

## 微纳 4D 打印研究进展

张铭铎<sup>1</sup>, 邓春三<sup>1</sup>, 范旭浩<sup>1</sup>, 张泽旭<sup>1</sup>, 陈阿君<sup>1</sup>, 陶宇峰<sup>3</sup>, 刘耘呈<sup>1</sup>,  
焦玢璋<sup>1</sup>, 高辉<sup>1,2</sup>, 熊伟<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>华中科技大学武汉光电国家研究中心光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074;

<sup>2</sup>光谷实验室, 湖北 武汉 430074;

<sup>3</sup>江苏大学微纳光电子与太赫兹技术研究院, 江苏 镇江 212013

**摘要** 微纳 4D 打印是微纳 3D 打印和智能响应材料的结合, 在三维静态结构的基础上增加了材料在刺激响应下变化的新维度, 为复杂微纳结构的动态调控开辟了新的路径。具有刺激响应能力的动态微纳器件在微创医学、柔性电子、光场调控等领域都有广阔的应用前景, 是微纳领域的研究热点。综述了近年来微纳 4D 打印领域重要的研究进展和代表性的研究成果, 介绍了用于微纳 4D 打印的典型加工技术和材料体系, 系统总结了近年来磁场响应、溶剂响应、pH 响应、温度响应、光响应等方面的工作, 介绍了微纳 4D 打印技术在生物医学、微机器人等领域的应用现状和发展趋势。最后讨论分析了微纳 4D 打印技术当前所面临的挑战和下一步研究的重点方向。

**关键词** 激光技术; 微纳制造; 飞秒激光; 4D 打印; 智能材料

中图分类号 V261.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1002701

### 1 引言

2013 年, Tibbits 等<sup>[1-2]</sup>首次提出了 4D 打印的概念, 即在 3D 打印的基础上增加了时间维度, 三维物体的形状、功能等特性能够响应预定的外部刺激而随时间发生变化。相较于 3D 打印的静态结构, 基于 4D 打印技术得到的形状、功能等特性可变的动态器件进一步提高了功能器件适应复杂环境的能力和多功能集成度。宏观 4D 打印近年来已经取得了不俗的成就<sup>[3-7]</sup>, 微纳 4D 打印却正处于发展的初期。微纳 4D 打印, 顾名思义, 是一种将微纳尺度 3D 打印技术与智能响应材料结合, 用于制备亚毫米直至纳米级的刺激响应动态器件的技术。从宏观领域到微纳领域, 由于物理尺度的缩小, 微纳器件对刺激的响应程度、响应形式和灵敏性都有显著差异, 并伴随新颖物理现象的产生。得益于尺度的差异性, 微纳 4D 打印技术在生物医学<sup>[8-11]</sup>、微机械<sup>[12]</sup>等领域具有极佳的应用前景, 因而受到国内外研究人员

的广泛关注。

高精度制造是微纳 4D 打印研究的基础<sup>[13-14]</sup>, 目前主要通过紫外光光刻<sup>[15]</sup>、电子束曝光<sup>[16]</sup>、面投影微立体光刻<sup>[17]</sup>等方式实现微纳结构的成型。基于双光子吸收效应的飞秒激光直写技术以其数十纳米级的制造精度、任意三维结构加工的能力而成为备受关注的技术之一<sup>[12]</sup>。另一方面, 智能材料是微纳结构实现刺激响应的关键, 在宏观 4D 打印工作的基础上, 微纳 4D 打印技术形成了以智能水凝胶、液晶弹性体、形状记忆聚合物和生物基材料为代表的材料体系<sup>[18]</sup>。致动方法是微纳 4D 打印研究的核心内容之一, 常用的致动方法是通过材料对溶剂<sup>[19]</sup>、pH 值<sup>[20]</sup>、温度<sup>[21]</sup>等刺激的接触响应实现的, 以磁场和光场为代表的远程刺激响应赋予了微纳器件更多样化的运动形式和更高的集成度<sup>[22]</sup>。同时, 实际应用需求(如生物领域中对单细胞的精准操纵、医学领域中对药物的靶向释放、极端制造领域中对微小物体的精确组装、光学领域中对光场的精准调控

收稿日期: 2021-12-06; 修回日期: 2022-01-10; 录用日期: 2022-01-20

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1105400)、国家自然科学基金(61774067, 61805094)

通信作者: \*weixiong@hust.edu.cn

等)对微纳尺度动态响应器件的功能化提出了挑战。

本文面向微纳尺度 4D 打印研究领域,介绍了典型的微纳加工技术和常用的材料体系,并从刺激响应类型的角度出发,综述了该领域的最新进展,展示了利用该技术实现的部分具体应用,最后对该领域进行了总结和展望,希望该综述为以后的相关微纳 4D 打印研究提供参考。

## 2 微纳 4D 打印的加工技术与材料

### 2.1 加工技术

目前,微纳 4D 打印主要涉及的加工技术包括紫外光光刻(UV Lithography)<sup>[15]</sup>、直接墨水书写<sup>[23]</sup>(Direct Ink Writing, DIW)、面投影微立体光刻<sup>[17]</sup>(Projection Micro-Stereolithography, P $\mu$ SL)和飞秒激光双光子聚合<sup>[24]</sup>(Two-Photon Polymerization, TPP)等。紫外光光刻作为一种成熟的微纳制造方法,可以通过高精度的掩模板实现大规模二维结构的高精度加工,目前已报道的用于动态微器件制造的工艺的加工分辨率可达到

180 nm<sup>[15]</sup>。但该方法受限于高精度掩模板的长制作周期和高昂价格,难以推广应用于微纳 4D 打印的前沿探索研究中。无掩模光刻技术通过使用数字微镜阵列(Digital Micromirror Devices, DMD)替代高精度实体掩模,可以有效降低研发过程中的迭代成本,小型商用设备的加工分辨率可达到 600 nm,但该技术仍需通过多次套刻实现三维结构的堆叠加工,工艺步骤繁复且结构形状受限。直接墨水书写是将黏性流体材料通过喷嘴直接挤出成型,尤其适用于多材料加工。同时挤出式成型方法对材料种类的选择更为自由,但其加工分辨率受限于喷嘴直径及材料的流体性质,该方法分辨率通常在 100~200  $\mu\text{m}$  之间<sup>[25]</sup>,已报道的高精度微型喷嘴可以实现 10  $\mu\text{m}$  分辨率的加工<sup>[26]</sup>。面投影微立体光刻原理是利用数字微镜阵列逐层投影紫外光以对材料进行固化,商用产品中产品分辨率为 2~25  $\mu\text{m}$ ,这一方法兼顾了传统光刻与三维加工的特点,是微米级制造的一种高效率的方法<sup>[25,27]</sup>。上述加工技术的总结如表 1 所示,示意图如图 1 所示。

表 1 常用于微纳 4D 打印的加工技术总结

Table 1 Summary of manufacturing technologies commonly used in micro/nano 4D printing

| Method                             | Resolution            | Complex structure forming capability | Feature  | Representative research or product |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|------------------------------------|
| UV lithography                     | ~10 nm                | No                                   | Mature technological process; expensive equipment; being suitable for batch manufacturing  | TWINSKAN NEX; 3600D                |
| Maskless lithography               | 0.6~3 $\mu\text{m}$   | No                                   | Mature technological process; being suitable for small-batch manufacturing   | MicroWriter ML3                    |
| Direct ink writing                 | 100~200 $\mu\text{m}$ | Yes                                  | Wide range of material systems; being used commonly in biomaterial manufacturing and multi material manufacturing; being suitable for machining sub-millimeter structure | Ref. [25]                          |
| Projection micro-stereolithography | 2~25 $\mu\text{m}$    | Yes                                  | Flexible machining of arbitrary three-dimensional structure; being suitable for machining micron and sub-millimeter structures   | NanoArch S130                      |
| 3D E-beam lithography              | ~15 nm                | Yes                                  | High resolution; only a few materials available for manufacturing; being suitable for manufacturing sub-micron structure   | Ref. [31]                          |

(续表)

| Method                    | Resolution | Complex structure forming capability | Feature   | Representative research or product |
|---------------------------|------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|
| Two-photon polymerization | 30 nm–1 μm | Yes                                  | Flexible machining of arbitrary three-dimensional structure; being suitable for manufacturing sub-micron to sub-millimeter structures | Refs. [28] and [29]                |

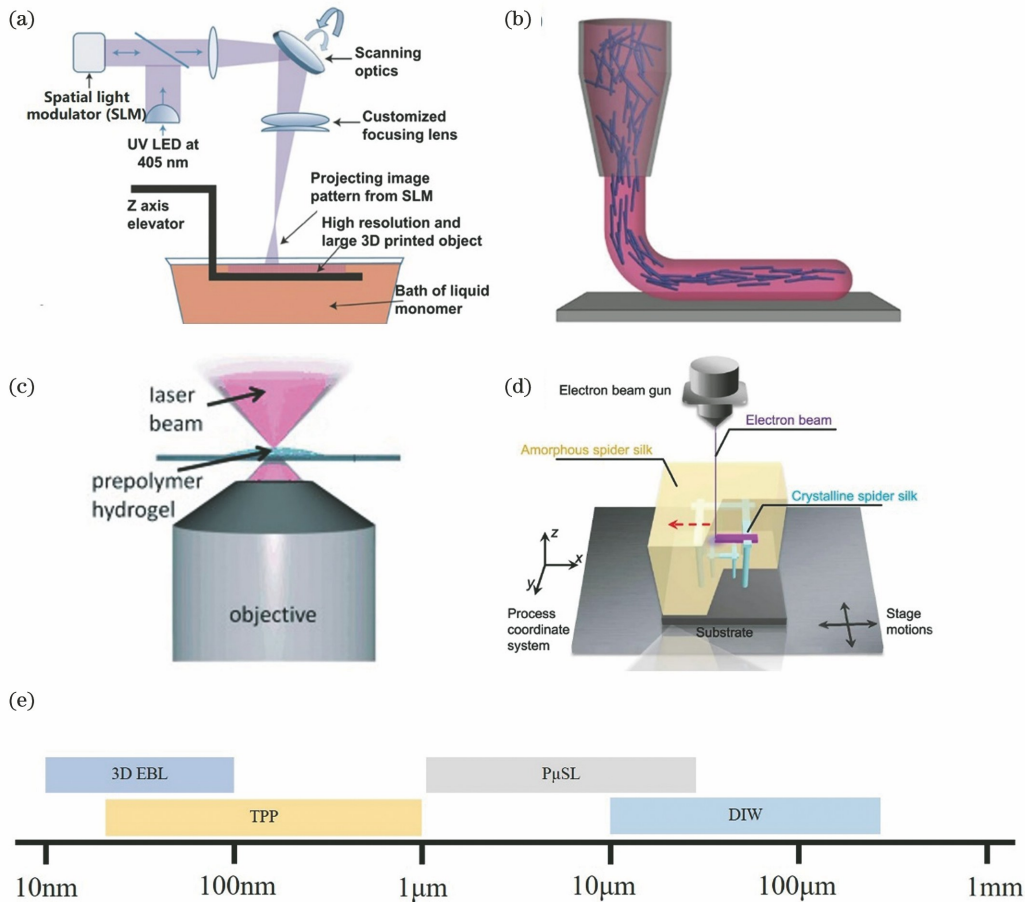


图 1 常用于微纳 4D 打印的加工技术示意图。(a) PμSL<sup>[32]</sup>; (b) DIW<sup>[23]</sup>; (c) TPP<sup>[33]</sup>; (d) 3D EBL<sup>[31]</sup>; (e) 上述几种技术加工分辨率范围的比较<sup>[25, 27]</sup>

Fig. 1 Schematics of manufacturing techniques commonly used in micro/nano 4D printing. (a) PμSL<sup>[32]</sup>; (b) DIW<sup>[23]</sup>; (c) TPP<sup>[33]</sup>; (d) 3D EBL<sup>[31]</sup>; (e) comparison of processing resolution range of above technologies<sup>[25, 27]</sup>

随着超快激光技术的蓬勃发展,基于双光子吸收效应的飞秒激光双光子聚合技术成为微纳尺度高精度三维加工领域热门的制造技术。双光子吸收是介质吸收两个光子达到激发态的过程。因为双光子聚合只能发生在激光焦点中心处,所以可以获得特征尺寸为 120 nm 的高精度三维结构<sup>[28]</sup>,结合边缘光抑制技术可实现特征尺寸仅为 64 nm 的稳定高精度加工<sup>[29]</sup>。通过控制激光焦点与材料的相对移动,材料沿着焦点扫描的路径聚

合,可以实现任意三维结构的加工<sup>[30]</sup>。此外,基于传统电子束曝光工艺衍生的三维电子束曝光(3D E-Beam Lithography, 3D EBL)技术也可以通过特殊材料随不同加速电压下高能电子能量吸收峰深度的变化,实现亚 15 nm 分辨率的三维加工<sup>[31]</sup>。这些微纳尺度的三维加工技术为制备具有复杂精细结构的智能响应材料搭建了平台,同时也为微纳 4D 器件在复杂环境下的致动控制奠定了基础。

## 2.2 材料体系

智能材料是微纳 4D 打印领域的研究基础,其中不仅涉及到材料对外界刺激的响应能力,同时也需要考虑材料对微纳加工技术的适用性。目前,微

纳 4D 打印领域已经形成了以智能水凝胶<sup>[34]</sup>、液晶弹性体<sup>[35]</sup>、形状记忆聚合物<sup>[36]</sup>和生物基材料<sup>[37]</sup>为代表的材料体系,如图 2 所示。

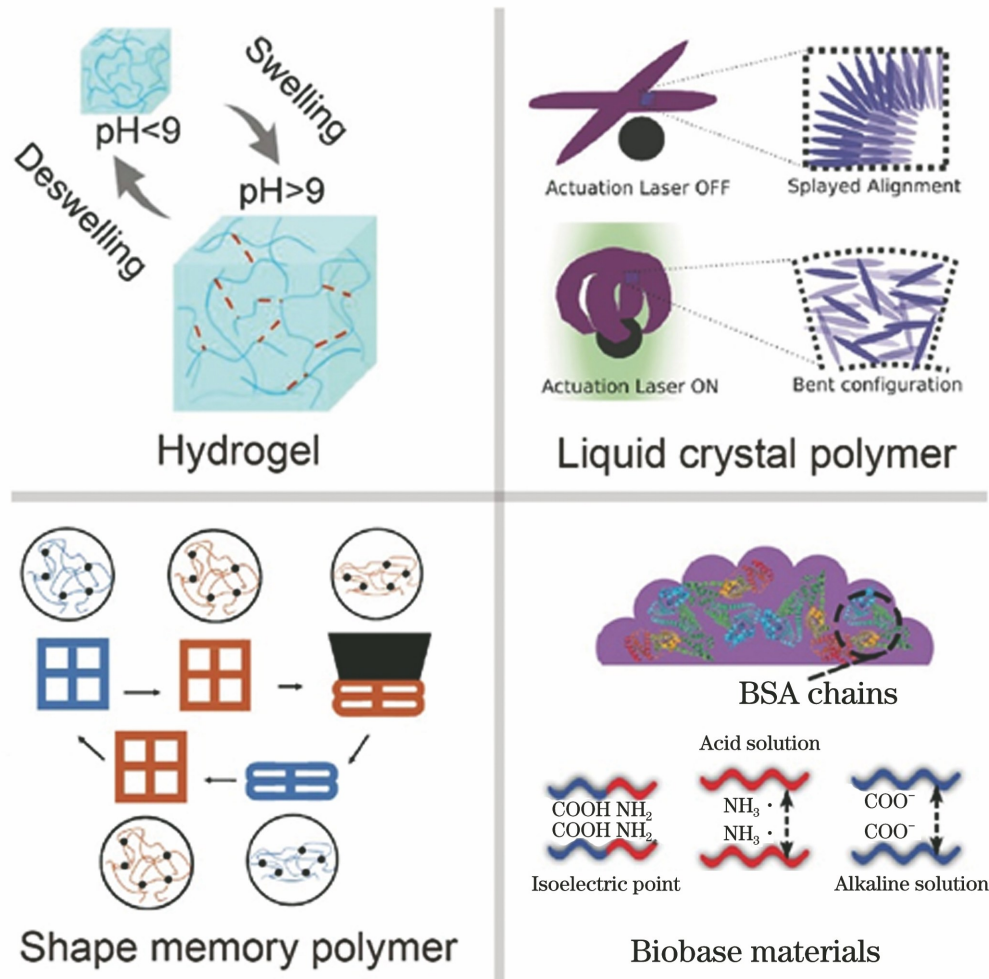


图 2 微纳 4D 打印常用材料<sup>[51, 59-61]</sup>

Fig. 2 Common materials for micro/nano 4D printing <sup>[51, 59-61]</sup>

水凝胶是一种经适度交联而具有三维网络结构、亲水但不溶于水的功能高分子材料<sup>[38]</sup>。通过在交联网络中引入刺激响应性官能团形成的智能水凝胶,能够在温度、磁场和光等外界环境刺激下产生响应性应答,使自身的形状、力学性能或相态等性质发生变化<sup>[39]</sup>。通常情况下,智能水凝胶由三维网络结构的高分子和溶剂组成,高分子网络可以吸收溶剂而发生溶胀。当受到环境刺激时,凝胶内部的高分子网络发生亲疏水性转变,引起凝胶的溶胀或收缩,进而呈现出体积变化。智能水凝胶具有良好的生物相容性和力学性质,这种响应行为可以与体外细胞培养结合,通过制备精细的水凝胶微结构模拟细胞外基质,实现细胞的立体培养。利用凝胶的智能响

