



学科发展战略研究报告

纳米制造前沿综述

王国彪 主编



科学出版社
www.sciencep.com

学科发展战略研究报告

纳米制造前沿综述

王国彪 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

为做好“纳米制造的基础研究”重大研究计划的立项论证工作,2007年11月7~9日,国家自然科学基金委员会政策局、工程与材料科学部、信息科学部、数理科学部在杭州联合组织召开了主题为“纳米制造前沿”第24期“双清论坛”研讨会,本书是该研讨会的主要成果。从事微/纳米技术研究的我国专家学者,分别从纳米制造的共性技术、纳米制造中的建模、纳米制造技术综述、纳米制造中的检测与控制等方面,较为系统地阐述了微/纳米制造领域所面临的机遇与挑战、当前的研究现状与发展趋势、共性技术的基本原理、关键科学问题及未来的研究方向。

本书可供从事微/纳米制造及其相应领域的科技工作者、科研管理人员,以及高等院校有关专业师生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米制造前沿综述 / 王国彪主编. —北京:科学出版社,2009
ISBN 978-7-03-024327-0

I. 纳… II. 王… III. 纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 046720 号

责任编辑:刘宝莉 / 责任校对:张 琪
责任印制:赵 博 / 封面设计:王 浩

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>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009年5月第一次印刷 印张:22 1/4

印数:1—3 000 字数:436 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新蕾〉)

《纳米制造前沿综述》编委会

顾问：卢秉恒 姚建年 钟 掘 温诗铸 黎 明

主编：王国彪

编委：(按姓氏笔画排序)

丁 汉	上海交通大学
丁玉成	西安交通大学
尹周平	华中科技大学
朱 荻	南京航空航天大学
刘 冲	大连理工大学
刘 明	中国科学院微电子研究所
孙立宁	哈尔滨工业大学
孙玲玲	杭州电子科技大学
孙道恒	厦门大学
李圣怡	中国人民解放军国防科学技术大学
张文栋	中北大学
张海霞	北京大学
苑伟政	西北工业大学
赵玉龙	西安交通大学
赵亚溥	中国科学院力学研究所
俞书宏	中国科学技术大学
姜 澜	北京理工大学
夏善红	中国科学院电子学研究所
郭东明	大连理工大学
彭芳瑜	华中科技大学
董 申	哈尔滨工业大学
傅 新	浙江大学
雒建斌	清华大学

序

纳米制造是当代科技发展的前沿研究领域。纳米技术与生物技术、信息技术并列为 21 世纪的三大科技,是 21 世纪高技术竞争的制高点,而纳米制造则是支撑它们走向应用的基础。据美国国家科学基金会预测,未来 15~20 年,全球纳米技术市场规模将达到每年 10 000 亿美元左右。美国于 1998 年推出“国家纳米技术计划(NNI)”,从 2005 年起三年内联邦政府对纳米科技给予 37 亿美元的资助,并将纳米制造列为重要研究领域之一。英国、法国和德国等欧洲国家每年对纳米技术的研究投入为 5 亿~10 亿欧元,其中纳米制造也被列为重要研究领域。日本对纳米制造领域也给予了很大的投入。纳米科学是现代科学的前沿,而纳米制造就是将纳米科学的新发现转变为前沿制造技术。物理、化学等基础科学的研究成果以及信息技术的进步带动了纳米制造技术的发展,而纳米制造技术同时也反过来推动了相关学科的进一步深入发展。

一个国家的制造技术水平是其国力强弱的重要标志之一。纳米制造在信息、材料、环境、能源、生物、医学和国防安全等领域有重要的研究价值和广阔的应用前景,也是我国制造技术发展的重要方向。一些具有国家战略意义的重大工程也对纳米精度制造提出了越来越高的需求。例如,1kg 重的制导系统陀螺转子,如果其质量中心偏离对称轴 100nm,则会造成 10km 的落点误差;空间飞行器对地观测装置的大尺寸高精度光学镜头要求面型制造精度达 3~5nm。此外,随着纳米制造技术的发展,集成电路(IC)制造集成度和信息存储密度将提高 2 个数量级;新型纳米结构的采用可望大幅度提高太阳能电池的光电转换效率;纳米制造还可为表面电子发射平板显示器(SED)10nm 以下电子隧穿缝隙结构的实现提供关键的制造方法。因此,随着纳米制造技术的发展,将不断产生更多的新产品和新技术。

纳米制造是实现纳米结构、器件、系统批量化生产的基础。在 21 世纪内,纳米制造将成为世界发达国家高技术竞争的制高点。生物分子马达、纳电动机、纳米机器人、分子光电器件、纳米电路、纳米传感器、纳米智能器件和系统不断在实验室出现,展示了诱人的应用前景。纳米制造技术是这些纳米器件走向宏观世界并得以应用的桥梁。从微电子工业的发展对其制造装备的高度依赖性可以得出结论:纳米制造和检测装备是实现纳米产品工业化生产的先决条件,是纳米科技走向纳米制造及批量化应用的关键和基础。

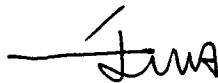
回顾历史,亚毫米级制造精度使蒸汽机革命在英国成功,并使英国一度成为“日不落帝国”;微米级制造精度适应了电气和电子产品的制造,造就了美国、欧洲、

