自下而上构筑基于高分子单晶的多功能纳米马达

张慧, 董彬*

苏州大学功能纳米与软物质研究院, 苏州大学分析测试中心, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: bdong@suda.edu.cn

收稿日期: 2016-08-02; 接受日期: 2016-11-09; 网络版发表日期: 2016-12-27

国家自然科学基金(编号: 21574094, 21304064)、江苏省自然科学基金(编号: BK20130292, BK20150314)、苏州纳米科学技术协同创新中心、江苏省高等教育优势学科、江苏省创新团队和留学回国基金的资助项目

摘要 以聚己内酯和纳米粒子作为基本构筑基元, 利用自下而上式的自组装方法, 可以构造出基于高分子单晶的具有多种功能的纳米马达. 通过此种构造方法可以精确控制马达的形状、结构以及尺寸, 而且通过引入不同的功能分子或纳米粒子可以实现多种功能. 这种复合纳米马达由铂催化过氧化氢产生氧气提供动力, 可以在溶液中自主运动, 并由磁场控制其运动方向. 药物运输、可控缓释、检测等多种功能也可以一步集成到马达当中. 此种构筑方法不依赖于昂贵的仪器, 可以实现马达的大批量生产, 具有较好的应用前景.

关键词 高分子, 纳米马达, 自组装, 自下而上

1 引言

人造纳米/微米马达是一种将外界能量转化为自身动能的微型器件. 这一概念产生灵感来自于自然界的生物马达. 在生物马达中, 如驱动蛋白(kinesin), 就是利用三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)的水解引起构象变化, 进一步放大后就转化为运动, 驱动蛋白沿着细胞内的蛋白质微管以每步8 nm的步幅在其表面行走, 每一步都水解一个ATP分子, 继而将细胞内的组分沿着由微管组成的细胞支架运送至细胞特定位置^[1]. 后来, 科学家们开始研究生物分子马达在体外的运动, 并对其功能性进行探索. Montemagno课题组^[2]利用F₁-ATP酶水解ATP推动纳米机械. Dogic课题组^[3]利用链霉菌亲和素稳定的微管, 将用生物素标记的驱动蛋白马达连接成群, 加入聚乙二醇引导微管之间相互吸引, 让活性束实现了类纤毛样的摆动. Howard

课题组^[4]提出了一种新的方法操控DNA, 他们用驱动蛋白可以同时操控多个 λ 噬菌体DNA. 虽然生物马达具有精细的结构以及明确的功能, 然而由于它们的内在复杂性, 要在体外实现如此的生物马达功能还是具有很强的挑战性的. 另外, 生物马达的寿命有限, 这是因为它们往往被设定在生物正常生理环境工作, 而在生物体外则会被快速降解.

近年来, 人们开始致力于研究人造纳米/微米马达, 但是当宏观尺度的运动变为微观, 甚至是纳米尺度运动的时候, 一些适用的物理规律便会发生改变, 需要用其他的机理来实现运动. 在微观运动中, 低雷诺系数(Reynolds number, Re)意味着黏度占主导地位, 高雷诺系数则是由惯性占主导地位. 细菌和其他单细胞生物就是低雷诺系数游泳者的最好例子, 其 Re 值为 10^{-4} . 在低雷诺数下, 微观尺度物体会受溶剂分子影响引起热颠簸, 当碰撞不均一时, 就会导致运动, 此

引用格式: 张慧, 董彬. 自下而上构筑基于高分子单晶的多功能纳米马达. 中国科学: 化学, 2017, 47: 62–69

Zhang H, Dong B. Bottom-up assembly of polymer-based multifunctional nanomotor. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 62–69, doi: [10.1360/N032016-00159](https://doi.org/10.1360/N032016-00159)

