

# 卷曲型氧化物微纳米管的发展和应用

胥博瑞<sup>①</sup>, 王娇<sup>②</sup>, 黄高山<sup>①</sup>, 梅永丰<sup>①\*</sup>

① 复旦大学材料科学系, 上海 200433;

② 复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433

\* 联系人, E-mail: yfm@fudan.edu.cn

2015-06-25 收稿, 2015-09-01 接受, 2015-09-23 网络版发表

国家自然科学基金(51322201, 51102049, 51302039)和上海市科委重点项目(14JC1400200)资助

**摘要** 通过纳米膜自卷曲技术制备而成的微纳米管因其简便的制备方法、优秀的物理化学性能而在材料科学、化学、生物学等领域有广阔的应用前景。凭借其良好的稳定性、晶体结构特性、光学特性以及某些氧化物独特的半导体特性、磁学及电学特性, 氧化物已成为卷曲型微纳米管的一大组成材料。本文详细介绍了自卷曲氧化物微纳米管的形成原理和制备方法, 并综述了近年来关于卷曲型氧化物微纳米管在光学谐振腔、传感器、细胞研究、锂电池正电极、自驱动引擎等方面的研究成果。

## 关键词

微纳米管  
自卷曲  
氧化物  
纳米薄膜

传统的纳米薄膜在现代应用中扮演着无可替代的角色, 平板显示、芯片制造和封装技术都离不开薄膜的制备和加工技术。纳米膜材料的超薄特性使其展现出了与很多宏观材料不同的电学和光学性质, 同时也为柔性纳米材料提供了新的可能, 并实现薄膜的多种重构: 如褶皱、微管、弹簧等<sup>[1,2]</sup>。纳米膜自卷曲技术作为一种快捷有效地将纳米薄膜加工成微纳米管的方法被广泛用于制备各类微纳管。这类自卷曲氧化物微纳米管所具有的独特光学、电学、机械性能尤为引人瞩目。本文简要介绍了自卷曲微纳管的原理及应用, 并综述了近年来在氧化物微纳米管在光学谐振腔、传感器、细胞研究及锂电池正电极等领域的突出成果。

## 1 自卷曲微纳米管

材料研究推动着对于材料的了解与控制不断往微观深入, 并以此发展出各种制备微米或纳米尺度材料的方法。其中, 三维微纳结构的制备方法一般分为“自下而上”(bottom-up)和“自上而下”(top-down)两种。“自下而上”的方法是利用单分子或微小结构单元

的自组装制备出其他复杂的三维微纳结构; 而“自上而下”的方法是使用光刻等方法对宏观材料进行选择性刻蚀来得到所需要的三维微纳结构。但是两种方法都有各自的优缺点, 前者由于分子的自组装过程不易精确控制, 使得无法对制备的三维结构进行精确的控制; 而后一种方法一般只能得到二维结构的堆垛, 很难得到复杂的三维结构。

Prinz等人<sup>[3]</sup>于2000年结合“自下而上”和“自上而下”2种制备方法, 提出了用以制备三维微纳结构的纳米薄膜自卷曲技术(self-rolled-up technology), 并以此制备出微纳卷曲结构。其基本的制备过程如下: 首先通过分子束外延生长方法在基底上生长具有内应力的薄膜材料, 之后通过选择性刻蚀底部的牺牲层后使应力层形成管状或螺旋状结构。因此, 有效地调控薄膜内应力梯度是制备三维微纳米管状结构的关键。

在该技术开发前期, 牺牲层均选自无机薄膜材料(AIAS<sup>[3,4]</sup>, Al<sup>[5]</sup>, Si<sup>[6]</sup>, Ge<sup>[7]</sup>等)。采用该类牺牲层, 必须找到与其刻蚀性能不同的其他材料才能制备自卷曲微纳米管, 这极大限制了功能层材料的选择。随后Mei等人<sup>[8]</sup>选用有机的光刻胶作为牺牲层, 通过旋涂

**引用格式:** 胥博瑞, 王娇, 黄高山, 等. 卷曲型氧化物微纳米管的发展和应用. 科学通报, 2015, 60: 3465~3477

Xu B R, Wang J, Huang G S, et al. Development and applications of rolled-up oxide micro/nanotubes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3465~3477, doi: 10.1360/N972015-00703

和光刻的方法直接在基底上制备图形化的牺牲层(图1). 由于有机物光刻胶易溶解于有机溶剂, 这种方法可以制备几乎所有的无机薄膜卷曲结构, 并成为目前最为常用的无机自卷曲微纳米管的制备方法.

自卷曲微纳米管凭借其独特的机械、光学<sup>[9,10]</sup>及电磁学性能<sup>[11,12]</sup>等受到广泛关注. 在光学方面, 其独特的管状结构使其内部存在回音廊模式(whispering gallery mode, WGM)的光学谐振, 以Ⅲ-V族半导体及氧化物制备的微纳米管成为光学谐振腔的优秀候选, 并应用于微型激光器和传感器等方面. 内壁上修饰有Pt或Ag等具有催化作用的材料的微纳米管则可作为微型马达<sup>[13]</sup>, 在含有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的溶液内快速移动, 从而实现对目标分子的输运<sup>[14]</sup>. 如在功能层引入铁磁性材料, 则实现磁场对微纳米管运动的控制<sup>[15]</sup>. 此外, 控制温度亦可控制微纳米管在液体中的运动行为<sup>[16]</sup>. 微纳米管的独特结构已制备成具有二维限制功能的细胞培养皿和细胞监测传感器<sup>[8]</sup>, 使其在细胞研究中也有一席之地. 具有微纳米管微结构的锂电池电极材料独特的“自愈合”作用使其可以在充放电过程中承受较大的应力, 从而提高电池的寿命<sup>[17]</sup>.

氧化物在纳米材料研究领域占据举足轻重的地位. 高光透过率的氧化硅是玻璃、光纤的主要组分. 而在纳米领域, 对红外、可见及紫外光的可透过性和不受磁场干扰的特性使氧化硅成为优秀的衬底和结

构材料. 而二氧化硅的生物兼容性大大拓宽了其在生物方面的应用, 通过表面的硅烷偶联修饰, 很容易在二氧化硅表面修饰特定功能的分子实现其在催化、成像、标记、探测及药物运输和癌症治疗等方面的应用.

除氧化硅外, 其他金属氧化物也已凭借它们独特的性质成为纳米领域研究的热点. 例如氧化铝、氧化锆等氧化物有着高熔点、高硬度、化学稳定性好等特点, 早已作为具有实用价值的陶瓷材料. 氧化钛作为一种廉价的金属氧化物, 具有稳定和化学性质和较高的光催化活性. 其纳米颗粒、纳米薄膜及纳米管状结构在污水处理、有机物降解、太阳能电池方面都有重要应用. 而通过改性修饰后的二氧化钛纳米材料已经成为新型太阳能电池正极的研究发展方向<sup>[18]</sup>. 氧化锡同样是一种重要的金属氧化物半导体材料, 锡的氧化物由于其较高的比容量、较低的嵌锂电位及较低的成本被认为是一种重要的新型锂电池电极材料, 许多过渡金属氧化物(如氧化镍、氧化铟等)同样有着作为锂电池电极材料的潜能<sup>[19]</sup>. 随着研究的不断深入, 对金属氧化物以及对其的修饰改性的研究不断凸显出金属氧化物在纳米材料领域举足轻重的地位和无限的应用前景.

