



可设计性构造近红外光驱动功能微机器人

李万元, 王吉壮*, 李丹*

暨南大学广东省功能超分子配位材料及应用重点实验室, 广州 510632

* 联系人, E-mail: jizhuang@jnu.edu.cn; danli@jnu.edu.cn

Arbitrary construction of versatile NIR-driven microrobots

Wanyuan Li, Jizhuang Wang* & Dan Li*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Supramolecular Coordination Materials and Applications, Jinan University, Guangzhou 510632, China

* Corresponding authors, E-mail: jizhuang@jnu.edu.cn; danli@jnu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2024-0757

微纳机器人(MNR)也称微纳马达, 是一种可自主运动的微纳功能器件. 作为一个全新的交叉研究领域, MNR在生物医学、环境修复和微纳制造等多个领域展现出巨大的应用潜力. MNR通常依赖于非对称的结构设计^[1], 并通过转化外界的声、光、电、热、磁和化学能等能量来进行自驱动^[2-6]. 这些非对称结构可通过材料定向真空沉积、模板电沉积和原位合成等方法实现. 然而, 如何根据应用需求进行理性的可设计性定制微纳机器人仍然是一个亟待解决的难题.

光作为一种可编程的信号源, 可以对方向、强度、波长和偏振等多维度信号进行调制, 这使其在MNR的驱动和操控中展现出独特的优势. 因此, 充分利用光信号的优势, 研发基于光驱动的MNR成为微机器人领域的重要研究热点之一. 目前, 依赖化学反应的光驱动MNR的研究主要集中在无机半导体材料方面如硅、二氧化钛和氧化锌等^[7-11], 通过耦合光催化体系以及太阳能电池结构体系能够充分发挥光电性能, 使得该类型的光驱动MNR表现出优异的驱动和操控性能. 尽管基于无机半导体的MNR表现出了优异的驱动性能, 但由于无机半导体材料制备方法的限制, 难以实现结构的灵活设计, 无法满足特定功能定制的需求. 因此, 开发更为简单、通用的构造方法是发挥光驱动微纳机器人应用潜力的关键问题.

与无机半导体体系相比, 有机半导体具有独特的优势. 首先, 它具备高效的光电转换能力和高度灵活的分子结构设计^[12]. 此外, 其柔性构造使其在基底适配性方面表现出色. 例如, 通过溶液旋涂工艺, 可以在各种材料和结构表面实现涂层. 因此, 利用有机半导体结合旋涂工艺将有望大大拓展光驱动微纳机器人的构造灵活度, 为可设计性构造、应用定制和高效驱动的光驱动微纳机器人开发和应用提供全新的策略.

如图1所示, 本课题组^[13]首次提出了一种基于体异质结有机半导体太阳能电池结构(OSC)的光驱动微纳机器人构筑方法. 该方法通过将NIR响应的体异质结OSC溶液(苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)和二吡咯并吡咯二噻吩(DPPDPTT))旋涂在任意惰性结构上, 实现微机器人的构筑(图1(a)). 该技术的一个关键特征是其普适性, 从零维(0D)到三维(3D)结构均可通过旋涂的方法构造成相应的微纳机器人(图2). 在NIR光照射下, 基于体异质结OSC微机器人的自驱动是通过光电化学反应引发的自扩散泳效应实现的. 以0D微机器人为例, 详细分析其自驱动机制. 体异质结由n⁺-PCBM和p-DPPDPTT材料的混合物组成, 形成大量的p-n结. 当暴露在NIR光下时, DPPDPTT供体分子与光子相互作用, 被激发后将电子转移到PCBM受体, 产生光电压, 进而在界面上催化电化学氧化还原反应(图1(bi)). 这个反应产生的离子产物由于扩散差异产生局部的离子梯度, 从而构建局部电场推动微机器人的自主运动(图1(bii)), 该过程中的反应如方程(1)和(2)所示:



该方法通过旋涂技术, 将OSC溶液涂覆在惰性结构上, 赋予其自驱动能力. 由于薄膜厚度极薄, 原始物体的形态和功能得以保存, 从而实现了结构与功能的完美结合. 并且通过引入磁性镍元素, 可以利用外部磁场对微机器人的运动方向进行调控, 赋予了其更好的导航能力. 此外, 通过这种策略可以根据不同的功能需求对MNR结构进行相应的定制(图3).