应改变细胞生长的微环境,实现三维空间内细胞的特异性培养和研究<sup>[40]</sup>。同时,修饰凝胶分子网络或掺杂功能性的纳米粒子可以增强智能水凝胶的刺激响应能力和力学性能,并被用于制作智能微机械的致动元件<sup>[41]</sup>,实现生物体内的药物定点释放<sup>[42]</sup>、血管疏通<sup>[43]</sup>等功能。

液晶是介于晶体和液体之间的一种特殊状态的物质,既具有液体的流动性,又保留了晶体的有序性。刚性介晶连接在高分子骨架上,并适度交联得到液晶弹性体(Liquid Crystalline Elastomer, LCE)。受到外界刺激时,液晶基元产生相变,同时带动整个聚合物网络的运动。通常 LCE 有以下几种形变方式:1)环境温度升高致使液晶分子由液



晶态向各向同性态变化,产生热致形变现象<sup>[44-46]</sup>; 2)在光的照射下,掺杂在液晶弹性体中的光敏分子发生光化学相变,将光能转化为机械能,从而产生形变<sup>[47-49]</sup>; 3)湿度环境下,一些含有氢键的液晶网络在经碱处理后会产生产生响应性变形<sup>[50]</sup>。近年来,由于变形程度大、可逆且无需特殊环境的特点,液晶弹性体已经被广泛用于4D打印,在微机器人<sup>[51]</sup>、微型夹具<sup>[52]</sup>、微流道<sup>[53]</sup>等微器件方面有着出色的表现。

形状记忆聚合物(Shape Memory Polymer, SMP)作为具有刺激响应的高分子智能材料,得到了研究者广泛的关注和探索。通常,SMP以玻璃化转变温度( $T_g$ )为临界温度,当温度低于玻璃化转变温度时,SMP处于记忆结构形状的固定相,具有较大的模量和硬度;当温度高于玻璃化转变温度时,SMP的物理性质发生巨大变化,模量和硬度均逐渐变小,进而发生软化。因此,通过在大于 $T_g$ 时施加外力,SMP可以被赋予任意的临时形状,当冷却并去除这种外力时,它们的临时形状可以长时间保持,再次加热后,它们会由临时形状恢复到初始形状<sup>[54]</sup>。目前,SMP的刺激响应形式主要以温度为主,但随着纳米材料、高分子材料等的快速发展,具有电致响应、光致响应、磁致响应以及化学响应的SMP逐渐被开发,其具有质量轻、价格低廉、降解性好、变形能力强等优势,已被广泛应用于航空航天、微机器人、微纳光学器件、智能医药等重要领域<sup>[55-58]</sup>。

蛋白质是由氨基酸以“脱水缩合”的方式组成的多肽链经过盘曲折叠形成的具有一定空间结构的物质。由于组成蛋白质的氨基酸种类丰富,氨基酸携带了功能多样的官能团,这些官能团赋予了蛋白质响应外界刺激的功能。作为生物功能执行器的蛋白质成为生物基材料的代表,被广泛用于微纳4D打印中。典型的蛋白质如牛血清蛋白<sup>[59]</sup>,其分子链上存在有羧基和氨基,这两种官能团根据pH值的变化,可以使蛋白质体积发生变化。

### 3 微纳4D打印的致动方法

微纳4D打印的结构致动控制是其实现功能化的关键。本文从外部刺激响应的角度出发,分别总结了近年来磁场、溶剂、pH值、温度和光场致动控制方面的研究进展,阐述了各类型结构对外部刺激的响应原理和致动模式,分析了各致动方法面临的主要挑战和发展趋势。

#### 3.1 磁场响应

磁场致动因具有穿透能力强、驱动距离远和可控性好等优点而被广泛用于微型机器人的驱动和控制<sup>[62]</sup>。现有工作主要集中在刚性微纳机器人的运动驱动和导向的研究上,如螺旋式微纳机器人在低强度旋转磁场的驱动下,可以被远程控制并持续运动穿过不同流体<sup>[63]</sup>。近年来,随着材料成型和磁场控制技术的进步,利用磁场致动实现结构形变的工作成为一个新的发展方向<sup>[64]</sup>。区别于磁致驱动工作中刚性结构在磁场驱动下的运动,磁致形变过程中结构受到外加磁场的非对称磁矩作用,自身产生形状改变。磁致形变过程是在驱动的基础上增加了结构自身形变能力,赋予了磁响应器件更多的控制维度。2016年, Kim等<sup>[65]</sup>利用三维激光直写制备了一种仿草履虫的超微型纤毛机器人,通过在纤毛上沉积镍钛金属层产生磁响应,纤毛在磁场的非轴对称驱动力下摆动。进一步,研究人员通过调节外部磁场,实现了对机器人运动方向和速度的精确控制。在12 mT、60 Hz的磁场驱动下,机器人在水中的最快运动速度可以达到 $340 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,并能够推动微颗粒以进行靶向运输,能够产生如字母“D, G, I, S, T”等形状的运动,如图3(a)所示。

在加工过程中控制结构内的磁畴分布可以使材料以一种可预测的方式变形,并进一步实现丰富的微器件功能。2019年, Cui等<sup>[66]</sup>利用电子束光刻技术制备了微米级的可磁重组机器人,将形状变化指令通过编程的方式输入到微型机器人中,对纳米磁体施加特殊的磁场序列后,可实现微型机器人的形状变化。这项工作构建了一个模块化单元的集合,这些模块化单元可以编程出字母表中的字母和微型“鸟”状模型,并能够在15 mT的磁场驱动下实现可编程的复杂形变,如图3(b)所示。2020年, Jiang等<sup>[66]</sup>报道了一种磁响应液体操纵器,基于飞秒激光直写和柔性转印制造的磁响应微板阵列,实现了在周期性磁场驱动下的水平推进、反重力爬升推进、垂直定点捕获等多种模式的液滴运输。

对结构内部磁场的重塑可以实现对磁致形变过程的二次编程,提高磁驱动结构的重复使用能力和生产效率。2020年, Wang等<sup>[67]</sup>提出了一种基于力学设计的两步微纳加工方法,通过调节磁性纳米颗粒在高弹性微柱基体内的空间分布,实现了对微柱磁致弯曲变形的精准调控。在饱和磁场强度为1.3 T的钕铁硼永磁体驱动下,微柱的磁机械响应范围(即弯曲挠度与微柱原始长度之比)可以在小于

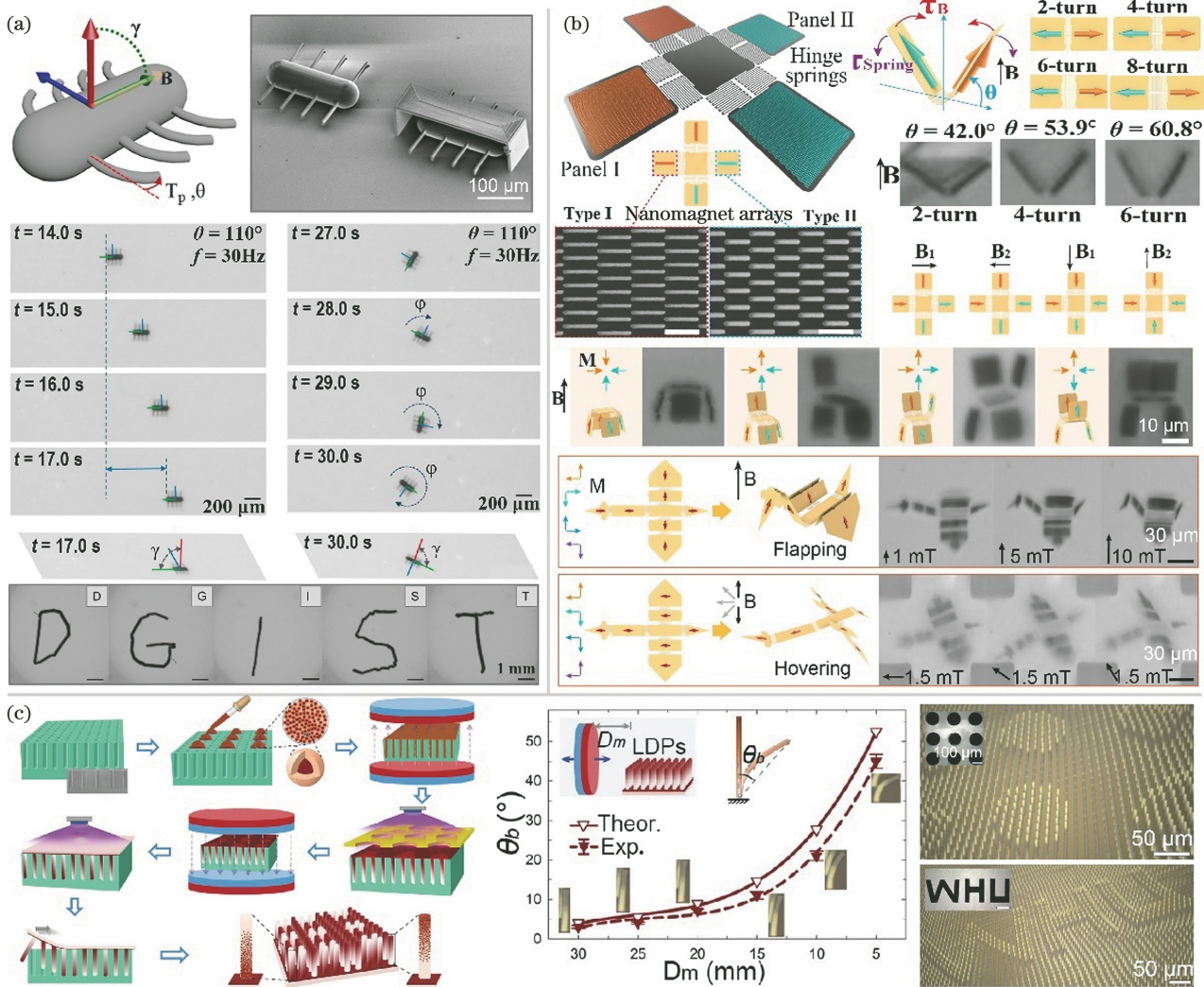


图 3 磁致形变微结构。(a)单向磁场驱动的仿生纤毛微型机器人<sup>[65]</sup>；(b)预编程的纳米磁性编码微型机器人在特殊的磁场序列下产生的形状变化<sup>[16]</sup>；(c)磁性纳米颗粒分布可调的高弹性微柱及图案化微柱阵列<sup>[67]</sup>

Fig. 3 Shape-morphing microstructures actuated by magnetic field. (a) Bionic ciliary microrobots driven by nonreciprocal magnetic field<sup>[65]</sup> ; (b) specific shape transformation of programmed micromachines under applied magnetic field<sup>[16]</sup> ; (c) highly elastic microcolumn and patterned microcolumn arrays with adjustable distribution of magnetic nanoparticles<sup>[67]</sup>

5%到50%的区间内动态调节。结合光掩模辅助模板复制技术,可以将具有不同磁致力学响应的微柱组装成图案化阵列,实现对微柱变形的定点、定量、程序化控制,并在加密印章、定向定轨运输和显微操纵等方面进行了应用演示,如图3(c)所示。2021年,Li等<sup>[68]</sup>报道了一种用于多功能微液滴操纵的微柱阵列,在近红外光和磁场驱动下,微柱能够在倾斜和竖直状态下产生非接触原位的可逆调谐响应,对液滴的多功能操控展示了其精确的响应调节能力。

基于磁响应的微纳4D打印通过控制结构对变化磁场的响应差异,已经可以实现较为复杂的结构形变,实现了纳米级加工精度和结构内磁畴分布的

可编程化控制,但在复杂含磁结构的制备、三维磁畴的分布控制、多结构的集群驱动和功能化应用等方面还面临挑战,同时也需考虑高强度磁场在生物医学应用中的安全性问题。

### 3.2 溶剂响应

微纳4D打印得到的结构通常工作在液体环境或在液体环境下制备而成,因此溶剂环境本身会对微结构产生直接影响,近年来也有一些研究工作针对4D打印的微纳结构在不同种类溶剂中引起的响应进行了研究。由于基体材料含有的氢键可以与特异性分子相互作用,因此针对不同的溶剂,基体材料的吸附和解吸能力具有显著差异。



Lü 等<sup>[69]</sup>在 2018 年报道了一项完全由湿度控制的可编程聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)水凝胶结构。由于聚乙二醇链与水分子之间的氢键作用,成形后的结构表现出优异的吸水特性和高达 10000

次的循环稳定性,结构的溶胀时间和消溶胀时间稳定在 3~4 s。该类似气孔的水凝胶微结构可模拟植物叶片中气孔的打开和关闭功能,如图 4(a)、(b)所示。2021 年本课题组邓春三等<sup>[70]</sup>基于 PEGDA-异