日本的经济快速发展。如今,纳米科技已开启了一个崭新的高科技时代,而纳米级精度制造技术将成为纳米科技走向产业化应用的重要手段。扫描隧道显微镜 (STM) 的发明人、诺贝尔物理学奖获得者 H. Rohrer 于 2003 年致信当时国家主席江泽民时提到,“当微米成为新的精度标准并成为工业革命的技术基础的时候,最早和最好学会并使用微米技术的国家都在工业发展中占据了巨大的优势。同样,未来的技术将属于那些以纳米作为精度标准、并首先学习和使用它的国家”。中国现在已经成为一个制造大国,但并非制造强国。纳米制造给我国提供了一个重要的历史机遇,可望促使我们实现向制造强国的转变。因此,抓住机遇,在纳米制造研究领域形成优势,就有可能为我国在纳米制造时代的国际战略竞争中赢得优势提供支撑。

纳米制造已远远超出了常规制造的理论和技術范畴,相关技术的发展将依赖于新的科学原理和理论基础,依赖于多学科交叉融合。纳米制造将从牛顿力学、宏观统计分析和工程经验为主要特征的传统制造技术,走向基于现代多学科综合交叉集成的先进制造科学与技术。其主要特征如下:制造对象与过程涉及跨(纳/微/宏)尺度;制造过程中表面/界面效应占主导作用;制造过程中原子/分子行为及量子效应影响显著;制造装备中微扰动的影响显著。

纳米制造技术的发展使制造对象由宏观进入到微观,这不仅大大拓宽了制造技术的尺度范围,开辟了新的领域,大幅度提升制造的精度和质量,同时也将发展新的制造理论和方法,对促进学科交叉起到积极的推动作用,使制造科学的研究更为深入和完善。

总之,纳米制造科学是支撑纳米科技走向应用的基础。纳米制造瞄准学科发展前沿,面向国家发展的重大战略需求,针对纳米精度制造、纳米尺度制造和跨尺度制造中的基础科学问题,探索制造过程由宏观进入微观时,能量、运动与物质结构和性能间的作用机理与转换规律,建立纳米制造理论基础及工艺与装备原理,培养一批从事该领域前沿研究的优秀人才,提升我国纳米制造的源头创新能力,为我国实现以“纳米为计量单位的制造”时代的到来作出贡献,并在国际纳米制造学科前沿研究中发挥重要作用。



2009 年 3 月

前 言

为进一步落实国家自然科学基金委员会(以下简称“自然科学基金委”)“十一五”规划制定的 13 个综合交叉的优先发展领域之一——“现代制造理论与技术基础”的资助方案,加快机械学科前沿研究领域的发展,自然科学基金委工程与材料科学部于 2006 年 4 月启动了重大研究计划的前期立项论证工作,期间召开了几十次的研讨会,重大研究计划的题目也从最初的“先进制造技术中的科学问题”,发展到“45nm 以下特征尺寸电子制造装备的基础科学研究”、“微纳制造的基础研究”,……,以及最终的“纳米制造的基础研究”。近百位不同领域的专家学者参与其中,他们为“纳米制造的基础研究”重大研究计划最终通过自然科学基金委的立项作出了重要贡献。通过两年多的前期论证,一方面,认清了机械工程领域基础研究当前所面临的机遇与挑战;另一方面,对纳米制造基础研究的内涵有了明确的认识,厘清了“纳米制造的基础研究”重大研究计划的目标定位。

“纳米制造的基础研究”已通过自然科学基金委“十一五”重大研究计划的立项论证,并于 2009 年 1 月 21 日发布了 2009 年度项目指南。在未来 6~8 年内,自然科学基金委拟资助 1.5 亿元左右,用于开展纳米制造及相关领域的基础研究。通过机械、物理、化学、生物、材料、信息等相关学科的交叉与融合,探索基于物理/化学/生物等原理的纳米制造新方法与新工艺,揭示纳米尺度与纳米精度下加工、成形、改性和跨尺度制造中的尺度效应、表面/界面效应等,阐明器件结构演变机理与器件功能/性能形成规律,建立纳米制造过程的精确表征与计量方法,发展若干原创性的纳米制造工艺与装备原理,为实现纳米制造的一致性与批量化及纳米技术产业的发展提供理论基础。

为作好“纳米制造的基础研究”重大研究计划的立项论证工作,2007 年 11 月 7~9 日,由自然科学基金委政策局、工程与材料科学部、信息科学部、数理科学部在杭州联合组织召开了主题为“纳米制造前沿”第 24 期“双清论坛”研讨会,研讨会由杭州电子科技大学、浙江理工大学共同承办。来自相关领域具有优势研究基础的高等院校和科研院所的 26 个单位 70 余名专家学者,围绕“纳米制造前沿”主题,结合国家重大需求,从纳米制造的科学前沿、技术动态与需求分析,纳米制造的研究现状和基础,纳米科学技术发展的机遇与挑战,纳米制造的基础理论、共性技术与装备,纳米制造的多学科交叉与集成,其他与之相关的前沿基础科学问题等方面进行研讨。会后,机械学科组织此次研讨会的部分专家,从各自不同的研究领域,撰写“纳米制造前沿”的综述性学术报告。几经编辑、修改,最后形成本书。在

