



仿生智能 纳米界面材料

江雷 冯琳 著



 化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

仿生智能纳米界面材料/江雷,冯琳著. —北京:
化学工业出版社,2007.1

ISBN 978-7-5025-9895-2

I. 仿… II. ①江… ②冯… III. 智能材料:纳米
材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 004891 号

责任编辑:陈志良
责任校对:徐贞珍

文字编辑:丁建华
装帧设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京彩云龙印刷有限公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张18½ 字数213千字 2007年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

序



仿生智能纳米界面材料是材料领域的一个重要的、前瞻性的研究课题，它集仿生、纳米技术及新材料科学于一身，是21世纪重要的、具有发展潜力的研究领域之一，是人类向自然学习的重要步骤，是生物科学给材料科学带来大发展的契机。

《仿生智能纳米界面材料》一书汇聚了作者多年来在该研究工作中获得的第一手资料，图文并茂，深入浅出，将知识性、科学性、通俗性、可读性统一，生动有趣地阐述了模拟自然和受生物启发，仿生制备结构、性能优异的智能纳米界面材料的全过程。本书不仅对于从事本领域的研究人员具有重要的参考价值，而且还适用于对自然科学有兴趣的中学生、大学生等。它集科普和科研于一身，是引导年轻人走进科学的一本好书。相信该书的问世，必能引发人们对于仿生智能材料的广泛兴趣。

国家自然科学基金委员会副主任
中国科学院院士

李道平

2007年4月



智能材料是20世纪90年代迅速发展起来的一类新型复合材料，它自发展以来所取得的成就及对各个领域的影响和渗透一直引人注目。进入21世纪，智能材料体系的内涵不断扩大、领域逐渐拓宽，突出的特点是基础研究与应用研究紧密结合、仿生技术与纳米技术紧密结合。研究智能材料体系的重要科学意义在于它将认识自然、模仿自然、超越自然有机结合，将结构及功能的协同互补有机结合，为科学技术创新提供了新思路、新理论和新方法，是知识创新的源泉。植物和动物在几百万年的自然进化当中不仅完全适应自然，而且其程度接近完美，模仿它们在自然中的结构及功能，是在生物学和技术之间架起了一座桥梁，并且对解决技术难题提供了帮助。

作者通过总结有关光电控制界面材料的制备与理化性质的研究成果，在世界上首次提出了“二元协同纳米界面材料”这一新概念。依据这一设计思想，借助异质材料的接触与融合所产生的表面和界面的奇异功能特性，可以创造新型智能材料和器件。例如，超双亲性界面物性（同时具有超亲水性及超亲油性的表面）材料、超双疏性界面物性（同时具有超疏水及超疏油性的表面）材料及智能超疏水/超亲水可逆开关材料的研究，在人类生活、环境净化等诸多领域都有着十分重要的应用。

本书从智能材料入手，试图对仿生智能纳米界面材料进行尽可能的全面介绍，并重点讨论具有特殊浸润性的仿生智能纳米界面材料。第1章概述了智能材料的定义、仿生智能纳米界面材料的设计思想和典型实例及仿生纳米界面材料的智能化设计等。第2章介绍了几种自然界中具有特殊表面性能的生物体，如自清洁荷叶、在水面行走的水黾、在墙壁上行走的壁虎、沙漠集水的甲虫、具有特殊结构颜色的蛋白石、蝴蝶翅膀、孔雀羽毛等。第3章从理论上阐述了表面微结构与特殊宏观浸润性能之间的必然联系。第4章介绍了仿生超疏水表面，描述了几种典型的制备方法。第5章介绍了具有特殊浸润性的智能纳米界面材料。第6章为结论与展望。

作者将科普与专业相结合，在总结大量中外相关文献的同时，也介绍了作者近年来在仿生智能纳米界面材料研究方面的成果。本书不仅可作为化学、材料、生物等专业的研究生和大学本科高年级学生的

前言



教学用书,以及从事该领域研究者的参考书,亦可作为科学爱好者的科普读物。如果本书能够引起广大读者对仿生智能纳米界面材料的兴趣,作者将备感欣慰!

