

纳米科学与技术



# 仿生智能纳米材料

江雷等编著



科学出版社



国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

# 仿生智能纳米材料

江 雷 等 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

仿生智能纳米材料是利用自然的仿生原理来设计合成的具有特殊优异性能的功能和智能材料。它是材料、化学、物理、生物、纳米技术、先进制造技术、信息技术等多学科交叉的前沿研究热点之一。仿生智能纳米材料的设计、可控制备和结构性能表征均涉及材料科学的最前沿领域,代表了材料科学的最活跃方面和最先进的发展方向,它将对经济、社会、科学技术的发展产生十分重要的影响。

《仿生智能纳米材料》一书汇聚了作者多年来在该领域的研究成果,同时介绍了国内外同行最新的研究进展。本书图文并茂、深入浅出,从具有特殊优异性能的生物原型材料入手,将仿生材料的设计理念、材料结构与功能关系、智能驱动原理及在生产、生活中的应用进行了系统的介绍。

本书不仅对该领域的科研人员具有重要的参考价值,而且适用于对自然科学感兴趣的大中学生。相信本书会引起人们对仿生智能纳米材料的广泛兴趣。

### 图书在版编目(CIP)数据

仿生智能纳米材料/江雷等编著. —北京:科学出版社, 2015. 10

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-045894-0

I. ①仿… II. ①江… III. ①仿生-应用-纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 234427 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 张淑晓 李明楠 韩 赞 / 责任校对: 赵桂芬  
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015 年 10 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 10 月第一次印刷 印张: 30 3/4

字数: 620 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

## 《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编辑

出版下去，为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一)，而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

# 前 言

向自然学习，向生物学习，自古以来就是人类各种科技思想、设计原理和发明创造的灵感源泉。仿生智能纳米材料是依据仿生学原理、模仿生物各种特点或特性而制备的新型材料，它是 20 世纪末迅速发展起来的一类新型复合材料。从生物学上来说，现存的生物种群是大量生物体在自然环境中经过亿万年的优胜劣汰所存活下来的；从材料科学的角度来看，这个优胜劣汰的过程可以看做是样本数量巨大的生物材料经过漫长的时间和复杂的外界环境筛选所保留下来的最优的材料体系，因此，仿生学将可能为人类提供最可靠、最灵活、最高效、最经济的技术系统。

生物材料优异的结构和功能是通过由简单到复杂、由无序到有序的多级次、多尺度的组装而实现。因此，仿生技术大致可以分为三个层次：宏观尺度上的，如飞机是模仿鸟在冲刺的形态；微观尺度上的，如尼龙搭扣的发明是模拟芒刺表面的倒钩；分子尺度上的，如模拟性引诱激素的化学结构制备了捕杀森林害虫舞毒蛾的杀虫剂；等等。仿生智能纳米材料的研究意义在于它将认识自然、模仿自然以及最终在某一侧面超越自然有机结合，将结构及功能的协同互补有机结合，在基础学科和应用技术之间架起了一座桥梁。

本书以“二元协同纳米界面材料”为理念，结合现代材料科学、分子科学以及纳米科学与技术的发展，介绍生物材料优异的宏观性能与特殊微观结构之间的关系，力图对仿生智能纳米材料进行尽可能全面的介绍。第 1 章将概述仿生智能纳米材料的定义、发展历史及设计思想；第 2 章主要介绍仿生智能纳米孔道的原理、离子输运特性基本理论、基于仿生智能纳米孔道的先进能源转换体系；第 3 章介绍微流控芯片实验室的发展历程、材料与制备技术、驱动与控制技术及应用实例；第 4 章介绍仿生表面梯度材料的梯度特征、驱动机制与功能应用；第 5 章介绍仿生智能人工肌肉的材料分类、形变机理、驱动方式及应用；第 6 章以仿生高强超韧层状复合材料、仿生超强韧纤维材料、仿生空心结构材料为例介绍仿生结构纳米材料的性能研究与仿生制备；第 7 章介绍自然界中的动植物纤维及仿生纤维材料的制备方法及应用；第 8 章介绍仿生自修复材料的概念、材料分类及应用；第 9 章介绍仿生智能光电转换材料与器件研究思路、智能纳米孔道在能量转换中的应用以及研究进展；第 10 章介绍生物能源材料的分类及转化技术；第 11 章介绍仿生传热、隔热材料的传热原理、材料设计方法及应用。

