气泡驱动型微马达功能材料可控制备研究新进展

张茂洁¹, 张萍¹, 赵瑞彬¹, 杨雅兰¹, 汪伟^{2*}, 褚良银²

1. 四川师范大学工学院, 成都 610101

2. 四川大学化学工程学院, 成都 610065

*通讯作者, E-mail: wangwei512@scu.edu.cn

收稿日期: 2018-09-07; 接受日期: 2018-10-15; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: 21576167)和四川省教育厅项目(编号: 18ZB0495)资助

摘要 气泡驱动型微马达功能材料由于能分解化学物质产生气泡, 从而驱动自身运动、强化流体混合与传质, 因此在污染治理、药物传送、环境监测、物质分离以及疾病诊断等方面展现出了独特的优势和极大的应用前景. 制备该微马达功能材料的关键在于如何在其中可控构建非对称的结构. 本文主要介绍了近年来可控制备具有多样化结构和功能的气泡驱动型微马达功能材料的研究新进展, 着重介绍了如何基于非对称结构的构建来设计和制备颗粒状和管状等结构的新型微马达功能材料, 以及如何在微马达中巧妙整合多样化功能组分和结构来实现其多功能化, 以期创新设计和可控制备具有独特结构和先进功能的气泡驱动型微马达功能材料提供新的途径和指导.

关键词 微马达, 气泡驱动, 功能材料, 微颗粒, 微管

1 引言

气泡驱动型微马达功能材料能够分解溶液中的化学物质产生气泡, 从而驱动自身向前运动、强化流体混合与传质^[1~4], 因此在污染治理^[5~13]、药物传送^[14~24]、环境检测^[25~27]、物质分离^[28~31]以及疾病诊断^[32]等方面展现出了独特的优势和极大的应用前景. 例如, 在污染治理方面, 通过利用微马达的多孔结构对污染物的吸附作用或利用其表面的功能化基团对污染物的结合作用, 借助气泡驱动运动的传质强化作用, 可实现对水中污染物如重金属、甲基对氧磷、油污等的有效分离处理^[6,8]; 而通过微马达中的活性材料或功能材料的催化降解作用, 还可实现对水中有机染料污染

物、有机磷神经毒剂等的催化降解^[5,7,9,33]. 在药物传送方面, 通过在微马达内部装载药物, 并借助其在特定生物组织部位的气泡驱动型运动, 可实现微马达在特定组织部位的结合或增强其局部停留时间, 并强化药物释放传质过程, 实现对疾病的有效治疗^[14,15,17,22,23]. 在环境监测方面, 利用水中污染物(如重金属、杀虫剂、灭草剂等)对活性材料催化特性的抑制以及对气泡产生过程的影响, 可通过监测微马达的运动行为变化来实现对水质的检测^[25]. 在物质分离方面, 通过在微马达外部修饰特定的功能基团或分子, 借助气泡驱动运动, 可实现对特定物质如蛋白质或大肠杆菌的有效捕获与分离^[28~30].

Whitesides课题组^[34]于2002年研制出了厘米级的

引用格式: Zhang M, Zhang P, Zhao R, Yang Y, Wang W, Chu L. Recent progress on controllable fabrication of bubble-propelled functional micromotors. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 861–876, doi: 10.1360/N032018-00206

半圆柱型聚二甲基硅氧烷薄片, 其一端多孔玻璃上覆盖的铂(Pt)能分解 H_2O_2 产生气泡驱动自身运动, 从而实现了基于化学能到机械能转化的自主运动过程. 该研究对于后续自驱动微马达的发展起到了里程碑式的作用. 随后, Sen课题组^[35]开发了两端分别为Pt和金(Au)的棒状微马达, 其直径为370 nm、长度为1 μm , 成功实现了马达功能材料的微型化和气泡驱动型自驱动运动. 在构建气泡驱动型微马达功能材料过程中, 关键在于如何利用能分解化学物质产生气泡的活性金属材料(或酶)以及不具有相应特性的惰性金属(或聚合物)等材料在其中巧妙可控地构建非对称的结构. 例如, 作为微马达功能材料中最常见的两种类型, 颗粒状和管状微马达通常具有非对称的Janus型结构以及非对称的管内壁和管外壁结构. 对于颗粒状微马达, 其一个半球侧的活性金属可分解溶液中的“燃料”产生气泡, 从而推动自身向另一个半球所面向的方向运动. 这种颗粒状微马达通常可通过在由活性金属材料组成的微颗粒半球上选择性地沉积惰性材料涂层(或反之)^[6,7,10,36-39], 或通过囊泡向内凹陷包裹活性金属纳米颗粒来制备^[20,40-44]. 而对于管状微马达, 其管内壁的活性金属层可分解溶液中的“燃料”产生气泡并在管内部聚集, 经一端管口释放出来后, 便可推动自身向另一端管口所面向的方向运动. 这种管状微马达通常可通过在多孔膜的直通孔内先后沉积惰性材料层和活性金属层并溶解多孔膜模板来制备^[15,30,32,33,45-47], 或通过沉积的活性金属/惰性材料多层复合平板薄膜的卷曲成管过程来制备^[5,9,28,48-53]. 在构建非对称结构的基础上, 通过在制备过程中设计微马达的微观结构或引入特定的功能材料, 则可进一步使其多功能化, 从而实现在上述提及的医药、生物、环境、化工等诸多领域的多样化应用. 因此, 基于非对称结构的构建来制备微马达, 对于创新设计和可控制备具有独特结构和多样化功能的新型微马达功能材料具有重要意义.

本文介绍了近年来可控制备具有多样化结构和功能的气泡驱动型微马达功能材料的研究新进展. 其中着重介绍了如何基于非对称结构的可控构建来设计和制备具有颗粒状和管状等结构的新型微马达功能材料, 以及如何通过多样化功能组分和结构在微马达中的巧妙整合来实现其多功能化. 本文为创新设计和可控制备具有独特结构和先进功能的气泡驱动型微马达功能材料提供了新的途径和指导.

2 颗粒状微马达功能材料的可控制备

颗粒状微马达功能材料的非对称结构通常可通过使活性金属材料(或酶)以及惰性金属(或聚合物)材料在微颗粒表面呈现Janus型分布来构建. 其中, 活性金属材料通常选用能分解过氧化氢产生氧气的Pt、银(Ag)、过氧化氢酶以及能与水反应产生氢气的铝(Al)、镁(Mg)等. 这种颗粒状微马达功能材料主要可通过基于微颗粒的选择性镀膜法、基于囊泡的凹陷包裹法以及基于微流控乳液液滴的模板合成法等方法进行构建. 当颗粒状微马达上一侧的活性材料部位生成气泡时, 气泡的脱离会产生一个反推动力, 推动微马达向反方向运动. 这个推动力的大小主要取决于生成气泡的速率以及气泡的大小^[54]. 通过改变溶液环境条件(如改变表面活性剂种类和浓度、“燃料”浓度、环境温度等), 以及通过改变微马达自身结构特性(如改变微马达形状、表面粗糙度以及活性材料与“燃料”的接触面积, 改变孔结构以调控“燃料”分子向活性材料的传质过程等), 可调控气泡的产生、聚集和脱离, 从而改变气泡生成速率和大小、调控微马达的推动力大小和运动行为. 此外, 气泡的产生还与颗粒状微马达的尺寸有关, 一般来说, 当颗粒状微马达尺寸小于5~10 μm 时, 气泡不易产生, 此时微马达主要以自扩散泳动方式运动; 当颗粒状微马达尺寸大于20 μm 后, 则可产生气泡进行气泡驱动运动^[55]. 通过在颗粒状微马达中结合磁性材料, 还可通过外加磁场便捷地实现对于微马达运动方向的控制. 基于微马达可控的自驱动运动行为, 以及微马达上所用材料的独特功能特性, 微马达可实现多样化的功能, 在环境、生物、医药等多个领域展现了广泛的用途.

2.1 选择性镀膜法

颗粒状微马达功能材料通常可通过基于电子束蒸发镀膜、热蒸发镀膜等技术的选择性镀膜法, 将活性金属材料选择性地涂覆在惰性材料微颗粒的半球表面或将惰性金属材料选择性地涂覆在活性材料微颗粒的半球表面, 从而构建具有非对称结构的颗粒状微马达功能材料.