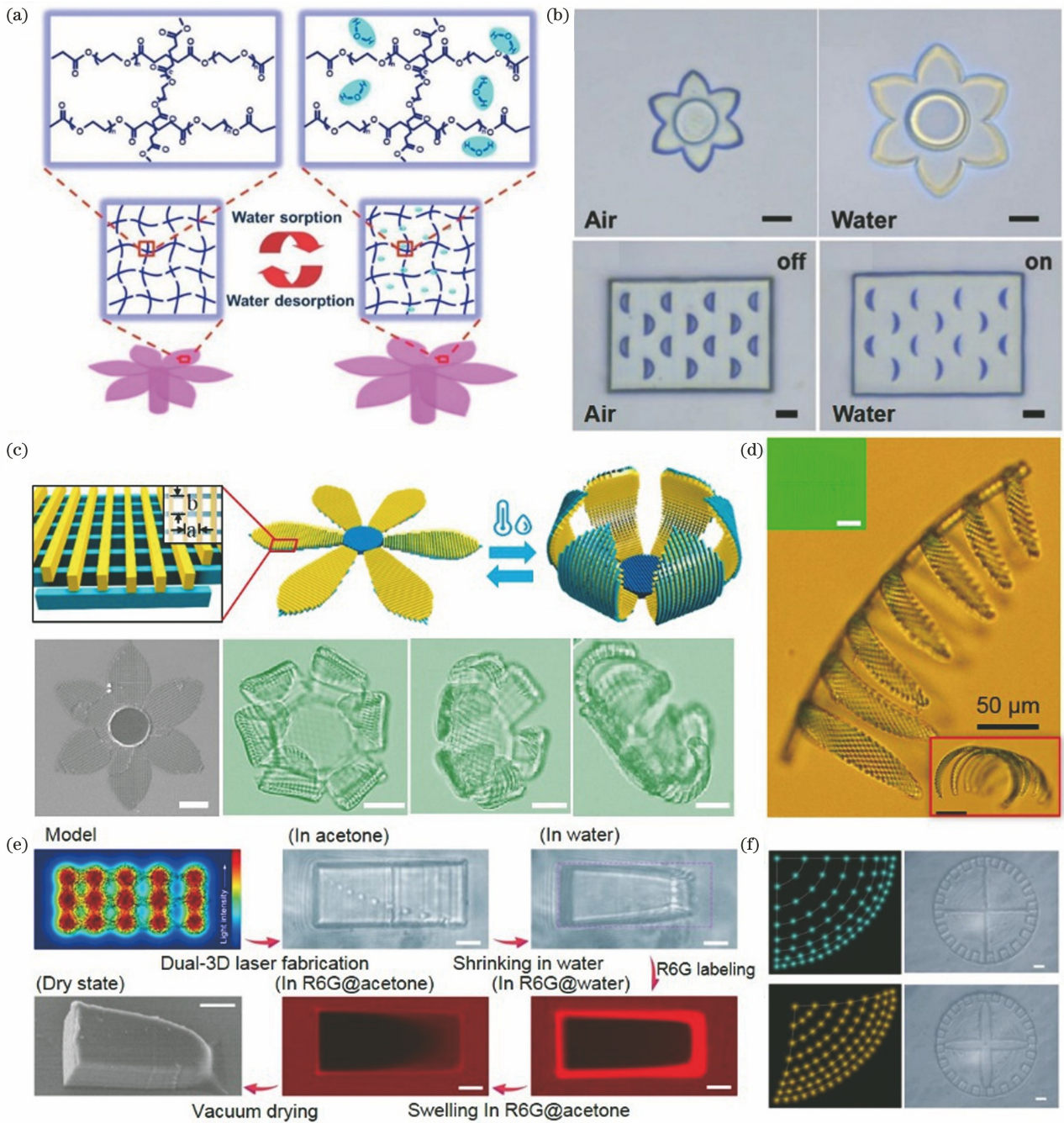


图 4 溶剂响应形变微结构。(a)水溶剂中材料与水分子之间的氢键作用赋予凝胶材料优异的吸水溶胀特性<sup>[69]</sup>; (b)通过切换环境湿度状态,实现微纳结构的自驱动形状转换<sup>[70]</sup>; (c)(d)利用不同微结构成形工艺参数下制造的双层结构,实现水环境下类仿生微结构六叶花瓣、含羞草的可控形变<sup>[70]</sup>; (e)(f)切换溶剂类型实现微结构的形状转换<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Shape-morphing microstructures actuated by solvent. (a) Hydrogen bonding between material and water molecules to endow gel material excellent water absorption and swelling properties<sup>[69]</sup>; (b) self-driving shape conversion of micro-nano structures by switching environmental humidity state<sup>[70]</sup>; (c) (d) double-layer structure manufactured by changing forming parameters to realize controllable deformation of six-leaf petals and mimosa-like bionic microstructures in water environment<sup>[70]</sup>; (e) (f) shape conversion of microstructure realized by switching solvents<sup>[19]</sup>

丙基丙烯酸酯(NIPAM)复合水凝胶进行了不同工艺参数下飞秒激光直写智能水凝胶的研究。对激光直写工艺中的线宽、墙高、溶胀度和机械模量的演变规律进行了详细分析,得到最大体积溶胀率约为0.84和溶胀稳定时间约为3 s的溶剂致动效果,并通过双层结构的不对称性实现了水环境下类仿生微结构含羞草、六叶花瓣的可控形变,如图4(c)、(d)所示。利用单一溶剂控制微纳结构的形状转换往往会限制其适用范围和功能多样性,因此,Zhang等<sup>[19]</sup>利用飞秒激光直写技术制备了基于甲基丙烯酸丁酯和丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的复合光聚合物器件。该器件在具有不同Hildebrand溶解度参数的溶剂如丙酮、水和正己烷中呈现不同的溶胀响应状态,在丙酮溶剂中溶胀恢复过程仅需0.4 s,在正己烷中仅需1 s即可实现30%的体积收缩,进而实现形状的切换,如图4(e)、(f)所示。

目前微纳4D打印结构通常需要在一定的溶剂环境中实现形状、性质转换功能,也是目前其他响应类型的基础响应形式。例如,目前,基于智能水凝胶的工作都是利用额外的刺激响应(温度、光等)激发智能水凝胶中的化学官能团产生相变,进而实现材料对水的吸附/脱附,智能水凝胶局部或整体的含水量变化导致的体积变化产生了编程性的形变。但是,溶剂响应一般只能实现微纳结构的“始”与“末”两种转换结果,难以精准持续调控中间过程,极大限制了微纳结构的功能适应可拓展性。实现响应过程的精准可控将有效拓宽溶剂刺激结构的应用范围。

### 3.3 pH响应

宏观尺度下的pH响应4D打印从材料到致动机制已被深入研究。近年来,pH响应因其具有毫秒级高响应速度和优异的致动幅度等优点,在微纳4D打印领域中受到了广泛的关注。pH变化诱导结构形变的主要原因是聚合物中的羧基在酸性溶液中的去离子化或在碱性溶液中的离子化引起了聚合物链静电力,从而实现了体积的膨胀或收缩。将pH响应用于微纳4D打印,通常是利用聚合物材料[以聚丙烯酸和牛血清蛋白(BSA)为主]交联程度的差异实现可编程各向异性致动。Wei等<sup>[71]</sup>基于对BSA飞秒激光成形过程中激光功率、扫描速度、层间距的优化,实现了BSA微结构的形态可调和pH值在5~13宽范围内的pH响应,制作了具有可逆pH响应特性的具有表情管理能力的熊猫脸形BSA

微浮雕,如图5(a)所示。Xin等<sup>[72]</sup>基于飞秒激光成形过程中体素线间距的不同调控丙烯酸材料的pH响应程度,通过将pH响应临界值调整为9,基于丙烯酸(AAc)材料体系实现了图5(b)所示的蟹爪的微形变“开合”,进行了有针对性的10 μm微粒输送,包括抓取、运输和释放功能。Hu等<sup>[73]</sup>通过控制扫描间距,形成了密度不均匀的BSA网格结构,将pH值由5切换到13后,在约1.5 s内产生了2.6倍的体积膨胀,基于此实现了微机械“手臂”的抓取和释放动作。为了进一步增大4D打印微结构的致动幅度和复杂性,Jin等<sup>[74]</sup>在飞秒激光加工过程中利用激光功率调控材料溶胀度的方式构造了可重构复合微机械,实现了微型支架、微型笼和微型伞等微机械的4D打印。Huang等<sup>[20]</sup>进一步提出模块化积木组装4D打印方式,实现了各种微形态(蜂窝状、卷状和波浪状)的pH致动响应。另外,该课题组Chen等<sup>[75]</sup>在原位仿生运动的基础上,通过对微爬行器的关节进行功率密度编码,构建了运行效率为 $1.1B_L/\text{step}$ 的微爬行致动器,运动效率 $S_D/B_L$ ( $S_D$ 代表步距, $B_L$ 代表体长)与爬行器关节处的厚度比 $M$ ( $M$ 为疏松层厚度,即致密层厚度)具有非线性关系,如图5(c)所示。

除了逐点改变飞秒激光功率的方案,Li等<sup>[76]</sup>利用非对称飞秒贝塞尔光束的动态全息方法,产生了能量不均匀分布的结构光场,从而快速制造了具有不同交联程度的各种形状的微结构。例如利用该方法制造出来的微管在碱性环境( $\text{pH} > 9$ )下发生膨胀,当环境的pH小于9时,结构可在1 s内收缩并弯曲,如图6(a)所示。Lao等<sup>[77]</sup>基于激光打印技术的高度灵活性,提出了一种在相同加工参数下由单一材料生产pH敏感微致动器的简单而灵活的方法。该方法利用飞秒激光两步扫描作用丙烯酸前驱体,尽管采用相同的激光参数,但第二次激光扫描光束会被前次扫描成型的结构散射,从而自发形成异质聚合柱。当pH值变化时,聚合微柱的两侧以不同的速度膨胀,导致整个微柱在0.2 s的时间内发生约 $31^\circ$ 的可逆弯曲,如图6(b)所示。进一步,考虑到单一材料的各向同性响应、自支撑机械强度弱及耐用性和鲁棒性差等因素,Ma等<sup>[78]</sup>基于多材料构建的复合结构将硬体和软体微型机器人的优点结合在一起,以相对坚硬的光聚合物SU-8作为骨架结构,柔软的pH响应蛋白BSA作为智能肌肉,制备了一种具有pH响应特性的微型“蜘蛛”,如图6(c)所示。



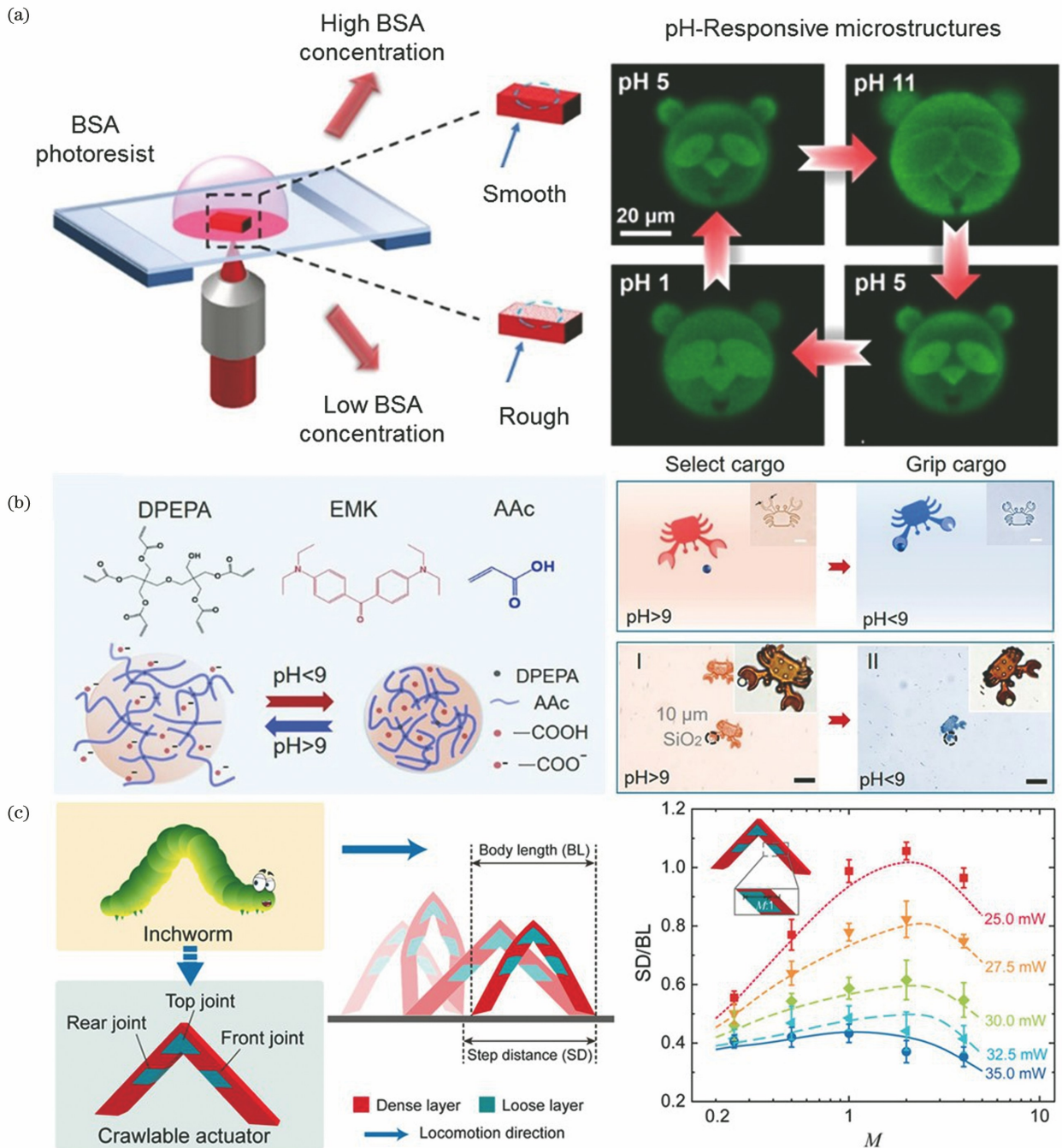


图 5 pH 响应形变微结构。(a)不同 pH 值下,基于 BSA 的可调形态的熊猫脸形微浮雕<sup>[71]</sup>; (b)基于 AAc 的 pH 刺激响应微型“蟹”<sup>[72]</sup>; (c)基于可控微关节结构的 4D 打印微型爬虫<sup>[74]</sup>

Fig. 5 Shape-morphing microstructures actuated by pH. (a) Reversible swelling of BSA-based 3D panda relief in changing pH value<sup>[71]</sup>; (b) shape-morphing microcrab based on AAc<sup>[72]</sup>; (c) 4D-printed microcrawlers with controllable microjoint structures<sup>[74]</sup>

具有 pH 响应特性的生物相容性微纳功能结构正逐步发展并被应用于生物医学、微机器人、药物释放等重要领域。例如,由于体内环境的酸碱度分布差异性,如人类器官胃具有 pH 值为 0.9~1.8 的强酸环境,而其他消化道器官的 pH 环境明显偏于中性,这对于 pH 刺激响应治疗胃部疾病,提高药物利

用率和药物靶向性具有独特的意义。但是,目前依旧存在一定的局限性,比如已报道的智能响应材料能够激发刺激响应的 pH 阈值基本固定,难以调制(例如 AAc 只能在 pH 为 9 左右时实现形态转换),往往仅能实现和溶剂刺激响应方式类似的“始”与“末”两种转换结果,无法实现结构的连续调节。如

