水凝胶合成工艺示意图; (b) PMD 水凝胶快速溶胀机理的结构模型; (c) PMD 水凝胶致动器在近红外光刺激下作为光控智能开关的示意图^[110] (2023 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 21 (a) Schematic diagram of PNIPAM/MXene hydrogel synthesis process; (b) Structural model of PMD hydrogel rapidly swelling mechanism; (c) Schematic diagram of PMD hydrogel actuator as a light controlled intelligent switch under NIR light stimulation (Reprinted with permission from Ref.[110]; Copyright 2023 Wiley-VCH)

题,在未来的工作中,希望可以通过优化制备工艺、改进材料结构、提高稳定性等方面的研究,来解决MXene基水凝胶在应用中可能面临的挑战。

4 总结与展望

大自然中有各种各样的生物例子激励着研究人员开发和设计新的柔性致动器,在了解自然界中各种运动的机制和原理后,人们进一步将自然界的知识迁移到合成材料上,推动柔性智能致动器的发展。

随着材料的不断创新,各种具有定制功能的聚合物材料被开发,如形状记忆聚合物、导电聚合物、自修复聚合物等,人们对于柔性基底材料则有了更多的选择。研究人员可以将具有显著性质和功能的物质编程到单个聚合物分子中,实现理想的性质组合,以及通过在分子水平上的化学合成来优化柔性致动器中的化学成分,从而实现令人满意的性能。

本文综述了不同光热转换材料的设计与制备对柔性致动器致动性与功能性的影响。利用碳纳米材料(碳纳米管、石墨烯衍生物)、无机金属(金、铂)纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒和MXene等光热转换材料的光热效应,实现了远端触发的光诱导液晶、聚合物和凝胶材料的相变。不仅如此,将光热材料与功能性聚合物和弹性体相结合,可以实现光驱动的动态形状变形和光力学驱动,如弯曲、扭曲、折叠和振荡。此外,科研人员通过引入微/纳米组件、施加静电排斥或电场、创建定向孔结构等方式,使得致动器的响应率显著提高,并成功应用在包括抓取器、开关阀门、柔性步行者和游泳者等具体实例中,进一步可应用在高效水处理、仿生及智能软体机器人中。但在这些材料被投入 to 现实生活中之前,仍存在许多困难和挑战。

首先,尽管柔性致动器的响应速率大大提高,但快速响应致动器的机械强度通常较低,这限制了其实际应用。增加光热转换材料的负载量可在一定程度上提高致动器制动性能以及机械强度,然而材料间的相分离仍然是阻碍其发展的一个重要问题。另一方面,可通过增加结构的异质性实现快速响应以及构建双网络结构或使用多种非共价相互作用等方案改善力学性能,但这种附加结构的引入必然会影响其响应速度。因此,平衡响应速度和机械性能这一工作亟不可待。其次,大

多数快速响应柔性致动器仅具有形状可变行为,通过集成其他具有协同特性的功能化光热材料可促使致动器在热能的帮助下执行多种目标任务,包括光催化、光降解和光治疗等来拓宽柔性致动器的潜在应用。再次,对多种环境刺激的协同响应性能在实际应用中更为普遍。但大多数快速响应的柔性致动器只能在水性环境中工作,还需要构建适应性更广的快速响应致动器。增加及协调致动器的多个响应因子是构建过程中的一个主要难点,也是挖掘致动器在软机器人、微流体阀和组织工程等领域应用潜力的一个重要参考因素。最后,在长时间光照下,如何保持光热转化材料的稳定性及转化效率需要进一步探索。现阶段大多数柔性致动器的施用仍处于概念阶段,需要大力推动其在真实场景中的运用。且无论最终的应用是什么,开发具有高灵敏度、准确性、稳定性、生物相容性、成本效益高和易于操作的柔性致动器仍有很大的发展空间。

