

## 遗态及其功能复合材料

刘庆雷, 刘元超, 张 旺, 顾佳俊, 范同祥, 张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

**摘 要:** 经过自然界的长期选择和进化, 很多生物形成了多维、分级的精细结构, 从而辅助其实现一种或数种功能目的。这为新型功能材料的设计和开发提供了很好的借鉴, 因此近些年来研究并模仿生物结构, 已成为新材料研究的主要热点之一。然而, 由于多数生物结构非常精细复杂, 因此直接采用传统的人工方法很难制备出类似的结构。遗态方法通过直接以生物结构为模板, 选择合适的物理化学方法, 在保持模板精细分级结构的同时, 将框架成分转化为目标材质, 可制备具有生物精细分级结构的新型功能材料。文章从遗态的思路和原理出发, 给出了几种常用的制备方法, 并介绍了近几年来基于几种典型生物结构的遗态材料研究进展, 以及在光响应、光催化、电磁波吸收、气敏等相关领域的功能探索。

**关键词:** 遗态材料; 功能材料; 生物结构; 复合材料

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2013)07-0385-14

## Morphology Genetic Materials Templated from Nature Species

LIU Qinglei, LIU Yuanchao, ZHANG Wang, GU Jiajun, FAN Tongxiang, ZHANG Di  
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** In nature, biological organisms possess multi-level, hierarchical and elaborate structures that are developed during the evolution in millions of years. These hierarchical structures help facilitate the realization of one or a few functions of living organisms. Inspired by these natural structures, material scientists have attempted to prepare novel functional materials with similar structures by mimicking these biological structures. However, conventional methods are hard to fabricate materials with such complicated hierarchical structures. Morphology genetic method has been recently adopted to effectively prepare materials with biological structures by changing the compositions of biological templates to desired materials while keeping the structures of the templates. In this paper, we firstly introduce the morphology genetic principles and several related fabrication methods. Secondly, progress is summarized on the morphology genetic materials using some biological structures as templates. Finally, functional performances of these materials, including light response, photocatalysis, electromagnetic wave absorption, and gas sensing, are introduced as well.

**Key words:** morphology genetic materials; functional materials; biological structure; composite

### 1 前 言

功能材料是一类具有特殊光、磁、电、声、热、化学以及生物功能的新型材料, 在信息、生物、能源、环保、交通等关键领域发挥着越来越重要的作用。目前, 功能材料已成为新材料研究的核心, 在全球新材料的研究领域中, 功能材料约占 85%。因此, 功能材料的开

发不仅对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用, 还对我国相关传统产业的改造和升级, 实现跨越式发展起着重要的促进作用。研制与开发新型功能材料, 诸如超导材料、微电子材料、光子材料、信息材料、能源材料、生态材料等, 已成为近代材料研究和发展的主要方向, 对于世界各国均具有极为重要的意义。

近些年来, 为了开发新型功能材料, 材料学家制备了不同尺度、不同组分的功能材料, 并研究了尺度、组分等对于材料性能的影响。其中, 最为典型的就是材料的性能随着组分尺度的变化而发生显著的变化: 当材料的组织、组分在毫米、微米、亚微米、纳米尺度变化时, 其往往相应的显示出截然不同的光、电、磁、力等

收稿日期: 2013-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51001070, 51171110)

第一作者: 刘庆雷, 男, 1979年生, 副研究员

通讯作者: 张荻, 男, 1957年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.07.01

属性。除此以外,具有相同成分而形貌、结构不同的材料同样显示出功能的巨大差异:譬如,不同周期性结构类型的光子晶体对于电磁波的响应频率特性截然不同。因此,通过研究维度、尺度、结构、组分的变化对于材料功能性的影响规律,可实现材料功能性的调节和控制,为功能材料的设计制备提供理论指导。

由此可见,材料的功能性与材料的结构和成分密切相关。因此,研究材质、结构的耦合效应对性能的影响规律是功能材料研究及应用最为关键的科学问题。然而受目前仪器和制备技术所限,如何设计、制备不同尺度、不同维度、不同结构的功能材料,尤其是具有多维、分级亚微米尺度以下精细结构的功能材料,是研究这一关键科学问题的最大挑战。譬如,目前的纳米技术往往仅能实现某一形状、某一尺度的材料的组装和合成,而很难在分层、多维、多尺度范围内实现材料组分的架构,这就极大地影响了先进功能材料的研究进程。

## 2 遗态及其功能复合材料简介

### 2.1 生物材料与功能性简介

自然界经数亿万年进化出了数目繁多、品种各异的自然生物。这些生物通常是由简单的有机无机成分复合而成的有机体,具有形态迥异、尺度不一、结构精细、功能集成的特点。从物理结构上来看,他们是既有复杂形状和结构的天然复合材料,同时又是微观尺度和宏观尺度的有机综合体。不同的生物结构往往具有独特的结构-功能关系,通过结构的变换实现特定的功能,包括优异的力学性、光吸收、能量转换、磁感应、传感等功能特性。譬如,贝壳独特的有机-无机层状结构赋予它极高的断裂韧性;角质层和空气分立的多层次结构形成的光子结构使大闪蝶的翅膀具有亮丽的蓝光色彩。同人工合成材料相比,自然界生物结构与功能的统一是生物本身千百万年来在自然中通过遗传进化而优化发展起来的,具有更精细的多维、分级的结构特点。自然生物结构的这种高度精细化、组织的高度分级化、结构与功能的集成化,无不体现了自然生物适应环境的独特结构与独特功能之间的匹配与统一。

### 2.2 遗态材料制备理念和主要合成方法

“师法自然”,向大自然学习是人类获取知识、汲取营养的最直接、最根本的方法和手段。自然界中的生物通过精细的分级结构实现了一定的功能特性,对于新材料尤其是先进功能材料的研究具有很好的借鉴意义和指导作用。长期以来,人们通过仿生、模仿的思路学习自然,并取得了很大的成效。然而令人遗憾的是,一方面,一直缺乏对于自然生物结构-功能关系的系统科学

性研究;另一方面,即使采用目前最高水准的技术和仪器,也难以仿生出大自然经亿万年优化而来的分级精细结构及其所具有的多功能特性。这都阻碍了更好地理解生物结构的功能特性,并利用相关原理制造先进功能材料。

为了摆脱传统材料设计的缺陷,能够快速、简洁地设计合成具有生物结构与功能一体化的新型材料,我们近些年来提出并开展了基于生物精细结构遗态材料的研究<sup>[1]</sup>:通过以自然生物为模板,利用物理化学方法传承生物分级精细结构和形态,同时变异其化学组成为所需要的材质,从而制备出既保留生物结构,又有人为赋予特性的功能材料。通过所传承的生物精细结构与材质的耦合效应,得到功能响应性大幅提高的新型材料,并开展关于转换结构与材质耦合效应机理等问题的基础研究。目前,制备遗态材料的方法有多种,其中较常用的主要包括化学溶液浸渍法、声化学处理法、纳米复合溶剂热加工法等。

化学溶液浸渍法是指将一种或几种活性组分通过浸渍载体负载在目标载体上的方法。通常是将目标载体与金属盐类的水溶液接触,使金属盐类溶液吸附或贮存在载体表面或孔道内,然后除去过剩的溶液,再经干燥、煅烧和活化等后续工艺制备所需材料<sup>[2-3]</sup>。这种方法能完好地保留原始材料的精细分级微结构。应用化学溶液浸渍法可得到大量的金属氧化物遗态材料。以蝴蝶翅膀鳞片为例,把原始生物模板浸渍在金属盐的水溶液或乙醇溶液中,通过水解和凝聚反应使无机颗粒渗透到生物模板中,导致蝴蝶鳞片的脊和肋等精细分级结构矿物化。高温加热浸渍之后的蝶翅以移去蝶翅的有机组分,并使渗透在分级结构上的金属氧化物结晶,从而形成具有蝶翅精细分级结构的金属氧化物遗态材料。

声化学处理法作为一种能合成具有优异性能新材料的技术,被广泛应用于材料的研究<sup>[4]</sup>。这种方法的原理为:在高强的声波或超声波的辐照下,在液体中产生声空化,从而使液体中的气泡爆裂并产生大量的能量,利用气泡爆破期间的极端条件,可以分解金属-碳基键,在纳米尺度上合成金属、金属碳化物、金属氧化物和硫化物<sup>[4-7]</sup>。与化学溶液浸渍法相比,声化学处理法不仅对结构的复制很精确,而且复制过程更加简单、高效,整个过程只需几个小时。

纳米复合溶剂热法利用纳米复合原位自身合成方法制备具有原始生物模板微结构的功能材料。其主要过程:将原始生物模板浸于含有负载组分前驱体复合溶剂中,然后对复合溶剂进行加热实现纳米尺寸离子的形核<sup>[8]</sup>。例如,可以将氨水和乙醇作为复合溶剂、将

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  作为镉源前驱体、将  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和硫脲作为硫源前驱体，在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  条件下制备纳米硫化镉/蝶翅复合材料。利用溶剂热复合法，在自然模板上能原位自生出更多种类的混合物。

除此以外，还可根据具体目标材料，采用其他材料制备工艺，如：气相沉积<sup>[9]</sup>、溶胶凝胶<sup>[10]</sup>、化学镀等<sup>[11]</sup>。在选择具体制备方法时，需考虑生物模板的成分和结构特点，在制备过程中既要保证前驱体与生物模板充分结合，又要保证不能破坏生物模板原有的结构参数。