种现象称为布朗扩散(Brownian diffusion)^[5]. 为克服低雷诺数领域里巨大的黏滞阻力和小尺寸下具有支配地位的布朗运动, 必须寻找一条非传统的方法去推动纳米/微米级物体的运动^[6]. 美国哈佛大学Whitesides课题组^[7]在2002年提出了利用简单化学反应将化学能转化成机械能, 实现微小物体(<1 cm)的自主运动, 并且探讨了它们运动时的集体行为. 他们采用一小块区域含有铂的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)半圆柱形片, 将其放入过氧化氢中, 半圆柱形片会浮在液体表面, 铂催化过氧化氢分解, 并产生氧气($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$), 因为氧气气泡在片的一端破裂, 产生推动力使其运动, 在1%~3%的过氧化氢里, 片的速度能达到 $1\sim 2\text{ cm s}^{-1}$, 这些运动的PDMS片亲疏水边缘会贴在一起. 原则上, 该运动可以一直持续. 由于过氧化氢的消耗, 运动速度会有所减小, 如果再添加过氧化氢, 速度又能恢复为最初状态. 该文章是包含自主运动组分的人工复杂体系迈出的重要的第一步. 2004年, 美国宾夕法尼亚大学Sen研究组^[8]使用电化学沉积的方法在氧化铝多孔膜里合成出了微米/纳米级马达(Pt-Au), 其运动速度足以与鞭毛细菌相媲美, 可以达到每秒大约2~10倍身长. 但是人工纳米/微米马达若要在实际中应用, 控制其运动方向是极其重要的一点. 2005年, Sen课题组^[9]在双金属马达的基础上引入铁磁性的镍段, 在外加磁场作用下, 可以控制马达的运动, 这样不仅减少了马达的横向旋转, 而且不会影响其运动速度. 之后, Heller课题组^[10]利用葡萄糖和氧气生物电化学反应产生电子, 推动1 cm长的酶修饰导电碳纤维的运动, 速度约为每秒1倍身长. 2008年, Wang课题组^[11]在Pt/Au双金属纳米棒的Pt段掺杂碳纳米管, 而且在过氧化氢燃料里添加胍, 大大提高了纳米马达的运动速度, 平均速度达到 $94\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$, 最高速度达到 $200\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ (相当于每秒100倍身长), 超过了绝大多数的生物马达. 之后, 他们又使用Ag/Au合金纳米线马达, 还是在过氧化氢中, 将速度提高到 $150\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ ^[12]. 近几年来, 国内的研究人员也广泛地开展了纳米/微米马达的研究. 武汉理工大学的官建国等^[13]研究出了具有光催化活性的Janus粒子马达; 北京化工大学的石峰等^[14]报道了通过马达运动来构造发电机的工作; 华南理工大学任碧野等^[15]发展出了基于二氧化钛的光驱动马达; 哈尔滨工业大学的贺强等^[16]、王威等^[17]最近综述了马达领域的最新进展. 这些大量的研究工作使

人工合成马达受到了越来越多的关注.

相对于传统静态的微观物体, 纳米/微米马达更加智能和主动, 在环境、医疗、生物、化学等方向上具有不可替代的优势, 存在着广泛的应用前景, 如药物靶向运输、目标捕获、纳米手术、环境修复等^[13]. 因此, 从人造纳米/微米马达概念的提出至今, 相关的研究和进展层出不穷, 关于纳米/微米马达的科学报道数量呈现逐步上升的趋势, 而且也由此衍生出关于人造马达研究的不同方向和主题^[18].

在微米马达方面, 根据形态上的区别, 主要分为管状微米马达、Janus球形微米马达、棒(线)状微米马达等. 其运动的能量来源, 一般是来自外界化学燃料的供给, 如过氧化氢、水、酸、碱等. 除此之外, 微米马达的能量还可以通过物理方法获得, 如磁场驱动、电场驱动、光驱动、超声驱动和生物组织驱动等, 这类方法统称为非燃料推进马达. 现在微米马达的构造方法主要是微加工的方法. 目前已经发展出几种典型的构造方法, 如电化学沉积、物理气相沉积、膜卷曲技术等. 但是微米马达的构造方法大多涉及较多的步骤, 涉及一些昂贵的生产工具, 难以大批量生产. 而且微米马达的尺寸较大, 基于现有的构造手段很难实现在纳米尺度上马达的构造.

