

超声波在生物材料中的应用

徐佳炜^{1,2}, 孔 言³, 李贵才^{1,2*}, 杨宇民^{1,2*}

¹南通大学神经再生江苏省和教育部重点实验室, 江苏 南通

²南通大学神经再生协同创新中心, 江苏 南通

³生态纺织教育部重点实验室, 江南大学纺织科学与工程学院, 江苏 无锡

收稿日期: 2021年9月24日; 录用日期: 2021年11月4日; 发布日期: 2021年11月11日

摘要

超声波作为一种声能因为其特殊的理化效应, 在医学等各个领域中有着广泛的应用。超声波由于其波长短、各向异性的声能, 在介质中的传播性好, 方向性强且能量大。近年来, 超声波在生物材料领域的应用也越来越多。利用超声波可以制造出各种各样特定尺寸和结构的生物材料。本文综述了超声波产生这些应用的原理, 并举例介绍了超声波制备纳米材料的技术、超声成型技术以及超声波在改进材料的生物功能性中的应用。

关键词

超声波, 生物材料, 空化作用, 纳米材料, 超声成型

Application of Ultrasound in Biomaterials

Jiawei Xu^{1,2}, Yan Kong³, Guicai Li^{1,2*}, Yumin Yang^{1,2*}

¹Key Laboratory of Neuroregeneration of Jiangsu and Ministry of Education, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Co-Innovation Center of Neuroregeneration, Nantong University, Nantong Jiangsu

³College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Wuxi Jiangsu

Received: Sep. 24th, 2021; accepted: Nov. 4th, 2021; published: Nov. 11th, 2021

Abstract

As a kind of sound energy, ultrasound has been widely used in various fields, such as medicine because of its special physical and chemical effects. Because of its short wavelength and anisotropic sound energy, ultrasonic wave has good propagation, strong directivity and high energy in medium. In recent years, there have been more and more applications of ultrasonic in the field of

*通讯作者。

biomaterials. Ultrasound could be used to fabricate various biological materials with specific sizes and structures. This paper reviews the principle of ultrasonic generation of these applications, and introduces the technology of ultrasonic preparation of nano-materials, ultrasonic molding technology and the application of ultrasonic in improving the biological function of materials with examples.

Keywords

Ultrasound, Biomaterials, Cavitation, Nano-Materials, Ultrasonic Moldings

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超声波指频率大于 20 kHz 的声波。由于声波是一种机械波，它必须依靠介质进行传播，无法存在于真空中。超声波在空气中容易受到损耗，造成散射，不如可听声和次声波传的远。但其波长短，更易于获得各向异性的声能，在水中的传导速度也比在空气中迅速的多。当超声波在介质中传播时，由于超声波与介质的相互作用，使介质发生变化，从而产生一系列力学的、电磁学的超声效应。第一种是机械效应，当超声波的入射声场和反射声场相互干涉，可形成驻波场。超声波在流体介质中形成驻波时，悬浮在流体中的微小颗粒因受机械力的作用而凝聚在波节处，在空间形成周期性的堆积。第二种是空化作用，超声波在液体中的化学效应不是声波与分子直接耦合的结果，因为它们的存在时间和尺寸不在一个数量级。声化学的产生是由于声空化产生的气泡内爆坍塌的结果[1]。当液体在受到强烈的声波影响时，液体中溶解的气体或者其他杂质会在液体稀化的过程中形成气泡，气泡中甚至可能是真空环境，此过程称为空化。通过连续的循环，气泡通过整流扩散生长，当气泡达到一定的尺寸(20 千赫超声波辐射时尺寸为微米级)时，气泡就会与超声辐射产生共振，并会迅速增大。之后，气泡就会变得不稳定，猛烈地崩塌，在液体介质中产生一个热点。这种空化内爆非常局部化和瞬变，温度约为 5000 K，压力约为 1000 bar [2]。空化作用的持续时间极短，导致加热和冷却速率超过 10^{10} K s^{-1} [1] [3]。与其它化学过程相比，声化学产生的能量相当极端。因此，利用这两种特性，超声波在医学、工业等领域有着广泛的应用。