3 遗态及其功能复合材料研究概述

3.1 基于蝶翅模板的功能材料研究

蝴蝶作为自然界最绚丽多彩的物种之一，所属的蝶亚目共有 18 万种之多，为材料研究提供了数目繁多、精细有序的生物结构模板。以蝶翅为模板，通过转化成分、保存结构，可制备出具有多种自然精细分级微观结构的功能材料，这对于开发新型功能材料具有很好的借鉴意义。蝴蝶翅膀的主要成分是甲壳素( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5$ )，这是一种 N-乙酰氨基葡萄糖的长链聚合物，结构式如图 1。分子中的酰胺能很好地与其他离子键合，保证了无机复制物的原位合成。

3.1.1 生物蝶翅半导体光功能材料

自然界中的蝴蝶大约有 10 万余种是通过翅膀的颜色和微观结构加以鉴别的，并且大多数的蓝色和绿色是由于微观结构而产生的结构色<sup>[12]</sup>。不同种类的蝶翅，

甚至同一蝶翅的不同部分，都具有截然不同的微观结构，这些不同的微观结构对太阳光均有不同的响应特性。利用蝶翅作为生物模板，可制备具有精细蝶翅生物结构的半导体遗态材料，为研究生物蝶翅结构的光功能特性提供目标材料<sup>[2, 8, 13-19]</sup>。

研究发现，某些结构的蝶翅表面能有效的吸收太阳光，从而表现出黑色。对于这些蝴蝶而言，深色的翅膀能使其吸收更多的能量，从而能使自己的体温快速升高到合适的温度，增加其在寒冷气候下和高海拔地区的生存机率。图 2 为某些凤蝶科蝴蝶黑色翅膀上的微细鳞片结构。其中，黑色鳞片翅脊之间填充着复杂的“准蜂窝结构”网络结构，如图 2c，该结构可以最大限度地吸收可见光。而蓝色鳞片表面结构则是由排列整齐的浅坑(SCS)构成，这些浅坑大约  $5\text{ }\mu\text{m}$  宽， $10\text{ }\mu\text{m}$  长，如图 2f

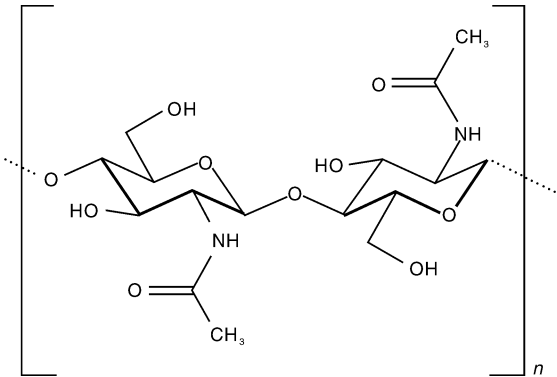


图 1 甲壳素分子式  
Fig. 1 Molecular Formula of chitin

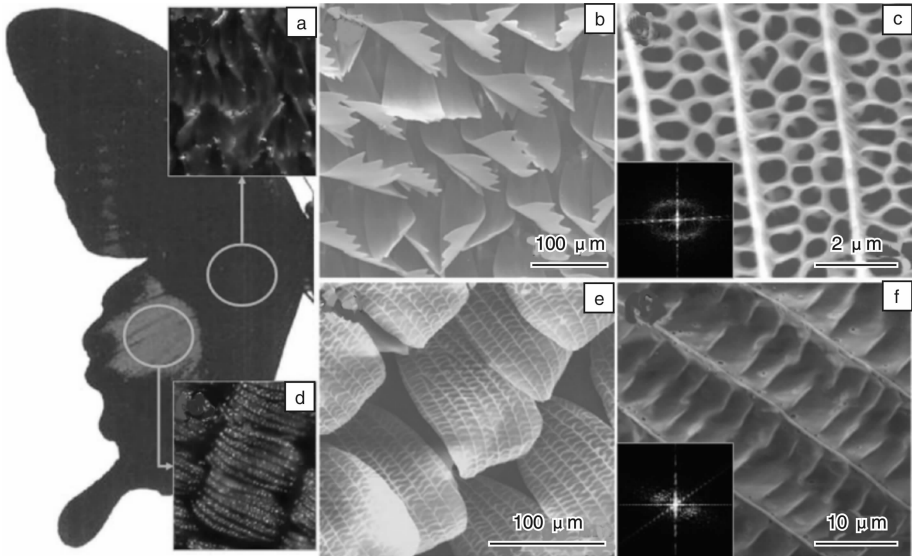


图 2 巴黎翠凤蝶显微结构图：(a, d)是光学显微照片，(b, c, e, f)是扫描电子显微镜图。(a, b, c)黑色鳞片，(d, e, f)蓝色鳞片。(c, f)中左下插入的是对应的 FFT 变换图<sup>[2]</sup>

Fig. 2 Nature microstructure of the butterflywings named Papilioparis Linnaeus: (a, d) optical micrographs and (b, c, e, f) SEM images. (a ~ c) black male, (d ~ f) blue male. the insets in the lower left-hand (c, f) corner FFT transform images

所示。正是由于这些浅坑的存在,使得这些鳞片呈现出令人目眩的蓝色<sup>[12, 20]</sup>。以这种巴黎翠凤蝶的蝶翅为模板,通过化学浸渍法可成功制备 TiO<sub>2</sub> 半导体蝶翅,并将其作为染料敏化太阳能电池的光阳极。测试发现,具有蝶翅微结构的二氧化钛薄膜的光阳极,具有更高的太阳光吸收效率<sup>[2]</sup>。

自然界中还有一类具有典型结构特征的蝴蝶,它们的翅膀呈现出美丽的彩虹色。这种彩虹色是由蝶翅鳞片的有序周期性结构引起的,因此这些鳞片可视为天然的光子晶体材料<sup>[21]</sup>。将这种鳞片的框架材料替换为不同介电常数的半导体材料,可制备具有生物光子晶体结构的光功能半导体材料。

蓝闪蝶是蛱蝶科闪蝶属中最大的一个物种,翅膀上闪烁着金属质感的蓝绿光(图 3a)。这是由于鳞片中层结构的特殊排列或者来自上面覆盖的细胞层的衍射,随着视角的改变这种蓝绿色会有变化。每片蝶翅均由数目众多的鳞片有序排列组成,如图 3b 所示。一个鳞片的尺寸是 150 μm 米长,60 μm 宽。利用声化学处理法以蓝闪蝶为模板可成功制备 TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 复制物,原始蝶翅的精细分级结构都可以很好的保存下来<sup>[18]</sup>。图 4 为制备的 TiO<sub>2</sub> 蝶翅复制样品,可以清晰看到在人工复制物中有着原始鳞片的精细结构。

图 5 为蓝闪蝶翅 3 种无机复制物的反射光谱图。在可见和近红外波段的反射谱揭示了复制结构和光的相互作用(图 5a)。原始蝴蝶翅膀在 323 nm(紫外区)处有反射峰值,在短波段强烈反射造成了它自然的蓝紫色。TiO<sub>2</sub> 在 415 nm 处有一个红移的反射峰值,这跟光学显微镜下观察到的绿/粉红色是一致的(图 5a)。SnO<sub>2</sub> 复制物在 300~400 和 500~650 nm 处有强烈的反射峰,只是峰强比原始蝶翅的低一些。在光镜下,SnO<sub>2</sub> 遗态材料显示出蓝、灰或黄。尽管 SiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的折射率很相近,但是反射模式明显不一样,在 450~600 nm 处有反射峰(图 5c),峰强与原始的相近。

通过直接在蝶翅生物模板表面复合一层物质,同样可起到调节光响应的目的。CdS 是一种典型的 II-VI 族

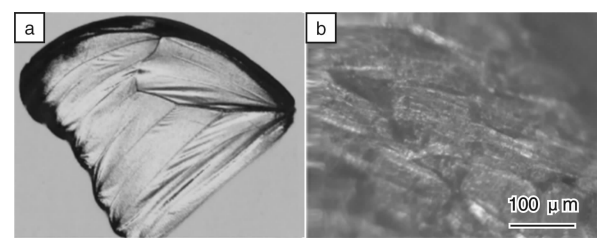


图 3 蓝闪蝶原始蝶翅: (a) 数码照片, (b) 光学显微图  
Fig. 3 Original wing: (a) digital photograph and (b) optical image

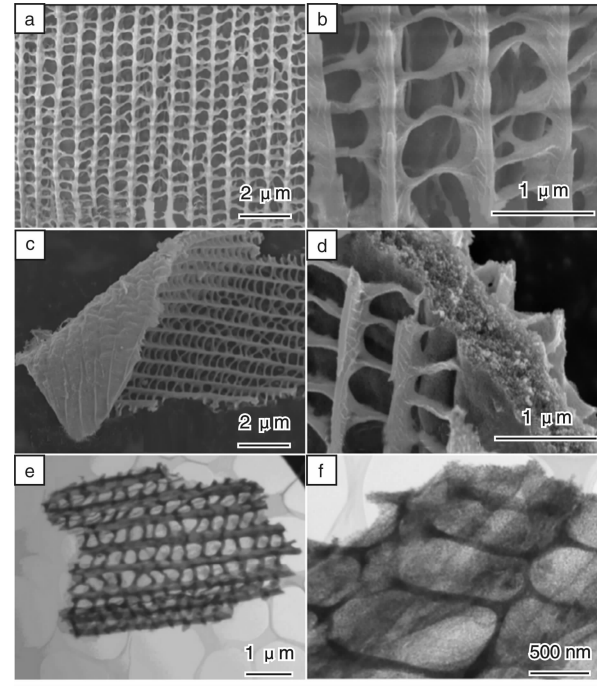


图 4 以蓝闪蝶为模板的 TiO<sub>2</sub> 复制样品: (a, b, c, d) 扫描电子显微镜图, (e, f) 是透射电子显微镜图<sup>[18]</sup>

Fig. 4 TiO<sub>2</sub> replicas from a Morpho butterfly: (a ~ d) SEM images and (e, f) TEM images

