



仿生结构及其功能材料研究进展

刘克松^①, 江雷^{②*}

① 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191;

② 中国科学院化学研究所, 北京 100190

* 联系人, E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

2009-07-16 收稿, 2009-09-09 接受

国家高技术研究发展计划(编号: 2009AA03Z339)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB936403, 2010CB934701, 2010CB934705)资助项目

摘要 种类繁多的生物界经过 45 亿年长期的进化其结构与功能已达到近乎完美的程度, 实现了结构与功能的统一, 局部与整体的协调和统一. 仿生设计原理为创造新型结构及功能材料提供了新的方法和途径, 向自然学习是新材料发展的重要源泉. 近年来, 仿生结构及其功能材料受到越来越多的关注, 本文结合作者课题组的相关工作, 就光子晶体材料、仿生空心结构材料、仿生离子通道、仿蜘蛛丝超韧纤维、仿生特殊浸润性表面、仿生高强超韧层状复合材料、仿生高黏附材料及其他仿生材料的研究现状进行简要的综述, 并概要展望了其发展趋势.

关键词
仿生合成
结构材料
功能材料
智能材料
浸润性
离子通道

材料是人类赖以生存和发展的重要基础, 是直接推动社会发展的动力, 材料的发展及其应用是人类社会文明和进步的重要里程碑. 材料按其应用一般可以分为两大类: 结构材料和功能材料. 结构材料主要是利用其强度、韧性、力学及热力学等性质. 功能材料则主要利用其光、电、磁、声、热等特殊的物理、化学、生物学性能. 材料科学水平已经成为衡量一个国家科学技术、国民经济水平及综合国力的重要标志, 许多国家都把新材料的研究放在了优先发展的地位.

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, 使它们能适应环境的变化, 从而得到生存和发展, 其结构与功能已达到近乎完美的程度^[1]. 自古以来, 自然界就是人类各种技术思想、工程原理及重大发明的源泉. 道法自然, 向生物学习, 向自然界学习, 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有机、无机、有机-无机杂化结构材料和功能材料是近年来迅速崛起和飞速发展的研究领域, 而且已成为化学、材料、生命、力学、物理等学科交叉研究的前沿热点之一^[2~7].

虽然仿生学的历史可以追溯到许多世纪以前, 但通常认为, 1960 年美国召开的第一届仿生学讨论会是仿生学诞生的标志. 仿生学一词是 1960 年由美国斯梯尔(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)构成的. 1963 年我国将“Bionics”译为“仿生学”, 它是研究生物系统的结构、性质、原理、行为以及相互作用, 从而为工程技术提供新的设计思想、工作原理和系统构成的技术科学. 简言之, 仿生学就是模仿生物的科学.

仿生学是生物学、数学和工程技术学等学科相互渗透而结合成的一门新兴科学. 随着化学、材料学、分子生物学、系统生物学以及纳米技术的发展, 仿生学向微纳结构和微纳系统方向发展已成为仿生学前沿研究的一个重要分支. 仿生合成(biomimetic synthesis)一般是指利用自然原理来指导特殊材料的合成, 即受自然界生物特殊结构和功能的启示, 模仿或利用生物体结构、功能和生化过程并应用到材料设计, 以便获得接近或超过生物材料优异特性的新材料, 或利用天然生物合成的方法获得所需材料^[8]. 目前仿

引用格式: 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展. 科学通报, 2009, 54: 2667~2681

Liu K S, Jiang L. Research progress on biomimetic structural and functional materials (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 2667~2681, doi: 10.1360/972009-1483

生材料的制备方法可简单地归纳为以下两种: (1) 通过制备与生物结构或形态相似的材料以替代天然材料, 如光子晶体材料、仿生空心结构材料、仿生离子通道、仿生物体骨骼等; (2) 直接模仿生物的独特功能以获取人们所需要的新材料, 如仿蜘蛛丝超韧纤维、仿荷叶超疏水材料、仿贝壳高强材料、仿壁虎脚高黏附性材料等。下面就近年来仿生结构及其功能材料方面的研究进展做一概述。

1 光子晶体材料

自然界中的某些矿物或生物经过进化形成了非常绚丽的结构色。例如, 蛋白石色彩缤纷的外观并不是色素产生的, 而是与蛋白石的微观结构有关。蛋白石是由亚微米 SiO_2 堆积形成的矿物, 是一种天然的光子晶体, 几何结构上的周期性使某一波段的光在其间发生干涉、衍射或散射等, 从而过滤出特定波长的光, 呈现美丽的色彩^[9]。Parker等人^[10]首次在甲虫(*Pachyrhynchus argus*)身上发现与蛋白石一样的光子晶体结构类似物, 使其具有在任何方向都可见的金属光泽。

模仿蛋白石的微观结构, 可以合成人工蛋白石结构的光子晶体, 如利用单分散无机胶体粒子(SiO_2)、聚合物乳胶(聚苯乙烯)及其他胶体粒子的稀溶液通过自发沉积可以得到人工蛋白石^[11]。以 SiO_2 、聚苯乙烯等人工蛋白石为模板, 通过煅烧、溶剂溶解等方法除去初始模板, 可以得到排列规整的反蛋白石结构材料^[12]。顾忠泽等人^[13]将聚苯乙烯微球与 SiO_2 纳米粒子超声分散, 然后用玻璃片在其悬浮液中提拉成膜, 空气中晾干后于450℃下煅烧除去聚合物, 经氟硅烷修饰后可得到具有构造显色功能和超疏水特性的反蛋白石结构膜。最近, 李焱研究组^[14]在离子液体中, 以聚苯乙烯胶体粒子为模板, 采用电沉积技术制备了高度有序反蛋白石结构三维光子晶体, 离子液体中的电沉积技术有望用来制备其他活泼金属(铝、硒、钼等)或导电聚合物光子晶体。

在磁性光子晶体材料的制备方面, 2006年, Linden等人首次制备了一维磁性光子晶体, 实现了纳米尺度下的光操控。这种新型的光子晶体材料由金线对(长100 μm、宽220 nm、高20 nm)构成。金线对之间以50 nm厚的氟化镁隔开, 形成周期性排列的一维人造原子晶格, 然后置放在用来导光的石英基板上, 形成一维的磁性光子晶体^[15]。Yin研究小组在超顺磁

性的纳米氧化铁(Fe_3O_4)颗粒表面包覆聚乙烯外壳, 使纳米晶体在溶液中自聚集成胶质光子晶体。由于胶质团簇的纳米晶体很小, 当磁场关闭后可以立刻失去磁性。因此, 通过调整磁场强度以及磁体距离改变团簇间的晶格距离, 可以实现胶质晶体的颜色在整个可见光谱区域内调控, 整个过程迅速且可逆^[16]。

矿物或生物结构色中光子晶体的分子结构、微/纳米结构、周期性结构及其功能的深入研究将为开发新一代光学材料、存储材料及显示材料提供重要的指导作用^[17~19]。

2 仿生空心结构材料

自然界中的许多生物采用了多通道的超细管状结构, 例如: 许多植物的茎都是中空的多通道微米管, 这使其在保证足够强度的前提下可以有效节约原料及输运水分和养料; 为减轻重量以及保温, 鸟类的羽毛也具有多通道管状结构; 许多极地动物的皮毛具有多通道或多空腔的微/纳米管状结构, 使其具有卓越的隔热性能。夏幼南研究小组采用电纺技术, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$)-矿物油-乙醇-乙酸体系制备了核-壳结构纳米纤维, 经高温焙烧后即可得到单轴定向排列的空心 TiO_2 纳米纤维^[20]。采用电纺技术可以制备 SiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 等空心纳米纤维材料^[21~23]。最近, 我们课题组利用复合电纺丝技术, 仿生制备了多通道 TiO_2 微纳管, 而且通过简单调控内流体的数目, 可以精确得到与内流体相应数目的1, 2, 3, 4, 5通道微米管(图1)^[24]。此外, 以二氧化钛溶胶为外流体, 液体石蜡为内流体, 利用多流体复合电喷技术可制备内部具有多室结构的微胶囊^[25]。

3 仿生离子通道

生物膜对无机离子的跨膜运输有被动运输(顺离子浓度梯度)和主动运输(逆离子浓度梯度)两种方式。被动运输的通路称为离子通道, 主动运输的离子载体称为离子泵。离子通道实际上是控制离子进出细胞的蛋白质, 广泛存在于各种细胞膜上, 具有选择透过性。生物纳米通道在生命的分子细胞过程中起着至关重要的作用, 如生物能量转换, 神经细胞膜电位的调控, 细胞间的通信和信号传导等^[26]。纳米通道在几何尺寸上与生物分子相近, 利用纳米通道作为生物传感器或传感器载体, 在分子水平上对组成和调控生命体系结构和运行的离子、生物分子和小分子进

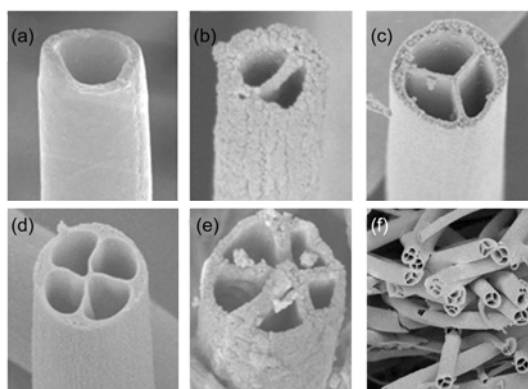


图1 具有不同通道的微米管扫描电子显微镜照片(a)~(e)及三通道微米管的大面积扫描电子显微镜照片(f)^[24]