对于未来光驱动柔性致动器的发展,可开发更多新型光响应材料,以提高光驱动柔性致动器的光热转换效率、响应速度和耐久性;在结构优化方面,可通过优化致动器的结构设计,提高驱动幅度和转化效率,并实现微型化和集成化,以适应复杂和微小环境中的应用需求,拓宽致动器的应用场景。在开发设计多功能性层面,可以结合人工智能和机器学习技术,完善对光驱动致动器的智能控制和自主决策,并探索致动器与传感器、自修复材料相结合,开发具有多功能、智能化的新型致动器,应用在如环境监测、空间探测和人机交互系统等潜力应用中。

光驱动柔性致动器在不断的研究和创新中,将逐步克服现有的技术瓶颈,展现出更强大的功能和更广泛的应用前景,有望在未来的科技发展中扮演重要角色。

参考文献

- 1 Li, W. J.; Guan, Q. W.; Li, M.; Saiz, E.; Hou, X. Nature-inspired strategies for the synthesis of hydrogel actuators and their applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 140, 101665.
- 2 Zhao, F.; Guo, Y. H.; Zhou, X. Y.; Shi, W.; Yu, G. H. Materials for solar-powered water evaporation. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5, 388–401.
- 3 Cui, X. M.; Ruan, Q. F.; Zhuo, X. L.; Xia, X. Y.; Hu, J.

