中国科学: 化学

2017年 第47卷 第1期:14~28

chemcn.scichina.com

SCIENTIA SINICA Chimica

评述 自驱动微马达专题



卷曲管状微马达的调控和应用

张培赟<sup>1,2</sup>,黄高山<sup>2\*</sup>,门传玲<sup>1</sup>,梅永丰<sup>2\*</sup>

上海理工大学能源与动力工程学院,上海 200093
 复旦大学材料科学系,上海 200433
 国家自然科学基金(编号: 51475093, 51322201)和上海市科委重点项目(编号: 14JC1400200)资助
 \*通讯作者, E-mail: gshuang@fudan.edu.cn; yfm@fudan.edu.cn

收稿日期: 2016-07-22; 接受日期: 2016-09-23; 网络版发表日期: 2016-12-29

**摘要** 通过纳米薄膜自卷曲技术制备而成的微马达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.这种微马达从外界获取能量,实现了在低雷诺数环境下模 仿自然界中的生物运动.本文详细介绍了自卷曲微米管的制备工艺和运动控制(包括速度控制和方向控制), 并综述了近几年微马达应用于化学、生物医药、环境科学等领域的研究成果.

关键词 微管,卷曲,微马达,运动控制,应用

# 1 引言

1966年的电影《奇异的航行》引起了全世界的关注,这部电影描述了五名医生被缩小成几百万分之一 置于水中,注射进人体内进行手术,任务完成后经眼 睛逃出的故事.50年后的今天,这样的桥段已经不仅 存在于好莱坞电影,科研工作者已经赶上了好莱坞的 想象力.随着科技的高速发展,科研工作者已经能够 制备出微纳尺度的机电设备,典型如微马达<sup>[1-5]</sup>.这种 小小的人造机器经过研究具有越来越多的功能,对于 微电子学、光学、生物医学以及环境科学等领域产 生了重大的影响.目前,对于微马达的研究面临着两 个挑战:(1)在微/纳米级别的运动中,布朗运动尤其重 要,甚至能够明显影响微马达的运动;(2)来自周围介 质黏滞力的影响变大.这种影响是由雷诺数*Re=pvD/η* 决定的,其中*D*指特征尺寸,*p*和*η*是指周围介质的密度 和黏滞系数.由于*η*足够大,导致*Re*足够小,所以惯性

力几乎可以忽略不计,介质对微马达的运动就显得非 常重要[6.7]. 传统方法中, 需要通过外加电场和磁场等 对微小物体进行控制<sup>[8~10]</sup>. 但是这些方法很难对单个 微马达进行精细的调控. 另外, 光镊方法虽然能够通 过光强梯度来对单个物体进行控制,但是这种方法又 太过费时费力[11,12]. 事实上,经过近百万年的进化,自 然界建立了将周围环境的化学能转化为物质运输所 需能量的方法<sup>[2,13]</sup>.例如,驱动蛋白利用了三磷酸腺苷 水解产生的丰富的能量完成结构的变化和细胞微管 的定向运动[13]. 科研工作者一直致力于在驱动蛋白基 础上研发一种混合微马达, 然而, 其所需的复杂的环 境条件影响了这种微马达进一步发展[2]. 所以, 通过模 仿生物马达的机制,制备一种多功能的微马达受到了 科研工作者的广泛关注. 迄今为止, 经过科研工作者 的努力探索,已有几种人造微马达面世.在Whitesides 研究组<sup>[14]</sup>早期的研究中发现,将沉积有铂(Pt)的"小船" 放置于过氧化氢(H2O2)溶液中, Pt催化H2O2溶液产生

引用格式: 张培赟,黄高山,门传玲,梅永丰. 卷曲管状微马达的调控和应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 14-28 Zhang P, Huang G, Men C, Mei Y. Manipulation and applications of rolled-up microtubular engine. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 14-28, doi: 10.1360/N032016-00151

© 2016 《中国科学》杂志社

www.scichina.com

的氧气(O2)气泡能够推动"小船"运动. 进一步的研究 表明,金属异质结构(如双金属纳米棒和双体球)能够 在H2O2溶液中定向运动<sup>[15]</sup>.虽然研究人员进行了大 量的实验希望能够了解该类自催化微马达的运动机 制,但是基于独立实验推导出来的运动机制仍然存在 分歧[2,16-19]. 特别是纳米棒(纳米线)形态的催化微马达, 因为其极小的体积加上催化过程产生的气泡没有腔体 进行收集而是直接在液体中扩散,无法在光学显微镜 下观察到气泡的生成和运动,所以科研工作者基于各 自的实验结果提出了不同的运动模型,主要有自电泳 模型<sup>[20]</sup>、界面张力模型<sup>[21]</sup>、布朗运动模型<sup>[22,23]</sup>等.相 对于纳米棒和纳米球,最近的微管马达由于其独特的 微管状结构具有明显高效推进的优势[24]. 这种微管马 达的运动机理大多是通过催化反应在微管内部分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生气泡并排出,反推动微管结构向前运动<sup>[24-26]</sup>. 这种特殊结构的微马达能够达到很高的速度,而且原 理简单、易于观察,在生物医药领域具有很大的应用 前景,已引起科研工作者极大的兴趣<sup>[25~28]</sup>. 迄今为止, 管状微马达都是通过模板辅助法[26,27]或者卷曲纳米技 术合成的[24,28,29],其直径从几十纳米到几十微米可调, 为管状微马达在未来投入实际应用带来极大的便利. 但是由于高溶度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液容易腐蚀生物体的皮肤 以及氧化脂质层,而且当H2O2溶液大量进入血液中,其 至会导致动脉或者静脉的气体栓塞,这为其实际应用 带来困难.因此,开发利用新原理及具有新的几何结 构的微马达, 避免使用H2O2或降低所用H2O2浓度, 具 有重要的现实意义.

针对卷曲管状微马达近期的快速发展,本文综述 了该类微马达在运动机制、调控和应用方面的最新 进展.部分由其他方式构成的管状微马达,由于与本 领域密切相关,也一并进行了简单介绍.

# 2 管状微马达的制备

自卷曲纳米薄膜加工技术的基本思路如图1(a)所示,首先在一个硅片衬底上沉积一层材料作为选择性牺牲层,然后在高真空条件下采用物理或化学的方法沉积两层纳米薄膜材料,并在沉积过程中引入双层薄膜的内应力梯度<sup>[30]</sup>.然后,在选择性刻蚀掉其下牺牲层后,双层纳米薄膜得到释放,相应应力梯度导致薄膜发生自卷曲现象(图1(a)).该自卷曲技术的关键就在于如何得到合适的内应力梯度<sup>[31,32]</sup>.文献报道的控制



**图 1** (a) 卷曲微管的制作工艺原理图; (b) 卷曲微管阵列的 光学显微镜照片, 插图是卷曲微管的扫描电子显微镜图像 照片(网络版彩图)<sup>[30]</sup>

内应力梯度的方法主要有2种:第1种方法是利用外延 生长在双层纳米薄膜间形成由于晶格失配引起的应 力梯度<sup>[33-39]</sup>.这种方法可对应力梯度实现精确控制, 但仅局限于可外延生长的半导体材料.第2种方法是 使用其他非外延生长的真空沉积手段,这种方法相对 于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(真空压强、沉积速率、温度等)改变 薄膜内应力的大小.该方法可以制备金属、半导体、 氧化物等多种材料构成的卷曲结构,具有很好的适用 性<sup>[40,41]</sup>.对于卷曲微管构成的微马达,制备具有内应力 的薄膜系统主要采用第2种方法.以此为基础,现有的 方法又主要可以分为湿法和干法<sup>[5]</sup>.