微米马达和生物马达相比其功能相对简单, 很难实现复杂的功能, 如果要实现更加复杂化多样化的功能, 则需要构造更加复杂的马达, 而利用自下而上式的自组装方法可以用来构造复杂的结构, 而且其尺寸在纳米尺度, 这和生物马达在尺度上更为相近. 所以, 从模仿生物马达的角度; 为实现更强大、更复杂的功能, 纳米马达, 特别是基于自组装的纳米马达是非常重要的发展方向.

基于以上问题, 我们尝试通过自下而上的方法实现纳米马达的构造: 以高分子和具有不同功能的纳米粒子为最基本构造单元, 利用自组装的方式构造纳米马达. 通过这种方法构造的纳米马达, 不仅结构规则, 适合大量生产, 而且通过在组装过程中引入不同种类的纳米粒子和功能材料, 可以合成出集多种功能于一身的复合纳米马达. 此种纳米马达由铂催化过氧化氢产生氧气提供动力, 可以在溶液中自主运动, 磁场可控、药物运输、药物可控缓释等功能都可以一步集成到马达之中. 这大大缩短了纳米/微米马达的构造步骤和生产成本, 为未来纳米/微米马达的大规模生产

提供了一种可行的方案。

2 复合纳米马达的构筑

生物马达都是通过生物合成等方法得到的。例如,驱动蛋白本身就是典型的高分子结构,其包括两根重链和两根轻链。重链与蛋白质的微管相连,并且能够与ATP发生反应。轻链可以与它要运输的货物连接在一起,重链与轻链之间通过肽键连接在一起。整个驱动蛋白结构的分子量大约是380 kDa。为了构造基于高分子结构的纳米马达,我们借鉴了驱动蛋白结构以及功能上的一些特点,并且设计出如图1所示的纳米马达的结构。在这种纳米马达中,由高分子单晶(polymer single crystal, PSC)作为纳米马达的骨架结构或者是船体,通过将具有多种功能纳米粒子引入到高分子骨架表面,使此种纳米马达具有多种复合功能。例如,引入具有催化性能的铂纳米粒子,即可以利用铂催化过氧化氢的催化反应产生气泡来推动纳米马达的运动;将具有磁性的四氧化三铁纳米粒子引入到高分子船体,可以解决纳米马达自主运动缺乏方向性的问题,从而实现对于基于高分子的纳米马达运动方向的控制;引入具有荧光性质的染料分子或是量子点可以使纳米马达具有荧光性质,而且通过在量子点上修饰功能基团,其荧光强度可以随pH不同而改变,从而可以做pH的传感器;通过引入比较大的金纳米粒子可以控制纳米马达在溶液中漂浮或是悬浮的状态。另外,还可以通过引入其他功能性纳米粒子或功能分子等,实现纳米马达的多种功能。