- T.; Fu, R. F.; Li, Y.; Wang, J. F.; Xu, H. X. Photothermal nanomaterials: a powerful light-to-heat converter. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(11), 6891–6952.
- 4 Wang, H. J.; Ouyang, W.; Yu, Y. Y.; Wang, J. J.; Yuan, H. B.; Hua, J. J.; Jiang, Y. W. Analysis of non-volatile and volatile metabolites reveals the influence of second-drying heat transfer methods on green tea quality. *Food Chem. X*, **2022**, 14, 100354.
- 5 Zhao, S. W.; Yuan, A. Q.; Xu, H. L.; Wei, Z. K.; Zhou, S. Y.; Xiao, Y.; Jiang, L.; Lei, J. X. Elevating the photothermal conversion efficiency of phase-change materials simultaneously toward solar energy storage, self-healing, and recyclability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(25), 29213–29222.
- 6 Izquierdo, S.; Melia Rodrigo, M.; Gonzalez-Arellano, C.; Benito, J. M.; Fernández, J. M. G.; Mendicuti, F.; Marcelo, G. *In situ* preparation of PNIPAM biphasic hydrogels. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 192, 112067.
- 7 Zhou, B. Z.; Aouraghe, M. A.; Chen, W.; Jiang, Q. R.; Xu, F. J. Highly responsive soft electrothermal actuator with high-output force based on polydimethylsiloxane (PDMS)-coated carbon nanotube (CNT) sponge. *Nano Lett.*, **2023**, 23(14), 6504–6511.
- 8 Wang, Z. C.; Zhang, X.; Cao, T.; Wang, T.; Sun, L. X.; Wang, K. Y.; Fan, X. D. Antiliquid-interfering, antibacteria, and adhesive wearable strain sensor based on superhydrophobic and conductive composite hydrogel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(38), 46022–46032.
- 9 Agrawal, N.; Gaur, S.; Mani, K. V.; Arora, R. Carbon nanotubes/polyurethane foam for noise passivation at 4000 Hz. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7(1), 129–141.
- 10 郭晶晶, 郭校言, 脱佳霖, 李卓洲, 徐立军. 柔性有机聚合物光子器件及其生物医学应用. 激光与光电子学进展, **2023**, 60(13), 1316002.
- 11 Haq, M. A.; Su, Y. L.; Wang, D. J. Mechanical properties of PNIPAM based hydrogels: a review. *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 70, 842–855.
- 12 Luo, G. F.; Chen, W. H.; Zhang, X. Z. 100th Anniversary of macromolecular science viewpoint: poly(*N*-isopropylacrylamide)-based thermally responsive micelles. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(6), 872–881.
- 13 Tang, L.; Wang, L.; Yang, X.; Feng, Y. Y.; Li, Y.; Feng, W. Poly(*N*-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: design, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, 115, 100702.
- 14 Zhang, X. B.; Pint, C. L.; Lee, M. H.; Schubert, B. E.; Jamshidi, A.; Takei, K.; Ko, H.; Gillies, A.; Bardhan, R.; Urban, J. J.; Wu, M.; Fearing, R.; Javey, A. Optically- and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites. *Nano Lett.*, **2011**, 11(8), 3239–3244.