0D微机器人(图2(a)): 0D微机器人因其尺寸小、操控灵活的特性, 在动态晶格形成方面展现了独特的优势. 如图3(a)所示, 在NIR光照的驱动下, 0D微机器人可以诱导周围的情

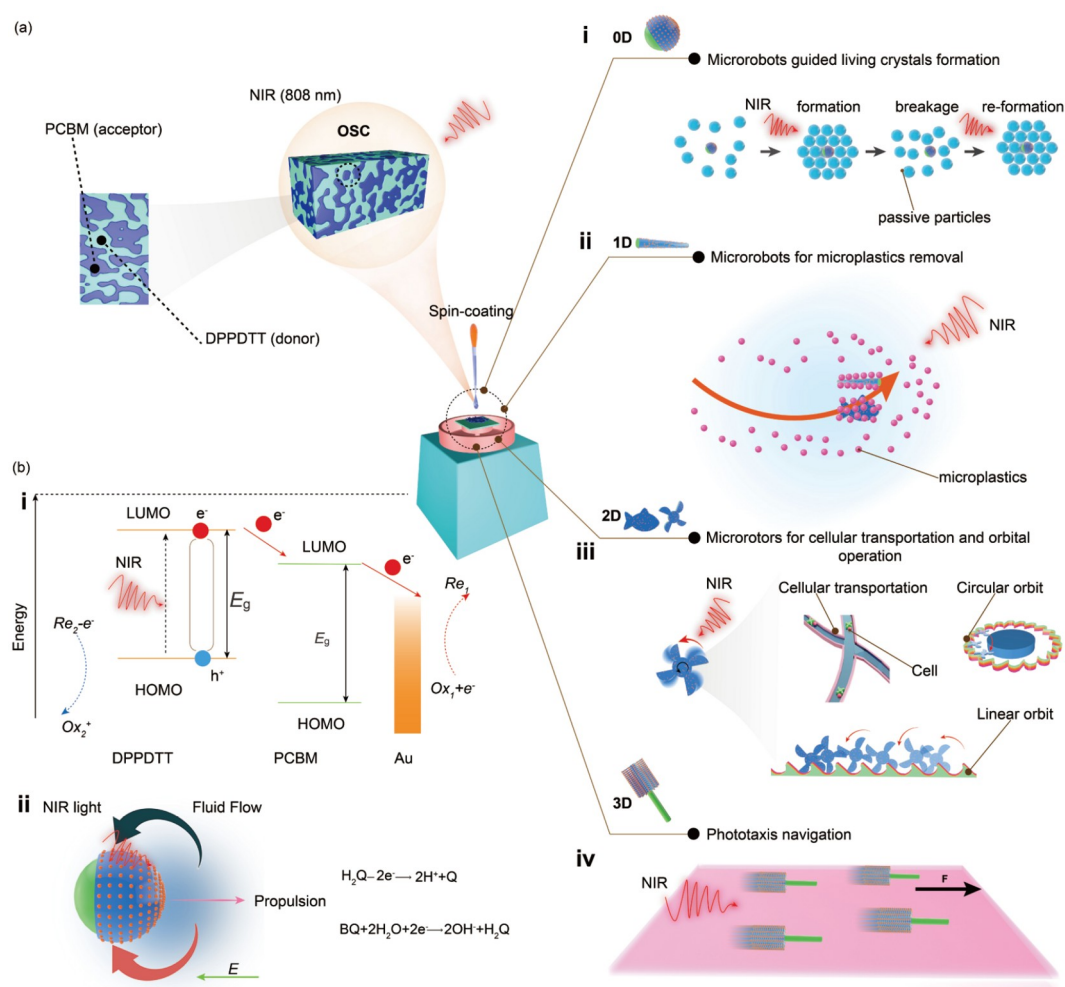


图 1 (网络版彩色) 0D~3D NIR驱动的多功能应用微纳机器人示意图^[13]. (a) 0D~3D微机器人的应用: (i) 0D微机器人用于动态晶格组装示意图; (ii) 1D和2D微机器人用于微塑料去除示意图; (iii) 2D微转子用于货物运输示意图; (iv) 3D纳米树机器人的光响应导航示意图. (b) 微机器人的驱动机理分析: (i) PCBM/DPPDTT体相异质结在NIR光照射下的能带图; (ii) 基于OSC的微机器人光驱动机理示意图. 值得注意的是, “0D”一词在这里是隐喻, 用来描述微机器人的各向同性性质和行为, 类似于0D材料. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of zero to three-dimensional (0D–3D) NIR-driven microrobots for multifunctional applications constructed by a spin-coating strategy^[13]. (a) Applications of 0D–3D Microrobots: (i) Schematic diagram of 0D microrobots for dynamic lattice assembly; (ii) schematic diagram of 1D and 2D microrobots for microplastic removal; (iii) schematic diagram of 2D micro rotors for cargo transport; (iv) schematic diagram of light-responsive navigation of 3D nanotree robots. (b) Analysis of self-actuation mechanism of microrobots: (i) Energy band diagram of PCBM/DPPDTT bulk heterojunction under NIR irradiation; (ii) schematic diagram of the light-driven mechanism of microrobots based on OSC solar cell. It is worth noting that the term “0D” is used metaphorically to describe the isotropic nature and behavior of the micromotor, similar to 0D materials. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

性胶体颗粒进行精确的自组装、分散和再组装. 这种动态活性晶体调控特性为光学材料和器件的开发开辟了新的途径, 使得微纳机器人有望在光学传感、光通信和光子学等领域发挥重要作用.

1D和2D微机器人(图2(b)和(c)): 1D和2D微机器人由于拥有较大的活性面积, 在微塑料去除方面具有显著优势. 这些微机器人的设计允许更广泛的表面接触, 提高了微塑料的捕获效率. 通过光刻技术可以对2D微机器人的结构进行灵活设计, 如使用SU-8光刻胶制作出鱼形、拼接图案和字母形的2D

微机器人. 在NIR光照下, 这些不同结构的微机器人具有多种运动模式, 而且它们的启动、停止和速度都可以通过光信号来精确控制.

此外, 这些机器人可以在光照下实现定向运动和反应, 理论上能够用于定位和分解水体中的有害物质, 如有机染料、微塑料和重金属离子. 如图3(b)所示, 1D和2D微机器人在NIR照射下, 可以对微塑料进行有效捕获. 并且, 这些微机器人通过外部磁场可以进行运动方向的精准调控, 有利于在复杂的环境中进行精准操作. 这种技术有望在未来耦合到现有的污