本书总结了作者多年来在仿生智能纳米材料方面的创新性研究成果，并汇集

了国内外仿生智能纳米材料研究领域的前沿研究进展。衷心感谢田东亮、郭维、聂富强、郑咏梅、朱英、刘克松、赵勇、王明存、翟锦、梁大为、王景明老师参与本书的编写工作，作者分别来自北京航空航天大学、中国科学院化学研究所、中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所等学校和科研单位。

由于作者学识与精力有限，书中难免有疏漏以及不尽如人意之处，恳请读者批评指正。

江 雷

2015年9月



# 目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 仿生智能纳米材料概述	1
1.1 仿生纳米材料的概念	1
1.2 仿生纳米材料的智能性	2
1.3 仿生材料的研究内容	3
1.3.1 材料的仿生制备	3
1.3.2 结构仿生和功能仿生	6
1.3.3 仿生能源材料与器件	12
参考文献	15
第 2 章 仿生智能纳米孔道	19
2.1 概述	19
2.1.1 生物孔道与仿生原理	19
2.1.2 仿生固体纳米孔道	21
2.1.3 响应性纳米孔道	24
2.1.4 智能纳米孔道及其功能化	26
2.2 纳米孔道离子输运特性基本理论	28
2.2.1 双电层理论	28
2.2.2 纳米孔中的电动效应	29
2.2.3 纳米孔中的电动理论	34
2.2.4 纳米孔器件	37
2.2.5 能量转换	39
2.3 生物与仿生孔道体系	42
2.3.1 蛋白质孔道	42
2.3.2 仿生固体纳米孔道(非响应性)	45
2.3.3 仿生智能纳米孔道(响应性)	45
2.4 基于仿生智能纳米孔道的先进能源转换体系	58
2.4.1 基于纳米孔道的机械能-电能转换	59
2.4.2 基于仿生智能纳米孔道的盐差能转换	63
2.4.3 基于仿生智能纳米孔道的其他先进能源转换体系	65

2.4.4 结论与展望 .....	69
参考文献 .....	69
<b>第3章 微流控芯片实验室 .....</b>	<b>75</b>
3.1 微流控芯片实验室技术的介绍 .....	75
3.2 微流控芯片材料与制备技术 .....	80
3.2.1 微流控芯片材料 .....	80
3.2.2 硅、玻璃和石英微流控芯片的制备技术 .....	82
3.2.3 高分子聚合物微流控芯片的制备技术 .....	87
3.3 微流控芯片中微流体的控制技术 .....	91
3.3.1 微流体的驱动与控制技术 .....	91
3.3.2 进样与样品预处理技术 .....	94
3.3.3 微混合与微反应技术 .....	98
3.4 微流控芯片的检测技术 .....	103
3.5 微流控芯片的应用 .....	104
3.5.1 在核酸研究中的应用 .....	104
3.5.2 在蛋白质研究中的应用 .....	105
3.5.3 在离子和小分子研究中的应用 .....	106
3.5.4 在细胞水平上的应用 .....	107
3.5.5 在细胞全分析中的应用 .....	109
参考文献 .....	110
<b>第4章 仿生表面梯度材料 .....</b>	<b>116</b>
4.1 生物表面的梯度特征与功能 .....	116
4.1.1 润湿蜘蛛丝的方向集水性 .....	116
4.1.2 超疏水蝴蝶翅膀的方向性黏附 .....	121
4.1.3 微液在荷叶表面动态悬浮和微纳米结构润湿性梯度 .....	125
4.1.4 荷叶叶缘限流 .....	128
4.1.5 阶梯锯齿的超顺磁微滴行为的各向异性 .....	133
4.1.6 沙漠甲虫取水 .....	136
4.1.7 水黾腿的疏水结构 .....	137
4.1.8 水鸟啄食的毛细棘轮效应 .....	138
4.1.9 非对称的纳米结构与液滴定向铺展 .....	139
4.1.10 植物中水的运输遵循 Murray 定律 .....	140
4.1.11 树木集水方式 .....	140
4.2 典型梯度表面的可控制备 .....	141
4.2.1 倾斜几何梯度表面的制备 .....	141