Wu等^[38]以直径为8 μm 的 SiO_2 微颗粒作为模板, 首先通过层层自组装在 SiO_2 微颗粒表面涂覆上聚苯乙烯磺酸钠/聚丙烯胺盐酸盐(PSS/PAH)聚电解质(PEM)层;

接着, 使用乙醇对该微颗粒进行稀释, 并将含微颗粒的乙醇溶液滴涂铺展到硅片上; 然后, 将该硅片放入真空中, 由电子束蒸发技术分别在微颗粒半球表面沉积一层Cr黏附层和Pt层, 从而制备得到具有非对称结构的SiO₂/聚电解质/Pt颗粒状微马达(图1(a1, a2, b)). 该颗粒状微马达半球表面的Pt层可以分解水中的H₂O₂产生氧气气泡, 从而驱动微马达快速向前运动(图1(a3)). 相似地, Gao等^[37]通过在SiO₂微颗粒的半球表面上选择性地涂覆一层铱(Ir)层, 制得了能将联氨分解为氮气和氢气以驱动自身运动的颗粒状微马达.

相比于上述仅具有气泡驱动运动功能的颗粒状微马达, 通过使用具有特定结构和功能的材料作为微颗粒模板或壳层, 可制备得到具有特定功能的颗粒状微马达. 例如, Jurado-Sánchez等^[39]通过在具有多孔结构的活性炭微颗粒的半球表面上选择性地涂覆一层Pt层, 制得了具有优良吸附能力的C/Pt颗粒状微马达(图1(c)). 对比吸附实验表明, 没有涂覆Pt层的活性炭微颗粒在5 min内仅能吸附不到5%的甲基对氧磷或铅, 而该微马达由于其气泡驱动运动强化了溶液中的混合传质, 在5 min内可吸附90%以上的甲基对氧磷或铅, 展现了优良的污染物吸附能力. Lin等^[56]通过在SiO₂微颗粒上先后涂覆Pt层和PSS/PAH聚电解质层, 再去内部SiO₂微颗粒模板, 成功构建了具有碗型结构的Pt/聚电解质颗粒状微马达(图1(d)). 该微马达的壳层可实现对水中荧光染料6-羧基荧光素的有效吸附.

与上述使用H₂O₂和联氨等化学物质作为“燃料”的颗粒状微马达相比, 使用水作为“燃料”将更有利于进一步拓宽微马达的应用范围(包括在生物体内的应用). Gao等^[36]首先通过微接触混合将熔融的液体镓(Ga)与直径为20 μm的Al微颗粒结合形成Al-Ga合金微颗粒; 接着, 再利用电子束蒸发镀膜技术在Al-Ga合金微颗粒上半球表面镀上一层钛(Ti)层, 从而构建出具有非对称结构的Al-Ga/Ti颗粒状微马达(图1(e)). 该微马达中的Al可与水反应产生氢气, 而Ga则能防止Al微颗粒表面形成氧化物钝化层, 促进Al与水之间的反应. 因此, 其暴露出来的Al-Ga半球表面可与水反应生成气泡从而驱动颗粒状微马达快速向前运动(图1(f)). 该微颗粒在水中和人血清中均展现出优良的气泡驱动运动性能, 其运动速率分别可达到3 mm/s和500 μm/s.

与具有毒性的Al-Ga相比, 能分解水产生气泡的Mg具有更好的生物相容性, 可作为构建微马达的活性

图 1 具有Pt壳层以及具有Al-Ga合金内核的颗粒状微马达. (a, b) SiO₂/聚电解质/Pt颗粒状微马达的制备过程及其气泡驱动运动过程示意图以及SEM图^[38]; (c) C/Pt颗粒状微马达的EDX光谱图^[39]; (d) Pt/聚电解质碗型颗粒状微马达的SEM图(d1)及EDX图(d2, d3)^[56]; (e, f) Al-Ga/Ti颗粒状微马达在水中的气泡驱动运动的示意图及光学显微镜图^[36](网络版彩图)

Figure 1 Particulate micromotors with a Pt shell and with an Al-Ga core. (a, b) Illustration showing the fabrication of SiO₂/PEM/Pt micromotors for bubble-propelled motion, and their SEM images^[38]; (c) EDX image of a C/Pt micromotor^[39]; (d) SEM (d1) and EDX (d2, d3) images of Pt/PEM bowl-shaped micromotor^[56]; (e, f) Illustration and optical image showing the bubble-propelled motion of an Al-Ga/Ti micromotor in water^[36] (color online).

材料. Ge等^[57]通过热蒸发镀膜技术在Mg微颗粒的表面沉积上Ag壳层, 制得了可用两种“燃料”驱动的Mg/Ag颗粒状微马达(图2(a1, a2)). 该微马达暴露出的Mg内核部分(图2(a3))可分解水产生气泡, 而其外部Ag壳层(图2(a4))可分解H₂O₂产生气泡, 从而实现不同“燃料”驱动下的气泡启动运动. 同时, 由于Ag壳层的存在, 该微颗粒还可有效杀灭水中的细菌. Gao等^[6]通过电子束蒸发镀膜技术依次在Mg微颗粒的半球表面涂覆上Ti、镍(Ni)和Au壳层, 制得了能在海水中与水反应生成氢气气泡, 从而推动自身运动的Mg/Ti/Ni/Au颗粒状

图2 具有Mg内核的颗粒状微马达. (a) Mg/Ag颗粒状微马达的示意图(a1)、SEM图(a2)及EDX图(a3, a4)^[57]; (b) Mg/Ti/Ni/Au颗粒状微马达在海水中的气泡驱动运动示意图^[6]; (c) Au壳层表面修饰有疏水长链烷基硫醇的Mg/Ti/Ni/Au颗粒状微马达用于吸附水中油滴污染物的示意图^[6]; (d) Mg/Au/PLGA/Alg/Chi颗粒状微马达及其在水中的气泡驱动运动^[10] (网络版彩图)

Figure 2 Particulate micromotors with a Mg core. (a) Illustration (a1), SEM (a2) and EDX (a3, a4) of Mg/Ag micromotor^[57]. (b) Illustration showing bubble-propelled motion of Mg/Ti/Ni/Au micromotors in seawater^[6]. (c) Mg/Ti/Ni/Au micromotors with alkanethiol-modified Au shell for adsorbing oil pollutants in water^[6]. (d) Mg/Au/PLGA/Alg/Chi micromotors and their bubble-propelled motion in water^[10] (color online).

微马达(图2(b)). 该微马达中的Ti壳层可良好地连接Mg微颗粒与Ni/Au壳层, Ni壳层可赋予微马达良好的磁场响应特性以调控微马达运动方向, 而Au壳层则能通过电化学过程促进Mg与水间的反应. 进一步地, 通过在该微马达的Au壳层外修饰上疏水的长链烷基硫醇, 则可以通过疏水烷基硫醇链与油滴之间的相互作用吸附海水中的油滴, 以有效地处理海水污染(图2(c)). Delezuk等^[10]通过依次在Mg微颗粒的半球表面涂覆Au、聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)、海藻酸(Alg)

和壳聚糖(Chi)壳层, 制得了具有优良抗菌性能的Mg/Au/PLGA/Alg/Chi颗粒状微马达(图2(d)). 由于其壳聚糖壳层具有优良的杀菌性能, 通过借助气泡驱动运动强化传质过程, 该微马达可在10 min内杀死海水和自来水中的90%以上的细菌.

Li等^[17]通过依次在Mg微颗粒的半球表面涂覆上Au纳米颗粒和TiO₂壳层, 制得了能快速光催化降解生化战争毒性化学品的颗粒状微马达(图3(a, b)). 在气泡驱动运动过程中, 该微马达能有效地光催化降解有机磷神经毒剂双(4-硝基苯基)磷酸酯; 10 min内降解率即达到95.7%, 而静止状态下的颗粒状微马达仅能达到15.2%. 此外, 该微马达还能有效光催化降解球芽孢杆菌孢子(图3(c)), 展现出优良的生化战争毒性化学品催化降解性能. Rojas等^[26]通过在Mg微颗粒的半球表面涂覆上Au壳层, 制得了能直接检测食物和生物样品中的毒性有机污染物邻苯二甲酸二苯酯(DPP)的Mg/Au颗粒状微马达(图3(d, e)). 当水溶液中存在NaCl时, 该微马达的Mg层被氧化, 产生氢气气泡和羟基离子, 以将非电活性的DPP降解为苯酚, 并可通过差分脉冲伏安法对其进行直接检测; 同时, 该微马达的气泡驱动运动促进了流体运动, 使其在降低检测电位的同时, 有效增强了检测灵敏性(图3(f)). 该微马达可有效实现对于水、牛奶、威士忌和血清中DPP的直接检测. de Ávilas等^[23]通过在Mg微颗粒的半球表面依次涂覆上TiO₂壳层、包埋有抗生素药物克拉红霉素的PLGA壳层以及壳聚糖壳层, 制得了具有药物装载和控制释放功能的Mg/TiO₂/PLGA/Chi颗粒状微马达(图4(a, b)). 其PLGA壳层能提供大的药物装载能力和良好的生物可降解性, 而带正电的壳聚糖壳层则可促进颗粒状微马达与胃壁的黏附, 有利于药物在胃部定点有效释放. 该颗粒状微马达被成功用于治疗老鼠胃部的幽门螺杆菌感染. 通常, 因为胃酸会抑制抗生素的作用, 因此在使用抗生素治疗胃部幽门螺杆菌感染需结合使用质子泵抑制剂以减少胃酸产生, 但长期使用质子泵抑制剂会导致头痛、腹泻、压抑等副作用. 相比于质子泵抑制剂, 使用颗粒状微马达能通过气泡驱动运动消耗质子, 从而在不影响胃功能的情况下, 暂时物理性地调节局部pH至中性, 以使抗生素发挥功效. 同时, 由于PLGA和壳聚糖壳层可在体内降解, 而Mg核亦可在胃液中无害溶解, 因而可以实现颗粒状微马达在体内的自动消除. 类似地, Li等^[22]通过在Mg微颗粒的半球表面依次