超声波在医学领域已经发展了数十年，其中以超声成像技术最为闻名[4]。近年来，超声波在生物材料领域的应用也越来越广泛。利用超声波的传导特点以及它与物体之间的特殊作用，可以制备纳米级的生物材料[5]、制备医学上用的微小零件[6]，甚至产生意想不到的生物学效应[7]。本文将从超声波在生物材料制备中的应用和超声波可改善的生物效应两部分来介绍超声波在生物材料中的应用。

2. 超声波在生物材料制备中的应用

2.1. 超声波在纳米材料中的应用

2.1.1. 纳米材料的声化学合成

空化过程中，液体受到强烈的声波影响，产生气泡。液体的振幅会逐渐增加，直至与超声波达到共振，此时气泡破裂，产生的极端条件启动了其中的物理和化学过程。气泡的内爆坍塌会产生冲击波，并向外传播到液体介质中。气泡在固体表面坍塌，破坏气泡的球面对称性，形成微喷流，除了冲击波外，还会冲击表面。这些物理过程使超声波辐照成为一种有效的手段用来混合液体、侵蚀固体表面以及促进

颗粒间碰撞。此外，超声波辐照会使溶液的最终整体加热；对于经典的超声变幅杆，超声强度约为 50 W cm⁻¹，因此在小液体体积下，加热效果会非常明显。超声波的化学效应主要来自于气泡破裂后产生的热点。有效的压缩加热会产生足够高的局部温度，使所有化学键(包括 N₂)解离[8]。存在于破裂气泡内的挥发物和气体可以发生反应，我们称之为初级声化学反应。这些最初形成的物质在迁移到周围液体后发生二级声化学反应。在超声热点内形成的许多自由基物种可以与周围液体中的溶质发生各种二次反应[9]。声化学合成的一个重要方面在于它的多功能性，可以简单地通过改变反应条件来制备各种形式的纳米结构金属、氧化物、硫化物和碳化物[10]-[17]。

许多研究小组已经通过超声化学方法制备了各种金属胶体。其中，Grieser 等人进行了系统的超声化学还原研究，以揭示复杂的还原机理，并了解每个参数(如时间、浓度、超声波频率和不同的有机添加剂)对颗粒大小和形状的影响[13] [18] [19] [20] [21]。他们的研究中发现颗粒的大小与酒精浓度和烷基链长成反比。这反映了声化学还原率强烈地依赖于超声频率。Suslick 等人开发了一种制备纳米结构无定形铁金属和胶体铁纳米颗粒的新方法[22]。高挥发性铁五羰基在超声作用过程中分解成铁原子，并在有机或聚合物稳定剂的作用下，获得纳米颗粒或胶体纳米颗粒的聚集体。稳定剂(如油酸或聚乙烯吡咯烷酮)可以在聚集前捕获超声化学分解的二聚体纳米团簇，从而形成胶体纳米颗粒。由于其多孔和珊瑚状的结构，非晶态金属铁粉具有高比表面积，而超声化学制备的胶体铁纳米颗粒的粒径分布较窄，并发现其具有超顺磁性。超声化学制备的铁的无定形性是由于声空化过程中热点的极快冷却速度(即先凝固后结晶)。声化学合成可以像传统的纳米颗粒合成一样，产生非球形纳米颗粒一样。在十六烷基三甲基溴化铵和硝酸银存在下，可以形成金纳米棒[23]。超声化学纳米颗粒合成技术已被用于制备金纳米带[24]、金纳米十面体[25]和银纳米板[26]。