书稿的加工修改过程中,每篇文章的作者都认真负责,即使有些作者当时身在国外,也都及时反馈修改意见。由于书中的稿件基本是在 2007 年底完成的,而纳米制造是一个飞速发展的学科,为了反映各自研究领域的最新发展动态,很多作者又不辞辛苦地把稿件重新改写了一遍。正是他们的认真、负责促成了本书的及时、高质量出版。

本书在编写过程中,得到了“纳米制造的基础研究”重大研究计划前期论证顾问专家组和指导专家组的关心与指导,并得到了自然科学基金委政策局韩宇、计承宜以及计划局王岐东的大力支持,在此谨向他们表示衷心感谢。同时,感谢自然科学基金委数理科学部张守著、化学科学部杨俊林、信息科学部何杰等同仁的大力支持与帮助。本书的各位作者均是在百忙中完成相关内容的撰写和修改工作,对于他们付出的艰辛劳动在此深表谢意。因篇幅受限,删去了部分文章中的“致谢”内容,敬请谅解。

本书不同于一般的教材、综述性文章或科普读物,它是根据各位专家对微/纳米制造前沿问题的认识、理解,甚至是其所在课题组的最新研究成果整理而成的,部分内容涉及微/纳两个尺度。因此,尽管力求内容编排上的合理性,但难免存在体系上的不足,加之受研究领域的局限和学术水平的限制,出现疏漏或不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

王国彪

2009 年 3 月于北京

目 录

序

前言

纳米材料——向自然学习·····	俞书宏	(1)
纳米制造,器件先行·····	赵玉龙	(15)
从美国国家点火工程看纳米制造···董 申 孙 涛 闫永达	胡振江	(25)
纳米制造中力学行为的尺度效应、表面效应与跨尺度模拟·····	赵亚溥	(34)
纳机电系统(NEMS)建模技术·····	苑伟政 何 洋	(47)
短脉冲激光微/纳加工方法和机理···姜 澜 蔡海龙 李 欣	陆建萍	(57)
超光滑表面制造·····	雒建斌 郭东明 李圣怡	(83)
纳米压印技术新进展和挑战·····	丁玉成 邵金友	(92)
基于电化学原理的纳米制造·····	朱 荻 曲宁松	(121)
Top-down(自上而下)的纳米加工技术·····	刘 明	(140)
纳机电系统制造技术·····	张海霞	(155)
微纳自组装·····	吕 曜 祁志美 夏善红	(172)
纳米制造与微流控器件融合技术·····	刘 冲 王立鼎 刘军山 李经民	(190)
宽禁带纳传感结构制造科学问题·····	张文栋 梁 庭 熊继军 薛晨阳	(204)
纳米制造与射频集成系统——挑战与机遇·····	孙玲玲 梁亚平 李文钧	(224)
液相纳米制造技术·····	孙道恒	(245)
面向纳米制造的测量与组装技术·····	尹周平	(268)
纳米操作的研究综述、科学问题与关键技术···孙立宁 荣伟彬 王乐锋		(281)
纳米制造装备的精密定位及控制·····	丁 汉 刘品宽	(296)
浸没式光刻机的流体传送与控制技术·····	傅 新	(316)
附录 名词术语中英文对照·····		(336)

纳米材料——向自然学习

俞书宏

(中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘 要:自然界中有着很多令人学习的地方。在几千万年的进化过程中,生物体独创出了各自独特的本领,如坚硬的贝壳、绚丽的色彩等。现在研究表明:这些独特的性能都与生物体自身在微观尺度上的材料组装有关。随着纳米技术的发展,现代纳米材料的应用逐渐摆上议事日程。而在众多纳米材料的特殊性质中,通过一定方法将材料组装,从而显示出微观和宏观的双重性能,正逐渐成为研究热点。因此,选择合适的组装方法,是目前的研究重点之一。模拟生物矿化是其中的一个重点分支方向。通过对贝壳等生物矿物组织的研究,深入探讨其生长机理,从而发掘出合适的化学和物理组装方法,正是目前模拟生物矿化的工作重点。本文即从生物体中的纳米现象出发,阐述生物体合成纳米材料的方法,及其在现代纳米材料研究中的借鉴。

关键词: 纳米材料;生物材料;仿生矿化;仿生

1 自然界中的纳米材料

自然界通过数千万年进化出来的生物体有着人们无法想象的复杂性。从微观角度看,很多生物体特殊的功能都与纳米息息相关。更加令人惊奇的是,不仅生物体所用的材料尺度是微观的,而且生物体还对这些有机、无机材料进行了进一步的处理,使其整体显示出一种微观尺度上的高度有序性,同时,正是这种微观尺度上的有序组装,使得材料的性质与普通宏观材料显示了极大的不同。进一步的研究发现,生物体采用这些组装结构都与其所需性能密切相关。