2.1 马达骨架结构的构造

通过自下而上式的构造方法构造高分子微纳米结构可以有多种不同的方式,如乳液的方法、分子自

组装以及溶液结晶等方法,如图2所示。乳液的方法是在乳液中利用超声或震荡的作用,通过水包油的方式,将溶于有机溶剂中的高分子构造成微米结构,常见存在形式主要是微米球。但是采用乳液的方法很难得到纳米尺度的颗粒,而通过分子自组装的方法可以很容易地得到形状、尺寸可控的纳米尺度的高分子结构。由分子自组装的方法构造的高分子纳米结构一般尺寸过小,只有几个或几十个纳米,这就导致所得到的高分子纳米结构难于进一步官能化。另外,过小的尺度对于光学显微镜的观察而言目前还存在困难。而通过溶液结晶方法所得到的高分子单晶,在尺度上比较合适,高分子单晶由高分子分子链往复折叠而成。高分子分子链大约每8 nm折叠一次,分子链不断折叠,形成尺寸在几十纳米到几十微米之间,厚度约在8 nm,尺寸可控的二维纳米片状结构。如图3所示,具有规则六角形形状的基于聚己内酯(polycaprolactone, PCL)高分子单晶,其尺寸均一,通过原子力显微镜的分析可以观察到其厚度均匀,大约在8 nm左右。

高分子单晶的构造一般是基于溶液结晶的方法。将高分子材料溶于相应的溶剂,利用自晶种技术,通

图2 自下而上式构造方法来制备高分子纳米结构

图1 纳米马达的设计思路图(网络版彩图)

图3 (a) 聚己内酯高分子单晶的光学显微镜照片; (b) 聚己内酯高分子单晶的原子力显微镜照片; (c) 聚己内酯高分子单晶截面分析图^[19] (网络版彩图)

过控制结晶条件可以得到结构尺寸均一的二维高分子单晶纳米片. 相对于其他二维纳米结构而言, 高分子单晶具有一些特殊的优势, 高分子单晶的厚度非常薄, 这就使得其光透过率较高, 可以透过90%的入射光. 而且由于高分子单晶的二维纳米片状结构, 使得其具有非常高的比表面积, 其比表面积只相当于粒径为12 nm的纳米粒子所具有的比表面积.

高分子单晶可以通过溶液结晶的方法得到, 适合大批量生产, 并且尺寸与结构厚度等参数精确可控. 而且高分子单晶还是一种柔性材料, 单晶片可以发生折叠. 另外, 有非常多的可以适合用于构造高分子单晶的高分子材料可供选择, 通过使用遥爪高分子或其他表面修饰的方法, 还可以对高分子单晶表面的官能基团进行进一步修饰. 以这些功能基团为基础, 各种功能纳米粒子, 如金纳米粒子、铂纳米粒子、四氧化三铁纳米粒子, 以及各种功能分子, 如染料分子等, 就可以便捷地引入到高分子单晶表面, 从而实现功能性高分子单晶的构造.

2.2 复合纳米马达的组装

以高分子和纳米粒子作为最基本构造单元, 通过组装的方法可以得到具有多种功能的纳米马达. 具体构造过程如图4所示^[20]. 首先, 从高分子出发, 通过溶液结晶的方法得到高分子单晶纳米片. 由于采用的是双功能末端高分子作为原材料, 在结晶过程中, 末端功能基团与高分子主链结构之间由于性质不同而导致其末端功能基团会被排斥至高分子单晶的表面, 这就形成了表面具有功能基团的高分子单晶. 利用硫醇可以与金、铂相互作用形成硫-金键、硫-铂键, 以及羟基与四氧化三铁之间的相互作用, 将金纳米粒子、铂纳米粒子以及四氧化三铁纳米粒子等固定在高分子单晶表面, 从而成功构筑了具有多功能性的纳米马达.

利用透射电子显微镜的方法对于所得到基于高分子单晶的复合纳米结构进行了表征, 如图5所示. 刚合成好的高分子单晶, 如图5(a)所示, 具有规则六角形形状. 高分子单晶表面-SH和-OH功能基团的密度大约是 0.3 nm^{-2} . 所使用聚己内酯分子量是 9.2 kg mol^{-1} . 在分子单晶内部聚己内酯具有斜方晶胞, 晶胞参数为 $a=0.748 \text{ nm}$, $b=0.498 \text{ nm}$, $c=1.726 \text{ nm}$. 表面-SH和-OH的个数大约为 3.2×10^7 个. 通过自组装的方法, 可以将金纳米粒子组装到高分子单晶表面, 如图5(b, c)所示. 另外, 由于高分子单晶表面的官能基团密度较大, 因