- 15 Li, Y. X.; Liu, L. C.; Xu, H.; Cheng, Z. H.; Yan, J. H.; Xie, X. M. Biomimetic gradient hydrogel actuators with ultrafast thermo-responsiveness and high strength. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(28), 32541–32550.
- 16 Zhang, Y. S.; Khademhosseini, A. Advances in engineering hydrogels. *Science*, **2017**, 356(6337), eaaf3627.
- 17 Tatarchuk, V.; Gromilov, S.; Plyusnin, P. One-step synthesis and characterization of gold nanoparticles doped polyacrylamide hydrogels. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2024**, 110(2), 377–390.
- 18 Pastoriza-Santos, I.; Kinnear, C.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Plasmonic polymer nanocomposites. *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3, 375–391.
- 19 Li, Y. J.; Tian, Z. Y.; Li, C. J.; Li, Z.; Yu, Z. Z.; Yang, D. Bionic light-responsive hydrogel actuators with multiple-freedom motions in water environments. *Nano Energy*, **2024**, 130, 110130.
- 20 Dalei, G.; Das, S. Polyacrylic acid-based drug delivery systems: a comprehensive review on the state-of-art. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **2022**, 78, 103988.
- 21 Li, A.; Jia, Y. F.; Sun, S. T.; Xu, Y. S.; Minsky, B. B.; Cohen Stuart, M. A.; Cölfen, H.; von Klitzing, R.; Guo, X. H. Mineral-enhanced polyacrylic acid hydrogel as an oyster-inspired organic-inorganic hybrid adhesive. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(12), 10471–10479.
- 22 Jiang, Y. Z.; Wang, C.; Zhang, S.; Tan, L.; Hu, J. L. One stone, two birds: Spidroin-inspired nanogels for high-performance fibers and photothermal actuators. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(35), 2303387.
- 23 金欣, 畅旭东, 王闻宇, 朱正涛, 林童. 基于聚二甲硅氧烷柔性可穿戴传感器研究进展. 材料工程, **2018**, 46(11), 13–24.
- 24 Ariati, R.; Sales, F.; Souza, A.; Lima, R. A.; Ribeiro, J. Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: a review. *Polymers*, **2021**, 13(23), 4258.
- 25 Chang, E. J.; Lin, M. F. Enhanced actuation performance of multiple stimuli responsive PDMS-based bilayer actuators by adding ionic liquid. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2024**, 404, 135300.
- 26 Liao, Z. S.; Hossain, M.; Yao, X. H.; Navaratne, R.; Chagnon, G. A comprehensive thermo-viscoelastic experimental investigation of Ecoflex polymer. *Polym. Test.*, **2020**, 86, 106478.
- 27 Luis, E.; Pan, H. M.; Bastola, A. K.; Bajpai, R.; Sing, S. L.; Song, J. H.; Yeong, W. Y. 3D printed silicone meniscus implants: influence of the 3D printing process on properties of silicone implants. *Polymers*, **2020**, 12(9),