2.1.2. 超声喷雾热解

与超声波直接诱导化学反应的超声化学不同，在超声喷雾热解(Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)中，超声波不直接用于化学反应，而是产生热能从而驱动化学反应。超声波在 USP 中的作用是提供一个微滴反应器与另一个微滴反应器之间的相隔离，通常使用高频(2 MHz)的低强度超声。在 USP 中，超声雾化前体溶液，产生微米大小的液滴，这些液滴充当独立的、单独的微米大小的化学反应器。由于其装置简单、连续，可大规模生产，喷雾热解已广泛应用于工业生产超细纳米粒子和薄膜沉积。一般而言，超声喷雾热解是指由雾化器(例如，气动、超声波或静电雾化器)在气流中产生的气溶胶(即悬浮在气体中的固体或液体颗粒)的热分解。在各种雾化技术中，超音速雾化器的使用受到青睐，因为它们生成气溶胶的能效优于其他雾化工具，价格低廉(例如家用加湿器) [27]。与传统的固相或液相合成方法(例如沉淀法、水热法和固相反应)不同，USP 技术是一种连续的流动过程，能够在大规模和小规模生产中都具有良好的重现性。此外，USP 方法对化学和物理成分控制方便，使得 USP 能够制备多组分的复合材料[28]。

典型的 USP 设备包括：在装有前体溶液的容器底部安装一个超声波换能器，并安装气流将雾气送入管式加热炉；在炉子出口设置一个收集器(如鼓泡器、过滤器、静电除尘器等)；超声波雾化产生的液滴由气流(如 Ar、N₂、O₂ 等)携带通过加热区。此外，会有附加的加热炉安装在单个加热炉的末端，以增加熔滴在加热区的停留时间。

USP 可以用来制备一些模板生物材料，如胶体二氧化硅。USP 可以将纳米硅颗粒紧密堆积在蒸发的液滴中，并提供纳米结构的支架。Suslick 等人利用二氧化硅颗粒作为牺牲组分，通过 USP 制备了多孔 MoS₂ [29]。没有模板材料时 USP 只能合成亚微米级的球形固体 MoS₂ 球，而当纳米硅颗粒存在时 USP 通过溶解在水中的单源 MoS₂ 前体的分解得到 SiO₂/MoS₂ 纳米复合材料。当没有模板分子时，USP 只产生亚微米大小的球形固体 MoS₂ 球。当存在纳米硅颗粒时，USP 会将单源的 MoS₂ 前驱体溶解在水中，从而得

到 $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ 纳米复合材料。通过改变二氧化硅颗粒的大小和浓度，可以很容易地调节得到不同规格的纳米 MoS_2 (例如，孔隙率和表面积)。与无孔催化剂相比，USP 法制备的多孔 MoS_2 对加氢脱硫反应具有极高的催化活性。在钴的掺杂下，多孔 MoS_2 表现出比均匀 RuS_2 更好的催化活性和选择性。

2.2. 超声成型技术

热塑性聚合物在医疗行业中有广泛的应用，这不仅是因为它的经济效益，还因为热塑性聚合物具备许多医学功能特性，如生物相容性、生物降解性、耐腐蚀性和定制的机械性能[30]。大量的超声振动辅助成形研究表明，超声振动可以有效地降低成形力和变形阻力卡尔，提高成形能力和表面质量[31]。此外，在医疗领域，超声成型技术以低成本进行小批量生产可以增加医疗设备大规模定制的可行性。目前用于热塑性聚合物的超声成型技术有超声压缩成型和超声注射成型[32]。

2.2.1. 超声压缩成型

超声压缩成型(Ultrasonic Compression Molding, UCM)是一种在模具型腔内的压缩力作用下，聚合物粉末被超声塑化并成形的技术。在小型零件的 UCM 中，聚合物被快速塑化并填充模腔，减少了填充不充分和焊接痕迹的问题[33]。此外，UCM 能够在相对较短的时间周期(通常不到 10 秒)内处理聚合物和共晶合金粉末[34]，减少制作时间，可用于大规模批量生产。它包括以下步骤[35]：将热塑性材料导入模具内，填充整个模具腔。将聚合物粉末压实后，在实验平台上设置工艺参数(声道压力、超声持续时间、保温时间)，开始超声振动。摩擦和变形产生的热量使聚合物粉末塑化，而微腔则在声电极施加的压力下被熔融的聚合物填满。在超声与压力的双重作用下，聚合物粉末很快被塑化成型。USM 可以制作简单的几何形状，如圆柱体、圆盘[36]或一些 2.5D 几何形状，如拉伸试件。