4.2.2	曲率粗糙梯度纤维的制备 .....	152
4.2.3	类甲壳虫异质图案的表面 .....	163
4.2.4	类水龟腿表面的极端超疏水性 .....	165
4.2.5	小结 .....	168
	参考文献 .....	168
<b>第5章</b>	<b>仿生智能人工肌肉</b> .....	<b>172</b>
5.1	引言 .....	172
5.2	形状记忆合金与聚合物 .....	173
5.2.1	形状记忆合金 .....	173
5.2.2	形状记忆聚合物 .....	178
5.3	电活性聚合物 .....	184
5.3.1	介电弹性体 .....	184
5.3.2	纳米碳材料驱动器 .....	190
5.3.3	导电聚合物 .....	197
5.3.4	离子聚合物-金属复合物 .....	209
5.4	非电场响应的聚合物及其复合材料 .....	216
5.4.1	热、光致形变聚合物 .....	216
5.4.2	湿度诱导形变聚合物 .....	220
5.4.3	生物分子人工肌肉 .....	223
5.5	本章小结 .....	226
	参考文献 .....	226
<b>第6章</b>	<b>仿生结构纳米材料</b> .....	<b>238</b>
6.1	引言 .....	238
6.2	仿生高强超韧层状复合材料——贝壳珍珠层 .....	239
6.2.1	贝壳珍珠层的组成与结构 .....	240
6.2.2	贝壳珍珠层层状结构的增韧机制 .....	242
6.2.3	贝壳珍珠层层状结构的仿生制备 .....	243
6.3	天然多级蜂窝形多孔材料 .....	248
6.3.1	云杉等木材中的蜂窝型结构 .....	249
6.3.2	松质骨蜂窝型结构 .....	250
6.3.3	玻璃海绵多孔结构 .....	252
6.3.4	鸟类喙蜂窝型结构 .....	256
6.4	天然多级多尺度复合材料 .....	261
6.4.1	海洋生物扭曲夹板纤维复合结构 .....	261
6.4.2	密质骨类多级复合结构材料 .....	263

6.4.3 牙齿釉质多级复合结构材料 .....	266
6.5 仿生空心结构材料 .....	267
6.6 结论与展望 .....	268
参考文献 .....	268
<b>第7章 仿生纤维材料</b> .....	<b>273</b>
7.1 引言 .....	273
7.2 天然生物纤维 .....	274
7.2.1 植物纤维 .....	274
7.2.2 动物纤维 .....	279
7.3 人造纤维材料 .....	284
7.3.1 制备方法 .....	284
7.4 静电纺丝法制备仿生纳米纤维材料及应用 .....	285
7.4.1 静电纺丝技术简介 .....	285
7.4.2 仿生制备单根纤维 .....	286
7.4.3 仿生制备有序纤维结构 .....	291
7.4.4 电纺纤维性质及应用 .....	293
7.5 总结与展望 .....	297
参考文献 .....	297
<b>第8章 仿生自修复材料</b> .....	<b>304</b>
8.1 仿生自修复材料简介 .....	304
8.2 高分子材料自修复概念的发展 .....	305
8.3 第一代和第二代自修复高分子材料 .....	306
8.3.1 第一代自修复高分子材料 .....	306
8.3.2 第二代自修复高分子材料 .....	307
8.4 基于可逆化学键的自修复高分子 .....	309
8.4.1 基于可逆共价键的自修复高分子 .....	309
8.4.2 基于可逆非共价键的自修复高分子 .....	312
8.5 基于其他机理的自修复高分子 .....	314
8.6 自感应型自修复高分子的发展 .....	316
8.7 自修复高分子研究展望 .....	318
8.8 自修复无机材料 .....	319
8.8.1 自修复金属材料 .....	319
8.8.2 自修复无机非金属材料 .....	320
8.9 仿生自修复材料的应用前景 .....	322
参考文献 .....	322