- 2136.
- 28 Lavazza, J.; Contino, M.; Marano, C. Strain rate, temperature and deformation state effect on Ecoflex 00-50 silicone mechanical behaviour. *Mech. Mater.*, **2023**, 178, 104560.
- 29 Li, H. J.; Liang, Y.; Gao, G. R.; Wei, S. X.; Jian, Y. K.; Le, X. X.; Lu, W.; Liu, Q. Q.; Zhang, J. W.; Chen, T. Asymmetric bilayer CNTs-elastomer/hydrogel composite as soft actuators with sensing performance. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 415, 128988.
- 30 Ahmed, N.; Kausar, A.; Muhammad, B. Advances in shape memory polyurethanes and composites: a review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2015**, 54(13), 1410–1423.
- 31 崔航, 王锋, 胡剑青, 涂伟萍. 形状记忆聚氨酯材料的研究进展. *材料导报*, **2017**, 31(3), 1–6.
- 32 Yue, X. L.; Dong, C.; Wang, Y. C.; Cui, Z. S.; Ren, Z. H.; Guan, Z. H. Three birds with one stone: design and synthesis of polyurethane actuator for executing heat, light and humidity triggered deformation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 457, 141290.
- 33 Kang, J. W.; Choi, K.; Jo, W. H.; Hsu, S. L. Structure-property relationships of polyimides: a molecular simulation approach. *Polymer*, **1998**, 39(26), 7079–7087.
- 34 Ke, H. J.; Zhao, L. W.; Zhang, X. H.; Qiao, Y. J.; Wang, G. Y.; Wang, X. D. Performance of high-temperature thermosetting polyimide composites modified with thermoplastic polyimide. *Polym. Test.*, **2020**, 90, 106746.
- 35 吕刚, 杨伟, 毛丹波, 吴时彬, 任戈. 有成像潜力的聚酰亚胺薄膜的制备方法. *光电工程*, **2021**, 48(4), 200381.
- 36 Huang, Y. L.; Jiang, J. H.; Li, J. N.; Su, C. L.; Yu, Q. H.; Wang, Z. X.; Chen, N. L.; Shao, H. Q. Light-driven bistable actuator with oriented polyimide fiber reinforced structure. *Compos. Commun.*, **2022**, 31, 101128.
- 37 Xu, W. Z.; Dong, P. L.; Lin, S. P.; Kuang, Z. W.; Zhang, Z. Q.; Wang, S. L.; Ye, F. M.; Cheng, L.; Wu, H. P.; Liu, A. P. Bioinspired bilayer hydrogel-based actuator with rapidly bidirectional actuation, programmable deformation and devisable functionality. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2022**, 359, 131547.
- 38 Verpaalen, R. C. P.; Pilz da Cunha, M.; Engels, T. A. P.; Debije, M. G.; Schenning, A. P. H. J. Liquid crystal networks on thermoplastics: reprogrammable photo-responsive actuators. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(11), 4532–4536.
- 39 Kangishwar, S.; Radhika, N.; Sheik, A. A.; Chavali, A.; Hariharan, S. A comprehensive review on polymer matrix composites: material selection, fabrication, and application. *Polym. Bull.*, **2023**, 80(1), 47–87.
- 40 Zhang, Y.; Liu, H. Y.; Weng, Y. X. Theoretical and experimental investigation of the electronic propensity rule: a linear relationship between radiative and nonradiative decay rates of molecules. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14(18), 4151–4157.
- 41 Ghivela, G. C.; Sengupta, J. The promise of graphene: a survey of microwave devices based on graphene. *IEEE Microw. Mag.*, **2020**, 21(2), 48–65.
- 42 Singh, S.; Hasan, M. R.; Sharma, P.; Narang, J. Graphene nanomaterials: the wondering material from synthesis to applications. *Sens. Int.*, **2022**, 3, 100190.
- 43 Lee, X. J.; Hiew, B. Y. Z.; Lai, K. C.; Lee, L. Y.; Gan, S. Y.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Rigby, S. Review on graphene and its derivatives: synthesis methods and potential industrial implementation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2019**, 98, 163–180.
- 44 Han, B.; Zhang, Y. L.; Chen, Q. D.; Sun, H. B. Carbon-based photothermal actuators. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(40), 1802235.
- 45 Torres, I.; Fernández, S.; Fernández-Vallejo, M.; Arnedo, I.; Gandía, J. J. Graphene-based electrodes for silicon heterojunction solar cell technology. *Materials*, **2021**, 14(17), 4833.
- 46 Maine, E.; Seegopaul, P. Graphene steps into biomedicine. *Nat. Mater.*, **2016**, 15, 485.
- 47 Ye, M. H.; Zhang, Z. P.; Zhao, Y.; Qu, L. T. Graphene platforms for smart energy generation and storage. *Joule*, **2018**, 2(2), 245–268.
- 48 Liang, J. W.; Liu, Y. X.; Si, Z. C.; Wei, G. D.; Weng, D.; Kang, F. Y. Graphene quantum dots piecing together into graphene on nano Au for overall water splitting. *Carbon*, **2021**, 178, 265–272.
- 49 Yildiz, G.; Bolton-Warberg, M.; Awaja, F. Graphene and graphene oxide for bio-sensing: general properties and the effects of graphene ripples. *Acta Biomater.*, **2021**, 131, 62–79.
- 50 Lin, J.; Chen, X. Y.; Huang, P. Graphene-based nanomaterials for bioimaging. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2016**, 105, 242–254.
- 51 Pan, X. R.; Ji, J. H.; Zhang, N. N.; Xing, M. Y. Research progress of graphene-based nanomaterials for the environmental remediation. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(6), 1462–1473.
- 52 Yam, K.; Guo, N.; Jiang, Z. L.; Li, S. L.; Zhang, C. Graphene-based heterogeneous catalysis: role of graphene. *Catalysts*, **2020**, 10(1), 53.
- 53 Li, Y. H.; Tang, Z. R.; Xu, Y. J. Multifunctional graphene-based composite photocatalysts oriented by multifaced roles of graphene in photocatalysis. *Chin. J.*