(a)~(e)分别为 1, 2, 3, 4, 5 通道 TiO_2 微米管的扫描电子显微镜照片

行检测和分离,甚至在人工合成的纳米通道体系内模拟某些生物体系的结构和功能,已成为化学、生命科学、材料学及物理学等领域的研究热点^[27]。

我们课题组与其他科研院所合作开展了 pH 值调控的核酸纳米舱研究。由于核酸四链结构形成的分子膜比较致密,可以阻止此空间中的小分子扩散到外部的溶液中,所以称此空间为核酸分子纳米舱。当改变溶液的 pH 值使核酸的四链结构破坏时,致密的分子膜不再存在,核酸分子纳米舱中储存的小分子可以被释放到溶液中。由于核酸分子马达的可循环性,核酸纳米舱可以实现多次循环利用。此外,在适当交变电场的作用下,该核酸纳米容器的关闭时间可缩短到几十秒钟。这为深入利用核酸分子的结构

可设计性,相互作用可设计性,以及协同运动的可设计性,提供了富有意义的探索途径^[28]。课题组还研究了DNA纳米软通道的非平衡开关的基本物理性质^[29]。由于DNA通道的柔性使开关直接受到通道内输运粒子产生的压力的调控,表现出类似于齿轮机制的动力学行为。利用朗之万方程和福克-普朗克方程等非平衡统计物理学原理构造了一套理论模型,提出并解决了DNA纳米软通道和输运粒子耦合动力学行为。

最近,我们课题组在前期利用DNA纳米技术构筑表面DNA功能分子器件以及纳米孔道体系内电解质流体输运行为的理论与实验基础上,将DNA分子与纳米孔道体系相结合,开发出了仿生智能响应的人工离子通道体系。通过生物分子的构象变化实现了合成孔道体系的开关功能^[30]。首先在经单个高能重离子轰击的高分子材料的基底上,制备出尖端只有几个到几十个纳米的圆锥形单纳米孔道。然后将具有质子响应性的功能DNA分子马达接枝在纳米孔道内壁上,通过改变环境溶液的pH值,使DNA分子马达发生构象变化,完成通道的打开和关闭(图2)。这种新型的仿生离子通道体系弥补了蛋白质离子通道的不足,可以很容易地与其他微纳米器件结合,组成更为复杂和多功能化的复合型纳米器件。这不仅为新一代仿生智能纳米器件的设计和制备提供一种新的方法和思路,同时也为设计用于生物分子筛选和淡水过滤的选择性滤膜提供了重要参考依据。

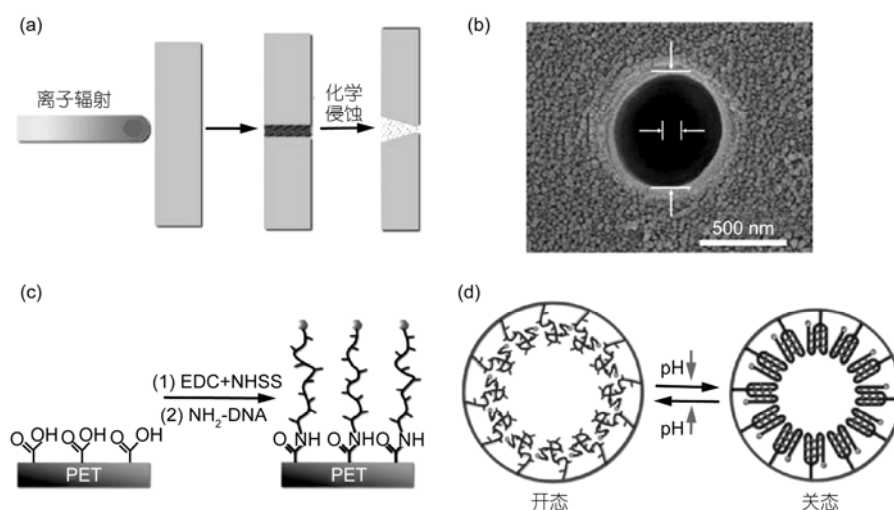


图2 仿生智能响应人工离子通道体系构筑示意图^[30]

(a) 利用离子径迹蚀蚀技术构筑纳米孔道过程示意图; (b) 无 DNA 接枝时纳米孔道的扫描电子显微镜照片; (c) 利用两部化学反应技术将 DNA 马达接枝到纳米孔道内壁; (d) 具有 pH 响应的分子马达示意图

4 仿生超强韧纤维材料

蜘蛛经过 4 亿年的进化使其所吐出的丝实现了结构与功能的统一。蜘蛛丝作为优异的功能性结构材料,其独特的纤维成型方法与优良的结构和性能早已引起了国内外科学家的关注^[31~33]。蜘蛛丝在强度和弹性上都大大超过人类制成的钢和凯芙拉,即使是在拉伸 10 倍以上也不会断裂。此外,蜘蛛丝还具有良好的吸收振动性能和耐低温性能。无论是在干燥状态或是潮湿状态下均具有良好的性能。一般来说,蜘蛛丝的直径约为几个微米(人发约为 100 μm),并且具有典型的多级结构,它是由一些被称为原纤的纤维束组成,原纤是几个厚度为纳米级的微原纤的集合体,微原纤则是由蜘蛛丝蛋白构成的高分子化合物^[34,35]。

天然蜘蛛丝由于具有轻质、高强度、高韧性等优异的力学性能和生物相容性等特性,因此在国防、军事、建筑、医学等领域具有广阔的应用前景。目前美国、德国、英国、日本等发达国家已投入大量的人力和物力对蜘蛛丝进行研究,并已取得了一系列令人瞩目的研究成果。关于蜘蛛丝的研究,已成为当今纤维材料领域的热门课题^[36~43]。随着蜘蛛丝微观结构与性能关系的进一步揭示,利用不同的合成技术,国内外许多课题组已成功制备了多种仿蜘蛛丝超强韧纤维材料。以下是仿生超强韧纤维材料领域的几个典型事例。

纳米碳管作为一维纳米材料,重量轻,具有良好的力学、电学和化学性能,这为仿生合成具有类似蜘蛛丝性能的功能材料提供了可能并已经得到了验证。Baughman研究小组通过纺丝技术成功将单壁纳米碳管(直径约 1 nm)编织成超强纳米碳管复合纤维(含 60% 的纳米碳管),首先将经表面活性剂分散的单壁纳米碳管与聚乙烯醇均匀混合在一起形成凝胶状纤维,然后将其放入盛有聚乙烯醇溶液的容器中,利用纺丝技术可以得到长度达 100 m 的单壁纳米碳管/聚乙烯醇复合纤维(直径约为 50 μm)^[44]。这种纳米碳管复合纤维具有良好的强度和韧性,其拉伸强度与蜘蛛丝相同,但其韧性高于目前所有的天然纤维和人工合成纤维材料,比天然蜘蛛丝高 3 倍,比凯芙拉纤维强 17 倍。

蜘蛛具有良好的力学性能,主要是因为它含有许多纳米尺寸的结晶体,这些微小的晶体呈定向排

列,分散在蜘蛛丝蛋白质基质中起到了很好的增强作用。Mckinley研究小组通过模仿蜘蛛丝的特殊结构,将层状堆叠的纳米级黏土薄片(laponite)嵌入到聚氨酯弹性体(elasthane),制备了一种同时具有良好弹性和韧性的纳米复合材料(图 3)^[45]。首先将黏土薄片溶解在水中,利用能溶解聚氨酯的二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂通过溶剂置换方法(solvent-exchange approach)与水交换,然后将聚氨酯弹性体加入到 laponite-DMAc混合物中,通过控制DMAc溶剂的蒸发,即可得到厚度在 80~120 μm 的黏土薄片-聚氨酯弹性体纳米复合薄膜。坚硬的黏土薄片无序地分布在复合体薄膜中,使材料在各个方向均得到强化。

研究发现,自然界某些生物体中(如昆虫角质层、下颌骨、螯针、钳螯、产卵器等)含有极为少量的金属元素(如Zn、Mn、Ca、Cu等),以增强这些部位的刚度、硬度等力学性能。例如,一些昆虫身上最坚硬的角质层部位(如切叶蚁、蝗虫和沙蚕的颚等)Zn的含量特别高。受此启发,最近, Knez研究小组采用改进的原子层沉积处理技术,不仅在蜘蛛牵引丝表面沉积上一层Zn、Ti或Al的氧化物涂层,而且一些金属离子会透过纤维并与蜘蛛牵引丝蛋白进行反应。少量金属元素的加入极大地提高了天然蜘蛛牵引丝的抗断裂或变形能力,增强了蜘蛛丝的韧性^[46]。该研究对制造超强韧纤维材料及高科技医疗材料,包括人工骨骼、人工肌腱、外科手术线等具有重要的指导意义。