首先,在材料的机械性质上,微观尺度的组装能够极大地提升特定材料的机械性能。通过对贝壳、牙齿、骨骼等的研究发现,这些生物体中最坚硬的部分,其主要组成为各种无机矿物质,如碳酸钙、二氧化硅、羟基磷灰石等。尤其是碳酸钙,被大量用作无脊椎动物的保护部分,如贝壳、甲壳等。这种常见的化合物在建筑上随处可见,其本身的强度和硬度是有限的,原本不足以抵抗外界的巨大压力。然而,

生物体却创造性的使用了有机无机杂化的方法,并通过微观尺度上的组装,增强了其机械性能,使得这种矿物质能够满足生物体保护自身的作用。以软体动物贝壳为例,经研究发现,其主要成分为碳酸钙的两种最稳定晶型之一:方解石或文石。这些碳酸钙以一定的方式组织起来,尤其是珍珠质部分,这部分材料呈一种有序的堆叠结构。这种结构与建筑上常用的砖泥结构相类似,以碳酸钙晶体(多为文石)单元为“砖”,以有机体如蛋白质等为“泥”,使用层层堆砌的方式形成(见图1)^[1~3]。研究发现,这种结构比普通碳酸钙矿物有着更高的强度和硬度,可以很好地分散外界的压力,从而起到保护和支撑生物体的作用。

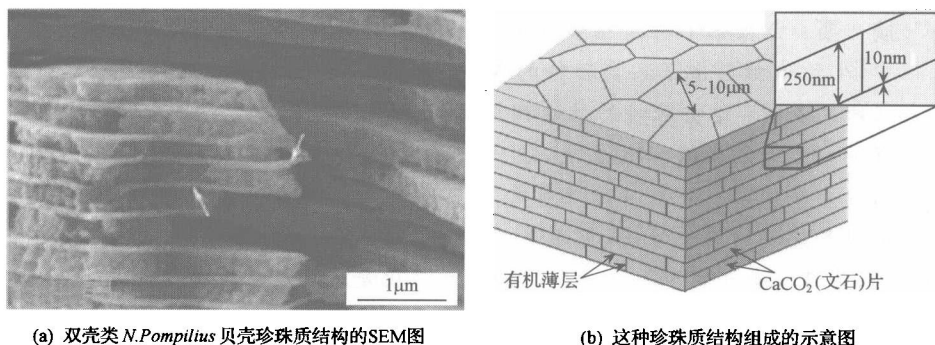


图1 贝壳珍珠质层中有机无机杂化等级结构的 SEM 图及示意图

生物体选用的有序材料不仅用于提升机械性能,在光学性能的提高上,生物体也显示出了强大的实力。一种被称为结构色的生物体显色方式被发现是纳米层次上的有序和无序结构相互作用的结果。生物如蝴蝶[见图 2(a),(b)]^[4]、鸟类[见图 2(c),(d)]^[5]、蛾子^[6]等有着非常绚丽的色彩^[7]。研究发现,这些色彩不一定是色素产生的,很大一部分与生物体的微观结构有关。电镜观察发现,这部分生物体通过将微观材料在特定尺度空间的排列,使得某一波段的可见光在其间发生干涉、衍射或散射等,从而过滤出特定波长的光,显示出美丽的色彩。其中最著名的是光子晶体,它是一类特殊的晶体,其原理很像半导体,有一个光子能隙,在此能隙里电磁波无法传播。蛋白石是其中的典型,它的组成仅仅是宏观透明的二氧化硅,其立方密堆积结构的周期性使其具有光子能带结构,随着能隙位置的变化,反射光也随之变化,最终显示出绚丽的色彩[见图 2(e),(f)]^[8]。

除结构色外,生物体还用特殊的组装形式来完成对外界光线的感应,如形成复眼结构等。以蚊子的复眼为例,它不仅仅是由无数微米级的小眼组成,而且每个小眼表面都有无数纳米结构的整齐排列[见图 3(a),(b)]^[9],这使得蚊子复眼具有优异的超疏水性,从而具有很好的防雾能力。纳米在此继续显示着其巨大的威力,还有一种名为 *Melanophila acuminata* 的甲虫可以感知 80km 以外的森林火灾^[10]。