2.2.2. 超声注射成型

超声注射成型(Ultrasonic Injection Molding, UIM)是一种将聚合物材料超声塑化并注射到模具型腔中的制造工艺。它包括以下几个阶段[37]：首先，将热塑性材料(原料)引入塑化室，原料的几何形状可以是颗粒状、粉状、薄片或小圆柱体。然后，超声波电极移动到尖端到达进料口，施加压力使原料被压实填满模具腔。声棒到达注射位置时，就会以设定的频率振动，从而启动颗粒的熔化和塑化。当超声电极与聚合物熔体接触时保持振动，注射阶段开始时，柱塞在施加压缩力的情况下向上移动，同时通过流道注入熔体，直到它填满模具型腔。因此，超声塑化和空洞填充阶段同时发生。当模具型腔被填满时，柱塞提供一个夹持力，以抵消聚合物收缩，并顶出凝固熔体。在能源效率方面，超声注塑成型的特点是聚合物材料塑化的能耗低，并且大大地减少了材料损耗[38]。这些特点使 UIM 成为一种适合制造小型和微型零件的工艺。

3. 超声波可改善的生物效应

超声波除了在生物材料制备过程中有广泛的应用之外，利用超声波本身的温热作用和与介质相互作用的效应，还使得超声波具有辅助生物材料产生特殊的生物效应，改善生物功能的能力。

3.1. 调控空间结构

超声波可以作为具有良好穿透深度的聚焦光束在类组织生物材料中传播。超声暴露参数、换能器、光束和扫描配置的设计可以实现对特定部位加热的无创控制。因此，利用局部加热可以实现特定支架和生物材料制备。例如，在聚合过程中，将 I 型胶原暴露在超声波下，可用于通过热机制非侵入性地控制三维水凝胶内的胶原纤维微结构[39]。胶原纤维的区域性微结构改变导致细胞的黏附和迁移能力增强。

超声驻波场产生的声辐射力可以在三维胶原凝胶中快速且非侵入性地将内皮细胞组织成明显的多细

胞平面带。超声诱导内皮细胞的图案化，加速毛细血管样芽的出现，诱导胶原纤维排列，并导致毛细血管样芽在胶原结构的整个演化过程中成熟为含有管腔的分支血管网[40]。

3.2. 声敏调控效应

此外，超声波的热效应可以非入侵式的改善材料的生物功能。Chen 等人使用纳米 Fe_3O_4 包埋聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)作为声敏生物材料，由于其具有很高的声衰减，具有很好的升温速率，当使用超声波辐照该材料时使其升温，并且可缩短促进轴突生长的超声处理时间，最终有效促进轴突生长[41]。

3.3. 声动力疗法诱导癌细胞凋亡

声动力疗法是一种实验性的癌症治疗方法，它利用超声波来增强声敏剂药物的细胞毒性效应。超声波在某些条件下可以穿透组织和细胞，直接改变细胞膜的通透性，从而在一定程度上允许外源分子进入细胞。利用这一机理，超声通过改变肿瘤细胞膜的通透性，使声敏剂药物进入细胞，在体内外均能抑制癌细胞的增殖或诱导其凋亡[42] [43]。

4. 总结与展望

综述所述，超声波在生物材料中显示出它独特的能力。超声波的空化作用和从声能转化而成的热能可用于制造纳米级别的生物材料。利用超声压缩成型技术，将聚合物粉末塑化并成型，最终得到特定规格尺寸的微小零件，为生物材料的制备提供了更多可能。此外，超声波的机械力用于制备特定结构的仿生生物材料、促进细胞特定排列、产生热能以及促进癌细胞凋亡，从而改善生物材料的功能性，为材料的改性提供新思路。超声波在生物材料中的应用越来越广泛，有望成为新手段来推进组织工程与生物材料学科的进步。

