光驱动微纳马达的运动机理及其性能

董任峰^{1,2}, 任碧野^{1*}, 蔡跃鹏^{2*}

1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006

* 联系人, E-mail: mcbyren@scut.edu.cn; caiyp@scnu.edu.cn

2016-07-30 收稿, 2016-09-22 修回, 2016-10-08 接受, 2016-11-11 网络版发表

国家自然科学基金(21274047)资助

摘要 微纳马达是指在外界各种能量(光、电、磁、热、化学能等)的刺激下, 具有运动性能(包括转动、翻转、梭动、收缩、聚集等)且尺寸为微米或纳米级的微观器件. 相对于传统的微纳颗粒而言, 微纳马达的可控运行的特性使之在应对未来生物临床、环境治理、微纳器械、微纳加工等领域的实际问题时具备明显优势. 光驱动微纳马达作为本领域十分重要的一种类型, 由于具有运动远程可控的独特性能而备受关注. 本文首先对微纳马达进行了简单的介绍, 然后详细地介绍光驱动微纳马达设计的基本原则及驱动机理、光驱动马达的分类、运动特征以及潜在应用, 最后对光驱动微纳马达目前面临的挑战以及未来的发展进行了评述.

关键词 光驱动, 光响应, 微纳马达, 纳米技术, 能量转换

1966年, 第1部利用微缩科技拍摄的科幻片《神奇的旅程》(Fantastic voyage)红极一时. 故事描述了5名医生为了拯救1位生命垂危的科学家, 缩小成微米人注射进科学家体内进行纳米外科手术, 完成治疗后从眼睛逃出. 这部经典电影展示了人类试图利用微/纳米机器人解决未来临床医学问题的一种美好愿景. 为此, 科学家一直在不懈努力. 早期, 人们将药物或抗体包覆在微/纳米颗粒中, 利用血液或体液的流动投送到病变位置, 实现靶向治疗或定点控释等. 然而, 这种被动运行的方式很难实现临床医学的精准治疗. 因此, 如何实现对这些微/纳米载体的运动行为调控成为科学家思考的重心. 但是, 微纳尺度物体要克服流体的黏滞力而发生运动并非易事. 雷诺系数(Re)通常用来表征流体黏滞性和惯性的相对大小(式(1))^[1]. 其中, ρ 为流体密度, U 为流场中的特征速度, L 为物体特征长度, μ 为流体的黏性系数. 对于微纳尺度的物体而言, 其 L 和 U 通常在 10^{-6} ~ 10^{-4} (单位

分别为m, m/s), 水的密度为 1 g/cm^3 , 根据式(1), 其雷诺系数 $Re \ll 1$. 此时, 微/纳尺度的物体在水中的运动状态, 如同在非常黏稠的体系(如蜂蜜或焦油)中举步维艰. 因此, 要实现微/纳尺度物体在溶液中的运动是当时技术发展的一个瓶颈.

$$Re = UL\rho/\mu. \quad (1)$$

自然界是人类获取灵感最好的宝库. 生物马达广泛存在于自然界中, 它们根据周围的环境实时调整自己的状态, 各司其职又相互配合, 完美地完成整个生理机能的过程, 保持生命体的活力. 如图1所示, 驱动蛋白和肌球蛋白利用三磷酸腺苷(ATP)提供的能量, 沿着蛋白细丝轨道, 克服环境的黏滞力和自身布朗运动的影响, 有条不紊地前进并执行运输囊泡、分子等有机物的功能^[2]. 生物马达精准的自身调控和相互配合让人类为之惊叹的同时也开始思索: 人造微纳马达是否可以通过将外界能量转换成马达的机械能, 从而实现对其运动行为的控制. 终于, 2004年,

引用格式: 董任峰, 任碧野, 蔡跃鹏. 光驱动微纳马达的运动机理及其性能. 科学通报, 2017, 62: 152–166

Dong R F, Ren B Y, Cai Y P. Light-driven micro/nanomotors: Mechanisms and performances (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 152–166, doi: 10.1360/N972016-00843

第1个金-铂(Au-Pt)双金属纳米线马达拉开了人造微纳马达研究的序幕^[3]。直径370 nm、长度约2 μm 的纳米线马达,在过氧化氢环境下,发生了沿纳米线轴向的方向性运动,速度可达7 $\mu\text{m/s}$ 。这一工作迅速引起了纳米技术研究领域科学家的广泛关注。微纳尺度下,化学能成功转化为马达自身的机械能,意味着人工合成高度可控微纳马达这一愿景有望成为现实。

此后,微纳马达的研究热潮逐渐渗透到化学、物理学、生物学、环境学、摩擦学、流体力学等多个学科,成为当今纳米科学研究领域中的热点。微纳马达发展至今约10余年,无论从马达性能、制备工艺,还是实际应用均取得了长足的进步。微纳马达的本质是将其他各种能量转换成马达的机械能,其能量来源可分为化学反应提供的化学能和各种外界物理刺激(光、声、磁、电等)提供的能量。Au-Pt双金属纳米线马达是化学能驱动型微纳马达的典型代表^[3]。此后,以HCl, N_2H_4 , I_2 等为燃料的马达相继被报道^[4~6],燃料的扩展有效地提升了马达的应用范围。通过外界物理刺激驱动的微纳马达也如雨后春笋般被相继报道,如以紫外光和红外光为能源的光驱动型微纳马达^[7,8]、以超声波为能源的声驱动马达^[9]、以旋转磁场和摆动磁场为能源的磁驱动马达^[10,11]、以直流电或交流电为能源的电驱动马达^[12]等。利用外界物理刺激提供能量而驱动的马达有一个共性,即可通过控制物理刺激的开/关来调控马达的动/停。这意味着马达作为微纳执行器,其工作状态可根据实际情况开启或停止。这种灵敏的、可重复的控制行为对马达在实际问题中的应用具有重要意义。此外,马达的形态也发生了巨大的变化,呈现多样化发展。从最初的双金属纳米线^[3],到如今多金属纳米线^[13]、多层微米

管^[14]、Janus^[5]球以及螺旋线^[15]等形态层出不穷,不同形态的马达可适应不同的驱动方式并有效提升马达的运动性能。由于微纳马达具有可控的运动性能,作为可移动、可修饰的微纳尺度平台,已成功应用在药物运输^[16]、癌细胞捕捉与隔离^[17]、DNA检测^[18]、离子识别^[19]、生化试剂降解^[20]、油污处理^[21]等方面。在生物医药^[22,23]、环境治理^[24,25]两大主题的前沿科学问题上取得了杰出的成就。微纳马达是21世纪纳米技术的尖端产物,它的出现为解决未来微观复杂体系的实际问题提供了全新的思路^[26]。

光是大自然赋予人类宝贵的资源,将绿色环保、可再生利用的光能转换成马达的机械能无疑是一件让人振奋的挑战。光驱动马达从构成维度上分可以分为分子马达和非分子马达,非分子马达又可分为液态马达和固态马达。1980年,第1个基于偶氮苯分子的光驱动纳米机器被报道^[27]。随后,不同类型光驱动分子马达相继涌现,分子开关是光驱动分子马达的典型代表,如偶氮苯类^[28]、螺吡喃类^[29]、二苯乙烯类^[30]以及二芳基乙烯类^[31],并已成功应用于光制动器^[32,33]、光控电子器件^[34,35]、光控催化^[36,37],甚至用于光控神经元行为^[38]以及光药理学^[39]等,这些成就对微纳光控体系的发展以及分子层面纳米技术的推进具有重要意义。接着,非分子级别液态光驱动马达也逐渐发展并形成一个学科,称之为光流控学^[40,41]。直至2004年,宾州州立大学Sen和Mallouk研究组^[3]制备的Au-Pt双金属纳米线马达报道之后,光驱动微纳马达衍生出一个全新的分支:非分子级别固态光驱动马达。由于分子马达以及液态马达已经有很多综述对它们的结构、运动、性能等特征进行了介绍^[42,43],因此,本文将主要对新兴的非分子级别固态光驱动微纳马达的特征和最新报道进行概述。