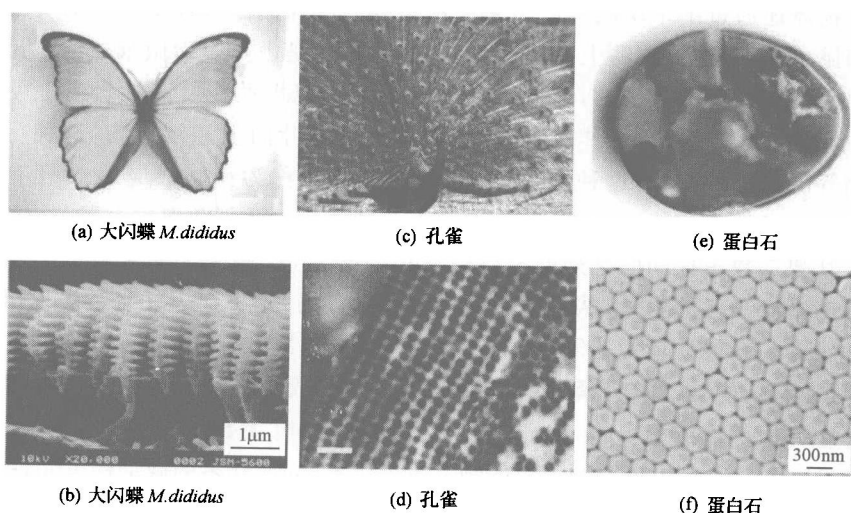


图2 自然中有结构色的生物照片及其形成结构色的组成部分的 SEM 图

它们通过由 50~100 个 $15\mu\text{m}$ 的传感器组成的特殊陷窝器[见图 3(c),(d)]^[10]来侦测红外线,这种优异的传感能力如能很好地运用,必将对人类的遥感技术产生深远的影响。这些器官主要是特殊的有机材料,也有生物体利用纯无机材料显示自己的光学性能。如蛇尾海星 *Ophiocoma wendtii* 利用单晶方解石作为自身的光探测器,对不同的光线显示出不同的颜色[见图 3(e),(f)]^[11]。

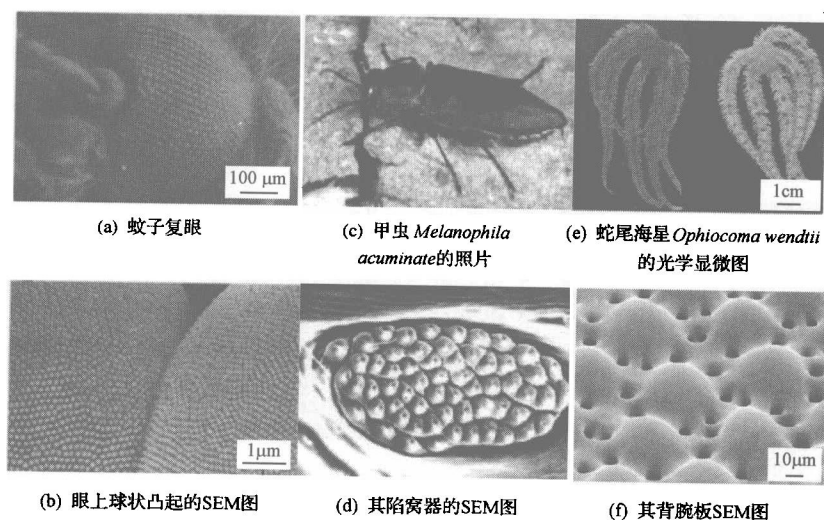


图3 部分生物特殊光感部位的照片及 SEM 图

生物体还通过纳米层次的组装来显示出各种特殊而令人惊奇的能力。部分植物叶和昆虫、鸟类等的翅膀上有特殊的疏水性能,这是由其表面微米或纳米尺度的规则或不规则排列所产生的,这种组合所产生的超疏水性能使其能轻易地使水滴在表面形成水珠,通过重力作用自然滚落,同时带走叶面上的污染物,这种行为称为植物等的自清洁能力,这种性质以荷叶为代表,又称为荷叶效应^[12]。还有一些更加令人惊奇的现象,如水龟可以在水面上自由行走,研究发现水龟的这种本领,来源于其腿部数千根同向排列的多层微米尺寸刚毛,这些刚毛使水龟的腿能够在水中划出多倍于己的水量,从而使其具有非凡的浮力,这种浮力让水龟可以沉着应对各种恶劣的自然环境而永不沉没[见图 4(a),(b)]^[13]。类似的,甲虫的脚上无数细小的刚毛,使其能够紧紧地粘在物体上[见图 4(c),(d)]^[14]。还有,壁虎能够通过自由地在光滑的墙壁上行走,经研究发现,壁虎脚上有无数微米级的刚毛阵列,而这些刚毛阵列每个又由无数纳米级的刚毛排列组成,如此众多的微结构单元,最终使得壁虎脚能够通过范德华力黏附在物体上,从而在光滑平面上行走自如[见图 4(e)]^[15]。如此种种,随着研究的深入,可以发现许许多多奇特的生物现象均来自于纳米世界。