图4 通过自下而上式的构造方法构造基于高分子的纳米马达^[20] (网络版彩图)

图5 (a) 高分子单晶的透射电子显微镜图; (b, c) 吸附了金纳米粒子的高分子单晶的表面形貌; (d) 吸附了铂纳米粒子的高分子单晶的表面形貌; (e) 再吸附了四氧化三铁纳米粒子的高分子单晶表面形貌; (f) 吸附了金纳米粒子、铂纳米粒子、四氧化三铁纳米粒子的高分子单晶纳米马达的全貌图^[20] (网络版彩图)

此在吸附了金纳米粒子之后, 纳米粒子之间还存在比较大的空隙. 金纳米粒子的表面覆盖度约在55%, 约与 1.76×10^7 个-SH功能基团发生反应, 另外表面还剩余约 1.44×10^7 个没有发生反应的-SH功能基团. 因此还可以进一步吸附铂纳米粒子. 图5(d)显示了进一步吸附了

铂纳米粒子的高分子单晶表面形貌的透射电子显微镜图。此外,在吸附铂纳米粒子之后,由于高分子单晶表面还存在没有发生反应的羟基官能团,我们还可以在其表面进一步吸附能够和羟基官能团发生相互作用的四氧化三铁。在图5(f)中可以看到,10 nm的四氧化三铁纳米粒子也被成功地吸附到了高分子单晶表面。由于原子序数的差别,在透射电子显微镜下,四氧化三铁纳米粒子相对于金或铂纳米粒子的颜色较浅,并且粒径介于金纳米粒子与铂纳米粒子之间。在吸附了3种纳米粒子之后,纳米粒子在高分子单晶表面的覆盖度可以达到90%,而且高分子单晶的厚度约增加到了90 nm。所以在组装了多种纳米粒子之后,复合高分子单晶的尺度大约为 $12\ \mu\text{m}'4\ \mu\text{m}'90\ \text{nm}$ 。

2.3 复合纳米马达的运动原理

复合纳米马达的运动原理与微米马达运动原理相类似。高分子单晶表面由于吸附了一层高密度的铂纳米粒子,当将其放入到过氧化氢溶液中时,铂纳米粒子会催化过氧化氢降解而产生氧气气泡。纳米片在溶液中取向是随机的,如图6(A)所示,在纳米片的上下表面都会产生气泡,上表面的气泡上浮离开,水流过来会产生推力,下表面的气泡会产生浮力,水流推力向下的分力以及重力和向上的浮力抵消,而水流推力水平方向的分力则成为净推力,从而实现推动纳米马达向前运动的目的^[20]。如图6(C)所示,在过氧化氢溶液之中,基于高分子单晶的复合纳米马达可以实现自主运动,其运动速度大约是 $30\ \mu\text{m}\ \text{s}^{-1}$ 。我们还进一步计算了催化剂与载重之间的比例,纳米马达的重量大约是铂纳米粒子催化剂重量的100倍。

3 复合纳米马达的功能

3.1 尺寸可调

通过自组装方法构造纳米马达的优点主要是可以实现纳米马达(即至少在一个尺度上尺寸小于100 nm)的构造。由于组装是在溶液中进行的,因此此种复合纳米马达可以大量生产。基于高分子单晶的纳米马达通过控制结晶条件,可以实现对于高分子单晶大小的精确控制,如图7所示。通过对高分子单晶的尺寸控制,进而可以实现对基于高分子复合纳米马达的尺寸控制。

图6 (A) 复合纳米马达运动模型: (a) Pt纳米粒子修饰的高分子单晶(PtNP-PSC), (b) PtNP-PSC在溶液中采取的随机取向, (c,d) 在过氧化氢存在条件下在PtNP-PSC两面产生气泡的受力分析; (B) 复合纳米马达在过氧化氢溶液中的自主运动示意图; (C) 复合纳米马达在溶液中运动, 时间间隔为1 s。标尺为 $20\ \mu\text{m}$ ^[20] (网络版彩图)