致 谢

在此篇综述完成之际，最需要感谢的是我的导师杨宇民老师以及指导老师李贵才老师。杨宇民老师在百忙之中会指导我查阅相关文献，明确选题和写作思路。李贵才老师不厌其烦地给我的文章提出宝贵的意见并督促我，还会给我的文章做出详细的批注。在这里我想对两位老师的辛勤付出表示最真挚的感谢！

基金项目

国家自然科学基金重点项目(31830028)。

参考文献

- [1] Suslick, K.S. and Flannigan, D.J. (2008) Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions during Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry*, **59**, 659-683.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739>
- [2] Flint, E.B. and Suslick, K.S. (1991) The Temperature of Cavitation. *Science*, **253**, 1397-1399.
<https://doi.org/10.1126/science.253.5026.1397>
- [3] Xu, H., Eddingsaas, N.C. and Suslick, K.S. (2009) Spatial Separation of Cavitating Bubble Populations: The Nano-droplet Injection Model. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6060-6061.
<https://doi.org/10.1021/ja900457v>
- [4] Gettle, L.M. and Revzin, M.V. (2020) Innovations in Vascular Ultrasound. *Radiologic Clinics of North America*, **58**, 653-669. <https://doi.org/10.1016/j.rcl.2020.03.002>
- [5] Rajashekharaiyah, A.S., Vidya, Y.S., Anantharaju, K.S., Darshan, G.P., Lalitha, P., Sharma, S.C., et al. (2020) Photoluminescence, thermoluminescence and Photocatalytic Studies of Sonochemical Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Sm}^{3+}$ Nanoma-