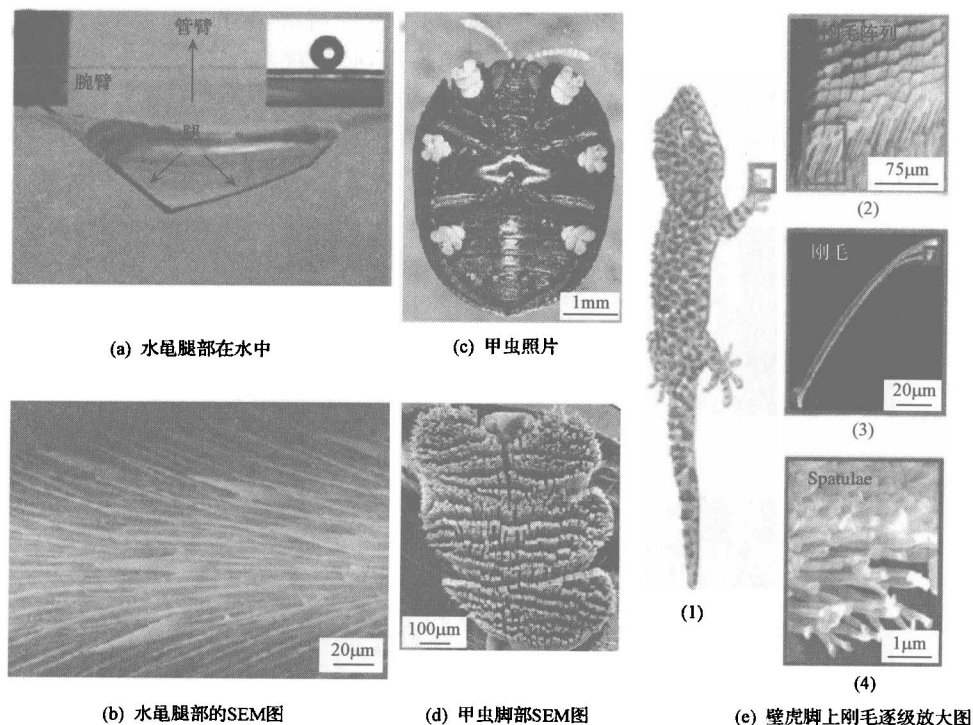


图4 自然中显示从纳米到微米多级组装结构的生物足部的照片及放大显示的SEM图

2 微观尺度上的仿生研究进展

随着对生物体有序和无序纳米结构的了解,现代仿生技术也从宏观走向了微观。仿生研究是在对生物体功能材料的研究基础上进行的。针对生物体中大量有序结构的模仿,构成了现代仿生纳米材料设计的基础。目前的研究重点在于结构构建和同质材料合成。

仿生矿化研究是仿生材料研究的一个重点分支。仿生矿化以研究生物体中的矿物质为基础,目的是基于对生物矿物材料的了解基础上,模仿生物体合成具有相似结构和性能的矿物材料,如碳酸钙、羟基磷灰石等,这些材料结构和功能的研究在建筑和人造骨骼等方面有着广阔的应用前景。

仿生矿化的研究始于对生物体矿物材料合成机理的了解。目前达成的粗略共识是对双壳类动物,如鲍鱼贝壳珍珠质部分的形成过程^[1]。鲍鱼首先通过丝蛋白形成矿空间,所有的矿化过程均局限在此空间内,接着以角素控制晶体生长的取向,碳酸钙晶体在丝蛋白空间内成核,以消耗无定形相的方式取向生长。在生长过程中,一些酸性蛋白质以类似黏结剂的功能加入到碳酸钙单元之间,最终形成了层叠的珍珠质结构。为弄清矿化环境如模板、溶剂、溶质,以及其他控制因素对碳酸钙晶体生长的影响,大量的实验已经或正在进行着。通过研究发现,控制碳酸钙生长的微环境相当重要,包括溶液中的各种分子、离子和外界的固体模板都会使碳酸钙的晶形或形貌发生极大改变。

在乙醇和水的混合溶剂体系中,通过改变乙醇和去离子水的比例,合成了近乎纯的文石、霏石相,得到了一种有趣的疏松多层文石相(见图5)^[16]。在此体系中,以乙酸钙、尿素为反应源,没有添加其他有机溶剂。对钙源的选择决定了产物的形貌,但是不改变晶型,说明了乙醇对方解石生长的抑制作用^[16]。