自卷曲氧化物微纳米管则是由SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等氧化物组成的薄膜自卷曲形成的微纳米管. 氧化物

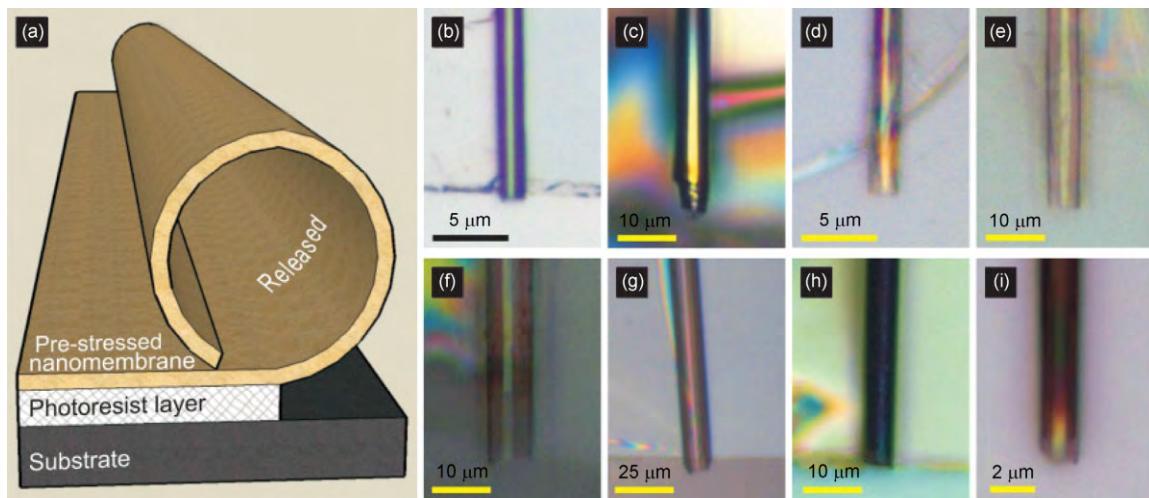


图1 (网络版彩色)(a) 有机光刻胶作为牺牲层的纳米薄膜自卷曲技术示意图; 分别由(b) Pt; (c) Pd/Fe/Pd; (d) TiO<sub>2</sub>; (e) ZnO; (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (g) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; (h) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ag 和(i) 类金刚石薄膜卷曲形成的微纳米管光学显微图<sup>[8]</sup>. Copyright © 2008, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

**Figure 1** (Color online) (a) Schematic diagram illustrating the roll-up process of a nanomembrane into a tube on photoresist. Optical images of rolled-up nanomembranes made out of (b) Pt, (c)Pd/Fe/Pd, (d) TiO<sub>2</sub>, (e) ZnO, (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (g) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, (h) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ag and (i) diamond like carbon<sup>[8]</sup>. Copyright © 2008, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

薄膜材料具有较好的光学性能且成本低廉，已广泛用于光学器件的制备。同时氧化物薄膜材料的高透光率允许研究者直接通过光学显微镜观察其周围及内部状态，可以直接得到相关的图像信息。氧化硅材料因其良好的生物兼容性和易修饰性，使其在微纳米管的生物应用中得到了大量研究，而氧化钛独特的光催化特性亦能应用于微纳米管中，过渡金属氧化物的高比容量则可应用于锂电池方面。另外，一些折射率较高的氧化物材料在微纳米管光学谐振腔中也是不可或缺的。从发明纳米薄膜的自卷曲方法以来，一直有学者投入精力研究氧化物微纳米管的制备、优化及应用。

## 2 氧化物微纳米管的制备

自卷曲微纳米管制备的关键就在于如何得到具有适当内应力梯度的薄膜系统。现有控制应力的方法主要有3类。

第1类方法是通过外延生长得到双层或多层的薄膜结构，通过薄膜材料间的晶格失配产生内应力。该方法主要针对Ⅳ族材料<sup>[1,20~22]</sup>、Ⅲ-V族材料<sup>[3,23~25]</sup>和Ⅱ-VI族<sup>[26]</sup>多层薄膜材料的制备。该方法最大的优势就是其高度的可控性，可以从已有的晶格常数精确计算出通过外延生长得到的薄膜由于晶格失配产生的应力大小，从而对微纳米管的微结构进行精确的设计<sup>[1,27]</sup>。对于多组分的半导体材料，晶格常数通常会随着组分的不同而发生相应的变化，因此可以通过对组分的调控来改变内应力的大小。但由于通过外延生长得到的薄膜厚度可能会低于成膜的临界值，使得薄膜失去了连续性和可塑性，使仅考虑晶格失配的计算方法不再适用。

第2类方法是使用其他非外延生长的真空沉积手段<sup>[28]</sup>。这种方法较外延生长的方法成本大大降低，同时可以通过控制沉积过程的参数改变薄膜内应力的大小，从而得到不同尺寸的微纳米管。

第3类产生内应力的方法是制备1个具有不同热膨胀系数的多层薄膜体系，通过加热或冷却使得不同热膨胀系数的薄膜间产生内应力<sup>[29]</sup>，该方法最大的好处在于可以通过温度控制卷曲的程度，因此可以通过温度的改变实现对微纳米管的几何结构的微调整。

对于氧化物体系的微纳米管，制备具有内应力的薄膜系统主要采用第2类方法。以此为基础，现有

制备氧化物自卷曲微纳米管方法主要有以下2种。

### 2.1 湿法制备法

Mei等人<sup>[8]</sup>在2008年发明的湿法制备自卷曲微纳米管方法，凭借其广泛的适用性成为目前制备自卷曲微纳米管最普遍的方法。通过该方法可以制备得到包括金属、氧化物、氮化物的单组分和多组分符合的自卷曲微纳米管。

湿法制备的步骤如下：首先对洁净基底上旋涂的光刻胶进行曝光和显影的图形化。之后使用真空蒸发镀膜在其表面沉积所需的材料薄膜。通常使用倾斜蒸发的方法(glancing angle deposition, GLAD)使薄膜在一端形成未覆盖的窗口实现定向卷曲<sup>[30]</sup>。薄膜沉积后用有机溶剂去除光刻胶，导致薄膜释放内应力卷曲成管状结构。为避免管状结构在有机溶剂蒸发时受表面张力作用而坍塌，通常采用超临界点干燥法进行干燥。

### 2.2 干法制备法

该方法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为牺牲层旋涂在清洁的基底上。覆盖上具有指定形状的掩模板后进行电子束蒸发制备所需的薄膜。经过烘烤或快速热退火装置将PMMA牺牲层去除掉释放薄膜内应力，使其形成自卷曲微纳米管(图2(a))。

Li等人<sup>[31]</sup>通过该方法得到了金属纳米颗粒修饰的SiO/SiO<sub>2</sub>微纳米管(图2(b)~(e))。通过快速热退火的方式，将金属颗粒的形成过程和薄膜的卷曲过程合并，大大简化了工艺步骤。金属纳米颗粒对微纳米管直径有着显著的影响，在熔融金属的表面张力作用下，纳米薄膜会受到更大的应力，实现更小管径的微纳米管的制备。

## 3 氧化物微纳米管的应用

### 3.1 光学谐振腔

光学谐振腔可以将光波限制在一定的空间内，其在光信号传输、传感等方面都有着广泛的应用<sup>[32]</sup>。Richtmyer<sup>[33]</sup>在1939年提出WGM模式。光波在从光密介质入射到光疏介质时会发生全反射现象，因而在弯曲的高折射率介质内，光可以依靠界面的全反射沿着介质边缘向前传播；如果该弯曲介质形成一个闭合的腔体，则光就会被限制在介质腔内形成稳定

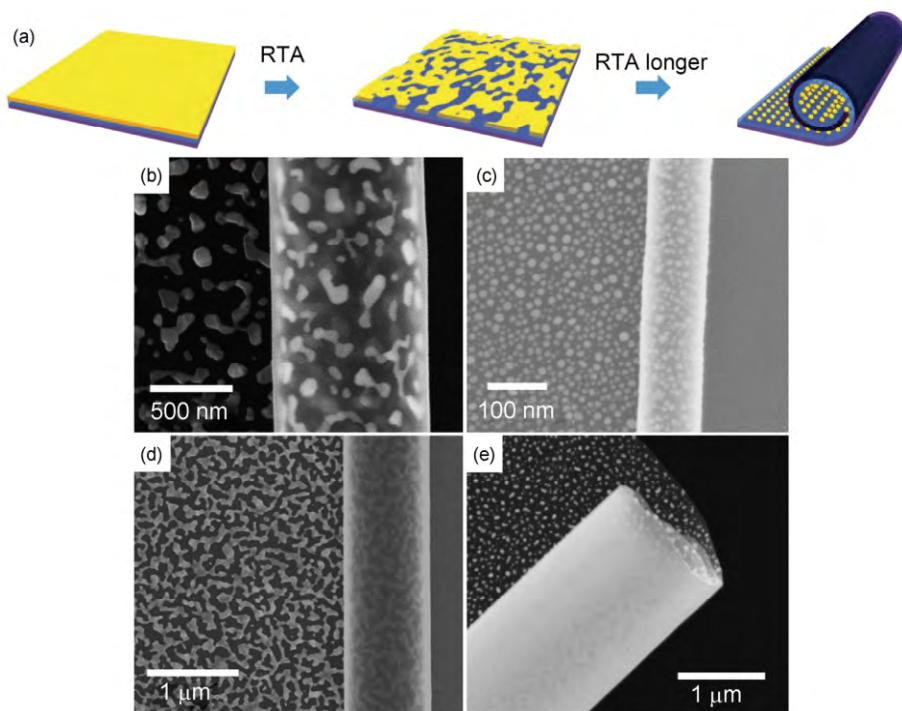


图2 (网络版彩色)(a) 快速热退火法一步制备金属颗粒修饰自卷曲微纳米管示意图; (b)~(e) 金属颗粒修饰的自卷曲  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  微纳米管 SEM 图; (b) 金; (c) 银; (d) 金-银; (e) 铂<sup>[31]</sup>. Copyright © 2013, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