图 3 具有Mg内核的颗粒状微马达用于毒性物质降解和检测. Mg/Au/TiO₂颗粒状微马达(a, b)用于光催化降解球芽孢杆菌孢子(c)^[7], Mg/Au颗粒状微马达(d, e)用于直接检测毒性有机污染物邻苯二甲酸二苯酯(DPP) (f)^[26] (网络版彩图)

Figure 3 Mg-core-containing particulate micromotors for degradation and detection of toxic substances. Mg/Au/TiO₂ micromotors (a, b) for destruction of *Bacillus globigii* spores under UV light (c) [7]; Mg/Au micromotors (d, e) for detection of diphenyl phthalate (DPP) (f) [26] (color online).

涂覆上Au壳层以及包埋有药物的pH响应型聚合物(EUDRAGIT L100-55, 可在pH>5.5时溶解)壳层, 制得了具有药物装载和控制释放功能的Mg/Pt/聚合物颗粒状微马达. 当微马达经口服达到老鼠胃部后, 其气泡驱动运动导致胃部pH升高至中性; 当pH升高至5.5以上时, 包埋有药物的聚合物溶解, 从而释放药物实现治疗作用(图4(c)). 此外, Mou等^[14]通过在Mg微颗粒的半球表面依次涂覆上Pt壳层以及可包埋药物的温敏型聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)聚合物壳层, 制得了具有气泡驱动型药物传送功能以及温敏性药物控释功能的Mg/Pt/PNIPAM颗粒状微马达(图4(d)).

2.2 囊泡凹陷法

囊泡具有内部空腔以及与细胞膜类似的两亲双分子层, 因此在活性物质封装和药物传送方面具有非常重要的作用^[58,59]. 通过调控囊泡所在水溶液中的有机溶剂组成, 可使囊泡在聚合物的渗透折叠作用下由球形凹陷形成具有凹陷空腔结构的碗状囊泡结构. 在囊泡凹陷过程中, 可进一步将溶液中能催化物质分解产生气泡的金属纳米颗粒或者酶包埋到其凹陷空腔中,

图 4 具有Mg内核的颗粒状微马达用于药物传送与控制释放. 载药型Mg/TiO₂/PLGA/Chi颗粒状微马达的制备过程(a)及其结构示意图(b)^[23]; (c) 具有pH响应性药物控释功能的Mg/Pt/聚合物颗粒状微马达^[22]; (d) 具有温敏性药物控释功能的Mg/Pt/PNIPAM颗粒状微马达^[14] (网络版彩图)

Figure 4 Mg-core-containing particulate micromotors for drug delivery and controlled release. Illustration showing the (a) fabrication and (b) structure of drug-loading Mg/TiO₂/PLGA/Chi micromotors [23]; (c) Mg/Pt/polymer micromotors for pH-responsive drug release [22]; (d) Mg/Pt/PNIPAM micromotors for thermo-responsive drug release [14] (color online).

从而制备具有药物装载功能的气泡驱动型囊泡颗粒状微马达.

基于上述方法, Wilson等^[40]首先配制得到含有聚乙二醇-嵌段-聚苯乙烯(PEG-b-PS)高分子的四氢呋喃/二噁烷混合溶液, 再在剧烈搅拌下由注射泵向该混合溶液中缓慢加入等体积的水, 以使高分子自组装形成囊泡; 待囊泡形成后, 缓慢加入含有经聚乙炔吡咯烷酮(PVP)修饰的Pt纳米颗粒, 再将其装入透析袋并置于水中进行透析; 通过调控混合溶液中四氢呋喃/二噁烷的比例为4:1, 可调控诱导囊泡发生凹陷形变产生尺寸小于5 nm的开口、同时封装溶液中存在的Pt纳米颗粒, 从而制得了内部包埋有Pt纳米颗粒的气泡驱动型囊泡颗粒状微马达(图5(a, b)). 其中, 包埋有Pt纳米颗粒的气泡驱动型囊泡颗粒状微马达约占有囊泡数目的50%. 通过调控四氢呋喃的含量, 可灵活调控凹陷空腔开口的尺寸, 使其在有效封装Pt纳米颗粒的同时, 又

图5 包埋Pt纳米颗粒的PEG-*b*-PS囊泡颗粒状微马达。囊泡颗粒状微马达的制备过程示意图(a)及其TEM图(b); (c) 囊泡颗粒状微马达的气泡驱动运动示意图^[40](网络版彩图)

Figure 5 Pt-NPs-containing PEG-*b*-PS polymersome micromotors. Illustration showing the (a) fabrication of the micromotors and (b) their TEM image. (c) Illustration showing the bubble-propelled motion of the micromotors ^[40] (color online).

能使 H_2O_2 分子扩散进入空腔,从而产生气泡驱动囊泡运动(图5(c)).类似地,Abdelmohsen等^[42]通过囊泡凹陷法,还制得了内部包埋有过氧化氢酶和葡萄糖氧化酶的气泡驱动型囊泡颗粒状微马达。

进一步地,通过在囊泡颗粒状微马达的开口处结合上智能高分子“微阀”,则可通过环境刺激的变化触发“微阀”的开启和关闭程度,从而调控气泡产生速率、控制微马达的气泡驱动运动行为。Tu等^[44]通过PEG-*b*-PS囊泡凹陷形成包埋Pt纳米颗粒的囊泡颗粒状微马达,再进一步在囊泡双分子层上接枝温敏型聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)高分子,从而制得了能响应外界温度从而调控自身运动速率的智能囊泡颗粒状微马达(图6(a)).当外界温度较低时,囊泡凹陷空腔开口处的PNIPAM高分子处于溶胀状态;此时,溶液中的 H_2O_2 分子能便捷地通过该开口传质进入空腔中,并在Pt纳米颗粒作用下产生气泡,推动囊泡颗粒状微马达运动(图6(a, b)).而当外界温度升高时,其凹陷空腔开口处的PNIPAM高分子处于收缩状态;此时,该开口被收缩的PNIPAM高分子链堵住, H_2O_2 分子由外界溶液到凹陷空腔的传质受到阻碍,从而其不能与空腔内的Pt纳米颗粒接触,进而不能产生气泡驱动型运动(图6(a, b)).通过高、低温变化,可以有效调控该微马达的运动“启动”和“停止”(图6(c));同时,通过调控外界温度,还可以调控PNIPAM高分子的溶胀收缩程度,从而调控 H_2O_2 分子通过开口进入凹陷空腔的传质过程,实

图6 具有温敏性运动速率调节功能的PEG-*b*-PS囊泡颗粒状微马达。(a) 囊泡颗粒状微马达的温敏性运动速率调节功能示意图;(b) 囊泡空腔开口处PNIPAM高分子链的温敏性溶胀/收缩对 H_2O_2 向空腔内扩散传质的影响;囊泡颗粒状微马达对运动“启动”和“停止”(c)以及运动速率的温敏性调控(d)^[44](网络版彩图)

Figure 6 PEG-*b*-PS polymersome micromotors for thermo-responsive regulation of motion velocity. (a) Illustration showing the micromotors for thermo-responsive regulation of motion velocity. (b) Effect of thermo-responsive swelling/shrinking of PNIPAM polymers at the opening pore of polymersome on the H_2O_2 diffusion into the cavity. Thermo-responsive control of the (c) “on-off” and (d) velocity of bubble-propelled motion ^[44] (color online).

现对气泡产生速率及囊泡颗粒状微马达运动速率的调控(图6(d)).