本书汇聚了作者研究小组多年来的创新研究成果,在研究过程中得到了许多同行的大力帮助和支持!在此由衷地感谢合作者中国科学院化学研究所徐坚研究员、杨振忠研究员、姚建年院士、李林研究员、宋延林研究员、万梅香研究员、李玉良研究员、刘云圻研究员、翟锦副研究员,清华大学张希教授、郑泉水教授、冯西桥教授、吴子牛教授,中国科技大学张广照教授,吉林大学杨柏教授,湖北大学王贤宝教授等提供的宝贵建议和实验支持!感谢朱道本院士、白春礼院士、佟振合院士、吴奇院士、陈洪渊院士、江龙院士对研究工作的鼓励!感谢本组研究生及博士后李欢军、靳健、李英顺、李书宏、李梅、孙涛垒、封心建、高雪峰、刘欢、郭朝维、金美花、王树涛、朱英、郑咏梅、王京霞、夏帆、朱未琴、赵勇、葛红莉、宋文龙等对研究工作所做的贡献!

还要特别感谢王桂兰老师、研究生郝金明、田东亮、王女、张晖、王丹、元文芳、徐亮、赵天艺、于春玲、张继华、周惠琼等在本书编著过程中所做的大量图片处理、文献查找和文字校对的工作!

由于作者学识与精力有限,加之时间仓促,书中难免会有疏漏及不尽如人意之处,恳请读者批评指正!

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'F. 李', written in a cursive style.

2007年1月

★书中涉及作者研究小组的大部分实验结果均在以下相关仪器上完成。

感谢仪器公司在研究过程中给予的帮助和支持!



■ OCA20接触角测量仪



■ DCAT21表面/界面张力仪

北京东方德菲仪器有限公司(www.edcc.com.cn)



■ JSM 6700F扫描电子显微镜

日本电子株式会社
(www.jeol.com)

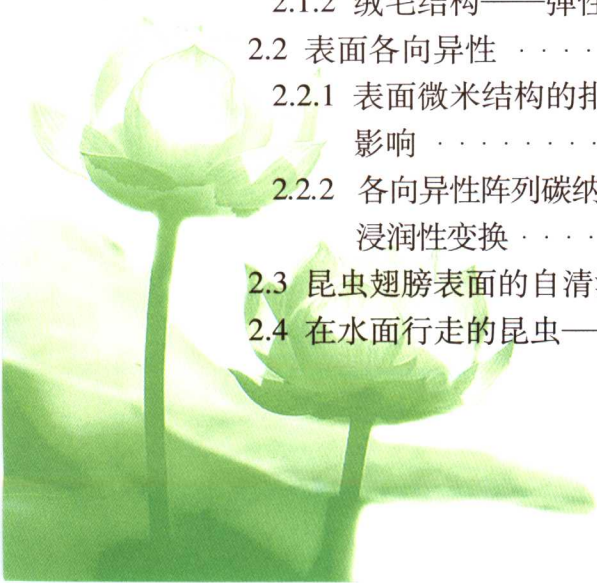


■ E-SWEEP可控环境扫描探针显微镜

仕嘉科技发展有限公司
(www.startscience.com)



第 1 章 仿生智能纳米界面材料概述	2
1.1 智能材料的定义	3
1.2 仿生智能纳米界面材料的设计思想	5
1.2.1 生物启发的理念	6
1.2.2 多尺度结构的构筑和特性	21
1.2.3 响应性分子的设计、合成及应用	33
1.2.4 异质界面的设计——二元协同纳米界面材料	34
1.2.5 多重弱相互作用——非平衡状态下体系的协同效应	36
1.3 利用以上五个层面设计智能材料的典型实例	38
1.4 仿生纳米界面材料的智能化设计	40
参考文献	44
第 2 章 自然界中具有特殊表面性能的生物体	50
2.1 植物叶表面的自清洁性	51
2.1.1 粗糙结构——荷叶效应	51
2.1.2 绒毛结构——弹性效应	55
2.2 表面各向异性	58
2.2.1 表面微米结构的排列方式对滚动各向异性的影响	58
2.2.2 各向异性阵列碳纳米管——表面微结构诱导的浸润性变换	61
2.3 昆虫翅膀表面的自清洁性及减反射功能	64
2.4 在水面行走的昆虫——水黾	68