**Figure 2** (Color online) (a) Schematic illustration of nanodroplets formation process and nanomembrane rolling upon a thermal dewetting treatment; SEM images of micro-/nanotube coated with (a) gold, (b) silver, (c) gold/silver alloy, (d) platinum<sup>[31]</sup>. Copyright © 2013, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

的驻波传播,从而形成光学谐振,即WGM谐振。特殊的管状结构使光可以形成WGM在自卷曲微纳米管内进行传播<sup>[34,35]</sup>。品质因子(Q因子)是衡量光学谐振腔优劣的重要参数之一,其表征谐振腔对激发电磁场能量的存储能力。谐振腔损失的能量越小,Q因子就越高。

早在2008年,Mei等人<sup>[8]</sup>就发现了基于自卷曲 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管在光学谐振方面应用的可能。随后,Huang等人<sup>[36]</sup>研究了自卷曲 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管的光学谐振特性。他们在硅衬底上制备了60 μm的圆形及正方形牺牲层,通过腐蚀牺牲层制备了直径为5.5 μm的 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管,并通过光致发光谱(photoluminescence spectra, PL谱)测量得到了微米管的光学谐振模式(图3(c)),由于较薄的管壁、较低的有效折射率、表面粗糙和缺陷等导致的大量光损失,计算得到其Q因子为100左右。虽然得到的Q因子很低,但为微纳米管在光学谐振方面的改进优化提供了可行的研究方向。后继的研究表明 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管谐振腔的Q因子随着管壁厚度的增加管径直径变大而提高<sup>[37]</sup>。而利用原子层沉积 atomic layer deposition, ALD)进行

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面包覆可以对谐振峰位进行线性调控。

自观察到氧化物微米管的光学谐振效应以来,如何提高氧化物微米管的Q因子成为该系列微米管应用的关键。2012年Böttner等人<sup>[38]</sup>制备出Q因子高达5000的 $\text{SiO}_2$ 微米管。他们使用了如图4(a)所示的U型结构牺牲层,在其表面以不同速率蒸发了60 nm的 $\text{SiO}_2$ 层制备出直径为11 μm的 $\text{SiO}_2$ 卷曲微米管。特殊的U型牺牲层使功能层卷曲成桥状结构,避免中部光学谐振较强部分的微米管与基底接触,减小了因管子与衬底接触而造成的光损失,从而有效提高Q因子。进一步的数值模拟和理论计算表明该结构的光学谐振腔其Q因子可以达到 $10^5$ ,远高于测量得到的Q因子,其光损耗主要来自于卷曲后两层薄膜间的空隙,这为进一步提高Q因子提供了研究的方向。

除改善结构缺陷对Q因子的影响,选择更高折射率的薄膜材料也是一种有效提高Q因子的方法。Huang等人<sup>[39]</sup>通过ALD在 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管表面包覆高折射率的 $\text{HfO}_2$ 层进一步提高Q因子。Zhan等人<sup>[40]</sup>基于米氏散射理论计算出微纳米管的材料对Q因子的影响,在理论上证明 $\text{HfO}_2$ 层能提高 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管的Q

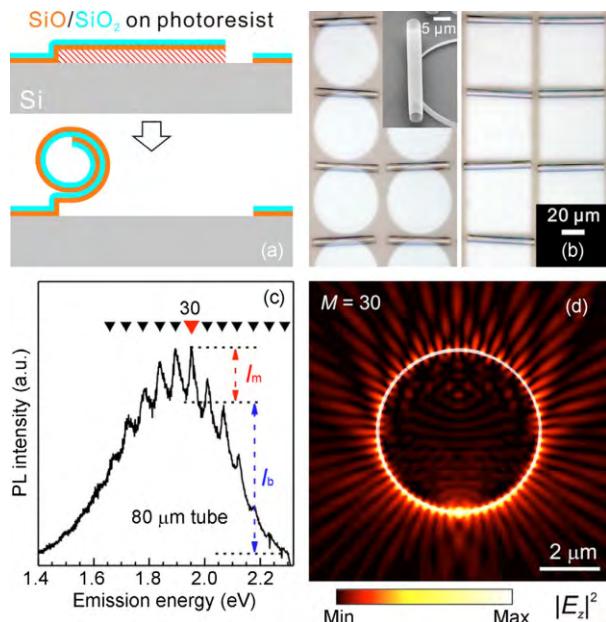


图3 (网络版彩色)(a)自卷曲SiO/SiO<sub>2</sub>微米管制备示意图;(b)光学显微镜照片;(c)微米管的PL谱( $I_m$ 为模式强度, $I_b$ 为背景强度);(d) $M=30$ 谐振模式的电场强度图(FDTD模拟)<sup>[36]</sup>. Copyright © 2009, American Institute of Physics

**Figure 3** (Color online) (a) Schematic diagram illustrating the fabrication process of rolled-up SiO/SiO<sub>2</sub> microtubes; (b) optical microscope images of microtubes; (c) PL spectrum of microtubes. Intensities of the mode and the broad emission band are defined as  $I_m$  and  $I_b$ ; (d) intensity pattern of the electric field for  $M=30$  mode obtained from FDTD simulation<sup>[36]</sup>. Copyright © 2009, American Institute of Physics

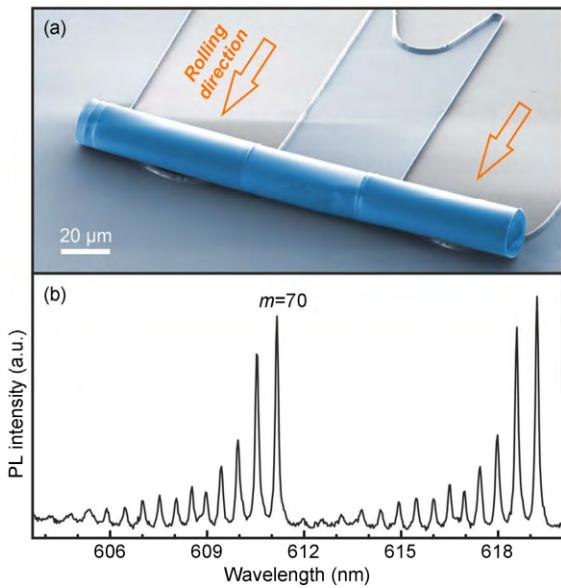


图4 (网络版彩色)(a)U型图案卷曲而成的微米管SEM图;(b)PL谱( $Q \approx 5400$ )<sup>[38]</sup>. Copyright © 2012, Optical Society of America

**Figure 4** (Color online) (a) SEM image of a rolled-up vertical microcavity. The U-shaped pattern used for the roll-up is visible in the background; (b) PL emission signal of a rolled-up microcavity ( $Q \approx 5400$ )<sup>[38]</sup>. Copyright © 2012, Optical Society of America

因子。2013年Böttner等人<sup>[41]</sup>也通过在之前所述的SiO<sub>2</sub>微米管表面包覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或HfO<sub>2</sub>层提高了微米管的Q因子并将其与光纤进行耦合,以期将自卷曲管状光学谐振腔用于集成化的光传输系统。Trommer等人<sup>[42]</sup>则在此基础上,详细讨论了ALD技术对Q因子的提升效果,对于较薄的ALD包覆层,由于其较大的光损失限制了谐振腔在传感方面的应用。随着包覆厚度的增加,谐振峰在位移的同时横磁场模式(TM)会显著增强,使其Q因子提高到3300左右,远远高于无包覆情况下1100的Q因子。

