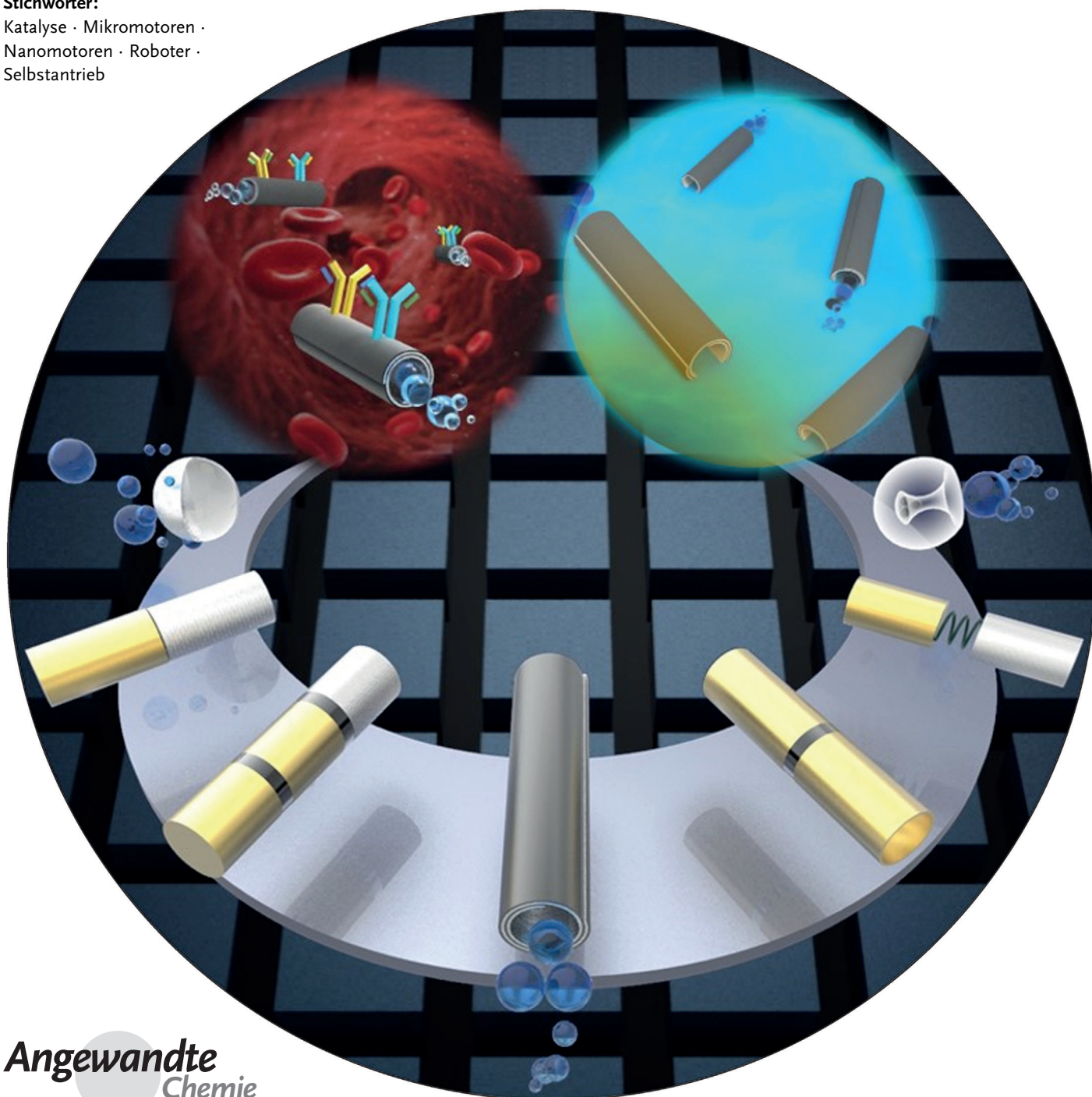


# Chemisch betriebene Mikro- und Nanomotoren

*Samuel Sánchez,\* Lluís Soler und Jaideep Katuri*

**Stichwörter:**

Katalyse · Mikromotoren ·  
Nanomotoren · Roboter ·  
Selbstantrieb



**C**hemisch betriebene Mikro- und Nanomotoren sind kleine Geräte, die sich durch katalytische Reaktionen in Flüssigkeiten selbstantreiben. Inspiriert durch Biomotoren besteht das wissenschaftliche Ziel darin, die beste Architektur für den Selbstantrieb zu finden, den Bewegungsmechanismus zu verstehen und eine genaue Steuerung der Bewegung zu erzielen. Ferngesteuerte Nanomotoren können eine Ladung zu den gewünschten Zielen transportieren, sich in Biomaterialien hineinbohren, ihre Umgebung abtasten, Flüssigkeiten vermischen oder pumpen und verunreinigtes Wasser säubern. Dieser Aufsatz erläutert die wesentlichen Fortschritte auf dem wachsenden Gebiet der katalytischen Nanomotoren, das vor zehn Jahren seinen Anfang nahm.

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	1433
<b>2. MNMs: von der Herstellung zur Bewegungssteuerung</b>	1436
<b>3. Anwendungen von MNMs</b>	1452
<b>4. Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	1458

## 1. Einleitung

Bei chemisch betriebenen Mikro- und Nanomotoren (MNMs) handelt es sich um kleine autonome Geräte, die für die Zeit ihres Selbstantriebs in Flüssigkeiten komplexe Aufgaben bewältigen können. Sie haben das Potential, in naher Zukunft die multidisziplinäre Nanotechnologie, Medizin, Sensorik und Umweltwissenschaft zu revolutionieren. Zehn Jahre, nachdem die Grundlagen zu katalytischen Nanomotoren fast gleichzeitig von Gruppen der Penn State University und der University of Toronto unabhängig voneinander erarbeitet wurden,<sup>[1]</sup> hat sich das Gebiet exponentiell weiterentwickelt: vom fundamentalen Verständnis der Bewegungsmechanismen und der Bewegungssteuerung bis hin zu Anwendungen für den Machbarkeitsnachweis in verschiedenen Bereichen. Diesen künstlichen Nanomotoren ging 2002 in Form des „katalytischen Bootes“ aus dem Harvard-Team eine größerer Präzedenzfall – im Zentimetermaßstab – voraus.<sup>[2]</sup> Später wurden weitere selbstangetriebene makroskopische Motoren entwickelt, deren Größe im Millimeter- bis Zentimeterbereich liegt.<sup>[3]</sup>

Inspiriert durch entweder biologische Motoren,<sup>[4]</sup> Science-Fiction (mit Filmen wie „Die phantastische Reise“) oder den visionären Vortrag von Richard Feynman<sup>[5]</sup> haben die im Laufe dieses Jahrzehnts geschaffenen Nanomaschinen mittlerweile die Grenzen überschritten, die in „Dream Nanomachines“, einem beeindruckenden, frühen Aufsatz zu diesem Thema, für vorstellbar gehalten wurden.<sup>[6]</sup>

Die Bewegung im Nanomaßstab ist indes eine der großen Herausforderungen für die multidisziplinäre Nanotechnologie und die Chemie. Bei der Verkleinerung von Maschinen machen Faktoren wie die Viskosität und die Brownsche Diffusion die Bewegung solcher winzigen Maschinen zu einer anspruchsvollen Aufgabe. Um eine kontinuierliche Bewegung in diesen Systemen zu erreichen, können die MNMs extern durch ein makroskopisches Hilfsmittel in Betrieb gesetzt werden, das Energie liefert, die in Bewegung umgewandelt werden muss, und zwar hauptsächlich elektrische,<sup>[7]</sup> magnetische<sup>[8]</sup> oder akustische Energie.<sup>[9]</sup> MNMs mit Selbstantrieb können, ähnlich wie Biomotoren, auch autonom agieren, indem sie mechanische Energie aus in situ mithilfe von Katalysatoren ablaufenden chemischen Reaktionen er-

halten. Dies definieren wir als „chemisch selbstangetriebene MNMs“. Die erzeugte mechanische Arbeit ermöglicht es diesen Motoren, sich unter simultaner oder sequenzieller Bewältigung einer Aufgabe oder einer Reihe von Aufgaben durch eine flüssige Phase zu bewegen.

Wir geben hier einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der synthetischen katalytischen Nanomotoren und wollen vermitteln, dass der vor zehn Jahren gehegte Traum heute deutlich näher an der Realität liegt, als wir erwartet hatten. Wir beschreiben die wichtigsten Herstellungsmethoden für MNMs mit dem Ziel, das Gebiet Wissenschaftlern verschiedener Disziplinen und mit unterschiedlichen infrastrukturellen Möglichkeiten nahezubringen. Wir diskutieren die theoretischen Antriebsmechanismen jedes Motortyps und fassen die Möglichkeiten zur Bewegungssteuerung zusammen. Synthetische MNMs sind sehr interessante Mikro- oder Nanogeräte, da sie zusätzlich zu ihrer fundamentalen Bedeutung auch bei einer Reihe von Anwendungen, von der Wirkstoff-Freisetzung bis zur Umweltsanierung, ihre Funktionalität demonstriert haben. MNMs können individuell, aber auch kollektiv wirken. Obwohl sich dieser Aufsatz auf einzelne MNMs konzentriert, halten wir das kollektive Verhalten von MNMs und ihre aufeinander abgestimmten Bewegungen für ein sehr interessantes Phänomen, das vor kurzem theoretisch modelliert<sup>[10]</sup> und experimentell veranschaulicht wurde.<sup>[4g,11]</sup> Wir glauben, dass der Stand der Technik zu diesem Thema einen eigenen Artikel verdient und nicht im Rahmen dieses Manuskripts abgedeckt werden kann.

Trotz der deutlichen und raschen Fortschritte auf diesem Gebiet bleibt noch die Aufgabe, spezifische relevante (Bio-)

[\*] Dr. S. Sánchez, Dr. L. Soler, J. Katuri  
Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme  
Heisenbergstraße 3, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
E-Mail: [sanchez@is.mpg.de](mailto:sanchez@is.mpg.de)  
Homepage: <http://www.is.mpg.de/sanchez>  
Dr. S. Sánchez  
Institute for Bioengineering of Catalonia (IBEC)  
08028 Barcelona (Spanien)  
und  
Institutació Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), 08010 Barcelona (Spanien)

Anwendungen, biologisch kompatible Brennstoffe und effizientere Mechanismen zu finden.<sup>[12]</sup> Darüber hinaus werden verbesserte Geometrien und Herstellungsmethoden gesucht. Wir erwarten, dass Synergien zwischen nanotechnologischen Instrumenten für die Herstellung und die biomedizinische Bildgebung in naher Zukunft eine wichtige Rolle spielen sollten.

### 1.1. Reynolds-Zahlen und Brownsche Diffusion: die Herausforderungen des Nanomaßstabs

MNMs bewegen sich in einem System, in dem sich die Folgen physikalischer Gesetze deutlich von denjenigen in unserer makroskopischen Welt unterscheiden. Im Maßstab der MNMs wirken sich der Strömungswiderstand und die zufällige Brownsche Diffusion entscheidend auf die Bewegung aus. Die Reynolds-Zahl (Re) ist eine dimensionslose Größe, die sich auf das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Zähigkeitskräften bezieht, und wird wiedergegeben durch Gleichung (1).

$$\text{Re} = \frac{\rho V l}{\mu} = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}} \quad (1)$$

Hierbei ist  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit,  $V$  die Geschwindigkeit der Teilchen,  $l$  die charakteristische Länge des Objekts und  $\mu$  die dynamische Viskosität des Mediums.<sup>[13]</sup> Ein hoher Re-Wert entspricht einem System, in dem Trägheits- über Zähigkeitskräfte dominieren, wie in der makroskopischen Welt, während in den kleineren Längenmaßstäben von Bakterien und MNMs niedrige Re-Werte vorzufinden sind, d.h. weitgehend Zähigkeitskräfte dominieren. Zum Vergleich: Eine schwimmende Person hat einen Re-Wert von  $10^4$ , eine schwimmende Bakterie einen Re-Wert von  $10^{-4}$ .

Bei niedrigen Re-Werten kann die Trägheit die Bewegung nicht länger aufrecht halten, da jeder angewendeten Bewegungskraft sofort der Strömungswiderstand entgegenwirkt. Das System erreicht rasch seine Endgeschwindigkeit und besitzt keinen Impuls. MNMs müssen daher so konstruiert sein, dass sie zur Erschaffung einer kontinuierlichen Bewegung unverzüglich eine (konstante) Kraft erzeugen. Die Bewegung dieser Motoren darf außerdem nicht reziprok sein. Konventionelle Hin- und Rückbewegungen, die zur Erzeu-

gung von Bewegung im Bereich hoher Re-Werte genutzt wurden, können für MNMs nicht mehr angewendet werden, da hieraus keine gerichtete Nettobewegung resultieren kann, was im „Scallop-Theorem“ zusammengefasst ist.<sup>[13]</sup> Um eine Bewegung zu induzieren, muss daher die Symmetrie der Zeitumkehr gebrochen werden, was das Design von MNMs kompliziert macht.

Bei der Brownschen Molekularbewegung handelt es sich um die zufällige Bewegung von Partikeln, die durch thermisch angetriebene Kollisionen von Lösungsmittelmolekülen mit den kolloidalen Partikeln verursacht wird. Die Brownsche Diffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben, der durch die Stoke-Einstein-Beziehung definiert wird [Gl. (2)].

$$D = k_B T / 6 \pi \eta r \quad (2)$$

Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $\eta$  die Viskosität und  $r$  der Partikelradius. Der Diffusionskoeffizient steht mit der thermischen Energie des Systems sowie mit der Partikelgröße im Zusammenhang. Mit sinkender Partikelgröße stört die Brownsche Molekularbewegung signifikant die Richtungsabhängigkeit der Motoren, was Zufallsbewegungen und Neuausrichtungen zur Folge hat. Somit ist die Fernsteuerbarkeit der MNM-Bewegung ein sehr wichtiger Punkt beim Entwurf künstlicher MNMs.

### 1.2. Biologisch inspirierte Nanomotoren

Die Natur liefert Beispiele für hocheffiziente biologische Motoren, die autonom komplexe Aufgaben ausführen können, bei denen Chemie in Bewegung umgewandelt wird. Beispiele hierfür sind die Zellteilung, die DNA-Transkription, die Proteinsynthese und die Zellmigration.<sup>[14]</sup> Durch Verwendung synthetischer MNMs versucht man, mithilfe einfacher künstlicher Mikrostrukturen deren biologische Gegenstücke zu imitieren, um Nanomotoren so langsam besser verstehen, optimieren und anwenden zu lernen.

Biomotoren werden in zwei Gruppen unterteilt: lineare und rotierende Motoren. Typische Beispiele für lineare Motoren sind die Kinesin- und Dynein-Motorproteine – Transporter von Vesikeln und Molekülen entlang von Mikroröhren



Lluís Soler wurde 1979 in Terrassa (Spanien) geboren. Er promovierte 2010 in Chemie an der Autonomous University of Barcelona (UAB). 2010–2012 war er als Senior Researcher an der UAB tätig und testete einen neuen Prototyp zur Wasserstoffgewinnung. 2012 wechselte er als Postdoktorand an das Leibniz Institut für Integrative Nanowissenschaften in Dresden. Zurzeit ist er am MPI für Intelligente Systeme in Stuttgart tätig. Seine Forschungsinteressen umfassen selbstangetriebene Mikro- und Nanomotoren, die Herstellung von Nanomembranen, Wasserstoffherzeugung, Wasserstoffspeicher und Brennstoffzellen.



Samuel Sánchez promovierte 2008 in Chemie an der Autonomous University of Barcelona (Spanien). 2009 nahm er eine Position am International Research Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science in Tsukuba (Japan) an. Ab 2010 leitete er die Gruppe „Biochemical Nanomembranes“ am Institut für Integrative Nanowissenschaften, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden. Zurzeit ist er Gruppenleiter am MPI für Intelligente Systeme in Stuttgart. Sein Hauptinteresse gilt Nanorobotern, der Biophysik und integrierten Biosensoren.



– sowie die Myosine – verantwortlich für die Muskelkontraktion –, die sich an Aktinfilamenten entlang bewegen. Biomotoren nutzen Katalysatoren zur Umwandlung chemischer Energie (üblicherweise die Hydrolyse von Adenosin-triphosphat, ATP) in die erforderliche mechanische Leistung. Beispielsweise bewegt sich Kinesin bei der Hydrolyse von ATP in kleinen Schritten (8 nm)<sup>[15]</sup> vom Minus- zum Plusende von Mikroröhren und ist für den Transport einer Ladung und deren Freisetzung innerhalb der Zelle verantwortlich.<sup>[16]</sup>

Bei  $F_0F_1$ -ATP-Synthase handelt es sich um einen rotierenden Membranproteinmotor, der elektroosmotische Energie eines Protons oder eines Natriumgradienten zur Synthese von ATP aus Adenosindiphosphat (ADP) und anorganischem Phosphat nutzt. Der rotierende Motor ATPase wandelt chemische Energie in elektrochemische Energie um, was die Rotation der Geißeln in einigen Bakterien unterstützt.

### 1.3. Hybride Mikrobioroboter und -motoren

In hybriden Mikro- und Nanobiomotoren sind biologische und synthetische Komponenten zur synergistischen Verbesserung der Leistung zusammengefasst. Motorproteine wurden in vitro in nanostrukturierte Geräte für den aktiven Transport biologischer und anorganischer Ladungen<sup>[17]</sup> und für die Nanofluidik integriert.<sup>[18]</sup> Sie können als Nanobiosensoren<sup>[19]</sup> sowie als Nanosonden zur Oberflächenuntersuchung eingesetzt werden und wurden als nanofluidische Pumpen vorgeschlagen (Abbildung 1 A).<sup>[20]</sup> Darüber hinaus wurde beobachtet, dass Schwärme aus „molekularen Shuttles“ den Diffusionsstrom in nanofluidischen Geräten verändern.<sup>[21]</sup>

Einzelne Enzyme wie Urease können als Nanomotoren wirken, worauf ein erhöhter Diffusionskoeffizient in Gegenwart von Harnstoff schließen lässt (Abbildung 1 B.b).<sup>[22]</sup> Katalase zeigt eine erhöhte Diffusivität aufgrund von Substratumsatz in mikrofluidischen Geräten, in denen sorgfältig ein Gradient der Substratkonzentration generiert wird, um die Chemotaxis von Enzymen auszulösen. Urease und Katalase zeigen bei höheren Substratkonzentrationen eine kollektive Bewegung.<sup>[30]</sup>

Enzyme können an künstliche Komponenten gekuppelt werden und sorgen für eine Bewegung oder Rotation von

Mikro- oder Nanogeräten. Montemagno et al. kuppelten  $F_1$ -ATPase an einen Ni-Drahtstab, der bei Zugabe von  $Na_2ATP$  als Substrat rotiert und mit  $NaN_3$  stoppt.<sup>[31]</sup> Mano und Heller kuppelten Glucose-Oxidase (GOx) und Bilirubin-Oxidase an eine an der Luft-Flüssigkeits-Grenze suspendierte Kohlenstofffaser, die bioelektrochemisch angetrieben wurde, sobald Glucose in der Lösung vorhanden war.<sup>[32]</sup> Feringa et al. kuppelten GOx und Katalase an Kohlenstoffnanoröhren, die in Gegenwart von Glucose und Sauerstoff ( $O_2$ ) Blasen bilden.<sup>[33]</sup> Eine gerichtete Bewegung wurde allerdings nicht eindeutig beobachtet. Obwohl die Hypothese aufgestellt wurde, dass Glucose als Brennstoff für den gesteuerten Antrieb von Mikromotoren verwendet werden könnte, ist seine Nutzung noch nicht gelungen. Als ersten Schritt integrierten Sanchez et al. mithilfe selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) das hocheffiziente Enzym Katalase in röhrenförmige Mikrostrukturen (Abbildung 1 B.a).<sup>[24]</sup> Diese selbstangetriebenen Mikrodüsen generieren durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) auf effizientere Weise  $O_2$ -Blasen als Mikrodüsen auf Pt-Basis. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde später von Orozco et al.<sup>[34]</sup> und Simmchen et al.<sup>[35]</sup> zur Kupplung von Katalase an Mikrodüsen auf Templatbasis bzw. Januspartikel eingesetzt. Die Hybrid-Motoren kamen bei der Detektion von Schwermetallen in Wasser<sup>[34]</sup> bzw. der DNA-Kupplung zum Einsatz.<sup>[35]</sup>

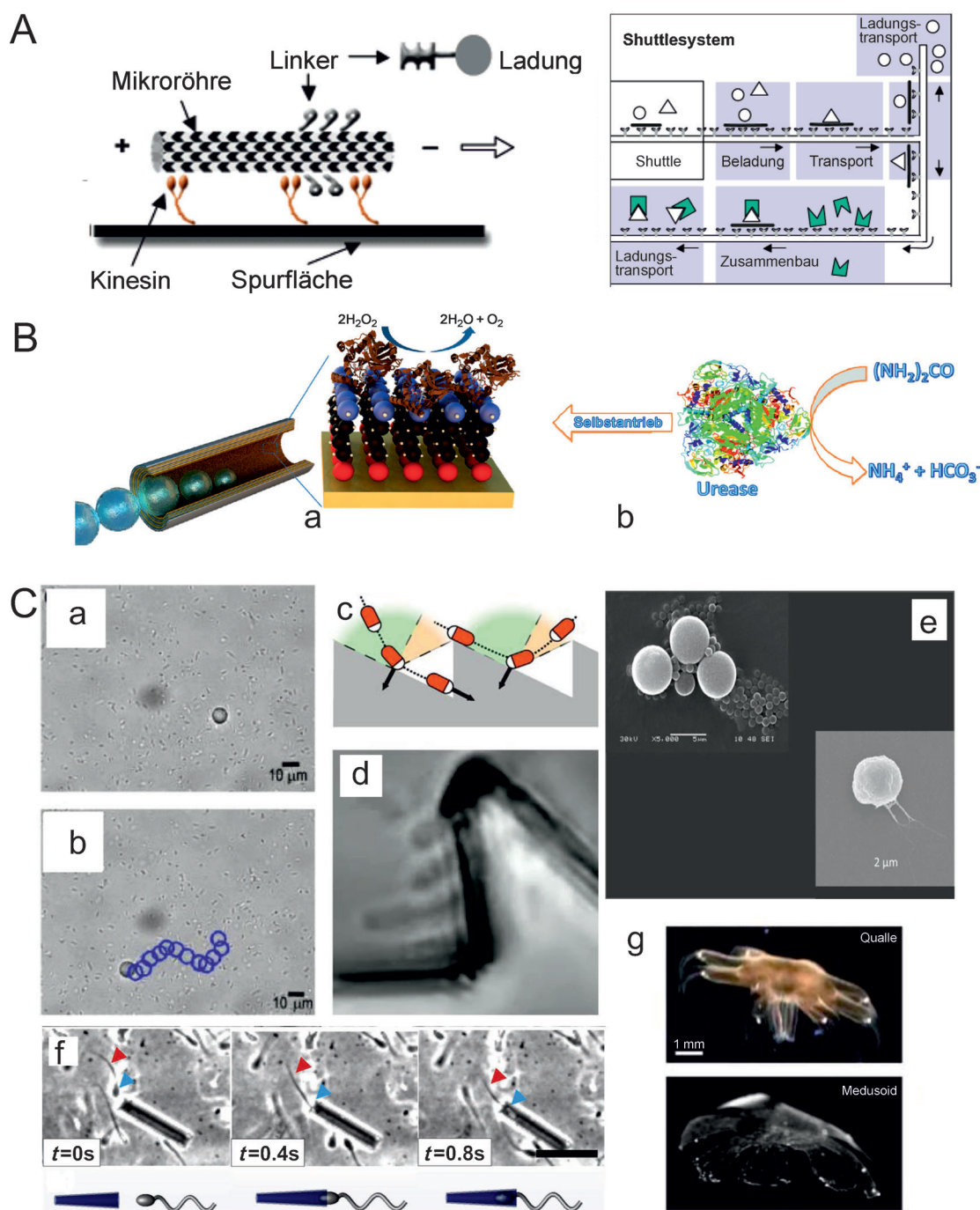
Bewegliche Zellen mit künstlichen Anteilen sind ebenfalls hochinteressant als Hybrid-Mikromotoren, die für zukünftige medizinische Anwendungen relevant sein könnten.<sup>[36]</sup> Mehrere Gruppen banden Bakterien an Mikropartikel<sup>[25,27]</sup> (Abbildung 1 C.a,b,e) und andere Mikrostrukturen wie Mikrogetriebe (Abbildung 1 C.c,d)<sup>[26,37]</sup> und untersuchten deren Bewegung als Mikroträger in vitro und verbesserten den Vorgang der Beladung.<sup>[38]</sup> Die Magnetresonanztomographie (MRT) wurde von Martels Gruppe zur Steuerung der Bewegung magnetischer Partikel und magnetotaktischer Bakterien in Echtzeit verwendet, um Hybrid-Nanoroboter für den Transport einer Ladung im menschlichen Körper zu entwickeln.<sup>[39]</sup>

In einem neuen, medizinisch relevanten Bericht wurden einzelne eingekapselte Rinderspermien in konischen magnetischen Mikroröhren kombiniert (Abbildung 1 C.f).<sup>[28]</sup> Die beweglichen Zellen liefern die Triebkraft für den Biomikrobioroboter, der durch ein externes Magnetfeld ferngesteuert werden kann. Parker und Mitarbeiter präsentierten eine Hybrid-Qualle, in der eine Polydimethylsiloxan (PDMS)-Struktur vorliegt, die mit mikrostrukturierten Muskelzellen beschichtet ist, die eine Kontraktion wie bei einer schwimmenden Qualle ermöglichen (Abbildung 1 C.g).<sup>[29]</sup> Hybrid-Mikrogeräte wie Pumpen, die auf von molekularen Motoren,<sup>[20]</sup> Enzymen,<sup>[40]</sup> schwimmenden Bakterien<sup>[41]</sup> und andere Zellen<sup>[42]</sup> basieren, lassen sich ebenfalls herstellen. Bei der Kombination biologischer Motoren mit künstlichen Mikrogeräten könnte es sich um eine der vielversprechendsten Synergien für zukünftige Mikroroboter mit vollständiger Biokompatibilität handeln.



Jaideep Katuri erhielt seinen B.Sc. (Hons) in Physik am Sri Sathya Sai Institute of Higher Learning in Bangalore (Indien). Er nahm einen Masterstudiengang in Physik an der Universität Stuttgart auf und arbeitet zurzeit als studentische Hilfskraft im Arbeitskreis von Dr. Samuel Sánchez am MPI für Intelligente Systeme in Stuttgart. Seine Forschungen konzentrieren sich auf die Untersuchung des Verhaltens und der Wechselwirkungen von Mikromotoren an unterschiedlichen Grenzflächen.





**Abbildung 1.** Hybride Biomikromotoren, in denen biologische und synthetische Bauteile kombiniert sind. A) Molekulare Motoren, die synthetische Umgebungen mit Biomotoren kombinieren, als Shuttles für Beladung, Transport und Freisetzung. B) Für Selbstantrieb verwendete Enzyme. a) Mit Katalase beschichtete Mikroröhren für die Bewegung in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen und b) ein einzelnes, in Gegenwart von Harnstoff selbstangetriebenes Urease-Molekül. C) Bakterielle, an Mikropartikel angehängte Mikroroboter (a,b), die mit Mikrogetrieben kollidieren (c,d); e) Mikrokugel-Ansammlungen begeißelter magnetotaktischer Bakterien; f) Kupplung eines Spermatozoons im Inneren einer Mikroröhre (Maßstabsbalken  $50\text{ }\mu\text{m}$ ); g) aus Polymer und beweglichen Zellen zusammengesetzte Qualle (oben) und Medusoid (unten). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [23] (A), Lit. [24] (B.a), Lit. [22] (B.b), Lit. [25] (C.a,b), Lit. [26] (C.c,d), Lit. [27] (C.e), Lit. [28] (C.f), Lit. [29] (C.g).

## 2. MNMs: von der Herstellung zur Bewegungssteuerung

Im diesem Abschnitt stellen wir die gängigen Methoden zur Herstellung der drei wichtigsten Geometrien künstlicher

chemisch betriebener MNMs vor, nämlich Nanodrähte, Januskugeln und Mikroröhren. Wir diskutieren die in der Literatur beschriebenen Bewegungsmechanismen und die Möglichkeiten zur Steuerung ihrer Bewegung. Extern in Betrieb gesetzte MNMs werden kurz erläutert.