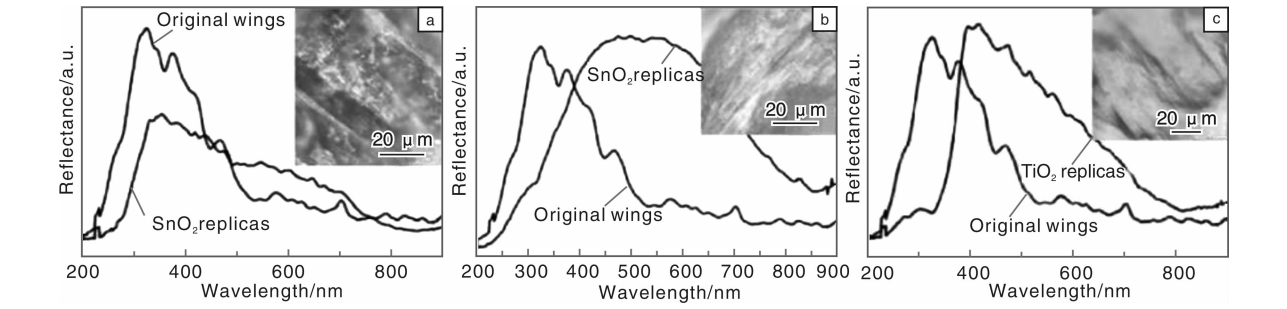


图 5 蓝闪蝶翅膀与 3 种无机复制物的反射光谱图: (a) SnO<sub>2</sub> 复制样品, (b) SiO<sub>2</sub> 复制样品, (c) TiO<sub>2</sub> 复制样品(插图: 相应的复制品的光学显微图)<sup>[18]</sup>

Fig. 5 Reflectance results of Morpho butterfly wings and (a) SnO<sub>2</sub> replica, (b) SiO<sub>2</sub> replicas, and (c) TiO<sub>2</sub> replicas. inset: corresponding optical images of inorganic replicas

半导体，其直接带隙为 2.4 eV，通过调节 CdS 的大小和表面形貌，在可见光区域具有可调的光致发光特性。以异型紫斑蝶的前翅为模板，通过纳米复合溶剂热法可有效地在模板表面复合一层 CdS 纳米颗粒(图 6)<sup>[8]</sup>。原始异型紫斑蝶前翅呈现耀眼的紫色，这与它的光子晶体结构相关。经过活化处理，蝶翅变成较为暗淡的蓝紫色，亮度和饱和度都降低了。由于 CdS 在蝶翅上的成功负

载，最终产物呈现出耀眼的蓝绿色，对应的反射光谱呈现以 465 nm 为中心的反射峰。这一反射峰意味着纳米硫化镉/蝶翅具有光子禁带，耀眼蓝绿色应被认为是光子晶体结构色。原始蝶翅和纳米硫化镉/蝶翅的反射光谱存在差异，该现象可以解释为原始蝶翅的光子晶体结构得以保留，然而其光子晶体结构参数(例如折射率和点阵距离)因 CdS 的负载而发生了变化。

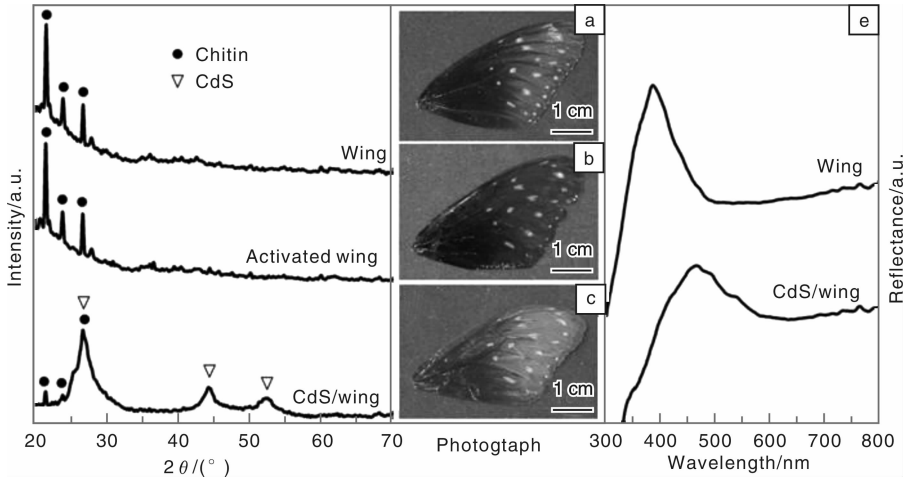


图 6 (a)原始蝶翅、活化的蝶翅以及纳米硫化镉/蝶翅的 X 射线衍射花样，(b)原始蝶、(c)活化的蝶翅及(d)纳米硫化镉/蝶翅的数码照片，(e)原始蝶翅及纳米硫化镉/蝶翅的反射光谱<sup>[8]</sup>

Fig. 6 (a) XRD patterns of the original wing, the activated wing and the nano-CdS/wing. Photographs of the original wing (b), the activated wing (c) and the nano-CdS/wing (d). (e) reflection spectra of original wing and nano-CdS/wing

3.1.2 金属蝶翅制备及拉曼表面增强性能

具有三维微纳结构的金属材料具有局域、增强光场的特性，因此在生物、化工、环境等领域具有广泛应用潜力。然而目前制备三维跨尺度金属微纳结构存在困难，进而影响了结构设计、性能机理等研究。受启于天然蝶翅鳞片的三维分级精细结构和生物效应，在“遗传材料”设计理念的指导下，以天然蝶翅为模板，通过化学改性、化学沉积、模板去除 3 步骤，在常温下可获取具有三维微纳结构的金属材料。

利用化学镀工艺，可制备具有蝶翅结构的金属微纳材料<sup>[11, 22-23]</sup>。图 7a 是通过化学镀工艺制备的 7 种金属蝶翅鳞片的 SEM 元素扫描伪色照片和相应的能谱图。能谱测试结果表明：除了 Co, Ni 有少量被氧化外，其他样品只含有相应的金属元素和 Si 元素，其中检测到的 Si 元素来源于衬底。经过化学合成，制备后的金属蝶翅鳞片完美地复制了原始蝶翅的周期性结构，不仅保留了原始蝶翅的微米级结构，而且还复制了蝶翅鳞片“ridge”上的纳米级的“rib”结构。这些细小金属颗粒能够完全覆盖到具有复杂结构的蝶翅鳞片的表面，如图 7b 所示。图 7c 为在 3 种基片上检测不同浓度 R6G 的拉曼信号。CS 基片能够检测到  $10^{-13}$

mol/L 的 R6G 分子，与 Klarite 商业基片以及最近报道的研究工作相比较<sup>[24-26]</sup>，其检测到的极限浓度提高了一个数量级(Klarite 基片只能检测到  $10^{-12}$  mol/L 的 R6G 分子)，比在 PS 基片上检测到 R6G 分子的极限浓度高出 4 个数量级(PS 基片只能检测到  $10^{-9}$  mol/L 的 R6G 分子)。

此研究为今后金属微纳结构的设计、制备及结构与材质的耦合效应的探索提供了研究手段、技术支撑和实现途径，为高效表面等离子体光学器件的人工设计和构筑提供了全新的设计理念。由于三维跨尺度复杂微纳结构制备困难为当今纳米材料领域研究的一大共性问题，因此这项工作对多层次多维数乃至结构功能一体化微纳结构的研究具有重要意义。

3.1.3 基于蝶翅的气敏材料研究

2007 年，通用电气全球研究中心发现夜明珠闪蝶的彩虹色翅膀鳞片对许多工业蒸气具有不同的光学响应特性。研究发现，材料表面分级结构加强了材料的蒸气响应特性。故通过调节空间某一周期排列参数来调节材料表面特性，可以加强选择性蒸气响应。