5 仿生特殊浸润性表面

自然材料的多尺度微/纳米多级结构赋予其表面特殊浸润性能,如植物叶表面的自清洁性、滚动各向异性;昆虫翅膀的自清洁性、水黾腿的超疏水性等。通过对生物体表面的结构仿生可以实现结构与性能的统一。我们课题组在揭示生物体表面特殊浸润性与微观结构之间的内在联系以及仿生构筑具有特殊浸润性功能界面材料的研究方面取得了一系列重要成果。

自然界中的某些植物叶表面,最典型的是荷叶表面,具有超疏水性质和自清洁功能(“荷叶自洁效应”),水滴在荷叶表面具有较大的接触角及较小的滚动角。1997年,德国生物学家 Barthlott 等研究人员通过对近 300 种植物叶表面进行研究,认为这种自清洁的特性是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面疏

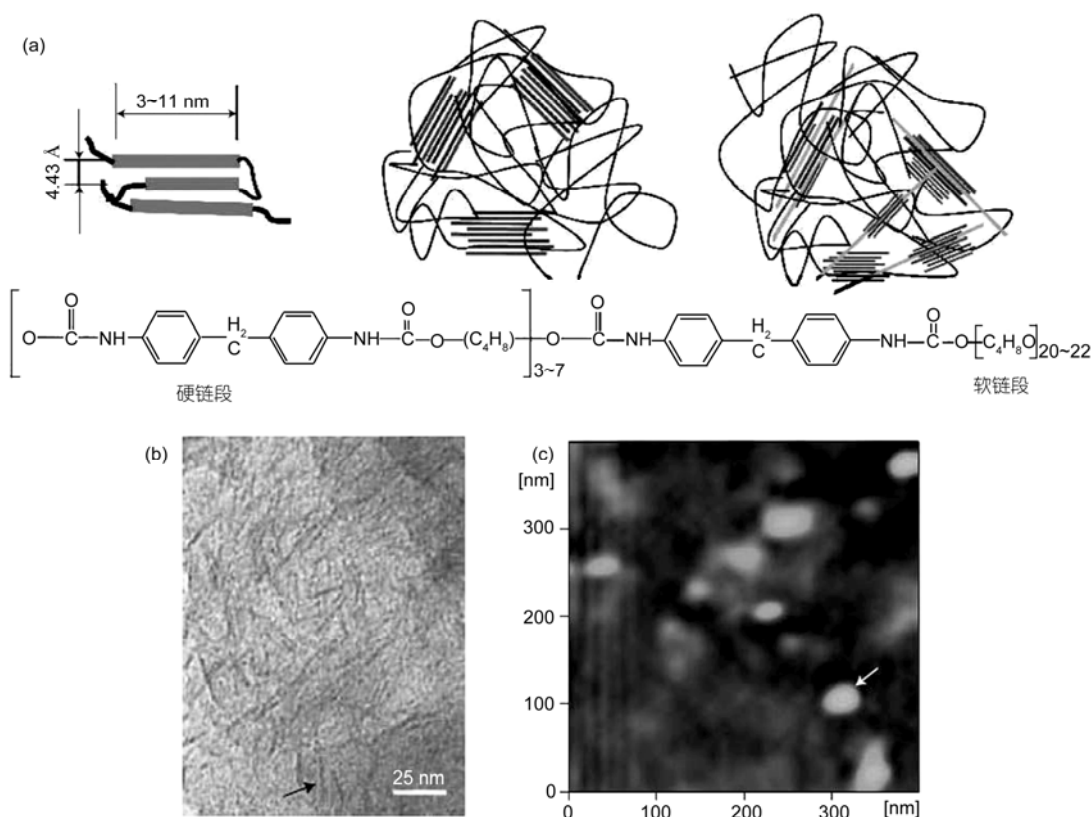


图3 聚氨酯弹性体(elastane 80 A)的结构示意图(a)及黏土薄片-聚氨酯弹性体纳米复合体的透射电子显微镜照片(b)和原子力显微镜照片(c)^[45]

水的蜡质材料共同引起的^[47,48]。2002年,我们课题组发现在荷叶表面微米结构的乳突上还存在纳米结构^[49],乳突的平均直径为 $5\sim 9\ \mu\text{m}$,每个乳突表面分布着直径在 $(124 \pm 3)\ \text{nm}$ 的绒毛。此外,在荷叶乳突之间的表面也具有纳米结构。这些研究结果表明,荷叶表面的微/纳米多级结构和低表面能的蜡质物使其具有超疏水和自清洁功能。水黾稳定的水上运动特性源于其特殊的微/纳米多级结构效应^[50],研究发现在水黾腿部微米级的刚毛上存在着螺旋状纳米级沟槽结构,吸附在沟槽中的气泡形成气垫,从而使水黾能够在水面上自由穿梭。

各向异性是图案结构表面的重要特征之一,近年来引起了人们的极大兴趣。各个研究领域对各向异性的定义是有区别的,通常各向异性是指介质的某种属性随方向而变化的性质。水滴在某些植物的叶表面滚动时会表现出各向异性。我们课题组发现水滴在水稻叶表面存在着滚动的各向异性^[49]。水稻叶是自然界中超疏水现象中较为特殊的:水稻叶表面水滴仅易于沿着平行叶脉方向滚动。水稻叶表面

具有类似于荷叶表面的微-纳米相结合的多级结构,但是,在水稻叶表面,乳突沿平行于叶边缘的方向排列有序,而垂直方向则呈现出无序任意排列。与之相对应,水滴在这两个方向的滚动角值也不同,沿平行叶脉方向为 $3^\circ\sim 5^\circ$,垂直叶脉方向为 $9^\circ\sim 15^\circ$ 。研究发现,水滴在水稻叶表面的滚动各向异性是由于表面微米结构乳突的排列影响了水滴的运动造成的。这一研究结果为制备浸润性可控的固体表面提供了重要的信息。最近,我们课题组在蝴蝶翅膀表面也发现了水滴滚动的各向异性^[51]。蝴蝶翅膀是由微米尺寸的鳞片交叠覆盖,每一个鳞片上又分布着排列整齐的纳米条带结构,而每个纳米条带由倾斜的周期性片层堆积而成。这种特殊微观结构导致蝴蝶翅膀表面具有各向异性的浸润性。

固体表面的特殊浸润性包括超疏水、超亲水、超疏油、超亲油,将这4种浸润特性进行多元组合,可以实现智能化的协同、开关和分离材料的制备。从基础科学角度,影响固体表面浸润性的因素主要有两个^[1]:一是表面化学组成(表面自由能),二是表面微

观结构(粗糙度). 随着人们对自然界中特殊浸润性表面的深入研究, 有关特殊浸润性表面的制备方法不断涌现^[52-62].

仿生超疏水性表面可以通过两种方法实现: 一种方法是在粗糙表面上修饰低表面能的物质; 另一种方法是利用疏水材料来构建表面粗糙结构. 受生物体特殊浸润性表面启发, 我们课题组仿生制备了一系列具有微/纳多级结构的超疏水表面. 如: 采用电纺技术, 制备出具有多孔微球与纳米纤维复合结构的超疏水薄膜材料^[63]; 利用化学气相沉积法制备了蜂房状、柱状、岛状结构的超疏水阵列纳米碳管^[64]; 采用模板挤压法分别制备了具有超疏水特性的阵列聚丙烯腈纳米纤维^[65]和阵列聚乙烯醇纤维材料^[66]; 采用具有含氟长链的有机酸为掺杂剂, 制备了具有超疏水特性的类红毛丹结构聚苯胺空心微球材料^[67]; 利用静电纺丝技术, 仿生制备了具有类荷叶结构的聚苯胺/聚苯乙烯复合膜. 该复合膜表现出高导电性和自清洁效应, 并对酸碱溶液、腐蚀性氧化剂和还原剂表现出优异的超疏水特性和稳定的导电性^[68]. 我们课题组还首次开展了立体各向异性的微结构对表面浸润性影响的研究, 将平板印刷术和等离子体刻蚀技术相结合, 制备了具有特殊几何形貌的硅基底, 并利用化学气相沉积方法在其表面沉积了具有立体各向异性微结构阵列纳米碳管薄膜. 研究表明, 在不改变薄膜表面的化学组成的情况下, 仅仅改变结构参数, 薄膜可以从超亲水变化到超疏水. 这是由于横向和纵向纳米碳管阵列结构共存, 即立体各向异性微结构的存在所引起的^[69].

为提高金属的抗腐蚀性能, 我们课题组发展了一种在室温下简单有效的形貌生成技术来构筑稳定的仿生超疏水表面. 以铜为例, 在室温下将铜片浸泡在长链脂肪酸(如十四酸)的乙醇溶液中数天后, 经水洗、醇洗、干燥后即可得到超疏水的铜表面. 在浸泡过程中, 铜表面先形成零星的小纳米片(簇), 随着浸泡时间的增长, 铜脂肪酸盐纳米片(簇)逐渐长大并形成花状的多级结构, 所得表面不仅具有良好的疏水性(接触角为 162°), 而且还显示了很小的滞后性(滚动角小于 2°)^[70]. 为提高合金材料的抗腐蚀性, 构筑了具有微/纳多级结构的超疏水Mg-Li合金表面, 材料显示了良好的抗腐蚀性能^[71]. 刘维民研究组利用一步成膜法在铝、铜、钢等金属材料表面构筑了同时具有低表面能疏水基团及多孔网络微/纳米结构的超疏

水涂层, 该涂层具有优异的超疏水性能、与基材高的结合强度、优异的耐酸碱介质性能、良好的耐高低温及长期稳定性能等特性, 为超疏水有机涂层材料的工程应用奠定了基础^[72].