图7 (a~d) 通过溶液结晶的方法得到的具有不同长度的高分子单晶的光学显微镜图。标尺为 $20\ \mu\text{m}$ ^[21]

3.2 方向可控

由于微米马达在溶液中的运动缺乏方向性,为了控制其运动方向,人们通常将磁性物质引入到马达内部^[9]。引入磁性物质的一般方法是通过真空蒸镀或电

化学沉积的方法来实现的. 与普通磁性物质有所不同, 磁性纳米粒子具有超顺磁的性质. 超顺磁纳米粒子的优点就是撤去外加磁场之后, 超顺磁纳米粒子没有剩磁. 另外, 超顺磁磁性纳米粒子还可用于核磁共振成像. 单个磁性四氧化三铁纳米粒子的磁性比较弱, 但如图5所示, 高分子单晶表面吸附了大量密集磁性四氧化三铁纳米粒子, 因此, 这种复合纳米马达可以具有很好的磁响应性. 如图8所示, 在外加磁场作用下, 复合纳米马达可以沿着磁场的方向定向运动, 并且, 当磁场撤去之后复合纳米马达由于不存在剩磁, 不存在聚集现象. 复合纳米马达可以被远程控制, 因此在货物的捕获和定向输运方面可以有潜在应用.

3.3 可生物降解

基于微米马达的可控释放一般是通过超声或pH的变化等方式来实现的, 但是基于微米马达的缓慢释放(特别是在较长时间内缓慢释放)目前还未见报道^[21]. 由于聚己内酯分子的生物可降解特性, 其在溶液中可以缓慢地解组装. 基于高分子单晶的复合纳米马达降解行为的研究如图9所示. 在酶的作用下, 聚己内酯分子内部的酯键会发生断裂, 从而导致高分子单晶尺寸逐步变小. 整个过程可以持续几天的时间. 与此同时, 通过在高分子单晶表面引入模型药物分子, 如染料分子, 可以在复合纳米马达进行缓慢降解的过程中同时将染料分子释放出来, 如图9(C)所示. 高分子单晶可以降解, 因此可以作为可降解的马达来使用, 如果上面负载药物, 则可以通过马达的缓慢降解实现药物的缓释等功能.

3.4 复合纳米马达的整体协同作用

由于复合纳米马达之中集成了许多不同的组分, 每种组分具有不同的功能, 而组分之间可能由于相互作用可以发生整体的协同作用, 从而产生新的功能或者使其原有的功能更加优化.

基于高分子单晶的复合纳米马达, 可以利用对组装方法的控制, 实现在高分子单晶表面上纳米粒子吸附浓度的控制^[22]. 例如, 首先在分子单晶表面吸附上一层铂纳米粒子(如图10(a)所示), 之后通过再次吸附的方法, 在其表面再吸附上一层四氧化三铁纳米粒子, 通过调节组装过程的时间, 可以实现低吸附密度(图10(b))以及高吸附密度(如图10(c))的控制. 在低吸附密度时, 四氧化三铁纳米粒子与铂纳米粒子之间有

图8 通过外加磁场实现对于高分子单晶纳米马达的运动方向的控制的一系列光学显微镜照片, 时间间隔为1 s, 标尺为20 μm ^[20] (网络版彩图)

图9 基于高分子单晶的复合纳米马达的降解行为研究^[21]. (A) Ag-PCL-RhB/ITC复合纳米马达降解行为示意图; (B) 降解的荧光图像: (a) 0 h, (b) 24 h, 和(c) 48 h, 激发波长为546 nm; (C) 从复合纳米马达表面释放出的染料分子在溶液中的缓释曲线(网络版彩图)