而Wang等人<sup>[43]</sup>使用折射率更高的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>材料(有效折射率 $n_{eff} \approx 1.68$ )制备得到氧化物微米管的光学谐振腔管壁内的场强大小是SiO<sub>2</sub>微纳米管( $n_{eff} \approx 1.10$ )的40倍,因此在未进行表面高折射率材料包覆的情况下Q因子已经达到1600(图5)。为进一步提高Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>微米管谐振腔的Q因子,Zhong等人<sup>[44]</sup>使用ALD进行HfO<sub>2</sub>层对直径为9 μm的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>微米管的修饰。在20~150个循环沉积过程中,随着沉积厚度的增加,有效折射率不断增大,Q因子随之上升,同时谐振峰也随着HfO<sub>2</sub>沉积厚度的增加产生了相应的位移。Madani等人<sup>[45]</sup>于2014年制备出的TiO<sub>2</sub>微米管光学谐振腔Q因子达到3800。

微米管的管状结构使其非常适合作为谐振腔结构,氧化物微米管光学谐振腔由于其高透明度,没有如金属一样的光吸收,使得光能够较多的局域在管壁内,同时也能够更加方便地将管壁内的谐振信号导出进行检测。但是氧化物较低的折射率大大限制了微米管谐振腔的Q因子,因此从结构和材料上进行改进提高其Q因子以期用于谐振腔相关的应用是个重要的研究方向。

### 3.2 传感器

随着对氧化物微米管光学谐振的不断深入研究,其Q因子逐渐提高并超过5000,因此以氧化物微米管为基础的高效光学传感器也应运而生,众多利用光学谐振效应的微米管传感器被相继报道。早在2008年Bernardi等人<sup>[46]</sup>就通过在电子束蒸发制备Si薄膜的过程中通入氧气得到Si/SiO<sub>x</sub>多层薄膜的微米管。由于其谐振模式与折射率紧密相关,随着周围介质的折射率改变谐振峰的位置会发生明显的偏移,利用这种现象可以将其作为折射率计,且最终测得其灵敏度为62 nm/RIU(refractive index unit, 折射率单位)。

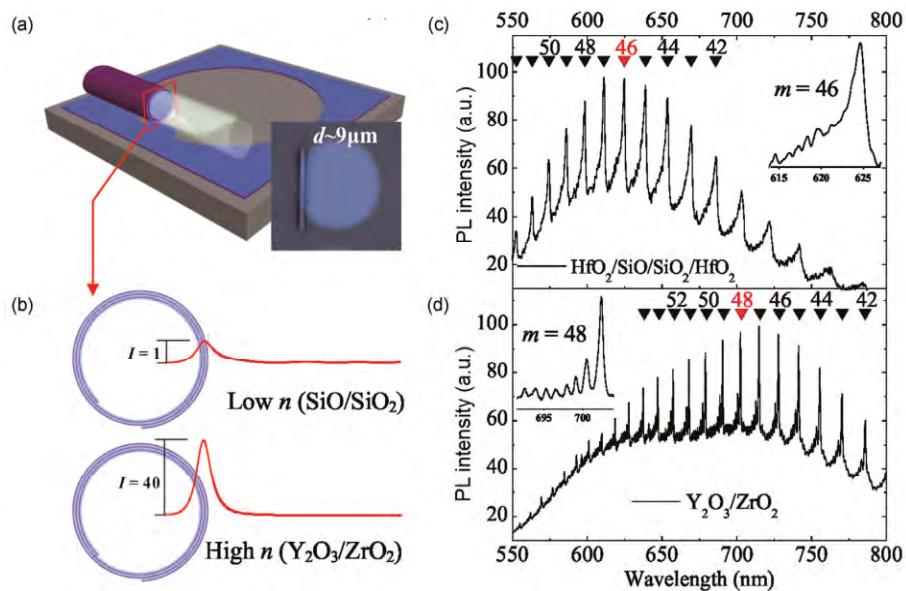


图 5 (网络版彩色)(a)  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  微米管示意图及光学显微图; (b) 在低折射率和高折射率米管内 TE 模式电场强度分布图; (c) 包覆  $\text{HfO}_2$  的  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  微米管的 PL 谱; (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  微米微管的 PL 谱<sup>[43]</sup>. Copyright © 2012, Optical Society of America

**Figure 5** (Color online) (a) Schematic diagram illustrating the fabrication process of a rolled-up  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  micro-tubular cavity; (b) the radial field intensity distributions of the TE modes for the tubes with a low refractive index (upper part) and with a high refractive index (lower part); (c) the PL spectrum of a  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  microtubes coated with  $\text{HfO}_2$ ; (d) The PL spectrum of a  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  microtubes<sup>[43]</sup>. Copyright © 2012, Optical Society of America

随后Huang等人<sup>[39]</sup>利用 $\text{HfO}_2$ 包覆的 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管实现了425 nm/RIU的高灵敏度检测，并将其应用于液体传感器中(图6). Bolaños等人<sup>[47]</sup>之后研究了 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管谐振腔在不同介质(空气及盐水)内的谐振模式，证明高Q因子的微米管是可以用于光流体检测的。

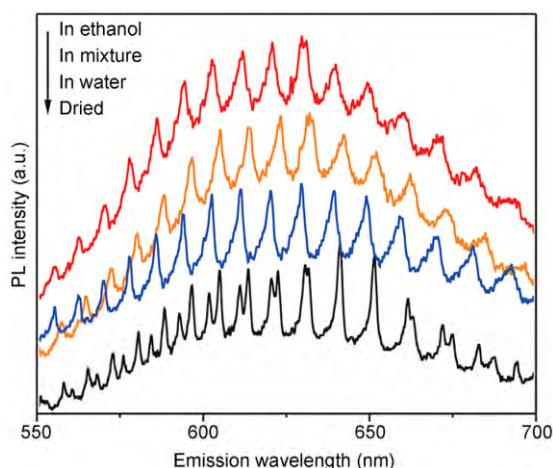


图 6 (网络版彩色) $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管在空气、去离子水、乙醇及乙醇水溶液的 PL 谱<sup>[39]</sup>. Copyright © 2010, American Chemical Society

**Figure 6** (Color online) PL spectra of an optical microtube cavity in air, deionized water, ethanol, and water/ethanol mixture<sup>[39]</sup>. Copyright © 2010, American Chemical Society

如何实现芯片实验室(lab on a chip)一直是科学家们的梦想。微米尺度的传感器也是这种高集成化芯片实验室必不可少的一个组件。2012年的时候Harazim等人<sup>[48]</sup>提出集成化的光流体探测器。该探测器的核心部件为 $\text{SiO}_2$ 自卷曲微米管。光滑的玻璃上通过光刻的方法制备出流体通道，在通道中间的隔断处造出具有凹槽的支撑架，将通过自卷曲方法制备出的 $\text{SiO}_2$ 微米管转移到玻璃片上后便会自动固定于凹槽部分，继而通过ALD包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层稳定结构，经过进一步的加工完成整个集成化传感器的制备(图7)。该传感器可以实时通过谐振峰的变化反映微米管内液体的性质变化，其制备出的Q因子高达2900的微米管谐振腔可以提供高达880 nm/RIU的高灵敏度，并且在制备过程中，他们成功将微米管转移到所需的指定位置，为微米管在集成化实验室的应用提供了很多新的可能。

除了上述对于光流体的探测，Ma等人<sup>[49]</sup>于2013年用表面包覆 $\text{HfO}_2$ 的 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管作为表面分子动力学过程的检测装置。利用自卷曲方法制备出Q因子高达2000的微米管谐振腔，研究水分子和乙醇分子在其表面吸附和脱附的动力学过程。表面的 $\text{HfO}_2$ 层相较于 $\text{SiO}$ 层有着更高的极性，因此对水分子

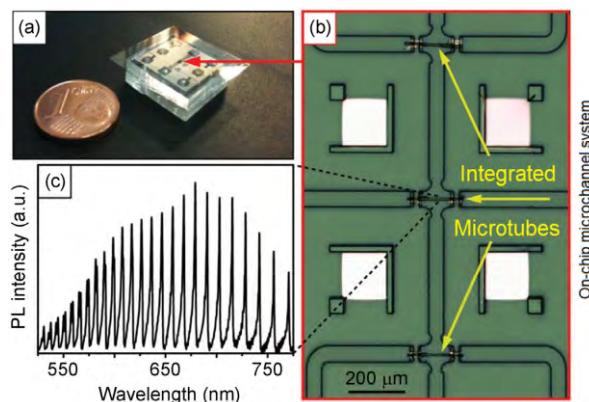


图7 (网络版彩色)(a)光流体探测器照片;(b)含有3个微米管的光流体探测器的光学显微图;(c)微米管的PL谱<sup>[48]</sup>. Copyright © 2012, The Royal Society of Chemistry