目 录



2.4.1 水黾在水面行走的原理	68
2.4.2 模拟水黾腿部结构的超疏水表面	71
2.5 在墙壁上行走的动物——壁虎	73
2.5.1 壁虎脚底高黏附力的产生原理	73
2.5.2 仿生“壁虎带”的开发	76
2.5.3 仿壁虎脚底结构的超疏水性聚苯乙烯纳米管膜	77
2.6 沙漠集水昆虫——沙漠甲虫	78
2.7 隐身高手——变色甲虫	80
2.8 自然界中的结构颜色	81
2.8.1 色泽鲜艳的蛋白石	81
2.8.2 色彩斑斓的蝴蝶翅膀	82
2.8.3 孔雀羽毛的绚丽色彩	84
2.8.4 甲虫身上发现蛋白石类似物	85
参考文献	88
第3章 固体表面的浸润性	91
3.1 浸润性的基本理论	92
3.1.1 表面自由能	92
3.1.2 表面粗糙度	94
3.1.3 亲水与疏水表面的新界限——约 65°	104
3.2 具有特殊浸润性的表面	107
3.2.1 特殊浸润性表面的结构效应	108
3.2.2 特殊浸润性表面的尺寸效应	114
3.2.3 利用亲水材料($65^\circ < CA < 90^\circ$)获得超疏水表面实例	116





3.2.4 气相对固体表面浸润性的影响	117
3.3 接触角的滞后现象	121
3.3.1 前进角和后退角	124
3.3.2 滚动角	125
3.3.3 接触角滞后的影响因素	125
3.3.4 三相接触线	127
3.3.5 水滴的动态行为实例	128
3.3.6 接触角滞后的理论研究	130
3.3.7 滚动各向异性	136
参考文献	139
第4章 仿生超疏水性表面	142
4.1 超疏水性表面的制备方法	143
4.1.1 异相成核法	143
4.1.2 等离子体处理法	143
4.1.3 刻蚀法	146
4.1.4 溶胶-凝胶法	149
4.1.5 气相沉积法	153
4.1.6 电化学法	155
4.1.7 交替沉积法	156
4.1.8 模板法	159
4.1.9 自组装法	161
4.1.10 溶剂-非溶剂法	162
4.1.11 直接成膜法	165
4.1.12 其他方法	167



目 录



4.2 多功能超疏水性表面 ·····	169
4.2.1 稳定的超疏水表面 ·····	169
4.2.2 具有特殊光学性能的超疏水表面 ·····	171
4.2.3 具有其他性能的超疏水表面 ·····	173
参考文献 ·····	175
第5章 特殊浸润性的智能纳米界面材料 ·····	179
5.1 超双疏表面 ·····	180
5.2 超疏水 / 超亲油性表面 ·····	183
5.3 超亲水 / 超疏水智能响应性表面 ·····	185
5.3.1 可控浸润性表面 ·····	185
5.3.2 热响应性表面 ·····	196
5.3.3 光响应性表面 ·····	209
5.3.4 电场作用下浸润性的变化 ·····	226
5.3.5 磁响应性表面 ·····	243
5.3.6 应力作用的表面浸润性变化 ·····	245
5.3.7 pH 响应性表面 ·····	246
5.3.8 溶剂响应性聚合物表面 ·····	248
5.3.9 电化学作用下表面浸润性的变化 ·····	254
5.3.10 双 / 多响应性聚合物薄膜 ·····	257
参考文献 ·····	262
第6章 结论与展望 ·····	268
参考文献 ·····	283





第1章

● 仿生智能纳米界面材料概述



人类社会的进步从某种意义上讲是以材料的发展为前提的,性能优异的材料促进了社会的发展,同时社会的高度发展也呼唤着新材料的问世。进入21世纪,材料科学已经从对成分、结构、性能关系的研究演变为对材料的成分、制备、结构、加工、性能等的综合系统研究,其显著特点是材料科学与材料技术密不可分,而材料科学与技术发展的核心问题是新型先进材料的发现和发展。通过控制材料的结构以及异质材料的接触与融合所产生的表面和界面的奇异功能特性,来创造新型材料和器件,已成为许多研究领域的指导思想。