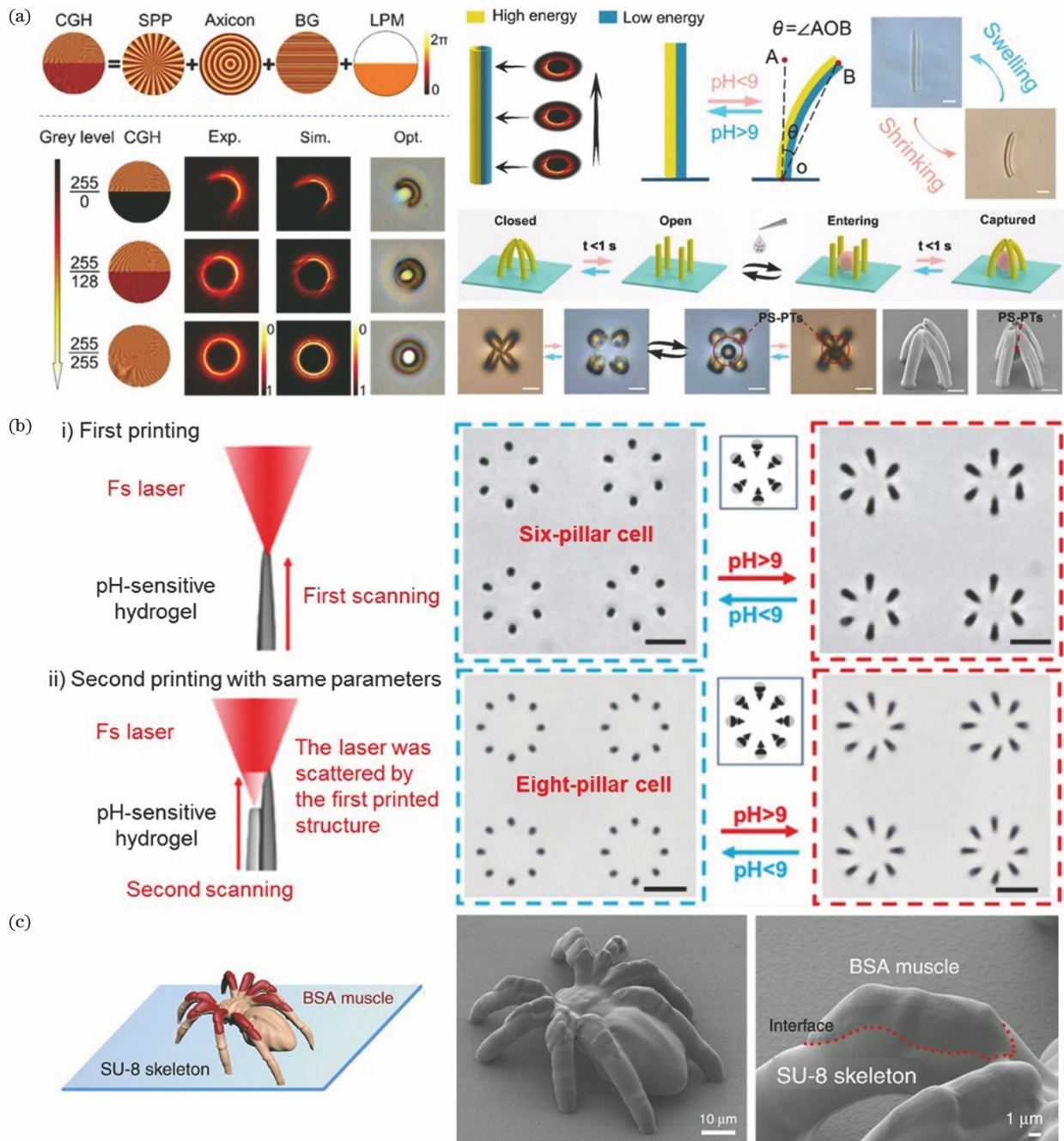


图 6 不同飞秒激光直写加工方式实现的 pH 刺激响应微结构。(a)利用非对称飞秒贝塞尔光束动态全息方法产生能量不均匀分布的结构光场,实现快速制造具有各向异性致动的微纳结构<sup>[76]</sup>; (b)利用飞秒激光两步扫描方法制造具有 pH 响应的异质聚合微柱<sup>[77]</sup>; (c)利用双材料体系构建的仿生复合微型“蜘蛛”<sup>[78]</sup>

Fig. 6 pH actuated microstructures fabricated by different femtosecond laser direct writing processes. (a) Asymmetric femtosecond Bessel beam dynamic holography method used for generating structured light field with uneven energy distribution to rapidly fabricate anisotropic actuator<sup>[76]</sup>; (b) fabrication of heterogeneous polymeric microcolumns with pH response by femtosecond laser two-step scanning method<sup>[77]</sup>; (c) bionic complex micro-spider constructed using two-material system<sup>[78]</sup>

何开发灵敏的 pH 刺激响应材料并获得连续可调的刺激调控性能是未来值得研究的课题。

### 3.4 温度响应

温度刺激响应因具有候选材料众多、温度场

控制简便等优势而被广泛研究,是目前应用范围最广的一类物理刺激形式。根据响应原理的不同,现有基于温度响应的微纳 4D 打印的工作可分为以下三类:水凝胶相变、液晶相变和材料热膨胀



形变。

温度响应水凝胶的相变有两种形式，一种具有低临界溶解温度，另一种具有高临界溶解温度，两种形式的响应性相反。以聚异丙烯基丙基酰胺 (PNIPAM) 材料为例，当体系温度低于 32 °C 时，PNIPAM 分子链上的酰胺基与外界水分子存在氢键作用，体系吸水膨胀；当温度高于 32 °C 时，分子链上的异丙基起主导作用，凝胶表现为疏水性，体积收缩<sup>[79]</sup>。而具有高临界溶解温度的材料，低温下疏水收缩，高温下，则吸水膨胀。在离子液体中 PNIPAM 常常表现出高临界溶解温度。So 等<sup>[21]</sup>发现在离子液体中相比于 PNIPAM，PNIPAM-丙烯酸 (AAC) 共聚物有着更高的高临界温度特性，而

PNIPAM-丙烯酸甲酯 (MA) 共聚物有着较低的高临界溶解温度，离子液体中 PNIPAM 和其共聚物有着不同的高临界溶解温度，如图 7(a) 所示。他们利用三种材料通过 DMD 紫外曝光制备了十字剪纸状的温度响应结构，当温度升高到 60 °C 时，PNIPAM-MA 臂先膨胀折叠达到 90° 的饱和弯曲角度，接着 PNIPAM 臂在 90 °C 时变形至饱和弯曲角度，最后 PNIPAM-AAc 臂弯曲并在 170 °C 下达到饱和弯曲角度，随着温度的降低，实验现象可逆，如图 7(a) 所示。Tudor 等<sup>[80]</sup>利用激光直写丙烯酸酯类响应型材料，这些三维结构可以吸收水等溶剂发生膨胀，并表现出低临界温度行为，当温度从 20 °C 上升到 70 °C 时，结构收缩率达到 30% 左右。

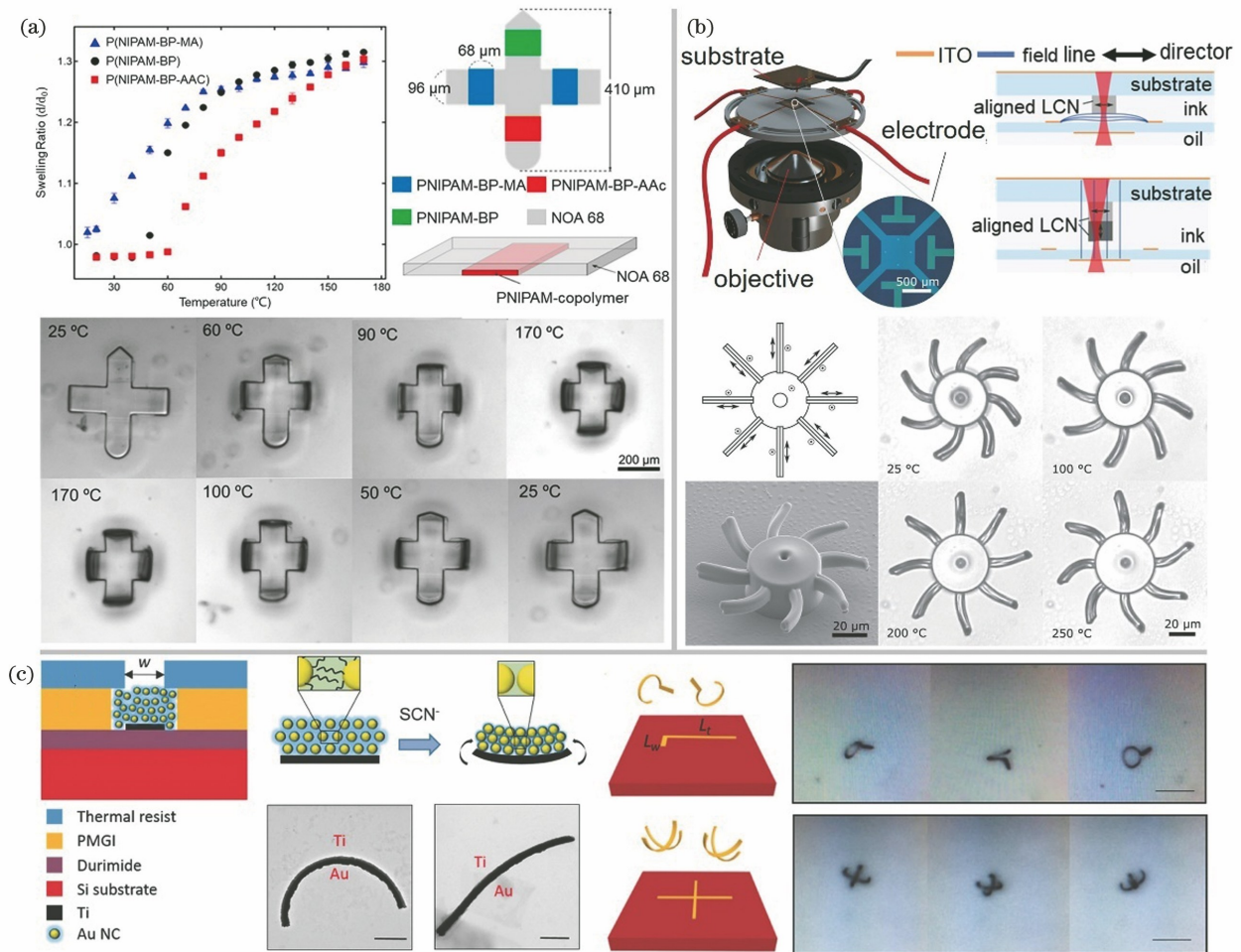


图 7 温度响应微结构。(a)水凝胶致动器自折叠和展开现象<sup>[21]</sup>；(b)液晶取向器以及液晶弹性体的双臂梁旋转现象<sup>[81]</sup>；(c)金纳米晶/钛块体材料弯曲变形以及在溶液中的温控翻滚现象<sup>[82]</sup>

Fig. 7 Shape-morphing microstructures actuated by temperature field. (a) Self-folding and unfolding phenomena of hydrogel actuator<sup>[21]</sup>; (b) liquid crystal orientator and rotation behavior of bi-layered radial beams of LCE<sup>[81]</sup>; (c) bending deformation and temperature field controlled rolover phenomenon of 3D Au NC/Ti heterostructure in solution<sup>[82]</sup>

而液晶弹性体的相变原理不同于水凝胶，提高温度将会使液晶分子由有序的液晶态转化为无序的

各向同性态，在液晶指向矢的方向收缩，垂直于指向矢的方向膨胀。Münchinger 等<sup>[81]</sup>提出了一种在



3D 打印过程中原位施加一个可变方向的准静态电场来对液晶指向矢的方向进行任意排布的方案,即不同的体素具有不同的液晶指向矢,并解决了由各向异性带来的双焦点问题。最后通过飞秒激光双光子聚合不同液晶取向的双层梁结构,实现了温度响应的弯曲运动,如图 7(b)所示。

材料热膨胀性质的不同也可以诱导温度刺激响应。Zhang 等<sup>[82]</sup>首先蒸镀 Ti 块体材料层,再旋涂 Au 纳米晶颗粒层组成双层结构,接着基于配体交换使得设计的二维结构弯曲成三维形状,在升温过程中,由于热膨胀性不同,结构可以产生翻滚行为,如图 7(c)所示。不只是多种材料可以产生复杂的温度刺激形变,利用单一材料的不同交联密度,同样可以完成复杂的变形。Ji 等<sup>[83]</sup>采用商用光刻胶 IP-Dip 和灰度双光子光刻技术,根据不同激光直写功率,设计了不同的热响应结构,制造了可以实现旋转平移等功能的元件。

基于温度响应的微纳结构得益于形变程度大、运动形式多样等优点,在微机械和微光学器件等方面都有不错的应用。但由于温度场的物理空间限制,单纯的温度驱动难以在微纳尺度下实现局部梯度的高精度外场控制,复杂的刺激响应只能通过结构和材料的预先编程实现,控制的自由度减少。同时,由于热扩散速率的限制,热致动器的响应时间在秒级左右,容易受到外界环境的影响,并且热能转换效率不高,需要持续的能量源供应。针对上述问题,温度响应的研究将主要从材料和结构设计两方面出发,开发高效的热转换材料,提高温度响应的速度和响应灵敏度,通过合理的结构和群体化设计,提高温度刺激的能量利用率,扩展温度响应微纳结构的应用领域,实现功能化微器件的高效驱动控制。

### 3.5 光响应

利用光诱导 4D 打印结构进行致动是近年来一种新兴的控制手段,光响应以其高精度、多参量可调等优势迅速成为微纳 4D 打印领域的研究热点。光通常用于精准激发其他物化效应诱导结构致动,常用的有光热效应、光化学效应、光电效应和光学力。光热转化是一种广泛存在的能量转换形式,基于光热效应的工作通常利用材料的受光辐照产热效应,引发局部的温度梯度,从而诱导结构的形状改变。光化学效应通常基于偶氮苯或螺吡喃衍生物等特定的光响应化学材料,这些材料在光刺激下产生光致异构化,改变聚合物链长,从而使器件结构发生形变。光电效应主要通过材料吸收光子产生光电流,

利用电流的热效应或电化学效应来诱导微纳器件致动。光学力是利用光场本身的梯度力或者光子的动量来直接驱动物体运动。

单纯利用光热效应诱导 4D 打印结构形变是最为常见的控制方式。2019 年, Hippler 等<sup>[84]</sup>报道了一种基于 TPP 灰度光刻实现光响应致动的工作。研究人员改变直写过程中的局部曝光剂量,对交联密度进行控制,从而实现单一光刻胶材料的灰度光刻。研究人员还利用聚焦激光光点处的光热效应实现局部升温,仅在激光指定区域触发驱动,产生大幅度弯曲,而在相邻结构只能观察到小幅度弯曲,如图 8(a)所示。2020 年, Nishiguchi 等<sup>[85]</sup>报道了一种具备编程化结构密度的软致动器。研究人员基于多光子光刻技术,通过对结构的打印线间距和层间距进行编程化设计,控制不同位置处的打印密度,从而实现差异化的溶胀特性,如图 8(b)所示。运用该思想,他们使用 PNIPAM-金纳米颗粒(AuNRs)的复合水凝胶材料,设计并制造了具有非均匀交联密度的双层立柱和双层螺旋结构,分别在 2 s 内产生了大于 90°的弯曲形变,以及在 500 ms 内产生了大于 200%的螺旋位移,展现了该材料超快且可逆的光热响应形变能力。

2020 年, Zheng 等<sup>[86]</sup>报道了一种 PNIPAM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒复合水凝胶,并基于双光子聚合技术研究了该复合光刻胶结构的光控致动性能。结果表明,该凝胶具有良好的光热形变效果,并成功制备了一种尺寸约为 26 μm 的光驱动微致动器,表现出了在 29.2 mW 的激光辐照下响应时间仅为 33 ms 的快速光控致动效果,如图 8(c)所示。2019 年, Chen 等<sup>[87]</sup>报道了一种可用于微纳 4D 打印的 LCE-AuNRs 复合液晶材料。结合 TPP 技术,研究人员利用这种材料制备了一种木桩结构,如图 8(d)所示。对该结构在红外光辐照条件下进行 300 次驱动循环测试,其收缩幅度仅下降了约 4%,保持了良好的形变能力,展现了其优异的稳定性。进一步,研究人员还制造了尺寸为 100 μm×100 μm×20 μm 的微板来进行力学性能的测定,与未掺杂 AuNRs 的液晶材料相比,该材料的力学性能提升了 80%以上。2020 年,本课题组 Liu 等<sup>[88]</sup>提出了一种 PNIPAM-碳纳米管复合水凝胶材料。基于该材料制备的动态器件具有响应快(8 s 实现 40%的体积变化)、溶胀比大(41%)和抗疲劳性优异(80%应变下超过 100 次循环)等优良特性,并可响应近红外光辐照,如图 8(e)所示。该复合水凝胶材料通过掺