- Catal.*, **2022**, 43(3), 708–730.
- 54 Kumar, R.; Singh, D. P.; Muñoz, R.; Amami, M.; Singh, R. K.; Singh, S.; Kumar, V. Graphene-based materials for biotechnological and biomedical applications: drug delivery, bioimaging and biosensing. *Mater. Today Chem.*, **2023**, 33, 101750.
- 55 Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2012**, 57(7), 1061–1105.
- 56 Wang, Y.; Li, S. S.; Yang, H. Y.; Luo, J. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv.*, **2020**, 10(26), 15328–15345.
- 57 Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(1), 228–240.
- 58 Li, M.; Wang, C. C. Preparation and characterization of GO/PEG photo-thermal conversion form-stable composite phase change materials. *Renew. Energy*, **2019**, 141, 1005–1012.
- 59 赵建玲, 马晨雨, 李建强, 李晓禹. 基于全光谱太阳光利用的光热转换材料研究进展. *材料工程*, **2019**, 47, 11–19.
- 60 Ma, C. X.; Lu, W.; Yang, X. X.; He, J.; Le, X. X.; Wang, L.; Zhang, J. W.; Serpe, M. J.; Huang, Y. J.; Chen, T. Actuators: bioinspired anisotropic hydrogel actuators with on-off switchable and color-tunable fluorescence behaviors. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(7), 1870043.
- 61 Guo, J. W.; Wang, C. F.; Lai, J. Y.; Lu, C. H.; Chen, J. K. Poly(*N*-isopropylacrylamide)-gelatin hydrogel membranes with thermo-tunable pores for water flux gating and protein separation. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 618, 118732.
- 62 Dong, Y.; Wang, J.; Guo, X. K.; Yang, S. S.; Ozen, M. O.; Chen, P.; Liu, X.; Du, W.; Xiao, F.; Demirci, U.; Liu, B. F. Multi-stimuli-responsive programmable biomimetic actuator. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 4087.
- 63 Amjadi, M.; Sitti, M. High-performance multiresponsive paper actuators. *ACS Nano*, **2016**, 10(11), 10202–10210.
- 64 Peng, X.; Liu, T. Q.; Shang, C.; Jiao, C.; Wang, H. L. Mechanically strong Janus poly(*N*-isopropylacrylamide)/graphene oxide hydrogels as thermo-responsive soft robots. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2017**, 35(10), 1268–1275.
- 65 Guo, Q. Q.; Liu, Y. N.; Liu, J. Z.; Wang, Y. Y.; Cui, Q. K.; Song, P. G.; Zhang, X. X.; Zhang, C. H. Hierarchically structured hydrogel actuator for microplastic pollutant detection and removal. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(11), 5165–5175.
- 66 Wang, Y. Y.; Su, G. H.; Li, J.; Guo, Q. Q.; Miao, Y. G.; Zhang, X. X. Robust, healable, self-locomotive integrated robots enabled by noncovalent assembled gradient nanostructure. *Nano Lett.*, **2022**, 22(13), 5409–5419.
- 67 吴俊凯, 谢海滢, 冀程亮, 赵志国, 马兰超. 碳纳米管/聚合物基柔性电磁干扰屏蔽复合材料研究进展. *高分子通报*, **2024**, 37(5), 640–658.
- 68 董晓娜, 夏俊, 游胜勇, 孙复钱, 王书芬. 碳纳米管及其改性复合材料的研究进展与展望. *生物化工*, **2023**, 9(03), 178–180+185.
- 69 Mohd Nurazzi, N.; Asyraf, M. R. M.; Khalina, A.; Abdullah, N.; Sabaruddin, F. A.; Kamarudin, S. H.; Ahmad, S.; Mahat, A. M.; Lee, C. L.; Aisyah, H. A.; Norrahim, M. N. F.; Ilyas, R. A.; Harussani, M. M.; Ishak, M. R.; Sapuan, S. M. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview. *Polymers*, **2021**, 13(7), 1047.
- 70 Lin, Z. W.; Beltran, L. C.; De Los Santos, Z. A.; Li, Y. N.; Adel, T.; Fagan, J. A.; Hight Walker, A. R.; Egelman, E. H.; Zheng, M. DNA-guided lattice remodeling of carbon nanotubes. *Science*, **2022**, 377(6605), 535–539.
- 71 Park, S. H.; Jang, H. K.; Park, Y. J.; Hong, S. Y.; Choi, J. B.; Huh, N. S.; Suhr, J.; Kim, K. Prediction of mechanical properties of MWCNT-reinforced composites using the RVE model. *Mod. Phys. Lett. B*, **2018**, 32, 1850196.
- 72 Panda, S.; Acharya, B. PDMS/MWCNT nanocomposites as capacitive pressure sensor and electromagnetic interference shielding materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2021**, 32(12), 16215–16229.
- 73 Mu, P.; Ma, W. Y.; Zhao, Y. B.; Zhang, C.; Ren, S. J.; Wang, F.; Yan, C.; Chen, Y.; Zeng, J. H.; Jiang, J. X. Facile preparation of MnO/nitrogen-doped porous carbon nanotubes composites and their application in energy storage. *J. Power Sources*, **2019**, 426, 33–39.
- 74 Cha, J.; Jin, S.; Shim, J. H.; Park, C. S.; Ryu, H. J.; Hong, S. H. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. *Mater. Des.*, **2016**, 95, 1–8.
- 75 Miyako, E.; Hosokawa, C.; Kojima, M.; Yudasaka, M.; Funahashi, R.; Oishi, I.; Hagihara, Y.; Shichiri, M.; Takashima, M.; Nishio, K.; Yoshida, Y. A photo-thermal-electrical converter based on carbon nanotubes for bioelectronic applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(51), 12266–12270.
- 76 Lu, Y.; Zhang, H.; Fan, D. Q.; Chen, Z. P.; Yang, X. F. Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 423, 127128.
- 77 He, W.; Zhou, L.; Wang, M.; Cao, Y.; Chen, X. M.; Hou, X. Structure development of carbon-based solar-driven water evaporation systems. *Sci. Bull.*, **2021**, 66(14),