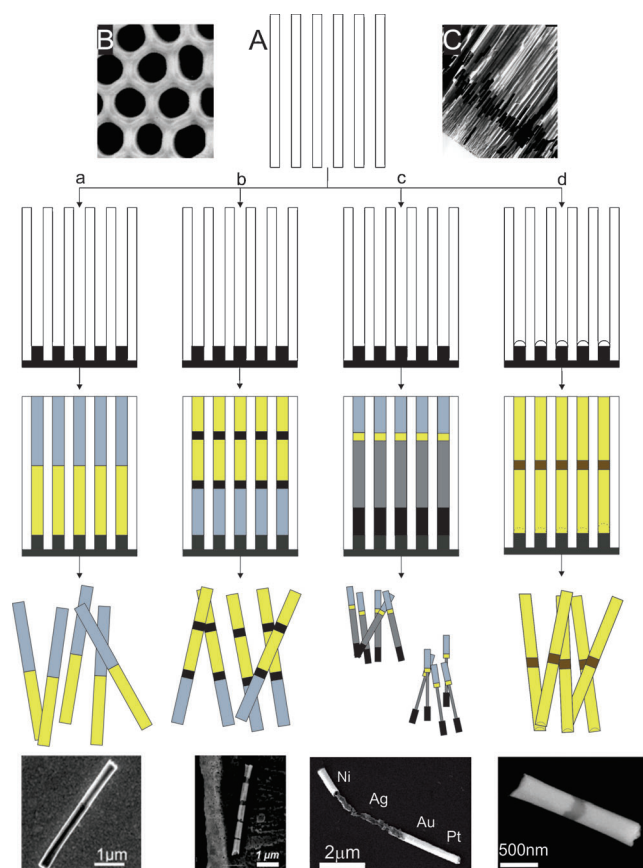
## 2.1. Nanodrähte

Seit den frühen 1970er Jahren ist eine beeindruckende Zahl an Methoden zur Entwicklung von Metallnanostrukturen entdeckt worden.<sup>[43]</sup> Über das Wachstum von Metallnanodrähten in harten Templaten wurde erstmals 1970 von Possin berichtet; in dieser Arbeit wurden Nanodrähte aus Sn, In und Zn in Poren elektroplattiert, die durch das Ätzen von in Glimmer durch hochenergetische geladene Teilchen erzeugten Schadschäden gebildet wurden.<sup>[44]</sup> Einzelne Metallnanodrähte in Aluminiummembranen wurden erstmals 1994 von Moskovits et al. hergestellt,<sup>[45]</sup> ihnen fehlt aber die Asymmetrie, die sich seither als entscheidend für katalytische Nanomotoren herausgestellt hat. Die anfänglichen Methoden zur Herstellung von bimetallic und gestreiften Nanomotoren wurden 1999 von Mallouk et al.<sup>[46]</sup> und 2001 von Natan et al. beschrieben,<sup>[47]</sup> über die erste Anwendung von bimetallic Pt/Au-Nanodrähten als katalytische Motoren wurde aber erst 2004 von Paxton et al. berichtet.<sup>[1a]</sup>

### 2.1.1. Herstellung von Nanodrähten: starr, gestreift und flexibel

Die Forschung auf diesem Gebiet führte zur Etablierung von anodischen Aluminiumoxidmembranen (AAOs) mit geätzten Spuren und Polycarbonat (PC) mit zylindrischen oder konischen Poren als bevorzugte Template für das Wachstum von Nanodrähten durch Elektrodeposition (Abbildung 2 A–C),<sup>[45, 48]</sup> die mittlerweile beide kommerziell produziert werden. In einem typischen Experiment zur Herstellung metallischer Nanodrähte wird die verzweigte Seite der Membran mit Ag/Au-beschichtet, um als Arbeitselektrode zu wirken, ein Pt-Draht wird als Gegenelektrode verwendet, und eine Ag/AgCl-Elektrode fungiert als Referenzelektrode. Die Struktur jedes Nanodrahts wird durch den Porendurchmesser der Membran gesteuert, der die Breite und die in jedem Schritt durchgeleitete Ladung festsetzt, was die Länge des Nanodrahts vorschreibt. Mit Edelmetallen wie Ag, Au, Pd und Pt wird das Wachstum der Nanodrähte nicht durch Oxidbildung erschwert, die Oxidschicht ist allerdings in Metallen wie Zn, Sn, Cu und Pb schwer zu vermeiden. Eine sequenzielle Abscheidung verschiedener Metalle dient zur Bildung bimetallic Nanodrähte oder gestreifter Nanostrukturen. Die Reihenfolge der in die Lösung eingeführten Metallionen legt die Zahl und das Muster der Metallstreifen fest. In Standardvorschriften werden die mit Nanodraht befüllten Membranen zum Auflösen der Opferschicht erst in HNO<sub>3</sub> eingetaucht und danach zum Lösen der AAO-Membran in NaOH. Die Nanodrähte werden anschließend zentrifugiert und mit deionisiertem Wasser abgespült, um das verbliebene NaOH zu entfernen. Dieses Herstellungsverfahren oder eine Variante davon wird beständig zur Produktion von Nanomotoren auf der Basis von Nanodrähten eingesetzt (Abbildung 2 A.a,b).

Eine neue Klasse flexibler Nanostrukturen wurde 2007 von Ozin et al. eingeführt.<sup>[52]</sup> Hierbei handelte es sich um metallische Nanodrähte mit Polyelektrolytscharnieren, die mithilfe schichtweiser elektrostatischer Selbstorganisation entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte auf gestreiften Metallnanodrähten, gefolgt von Segment-selektivem chemi-



**Abbildung 2.** Herstellung von Nanodrähten. Nanodrähte werden durch Elektrodeposition von Metallen in AAO- oder PC-Templat hinein generiert. A) Auf einer Seite der Membran wird eine Gold- oder Silber-schicht abgeschieden, um als Arbeitselektrode wirken. B) Die für die Abscheidung als Template verwendete AAO-Membran. C) Transmissions-elektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahme eines AAO-Templats mit Au-Nanofibrillen. a,b) Bimetallic und gestreifte Nanodrähte werden durch sequenzielle Abscheidung von Metallen in das Template hinein erhalten, wobei die Ladung die Länge jedes Segments steuert. c) Flexible Nanodrähte können durch Abscheidung eines Ag-Segments hergestellt werden, das nach der Abscheidung teilweise geätzt werden kann. d) Nanosphärenlithographie dient zur Herstellung von Drähten mit konkaven Kanten, die für den Antrieb durch Ultraschall genutzt werden. Nach der Abscheidung ist die Membran chemisch aufgelöst, und die Drähte werden durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt. Wiedergabe der rasterelektronenmikroskopischen (SEM)-Abbildungen mit Genehmigung aus Lit. [48] (C), Lit. [49] (B), lit. [9c, 47, 50, 51] (A.a,b,c,d).

schem Ätzen, synthetisiert wurden (Abbildung 2 A.c). Diese Nanodrähte zeichneten sich durch eine beträchtliche Flexibilität aus, die von der Anzahl der Doppelschichten abhing. Allerdings wurden sie nicht zum Selbstantrieb eingesetzt; lediglich ihre Struktureigenschaften wurden untersucht, und die magnetische Inbetriebsetzung der Biegebewegung wurde demonstriert. Wang et al. nutzten 2011 flexible Multisegment-Pt/Au/Ag<sub>flex</sub>/Ni-Nanodrähte, um chemisch betriebene und magnetisch gesteuerte Fortbewegung zu demonstrieren (Abbildung 2 A.c).<sup>[51]</sup> Die Hybrid-Nanodrahtmotoren beruhten auf einer sequenziellen Abscheidung von Au-, Ag- und Ni-Segmenten in die AAO. Der anschließenden Ablösung des Templats und der Freisetzung der Nanodrähte folgt die

teilweise Auflösung des zentralen Ag-Segments in  $\text{H}_2\text{O}_2$ , um das flexible dünne Ag-Gelenk zu erzeugen, das die Au- und Ni-Teile miteinander verknüpft (Abbildung 2A.c). Der flexible Teil ist von entscheidender Bedeutung für eine gesteuerte mechanische Deformation, während der Ni-Teil der magnetischen Steuerung dient.

Abgesehen von den katalytisch betriebenen Nanodrähten gab es Versuche zu ihrer Bewegung durch Selbstakustophorese (siehe Abschnitt 2.1.4). Die Levitation, der Antrieb und die Anordnung dieser asymmetrisch geformten Teilchen wurden 2012 von Mallouk et al. demonstriert.<sup>[9a]</sup> Diese metallischen Drähte setzen sich üblicherweise aus Au/Ru- oder Au/Ni/Au-Segmenten mit einem konkaven Ende zusammen (Abbildung 2A.d). Das Ni-Segment erleichtert die magnetische Steuerung, die Au-Segmente ermöglichen eine Funktionalisierung und die konkave Form streut die akustischen Wellen, was einen axialen Antrieb verursacht. Es werden zwei Methoden eingesetzt, um die konkave Form in diesen Nanodrähten zu erreichen. Zunächst wird eine Cu-Opferschicht durch Elektrodeposition aufgebaut und abschließend geätzt, was ein konkaves Ende zur Folge hat. Die Wölbung erfolgt bei dieser Methode allerdings nicht gesteuert. Wang et al. schlugen vor, in dem Templat Polystyrol-Nanokugeln als Opferschicht zu verwenden, was eine besser steuerbare Konkavität zur Folge hatte, und wiesen mit den so hergestellten Proben höhere Geschwindigkeiten nach.<sup>[9c]</sup>

### 2.1.2. Antriebsmechanismen chemisch betriebener metallischer Nanodrähte

Seitdem 2004 die autonome Bewegung von Au/Pt-Nanodrähten nachgewiesen wurde,<sup>[1a]</sup> ist der Mechanismus, der die gerichtete Kraft verursacht, Thema zahlreicher Diskussionen. Whitesides und Mitarbeiter bewegten Objekte im Millimetermaßstab mithilfe von Platin-beschichteten porösen Glassegmenten auf PDMS-Oberflächen und schrieben die Bewegung ihrer Mikroroboter der Rückstoßkraft der aus dem Pt-Katalysator freigesetzten  $\text{O}_2$ -Blasen zu.<sup>[2]</sup> Ein ähnlicher Mechanismus wurde für Ni/Au-Nanodrähte vorgeschlagen, bei denen das Au-Ende auf Siliciumwafern verankert ist und die bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Drehbewegung zeigten.<sup>[1b]</sup> Die Autoren behaupteten, dass die asymmetrische Freisetzung von  $\text{O}_2$  die Drehbewegung verursachte (Abbildung 3A). Beim Testen dieses Mechanismus in Au/Pt-Nanodrähten stellte sich heraus, dass sich die Nanodrähte mit dem Pt-Ende voraus in die dem erwarteten Verlauf entgegengesetzte Richtung fortbewegten.<sup>[53]</sup> Die makroskopischen Blasen konnten die Bewegung der Nanodrähte nicht länger erklären. Basierend auf der Idee, dass das bei der Zersetzung des Brennstoffs erzeugte  $\text{O}_2$  die Grenzflächenspannung zwischen

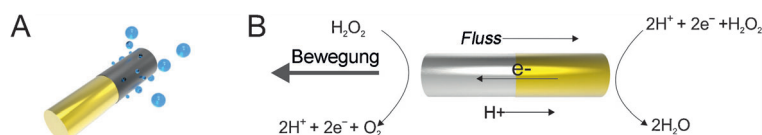
der Lösung und dem Nanodraht vermindert, wurde ein alternatives Modell zur Grenzflächenspannung vorgeschlagen.<sup>[1a]</sup> Ein anderes Modell wurde anhand des Mechanismus der Brownschen Ratsche entwickelt.<sup>[54]</sup> Hierbei würde das an einem Ende des Stabs gebildete  $\text{O}_2$  eine sinkende Viskosität in der Pt-Umgebung zur Folge haben, was der thermischen Bewegung bevorzugt einen Antrieb in diese Richtung ermöglichen würde.

Der am besten experimentell gestützte und weitgehend akzeptierte Mechanismus ist die Selbstelektrophorese. Die unterschiedlichen Mechanismen wurden in früheren Aufsätzen zusammengefasst.<sup>[4d,g,55]</sup> Bei der Selbstelektrophorese wandern die geladenen Mikropartikel als Folge einer asymmetrischen Ionenverteilung in einem selbsterzeugten elektrischen Feld. Die Geschwindigkeit ( $U$ ) des Partikels steht im Zusammenhang mit dem elektrischen Feld ( $E$ ), dem Zeta-Potential ( $\xi_{\text{rod}}$ ) des Partikels, der Viskosität ( $\mu$ ) und der Permittivität ( $\epsilon$ ) des Mediums und wird durch die Gleichung (3) beschrieben.

$$U = \xi_{\text{rod}} \epsilon E / \mu \quad (3)$$

Im Falle der bimetalischen Au/Pt-Nanomotoren erfolgt die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bevorzugt am Pt-Ende und die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Au-Ende. Da an der Pt-Seite ein Überschuss an  $\text{H}^+$  vorhanden ist, liegt ein elektrisches Feld vor, das vom Pt- zum Au-Ende zeigt. Der negativ geladene Stab bewegt sich mit der Pt-Seite voran vorwärts (Abbildung 3B).

In Experimenten von Sen et al. wurde festgestellt, dass ein elektrischer Kontakt zwischen dem Au- und dem Pt-Ende für den Antrieb von entscheidender Bedeutung war, was das Modell der Grenzflächenspannung ausschloss, das durch einen solchen Kontakt unbeeinflusst sein sollte.<sup>[50]</sup> Zur Bestätigung des Mechanismus erstellte dieselbe Gruppe Tafel-Gleichungen anodischer und kathodischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Potentiale an verschiedenen Metallultramikroelektroden (Au, Pt, Rh, Ni, Ru und Pd).<sup>[50]</sup> Anhand dieser Messungen konnte die Richtung der Bewegung diverser Metallkombinationen unter Annahme eines Selbstelektrophorese-Mechanismus vorhergesagt werden. Diese Vorhersagen stimmten mit experimentellen Beobachtungen überein. Wang et al. wiesen durch den Einbau von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) in das Pt-Ende erhöhte Geschwindigkeiten nach, was einem verbesserten Elektronentransfer durch die Zugabe der CNTs zugeschrieben wurde,<sup>[56]</sup> ein Phänomen, das üblicherweise in der Elektrochemie und der Biosensorik beobachtet wird. Eine zusätzliche Bestätigung des Mechanismus erfolgte, als dieselbe Gruppe mit Ag/Au-Legierungen anstelle der Au-Segmente erhöhte Geschwindigkeiten nachwies.<sup>[57]</sup> Es hat sich gezeigt, dass Ag/Au-Legierungen die Elektronentransferreaktionen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber Au oder Ag allein erhöhen, wobei ein elektrokinetischer Mechanismus zur Erklärung der höheren Geschwindigkeiten herangezogen wurde. Während der  $\text{H}^+$ -Gradient für die Bewegung in bimetalischen Motoren in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen verantwortlich ist, wurden andere Brennstoffe wie Hydrazin, Di-



**Abbildung 3.** Die beiden wichtigsten vorgeschlagenen Mechanismen für die Bewegung selbstangetriebener Nanodrähte: A) der Blasenantrieb eines Au/Ni-Nanodrahts und B) die elektrokinetischen Mechanismen von Pt/Au-Nanodrähten. Adaptiert aus Lit. [6] (A), Lit. [4a] (B).



methylhydrazin<sup>[58]</sup> sowie verdünnte I<sub>2</sub>- und Br<sub>2</sub>-Lösungen<sup>[59]</sup> zum Antrieb von Motoren über denselben Mechanismus verwendet, der durch elektrokinetische Ströme ähnlich denen in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Systemen erklärt wird.

Später stellten Fattah et al. Nanodrähte vor, die durch den Blasenantriebsmechanismus bewegt wurden.<sup>[60]</sup> Sie verwendeten dabei eine Vorschrift, die auf bipolarer Elektrochemie zur Herstellung von Kohlenstoffnanodrähten gründete, und modifizierten diese auf eine asymmetrische Weise mit einem Platinkatalysator. In der Peroxidlösung konnten die aus dem Platincluster erzeugten Blasen diese Drähte antreiben und durch Änderung der Symmetrie des Pt-Clusters zwischen einer translatorischen und einer rotatorischen Bewegung schalten.

### 2.1.3. Bewegungssteuerung chemisch angetriebener Nanodrähte

Vorstellbare Anwendungen für diese Motoren umfassen eine genaue zeitliche und räumliche Bewegungssteuerung, die Regulierung der Motorgeschwindigkeit durch Steuerung der Motorik oder der Brennstoffzufuhr sowie eine bedarfsgerechte An/Aus-Schaltung. In den folgenden Unterabschnitten werden zahlreiche Ansätze zur Richtungs- und Geschwindigkeitssteuerung vorgestellt (Abbildung 4).

#### 2.1.3.1. Magnetische Steuerung

Der gängigste Ansatz zur Richtungssteuerung von Nanomotoren erfolgt über externe Magnetfelder. Hierzu werden ferromagnetische (Ni, Fe) Segmente mit einer Länge, die kürzer als ihr Durchmesser ist, in die Nanodrähte eingebaut, was deren Quermagnetisierung und dadurch die Steuerung ihrer Ausrichtung ermöglicht.<sup>[61]</sup> Zwar wurden die Magnetfelder nur zur Richtungssteuerung und nicht für den Antrieb eingesetzt, es gab jedoch mehrere Experimente, die

„Stop-and-Go-Fähigkeiten“ durch Anlegen alternierender starker und schwacher Magnetfelder aufzeigten. Sen et al. demonstrierten die exakte Richtungssteuerung von Pt/Ni/Au/Ni/Au-Nanostäben in freien Flüssigkeiten.<sup>[61a]</sup> Die Autoren stellten fest, dass das Magnetfeld nicht die Geschwindigkeit der Partikel ändert, sondern lediglich die Richtung. Wang et al. zeigten die genaue Bewegung von Au/Ni/Au/Pt-CNT-Partikeln in komplexen Mikrokanalsystemen.<sup>[61b]</sup> Magnetfelder werden außer für die Richtungssteuerung auch als schnell veränderliche Magnetfelder zum Abfangen und Freisetzen von Ladung eingesetzt, eine vielversprechende Anwendung in Lab-on-a-Chip-Systemen, die detailliert in Abschnitt 3.1 behandelt werden (Abbildung 4 A).

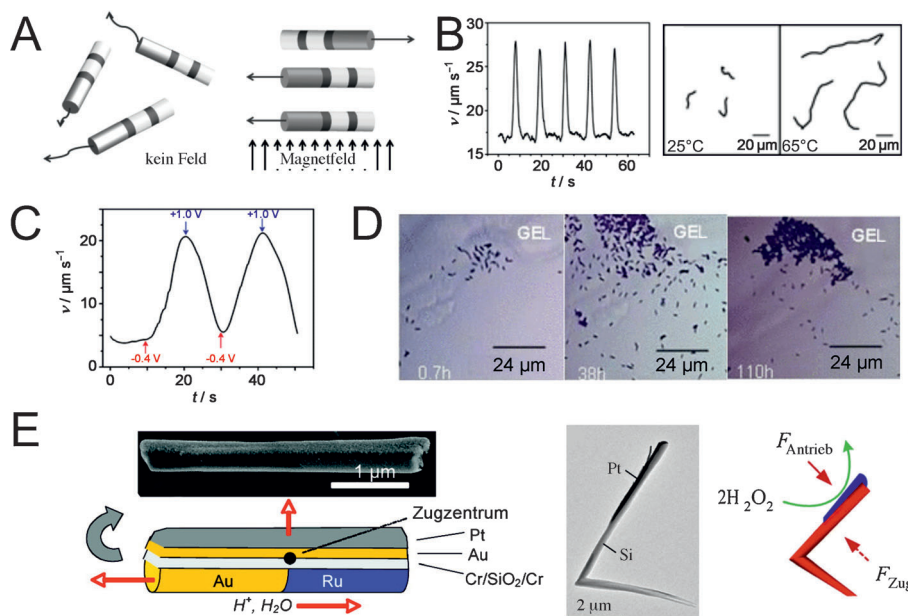
#### 2.1.3.2. Thermische Steuerung

Zur Regulierung der Geschwindigkeit von Nanomotoren wurden kurze Hitzepulse verwendet. Pt/Au-Nanodrähte wanderten bei erhöhten Temperaturen deutlich schneller als bei Raumtemperatur. Beispielsweise wurde eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 45  $\mu\text{m s}^{-1}$  für Nanodrähte bei 65 °C beobachtet, dagegen nur 14  $\mu\text{m s}^{-1}$  bei 25 °C.<sup>[62]</sup> Die steigende Geschwindigkeit wurde der Abhängigkeit der Temperatur vom elektrochemischen Prozess und der Verringerung der Viskosität der Lösung zugeschrieben. Bei der Anwendung von Hitzepulsen handelt es sich um einen hochreversiblen Prozess, der in Kombination mit einer magnetischen Führung eine bessere zeitliche und räumliche Steuerung ermöglicht, mit der Fähigkeit, sowohl Geschwindigkeit als auch Richtung zu beeinflussen (Abbildung 4 B).

#### 2.1.3.3. Elektrochemisch ausgelöste Bewegung

Die elektrochemisch gesteuerte Bewegung von katalytischen Nanomotoren wurde von Wang et al. vorgestellt.<sup>[63]</sup>

Durch Hochschalten des Potentials von negativen zu positiven Werten an einer in der Nähe der Nanodrähte in einer Volumenlösung platzierten Au-Elektrode konnten sie die Geschwindigkeit der Nanodrähte steuern. Hochschalten des Potentials von −0.4 V zu verschiedenen positiven Potentialen führte zu einem stetigen Abfall der Geschwindigkeit von nahezu 20  $\mu\text{m s}^{-1}$  auf 16, 10 und 4  $\mu\text{m s}^{-1}$  (bei +0.40, +0.60 bzw. +1.0 V). Der Prozess war reversibel, da beim Herunterschalten wieder höhere Geschwindigkeiten erzielt werden konnten. Diese Potential-induzierte Bewegungssteuerung soll auf Änderungen im lokalen Gehalt an O<sub>2</sub> zurückzuführen sein, der bei den positiven und negativen Potentialen erzeugt bzw. verbraucht wird (Abbildung 4 C).



**Abbildung 4.** Externe Methoden zur Steuerung der Bewegung katalytischer metallischer Nanodrähte. A) Magnetisch, B) thermisch, C) elektrochemisch, D) chemisch, E) Design. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [4d] (A), Lit. [62] (B), Lit. [63] (C), Lit. [11f] (D), Lit. [11a, 65] (E).

### 2.1.3.4. Chemisch gesteuerte Bewegung von Nanomotoren

Als Chemotaxis wird die Bewegung von Organismen hin zu oder weg von einem bestimmten chemischen Lock- bzw. Giftstoff durch eine leicht gerichtete Zufallsbewegung bezeichnet. Die Gruppe von Sen veröffentlichte einen experimentellen Beleg für die Chemotaxis in nichtbiologischen Systemen mit Pt/Au-Nanodrähten, in denen  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Lockstoff wirkt.<sup>[11f]</sup> Die Autoren beobachteten eine Zufallsbewegung von 2  $\mu\text{m}$  langen Pt/Au-Drähten in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen. In einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gradienten zeigt die Bewegung eine schwach ausgeprägte Tendenz in die Richtung höherer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen. Es ist wohl bekannt, dass die Geschwindigkeit von Nanodrähten linear mit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Bereich von 2,5 von 10 Gew. % steigt.<sup>[56]</sup> Die Steuerung und Anpassung der lokalen Brennstoffkonzentrationen können zu einer räumlichen Änderung der Partikelgeschwindigkeiten führen. Wangs Gruppe berichtete über eine steigende Geschwindigkeit von Nanomotoren bei Zugabe von Hydrazin zum  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Brennstoff von 50 auf 94  $\mu\text{m s}^{-1}$ <sup>[56]</sup> sowie von Nanodrähten bei Zugabe von Ag-Ionen zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[64]</sup> Eine solche Ag-induzierte Beschleunigung wurde der Unterpotentialabscheidung von Ag auf den Au/Pt-Nanodrähten zugeschrieben, die zu Abweichungen in der Oberflächenbeschaffenheit sowie den katalytischen Eigenschaften führt (Abbildung 4 D).

### 2.1.3.5. Bewegungssteuerung durch das Design

Während die bis hierher beschriebenen Methoden zur genauen Steuerung der Richtung und Geschwindigkeit genutzt werden können, benötigen fortschrittlichere Anwendungen komplexere Bewegungsmuster. Indem die Nanodrähte asymmetrisch gemacht werden, kann eine rotatorische Bewegungskomponente erreicht werden. Zhaos Gruppe nutzte geometrische Abschattung, um eine dünne katalytische Schicht asymmetrisch auf der Seite eines Nanodrahts aufzutragen.<sup>[65]</sup> Bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  rotieren diese Nanodrähte um einen fixen Punkt in der Nähe ihres Endes. Wegen der zufälligen Ausrichtungen der Nanodrähte in der Lösung wurden sowohl Drehungen im als auch entgegen dem Uhrzeigersinn wahrgenommen. Außerdem stellten die Autoren durch Kombination der geometrischen Abschattung mit der Rotation des Substrats L-förmige Nanodrähte her, die ebenfalls eine rotatorische Bewegung ausgehend von den langen hin zu den kurzen Armen erkennen ließen. Mirkins Gruppe verwendete die Drahtlitographie, um die Nanodrähte für eine Freilegung ihrer katalytischen Oberfläche an nur einer Seite asymmetrisch zu beschichten,<sup>[66]</sup> was eine Rotation der Nanodrähte in  $\text{H}_2\text{O}_2$  ermöglichte. Mallouk und Sen trugen mittels Gasphasenabscheidung zusätzliche Schichten von Cr,  $\text{SiO}_2$ , Cr, Au und Pt an der Seite bimetallischer Au/Ru-Nanodrähte auf und wiesen Rotationen von bis zu 400 rpm mit einem Durchschnitt von 180 rpm in 15-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung nach<sup>[11a]</sup> (Abbildung 4 E).