2.3 微流控液滴模板法

微流控技术能在微通道内精确地操控多种液相的流动和分散^[60-63],进而可产生具有可控结构的乳液液滴用于构建具有可控结构、尺寸和组成的多样化微颗粒功能材料^[64].因此,微流控技术在新型微颗粒功能材料的设计与制备方面展现出了传统技术无法比拟的创造性^[64-66].通过将制得的多样化微颗粒进一步用于选择性涂覆或溅射沉积活性材料^[13,67],或通过巧妙调控乳液各液相中的功能组分以调控其在微颗粒中的空间分布^[11,68],可以在微颗粒中可控构建多样化的非对称结构来实现气泡驱动运动功能。

Li等^[13]以含有3-氨丙基三乙氧基硅烷和 Fe_3O_4 纳米颗粒的水溶液作为分散相、含有正硅酸乙酯的硅油作为连续相,基于微流控技术以W/O单乳液滴为模板

(图7(a))^[69]、并通过界面水解缩合反应制得了尺寸均一且具有介孔结构的磁性SiO₂微颗粒(图7(b1)); 接着, 其利用多巴胺的优良黏附性能, 通过将该磁性SiO₂微颗粒漂浮于多巴胺溶液表面, 从而在磁性SiO₂微颗粒的半球表面上选择性地涂覆上了一层聚多巴胺纳米涂层(图7(b2, c)); 然后, 其基于多巴胺的还原性, 通过将该微颗粒置于硝酸银溶液中, 从而在该半球涂层上进一步还原得到了Ag纳米颗粒, 最终制备出半球表面具有Ag纳米颗粒的Janus型磁性介孔SiO₂颗粒状微马达(图7(b3, b4, d, e)). 该颗粒状微马达的介孔结构具有较大的功能比表面积可用于水中污染物的吸附, 其介孔结构中结合的Fe₃O₄纳米颗粒可在H₂O₂存在时通过芬顿反应降解水中的污染物, 而其半球表面的Ag纳米颗粒则可以分解H₂O₂产生气泡, 从而推动微马达运动.

图7 包埋Fe₃O₄纳米颗粒的介孔SiO₂/Ag颗粒状微马达. 基于微流控乳液模板合成(a)^[69]以及多巴胺优良涂覆性能和还原性能的SiO₂/Ag颗粒状微马达制备过程示意图(b)^[13]; 半球表面涂覆有聚多巴胺层的磁性介孔SiO₂微颗粒在还原Ag前(c)、后(d)的SEM图以及其表面Ag纳米颗粒的放大SEM图(e)^[13](网络版彩图)

Figure 7 Fe₃O₄-NPs-containing mesoporous SiO₂/Ag particulate micromotors. Illustration showing (a) the fabrication of SiO₂/Ag micromotors based on microfluidic emulsion template-synthesis^[69], and (b) excellent adhesion and reduction properties of polydopamine^[13]. SEM images of magnetic mesoporous SiO₂ microparticles, with semisphere coated by polydopamine, (c) before and (d) after Ag reduction, and (e) the magnified SEM image showing the Ag NPs on the microparticle surface^[13] (color online).

对比实验表明, 相比于只含有Fe₃O₄纳米颗粒的磁性介孔SiO₂微颗粒, 该Janus型磁性介孔SiO₂颗粒状微马达可更快地降解水中的染料污染物亚甲蓝. 相似地, Seo等^[67]基于微流控技术可控制备了尺寸均一的磁性聚乙二醇二丙烯酸酯凝胶微颗粒, 通过在其半球表面选择性溅射沉积Pt层, 制得了具有气泡驱动运动功能的颗粒状微马达.

除了以微流控技术制得的功能微颗粒为模板进行后处理修饰制备颗粒状微马达外, 亦可以通过巧妙整合微流控乳液液滴模板中的功能组分, 一步连续可控地构建颗粒状微马达. Lu等^[68]以微流控技术可控产生得到内含Fe@Pt纳米颗粒和壳聚糖的W/O单乳液液滴为模板, 通过外加磁场使Fe@Pt纳米颗粒沉积到液滴底部(图8(a)), 再通过分散相液滴中的壳聚糖与连续相中戊二醛在液滴界面上的界面交联反应, 可控制得了底部表面具有Fe@Pt纳米颗粒的壳聚糖颗粒状微马达(图8(b)). 该微马达可在外加磁场介导下, 通过气泡驱动运动捕获和卸载水中的货物(图8(c, d)).

此外, 通过微流控技术产生结构更加复杂的Janus型乳液液滴作为模板, 还可以通过其各液相中组分的巧妙匹配, 连续化地一步可控制备非球形的颗粒状微

图8 包埋有Fe@Pt纳米颗粒的壳聚糖颗粒状微马达. 底部沉积有Fe@Pt纳米颗粒的W/O乳液液滴(a), 以及以此为模板合成的壳聚糖颗粒状微马达(b); (c, d) 壳聚糖颗粒状微马达在磁场介导下的货物捕获与释放过程^[68](网络版彩图)

Figure 8 Fe@Pt-NPs-containing chitosan particulate micromotors. (a) W/O emulsion droplets containing Fe@Pt NPs at the bottom, and (b) the resultant chitosan micromotors. (c, d) Chitosan micromotors for cargo capture and release under magnetic guide^[68] (color online).

马达。Chen等^[11]利用含有Ag纳米颗粒的水相、含有TiO₂纳米颗粒的石蜡油相以及含有Fe₃O₄纳米颗粒的可光聚合乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)油相这三种互不相溶的液相,由微流控技术构建了具有橡子型结构的乳液液滴作为模板(图9(a));其ETPTA油相与水相之间的界面上吸附有Ag纳米颗粒,而ETPTA油相与石蜡油相之间的界面上则吸附有TiO₂纳米颗粒,以达到稳定界面的目的。通过紫外光照在线聚合液滴中的ETPTA部分,连续可控地制得了具有球缺状结构和碗状结构的颗粒状微马达(图9(b, c))。该微马达内部包埋有Fe₃O₄纳米颗粒,其两个半球表面分别镶嵌有Ag纳米颗粒和TiO₂纳米颗粒(图9(d~f))。在存在H₂O₂和UV光照的情况下,该微马达可分解H₂O₂产生气泡驱动自身运动,并由光催化作用有效降解水中的染料污染物亚甲基蓝。

基于微流控技术对于具有多孔结构^[70]、核-壳结构^[71]、孔-壳结构^[72]、非球形结构^[73]、多腔室结构^[74]、螺旋形结构^[73,75]等多样化结构的功能微颗粒的

图9 表面分别镶嵌Ag纳米颗粒和TiO₂纳米颗粒的磁性聚合物颗粒状微马达。(a)基于微流控乳液模板合成的磁性聚合物颗粒状微马达的制备过程示意图;具有球缺状(b)和碗状(c)结构的磁性聚合物颗粒状微马达;内含Fe₃O₄纳米颗粒的颗粒状微马达的光学显微镜图(e),以及其表面的Ag纳米颗粒(d)和TiO₂纳米颗粒(f)的SEM图^[11](网络版彩图)

Figure 9 Magnetic, polymeric particulate micromotors with Ag NPs and TiO₂ NPs decorated on the surface. (a) Illustration showing the fabrication of the magnetic, polymeric micromotors from microfluidic emulsion templates. Magnetic, polymeric micromotors with truncated-sphere shape (b) and bowl shape (c). (e) Optical image of a Fe₃O₄-NPs-containing micromotor, and SEM images of (d) Ag NPs and (f) TiO₂ NPs on its surface ^[11] (color online).

可控构建,微流控液滴模板合成技术有望为连续可控制备具有多样化结构的新型颗粒状微马达功能材料提供了一种灵活、优良的方法。

3 管状微马达功能材料的可控制备

管状微马达功能材料的非对称结构通常通过将活性金属材料(或酶)作为管内壁、惰性金属(或聚合物)材料作为管外壁来进行构建。管状微马达管内壁的活性材料分解化学物质产生的气泡可在中空的管内部聚集,并由一端管口释放出来,实现气泡驱动型运动。这种管状微马达功能材料主要可通过基于以多孔膜直通孔为模板的膜孔模板辅助法以及基于具有预加应力的多层金属层卷曲行为的纳米薄膜自卷曲法等方法进行构建。与颗粒状微马达相似,对于管状微马达,通过改变管状微马达所在溶液环境条件(如施加超声场、改变环境温度等)及其自身结构特性(如改变管状微马达开口形状、开口大小等),亦可实现对气泡生成速率和大小的调节,从而调控微马达的推动力大小以及运动的快慢和启停。此外,管状微马达独特的锥管结构还可实现颗粒状微马达所不具备的特殊功能,如通过锥管的响应性铺展和卷曲行为实现运动的启停调控以及通过锥管的尖端实现细胞的穿刺等。

3.1 膜孔模板辅助法

多孔膜的直通孔为管状微马达的制备提供了优良的模板。通过在直通孔内分别沉积惰性材料层和活性材料层,再去除多孔膜模板,可制备得到内部为活性材料层,外部为惰性材料层的管状微马达。