- 1472–1483.
- 78 Yin, C.; Wei, F. N.; Fu, S. H.; Zhai, Z. S.; Ge, Z. X.; Yao, L. G.; Jiang, M. L.; Liu, M. Visible light-driven jellyfish-like miniature swimming soft robot. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(39), 47147–47154.
- 79 Gao, M. M.; Zhu, L. L.; Peh, C. K.; Ho, G. W. Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(3), 841–864.
- 80 He, T. X.; Lv, S. H.; Wei, D. Q.; Feng, R.; Yang, J. H.; Yan, Y. H.; Liu, L. P.; Wu, L. Photothermal conversion of hydrogel-based biomaterial. *Chem. Rec.*, **2023**, 23(11), e202300184.
- 81 Jia, J.; Liu, G. Y.; Xu, W. J.; Tian, X. L.; Li, S. B.; Han, F.; Feng, Y. H.; Dong, X. C.; Chen, H. Y. Fine-tuning the homometallic interface of Au-on-Au nanorods and their photothermal therapy in the NIR-II window. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(34), 14443–14448.
- 82 Xu, W. J.; Qian, J. M.; Hou, G. H.; Suo, A. L.; Wang, Y. P.; Wang, J. L.; Sun, T. T.; Yang, M.; Wan, X. L.; Yao, Y. Hyaluronic acid-functionalized gold nanorods with pH/NIR dual-responsive drug release for synergetic targeted photothermal chemotherapy of breast cancer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(42), 36533–36547.
- 83 He, X. D.; Sathishkumar, G.; Gopinath, K.; Zhang, K.; Lu, Z. S.; Li, C. M.; Kang, E. T.; Xu, L. Q. One-step self-assembly of biogenic Au NPs/PEG-based universal coatings for antifouling and photothermal killing of bacterial pathogens. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 421, 130005.
- 84 Zhong, Q. X.; Feng, J.; Jiang, B.; Fan, Y. L.; Zhang, Q.; Chen, J. X.; Yin, Y. D. Strain-modulated seeded growth of highly branched black Au superparticles for efficient photothermal conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(48), 20513–20523.
- 85 Bai, Q. G.; Zhang, C.; Tan, F. Q.; Zhang, Z. H. High-performance, low-cost nanoporous alloy actuators by one-step dealloying of Al-Ni-Cu precursors. *Intermetallics*, **2022**, 145, 107537.
- 86 Bisoyi, H. K.; Urbas, A. M.; Li, Q. Soft materials driven by photothermal effect and their applications. *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, 6(15), 1800458.
- 87 Zhao, Y. S.; Xuan, C.; Qian, X. S.; Alsaied, Y.; Hua, M. T.; Jin, L. H.; He, X. M. Soft phototactic swimmer based on self-sustained hydrogel oscillator. *Sci. Robot.*, **2019**, 4(33), eaax7112.
- 88 Sun, Z. F.; Yamauchi, Y.; Araoka, F.; Kim, Y. S.; Bergueiro, J.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Aida, T. An anisotropic hydrogel actuator enabling earthworm-like directed peristaltic crawling. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(48), 15772–15776.
- 89 Li, M. T.; Wang, X.; Dong, B.; Sitti, M. In-air fast response and high speed jumping and rolling of a light-driven hydrogel actuator. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 3988.
- 90 张建峰, 曹惠杨, 王红兵. 新型二维材料MXene的研究进展. *无机材料学报*, **2017**, 32(6), 561–570.
- 91 Ihsanullah, I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 388, 124340.
- 92 Naguib, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(39), e2103393.
- 93 Li, X. L.; Huang, Z. D.; Shuck, C. E.; Liang, G. J.; Gogotsi, Y.; Zhi, C. Y. MXene chemistry, electrochemistry and energy storage applications. *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, 6(6), 389–404.
- 94 Tang, X.; Zhou, D.; Li, P.; Guo, X.; Wang, C. Y.; Kang, F. Y.; Li, B. H.; Wang, G. X. High-performance quasi-solid-state MXene-based Li-I batteries. *ACS Cent. Sci.*, **2019**, 5(2), 365–373.
- 95 Li, B.; Sun, K.; Xu, W. Y.; Liu, X. J.; Wang, A.; Boles, S.; Xu, B.; Hu, H. B.; Yao, D. R. Tailoring interlayer spacing in MXene cathodes to boost the desalination performance of hybrid capacitive deionization systems. *Nano Res.*, **2023**, 16(5), 6039–6047.
- 96 Khorsandi, D.; Yang, J. W.; Ülker, Z.; Bayraktaroğlu, K.; Zarepour, A.; Iravani, S.; Khosravi, A. MXene-based nano(bio)sensors for the detection of biomarkers: a move towards intelligent sensors. *Microchem. J.*, **2024**, 197, 109874.
- 97 Yu, S. J.; Tang, H.; Zhang, D.; Wang, S. Q.; Qiu, M. Q.; Song, G.; Fu, D.; Hu, B. W.; Wang, X. K. MXenes as emerging nanomaterials in water purification and environmental remediation. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 811, 152280.
- 98 Urso, M.; Ussia, M.; Novotný, F.; Pumera, M. Trapping and detecting nanoplastics by MXene-derived oxide microrobots. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 3573.
- 99 Xu, D. X.; Li, Z. D.; Li, L. S.; Wang, J. Insights into the photothermal conversion of 2D MXene nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30, 2000712.
- 100 Maleski, K.; Shuck, C. E.; Fafarman, A. T.; Gogotsi, Y. The broad chromatic range of two-dimensional transition metal carbides. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(4), 2001563.
- 101 Li, R. Y.; Zhang, L. B.; Shi, L.; Wang, P. MXene Ti₃C₂: an effective 2D light-to-heat conversion material. *ACS Nano*, **2017**, 11(4), 3752–3759.