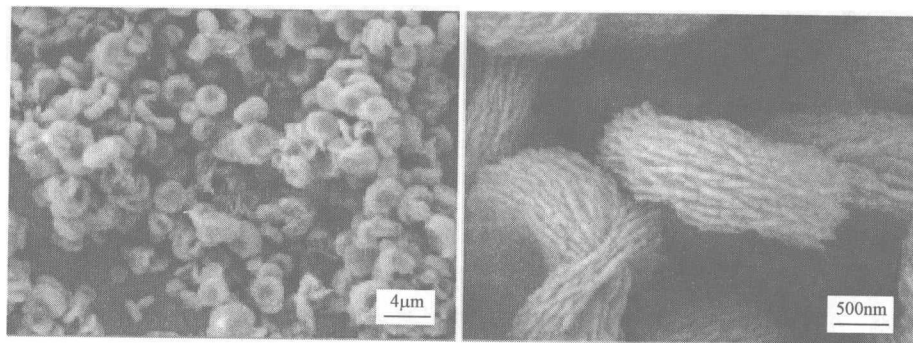


图5 多层饼状文石 SEM图

双亲水性嵌段共聚物由于其类似蛋白质结构的特性,常常被用来模拟蛋白质的部分功能,以方便科学家们从中找出蛋白质里起主要作用的功能团及其具体作用机理。利用憎水修饰的双亲嵌段共聚物——带 C_{17} 分支的聚乙二醇-嵌-聚哌嗪(PEG-*b*-PEIPA- C_{17}),能够合成出特殊的环状碳酸钙超结构[见图 6(a)]^[17]。运用带环状嵌段的双亲水嵌段聚合物作为添加剂,以二氧化碳为碳酸根源,通过调节初始的 pH、聚合物和钙离子浓度,以及改变反应历程等,在溶液中获得单层膜状和碟状的方解石晶体,而且还成功获得多种由表面结构不同的薄片自组装而成的具有多层结构的方解石晶体[见图 6(b)]^[18]。这种类似贝壳多层结构的晶体的获得对进一步深入开展自然界中层状生物矿物的模拟研究具有重要的意义。运用透射电镜还直接观察到了“非晶碳酸钙-纳米方解石球-多层结构的方解石晶体”的形成过程,并对晶体-聚合物之间的相互作用进行了模拟。实验结果和模拟结果表明,除了聚合物的选择吸附作用以外,晶体表面的电荷/离子密度、反应开始阶段形成的初始颗粒的稳定性,以及聚合物调整在不同晶面之间吸附所需要的时间等,都将对晶体最终的形貌和结构有着重要的影响。这一结论对合理设计聚合物分子以及使用聚合物控制晶体生长的方法制备纳米等级结构材料具有重要的意义。采用混合溶剂和双亲嵌段共聚物的协同作用,则得到了意想不到的结果。在氮、氮-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂体系中,加入聚乙二醇-嵌-聚谷氨酸(PEG₁₁₀-*b*-pGlu₆),获得了单分散性非常好的霰石微球[见图 6(c)]^[19]。这种均匀的霰石球如果能规则的排列在一起,将有可能做成新型的光子晶体材料。

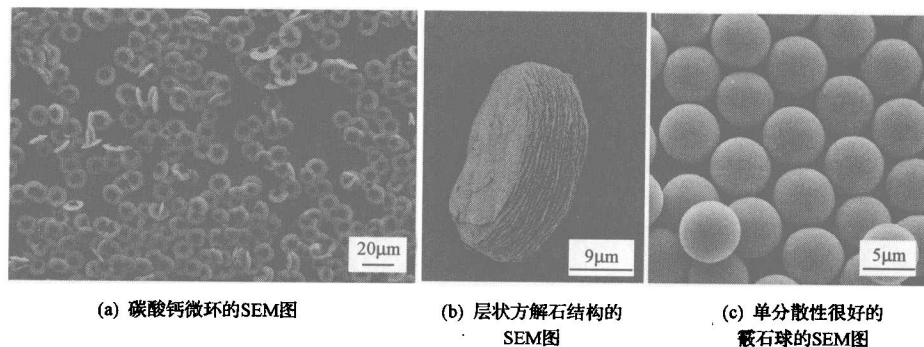


图6 使用不同双亲水性嵌段共聚物得到的多种特殊形貌和晶型的碳酸钙 SEM 图

此外,于常温常压下水溶性并含特定功能团的双亲分子有序组合体聚合物为模板成功研制出多种无机纳米线以及自组织而成的二维、三维高度有序的超结构材料。运用简单的低温溶液反应成功获得具有等级结构的钨铅矿微晶,发现获得的带有螺旋状的棒形晶体是通过多面体纳米晶体的取向搭接而成的,并运用高分辨电镜观察了其取向搭接形成过程,通过控制表面活性剂的用量、溶液的 pH

等条件,获得了复杂形貌和结构高度对称的钨铅矿微晶^[20]。所得微晶的光学性质与其微结构有着密切的关系。这一发现对进一步获得具有等级结构无机晶体的控制合成及发现新的性质等方面具有重要的意义。

同时,运用外消旋磷酸酯嵌段共聚物(PEG-*b*-DHPOBAEE)诱导合成了新奇的螺旋状碳酸钡微米线(见图 7)^[21]。此功能嵌段呈现一种伸展的构造。通过 PEG-*b*-DHPOBAEE 对正交相碳酸钡晶体的 110 面选择性吸附作用,使得棒状的碳酸钡纳米单元发生自组装。首先,双亲嵌段共聚物优先吸附于 110 面,使得初始纳米粒子聚集产生交错排列,这种初始纳米粒子聚集后即方向上受到控制;其次,垂直方向组装的粒子由于在不同的晶面上与聚合物的吸附作用存在差别,使得只有垂直方向裸露的晶面能够相互连接,从而产生了螺旋排列。总的结果是,因非均匀性聚合物的吸附而导致微尺度上的自发式对称性的破坏,由此纳米结构单元的相互作用而形成了手性结构成分。