超疏油表面由于在环境、能源、工业、航海等领域具有广阔的应用前景, 近年来已成为表面功能材料研究领域的热点, 构筑超疏油尤其是疏各种低表面能液体表面仍然是这一领域的瓶颈. 我们课题组采用相分离法, 利用聚合物在溶剂蒸发过程中自聚集、曲面张力和相分离的原理, 制备了具有类荷叶微/纳多级结构的超双疏(同时具有超疏水和超疏油特性)聚合物涂层, 水和油的接触角可分别达到 166° 和 140° ^[73]. 此外, 我们还首次开展了非晶合金表面的浸润性研究, 制备了具有超双疏特性的Ca-Li基非晶合金表面, 提高了非晶合金的抗腐蚀性能^[74]. 通过设计固体表面的结构, 可以获得浸润性与黏附力可控的液/固界面. 受鱼表面启发, 我们课题组选用与鱼皮表面蛋白性质类似的水凝胶材料, 通过复型制备出具有鱼皮结构的仿生表面, 在水中可以实现超疏油特性且对油滴表现出极低的黏附力^[75]. 2007年, Cohen研究小组通过改善化学成分及材料的微观结构制备了超疏油材料, 这种新材料甚至能够让原本会吸附在物体表面的油滴弹起来, 该项研究作为开发真正具有自洁功能的手机屏幕提供了可能^[76]. 2009年, 周峰研究小组首次在工程材料铝及其合金表面上通过简单快速的电化学反应与表面修饰相结合的方法成功制备了超双疏表面, 该表面对水、食用油、离子液体、有机溶剂、有机烷烃、聚合物熔体等各类非含氟液体表现出超疏特性(图4), 并且对航空润滑油类以及原油均显示出极低的黏附性^[77].

固体表面的可控浸润性无论在基础研究还是工业应用方面都非常重要. 近来, 国内外许多课题组相继构筑了具有光响应、电响应、热响应、pH响应或溶剂响应等特性的固体表面. 在超疏水/超亲水智能响应材料方面, 我们课题组制备了ZnO、TiO₂、SnO₂等无机半导体光响应超疏水/超亲水可逆“开关”材料^[78-80]; 通过表面原子转移自由基聚合方法, 在SiO₂表面制备了具有热响应超疏水/超亲水可逆“开关”材料^[81]; 采用电化学沉积的方法制备了纳米结构的氧化钨薄膜, 将其交替暴露在紫外光和黑暗中可实现光致变色和光诱导浸润/去浸润两种开关性质, 该研究结果为开发新型的多功能响应界面材料提供了新

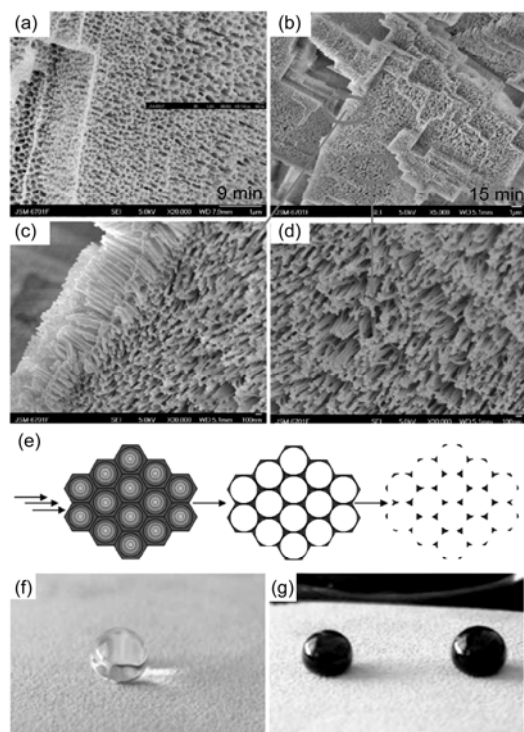


图4 利用高场阳极氧化制备阵列氧化铝纳米线的扫描电子显微镜照片(a)~(d), 阳极氧化过程中氧化铝表面由纳米孔转变为纳米线示意图(e), 硅油(f)和原油(g)在氧化铝纳米线表面的照片^[77]

思路^[82]。

随着浸润性研究的深入开展, 发现单一刺激的浸润性响应往往存在响应速度慢、控制灵活性差等缺点。为了实现更为有效的固体表面浸润性控制, 不同刺激协同作用下的固体表面浸润性响应研究已成为目前研究的趋势。我们课题组将具有热敏性及pH值响应性的高分子同时接枝在基底表面, 制备了温度、pH值双响应可控超疏水与超亲水可逆转换薄膜, 在低温高pH值的情况下, 高分子与水分子之间形成的分子间氢键是主要驱动力, 此时薄膜为超亲水状态; 在高温低pH值的情况下, 高分子内部的氢键是主要驱动力, 此时薄膜为超疏水状态^[83]。通过共聚合反应分别将温度响应高分子和pH值响应高分子结合, 构筑了对温度、pH值和葡萄糖浓度多响应浸润性表面^[84]。利用DNA纳米马达制备了热驱动的三态浸润性智能开关表面(open-close-locked), 首先对DNA纳米马达进行功能化的修饰, 在其两端修饰疏水的功能团和表面固定基团(-SH, 巯基), 然后通过单层自组装将DNA纳米马达固定在阵列微结构的金

基底上。通过酸碱刺激, 在该表面上可以实现超亲水、亚稳的超疏水和稳定的超疏水三种状态之间的转换。这三种状态分别对应于DNA的三种构型: 折叠的四链结构、伸展的单链结构与刚性的双链结构。这些结果有助于了解生物识别行为过程, 也有助于新型智能表面的设计和发展^[85]。

研究表明, 基于光和电的协同作用可以实现更为有效的固体表面浸润性控制, 最近, 我们课题组提出了一种基于垂直基底生长的超疏水氧化锌纳米棒阵列表面构筑光电协同液体图案化浸润的方法, 在低于电浸润阈值电压的条件下, 通过图案化的光照来实现液体图案化浸润^[86]。首先通过水热反应方法制备了具有晶相取向生长的一维氧化锌纳米棒阵列薄膜, 然后利用真空蒸镀的方法在所制得的氧化锌纳米棒表面蒸镀酞菁氧钛, 得到了氧化锌复合纳米棒阵列, 再进行氟硅烷表面修饰, 得到超疏水氧化锌复合纳米棒阵列表面。通过详细研究电压和光强对光电协同浸润的影响, 得到光电协同浸润的工作区域并选择合适的工作电压和光强, 进行液体图案化浸润。该方法可以实现通过光的图案化来精确控制液体图案化, 在液体复印、微流体器件等方面具有重要的价值。仿生智能超疏水/超亲水响应“开关”由于在基因传输、无损失液体输送、微流体、生物芯片等领域具有极为广阔的应用前景而备受关注。上述这些“开关”材料体系的研制, 实现了从学习自然、模仿自然到超越自然, 是利用“二元协同概念”制备智能化材料的具体实例。

6 仿生高强超韧层状复合材料

自然界在长期的进化演变过程中, 形成了结构组织完美和性能优异的生物矿化材料, 如贝壳、珍珠、蛋壳、硅藻、牙齿、骨骼等。生物矿化是一个十分复杂的过程, 其重要特征之一是无机矿物在超分子模板的调控下成核和生长, 最终形成具有特殊组装方式和多级结构特点的生物矿化材料, 在生物矿化过程中, 生物矿物的形貌、尺寸、取向以及结构等受生物大分子在内的有机组分的精巧调控^[87-90]。

利用生物矿化原理可指导人们仿生合成从介观尺度到宏观尺度的多种仿生材料。近来, 利用双亲水嵌段共聚物、树枝状高分子、聚电解质等有机物已成功构筑了仿鲍鱼壳结构的多孔层状方解石晶体^[91]、高度单分散的球文石微球^[92]、球文石碳酸钙微米环^[93]、

螺旋结构的 BaCO_3 纳米纤维^[94]等一系列具有不同结构和形貌的无机材料(CaCO_3 , BaCO_3 , CdCO_3 , BaSO_4 等)^[95-97]. 基于生物矿化原理, 俞书宏研究小组在常温常压下利用外消旋聚合物分子(PEG-*b*-DHPOBAE)作为模板构筑了具有手性结构的超长螺旋状 BaCO_3 纳米线(图 5)^[98]. 与以往利用大分子和有机构筑单元自组装形成的螺旋结构不同, 具有手性结构的螺旋状 BaCO_3 纳米线的形成并不受固定排列约束, 而是通过纳米颗粒方向性构筑而成. 由于非均匀性的聚合物吸附将导致中尺度上自发式对称性的破坏, 因此纳米结构单元的相互作用导致了手性结构的形成.