**Figure 7** (Color online) (a) Photograph of a fabricated optofluidic sensing chip device; (b) optical microscope image of three microtubes integrated into a microchannel system; (c) background subtracted PL spectrum measured on a microtube integrated into the optofluidic chip sensor<sup>[48]</sup>. Copyright © 2012, The Royal Society of Chemistry

有着较强的吸附作用。将吸附有水的微米管置于干燥环境中,由于水分的不断脱附导致谐振峰随着时间移动,并且这种峰位移动的速率与吸附的线性驱动力模型相符合。而对于极性较小的乙醇分子,在乙醇挥发的同时微米管会吸附空气中的水分子,因此谐振峰的移动存在着一个极大值。该方法成功对乙醇和水分子的吸附脱附过程进行了直观的检测,并与理论预测相符合。

2014年Zhang等人<sup>[50]</sup>通过在微米管进行有机物表面修饰开展湿敏传感研究。通过层层自组装技术(layer-by-layer assembly),在有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面包覆层的自卷曲Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>微米管上修饰湿度敏感的聚丙烯酸/聚乙烯亚胺(PAA/PEI)有机层,将其置于一定湿度的环境中检测谐振峰的位移。结果发现湿度变化引起的谐振峰位移的灵敏度高达130 pm/RH%(relative humidity, 相对湿度)(图8)。

氧化物体系微米管在传感器方面的应用,随着Q因子的不断提高也在不断拓宽。由于其谐振模式对周围环境的变化极为灵敏。随着研究的不断深入和Q因子的不断提高,氧化物微米管将有望应用于细菌检测、单分子检测等微/痕量测量。

### 3.3 细胞生长支架研究

氧化物微米管出色的光学透明性使其可作为观察细胞的培养支架<sup>[8]</sup>。Huang等人<sup>[51]</sup>在2009年详细研

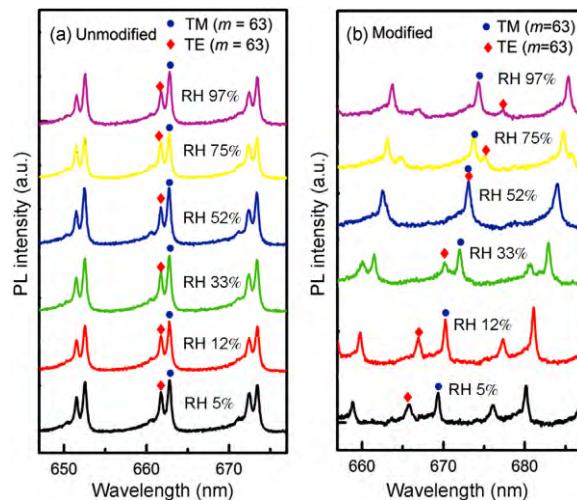


图8 (网络版彩色)PAA/PEI修饰前(a)和修饰后(b)的微米管在不同湿度下的PL谱<sup>[50]</sup>. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry

**Figure 8** (Color online) PL spectra from the center of the tubular microcavity acquired under increasing RH before (a) and after (b) PAA/PEI modification<sup>[50]</sup>. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry

究了酵母细胞在微米管内的生长情况。发现微米管状结构可以对生物细胞进行二维限制,使其仅沿管的轴向方向上生长。他们通过自卷曲技术制备出了SiO/SiO<sub>2</sub>微米管阵列,通过ALD在表面包覆一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>稳定结构后作为酵母细胞的培养皿。细胞可以在表面光滑的无毒氧化物自卷曲微米管内进行生长、分裂等一系列生物过程。该项研究发现随着微米管直径的变化,细胞在微米管内的分裂过程也明显的不同:在直径较大的微米管内,其分裂行为和速率与其在无束缚的三维空间内近似,其生长和分裂过程不受任何限制;但随着微米管直径的减小,细胞开始受到二维束缚,仅能沿轴向方向进行生长和分裂,仅能看到一维排列的细胞链。

2011年Smith等人<sup>[52]</sup>使用HfO<sub>2</sub>包覆的SiO/SiO<sub>2</sub>微米管作为培养皿,通过微流体泵对细胞进行牵引将其捕获进微米管内,使细胞进入远小于其细胞直径的微米管内。细胞进入提高了微米管的Q因子,同时峰位产生了位移。研究人员将其归结于细胞进入微米管后的膨胀作用使得微米管卷曲薄膜间间隙减小甚至消失,导致有效折射率提高引起的Q因子提高和管径发生改变引起的谐振峰移动。

而Xi等人<sup>[53]</sup>利用内壁修饰多层十八烷基膦酸的自卷曲SiO/SiO<sub>2</sub>微米管,进行单个HeLa癌细胞和人视网膜色素上皮细胞(retinal pigment epithelial cells, RPEI cells)的培养研究。将含有细胞的溶液滴加到

$\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管阵列上, 细胞便会进入到管内进行生长和分裂。荧光标记后的研究表明, 当管径较大时, 细胞可以进行正常的有丝分裂(图9(b)); 而当管径低于 $10 \mu\text{m}$ 时, 细胞在有丝分裂过程中容易产生染色体分离错误而导致微核的产生(图9(c)的箭头处)。Koch等人<sup>[54]</sup>研究了U2OS细胞(human osteosarcoma cells, 人骨肉瘤细胞)在微米管内的生长和分裂行为。发现细胞在 $8 \mu\text{m}$ 以下的微米管内生长受限, 而细胞在这种小管径的微米管进行分裂时容易发生分裂错误, 导致细胞在较小管径内的成活率明显降低。此外, Sigusch等人<sup>[55]</sup>利用 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管模拟牙质结构研究粪肠球菌在管状结构内的传播特性, 以寻找其使

牙髓致病的原因。而Magdanz等人<sup>[56]</sup>则研究了精子在微米管限制下的动力学过程。

氧化物的无毒性和生物兼容性使这类具有二维限制作用的细胞培养皿可以直接观测细胞在限制条件下的活动。而成熟的氧化物微米管阵列制备技术使得针对大量细胞单体研究成为可能。随着自卷曲技术日臻成熟, 学者们利用微米管阵列能够更加直观地研究单个细胞的行为, 系统地了解包括肿瘤细胞或癌细胞在内的各类细胞的分裂及突变过程。而将微米管灵敏的光学检测特性与细胞研究相结合则可以得到更多细胞的相关信息, 随着该方面的深入研究, 氧化物微米管内的细胞研究将成为一种新颖