固态光驱动微纳马达种类繁多。以形态划分,光驱动马达可分为不规则球形^[44]、Janus球形^[8]、管状^[45]以及齿轮状^[46]。以驱动方式划分,可分为以自电泳^[47]、扩散泳^[48]和热泳^[49]为代表的物理场泳动型,马达与环境发生化学反应生成气体的气泡驱动型^[50],马达自身形体变化而运动的光致形变^[51]以及马达表面物质发生变化导致性质变化的光致表面张力变化型^[52]等。光之所以能驱动马达,其本质是将光能转化成了微纳马达的机械能,运动的前提是马达周围形成了不对称的梯度场,梯度场趋向于平衡态从而在马达周围形成微流驱动马达。因此,本文依据不同

图1 驱动蛋白(a)和肌球蛋白(b)在微管和肌动蛋白细丝上可控的运动行为^[2]

Figure 1 Controlled motion of the motor proteins kinesin (a) and myosin (b) along microtubule “tracks” and actin filaments^[2]

的梯度场,将光驱动马达分成4大类(图2),即浓度梯度场型、电梯度场型、热梯度场型和光梯度场型。

1 光驱动马达基本设计原理及分类

1.1 基本设计原理

光驱动马达之所以可以将光能转化成马达自身的机械能,其本质原因是在其周围形成了梯度场。梯度场的形成需要在马达周围发生不对称的光响应行为。而对于整个光驱动马达体系而言,所有设计都基于2个基本因素:马达和光源。如图3(a),1个对称性极好的微米或纳米球形粒子,在均匀光场下虽然整个球表面也可发生光响应行为,但却因为在其表面产生大小相当、方向相反的作用力,相互抵消后,马达无方向性运动;而如果微纳粒子某一面被覆盖(图3(b)),或是本身形状不规则(图3(c)),又或是在非均匀光场下(图3(d)),马达在其周围各方向产生非平衡的光效应(如化学反应、温度变化、形变、亲疏水性变化等)从而形成梯度场,梯度场不能稳定存在,在流体中必然产生使梯度场趋向于稳态的作用力,这股作用力将使马达发生运动。

因此,若要在马达周围形成梯度场进而驱动马达,要求体系的设计必须满足以下2个条件之一:(1)非对称马达形态;(2)非均匀非稳定光场。表S1对4大类马达的驱动原理进行了简单的概括。尽管马达的运动剧烈程度与周围的流体情况及马达自身的大

小、形貌、质量均有密切的关系,但由于最终驱动马达的原因是梯度场的形成,因此在相同流体环境中,对于同一马达,马达光响应最剧烈和最微弱2个极点之间的差值 ΔE 越大(图3(e)),马达的运动越剧烈。如同2个不同高度的滑梯,滑梯越高,重力势能越大,同一个物体滑行的速度也越大。

1.2 光生浓度梯度型

光照下马达自身发生化学反应,由于马达非对称结构导致产物分布不均,形成浓度梯度场。简单来说,马达一端产物浓度很高,另一端产物浓度很低,形成浓度梯度场。梯度场不稳定,扩散作用驱使梯度场消除,从而引发流体的运动,随之产生的作用力推进马达。其设计理念要求马达的某个部分发生光生化学反应或各部分反应剧烈程度有强弱之分,从而形成浓度梯度场。产物按类型有电解质和非电解质。由于电解质产物在溶液中最终以离子形式存在,而正负电荷离子的扩散速度不同会在溶液中形成电梯度场,因此电解质产物的影响笔者将在电梯度场部分讨论。对于非电解质产物产生的现象,可分为非气泡型和气泡型两类。

(i) 非气泡型。分子产物不以气体的形式呈现,非对称地富集于马达周围的流体中,在马达周围形成浓度梯度,扩散作用导致的流体运动推进马达。2013年加州大学圣地亚哥分校Palacci等人^[53]制备的花生状无修饰 α - Fe_2O_3 微米粒子(图4(a), (b))蓝光下分解 H_2O_2 而被驱动,通过光控完成粒子的运载和释放。随后,Palacci等人^[54,55]将 TiO_2 和 α - Fe_2O_3 分别包覆在3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(TPM)形成的聚合物中制备成Janus结构(图4(c), (d))。该Janus马达在蓝光下分解 H_2O_2 ,经扩散作用有效运动。

(ii) 气泡型。当反应产物为气体分子时,马达结构的限制或反应过于剧烈,气体分子产物急剧增加超过阈值,不再是浓度梯度场产生的扩散作用推进马达运动,而是气泡驱动。如光驱动 TiO_2 微管马达,紫外光照射下, TiO_2 催化 H_2O_2 反应生成 O_2 ,微管马达腔体外生成的气体迅速扩散到周围环境,而腔体内形成高浓度的气体产物无法迅速扩散,从而聚集形成气泡从腔体一端喷射出来,持续紫外光照射,管内连续产生气泡,为马达的运动提供动力(图4(e))。目前,所有报道的光驱动 TiO_2 微管马达并非使用传统的电沉积模板辅助法制备。Sanchez研究组^[58]报道的卷曲

图2 (网络版彩色)非分子级别固态光驱动微纳马达类型
Figure 2 (Color online) Types of non-molecular level solid light driven micro/nanomotors

图3 (网络版彩色)微纳粒子在光作用下的受力及梯度场示意图。(a) 均匀光场下对称的球形粒子; (b) 均匀光场下部分表面被覆盖的球形粒子; (c) 均匀光场下不对称粒子; (d) 非均匀光场下对称的球形粒子; (e) 光驱动微纳马达梯度场示意图

Figure 3 (Color online) Schematic of force and gradient of micro/nano particles under illumination. (a) Symmetrical micro/nano sphere under uniform illumination. (b) Janus micro/nano sphere under uniform illumination. (c) Asymmetrical micro/nano sphere under uniform illumination. (d) Symmetrical micro/nano sphere under nonuniform illumination. (e) Schematic of gradient of light driven micro/nanomotors

图4 (网络版彩色)(a) 花生状 α - Fe_2O_3 微米马达扫描电子显微镜(SEM)图, 比例尺 $1\ \mu\text{m}$. 插图: 磁矩为 μ 时, 粒子的运动方向示意图. (b) 运载释放示意图^[53]. (c) $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ -TPM Janus微球马达SEM图^[54]. (d) TiO_2 -TPM Janus微球马达SEM图, 比例尺 $500\ \text{nm}$ ^[55]. (e) 紫外光驱动 TiO_2 管状马达在过氧化氢中的驱动原理示意图^[56]. (f) 无定型紫外光驱动 TiO_2 -Au Janus微球马达在过氧化氢中的驱动原理示意图^[57]

Figure 4 (Color online) (a) SEM image of the hematite peanut particles. scale bar is $1\ \mu\text{m}$. Inset shows the direction of the permanent magnetic moment of the particle. (b) Schematic of the hematite particles docking, transporting and releasing^[53]. (c) SEM image of $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ -TPM Janus micromotors^[54]. (d) SEM image of TiO_2 -TPM Janus micromotors. Scale bar is $500\ \text{nm}$ ^[55]. (e) The schematic demonstration of the UV-driven motion of the tubular TiO_2 Janus micromotor in the H_2O_2 solution^[56]. (f) The schematic demonstration of the UV-driven motion of the Am- TiO_2 /Au Janus micromotor in the H_2O_2 solution^[57]

法以及官建国研究组^[56]报道的纺丝法都为光驱动微纳马达的制备方式提供了新选择. Janus微球马达在光催化反应剧烈的情况下, 也可以气泡驱动. 在紫外光照射下, 无定型 TiO_2 -Au Janus微球马达(图4(f))在 H_2O_2 环境中^[57], TiO_2 分解 H_2O_2 产生气体推进马达朝Au方向运动. 值得一提的是光催化驱动的马达大部

分仍基于 TiO_2 , 因此, 探索新型高效光催化剂作为光驱动马达尤为重要.