### 2.1.4. Extern angesteuerte Nanodrähte

Eine der größten Aufgaben für die Nanomotorforschung ist die Entwicklung von Motoren, die in biokompatiblen

Medien arbeiten können, was  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Brennstoffquelle ausschließt. Hierfür sind extern angesteuerte Motoren vielversprechend, da sie auf nichtchemischen Antriebskräften beruhen, die sicherer für biomedizinische Anwendungen sein können, da als Treibstoff keine toxischen Chemikalien benötigt werden. Wang et al. berichteten über Nanodrähte, die durch Ultraschallenergie angetrieben wurden, was sich bei niedriger Leistung als sicher erwies und für die Bildgebung in vivo eingesetzt wird. Diese Nanodrähte wurden mit einer Frequenz im MHz-Bereich betrieben und erreichten Geschwindigkeiten von bis zu 200  $\mu\text{m s}^{-1}$ .<sup>[9a]</sup> Basierend auf der Beobachtung, dass sich die Nanodrähte vom konkaven zum konvexen Ende fortbewegten, wurde als Antriebsmechanismus die Selbstakustophorese (Bewegung eines Partikels in einem akustischen Feldgradienten wegen seiner asymmetrischen Form) vorgeschlagen. Die asymmetrische Streuung der Ultraschallwellen ausgehend von den beiden geometrisch unterschiedlichen Enden verursacht eine Druckdifferenz entlang des Motors, wodurch eine axiale Antriebskraft übertragen wird. Wang et al. entwickelten zur Steuerung der Konkavität der Drähte eine Kugel-Litographiemethode und wiesen erhöhte Geschwindigkeiten nach.<sup>[9c]</sup>

Flexible Nanodrähte können durch ein externes rotierendes Magnetfeld angetrieben werden. Diese Motoren setzen sich aus Ni/Ag/Au-Elementen, mit einem dünnen und flexiblen Ag-Segment, zusammen. Das flexible Ag-Segment vereinfacht eine kegelförmige Rotation des Ni-Segments um die Achse des Nanodrahts. Dies wiederum verursacht eine Drehung des Au-Endes an der anderen Seite. Durch die Rotation von Au- und Ni-Segmenten mit verschiedenen Amplituden und unterschiedlichen Phasen, die durch die Biegung des flexiblen Ag-Teils ermöglicht wird, wird die Symmetrie des Systems gebrochen und die Bewegung verursacht.<sup>[51]</sup>

## 2.2. Kugelförmige Mikro- und Nanomotoren

Der Begriff „Janus beads“ wurde erstmals 1988 in den grundlegenden Untersuchungen von Casagrande und Veyssie erwähnt<sup>[67]</sup> und diente der Beschreibung kugelförmiger Glaspartikel aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Halbkugel. Drei Jahre später erwähnte De Gennes den Begriff „Januskörner“ in seinem Nobelvortrag.<sup>[68]</sup> Januspartikel haben ihren Namen vom üblicherweise mit zwei Gesichtern abgebildeten altrömischen Gott Janus, da es sich bei ihnen um Kolloide mit zwei Seiten mit unterschiedlichen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften handelt. Seit 1991 werden Januspartikel nach mehreren Syntheswegen hergestellt und kommen vielfach zur Anwendung.<sup>[69]</sup>

In einer Lösung suspendierte, rigide, kolloidale Partikel konnten durch Gradienten in den gelösten Substanzen aufgrund der Wechselwirkungen letzterer mit der Kolloidoberfläche angetrieben werden, und zwar über einen als Diffusiophorese bezeichneten Mechanismus.<sup>[70]</sup> Bei chemischen Reaktionen an der Oberfläche der suspendierten Partikel in einer Lösung wird durch die Teilchen selbst (in einem als Selbstdiffusiophorese bezeichneten Prozess) ein Gradient der Reaktionsprodukte erzeugt. Golestanian et al. schlugen 2005

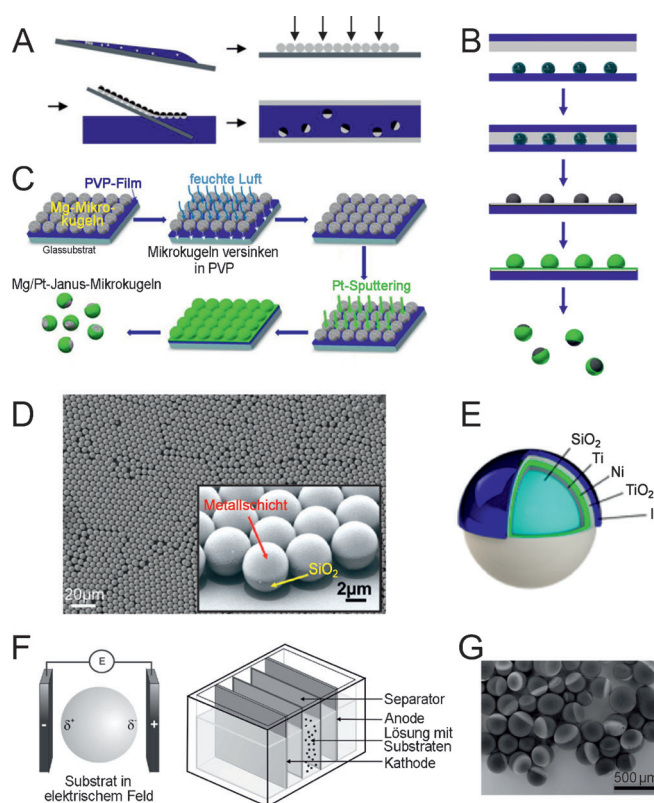
ein einfaches Modell für durch Reaktionen angetriebene molekulare Maschinen in wässrigen Medien vor, bei denen die Bewegung des Geräts gemäß einem diffusiophoretischen Mechanismus durch eine asymmetrische Verteilung der Reaktionsprodukte ausgelöst wurde.<sup>[71]</sup> Die Bewegung künstlicher Januspartikel wurde 2007 erstmals von Golestanian und Mitarbeitern experimentell nachgewiesen.<sup>[72]</sup>

Die Strategien zur Herstellung kugelförmiger MNMs unterscheiden sich je nach der Asymmetrie, der Form und dem Antriebsmechanismus des Mikromotors, die gewünscht sind. Zwei Hauptkategorien können hinsichtlich der MNM-Form unterschieden werden: kugelförmige Januspartikel und andere kugelförmige Partikel. Im ersten Fall ist die Oberfläche eines kugelförmigen Partikels zur Hälfte mit spezifischen dünnen Filmen mit physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften überzogen, die sich von denen der unbeschichteten Oberfläche unterscheiden. Im zweiten Fall resultiert eine eigene Klasse von MNMs, wenn die anisotrope Oberflächenbeschichtung der kugelförmigen Partikel nicht auf ein Verhältnis von 50:50 beschränkt ist, was zu selbstangetriebenen Partikeln mit einem oder mehreren Flecken von variierender Oberfläche, Form und chemischen Eigenschaften führt. Wir fassen hier die Methoden zur Herstellung dieser beiden wichtigsten Klassen kugelförmiger MNMs zusammen.

### 2.2.1. Herstellung kugelförmiger Janusmotoren

Das gängigste Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Janusmikromotoren beruht auf der Abscheidung metallischer dünner Filme auf Mikroträgerpartikeln und ergibt halbbeschichtete Partikel (Abbildung 5 A). Beispielsweise führt die Abscheidung einer katalytischen dünnen Schicht oben auf den Polystyrol(PS)- oder Siliciumdioxid-Mikrokugeln zu katalytischen Janusmikrorobotern, während die Abscheidung einer metallischen „Kappe“ auf kugelförmigen Mg-, Al- oder Al-Legierungspartikeln Redox-Janusmikroroboter ergibt, die den Motorkörper selbst als Brennstoff nutzen (Abbildung 5 B,C). Üblicherweise wird im ersten Schritt eine Suspension der ausgewählten Partikel tropfenweise auf einem gereinigten Untergrund verteilt und gleichmäßig getrocknet, wobei eine dichte Monoschicht der Kugeln entsteht (Abbildung 5 D). Üblicherweise werden Objektträger oder Si-Wafer als Trägermaterialien verwendet.<sup>[73]</sup> Durch Änderung der Konzentration der Partikel in der Kolloidsuspension, der auf dem Träger zu verteilenden Tropfengröße und des Neigungswinkels des Trägers lässt sich die Dichte der das Substrat abdeckenden Monoschicht einstellen. Anschließend werden durch Elektronenstrahlverdampfen oder Sputtern dünne Metallschichten auf die Monoschicht der Partikel aufgedampft, wodurch multimetallische Halbkappen oben auf den Mikrokugeln erhalten werden (Abbildung 5 E). Abschließend werden die Partikel durch Ultraschallbehandlung aus dem Substrat heraus in das ausgewählte Lösungsmittel freigesetzt und weiterverwendet.

Alternativ kann auch die bipolare Elektrochemie zur Herstellung katalytischer kugelförmiger Januspartikel eingesetzt werden.<sup>[78]</sup> In diesem Fall sind leitfähige Trägerpartikel für die metallische Abscheidung auf einer der polarisierten Halbkugeln erforderlich, woraus metallische Halbkappen auf



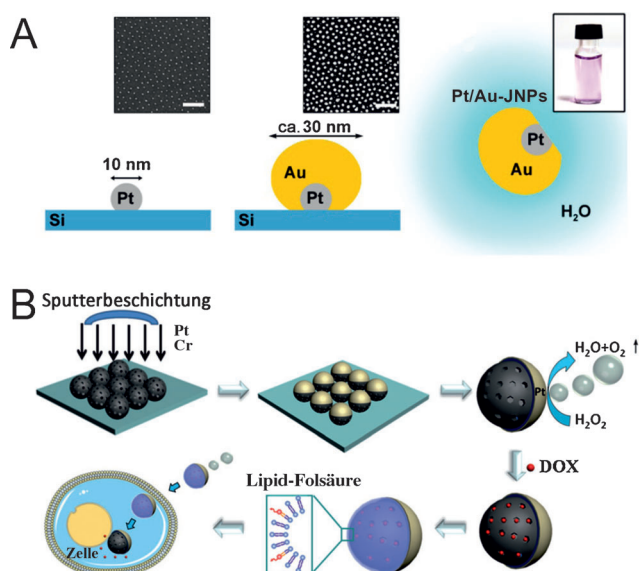
**Abbildung 5.** Herstellung kugelförmiger Janusmikromotoren. A) Herstellung katalytischer Januspartikel. B) Herstellung wassergetriebener kugelförmiger Al-Ga/Ti-Mikromotoren. C) Herstellung von Mg/Pt-Janusmikrokugeln. D) SEM-Abbildung zur Veranschaulichung eines Feldes aus Janusmikrokugeln. E) Mehrschichtiger Ir/TiO<sub>2</sub>/Ni/Ti/SiO<sub>2</sub>-Janusmikromotor. F) Prinzip der bipolaren Elektrochemie und für die bipolare Elektrodeposition verwendete Zelle. G) SEM-Abbildung von Glas-kohlenstoffpartikeln mit durch Elektrodeposition aufgetragenem Au. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [74] (A), Lit. [75] (B), Lit. [76] (C), Lit. [73] (D), Lit. [77] (E), Lit. [78] (F,G).

der Oberfläche der leitfähigen Partikel entstehen (Abbildung 1 F,G).

2014 synthetisierten Fischer und Mitarbeiter die kleinsten bis heute beschriebenen Janusnanomotoren mit einer Gesamtgröße von etwa 30 nm.<sup>[79]</sup> Das Herstellungsverfahren ist in Abbildung 6 A wiedergegeben. Durch Blockcopolymer-Micellen-Litographie<sup>[80]</sup> auf einem Si-Wafer wurde eine Anordnung aus Pt-Nanopartikeln (NPs) hergestellt. Nachfolgend wurde mittels Glanzwinkeldeposition (GLAD)<sup>[81]</sup> bei schneller Rotation des Substrats Au auf den Pt-NPs abgeschieden. Jedes einzelne Pt-NP wirkte als Nanokeim für die Abscheidung des Au-Dampfes, was zu einem Janus-artigen Au-NP mit einem auf einer Seite eingebauten Pt-NP führte. Die Geometrie der resultierenden Janus-NPs (JNPs) kann durch die Rotationsgeschwindigkeit, den Einstrahlwinkel und die Geschwindigkeit der Abscheidung gesteuert werden.

In parallelen Arbeiten von Xuan et al. wurden selbstangetriebene Janusnanomotoren mit einem Durchmesser von etwa 75 nm synthetisiert.<sup>[82]</sup> Die Herstellungsmethode ist in Abbildung 6 B veranschaulicht. Kugelförmige mesoporöse Siliciumdioxidnanopartikel (MSNs) wurden nach einem basenkatalysierten Sol-Gel-Verfahren synthetisiert.<sup>[83]</sup> Im An-





**Abbildung 6.** Herstellung kugelförmiger Janusnanomotoren. A) Schematische Abbildung zur Veranschaulichung der Herstellung von Au/Pt-Janusnanomotoren. Maßstabsbalken: 200 nm. B) Herstellungsverfahren von Janus-MSN-Nanomotoren, Wirkstoffbeladung, Funktionalisierung der Lipiddoppelschicht und Wirkstoff-Freisetzung. DOX = Doxorubicin-Hydrochlorid. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [79] (A) und Lit. [82] (B).

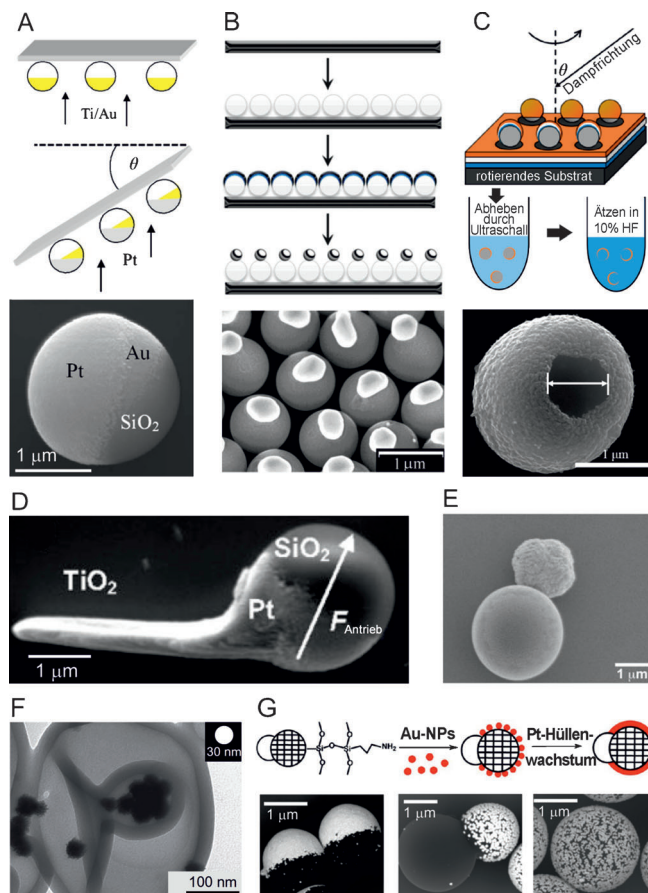
schluss wurden die MSNs zur Bildung einer Monoschicht auf einem Si-Wafer verteilt und anschließend mithilfe von Cr- und Pt-Dampf beschichtet. Nach einer kurzen Ultraschallbehandlung wurden die Janus-MSNs zwecks Beladung in einer Lösung des Tumortheraeutikums Doxorubicin-Hydrochlorid aufgelöst und nachfolgend mit  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  Ei-Phosphatidylcholin mit 1 % Folsäure zur Verkapselung vermischt.

Tabelle 1 fasst verschiedene Herstellungsmethoden chemisch selbstangetriebener kugelförmiger Janus-MNMs zusammen.

#### 2.2.1.1. Herstellung anderer kugelförmiger Motoren

In letzter Zeit wurden katalytische kugelförmige MNMs hergestellt, die die Anisotropie nutzen, die durch strukturierte Partikel und/oder die Anordnung kolloidalen Bausteine geboten wird. Zhao und Mitarbeiter nutzten DSG-Abscheidungsverfahren (DSG = dynamic shadowing growth, dynamisches Abschattungswachstum),<sup>[65]</sup> um mehrere Methoden zur Herstellung selbstangetriebener Objekte wie asymmetrisch beschichteter kugelförmiger Teilchen (Abbildung 7A),<sup>[84]</sup> Kaulquappen-ähnlicher Mikromotoren (Abbildung 7D),<sup>[85]</sup> V-förmiger Mikromotoren<sup>[85a]</sup> oder katalytischer kugelförmiger Nanohüllen (Abbildung 7C) zu entwickeln.<sup>[86]</sup> Tierno et al. berichteten über die Verlängerung von in eine Poly(vinylalkohol)-Matrix eingebetteten PS-Partikeln unter Verwendung von Toluol und die anschließende Pt-Abscheidung oben auf den verlängerten Partikeln zur Herstellung selbstangetriebener Mikroellipsoide.<sup>[87]</sup>

Die Gruppen von Ozin und Sen berichteten 2010 über die ersten Beispiele kugelförmiger Siliciumdioxid-Pt-Dimere



**Abbildung 7.** Herstellung katalytischer kugelförmiger MNMs. A) Herstellung asymmetrischer Pt/Au-beschichteter katalytischer Mikromotoren. Die SEM-Abbildung zeigt einen asymmetrischen Pt/Au-Mikromotor mit bei  $\theta = 40^\circ$  abgeschiedenem Pt. B) Synthese der selbstangetriebenen kugelförmigen SiO<sub>2</sub>-Pt-Dimere und repräsentative SEM-Abbildung. C) Verfahren zur Herstellung von Nanohüllenmotoren. Die SEM-Abbildung zeigt ein repräsentatives Bild eines Nanohüllenmotors. D) SEM-Abbildung eines einzelnen Kaulquappen-Mikromotors. E) SEM-Abbildung eines kollektiven PS-Ag-Heterodubletts. F) SEM-Abbildung des Einschlusses von Pt-NPs in Polymer-Stomatocyten. G) Methode zur Herstellung von Pt-PS-Hybrid-Dimeren. Repräsentative SEM-Abbildungen von gleichmäßig mit Pt-NPs beschichteten Pt-PS-Januskugeln, Pt-PS-Janusdimeren und Pt-Kugeln. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [84] (A), Lit. [88] (B), Lit. [86] (C), Lit. [85a] (D), Lit. [89] (E), Lit. [91] (F), Lit. [90] (G).

(Abbildung 7B)<sup>[88]</sup> und kollektiver PS-Ag- oder Siliciumdioxid-Ag-Heterodubletts (Abbildung 7E),<sup>[89]</sup> die in wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen Selbstantrieb aufweisen. Anfang 2014 beschrieben Wang und Wu eine Methode zur Herstellung kugelförmiger PS-Dimere und statteten nachträglich eine der erhaltenen Keulen mit Kern-Schale-Pt@Au-Nanopartikeln aus (Abbildung 7G), die sich über einen Blasenanstrieb selbst antreiben können.<sup>[90]</sup> Polymermaterialien werden zur Anfertigung kugelförmiger Nanomotoren verwendet. Wilson et al. synthetisierten Pt-NP-beladene polymere Stomatocyten, die sich in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen autonom bewegen (Abbildung 7F).<sup>[91]</sup>

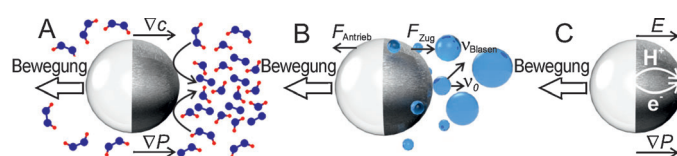
**Tabelle 1:** Zusammenfassung der chemisch selbstangetriebenen kugelförmigen Janus-MNMs.

Antriebsmechanismus <sup>[a]</sup>	Partikel/Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ] <sup>[b]</sup>	Metalle/Dicke [nm]	Brennstoff	Lit.
SDP	PS/1.62	Pt/5.5	1–10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[72]
	$\text{SiO}_2/2\text{--}5$ ; PS/n/a	Ag/60–80	0.5% $\text{H}_2\text{O}_2$ + UV-Licht	[89, 94]
	$\text{SiO}_2/1$	Pt/5	15.0–23.7% $\text{H}_2\text{O}_2$	[95]
	PS/2	Pt/5	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[96]
	fluoreszierendes PS/1.99	Pt/5	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	[97]
	$\text{SiO}_2/0.96$	Cr/7; Au/56; Grubbs-Katalysator	0.01–0.5 m Norbornen	[98]
	PS/0.5–10	Pt/n/a	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[99]
	carboxyliertes PS/5	Ti/2; Pt/5	3–15% $\text{H}_2\text{O}_2$	[100]
	$\text{SiO}_2/5$	Pt/2 – [Co/0.4-Pt/0.6] $\times$ 5 – Pt/15 Pt/1 [Co/0.3-Pt/0.8] $\times$ 8 – Pd/5	0–30% $\text{H}_2\text{O}_2$	[73, 101]
	$\text{SiO}_2/4.8$	Ni, Pd, Pt, mehrlagiger [Co/Pt]-Stapel	3–7% $\text{H}_2\text{O}_2$	[74]
	$\text{SiO}_2/5$	Ti/2; Pt/15	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[111]
	fluoreszierendes PS/1.9–3.1–4.8	Pt/10	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[102]
	Amberlite/300	PECA-PMMA <sup>[c]</sup>	1 m NaOH	[103]
	$\text{SiO}_2/2.08\text{--}0.96$	Pt/7	1.25–15% $\text{H}_2\text{O}_2$	[104]
	$\text{SiO}_2/2$	Pt/7	2.5–10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[105]
	MSNPs/0.075	Cr/3; Pt/7	1–30% $\text{H}_2\text{O}_2$	[82]
	$\text{SiO}_2/1.21\text{--}4.74$ ; PS/0.91	für $\text{SiO}_2$ 4.74: Ir/20 für $\text{SiO}_2$ 1.21: Ir/10 für magnetische Motoren: Ti/10; Ni/15; $\text{TiO}_2$ ; Ir/10–20 Au-Pt/30	$10^{-7}\text{--}10\%$ $\text{N}_2\text{H}_4$	[77]
	Au-Pt/0.03	Au-Pt/30	0.1–1.5% $\text{H}_2\text{O}_2$	[79]
SDP/SEP	$\text{SiO}_2/4.78$	[Co/0.4-Pt/0.6] $\times$ 5 – Pt/5	2.5–20% $\text{H}_2\text{O}_2$	[106]
	$\text{SiO}_2/2$	Pt/7	5% $\text{H}_2\text{O}_2$ + elektrisches Feld	[107]
SEP	fluoreszierendes PS/5	Au/20 $\times$ 8; <sup>[d]</sup> Pt/20	1–4% $\text{H}_2\text{O}_2$	[108]
	fluoreszierendes PS/2	Pt/5	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[109]
	PS/2	Pt/10	10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[110]
SDP/BP	PS/1–2	Pt/10 oder Pt-NPs	1–10% $\text{H}_2\text{O}_2$	[90]
BP	Amberlite	Pd-NPs <sup>[e]</sup>	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	[111]
	$\text{SiO}_2/2.01$	Ti oder Ni/0.5–0.8; Pt/50	0.5–0.7% $\text{H}_2\text{O}_2$	[112]
	Al/20	Ga; Ti/200	$\text{H}_2\text{O}$	[75]
	$\text{SiO}_2/10\text{--}50$	Ti/10; Pt/25	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	[113]
	$\text{SiO}_2/8$	PSS-PAH <sup>[f]</sup> -Pt-NPs/200	15% $\text{H}_2\text{O}_2$	[114]
	Mg/20	Pt/100	0.1–1 m $\text{NaHCO}_3$	[76]
	Mg/30	Ti/20; Ni/80; Au/10	Meerwasser	[93]
	Al/5–30	Ti/50; Pd/300	Säure/Base/ $\text{H}_2\text{O}_2$	[92]
	PS/16; $\text{SiO}_2/4.8$	reduziertes Ag	3% $\text{H}_2\text{O}_2$	[115]

[a] SDP = Selbstdiffusiophorese, BP = Blasenantrieb, SEP = Selbstelektrophorese. [b] PS = Polystyrol, MSNPs = mesoporöse Siliciumdioxidnanopartikel, n/a = nicht angegeben. [c] PECA = Poly(2-ethylcyanoacrylat), PMMA = Poly(methylmethacrylat). [d] Die Partikel wurden resuspendiert, und die Au-Abscheidung wurde achtmal wiederholt. [e] Die Partikel wurden gleichmäßig mit Pd-NPs beschichtet. [f] PSS = Polystyrolsulfonat, PAH = Polyallylamin-Hydrochlorid.

### 2.2.2. Antriebsmechanismen kugelförmiger Motoren

In den letzten Jahren sind die Antriebsmechanismen von Januskugeln untersucht worden. Während eindeutig feststeht, dass die Bewegung von durch eine Al-Wasser-<sup>[75, 92]</sup> oder Mg-Wasser-Reaktion<sup>[76, 93]</sup> angetriebenen Redox-Januspartikeln einem Blasenantriebsmechanismus folgt (Abbildung 8 B; zurückzuführen auf die beobachtbare Erzeugung und Freisetzung von Wasserstoffblasen), wird der Bewegungsmechanismus von katalytischen kugelförmigen Januspartikeln, die durch die Zersetzung  $\text{H}_2\text{O}_2$  angetrieben werden, noch immer diskutiert. Zusätzlich zu Blasen (wie  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$ ), die infolge chemischer Reaktionen ausströmen, wurde die Selbstdiffusiophorese als ein Antriebsmechanismus für in einer Lösung

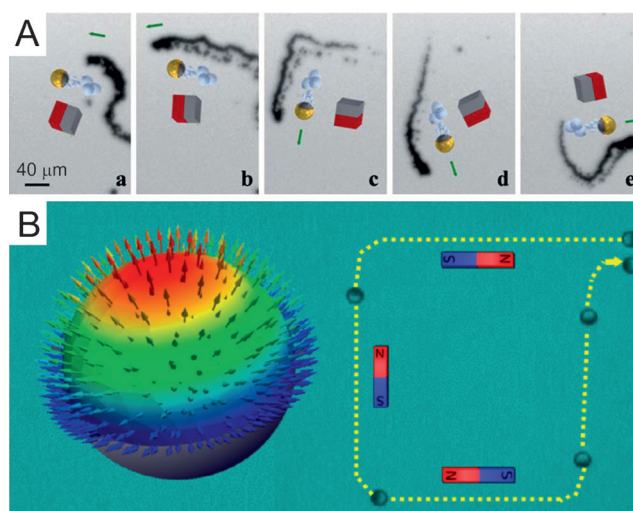


**Abbildung 8.** Antriebsmechanismen, die die Bewegung selbstangetriebener Januspartikel steuern. A) Selbstdiffusiophorese, wobei  $\nabla c$  ein Konzentrationsgradient und  $\nabla P$  ein Druckgradient ist. B) Blasenantrieb, wobei  $F_{\text{Antrieb}}$  die Antriebskraft,  $F_{\text{Zug}}$  die Zugkraft,  $v_{\text{Blasen}}$  die Geschwindigkeit der Blase und  $v_0$  die anfängliche horizontale Komponente der Geschwindigkeit einer abgelösten Blase ist. C) Selbstelektrophorese, wobei  $E$  das elektrische Feld ist und  $\text{H}^+$  sowie  $\text{e}^-$  die Richtung des Ionenflusses bzw. des elektrischen Felds anzeigen. Adaptiert aus Lit. [97] (A), Lit. [112] (B), Lit. [4a, 109, 110] (C).

suspendierte katalytische Januspartikel angenommen.<sup>[71,72]</sup> Beispielsweise wurden PS-Pt-Januspartikel als selbstdiffusiophoretische Motoren in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen vorgeschlagen,<sup>[72]</sup> bei denen die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf der Pt-Oberfläche Gradienten der gelösten Substanzen generiert, die die selbstdiffusiophoretische Fortbewegung antreiben (Abbildung 8A). Allerdings wurden auch andere Katalysatoren zum Antrieb kugelförmiger Partikel in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt, wie zweikernige Mn-Komplexe<sup>[116]</sup> und Ag- sowie  $\text{MnO}_2$ -basierte Mikromotoren,<sup>[117]</sup> wobei sich  $\text{O}_2$ -Blasen bildeten, die die Bewegung steuern. Der Antrieb von katalytischen selbstangetriebenen Januspartikeln in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration,<sup>[72]</sup> der räumlichen Beschränkung,<sup>[118]</sup> dem Transport einer Ladung<sup>[100,119]</sup> sowie der Partikelform<sup>[120]</sup> und -größe<sup>[99]</sup> wurde sowohl experimentell als auch theoretisch erforscht, um den selbstdiffusiophoretischen Mechanismus zu stützen. Dennoch sind weitere Untersuchungen nötig, um alle physikochemischen Faktoren zu ermitteln, die die Fortbewegung katalytischer Januspartikel in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen bestimmen, wie die experimentell beobachteten Auswirkungen mehrerer ionischer Spezies auf ihre Schwimmgeschwindigkeit.<sup>[109,110]</sup> In einer neuen Arbeit schlagen Brown und Poon vor, dass es sich bei dem Antriebsmechanismus der Bewegung von PS-Pt-Januspartikeln um die Selbstelektrophorese handeln könnte,<sup>[109]</sup> bei der ein Ionenstrom auf der Pt-Oberfläche ein lokales elektrisches Feld erzeugt, das auf die Ionengradienten einwirkt und die Partikelbewegung steuert (Abbildung 8C). Parallele Versuche von Ebbens et al. veranschaulichten experimentell und theoretisch, dass elektrokinetische Effekte die Bewegung von Pt-Isolator-Januspartikeln verändern können.<sup>[110]</sup> Ein Ionenstrom zwischen dem Pol und dem Äquator der Pt-Halbkugel könnte den Einfluss von Ionen auf die Geschwindigkeit des Janusmikromotors erklären. Dieser Ionenstrom könnte durch Asymmetrien auf der Pt-Oberfläche oder durch Schwankungen der Halbkugeldicke induziert werden. Die bis heute beschriebenen experimentellen Daten lassen darauf schließen, dass der Antriebsmechanismus katalytischer Janusschwimmer deutlich komplexer ist als zuvor angenommen und dass noch viele andere Parameter eine Rolle spielen könnten, z. B. die Thermophorese, die Pt-Dicke und -Rauigkeit sowie die Bildung unsichtbarer Nanoblasen.<sup>[112]</sup>

### 2.2.3. Bewegungssteuerung kugelförmiger Motoren

Das Anlegen eines externen Magnetfelds ist ein häufig eingesetztes Verfahren, um die Bewegung künstlicher Mikromotoren zu steuern. Die magnetische Steuerung von Januspartikeln kann durch die Abscheidung einer ferromagnetischen Ni-Schicht (15–80 nm) erreicht werden (Abbildung 9A).<sup>[77,93]</sup> Zwar können sich zur Hälfte mit Ni beschichtete Januspartikel als Reaktion auf ein externes Magnetfeld ausrichten, jedoch kann die hohe Symmetrie der Kugelform keine Vorzugsorientierung des magnetischen Moments ergeben, da ein dünner Ni-Film eine bevorzugte Magnetisierbarkeit in der Ebene aufweist. Infolgedessen können deterministische Bewegungen von kugelförmigen Januspartikeln nicht durch Anlegen von makroskaligen Magnetfeldern gesteuert werden, wenn auf die Partikel lediglich