我们通过采用简单易行的溶液自沉积与热处理相结合的方法，成功将蝶翅型开放式分级多孔结构引入

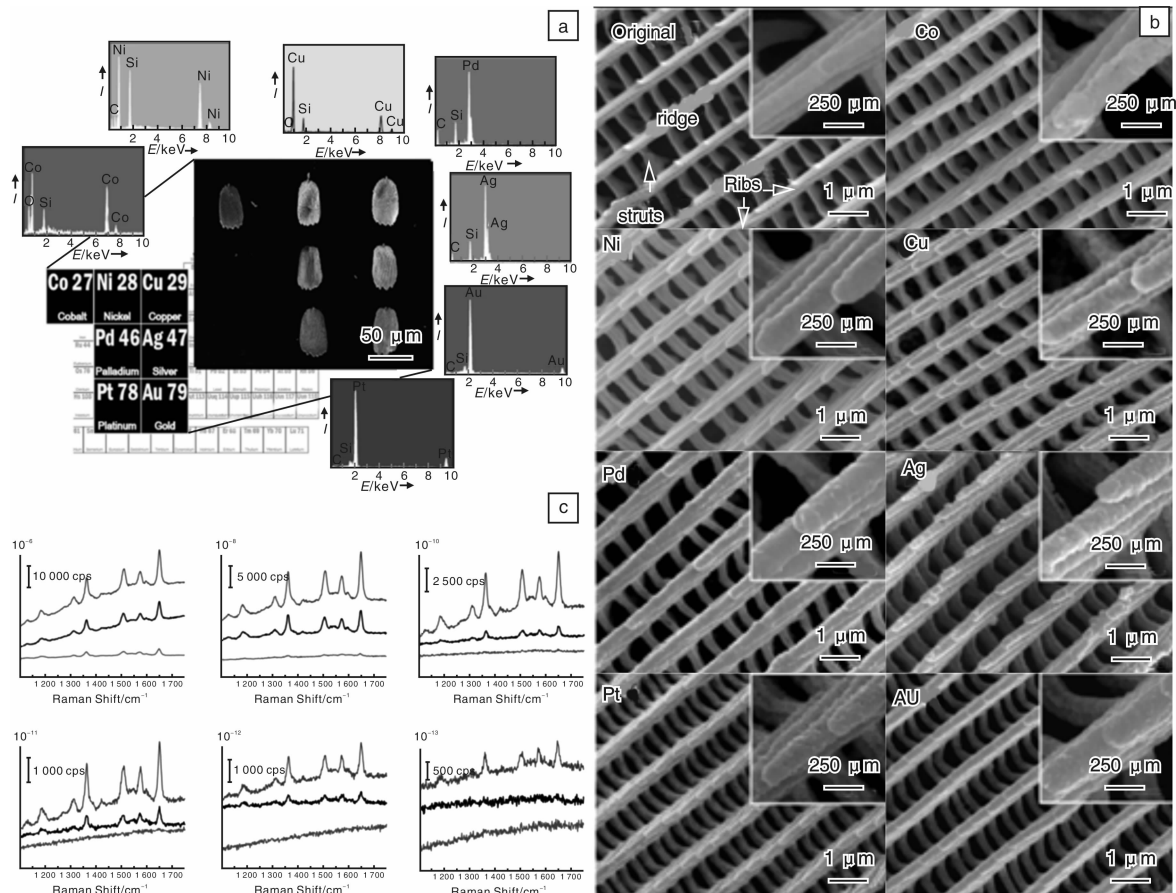


图7 (a)金属蝶翅鳞片的扫描电镜元素面扫描照片, (b)原始蝶翅鳞片和金属蝶翅鳞片的扫描电镜照片, (c)3种Au SERS基片上R6G分子拉曼信号的比较, R6G浓度为 $10^{-6} \sim 10^{-13}$  mol/L(每组图中的数据从上到下依次来自化学镀方法获得的Au蝶翅鳞片、商业基片(Klarite)、物理沉积获得的Au鳞片)<sup>[11]</sup>

Fig. 7 (a) SEM element mapping images of metallic wing-scale replicas, (b) SEM images of an original butterfly wing scale and metallic replicas, and (c) comparison of Raman signals from R6G on three Au SERS diagnostic substrates, R6G concentrations:  $10^{-6} \sim 10^{-13}$  mol/L (Data from top to bottom in each diagram were collected on Au butterfly scales chemically synthesized, commercial SERS substrate (Klarite), and Au scales prepared by simple physical deposition)<sup>[11]</sup>

到 $\text{SnO}_2$ 气敏材料中<sup>[3, 27]</sup>。图8a展示了其内部的多孔网络骨架(基底层被剥离), 插图中的放大区域显示其骨架内部呈空心状态。图8b和8c显示脊和基底层也都呈空心态。由此可见, $\text{SnO}_2$ 蝶翅模板不仅是分级多孔结构, 同时还具有空心骨架结构特点。空心骨架的构造也证明了蝶翅结构的复制是通过在蝶翅表面沉积致密、均匀和连续的前驱物包覆层的方式实现, 沉积层厚度约为32 nm。TEM图片进一步展示了 $\text{SnO}_2$ 蝶翅模板的多孔网络结构(图9), 其空心骨架的构造也清晰可见, 空心管壁厚度约为31 nm, 与FESEM结果相一致。分级多孔 $\text{SnO}_2$ 蝶翅模板由纳米颗粒堆积而成(图9e), SAED测试结果表明组装颗粒呈多晶态。HRTEM图中可以清晰看到晶粒的晶格条纹, 每组平行的条纹区域代表一个完整的纳米晶粒(图9f)。

图10a为蝶翅形貌 $\text{SnO}_2$ 在酒精气体环境中测试的

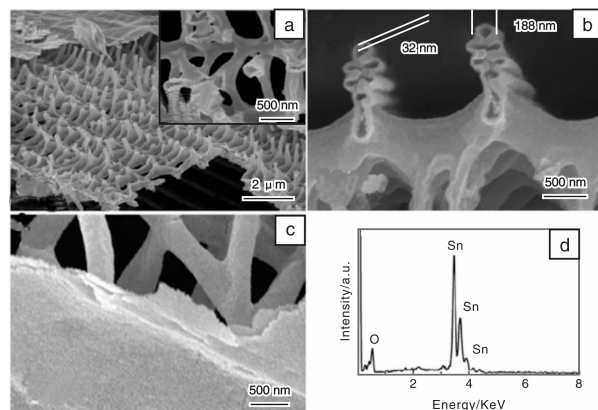


图8  $\text{SnO}_2$ 单鳞片的扫描电子显微镜图(a ~ c)和EDX图谱(d)<sup>[3]</sup>

Fig. 8 SEM images (a ~ c) and EDX spectra (d) of a single  $\text{SnO}_2$  scale<sup>[3]</sup>

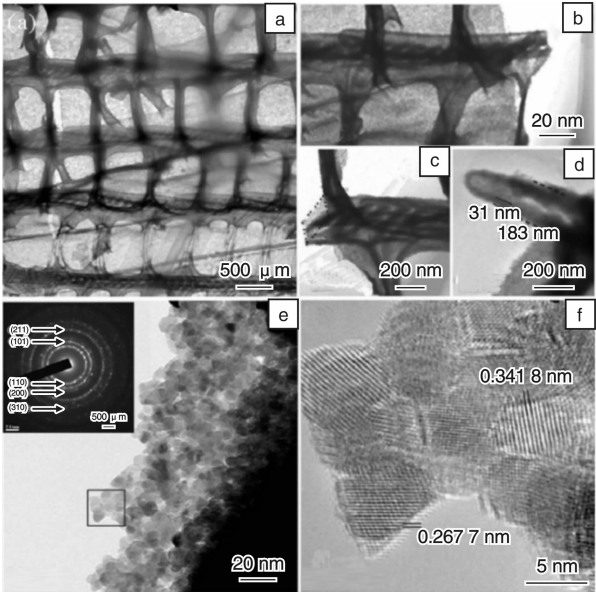


图 9 SnO<sub>2</sub> 单鳞片(a ~ d)和 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒团簇(e, f)的透射电子显微镜图<sup>[3]</sup>

Fig. 9 TEM images of single SnO<sub>2</sub> scale (a ~ d) and SnO<sub>2</sub> nanoparticles building blocks (e, f)

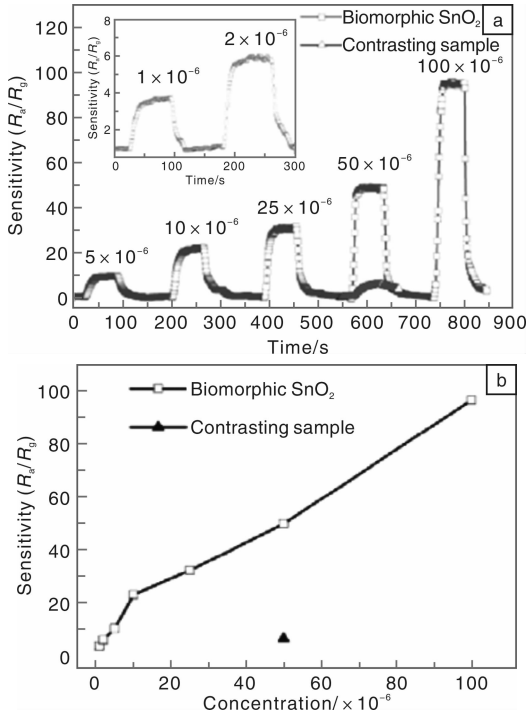


图 10 (a) SnO<sub>2</sub> 单鳞片在不同分压下对乙醇的实时气敏响应, (b) 气敏响应 - 乙醇分压曲线图<sup>[3]</sup>

Fig. 10 (a) real-time sensing responses of the sensors to ethanol of different concentrations and (b) sensitivity versus ethanol concentration of the sensors<sup>[3]</sup>

实时响应曲线(1 ~ 100 × 10<sup>-6</sup>)。由图 10a 可见, SnO<sub>2</sub> 蝶翅的气敏性反应可逆, 其气敏性明显高于对比试样

(约为 7 倍)。并且, SnO<sub>2</sub> 蝶翅在相对低的工作温度下(170 ℃)具有高的响应值。在酒精气体浓度为 10<sup>-6</sup> 时, SnO<sub>2</sub> 蝶翅模板的响应值依然能到达 3.7, 表明低气体浓度的情况下, 由纳米颗粒组装而成的分级多孔结构使 SnO<sub>2</sub> 蝶翅具有优异的气敏性能。

综上所述, 自然界中的蝶翅提供了数目众多的精细分级的生物结构。通过保存其特征结构, 变换成分为目标材质, 可制备一系列的蝶翅结构功能材料。这不仅为新型功能材料的制备研究提供了新思路, 也为相关领域研究提供了理论借鉴。

3.2 基于自然植物模板的功能材料研究

自然界中的植物各器官同样具有典型的分级结构特点, 这在相关的功能中发挥着重要的作用。以这些典型的植物结构为模板, 可制备具有独特结构特点的功能材料。

3.2.1 人工无机树叶的制备与光催化性能

树叶是植物利用太阳能进行光合作用的场所, 其结构在太阳光吸收、能量转化和传输过程中发挥着重要的作用。以树叶为模板, 可遗态制备无机复制体, 进一步研究这种分级结构对光的响应性。