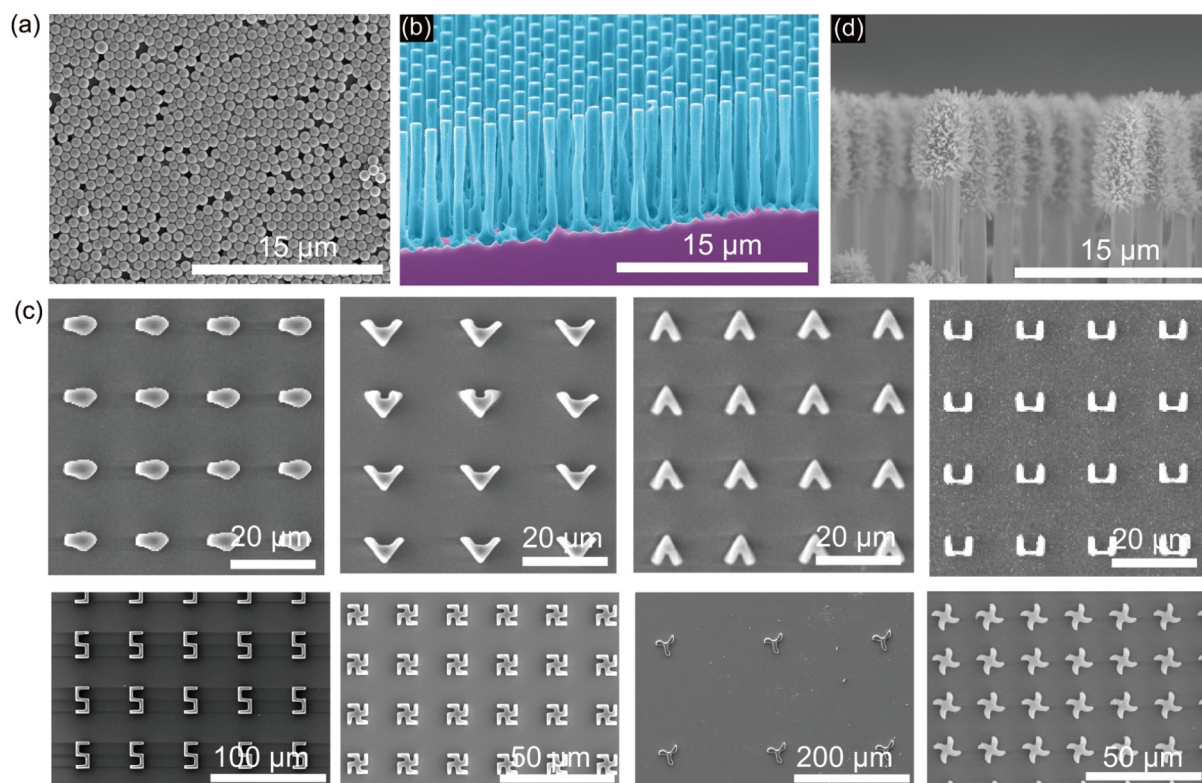


图 2 (网络版彩色)0D~3D微机器人^[13]. (a) 0D微机器人; (b) 1D纳米线机器人; (c) 2D微机器人; (d) 3D纳米树机器人. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

Figure 2 (Color online) 0D–3D microrobots^[13]. (a) 0D microbot; (b) 1D nanowire-robot; (c) 2D microrobot; (d) 3D nanotree-robot. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

水处理工艺中, 为环境修复提供更高效和精准的解决方案。

此外, 具有多重旋转对称结构的微机器人在NIR照射下表现出独特的自旋转特性, 并且其角速度可以通过调节外部光强进行控制。实验发现, 具有四重旋转对称的风车型微转子在附着颗粒后, 由于其旋转对称结构被破坏, 其运动模式会从自旋转变为定向运动, 这表明对称性对运动行为具有重要的影响。此外, 通过设计具有固有不对称结构的太极弧微转子, 能够进行定向的圆周运动, 进一步验证了这一结论。研究还表明, 可以通过装配设计原理使微转子与对应轨道进行啮合运动, 并且微转子能够在轨道上运输酵母细胞(图3(c)), 为精确的货物运输提供了新的方法。这些研究结果表明, 1D和2D微机器人在环境颗粒污染物清理和微观货物运输等应用中具有广阔的前景。

3D微机器人(图2(d)): 可实现光控导航与复杂环境中的精确操控。3D微机器人在NIR照射下表现出光控导航能力(图3(d)), 能够在复杂环境中实现精确的光操控。通过设计3D层级纳米结构的微机器人, 如纳米树形状, 其具有较大直径的“树枝”状结构, 当光从侧面照射的时候, 由于光的穿透深度有限, 会产生光的阴影效应, 即受光面和背光面接收到光的强度有很大的差异, 从而产生垂直于“树枝”的扭转力, 从而