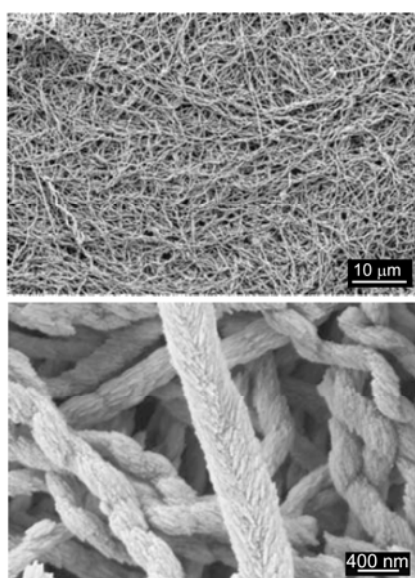


图5 不同放大倍数下螺旋结构 BaCO_3 纳米线的扫描电子显微镜照片^[98]

在众多的天然生物矿化材料中, 贝壳的珍珠层由于具有独特的结构、极高的强度和良好的韧性而备受关注^[99-105]. 贝壳珍珠层是一种天然的无机-有机层状生物复合材料, 它是由碳酸钙(约占 95%)和少量有机基质(约占 5%)组成. 虽然碳酸钙本身并不具有良好的强度、韧性、硬度等力学性能, 但整个贝壳体系却有着异乎寻常的力学性能, 其抗张强度是普通碳酸钙的 3000 多倍. 这种良好的力学性能归因于珍珠层独特的微观结构, 即以碳酸钙薄片为“砖”, 以有机介质为“泥”, 形成多尺度、多级次组装结构. 一方面, 有机基质犹如水泥一样, 将碳酸钙薄片牢牢的黏结在一起; 另一方面, 这样的特殊结构可以有效地分散施加于贝壳上的压力, 从而使贝壳显示良好的力学

性能. 受贝壳珍珠层启发, 国内外许多课题组已利用不同的方法合成了一系列仿生高强超韧层状复合材料, 以下是通过多级组装备仿珍珠层有机/无机复合材料的几个典型实例.

2003 年, Kotov研究小组首次利用纳米薄膜组装技术将蒙脱土(纳米“砖”)和聚阳离子电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(“泥”)复合, 制备了仿珍珠层有机/无机杂化材料-聚二烯丙基二甲基氯化铵/蒙脱土层状复合结构材料, 其极限拉伸强度和杨氏模量分别接近天然珍珠层和动物层板骨的力学性能, 是同类复合物机械强度的 10 倍^[106,107]. 2007 年, Kotov研究小组利用层层组装(layer-by-layer, LBL)技术, 通过聚乙烯醇和蒙脱土之间的氢键以及空间位置缠绕作用, 将蒙脱土有效吸附在聚乙烯醇聚合物上, 经过多次“堆砌”及戊二醛交联, 得到了聚乙烯醇/蒙脱土透明层状复合材料. 该材料具有良好的力学性能, 其极限拉伸强度和杨氏模量分别达到 400 MPa和 106 GPa, 相比于原始的聚乙烯醇材料分别提高了近 10 倍和 100 倍^[108]. 2008 年, Studart研究小组利用自下而上(bottom-up)的胶体组装技术, 将高强度的陶瓷板(厚度在亚微米尺寸的 Al_2O_3 微板)与柔性生物高聚物壳聚糖通过逐层组装得到具有仿贝壳结构的陶瓷板-壳聚糖层状复合材料(图 6)^[109]. 这种新型的层状陶瓷板-壳聚糖材料显示了良好的韧性、弹性和强度, 其强度是天然珠母贝的两倍. 与相同强度的钢相比, 陶瓷板-壳聚糖复合材料的重量仅是钢的 1/2~1/4. 仿贝壳特性的陶瓷板-壳聚糖复合材料在碎裂前具有 25%耐变形性, 而天然珠母贝在碎裂前仅具有 1%~2%的变形性. 由于这种复合材料还不能达到像珠母贝那样的完美结构, 所以其硬度仅为天然珠母贝的 1/5~1/7. 通过优化合成参数、界面结合强度等办法, 可以进一步提高材料的透明性和力学性能. 最近, Kotov研究小组利用层层组装技术, 通过从纳米到微米尺度的多级组装, 制备了聚氨酯/聚丙烯酸层状复合材料, 材料呈现出良好的力学(强度、韧性等)和光学性能^[110]. 以上实例表明, 通过模仿贝壳珍珠层有机/无机交替堆砌排列的特殊微观结构, 人工合成的有机/无机层状复合材料极大地提高了原始材料的强度、韧性等力学性能, 而且某些材料的相关力学性能已超过了天然贝壳珍珠层.

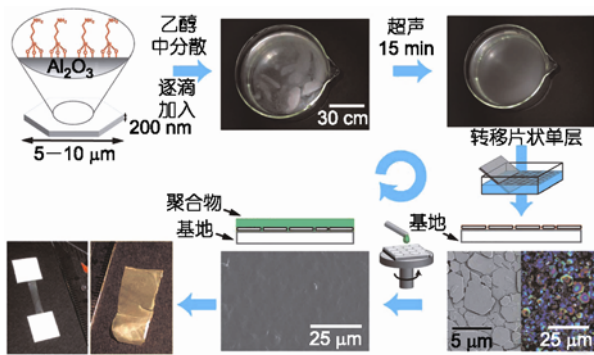


图6 利用自下而上胶体组装技术制备仿贝壳结构的陶瓷板-壳聚糖层状复合材料示意图^[109]

7 仿生高黏附材料

壁虎是一种攀爬型动物,能攀爬极平滑或垂直的表面,甚至能倒悬挂于天花板或墙壁表面。2000年,Full研究小组^[111]对壁虎脚底的特殊黏附力进行了揭示,研究发现,壁虎的每只脚底大约有50万根极细的刚毛,刚毛直径约5 μm,长度约30~130 μm,每根刚毛末端大约有400~1000根更细的分支(绒毛),这些绒毛直径大约0.2~0.5 μm^[111~113]。这种微-纳米多级结构使得刚毛与物体表面分子能够近距离接触,产生“范德华力”。虽然每根刚毛产生的力微不足道,但是50万根刚毛积累起来的力已足以支持整个身体,使壁虎倒挂天花板,实验表明,100万根刚毛可以支持1225 N的力^[114~116]。壁虎脚趾的这种黏附结构还具有自洁、附着力大、可反复使用以及对任意形貌的未知材料表面具有良好的适应性等优点^[117]。受壁虎脚趾特殊微观结构及性能的启发,国内外众多课题组相继开展了仿壁虎脚高黏附材料的研究。

2005年,我们课题组利用模板覆盖法制备了仿壁虎脚高黏附材料-阵列聚苯乙烯(PS)纳米管膜^[118]。研究表明,这种粗糙结构的PS膜表面具有超疏水性,而平滑PS膜只显示了弱疏水性。并且水滴在这种膜表面具有很强的黏附力。随着多壁纳米碳管合成技术的成熟以及纳米碳管兼具强度和韧性,拥有良好的机械、力学性能等特点,使得仿生合成具有仿壁虎脚结构的强黏附性材料成为可能。Dai研究小组利用等离子增强化学气相沉积和快速加热相结合的方法可以得到垂直排列的单壁纳米碳管阵列。这种特殊的干黏胶具有与壁虎脚类似的结构,并且具有29 N/cm²的黏附力,而壁虎脚仅有10 N/cm²。同时纳米碳管所特有的电学和热学性能使该干黏胶材料具有

良好的导电和导热性能^[119]。Dhinojwala研究小组首先利用化学气相沉积法在石英或硅片上制备垂直排列的多壁纳米碳管(MWNTs,直径在10~20 nm,长约65 μm),然后用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆这些垂直排列的多壁纳米碳管,将PMMA-MWNTs浸泡在丙酮或甲苯溶液中50 min后使顶端露出25 μm长的纳米碳管,随着溶剂的挥发、干燥,垂直排列的MWNTs会纠结形成直径约50 nm的纳米碳管束。这种特殊结构在很大程度上增加了表面的粗糙度,使其具有很高的黏附性。扫描探针显微镜的测试结构表明,在纳米尺度上,这种仿壁虎脚结构MWNTs材料的黏附力是壁虎刚毛的200倍^[120]。此外,Dhinojwala研究小组将具有多尺度结构的多壁纳米碳管阵列覆盖到100~200 nm厚的聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸十八酯聚合物的表面得到了仿壁虎柔性贴片。以硅片为基底,通过光刻、催化剂沉积以及化学气相沉积三个过程可以得到多尺度结构的多壁纳米碳管阵列。这种新型的黏合材料具有与壁虎脚底刚毛类似的结构和功能,对许多物体表面(包括Teflon)都具有较强的黏附力并且能够反复黏贴、扯下,其黏附强度是壁虎脚的4倍^[121]。2008年,王中林研究小组利用低压化学气相沉积方法制备了结构可控的直立型多壁纳米碳管阵列(图7),进而研制出具有强吸附和易脱离性能的纳米碳管仿生壁虎脚材料^[122]。每平方厘米的阵列面积上拥有100亿个以上的直立纳米碳管,其密度远远高于壁虎脚刚毛末端的纳米分枝密度。这些纳米碳管阵列对接触物表面没有特殊要求,不

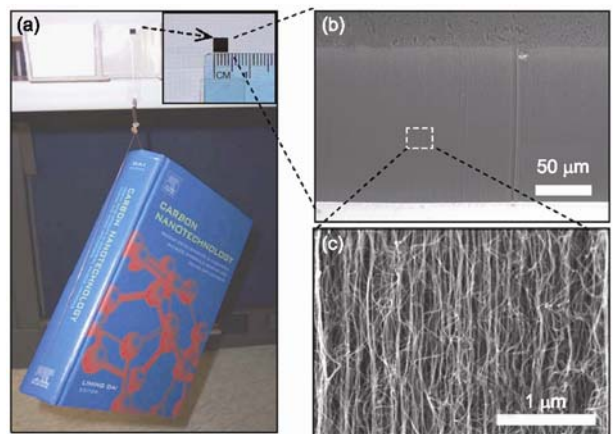


图7 一个4 mm×4 mm的纳米碳管阵列自吸附在玻璃表面上悬挂一本1480 g的书(a)及不同放大倍数下纳米碳管阵列的扫描电子显微镜照片(b), (c)^[122]

仅能在玻璃等光滑的物体表面产生强吸附力,而且在其他粗糙或疏水物体的表面也一样适用.这种新型的纳米碳管阵列仿生壁虎脚将在航空、航天、电子封装、高温黏接等领域具有巨大的应用前景.