<b>第 9 章 仿生智能光电转换材料与器件</b> .....	327
9.1 生命中的光能利用系统 .....	327
9.2 仿生能量转换材料的设计思路 .....	329
9.3 智能纳米孔道在能量转换中的应用 .....	332
9.3.1 模仿电鳗鱼——将化学能转换为电能 .....	332
9.3.2 模仿绿叶——将光能转换为化学能 .....	335
9.3.3 模仿菌紫质——将光能转换为电能 .....	337
9.4 仿生微纳米结构光电功能材料 .....	340
9.4.1 染料敏化太阳能电池的工作原理 .....	340
9.4.2 染料敏化太阳能电池器件的组成部分 .....	342
9.4.3 微纳米多尺度结构在染料敏化太阳能电池中的应用 .....	344
9.5 展望 .....	354
参考文献.....	354
<b>第 10 章 生物能源</b> .....	357
10.1 生物质与生物能源转化.....	357
10.1.1 生物能源概念 .....	357
10.1.2 生物质的能源利用方式与转化 .....	357
10.1.3 生物能源的意义 .....	360
10.2 生物能源生物转化技术.....	360
10.2.1 生物乙醇 .....	360
10.2.2 生物丁醇 .....	372
10.2.3 厌氧消化产沼气 .....	377
10.2.4 生物制氢 .....	383
10.2.5 微生物燃料电池 .....	388
参考文献.....	393
<b>第 11 章 仿生传热、隔热材料</b> .....	396
11.1 强化传热材料.....	396
11.1.1 沸腾传热 .....	396
11.1.2 特殊浸润性表面的冷凝传热 .....	421
11.2 高效隔热材料.....	431
11.2.1 隔热材料的分类 .....	431
11.2.2 多空腔纤维/管材料 .....	432
11.2.3 具有多尺寸内部结构的零维微/纳米材料 .....	442
11.2.4 气凝胶.....	453
参考文献.....	464
<b>索引</b> .....	474

# 第 1 章 仿生智能纳米材料概述

## 1.1 仿生纳米材料的概念

随着生产和科学技术发展的需要,人们已经深刻地认识到生物系统是开辟新技术的主要途径之一,自觉地把生物界作为各种技术思想、设计原理和创造发明的源泉,这就是仿生学的基本思想。但是,直到 20 世纪 60 年代,在美国召开的第一次仿生学会议上,美国科学家斯梯尔(Jack Ellwood Steele)根据拉丁文“bion”(生命方式的意思)和字尾“ic”(“具有……的性质”的意思)把新兴的科学命名为“Bionics”(1963 年我国将“Bionics”译为“仿生学”),这标志着仿生学作为一门独立的学科正式诞生。仿生学是通过研究模仿生物系统原理来建造技术系统,或者使人造技术系统具有或类似于生物系统特征的科学。简言之,仿生学就是模仿生物的科学,是研究生物系统的结构、性质、原理、行为及相互作用,为材料、工程技术提供新的设计思想、工作原理和系统构成的综合性科学。仿生学将可能为人类提供最可靠、最灵活、最高效、最经济的技术系统。依据仿生学原理,模仿生物各种特点或特性而制备的材料,称为仿生材料。

在仿生科学发展的同时,纳米科技不断发展,各种表征技术相继问世,人们可以直接对原子、分子进行加工,精确控制结构,组装构造复杂的物质和器件。科学家对生物构造、运动方式、感知与调控等方面的深入了解,发展了现代新的仿生技术。研究表明,自然界中生物体具有的这些优异的结构和功能均是通过由简单到复杂、由无序到有序的多级次、多尺度的组装而实现。这些仿生技术大致为三个层次上的仿生:一是宏观尺度上的,如飞机的流线型是模仿鸟在冲刺状的形态;二是微纳尺度上的,如模拟芒刺表面的倒钩发明尼龙搭扣,模拟贝壳的层状纳米结构制得摔不碎的陶瓷;三是分子尺度上的,如模拟性引诱激素的化学结构制备了捕杀森林害虫舞毒蛾的杀虫剂。在人类发现并认识生命现象中诸多微观结构、功能以及生态系统关联的基础上,仿生学为人类的创造力增添新的无穷动力和源泉。向自然界学习,向生物学习,利用新颖的受生物启发而来的合成策略和源于自然的仿生原理来设计合成具有特定性能的纳米材料是近年来迅速崛起和飞速发展的研究领域,加快了现有学科交叉发展和催生充满活力的新兴边缘科学,而且已成为材料、化学、物理、生物、纳米技术、制造技术、信息技术等多学科交叉的前沿热点之一,为人类社会生产的发展和科学文明的进步做出了巨大的贡献。