#### 2.1 湿法制备

该方法是通过在干净的衬底上旋涂上光刻胶牺 牲层进行光刻图形化处理,然后使用真空蒸发镀膜的 方法在表面沉积具有内应力梯度的薄膜,为了控制薄 膜卷曲的方向,我们一般使用倾斜蒸发(glancing angle deposition)的方法使薄膜的一端与基底相连(图1(a))<sup>[38]</sup>. 最后使用有机溶剂刻蚀光刻胶牺牲层,薄膜由于内应 力的释放卷曲成管状结构,其典型形貌如图1(b)所示. 为了避免微管在有机溶剂蒸发过程中由于表面张力 导致坍塌,所以通常需要采用超临界点干燥法进行干 燥<sup>[5]</sup>.

### 2.2 干法制备

该方法是将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等可以高 温分解的有机物作为牺牲层旋涂在干净的衬底上,覆 盖上具有特定形状的掩模板然后通过真空蒸镀的方 法(电子束蒸发或者磁控溅射)沉积具有内应力的薄膜. 然后将样品放置于高温下烘烤去除PMMA牺牲层,释 放薄膜,使其自卷曲成微管结构<sup>[5,39]</sup>.

#### 3 卷曲管状微马达的运动原理与调控

#### 3.1 能量来源

卷曲管状微马达能够从外界获取能量,并转化为 自身动能.目前对管状微马达的研究中外界能量来源 可以分为3大类: 化学能量(气泡推动)、磁场能量、 超声波能量. 下文对这几种能量来源进行简单的介 绍. 需要说明的是, 部分研究工作基于并非由薄膜卷 曲构成的管状结构,但是完全可以相信卷曲管状结 构也可以利用相同的能量来源. 化学能量获取的机 理主要是通过沉积在微马达上的功能性材料参与化 学反应生成气泡,然后通过气泡喷出腔体反推动微马 达向前运动.常用的化学反应可以分为3种:(1)金属 锌(Zn)或者镁(Mg)与酸(一般为盐酸)发生氧化还原反 应,即Zn(s)+2H<sup>+</sup>(aq)=H<sub>2</sub>(g)+Zn<sup>2+</sup>(aq); (2)利用TiO<sub>2</sub>管状 结构在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>甚至去离子水中进行光催化反应来产生 气泡推动微马达运动<sup>[40,41]</sup>; (3) 利用催化剂催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产 生水和氧气,即2H2O2=2H2O+Q[1,42-44].常用的催化层 材料包括Pt<sup>[45]</sup>、银(Ag)<sup>[24]</sup>、钯(Pd)、以及Ag/MnO<sub>2</sub>的 混合催化层<sup>[46]</sup>,或者采用管状结构内表面修饰相应的 酶同样能够进行H2O2的催化分解<sup>[47,48]</sup>.磁场能量的获 取主要是通过沉积不同的功能性材料,如强磁性、顺 磁性或者抗磁性材料,然后通过外部磁场的变化来推 动微马达<sup>[49]</sup>. 此外, Wang等<sup>[50]</sup>通过超声波脉冲触发置 于微马达内管的氟碳乳液滴,氟碳乳液滴急剧膨胀和 蒸发,产生强大的推动力,使微马达获得巨大的动能. 这种超声推动的微马达的速度可以达到6m/s(比普通 的微马达快了约1000倍). 这种强大的推动力足以穿透 细胞组织,克服沿路的障碍.受此启发,2014年,Wang 等[51]利用外源超声气泡聚集效应来对微马达的运动 进行精确的控制.除了以上介绍的3种主要能量来源 外,生物能推动的管状微马达是近年来研发的一种新 型器件,其能量来源为外界的生物能量.例如,Schmidt 等<sup>[52-54]</sup>通过牛精子在运动过程中产生的强大动能推 动微马达向前运动.

无论卷曲微马达的能量来自何种方式,从应用的 角度考虑,对其运动进行精确调控都是极其重要的. 下文我们将对卷曲微马达运动的动力学原理与控制 进行进一步的详细说明.

#### 3.2 动力学原理

这种化学催化的自驱动运动由原位的化学反应 所致.图2(a)展示了O<sub>2</sub>气泡的形成和推动迁移过程的 简化模型<sup>[55]</sup>.首先,微马达腔体内的催化反应产生O<sub>2</sub> 气泡,O<sub>2</sub>气泡在压力的作用下顺着微管轴向运动到微 马达的尾部.在此过程中,O<sub>2</sub>气泡的生成和轴向迁移 并不会产生微马达的轴向推动力.当且仅当微马达内 部的气泡从微马达的尾部开口喷出时,才会使微马达 产生轴向推动力.通过图2(a)可以观察到,微马达的运 动是通过腔体内气泡一个一个从尾部喷出,从而推动 微马达一步一步前进的<sup>[24]</sup>.而微马达的运动速率约等 于每一步运动的步长和气泡产生频率的乘积<sup>[56]</sup>.基于 这个原理,微马达的动力学过程可通过最近建立的形 变模型描述<sup>[55]</sup>,如图2(a)所示.根据这一模型,微马达 在一个周期内的运动距离*l*可以表示为:

$$l = \int_{t_0}^{t_1} v_{\rm e}(t) dt = \frac{6R_{\rm b}^2}{3R_{\rm b} + L_{\rm e}/\ln\left(\frac{2L_{\rm e}}{R_{\rm e}}\right) - 0.72}$$
(1)

式中R<sub>b</sub>为微气泡的半径, R<sub>e</sub>和L<sub>e</sub>为微马达的半径和体 长.随着微马达的运动, 腔体外的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液通过微马 达开口进入腔体参与化学反应, 然后气泡从腔体的另 一端喷出, 反推动微马达向前运动, 形成一个循环<sup>[55]</sup>. 显然, 微马达的运动速率受到O<sub>2</sub>生成速率的影响. 根 据图2(a)的简化模型, 可以计算出微马达的运动速率v:

$$v = \frac{9nC_{\rm H_2O_2}R_eL_e}{3R_b^2 + L_eR_b / (\ln\left(\frac{2L_e}{R_e}\right) - 0.72)}$$
(2)

式中C<sub>H2O2</sub>为H2O2的溶度, n为O2的生成速率<sup>[55]</sup>. 图2(b) 展示了根据该公式计算所得的微马达的运动速率v与 微马达的体长Le和半径Re之间的关系, 说明了微马达 几何结构对于微马达的运动有着重大的影响. 需要说



**图 2** (a) 运动模型模型原理图. 该系统从状态1 "微管及内 部气泡"到状态4 "独立的气泡"是一个循环变化的过程. 其 中F<sub>engine</sub>和F<sub>bubble</sub>是微马达和微气泡的相互作用力. (b) 计算所 得的R<sub>e</sub>、L<sub>e</sub>和速度v之间的关系. 其中v的单位为体长/秒; 参 数为: n=9.8×10<sup>4</sup> m/s, C<sub>H2O2</sub>=5%, R<sub>b</sub>=R<sub>e</sub><sup>[55]</sup> (网络版彩图)

明的是,上述模型只考虑了微马达与气泡的纵向相互 作用,然而微马达的实际运动却要复杂得多,如在制 备过程中,微马达几何上的缺陷或者开口不是一个完 美的圆形,这些情况都会导致气泡在喷出腔体的过程 中,产生偏差导致微马达的运动轨迹发生变化,如圆 周运动、S形运动等<sup>[27,57,58]</sup>.