以不同的绿色树叶为模板, 采用两步浸渍法和煅烧工艺构建人工 N 掺杂 TiO<sub>2</sub><sup>[28]</sup> 和 ZnO<sup>[29]</sup> 叶片, 其中, 天然树叶中以不同形式存在的 N 元素结合金属离子, 达到氮自掺杂的效果。图 11 是对原始樟树叶从宏观到纳米尺度的结构表征<sup>[28]</sup>。图 12 为制备得到的掺氮 ZnO 的结构<sup>[29]</sup>。从宏观上看, 复制后的产物保留了原始树叶的基本形貌, 但尺寸上因为煅烧过程缩减了约 50%。复制体的颜色呈现黄褐色, 这是由于氮掺杂的原因。从微观上看, 横截面上叶脉的多孔框架结构被完好复制, 孔径大小处于微米级尺度(图 12b)。通过 TEM 观察, 在复制体中依然存在类似于叶绿体基粒的纳米层片状结构(图 12c)。从放大图(图 12d)可见, 纳米片层的厚度约为 15 nm, 略大于原始类囊体膜的厚度, 这是因为在煅烧过程中纳米晶粒的长大导致片层厚度的增加。

通过类似氮掺杂 ZnO 的方法同样可以制备得到人工氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 树叶结构。人工金属氧化物树叶保留了天然植物的自然分级结构同时又具有金属氧化物的性能, 在污水处理、光捕获、能量存储方面有广泛的应用前景<sup>[30]</sup>。

3.2.2 生态碳及其复合材料的制备与性能研究

植物体是由 C, H, O 等化学元素组成, 其结构通常呈三维的交联多孔状。由植物体经碳化工艺制备的生态碳, 保留了植物体原有的三维结构, 是一种天然



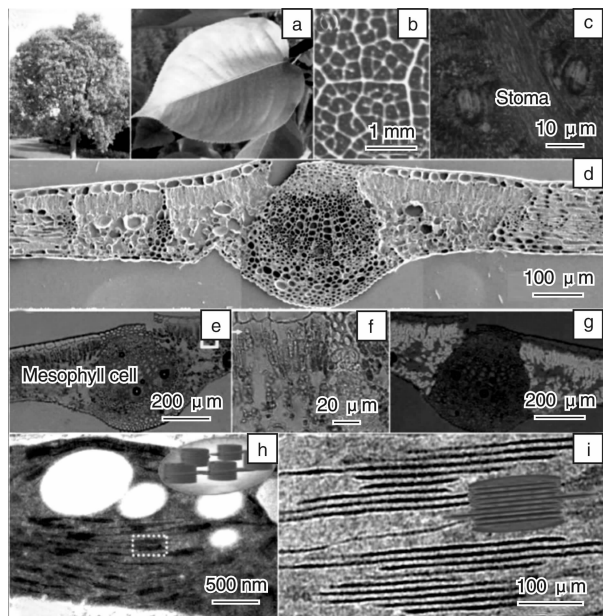


图 11 原始樟树树叶宏观、微观、纳米尺度的表征: (a) 树叶和 (b) 表皮形貌的数码相片, (c) 表皮微观结构高倍数码相片, 横截面的 (d) 扫描电子显微镜图和 (e) 光学显微镜图, (f) 横截面激光共聚焦图, (g) 叶绿体微观结构和 (h) 叶绿体类囊体纳米层片结构透射电子显微镜图<sup>[28]</sup>

Fig. 11 Characterization of original *Cinnamomumcamphora* leaf: digital picture of the leaves (a) and their surface morphology (b), (c) surface images obtained by Keyence, SEM image (d) and optical microscope (e) of the cross-section optical microscope, (f) confocal laser-scan microscope (CLSM) of the cross-section, TEM images of a chloroplast (h), and granum-the layered nanostructure of thylakoid membranes (i)

的多孔碳材料<sup>[10, 31-33]</sup>。这种三维结构使生态碳呈现出一种类似碳泡沫的轻质结构, 同时兼具热稳定、化学稳定等优点。此外, 经过活化、催化石墨化等后期处理工艺还可以使生态碳材料具备人工分级孔结构和导电性。因此, 生态碳材料可以被用于催化载体、电磁吸收、能量储存等领域。

由于植物碳通常是由难以石墨化的硬碳构成, 为了扩大其应用领域, 可利用催化石墨化的方法调控其碳质, 提高其电导性能<sup>[34]</sup>。图 13a 是利用椰壳为原材料制备的多孔碳材料, 并引入纳米 Fe 颗粒进行碳质调控的微观结构变化图<sup>[31]</sup>。当处理温度为 600 °C 时, 非晶碳基体中有少许的石墨化纳米带结构出现, 纳米带不发达, 长约 20 nm。随温度升高, 纳米带数量逐渐增加, 直至在非晶碳基体中形成三维交叉的纳米网络结构。这种导电纳米网络可有效提高多孔碳材料的电导性, 不会明显破坏原有生物模板的多孔性。

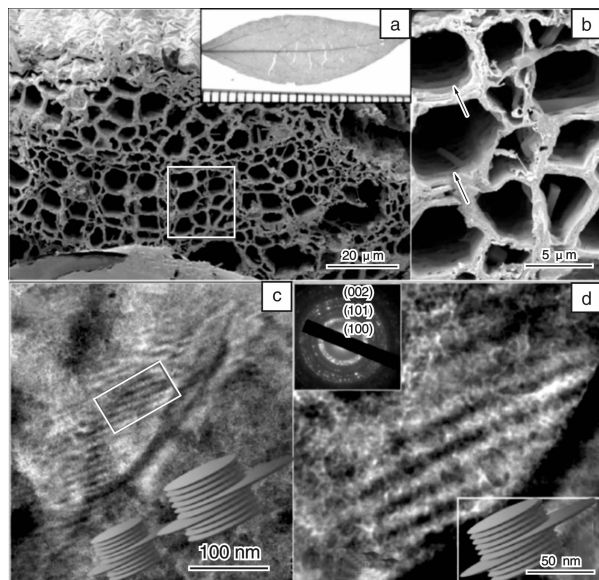


图 12 (a, b) 樟树叶模板所得的掺 N 氧化锌叶片横截面的扫描电子显微镜图, (c) 纳米层片结构的透射电子显微镜图, (d) 为 (c) 中红色区域的放大图<sup>[29]</sup>

Fig. 12 (a, b) SEM images of the cross-section of N-doped ZnO derived from *Cinnamomumcamphora* leaf, (c) TEM image of layered nanostructure, and (d) Magnified image of the square region of (c)

利用这种方法制备的石墨化多孔碳不但具有发达的多孔结构, 还具有很好的导电性, 在电磁屏蔽、能量储存等领域具有广阔的应用前景。图 14 为不同温度碳化椰壳制备的复合材料在 X 波段的电磁屏蔽效能。结果显示: 碳基多孔碳和多孔碳/铁复合材料在 X 波段的电磁屏蔽效能在整个测试频段基本保持恒定, 具有“宽频”的特征; 当制备温度高于 700 °C 时, 由于石墨化结构的生成, 碳基多孔碳/铁复合材料的电磁屏蔽效能明显高于碳基多孔碳复合材料的电磁屏蔽效能。

由于这种石墨化多孔碳具有发达的大孔结构, 因此可有效减小电磁波反射, 提高电磁波吸收率。利用类似的方法制备了多孔碳/金属钴纳米复合材料, 并研究了多孔结构对提高电磁波吸收的作用。图 15 为 4 个厚度的石蜡-多孔碳/钴复合材料单涂层在 2 ~ 18 GHz 的反射率。如图 15 所示, 随着厚度的增大, 石蜡-遗态功能复合材料的最大反射损耗向低频段“迁移”, 而 5 mm 的石蜡-遗态功能复合材料在 4.2 GHz 最大反射损耗为 40 dB。

### 3.2.3 木材结构氧化物制备及性能研究

木材是由数以万计的细胞组成的, 这其中包括管状细胞、薄壁细胞、纤维状细胞。因为木头中的细胞相互连接, 进而形成了一种框架结构, 所以木头本身被这种框架分割成了无数的结构单元, 形成了木头中大量细胞组成的管道。通过材质转化, 可制备具有这



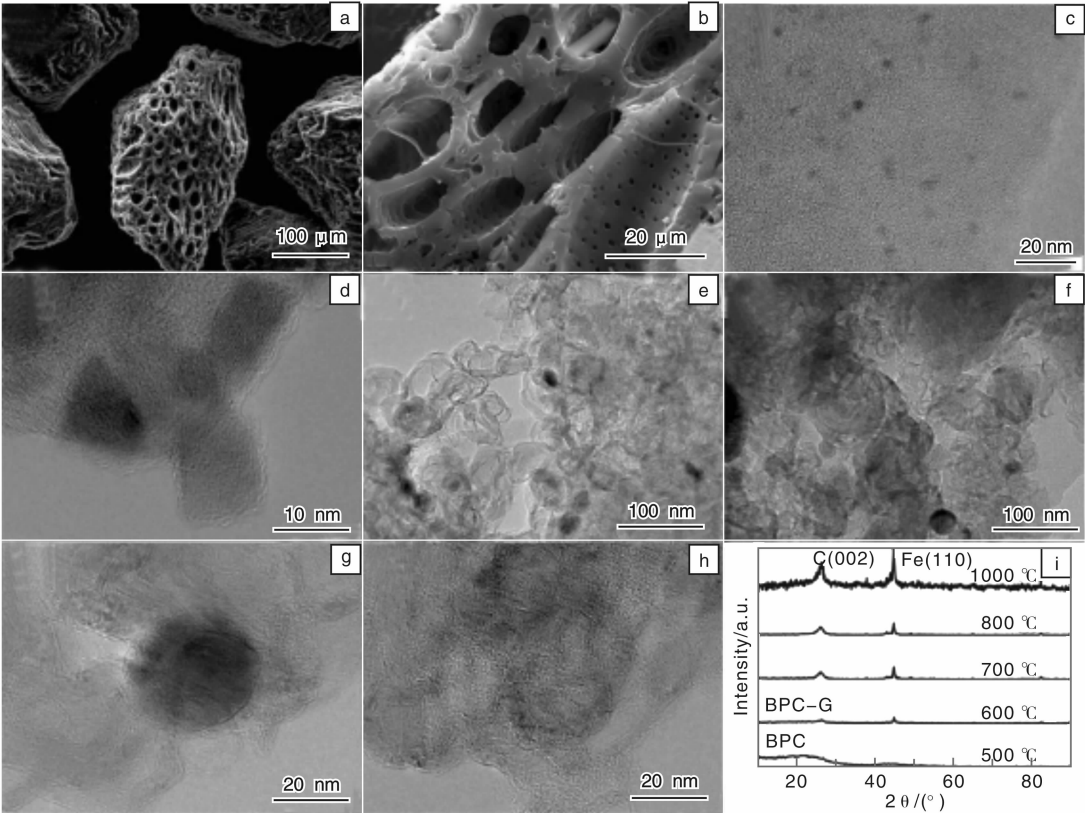


图 13 (a, b)是椰壳碳的扫描电子显微镜图, (c ~ f)分别为 600, 700, 800, 1 000 °C 制备的石墨化椰壳碳/铁复合材料的透射电子显微镜图, (g, h) 1 000 °C 制备的石墨化结构的高倍透射电子显微镜图, (i) 椰壳碳和碳/铁复合材料的 XRD 衍射图谱<sup>[31]</sup>