1.3 电梯度场驱动型

在光照射下, 马达自身发生光化学反应, 产物为电解质时以离子的形式存在, 正负电荷在溶液中或马

达上非均匀的分布而形成微电梯度场. 电梯度场不稳定, 流体发生运动使电荷平衡, 从而推进马达. 电梯度场可分为外梯度场和内梯度场.

(i) 外梯度场. 外梯度场是指在马达外部环境形成了电梯度场. 马达的电解质产物以离子形式游离于周围的流体, 由于不同离子扩散系数的不同, 在马达周围的流体中呈现梯度分布而形成的微电场. 同时, 溶液中的电荷与基板表面的电荷之间也存在1个电场. 这2个电场对应了2种扩散行为, 前者为电泳, 后者为化学泳(图5(a)). 另外, 粒子表面和基板表面电荷的大小相对关系将使粒子运动变得更为复杂. 因为此时会产生另一种扩散作用——电渗透泳. 电渗透泳和电泳的强弱决定了粒子的运动方向^[59]. 第1个被报道的基于此原理的光驱动马达为氯化银(AgCl)微米马达^[60]. 在紫外光照射下, AgCl分解产生 H^+ , Cl^- , 由于 H^+ 的扩散速度远远大于 Cl^- ($D_H=9.311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Cl}=1.385 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 温度=298 K), 离子

的浓度梯度差异使AgCl颗粒周围产生了1个指向颗粒的电场(图5(b)). 马达本身形态的不规则导致周围分布离子梯度场不均衡, 非平衡的电场驱使带电的粒子运动. 此外, 纯 TiO_2 微米粒子光驱动微纳马达也是基于此原理而发生运动^[44], 紫外光照射下在水中产生一系列离子, 如 O^{2-} , $\cdot OH$, H^+ , OH^- 等; 在电泳和电渗透泳的共同作用下, 使用365 nm, 2.5 W/cm的紫外光时, 其运动速度达到13 $\mu\text{m/s}$ 左右(图5(c)).

Ebel等人^[61]首次通过实验证实了电解质在溶液中的扩散机制. 1个带电粒子在单一盐中所形成的离子浓度梯度场 ∇c 中的速度 U 可用式(2)描述^[62]. 其中, D^+ 和 D^- 分别为阳离子和阴离子的扩散系数, c_0 为离子的浓度, e 为电量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, ε 为介电常数, η 为黏度, ζ_p 和 ζ_w 分别为粒子和外壁的Zeta电位, $\gamma = \tanh(e\zeta/4k_B T)$. 式(2)包含了两部分的影响: 电泳和化学泳. 然而通常情况下, 由于化学泳的影响极小, 可忽略不计, 粒子的运动方向由电泳决定; 但当正负离子的

图5 (网络版彩色)(a) 带负电的粒子在负电荷聚集表面的电解质扩散用行为^[59]. (b) AgCl微米颗粒在紫外光照射下粒子表面电解质的自扩散现象^[60]. (c) TiO_2 粒子表面的电解质扩散现象^[44]

Figure 5 (Color online) (a) Scheme of electrolyte diffusion phoresis of a negatively charged particle near a negatively charged surface^[59]. (b) Schematic drawing of electrolyte self-diffusiophoresis of silver chloride microparticles in response to UV light^[60]. (c) Electrolyte diffusiophoresis caused by reaction on a TiO_2 particle surface^[44]

扩散速率非常近似,导致电梯度场极其微弱,这时需要考虑化学泳的影响^[59].

$$U = \underbrace{\frac{\nabla c}{c_0} \left[\left(\frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \right) \left(\frac{k_B T}{e} \right) \frac{\varepsilon (\zeta_p - \zeta_w)}{\eta} \right]}_{\text{Electrophoretic term}} + \underbrace{\frac{\nabla c}{c_0} \left[\left(\frac{2\varepsilon k_B^2 T^2}{\eta e^2} \right) \left\{ \text{Ln}(1 - \gamma_w^2) - \text{Ln}(1 - \gamma_p^2) \right\} \right]}_{\text{Chemophoretic term}}. \quad (2)$$

(ii) 内梯度场. 内梯度场则是在马达内部形成电梯度场. 马达的离子产物富集在马达表面不同区域,从而在马达内部形成梯度电场. 内梯度场引发马达的运动普遍认为是自电泳机理. 其设计理念和传统双金属自电泳驱动微纳米马达^[3]类似,用光催化剂替代双金属纳米线结构金属催化端,光催化剂在紫外光照射下电子从稳态被激发到激发态,电子从催化端流向金属端,电子在金属端聚集,而正电荷在催化端聚集,进而形成内建电场,马达周围的 H^+ 随微水流从催化端流向金属消耗电子,完成氧化还原反应. 水流的方向性运动,导致马达朝水流相反的方向运动. 本研究组^[63]报道的锐钛型 TiO_2 -Au Janus微球马达(图6(a)),在 40 mW/cm^2 的紫外光下,自电泳效应被激活,推进马达运动,速度高达 $25 \text{ } \mu\text{m/s}$,比之前Sen研究组^[17]报道的纯 TiO_2 马达的紫外光能量(2 W/cm^2)低了2个数量级,速度快1倍($10 \pm 3 \text{ } \mu\text{m/s}$). 同时,锐钛型 TiO_2 -Pt Janus微球马达^[47](图6(b))在紫外光下,速度高达 $29 \text{ } \mu\text{m/s}$. 此类光驱动马达,由于光激发的电子被金属捕捉,电子和空穴分别在马达两端富集形成电梯度场,而两端的电势差越大,马达将具有更高的运动速度.

自电泳马达的运动速度 U 可用式(3)计算^[64],其中 E 为电场强度, ζ_{rod} 为马达表面的Zeta电位, ε 为流体的介电常数, μ 为流体的动态黏度. 由式(3)可知,相同马达在相同介质中,马达的速度 U 与电场强度 E 成正比. 而光的强度 I 可以按式(4)计算, Φ 为光通量, h 为普朗克常量, c 为光速, λ 为波长. 因此一定波长的光,提升光的强度将提升光通量,即提升单位面积内轰击材料的光子数,从而导致更多的电荷与空穴分离,并富集在马达2个区域,更多的正负电荷的堆集形成更强的电场,因此,该类马达通常都可以通过调节光强来调控马达的运动速度.

$$U = \frac{\zeta_{\text{rod}} \varepsilon}{\mu} E, \quad (3)$$

$$I = \Phi \frac{hc}{\lambda}. \quad (4)$$

1.4 热场梯度型

热场梯度型光驱动微纳马达指将光能转换为马达周围的热能,形成热场梯度从而被驱动的马达. 这种马达的设计理念通常为选用具有热效应的材料(如金纳米粒子、碳材料等)构成非对称结构. 在红外光下,非对称结构马达具有热效应材料的部分迅速升温,而无热效应材料的部分则升温缓慢,进而在马达表面形成热梯度场,流体温度需要达到平衡态,马达低温部分的水流将围绕马达表面流向高温部分,水流的反作用力驱动马达.