图10 表面吸附了不同密度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ 的高分子单晶透射电子显微镜图^[22]. (A) PtNP; (B) 吸附了低密度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$; (C) 吸附了高密度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$; (D) 高分辨的透射电子显微镜照片显示PtNP与 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ 接触的区域; (E) 基于高分子单晶的纳米马达运动速度的持续调节(a 聚乙烯醇修饰的具有不对称结构的PtNP和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ 修饰的PCL; b 具有对称结构的PtNP修饰的PCL; c 不对称结构的PtNP修饰的PCL; d 具有不对称结构的PtNP和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ (吸附密度为3000 μm^{-2})修饰的PCL; 具有不对称结构PtNP和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ (吸附密度为7500 μm^{-2})修饰的PCL在e: 0 kV m^{-1} , f: 2.5 kV m^{-1} , g: 5 kV m^{-1} 电场下的运动速度)

比较大的空隙, 而在高吸附密度时, 四氧化三铁纳米粒子与铂纳米粒子之间会相互接触, 如图10 (d)所示.

由于四氧化三铁与铂之间功函数的差别, 当两种纳米粒子相互接触时, 电子会从四氧化三铁转移到铂上面, 从而使铂纳米粒子具有更高的电子密度, 从而进一步增强了其催化活性. 因此, 通过调节吸附在高分子单晶表面四氧化三铁纳米粒子的密度、结构的对称性以及外加电场的不同强度等, 可以实现对高分子单晶纳米马达运动速度的调节, 如图10(e)所示.

许多生物都可以检测周围环境的变化, 受生物启发, 研究人员一直尝试将相似功能引入到微米马达当中. 通过在高分子单晶表面引入银纳米粒子的方法, 利用表面增强拉曼原理, 可以实现纳米马达对环境中物质的检测. 在图11(A)中的b线可以看到, 当溶液中不存在待测物时, 高分子单晶纳米马达没有任何拉曼信号. 但当溶液中存在罗丹明染料(R6G)时, 可以观察到很强的拉曼信号(图11(A)中a线). 在1312、1363、1509、1649 cm^{-1} 等处的强吸收峰可以归为R6G分子的伸缩振动峰. 另外, 拉曼峰的强度与溶液中待测物的浓度呈正比. 在1363 cm^{-1} 处吸收峰在待测物浓度为

图11 (A) 基于表面增强拉曼原理检测R6G, R6G的浓度为 $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (B) 拉曼信号与溶液中R6G浓度的关系^[21] (网络版彩图)

$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 时强度为9500. 当其浓度降到 $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 时, 其峰强度降低到200左右. 在表面增强拉曼测试中, 不同待测物具有不同的特征吸收峰. 因此, 此方法可以发展成一种基于纳/微马达的检测方法.

另外, 如果在高分子单晶上面修饰酶和荧光素荧光分子, 则复合纳米马达不仅可以在溶液中自主运动, 而且还可以由于其快速运动加快溶液搅拌, 从而实现对于溶液中pH的变化, 以及氨气和氯化氢气体的检测. 这可以使纳米马达在传感器方面有潜在的应用前景.

4 结论

纳米尺度的马达可以利用自下而上式的组装方法来实现. 通过以聚己内酯高分子和纳米粒子或其他功能分子作为最基本的构造单元, 成功构筑了具有多种功能的纳米马达. 这种方法构筑的纳米马达不仅可以在溶液中实现大批量生产, 而且还可以精确地控制纳米马达的形状、结构、尺寸以及功能等. 同时, 这种方法并不依赖于昂贵的仪器, 因此具有较好的应用前景. 采用此种方法构造的纳米马达不仅能够自主运动, 而且还具有同采用自上而下式的构造方法所不同的性质. 例如, 可以调控的尺寸, 在撤去磁场时没有剩磁, 能够缓慢降解, 同时能够实现对模型药物的缓慢释放, 并且能够用于对溶液中待测物的检测, 可以通过对纳米粒子的催化活性的调控, 实现对马达运动速度的连续调节, 以及实现全生物高分子纳米马达的构筑等. 因此, 我们预期这种采用自下而上式的组装方法所得到的高分子复合纳米马达在许多方面都具有潜在的应用.