此外,考虑到实际情况下的管状结构并非是完美的圆柱形而是呈现一定的锥形,2014年Li等<sup>[59]</sup>提出了 一个新的模型来描述微马达运动的动力学过程. 该模 型认为,气泡在流体中由于表面积增长所形成的力学 作用可推动微马达运动,而流体中的浮力在气泡脱离 微马达过程中起着重要的作用. 该模型证明,除了气 泡大小、气泡产生频率、O<sub>2</sub>生成速率对微马达的运动有重要影响外,随着锥形角度增大,微马达的运动速率v会相应减小<sup>[59]</sup>.该改进模型能够很好地与实验结果吻合.

运动速率是管状微马达的重要指标之一. 更快的 速度意味着更强的推动力、更短的时间以及更远的 运动距离. 在微纳尺度下, 微马达的运动需要克服巨 大的黏滞力和布朗运动的影响, 所以获得更快的速度 显得尤为困难. 催化微马达运动的本质取决于产生气 泡的催化反应. 从化学反应动力学角度来看, 催化反 应速率又与环境的温度、化学电势、反应物溶度、 催化剂结构等密切相关<sup>[58]</sup>. 所以, 我们可以考虑从两 方面来提高管状微马达的运动速率: (1) 改变微马达的 环境参数, 如温度<sup>[60,61]</sup>、溶液溶度<sup>[50]</sup>、加入其他化学 离子<sup>[62,63]</sup>等; (2) 改变微马达的结构, 如增加催化剂(如 Pt)的表面粗糙度<sup>[57,64]</sup>、改变微马达的精细结构等<sup>[65]</sup>.

# 3.3 气泡推动的调控

#### 3.3.1 改变环境参数

对溶液浓度和成分的控制可以对卷曲管状微马达 的运动速率产生巨大影响.根据式(2)可知,卷曲管状 微马达的运动速率还与H2O2溶度有关. 图3描述了在 相同几何条件下( $R_e=10$  um和 $L_e=100$  um), 微马达运动 速率与H2O2浓度的关系的实验与理论计算结果<sup>[55]</sup>.根 据式(2)及图3可以推断出, 微马达的运动速率和H2O2 溶液的浓度呈线性变化,即随着H2O2浓度的上升,微 马达运动速率变快. 图3插图描述了3种不同H2O2溶度 (3%、5%以及8%)下微马达运动的距离的实验结果. 这直观地表现出了周围介质中H2O2溶度对微马达运 动速率的重大影响. 高燃料溶度意味着高催化反应速 率,这将促进卷曲管状微马达腔内O2生成,加快O2气 泡从微马达腔内喷出. 然而, 当H2O2溶度过高时, 由于 腔内过高的O2生成速率引起的压强增加,导致气泡的 半径Rb有所下降<sup>[55]</sup>. 这个情况在之前的理论模型中被 忽略了,所以通过图3可以观察到实验的结果和理论 的模型存在一定的偏差.从图3可以看出,当H2O2溶度 为3%时,实验结果与R<sub>b</sub>=1.2R<sub>e</sub>吻合,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的溶度 上升到5%或8%时,实验结果与R<sub>b</sub>=R<sub>e</sub>吻合.这个情况 表明了过高的气体压强使气泡半径Rb减小.值得注意 的是,当H2O2溶度继续增大到16%以上时,由于H2O2的



**图 3** 微马达的平均运动速率和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶度的关系(管状微马 达半径为10 μm,长度为100 μm). 实线代表不同的气泡半径 对应的理论计算结果. 方块为实验结果. 插图显示了不同浓 度下的微马达位移的实验观察结果<sup>[55]</sup>(网络版彩图)

催化分解速率过高,产生大量的O<sub>2</sub>气泡,并覆盖内层的Pt薄膜,影响气体产量进一步提高,导致卷曲管状微马达的运动速率趋于饱和值<sup>[55]</sup>.

通过不同的方法提高H2O2的催化分解速率,也将 有效提高微马达的性能. Mei等<sup>[61]</sup>通过外加一个激光 束对样品进行局部加热,证明了改变环境温度能够提 高微马达的运动速率(提高催化反应速率). 如图4(a) 所示,在H2O2溶度小于1.5%的环境中,当激光器关闭 时,样品中的气泡量很少.打开激光器(如红色箭头) 之后,可以发现气泡排出的频率和加热时间成正相关. 在25 s处关闭激光器(如蓝色箭头)后,观察到气泡排出 的频率逐渐降低. 该实验结果表明, H2O2催化分解速 率与环境温度正相关[61]. 这种光热效应的应用提供了 对卷曲管状微马达进行远程控制的可能性[48],而且能 够有效降低H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度阈值,提高卷曲管状微马达的生 物相容性,此外,研究人员也尝试通过调节光源强度直 接控制卷曲管状微马达的运动. 2011年, Solovev等[66] 将Ti/Cr/Pt微马达放置于沉积有Pt薄膜的硅片上,然后 将样品放置于含有0.5%氯化铵(NH4Cl)以及2.5% H2O2 的培养皿中,最后通过光照来控制卷曲管状微马达的 运动速率.如图4(b)所示,逐渐加大光源强度,微马达 的运动速率逐渐降低直至停止. 然而, 当慢慢关闭灯 光后,卷曲管状微马达重新恢复运动(运动速率逐渐增 大至最大值),如图4(c)所示.产生这个现象的主要原 因有两个: (1) 打开灯光后, 硅片上沉积的Pt薄膜会消 耗H2O2,抑制微马达内气泡的生成;(2)微马达内催化



**图 4** (a) 在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为1.5%条件下, 激光器开关前后的气泡生成频率, 其中"on"和"off"表示开关激光器<sup>[57]</sup>; (b, c) 灯光 开关前后, 微马达的速率变化<sup>[46]</sup> (网络版彩图)

层边的表面活性剂(NH4Cl)被分解,从而降低H2O2的催 化分解效率<sup>[67]</sup>.此外,Wu等<sup>[48]</sup>还通过近红外激光向微 马达照射的方法控制微马达的运动.研究表明,表面 等离子共振可以将电磁能转化为热能,提高局域温度, 使H2O2催化分解速率和物质扩散加快,从而提高微马 达运动速率.

研究表明,各种燃料辅助剂可以影响微马达的运动速率,如各种表面活性剂<sup>[4,24,67,68]</sup>. 一般情况下,添加

表面活性剂不仅能够降低微马达催化内层的表面张 力,促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与催化内层(如Ag或Pt)的接触,而且能 够确保气泡的稳定生成并且持续释放<sup>[58]</sup>.研究者尝试 了大量的表面活性剂,如普通的肥皂、氯化铵、胆酸 钠、十二烷基硫酸钠<sup>[66]</sup>. Sanchez等<sup>[69]</sup>系统研究了几 种表面活性剂(包括阴离子、阳离子以及非离子活性 剂)对卷曲管状微马达运动速率的影响, 当阴离子的 溶度低于临界值时,微马达的运动速率随着表面活性 剂中阴离子溶度的增加而增加.而对于含有阳离子的 表面活性剂中,当表面活性剂中阳离子溶度过高时微 马达的速度急剧下降甚至无法移动<sup>[70]</sup>. 当添加有非离 子表面活性剂时, 微马达的运动速率随着表面活性剂 溶度的增加而增加,但是微马达运动速率的变化并不 明显<sup>[55]</sup>. 值得注意的是, 这3种表面活性剂的不同效果 主要由卷曲管状微马达的催化内层对3种表面活性剂 的吸附能力不同引起的[69,70].