从形状上,主要有Janus球状、管状以及齿轮状3种,如 SiO_2 -Au Janus纳米球马达(图7(a)~(d))^[65]. Au纳米粒子在 70.3 W/cm^2 近红外照射下,表面等离子效应

图6 (网络版彩色)(a) 锐钛型 TiO_2 -Au Janus微球马达在纯水下驱动示意图^[63]. (b) 锐钛型 TiO_2 -Pt Janus微球马达在纯水下驱动示意图^[47]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic of driven mechanism of light-driven TiO_2 -Au sphere Janus micromotors^[63]. (b) Schematic of driven mechanism of light-driven TiO_2 -Pt sphere Janus micromotors^[47]

图7 (网络版彩色)(a) 近红外(NIR)驱动的 SiO_2 -Au Janus纳米球马达示意图; (b), (c) 50, 80 nm SiO_2 -Au Janus纳米球马达SEM图, 比例尺为 200 nm; (d) 3 W/cm^2 近红外光照射下, 50 nm SiO_2 -Au Janus纳米球马达表面的温度分布模拟图^[65]. (e) $(\text{PAH/PSS})_{20}\text{PtNP}$ 管状马达在生物环境(血管)下的运行示意图; (f) $(\text{PAH/PSS})_{20}\text{AuNS}$ 微管马达能量色散X射线光谱(EDX)和SEM图, 比例尺为 2 μm ; (g) 红外光驱动微管马达机理示意图. 小箭头表示管内外热泳作用力, 大箭头表示合力; (h) 微管马达的热量分布模拟图^[45,66]. (i) 基于Au齿轮状马达示意图; (j) 基于Au齿轮状马达SEM图; (k) 基于碳的齿轮状马达SEM图; (l) 基于碳的齿轮状马达表面温度模拟分布图^[46,67]

Figure 7 (Color online) (a) Schematic of NIR driven SiO_2 -Au Janus nanomotor. (b), (c) SEM images of JMSNMs with diameters of 50, 80 nm. Scale bar: 200 nm; (d) the steady-state temperature distribution for a 50-nm JMSNM under 3 W/cm^2 NIR irradiation^[65]. (e) Schematic of $(\text{PAH/PSS})_{20}\text{PtNP}$ microengines operated in bioenvironment (blood vessel); (f) EDX mapping, and corresponding SEM image (inset) of the resulting $(\text{PAH/PSS})_{20}\text{AuNS}$ rockets. Scale bar: 2 μm ; (g) schematic mechanism of NIR-driven rockets. Small arrows represent the inner and outer thermophoretic forces, and the large arrows indicate the direction of the resultant force; (h) the steady distribution of temperature on the rocket^[45,66]. (i) Schematic of nano-sized gold gear motor; (j) SEM image of a silica disk including the plasmonic motor; (k) SEM image of a microfabricated gear; (l) the steady distribution of temperature on the gear^[46,67]

使Au面迅速升温形成热梯度场, 马达运动速度可达 950 身长/s. 通过层层组装的方式将Au纳米粒子包覆在聚合物管壁内形成的管状马达^[45,66](图7(e)~(h))在近红外照射下产生大量热, 管内外形成巨大的热梯度场, 其运动速度高达160 $\mu\text{m/s}$. 齿轮结构的马达主要由具有光热效应的碳材料^[46]或Au^[67]构成(图7(i)~(l)). 在红外光照射下, 齿轮突出部分局部温度高于周围, 围绕马达中心形成循环重复热梯度场, 每个突出的锯齿均形成同向力矩进而推进马达转动. 红外线在一定强度内对生物体无害, 且具有较好的穿透力, 因此红外技术早已被广泛应用于生物医药领域^[68,69]. 红外光驱动型马达既可利用无害的光源, 又可在活体内被远程操控, 所以在临床医学领域表现出极佳的应用前景. 这些巧妙的设计为未来红外

光驱动马达的发展奠定了基础.

1.5 光梯度场驱动型

以上3种思路都是基于均匀稳定光场, 通过设计马达的结构来实现马达的运动. 另一种思路则是通过设计光场来驱动马达. 光场的设计主要有以下3种形式: 明暗、交替和光镊.

(i) 明暗光场. 非均匀光场下, 马达自身光照面和非光照面发生不同的光响应, 从而产生不同的梯度场推进马达运动. 比如, 基于偶氮苯的聚合物纳米马达^[70](图8(a))在明暗光场交汇处, 偶氮苯发生光异构化, 推进马达向暗处运动; 基于螺吡喃的有机微球马达^[52](图8(b))在紫外光照射面的疏水基团SP形式转换成亲水基团MC形式, 导致球体光照面和非光照

图 8 (网络版彩色)(a) 基于偶氮苯的聚合物纳米马达驱动机理示意图^[70]. (b) 基于螺吡喃有机微球马达分子式及其光响应变化^[52]. (c) 液晶弹性体马达像原生动物一样运动的示意图^[51]. (d) 基于偶氮苯晶体的光驱动微马达工作示意图^[71]. (e) 光镊控制下, 26 颗直径为 0.99 μm 氧化硅粒子排列的图形, 左图为原始图形, 右图为经过 16 步演变的图形^[72]. (f) 光镊机理通过强光束将粒子捕捉^[73]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic mechanism of azobenzene-based light driven nanomotor^[70]. (b) Schematic structures of the photochromic hyperbranched polymer H40-SP and schematic of UV light induced particle motion^[52]. (c) Travelling deformations propel the soft rod through a fluid in a manner that mimics the locomotion of protozoa^[51]. (d) Azobenzene-based light driven crystal micromotor. (e) A fivefold pattern of 26 colloidal silica spheres 0.99 μm in diameter is transformed into a circle using dynamic holographic optical tweezers. Right, the original configuration; left, after 16 steps^[72]. (f) Optical tweezers use a strongly focused beam of light to trap objects^[73]

面与水的界面张力出现差异, 马达亲水面界面张力小, 疏水面界面张力大, 进而推进马达朝亲水面(光照面)运动. 正因如此, 此类马达还表现出较好的趋光性. 明暗梯度的驱动方式, 取决于材料对光强的响应情况, 马达各处光强不均则会导致马达各处光响应情况不一, 进而产生不对称作用力推进马达运动.

(ii) 交替光场. 光种的交替引起变化的光场, 也可引起马达的运动. 液晶弹性体是一种复合材料, 既包含了聚合物黏弹性又包含了液晶的取向性. 在无外界刺激时, 液晶弹性体保持各项异性; 有外界刺激时, 如光照或加热则转变成各向同性, 进而引起形态的变化. Fisher 研究组^[51]报道了液晶弹性体马达(图 8(c)), 光照的部分体积膨胀, 非光照部分体积恢复, 通过计算机设计移动的明暗交替的光阵照射马达, 马达则像蠕虫一样向光阵移动的方向运动. 又如 Uchida 研究组^[71]报道的基于偶氮苯的晶体 DMAB(图 8(d)), 有机基团偶氮苯具有紫外光下为顺式结构、可见光下为反式结构的光响应行为. DMAB 在紫外光(365 nm)下液化, 在可见光(465 nm)下结晶, 交替照射下, 一收一缩地在玻璃片上发生移动. 光源交替的驱动方式, 取决于材料对不同光的响应情况, 不同的

响应方式导致马达各个方向受力不均, 方可发生运动.

(iii) 光镊技术. 强能量、高聚焦激光束中光子的动量被环境吸收或转移, 高能量的梯度光场形成光压, 将粒子捕捉到光路中, 像镊子一样操控粒子运动^[73](图 8(f))称之为光镊技术. 通过光镊技术可规整地排列微米/纳米颗粒(图 8(e))^[72]. 由于光镊技术可精确操控小到几十纳米, 大到几十微米的粒子, 因此被广泛应用于生物学、物理化学及软凝聚态材料物理学等领域. 但是, 光镊操控的粒子是否归属到微纳马达领域一直存在争议, 因此本文不再过多介绍.