## 1.2 仿生纳米材料的智能性

材料根据其侧重的方面不同一般分为结构材料和功能材料两大类。结构材料主要要求其机械强度，而功能材料侧重于其特有的功能。1989年，日本高木俊宜教授将信息科学融入材料的结构和功能特性，提出了智能材料(intelligent materials)的概念。智能材料是指具有感知、响应并具有功能发现能力的新材料。智能材料集感知、驱动和控制三种职能于一身。因此，智能材料系统具有或部分具有如下的智能功能和生命特征。

(1) 传感功能。能够感知外界或自身所处的环境条件，如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学、核辐射等的强度及其变化。

(2) 反馈功能。可通过传感网络，对系统输入与输出信息进行对比，并将其结果提供给控制系统。

(3) 信息识别与积累功能。能够识别传感网络得到的各类信息并将其积累起来。

(4) 响应功能。能够根据外界环境和内部条件变化，适时动态地作出相应的反应，并采取必要的行动。

(5) 自诊断功能。能通过分析比较系统目前的状况与过去的状况，对诸如系统故障与判断失误等问题进行自诊断并予以校正。

(6) 自修复功能：能通过分繁殖、自生长、原位聚合等再生机制，来修补某些局部损伤或破坏。

(7) 自调节功能：对不断变化的外部环境和条件，能及时地自动调整自身结构和功能，并相应地改变自己的状态和行为，从而使材料系统始终以一种优化方式对外界变化作出恰如其分的响应。

智能材料通常不是一种单一的材料，而是一个材料系统；或者确切地说，是一个由多种材料通过有机的紧密复合或严格的科学组装而构成的材料系统。智能材料的设计思想是材料的多功能复合和仿生设计。科学家通过仿生手段来设计材料，使材料和系统达到更高的层次，使其成为具有自检测、自判断、自结论、自指令和自执行功能的新材料。智能材料发展的突出特点是基础研究和应用研究密切结合、仿生技术与纳米技术密切结合。目前，仿生智能纳米材料的研究从结构构思，到新制法及智能器件的开发等方面在世界范围内已引起了众多科学工作者的密切关注<sup>[1]</sup>。例如，仿荷叶表面微结构和性能的自清洁界面材料、仿猫前爪垫功能和蜘蛛网柔顺结构及其性能的更为安全的轮胎、仿鲨鱼皮表面棱纹微结构的低能耗飞机外壳涂层、模仿乌贼等动物的变色机制制成的“智能玻璃”、仿贝壳结构的轻质高强材料、仿绿叶光合作用的能源材料与器件等。

智能材料在不同的领域具有不同的特点和应用,在现代医学领域可用于人造肌肉、人造皮肤、人造器官、药物输送等;在军事领域可用于舰艇,以抑制噪声传播,提高飞机、潜艇和军舰的隐身性能;在日常生活方面可用于机动车辆,以提高车辆的性能和乘坐的舒适度,可用于随心所欲变换颜色的住宅。“向自然学习”是新型高性能纳米复合结构材料发展的重要思路,通过研究生物结构与功能的内在联系指导开发新型功能材料已经成为仿生材料设计与制备的重要新兴前沿课题。近年来,世界主要发达国家(如美国、俄罗斯、英国、日本等)均致力于研究仿生材料,已经取得了突破性进展,其中以美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)的仿生材料技术尤为领先。这些国家在仿生方面的研究成果已被应用于航空航天、军事、工业等领域,创造了巨大的经济效益和社会效益。我国也非常重视仿生新材料与器件的研究,在《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中明确提出将“智能材料与结构技术”列为新材料技术中的首要发展方向。

### 1.3 仿生材料的研究内容

自然界中的动物和植物经过45亿年优胜劣汰、适者生存的进化,形成了独特的结构与功能,其不仅适应了自然而且达到了近乎完美的程度,实现了结构与功能的统一,局部与整体的协调和统一。人们试图模仿动物和植物的结构、形态、功能和行为,并从中得到灵感来解决所面临的科学、技术问题。道法自然,向自然学习,是原始创新科学研究的源泉,是创造新材料和新器件的重要途径,一直在推动着人类社会的发展和文明的进步。近年来,仿生材料飞速发展,仿生材料的研究范围非常广泛,包括生命体系从整体到分子水平的多层次结构,生物组织形成各种无机、有机或复合材料的制备过程及机理,材料结构、性能与形成过程的相互影响和关系,以及利用获取的生物系统原理构筑新材料和新器件。下面将主要从材料的仿生制备、结构仿生和功能仿生,仿生能源材料与器件三方面介绍仿生材料的研究内容。