#### 3.3.2 改变微马达的结构

研究者针对如何提高微马达的催化反应效率,并 进而加速微马达的运动速率提出了很多行之有效的方 法,其中对催化微马达的几何结构和构造进行一定程 度的改良无疑是最行之有效的方法,如锥管状的微马 达<sup>[27,45,49]</sup>、多孔微马达<sup>[65]</sup>、增加Pt的表面粗糙度<sup>[39,57]</sup> 等.

2014年Mei研究组<sup>[65]</sup>为了对卷曲管状微马达的表 面形貌进行修饰从而提高微马达的运动速率,创造性 地采用多孔氧化铝(AAO)模板作为牺牲层制备了纳米 多孔微管复合结构.其具体制备方法如图5(a)所示.首 先在多孔氧化铝薄膜上采用电子束蒸发沉积Ti/Cr/Pt 三层金属薄膜,其厚度分别为7 nm/7 nm/6 nm.其中, Ti/Cr是为了在多层金属薄膜中引入应力梯度以方便 之后卷曲纳米金属薄膜,而Pt层作为催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的 催化剂.为了防止沉积过程中金属材料堵塞多孔,沉积



图 5 (a) 采用AAO薄膜作为牺牲层制备多孔微管的过程; (b) 多孔管壁的扫描电子显微镜照片; (c) 柱状图显示的是3种不同规格的微马达在溶度为3%和(d) 7%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中的速度分布情况(插图显示的是3种不同规格的微马达的平均运动速率的对比情况)<sup>[65]</sup> (网络版彩图)

速度需要控制在0.1 Å/s. 金属薄膜沉积完成后,采用机 械划刻的方法对金属纳米薄膜进行图形化,然后使用 氢氧化钾(KOH)溶液对AAO牺牲层进行刻蚀,释放其 上的多孔金属薄膜,并自卷曲形成多孔微管.值得注意 的是,在金属沉积过程中,纳米金属进入AAO纳米孔 中形成纳米管(金属沉积后纳米管的孔径会减小),然 后这些金属纳米管与多孔金属纳米管作为一个整体一 起卷曲. 自卷曲后的多孔微马达的表面形貌如图5(b) 所示. 可以看出,这些金属微管就像纤维结构一样生 长在微马达的表面. 这种复合结构的微马达因其微管 表面的纳米孔洞可作为反应物(即H2O2)分子的运输通 道,可以有效提高催化反应速率,从而提高微马达的 运动速率[65]. 此外,相对于传统的微马达,多孔微马达 具有更高的催化反应表面积,也可有效提高催化反应 速率.图5(c,d)统计了光滑微马达、小孔径多孔微马 达(50 nm)和大孔径多孔微马达(180 nm) 3种不同的微 马达在浓度为3%和7%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中的运动情况,可

以推断出,大孔径多孔微马达的运动速率是光滑微马达的5倍左右,而小孔径多孔微马达相对于光滑微马达获得了近3倍的加速<sup>[65]</sup>.

增加Pt的表面粗糙度也能有效地提高微马达的运动速率. Mei等<sup>(39)</sup>通过干法刻蚀的方法卷曲微管,并且通过控制快速热退火时的温度和时间来控制微管内表面Pt颗粒的尺寸. 图6(a)展示了Pt纳米微粒尺寸分布情况(红色代表薄膜厚度2.5 nm, 蓝色代表薄膜厚度3 nm), 可以发现, Pt纳米微粒尺寸呈高斯分布. Pt颗粒结构可以增大催化面积, 因而能够有效提高微马达的运动速率. 将具有不同尺寸的Pt纳米颗粒和Pt纳米薄膜的微马达的运动速率进行比较, 结果如图6(c)所示. 相对于光滑的薄膜, 含有Pt纳米微粒的微马达的运动速率是具有光滑Pt薄膜微马达的4倍<sup>[39]</sup>. 其中Pt纳米微粒的尺寸越小时, 微马达的运动速率越快, 可达到1638 μm/s<sup>[39]</sup>. 为了能够更精确控制薄膜表面Pt纳米



图 6 (a) 在面积为1.6 µm<sup>2</sup>的SiO/TiO<sub>2</sub>/Pt薄膜上的Pt纳米微粒尺寸分布情况,初始Pt薄膜厚度分别为2.5和3 nm; (b) 沉积2.5和 3 nm的Pt薄膜对应的不同尺寸纳米粒子的扫描电子显微镜照片; (c) 当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶度为10%时,催化层为光滑Pt薄膜、30 nm Pt 纳米颗粒以及40.7 nm Pt纳米颗粒的微马达的速度分布情况,其中插图显示了含有30 nm Pt纳米颗粒的卷曲管状微马达在 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中的运动轨迹(速度达到195 体长/秒); (d) 当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶度为5%时, 微马达的运动速率和微马达几何结构(2L<sub>e</sub>/R<sub>e</sub>)函数 关系<sup>[39]</sup>(网络版彩图)

粒子的尺寸大小. 2016年Mei等<sup>[57]</sup>将卷曲纳米技术 和原子层沉积技术结合,通过原子层沉积技术更加 精细地控制微马达内表面Pt颗粒的大小和分布,从 而达到控制微马达运动速率的目的.实验中,首先 通过卷曲技术制备不同材料的微管状结构,分别是 SiO/SiO<sub>2</sub> (5 nm/20 nm)、Ti/SiO<sub>2</sub> (20 nm/10 nm)、Ti/Co (10 nm/10 nm)和SiO<sub>2</sub>/Ti (10 nm/20 nm). 然后通过原子 层沉积技术沉积不同粒径的Pt颗粒.相对于光滑的微 马达, SiO/SiO<sub>2</sub>-Pt、Ti/SiO<sub>2</sub>-Pt、Ti/Co-Pt和SiO<sub>2</sub>/Ti-Pt 4 种微马达的表面积分别是光滑微马达表面积的1.48、 1.80、1.42、1.20倍. 除了催化材料表面积的提高,纳 米颗粒也能够进一步提高催化活性[57],因此4种结合 自卷曲技术和原子层沉积技术的卷曲管状微马达获 得了相对于光滑微马达更高的运动速率. 值得注意 的是,更高的微马达运动速率意味着可以降低微马达 对H2O2溶度更低的要求,即燃料阈值.通过对卷曲管 状微马达的机械结构进行调控,能够使燃料阈值低至 0.2%<sup>[39]</sup>. 这一点对于卷曲管状微马达未来在生物领域 的实际应用具有重大的意义.