实现方向的控制。

3D微机器人的设计和光控导航能力在医学治疗领域展现出重要的应用潜力。这些微机器人能够在NIR的引导下, 在人体内的复杂环境中进行精确的导航和操控, 为医学应用提供了新的可能性。首先, 3D纳米树机器人的光控导航能力可以提高药物输送的精准性。在治疗癌症等疾病时, 药物需要被准确地输送到特定区域。通过利用纳米树的结构和光控扭转力, 微机器人可以在复杂的体内环境中导航, 将药物更有效地输送至目标位置, 从而提高治疗效果并减少对健康组织的影响。其次, 这些微机器人在微创手术中具有应用潜力。由于其小型化和精确控制的特性, 微机器人能够在体内进行精细操作, 这可能有助于减少手术创伤, 缩短恢复时间, 并提高手术的安全性。3D纳米树机器人的光控导航能力为医学领域的创新提供了基础, 尽管这些应用还在研究阶段, 但其潜力值得进一步探索和发展。

总之, 该研究展示了一种基于体异质结有机半导体太阳能电池结构结合旋涂工艺的策略, 实现了结构可设计的光驱动微纳机器人的普适性构筑。所展示的零维到三维结构的微机器人在NIR光照下表现出独特的运动行为, 包括定向运动、旋转运动以及精准的方向控制等, 并且能够根据具体功