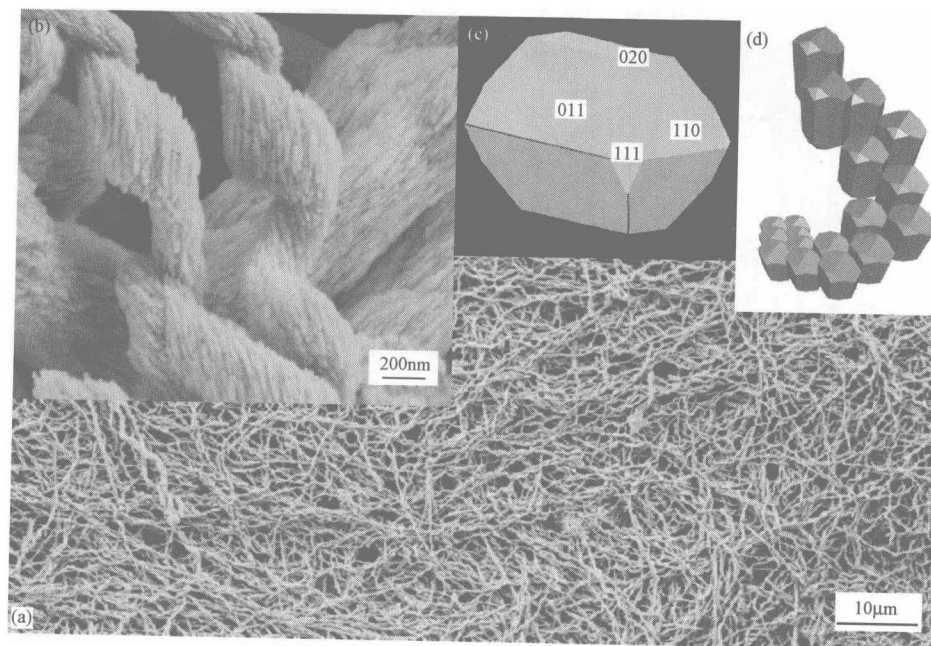


图 7 使用 PEG-*b*-DHPOBAEE 得到的螺旋状碳酸钡超结构的 SEM 图及其组装机理示意图

- (a) 螺旋状碳酸钡纳米粒子超结构;(b) 放大的螺旋结构 SEM 图;(c) 初始碳酸钡纳米构筑单元示意图;
(d) 螺旋状超结构形成机理示意图

溶液中各种分子和离子对碳酸钙的成核和结晶有很大的影响,不仅仅局限于以上几个方面,还有如镁离子能够调控碳酸钙的物相^[22, 23],氨基酸和多肽等能合

成手性矿物形貌^[24]等。除溶液相外,外界固态模板对生物矿物的最终形貌也有极大影响。Meldrum 等通过模板复制合成了与海胆骨骼类似形状的方解石单晶^[25]。他们以海胆骨架为模板,复制出高分子框架,进而以此为模板合成相同形貌的方解石单晶。单纯的模板作用对合成特定形貌和功能的矿物结构作用是有限的,更多的则是软、硬模板的协同作用。Sugawara 等以经疏水改性的壳多糖、脱乙酰壳多糖和纤维素等为模板,制成了表面规则起伏的碳酸钙复合物^[26]。Aizenberg 等运用自组装单层模板合成了毫米级方解石单晶(见图 8)^[27],这种单晶显示出与特殊的光学性质。这个实验同时运用了定点成核、无定形相转变和限定空间的晶体生长控制,实现了可控晶体形貌的功能。这些复制的成功,表明了以人工方法合成生物体结构可能性。

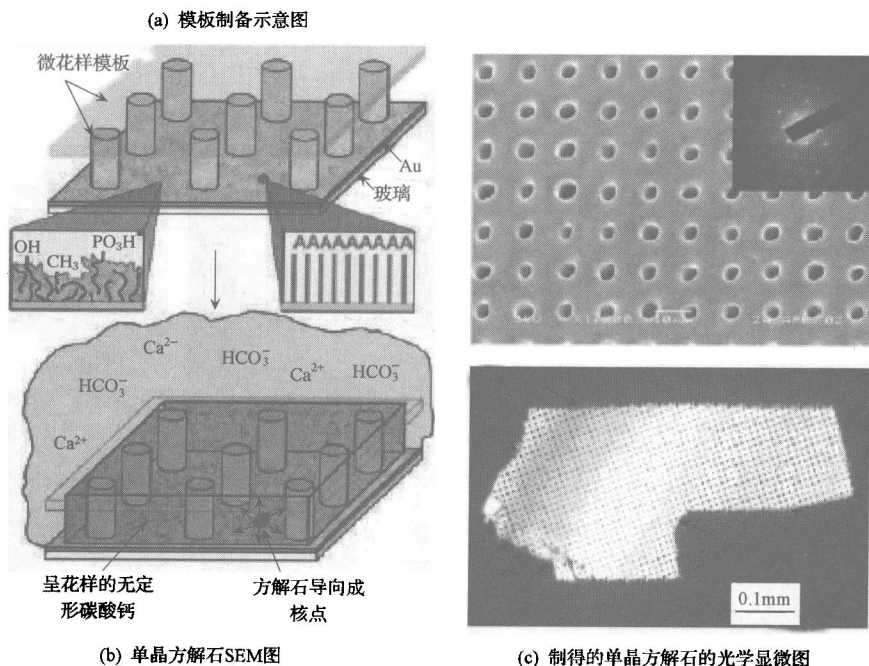


图 8 自组装单层模板的制备示意图以及制得的单晶方解石显微表征

以上仅是仿生材料研究的一个侧面。除对同质材料相似结构的模仿外,另一类仿生纳米材料的研究着眼于异质材料相似结构或相似性质的重构。这种重构总的来说,是在对生物体特殊功能结构的研究基础上,对其功能本质有着充分的理解后,再以可能构建此结构的材料来复制这种相似功能结构,从而达到模仿甚至超过自然功能的作用。

如在对结构色的复制和重构上。López 等用粒径均匀的二氧化硅小球胶体溶