智能材料是20世纪90年代迅速发展起来的一类新型复合材料,智能材料自发展以来所取得的成就及对各个领域的影响和渗透一直引人关注。智能材料在现代医学领域可用于人造肌肉、人造皮肤、药物输送等;在军事领域可用于舰艇,以抑制噪声传播、提高潜艇和军舰的声隐身性能;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。随着介观层次上的表面和界面科学的发展,尽管一些新的科学范式有待建立,但是已为跨越物理、化学、材料科学等重大学科的交叉,以及纳米科技、生物技术和信息科学等新兴科学的融合提供了有利时机。进入21世纪,智能材料体系的内涵不断扩大、领域逐渐拓宽。突出的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。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”等。因此,智能材料的研究正受到各方面的广泛关注,从其结构的构思,到智能材料的新制法等方面都在积极开展研究。



1.1 智能材料的定义

智能材料是指具有感知环境(包括内环境和外环境)刺激后,能够采取一定的措施进行适度响应的材料。具体来说智能材料需具备以下内涵:

- (1) 具有感知功能,能够检测并且可以识别外界(或者内部)的刺激强度,如电、光、热、应力、应变、化学、环境等;
- (2) 具有驱动功能,能够响应外界变化;
- (3) 能够按照设定的方式选择和控制响应;
- (4) 反应比较灵敏、及时和恰当;
- (5) 当外部刺激消除后,能够迅速恢复到原始状态。

智能材料的构想来源于仿生,它的目标就是研制出一种材料,使它成为具有类似于生物体所具有的各种功能的“活”的材料。因此智能材料必须具备感知、驱动和控制这三个基本要素。但是现有的材料一般比较单一,难以满足智能材料的要求,所以智能材料一般是由两种或两种以上的材料构成的复合材料体系。这就使得智能材料的设计、制造、加工和性能、结构特征均涉及到了材料学的最前沿领域,使智能材料代表了材料科学的最活跃方面和最先进的发展方向,对世界经济、社会、国家安全和科学技术自身发展有着十分重要的影响。

响应性智能结构材料在外场如电、光、热、应力、应变、化学、核辐射等作用下,具有感知、驱动和控制功能。智能材料的研究及智能器件的开发在世界范围内已引起了众多科学工作者的密切关注。例如,Hu等^[1]报道通过调节聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶的外界刺激环境,可控制各种表面图案的显现。Beebe等^[2]报道智能水凝胶在微管道中的应用,外场控制微开关,使之在微流体的传输方面具有重要的应用价值。Russell^[3]报道了一类表面响应性智能材料,通过外场刺激,可调控材料表面分子的长度、化学组成、结构、表面形貌等,进而调控材料的表面性能。Livage^[4]对驱动材料——智能人造肌肉进行了



评述,用 V_2O_5 纳米纤维制备的片材在外电场作用下,可进行类似人体肌肉的强有力可逆收缩。德国斯图加特大学电子物理研究所的研究人员发明了一种太阳能智能服装,以太阳能为能源的新型化学纤维智能材料,可将手机和电子记事本直接在衣服上接通^[5]。

生物智能界面材料在生物分子的识别、组装、复杂信息处理等方面具有重要的应用价值。Kim等^[6]研究了利用液晶分子层的取向与否来标示牛血清蛋白抗原分子与抗体分子的识别。没有抗体分子吸附或非特殊性抗体分子吸附时,摩擦取向的牛血清蛋白抗原分子层使液晶分子层有序排列;而当结构互补抗体分子与牛血清蛋白抗原分子吸附后,液晶分子层有序排列被破坏,这种生物分子的识别可通过光学信号来检测。Narins^[7]报道了奥米亚棕蝇的声音定位本领源自其独特的耳膜结构,由此,研究人员用硅材料模仿奥米亚棕蝇的耳膜,制造出了适用于超声波频段的耳膜原型,并研发了一种能辨别方向的新型助听器,大大改善了助听器的使用效果,2004年6月这一项目已被美国国立卫生研究院作为成果转化示范项目推荐给了美国卫生和福利部。