#### 3.3.3 利用磁场控制微马达运动方向

利用磁场控制微马达运动的灵感来源于原核和 真核微生物的运动<sup>[60]</sup>.通常我们通过在微马达管壁沉 积磁性材料(如铁(Fe)、镍(Ni)或者钴(Co))实现外部 磁场控制<sup>[26-29,71-74]</sup>.在光学显微镜下的卷曲管状微马 达的运动和磁场的关系清楚说明了可以通过外部磁 场的变化控制微马达的转动和旋转<sup>[26,28,29,68]</sup>.2009年 Solovev等<sup>[56]</sup>将一个旋转的磁场放置于含有磁性材料 的微马达之下,发现当磁场以恒定的频率*f*旋转时,微 马达以恒定速度v移动,那么微马达就会进行半径为 *r*=ν/(2π*f*)的圆周运动,这意味着半径随着磁场的频率 *f*的改变而改变.2010年Solovev等<sup>[68]</sup>进一步通过外部 磁场实现了对微马达的运动进行无线控制和定位.

2014年, Sanchez等<sup>[74]</sup>将Fe/Ti/Pt微马达转移到周围 环绕有独立电磁线圈的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,以便实现更精确 的控制,实验装置如图7(a)所示. 当微马达运动到P点 时,磁场下微马达的运动方程可以表示为:

$$\vec{F}(P) + \vec{f}(P,t) + \vec{F}_d(P) = 0 \tag{3}$$

式中 $\vec{F}(P)$ 表示微马达在P点的磁场力, $\vec{f}(P,t)$ 表示气



**图 7** (a) 微马达在磁场下运动的实验示意图. 实验中在5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶度下的微马达的运动速率为100 μm/s. 左下角插图 为磁力系统; 右上角插图为微马达的扫描电子显微镜照片. (b) 磁场对微马达运动的控制. 微马达在边长为500 μm的正 方形区域内运动, 线速度为100 μm/s. 由两个通电的电磁线 圈形成一个可控的磁场, 下图是通过有限单元法模拟的磁 场分布. *I<sub>i</sub>*(*i*=1,2)表示电磁铁的电流. 黑色箭头指的是微马 达<sup>[74]</sup>(网络版彩图)

泡的推动力, *F<sub>a</sub>(P)*表示微马达在*P*点受到的阻力. 式(3)表明, 磁场力方向的改变可以改变微马达的运动方向. 实验观察到通过电磁线圈改变磁场方向后微 马达的运动情况如图7(b)所示. 可以发现, *t*=20s时, 磁 场的方向是向上的, 磁场产生一个向上的磁场力推动 微马达向上运动; 当*t*=23s时, 磁场的方向变为由左向 右, 相应的磁场产生一个推动微马达向右运动的磁场 力. 利用这种方式可以精确控制微马达的运动行为<sup>[75]</sup>.

## 4 卷曲管状微马达的应用

# 4.1 微纳物体运输

2010年Solovev等<sup>[68]</sup>通过自卷曲的方法制备了一种Ti/Fe/Pt微马达.这种微马达由于其独特的管状结构可以得到较高的推动功率,并且能够运输超过60个的高分子微粒到达指定位置.图8(a)展示了一系列微马达运输过程的光学显微镜照片.图8(b)显示了微马达运动速率和装载的微粒数量间的关系.可以发现,随着大量的微粒被吸附导致微马达的阻力升高,微马达的速度从80 μm/s下降到18 μm/s.低雷诺数下的单个颗粒的牵引力(阻力)与运动速率有关,可以用Stokes公式表示:

$$F_{\rm drag} = 6 \prod \eta r v \tag{4}$$

式中v表示粒子速度, η表示流体黏度, r表示粒子半径. 一个运动速率为80 μm/s的微粒的Stokes阻力为 3.77 pN. 该实验中58个微粒的总阻力为218.66 pN, 相 应运输速度仍能达到18 μm/s, 表明该高效微马达能够 有效克服相应的阻力<sup>[68]</sup>. 此外, 卷曲管状微马达还能 够利用强大的推动功率完成溶液中微器件的自组装, Solovev等<sup>[68]</sup>结合H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化分解产生的强大动能和外 部磁场调控作用, 完成了多个微纳物体的运输和组装. 将药物通过预定的轨迹投递到指定位置一直是困扰 着现代医学工作者的难题. 而卷曲管状微马达在运输



**图 8** 直径为5 μm的聚苯乙烯颗粒的运输. (a) 微马达装载 和运输的光学显微镜照片. 颗粒数分别为(ii) 3, (iii) 27, (i) 44, (iv) 58; 右上角为微马达运动速率; 红色箭头表示微马达 的运动方向. (b) 微马达的运动速率和装载的微粒数量的关 系<sup>[68]</sup> (网络版彩图)

微纳物体方面的应用,无疑为攻克这一难题提供了一 条新的思路.

#### 4.2 化学传感

近年来由于离散型抽样收集和随后的实验室分析 的局限性,传统的现场实时分析测量的方法很难准确 地检测环境质量<sup>[63]</sup>.然而,对极低浓度的有毒污染物 的敏感度高、响应时间短、在复杂的自然环境中特 异性和稳定性增强的特点是微马达相对于传统传感 器的一大优点<sup>[76]</sup>.在过去几年,研究者进行了有关微 马达检测有机化合物(如二甲基亚砜)的研究工作<sup>[74,77]</sup>.

2016年, Mei等<sup>[78]</sup>提出了利用卷曲管状微马达收 集运输溶液中的分子,并通过表面增强拉曼光谱进行 测量. 实验中,将Au/SiO/Ti/Ag微马达置于含有10<sup>-6</sup> M 罗丹明6G (R6G)的H2O2溶液中, Ag催化分解H2O2溶液 产生O2气泡反推动微马达向前运动. 微马达在运动过 程中微管内壁的金(Au)能够吸附R6G分子,如图9(a)所 示. 为了验证微马达对R6G分子优异的收集和运输性 能,实验中设置了4组对比实验. 图9(b)描述了4组对 比实验中,卷曲管状微马达的拉曼光谱,可以发现,放 置于含有10<sup>-6</sup> M R6G和3.64% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合溶液中的微马 达对应的拉曼光谱(黑色实线)出现多个波峰,分别是 612、773、1362、1507、1574以及1650 cm<sup>-1</sup>,其强度 为其他对比实验的5倍左右. 这充分证明了微马达在 运动过程中可以有效收集溶液中的R6G分子,并且由 于微马达在溶液中的自由运动使分子的收集和运输 变得更加高效<sup>[78]</sup>.

此外,通过模拟生物行为,微马达可以通过生物趋药性的特点追踪化学反应的源头.卷曲管状微马达已被证明其在燃料溶度梯度下的趋化行为(定向运动的方向和速度趋向更高的燃料溶度)<sup>[79,80]</sup>.此外,某些化合物会对微马达的催化反应产生影响导致微马达运动速率的改变.2013年,Sanchez等<sup>[77]</sup>提出了利用有机分子和硫氢基化合物对微马达的运动阻碍作用,检测环境中有机分子和硫氢基化合物的含量(图10(a)).这主要由两种不同的机理引起:(1)二甲基亚砜分子能够抑制Pt表面产生的羟基自由基以及降低O<sub>2</sub>气泡的排出速率(图10(b));(2)-SH、-SSR以及-SCH<sub>3</sub>基团能够破坏Pt表面的催化活性,抑制微马达的运动(图10(c)).因此,研究者能够将微马达的运动速率作为一种检测信号,检测环境中二甲基亚砜和硫氢基化合物溶度<sup>[77]</sup>.