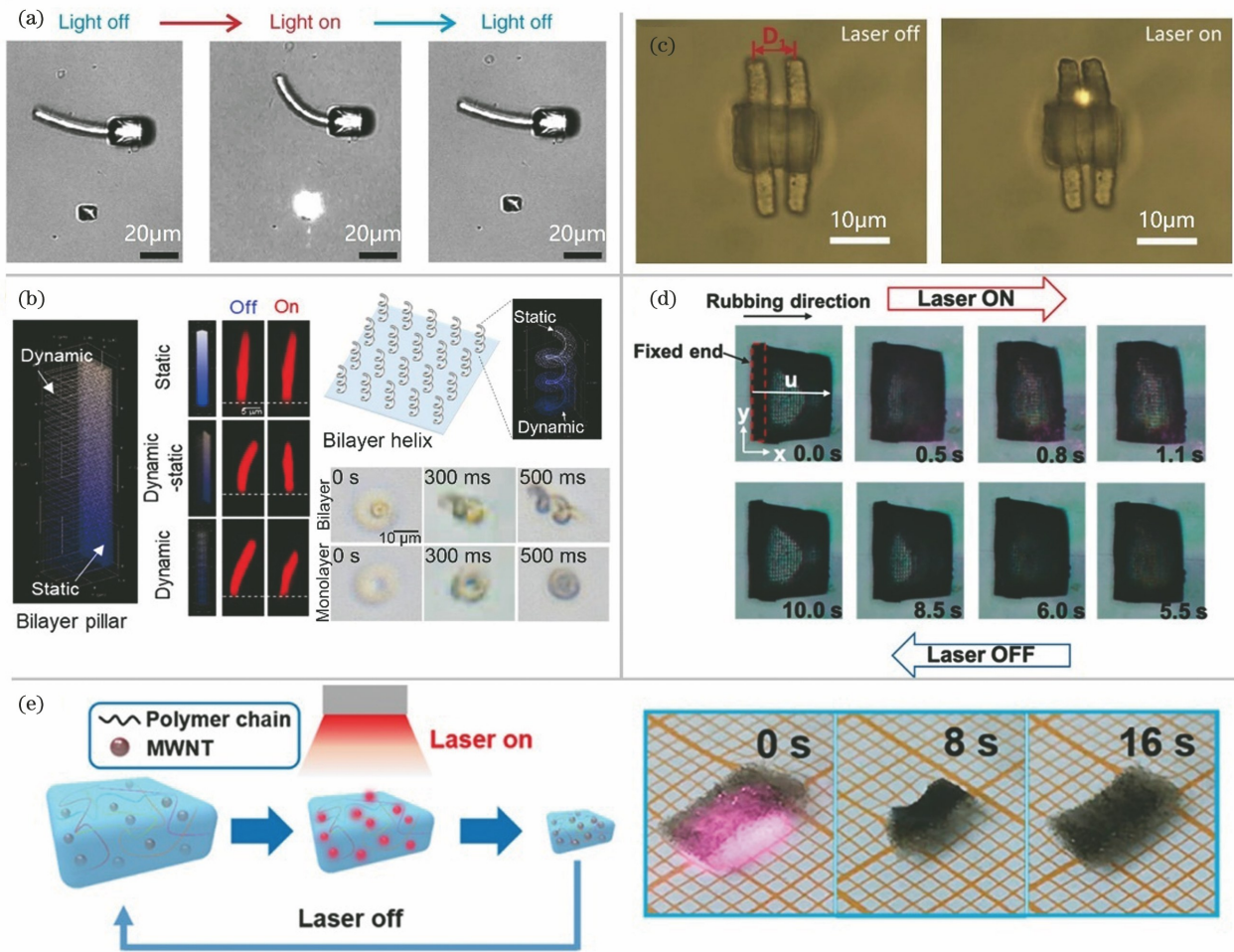


图 8 光热响应形变微结构。(a)PNIPAM 微结构的光热响应致动<sup>[84]</sup>；(b)具备编程化结构密度的双层立柱和双层螺旋的光热响应致动<sup>[85]</sup>；(c)掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 水凝胶微致动器的近红外光驱动<sup>[86]</sup>；(d)掺杂金纳米棒液晶材料木桩结构的光热响应致动<sup>[87]</sup>；(e)PNIPAM-碳纳米管复合水凝胶在近红外光辐照下致动<sup>[88]</sup>

Fig. 8 Shape-morphing microstructures by photothermal response. (a) Photothermal response driving of PNIPAM microstructure<sup>[84]</sup> ; (b) photothermal response driving of double-layer column and double-layer spiral with programmed printing density<sup>[85]</sup> ; (c) near-infrared light driving of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hydrogel micro-actuator<sup>[86]</sup> ; (d) photothermal response driving of wooden pile structure with doped gold nanorod liquid crystal material<sup>[87]</sup> ; (e) activation of PNIPAM- carbon nanotube composite hydrogel under near infrared irradiation<sup>[88]</sup>

杂碳纳米管材料,有效提高了光热响应性能,也可通过双光子聚合技术制备三维结构,有望应用于微纳尺度 4D 打印。

相比单纯的温度响应,光响应可以产生更为精准的热量控制,从而有效克服了传统温度响应空间定位精度低的缺点。同时,采用聚焦光束可以更精准地将能量施加于微器件的局部而非器件所处的整个空间,因此在热量的累积与耗散上也更为迅速,可有效地将功能器件的响应时间缩短至毫秒量级,提升器件的响应频率。

利用光化学效应实现微纳器件致动也是一种常见的方案。光化学效应导致的形变程度一般比较

小,而且同时也会带来一定的热效应,因此光化学效应常与光热效应协同工作。2016 年,Palagi 等<sup>[89]</sup>利用含偶氮苯染料的液晶材料导致的光致反-顺式异构化反应和光热效应协同控制运动。研究人员通过紫外光固化的方法制造出了一种可光控的蠕虫状软微机器人。它可以在 DMD 产生的动态结构光场的驱动下,通过周期性的身体变形完成行波推进,以模拟纤毛虫等原生动物的蠕动式运动,如图 9(a)所示。2017 年,Martella 等<sup>[90]</sup>报道了一种可用于激光直写的偶氮苯液晶网络,并通过两步加工实现了具有不同交联剂掺杂浓度液晶网络的组装,由此制备的复合铰链结构可以在激光辐照下产生不同响应速



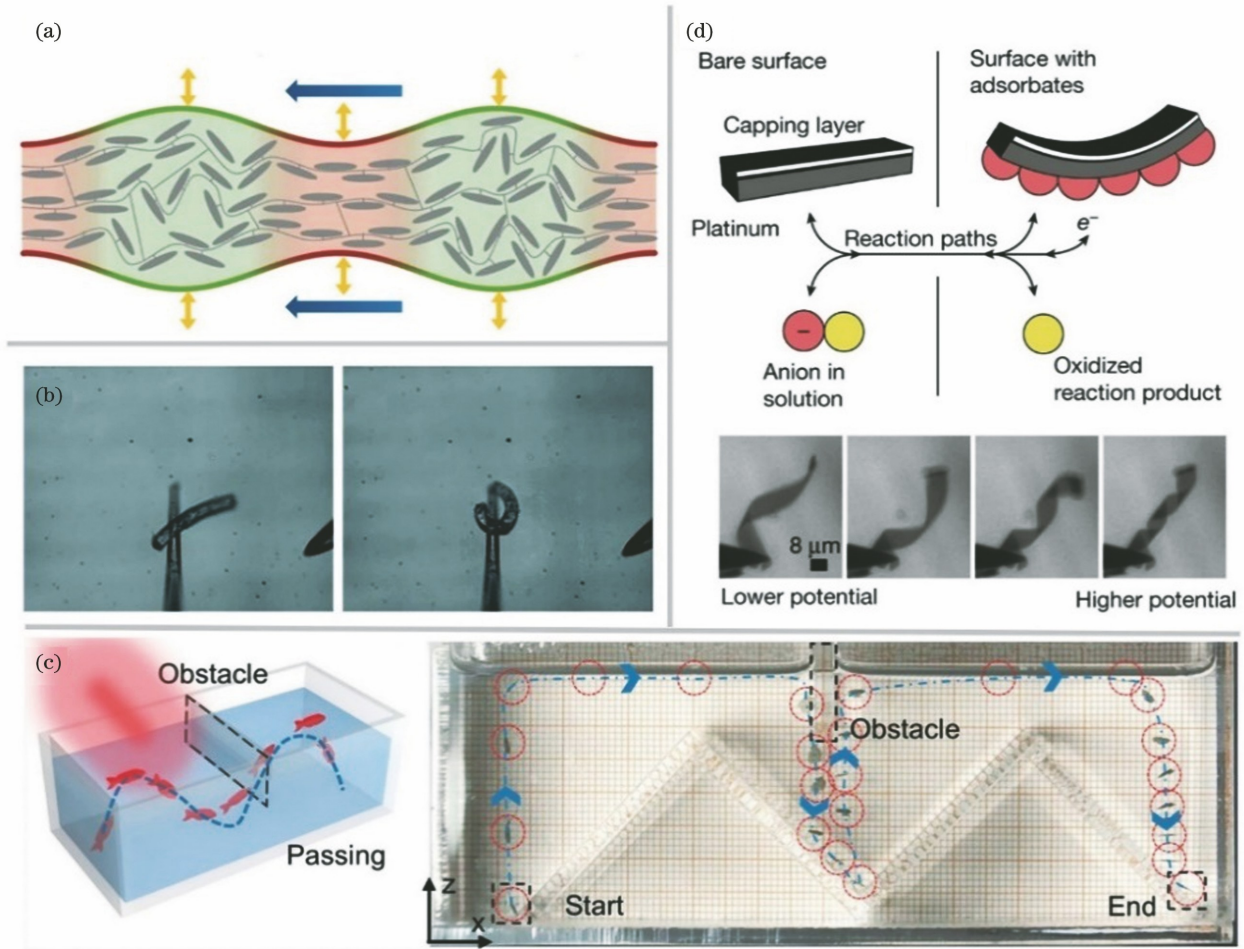


图 9 复合光响应的形变微结构。(a)光热响应结合光化学响应实现行波致动<sup>[89]</sup>；(b)光热响应结合光化学响应实现悬臂梁非往复运动<sup>[90]</sup>；(c)光热响应结合马兰戈尼效应实现三维空间运动<sup>[91]</sup>；(d)光致表面电化学反应<sup>[15]</sup>

Fig. 9 Shape-morphing microstructures by compound light response. (a) Photothermal response combined with photochemical response for traveling wave actuation<sup>[89]</sup>; (b) photothermal response combined with photochemical response for non-reciprocating motion of cantilever beam<sup>[90]</sup>; (c) photothermal effect combined with Marangoni effect to achieve 3D motion<sup>[91]</sup>; (d) photoinduced surface electrochemical response<sup>[15]</sup>

率的非对称运动,如图 9(b)所示。

马兰戈尼效应(Marangoni-effect)是一种两相界面处表面张力的梯度引起质量移动的现象。2021年,Pan等<sup>[91]</sup>将光热效应与马兰戈尼效应结合起来,利用基于DMD的紫外光聚合技术,制备了一种能够实现三维运动的光驱动透明水凝胶致动器(light-driven 3D movable actuator, LTMA)。当光持续均匀照射时,LTMA将光能转化为热能,使得LTMA周围乙醇溶液温度升高、密度变小,因此产生向上的浮力流,致使LTMA上浮直到液体表面;同时,LTMA受激光加热诱导产生水凝胶相变,排斥液体分子,且在浮力的持续作用下,悬浮时LTMA不会受到液体表面张力的影响而下沉;当光停止照射后,LTMA温度降低,重新吸收液体分子,在重力作用下下沉,如图9(c)所示。LTMA二维推

进运动是通过马兰戈尼流驱动实现的。激光的局部加热改变了液体表面张力,同时造成LTMA和液体系统的能量差增加,两个因素共同导致了马兰戈尼流的形成。这一工作实现了微纳4D打印器件的三维移动,展现了微纳4D打印器件在微机械等领域的广阔应用前景。

光电效应是一种被广泛研究和应用的物理效应。2020年,Miskin等<sup>[15]</sup>报道了一项由光电效应激发的新型的表面电化学致动器(Surface Electrochemical Actuators, SEAs)。SEAs是由溅射的Ti(覆盖层)和Pt(功能层)两层金属膜层组成,并与SiO<sub>2</sub>基底上的光伏组件相连。激光聚焦到光伏组件上由于光电效应产生光电流,电子从光伏组件传导至SEAs表面引起电化学反应,引起含氧物质吸附/解附(如,OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, O<sup>2-</sup>),改变SEAs暴



露在水中的 Pt 表面应力分布,使 Pt 层两侧产生了应力差,从而实现了卷曲/伸展运动,如图 9(d)所示。该工作有效解决了光电效应诱导形变致动力不足的问题,展现了仅 100 nW 光功率的条件下可产生纳牛级驱动力的优异性能。

光场所蕴含的多维度信息(如光强、相位、光波长、偏振、脉冲、轨道角动量等)赋予了光响应丰富的控制手段,极大拓展了微纳 4D 打印结构的响应形式和应用场景。如何有效利用光的多维度信息进行精确的致动控制是光响应发展中具有挑战性和广阔前景的课题之一。本课题组在动态光场调制方面进行了研究探索,利用超表面空间信道复用和高速动态结构光场产生了一系列可见光波段高帧率的全息图<sup>[92]</sup>。基于对光场的多维度调制,有望实现微纳器件的可编程致动控制,该致动控制方案可在微纳机器人的运动引导、微纳光学器件、定向定轨运输等领

域得到进一步应用。

上述各类刺激响应方式都有其各自的优点,如表 2 所示,比如磁响应可以很好地引导器件运动,其响应速度快;pH 响应、温度响应可以实现较大程度的形变、产生较大的驱动力;光响应可以实现定量精准的局部控制。这些刺激响应模式已经在各类特定场景中展示出了优异的性能,然而同样也存在各自的局限。例如,磁场的构建需要较复杂装置,pH 响应、溶剂响应需要接触性的控制,温度响应一般空间精度不高、响应速度较慢,光响应能量转化效率低等,这些问题同样限制了微纳 4D 打印器件的实际应用。将多种刺激响应集成起来实现更为复杂的致动效果是一个富有潜力的发展方向。通过复合刺激响应功能材料的开发与集成实现单一器件的多重刺激响应,将会极大地提高微纳 4D 打印器件在复杂环境下的工作能力。