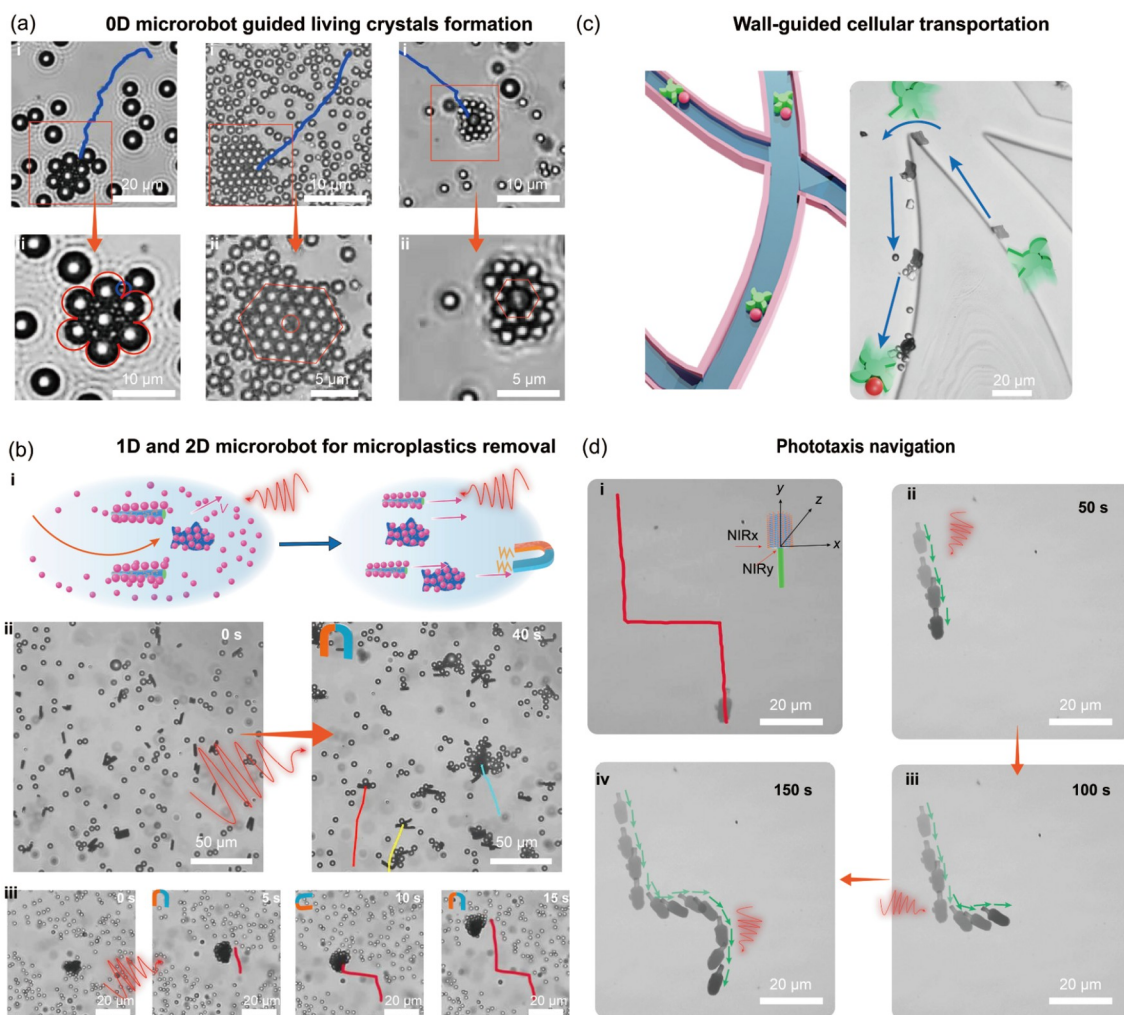


图 3 (网络版彩色) 0D~3D 微机器人的应用分析^[13]. (a) 0D 微机器人用于可控动态晶格组装. (b) 1D 和 2D 微机器人用于微塑料去除. (c) 2D 微转子用于货物运输. (d) 3D 纳米树机器人的光响应精准导航. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

Figure 3 (Color online) Application Analysis of 0D–3D Microrobots^[13]. (a) 0D microrobots for controlled dynamic lattice assembly. (b) 1D and 2D microrobots for microplastic removal. (c) 2D microrotors for cargo transport. (d) 3D nano-tree robots for light-responsive precise navigation. Copyright © 2024 Wiley-VCH GmbH

能需求进行定制。此外，旋涂体相异质结 OSC 技术还可拓展至其他的有机半导体体系，体现了其广泛的适用性，其特

性的功能化应用展现了光驱动微纳机器人在多个领域中的应用前景。

推荐阅读文献

- 1 Wang H, Pumera M. Fabrication of micro/nanoscale motors. *Chem Rev*, 2015, 115: 8704–8735
- 2 Xu L, Mou F, Gong H, et al. Light-driven micro/nanomotors: From fundamentals to applications. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6905–6926
- 3 Wang J, Xiong Z, Tang J. The encoding of light-driven micro/nanorobots: From single to swarming systems. *Adv Intelligent Syst*, 2021, 3: 2000170
- 4 Smith A M, Nie S. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 190–200
- 5 Chen Y, Li M, Tang Q, et al. High-speed NIR-driven untethered 3D-printed hydrogel microrobots in high-viscosity liquids. *Adv Intelligent Syst*, 2023, 5: 2200311