**图 9** (a) 通过自卷曲法制备的微马达吸附流体中的R6G 分子并实现光学探测的原理图. (b) 不同衬底上R6G分子 的拉曼光谱比较. (i) 含有10<sup>-6</sup> M R6G和3.64% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合溶 液中的Au/SiO/Ti/Ag微马达; (ii) 含有10<sup>-6</sup> M R6G溶液中的 Au/SiO/Ti/Ag微马达; (iii) 含有10<sup>-6</sup> M R6G和3.64% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混 合溶液中的Au/SiO/Ti/Ag微马达(微马达固定于衬底上); (iv) 含有10<sup>-6</sup> M R6G和3.64% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合溶液中的硅片<sup>[78]</sup> (网络 版彩图)

最后,相对于传统的传感器,这种微马达传感器能够 在危险的环境中更加直观和及时地反映出被测化合物<sup>[77]</sup>.

#### 4.3 微创手术

微纳技术和微纳机电系统的发展将给微创手术 带来巨大的变革.2013年, Solovev等<sup>[49]</sup>通过改变外部 磁场的频率和溶液的黏度改变卷曲管状微马达的方 向(从水平方向到垂直方向),在体外实现对软组织(如 肝脏)的微创手术.该实验的核心是旋转磁场的引入. 通过调节磁场的角频率可以有效控制微马达的转速. 当磁场的角频率达到1150 r/min时,微马达的旋转轴发 生变化,导致微马达从水平旋转转化成垂直旋转.



图 10 (a) 含有硫氢基基团的Pt催化微马达的现象.(b) 二 甲基亚砜浓度对微马达运动速率的影响.在二甲基亚砜溶 度为80 mM时, 微马达几乎静止不动.(c) 半胱氨酸和丝氨 酸的浓度对微马达运动速率的影响.当半胱氨酸浓度从0 到0.001 M, 微马达的运动速率从180 µm/s急剧下降到16.7 µm/s; 当丝氨酸从0 M增加到0.001 M, 微马达运动速率保持 在180 µm/s<sup>[77]</sup> (网络版彩图)

图11(a)描述了微马达分别在硬质玻璃和软材料上的 运动示意图,可以发现,当微马达在硬质玻璃上将沿着 表面向磁场的中心运动;当微马达在软组织上时,它 像一个钻头一样在软组织上进行钻孔运动.图11(b)显 示了卷曲管状微马达在硬质玻璃上运动时,微马达运 动轨迹的光学显微镜图像(红色箭头为微马达的运动 方向,两张显微镜图像的时间间隔为10 s). 图11(c)所 示为将卷曲管状微马达转移到放置于磁场中心的猪 肝组织上的钻孔行为. 研究表明, 在微马达进入肝组 织后转动频率明显下降.图11(d)展示了外部磁场频率 保持1150 r/min时,在猪肝组织上转动的微马达和硬质 玻璃上转动的微马达的转动频率分布,可以发现,猪 肝软组织上的微马达的转动频率明显低于硬质玻璃 上的微马达. 此外猪肝软组织上的微马达的转动频率 分布更加广泛,所以可以推测出微马达的尖端和猪肝 软组织之间存在不均匀的相互作用并伴随着能量耗 散[47]. 这种相互作用会有利于微马达保持垂直方向工 作[49]. 此外, 外部磁场的频率为零时, 微马达还能够在 猪肝软组织上保持垂直状态(图10(e)). 这同样归因于 微马达的尖端和猪肝软组织之间的相互作用和粗糙 的表面. 当使用一个永久磁铁将微马达从猪肝软组织



图 11 (a) 微马达分别在硬质玻璃和软组织上的运动情况. 在硬质玻璃上微马达是沿着玻璃表面向磁场的中心运动的, 而在软组织上的微马达如同一个钻机一样在软组织上进行 钻孔运动.(b) 外加磁场作用下的微马达在硬质玻璃上的 运动轨迹的光学显微镜图像.(c) 外加磁场作用下的微马达 在猪肝软组织上运动的示意图.(d) 在外部磁场频率为1150 r/min条件下, 微马达在猪肝脏组织和硬质玻璃表面的转动 频率分布情况.(e) 通过钻孔嵌入猪肝软组织的微马达的扫 描电子显微镜照片.(f) 当微马达被通过永久磁铁取出后的 猪肝软组织的扫描电子显微镜照片<sup>[49]</sup>(网络版彩图)

中取出后,可以观察到微马达在软组织上钻的孔洞. 图11(f)所示是一个孔径为6 µm的微孔钻(与微马达的 直径相当).

当然, 微马达在生物医疗领域还具有其他应用

的潜力,如可以利用催化过程产生的气泡进行超声成像<sup>[81]</sup>,从而在对微马达进行修饰后进行细菌性脓肿的探测,也可以利用磁性微马达进行磁共振呈像等<sup>[82]</sup>. 相信通过对微马达结构、功能更进一步的研究,我们能够进一步扩展微马达在生物领域中的应用.

#### 4.4 微马达环境整治

清除污染物中的污染介质是环境可持续发展的 一个重要方法<sup>[83]</sup>. 基于微纳技术的环境整治技术是微 纳材料与器件的一种新的应用,这种技术可以有效地 排除水和空气中的污染物[76]. 卷曲管状微马达因为其 独特的运动净化过程使环境整治变得更加高效和全 面,特别是这种微马达的连续运动能够有利于运输活 性材料通过受污染的区域,进行长距离的环境整治. 此外,微马达能够将环境整治技术和传感技术同时应 用于一个平台上,制备一种智能的多功能化的微马达, 打开了环境整治高效低成本的市场大门. 例如, 卷曲 管状微马达可以利用其化学传感能力作为一种环境 监测工具. 值得注意的是, 微马达还能够通过自身的 推动能力在没有外界强制对流(如搅拌)的情况下扰乱 流体边界层,从而加速修复试剂的去污过程<sup>[84]</sup>.其中, 气泡推动机制下的管状微马达因为自身产生的气泡 对流体的扰动作用表现得更加显著.

2013年Sanchez等<sup>[84]</sup>制备了一种多功能微马达,这种微马达被用来降解水溶液中的污染物,如图12所示.他们在微马达外表面沉积有活性材料Fe.这种降解的机理是基于芬顿(Fenton)反应的原理,依靠在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中微马达外表面Fe自发的酸性腐蚀,并且由于微马达的优异的动力性能加快混合溶液从而提高有机污染物(罗丹明6G)的降解速度.该过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为芬顿反应物的同时作为燃料溶液推动微马达<sup>[84]</sup>.实验结束后,可以通过光照将剩余的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化分解成H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>,而溶液中的微马达可以使用永久磁铁取出,所以相比于普通的中和过程来说,这种新奇的卷曲管状微马达的运动净化过程具有高效、无副作用的特点.

#### 4.5 其他应用

卷曲管状微马达在流体领域也具有重要的应用,如可以作为在微纳米尺度下准确控制流体的微泵(micro pump)<sup>[68]</sup>.此外,Wang等<sup>[26,27]</sup>将通过辅助模板法制备的 管状微马达应用于不同生物分子之间的分离.同时, 微马达还能够作为一种pH传感器,从pH较低的区域向



图 12 (a) 在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中Fe/Pt微马达降解水中的有机污染物. 粉色分子是污染物Rh6G, 蓝色分子是氧化产物和二氧化碳 (CO<sub>2</sub>). (b, c) 分别为5 h内Fe微管和Fe/Pt微马达对Rh6G的降解效率<sup>[84]</sup> (网络版彩图)

微马达较高的区域运动<sup>[85]</sup>. 虽然这些管状微马 达并不是通过自卷曲技术制备的卷曲管状微马达,但 是对将来卷曲管状微马达的应用提供了重要的借鉴 经验.