尽管壁虎脚具有很强的黏附能力,但一旦进入水中,壁虎脚底的黏性会骤然下降.水和其他液体一般被看作是黏合剂的“天敌”.而贻贝在水下的吸附能力超乎寻常.贻贝是通过足底分泌出的胶黏蛋白质的化学作用,来保持其独特的吸附能力.因此,壁虎和贻贝实现超强黏附能力的方式是截然不同的.受贻贝和壁虎脚特性的启发,2007年,Messersmith研究小组研制了一种能在水下发挥作用的“壁虎胶水”^[123].其方法是将壁虎脚一样的特殊微/纳米结构与贻贝所采用的进行水下黏附的化学方法相结合,所获得的杂合型黏合剂(由一系列利用浸渍-提拉方法涂有多巴胺的小柱子组成,这种聚合物类似于贻贝的黏性蛋白)在湿态和干态都表现出惊人的可逆黏附性,黏附周期超过1000次.此外, Messersmith等人还将Ti基片、陶瓷粉末、金属、半导体、聚合物等衬底放到稀释的多巴胺溶液中,利用浸渍-提拉方法将一层薄薄的多巴胺高分子胶生长到衬底上,这种胶可以黏合到复杂的和有图案的表面^[124,125].

8 其他仿生材料

海参通常是柔软而富有弹性的,呈柔软的凝胶状,但是当它受到威胁或刺激时,它能够使自己的身体在很短时间内变硬.这种特殊的“转换效果”是由于海参表皮层含有易变胶原纤维组织(mutable collagenous tissue),其表皮硬度可以通过控制相邻胶原纤维间的应力传递实现调控,而效应细胞所分泌的水溶性大分子可以控制相邻胶原纤维间的相互作用^[126~128].受此启发,通过对聚合物进行设计,可以实现聚合物在接触特定化学物质时,以指定的方式改变其机械性能,特别是聚合物的硬度和强度.美国西储大学Weder教授等人利用环氧乙烷、环氧氯丙烷、纤维素纳米纤维等材料制备了仿海参结构的纳米复合体材料(图8),该材料可以像海参一样在几秒钟内实现僵硬与松软状态之间转换.当加入引起氢键结合的溶剂后,该溶剂打断了纳米纤维(晶须)之间的键合,因而使材料变软;当溶剂挥发后,晶须之间的网络结构会重新形成,使该材料变硬^[129].

生物的形态经过亿万年的进化,形成了适合生

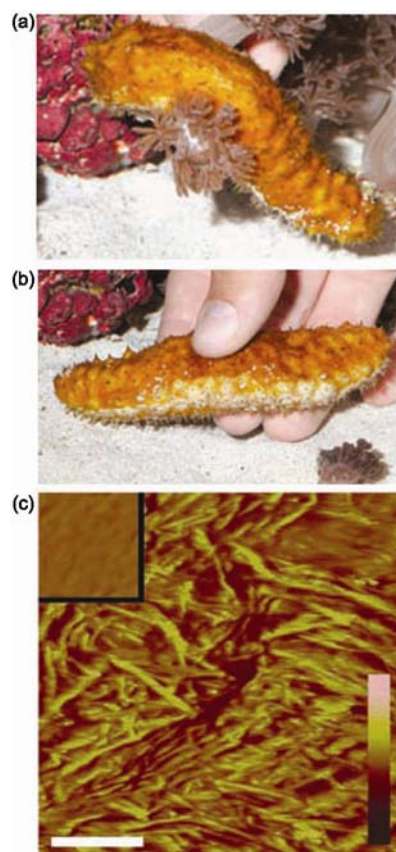


图8 海参松软(a)和僵硬(b)状态时的照片及环氧乙烷-环氧氯丙烷/纤维素纳米纤维纳米复合材料的原子力显微镜照片(c)^[129]

(c)中插图为纯环氧乙烷-环氧氯丙烷样品的 AFM 照片

存环境的种种形态,而保持这种形态的骨骼系统在强度、硬度和稳定性等方面是很完美的.如人体骨骼系统具有最少材料、最大强度的构造形态.骨是典型的天然有机-无机复合材料,主要由I型胶原纤维、碳羟磷灰石和水组成^[130~133].骨中的碳羟磷灰石晶体均为板形,长约50 nm,宽约25 nm,高约1.5~4.0 nm.板状晶体位于胶原纤维(直径在几十至几百纳米,长度在几微米至几十微米)的空隙区域,排成层状.胶原质与生物磷灰石之间的界面及碳羟磷灰石晶体为什么具有板形结构有待于进一步研究.骨骼复杂而精巧的多尺度分级结构使其具有优异的力学性能,此外这种特殊的结构对于培养细胞环境具有重要的影响和作用^[132].尽管与动物骨骼力学性能相近的人造骨研究已取得了重要进展,但是,目前在仿骨骼结构材料中还存在许多不完善的地方,如:涂层生长周期过长;涂层与基体之间的界面结合强度不是很高;

三维多孔立体结构的构筑；材料的可展性和良好的机械强度；需具有良好的细胞-材料界面特性等。这需要深入研发生物体内生物矿化的机理，结合仿生合成的具体工艺特点，提高仿生合成工艺，以便在不久的将来开发出性能更加优良的仿骨骼结构材料。

洪堡巨鱿(*Dosidicus gigas*)的喙状嘴是已知的完全由有机材料组成的最坚硬的物质之一。最近, Waite等人对该鱿鱼的喙状嘴进行了研究, 发现洪堡巨鱿喙状嘴切割端虽然非常坚硬, 但是它在越靠近喙状嘴附着的柔软肌肉组织时, 会变得越来越柔软, 而且其可弯曲性也越来越大。通过对喙状嘴的每一节段特定化学组成的测定, 并在每一点上将其与喙状嘴的力学性质进行配对, 发现喙状嘴的坚硬程度是通过控制几丁质、水、含多巴蛋白质的比例来实现的^[134]。该生物材料结构与性能的揭示, 为仿鱿鱼喙状嘴人工材料的制备提供了重要理论指导^[135]。

9 结论与展望

仿生材料自 20 世纪 90 年代发展以来所取得的成

就以及对各个领域的影响和渗透一直引人关注。尤其是纳米科学技术的迅速发展使仿生研究实现了在原子、分子、纳米及微米尺度上深入揭示生物材料优异宏观性能与特殊微观结构之间的关系, 从而为仿生材料的制备提供了重要支撑。随着材料学、化学、分子生物学、系统生物学以及纳米技术的发展, 仿生学向微纳结构和微纳系统方向发展, 实现结构与功能一体化将是仿生材料研究前沿的重要分支。以二元协同纳米界面材料为设计思想, 将仿生科学与纳米科学相结合, 开展仿生结构、功能及结构-功能一体化材料的研究具有重要的科学意义, 它将认识自然、模仿自然、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; 并在基础学科和应用技术之间架起了一座桥梁, 为新型结构、功能及结构-功能一体化材料的设计、制备和加工提供了新概念、新原理、新方法和新途径。仿生结构及其功能材料对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用, 并将在航空、航天、国防等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 2 Aksay I A, Trau M, Manne S, et al. Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films. *Science*, 1996, 273: 892—898^[DOI]
- 3 Cahn R W. Imitating nature's designs. *Nature*, 1996, 382: 684^[DOI]
- 4 Cha J N, Stucky G D, Morse D E, et al. Biomimetic synthesis of ordered silica structures mediated by block copolypeptides. *Nature*, 2000, 403: 289—292^[DOI]
- 5 Sanchez C, Arribart H, Guille M M G. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nature Mater*, 2005, 4: 277—288^[DOI]
- 6 Moutos F T, Freed L E, Guilak F. A biomimetic three-dimensional woven composite scaffold for functional tissue engineering of cartilage. *Nature Mater*, 2007, 6: 162—167^[DOI]
- 7 Bellamkonda R V. Biomimetic materials—Marine inspiration. *Nature Mater*, 2008, 7: 347—348^[DOI]
- 8 Behrens P, Bäuerlein E. Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
- 9 Jones J B, Sanders J V, Segnit E R. Structure of Opal. *Nature*, 1964, 204: 990—991^[DOI]
- 10 Parker A R, Welch V L, Driver D, et al. Structural colour — Opal analogue discovered in a weevil. *Nature*, 2003, 426: 786—787^[DOI]
- 11 Newton M R, Morey K A, Zhang Y H, et al. Anisotropic diffusion in face-centered cubic opals. *Nano Lett*, 2004, 4: 875—880^[DOI]
- 12 Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional band-gap near 1.5 micrometres. *Nature*, 2000, 405: 437—440^[DOI]
- 13 Gu Z Z, Uetsuka H, Takahashi K, et al. Structural color and the lotus effect. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 894—897^[DOI]
- 14 Meng X D, Al-Salman R, Zhao J P, et al. Electrodeposition of 3D ordered macroporous germanium from ionic liquids: A feasible method to make photonic crystals with a high dielectric constant. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2703—2707^[DOI]
- 15 Linden S, Decker M, Wegener M. Model system for a one-dimensional magnetic photonic crystal. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 083902^[DOI]
- 16 Ge J P, Hu Y X, Yin Y D. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7428—7431^[DOI]
- 17 Erb R M, Son H S, Samanta B, et al. Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry. *Nature*, 2009, 457: 999—1002^[DOI]
- 18 Aoki K, Guimard D, Nishioka M, et al. Coupling of quantum-dot light emission with a three-dimensional photonic-crystal nanocavity. *Nature Photonics*, 2008, 2: 688—692^[DOI]
- 19 Sato O, Kubo S, Gu Z Z. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands. *Acc Chem Res*, 2009,