Li等^[47]利用聚碳酸酯膜的锥形直通孔(直径为5 μm)作为模板,首先在该多孔膜的一面沉积了一层厚度75 nm的Au薄层作为工作电极,并使用了Pt线和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极;然后,利用含3,4-乙烯二氧噻吩、硝酸钾和十二烷基硫酸钠的电镀液在多孔膜的膜孔内壁上经电聚合得到一层聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)薄层;接着,在膜孔中充满装载有Pt纳米颗粒的碳纳米管(PtNP@CNT)的分散液,再利用含有吡咯和硝酸钾的电镀液经电聚合在PEDOT层上涂覆一层PtNP@CNT-聚吡咯(PPy)薄层;最后,通过二氯甲烷去除聚碳酸酯膜模板,制得PtNP@CNT-PPy/PEDOT锥形管状微马达功能材料(图10(a, b))。其碳纳

图 10 基于含Pt内层的管状微马达. 膜孔模板辅助法制备PtNP@CNT-PPy/PEDOT管状微马达的示意图(a)及其SEM图(b)^[47]; (c) PtNP/明胶管状微马达(c1)及其pH响应型开口尺寸变化(c2~c4)^[76]; (d) 超声(US)控制Pt/Ni/PEDOT管状微马达运动的“启动”和“停止”^[46]; (e) 基于磁流体中 Fe_3O_4 @PVP纳米颗粒的动态排列调控Pt/PPy管状微马达的气泡驱动运动^[77] (网络版彩图)

Figure 10 Tubular micromotors with an inner Pt layer. (a) Illustration showing the fabrication of PtNP@CNT-PPy/PEDOT micromotors with membrane pores as templates, and (b) the SEM image of the micromotors ^[47]. (c) PtNP/gelatin micromotor (c1) and pH-sensitive size change of its opening pore (c2~c4) ^[76]. (d) Ultrasonic “on-off” control of bubble-propelled motion of Pt/Ni/PEDOT micromotors ^[46]. (e) Control of bubble-propelled motion of Pt/PPy micromotor based on dynamic arrangement of Fe_3O_4 @PVP NPs in ferrofluid ^[77] (color online).

米管的高比表面积有利于装载更多的Pt纳米颗粒, 并增强Pt纳米颗粒的催化作用; 而多孔PPy层能使微管内沉积更多的PtNP@CNT, 并有效保护PtNP@CNT, 使其催化活性不受溶液中蛋白等分子的影响. 当溶液中存在 H_2O_2 时, 该管状微马达内部PtNP@CNT-PPy层中的Pt纳米颗粒可以分解 H_2O_2 产生气泡, 并在微管内部聚集, 最终从微管较大开口的一端释放出来, 从而实现气泡驱动型运动. 通过在该PtNP@CNT-PPy层中共沉积 Fe_3O_4 纳米颗粒, 还可以实现对管状微马达气泡

驱动型运动方向的磁导向控制. 此外, Su等^[76]利用PtNP/明胶管状微马达内部的明胶层在不同pH条件下的溶胀程度不同(图10(c)), 实现了对管状微马达开口尺寸以及气泡生成频率的调控, 从而有效调控了其气泡驱动型运动行为. 除了通过调控自身结构组成来实现对微马达运动行为的有效控制外, 通过改变外界环境条件, 亦可实现对于微马达运动行为的有效控制. Xu等^[46]通过以膜孔作为模板, 分别由电沉积法沉积PEDOT、Ni和Pt层, 制得了Pt/Ni/PEDOT管状微马达. 通过外加超声作用影响气泡的生长、聚集和运动过程, 可实现对该微马达气泡驱动运动的“启动-停止”的控制以及运动速度调控(图10(d)). Yang等^[77]通过外加磁场使得磁流体中的 Fe_3O_4 @PVP纳米颗粒定向排列为链状以形成微马达的导向通道, 实现了对Pt/PPy管状微马达气泡驱动运动方向的控制(图10(e)).

这类具有Pt内层的管状微马达在污染治理和物质分离等方面展现出了重要的作用. Orozco等^[33]通过在膜孔上电沉积PEDOT和Pt制得了Pt/PEDOT管状微马达, 并将其用于水中有机磷酸酯神经毒剂的有效净化去除(图11(a)). 该管状微马达可分解 H_2O_2 产生气泡进行运动, 从而有效强化传质过程、促进氧化反应进行; 这使其相比于常规的过氧化物解毒过程, 不仅大大降低了所需的过氧化物浓度, 而且不需外部搅拌, 缩短了反应时间, 大大提高了净化效率. García等^[32]通过膜孔模板辅助法制得Pt/Ni/PEDOT管状微马达, 并进一步在其羧基化的PEDOT外层上结合抗免疫球蛋白g抗体(anti-IgG), 制得了能选择性识别和捕获免疫球蛋白g(IgG)的管状微马达(图11(b)). Campuzano等^[30]通过在膜孔上电沉积聚苯胺(PANI)和Pt得到Pt/PANI微管后, 再通过电子束气相沉积在其外表面修饰Ni/Au层, 并进一步结合凝集素受体刀豆蛋白A(ConA), 制得了能快速实时分离大肠杆菌的管状微马达(图11(c)). 该管状微马达表面的ConA能识别大肠杆菌表面的多糖, 从而实现了对大肠杆菌的有效捕获; 当在低pH的甘氨酸溶液中时, ConA与大肠杆菌间的结合被破坏, 从而微马达又将大肠杆菌释放, 实现对原溶液中大肠杆菌的有效分离. Uygun等^[78]通过膜孔模板辅助法构建Pt/PEDOT/PPy-COOH微管, 并在其表面修饰碳酸酐酶(CA), 制得了具有优良的 CO_2 捕集能力的Pt/PEDOT/PPy/CA管状微马达(图11(d)). 该微马达表面的CA能催化 CO_2 水化形成重碳酸盐, 并进一步矿化为碳酸钙颗粒; 借助气

图 11 基于含Pt内层的管状微马达用于污染物降解与物质分离。(a) Pt/PEDOT管状微马达用于水中有机磷酸酯神经毒剂的净化去除^[33]。(b) Pt/Ni/PEDOT/Anti-IgG管状微马达用于IgG的选择性识别和捕获^[32]。(c) Pt/PANI/Ni/Au/ConA管状微马达用于大肠杆菌的快速实时分离^[30]。(d) Pt/PEDOT/PPy/CA管状微马达用于CO₂的高效捕集^[78](网络版彩图)

Figure 11 Tubular micromotors with an inner Pt layer for pollutant degradation and substance separation. (a) Pt/PEDOT micromotors for degradation of organophosphate nerve agents ^[33]. (b) Pt/Ni/PEDOT/Anti-IgG micromotors for selective recognition and capture of IgG ^[32]. (c) Pt/PANI/Ni/Au/ConA micromotors for rapid *E. coli* separation ^[30]. (d) Pt/PEDOT/PPy/CA micromotors for efficient CO₂ capture ^[78] (color online).

泡驱动运动强化反应传质过程, 可实现对CO₂的高效捕集。

除了采用Pt作为催化燃料分解产生气泡的活性材料外, 亦可以采用Zn、过氧化氢酶、Mg等作为活性材料用于构建管状微马达。Gao等^[45]利用膜孔模板辅助法制得了能在极酸性溶液中具有优良气泡驱动运动能力的Zn/PANI管状微马达(图12(a, b))。该管状微马达内部的Zn层能够置换酸中的氢离子从而产生氢气气泡驱动微马达快速运动(图12(c))。通过在其外部PANI表面涂覆上Ti-Ni层, 还可以由外加磁场控制微马达的运动方向, 可实现对微小物体的捕获、运输和释放。进一步地, Gao等^[15]以类似的方法制得了Zn/PEDOT管状微马达(图12(d)), 并研究了其经过小鼠口服后在体内的分布、停留、药物运输行为和毒性等。研究表明, 该

图 12 管状微马达用于水质检测与定点药物传送。Zn/PANI管状微马达(b)在酸溶液中进行气泡驱动运动的示意图(a)和光学显微镜图(c)^[45]。(d) Zn/PEDOT管状微马达在小鼠胃部的结合和停留^[15]。(e) 过氧化氢酶/Au/PEDOT管状微马达用于水质监测^[25]。(f, g) 装载有Mg微颗粒和药物的Mg/Au/PEDOT/肠溶聚合物管状微马达用于肠道选择性定位驱动和释药^[17](网络版彩图)

Figure 12 Tubular micromotors for water-quality testing and targeted drug delivery. (a) Illustration and (c) optical image showing bubble-propelled motion of (b) Zn/PANI micromotors in acidic solution ^[45]. (d) Localization of Zn/PEDOT micromotors in mouse's stomach ^[15]. (e) Catalase/Au/PEDOT micromotors for testing water-quality ^[25]. (f, g) Mg/Au/PEDOT/enteric-polymer micromotor containing Mg micro-particles and drugs for selectively position and drug release in gastrointestinal tract ^[17] (color online).