- terials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 15627-15643. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04126-8>
- [6] Heredia-Rivera, U., Ferrer, I. and Vazquez, E. (2019) Ultrasonic Molding Technology: Recent Advances and Potential Applications in the Medical Industry. *Polymers*, **11**, Article No. 667. <https://doi.org/10.3390/polym11040667>
- [7] He, S., et al. (2019) Regulating the Differentiation of PC12 by Acoustic Fluid Stimulation. *Proceedings of the IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, Glasgow, ENGLAND, 6-9 October 2019.
- [8] Ouerhani, T., Pfleiger, R., Messaoud, W.B. and Nikitenko, S.I. (2015) Spectroscopy of Sonoluminescence and Sonochemistry in Water Saturated with N₂-Ar Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, **119**, 15885-15891. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b10221>
- [9] Riesz, P., Berdahl, D. and Christman, C.L. (1985) Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Environmental Health Perspectives*, **64**, 233-252. <https://doi.org/10.1289/ehp.8564233>
- [10] Fuentes-Garcia, J.A., Santoyo-Salzar, J., Rangel-Cortes, E., Goya, G.F., Cardozo-Mata, V. and Pescador-Rojas, J.A. (2021) Effect of Ultrasonic Irradiation Power on Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, **70**, Article ID: 105274. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105274>
- [11] Usman, A.I., Aziz, A.A. and Abu Noqta, O. (2019) Green Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles Using Palm Oil Leaves Extracts. *Mater Today: Proceedings*, **7**, 803-807. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.078>
- [12] Yusof, N.S.M. and Ashokkumar, M. (2015) Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles by Using High Intensity Focused Ultrasound. *ChemPhysChem*, **16**, 775-781. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402697>
- [13] Okitsu, K., Ashokkumar, M. and Grieser, F. (2005) Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 20673-20675. <https://doi.org/10.1021/jp0549374>
- [14] Bastami, T.R., Ghaedi, A., Mitchell, S.G., Javadian-Saraf, A. and Karimi, M. (2020) Sonochemical Synthesis of Polyoxometalate-Stabilized Gold Nanoparticles for Point-of-Care Determination of Acetaminophen Levels: Preclinical Study in an Animal Model. *RSC Advances*, **10**, 16805-16816. <https://doi.org/10.1039/D0RA00931H>
- [15] Bastami, T.R., Ghaedi, A., Mitchell, S.G., Javadian-Saraf, A. and Karimi, M. (2020) Correction: Sonochemical Synthesis of Polyoxometalate-Stabilized Gold Nanoparticles for Point-of-Care Determination of Acetaminophen Levels: Preclinical Study in an Animal Model. *RSC Advances*, **10**, 18138. <https://doi.org/10.1039/D0RA90056G>
- [16] Dheyab, M.A., Aziz, A.A., Jameel, M.S., Khaniabadi, P.M. and Mehrdel, B. (2021) Sonochemical-Assisted Synthesis of Highly Stable Gold Nanoparticles Catalyst for Decoloration of Methylene Blue Dye. *Inorganic Chemistry Communications*, **127**, Article ID: 108551. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108551>
- [17] Dheyab, M.A., Aziz, A.A. and Jameel, M.S. (2020) Synthesis and Optimization of the Sonochemical Method for Functionalizing Gold Shell on Fe₃O₄ Core Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *Surfaces and Interfaces*, **21**, Article ID: 100647. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100647>
- [18] Anandan, S., Grieser, F. and Ashokkumar, M. (2008) Sonochemical Synthesis of Au-Ag Core-Shell Bimetallic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15102-15105. <https://doi.org/10.1021/jp806960r>
- [19] Kanthale, P.M., Brotchie, A., Ashokkumar, M. and Grieser, F. (2008) Experimental and Theoretical Investigations on Sonoluminescence under Dual Frequency Conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 629-635. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.08.006>
- [20] Masuda, N., Maruyama, A., Eguchi, T., Hirakawa, T. and Murakami, Y. (2015) Influence of Microbubbles on Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous Solution: Dependence of Ultrasound Frequency. *Journal of Physical Chemistry B*, **119**, 12887-12893. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b05707>
- [21] Vinodgopal, K., He, Y., Ashokkumar, M. and Grieser, F. (2006) Sonochemically Prepared Platinum-Ruthenium Bimetallic Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 3849-3852. <https://doi.org/10.1021/jp060203v>
- [22] Hyeon, T.H., Fang, M.M. and Suslick, K.S. (1996) Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 5492-5493. <https://doi.org/10.1021/ja9538187>
- [23] Okitsu, K., Sharyo, K. and Nishimura, R. (2009) One-Pot Synthesis of Gold Nanorods by Ultrasonic Irradiation: The Effect of pH on the Shape of the Gold Nanorods and Nanoparticles. *Langmuir*, **25**, 7786-7790. <https://doi.org/10.1021/la9017739>
- [24] Zhang, J.L., Du, J., Han, B., Liu, Z., Jiang, T. and Zhang, Z. (2006) Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 1116-1119. <https://doi.org/10.1002/anie.200503762>
- [25] Sanchez-Iglesias, A., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., Rodríguez-González, B., García de Abajo, F. and Liz-Marzán, L. (2006) Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control. *Advanced Materials*, **18**, 2529-2534. <https://doi.org/10.1002/adma.200600475>
- [26] Jiang, L.P., Xu, S., Zhu, J.-M., Zhang, J.-R., Zhu, J.-J. and Chen, H.-Y. (2004) Ultrasonic-Assisted Synthesis of Monodisperse Single-Crystalline Silver Nanoplates and Gold Nanorings. *Inorganic Chemistry*, **43**, 5877-5883.