**Abbildung 9.** Magnetische Steuerung selbstangetriebener Januspartikel. A) Mikroskopische Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der magnetischen Steuerung eines Mg-Janusmikromotors in Meerwasser. B) Links: Verteilung der magnetischen Momente in der Kappe des mit  $[\text{Co}/\text{Pt}(\text{Pd})]_N$  beschichteten, kugelförmigen katalytischen Januspartikels. Rechts: Magnetische Steuerung der Bewegung des Janusmikromotors. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [93] (A) und Lit. [73] (B).

eine einfache magnetische Monoschicht abgeschieden worden ist. In einer neuen Arbeit berichteten Baraban et al. über eine Verbesserung der magnetischen Steuerung von kugelförmigen Januspartikeln,<sup>[73]</sup> durch die eine Angleichung des magnetischen Moments entlang der Hauptsymmetrieachse der kugelförmigen Janusmotoren gelang (Abbildung 9B), und zwar mithilfe einer speziellen magnetischen Kappenstruktur, die auf ultradünnen mehrlagigen  $[\text{Co}/\text{Pt}(\text{Pd})]_N$ -Schichten beruht. Diese besondere Zusammensetzung wies sogar bei der Abscheidung auf Anordnungen kugelförmiger Partikel mit Größen von 50 nm bis 5  $\mu\text{m}$  eine senkrechte magnetische Anisotropie auf (das magnetische Moment ist senkrecht zu der Probenoberfläche ausgerichtet).<sup>[121]</sup> Durch den Einsatz eines kleinen externen Magnetfeldes unter 10 Oe kann die Bewegungsrichtung entlang der  $x$ - oder  $y$ -Achse neu eingestellt werden, was anhand der Quadrat-ähnlichen Bewegungsbahn im Einschub von Abbildung 9B veranschaulicht wird. Darüber hinaus können die magnetisch gesteuerten Janusmikromotoren nicht nur die Richtung ändern, sondern auf Abruf auch ihre Bewegung stoppen, wenn das Magnetfeld zwischen der  $y$ - oder  $z$ -Achse neu ausgerichtet wird. Die Fähigkeiten dieser einmaligen magnetischen Janusmikromotoren wurden anhand ihrer Verwendung für die Manipulation, den Transport und die Trennung von Mikroobjekten in mikrofluidischen Kanälen demonstriert.<sup>[73]</sup>

Das Einstellen der Form kugelförmiger MNMs führt zu Bewegungssteuerung durch Geometrie. Beispielsweise resultiert die Abscheidung eines  $\text{TiO}_2$ -Arms auf selbstangetriebenen, zur Hälfte mit Pt beschichteten Partikeln in einer rotatorischen Bewegung des Motors.<sup>[85a]</sup> Alternativ kann der  $\text{TiO}_2$ -Arm anstelle der Kugel mit einer Pt-Schicht beschichtet werden, wodurch gebogene Bewegungsbahnen erreicht werden.<sup>[85b]</sup> Selbstangetriebene kugelförmige Dimere wiesen ab-



hängig von dem Verhältnis der Größe der beiden kugelförmigen Monomere ebenfalls quasi-lineare und quasi-zirkuläre Bewegungsbahnen auf.<sup>[88]</sup>

#### 2.2.4. Extern angesteuerte kugelförmige Motoren

Außer autonomen Januspartikeln, die mithilfe katalytischer Reaktionen selbstangetrieben werden, gibt es auch eine Reihe von Beispielen für extern angesteuerte Januspartikel. Jiang et al. berichteten 2010 über den Antrieb von Au-Siliciumdioxid-Janusmikrokugeln, der durch Selbstthermophorese unter Laserbestrahlung verursacht wurde.<sup>[122]</sup> Die Au-Kappe absorbiert die Laserstrahlung und erzeugt einen lokalen Temperaturgradienten, der die Bewegung induziert. Qian et al. fertigten ein theoretisches Modell des Temperaturgradienten eines mit einem Laser bestrahlten Januspartikels an und illustrierten experimentell die dreidimensionale Bewegung eines Au-PS-Januspartikels.<sup>[123]</sup>

Loget und Kuhn demonstrierten 2011 die durch bipolare Elektrochemie (BPE) induzierte lineare Bewegung leitfähiger Januskugeln.<sup>[7b]</sup> Die grundlegende Idee der BPE beruht auf der Tatsache, dass beim Anlegen eines externen elektrischen Felds zwischen zwei Elektroden eine maximale Polarisationsspannung  $\Delta V$  zwischen den beiden Halbkugeln des Objekts auftritt.<sup>[124]</sup> Der Wert von  $\Delta V$  ist durch Gleichung (4) gegeben. Hierbei ist  $E$  das elektrische Feld und  $l$  die charakteristische Abmessung des Objekts.

$$\Delta V = El \quad (4)$$

Mit einem geeigneten  $\Delta V$ -Wert können Redoxreaktionen an den Polen des Teilchens ausgeführt werden. Beispielsweise kann der asymmetrische Blasenantrieb bedingt durch die Elektrolyse von Wasser eine translatorische Bewegung nach sich ziehen.<sup>[7b]</sup> Die Geschwindigkeit des Blasenantriebs kann durch Versetzen der Lösung mit Opferverbindungen gesteigert werden, die einfacher oxidierbar oder reduzierbar sind als  $H_2O$ -Moleküle, was nur in einer der Halbkugeln des Janusmotors zur Blasenbildung führt. Anfang 2014 wiesen Wu und Mitarbeiter den Antrieb von Pt-PS-Dimeren unter dem Einfluss eines elektrischen Felds nach.<sup>[125]</sup>

Bechinger und Mitarbeiter entwickelten durch Licht angesteuerte Janusmotoren in kritischen Gemischen aus Wasser und 2,6-Lutidin.<sup>[126]</sup> Janusmikromotoren wurden hergestellt, indem eine Au-Schicht auf einer der Halbkugeln der paramagnetischen Siliciumdioxidpartikel abgeschieden und die Au-Oberfläche mit Carbonsäurethiolen funktionalisiert wurde, um hydrophile Kappen zu erhalten. Bei Bestrahlung der Janusmikromotoren mit Licht ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) beobachteten die Autoren ballistische Bewegungsbahnen der Januspartikel. Der Schwimmmechanismus wurde in einer separaten Arbeit behandelt,<sup>[127]</sup> in der festgestellt wurde, dass die Bestrahlung der Janusmikromotoren eine lokale asymmetrische Entmischung eines kritischen binären Gemischs bewirkt, was einen Konzentrationsgradienten um das Partikel herum verursacht, wodurch eine Fortbewegung über einen selbstdiffusiophoretischen Mechanismus resultiert.

Baker et al. beschrieben 2013 einen polymeren Mikrokugelmotor, der bei UV-Bestrahlung ein Pumpen der umge-

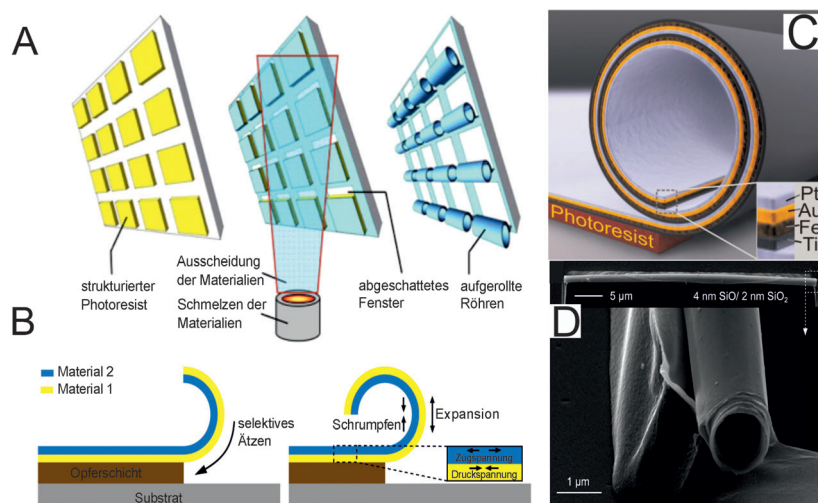
benden Flüssigkeit auslöst und das Pumpen sogar dann aufrechterhalten kann, wenn das UV-Licht abgestellt wurde.<sup>[128]</sup> Die Fähigkeit des Mikromotors, seine Funktion weiterhin zu erfüllen, ist das Ergebnis einer selbstfortpflanzenden autoinduktiven Reaktion, an der Reagentien beteiligt sind, die auf das Polymermaterial des Mikrokugelmotors gepfropft sind.

### 2.3. Röhrenförmige Mikro- und Nanomotoren

Röhrenförmige Mikrodüsen haben multifunktionale Architekturen, die den Systemen ermöglichen, im Inneren und/oder Äußeren biologische Reste aufzunehmen. Der Mechanismus über Blasenantrieb überwindet die Einschränkungen des selbstdiffusiophoretischen Mechanismus, sodass die Bewegung in hochviskosen Medien und in biologischen Flüssigkeiten möglich ist.

#### 2.3.1. Herstellung mikroröhrenförmiger Motoren

Auf Mikroröhren basierende Mikromotoren (oder Mikrodüsenantriebe) wurden 2008 von Mei et al. entwickelt.<sup>[134]</sup> Diese Architekturen basieren auf dem Aufrollen vorgespannter, dünner Nanomembranen,<sup>[134]</sup> was die Herstellung röhrenförmiger Strukturen auf deterministische Weise ermöglichte, mit außergewöhnlicher Vielseitigkeit beim Design und der Zusammensetzung der Materialien. Prinzipiell sind für diese Technik Substrate jeglicher Art geeignet, auf denen Photolithographie ausgeführt werden kann (Abbildung 10 A). Nach der Strukturierung der Opferschicht werden die dünnen Filme in einem Neigungswinkel verdampft, der ein abgeschattetes Fenster erzeugt, in dem sich kein Material abscheidet. Dieses Fenster stellt eine Lücke zur Steuerung des selektiven Ätzens der Opferschicht zur Verfügung. Das Prinzip des Aufrollens beruht auf dem Unterschied in der internen Spannung zwischen der ersten abgeschiedenen Schicht mit Druckspannung (gelb; Abbildung 10 B) und der oberen Schicht mit Zugspannung (blau; Abbildung 10 B). Durch Ätzen der Opferschicht wird die mehrlagige Schicht freigesetzt und eine Umlagerung des Gitters ermöglicht, bei der die obere Schicht schrumpft und sich die untere ausdehnt (Abbildung 10 B). Durch die Einstellung von Parametern wie Abscheidungswinkel, Dicke und Temperatur können Mikroröhren mit einem Durchmesser von 1–30  $\mu\text{m}$  hergestellt werden.<sup>[132]</sup> Wie in Abbildung 10 C gezeigt, können die aufgerollten Mikroröhren aus mehrlagigen Schichten aufgebaut werden, und auch andere Opferschichten können zur Bildung kompakter röhrenförmiger Geräte genutzt werden, was die Einführung unterschiedlicher Funktionalitäten in eine einzige Mikroröhre ermöglicht.<sup>[135]</sup> Die Verwendung wasserlöslicher Opferschichten ist ein Ausgangspunkt für zukünftige Forschungsrichtungen, wie die Funktionalisierung von Mikroröhren mit Biomolekülen oder die Mikrostrukturierung.<sup>[136]</sup> Darüber hinaus können Oxide und Polymere durch Strain-Engineering (Spannungsmanipulation) aufgerollt werden<sup>[132,137]</sup> (Abbildung 10 D), und es wurden aus Metall-Polymer-Materialien bestehende, komplexere dreidimensionale Strukturen beschrieben.<sup>[138]</sup>



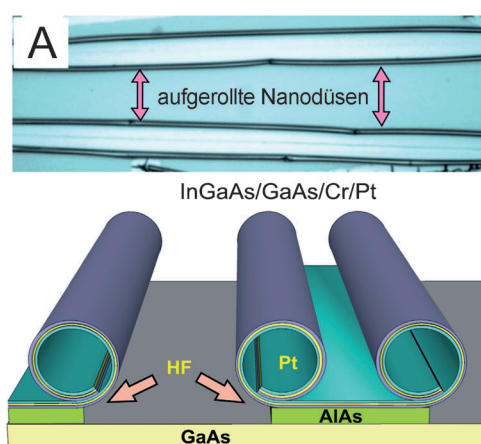
**Abbildung 10.** Aufrollen von Nanomembranen zur Bildung von Mikroröhren. A) Das Substrat wird mit Opferschichten strukturiert, gefolgt von der Verdampfung der Metalle in einem Glanzwinkel, der ein Fenster für das deterministische Aufrollen bildet. B) Aufrollen von Doppelschichten. C) Schaubild einer repräsentativen mehrlagigen Mikroröhre. D) Am Substrat verankerte Oxidmikroröhre. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [129] (A), Lit. [130] (B), Lit. [131] (C), Lit. [132] (D).

### 2.3.1.1. Von Röhren zu katalytischen Motoren

Wenn katalytische Materialien wie Pt oder Ag als oberste Schichten abgeschieden werden (Abbildung 10C), bilden sie die innere Wand der röhrenförmigen Mikromotoren. Es wurden mehrere Zusammensetzungen beschrieben: Ti/Fe/Au/Ag,<sup>[133]</sup> Ti/Fe/Au/Pt,<sup>[131]</sup> SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Au-Katalase,<sup>[132]</sup> Ti/Au-Katalase,<sup>[24]</sup> Ti/Cr/Pt,<sup>[139]</sup> Ti/Fe/Pt,<sup>[140]</sup> Fe/Pt,<sup>[141]</sup> bei denen das Ti einer verbesserten Adhäsion an der Opferschicht dient, Fe (oder Ni) der magnetischen Steuerung, Au der verbesserten Adhäsion der katalytischen Schicht und der Biofunktionalisierung; Cr verbessert die Spannungseigenschaften für das Aufrollen, SiO<sub>x</sub> verleiht Transparenz, ist optisch aktiv und kann mit Silanen funktionalisiert werden.

### 2.3.1.2. Richtung Nano

Das heteroepitaktische Wachstum gespannter Halbleiterschichten durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) ermöglicht die Herstellung kleiner röhrenförmiger Strukturen als Nanodüsenantriebe (Abbildung 11 A),<sup>[142,143]</sup> die



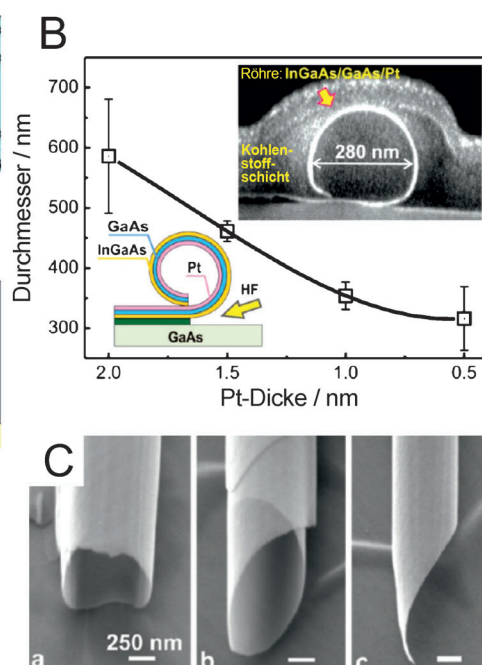
**Abbildung 11.** Aufrollen von Nanoröhren durch heteroepitaktisches Wachstum. A) Optische und schematische Abbildung eines zu einer Doppelröhre führenden, zerkratzten Films. B) Skalierbarkeit von Nanodüsen. C) Die verschiedenen in aufgerollten Nanodüsen vorgefundenen Kanten. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [142] (A), Lit. [143] (B,C).

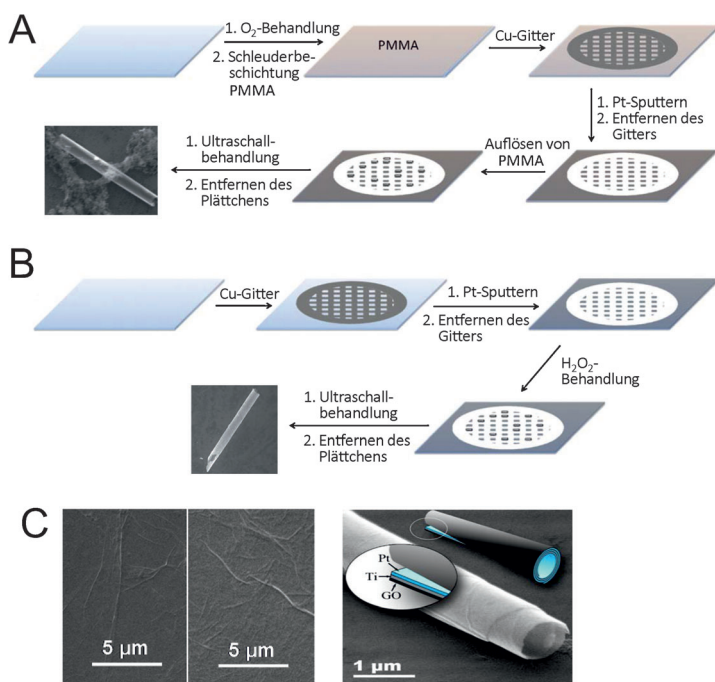
einen Minimaldurchmesser von 280 nm erreichen, wenn eine dünne Pt-Schicht (0.5 nm) auf InGaAs/GaAs-Schichten (3 nm/3 nm) abgeschieden wird (Abbildung 11 B). Im Unterschied zu dem zuvor präsentierten deterministischen Aufrollen von Mikroröhren waren in den Arbeiten von Solovev et al. und Sanchez et al. die AlAs-Opferschichten nicht strukturiert, sondern bedeckten das Substrat vollständig.<sup>[142,143]</sup> Infolgedessen wurden nach manuellem Zerkratzen der Schichten die Form und die Größe der aufgerollten Nanodüse nicht vollständig gesteuert, was zu vielerlei Geometrien (Längen und Durchmessern) führte. Es wurden MNMs mit unterschiedlich stark ausgeprägten scharfen Kanten (Abbildung 11 C.b,c) sowie solche in zylindrischer Form (Abbildung 11 C.a) erhalten.<sup>[143]</sup>

Ungeachtet der außerordentlichen Vielseitigkeit der Aufroll-Nanotechnologie sind teure Ausrüstungen wie Reinräume und Verdampfer erforderlich. Pumeras Gruppe berichtete über zwei vereinfachte, schnelle, skalierbare und sehr kostengünstige Alternativen zur Herstellung aufgerollter Mikro-

röhren.<sup>[144]</sup> Die Autoren nutzten Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Gitter als Masken und kleine Magnetronsputter zur Abscheidung dünner Metallfilme.

Im ersten Verfahren wurde Poly(methylmethacrylat) (PMMA) als Opferschicht aufgetragen, gefolgt von einer Pt-





**Abbildung 12.** Herstellung aufgerollter Mikroröhren ohne Reinräume. A,B) Kostengünstige und schnelle Methoden unter Verwendung von TEM-Gittern zur Strukturierung. C) Rollen ausgehend von Graphenoxid als äußerer Schicht. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [144] (A,B), Lit. [145] (C).

Abscheidung durch Sputtern und Ultraschallbehandlung (Abbildung 12 A). Auch wenn die Größe der Röhren prinzipiell vom TEM-Gitter festgelegt wurde ( $60 \mu\text{m}^2$ ), wurde eine Längenverteilung von 20–60 µm beobachtet. In einem zweiten Verfahren wurde das TEM-Gitter direkt auf dem Glas-träger platziert, gefolgt von der Pt-Abscheidung (Abbildung 12 B). Nach Entfernen des Gitters wurden die Röhren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt, und die an den Kanten des Films erzeugten Blasen blättern die Pt-Schichten auf, wodurch diese sich zu Mikroröhren mit einer durchschnittlichen Länge von 20 µm aufrollten.

Yao et al. demonstrierten das spontane Aufrollen von mehrlagigen Schichtstrukturen, die auf Graphenoxid(GO)-Nanofolien, Ti und Pt beruhen.<sup>[145]</sup> Eine wässrige Lösung von GO wurde tropfenweise auf Si-Wafer aufgetragen, gefolgt von einer Elektronenstrahlverdampfung von Ti/Pt. Abbildung 12 C zeigt eine SEM-Abbildung dünner Filme vor und nach der Abscheidung von Ti/Pt. Bei der Behandlung mit Ultraschall rollen sich die GO/Ti/Pt-Schichten zu Mikroröhren mit einem Durchmesser von 1–2 µm und einer Länge von 10–20 µm auf (Abbildung 12 C, rechtes Bild).

Li et al. nutzten die Oberflächenspannung von auf gespannten Nanofilmen abgeschiedenen Metalltropfen, um selbstaufgerollte Röhren mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern herzustellen.<sup>[146]</sup> Die oberen Metallschichten wurden mit metallischen Nanopartikeln beschichtet (Au, Ag oder Pt) und anschließend bei 500 °C eine kurze Zeit lang (10–30 s) ausgeglüht. Die Oberflächenspannung bewirkt, dass sich die Oxidschichten zu dichten, kleinen Röhren aufrollen (Abbildung 13 A). Die Schichten wurden beim Verbrennen der PMMA-Opferschicht während des Glühvor-

gangs aus dem Trägermaterial freigesetzt. Es wurde ein mechanisches Modell ausgearbeitet, um die Herstellung durch das Nanopartikel-gestützte Rollverfahren zu erklären.<sup>[146]</sup> Die Befunde zeigen, dass das partikelgestützte Aufrollen von 6-nm-Membranen aufgerollte Nanoröhren ergibt, die siebenmal kleiner sind als solche, die nur auf Strain-Engineering ohne Beschichtung der Partikel basieren (Abbildung 13 B). Die so hergestellten Mikrodüsen ergeben höhere Geschwindigkeiten (ungefähr  $195 \text{ bdl s}^{-1}$ ) als solche, die unter Verwendung glatter Pt-Filme hergestellt wurden.

Dieselbe Gruppe berichtete über eine Methode, die das Strain-Engineering mit der Herstellung über Template kombinierte.<sup>[147]</sup> Dabei wurden Metalle auf in alkalischen Medien gelöste, poröse AAO-Membranen aufgedampft (Abbildung 13 C). Die vorhandenen Nanoporen boten eine geometrische Komplexität höherer Ordnung, und das große Verhältnis der Oberfläche zum Volumen ermöglichte den katalytischen Mikromotoren einen schnelleren Antrieb als solchen mit glatten Wänden. Die Proben wurden mechanisch zerkratzt (10–30 µm, quadratisch), was Röhren mit einem variablen Durchmesser von 4–10 µm und einer Länge von 10–40 µm ergab.

Das Elektroplattieren ermöglicht die vereinfachte Massenproduktion katalytischer Mikroröhren. Dieses Verfahren erfordert nur eine preiswerte Ausrüstung, nämlich einen Potentiostat/Galvanostat, und kommerziell erhältliche, mikroporöse Membranen. Diese Methode benötigt keinen Reinraum und kostspielige Metallverdampfer, und darüber hinaus lassen sich die Mikroröhren schnell herstellen (siehe Abschnitt 2.1.1).

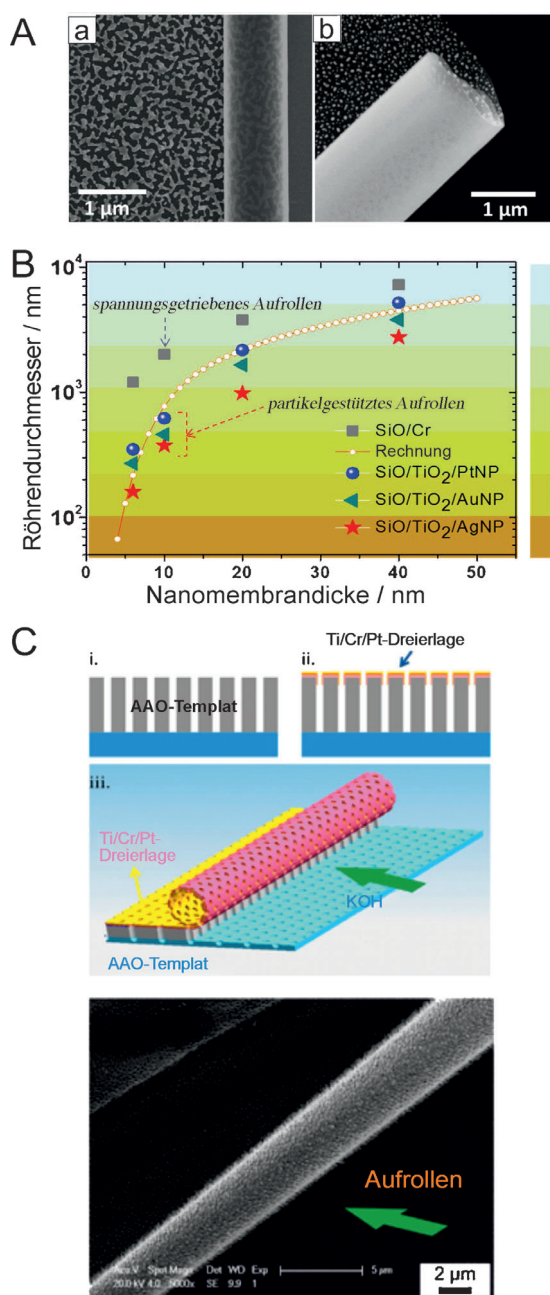
Wangs und Pumeras Gruppen kombinierten Verfahren zum Elektroplattieren, wie sie bei der Herstellung von Nanodraht-MNMs mit dem Blasenantrieb röhrenförmiger Mikrodüsen weit verbreitet sind (Abbildung 14 A bzw. C).<sup>[148]</sup> Es können zwei Geometrien erhalten werden (zylindrisch oder konisch), die vollständig von der Geometrie und der Art des porösen Templates abhängen (entweder PC oder AAO). Zusätzlich zu vielen Metallen erzeugen mit Pt kombinierte Polyanilin(PANI)-, Polypyrrol(PPy)- oder Poly(3,4-ethylenedioxythiophen(PEDOT)-Polymere katalytische Mikrodüsen.<sup>[149]</sup> Darüber hinaus kann die Wand mit molekular geprägten Polymeren (MIPs) maßgeschneidert werden, sodass selektive Erkennungshohlräume zur selektiven Isolierung von Biomolekülen eingebaut werden können.<sup>[150]</sup> Die Elektrodeposition von Zn als innere Schicht ergab Mikrodüsen, die durch H<sub>2</sub>-Blasen in sauren Medien angetrieben werden konnten.<sup>[151]</sup>

Pumeras und Zhao stellten durch Elektrodeposition von Cu/Pt auf AAO konzentrische bimetallische Mikrodüsen und Nanodüsen her.<sup>[152]</sup> Die Parameter der Abscheidung wurden so eingestellt, dass sich die Metalle an den Wänden der Poren ablagerten, diese aber nicht füllten.