2 运动特征

2.1 个体马达

对于个体马达而言, 主要有方向性运动以及转动两种运动形式.

(i) 方向性运动. 方向性运动是不对称 Janus 球形或管状马达的运动特征. 在光的刺激下, 马达周围形成不对称梯度场, 推进马达朝某个方向运动. 就运动速度而言, 光驱动微纳马达已体现出优越的运动性能, 表 1 总结了各种光驱动马达的运动速度. 从

表1 光驱动微纳马达速度统计表

Table 1 Speeds of light driven micro-/nanomotors

结构	微纳马达	环境	光强(mW/cm ²)	速度(μm/s)	文献
Janus microspheres	TiO ₂ -Au	H ₂ O	UV, 40	25	[63]
	Au-C@WO ₃	H ₂ O	UV, 40	15	[74]
	TiO ₂ -Au	Dyes	UV, 40	40	[75]
	Amorphous TiO ₂ -Au	15% H ₂ O ₂ 5% surfactant	UV, 1	135	[57]
	TiO ₂ -Pt	H ₂ O	UV, 1	21	[47]
	SiO ₂ -Au	H ₂ O	NIR, 70.3	19	[65]
	α-Fe ₂ O ₃ -TPM	0.1%~3% H ₂ O ₂ 5 mmol/L TMAH 3.4 mmol/L SDS	Blue light	15	[54]
Rockets	TiO ₂	15% H ₂ O ₂ 5% TritonX100	UV, 1	264	[56]
	(PSS/PAH) ₂₀ AuNS	H ₂ O	NIR, 20	158±26	[45]
	T7AuNS (PAH/PSS) ₂₀ PtNS	0.1% H ₂ O ₂	NIR, 16.3	62	[66]
其他	Azobenzene-polymer nanoparticle	10% PVA	Blue, 20 mW	16.9	[70]
	Spiropyran-microparticle	H ₂ O:DMSO=1:5 0.5% NaCl	UV, 192	54	[52]

绝对速度来看(忽略尺寸、材料及燃料),在H₂O₂燃料下,最快的Janus马达为无定型TiO₂-Au球形马达,最快的管状马达为纯TiO₂微管马达,均产生气泡。在纯水环境下,最快的Janus光驱动马达为锐钛型TiO₂-Au微球马达,最快的微管马达为(PSS/PAH)₂₀AuNS聚合物马达。方向控制方面,光驱动微纳马达主要还是基于传统的磁控方式。近期报道的螺吡喃有机微球马达表现出极好的趋光性,为光驱动微纳马达的方向控制开创了新视角。

(ii) 转动。旋转运动为齿轮状马达的运动特征。在光照刺激下,形成围绕马达中心的同向循环梯度场,重复同向力矩推进马达旋转。基于对梯度场引发马达转动的理解,理论上只要围绕马达中心形成同向循环梯度场,均可推进马达旋转(图7(i)~(l))。比如,在马达每个突出齿轮的某一面引入催化剂,使之与溶液反应,形成催化反应的产物浓度梯度场,理论上也可以达到旋转运动的目的。此外,Fischer研究组^[51]最新报道的基于液晶弹性体的微马达被设计成圆盘状(图S1),通过控制转动的明暗相间光路,马达也可旋转运动。这种仿生的运动形式为微纳马达运动的操控提供了全新的概念。

2.2 群体马达

对于群体马达而言,主要运动形式有聚集、解聚集2种运动。导致这种现象的根本原因仍然是光引发

的梯度场下的扩散效应,而该现象的产生均需要光响应材料,如光催化剂、光分解剂、光异构基团、光产酸剂等。多个马达的聚集或解聚集现象产生的原因可从2个维度上划分:自扩散泳和非自扩散泳。

(i) 自扩散泳。自扩散泳作用是指马达自身通过化学反应引发其周围产生梯度场,从而运动的现象。比如,在纯水中、紫外光照下AgCl粒子^[60](图9(a))的聚集行为;Ag₃PO₄^[76](图9(b))、TiO₂-SiO₂^[53](图9(c))、TiO₂-Pt^[47](图9(f))等微米颗粒的解聚集行为等。其机理分为化学泳和渗透泳,两者均是由产物浓度梯度造成,但引发的流体运动方向截然相反。产物为电解质的化学泳流向是低浓度向高浓度,而产物为非电解质的渗透泳则为高浓度向低浓度^[64]。

(ii) 非自扩散泳。非自扩散泳作用是指在马达所处的环境中,带电离子的不均匀分布形成的梯度场而引发的马达运动。通常通过功能化修饰的基板,光照部分被激活,与溶液物质相互作用,导致环境变化形成对应的梯度场,从而驱动马达发生聚集或者扩散现象。比如,单晶硅基板上引入Pt金属点^[77](图9(d)),可见光照下,单晶硅空穴和电子分离,电子被金属Pt捕捉并且在金属表面富集,在单晶硅和Pt界面处形成内建电场。带正电荷的粒子由于电渗透泳作用聚集在Pt处,而带负电荷的粒子则会远离Pt。这种巧妙的设计有效地控制了粒子的扩散和聚集,同时可以通过引入H₂O₂等反应活性较高的试剂或者控制

图9 (网络版彩色)(a) AgCl微米粒子紫外光下的聚集行为, 比例尺为 20 μm ^[60]. (b) Ag₃PO₄微米粒子紫外光下的解聚集行为, 比例尺为 20 μm ^[76]. (c) SiO₂-TiO₂ Janus微米粒子紫外光下的解聚集行为^[53]. (d) Si-Pt微米泵机理示意图^[77]. (e) ITO微米泵机理示意图^[78]. (f) TiO₂-Pt Janus微球马达聚集行为^[47]. (g) 基于偶氮苯和交流电场的微泵机理示意图^[79]. (h) 光产酸剂微泵机理示意图^[80]

Figure 9 (Color online) (a) AgCl particles in deionized water. Scale bars, 20 μm ^[60]. (b) Ag₃PO₄ MPs transition from schooling to exclusion with UV addition. scale bar, 20 μm ^[76]. (c) The SiO₂-TiO₂ Janus particles in deionized water repelled each other when UV is switched on^[53]. (d) Schematic mechanism of Si-Pt micropump^[77]. (e) Schematic mechanism of ITO-based micropump^[78]. (f) Schools of Pt-TiO₂ Janus micromotors^[47]. (g) Scheme of azobenzene and electrical field-based micropump activated by UV light (365 nm)^[79]. (h) Schematic mechanism of photoacid generator based micropump^[80]

光源的强度来调控聚集和扩散速度. 该工作与本研究组^[63]的TiO₂-Au Janus微球马达有异曲同工之妙, 均是光催化剂在光的作用下使空穴和电子分离, 与金属端形成内建电场, 催化周围环境物质(H₂O或H₂O₂)发生氧化还原反应, 从而发生电泳. 不同之处在设计层面上, 一个是从宏观层面将光催化剂制备成基板, 形成大面积的微水流, 推进周围所有粒子的运动; 另一个则是从微观层面将光催化剂制备成纳米线马达的催化端, 形成单个马达周围的微水流, 推进马达自身运动. 两者都巧妙地利用了双金属线自电泳机理, 分别设计了全新的光驱动微泵和马达. 类似的工作还有以氧化铟锡(ITO)为基底, 使粒子在光照下发生聚集(图9(e))^[78], 该设计无金属阴极, 体系更为简化. 文献[78]给出了2种解释: (1) 光照区域ITO基板上, 溶液中的物质被催化发生氧化还原反应形成电场; (2) 光照部分溶液中的表面活性剂等物质离子化, 形成浓度梯度进而形成电场. 两种解释本质均为光照下形成内建电场而驱动粒子聚集. 还有一种光电结合的设计不仅可以操控粒子聚集, 还可以

通过光点照射的位置, 精确控制粒子聚集的位置^[79]. 胶体微米粒子首先被限制在垂直取向的液晶中, 光点照射处电极表面修饰的偶氮苯基团由反式变为顺式, 接触部分向列液晶从垂直取向转换成水平取向, 解除对胶体粒子的限制. 在交流电场下, 胶体粒子朝液晶水平取向处(即光点照射处)聚集, 该方式可以有效地控制粒子聚集的位置(图9(g)). 光产酸剂也是很常见的一种光响应材料, 光产酸剂在光照下产生阳离子, 由于不同光产酸剂产生的阳离子扩散速度不同, 形成阳离子浓度梯度, 从而形成电场, 因此带正电荷的粒子在阳极附近被排斥(图9(h))^[80].