我国科技工作者在智能材料的制备、性能探索、理论研究等方面取得了国际上有影响的重要研究成果。作者研究小组在国际上首次提出了“二元协同界面材料”的新思想^[8],用以指导材料的设计、合成,其课题组分别报道了用光、热等刺激,控制纳米材料表面在超疏水和超亲水之间的可逆转变^[9,10];东南大学顾忠泽教授研究小组在结构色彩及光子晶体研究方面取得了重要进展,报道通过纳米聚苯乙烯球与纳米二氧化硅的复合、热处理制备反蛋白石结构的光子晶体材料,通过调节其结构周期可以方便地控制材料的色彩^[11~13];吉林大学杨柏教授课题组在仿生多重有序微结构合成上获得重要研究成果,报道以胶体微球为“墨水”,通过引入聚合物膜作黏附层为“墨水”和基底表面提供有效的相互作用,实现了对二维胶体晶体的直接微接触印刷^[14~16];中国科技大学俞书宏教授小组在仿生多尺度结构的制备方面取得了多项创新性成果。



利用化学合成和模拟生物矿化过程得到了多种无机纳米材料。报道于常温常压条件下,运用外消旋聚合物分子模板成功合成了具有手性结构的超长螺旋状纳米线,为进一步探索构筑复杂特殊无机结构材料提供了一定的理论基础与实验依据^[17~20];中国科学院化学研究所姚建年院士研究小组系统地开展了新型光功能材料的基础研究和应用探索,并取得了多项创新性的成果^[21~24],他们率先将超分子化学思想和分子组装技术引入到无机光致变色材料的设计和构建中,构建出远低于传统的微米级厚度的纳米级光致变色超薄膜,并通过改变构筑单元的化学微环境实现了对薄膜光致变色性能的调控,把薄膜的变色响应速度从文献报道的毫秒级提高到了纳秒级;国家纳米科学中心刘冬生研究员在利用生物过程构建分子器件研究中取得了重要突破,研究质子推动的核酸分子马达及其应用,为新型人工肌肉的构建提供了理论及实验基础^[25~27];中国科学院化学研究所江龙院士利用聚乙炔囊泡作为仿细胞识别器件实现对大肠杆菌、抗体-抗原、蛋白质等快速而简便的识别,并有希望组装成生物芯片^[28,29];南京大学陈洪渊院士和夏兴华教授在纳米生物电分析化学方向的诸多领域和微流控生物分析体系方面做出了许多开创性的工作^[30,31]。利用超分子自组装、共价键合、电化学聚合和吸附等化学和物理手段,引进生物学、物理学和材料科学方法,设计和组装成一系列新型、可靠并具有识别功能的纳米分子电子器件,发展了现代分析科学方法和检测技术,在蛋白质和酶底物检测与微流控分析等方面建立了新的原理,提出了多种重要生物分子传感器。

1.2 仿生智能纳米界面材料的设计思想

仿生智能纳米界面材料的设计思想可分解为如下五个层次:生物智能化的设计理念、多尺度结构效应的协调、智能响应性分子的设计与合成、异质界面设计、弱相互作用双稳态协同效应。

1.2.1 生物启发的理念

自然界中的生命已通过近四十多亿年的进化完成了智能操纵的所有过程，向自然学习必将是智能新材料发展永恒的主题^[32]。生物启发包括众所周知的仿生(biomimic)和受生物启发(bioinspire)两个层面。从生物获得启示，实现微观与宏观的统一，模仿生物特异功能的某一个侧面，实现材料的智能化设计，并有可能在某些方面最终超越自然^[33]，将是向自然学习的新理念。

1.2.1.1 生命中与智能相关的科学问题

生命中与智能相关的科学问题无处不在，参与的生物体的器官也遍及全身。在生物体中，对外界刺激的响应及各种生命过程的实现都是基于生物大分子内或分子间相互作用的改变。例如，参与生物体信息的采集、传递、储存功能的有神经、脑、眼、鼻、舌、耳、皮肤；参与物质的担载、输运、传递功能的血细胞、血管、肺泡；参与能量的转换、传递、储存的心肌及肌肉。另外，生物体中还包含有特殊机能的器官，如某些昆虫的触角、复眼等。某些生物体本身的特殊机能如水上行走、水下呼吸、淡水采集、光合作用等也是智能化的结果。