### 2.3.2. Mechanismus des Blasenantriebs

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen, röhrenförmigen Strukturen enthalten aktive Materialien als

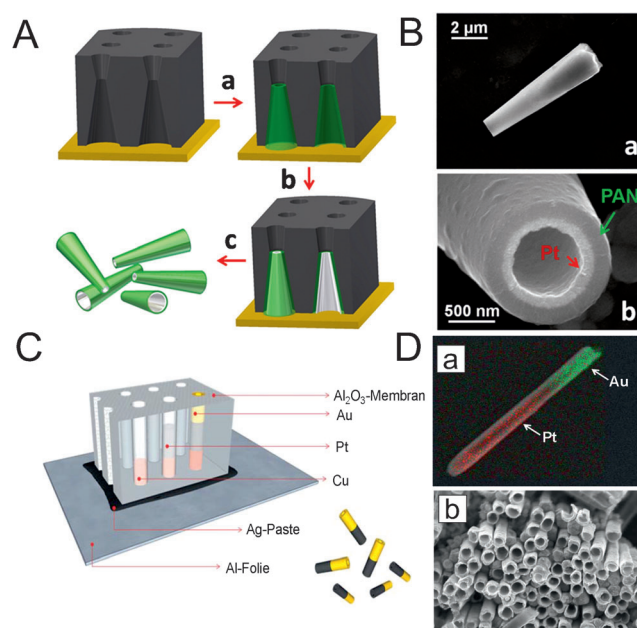




**Abbildung 13.** Aufrollen von Nanofilmen mit variablen Methoden. A,B) Durch Partikel unterstütztes Aufrollen. C) Auf Template basierendes Aufrollen gespannter Nanomembranen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [146] (A,B), Lit. [147] (C)

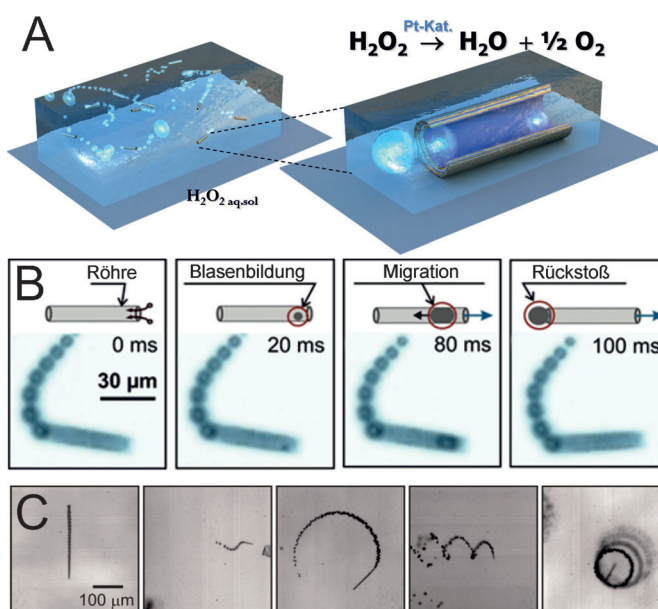
innere Wand zur Zersetzung von Chemikalien in Gasmoleküle. Diese Materialien können katalytisch oder nichtkatalytisch sein und zersetzen diverse Brennstoffe, der wichtigste davon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Die Bewegung von Mikrodüsen erfolgt in drei Abschnitten: Zunächst benetzt die Brennstofflösung das katalytische Material, das energetisch bevorzugte Stellen zur Blasenbildung aufweist, an denen sich das O<sub>2</sub> ansammelt und zu Blasen wächst (Abbildung 15 A). Als nächstes wandern die Blasen in die Richtung einer Öffnung der Mikroröhre – normalerweise die größere Öffnung –, und schließlich werden die Blasen



**Abbildung 14.** Templat-basierte Herstellung röhrenförmiger Mikrodüsen. A, B) Schema und SEM konischer Mikrodüsen unter Verwendung von PC-Template. C, D) Schema und SEM bimettallischer konzentrischer Mikrodüsen unter Verwendung von AAO-Membranen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [148b] (A,B), Lit. [148a] (C,D).

freigesetzt, wodurch eine weitere Bewegung ausgelöst wird. Diese Schrittbewegung wurde in mehreren Berichten beschrieben (Abbildung 15 B).<sup>[131,133,153]</sup> Solovev et al. ermittelten, dass sich die Geschwindigkeit von Mikrodüsen linear



**Abbildung 15.** Mikrodüsen mit Blasenantrieb. A) Schaubild mehrerer durch die Erzeugung und Freisetzung von Blasen selbstangetriebener Mikrodüsen. B) Die einzelnen Schritte des Bewegungsmechanismus. C) Unterschiedliche Dynamiken durch asymmetrische Freisetzung der Blasen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [153a] (B) und Lit. [131] (C).

zum Produkt aus Blasenradius und Frequenz verhält, mit Abweichungen bei großen Werten, die der möglichen Kollision von Blasen zugeschrieben wurden, was den innerhalb der Röhre von den Blasen durchlaufenen Raum verkleinert und die Freisetzungsphase limitiert. Die Dynamik von Mikrodüsen wird von der Geometrie, der Viskosität des Mediums und der Zusammensetzung des Brennstoffs beeinflusst.

### 2.3.2.1. Geometrische Einschränkungen

Handelt es sich bei der Mikrodüse um einen symmetrischen Zylinder, werden die Blasen gradlinig freigesetzt, was in eine lineare Bewegung übertragen wird. Sind die Kanten nicht flach (siehe Abbildung 11 C) verlassen die Blasen die Mikrodüse in einem Winkel, der ein Drehmoment induziert, sodass kreisförmige, spiralförmige oder gebogene Bewegungsbahnen beobachtet werden (Abbildung 15 C).<sup>[131,143]</sup>

### 2.3.2.2. Viskosität und Medium

MNMs bewegen sich mit niedrigen Re-Werten, wenn die Trägheit vernachlässigbar ist und Zähigkeitskräfte dominieren. Sanchez et al. beschrieben die superschnelle Bewegung von Mikrodüsen bei physiologischen Temperaturen, bei denen die Viskosität um 50% reduziert ist. Unter solchen Bedingungen variiert die Dynamik von Mikrodüsen von einer linearen bis hin zu einer kreisförmigen Bewegung.<sup>[139]</sup> Eine Verringerung der Viskosität des Mediums ermöglichte es den Mikrodüsen, sich in rekonstituierten Blutproben bei physiologischen Temperaturen zu bewegen;<sup>[141b]</sup> bei 25 °C war die Bewegung erschwert.<sup>[154]</sup> Pumera et al. untersuchten die Bewegung von Mikrodüsen bei verschiedenen Re-Werten und folgerten, dass bei höheren Re-Werten kreisförmige (oder nichtlineare) Bewegungen bevorzugt werden,<sup>[155]</sup> was mit den Befunden von Sanchez et al. übereinstimmt.<sup>[139]</sup>

Die Bestandteile der Lösung können die Schwimmleistung von Mikrodüsen manchmal drastisch verändern. Metaboliten im Blut,<sup>[156]</sup> Proteine,<sup>[157]</sup> extrazelluläre Thiole,<sup>[158]</sup> Elektrolyte<sup>[159]</sup> und auch Quellen für Wasser können die Bewegung von Mikrodüsen beeinflussen.<sup>[160]</sup>

### 2.3.2.3. Brennstoffzusammensetzung

Beide Komponenten des Brennstoffs, d.h.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und das Tensid, beeinflussen die Bewegung von Mikrodüsen. Die Geschwindigkeit steigt normalerweise mit wachsender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration und erreicht bei hohen Konzentrationen ein Plateau, ähnlich der Langmuir-Adsorptionsisotherme oder der Michaelis-Menten-Gleichung für enzymatische Reaktionen. Die Zugabe von Tensiden zur Brennstofflösung unterstützt nicht nur den Kontakt des Brennstoffs mit der katalytischen Innenschicht, sondern stabilisiert auch die erzeugten Mikroblasen und gewährleistet deren kontinuierliche Freisetzung.

Zu diesem Zweck wurden bereits zahlreiche Tenside eingesetzt, darunter Seife, Benzalkoniumchlorid (BCI), Natriumchololat, Triton-X und Natriumdodecylsulfat (SDS); für eine zusammenfassende Aufstellung siehe Lit. [161], zit. Lit. Es wurde jedoch erst 2014 von Pumera et al. und Sanchez

et al. systematisch der Einfluss mehrerer Tenside (kationischer, anionischer und nichtionischer) auf die Bewegung von Mikrodüsen untersucht.<sup>[106,161]</sup> Die Geschwindigkeit von Mikrodüsen nimmt mit steigender Konzentration anionischer Tenside unterhalb der kritischen Micellenkonzentration zu. Kationische Tenside zeigen entweder eine Verringerung der Geschwindigkeit bei hohen Konzentrationen oder gar keine Mobilität. Nichtionische Tenside zeichnen sich durch einen eher konstanten Effekt oder eine langsame Zunahme der Geschwindigkeit aus. Der Hauptunterschied bei der Mobilität von Mikrodüsen wird der Adsorption von Tensiden auf der inneren katalytischen Schicht zugeschrieben.<sup>[106,161]</sup>

Interessanterweise beobachteten Simmchen et al.<sup>[106]</sup> und Zhao et al.<sup>[145]</sup> dass Mikrodüsen bei 10 bzw. 5 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  über einen Selbstantrieb verfügen können, ohne Zuhilfenahme von Tensiden. Allerdings liegen diese  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen um etwa eine Größenordnung über denjenigen bei Zugabe von Tensiden.

### 2.3.2.4. Theoretische Modelle

Manjare et al. beschrieben, dass Blasenwachstum und –ausstoß die Bewegung der Mikrodüse verursachen.<sup>[162]</sup> Ihr Modell erforscht die Auswirkungen geometrischer Parameter wie der Länge der Mikrodüse und des Öffnungsdurchmessers auf den Massentransport von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  durch die Mikrodüse. Allerdings berücksichtigten sie lediglich, dass am Ende der Röhren Blasen wachsen und vernachlässigten den Migrationsschritt, der gemäß vorhergehender Beobachtungen ebenfalls zur Bewegung beiträgt. Die Autoren nutzten denselben Mechanismus, der zuvor von der gleichen Gruppe beschrieben worden war und zu einer durch die Rayleigh-Plesset-Gleichung bestimmten Wachstumskraft führt.<sup>[113]</sup>

Ein von Li et al. zusammen mit experimentellen Befunden beschriebenes Modell fußte auf einem System, in dem Blasen und Röhren getrennt betrachtet werden.<sup>[163]</sup> Die Autoren nahmen an, dass eine Blase und eine Röhre, die sich in einem Abstand voneinander befinden, der dem Röhrendurchmesser entspricht, beide gleichzeitig anhalten. Dieses System ist umstritten, da sich die Dynamik der Blase und jene der Röhre nach der Trennung voneinander unterscheiden können und nicht notwendigerweise korrelieren. In einer späteren Arbeit kombinierten Fomin et al. experimentelle Befunde und ein theoretisches Modell auf Basis einer zeitabhängigen hydrodynamischen Analyse der Bildung und Migration einer wachsenden Blase in einer asymmetrischen Mikroröhre. Diese Migration führt zu einer Kapillarkraft, die einen Jet-Effekt erzeugt, der die Röhre antreibt.<sup>[164]</sup> Das Modell wurde mit den anderen beiden vorgeschlagenen Modellen verglichen und lieferte komplementäre Schlüsselparameter, wie die Bewegung der Blasen im Inneren der Mikroröhren und einen dazugehörigen Impulsübertrag. Es wurde vermutet, dass andere Asymmetrien als die geometrische die Bewegungsmechanismen in perfekt symmetrischen Röhren hervorrufen könnten, entsprechend den experimentellen Beobachtungen. Vor kurzem führten Li et al. ein theoretisches Modell kombiniert mit experimentellen Befunden ein, das die Hydrodynamik selbstangetriebener konischer Mikroröhren ebenso beschrieb wie die auf die

Mikroröhre und die Blase wirkenden Kräfte im Laufe des Wachstums der Blase am Ende der Mikroröhre vor dem Ausstoß.<sup>[165]</sup> Dieses Modell berücksichtigt sowohl die Geometrie der Blase als auch die Auftriebskraft. Weiter entwickelte Modelle würden dem Verständnis aller experimentell beobachteten Bewegungsschritte helfen.

### 2.3.3. Bewegungssteuerung von Mikrodüsen

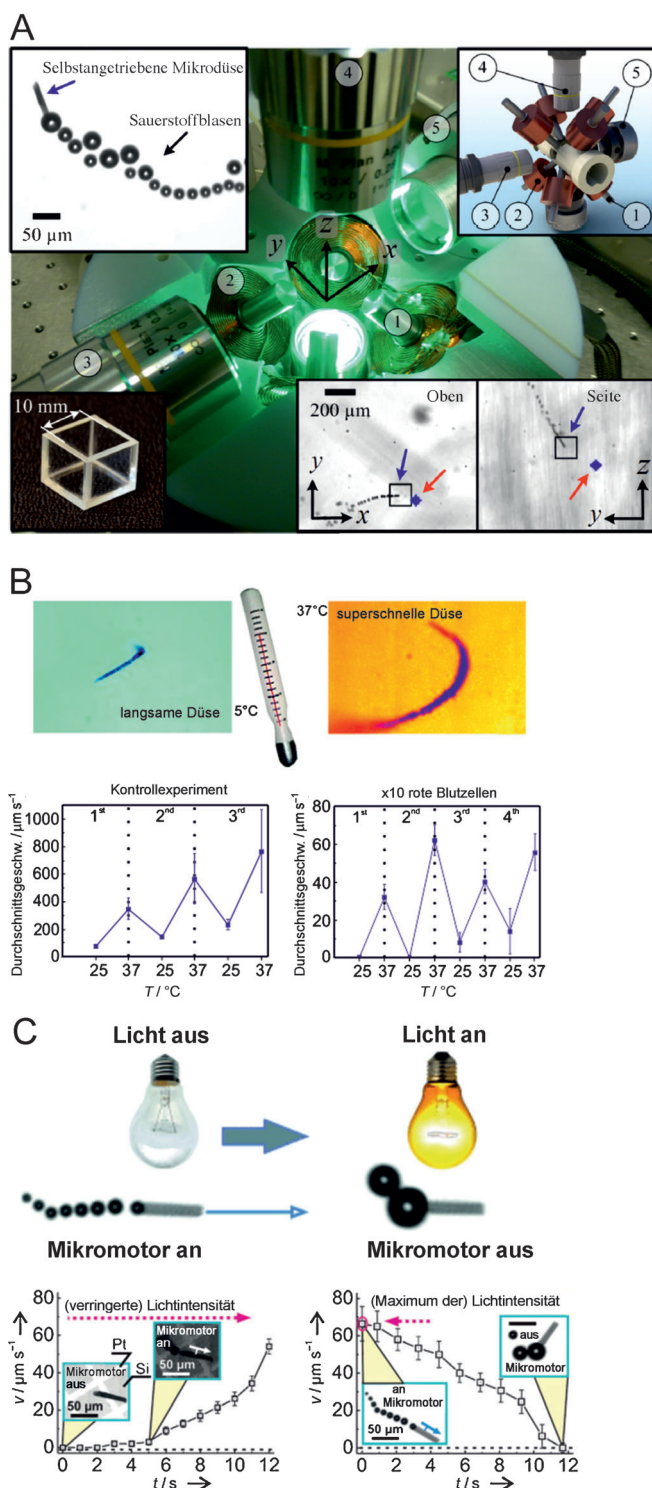
#### 2.3.3.1. Magnetisch

Wird eine ferromagnetische Schicht (Fe) in die Röhrenstruktur integriert, richten sich die Mikrodüsen an kleinen externen Magnetfeldern aus.<sup>[133a]</sup> Solovev et al. lokalisierten beim Anlegen eines rotierenden Magnetfelds an die Probe Mikrodüsen mit einem magnetischem Inhaltsstoff in kreisförmigen Bewegungen.<sup>[131]</sup> Bald darauf wurde über die Steuerung von Mikrodüsen mithilfe eines NdFeB-Permanentmagneten berichtet, der ein Feld von 50 G um die Probe herum erzeugte. Die externe Steuerung ermöglicht die Verwendung der Mikrodüsen zum gezielten Transport, was in Abschnitt 3.1 beschrieben wird. Diesen Methoden, wenngleich effektiv, mangelt es an einer präzisen Steuerung sowie der Möglichkeit zur Steuerung eines einzelnen Motors.

Die individuelle Regelung von Mikrodüsen und die dreidimensionale Bewegungssteuerung waren die nächsten erforderlichen Schritte. Vor kurzem ging aus der Zusammenarbeit der Gruppen von Sanchez und Misra eine Serie an Veröffentlichungen zur genauen Regelung von Mikrodüsen hervor.<sup>[166]</sup> Die Autoren demonstrierten eine präzise Punkt-zu-Punkt-Steuerung in einer geschlossenen Schleife mithilfe schwacher Magnetfelder (2 mT).<sup>[166c]</sup> Weiterhin gelang die genaue Steuerung durch Einwirken einer Strömung entgegen und entlang der Richtung der Mikrodüsen.<sup>[166b]</sup> Zur Steuerung der Bewegung von Mikrodüsen im dreidimensionalen Raum wurde ein elektromagnetisches System verwendet, das aus zwei orthogonalen Anordnungen elektromagnetischer Spiralen mit Eisenkern in Verbindung mit zwei Mikroskopsystemen besteht (Abbildung 16 A).<sup>[167]</sup> Mikrodüsen überwinden vertikale Kräfte wie Auftriebskräfte, Wechselwirkungen mit O<sub>2</sub>-Blasen und eine vertikale Strömung, sodass sie hin zu Referenzpositionen abwärts tauchen und aufwärts schwimmen können.

#### 2.3.3.2. Durch die Temperatur

Die Temperatur der Lösung kann durch zwei Peltier-Elemente in Verbindung mit einem DC-Netzteil gesteuert werden, die unterhalb der die Mikrodüsen enthaltenden Probe platziert werden.<sup>[139]</sup> Durch Erhitzen des Systems auf die physiologische Temperatur steigert sich die Effizienz der Mikrodüsen, und sie werden bei sehr niedrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen angetrieben (140  $\mu\text{m s}^{-1}$  bei 0.25%; Abbildung 16 B, mikroskopische Aufnahme). Mikrodüsen erreichen bei 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Rekordgeschwindigkeiten von 10 mm s<sup>-1</sup>. Die Toxizität des Brennstoffs wurde mithilfe eines MTT-Vitalitätstests (MTT = 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid) für NIH-3T3-Fibroblasten überprüft. Die Ergebnisse zeigten, dass nach einer einstündigen Behandlung mit der niedrigsten für den Mikrodüsenantrieb er-



**Abbildung 16.** Methoden zur Fernsteuerung von Mikrodüsen. A) Magnetfeld. B) Temperatur. C) Licht. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [167] (A), Lit. [139, 141b] (B), Lit. [168] (C).

forderlichen Konzentration an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (d.h. 0.25 %) nur 40 % der Zellen überlebensfähig waren. Für eine zellfreundlichere Umgebung ist eine weitere Verringerung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration erforderlich, um Wechselwirkungen zwischen dem Mikrodüsenantrieb und der Zelle zeitlich zu verlängern. Derselbe



Aufbau wurde zur Aktivierung von Mikrodüsen in Blutproben eingesetzt.<sup>[141b]</sup> Bei 25°C wurden die Mikrodüsen in 10fach verdünnten roten Blutzellen (RBCs) nicht angetrieben; ebenfalls keine Bewegung fand in 10fach verdünnten RBCs mit 10fach verdünntem Serum statt. Bei 37°C ist die Viskosität der zellhaltigen Flüssigkeit jedoch herabgesetzt, und auch die Effizienz der Mikrodüsen stieg (Abbildung 16 B, Diagramme). Diese Befunde demonstrierten die prinzipielle Eignung von Mikrodüsen in einem Lab-on-a-Chip-System in bioanalytischen Anwendungen.

Weiche Mikromotoren aus flexiblen thermoresponsiven polymeren Mikrodüsen können sich präzise reversibel falten und entfalten, indem die Temperatur der Lösung verändert wird, was ihnen durch die Steuerung des Krümmungsradius ein mehrmaliges rasches Starten und Anhalten ermöglicht.<sup>[137a]</sup> Die Verwendung stimuliempfindlicher Materialien wäre ideal für das zukünftige Design „intelligenter“ MNMs.

### 2.3.3.3. Durch Licht

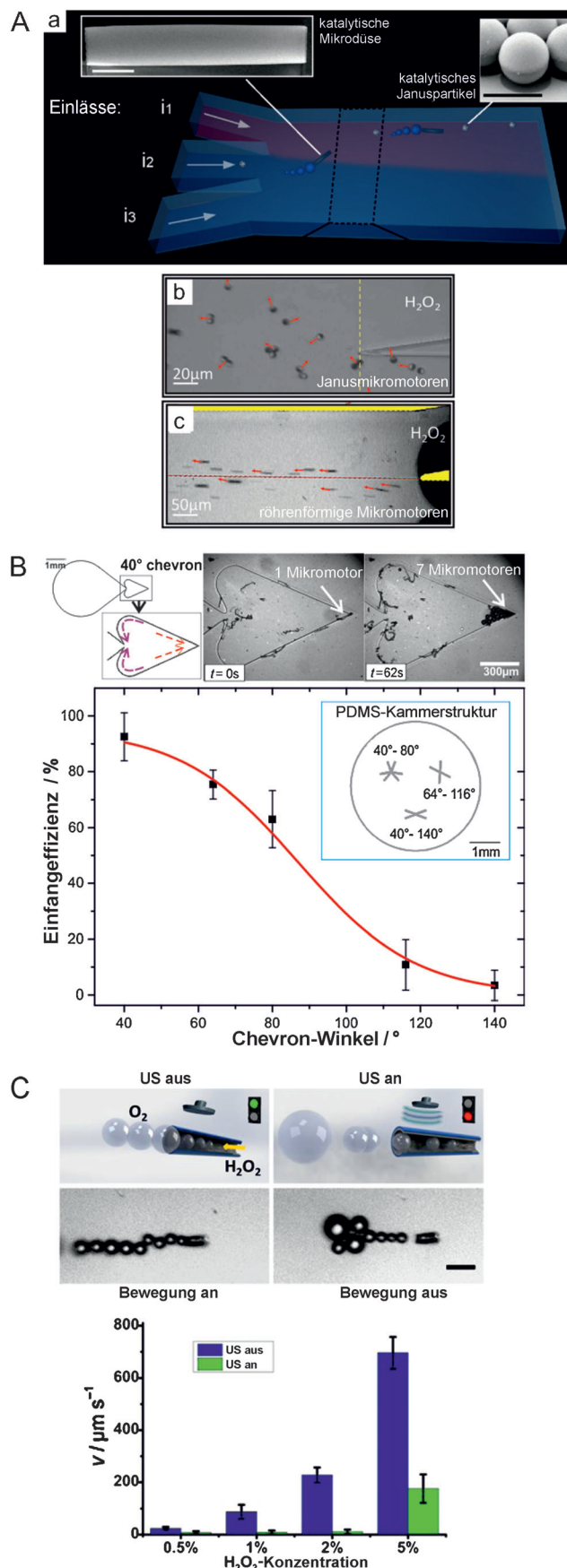
Solovev et al. demonstrierten die Steuerung von Mikrodüsen mithilfe einer weißen Lichtquelle (Abbildung 16 C).<sup>[168]</sup> Dieser Prozess wurde durch die Beleuchtung der Brennstofflösung über Pt-strukturierten Si-Oberflächen vermittelt, was ein lokales Absinken der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und Tensidkonzentration auslöste. Zwar kann weißes Licht zum Ausschalten des Mikrodüsenantriebs verwendet werden, allerdings wurde beobachtet, dass Licht mit kürzeren Wellenlängen die Erzeugung von Mikroblasen schneller unterdrücken kann als solches mit längeren. Das Phänomen ist reversibel, sodass durch Dimmen der Lichtquelle eine inaktive Mikrodüse aktiviert wird. Der An/Aus-Vorgang erfolgt allerdings nicht unmittelbar, sondern erfordert einige Sekunden, um vollständig anzuhalten oder eine stabile Maximalgeschwindigkeit zu erreichen.<sup>[168]</sup>

### 2.3.3.4. Durch chemische Gradienten

Solovev et al. zeigten, dass die Bildung großer Mikroblasen aus kleinen Ensembles von Mikrodüsen eine Kapillarkraft und eine chemophoretische Anziehungskraft entstehen lässt, die andere Mikrodüsen in den Schwarm ziehen.<sup>[11e]</sup> Baraban et al. präsentierten eine gezielte Möglichkeit zum Studium des chemotaktischen Verhaltens zweier Arten von MNMs – Janusmotoren und röhrenförmigen Mikrodüsen – in mikrofluidischen Kanälen.<sup>[11j]</sup> Beide Motorarten bewegen sich auf den Brennstoffgradienten zu, ohne Beeinflussung durch die Kapillarkräfte (Abbildung 17 A). Es stellte sich heraus, dass die chemotaktische Bewegung von der Konzentration des Chemoklockstoffs sowie der Größe und Form der künstlichen Mikromotoren abhing. Diese Arbeiten könnten zu Anwendungen wie der Trennung von Objekten im Mikro- und Nanomaßstab oder dem Abfangen von Schadstoffen in Wasser führen.

### 2.3.3.5. Durch Mikrochips und physikalische Begrenzungen

Katalytische MNMs wechselwirken mit den sie umgebenden Wänden. Restrepo-Pérez et al. demonstrierten das Abfangen von Mikromotoren, was die Erfordernis externer



**Abbildung 17.** Methoden zur Fernsteuerung von Mikrodüsen. A) Chemischer Gradient. B) Mikrochip. C) Ultraschall. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11j] (A), Lit. [169] (B), Lit. [170] (C).

Energiequellen zur Steuerung ihrer Bewegung beseitigte.<sup>[169]</sup> Das Verfahren beruht ausschließlich auf den sterischen Grenzen, die auf den mikrofluidischen Chips mit Chevron- und herzförmigen Mustern vorliegen (Abbildung 17B). Chevron-förmige Strukturen mit einem Winkel von 40–140° wurden aus PDMS hergestellt und wiesen eine höhere Einfangeffizienz für kleinere Winkel auf, als zuvor theoretisch vorhergesagt.<sup>[171]</sup> Herzförmige Strukturen und Sperrvorrichtungen wurden vor kurzem zum Sortieren und Steuern von *E. coli* und Spermazellen in mikrofluidischen Geräten verwendet.<sup>[172]</sup>

Mikrodüsen können in herzförmigen Reservoirs mit Chevron-Spitzen von 40° konzentriert werden, wodurch eine Rückkehr der Mikrodüsen zum Hauptreservoir vermieden wird, und die Sperrvorrichtung verringerte die Menge der Motoren, die aus der Kammer entkamen. Dieses on-Chip-konzentrierende System diente zum Abfangen biofunktionalisierter Mikrodüsen für eine einfache, integrierte Methode zur Aufkonzentration von Biomolekülen für die Konstruktion tragbarer bioanalytischer Geräte.<sup>[173]</sup>

### 2.3.3.6. Durch Ultraschall

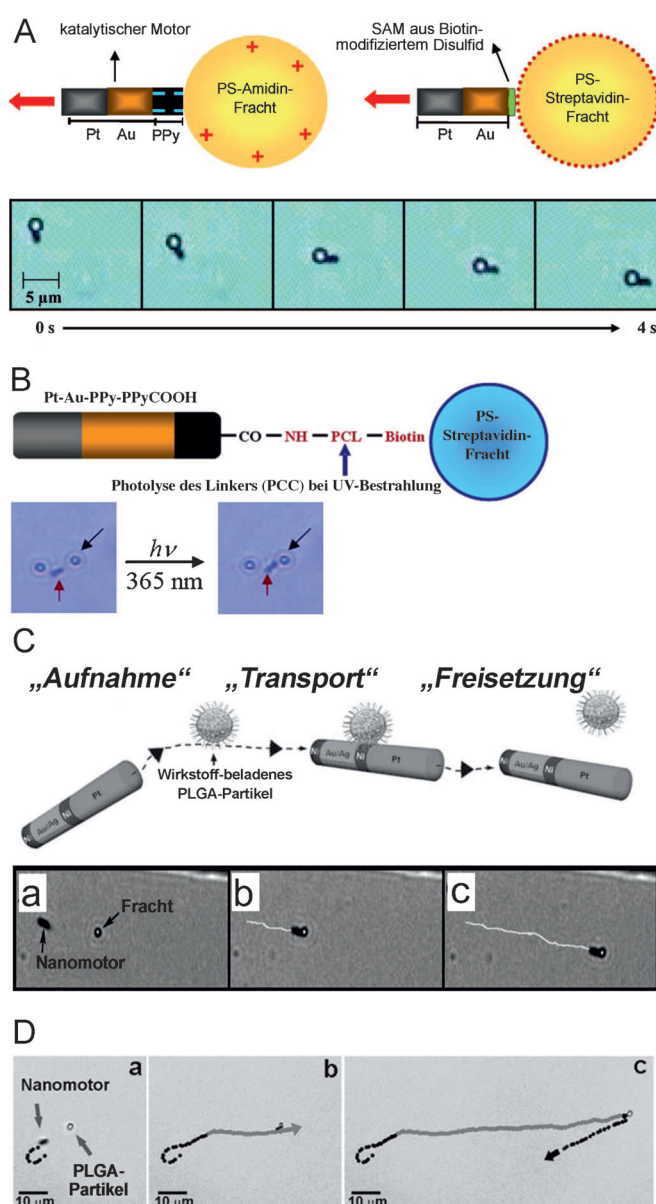
Die Erzeugung von Blasen kann durch ein Ultraschallfeld unterbrochen werden. Wangs Gruppe berichtete über die reversible Steuerung der Bewegung von PEDOT/Ni/Pt-Mikromotoren durch eine Anpassung der angelegten Spannung des externen Energieumwandlers, der das Ultraschallfeld erzeugt. Die Autoren beobachteten äußerst schnelle Änderungen der Motorgeschwindigkeit (<0.1 s) und eine reproduzierbare An/Aus-Schaltung, die schneller ist als andere beschriebene Methoden, um die Bewegung von Mikrodüsen anzuhalten (Abbildung 17C).<sup>[170]</sup>

## 3. Anwendungen von MNMs

### 3.1. MNMs als Transporter/Mikroshuttle-Aktuatoren

Katalytische MNMs haben die Fähigkeit zum Aufladen, dem Transport und der Auslieferung einer Nutzlast an bestimmten Positionen. Die Gruppe von Sen entwickelte zwei Methoden zum Transport von PS-Mikropartikeln mithilfe metallischer Nanodrähte. Diese Methoden beruhen auf 1) elektrostatischer Wechselwirkung, wobei eine positiv geladene PS-Amidin-Fracht am Ende des Stabs an ein negativ geladenes PPy-Segment angehängt wird, und 2) Biotin-Streptavidin-Wechselwirkung, wobei das Au-Ende des Pt/Au-Stabs mit Biotin funktionalisiert und das PS mit Streptavidin beschichtet wird (Abbildung 18A,B).<sup>[174]</sup>

Die nachfolgenden Arbeiten demonstrierten die Freisetzung der Ladung durch Auflösen des Ag-Segments in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Chloridionen und UV-Licht.<sup>[175]</sup> Die Freisetzung erforderte eine UV-Exposition von 10–20 s. Eine verbesserte Freisetzungsmethode beruhte auf einem photospaltbaren Linker (PCL), an dem die Ladung befestigt war und der durch die Photolyse einer im Linker enthaltenen *o*-Nitrobenzylgruppe abgespalten wurde (Abbildung 18B). Zwar vergiftete diese zweite Methode nicht den Motor durch



**Abbildung 18.** Transport einer Ladung mithilfe von auf Nanodrähten basierenden MNMs. A) Spezifische Beladung und Transport durch elektrostatische und kovalente Bindung von PS-Ladung. B) Lichtinduzierte Freisetzung der Ladung. C) Magnetische Aufnahme von Mikropartikeln und deren Transport in mikrofluidischen Kanälen. D) Freisetzung wirkstoffhaltiger Partikel durch Rotation des Magnetfelds. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [174] (A), Lit. [175] (B), Lit. [176] und Lit. [61b] (C), Lit. [176] (D).

einen Ag-Niederschlag, allerdings ist die für die Freisetzung benötigte Zeit länger (60–100 s). Wangs Gruppe nutzte die magnetischen Eigenschaften gestreifter Pt(CNT)/Ni/Au/Ni/Au-Nanodrähte, um Eisenoxid-verkapselte Mikropartikel<sup>[61b]</sup> und Wirkstoff-beladene Liposomen in mikrofluidische Kanäle zu überführen (Abbildung 18C.a–c).<sup>[176]</sup> Die MNMs wurden magnetisch gesteuert, und die Freisetzung erfolgte durch eine rasche Rotation des externen Magneten um 180° (Abbildung 18D).