管状微马达能够在胃部分解胃酸进行气泡驱动型运动, 有效增强胃壁上微马达及其所装载药物的结合和停留。当微马达在胃酸中逐渐溶解后, 可自动释放其装载的药物, 实现药物在胃部的定点释放, 不残留任何有毒物质。Orozco等^[25]通过膜孔模板辅助法构建Au/PEDOT微管, 再在其内部Au层上修饰过氧化氢酶, 制得了用于水质检测的过氧化氢酶/Au/PEDOT管状微马达(图12(e))。该管状微马达内壁上的过氧化氢酶能分解水中H₂O₂产生气泡推动自身运动; 当水中存在重金属、杀虫剂、灭草剂等污染物时, 过氧化氢酶的催化活性受到影响, 即其气泡产生过程受到影响。因此, 通过检测气泡驱动运动的速率和持续时间的变化, 则可以实现对于水质的检测。Li等^[17]通过在膜孔模板辅助法构建的Au/PEDOT微管内部装载Mg微颗粒, 再用肠溶聚合物将该微管进行封装(图12(f)), 制得了能在肠道选择性定位和驱动以释放治疗药物或显影试剂的

管状微马达(图12(g)). 微马达外部的肠溶聚合物可在胃酸环境(pH为1~3)中保护微马达, 而在肠液(pH为6~7)中会发生溶解. 通过调控肠溶聚合物的厚度, 可以精确控制其在肠液中的溶解时间, 从而控制微马达暴露在肠道中的位置. 随着肠溶聚合物的溶解, 微马达内部的Mg微颗粒暴露出来, 与肠液反应生成气泡驱动自身运动, 从而实现在该处肠道的选择性停留, 并随之释放内部装载的药物进行治疗.

3.2 纳米薄膜自卷曲法

纳米薄膜自卷曲法主要通过在图案化的光刻胶层上依次沉积多层材料形成具有预加应力的薄膜, 其中惰性材料层在下层, 活性材料层在最上层; 经去除光刻胶以释放薄膜后, 多层材料薄膜自动向上卷曲形成微管, 从而制得内部为活性材料层、外部为惰性材料层的管状微马达.

Srivastava等^[9]首先通过在玻璃晶片上旋涂上光刻胶牺牲层进行图案化处理, 再利用电子束沉积技术在图案化的光刻胶层上依次沉积铬(Cr)、Fe、Ti三层金属层, 得到平展的、具有内应力梯度的多层金属纳米薄膜. 接着, 利用含有氯化钯、四氢呋喃和L-色氨酸的水溶液, 结合热处理和溶剂挥发, 在该金属纳米薄膜的Ti层上生长钯(Pd)纳米颗粒(图13(a1, a2)); 最后, 用丙酮/水混合溶液刻蚀去除光刻胶以释放金属层, 使得具有预加应力的多层金属薄膜自动卷曲形成微管(图13(a3)), 从而制得直径约为8 μm 、长度为50 μm 的Pd/Ti/Fe/Cr管状微马达(图13(b~e)). 该管状微马达内部的Pd纳米颗粒能以 NaBH_4 作为还原剂, 催化水中污染物4-硝基苯酚分解为无毒的物质和氢气, 从而在进行气泡驱动运动的同时实现对水中污染物的降解. 此外, Hu等^[79]通过将纳米薄膜自卷曲法与层层自组装技术结合, 利用聚乙烯醇作为牺牲层, 实现了具有不同形状的聚电解质薄膜的自卷曲, 从而制备得到了PtNPs/聚电解质管状微马达(图13(f, g)). 该PtNPs/聚电解质管状微马达可实现对单个或多个细胞的捕获和运输.

Solovev等^[48]首先通过电子束沉积技术在图案化的光刻胶层上依次沉积Ti、Fe、Au、Pt多层金属层, 进一步由金属层卷曲制得了Pt/Au/Fe/Ti管状微马达(图14(a)). 该微马达的内部Pt层可催化 H_2O_2 分解产生气泡驱动自身运动, Fe层可利于使用磁场控制运动方向, 而Ti层和Au层则可为不同金属层间提供良好的结

图13 纳米薄膜自卷曲法制备管状微马达. Pd/Ti/Fe/Cr管状微马达的制备过程(a)及其结构示意图(b); Ti层上生长的Pd纳米颗粒(c, d)以及Pd/Ti/Fe/Cr管状微马达的SEM图(e)^[9]; 通过矩形(f)和圆形(g)薄膜的卷曲制备PtNPs/聚电解质管状微马达^[79] (网络版彩图)

Figure 13 Fabrication of tubular micromotors via roll-up of thin film. Illustration showing the fabrication (a) and structure (b) of Pd/Ti/Fe/Cr micromotors; SEM images showing the (c, d) PdNPs on their inner Ti layer and (e) the Pd/Ti/Fe/Cr micromotor^[9]; PtNPs/PEM micromotors fabricated by rolling-up of films with (f) square and (g) round shapes^[79] (color online).

合. 该微马达可分解水中 H_2O_2 产生氧气气泡、驱动自身运动, 并可在外加磁场作用下有效调控运动方向. 进一步地, 当此类管状微马达(如Pt/Cr/Ti管状微马达^[49])在底部具有Pt图案层的容器中进行气泡驱动型运动时, 通过光照结合该Pt图案层分解溶液中局部的 H_2O_2 和表面活性剂, 可以实现对微马达运动“启动”和“停止”的有效调控(图14(b, c)). Magdanz等^[51]通过旋涂法和电沉积法分别在硅片上涂覆PNIPAM、聚己内酯(PCL)和Pt层, 制得了具有温度响应型气泡驱动运动调控功能的Pt/PCL/PNIPAM管状微马达. 由于该微马达中的温敏性PNIPAM材料能在低温时发生溶胀、高温时发生收缩, 因此, 当温度降低时, PNIPAM层处于溶胀状态, 使得平展的Pt/PCL/PNIPAM层卷曲形成管状(图14(d)); 此时, Pt层催化分解 H_2O_2 产生的氧气在管内聚集形成气泡, 并从微管一端喷出, 驱动自身运动(图14(f)). 当温度升高时, PNIPAM层处于收缩状态,

图 14 内部具有Pt层的管状微马达的气泡驱动型运动调控。(a) 纳米薄膜自卷曲法制备的Pt/Au/Fe/Ti管状微马达^[48]；Pt/Cr/Ti管状微马达气泡驱动运动“启动”和“停止”的光敏调控(b)及其运动轨迹图(c)^[49]；Pt/PCL/PNIPAM管状微马达在高温展开(d)、低温卷曲(e)^[51]；Pt/PCL/PNIPAM管状微马达在低温卷曲实现气泡驱动运动(f)，在高温展开实现运动停止(g)^[51](网络版彩图)

Figure 14 Tubular micromotors with an inner Pt layer for regulating their bubble-propelled motion. (a) Pt/Au/Fe/Ti micromotors fabricated by roll-up of metal film [48]. Light-sensitive “on-off” control of bubble-propelled motion of (b) Pt/Cr/Ti micromotors and (c) their tracked trajectory [49]. Pt/PCL/PNIPAM micromotor un-rolls at (d) high temperature, and (e) rolls at low temperature [51]. Pt/PCL/PNIPAM micromotors rolls at low temperature for bubble-propelled motion (f) and (g) un-rolls at high temperature for stopping motion [51] (color online).

使得Pt/PCL/PNIPAM微管展开(图14(e))；此时， H_2O_2 分解产生的氧气由于不能聚集成气泡，因此微马达运动停止(图14(g))。

Sanchez等^[28]通过纳米薄膜自卷曲法制得了Pt/Fe/Ti管状微马达(图15(a))，并通过外加磁场控制其气泡驱动运动方向，实现了对水溶液中神经细胞的捕获、运输和释放(图15(b))。类似的，Soler等^[5]制得了用于水中有有机染料污染物降解的Pt/Fe管状微马达(图15(c))。该微马达的内部Pt层能分解 H_2O_2 产生气泡推动自身运动，而外部Fe层在 H_2O_2 存在下，可通过芬顿反应对水中有有机染料污染物进行有效降解。与仅通过芬顿反应的污染物处理效率相比，使用该微马达结合芬顿反应来处理污染物的处理效率要快~12倍。Solovev等^[50]基

图 15 内部具有Pt层的管状微马达用于污染物降解以及细胞捕获和穿刺。Pt/Fe/Ti管状微马达(a)用于细胞捕获(b)^[28]；(c) Pt/Fe管状微马达用于水中有有机污染物降解^[5]；具有平头状(d)和尖头状(e、f)前端的Pt/Cr/InGaAs管状微马达^[50]；(g) 具有尖头状前端的Pt/Cr/InGaAs管状微马达用于细胞穿刺^[50](网络版彩图)

Figure 15 Tubular micromotors with an inner Pt layer for degrading pollutants and capturing and drilling cells. Pt/Fe/Ti micromotor (a) for cell capture (b) [28]; (c) Pt/Fe micromotor for degradation of organic pollutants in water [5]; Pt/Cr/InGaAs micromotors with (d) flat tip and (e, f) sharp tip [50]; (g) Pt/Cr/InGaAs micromotor with sharp tip for drilling cells [50] (color online).