表 2 致动方法特点总结

Table 2 Characteristic summary of actuation method

| Stimuli-responsiveness      | Magnetic response  | Solvent response  | pH response  | Temperature response  | Light response   |
|-----------------------------|--|---|--|---|--|
| Actuation principle         | Asymmetric magnetic moment action of applied magnetic field causing shape change | Different solubility coefficients for materials in different solvent environments | Polymer deionization/ionization in solution causing polymer chain electrostatic forces | Material transformation leading to volume change or different thermal expansion coefficients of different materials | Photothermal effect, photochemical effect, photoelectric effect, optical force, etc. |
| Actuation environment       | Within magnetic field  | In liquid environment, type of environmental solvent needing to change            | In liquid environment, environmental pH parameters needing to change                   | Ambient temperature needing to change and low energy utilization rate   | Range of light field coverage  |
| Control distance            | Remote control; great penetration  | Contact control   | Contact control  | Remote control; limited penetrability   | Remote control; limited penetrability  |
| Range of stimulation action | Field control; good penetrability  | Field control; general accuracy   | Field control; general accuracy  | Field control; general accuracy   | Field control and focus control; high accuracy                                       |
| Control dimension           | Magnetic field strength, direction, and pulse modulation                         | Solvent types   | pH   | Temperature   | Intensity, wavelength, polarization, pulse modulation, etc.                          |
| Application scenario        | Motion control of micro/nano robot   | Humidity sensing  | Targeted drug release  | Micro/nano optical device   | Micro/nano robot; micro/nano optical device  |

## 4 微纳 4D 打印的典型应用

近年来涌现的新型的驱动方式实现了微纳器件更为高效复杂的形变,推进了微纳 4D 打印实用化的进程。接下来,我们将简要介绍微纳 4D 打印技术的具体应用。

### 4.1 细胞输送与靶向药物递送

近年来生物医学领域采用微纳 4D 打印技术实现了细胞输送、靶向药物递送等应用,展示了微纳 4D 打印技术巨大的应用潜力。

水凝胶具有与生物组织非常近似的生物物理学特性,被广泛用作细胞培养基质,微纳 4D 打印技术可赋予水凝胶培养基质更多的功能。2020 年,Dong

等<sup>[93]</sup>提出了一种基于水凝胶的高度集成化软磁螺旋微泳器,如图 10(a)所示。通过旋转磁场驱动螺旋微泳器产生定向运动,将细胞精准地限制在螺旋微泳器中。在裹挟细胞运动到既定位置后,螺旋微泳器锚定并聚集在指定组织周围,发挥培养基质的作用。在此期间,外界施加交变磁场使得螺旋微泳器磁响应层发生微小的伸缩应变,在磁响应层表面产生表面电荷的瞬态变化,这种电荷的瞬态变化可以诱导细胞分化。最后,水凝胶基的螺旋微泳器受到细胞分泌蛋白酶的刺激缓慢降解。这种可降解的多功能集成器件为定向组织修复、单细胞活动分析等研究领域提供了一种强大的工具。

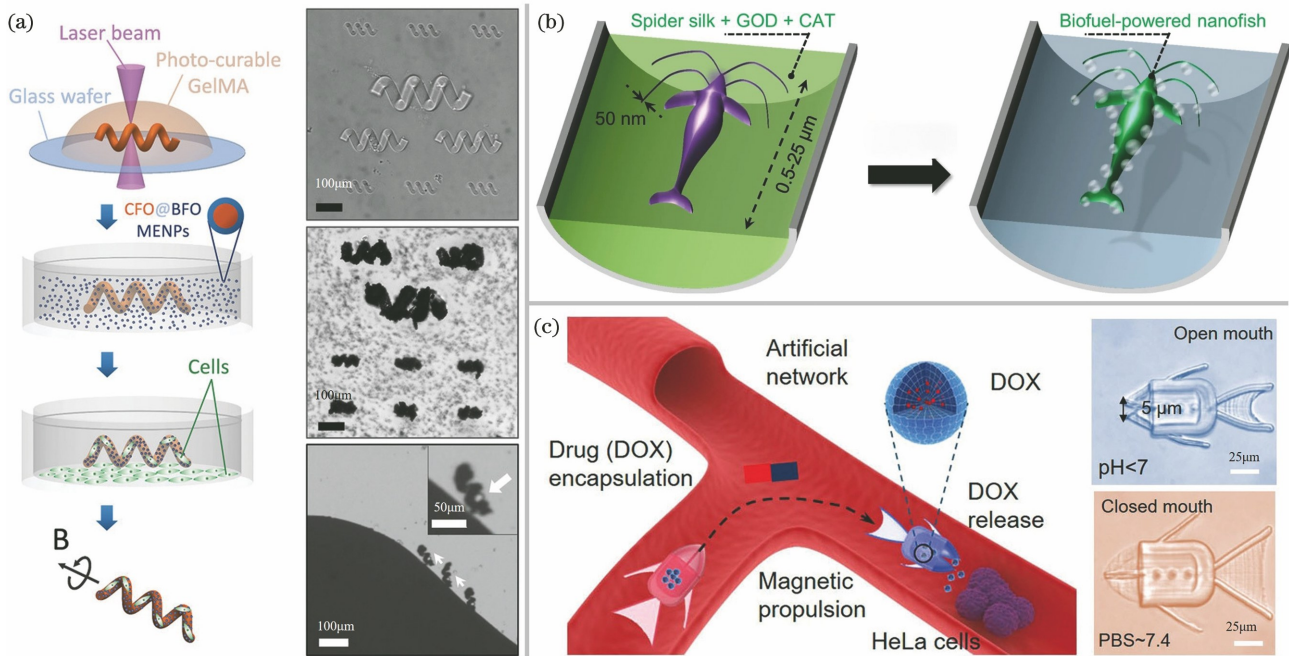


图 10 微纳 4D 打印技术在生物医学中的应用。(a)可作为细胞培养基并诱导细胞分化的软磁螺旋机器人<sup>[93]</sup>;(b)基于重组蛛丝蛋白制备的酶催化驱动的载药微纳机器人<sup>[31]</sup>;(c)可在磁场引导下运动,pH 响应控制药物释放的微型载药小鱼<sup>[72]</sup>

Fig. 10 Applications of micro/nano 4D printing technology in biomedicine. (a) Soft magnetic helical robots used as cell culture media to induce cell differentiation<sup>[93]</sup>; (b) enzyme-driven drug-loading microrobot based on recombinant spider silk protein<sup>[31]</sup>; (c) microrichthys driven by magnetic fields and controlled to release drugs with change of pH value<sup>[72]</sup>

靶向药物递送是一种医疗手段,旨在通过开发新型的递送系统、操控技术、药物配方等实现可控的药物靶向释放,最大程度地提高药效和减少药物副作用。Qin 等<sup>[31]</sup>制备了一种载药微纳机器人。将葡萄糖氧化酶和过氧化氢酶嵌入载药机器人中,并将载药机器人置于具有人体生理环境水平的葡萄糖溶液中,酶的催化产生氧气驱动机器人移动。研究人员通过在载药机器人的不同部位施加不同剂量的电子束辐照,调节酶的活性实现载药机器人的灵活

控制,如图 10(b)所示。用于制备载药机器人的蛛丝蛋白可以通过功能性材料(如 NIPAM、Au 纳米颗粒)的掺杂实现光、温度或 pH 刺激下的药物释放。Xin 等<sup>[72]</sup>报道了一种可以通过磁响应引导移动、pH 响应控制药物封装与释放的微型载药小鱼器件。研究人员基于结构密度编程的思想,实现鱼嘴、鱼鳍处的响应 pH 致动。具体应用时,将微型小鱼浸泡在含有磁性药物颗粒的溶液中,通过酸性环境控制鱼嘴张开,使得磁性药物颗粒进入微型载药

小鱼体内,随后提高环境 pH 值使鱼嘴关闭,实现药物封装。进一步,通过磁场引导微型载药小鱼移动至指定的酸性环境地点进行药物释放,如图 10(c) 所示。

上述工作在微纳制造和生物医学学科交叉领域进行了有益的前沿探索,展现了微纳 4D 打印技术在细胞输送和靶向药物递送方面具有巨大的发展前景。未来随着两个领域的深度交叉合作,动态响应微器件的功能性和实用性将会进一步增强,并有望产生更令人兴奋的生物医学临床应用,例如可精准切除病灶的微纳机器人,具备特异病理环境感知功能的靶向药物递送微纳机器人,细胞外分泌体识别诱导细胞分类与定向排布的微纳智能培养基质等。

#### 4.2 微步行器与微型抓手

微步行器与微型抓手一直是微纳机器人领域的重要发展方向之一,也是微纳 4D 打印技术大有作

为的应用舞台。

微纳 4D 打印是实现微机器人行走、蠕动等步行运动控制的重要技术。2015 年,Zeng 等<sup>[51]</sup>报道了第一个微型人工步行器。研究人员选择丙烯酸树脂制作步行器肢体,液晶弹性体制作步行器肌肉,采用光驱动方式使该步行器产生行走行为,如图 11(a)所示。当用 532 nm 激光束以 50 Hz 频率辐照时,步行器躯体会按照激光调制频率进行伸缩循环,当驱动弹性力大于接触面摩擦力时,步行器便开始定向行走。2020 年,Miskin 等<sup>[15]</sup>报道了一种光控四足微机器人,并赋予了微机器人“腿”的概念。研究人员利用新型的表面电化学致动器,开发了一种亚百微米尺度的步行机器人,每个机器人由两个主要部分组成,即标准硅电子元件的身体及 SEAs 和刚性面板组成的腿,如图 11(b)所示。通过激光交替辐照机器人身体上分别控制前腿和后腿的光

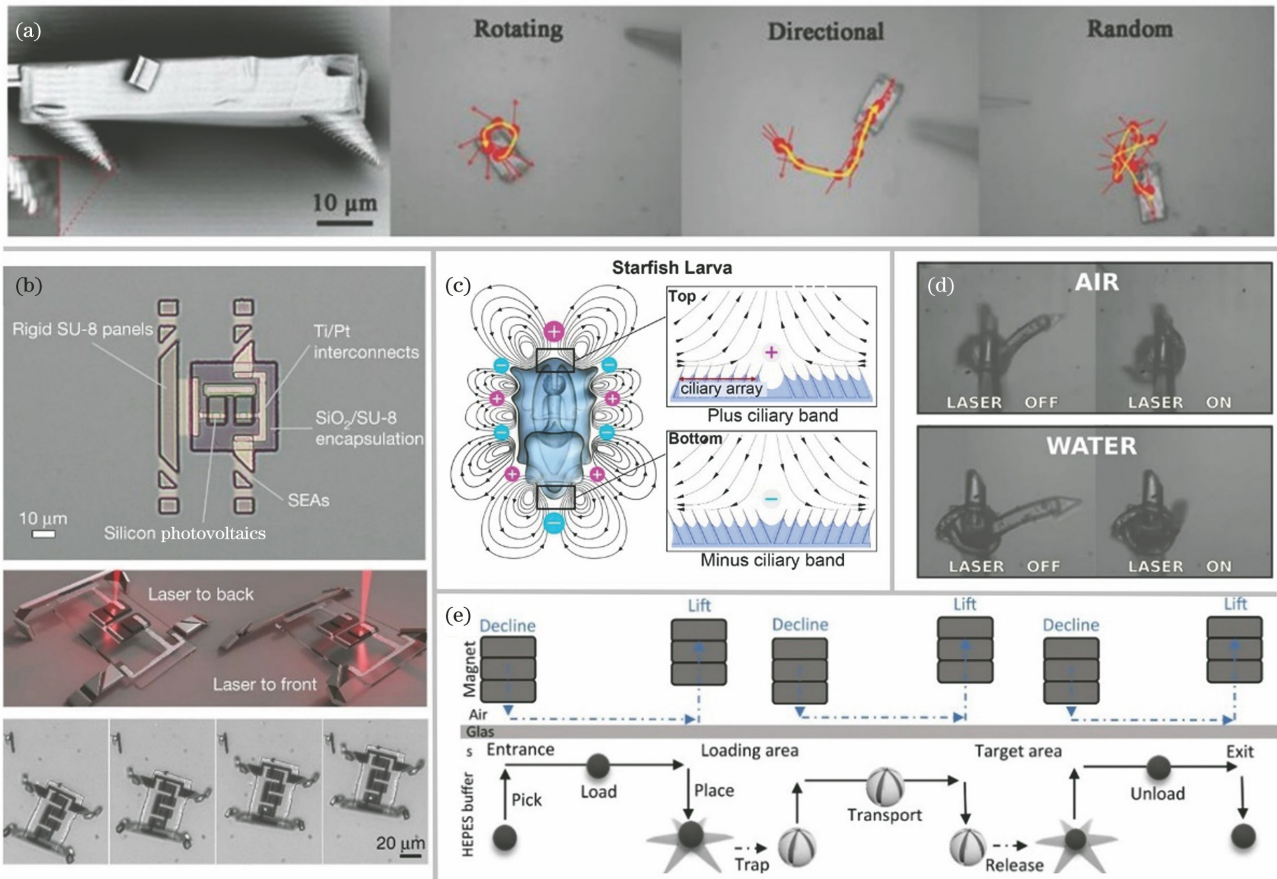


图 11 基于微纳 4D 打印技术的微机器人。(a)基于液晶弹性体的微型人工步行器<sup>[51]</sup>;(b)基于标准半导体工艺制备的四足微观机器人<sup>[15]</sup>;(c)基于仿生原理制备的人工合成睫状体带<sup>[94]</sup>;(d)基于液晶弹性体的微型抓手<sup>[43]</sup>;(e)海星状抓手封装、运输、释放磁性纳米颗粒的过程<sup>[95]</sup>

Fig. 11 Microrobot based on micro/nano 4D printing technology. (a) Miniature artificial walkers based on liquid crystal elastomers<sup>[51]</sup>; (b) quadruped microrobot prepared by standard semiconductor technology<sup>[15]</sup>; (c) artificial synthetic trichiasis strap based on biomimetic principle<sup>[94]</sup>; (d) microgripper based on liquid crystal elastomer<sup>[43]</sup>; (e) process of packing, transporting, and releasing magnetic nanoparticles by starfish-like gripper<sup>[95]</sup>



伏器件,从而产生光电流驱动 SEA,使得该机器人能够沿着有图案的表面产生与自然微生物相媲美的行走行为。此外,研究者采用标准半导体工艺制备并行制造方法,将微纳机器人制造工艺与集成电路制造工艺相集成,可以一次在直径为 10.16 cm 的晶圆上生产 100 多万个这样的机器人,实现了大规模的微纳机器人制造,极大地拓展了微纳机器人的应用潜力。2021 年, Dillinger 等<sup>[94]</sup>提出了一种基于声学的人工纤毛的推进运动。研究者以海星幼虫表面纤毛的自然排列为灵感,基于紫外光聚合技术制备了一种超声波驱动的纤毛带。尖端对向排列的纤毛带(+)在超声波刺激下发生振动,其周围形成的流场对器件产生拉力;而尖端异向排列的纤毛带(-)在超声波刺激下发生振动,其周围形成的流场对器件产生推力,如图 11(c)所示。通过两种类型的纤毛阵列排布的有序设计,可以实现微机器人的驱动与微粒的抓取功能。

基于微纳 4D 打印技术制备的微型抓手在微尺度物体操纵与转移上也有着重要应用。2017 年, Martella 等<sup>[52]</sup>报道了一种基于液晶弹性体的微型抓手。LCE 的弹性重塑特性允许该微型抓手的手

指灵活地弯曲运动,通过外部光场的控制,该微型抓手可以在微米尺度上执行抓取任务,如图 11(d)所示。除了外部光场控制,该微型抓手还可以根据目标物体的光学特性自主作出响应。具有特定光学性质(具有与微型抓手激活波长重叠的吸收光谱)的粒子能够增强微型抓手的光热响应,使其弯曲直至完全闭合,该微型抓手能够识别并只抓取特定颜色和灰度的微粒,从而实现智能化响应。2021 年, Zheng 等<sup>[95]</sup>报道了一种使用离子敏感性海藻酸钠水凝胶制备的海星状的微型抓手。该抓手可以在钙离子溶液环境下实现对磁性纳米颗粒的封装,随后通过磁场引导,微型抓手可在离体的大鼠肠道中产生定向运动。运动到既定位置后注射钙离子溶液,实现磁性纳米颗粒的释放,如图 11(e)所示。