3 应用前景

光驱动微纳马达和其他微纳马达一样, 由于其主动运动的特性, 在环境治理和生物医药方面表现出优越的应用前景.

由光催化材料TiO₂构建的光驱动微纳马达本身具有较好的光催化活性, 已成功应用在有机物降解、环境监测等方面. 例如, 武汉理工大学官建国研究

组^[47]报道的锐钛矿 TiO_2 -Pt Janus微球马达在紫外脉冲激光下,有机物降解效率得到有效提升.本研究组^[74]的 Au-WO_3 @C Janus微球马达,在紫外光照射下,一方面可以根据马达的运动速度检测环境中的染料浓度;另一方面,动态的马达可有效光催化降解环境中的有机染料.此外,光驱动微纳米马达也可以和其他催化型微纳马达一样,通过修饰不同活性层,实现油污去除、离子吸附等应用.在环境治理方面,光驱动微纳马达具有远程操作、速度可调、反复利用等多种优势.因此,光驱动微纳马达对未来环境检测、环境防御、环境治理等方面均具有较好的应用前景.

红外驱动的聚合物微纳马达被认为是最具生物医药应用潜力的光驱动马达.一方面,聚合物作为多种生物体内有机组织的替代材料,早已应用于临床医学领域.聚合物的多样性使制备具有较好生物相容性的微纳马达成为可能.另一方面,由于红外射线有较强的穿透力,红外检测技术已被广泛应用到生物医药体系.哈尔滨工业大学贺强研究组^[45,66]巧妙地将两者结合,首次通过层层组装的方式制备了多种近红外光驱动微纳马达,并成功地模拟了其在生物医药体系的应用.例如, $(\text{PSS/PAH})_{20}\text{AuNS}$ 微管马达以及 $\text{T7AuNS}(\text{PAH/PSS})_{20}\text{PtNS}$ 微管马达用于Hela细胞等.另外,最新报道的多孔 SiO_2 -Au Janus纳米球马达在红外光照射下驱动,展现了其在药物释放领域卓越的应用前景.这些成果为具有良好生物相容性的微纳马达的制备,及其未来在生物医药领域的实际应用奠定了坚实的基础.

4 挑战与展望

综上所述,光驱动微纳马达无论在运动性能还是功能应用上均已取得了长足的进步,然而,要实现实际应用,目前仍面临一些重要挑战.

(1) 运行环境. 目前光驱动微纳马达驱动环境主要集中在 H_2O 和 H_2O_2 . H_2O_2 由于其毒性,严重限制了马达的应用范围. H_2O 是理想的燃料,然而光驱动微纳马达以纯水为燃料的速度仍有待提升.基于此现状,提高马达在纯水中能量利用效率或者探索新的驱动环境成为光驱动微纳马达的重大挑战.本研究组^[63]虽然已展开提高光能量利用效率的相关工作,但是仍然面临艰巨挑战.例如,光引发自电泳马达的运动速度仍相对较慢,不能在富含离子的水环境中运行等.在探索新的驱动环境上,本研究组^[75]的最

新研究成果表明,在一系列特定浓度的染料(如甲基蓝、甲酚红、甲基橙)的水溶液中, TiO_2 -Au Janus微球微纳马达将剧烈加速;此工作一方面提升了马达的运动性能,另一方面是对马达运行环境的探索,使马达朝实际应用的目标又迈进了一步.尽管如此,光驱动马达运行的环境离实际的应用环境仍有较大的差距.

(2) 光波范围. 目前光驱动马达主要集中在紫外光和红外光,可见光驱动的微纳马达均需在 H_2O_2 下运行.然而,紫外光对生物体的伤害性以及红外光的热效应等都将限制马达的应用.因此,可见光驱动微纳马达的探索非常必要.本研究组已经展开了一些关于可见光驱动马达的研究,并取得了初步的成果.基于BiOI的Janus微球马达在蓝光和绿光下具有明显的运动响应.然而,可见光下马达的运动速度并不乐观,因此,探索高速运动的可见光驱动微纳马达仍是一个重大挑战.

(3) 方向控制. 光驱动微纳马达和传统催化型微纳马达都存在方向控制方式单一的问题.目前主流的控制方式仍然是在马达上引入磁性物质,通过外界磁场来控制马达的运动方向.尽管基于螺吡喃的有机微球马达表现出较好的趋光性,拓展了马达方向控制的方式,但仍不足以适应实际应用中的复杂体系.因此,基于电、声、热等其他方式的方向调控仍待被探索.

(4) 生物相容性. 微纳马达由于其主动运动的特性,相比过去被动运动的纳米/微米载体,在生物医药体系具有更为优越的应用前景.然而,生物相容性是马达实现生物临床应用的前提.对于光驱动微纳马达体系而言,决定其是否具有较好的生物相容性的因素有:燃料、光源、马达本身.目前在溶液中运行的光驱动马达的燃料只有水和过氧化氢.过氧化氢因为其毒性不适合应用于生物医疗领域;水虽然是清洁燃料,但目前只有紫外光和红外光驱动2种,紫外光对生物体的伤害决定了此类马达不适合生物体系的应用.由贵金属或碳材料构建的红外驱动的微纳马达尽管体现出较好的生物临床应用潜力,但这类马达通常需要较强的红外光才能被驱动.然而,长时间、高强度红外光的照射由于其剧烈的热效应,会导致生物体内细胞的病变或死亡.此外,并没有相关系统研究工作证明,构建马达的材料在生物活体内具有较好的生物相容性或无毒性反应等.所以,目

前并没有红外光驱动的马达应用于活体生物的报道。综上所述,光驱动微纳马达要实现在活体生物临床的应用,在光源、材料以及燃料探索上依然任重道远。

光能是大自然赋予人类的能量与资源,太阳光被认为是最理想的能量来源,利用太阳光高效驱动微纳马达,并在微观复杂体系中执行程序化任务是光驱动微纳马达的终极目标。光驱动微纳马达发展至今,尽管在环境治理和生物医药方面已经体现出

卓越的应用前景,然而,在光能利用效率、运行环境、方向控制,生物相容性等方面仍面临较大的挑战。因此,进一步加深对其驱动机理的理解、探索生物相容性好且高效的光响应材料,设计新颖实用的结构,将为制备出成本低廉、绿色环保、性能卓越的光驱动微纳马达打下更加坚实的基础。期待光驱动微纳马达在不远的将来为人类攻克未来临床医学、环境学等方面的难题提供有效的技术支持。