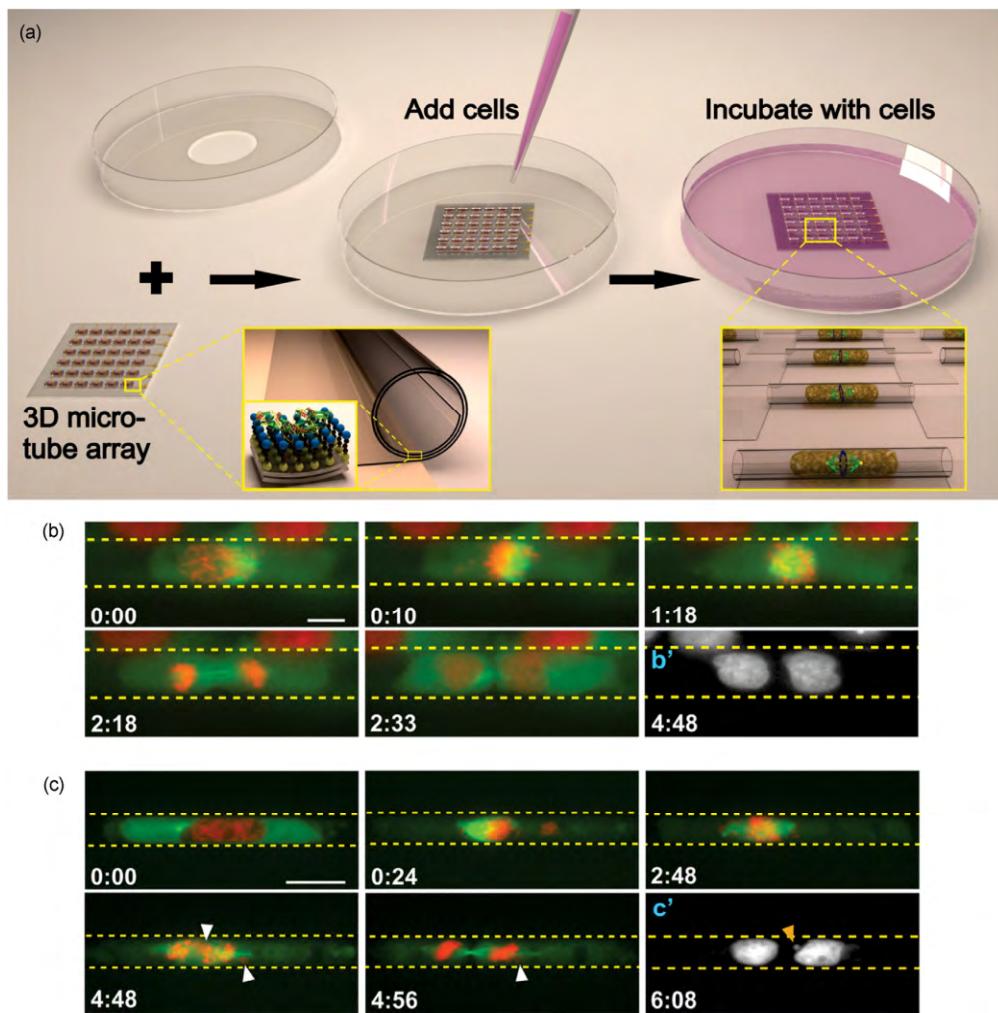


图9 (网络版彩色)(a) 细胞培养示意图; HeLa 细胞在  $13 \mu\text{m}$  (b) 和  $9 \mu\text{m}$  (c) 微米管内进行有丝分裂的时间推移图(虚线代表微米管管壁)<sup>[53]</sup>. Copyright © 2014, American Chemical Society

Figure 9 (Color online) (a) Schematic depicting the 3D tubular platform array cocultured with living cells for studying single cell behaviors; time-lapse projections of HeLa cells dividing in  $13 \mu\text{m}$  (b) and  $9 \mu\text{m}$  (c) microtubes<sup>[53]</sup>. Copyright © 2014, American Chemical Society

的细胞研究手段.

### 3.4 锂离子电池正极材料

锂电池已经广泛应用于各种便携式电子产品. 但目前传统的电极材料较低的能量密度却限制了锂电池在电动汽车、混合电动汽车等大型能源系统中的应用<sup>[57]</sup>. 为改善锂电池的性能, 研究者们都在积极寻找石墨正极材料的替代物. 金属氧化物由于其较高的理论容量、环境友好、成本低廉等优点受到了广泛关注<sup>[58]</sup>. 但其也有不可忽视的缺点: 一方面金属氧化物具有较低的导电性能和电荷的传输效率; 另外, 一般的金属氧化物电极容易在充放电过程中的体积和应力变化产生粉末化<sup>[59]</sup>, 严重影响了锂电池的循环寿命.

自卷曲管状结构在锂电池正电极方面有着得天独厚的优势. 其纳米薄膜结构为锂离子的传输和电荷的转移提供了良好的途径; 而自卷曲薄膜间形成的空隙增大了电极材料的比表面积, 提高了反应的速率. 同时, 纳米薄膜的微纳管结构提供了优秀的机械性能, 管状结构提供的弹性缓冲了在充放电过程中产生的应力和体积变化, 可以有效延长循环寿

命. Ji等人<sup>[17]</sup>于2010年制备了RuO<sub>2</sub>和碳的复合薄膜, 并通过自卷曲技术形成微米管作为锂电池正极. 这类有着较高电容量的金属氧化物RuO<sub>2</sub>作为电极的功能材料、而有着较高稳定性和导电性的碳作为支撑电极的结构材料, 同时克服了金属氧化物导电性较差的缺点. 在C/16条件下的充放电循环过程中, 该电极在开始几次循环的时候由于SEI膜的生成, 发生了如同RuO<sub>2</sub>粉末电极一样的比容量快速下降的现象. 但随着充放电循环的进行, RuO<sub>2</sub>粉末的比容量继续下降, 而在碳材料和管状结构的支撑作用下, RuO<sub>2</sub>/C复合薄膜电极的比容量开始上升, 产生了“自愈合”(self-wound)效应, 并最终回复到初始比容量的大小(约1000 mAh/g, 高于其理论比容量806 mAh/g<sup>[60]</sup>).

此后Chen等人<sup>[61]</sup>进一步研究了金属氧化物和碳材料的复合薄膜体系. 他们制备的GeO<sub>2</sub>(理论比容量为1100 mAh/g<sup>[62]</sup>)和石墨烯的复合自卷曲薄膜体系作为锂电池正极, 在0.1 C的充放电条件下, 其比容量在100次循环内基本保持在919 mAh/g; 而在1 C的充放电条件下循环700次, 其比容量仍能高达821 mAh/g(图10). 多层管状结构的结构稳定性、较大的比表面积、较短的扩散路径和石墨烯提供的良好导电

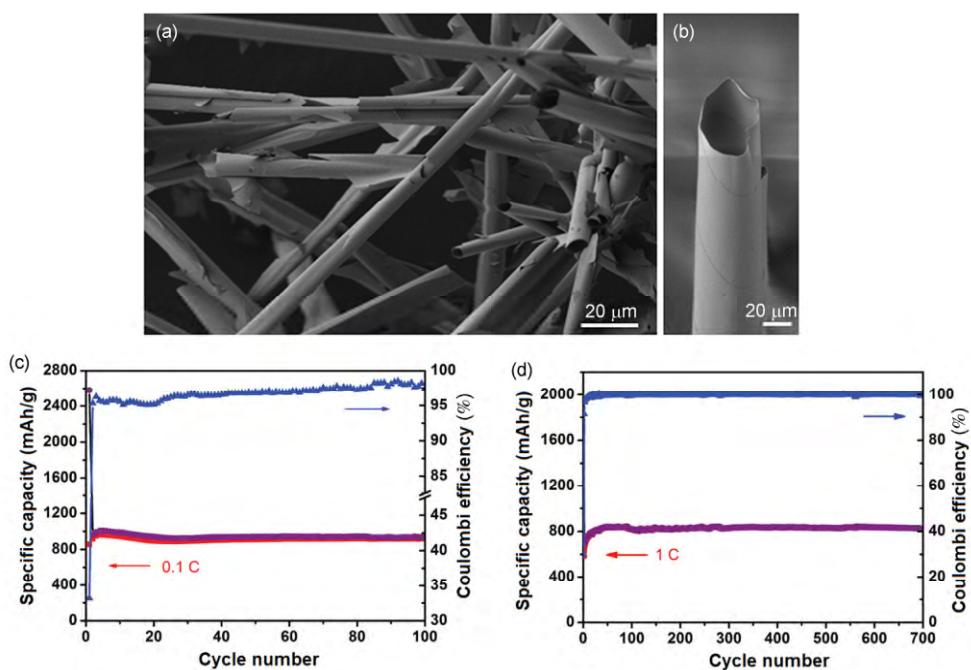


图10 (网络版彩色)多层GeO<sub>2</sub>/石墨烯微米管的SEM图(a), (b); GeO<sub>2</sub>/石墨烯微米管电极在0.1 C下(c)和1 C下(d)的循环测试图<sup>[60]</sup>. Copyright © 2013, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

**Figure 10** (Color online) SEM images of multilayer graphene/GeO<sub>2</sub> tubular structures(a), (b). Cycling performance at a current rate of 0.1 C (c) and 1 C (d)<sup>[60]</sup>. Copyright © 2013, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

性共同保证了 $\text{GeO}_2$ /石墨烯复合自卷曲薄膜电极在高倍率的多次循环下比容量不产生明显的下降。

Sun等人<sup>[63]</sup>于2014年对 $\text{NiO}$ 自卷曲薄膜正极材料特性的研究表明, 其在1.5 C条件下循环1400次仍能保持原有比容量(721 mAh/g), 并且即使经过50 C(35.4 Ah/g)的高倍率充放电循环, 其比容量也可以在较小倍率下恢复到原有比容量, 该电极是有着极高稳定性的长寿命电极。而Liu等人<sup>[64]</sup>通过自卷曲技术制备出了能在1600 mAh/g的充放电条件下保持854 mAh/g比容量的无定型 $\text{SnO}_2$ 卷曲薄膜电极。