- 102 Xue, P.; Bisoyi, H. K.; Chen, Y. H.; Zeng, H.; Yang, J. J.; Yang, X.; Lv, P. F.; Zhang, X. M.; Priimagi, A.; Wang, L.; Xu, X. H.; Li, Q. Near-infrared light-driven shape-morphing of programmable anisotropic hydrogels enabled by MXene nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(7), 3390–3396.
- 103 Lv, P. F.; Yang, X.; Bisoyi, H. K.; Zeng, H.; Zhang, X.; Chen, Y. H.; Xue, P.; Shi, S. K.; Priimagi, A.; Wang, L.; Feng, W.; Li, Q. Stimulus-driven liquid metal and liquid crystal network actuators for programmable soft robotics. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(9), 2475–2484.
- 104 Wu, Y. C.; Su, C. H.; Wang, S. Y.; Zheng, B.; Mahjoubnia, A.; Sattari, K.; Zhang, H. W.; Meister, J.; Huang, G. L.; Lin, J. A photocured bio-based shape memory thermoplastics for reversible wet adhesion. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 470, 144226.
- 105 Wang, X. Y.; Xue, P.; Ma, S. S.; Gong, Y. N.; Xu, X. H. Polydopamine-modified MXene-integrated poly(*N*-isopropylacrylamide) to construct ultrafast photoresponsive bilayer hydrogel actuators with smart adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(42), 49689–49700.
- 106 Moscardi, L.; Lanzani, G.; Paternò, G. M.; Scotognella, F. Stimuli-responsive photonic crystals. *Appl. Sci.*, **2021**, 11(5), 2119.
- 107 Li, M. Z.; Yuan, L.; Liu, Y. F.; Vogelbacher, F.; Hou, X. Y.; Song, Y. L.; Cheng, Q. F. Bioinspired light-driven photonic crystal actuator with MXene-hydrogel muscle. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3(6), 100915.
- 108 Sun, Z. C.; Song, C. Y.; Zhou, J. J.; Hao, C. B.; Liu, W. T.; Liu, H.; Wang, J. F.; Huang, M. M.; He, S. Q.; Yang, M. C. Rapid photothermal responsive conductive MXene nanocomposite hydrogels for soft manipulators and sensitive strain sensors. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(23), 2100499.
- 109 Tomás, H.; Alves, C. S.; Rodrigues, J. Laponite®: a key nanoplatform for biomedical applications? *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, **2018**, 14(7), 2407–2420.
- 110 Yan, Q.; Ding, R. J.; Zheng, H. W.; Li, P. Y.; Liu, Z. L.; Chen, Z.; Xiong, J. H.; Xue, F. H.; Zhao, X.; Peng, Q. Y.; He, X. D. Bio-inspired stimuli-responsive $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PNIPAM anisotropic hydrogels for high-performance actuators. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(34), 2301982.
- 111 Pi, M. H.; Qin, S. H.; Wen, S. H.; Wang, Z. S.; Wang, X. Y.; Li, M.; Lu, H. L.; Meng, Q. D.; Cui, W.; Ran, R. Rapid gelation of tough and anti-swelling hydrogels under mild conditions for underwater communication. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(1), 2210188.