# 5 结论与展望

本文重点总结了卷曲管状微马达近期的研究进展.在该类微马达中,推动力和阻力与周围的化学环境以及微马达的几何结构相关,它们决定了在低雷诺数下微马达运动的动力学.卷曲管状微马达的运动速率和方向可以通过外力进行控制来完成复杂的任务.

总的来讲, 微马达的材料和几何结构对其整体性能和 功能起着至关重要的作用.

未来该领域的发展在于以下4个方面:(1)由于微 马达的几何结构大大地影响了其性能,因此可以在可 控的条件下改善制备技术,制造出具有复杂三维结构 的卷曲管状微马达.(2)应该提高对新催化剂或用于 能源转换的新的催化结构(如精细纳米分级结构)的探 索来提高卷曲管状微马达的运动速率.虽然H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可以 被高效催化分解,但在实际生物应用程序中(特别是 在活体内),应避免对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的过分依赖.因此,卷曲管 状微马达通过使用其他催化剂或化学反应来获得运 动能量,具有实际意义.(3)通过改造微马达的结构和 功能层,赋予微马达更多的功能及应用前景也是加快 微马达实用化的重要一步.我们预计通过对卷曲管状 微马达进行进一步功能化处理会得到更多的实际应 用,如实时的生物医学诊断治疗系统和环境监测治理 系统等. (4) 我们可以开发出智能微马达,并可以通过 一组微马达的集体行为来完成更为复杂和具有挑战 性的任务<sup>[5]</sup>.

#### 参考文献

- 1 Mallouk TE, Sen A. Sci Am, 2009, 300: 72-77
- 2 Wang J. ACS Nano, 2009, 3: 4–9
- 3 Mirkovic T, Zacharia NS, Scholes GD, Ozin GA. ACS Nano, 2010, 4: 1782–1789
- 4 Wang J, Gao W. ACS Nano, 2012, 6: 5745-5751
- 5 Mei Y, Solovev AA, Sanchez S, Schmidt OG. Chem Soc Rev, 2011, 40: 2109–2119
- 6 Berg HC, Purcell EM. Biophys J, 1977, 20: 193–219
- 7 Huang G, Wang J, Mei Y. J Mater Chem, 2012, 22: 6519-6525
- 8 Delgado AV. Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis. New York: Marcel Dekker Inc., 2002
- 9 Watarai H, Suwa M, Iiguni Y. Anal Bioanal Chem, 2004, 378: 1693-1699
- 10 Zhang L, Abbott JJ, Dong L, Peyer KE, Kratochvil BE, Zhang H, Bergeles C, Nelson BJ. Nano Lett, 2009, 9: 3663-3667
- 11 Block SM. Nature, 1992, 360: 493-495
- 12 Agarwal R, Ladavac K, Roichman Y, Yu G, Lieber CM, Grier DG. Opt Express, 2005, 13: 8906-8912
- 13 Manesh KM, Balasubramanian S, Wang J. Chem Commun, 2010, 46: 5704–5706
- 14 Ismagilov RF, Schwartz A, Bowden N, Whitesides GM. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 652-654
- 15 Browne WR, Feringa BL. Nat Nanotech, 2006, 1: 25-35
- 16 Paxton WF, Sundararajan S, Mallouk TE, Sen A. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 5420–5429
- 17 Mirkovic T, Zacharia NS, Scholes GD, Ozin GA. Small, 2010, 6: 159-167
- 18 Gibbs JG, Zhao YP. Appl Phys Lett, 2009, 94: 163104
- 19 Rückner G, Kapral R. Phys Rev Lett, 2007, 98: 150603
- 20 Dhar P, Fischer TM, Wang Y, Mallouk TE, Paxton WF, Sen A. Nano Lett, 2006, 6: 66-72
- 21 Paxton WF, Kistler KC, Olmeda CC, Sen A, St. Angelo SK, Cao Y, Mallouk TE, Lammert PE, Crespi VH. J Am Chem Soc, 2004, 126: 13424–13431
- 22 Kovtyukhova NI. J Phys Chem C, 2008, 112: 6049-6056
- 23 Wang L, Li L, Li T, Zhang G, Sun Q. Appl Phys Lett, 2015, 107: 063102
- 24 Mei Y, Huang G, Solovev AA, Ureña EB, Mönch I, Ding F, Reindl T, Fu RKY, Chu PK, Schmidt OG. Adv Mater, 2008, 20: 4085–4090
- 25 Campuzano S, Kagan D, Orozco J, Wang J. Analyst, 2011, 136: 4621–4630
- 26 Manesh KM, Cardona M, Yuan R, Clark M, Kagan D, Balasubramanian S, Wang J. ACS Nano, 2010, 4: 1799–1804
- 27 Gao W, Sattayasamitsathit S, Orozco J, Wang J. J Am Chem Soc, 2011, 133: 11862–11864
- 28 Balasubramanian S, Kagan D, Jack Hu CM, Campuzano S, Lobo-Castañon MJ, Lim N, Kang DY, Zimmerman M, Zhang L, Wang J. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 4161–4164
- 29 Kagan D, Campuzano S, Balasubramanian S, Kuralay F, Flechsig GU, Wang J. Nano Lett, 2011, 11: 2083–2087
- 30 Huang G, Mei Y, Thurmer DJ, Coric E, Schmidt OG. Lab Chip, 2009, 9: 263-268
- 31 Prinz VY, Seleznev VA, Gutakovsky AK, Chehovskiy AV, Preobrazhenskii VV, Putyato MA, Gavrilova TA. Physica E, 2000, 6: 828-831
- 32 Schmidt OG, Eberl K. Nature, 2001, 410: 168
- 33 Huang M, Boone C, Roberts M, Savage DE, Lagally MG, Shaji N, Qin H, Blick R, Nairn JA, Liu F. Adv Mater, 2005, 17: 2860-2864
- 34 Golod SV, Prinz VY, Mashanov VI, Gutakovsky AK. Semicond Sci Tech, 2001, 16: 181-185
- 35 Thurmer DJ, Deneke C, Mei Y, Schmidt OG. Appl Phys Lett, 2006, 89: 223507
- 36 Vaccaro PO, Kubota K, Aida T. Appl Phys Lett, 2001, 78: 2852-2854
- 37 Hu JQ, Bando Y, Zhan JH, Liao MY, Golberg D, Yuan XL, Sekiguchi T. Appl Phys Lett, 2005, 87: 113107
- 38 Hawkeye MM, Brett MJ. J Vac Sci Technol A, 2007, 25: 1317–1335
- 39 Li J, Zhang J, Gao W, Huang G, Di Z, Liu R, Wang J, Mei Y. Adv Mater, 2013, 25: 3715–3721
- 26