除了对金属氧化物的研究, Zhang等人<sup>[65]</sup>制备了 $\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$ 双层结构的微米管, 并将其应用于锂电池的正极。作为取代石墨电极的首选材料, 硅材料在充放电过程中的剧烈体积变化却使得其无法作为稳定的电极材料。而微米管的圆形薄膜结构可以很好地克服这种体积膨胀效应。外层薄膜采用氧含量较高的氧化硅作为缓冲应力的结构支撑材料, 而内层薄膜采用氧含量较低的氧化硅, 其含有较多具有化学活性的硅为锂电池电极提供了较高的比容量。由此得到了稳定的高达1300 mAh/g的锂电池电极。

将卷曲型氧化物微纳管应用于锂电池正极方面的研究尚处起步阶段, 金属氧化物和氧化硅材料提供的高比容量使其足以替代传统的石墨电极材料。而卷曲形成的管状结构以其优秀的机械性能有效地缓冲了充放电过程中产生的应力, 减小了体积变化对电极材料的影响, 使得这些高比容量的电极材料拥有高稳定性, 成为这些高比容量材料应用于锂电池方面的有效手段。

### 3.5 自驱动引擎

自驱动引擎利用化学反应将化学能转换为机械能作为微纳引擎的动力源。其基本原理是利用溶液中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生 $\text{O}_2$ 推动微纳引擎运动。管状微纳引擎通过在内壁上修饰具有催化活性的材料(Ag, Pt等)促进 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在管内的分解产生大量气体推动微纳引擎<sup>[66]</sup>。而通过薄膜自卷曲技术制备得到的管状自驱动引擎有着制备方法简单、形貌大小可控、运动速度快、结构材料稳定的优点, 并可以进行功能化修饰, 以实现分子或药物运输和运动的定向控制。

研究者们通过自卷曲方法已经成功制备了Pt/Au/Fe/Ti<sup>[13]</sup>, Ti/Fe/Au/Ag<sup>[8]</sup>, Ti/Fe/Pt<sup>[67]</sup>, Ti/Co/Pt<sup>[68]</sup>等多种微纳引擎, 但鲜见对于氧化物材料微纳引擎的研究。直至2012年, Harazim等人<sup>[69]</sup>在 $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ 微米管管壁上修饰了金颗粒, 制备了具有催化活性的氧化物体系自驱动引擎。而Li等人<sup>[31]</sup>通过干法制备方法, 一步得到表面有Pt纳米颗粒的 $\text{SiO}/\text{TiO}_2$ 微米管作为可在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 内运动的自推动微米引擎。通过控制Pt催化层的厚度和退火温度在表面得到了不同粒径和密度的Pt纳米颗粒, 在10%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中最高达到了1950  $\mu\text{m}/\text{s}$ 的速率。Giudicatti等人<sup>[70]</sup>则改变思路, 不再采用传统催化分解 $\text{H}_2\text{O}_2$ 推动微米管运动的方法, 通过制备具有催化作用的 $\text{TiO}_2$ 微米管, 在紫外光的照射下分解水和有机物产生动力。二氧化钛内壁和外壁在光解时产生的离子数量有所差异, 同时外壁产生的离子会扩散的更快, 这种浓度的差异导致管内产生流体的流动, 以此推动微米管前进。

尚处起步阶段的氧化物自卷曲管状结构的研究已在自驱动引擎崭露头角。氧化物较金属稳定性更高, 毒性更小, 生物兼容性更佳, 成本也更低。由于现在自驱动引擎的动力来源仍主要依靠贵金属材料的催化作用, 想要制备真正无毒无害的氧化物自驱动引擎仍需更多的探索。为实现精确导向的目标分子及药物运输, 如何对自驱动引擎的运动进行更加有效、精准的控制也是该领域的一大研究热点。

## 4 结语

自卷曲微纳管以其直接简便的制备方法、优秀的可控性及可修饰性使其在材料科学、化学、生物学等领域都有着广泛的应用前景。氧化硅微纳管也因其优秀的光学特性、生物兼容性和结构性能被应用于光学谐振、传感、生物研究等多方面。同样低成本的氧化钛的微纳管则具有独特的半导体特性, 在光学及光化学领域大放异彩。具有高折射率的 $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ 材料则可以制备出具有高Q因子的光学谐振腔。拥有优秀电学性能的氧化物材料在自卷曲技术的支持下有希望成为新一代的锂电池电极。随着研究的深入, 相信在将来会有越来越多的应用, 并能将定位、检测、改性等功能集成于一个微纳管内, 形成一个微米级别的管内实验室, 实现更多复杂的功能。

## 参考文献

- 1 Golod S V, Prinz V Y, Mashanov V I, et al. Fabrication of conducting GeSi/Si micro- and nanotubes and helical micro-coils. *Semicond Sci Technol*, 2001, 16: 181–185
- 2 Huang G, Mei Y. Thinning and shaping solid films into functional and integrative nanomembranes. *Adv Mater*, 2012, 24: 2517–2546
- 3 Prinz V Y, Seleznev V A, Gutakovskiy A K, et al. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. *Physica E*, 2000, 6: 828–831
- 4 Prinz V Y. A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices. *Microelectron Eng*, 2003, 69: 466–475
- 5 Nastaushev Y V, Prinz V Y, Svitashova S N. A technique for fabricating Au/Ti micro- and nanotubes. *Nanotechnology*, 2005, 16: 908–912
- 6 Songmuang R, Jin-Phillipp N Y, Mendach S, et al. Single rolled-up SiGe/Si microtubes: Structure and thermal stability. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 021913
- 7 Songmuang R, Deneke C, Schmidt O G. Rolled-up micro- and nanotubes from single-material thin films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 223109
- 8 Mei Y, Huang G, Solovev A A, et al. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers. *Adv Mater*, 2008, 20: 4085–4090
- 9 Mendach S, Songmuang R, Kiravittaya S, et al. Light emission and wave guiding of quantum dots in a tube. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 111120
- 10 Songmuang R, Rastelli A, Mendach S, et al. SiO<sub>x</sub>/Si radial superlattices and microtube optical ring resonators. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 91905
- 11 Cavallo F, Songmuang R, Schmidt O G. Fabrication and electrical characterization of Si-based rolled-up microtubes. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 143113
- 12 Müller C, Khatri M S, Deneke C, et al. Tuning magnetic properties by roll-up of Au/Co/Au films into microtubes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 102510
- 13 Solovev A A, Mei Y, Bermúdez Ureña E, et al. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles. *Small*, 2009, 5: 1688–1692
- 14 Mei Y, Solovev A A, Sanchez S, et al. Rolled-up nanotech on polymers: From basic perception to self-propelled catalytic microengines. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2109–2119
- 15 Solovev A A, Sanchez S, Pumera M, et al. Magnetic control of tubular catalytic microbots for the transport, assembly, and delivery of micro-objects. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2430–2435
- 16 Soler L, Martinez-Cisneros C, Swiersy A, et al. Thermal activation of catalytic microjets in blood samples using microfluidic chips. *Lab Chip*, 2013, 13: 4299–4303
- 17 Ji H, Wu X, Fan L, et al. Self-wound composite nanomembranes as electrode materials for lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 4591–4595
- 18 Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*, 2007, 107: 2891–2959
- 19 Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem Rev*, 2013, 113: 5364–5457
- 20 Cavallo F, Songmuang R, Ulrich C, et al. Rolling up SiGe on insulator. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 193120
- 21 Schmidt O G, Eberl K. Nanotechnology: Thin solid films roll up into nanotubes. *Nature*, 2001, 410: 168
- 22 Huang M, Boone C, Roberts M, et al. Nanomechanical architecture of strained bilayer thin films: From design principles to experimental fabrication. *Adv Mater*, 2005, 17: 2860–2864
- 23 Vaccaro P O, Kubota K, Aida T. Strain-driven self-positioning of micromachined structures. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 2852
- 24 Jin-Phillipp N Y, Thomas J, Kelsch M, et al. Electron microscopy study on structure of rolled-up semiconductor nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 33113
- 25 Thurmer D J, Deneke C, Mei Y, et al. Process integration of microtubes for fluidic applications. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 223507
- 26 Hu J Q, Bando Y, Zhan J H, et al. Single-crystalline nanotubes of IIB-VI semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 113107
- 27 Liu F, Lagally M G, Zang J. Nanomechanical architectures: Mechanics-driven fabrication based on crystalline membranes. *MRS Bull*, 2009, 34: 190–195