#### 1.3.1 材料的仿生制备

自然界的生物材料不仅在纳米范围内有序,在不同长度或空间范围内也都规则排列,如哺乳动物的骨骼、肌肉组织、皮肤组织、神经组织,软体动物的外骨骼贝壳,昆虫的外骨骼几丁质,鸟类的蛋壳等。生物组织结构的这种组装有序具有目的性和功能驱动性。生物体总是从分子/生物大分子自组装形成细胞器/细胞、细胞间相互识别聚集而形成组织、从组织再到器官、最后形成单个的生物体,甚至生物个体的生存也依赖于群体中的个体通过一定的识别/自组织/协同等



作用,也就是说,复杂功能的实现大多经过从小到大的多尺度分级有序的自组织/协同过程。从生物分子有序的自组装现象,材料学家得到了启发,提出了自下而上的从基本单元合成一系列新型纳米材料的方法——自组装技术。所谓自组装,是指基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术<sup>[2]</sup>,是若干个体之间同时自发地发生关联并集合在一起形成一个紧密而又有序的整体。在自组装的过程中,基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发地组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何外形的结构。自组装过程并不是基本结构单元的简单叠加,而是一种整体协同作用。自组装过程中分子识别取决于基本结构单元的特性,如表面形貌、形状、表面功能团和表面电势等,组装的最终结构具有最低的自由能。研究表明,内部驱动力是实现自组装的关键,包括范德华作用力、氢键、静电力等只能作用于分子水平的非共价键力<sup>[3-8]</sup>和那些能作用于较大尺寸范围的力<sup>[9,10]</sup>,如表面张力、毛细管力等。

科学家们一直致力于通过自组装的途径获得各种尺度且具有规则几何外形的纳米材料聚集体,并期望实现不同于单体的优异物理、化学性能。从分子到宏观物体的各种不同尺度下的自组装体系,即自下而上的自组装,特别是介于分子与宏观物体之间的介观尺度上的自组装是近年来刚刚兴起的研究热点。例如,研究人员以 DNA 双螺旋结构编码的蛋白质及其复杂衍生物为单位进行自组装,构筑微米、厘米乃至更大尺度的、具有规则几何外形的聚集体<sup>[11-17]</sup>。因此,以纳米结构为单元,通过自组装技术将其自组装为各种分级有序结构(纳米或微米尺度上的有序结构)的材料,为我们将功能材料按照理想方式组装成高度有序的结构提供了一条有效的途径,并且为微器件的研究提供了新的机遇<sup>[18-20]</sup>。这方面的研究主要包括纳米材料的自组装和模拟生物矿化过程进行多尺度结构的构筑。

### 1. 纳米材料的自组装

纳米材料的自组装主要包括零维纳米粒子、一维纳米材料和二维纳米材料等的自组装。在零维纳米粒子的自组装方面,稳定的胶体纳米粒子单分子层薄膜通常用作自组装制备分级有序结构的研究对象,在纳米粒子的表面进行单分子层(如硫醇等)修饰,通过分子间氢键或粒子间的相互作用来诱导自组装,形成尺度均一的聚集体。值得一提的是,二元体系的纳米粒子自组装受到了研究人员的广泛关注,将两种不同材料的纳米粒子自组装为二元超晶格结构,为将不同纳米粒子自组装为化学组成和粒子位置可控的聚集体提供了可能<sup>[21-25]</sup>,这种自组装方法对设计具有新性质的纳米尺度材料有重要的意义。对于一维纳米材料的自组装,报道集中在液体辅助下的自组装,即利用液体的界面张力、毛细管作用力或者纳米材料本身不同的亲疏水性进行自组装。例如,作者课题组提出利用水滴铺展法有效地将一维碳纳米管阵列膜自组装为三维微米尺度的图案化陈列表面 [图