于纳米薄膜自卷曲法，通过调控多层金属层的卷曲形式，制得了具有平头状前端(图15(d))和尖头状前端(图15(e, f))的Pt/Cr/InGaAs管状微马达。经圆柱型卷曲的、具有平头状前端的管状微马达能在 H_2O_2 溶液中进行直线式的气泡驱动运动。而非对称型卷曲的、具有尖头状前端的管状微马达则可在 H_2O_2 溶液中进行螺旋式的气泡驱动运动；这种螺旋式气泡驱动运动强化了该尖头管状微马达对于细胞的穿刺性能(图15(g))。

4 总结与展望

本文综述了近年来基于非对称结构的可控构建来制备具有多样化结构和功能的气泡驱动型微马达功能材料的研究新进展，着重介绍了具有颗粒状和管状等结构的新型微马达功能材料的创新设计和可控制备，以及如何通过多种功能组分和结构在微马达中的巧妙整合来实现其多功能化的多样化策略。在上述制备方法中，囊泡凹陷法可制备具有良好物质装载功能的颗粒状微马达，但其所适用的材料范围较窄，且制备过程中微马达的产率仍有待提高。基于电子束蒸发镀膜、热蒸发镀膜等技术的选择性镀膜法可实现多种材

料在微颗粒模板上的整合, 为多样化颗粒状微马达的可控构建提供了一种优良方法; 然而该技术仍难以构建具有更加多样化结构(如核壳结构、多腔室结构等)的颗粒状微马达, 且难以实现连续化的制备过程. 而基于微流控模板合成技术在连续可控构建具有多样化结构的功能微颗粒方面的独特优势, 其有望实现多样化新型颗粒状微马达的连续可控制备; 然而, 如何利用微流控技术将微马达尺寸减小到几微米甚至亚微米级别, 仍存在挑战. 相比于上述方法, 膜孔模板辅助法和纳米薄膜自卷曲法可制得具有管状结构的微马达, 这种管状微马达能展现出颗粒状微马达所不具备的一些独特功能, 如类似微型外科手术式的细胞穿刺功能. 然而, 膜孔模板辅助法和纳米薄膜自卷曲法所适用的材料范围亦较有限, 且难以实现连续化制备过程以及多样化内部结构的可控构建. 为了促进微马达功能材料在医药、生物、环境、化工等领域的进一步创新和应用, 还需要在其制备技术、运动控制、功能设计等方

面进行深入系统的研究. 例如, 开发新的技术实现微马达功能材料的连续化、大规模可控制备; 建立新的方法实现微马达运动速度、运动方向和运动模式的精确有效调控; 研究新的策略实现微马达群中各个微马达的独立控制和多个微马达的协同控制, 以同时协同进行多种任务; 设计新的功能进一步强化微马达在医药、生物、环境、化工等领域的应用性能, 并拓展其应用领域等. 当前的研究已为上述某些方面的进一步探索提供了可能的途径, 如基于微流控的流动化学合成技术有望实现微马达的连续制备; 基于微马达的动态自组装行为可实现多个微马达的协同控制^[34,80]; 基于微马达外层涂覆的细胞膜层可增强其生物相容性^[81], 以及基于微马达材料的可控降解和腐蚀特性可实现其在体内的有效去除^[23,82], 从而强化微马达在生物医药领域的应用性能等. 本文为具有独特结构和先进功能的气泡驱动型微马达功能材料的创新设计和可控制备提供了新的途径和指导.

参考文献

- 1 Sánchez S, Soler L, Katuri J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1414–1444
- 2 Wang H, Pumera M. *Chem Rev*, 2015, 115: 8704–8735
- 3 Wu Z, Lin X, Si T, He Q. *Small*, 2016, 12: 3080–3093
- 4 Chen C, Karshalev E, Guan J, Wang J. *Small*, 2018, 14: 1704252
- 5 Soler L, Magdanz V, Fomin VM, Sanchez S, Schmidt OG. *ACS Nano*, 2013, 7: 9611–9620
- 6 Gao W, Feng X, Pei A, Gu Y, Li J, Wang J. *Nanoscale*, 2013, 5: 4696–4700
- 7 Li J, Singh VV, Sattayasamitsathit S, Orozco J, Kaufmann K, Dong R, Gao W, Jurado-Sanchez B, Fedorak Y, Wang J. *ACS Nano*, 2014, 8: 11118–11125
- 8 Singh VV, Martin A, Kaufmann K, D. S. de Oliveira S, Wang J. *Chem Mater*, 2015, 27: 8162–8169
- 9 Srivastava SK, Guix M, Schmidt OG. *Nano Lett*, 2016, 16: 817–821
- 10 Delezuk JAM, Ramírez-Herrera DE, Esteban-Fernández de Ávila B, Wang J. *Nanoscale*, 2017, 9: 2195–2200
- 11 Chen A, Ge XH, Chen J, Zhang L, Xu JH. *Lab Chip*, 2017, 17: 4220–4224
- 12 Wang L, Cui H, Zhang J, Zheng X. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 70–81 (in Chinese) [王雷磊, 崔海航, 张静, 郑旭. 中国科学: 化学, 2017, 47: 70–81]
- 13 Li ZL, Wang W, Li M, Zhang MJ, Tang MJ, Su YY, Liu Z, Ju XJ, Xie R, Chu LY. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 4562–4570
- 14 Mou F, Chen C, Zhong Q, Yin Y, Ma H, Guan J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 9897–9903
- 15 Gao W, Dong R, Thamphiwatana S, Li J, Gao W, Zhang L, Wang J. *ACS Nano*, 2015, 9: 117–123
- 16 Wang L, Liu Y, He J, Hourwitz MJ, Yang Y, Fourkas JT, Han X, Nie Z. *Small*, 2015, 11: 3762–3767
- 17 Li J, Thamphiwatana S, Liu W, Esteban-Fernández de Ávila B, Angsantikul P, Sandraz E, Wang J, Xu T, Soto F, Ramez V, Wang X, Gao W, Zhang L, Wang J. *ACS Nano*, 2016, 10: 9536–9542
- 18 Lin X, Wu Z, Si T, He Q. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 3–13 (in Chinese) [林显坤, 吴志光, 司铁岩, 贺强. 中国科学: 化学, 2017, 47: 3–13]
- 19 Liu C, Huang J, Song Y, Xu T, Zhang X. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 29–38 (in Chinese) [刘聪慧, 黄金荣, 宋永超, 许太林, 张学记. 中国科学: 化学, 2017, 47: 29–39]
- 20 Tu Y, Peng F, André AAM, Men Y, Srinivas M, Wilson DA. *ACS Nano*, 2017, 11: 1957–1963