- 28 Huang M, Cavallo F, Liu F, et al. Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes. *Nanoscale*, 2011, 3: 96–120
- 29 Khang D Y, Jiang H, Huang Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. *Science*, 2006, 311: 208–212
- 30 Hawkeye M M, Brett M J. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. *J Vac Sci Technol A*, 2007, 25: 1317
- 31 Li J, Zhang J, Gao W, et al. Dry-released nanotubes and nanoengines by particle-assisted rolling. *Adv Mater*, 2013, 25: 3715–3721
- 32 Vahala K J. Optical microcavities. *Nature*, 2003, 424: 839–846
- 33 Richtmyer R D. Dielectric resonators. *J Appl Phys*, 1939, 10: 391
- 34 Li X. Self-rolled-up microtube ring resonators: A review of geometrical and resonant properties. *Adv Opt Photonics*, 2011, 3: 366–387
- 35 Wang J, Zhan T, Huang G, et al. Optical microcavities with tubular geometry: Properties and applications. *Laser Photonics Rev*, 2014, 8: 521–547
- 36 Huang G S, Kiravittaya S, Bolaños Quiñones V A, et al. Optical properties of rolled-up tubular microcavities from shaped nanomembranes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 141901
- 37 Bolaños Q V, Huang G, Plumhof J D, et al. Optical resonance tuning and polarization of thin-walled tubular microcavities. *Opt Lett*, 2009, 34: 2345–2347
- 38 Böttner S, Li S, Trommer J, et al. Sharp whispering-gallery modes in rolled-up vertical SiO<sub>2</sub> microcavities with quality factors exceeding 5000. *Opt Lett*, 2012, 37: 5136–5138
- 39 Huang G, Bolaños Quiñones V A, Ding F, et al. Rolled-up optical microcavities with subwavelength wall thicknesses for enhanced liquid sensing applications. *ACS Nano*, 2010, 4: 3123–3130
- 40 Zhan T, Xu C, Zhao F, et al. Optical resonances in tubular microcavities with subwavelength wall thicknesses. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 211104
- 41 Böttner S, Li S, Jorgensen M R, et al. Vertically aligned rolled-up SiO<sub>2</sub> optical microcavities in add-drop configuration. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 251119
- 42 Trommer J, Böttner S, Li S, et al. Observation of higher order radial modes in atomic layer deposition reinforced rolled-up microtube ring resonators. *Opt Lett*, 2014, 39: 6335–6338
- 43 Wang J, Zhan T, Huang G, et al. Tubular oxide microcavity with high-index-contrast walls: Mie scattering theory and 3D confinement of resonant modes. *Opt Express*, 2012, 20: 18555–18567
- 44 Zhong J, Wang J, Huang G, et al. Effect of physisorption and chemisorption of water on resonant modes of rolled-up tubular microcavities. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8: 531
- 45 Madani A B, Böttner S, Jorgensen M R, et al. Rolled-up TiO<sub>2</sub> Optical microcavities for telecom and visible photonics. *Opt Lett*, 2014, 39: 189–192
- 46 Bernardi A, Kiravittaya S, Rastelli A, et al. On-chip Si/SiO<sub>x</sub> microtube refractometer. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 0941069
- 47 Bolaños Quiñones V A, Ma L, Li S, et al. Localized optical resonances in low refractive index rolled-up microtube cavity for liquid-core optofluidic detection. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 151107
- 48 Harazim S M, Bolaños Quiñones V A, Kiravittaya S, et al. Lab-in-a-tube: On-chip integration of glass optofluidic ring resonators for label-free sensing applications. *Lab Chip*, 2012, 12: 2649–2655
- 49 Ma L, Li S, Quiñones V A B, et al. Dynamic molecular processes detected by microtubular opto-chemical sensors self-assembled from restrained nanomembranes. *Adv Mater*, 2013, 25: 2357–2361
- 50 Zhang J, Zhong J, Fang Y F, et al. Roll up polymer/oxide/polymer nanomembranes as a hybrid optical microcavity for humidity sensing. *Nanoscale*, 2014, 6: 13646–13650
- 51 Huang G, Mei Y, Thurmer D J, et al. Rolled-up transparent microtubes as two-dimensionally confined culture scaffolds of individual yeast cells. *Lab Chip*, 2009, 9: 263–268
- 52 Smith E J, Schulze S, Kiravittaya S, et al. Lab-in-a-tube: Detection of individual mouse cells for analysis in flexible split-wall microtube resonator sensors. *Nano Lett*, 2011, 11: 4037–4042
- 53 Xi W, Schmidt C K, Sanchez S, et al. Rolled-up functionalized nanomembranes as three-dimensional cavities for single cell studies. *Nano Lett*, 2014, 14: 4197–4204
- 54 Koch B, Sanchez S, Schmidt C K, et al. Confinement and deformation of single cells and their nuclei inside size-adapted microtubes. *Adv Health Mater*, 2014, 3: 1753–1758
- 55 Sigusch B W, Kranz S, Klein S, et al. Colonization of enterococcus faecalis in a new SiO/SiO<sub>2</sub>-microtube *in vitro* model system as a function of tubule diameter. *Dent Mater*, 2014, 30: 661–668
- 56 Magdanz V, Koch B, Sanchez S, et al. Sperm dynamics in tubular confinement. *Small*, 2015, 11: 781–785

- 57 Taberna P L, Mitra S, Poizot P, et al. High rate capabilities  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat Mater*, 2006, 5: 567–573
- 58 Poizot P, Laruelle S, Gruegeon S, et al. Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 59 Long J W, Dunn B, Rolison D R, et al. Three-dimensional battery architectures. *Chem Rev*, 2004, 104: 4463–4492
- 60 Zhukovskii Y F, Balaya P, Kotomin E A, et al. Evidence for interfacial-storage anomaly in nanocomposites for lithium batteries from first-principles simulations. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 58302
- 61 Chen Y, Yan C, Schmidt O G. Strain-driven formation of multilayer graphene/ $\text{GeO}_2$  tubular nanostructures as high-capacity and very long-life anodes for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1269–1274
- 62 Feng J K, Lai M O, Lu L. Influence of grain size on lithium storage performance of germanium oxide films. *Electrochim Acta*, 2012, 62: 103–108
- 63 Sun X, Yan C, Chen Y, et al. Three-dimensionally “curved” NiO nanomembranes as ultrahigh rate capability anodes for Li-ion batteries with long cycle lifetimes. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300912
- 64 Liu X, Zhang J, Si W, et al. High-rate amorphous  $\text{SnO}_2$  nanomembrane anodes for Li-ion batteries with a long cycling life. *Nanoscale*, 2015, 7: 282–288
- 65 Zhang L, Deng J, Liu L, et al. Hierarchically designed  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_y$  bilayer nanomembranes as stable anodes for lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2014, 26: 4527–4532
- 66 Huang G, Wang J, Mei Y. Material considerations and locomotive capability in catalytic tubular microengines. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6519–6525
- 67 Sanchez S, Solovev A A, Harazim S M, et al. Microbots swimming in the flowing streams of microfluidic channels. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 701–703
- 68 Li J, Lu B, Shen Z, et al. Magnetic and meniscus-effect control of catalytic rolled-up micromotors. *Microelectron Eng*, 2011, 88: 1792–1794
- 69 Harazim S M, Xi W, Schmidt C K, et al. Fabrication and applications of large arrays of multifunctional rolled-up  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  microtubes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2878–2884
- 70 Giudicatti S, Marz S M, Soler L, et al. Photoactive rolled-up  $\text{TiO}_2$  microtubes: Fabrication, characterization and applications. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 5892–5901

## Development and applications of rolled-up oxide micro/nanotubes

XU BoRui<sup>1</sup>, WANG Jiao<sup>2</sup>, HUANG GaoShan<sup>1</sup> & MEI YongFeng<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

<sup>2</sup> School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China

Micro/nanotubes fabricated via self-rolled-up nanotechnology have wide potential applications in materials science, chemistry and biology due to their simple fabrication methods and splendid physical and chemical properties. Oxides, with great stability, crystal structure and optical properties, especially unique semiconductor properties, magnetic and electrical properties of some oxides, become common materials of rolled-up micro-/nanotubes. This review introduces the principles and methods of self-rolled-up micro/nanotubes' fabrications, and the applications in optical resonant cavities, sensors, cell study, anodes of Li ion batteries, self-propel engines.

**micro/nanotube, self-rolled-up, oxide, nanomembrane**

doi: 10.1360/N972015-00703