Fig. 13 (a, b) SEM images of biomorphic porous carbon (BPC), (c ~ f) TEM images of BPC/Fe composites obtained at 600, 700, 800 and 1 000 °C, respectively, (g, h) magnified TEM images of the graphitic nanostructure catalytically formed at 1 000 °C, and (i) XRD patterns of the BPC (1 000 °C) and BPC/Fe composites (600 ~ 1 000 °C)

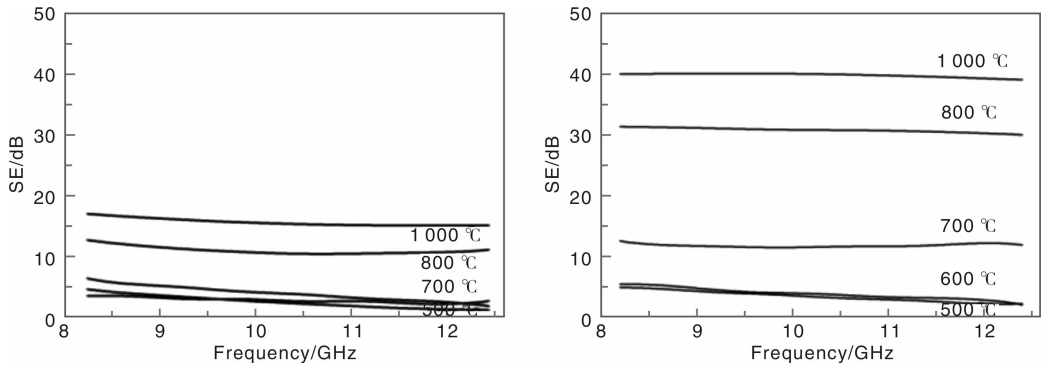


图 14 不同温度下制备的椰壳碳/铁复合材料电磁屏蔽效能: (a) 多孔碳, (b) 多孔碳/铁<sup>[31]</sup>

Fig. 14 The electromagnetic shielding effect of carbon-based composite prepared from coconut shell at different temperatures: (a) BPC and (b) BPC/Fe<sup>[31]</sup>

种三维导通结构的无机功能材料, 如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等<sup>[35-39]</sup>。

图 16 为利用超声法制备的  $\text{TiO}_2$  复制松木样品的微结构图<sup>[37]</sup>。从图 16 中可以看出, 在 450 ~ 500 °C 煅烧温度下,  $\text{TiO}_2$  样品都保持了原始的多孔结构。其微结构

由粗糙的中空洞, 小的蜂窝状通道包围的尺寸各异的平行通道组成。在 600 °C 时, 热解过程中在细胞壁形成裂纹, 裂纹塌陷使孔全部或部分发生堵塞(图 17g, h)。

因为多孔结构可为气体分子提供传输路径, 因此多孔结构会影响气体传感材料的灵敏度。图 17 给出了

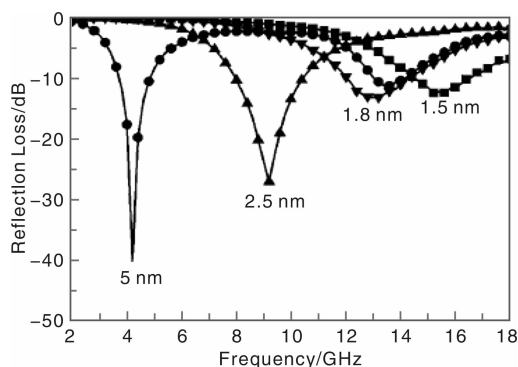


图 15 不同厚度石蜡-多孔碳/钴复合材料的反射率<sup>[10]</sup>

Fig. 15 Frequency dependences of reflection loss for the paraffin-C/Cosamples with various thickness

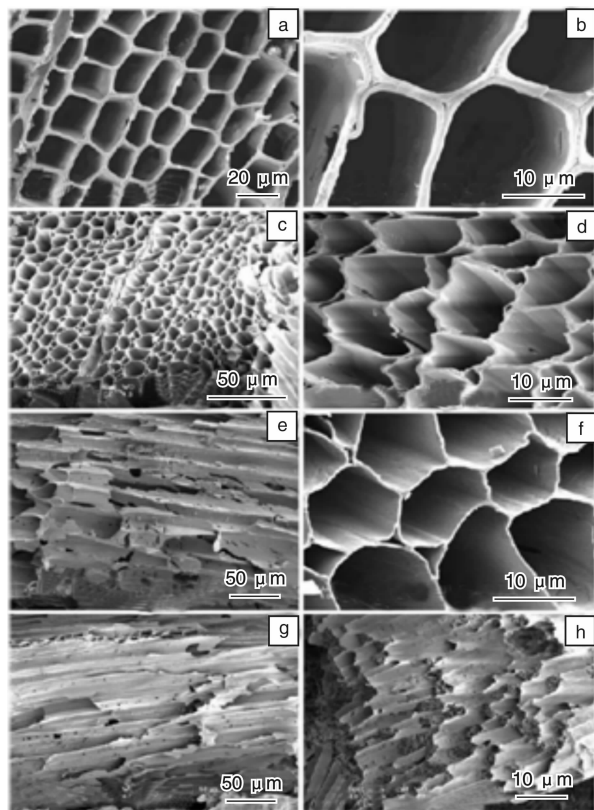


图 16 松木的  $\text{TiO}_2$  复制物在不同煅烧温度下的扫描电镜照片: (a, b) 450 °C, (c, d) 460 °C, (e, f) 500 °C, (g, h) 600 °C<sup>[37]</sup>

Fig. 16 SEM images of the  $\text{TiO}_2$  replica of cedar wood calcined at 450 °C (a, b), 460 °C (c, d), 500 °C (e, f), and 600 °C (g, h)

1 000 °C 焙烧的杉木结构 ZnO、柳桉结构 ZnO 和常规 ZnO 对 9 种气体的气敏响应值<sup>[39]</sup>。从气敏响应值变化来看, 由于具有更高的自由载流子浓度, 分级多孔 ZnO 的气体敏感度的确优于常规 ZnO。常规 ZnO 对各种气体几乎都没有响应, 而分级多孔 ZnO 对  $\text{H}_2\text{S}$ 、甲醇、乙醇

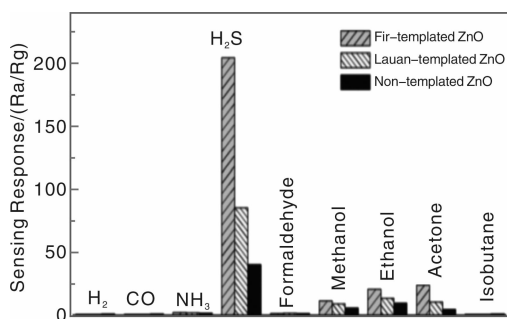


图 17 600 °C 焙烧不同木材结构、常规 ZnO 的气敏响应值<sup>[39]</sup>

Fig. 17 Gas sensing response of ZnO calcined at 600 °C with different wood templates

和丙酮有较好的敏感度。而且杉木 ZnO 对  $\text{H}_2\text{S}$  的响应性极佳。这表明, 具有木材天然多孔结构的氧化物可以具备良好的气敏特性, 同时还具备独特的选择性。

### 3.3 基于典型生物分级结构的功能材料研究

除上述蝶翅和植物, 自然界还有大量具有高度复杂、精细的生物结构模板, 譬如: 贝壳、海胆刺、病毒、硅藻、骨骼、蛋膜、蚕丝、花粉等, 为开发具有精细结构和优良性能的新型功能材料提供了宝贵的资源库。

#### 3.3.1 蚕丝生物制备及性能

蚕丝丝素纤维是从蚕茧中提取出的一种便利的生物材料, 经济易得并且绿色环保。利用蚕丝表面的生物分子基团, 可在温和条件下合成纳米复合功能材料。

譬如, 纳米银颗粒在化学、医药、催化等领域具有重要应用价值, 然而通常以胶体的形式存在于液相介质中, 这限制了其广泛应用。此外, 银离子在室温中会还原成银单质而难以与合适的固体基材相结合。利用蚕丝为生物模板, 可有效在温和条件下制备纳米银颗粒(图 18)<sup>[40]</sup>。银颗粒均匀地分布在蚕丝表面, 其颗粒尺寸和形状均可通过控制反应条件(如包括银离子的浓度和对蚕丝的脱胶过程)进行调控, 如图 19 所示。同样可以利用这种方法制备 CdS 等功能材料<sup>[41-44]</sup>。