Metallische Nanodrähte wiesen zwei Hauptbeschränkungen auf, die ihre Anwendung als Transporter in biologischen Medien verhinderten: ihre geringe Leistungskraft bei der Bewegung großer biologischer Beladungen und ihr elektrokinetischer Mechanismus, der mit hochionischen Medien inkompatibel ist.

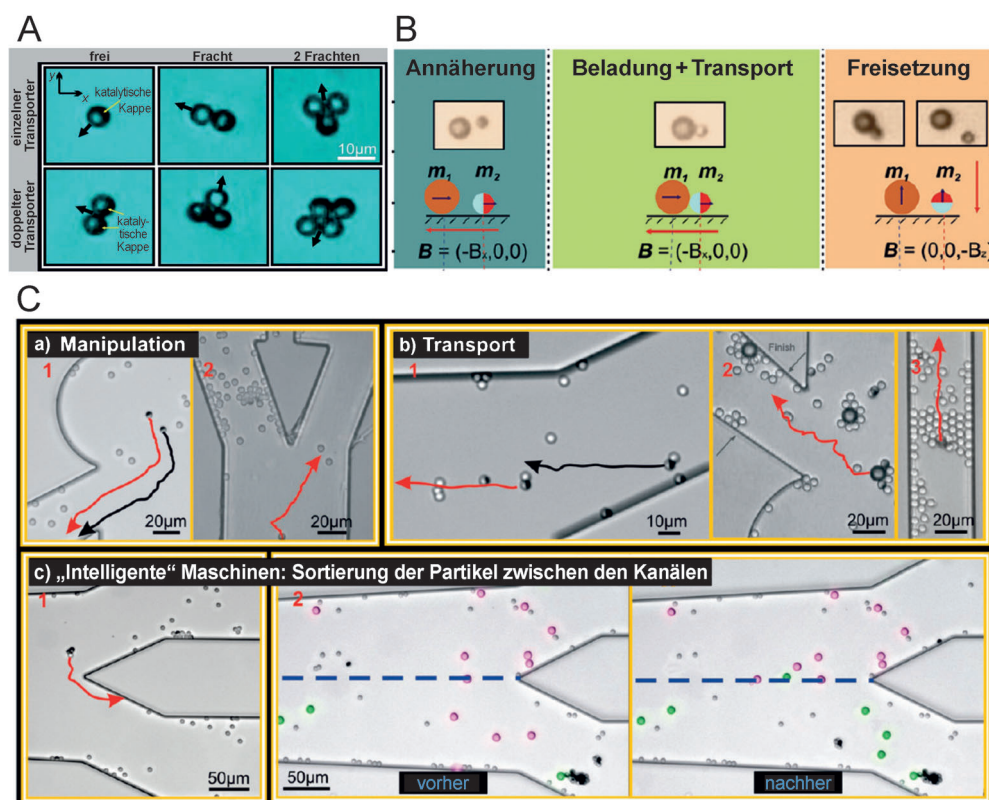
Kugelförmige Januspartikel können als spezifische und unspezifische Transporter wirken. Baraban et al. zeigten den Transport von PS-Partikeln mithilfe von Janusmotoren (5  $\mu\text{m}$  Durchmesser). Janusmotoren können individuell oder kollektiv eine oder mehrere Frachten transportieren (Abbildung 19A).<sup>[100]</sup> Diese verschiedenen Möglichkeiten ergeben diverse Mobilitätskonfigurationen. Die Rotation der Transporter mit oder ohne Fracht wird von geometrischen Fehlausrichtungen sowie von der unterschiedlichen Verteilung der Reaktionsprodukte in der Nähe der Wände beeinflusst. Die experimentellen Befunde wurden theoretisch modelliert. In einer späteren Arbeit realisierten Baraban et al. den Transport einer superparamagnetischen Fracht und die magnetische Steuerung von Janusmotoren (Abbildung 19B).<sup>[73]</sup> Die MNMs werden durch Anlegen eines externen Magnetfelds beladen und liefern die Fracht aus, werden zu den gewünschten Einsatzorten gesteuert und sortieren Mikroobjekte in komplexen Mikrokanälen (Abbildung 19C). Die Freisetzung wird durch eine einfache Manipulation der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Fracht und dem Motor erreicht, indem die Richtung des externen Magnetfelds geändert wird.

Röhrenförmige Mikrodüsen zeichnen sich gegenüber anderen Geometrien durch eine Reihe von Vorteilen für den Frachttransport aus. Die Beladung mit mehreren kugelförmigen Partikeln, Metallplättchen<sup>[153a]</sup> und Zellen<sup>[177]</sup> kann unselektiv erreicht werden (Abbildung 20). Diese einfache Methode beruht auf dem Pumpen von Flüssigkeit in die röhrenförmige Mikrostruktur, das durch die katalytische Reaktion für den Selbstantrieb induziert wird.<sup>[153a]</sup> Der akkurate Transport von Mikropartikeln wurde in mikrofluidischen Systemen vorgeführt (Abbildung 20A.d-f).<sup>[140]</sup> Wie in anderen magnetischen Mikrotransportern ermöglicht eine schnelle Rotation des Magnetfelds das Freisetzen der Fracht. Kleinere Versionen katalytischer Düsen (Nanotools) wurden für die Beförderung mehrerer Hefezellen genutzt (Abbildung 20B.d).<sup>[143]</sup> In diesem Fall sind die Zellen physikalisch an der Außenwand der Nanodüse adsorbiert, und durch eine schnelle Rotation der Nanodüse werden die Zellen abgelöst und freigesetzt.

Magnetisierte aufgerollte Mikrodüsen können als kleine selbstangetriebene Mikromagneten wirken, die ohne Einfluss irgendeines externen Magnetfelds selektiv eine paramagnetische Fracht gegenüber einer diamagnetischen aufnehmen können.<sup>[178]</sup>

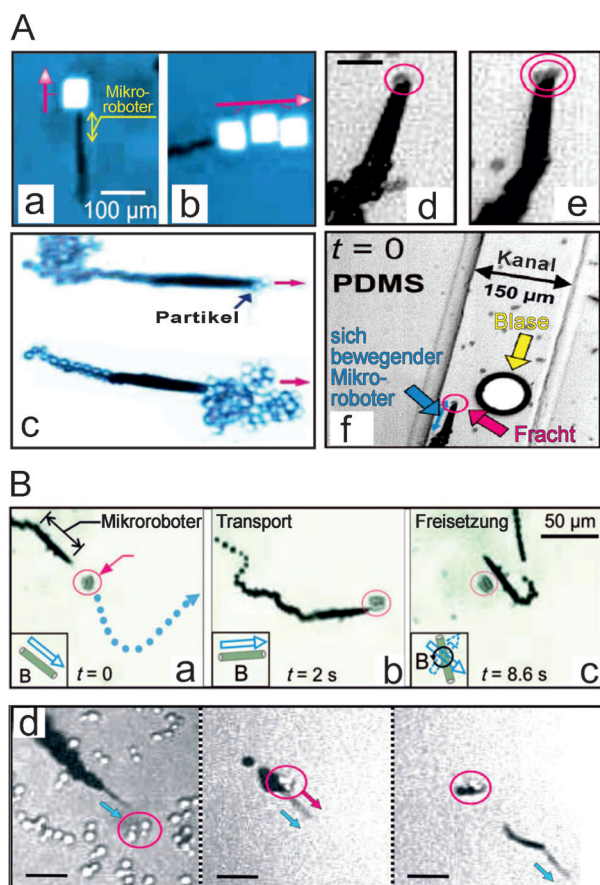
Wangs Gruppe demonstrierte in einer Serie von Publikationen die großen Fähigkeiten röhrenförmiger Mikromotoren zum selektiven Abfangen, zum Transport und zur Isolierung verschiedener biologisch relevanter Zielanalyten.<sup>[179]</sup> Sie biofunktionalisierten die äußeren Wände von Mikroröhren mit ss-DNA,<sup>[180]</sup> Aptameren,<sup>[181]</sup> Antikörpern<sup>[182]</sup> und Lectin-Rezeptoren,<sup>[183]</sup> sodass die Isolierung von Nucleinsäuren, Krebszellen, Proteinen und Bakterien gezeigt werden konnte (Abbildung 21 A). Die Autoren nutzten aufgerollte Mikroröhren mit Au-Schichten für Thiolmodifikationen sowie für templatgestützte Mikrodüsen mit Polymerwänden.

Eine besonders interessante Vorgehensweise ist die Verwendung von Aptameren für das hochselektive Abfangen von Thrombin, das durch Versetzen der Lösung mit ATP freigesetzt werden kann.<sup>[181]</sup> Die Freisetzung von Bakterien geschieht durch Dissoziation von Lectin-Bakterien-Paaren mittels Glycin bei niedrigem pH-Wert. In einem ähnlichen Vorgang, aber mit einer konischen Poly(3-aminophenylboronsäure)/Ni/Pt-Mikrodüse,



**Abbildung 19.** Transport einer Fracht mithilfe von Janusmikromotoren. A) Individueller und kollektiver Transport von PS-Partikeln. B) Magnetische Steuerung hin zu einer großen Fracht, Beladung und Freisetzung durch magnetische Rotation. C) Manipulation, Transport und Sortierung von Hindernissen in mikrofluidischen Kanalnetzwerken. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [100] (A), Lit. [73] (B,C).





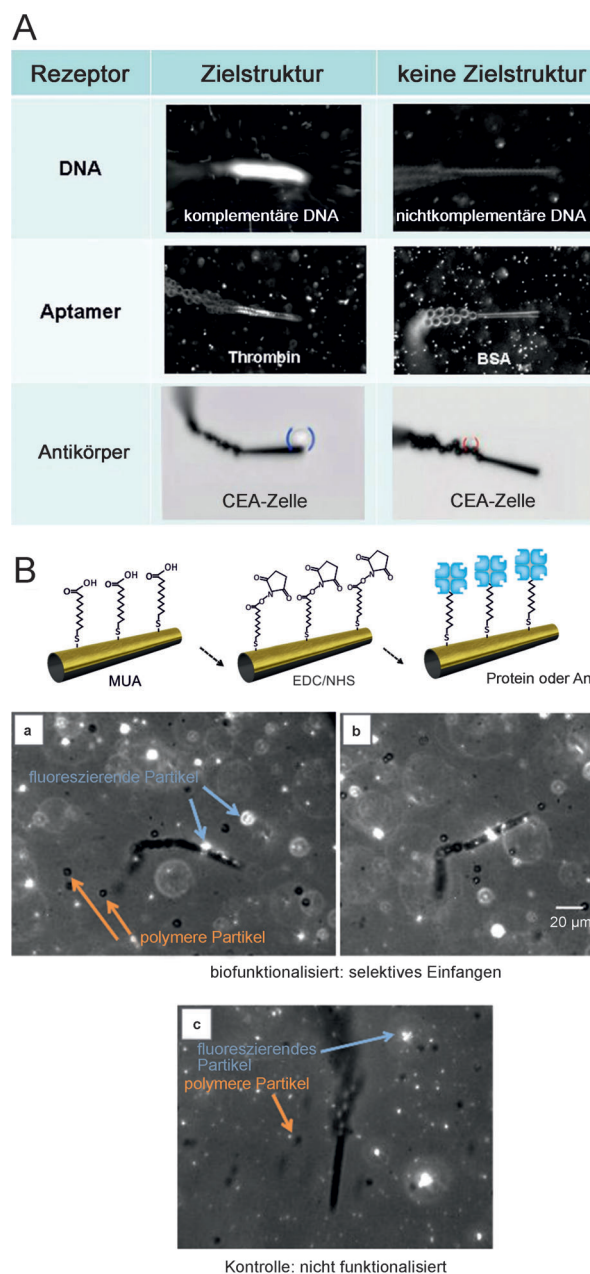
**Abbildung 20.** Unspezifischer Transport einer Fracht mithilfe röhrenförmiger Mikrodüsen. A) Transport von Mikroplatten (a,b; rosa Pfeil: Bewegungsrichtung) sowie kugelförmigen Partikeln (c–f) und ihre magnetische Führung in mikrofluidischen Kanälen (d–f; Maßstabsbalken in A.d: 15 µm). B) Beladen, Transport und Freisetzung von Zellen mithilfe von Mikro- (a–c) und Nanodüsen (d; Maßstabsbalken in B.d: 10 µm). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [153a] (A.a–c), Lit. [140] (A.d–f), Lit. [177] (B.a–c), Lit. [143] (B.d).

wurde die Bindung und Freisetzung von Hefezellen nachgewiesen.<sup>[184]</sup>

### 3.2. Biomedizinische Anwendungen

Vor kurzem berichteten Restrepo-Pérez et al. über die selektive Bindung biotinylierter Mikropartikel und deren Aufkonzentrierung in definierten Reservoirs ohne den Einfluss eines externen Felds.<sup>[173]</sup> Diese Arbeit entspricht einem alternativen Aufkonzentrierungsmechanismus für On-Chip-Bioassays, bei dem nur physikalische Grenzen eine Rolle bei der Steuerung der biofunktionalisierten Mikrodüsen spielen (Abbildung 21 B).

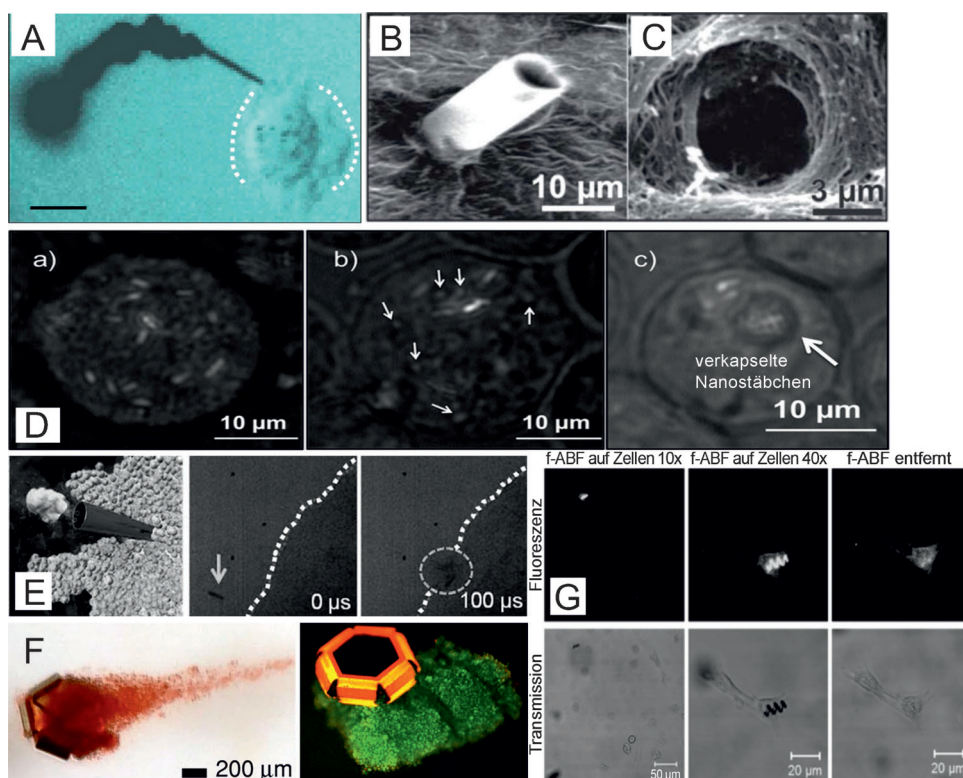
Orozco et al. entwickelten eine motorbasierte Immunsay-Plattform in Lab-on-a-Chip-Systemen. Polymer/Ni/Pt-Mikrodüsen wirkten als funktionalisierte Antikörper-Rezeptoren zum selektiven Abfangen von Proteinen. Diese Art eines aktiven On-Chip-Sensors ersetzt die standardmäßigen Waschschriffe in Antikörperassays.<sup>[185]</sup> Die Fähigkeit von



**Abbildung 21.** Verschiedene Strategien zur selektiven Bindung und zum Transport biologischer Analyten und Zellen mithilfe funktionalisierter Mikrodüsen. CEA = Carcinoembryonischer Antigen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [179] (A), Lit. [173] (B).

Mikrodüsen mit Blasenantrieb zum Mischen von Flüssigkeiten<sup>[186]</sup> wurde von Morales-Narváez et al. auf dem Gebiet der Biosensoren genutzt. Die Autoren kombinierten Mikromotoren mit Mikroarraytechniken für eine verbesserte Effizienz der biosensorischen Plattformen, wodurch eine kontinuierliche In-situ-Vermischung der an der Immunreaktion beteiligten Analyten möglich war.<sup>[187]</sup>

Mikro- und Nanodüsen haben die Fähigkeit, sich in weiches Gewebe und Biomaterialien hineinzubohren. Durch asymmetrisches Aufrollen dünner Nanomembranen können scharfe Kanten gebildet werden. In einem Beispiel wurden



**Abbildung 22.** Mit Biomaterial wie Zellen und Gewebe wechselwirkende MNMs. A) Nanodüse, die eine fixierte Krebszelle durchbohrt. B) SEM-Abbildung einer Schweinelebergewebe durchbohrenden magnetischen Mikroröhre und C) das Loch nach Entfernen der Mikroröhre. D) Au-Nanostäbchen im Inneren lebender HeLa-Zellen. a) HeLa-Zelle mit mehreren Nanostäbchen im Innern. b) Subzelluläre Strukturen (einige durch Pfeile markiert) interagieren mit aktiven akustischen Motoren in einer HeLa-Zelle. c) Zwei vesikuläre Strukturen in einer HeLa-Zelle enthalten viele aktive, aber beengte akustische Motoren. E) Computergraphische Darstellung (links) und Abbildungen eines nach einem Ultraschallimpuls ein Gewebe durchdringenden Mikrogeschosses. F) Abfangen von Zellen durch thermisch und biochemisch gesteuerte Greifer. G) Funktionalisierte künstliche bakterielle Geißeln, die Calcein an Einzelzellen abgeben. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [143] (A), Lit. [188] (B,C), Lit. [9b] (D), Lit. [189] (E), Lit. [190] (F), Lit. [191] (G)

selbstangetriebene Nanodüsen extern in die Richtung fixierter Krebszellen gesteuert und bohrerartig ins Zellinnere gedreht (Abbildung 22 A).<sup>[143]</sup> Eine Einschränkung aber ist die Toxizität des Brennstoffs  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in deren Folge die Zellen nach kurzer Zeit der Apoptose unterliegen. Daher werden dringend andere Quellen für die Bewegung benötigt.

Magnetischer Antrieb kann eine Alternative für den katalytischen Antrieb sein. Durch ein externes rotierendes Magnetfeld betriebene, konische Mikroröhren wurden auf Leberzellen platziert und bohrten sich über lange Zeiträume in diese hinein.<sup>[188]</sup> Nach der Freisetzung der Mikroröhre aus dem Biomaterial wurde durch SEM ein mikrometergroßes Loch beobachtet (Abbildung 22 B,C). Nelsons Gruppe entwickelte magnetische Helices, die auf niedrige externe Magnetfelder reagieren und als Mikrotransporter für Zellen fungieren können.<sup>[4h,8b,191]</sup> Die Mikroroboter können mit biokompatiblen Schichten bedeckt und mit Wirkstoffen beladen werden, die anschließend in vitro an einzelne Zellen abgegeben werden (Abbildung 22 G).<sup>[191,192]</sup> Die Gruppe von Gracias stellte enzymatisch angetriebene, selbstfaltende Mikrogreifer vor, die ex vivo Biomaterialien abfangen können (Abbildung 22 F).<sup>[138,190]</sup>

Ultraschallwellen können ebenfalls die Bewegung von MNMs induzieren (Abbildung 22 D,E).<sup>[9a,189]</sup> Durch Ultraschall bewegte biofunktionalisierte Nanodrähte werden in der Biosensorik eingesetzt,<sup>[9c]</sup> und es wurden erste Daten zur magnetischen Steuerung in die Richtung von Zellen vorgestellt.<sup>[193]</sup> Mallouk und Mitarbeiter berichteten über die Internalisierung von Nanodraht-basierten Motoren in lebenden Zellen (Abbildung 22 D).<sup>[9b]</sup> Die Entdeckung biokompatibler Brennstoffe und Materialien für katalytische MNMs oder die Nutzung nichtinvasiver, extern angetriebener MNMs könnten den Weg für biomedizinische Anwendungen von MNMs in nicht allzu ferner Zukunft ebnen.

Vor kurzem nutzten Sen et al. durch Ionengradienten angetriebene, aktive Partikel zur Detektion von Knochenbrüchen in vitro. Die Partikel haben die Fähigkeit zur Detektion, können über einen diffusiophoretischen Bewegungsmechanismus aber auch Wirkstoffe zur Bruchstelle transportieren und diese freisetzen.<sup>[194]</sup> Neueste Fortschritte

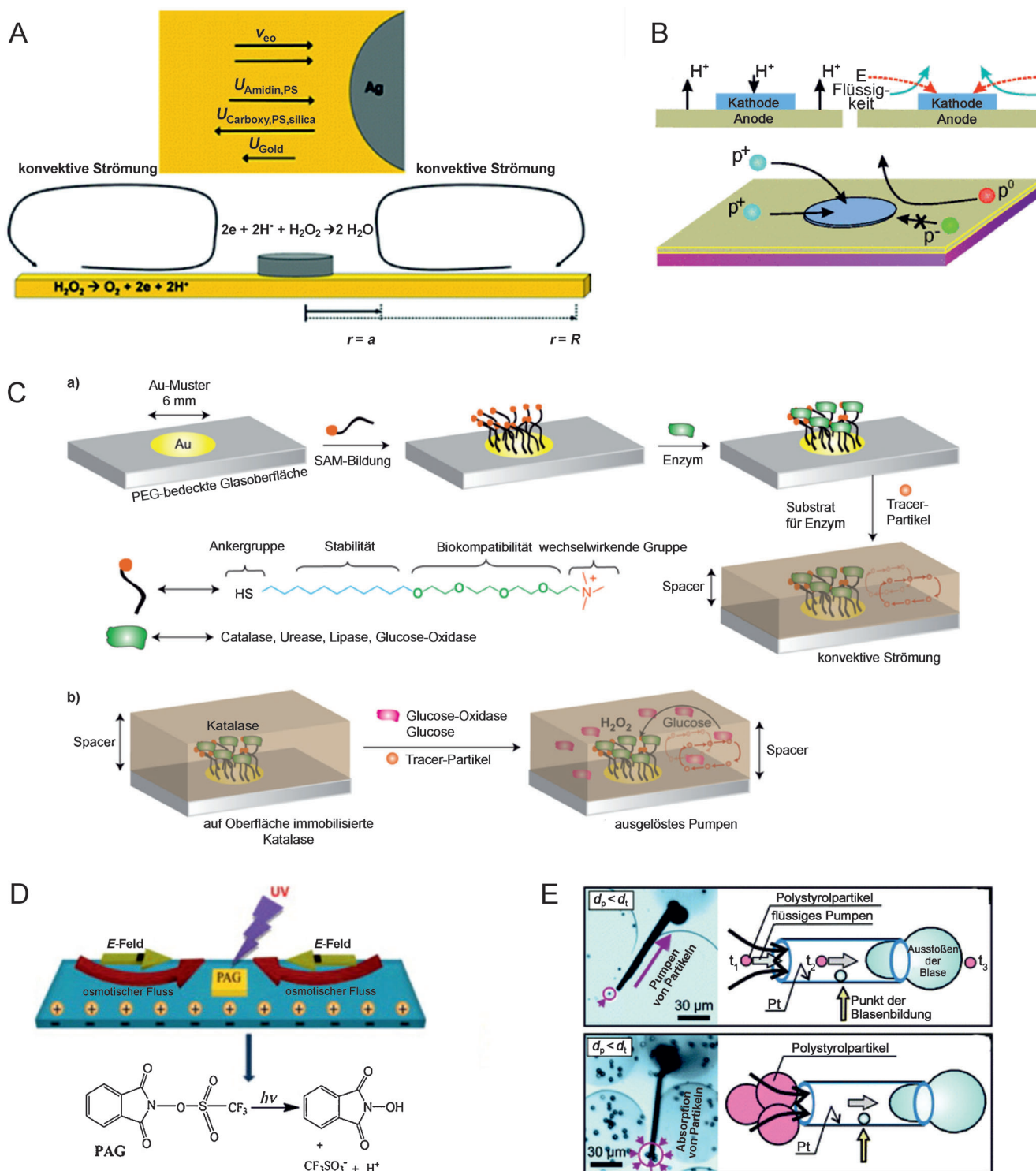
bei der Verwendung von MNMs für biomedizinische Anwendungen und den Wirkstofftransport wurden vor kurzem zusammengefasst.<sup>[195]</sup>

### 3.3. Chemisch selbstangetriebene Pumpen

Die Steuerung der Flüssigkeitsströmung im Mikromaßstab ist eine anspruchsvolle Aufgabe für MNMs. Besondere Aufmerksamkeit wurde Pumpen gewidmet, die ohne jegliche externe Antriebsquelle die Strömungsgeschwindigkeit präzise modulieren können. Eine ideale Pumpe sollte außerdem auf das Vorhandensein und die Konzentration eines spezifischen Analyten reagieren können und so eine genaue räumliche und zeitliche Steuerung über die Strömungsgeschwindigkeit ermöglichen. MNM-Mikropumpen beruhen auf der Idee, dass dieselben Kräfte, die in Mikromotoren die Antriebskräfte erzeugen, genutzt werden können, um durch das Prinzip der Galilei-Invarianz Ströme in der Flüssigkeit, welche die immobilisierten Motoren umgibt, zu erzeugen.