- 42: 1—10[DOI]
- 20 Li D, Xia Y N. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett*, 2004, 4: 933—938[DOI]
- 21 Loscertales I G, Barrero A, Marquez M, et al. Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5376—5377[DOI]
- 22 Liang H J, Angelini T E, Braun P V, et al. Roles of anionic and cationic template components in biomineralization of CdS nanorods using self-assembled DNA-membrane complexes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14157—14165[DOI]
- 23 Zhao Y, Jiang L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. *Adv Mater*, 2009, doi: 10.1002/adma.200803645
- 24 Zhao Y, Cao X Y, Jiang L. Bio-mimic multichannel microtubes by a facile method. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 764—765[DOI]
- 25 Chen H, Zhao Y, Song Y, et al. One-step multicomponent encapsulation by compound-fluidic electrospray. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7800—7801[DOI]
- 26 Hu H Z, Grandl J, Bandell M, et al. Two amino acid residues determine 2-APB sensitivity of the ion channels TRPV3 and TRPV4. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 1626—1631[DOI]
- 27 Gadsby D C. Ion channels versus ion pumps: The principal difference, in principle. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 2009, 10: 344—352[DOI]
- 28 Mao Y D, Liu D S, Wang S T, et al. Alternating-electric-field-enhanced reversible switching of DNA nanocontainers with pH. *Nucleic Acids Res*, 2007, 35: 1—8
- 29 Mao Y D, Chang S, Yang S X, et al. Tunable non-equilibrium gating of flexible DNA nanochannels in response to transport flux. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 366—371[DOI]
- 30 Xia F, Guo W, Mao Y D, et al. Gating of single synthetic nanopores by proton-driven DNA molecular motors. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8345—8350[DOI]
- 31 Lewis R V. Spider silk—the unraveling of a mystery. *Acc Chem Res*, 1992, 25: 392—398[DOI]
- 32 Lewis R V. Spider silk: Ancient ideas for new biomaterials. *Chem Rev*, 2006, 106: 3762—3774[DOI]
- 33 Lazaris A, Arcidiacono S, Huang Y, et al. Spider silk fibers spun from soluble recombinant silk produced in mammalian cells. *Science*, 2002, 295: 472—476[DOI]
- 34 Rousseau M E, Cruz D H, West M M, et al. *Nephila clavipes* spider dragline silk microstructure studied by scanning transmission X-ray microscopy. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3897—3905[DOI]
- 35 Trancik J E, Czernuszka J T, Bell F I, et al. Nanostructural features of a spider dragline silk as revealed by electron and X-ray diffraction studies. *Polymer*, 2006, 47: 5633—5642[DOI]
- 36 Hermanson K D, Huemmerich D, Scheibel T, et al. Engineered microcapsules fabricated from reconstituted spider silk. *Adv Mater*, 2007, 19: 1810—1815[DOI]
- 37 Yang Z T, Liivak O, Seidel A, et al. Supercontraction and backbone dynamics in spider silk: C-13 and H-2 NMR studies. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9019—9025[DOI]
- 38 Bell F I, McEwen I J, Viney C. Fibre science—Supercontraction stress in wet spider dragline. *Nature*, 2002, 416: 37[DOI]
- 39 Emile O, Le Floch A, Vollrath F. Biopolymers: Shape memory in spider draglines. *Nature*, 2006, 440: 621[DOI]
- 40 Liu Y, Shao Z Z, Vollrath F. Relationships between supercontraction and mechanical properties of spider silk. *Nature Mater*, 2005, 4: 901—905[DOI]
- 41 van Beek J D, Hess S, Vollrath F, et al. The molecular structure of spider dragline silk: Folding and orientation of the protein backbone. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 10266—10271[DOI]
- 42 Gatesy J, Hayashi C, Motriuk D, et al. Extreme diversity, conservation, and convergence of spider silk fibroin sequences. *Science*, 2001, 291: 2603—2605[DOI]
- 43 Hayashi C Y, Lewis R V. Molecular architecture and evolution of a modular spider silk protein gene. *Science*, 2000, 287: 1477—1479[DOI]
- 44 Dalton A B, Collins S, Munoz E, et al. Super-tough carbon-nanotube fibres—These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles. *Nature*, 2003, 423: 703[DOI]
- 45 Liff S M, Kumar N, McKinley G H. High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. *Nature Mater*, 2007, 6: 76—83[DOI]
- 46 Lee S M, Pippel E, Gosele U, et al. Greatly increased toughness of infiltrated spider silk. *Science*, 2009, 324: 488—492[DOI]
- 47 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, 202: 1—8[DOI]
- 48 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann Bot*, 1997, 79: 667—677[DOI]
- 49 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857—1860[DOI]
- 50 Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, 432: 36[DOI]
- 51 Zheng Y M, Gao X F, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter*, 2007, 3: 178—182[DOI]
- 52 Sun T L, Feng L, Gao X F, et al. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644—652[DOI]
- 53 Feng X J, Jiang L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Adv Mater*, 2006, 18: 3063—3078[DOI]
- 54 Xia F, Jiang L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials. *Adv Mater*, 2008, 20: 2842—2858[DOI]

- 55 Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1350—1368[DOI]
- 56 Voronov R S, Papavassiliou D V, Lee L L. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 2455—2477[DOI]
- 57 Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *J Mater Chem*, 2008, 18: 621—633[DOI]
- 58 Wang S T, Song Y L, Jiang L. Photoresponsive surfaces with controllable wettability. *J Photochem Photobiol C*, 2007, 8: 18—29[DOI]
- 59 Callies M, Quere D. On water repellency. *Soft Matter*, 2005, 1: 55—61[DOI]
- 60 Liu H, Zhai J, Jiang L. Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films. *Soft Matter*, 2006, 2: 811—821[DOI]
- 61 Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 2008, 4: 224—240[DOI]
- 62 Chiou N R, Lui C M, Guan J J, et al. Growth and alignment of polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties. *Nature Nanotechnol*, 2007, 2: 354—357[DOI]
- 63 Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4338—4341[DOI]
- 64 Li S H, Li H J, Wang X B, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9274—9276[DOI]
- 65 Feng L, Li S H, Li H J, et al. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1221—1223[DOI]
- 66 Feng L, Song Y L, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 800—802[DOI]
- 67 Zhu Y, Hu D, Wan M X, et al. Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline. *Adv Mater*, 2007, 19: 2092—2096[DOI]
- 68 Zhu Y, Zhang J C, Zheng Y M, et al. Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 568—574[DOI]
- 69 Sun T, Wang G J, Liu H, et al. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14996—14997[DOI]
- 70 Wang S T, Feng L, Jiang L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces. *Adv Mater*, 2006, 18: 767—770[DOI]
- 71 Liu K S, Zhang M L, Zhai J, et al. Bioinspired construction of Mg-Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 183103[DOI]
- 72 Luo Z Z, Zhang Z Z, Hu L T, et al. Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process. *Adv Mater*, 2008, 20: 970—974[DOI]
- 73 Xie Q D, Xu J, Feng L, et al. Facile creation of a super-amphiphobic coating surface with bionic microstructure. *Adv Mater*, 2004, 16: 302—305[DOI]
- 74 Zhao K, Liu K S, Li J F, et al. Superamphiphobic CaLi-based bulk metallic glasses. *Scr Mater*, 2009, 60: 225—227[DOI]
- 75 Liu M J, Wang S T, Wei Z X, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface. *Adv Mater*, 2009, 21: 665—669[DOI]
- 76 Tuteja A, Choi W, Ma M L, et al. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 2007, 318: 1618—1622[DOI]
- 77 Wu W C, Wang X L, Wang D A, et al. Alumina nanowire forests via unconventional anodization and super-repellency plus low adhesion to diverse liquids. *Chem Commun*, 2009: 1043—1045
- 78 Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 62—63[DOI]
- 79 Feng X J, Zhai J, Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5115—5118[DOI]
- 80 Zhu W Q, Feng X J, Feng L, et al. UV-manipulated wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity on a transparent and conductive SnO₂ nanorod film. *Chem Commun*, 2006, 2753—2755
- 81 Sun T L, Wang G J, Feng L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 357—360[DOI]
- 82 Wang S T, Feng X J, Yao J N, et al. Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1264—1267[DOI]
- 83 Xia F, Feng L, Wang S T, et al. Dual-responsive surfaces that switch superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Adv Mater*, 2006, 18: 432—436[DOI]
- 84 Xia F, Ge H, Hou Y, et al. Multiresponsive surfaces change between superhydrophilicity and superhydrophobicity. *Adv Mater*, 2007,