### 4.3 微光学器件

可动态调节的光学元件一直是光学领域发展的重要方向之一。微纳 4D 打印技术恰好可以提供微纳尺度动态可调的响应。Nocentini 等<sup>[96]</sup>报道了一种利用液晶弹性体制备的二维光栅结构,并通过光热效应诱发液晶相变,产生光栅的各向异性形变,从而调制衍射光斑的分布,如图 12(a)所示。Woska

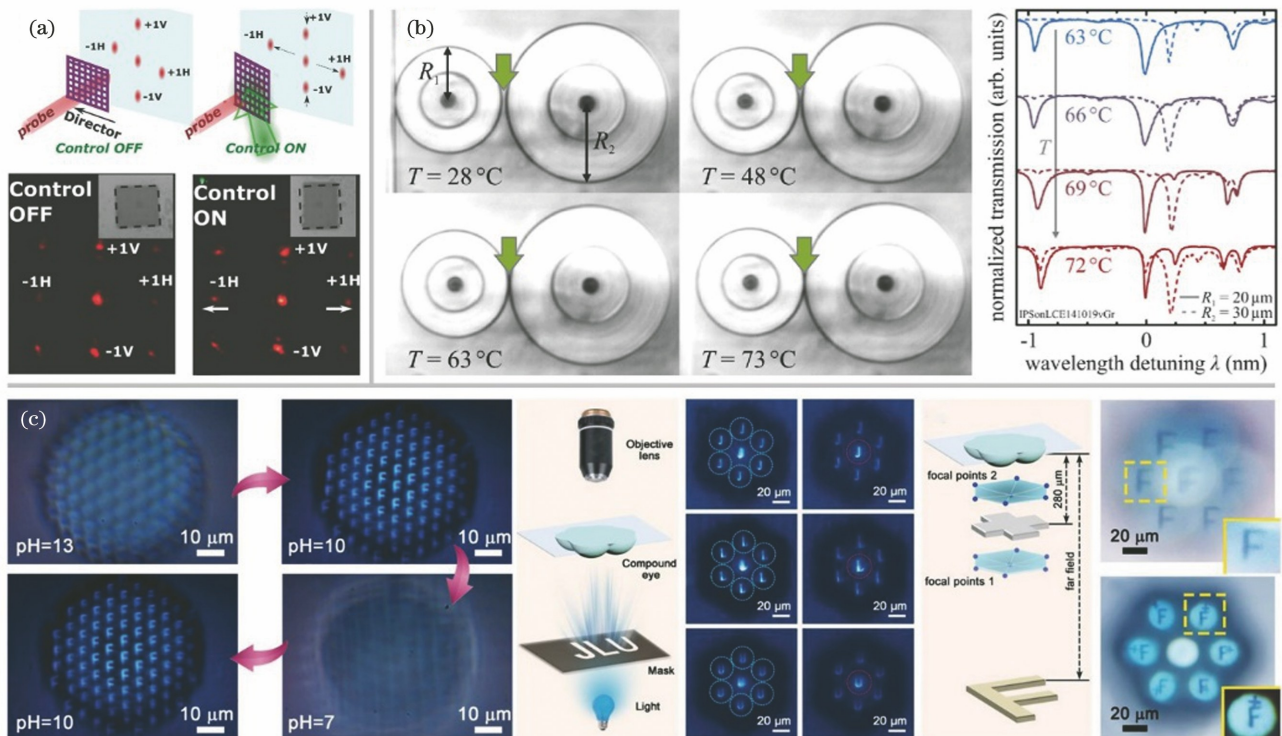


图 12 响应性微光学器件。(a)可调谐二维光栅用于光束控制<sup>[96]</sup>; (b)以液晶弹性体为基底的可调谐回音廊模式谐振腔<sup>[97]</sup>; (c)可调节焦距与视场的人工复眼结构<sup>[59]</sup>

Fig. 12 Responsive micro-optical devices . (a) Tunable two-dimensional grating used for beam control<sup>[96]</sup>; (b) tunable whispering gallery mode resonator based on LCE substrate<sup>[97]</sup>; (c) artificial compound eye structure with adjustable focal length and field of view<sup>[59]</sup>

等<sup>[97]</sup>在微型液晶弹性体基板上使用 TPP 打印技术和商用光刻胶制备了可调谐环形谐振器,通过加热基板,可调整环形腔的间距,从而调节光子元件的耦合损耗,并促使两个环形腔之间呈现光谱相关性,如图 12(b)所示。

Ma 等<sup>[59]</sup>利用牛血清蛋白的 pH 响应特性设计了一款智能复眼结构,通过改变溶液 pH 值可以实现可逆的视场与焦距的调控。在此基础上,研究人员将 SU-8 微透镜与可调谐的复眼结构相结合,调节溶液酸碱性,实现了从近场到远场的清晰成像,如图 12(c)所示。这样的微光学器件既拥有昆虫复眼的宽视野,也拥有人眼变焦的能力,在医学内窥镜诊断等领域具有巨大应用潜力。

响应性微光子器件近年来得到了充分的发展,例如:光子晶体<sup>[98]</sup>、衍射光栅<sup>[99]</sup>等器件可以实现空间光场的调控;而环形谐振腔<sup>[100]</sup>等集成光子器件可以在光芯片上用于有源可调谐光器件。然而,刺激响应微光学器件目前还亟需开发新的高灵敏度响应性材料和光场调制方案,以实现目标光场更快的调控速率、更高的调控效率和更大的调控范围。预期未来刺激响应微光学器件将在传感领域、集成光学、生物医疗等方面发挥重要作用。

综上,微纳 4D 打印技术已经展现了不俗的应用潜力,其环境刺激响应特性及其致动功能可以为众多领域提供动态响应器件的解决方案。尽管微纳 4D 打印技术已经实现了一些应用,然而大部分的应用还停留在实验室研发阶段,尤其是一些微机器人还缺乏具体的应用需求指向。总体而言,基于微纳 4D 打印的功能器件亟须进一步拓展面向生物体或其他场景的实际应用,并进一步在环境感知反馈、大气环境运动、高灵敏刺激响应与高速运动等方面实现突破。

## 5 结束语与展望

微纳 4D 打印是目前最契合动态响应微纳器件需求的一项先进制造技术,其在生物医学、微机电系统、柔性电子、可重构表面和超材料等众多前沿领域都有着巨大的应用前景,因此,发展微纳 4D 打印技术具有重要意义。从加工技术、材料体系、驱动方式和器件应用四个方面对微纳 4D 打印近期的研究进展进行了综述,并分析讨论了现有技术面临的挑战和未来发展方向。

在制备方法方面,紫外光光刻、直接墨水书写、数字光处理、微立体光刻等微加工制造技术在加工

模式、制造分辨率和结构成型能力等方面有着巨大的进步。但上述技术仍然存在三维成型能力不足或加工精度不高的问题。双光子聚合技术有着高精度制备任意形状和三维结构的优点,它的出现极大拓宽了微结构的制造复杂程度。但是,目前双光子聚合技术的加工效率仍然较低,可用的材料也相对有限,亟需开发高效率的加工方法和适用于 TPP 的新型刺激响应性功能材料。

在材料体系方面,水凝胶以其优异的变形性能和丰富的可扩展性在微纳 4D 打印领域受到广泛的关注,然而基于水凝胶材料制备的器件的力学性能比较差,其致动过程也难以脱离水环境。液晶弹性体有着良好的力学性能,也可以在大气环境下致动,但是形变程度通常比较小,响应速度通常也比较慢。形状记忆聚合物有着价格低廉、降解性好、变形能力强的优点,然而通常是通过温度诱导形状记忆聚合物形变,致动方式比较单一,响应速度通常比较慢。生物基材料(蛋白质、脱氧核糖核酸等)具有绝佳的生物相容性,在生物医学领域有着巨大的应用潜力,但是现有加工技术难以满足此类材料的高效三维成型和驱动响应性实际需求。总体而言,面向未来的 4D 打印技术需要进一步提高材料的刺激响应灵敏度、增强材料的形变能力、缩短材料的响应时间。

在致动方法方面,磁响应、溶剂响应、pH 响应、温度响应、光响应等方法已经在各自适用的环境下展示了优良的复杂结构变形和驱动效果。然而各类方法也存在着相应的问题,例如磁响应需要考虑驱动距离和高强度磁场面向生物医学应用的安全性;pH 和溶剂响应难以精确控制;温度响应速度较慢;光响应能量转换率低以及存在生物组织光透明等问题。面向未来广阔的应用场景,理想的微纳 4D 打印致动方法需要同时满足复杂工作环境对非接触、远距离刺激响应的要求和智能集成器件对精确操控、敏捷响应的需求。光响应具有丰富的波长选择性、精确的空间靶向性和多维度的调控能力,将有望成为一种理想的驱动控制手段。

综上所述,微纳 4D 打印在动态响应微器件的开发上展现了巨大的应用前景,同时也存在着巨大的挑战。未来的研究可以从以下几个方面进行突破:1)发展更高精度和更高效率的微纳加工方法,同时提高制造分辨率和产率是提升动态响应微器件性能和扩展应用的关键;2)开发高性能响应性材料,使其具备更好的响应灵敏度、更强的致动能力和良好的生物相容性;3)发展和优化驱动控制手段,



实现更高效、更精准的个体控制以及更智能化的集群控制；4)提高与应用场景的结合度,优化从实验室研发到具体应用的衔接,实现技术的落地应用。尽管目前微纳尺度的4D打印还处于发展初期,并面临着许多挑战性难题,但其制备的动态微结构已可以响应多种外部刺激,具备高效、快速、精确和可编程的三维形态转换能力,在生物医疗、微机械、微光学等领域展现出了巨大的技术优越性。可以预期未来通过更深入的研究,加强多学科交叉融合,构建更加完善的微纳尺度4D打印科学技术体系,微纳4D打印技术将会为人类认知探索微观世界发挥更大的作用,并将为改善人类生活作出更大贡献。

### 参 考 文 献

- [1] Tibbits S. 4D printing: multi-material shape change [J]. *Architectural Design*, 2014, 84(1): 116-121.
- [2] Raviv D, Zhao W, McKnelly C, et al. Active printed materials for complex self-evolving deformations [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7422.
- [3] Momeni F, M Mehdi Hassani N S, Liu X, et al. A review of 4D printing [J]. *Materials & Design*, 2017, 122: 42-79.
- [4] Lee A Y, An J, Chua C K. Two-way 4D printing: a review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials [J]. *Engineering*, 2017, 3(5): 663-674.
- [5] Mitchell A, Lafont U, Hołyńska M, et al. Additive manufacturing: a review of 4D printing and future applications [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 24: 606-626.
- [6] Ryan K R, Down M P, Banks C E. Future of additive manufacturing: overview of 4D and 3D printed smart and advanced materials and their applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126162.
- [7] Rafiee M, Farahani R D, Therriault D. Multi-material 3D and 4D printing: a survey [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(12): 1902307.
- [8] Ghomi E R, Khosravi F, Neisiany R E, et al. Future of additive manufacturing in healthcare [J]. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 2021, 17: 100255.
- [9] Wan Z Q, Zhang P, Liu Y S, et al. Four-dimensional bioprinting: current developments and applications in bone tissue engineering [J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 101: 26-42.
- [10] González-Henríquez C M, Sarabia-Vallejos M A, Rodríguez-Hernández J. Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: materials, methodologies, and biomedical applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 94: 57-116.
- [11] Gao B, Yang Q Z, Zhao X, et al. 4D bioprinting for biomedical applications [J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(9): 746-756.
- [12] Adam G, Benouhiba A, Rabenorosoa K, et al. 4D printing: enabling technology for microrobotics applications [J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2021, 3(5): 2000216.
- [13] Xiong W, Zhou Y S, Hou W J, et al. Laser-based micro/nanofabrication in one, two and three dimensions [J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2015, 8(4): 351-378.
- [14] Guo D M, Lu Y F. Overview of extreme manufacturing [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(2): 020201.
- [15] Miskin M Z, Cortese A J, Dorsey K, et al. Electronically integrated, mass-manufactured, microscopic robots [J]. *Nature*, 2020, 584(7822): 557-561.
- [16] Cui J Z, Huang T Y, Luo Z C, et al. Nanomagnetic encoding of shape-morphing micromachines [J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 164-168.
- [17] Ge Q, Li Z Q, Wang Z L, et al. Projection micro stereolithography based 3D printing and its applications [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(2): 022004.
- [18] Spiegel C A, Hippler M, Münchinger A, et al. 4D printing at the microscale [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(26): 1907615.
- [19] Zhang Y L, Tian Y, Wang H, et al. Dual-3D femtosecond laser nanofabrication enables dynamic actuation [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4041-4048.
- [20] Huang T Y, Huang H W, Jin D D, et al. Four-dimensional micro-building blocks [J]. *Science Advances*, 2020, 6(3): eaav8219.
- [21] So S, Hayward R C. Tunable upper critical solution temperature of poly(N-isopropylacrylamide) in ionic liquids for sequential and reversible self-folding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(18): 15785-15790.
- [22] Sitti M, Wiersma D S. Pros and cons: magnetic versus optical microrobots [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(20): e1906766.
- [23] Gladman A S, Matsumoto E A, Nuzzo R G, et al. Biomimetic 4D printing [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 413-418.
- [24] Lao Z X, Xia N, Wang S J, et al. Tethered and untethered 3D microactuators fabricated by two-photon polymerization: a review [J]. *Micromachines*, 2021, 12(4): 465.