Sen et al. generierten Strömungs-induzierte Muster in einer verdünnten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung über einer Au-Oberfläche,





**Abbildung 23.** A) Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an der Au-Oberfläche erzeugt  $\text{H}^+$ , das von Au zu Ag wandert, wodurch eine elektroosmotische Strömung entsteht. B) Die Richtung des elektrischen Felds und der Flüssigkeitsströmung um die Au/Pt-Mikropumpe herum wurde mithilfe geladener Polystyrolkugeln detektiert. C) Herstellung von Enzym-Mikropumpen sowie durch GOx und Glucose ausgelösten Pumpen. D) Durch Licht ausgelöster PAG-Pumpmechanismus. E) Katalytisches Pumpen von Polystyrolkugeln durch aufgerollte Mikroröhren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [196] (A) Lit. [197] (B) Lit. [40] (C) Lit. [198] (D) Lit. [199] (E).

die mit Ag-Kreisen und -Ringern strukturiert war, um als Kathode zu wirken (Abbildung 23 A). Sie nutzten carboxylierte Polystyrolkugeln als Tracer zur Beobachtung der Flüssigkeitsströmung oberhalb der katalytischen Oberfläche.<sup>[196]</sup>

Seitdem wurden mehrere Systeme entwickelt, die Hydrazin als Antriebsquelle auf einer Au/Pd-Oberfläche verwenden,<sup>[58]</sup> z.B. Pumpen, die aus unlöslichen Polymerfilmen bestehen und beim Kontakt mit bestimmten Analyten unter Freiset-



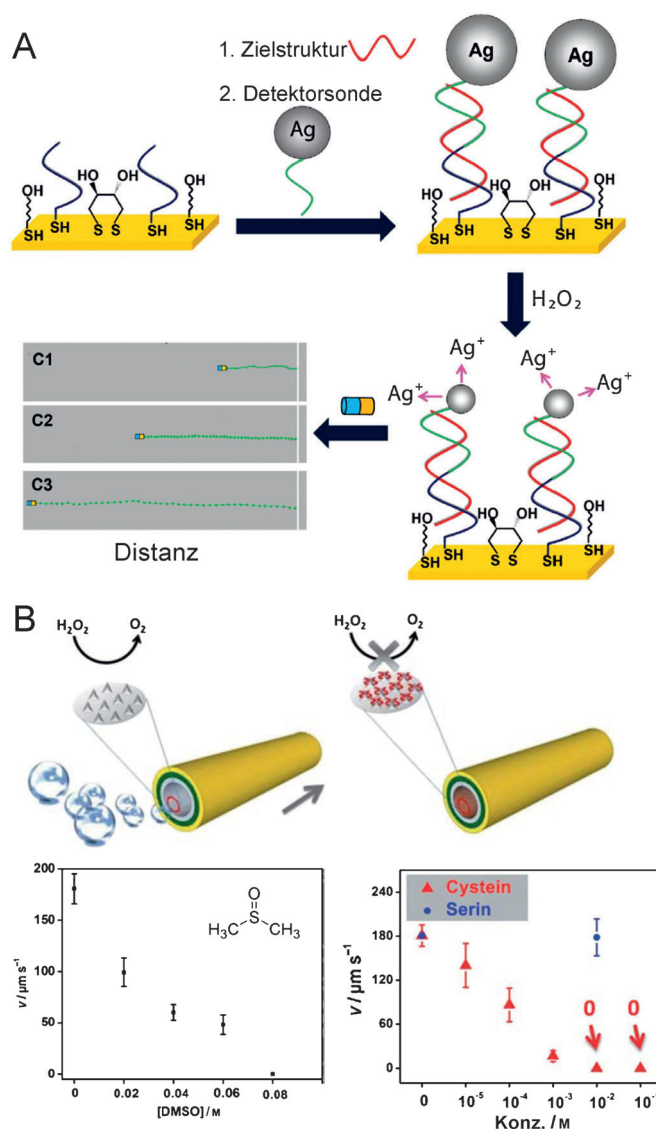
zung löslicher monomerer Produkte depolymerisieren,<sup>[200]</sup> sowie auf der gegenüberliegenden Oberfläche einer Membran abgelagerte Elektroden, die zur Erzeugung eines Ionenstroms kurzgeschlossen werden, wodurch wiederum eine Strömung erzeugt wird.<sup>[201]</sup> Sen et al. berichteten außerdem über Pumpen, die durch UV-Licht an- und ausgeschaltet werden konnten (Abbildung 23D),<sup>[198]</sup> und erst vor kurzem über enzymatisch betriebene Mikropumpen, die zur Erzeugung von Strömungen Katalase, Urease, Lipase und GOx nutzen (Abbildung 23C).<sup>[40]</sup> Bachtold et al. verfolgten die Bewegung neutraler, positiv oder negativ geladener Partikel in der Nähe einer Pt/Au-Pumpe, um die Richtung und Größenordnung des elektrischen Felds und der Flüssigkeitsströmung um die Pumpe herum abzuschätzen. Außerdem nutzten sie einen Fluoreszenzfarbstoff zur Abbildung des  $H^+$ -Gradienten um das Pt/Au-System herum und fanden heraus, dass dieser mit der beobachteten Richtung des elektrischen Felds (von Au nach Pt zeigend) und der Strömung (Au nach Pt und dann aufwärts) übereinstimmte (Abbildung 23B).<sup>[197]</sup>

Solovev et al. verwendeten immobilisierte röhrenförmige Mikrodüsen als Mikropumpen. Diese Mikroröhren enthielten eine innere Pt-Schicht, die  $H_2O_2$  zu  $H_2O$  und  $O_2$ -Mikroblasen zersetzte. Die Röhren konnten bei geringen  $H_2O_2$ -Konzentrationen von 0.0009 % (v/v) aktiviert werden. Mithilfe kugelförmiger Polystyrol-Tracer zeigten die Autoren die Strömung der gepumpten Flüssigkeit, die mit dem Wachstum und der Migration der Blasen in Einklang war, die die Flüssigkeit innerhalb der Röhre ersetzen (Abbildung 23E). Es wurden unterschiedliche Abmessungen dieser Pumpen untersucht, wobei sich zeigte, dass längere Röhren niedrigere  $H_2O_2$ -Konzentrationen erforderten, um das Pumpen zu starten.<sup>[199]</sup>

### 3.4. Chemische Sensoren

Die Verwendung von MNMs als chemische Sensoren gründet auf der Tatsache, dass sich die Schwimmgeschwindigkeit von MNMs in ein analytisch nützliches Signal umwandeln lässt. Die Wechselwirkung bestimmter Verbindungen in der Probe mit den katalytisch aktiven Zentren der MNMs wird anhand der Änderung der Schwimmgeschwindigkeit beurteilt und mit der Analytkonzentration korreliert (Abbildung 24). Wenngleich das Gebiet noch am Anfang steht, können MNMs in der chemischen Sensorik viele Vorteile gegenüber konventionellen elektrochemischen oder optischen Sensoren haben, wie die Selektivität, Empfindlichkeit, Immunität gegenüber elektrischen Interferenzen, drahtlose Betriebsweise und Erfordernis einer nur winzigen Probenmenge. In den letzten fünf Jahren berichteten mehrere Gruppen, dass MNMs Schwermetalle detektieren können,<sup>[34,64,206]</sup> außerdem im Blut vorhandene anorganische Elektrolyte,<sup>[159]</sup> organische Verbindungen wie Dimethylsulfoxid (Abbildung 24B),<sup>[158]</sup> Harnsäure,<sup>[156]</sup> Blutproteine wie Rinderserumalbumin (BSA),  $\gamma$ -Globulin und Glucose-Oxidase,<sup>[157]</sup> Aminosäuren mit Thiolgruppen, beispielsweise Cystein, Serin und Methionin (Abbildung 24B), Peptide wie Glutathion<sup>[158]</sup> und die DNA (Abbildung 24A).<sup>[202]</sup>

Katalytische MNMs können auch als pH-Sensoren eingesetzt werden, wobei ihre pH-Taxis (durch einen pH-Gra-



**Abbildung 24.** Anwendung von MNMs als chemische Sensoren. A) Detektion Ag-markierter Nucleinsäuren, wodurch die Bewegung des katalytischen Nanodrahtmotors verändert wird. B) Auswirkung der DMSO-, Cystein- und Serinkonzentration auf die Schwimmgeschwindigkeit der röhrenförmigen Mikromotoren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [202] (A), Lit. [158] (B).

dienten orientierte Bewegung) genutzt wird. Vor kurzem beschrieben Dey et al. eine katalytische, selbstangetriebene polymere Mikrokugel mit zufällig verteilten Pd-NPs in wässriger Lösung, die wegen steigender Geschwindigkeit der  $H_2O_2$ -Zersetzung mit dem pH-Wert eine pH-Taxis in Form einer Bewegung des Mikromotors aus Regionen mit niedrigem hin zu solchen mit höherem pH-Wert aufwies.<sup>[207]</sup>

### 3.5. Sanierungssysteme

Kontaminationen durch industrielle und städtische Abwässer sind ein lange bestehendes Problem mit großem Einfluss auf die Umwelt. Dank neuester Fortschritte im Bereich der MNMs gibt es mittlerweile erste Machbarkeitsnachweise

**Tabelle 2:** Mögliche Anwendungen von MNMs im Umweltbereich.

Art des MNM <sup>[a]</sup>	Antrieb	Größe [ $\mu\text{m}$ ] <sup>[b]</sup>	$v_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m s}^{-1}$ ]	Stärken/Schwächen	Lit.
NPs mit Ag-Kappe	n/a	0.15 $\emptyset$	n/a	Entfernung von Pathogenen, organischen Verbindungen oder Schwermetallen. Kein Selbstantrieb.	[203]
MT	enzymatisch	8 L, 2-1.2 $\emptyset$	54	Erkennung von Enzyminhibitoren. Unspezifische Reaktion.	[34]
Cu/Pt-MT Ti/Fe/Cr/Pt-MT	katalytisch	7 L oder 50 L	180	Erkennung von DMSO, Aminosäuren und einigen Peptiden. Unspezifische Reaktion.	[158]
Cu/Pt-MT	katalytisch	7 L, 1.5–2 $\emptyset$	365	Steigende Menge anorganischer Ionen verringerte die Geschwindigkeit des Mikromotors.	[160a]
PEDOT/Pt-MT	katalytisch	8 L	980	Steigende Menge anorganischer Ionen verringerte die Geschwindigkeit des Mikromotors.	[160b]
SF-PSF	Marangoni-Effekt	mm-Größe	8–15 $\text{cm s}^{-1}$	Fähigkeit zur Zusammenführung und Verbindung von Öltropfen. Unfähigkeit, diese zu entfernen.	[204]
SAM-Au/Ni/PEDOT/ Pt-MT	katalytisch	8 L, 2 $\emptyset$	105	Abfangen von Öltropfen. Unfähigkeit, diese freizusetzen.	[205]
SAM-Au/Ni/Ti-Mg- JP	redox	30 $\emptyset$	90	Abfangen von Öltropfen. Kurze Lebensdauer.	[93]
Fe/Pt-MT	katalytisch	500 L, 40 $\emptyset$	538	Doppelfunktionalität von Mikromotoren: Wassersanierung und Vermischung.	[141a]
PEDOT/Pt-MT	katalytisch	8 L	n/a	Beschleunigung der Oxidation chemischer Gefahrstoffe.	[186b]

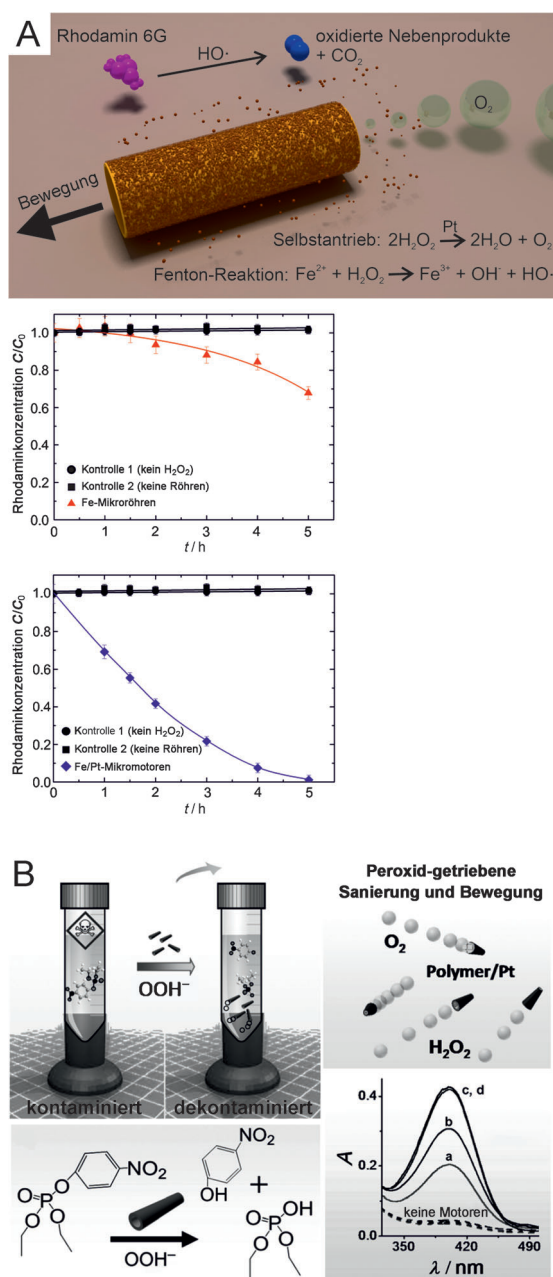
[a] MT = Mikroröhre, n/a = nicht angegeben, SF-PSF = Tensid-beladene Polysulfonkapsel. JP = Januspartikel. [b]  $\emptyset$  = Durchmesser. L = Länge.

für Sanierungssysteme, die vor kurzem zusammengefasst wurden.<sup>[186a,208]</sup> Tabelle 2 bietet einen Überblick über die wichtigsten Berichte zum Einsatz von MNMs im Umweltbereich. Beispielsweise können MNMs zur Umweltüberwachung verwendet werden, indem sie als chemische Sensoren genutzt werden (siehe Abschnitt 3.4). Eine chemische Modifikation der äußeren Oberfläche von MNMs mit einer selbstorganisierten Monoschicht aus hydrophoben Verbindungen ermöglicht es ihnen, Öltropfen aus kontaminiertem Wasser abzufangen und zu transportieren, was anhand von röhrenförmigen Mikromotoren<sup>[205]</sup> und Januspartikeln demonstriert wurde.<sup>[93]</sup> Vor kurzem wurde das erste Beispiel für einen Mikromotor verwirklicht, der organische Schadstoffe in wässrigen Lösungen oxidieren kann.<sup>[141a]</sup> Sanchez et al. entwarfen röhrenförmige Fe/Pt-Mikromotoren mit einer Doppelfunktionalität, beispielsweise dem durch Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der inneren Pt-Schicht erzielten katalytischen Selbstantrieb sowie dem Abbau organischer Schadstoffe in Lösung durch Fenton-Reaktionen unter Beteiligung der äußeren Fe-Schicht (Abbildung 25 A). Die Multifunktionalität dieser Mikromotoren resultiert in einem synergistischen Effekt, der dank der Kombination aus Zersetzung der Schadstoffe und aktivem Vermischen der behandelten Lösung die Wasseraufbereitung verbessert. Das folgerichtige Ziel ist nun, neue Designs von Mikromotoren zu entwickeln, die basierend auf ihrer Fähigkeit zum Mischen wässriger Lösungen eine verbesserte katalytische Aktivität bieten. Nahezu gleichzeitig zur obigen Arbeit nutzten Wang et al. röhrenförmige PEDOT/Pt-Mikromotoren, um die Zersetzung chemischer Gefahrstoffe zu verstärken (Abbil-

dung 25 B).<sup>[186b]</sup> Dabei wurde die Oxidation eines Nervenkampfstoffs auf Organophosphatbasis durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Gegenwart selbstangetriebener Mikromotoren beschleunigt, die zu einer effizienten Vermischung der behandelten wässrigen Lösung beitrugen, ohne externe mechanische Rührer zu erfordern.

#### 4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit Ende 1959, als Richard Feynman seinen visionären Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ hielt,<sup>[5d]</sup> der die konzeptionelle Genese der Nanotechnologie einleitete, ist viel auf diesem Gebiet erreicht worden. In den letzten beiden Jahrzehnten wurden die Suche nach neuen Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen und die Entwicklung von Anwendungen mit immensem Arbeitsaufwand betrieben. Zunächst bestand das Gebiet der MNMs nur aus chemisch betriebenen bimetalischen Nanostäben, wuchs aber dank der Entwicklung verschiedener Motorformen und Designs, zahlreicher Methoden zur Bewegungssteuerung und einer beeindruckenden Zahl grundlegender Anwendungen stark an. Schon beim Selbstantrieb von Geräten im Mikro- und Nanomaßstab ohne externe Energiequellen handelt es sich um ein interessantes Konzept – wenn dieses aber erst ermöglicht, fortschrittlichere Aufgaben durchzuführen, wie den zielgerichteten Transport einer Fracht, die Freisetzung an spezifischen Positionen, die chemische Sensorik und Umweltsanierungen, führt uns dies in ein vollständig neues, fachübergreifendes Gebiet mit großem Potential. Die Vision, dass „intel-



**Abbildung 25.** Sanierungssysteme mit Mikromotoren. A) Zersetzung organischer Schadstoffe mithilfe multifunktionaler Fe/Pt-Mikromotoren in  $H_2O_2$ -Lösungen. B) Beschleunigte Oxidation eines Nervenkampfstoffs auf Organophosphatbasis durch  $H_2O_2$  unter Verwendung von Mikromotoren als aktive Mixer. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [141a] (A), Lit. [186b] (B).

ligente“ MNMs eines Tages leistungsstarke Hilfsmittel in der Biomedizin, dem Zell-Engineering und der personalisierten Gesundheitsfürsorge werden könnten, hat die Grenzen dieses Forschungsgebiets erweitert, der ultimative Traum – d.h. biomedizinische In-vivo-Anwendungen – ist aber noch immer nicht wahrgeworden.

Die Natur kann eine großartige Quelle der Inspiration für das Design dieser Motoren sein, da sie seit Milliarden von Jahren überaus effiziente Organismen hervorgebracht hat, die chemische Energie in mechanische Bewegung umwan-

deln. Das Verstehen ihrer Funktionen und Fähigkeiten spielt beim Design eine wichtige Rolle. Künstliche MNMs gehen von sehr einfachen Strukturen aus, sodass die Weiterentwicklung dieses Gebiets nicht durch die Komplexität der Konstruktion im Mikromaßstab eingeschränkt wird. Die Herstellung von MNMs gelingt über viele Verfahren, beginnend bei einfacher Elektrochemie für Nanodrähte hin zu solchen, die, wie im Fall von Mikroröhren, komplizierte Reinraumaufbauten benötigen. Alle wurden hier ausführlich erläutert, sodass es dem Leser ermöglicht wird, basierend auf der verfügbaren Ausstattung eine Auswahl zu treffen.

Verschiedene MNM-Designs haben ihre jeweiligen Vor- und Nachteile. Nanodrähte, obwohl ausführlich erforscht, haben Einschränkungen beim Betrieb in hochionischen Medien und erzeugen nur geringe Energien. Diese Beschränkungen konnten durch röhrenförmige Mikromotoren überwunden werden, die sehr vielseitig sind, sich für verschiedene Anwendungen adaptieren lassen und außerdem wegen ihrer Größe und des Mechanismus ihres Blasenantriebs über eine größere Leistung verfügen. Die Bewegung von Januspartikeln ist wegen deren symmetrischer Form einfach zu modellieren und wird vielfach für Machbarkeitsnachweise genutzt. Einfache Modifikationen in diesen Strukturen hatten neue Antriebsmechanismen und Anwendungen zur Folge. Ein flexibler Nanodraht kann magnetisch angetrieben werden, einer mit einem konkaven Ende durch Ultraschall, und immobilisierte Mikroröhren können als Mikropumpen agieren.

Es ist klar, dass noch viel Arbeit in die Entwicklung neuer MNM-Designs und die Suche nach neuen Anwendungsgebieten von MNMs investiert werden muss. Eine schwerwiegende Einschränkung für MNM-Systeme ist der Brennstoff. Übliche Chemikalien wie  $H_2O_2$  und Hydrazin sind nicht biokompatibel und schränken daher biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten ein. Es wurden Motoren beschrieben, die nur von Wasser angetrieben werden, ihre Lebensdauer ist aber kurz, was ihrem Einsatz im Weg steht. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurde versucht, effizientere Antriebsmethoden und andere biokompatible Bewegungsquellen zu entwickeln. Beispielsweise könnten aus der Verwendung von Enzymen oder beweglichen Zellen biologisch unbedenkliche MNMs hervorgehen.

Selbstangetriebene Motoren, die nicht extern steuerbar sind, haben geringen Nutzen für Anwendungen, weshalb Methoden zur ihrer Steuerung entwickelt wurden. Es wurden verschiedene Systeme beschrieben, die eine umfassende räumliche und zeitliche Steuerung der MNMs ermöglichen. Es ist noch immer ein anspruchsvolles Ziel, Systeme für eine präzisere Bewegungssteuerung zu konstruieren und letztlich selbstregulierte Motoren zu entwickeln, die durch ihre flüssige Umgebung gesteuert werden und untereinander kommunizieren, während sie gleichzeitig mit einer externen Steuerung in Kontakt stehen.

Die vor kurzem beschriebene vernachlässigbare Toxizität metallischer röhrenförmiger Mikromotoren gegenüber menschlichen Lungenzellen<sup>[209]</sup> ist vielversprechend für In-vivo-Anwendungen. Allerdings müssen mehrere Probleme gelöst werden, bevor ein Schritt in die Richtung biomedizinischer Anwendungen gegangen werden kann. Zum Beispiel



muss die Freisetzung von Metallionen in die umgebende Lösung aufgrund von Korrosion der MNMs verhindert werden,<sup>[210]</sup> und es müssen noch genaue Studien zu den Effekten der Akkumulation von Blasen im Inneren eines lebenden Organismus durchgeführt werden. Während die Suche nach Biokompatibilität eine wichtige Aufgabe bleibt, können chemisch betriebene MNMs jedoch auch verschiedene andere Anwendungen finden. Die dynamische Anordnung von Partikeln im Nanomaßstab, die bereits in einigen Systemen beobachtet wurde, kann zu Funktionsweisen führen, die bisher auf biologische Systeme beschränkt waren. Die kollektive Bewegung, die in der Natur ebenfalls allgegenwärtig ist, kann auch in MNM-Systemen untersucht werden. Diese Motoren können für die chemische Sensorik und zur Verbesserung chemischer Reaktionen eingesetzt werden; beide Anwendungen weisen großes industrielles Potential auf. Die bereits prinzipiell demonstrierte Umweltsanierung durch MNMs kann große Auswirkungen auf die rasche Zersetzung und Erschöpfung natürlicher Ressourcen haben. Mögliche zukünftige Forschungsrichtungen auf dem Gebiet der MNMs sind Energy Harvesting, die Produktion elektrischer Energie<sup>[211]</sup> sowie das Einfügen photokatalytisch aktiver Bindungsstellen, um lichtgesteuerte Bewegung von MNMs mithilfe photochemischer Reaktionen zu ermöglichen.<sup>[212]</sup> Das Erreichen von Biokompatibilität zusammen mit genauer Bewegungssteuerung in einem einzigen MNM ist derzeit die schwierigste Aufgabe auf dem Gebiet, allerdings könnte es sich bei der Kombination aus biologischen Motoren und künstlichen Mikrogeräten um eine der vielversprechendsten Synergien für zukünftige Mikroroboter handeln.

*Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch den Europäischen Forschungsrat im Rahmen des siebten Forschungsrahmenprogramms der EU (FP7/2007–2013)/ERC grant agreement [Nr. 311529] und durch das Sachbeihilfe-Programm der DFG (Fördernr. SA 2525/1-1). Wir danken Kyoung Duck Seo für das Titelbild und die Schemata. Wir danken S. Dietrich, J. G. Gibbs, X. Ma, M. N. Popescu, M. M. Stanton und M. Tasinkevych für das Korrekturlesen des Manuskripts.*

Eingegangen am 10. Juni 2014

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2014

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] a) W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St Angelo, Y. Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424–13431; b) S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2005**, 441–443.
- [2] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 652–654; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 674–676.
- [3] a) S. Nakata, K. Matsuo, *Langmuir* **2005**, *21*, 982–984; b) M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9386–9391; c) R. Sharma, S. T. Chang, O. D. Velev, *Langmuir* **2012**, *28*, 10128–10135; d) G. J. Zhao, M. Pumera, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1994–2002.
- [4] a) W. F. Paxton, A. Sen, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6462–6470; b) W. F. Paxton, S. Sundararajan, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5420–5429; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5546–5556; c) T. E. Mallouk, A. Sen, *Sci. Am.* **2009**, *300*, 72–77; d) S. Sánchez, M. Pumera, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1402–1410; e) J. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 4–9; f) D. Patra, S. Sengupta, W. T. Duan, H. Zhang, R. Pavlick, A. Sen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1273–1283; g) W. Wang, W. T. Duan, S. Ahmed, T. E. Mallouk, A. Sen, *Nano Today* **2013**, *8*, 531–554; h) K. E. Peyer, L. Zhang, B. J. Nelson, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1259–1272; i) M. Guix, C. C. Mayorga-Martinez, A. Merkoci, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6285–6322.
- [5] a) F. Jian, C. S. Kwon, *Micromachines* **2014**, *5*, 97–113; b) J. Wang, W. Gao, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5745–5751; c) J. Wang, *Nanomachines: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**; d) R. P. Feynman in *Miniaturization* (Hrsg.: H. D. Gilbert), Reinhold, New York, **1961**, S. 282–296.
- [6] G. A. Ozin, I. Manners, S. Fournier-Bidoz, A. Arsenault, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3011–3018.
- [7] a) S. T. Chang, V. N. Paunov, D. N. Petsev, O. D. Velev, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 235–240; b) G. Loget, A. Kuhn, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 535; c) P. Calvo-Marzal, S. Sattayasamitsathit, S. Balasubramanian, J. R. Windmiller, C. Dao, J. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1623–1624.
- [8] a) A. Ghosh, P. Fischer, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2243–2245; b) S. Tottori, L. Zhang, F. M. Qiu, K. K. Krawczyk, A. Franco-Obregon, B. J. Nelson, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 811–816; c) W. Gao, D. Kagan, O. S. Pak, C. Clawson, S. Campuzano, E. Chuluun-Erdene, E. Shipton, E. E. Fullerton, L. F. Zhang, E. Lauga, J. Wang, *Small* **2012**, *8*, 460–467.
- [9] a) W. Wang, L. A. Castro, M. Hoyos, T. E. Mallouk, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6122–6132; b) W. Wang, S. X. Li, L. Mair, S. Ahmed, T. J. Huang, T. E. Mallouk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3201–3204; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3265–3268; c) V. Garcia-Gradilla, J. Orozco, S. Sattayasamitsathit, F. Soto, F. Kuralay, A. Pourazary, A. Katzenberg, W. Gao, Y. F. Shen, J. Wang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9232–9240.
- [10] a) S. Babel, B. t. Hagen, H. Löwen, *J. Stat. Mech. Theor. Exp.* **2014**, P02011; b) J. A. Cohen, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 068302; c) R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 188305; d) S. Saha, R. Golestanian, S. Ramaswamy, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 062316.
- [11] a) Y. Wang, S. T. Fei, Y. M. Byun, P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Sen, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9926–9927; b) M. Ibele, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3308–3312; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3358–3362; c) M. E. Ibele, P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Sen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4845–4851; d) D. Kagan, S. Balasubramanian, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 503–506; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 523–526; e) A. A. Solovev, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1284–1293; f) Y. Hong, N. M. K. Blackman, N. D. Kopp, A. Sen, D. Velegol, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 178103; g) I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert, L. Bocquet, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 268303; h) J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, P. M. Chaikin, *Science* **2013**, *339*, 936–940; i) W. T. Duan, R. Liu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1280–1283; j) L. Baraban, S. M. Harazim, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5552–5556; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5662–5666; k) S. Hernández-Navarro, P. Tierno, J. Ignés-Mullol, F. Sagués, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10696–10700; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10872–10876.
- [12] W. Wang, T. Y. Chiang, D. Velegol, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10557–10565.
- [13] E. M. Purcell, *Am. J. Phys.* **1977**, *45*, 3–11.
- [14] A. Agarwal, H. Hess, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 252–277.