参考文献

- 1 Purcell E M. Life at low reynolds number. *Am J Phys*, 1977, 45: 3–11
- 2 Hess H, Bachand G D, Vogel V. Powering nanodevices with biomolecular motors. *Chem Eur J*, 2004, 10: 2110–2116
- 3 Paxton W F, Kistler K C, Olmeda C C, et al. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13424–13431
- 4 Gao W, Uygun A, Wang J. Hydrogen-bubble-propelled zinc-based microrockets in strongly acidic media. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 897–900
- 5 Gao W, Pei A, Dong R F, et al. Catalytic iridium-based Janus micromotors powered by ultralow levels of chemical fuels. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2276–2279
- 6 Wong F, Sen A. Progress toward light-harvesting self-electrophoretic motors: Highly efficient bimetallic nanomotors and micropumps in halogen media. *ACS Nano*, 2016, 10: 7172–7179
- 7 Dai B, Wang J, Xiong Z, et al. Programmable artificial phototactic microswimmer. *Nat Nanotechnol*, 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.187
- 8 Xuan M, Wu Z, Shao J, et al. Near infrared light-powered Janus mesoporous silica nanoparticle motors. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6492–6497
- 9 Wang W, Castro L A, Hoyos M, et al. Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound. *ACS Nano*, 2012, 6: 6122–6132
- 10 Peyer K E, Tottori S, Qiu F, et al. Magnetic helical micromachines. *Chem Eur J*, 2013, 19: 28–38
- 11 Li T, Li J, Zhang H, et al. Magnetically propelled fish-like nanoswimmers. *Small*, 2016, doi: 10.1002/sml.201601846
- 12 Loget G, Kuhn A. Electric field-induced chemical locomotion of conducting objects. *Nat Commun*, 2011, 2: 535
- 13 Laocharoensuk R, Burdick J, Wang J. Carbon-nanotube-induced acceleration of catalytic nanomotors. *ACS Nano*, 2008, 2: 1069–1075
- 14 Gao W, Sattayasamitsathit S, Uygun A, et al. Polymer-based tubular microbots: Role of composition and preparation. *Nanoscale*, 2012, 4: 2447–2453
- 15 Li J, Sattayasamitsathit S, Dong R, et al. Template electrosynthesis of tailored-made helical nanoswimmers. *Nanoscale*, 2014, 6: 9415–9420
- 16 Gao W, Kagan D, Pak O S, et al. Cargo-towing fuel-free magnetic nanoswimmers for targeted drug delivery. *Small*, 2012, 8: 460–467
- 17 Balasubramanian S, Kagan D, Jack Hu C M, et al. Micromachine-enabled capture and isolation of cancer cells in complex media. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4161–4164
- 18 Wu J, Balasubramanian S, Kagan D, et al. Motion-based DNA detection using catalytic nanomotors. *Nat Commun*, 2010, 1: 36
- 19 Kagan D, Calvo-Marzal P, Balasubramanian S, et al. Chemical sensing based on catalytic nanomotors: Motion-based detection of trace silver. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12082–12083
- 20 Li J X, Singh V V, Sattayasamitsathit S, et al. Water-driven micromotors for rapid photocatalytic degradation of biological and chemical warfare agents. *ACS Nano*, 2014, 8: 11118–11125
- 21 Guix M, Orozco J, García M, et al. Superhydrophobic alkanethiol-coated microsubmarines for effective removal of oil. *ACS Nano*, 2012, 6: 4445–4451
- 22 Wang J, Gao W. Nano/microscale motors: Biomedical opportunities and challenges. *ACS Nano*, 2012, 6: 5745–5751
- 23 Wu Z, Lin X, Si T, et al. Recent progress on bioinspired self-propelled micro/nanomotors via controlled molecular self-assembly. *Small*, 2016, 12: 3080–3093
- 24 Gao W, Wang J. The environmental impact of micro/nanomachines: A review. *ACS Nano*, 2014, 8: 3170–3180
- 25 Moo J G S, Pumera M. Chemical energy powered nano/micro/macromotors and the environment. *Chem Eur J*, 2015, 21: 58–72
- 26 Dong R F, Ren B Y. Nano/micro motor and its progress in fabrication and applications (in Chinese). *J Funct Mater Devices*, 2013, 2: 8 [董任峰, 任碧野. 微纳马达及其制备和应用研究进展. 功能材料与器件学报, 2013, 2: 8]

- 27 Shinkai S, Manabe O. Host Guest Complex Chemistry III. Berlin: Springer, 1984. 67
- 28 Bandara H M D, Burdette S C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1809–1825
- 29 Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 148–184
- 30 Waldeck D H. Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chem Rev*, 1991, 91: 415–436
- 31 Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, et al. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem Rev*, 2014, 114: 12174–12277
- 32 Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, et al. A new opto-mechanical effect in solids. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 015501
- 33 Kobatake S, Takami S, Muto H, et al. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature*, 2007, 446: 778–781
- 34 Orgiu E, Crivillers N, Herder M, et al. Optically switchable transistor via energy-level phototuning in a bicomponent organic semiconductor. *Nat Chem*, 2012, 4: 675–679
- 35 Gemayel M E, Börjesson K, Herder M, et al. Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices. *Nat Commun*, 2015, 6: 6330
- 36 Gostl R, Senf A, Hecht S. Remote-controlling chemical reactions by light: Towards chemistry with high spatio-temporal resolution. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1982–1996
- 37 Stoll R S, Hecht S. Artificial light-gated catalyst systems. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5054–5075
- 38 Fehrentz T, Schönberger M, Trauner D. Optochemical genetics. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12156–12182
- 39 Velema W A, Szymanski W, Feringa B L. Photopharmacology: Beyond proof of principle. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2178–2191
- 40 Monat C, Domachuk P, Eggleton B J. Integrated optofluidics: A new river of light. *Nat Photon*, 2007, 1: 106–114
- 41 Erickson D, Sinton D, Psaltis D. Optofluidics for energy applications. *Nat Photon*, 2011, 5: 583–590
- 42 Monat C, Domachuk P, Grillet C, et al. Optofluidics: A novel generation of reconfigurable and adaptive compact architectures. *Microfluid Nanofluid*, 2008, 4: 81–95
- 43 Bléger D, Hecht S. Visible-light-activated molecular switches. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11338–11349
- 44 Hong Y Y, Diaz M, Cordova-Figueroa U M, et al. Light-driven titanium-dioxide-based reversible microfireworks and micromotor/micropump systems. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1568–1576
- 45 Wu Z G, Si T Y, Gao W, et al. Superfast near-infrared light-driven polymer multilayer rockets. *Small*, 2016, 12: 577–582
- 46 Maggi C, Saglimbeni F, Dipalo M, et al. Micromotors with asymmetric shape that efficiently convert light into work by thermocapillary effects. *Nat Commun*, 2015, 6: 7855
- 47 Mou F Z, Kong L, Chen C R, et al. Light-controlled propulsion, aggregation and separation of water-fuelled TiO₂/Pt Janus submicromotors and their “on-the-fly” photocatalytic activities. *Nanoscale*, 2015: 4976–4983
- 48 Duan W, Ibele M, Liu R, et al. Motion analysis of light-powered autonomous silver chloride nanomotors. *Eur Phys J E*, 2012, 35: 1–8
- 49 Wu Y, Si T Y, Lin X K, et al. Near infrared-modulated propulsion of catalytic Janus polymer multilayer capsule motors. *Chem Commun*, 2015, 51: 511–514
- 50 Mou F, Li Y, Chen C, et al. Single-component TiO₂ tubular microengines with motion controlled by light-induced bubbles. *Small*, 2015, 11: 2564–2570
- 51 Palagi S, Mark A G, Reigh S Y, et al. Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat Mater*, 2016, 15: 647–653
- 52 Li W, Wu X R, Qin H, et al. Light-driven and light-guided microswimmers. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3164–3171
- 53 Palacci J, Sacanna S, Vatchinsky A, et al. Photoactivated colloidal dockers for cargo transportation. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15978–15981
- 54 Palacci J, Sacanna S, Steinberg A P, et al. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science*, 2013, 339: 936–940
- 55 Palacci J, Sacanna S, Kim S H, et al. Light-activated self-propelled colloids. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2014, 372: 20130372
- 56 Mou F, Li Y, Chen C, et al. Single-component TiO₂ tubular microengines with motion controlled by light-induced bubbles. *Small*, 2015, 11: 2564–2570
- 57 Li Y, Mou F, Chen C, et al. Light-controlled bubble propulsion of amorphous TiO₂/Au Janus micromotors. *RSC Adv*, 2016, 6: 10697–10703
- 58 Giudicatti S, Marz S M, Soler L, et al. Photoactive rolled-up TiO₂ microtubes: Fabrication, characterization and applications. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 5892–5901
- 59 Wang W, Duan W, Ahmed S, et al. Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self-generated gradients. *Nano Today*, 2013, 8: 531–554
- 60 Ibele M, Mallouk T E, Sen A. Schooling behavior of light-powered autonomous micromotors in water. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3308–3312