参考文献

- Hirokawa N. *Science*, 1998, 279: 519–526
- Soong RK, Bachand GD, Neves HP, Olkhovets AG, Craighead HG, Montemagno CD. *Science*, 2000, 290: 1555–1558
- Sanchez T, Welch D, Nicastro D, Dogic Z. *Science*, 2011, 333: 456–459
- Diez S, Reuther C, Dinu C, Seidel R, Mertig M, Pompe W, Howard J. *Nano Lett*, 2003, 3: 1251–1254
- Lauga E. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 178101
- Yadav V, Duan W, Butler PJ, Sen A. *Annu Rev Biophys*, 2015, 44: 77–100
- Ismagilov RF, Schwartz A, Bowden N, Whitesides GM. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 652–654
- 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
- Kline TR, Paxton WF, Mallouk TE, Sen A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 744–746
- Mano N, Heller A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 11574–11575

- 11 Laocharoensuk R, Burdick J, Wang J. *ACS Nano*, 2008, 2: 1069–1075
- 12 Demirok UK, Laocharoensuk R, Manesh KM, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9349–9351
- 13 Mou F, Kong L, Chen C, Chen Z, Xu L, Guan J. *Nanoscale*, 2016, 8: 4976–4983
- 14 Song M, Xiao M, Zhang L, Zhang D, Liu Y, Wang F, Shi F. *Nano Energy*, 2016, 20: 233–243
- 15 Dong R, Zhang Q, Gao W, Pei A, Ren B. *ACS Nano*, 2016, 10: 839–844
- 16 Lin X, Wu Z, Wu Y, Xuan M, He Q. *Adv Mater*, 2016, 28: 1060–1072
- 17 Zhou C, Zhang H, Li Z, Wang W. *Lab Chip*, 2016, 16: 1797–1811
- 18 Wang H, Pumera M. *Chem Rev*, 2015, 115: 8704–8735
- 19 Shi L, Liu M, Liu L, Gao W, Su M, Ge Y, Zhang H, Dong B. *Langmuir*, 2014, 30: 13456–13461
- 20 Dong B, Zhou T, Zhang H, Li CY. *ACS Nano*, 2013, 7: 5192–5198
- 21 Liu M, Liu L, Gao W, Su M, Ge Y, Shi L, Zhang H, Dong B, Li CY. *Nanoscale*, 2014, 6: 8601–8605
- 22 Liu M, Liu L, Gao W, Su M, Ge Y, Shi L, Zhang H, Dong B, Li CY. *Nanoscale*, 2015, 7: 4949–4955

Bottom-up assembly of polymer-based multifunctional nanomotor

Hui Zhang, Bin Dong*

Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Analytical and Testing Center, Soochow University, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: bdong@suda.edu.cn)

Abstract: Multifunctional nanomotors have been fabricated through the bottom-up assembly technique using polymers and nanoparticles as the basic building blocks. The shapes, structures and sizes of the resulting nanomotors can be tailored in a controllable fashion. The nanomotors can possess multiple properties through the incorporation of various molecules or nanoparticles. The nanomotors exhibit the autonomous movement based on the platinum and hydrogen peroxide catalytic reactions as well as the directed motion under the influence of an external magnetic field. In addition, a variety of functions (ranging from cargo transportation, sustained release to sensing) have been integrated into these nanomotors. Furthermore, since the fabrication of the current nanomotors does not rely on expensive equipment and is mass-producible, the multifunctional nanomotors are believed to have potential applications in various fields.

Keywords: polymer, nanomotor, self-assembly, bottom-up

doi: [10.1360/N032016-00159](https://doi.org/10.1360/N032016-00159)