- 6 Zhang L, Zhang X, Ran H, et al. A NIR-driven green affording-oxygen microrobot for targeted photodynamic therapy of tumors. *Nanoscale*, 2024,

- 16: 635–644
- 7 Pourrahimi A M, Villa K, Ying Y, et al. ZnO/ZnO₂/Pt Janus micromotors propulsion mode changes with size and interface structure: Enhanced nitroaromatic explosives degradation under visible light. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 42688–42697
- 8 Wang J, Xiong Z, Zhan X, et al. A silicon nanowire as a spectrally tunable light-driven nanomotor. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701451
- 9 Mou F, Xie Q, Liu J, et al. ZnO-based micromotors fueled by CO₂: The first example of self-reorientation-induced biomimetic chemotaxis. *Natl Sci Rev*, 2021, 8: nwab066
- 10 Zhao Y, Yuan M, Yang H, et al. Versatile multi-wavelength light-responsive metal-organic frameworks micromotor through porphyrin metalation for water sterilization. *Small*, 2024, 20: 2305189
- 11 Fang L, Liu X, Gao Y, et al. Succulent-like light-driven micromotor for dynamic fluorescence detection and photocatalytic degradation of tetracycline. *Sci China Mater*, 2024, 67: 179–187
- 12 Liang Y, Xu Z, Xia J, et al. For the bright future—Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv Mater*, 2010, 22
- 13 Li W, Liu B, Ou L, et al. Arbitrary construction of versatile NIR-driven microrobots. *Adv Mater*, 2024, 36: 2402482