生命体的各种感觉，如嗅觉、视觉、听觉等，都是对外界刺激(气味、光、声音)传递的结果，这些刺激在环境及生命体的神经系统之间形成了一定的界面，并在此界面上产生响应，从而使生命体做出各种反应。

1 嗅觉

在人类诸种感觉中，嗅觉产生机理一直是最难解开的谜团之一。2004年度诺贝尔生理学、医学奖获得者，美国科学家L. Buck和R. Axel，通过自己开拓性的工作揭示，嗅觉的产生是基于生物分子对外界刺激产生应激变化，使得人们能够辨别和记忆约1万种不同气味(图1-1)^[34]。两位科学家的研究揭示，有气味的物质会



首先与气味受体结合，这些气味受体位于鼻上皮的嗅觉受体细胞中，见图 1-1(a)。气味受体被气味分子激活后，气味受体细胞就会产生神经信号，见图 1-1(b)，这些信号随后被传输到大脑嗅球中被称为“嗅小球”的微小结构中，见图 1-1(c)，并进而传至大脑其他区域，结合成特定模式，见图 1-1(d)。由此，人就能有意识地感受到某种气味，并在另一个时候想起这种气味。由图可知嗅觉产生机理即是基于生物分子对外界刺激产生的应激变化^[34]。

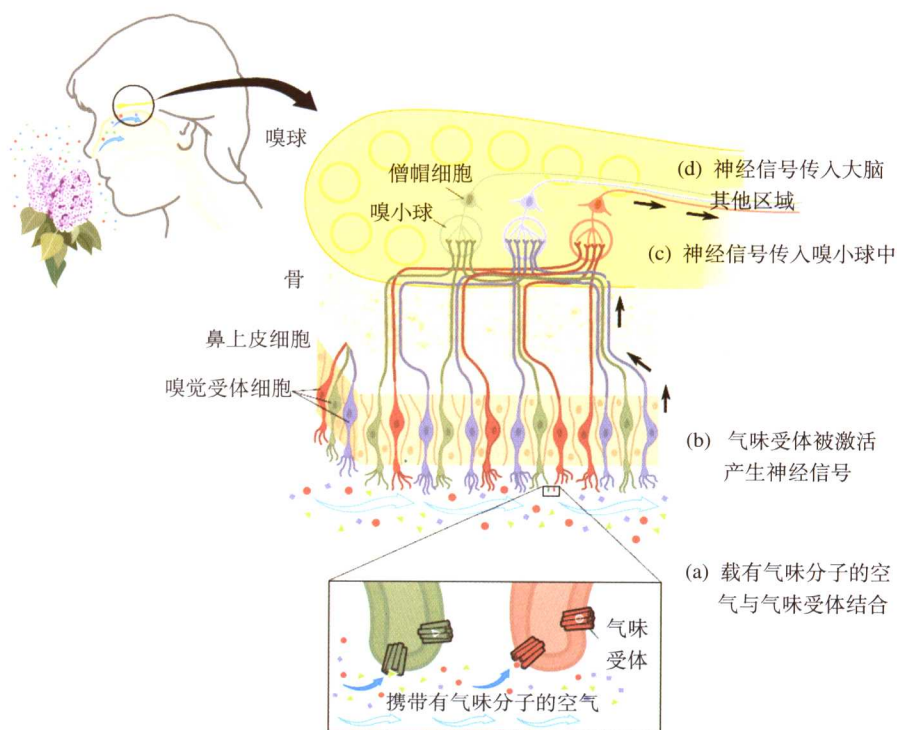


图 1-1 嗅觉产生机理

2 听觉

耳朵是由外耳、中耳和内耳三部分组成的。声音通过外耳传到鼓膜，再通过中耳传输给充满液体的内耳，最后通过螺旋状的耳蜗得到转换。耳蜗是内耳的一部分，它貌似蜗牛，是一个空腔的螺旋管，在耳蜗里珍藏着产生听觉的特殊装置，医学上叫基底