- [15] A. Jannasch, V. Bormuth, M. Storch, J. Howard, E. Schäffer, *Biophys. J.* **2013**, *104*, 2456–2464.
- [16] W. Qiu, N. D. Derr, B. S. Goodman, E. Villa, D. Wu, W. Shih, S. L. Reck-Peterson, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2012**, *19*, 193–200.
- [17] a) S. Ramachandran, K. H. Ernst, G. D. Bachand, V. Vogel, H. Hess, *Small* **2006**, *2*, 330–334; b) H. Hess, J. Clemmens, D. Qin, J. Howard, V. Vogel, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 235–239.
- [18] a) H. Hess, C. M. Matzke, R. K. Doot, J. Clemmens, G. D. Bachand, B. C. Bunker, V. Vogel, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1651–1655; b) W. J. Walter, S. Diez, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 213–214; c) L. Chen, M. Nakamura, T. D. Schindler, D. Parker, Z. Bryant, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 252–256; d) A. Goel, V. Vogel, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 465–475; e) V. Schroeder, T. Korten, H. Linke, S. Diez, I. Maximov, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3434–3438; f) H. Hess in *Annu. Rev. Biomed. Eng., Bd. 13* (Hrsg.: M. L. Yarmush, J. S. Duncan, M. L. Gray), Annual Reviews, Palo Alto, **2011**, S. 429–450.
- [19] T. Fischer, A. Agarwal, H. Hess, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 162–166.
- [20] J. Bull, A. Hunt, E. Meyhöfer, *Biomed. Microdevices* **2005**, *7*, 21–33.
- [21] T. Nitta, H. Hess, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1337–1342.
- [22] H. S. Muddana, S. Sengupta, T. E. Mallouk, A. Sen, P. J. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2110–2111.
- [23] H. Hess, G. D. Bachand, V. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2110–2116.
- [24] S. Sanchez, A. A. Solovev, Y. Mei, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13144–13145.
- [25] B. Behkam, M. Sitti, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 023902.
- [26] R. Di Leonardo, L. Angelani, D. Dell’Arciprete, G. Ruocco, V. Iebba, S. Schippa, M. P. Conte, F. Mecarini, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 9541–9545.
- [27] S. Martel, *Biomed. Microdevices* **2012**, *14*, 1033–1045.
- [28] V. Magdanz, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6581–6588.
- [29] J. C. Nawroth, H. Lee, A. W. Feinberg, C. M. Ripplinger, M. L. McCain, A. Grosberg, J. O. Dabiri, K. K. Parker, *Nat. Biotechnol.* **2012**, *30*, 792–797.
- [30] S. Sengupta, K. K. Dey, H. S. Muddana, T. Tabouillot, M. E. Ibele, P. J. Butler, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1406–1414.
- [31] R. K. Soong, G. D. Bachand, H. P. Neves, A. G. Olkhovets, H. G. Craighead, C. D. Montemagno, *Science* **2000**, *290*, 1555–1558.
- [32] N. Mano, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11574–11575.
- [33] D. Pantarotto, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2008**, 1533–1535.
- [34] J. Orozco, V. Garcia-Gradilla, M. D’Agostino, W. Gao, A. Cortes, J. Wang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 818–824.
- [35] J. Simmchen, A. Baeza, D. Ruiz, M. J. Esplandiu, M. Vallet-Regí, *Small* **2012**, *8*, 2053–2059.
- [36] R. W. Carlsen, M. Sitti, *Small* **2014**, *10*, 3831–3851.
- [37] S. J. Park, H. Bae, J. Kim, B. Lim, J. Park, S. Park, *Lab Chip* **2010**, *10*, 1706–1711.
- [38] R. Fernandes, M. Zuniga, F. R. Sassine, M. Karakoy, D. H. Gracias, *Small* **2011**, *7*, 588–592.
- [39] a) S. Martel in *Experimental Robotics, Bd. 79* (Hrsg.: O. Khatib, V. Kumar, G. Sukhatme), Springer, Berlin/Heidelberg, **2014**, S. 775–784; b) S. Martel, O. Felfoul, J.-B. Mathieu, A. Chanu, S. Tamaz, M. Mohammadi, M. Mankiewicz, N. Tabatabaei, *Int. J. Robot. Res.* **2009**, *28*, 1169–1182.
- [40] S. Sengupta, D. Patra, I. Ortiz-Rivera, A. Agrawal, S. Shklyae, K. K. Dey, U. Cordova-Figueroa, T. E. Mallouk, A. Sen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 415–422.
- [41] N. Darnton, L. Turner, K. Breuer, H. C. Berg, *Biophys. J.* **2004**, *86*, 1863–1870.
- [42] Y. Tanaka, K. Sato, T. Shimizu, M. Yamato, T. Okano, T. Kitamori, *Lab Chip* **2007**, *7*, 207–212.
- [43] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [44] G. E. Possin, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 772–774.
- [45] D. Al-Mawlawi, C. Z. Liu, M. Moskovits, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 1014–1018.
- [46] B. R. Martin, D. J. Dermody, B. D. Reiss, M. M. Fang, L. A. Lyon, M. J. Natan, T. E. Mallouk, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1021–1025.
- [47] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, *Science* **2001**, *294*, 137–141.
- [48] C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739–1746.
- [49] F. Müller, O. Jessensky, A.-P. Li, K. Nielsch, J. Choi, R. Ji, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, <http://www.mpi-halle.mpg.de/departments2/research-areas/ordered-porous-materials/porous-alumina/abstract/self-organization-lithography/>, **2007**.
- [50] Y. Wang, R. M. Hernandez, D. J. Bartlett, Jr., J. M. Bingham, T. R. Kline, A. Sen, T. E. Mallouk, *Langmuir* **2006**, *22*, 10451–10456.
- [51] W. Gao, K. M. Manesh, J. Hua, S. Sattayasamitsathit, J. Wang, *Small* **2011**, *7*, 2047–2051.
- [52] T. Mirkovic, M. L. Foo, A. C. Arsenault, S. Fournier-Bidoz, N. S. Zacharia, G. A. Ozin, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 565–569.
- [53] J. M. Catchmark, S. Subramanian, A. Sen, *Small* **2005**, *1*, 202–206.
- [54] P. Dhar, T. M. Fischer, Y. Wang, T. E. Mallouk, W. F. Paxton, A. Sen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 66–72.
- [55] T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 159–167.
- [56] R. Laocharoensuk, J. Burdick, J. Wang, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1069–1075.
- [57] U. K. Demirok, R. Laocharoensuk, K. M. Manesh, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9349–9351; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9489–9491.
- [58] M. E. Ibele, Y. Wang, T. R. Kline, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7762–7763.
- [59] R. Liu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20064–20067.
- [60] Z. Fattah, G. Loget, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, L. Bouffier, A. Kuhn, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10562–10566.
- [61] a) T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 744–746; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 754–756; b) J. Burdick, R. Laocharoensuk, P. M. Wheat, J. D. Posner, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8164–8165; c) J. C. Love, A. R. Urbach, M. G. Prentiss, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12696–12697.
- [62] S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, P. Calvo-Marzal, G. U. Flechsig, J. Wang, *Small* **2009**, *5*, 1569–1574.
- [63] P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, D. Kagan, S. Balasubramanian, M. Cardona, G. U. Flechsig, J. Posner, J. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 4509–4511.
- [64] D. Kagan, P. Calvo-Marzal, S. Balasubramanian, S. Sattayasamitsathit, K. M. Manesh, G. U. Flechsig, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12082–12803.
- [65] Y. P. He, J. S. Wu, Y. P. Zhao, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1369–1375.
- [66] L. D. Qin, M. J. Banholzer, X. Y. Xu, L. Huang, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14870–14871.
- [67] C. Casagrande, M. Veyssie, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1988**, *306*, 1423–1425.
- [68] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842–845; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 856–859.
- [69] a) H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir* **1997**, *13*, 1865–1868; b) J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 891–894; c) A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Dugué, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*,

- 3745–3760; d) A. Walther, A. H. E. Muller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194–5261; e) Y. Song, S. W. Chen, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 418–430; f) X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5524–5538; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5630–5644.
- [70] a) B. V. Derjaguin, G. P. Sidorenkov, E. A. Zubashchenkov, E. V. Kiseleva, *Kolloidn. Zh.* **1947**, *9*, 335–347; b) J. L. Anderson, D. C. Prieve, *Sep. Purif. Rev.* **1984**, *13*, 67–103; c) J. L. Anderson, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1989**, *21*, 61–99.
- [71] R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 220801.
- [72] J. R. Howse, R. A. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 048102.
- [73] L. Baraban, D. Makarov, R. Streubel, I. Monch, D. Grimm, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3383–3389.
- [74] C. Kreuter, U. Siems, P. Nielaba, P. Leiderer, A. Erbe, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2013**, *222*, 2923–2939.
- [75] W. Gao, A. Pei, J. Wang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8432–8438.
- [76] F. Z. Mou, C. R. Chen, H. R. Ma, Y. X. Yin, Q. Z. Wu, J. G. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7208–7212; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7349–7353.
- [77] W. Gao, A. Pei, R. F. Dong, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2276–2279.
- [78] G. Loget, J. Roche, A. Kuhn, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5111–5116.
- [79] T.-C. Lee, M. Alarcón-Correa, C. Miksch, K. Hahn, J. G. Gibbs, P. Fischer, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2407–2412.
- [80] R. Glass, M. Moller, J. P. Spatz, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1153–1160.
- [81] a) K. Robbie, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1460–1465; b) Y. P. Zhao, D. X. Ye, G. C. Wang, T. M. Lu, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 351–354.
- [82] M. Xuan, J. Shao, X. Lin, L. Dai, Q. He, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2255–2260.
- [83] S. Huh, J. W. Wiench, J. C. Yoo, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4247–4256.
- [84] J. G. Gibbs, N. A. Fragnito, Y. P. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 253107.
- [85] a) J. G. Gibbs, Y. P. Zhao, *Small* **2010**, *6*, 1656–1662; b) J. G. Gibbs, Y. P. Zhao, *Small* **2009**, *5*, 2304–2308.
- [86] W. J. Huang, M. Manjare, Y. P. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21590–21596.
- [87] P. Tierno, R. Albalat, F. Sagues, *Small* **2010**, *6*, 1749–1752.
- [88] L. F. Valadares, Y.-G. Tao, N. S. Zacharia, V. Kitaev, F. Galembeck, R. Kapral, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 565–572.
- [89] Y. Y. Hong, D. Velegol, N. Chaturvedi, A. Sen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1423–1435.
- [90] S. Wang, N. Wu, *Langmuir* **2014**, *30*, 3477–3486.
- [91] D. A. Wilson, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 268–274.
- [92] W. Gao, M. D'Agostino, V. Garcia-Gradilla, J. Orozco, J. Wang, *Small* **2013**, *9*, 467–471.
- [93] W. Gao, X. M. Feng, A. Pei, Y. E. Gu, J. X. Li, J. Wang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4696–4700.
- [94] A. Sen, M. Ibele, Y. Hong, D. Velegol, *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 15–27.
- [95] H. Ke, S. R. Ye, R. L. Carroll, K. Showalter, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5462–5467.
- [96] S. Ebbens, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, R. Golestanian, J. R. Howse, *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 015304.
- [97] S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Langmuir* **2011**, *27*, 12293–12296.
- [98] R. A. Pavlick, S. Sengupta, T. McFadden, H. Zhang, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9374–9377; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9546–9549.
- [99] S. Ebbens, M. H. Tu, J. R. Howse, R. Golestanian, *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 020401.
- [100] L. Baraban, M. Tasinkevych, M. N. Popescu, S. Sanchez, S. Dietrich, O. G. Schmidt, *Soft Matter* **2012**, *8*, 48–52.
- [101] L. Baraban, D. Makarov, O. G. Schmidt, G. Cuniberti, P. Leiderer, A. Erbe, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1332–1336.
- [102] A. I. Campbell, S. J. Ebbens, *Langmuir* **2013**, *29*, 14066–14073.
- [103] H. Zhang, W. T. Duan, L. Liu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15734–15737.
- [104] X. Zheng, B. ten Hagen, A. Kaiser, M. L. Wu, H. H. Cui, Z. Silber-Li, H. Lowen, *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 032304.
- [105] M. L. Wu, H. Y. Zhang, X. Zheng, H. H. Cui, *AIP Adv.* **2014**, *4*, 031326.
- [106] J. Simmchen, V. Magdanz, S. Sanchez, S. Chokmaviroj, D. Ruiz-Molina, A. Baeza, O. G. Schmidt, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20334–20340.
- [107] J. L. Chen, H. Y. Zhang, X. Zheng, H. H. Cui, *AIP Adv.* **2014**, *4*, 031325.
- [108] P. M. Wheat, N. A. Marine, J. L. Moran, J. D. Posner, *Langmuir* **2010**, *26*, 13052–13055.
- [109] A. Brown, W. Poon, *Soft Matter* **2014**, *10*, 4016–4027.
- [110] S. Ebbens, D. A. Gregory, G. Dunderdale, J. R. Howse, Y. Ibrahim, T. B. Liverpool, R. Golestanian, *Europhys. Lett.* **2014**, *106*, 58003.
- [111] A. Agrawal, K. K. Dey, A. Paul, S. Basu, A. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2797–2801.
- [112] J. G. Gibbs, Y. P. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163104.
- [113] M. Manjare, B. Yang, Y. P. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 128305.
- [114] Y. J. Wu, Z. G. Wu, X. K. Lin, Q. He, J. B. Li, *ACS Nano* **2012**, *6*, 10910–10916.
- [115] B.-E. Pinchasik, H. Möhwald, A. G. Skirtach, *Small* **2014**, *10*, 2670–2677.
- [116] J. Vicario, R. Eelkema, W. R. Browne, A. Meetsma, R. M. La Crois, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2005**, 3936–3938.
- [117] H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2719–2722.
- [118] a) M. N. Popescu, S. Dietrich, G. Oshanin, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194702; b) W. E. Usual, M. N. Popescu, S. Dietrich, M. Tasinkevych, *arXiv* **2014**, 1407.3216v1401 [cond-mat.soft].
- [119] M. N. Popescu, M. Tasinkevych, S. Dietrich, *Europhys. Lett.* **2011**, *95*, 28004.
- [120] M. N. Popescu, S. Dietrich, M. Tasinkevych, J. Ralston, *Eur. Phys. J. E* **2010**, *31*, 351–367.
- [121] a) M. Albrecht, G. H. Hu, I. L. Guhr, T. C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer, G. Schatz, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 203–206; b) T. C. Ulbrich, C. Bran, D. Makarov, O. Hellwig, J. D. Risner-Jamtegaard, D. Yaney, H. Rohrmann, V. Neu, M. Albrecht, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 054421.
- [122] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga, M. Sano, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 268302.
- [123] B. Qian, D. Montiel, A. Bregulla, F. Cichos, H. Yang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1420–1429.
- [124] G. Loget, A. Kuhn, *Discovering the Future of Molecular Sciences* (Hrsg.: B. Pignataro), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 349–378.
- [125] S. J. Wang, F. D. Ma, H. Zhao, N. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4560–4569.
- [126] G. Volpe, I. Buttinoni, D. Vogt, H. J. Kummerer, C. Bechinger, *Soft Matter* **2011**, *7*, 8810–8815.
- [127] I. Buttinoni, G. Volpe, F. Kümmel, G. Volpe, C. Bechinger, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 284129.
- [128] M. S. Baker, V. Yadav, A. Sen, S. T. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10295–10299; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10485–10489.
- [129] A. A. Solovev, Technische Universität Chemnitz, **2012**.
- [130] S. Harazim, Technische Universität Chemnitz, **2012**.
- [131] A. A. Solovev, Y. F. Mei, E. B. Urena, G. S. Huang, O. G. Schmidt, *Small* **2009**, *5*, 1688–1692.
- [132] S. M. Harazim, W. Xi, C. K. Schmidt, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2878–2884.



- [133] Y. F. Mei, G. S. Huang, A. A. Solovev, E. B. Urena, I. Moench, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4085–4090.
- [134] O. G. Schmidt, K. Eberl, *Nature* **2001**, *410*, 168–168.
- [135] a) C. S. Martinez-Cisneros, S. Sanchez, W. Xi, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2219–2224; b) C. C. B. Bufon, J. D. A. Espinoza, D. J. Thurmer, M. Bauer, C. Deneke, U. Zschieschang, H. Klauk, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3727–3733; c) D. Grimm, C. C. B. Bufon, C. Deneke, P. Atkinson, D. J. Thurmer, F. Schaffel, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 213–218; d) D. J. Thurmer, C. C. B. Bufon, C. Deneke, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3704–3709.
- [136] V. Linder, B. D. Gates, D. Ryan, B. A. Parviz, G. M. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 730–736.
- [137] a) V. Magdanz, G. Stoychev, L. Ionov, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2673–2677; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2711–2715; b) G. Stoychev, S. Turcaud, J. W. C. Dunlop, L. Ionov, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2295–2300; c) W. Xi, C. K. Schmidt, S. Sanchez, D. H. Gracias, R. E. Carazo-Salas, S. P. Jackson, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4197–4204.
- [138] a) N. Bassik, A. Brafman, A. M. Zarafshar, M. Jamal, D. Luvsanjav, F. M. Selaru, D. H. Gracias, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16314–16317; b) J. S. Randhawa, T. G. Leong, N. Bassik, B. R. Benson, M. T. Jochmans, D. H. Gracias, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17238–17239.
- [139] S. Sanchez, A. N. Ananth, V. M. Fomin, M. Viehriig, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14860–14863.
- [140] S. Sanchez, A. A. Solovev, S. M. Harazim, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 701–703.
- [141] a) L. Soler, V. Magdanz, V. M. Fomin, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9611–9620; b) L. Soler, C. Martinez-Cisneros, A. Swiersy, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Lab Chip* **2013**, *13*, 4299–4303.
- [142] S. Sanchez, A. A. Solovev, S. M. Harazim, C. Deneke, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 367–370.
- [143] A. A. Solovev, W. Xi, D. H. Gracias, S. M. Harazim, C. Deneke, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1751–1756.
- [144] G. J. Zhao, A. Ambrosi, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1219–1223.
- [145] K. Yao, M. Manjare, C. A. Barrett, B. Yang, T. T. Salguero, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2204–2208.
- [146] J. X. Li, J. Zhang, W. Gao, G. S. Huang, Z. F. Di, R. Liu, J. Wang, Y. F. Mei, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3715–3721.
- [147] J. Li, Z. Liu, G. Huang, Z. An, G. Chen, J. Zhang, M. Li, R. Liu, Y. Mei, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e94.
- [148] a) G. J. Zhao, A. Ambrosi, M. Pumera, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1319–1324; b) W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11862–11864.
- [149] W. Gao, S. Sattayasamitsathit, A. Uygun, A. Pei, A. Ponedal, J. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 2447–2453.
- [150] J. Orozco, A. Cortes, G. Z. Cheng, S. Sattayasamitsathit, W. Gao, X. M. Feng, Y. F. Shen, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5336–5339.
- [151] W. Gao, A. Uygun, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 897–900.
- [152] G. J. Zhao, M. Pumera, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3963–3966.
- [153] a) A. A. Solovev, S. Sanchez, M. Pumera, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2430–2435; b) Y. F. Mei, A. A. Solovev, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2109–2119.
- [154] G. J. Zhao, M. Viehriig, M. Pumera, *Lab Chip* **2013**, *13*, 1930–1936.
- [155] G. J. Zhao, N. T. Nguyen, M. Pumera, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7277–7283.
- [156] H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 128–130.
- [157] H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16756–16759.
- [158] G. J. Zhao, S. Sanchez, O. G. Schmidt, M. Pumera, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2909–2914.
- [159] H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17277–17280.
- [160] a) G. J. Zhao, H. Wang, B. Khezri, R. D. Webster, M. Pumera, *Lab Chip* **2013**, *13*, 2937–2941; b) W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco, J. Wang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8909–8914.
- [161] H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5268–5274.
- [162] M. Manjare, B. Yang, Y. P. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4657–4665.
- [163] J. Li, G. Huang, M. Ye, M. Li, R. Liu, Y. Mei, *Nanoscale* **2011**, *3*, 5083–5089.
- [164] V. M. Fomin, M. Hippler, V. Magdanz, L. Soler, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *IEEE Trans. Robot.* **2014**, *30*, 40–48.
- [165] L. Li, J. Wang, T. Li, W. Song, G. Zhang, *Soft Matter* **2014**, *10*, 7511–7518.
- [166] a) I. S. M. Khalil, V. Magdanz, S. Sanchez, O. G. Schmidt, S. Misra, *2013 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems* (Hrsg.: N. Amato), IEEE, New York, **2013**, S. 2035–2040; b) I. S. M. Khalil, V. Magdanz, S. Sanchez, O. G. Schmidt, S. Misra, *IEEE Trans. Robot.* **2014**, *30*, 49–58; c) I. S. M. Khalil, V. Magdanz, S. Sanchez, O. G. Schmidt, S. Misra, *Plos One* **2014**, *9*, e83053.
- [167] I. S. M. Khalil, V. Magdanz, S. Sanchez, O. G. Schmidt, S. Misra, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 172404.
- [168] A. A. Solovev, E. J. Smith, C. C. B. Bufon, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10875–10878; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11067–11070.
- [169] L. Restrepo-Pérez, L. Soler, C. S. Martínez-Cisneros, S. Sánchez, O. G. Schmidt, *Lab Chip* **2014**, *14*, 1515–1518.
- [170] T. Xu, F. Soto, W. Gao, V. Garcia-Gradilla, J. Li, X. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8552–8555.
- [171] A. Kaiser, H. H. Wensink, H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 268307.
- [172] a) S. E. Hulme, W. R. DiLuzio, S. S. Shevkoplyas, L. Turner, M. Mayer, H. C. Berg, G. M. Whitesides, *Lab Chip* **2008**, *8*, 1888–1895; b) I. Berdakin, Y. Jeyaram, V. V. Moshchalkov, L. Venken, S. Dierckx, S. J. Vanderleyden, A. V. Silhanek, C. A. Condat, V. I. Marconi, *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 052702; c) I. Berdakin, A. V. Silhanek, H. N. M. Cortez, V. I. Marconi, C. A. Condat, *Cent. Eur. J. Phys.* **2013**, *11*, 1653–1661; d) A. Guidobaldi, Y. Jeyaram, I. Berdakin, V. V. Moshchalkov, C. A. Condat, V. I. Marconi, L. Giojalas, A. V. Silhanek, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 032720.
- [173] L. Restrepo-Pérez, L. Soler, C. S. Martínez-Cisneros, S. Sánchez, O. G. Schmidt, *Lab Chip* **2014**, *14*, 2914–2917.
- [174] S. Sundararajan, P. E. Lammert, A. W. Zudans, V. H. Crespi, A. Sen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1271–1276.
- [175] S. Sundararajan, S. Sengupta, M. E. Ibele, A. Sen, *Small* **2010**, *6*, 1479–1482.
- [176] D. Kagan, R. Laocharoensuk, M. Zimmerman, C. Clawson, S. Balasubramanian, D. Kong, D. Bishop, S. Sattayasamitsathit, L. F. Zhang, *J. Wang, Small* **2010**, *6*, 2741–2747.
- [177] S. Sanchez, A. A. Solovev, S. Schulze, O. G. Schmidt, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698–700.
- [178] a) G. J. Zhao, S. Sanchez, O. G. Schmidt, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10090–10092; b) G. J. Zhao, H. Wang, S. Sanchez, O. G. Schmidt, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5147–5149.
- [179] S. Campuzano, D. Kagan, J. Orozco, J. Wang, *Analyst* **2011**, *136*, 4621–4630.

- [180] D. Kagan, S. Campuzano, S. Balasubramanian, F. Kuralay, G. U. Flechsig, J. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2083–2087.
- [181] J. Orozco, S. Campuzano, D. Kagan, M. Zhou, W. Gao, J. Wang, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7962–7969.
- [182] S. Balasubramanian, D. Kagan, C. M. J. Hu, S. Campuzano, M. J. Lobo-Castanon, N. Lim, D. Y. Kang, M. Zimmerman, L. F. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161–4164; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4247–4250.
- [183] S. Campuzano, J. Orozco, D. Kagan, M. Guix, W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. C. Claussen, A. Merkoci, J. Wang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 396–401.
- [184] F. Kuralay, S. Sattayasamitsathit, W. Gao, A. Uygün, A. Katzenberg, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15217–15220.
- [185] M. García, J. Orozco, M. Guix, W. Gao, S. Sattayasamitsathit, A. Escarpa, A. Merkoci, J. Wang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1325–1331.
- [186] a) L. Soler, S. Sanchez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 7175–7182; b) J. Orozco, G. Z. Cheng, D. Vilela, S. Sattayasamitsathit, R. Vazquez-Duhalt, G. Valdes-Ramirez, O. S. Pak, A. Escarpa, C. Y. Kan, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13276–13279; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13518–13521; c) J. Orozco, B. Jurado-Sánchez, G. Wagner, W. Gao, R. Vazquez-Duhalt, S. Sattayasamitsathit, M. Galarnyk, A. Cortés, D. Saintillan, J. Wang, *Langmuir* **2014**, *30*, 5082–5087.
- [187] E. Morales-Narváez, M. Guix, M. Medina-Sánchez, C. C. Mayorga-Martínez, A. Merkoçi, *Small* **2014**, *10*, 2542–2548.
- [188] W. Xi, A. A. Solovev, A. N. Ananth, D. H. Gracias, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1294–1297.
- [189] D. Kagan, M. J. Benchimol, J. C. Claussen, E. Chuluun-Erdene, S. Esener, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7519–7522; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7637–7640.
- [190] T. G. Leong, C. L. Randall, B. R. Benson, N. Bassik, G. M. Stern, D. H. Gracias, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 703–708.
- [191] R. Mhanna, F. Qiu, L. Zhang, Y. Ding, K. Sugihara, M. Zenobi-Wong, B. J. Nelson, *Small* **2014**, *10*, 1953–1957.
- [192] M. A. Zeeshan, S. Pane, S. K. Youn, E. Pellicer, S. Schuerle, J. Sort, S. Fusco, A. M. Lindo, H. G. Park, B. J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 823–831.
- [193] S. Ahmed, W. Wang, L. O. Mair, R. D. Fraleigh, S. X. Li, L. A. Castro, M. Hoyos, T. J. Huang, T. E. Mallouk, *Langmuir* **2013**, *29*, 16113–16118.
- [194] V. Yadav, J. D. Freedman, M. Grinstaff, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10997–11001; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11203–11207.
- [195] a) L. Abdelmohsen, F. Peng, Y. F. Tu, D. A. Wilson, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2395–2408; b) W. Gao, J. Wang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10486–10494.
- [196] T. R. Kline, W. F. Paxton, Y. Wang, D. Velegol, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17150–17151.
- [197] A. A. Farniya, M. J. Esplandiu, D. Reguera, A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 168301.
- [198] V. Yadav, H. Zhang, R. Pavlick, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15688–15691.
- [199] A. A. Solovev, S. Sanchez, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10131–10135.
- [200] H. Zhang, K. Yeung, J. S. Robbins, R. A. Pavlick, M. Wu, R. Liu, A. Sen, S. T. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2400–2404; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2450–2454.
- [201] I.-K. Jun, H. Hess, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4823–4825.
- [202] J. Wu, S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, S. Campuzano, J. Wang, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 36.
- [203] M. Zhang, X. Xie, M. Tang, C. S. Criddle, Y. Cui, S. X. Wang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1866.
- [204] G. Zhao, T. H. Seah, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12020–12026.
- [205] M. Guix, J. Orozco, M. Garcia, W. Gao, S. Sattayasamitsathit, A. Merkoci, A. Escarpa, J. Wang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4445–4451.
- [206] J. G. S. Moo, H. Wang, G. J. Zhao, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4292–4296.
- [207] K. K. Dey, S. Bhandari, D. Bandyopadhyay, S. Basu, A. Chattopadhyay, *Small* **2013**, *9*, 1916–1920.
- [208] W. Gao, J. Wang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 3170–3180.
- [209] E. L. K. Chng, G. J. Zhao, M. Pumera, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2119–2124.
- [210] G. J. Zhao, B. Khezri, S. Sanchez, O. G. Schmidt, R. D. Webster, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9125–9127.
- [211] S. K. Sailapu, A. Chattopadhyay, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1521–1524; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1547–1550.
- [212] S. Giudicatti, S. M. Marz, L. Soler, A. Madani, M. R. Jorgensen, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5892–5901.