- 40 Mou F, Li Y, Chen C, Li W, Yin Y, Ma H, Guan J. Small, 2015, 11: 2564–2570
- 41 Enachi M, Guix M, Braniste T, Postolache V, Ciobanu V, Ursaki V, Schmidt OG, Tiginyanu I. Surf Eng Appl Elect, 2015, 51: 3-8
- 42 Dreyfus R, Baudry J, Roper ML, Fermigier M, Stone HA, Bibette J. Nature, 2005, 437: 862-865
- 43 Gao W, Sattayasamitsathit S, Manesh KM, Weihs D, Wang J. J Am Chem Soc, 2010, 132: 14403–14405
- 44 Sanchez S, Solovev AA, Mei Y, Schmidt OG. J Am Chem Soc, 2010, 132: 13144–13145
- 45 Sattayasamitsathit S, Kou H, Gao W, Thavarajah W, Kaufmann K, Zhang L, Wang J. Small, 2014, 10: 2830–2833
- 46 Wang H, Zhao G, Pumera M. J Am Chem Soc, 2014, 136: 2719–2722
- 47 Neilson BM, Bielawski CW. J Am Chem Soc, 2012, 134: 12693–12699
- 48 Wu Z, Lin X, Wu Y, Si T, Sun J, He Q. ACS Nano, 2014, 8: 6097–6105
- 49 Xi W, Solovev AA, Ananth AN, Gracias DH, Sanchez S, Schmidt OG. Nanoscale, 2013, 5: 1294–1297
- 50 Kagan D, Benchimol MJ, Claussen JC, Chuluun-Erdene E, Esener S, Wang J. Angew Chem, 2012, 124: 7637–7640
- 51 Xu T, Soto F, Gao W, Garcia-Gradilla V, Li J, Zhang X, Wang J. J Am Chem Soc, 2014, 136: 8552–8555
- 52 Khalil ISM, Magdanz V, Sanchez S, Schmidt OG, Misra S. J Micro-Bio Robot, 2014, 9: 79-86
- 53 Magdanz V, Sanchez S, Schmidt OG. Adv Mater, 2013, 25: 6581–6588
- 54 Medina-Sánchez M, Schwarz L, Meyer AK, Hebenstreit F, Schmidt OG. Nano Lett, 2016, 16: 555-561
- 55 Li J, Huang G, Ye M, Li M, Liu R, Mei Y. Nanoscale, 2011, 3: 5083–5089
- 56 Solovev AA, Mei Y, Bermúdez Ureña E, Huang G, Schmidt OG. Small, 2009, 5: 1688–1692
- 57 Jiang C, Huang GS, Ding SJ, Dong HL, Men C, Mei YF. Nano Res Lett, 2016, 11: 289
- 58 Sánchez S, Soler L, Katuri J. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 1414–1444
- 59 Li L, Wang J, Li T, Song W, Zhang G. Soft Matter, 2014, 10: 7511-7518
- 60 Sanchez S, Ananth AN, Fomin VM, Viehrig M, Schmidt OG. J Am Chem Soc, 2011, 133: 14860–14863
- 61 Liu Z, Li J, Wang J, Huang G, Liu R, Mei Y. Nanoscale, 2013, 5: 1345–1352
- 62 Kagan D, Calvo-Marzal P, Balasubramanian S, Sattayasamitsathit S, Manesh KM, Flechsig GU, Wang J. J Am Chem Soc, 2009, 131: 12082–12083
- 63 Gao W, Sattayasamitsathit S, Wang J. Chem Record, 2012, 12: 224-231
- 64 Silverman M, Simon M. Nature, 1974, 249: 73-74
- 65 Li J, Liu Z, Huang G, An Z, Chen G, Zhang J, Li M, Liu R, Mei Y. NPG Asia Mater, 2014, 6: e94
- 66 Solovev AA, Smith EJ, Bof' Bufon CC, Sanchez S, Schmidt OG. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 10875–10878
- 67 Gao W, Manesh KM, Hua J, Sattayasamitsathit S, Wang J. Small, 2011, 7: 2047-2051
- 68 Solovev AA, Sanchez S, Pumera M, Mei YF, Schmidt OG. Adv Funct Mater, 2010, 20: 2430-2435
- 69 Simmchen J, Magdanz V, Sanchez S, Chokmaviroj S, Ruiz-Molina D, Baeza A, Schmidt OG. RSC Adv, 2014, 4: 20334–20340
- 70 Wang H, Zhao G, Pumera M. J Phys Chem C, 2014, 118: 5268-5274
- 71 Hu DL, Bush JWM. Nature, 2005, 437: 733-736
- 72 Sanchez S, Solovev AA, Harazim SM, Schmidt OG. J Am Chem Soc, 2011, 133: 701-703
- 73 Orozco J, Campuzano S, Kagan D, Zhou M, Gao W, Wang J. Anal Chem, 2011, 83: 7962–7969
- 74 Khalil ISM, Magdanz V, Sanchez S, Schmidt OG, Misra S. PLoS ONE, 2014, 9: e83053
- 75 Khalil ISM, Magdanz V, Sanchez S, Schmidt OG, Misra S. Appl Phys Lett, 2013, 103: 172404
- 76 Qu X, Brame J, Li Q, Alvarez PJJ. Acc Chem Res, 2013, 46: 834-843
- 77 Zhao G, Sanchez S, Schmidt OG, Pumera M. Nanoscale, 2013, 5: 2909–2914
- 78 Han D, Fang Y, Du D, Huang G, Qiu T, Mei Y. Nanoscale, 2016, 8: 9141-9145
- 79 Sen A, Ibele M, Hong Y, Velegol D. Faraday Discuss, 2009, 143: 15-27
- 80 Olson ES, Orozco J, Wu Z, Malone CD, Yi B, Gao W, Eghtedari M, Wang J, Mattrey RF. Biomaterials, 2013, 34: 8918-8924
- 81 Martel S, Mohammadi M. A robotic micro-assembly process inspired by the construction of the ancient pyramids and relying on several thousand flagellated bacteria acting as micro-workers. In: *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*. IEEE, 2009. 426–427
- 82 Whicker FW, Hinton TG, MacDonell MM, Pinder JE, Habegger LJ. Science, 2004, 303: 1615–1616
- 83 Solovev AA, Sanchez S, Mei Y, Schmidt OG. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 10131-10135
- 84 Soler L, Magdanz V, Fomin VM, Sanchez S, Schmidt OG. ACS Nano, 2013, 7: 9611-9620
- 85 Dey KK, Bhandari S, Bandyopadhyay D, Basu S, Chattopadhyay A. Small, 2013, 9: 1916–1920

# Manipulation and applications of rolled-up microtubular engine

Peiyun Zhang<sup>1,2</sup>, Gaoshan Huang<sup>2\*</sup>, Chuanling Men<sup>1</sup>, Yongfeng Mei<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> School of Power and Enginering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
<sup>2</sup> Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

\*Corresponding authors (email: gshuang@fudan.edu.cn; yfm@fudan.edu.cn)

**Abstract:** Rolled-up microtubular engines have broad application potentials in the fields of material science, chemistry, and biology due to their easy fabrication strategy and excellent physical/chemical properties. The microengines can harvest energy from surrounding environment to achieve motion at low Reynolds numbers, mimicking the biological movement in the nature. This article reviews recent progress in fabrication and motion control (including speed and direction control) of microengines, as well as their advanced applications in chemical, biomedical, and environmental sciences.

Keywords: microtube, rolled-up, microengine, motion control, application

doi: 10.1360/N032016-00151