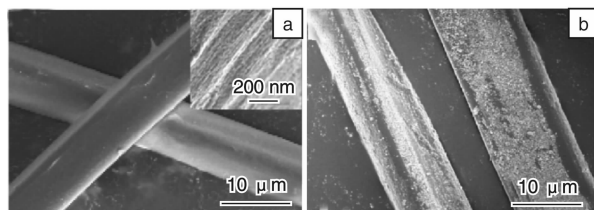


图 18 (a)原始蚕丝和(b)纳米银/蚕丝遗传复合材料的扫描电子显微镜图

Fig. 18 SEM images of the original SFF template (a) and the Ag/SFF composites (b)

#### 3.3.2 蛋膜分级纳米结构的功能金属氧化物

蛋膜(ESM)主要位于蛋壳的内表面, 依次由外层膜、内层膜和限制膜组成。天然的蛋膜纤维是由居于内

部的胶原质和外表面的可溶性糖蛋白组成，而后纤维单体经过生物矿化的过程形成交叉的三维网络结构。

蛋膜的这种三维网络结构非常精细，是制备功能材料的优异生物模板<sup>[45-51]</sup>。图 20 为具有这种三维网络结

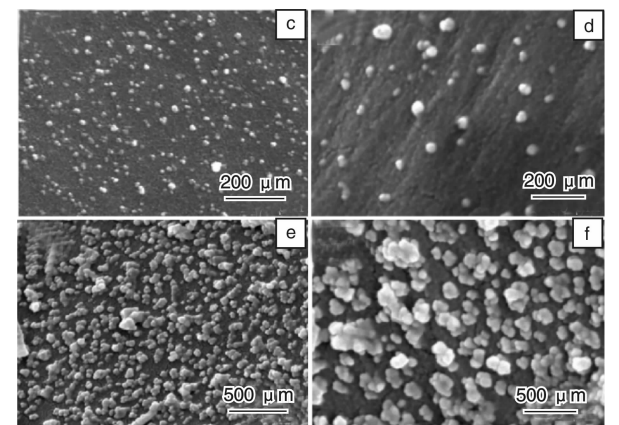


图 19 不同剂量的硝酸银溶液(0.01 mol/L)前驱体制备的纳米银颗粒图：(a, b) 1 mL，(c, d) 20 mL<sup>[40]</sup>

图 19 Silver nanoparticles on SFF supports with different dosages of 0.01 mol/L  $\text{AgNO}_3$  as the reagents, (a, b) 1 mL and (c, d) 20 mL

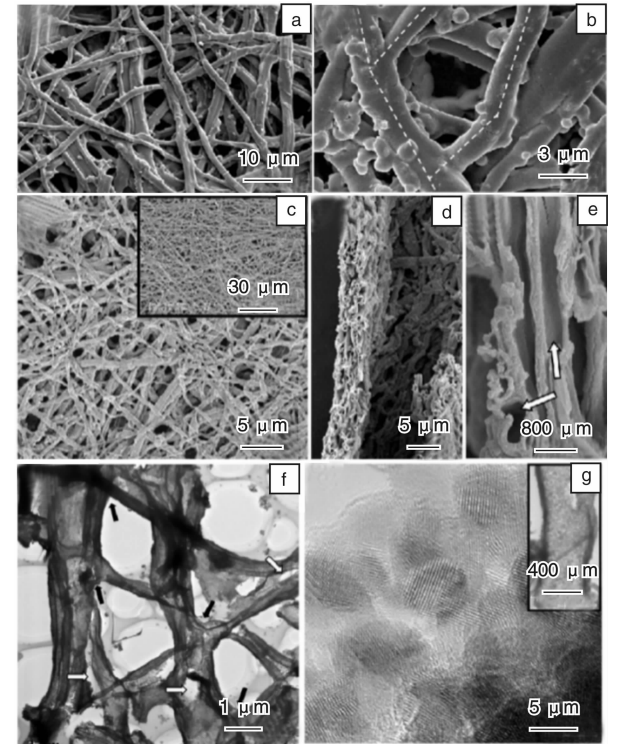


图 20 (a, b) 原始蛋膜纤维的扫描电子显微镜图，550 ℃下合成蛋膜遗态二氧化锡材料的扫描电子显微镜图(c ~ e)和透射电子显微镜图(f, g)<sup>[52]</sup>

Fig. 20 (a, b) SEM images of the membrane fibres of natural ESM, SEM images (c ~ e) and TEM images (f, g) of ESM-morph  $\text{SnO}_2$  films synthesized at 550 ℃ showing porous interwoven meshworks

构的四方金红石构型二氧化锡。合成的蛋膜二氧化锡材料由纳米晶体单元组成，有着微孔和中孔的分级孔结构，并保留了三维网络管道结构。研究发现，这种结构对汽油、 $\text{H}_2\text{S}$ 、酒精等多种气体均具有优异的敏感性<sup>[52]</sup>。

3.3.3 细菌为模板的遗态材料

细菌，作为微生物家族的一员，已进化出大量在微纳米尺度具有优良形态的个体，如球菌、杆菌、弧菌、螺旋菌、梭形细菌、方形细菌、星形细菌等。这些形态各异的细菌可作为一种生物模板，合成相应的空心结构<sup>[5, 53-54]</sup>。而且，细菌表面丰富的官能团有利于反应的进行。再者，细菌来源广又易于大量繁殖且具有环境友好性，这些均弥补了传统模板材料的不足。

以细菌细胞为模板，结合超声波合成技术常温下可原位一步合成硫化物空心结构(图 21)。这种  $\text{ZnS}$  空心球直径约 500 ~ 800 nm，并且其尺寸和壁厚等参数可通过工艺进行相应调节。由于空心结构具有高效的光捕获特性，可为光催化反应提供更多的光子。另外，空心结构具有高的比表面积和丰富的纳米孔，能提供更强的吸附和反应活性点，而分级孔的孔洞结构能有助于反应剂酸性品红分子迅速高效的扩散至催化点，因此这种空心结构可在光催化等领域具有很好的应用前景。并且，这

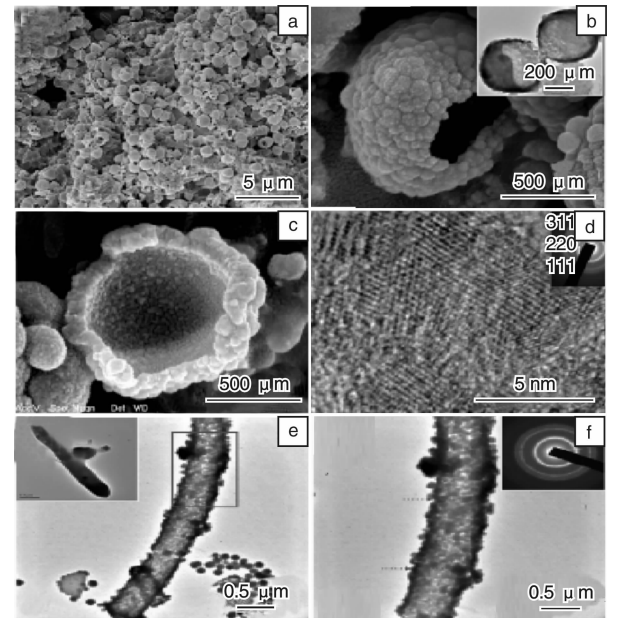


图 21 以嗜热链球菌为模板所得  $\text{ZnS}$  空心球的(a ~ c)扫描电子显微镜图和(d)透射电子显微镜图，(e, f)以保加利亚乳杆菌为模板的  $\text{ZnS}$  透射电子显微镜图<sup>[5]</sup>

Fig. 21 SEM images (a ~ c) and TEM image (d) of the biomorphic  $\text{ZnS}$  hollow spheres using *Str. thermophilus* as the template. TEM images of (e, f) biomorphic porous  $\text{ZnS}$  hollow nanotubes using *L. acidophilus* as the template(e, f)

种方法同样可以推广于 PbS 纳米片和纳米针、ZnO 空心球、TiO<sub>2</sub> 空心球和空心管的合成上。

## 4 结 语

自然界在长期进化过程中, 为了适应生存从而形成了各种独特的分级结构以及优异的性能。生物体这种分级结构具有多层次、多维度、多组分和多功能的特点, 对于先进功能材料的设计及合成具有很好借鉴作用。本文介绍了利用遗态思想制备具有生物结构的功能材料的方法, 简要介绍了利用几种典型生物结构为模板制备的遗态材料结构, 并探讨了不同结构特点材料的相关功能表现。自然界中的生物结构种类繁多, 遗态材料的研究对于理解生物结构和相关功能的关系提供了可靠的研究方法, 已逐渐引起国际上研究的重视, 势必在新型功能材料的结构设计和功能组装领域发挥越来越重要的作用。