- 61 Ebel J P, Anderson J L, Prieve D C. Diffusiophoresis of latex particles in electrolyte gradients. *Langmuir*, 1988, 4: 396–406
- 62 Ibele M E, Lammert P E, Crespi V H, et al. Emergent, collective oscillations of self-mobile particles and patterned surfaces under redox conditions. *ACS Nano*, 2010, 4: 4845–4851
- 63 Dong R F, Zhang Q L, Gao W, et al. Highly efficient light-driven TiO_2 -Au Janus micromotors. *ACS Nano*, 2016, 10: 839–844
- 64 Anderson J L. Colloid transport by interfacial forces. *Annual Rev Fluid Mech*, 1989, 21: 61–99
- 65 Xuan M, Wu Z G, Shao J X, et al. Near infrared light-powered Janus mesoporous silica nanoparticle motors. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6492–6497
- 66 Wu Z G, Lin X K, Wu Y J, et al. Near-infrared light-triggered “on/off” motion of polymer multilayer rockets. *ACS Nano*, 2014, 8: 6097–6105
- 67 Liu M, Zentgraf T, Liu Y M, et al. Light-driven nanoscale plasmonic motors. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 570–573
- 68 Weissleder R, Tung C H, Mahmood U, et al. *In vivo* imaging of tumors with protease-activated near-infrared fluorescent probes. *Nat Biotechnol*, 1999, 17: 375–378
- 69 Xiang H J, Deng Q, An L, et al. Tumor cell specific and lysosome-targeted delivery of nitric oxide for enhanced photodynamic therapy triggered by 808 nm near-infrared light. *Chem Commun*, 2016, 52: 148–151
- 70 Abid J P, Frigoli M, Pansu R, et al. Light-driven directed motion of azobenzene-coated polymer nanoparticles in an aqueous medium. *Langmuir*, 2011, 27: 7967–7971
- 71 Uchida E, Azumi R, Norikane Y. Light-induced crawling of crystals on a glass surface. *Nat Commun*, 2015, 6: 7310
- 72 Curtis J E, Koss B A, Grier D G. Dynamic holographic optical tweezers. *Opt Commun*, 2002, 207: 169–175
- 73 Grier D G. A revolution in optical manipulation. *Nature*, 2003, 424: 810–816
- 74 Zhang Q L. The preparation and function regulation of catalytic micromotors (in Chinese). Master Dissertation. Guangzhou: South China University of Technology, 2016 [张启禄. 催化型微纳马达的制备与功能调控. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2016]
- 75 Dong R F. Catalytic micro/nanomotors: Fabrication and performance (in Chinese). Doctor Dissertation. Guangzhou: South China University of Technology, 2016 [董任峰. 催化型微纳马达: 制备与性能. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2016]
- 76 Duan W, Liu R, Sen A. Transition between collective behaviors of micromotors in response to different stimuli. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1280–1283
- 77 Esplandi M J, Afshar Farniya A, Bachtold A. Silicon based chemical motors: An efficient pump for triggering and guiding fluid motion using visible light. *ACS Nano*, 2015, 11: 11234–11240
- 78 Kim Y, Shah A A, Solomon M J. Spatially and temporally reconfigurable assembly of colloidal crystals. *Nat Commun*, 2014, 5: 3676
- 79 Hernández-Navarro S, Tierno P, Farrera J A, et al. Reconfigurable swarms of nematic colloids controlled by photoactivated surface patterns. *Angew Chem*, 2014, 126: 10872–10876
- 80 Yadav V, Zhang H, Pavlick R, et al. Triggered “on/off” micropumps and colloidal photodiode. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15688–15691

补充材料

表 S1 光驱动微纳马达的分类及其机理

图 S1 液晶弹性体的圆盘微马达示意图和显微镜图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “光驱动微纳马达的运动机理及其性能”

Light-driven micro/nanomotors: Mechanisms and performances

DONG RenFeng^{1,2}, REN BiYe^{1*} & CAI YuePeng^{2*}

¹ Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

² School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

* Corresponding authors, E-mail: mcbyren@scut.edu.cn; caiyp@scnu.edu.cn

The micro/nanomotors are nanometer or micrometer-sized devices which can be activated by chemical reactions or external physical energy sources. The activated micro/nanomotors display rotation, rolling, shuttling, delivery, contraction, or collective behavior. Compared with the traditional nanotechnology for drug delivery or cargo transport with passive way (micro/nano particles have been moved by micro-fluid in body), biologically or chemically functionalized micro/nanomotors exhibit more attractive potential in chemistry, environment and biomedicine due to their controllable behavior.

Over the past decade, great progress has been achieved in the field of micro/nanomotors, especially in fabrication and application of micro/nanomotors. Various shape and functional micro/nanomotors have been created, such as nanowires, microtubes, Janus spheres and helical springs. The operating mechanisms of such motors mainly are self-electrophoresis, bubble-driven, light-driven, ultrasound-driven, magnetic field-driven or electrical field-driven. They are strongly related to the kind of energy sources, which can be chemical fuels (H_2 , HCl , I_2 , H_2O , N_2H_4 and glucose) or a physical stimuli (light, ultrasound, magnetic and electrical). In addition, the applications of micro/nano motors range from environment to biology, such as drug delivery, DNA identification, ions sensing, degradation of biological and chemical warfare agents, oil remove and so on. As a result, micro/nanomotors have become an attractive and significant research field in nanoscience and nanotechnology.

Light is the treasure from the nature, to power micro/nanomotors using renewable and environment-friendly light (especially sunlight) is an excited challenge. Besides, a series of unique operations can be easily realized using light to power micro/nanomotors, such as remote control, tunable speed and cyclic on/off motion, which make the light-driven micro/nanomotors to be one of the most attractive nanomachines. With the efforts of scientists over the years, light driven micro/nanomotors have been designed as tubes, Janus spheres, gears and irregular shapes and activated by different mechanisms, such as photocatalytic reactions, photothermal effects, photo-isomerization or photo induced deformation and so on. In fact, these devices are principally characterized according to the type of photo responsive materials. However, no matter what the materials are or how the structures of motors are, the most important and essential mechanism for the propulsion is the gradient field around motors which can be concentration, electrical, thermal or light gradient. Asymmetric motor structure or light field is the key to form such a gradient which could propel motors. Due to the excellent performances of light driven micro/nanomotors, they have been successfully applied in water cleaning, sensing and target therapy. Although the scientists in this research field achieve much valuable success, there still remain many challenges. Challenges result from expending the kinds of fuels, using sunlight to power motors, controlling the direction of motors with new methods, and exploring biocompatible light driven motors et al.

In this review, we briefly introduce the micro/nanomotors, and then mainly present a review of the state-of-the-art in light driven micro/nanomotors including the basic design principles, types, operational mechanisms, motion characters and the environmental and biological applications of light driven micro/nanomotors. Finally, we summarize the challenges and outlooks in light driven micro/nanomotors.

light-driven, light response, micro/nanomotor, nanotechnology, energy conversion

doi: 10.1360/N972016-00843