- 19: 2520—2524^[DOI]
- 85 Wang S T, Liu H J, Liu D S, et al. Enthalpy-driven three-state switching of a superhydrophilic/superhydrophobic surface. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3915—3917^[DOI]
- 86 Tian D, Chen Q, Nie F Q, et al. Patterned wettability transition by photoelectric cooperative and anisotropic wetting for liquid reprography. *Adv Mater*, 2009: doi: 10.1002/adma.200900022
- 87 Lowenstam H, Weiner S. *On Biomineralization*. New York: Oxford University Press, 1989
- 88 Mann S. *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2001
- 89 欧阳阳明. 生物矿化的基质调控及其仿生应用. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 90 崔福斋. 生物矿化. 北京: 清华大学出版社, 2007
- 91 Chen S F, Yu S H, Wang T X, et al. Polymer-directed formation of unusual CaCO_3 pancakes with controlled surface structures. *Adv Mater*, 2005, 17: 1461—1465^[DOI]
- 92 Guo X H, Yu S H, Cai G B. Crystallization in a mixture of solvents by using a crystal modifier: Morphology control in the synthesis of highly monodisperse CaCO_3 microspheres. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3977—3981^[DOI]
- 93 Gao Y X, Yu S H, Cong H P, et al. Block-copolymer-controlled growth of CaCO_3 microrings. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 6432—6436^[DOI]
- 94 Zhu J H, Yu S H, Xu A W, et al. The biomimetic mineralization of double-stranded and cylindrical helical BaCO_3 nanofibres. *Chem Commun*, 2009, 1106—1108
- 95 Yu S H, Colfen H. Bio-inspired crystal morphogenesis by hydrophilic polymers. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2124—2147^[DOI]
- 96 Cölfen H. Bio-inspired mineralization using hydrophilic polymers. *Top Curr Chem*, 2007, 271: 1—77^[DOI]
- 97 Yu S H. Bio-inspired crystal growth by synthetic templates. *Top Curr Chem*, 2007, 271: 79—118^[DOI]
- 98 Yu S H, Colfen H, Tauer K, et al. Tectonic arrangement of BaCO_3 nanocrystals into helices induced by a racemic block copolymer. *Nature Mater*, 2005, 4: 51—55^[DOI]
- 99 Falini G, Albeck S, Weiner S, et al. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 1996, 271: 67—69^[DOI]
- 100 Kamat S, Su X, Ballarini R, et al. Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. *Nature*, 2000, 405: 1036—1040^[DOI]
- 101 Mayer G. Rigid biological systems as models for synthetic composites. *Science*, 2005, 310: 1144—1147^[DOI]
- 102 Gao H J, Ji B H, Jager I L, et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 5597—5600^[DOI]
- 103 Bruet B J F, Qi H J, Boyce M C, et al. Nanoscale morphology and indentation of individual nacre tablets from the gastropod mollusc *Trochus niloticus*. *J Mater Res*, 2005, 20: 2400—2419^[DOI]
- 104 Addadi L, Weiner S. Biomineralization—A pavement of pearl. *Nature*, 1997, 389: 912—914^[DOI]
- 105 Nassif N, Pinna N, Gehrke N, et al. Amorphous layer around aragonite platelets in nacre. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 12653—12655^[DOI]
- 106 Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, et al. Nanostructured artificial nacre. *Nature Mater*, 2003, 2: 413—418^[DOI]
- 107 Rubner M. Materials science: Synthetic sea shell. *Nature*, 2003, 423: 925—926^[DOI]
- 108 Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. *Science*, 2007, 318: 80—83^[DOI]
- 109 Bonderer L J, Studart A R, Gauckler L J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films. *Science*, 2008, 319: 1069—1073^[DOI]
- 110 Podsiadlo P, Arruda E M, Kheng E, et al. LBL Assembled laminates with hierarchical organization from nano- to microscale: High-toughness nanomaterials and deformation imaging. *ACS Nano*, 2009: doi: 10.1021/nn900239w
- 111 Autumn K, Liang Y A, Hsieh S T, et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 2000, 405: 681—685^[DOI]
- 112 Arzt E, Gorb S, Spolenak R. From micro to nano contacts in biological attachment devices. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 10603—10606^[DOI]
- 113 Hansen W R, Autumn K. Evidence for self-cleaning in gecko setae. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 385—389^[DOI]
- 114 Autumn K, Sitti M, Liang Y C A, et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12252—12256^[DOI]
- 115 Huber G, Mantz H, Spolenak R, et al. Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 16293—16296^[DOI]
- 116 Tian Y, Pesika N, Zeng H B, et al. Adhesion and friction in gecko toe attachment and detachment. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 19320—19325^[DOI]
- 117 Peattie A M, Full R J. Phylogenetic analysis of the scaling of wet and dry biological fibrillar adhesives. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 18595—18600^[DOI]
- 118 Jin M H, Feng X J, Feng L, et al. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force. *Adv Mater*, 2005, 17:

- 1977—1981[\[DOI\]](#)
- 119 Qu L, Dai L. Gecko-foot-mimetic aligned single-walled carbon nanotube dry adhesives with unique electrical and thermal properties. *Adv Mater*, 2007, 19: 3844—3849[\[DOI\]](#)
 - 120 Yurdumakan B, Ravavikar N R, Ajayan P M, et al. Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2005, 3799—3801
 - 121 Ge L, Sethi S, Ci L, et al. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 10792—10795[\[DOI\]](#)
 - 122 Qu L T, Dai L M, Stone M, et al. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off. *Science*, 2008, 322: 238—242[\[DOI\]](#)
 - 123 Lee H, Lee B P, Messersmith P B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature*, 2007, 448: 338—341[\[DOI\]](#)
 - 124 Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 12999—13003[\[DOI\]](#)
 - 125 Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 2007, 318: 426—430[\[DOI\]](#)
 - 126 Trotter J A, Lyons-Levy G, Chino K, et al. Collagen fibril aggregation-inhibitor from sea cucumber dermis. *Matrix Biology*, 1999, 18: 569—578[\[DOI\]](#)
 - 127 Szulgit G K, Shadwick R E. Dynamic mechanical characterization of a mutable collagenous tissue: Response of sea cucumber dermis to cell lysis and dermal extracts. *J Exp Biol*, 2000, 203: 1539—1550
 - 128 Wilkie I C. Is muscle involved in the mechanical adaptability of echinoderm mutable collagenous tissue? *J Exp Biol*, 2002, 205: 159—165
 - 129 Capadona J R, Shanmuganathan K, Tyler D J, et al. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis. *Science*, 2008, 319: 1370—1374[\[DOI\]](#)
 - 130 Lakes R. Materials with structural hierarchy. *Nature*, 1993, 361: 511—515[\[DOI\]](#)
 - 131 Dorozhkin S V, Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphates. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3130—3146[\[DOI\]](#)
 - 132 Stevens M M, George J H. Exploring and engineering the cell surface interface. *Science*, 2005, 310: 1135—1138[\[DOI\]](#)
 - 133 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. Comparison of nacre with other ceramic composites. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3173—3178[\[DOI\]](#)
 - 134 Miserez A, Schneberk T, Sun C J, et al. The transition from stiff to compliant materials in squid beaks. *Science*, 2008, 319: 1816—1819[\[DOI\]](#)
 - 135 Messersmith P B. Materials science—Multitasking in tissues and materials. *Science*, 2008, 319: 1767—1768[\[DOI\]](#)

Research progress on biomimetic structural and functional materials

LIU KeSong¹ & JIANG Lei²

¹ College of Chemistry and Environment, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China;

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

After four and a half billion years' evolution and natural selection, creatures in Nature possess almost perfect structures and properties, exhibit harmonization and unification between structure and function, partial and whole. Biomimetic principles provide new method and approach for the construction of novel structural and functional materials. Learning from Nature will give us important inspiration to develop new methods to construct artificial advanced materials. Recently, much attention has been paid to biomimetic structural and functional materials. In combination with our research work, in this paper, we review the research status of typical biomimetic materials, such as photonic crystals, hollow structured materials, ion channels, fiber materials with enhanced strength and toughness, the surfaces with special wettabilities, ultra-strong and super-tough layered materials, high adhesive force materials, and other biomimetic materials. The research prospects and directions are also briefly addressed.

biomimetic synthesis, structural materials, functional materials, smart materials, wettability, ion channels

doi: 10.1360/972009-1483