- [25] Kuang X, Roach D J, Wu J T, et al. Advances in 4D printing: materials and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1805290.
- [26] Zhou N J, Liu C Y, Lewis J A, et al. Gigahertz electromagnetic structures via direct ink writing for radio-frequency oscillator and transmitter applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1605198.
- [27] Truby R L, Lewis J A. Printing soft matter in three dimensions[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 371-378.
- [28] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices [J]. *Nature*, 2001, 412(6848): 697-698.
- [29] 周国尊, 何敏菲, 杨臻垚, 等. 基于边缘光抑制技术的双光束激光直写纳米光刻系统 [J]. *中国激光*, 2022, 49(2): 0202001.
- Zhou G Z, He M F, Yang Z Y, et al. Dual-beam laser direct writing nano-lithography system based on peripheral photoinhibition technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(2): 0202001.
- [30] 张维彩, 郑美玲. 高效双光子引发剂及水相中制备水凝胶微结构的研究进展 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202007.
- Zhang W C, Zheng M L. Research progress of two-photon initiator with high efficiency and preparation of hydrogel microstructure in aqueous phase [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202007.
- [31] Qin N, Qian Z G, Zhou C Z, et al. 3D electron-beam writing at sub-15 nm resolution using spider silk as a resist[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5133.
- [32] Wang Y, Cui H T, Wang Y C, et al. 4D printed cardiac construct with aligned myofibers and adjustable curvature for myocardial regeneration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 12746-12758.
- [33] Zarzar L D, Kim P, Kolle M, et al. Direct writing and actuation of three-dimensionally patterned hydrogel pads on micropillar supports[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(40): 9356-9360.
- [34] Ding M, Jing L, Yang H, et al. Multifunctional soft machines based on stimuli-responsive hydrogels: from freestanding hydrogels to smart integrated systems [J]. *Materials Today Advances*, 2020, 8: 100088.
- [35] Shang Y Y, Wang J X, Ikeda T, et al. Bio-inspired liquid crystal actuator materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12): 3413-3428.
- [36] Chen Q, Lü P, Huang J, et al. Intelligent shape-morphing micromachines[J]. *Research*, 2021, 2021: 9806463.
- [37] Vázquez-González M, Willner I. Stimuli-responsive biomolecule-based hydrogels and their applications [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(36): 15342-15377.
- [38] Zhang Y S, Khademhosseini A. Advances in engineering hydrogels[J]. *Science*, 2017, 356(6337): eaaf3627.
- [39] Champeau M, Heinze D A, Viana T N, et al. 4D printing of hydrogels: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 1910606.
- [40] Zhang K Y, Feng Q, Fang Z W, et al. Structurally dynamic hydrogels for biomedical applications: pursuing a fine balance between macroscopic stability and microscopic dynamics [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 11149-11193.
- [41] Nayak J, Chiliverty R, Kumar A K, et al. A bioinspired assembly to simultaneously heterogenize polyoxometalates as nanozymes and encapsulate enzymes in a microstructure endowing efficient peroxidase-mimicking activity [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(47): 15819-15829.
- [42] Plamper F A, Richtering W. Functional microgels and microgel systems [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 131-140.
- [43] Dupont P E, Nelson B J, Goldfarb M, et al. A decade retrospective of medical robotics research from 2010 to 2020 [J]. *Science Robotics*, 2021, 6(60): eabi8017.
- [44] Yang H, Buguin A, Taulemesse J M, et al. Micron-sized main-chain liquid crystalline elastomer actuators with ultralarge amplitude contractions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(41): 15000-15004.
- [45] Guo Y B, Zhang J C, Hu W Q, et al. Shape-programmable liquid crystal elastomer structures with arbitrary three-dimensional director fields and geometries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5936.
- [46] Agrawal A, Luchette P, Palfy-Muhoray P, et al. Surface wrinkling in liquid crystal elastomers [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(27): 7138-7142.
- [47] van Oosten C L, Bastiaansen C W M, Broer D J. Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(8): 677-682.
- [48] Yan Z, Ji X M, Wu W, et al. Light-switchable behavior of a microarray of azobenzene liquid crystal polymer induced by photodeformation[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 33(16): 1362-1367.
- [49] Choi J, Jo W, Lee S Y, et al. Flexible and robust



- superomniphobic surfaces created by localized photofluidization of azopolymer pillars [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 7821-7828.
- [50] del Pozo M, Delaney C, Bastiaansen C W M, et al. Direct laser writing of four-dimensional structural color microactuators using a photonic photoresist[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9832-9839.
- [51] Zeng H, Wasylczyk P, Parmeggiani C, et al. Light-fueled microscopic walkers[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(26): 3883-3887.
- [52] Martella D, Nocentini S, Nuzhdin D, et al. Photonic microhand with autonomous action [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1704047.
- [53] Lü J A, Liu Y Y, Wei J, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators [J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 179-184.
- [54] Liu Y J, Du H Y, Liu L W, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review [J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(2): 023001.
- [55] Ze Q J, Kuang X, Wu S, et al. Magnetic shape memory polymers with integrated multifunctional shape manipulation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): e1906657.
- [56] Lendlein A, Gould O E C. Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(2): 116-133.
- [57] Shao Y L, Zhao J, Fan Y, et al. Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between “lotus effect” to “rose petal effect” [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122989.
- [58] Shang J J, Le X X, Zhang J W, et al. Trends in polymeric shape memory hydrogels and hydrogel actuators [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(9): 1036-1055.
- [59] Ma Z C, Hu X Y, Zhang Y L, et al. Smart compound eyes enable tunable imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(38): 1903340.
- [60] Hu Y L, Wang Z Y, Jin D D, et al. Botanical-inspired 4D printing of hydrogel at the microscale[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4): 1907377.
- [61] Elliott L V, Salzman E E, Greer J R. Stimuli responsive shape memory microarchitectures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2008380.
- [62] Zhou H J, Mayorga-Martinez C C, Pané S, et al. Magnetically driven micro and nanorobots[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(8): 4999-5041.
- [63] Hawkes E W, Cutkosky M R. Design of materials and mechanisms for responsive robots [J]. *Annual Review of Control, Robotics, and Autonomous Systems*, 2018, 1: 359-384.
- [64] Fischer P, Nelson B J, Yang G Z. New materials for next-generation robots[J]. *Science Robotics*, 2018, 3(18): eaau0448.
- [65] Kim S, Lee S, Lee J, et al. Fabrication and manipulation of ciliary microrobots with non-reciprocal magnetic actuation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30713.
- [66] Jiang S J, Hu Y L, Wu H, et al. Three-dimensional multifunctional magnetically responsive liquid manipulator fabricated by femtosecond laser writing and soft transfer[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(10): 7519-7529.
- [67] Wang Z Z, Wang K, Liang D S, et al. Hybrid magnetic micropillar arrays for programmable actuation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): e2001879.
- [68] Li C Z, Jiao Y L, Zhang Y Y, et al. Noncontact all-in-situ reversible reconfiguration of femtosecond laser-induced shape memory magnetic microcones for multifunctional liquid droplet manipulation and information encryption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(20): 2100543.
- [69] Lü C, Sun X C, Xia H, et al. Humidity-responsive actuation of programmable hydrogel microstructures based on 3D printing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259: 736-744.
- [70] 邓春三, 范旭浩, 陶宇峰, 等. 基于湿度刺激响应水凝胶的飞秒激光四维打印研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202016.
- Deng C S, Fan X H, Tao Y F, et al. Femtosecond laser four-dimensional printing based on humidity responsive hydrogels[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202016.
- [71] Wei S X, Liu J, Zhao Y Y, et al. Protein-based 3D microstructures with controllable morphology and pH-responsive properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 42247-42257.
- [72] Xin C, Jin D D, Hu Y L, et al. Environmentally adaptive shape-morphing microrobots for localized cancer cell treatment[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 18048-18059.
- [73] 胡昕宇, 马卓晨, 韩冰, 等. 飞秒激光制备蛋白质智能软体执行器 [J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402001.
- Hu X Y, Ma Z C, Han B, et al. Femtosecond laser fabrication of protein-based smart soft actuators[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402001.
- [74] Jin D D, Chen Q Y, Huang T Y, et al. Four-

- dimensional direct laser writing of reconfigurable compound micromachines [J]. *Materials Today*, 2020, 32: 19-25.
- [75] Chen Q Y, Lü P Y, Huang T Y, et al. Encoding smart microjoints for microcrawlers with enhanced locomotion[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2020, 2(3): 1900128.
- [76] Li R, Jin D D, Pan D, et al. Stimuli-responsive actuator fabricated by dynamic asymmetric femtosecond Bessel beam for *in situ* particle and cell manipulation[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5233-5242.
- [77] Lao Z X, Sun R, Jin D D, et al. Encryption/decryption and microtarget capturing by pH-driven Janus microstructures fabricated by the same femtosecond laser printing parameters[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2021, 3(2): 025001.
- [78] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond laser programmed artificial musculoskeletal systems [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4536.
- [79] Haq M A, Su Y L, Wang D J. Mechanical properties of PNIPAM based hydrogels: a review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 70: 842-855.
- [80] Tudor A, Delaney C, Zhang H R, et al. Fabrication of soft, stimulus-responsive structures with sub-micron resolution via two-photon polymerization of poly(ionic liquid)s[J]. *Materials Today*, 2018, 21(8): 807-816.
- [81] Münchinger A, Hahn V, Beutel D, et al. Multi-photon 4D printing of complex liquid crystalline microstructures by *in situ* alignment using electric fields[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(1): 2100944.
- [82] Zhang M L, Guo J C, Yu Y, et al. 3D nanofabrication via chemo-mechanical transformation of nanocrystal/bulk heterostructures [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(22): e1800233.
- [83] Ji Q X, Moughames J, Chen X Y, et al. 4D thermomechanical metamaterials for soft microrobotics[J]. *Communications Materials*, 2021, 2: 93.
- [84] Hippler M, Blasco E, Qu J Y, et al. Controlling the shape of 3D microstructures by temperature and light [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 232.
- [85] Nishiguchi A, Zhang H, Schweizerhof S, et al. 4D printing of a light-driven soft actuator with programmed printing density [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(10): 12176-12185.
- [86] Zheng C L, Jin F, Zhao Y Y, et al. Light-driven micron-scale 3D hydrogel actuator produced by two-photon polymerization microfabrication [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127345.
- [87] Chen L, Dong Y Q, Tang C Y, et al. Development of direct-laser-printable light-powered nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19541-19553.
- [88] Liu J W, Fan X H, Tao Y F, et al. Two-step freezing polymerization method for efficient synthesis of high-performance stimuli-responsive hydrogels[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 5921-5930.
- [89] Palagi S, Mark A G, Reigh S Y, et al. Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(6): 647-653.
- [90] Martella D, Antonioli D, Nocentini S, et al. Light activated non-reciprocal motion in liquid crystalline networks by designed microactuator architecture[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(32): 19940-19947.
- [91] Pan D, Wu D, Li P J, et al. Transparent light-driven hydrogel actuator based on photothermal Marangoni effect and buoyancy flow for three-dimensional motion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(14): 2009386.
- [92] Gao H, Wang Y X, Fan X H, et al. Dynamic 3D meta-holography in visible range with large frame number and high frame rate[J]. *Science Advances*, 2020, 6(28): eaba8595.
- [93] Dong M, Wang X P, Chen X Z, et al. 3D-printed soft magnetoelectric microswimmers for delivery and differentiation of neuron-like cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(17): 1910323.
- [94] Dillinger C, Nama N, Ahmed D. Ultrasound-activated ciliary bands for microrobotic systems inspired by starfish [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6455.
- [95] Zheng Z Q, Wang H P, Dong L X, et al. Ionic shape-morphing microrobotic end-effectors for environmentally adaptive targeting, releasing, and sampling [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 411.
- [96] Nocentini S, Martella D, Parmeggiani C, et al. Structured optical materials controlled by light [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(15): 1800167.
- [97] Woska S, Münchinger A, Beutel D, et al. Tunable photonic devices by 3D laser printing of liquid crystal elastomers[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(11): 2928-2943.
- [98] Wang J, Hu Y, Deng R, et al. Multiresponsive hydrogel photonic crystal microparticles with inverse-opal structure [J]. *Langmuir*, 2013, 29(28): 8825-8834.



- [99] Zola R S, Bisoyi H K, Wang H, et al. Dynamic control of light direction enabled by stimuli-responsive liquid crystal gratings [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): e1806172.
- [100] Nocentini S, Riboli F, Burresti M, et al. Three-dimensional photonic circuits in rigid and soft polymers tunable by light [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(8): 3222-3230.

## Recent Advances in Micro/Nano 4D Printing

Zhang Mingduo<sup>1</sup>, Deng Chunsan<sup>1</sup>, Fan Xuhao<sup>1</sup>, Zhang Zexu<sup>1</sup>, Chen Ajun<sup>1</sup>,  
Tao Yufeng<sup>3</sup>, Liu Yuncheng<sup>1</sup>, Jiao Binzhang<sup>1</sup>, Gao Hui<sup>1,2</sup>, Xiong Wei<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> *School of Optical and Electronic Information, Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China;*

<sup>2</sup> *Optical Valley Laboratory, Wuhan 430074, Hubei, China;*

<sup>3</sup> *Institute of Micro-Nano Optoelectronics and Terahertz Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China*

### Abstract

**Significance** In 1959, Feynman gave a talk titled “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, in which he addressed the issues of controlling and guiding things in the micro/nano scale, as well as the huge potential of this field. There has been an explosion of continuing and in-depth research on materials, manufacturing, manipulation, and characterization in the micro/nano scale since then. Using the micro/nano technologies, physicists and chemists can view the consequences and even the process of reactions in the microscale, biologists can handle a single cell, and engineers can construct integrated circuits with a resolution of several nanometers. However, static architecture is becoming more and more difficult to meet the future demands of complex environment adaptation and multi-functional integration in the micro/nano domain.

4D printing was first proposed by Tibbits at a TED (technology, entertainment, and design) talk in 2013. Although there is no precise definition, 4D printing is often interpreted as “3D printing + time,” which means that the qualities of a static object (shape, property, etc.) change in response to a specific external stimulus. From the macro-field to the micro/nano field, the reaction time of the micro/nano devices is substantially shortened, the response sensitivity is much enhanced, and the demand for actuation energy is much lowered. In view of the potential of the micro/nano 4D printing technologies as mentioned above, it is necessary to make a review of the recent research progress on the micro/nano 4D printing techniques.

**Progress** First of all, we summarize the commonly used micro/nanofabrication technologies, including direct ink writing, digital light processing, projection micro-stereolithography, and two-photon polymerization (Table 1). Among these various techniques, two-photon polymerization has become the most popular technology in the field of micro/nano 4D printing because of its excellent processing precision of tens of nanometers and true 3D processing ability. Second, we introduce the common material systems in the micro/nano 4D printing field, including intelligent hydrogel, liquid crystal elastomer, shape memory polymer, and biological-based materials (Fig. 2). The mechanisms of the stimuli-responsiveness of four kinds of intelligent materials are introduced. Third, we summarize the recent research in the micro/nano 4D printing field from the perspective of stimulus response. The first is the magnetic response and we summarize the recent works on how magnetic field changes the shape of one body. For example, the magnetic field drives the cilia to swing, which makes the “Paramecium” move. The varying magnetic field drives the complex deformed “bird” (Fig. 3). The solvent response is a direct mode of actuation. The opening and closing of stomata and the opening and closing of flowers are caused by the adsorption/desorption of water in the environment by the polymer (Fig. 4). The pH response is a widely used actuation method. At present, the pH response has been used to achieve certain complex deformation, such as the panda expression change (Fig. 5). The temperature response is also a widely used actuation mode. The temperature response can induce three different mechanisms, including hydrogel phase transition, liquid crystal phase transition, and material thermal expansion deformation. Figure 7 shows the work of the deformation caused by different principles. The light response is a more

efficient mode of actuation, which can be precisely controlled by adjusting the power, position and duration time of a laser beam. Pure photothermal response is easiest to achieve (Fig. 8). More complicated motion control can be realized by the photothermal effect combined with the photochemical effect, Marangoni effect and others. Research based on the photoelectric effect has also been reported recently, by which the surface electrochemical effect is excited (Fig. 9). At the end of this section, we summarize the characteristics of the above-mentioned actuation methods (Table 2). Finally, we show some typical applications of 4D printing. In the field of biomedicine, the micro-helix can transport cells in a magnetic field, and the micro-drug-loaded fish can release drugs in a targeted way. In the field of micro-mechanics, the synthetic micro-walker can dynamically respond to the walking behavior of micro-devices, and the micro-gripper can accurately grasp and transport tiny particles. The micro/nano 4D printing technology can also be used in the micro-optical field to achieve focal length tunable diffraction gratings and artificial compound eyes.

**Conclusions and Prospects** Micro/nano 4D printing is the most advanced manufacturing technology for dynamic response of micro/nano devices, and it is expected to have great applications in many frontier fields such as biomedicine, microelectromechanical systems, flexible electronics, reconfigurable surfaces, and metamaterials. We believe that the future research can make breakthroughs in the following areas: 1) developing more accurate and efficient micro/nano processing methods; 2) developing high performance responsive materials with better response sensitivity, better actuation, and better biocompatibility; 3) developing and optimizing the control methods to achieve more efficient, more accurate individual control, and more intelligent cluster control; 4) enhancing the integration of scientific research with the application scenario. In the future, we believe that the micro/nano 4D printing technology should and must play a greater role in human cognitive exploration of the micro-world and make a greater contribution to improve human life.

**Key words** laser technique; micro/nano manufacturing; femtosecond laser; 4D printing; intelligent materials