- 21 Medina-Sánchez M, Schmidt OG. *Nature*, 2017, 545: 406–408
- 22 Li J, Angsantikul P, Liu W, Esteban-Fernández de Ávila B, Thamphiwatana S, Xu M, Sandraz E, Wang X, Delezuk J, Gao W, Zhang L, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2156–2161
- 23 de Ávila BEF, Angsantikul P, Li J, Angel Lopez-Ramírez M, Ramírez-Herrera DE, Thamphiwatana S, Chen C, Delezuk J, Samakapiruk R, Ramez V, Obonyo M, Zhang L, Wang J. *Nat Commun*, 2017, 8: 272
- 24 Luo M, Feng Y, Wang T, Guan J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706100
- 25 Orozco J, García-Gradilla V, D'Agostino M, Gao W, Cortés A, Wang J. *ACS Nano*, 2013, 7: 818–824
- 26 Rojas D, Jurado-Sánchez B, Escarpa A. *Anal Chem*, 2016, 88: 4153–4160
- 27 Molinero-Fernández Á, Moreno-Guzmán M, López MÁ, Escarpa A. *Anal Chem*, 2017, 89: 10850–10857
- 28 Sanchez S, Solovev AA, Schulze S, Schmidt OG. *Chem Commun*, 2011, 47: 698–700
- 29 Orozco J, Campuzano S, Kagan D, Zhou M, Gao W, Wang J. *Anal Chem*, 2011, 83: 7962–7969
- 30 Campuzano S, Orozco J, Kagan D, Guix M, Gao W, Sattayasamitsathit S, Claussen JC, Merkoçi A, Wang J. *Nano Lett*, 2012, 12: 396–401
- 31 Xuan M, Lin X, Shao J, Dai L, He Q. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 259
- 32 García M, Orozco J, Guix M, Gao W, Sattayasamitsathit S, Escarpa A, Merkoçi A, Wang J. *Nanoscale*, 2013, 5: 1325–1331
- 33 Orozco J, Cheng G, Vilela D, Sattayasamitsathit S, Vazquez-Duhalt R, Valdés-Ramírez G, Pak OS, Escarpa A, Kan C, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13276–13279
- 34 Ismagilov RF, Schwartz A, Bowden N, Whitesides GM. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 652–654
- 35 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
- 36 Gao W, Pei A, Wang J. *ACS Nano*, 2012, 6: 8432–8438
- 37 Gao W, Pei A, Dong R, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2276–2279
- 38 Wu Y, Si T, Lin X, He Q. *Chem Commun*, 2015, 51: 511–514
- 39 Jurado-Sánchez B, Sattayasamitsathit S, Gao W, Santos L, Fedorak Y, Singh VV, Orozco J, Galarnyk M, Wang J. *Small*, 2015, 11: 499–506
- 40 Wilson DA, Nolte RJM, van Hest JCM. *Nat Chem*, 2012, 4: 268–274
- 41 Peng F, Tu Y, van Hest JCM, Wilson DA. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11662–11665
- 42 Abdelmohsen LKEA, Nijemeisland M, Pawar GM, Janssen GJA, Nolte RJM, van Hest JCM, Wilson DA. *ACS Nano*, 2016, 10: 2652–2660
- 43 Tu Y, Peng F, White PB, Wilson DA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7620–7624
- 44 Tu Y, Peng F, Sui X, Men Y, White PB, van Hest JCM, Wilson DA. *Nat Chem*, 2017, 9: 480–486
- 45 Gao W, Uygun A, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 897–900
- 46 Xu T, Soto F, Gao W, Garcia-Gradilla V, Li J, Zhang X, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8552–8555
- 47 Li Y, Wu J, Xie Y, Ju H. *Chem Commun*, 2015, 51: 6325–6328
- 48 Solovev AA, Mei Y, Bermúdez Ureña E, Huang G, Schmidt OG. *Small*, 2009, 5: 1688–1692
- 49 Solovev AA, Smith EJ, Bof'Bufon CC, Sanchez S, Schmidt OG. *Angew Chem*, 2011, 123: 11067–11070
- 50 Solovev AA, Xi W, Gracias DH, Harazim SM, Deneke C, Sanchez S, Schmidt OG. *ACS Nano*, 2012, 6: 1751–1756
- 51 Magdanz V, Stoychev G, Ionov L, Sanchez S, Schmidt OG. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2673–2677
- 52 Zhang P, Huang G, Men C, Mei Y. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 14–28 (in Chinese) [张培赟, 黄高山, 门传玲, 梅永丰. 中国科学: 化学, 2017, 47: 14–28].
- 53 Zha F, Wang T, Luo M, Guan J. *Micromachines*, 2018, 9: 78
- 54 Chang XC, Li TL, Zhou DK, Zhang GY, Li LQ. *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 122–135 (in Chinese) [常晓丛, 李天龙, 周德开, 张广玉, 李隆球. 科学通报, 2017, 62: 122–135]
- 55 Zheng X, Cui HH, Li ZH. *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 167–185 (in Chinese) [郑旭, 崔海航, 李战华. 科学通报, 2017, 62: 167–185]
- 56 Lin Z, Wu Z, Lin X, He Q. *Chem Eur J*, 2016, 22: 1587–1591
- 57 Ge Y, Liu M, Liu L, Sun Y, Zhang H, Dong B. *Nano-Micro Lett*, 2016, 8: 157–164
- 58 Li N, Zhao L, Qi L, Li Z, Luan Y. *Prog Polym Sci*, 2016, 58: 1–26
- 59 Martino C, Kim SH, Horsfall L, Abbaspourrad A, Rosser SJ, Cooper J, Weitz DA. *Angew Chem*, 2012, 124: 6522–6526
- 60 Atencia J, Beebe DJ. *Nature*, 2005, 437: 648–655

- 61 Wang W, Xie R, Ju XJ, Luo T, Liu L, Weitz DA, Chu LY. *Lab Chip*, 2011, 11: 1587–1592
- 62 Chu LY, Utada AS, Shah RK, Kim JW, Weitz DA. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 46: 8970–8974
- 63 Shah RK, Shum HC, Rowat AC, Lee D, Agresti JJ, Utada AS, Chu LY, Kim JW, Fernandez-Nieves A, Martinez CJ, Weitz DA. *Mater Today*, 2008, 11: 18–27
- 64 Wang W, Zhang MJ, Chu LY. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 373–384
- 65 Li W, Zhang L, Ge X, Xu B, Zhang W, Qu L, Choi CH, Xu J, Zhang A, Lee H, Weitz DA. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 5646–5683
- 66 Shang L, Cheng Y, Zhao Y. *Chem Rev*, 2017, 117: 7964–8040
- 67 Seo KD, Kwak BK, Sanchez S, Kim DS. *IEEE Transon Nanobiosci*, 2015, 14: 298–304
- 68 Lu AX, Liu Y, Oh H, Gargava A, Kendall E, Nie Z, DeVoe DL, Raghavan SR. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 15676–15683
- 69 Li M, Wang W, Zhang Z, He F, Yan S, Yan PJ, Xie R, Ju XJ, Liu Z, Chu LY. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 3297–3308
- 70 Zhang MJ, Wang W, Yang XL, Ma B, Liu YM, Xie R, Ju XJ, Liu Z, Chu LY. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13758–13767
- 71 Wei J, Ju XJ, Zou XY, Xie R, Wang W, Liu YM, Chu LY. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3312–3323
- 72 Wang W, Zhang MJ, Xie R, Ju XJ, Yang C, Mou CL, Weitz DA, Chu LY. *Angew Chem*, 2013, 125: 8043
- 73 Wang W, He XH, Zhang MJ, Tang MJ, Xie R, Ju XJ, Liu Z, Chu LY. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38: 1700429
- 74 Mou CL, Wang W, Li ZL, Ju XJ, Xie R, Deng NN, Wei J, Liu Z, Chu LY. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700960
- 75 Tang MJ, Wang W, Li ZL, Liu ZM, Guo ZY, Tian HY, Liu Z, Ju XJ, Xie R, Chu LY. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 9430–9438
- 76 Su Y, Ge Y, Liu L, Zhang L, Liu M, Sun Y, Zhang H, Dong B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 4250–4257
- 77 Yang F, Mou F, Jiang Y, Luo M, Xu L, Ma H, Guan J. *ACS Nano*, 2018, 12: 6668–6676
- 78 Uygun M, Singh VV, Kaufmann K, Uygun DA, de Oliveira SDS, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12900–12904
- 79 Hu N, Sun M, Lin X, Gao C, Zhang B, Zheng C, Xie H, He Q. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705684
- 80 Mou F, Kong L, Chen C, Chen Z, Xu L, Guan J. *Nanoscale*, 2016, 8: 4976–4983
- 81 Gao C, Lin Z, Lin X, He Q. *Adv Therap*, 2018, 1: 1800056
- 82 Chen C, Karshalev E, Li J, Soto F, Castillo R, Campos I, Mou F, Guan J, Wang J. *ACS Nano*, 2016, 10: 10389–10396

Recent progress on controllable fabrication of bubble-propelled functional micromotors

Maojie Zhang¹, Ping Zhang¹, Ruibin Zhao¹, Yalan Yang¹, Wei Wang^{2*}, Liangyin Chu²

¹ College of Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610101, China

² School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author (email: wangwei512@scu.edu.cn)

Abstract: Bubble-propelled functional micromotors that can decompose chemicals into bubbles to power their locomotion for enhanced mixing and mass transfer have shown unique advantage and great power for applications such as pollution treatment, drug delivery, environment detection, separation, and disease diagnosis. The key for the micromotor fabrication is how to create asymmetric structures in the micromotors. This review highlights recent progress on controllable fabrication of novel bubble-propelled functional micromotors with versatile structures and functions. Emphases are focused on design and fabrication of the functional micromotors with structures such as microparticulate and microtubular structures based on creation of asymmetric structures, and on elaborate integration of diverse functional components and structures in the micromotors for achieving advanced functions. This review provides new strategies and guidelines for design and controllable fabrication of novel bubble-propelled functional micromotors with advanced structures and functions.

Keywords: micromotor, bubble-propelling, functional material, microparticle, microtube

doi: [10.1360/N032018-00206](https://doi.org/10.1360/N032018-00206)