- <https://doi.org/10.1021/ic049529d>
- [27] Okuyama, K. and Lenggoro, I.W. (2003) Preparation of Nanoparticles via Spray Route. *Chemical Engineering Science*, **58**, 537-547. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00578-X)
- [28] Huang, J.H., Ho, W.K. and Lee, F.S.C. (2012) Facile Synthesis of Visible-Light-Activated F-Doped TiO₂ Hollow Spheres by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Science of Advanced Materials*, **4**, 863-868. <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1358>
- [29] Skrabalak, S.E. and Suslick, K.S. (2005) Porous MoS₂ Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 9990-9991. <https://doi.org/10.1021/ja051654g>
- [30] Mattmann, M., et al. (2021) Thermoset Shape Memory Polymer Variable Stiffness 4D Robotic Catheters. Advanced Science, Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany, e2103277. <http://doi.org/10.1002/advs.202103277>
- [31] Daud, Y., Lucas, M. and Huang, Z.H. (2007) Modelling the Effects of Superimposed Ultrasonic Vibrations on Tension and Compression Tests of Aluminium. *Journal of Materials Processing Technology*, **186**, 179-190. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.12.032>
- [32] Giboz, J., Copponnex, T. and Mele, P. (2007) Microinjection Molding of Thermoplastic Polymers: A Review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **17**, R96-R109. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/6/R02>
- [33] Zeng, K., Wu, X.-Y., Liang, X., Xu, B., Wang, Y.-T., Chen, X.-Q., et al. (2014) Process and Properties of Micro-Ultrasonic Powder Molding with Polypropylene. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **70**, 515-522. <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5300-7>
- [34] Liang, X., Wu, X., Xu, B., Ma, J., Liu, Z., Peng, T. and Fu, L. (2016) Phase Structure Development as Preheating UHMWPE Powder Temperature Changes in the Micro-UPM Process. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **26**, Article ID: 015014. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/1/015014>
- [35] Liang, X., Li, B., Wu, X., Shi, H., Zeng, K. and Wang, Y. (2013) Micro UHMW-PE Column Array Molded by the Utilization of PCB as Mold Insert. *Circuit World*, **39**, 95-101. <https://doi.org/10.1108/03056121311315819>
- [36] Kellomaki, M. and Tormala, P. (1997) Ultrasonic Moulding of Bioabsorbable Polymers and Polymer/Drug Composites. *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 1786-1789. <https://doi.org/10.1023/A:1018548130539>
- [37] Grabalosa, J., Ferrer, I., Martínez-Romero, O., Elías-Zúñiga, A., Plantá, X. and Rivillas, F. (2016) Assessing a Stepped Sonotrode in Ultrasonic Molding Technology. *Journal of Materials Processing Technology*, **229**, 687-696. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.10.023>
- [38] Masato, D., Babenko, M., Shriky, B., Gough, T., Lucchetta, G. and Whiteside, B. (2018) Comparison of Crystallization Characteristics and Mechanical Properties of Polypropylene Processed by Ultrasound and Conventional Micro-Injection Molding. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **99**, 113-125. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2493-9>
- [39] Garvin, K.A. and Vanderburgh, J. (2013) Controlling Collagen Fiber Microstructure in Three-Dimensional Hydrogels Using Ultrasound. *Journal of the Acoustical Society of America*, **134**, 1491-1502. <https://doi.org/10.1121/1.4812868>
- [40] Garvin, K.A. and Dalecki, D. (2013) Spatial Patterning of Endothelial Cells and Vascular Network Formation Using Ultrasound Standing Wave Fields. *Journal of the Acoustical Society of America*, **134**, 1483-1490. <https://doi.org/10.1121/1.4812867>
- [41] Chen, J.C., Su, C.-M., Chen, G.-S., Lai, C.-C., Chen, C.-Y., Lin, K.M.-C., et al. (2020) Enhancement of Neurite Outgrowth by Warming Biomaterial Ultrasound Treatment. *International Journal of Molecular Sciences*, **21**, Article No. 2236. <https://doi.org/10.3390/ijms21062236>
- [42] Bai, W.-K., Shen, E. and Hu, B. (2012) Induction of the Apoptosis of Cancer Cell by Sonodynamic Therapy: A Review. *Chinese Journal of Cancer Research*, **24**, 368-373. <https://doi.org/10.1007/s11670-012-0277-6>
- [43] Luo, H., Li, J., Lin, Q., Xiao, X., Shi, Y., Ye, X., et al. (2020) Ultrasonic Irradiation and SonoVue Microbubbles-Mediated RNA Interference Targeting PRR11 Inhibits Breast Cancer Cells Proliferation and Metastasis, but Promotes Apoptosis. *Bioscience Reports*, **40**, Article ID: BSR20201854. <https://doi.org/10.1042/BSR20201854>