## 参考文献 References

- [1] Zhou H, Fan T, Zhang D. Biotemplated Materials for Sustainable Energy and Environment: Current Status and Challenges [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(10): 1 344 – 1 387.
- [2] Zhang W, Zhang D, Fan T, *et al.* Novel Photoanode Structure Templated from Butterfly Wing Scales [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 21(1): 33 – 40.
- [3] Song F, Su H, Han J, *et al.* Fabrication and Good Ethanol Sensing of Biomimetic SnO<sub>2</sub> with Architecture Hierarchy of Butterfly Wings [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(49): 495 502.
- [4] Wang Y, Tang X, Yin L, *et al.* Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-Like Framework Structures [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(16): 1 183 – 1 186.
- [5] Zhou H, Fan T, Zhang D, *et al.* Novel Bacteria-Templated Sonochemical Route for the in Situ One-Step Synthesis of ZnS Hollow Nanostructures [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(9): 2 144 – 2 146.
- [6] Zhu S, Zhang D, Li Z, *et al.* Precision Replication of Hierarchical Biological Structures by Metal Oxides Using a Sonochemical Method [J]. *Langmuir*, 2008, 24(12): 6 292 – 6 299.
- [7] Zhu S, Zhang D, Gu J, *et al.* Biotemplate Fabrication of SnO<sub>2</sub> Nanotubular Materials by a Sonochemical Method for Gas Sensors [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(4): 1 389 – 1 400.
- [8] Han J, Su H, Zhang D, *et al.* Butterfly Wings as Natural Photonic Crystal Scaffolds for Controllable Assembly of CdS Nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(46): 8 741 – 8 746.
- [9] Gaillot D P, Deparis O, Welch V, *et al.* Composite Organic-Inorganic Butterfly Scales: Production of Photonic Structures with Atomic Layer Deposition [J]. *Physical review E*, 2008, 78(3): 031 922.
- [10] Liu Q, Zhang D, Fan T. Electromagnetic Wave Absorption Properties of Porous Carbon/Co Nanocomposites [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 013 110 – 013 113.
- [11] Tan Y, Gu J, Zang X, *et al.* Versatile Fabrication of Intact Three-Dimensional Metallic Butterfly Wing Scales with Hierarchical Submicrometer Structures [J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(36): 8 457 – 8 461.
- [12] Vukusic P, Sambles J, Lawrence C. Structural Colour: Colour Mixing in Wing Scales of a Butterfly [J]. *Nature*, 2000, 404(6 777): 457 – 457.
- [13] Zhang W, Zhang D, Fan T, *et al.* Fabrication of ZnO Microtubes with Adjustable Nanopores on the Walls by the Templating of Butterfly Wing Scales [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(3): 840.
- [14] Zhang W, Zhang D, Fan T, *et al.* Biomimetic Zinc Oxide Replica with Structural Color Using Butterfly (Ideopsis Similis) Wings as Templates [J]. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2006, 1(3): 89.
- [15] Zang X, Ge Y, Gu J, *et al.* Tunable Optical Photonic Devices Made from Moth Wing Scales: a Way to Enlarge Natural Functional Structures' Pool [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(36): 13 913 – 13 919.
- [16] Chen Y, Gu J, Zhang D, *et al.* Tunable Three-Dimensional ZrO<sub>2</sub> Photonic Crystals Replicated from Single Butterfly Wing Scales [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39): 15 237 – 15 243.
- [17] Chen Y, Gu J, Zhu S, *et al.* Synthesis of Naturally Cross-Linked Polycrystalline ZrO<sub>2</sub> Hollow Nanowires Using Butterfly as Templates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134: 16 – 20.
- [18] Zhu S, Zhang D, Chen Z, *et al.* A Simple and Effective Approach Towards Biomimetic Replication of Photonic Structures from Butterfly Wings [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(31): 315 303 – 315 311.
- [19] Chen Z, Zhu S, Zhang D, *et al.* Replication of Butterfly Wing in tio2 with Ordered Mesopores Assembled Inside for Light Harvesting [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(24): 2 745 – 2 747.
- [20] Vukusic P, Sambles J R. Photonic Structures in Biology [J]. *Nature*, 2003, 424(6 950): 852 – 855.
- [21] Srinivasarao M. Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths [J]. *Chemical Reviews-Columbus*, 1999, 99(7): 1 935 – 1 962.
- [22] Tan Y, Gu J, Xu L, *et al.* High-Density Hotspots Engineered by Naturally Piled-Up Subwavelength Structures in Three-Dimensional Copper Butterfly Wing Scales for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection [J]. *Advanced Functional Materi-*

- als, 2012, 22(8): 1 578 – 1 585.
- [23] Tan Y, Zang X, Gu J, *et al.* Morphological Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering from Silver Butterfly Wing Scales Synthesized via Photoreduction [J]. *Langmuir*, 2011, 27(19): 11 742 – 11 746.
- [24] Huang Z, Meng G, Huang Q, *et al.* Improved SERS Performance from Au Nanopillar Arrays by Abridging the Pillar Tip Spacing by Ag Sputtering [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(37): 4 136 – 4 139.
- [25] Zhao Y, Zhang X J, Ye J, *et al.* Metallo-Dielectric Photonic Crystals for Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3 027 – 3 033.
- [26] Choi D, Choi Y, Hong S, *et al.* Self-Organized Hexagonal-Nanopore SERS Array [J]. *Small*, 2010, 6(16): 1 741 – 1 744.
- [27] Song F, Su H, Han J, *et al.* Controllable Synthesis and Gas Response of Biomorphic  $\text{SnO}_2$  with Architecture Hierarchy of Butterfly Wings [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 145(1): 39 – 45.
- [28] Zhou H, Li X, Fan T, *et al.* Artificial Inorganic Leafs for Efficient Photochemical Hydrogen Production Inspired by Natural Photosynthesis [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 951 – 956.
- [29] Zhou H, Fan T, Li X, *et al.* Biomimetic Photocatalyst System Derived from the Natural Prototype in Leaves for Efficient Visible-Light-Driven Catalysis [J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(18): 2 695 – 2 703.
- [30] Zhou H, Fan T, Zhang D. An Insight into Artificial Leaves for Sustainable Energy Inspired by Natural Photosynthesis [J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3(3): 513 – 528.
- [31] Liu Q, Gu J, Zhang W, *et al.* Biomorphic Porous Graphitic Carbon for Electromagnetic Interference Shielding [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 21 183 – 21 188.
- [32] Liu Q, Zhang D, Fan T, *et al.* Amorphous Carbon-Matrix Composites with Interconnected Carbon Nano-Ribbon Networks for Electromagnetic Interference Shielding [J]. *Carbon*, 2008, 46(3): 461 – 465.
- [33] Zhu S, Yang N, Zhang D. Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Modification of Activated Carbon for Copper Ions Removal [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2): 784 – 789.
- [34] Liu Q, Cao B, Feng C, *et al.* High Permittivity and Microwave Absorption of Porous Graphitic Carbons Encapsulating Fe Nanoparticles [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72: 1 623 – 1 636.
- [35] Liu Z, Fan T, Zhang W, *et al.* The Synthesis of Hierarchical Porous Iron Oxide with Wood Templates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85(1): 82 – 88.
- [36] Liu Z, Fan T, Gu J, *et al.* Preparation of Porous Fe from Biomorphic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Precursors with Wood Templates [J]. *Materials transactions*, 2007, 48(4): 878.
- [37] Zhu S, Zhang D, Chen Z, *et al.* Sonochemical Fabrication of Morpho-Genetic  $\text{TiO}_2$  with Hierarchical Structures for Photocatalyst [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(7): 2 445 – 2 456.
- [38] Li X, Fan T, Liu Z, *et al.* Synthesis and Hierarchical Pore Structure of Biomorphic Manganese Oxide Derived from Woods [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16): 3 657 – 3 664.
- [39] Liu Z, Fan T, Zhang D, *et al.* Hierarchically Porous  $\text{ZnO}$  with High Sensitivity and Selectivity to  $\text{H}_2\text{S}$  Derived from Biotemplates [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136(2): 499 – 509.
- [40] Dong Q, Su H, Zhang D. In Situ Depositing Silver Nanoclusters on Silk Fibroin Fibers Supports by a Novel Biotemplate Redox Technique at Room Temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(37): 17 429 – 17 434.
- [41] Han J, Su H, Dong Q, *et al.* Patterning and Photoluminescence of CdS Nanocrystallites on Silk Fibroin Fiber [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(1): 347 – 356.
- [42] Su H, Han J, Dong Q, *et al.* In Situ Synthesis and Photoluminescence of QD-CdS on Silk Fibroin Fibers at Room Temperature [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(2): 025 601.
- [43] Han J, Su H, Xu J, *et al.* Silk-Mediated Synthesis and Modification of Photoluminescent  $\text{ZnO}$  Nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(2): 1 – 10.
- [44] Su H, Han J, Dong Q, *et al.* In Situ Bioinspired Synthesis of Silver Chloride Nanocrystals on Silk Fibroin Fibers [J]. *Applied Physics A*, 2011, 102(2): 429 – 434.
- [45] Dong Q, Su H, Song F, *et al.* Hierarchical Metal Oxides Assembled by Nanocrystallites Via a Simple Bio-Inspired Route [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(2): 376 – 380.
- [46] Dong Q, Su H, Zhang C, *et al.* Fabrication of Hierarchical  $\text{ZnO}$  Films with Interwoven Porous Conformations by a Bioinspired Templating Technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(2): 428 – 435.
- [47] Su H, Song F, Dong Q, *et al.* Bio-Inspired Synthesis of  $\text{ZnO}$  Polyhedral Single Crystals under Eggshell Membrane Direction [J]. *Applied Physics A*, 2011, 104(1): 269 – 274.
- [48] Su H, Dong Q, Han J, *et al.* Biogenic Synthesis and Photocatalysis of Pd-PdO Nanoclusters Reinforced Hierarchical  $\text{TiO}_2$  Films with Interwoven and Tubular Conformations [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(2): 499 – 504.
- [49] Dong Q, Su H, Zhang D, *et al.* Biogenic Synthesis of Tubular  $\text{SnO}_2$  with Hierarchical Intertextures by an Aqueous Technique Involving Glycoprotein [J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 8 108 – 8 113.

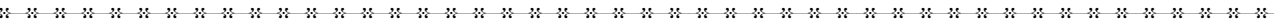
[ 50 ] Dong Q, Su H, Zhang D, *et al.* Biotemplate-Directed Assembly of Porous SnO<sub>2</sub> Nanoparticles into Tubular Hierarchical Structures[ J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(9): 799 – 802.

[ 51 ] Su H, Xu J, Chen J, *et al.* In Situ Formation and Assembly of CdS Nanocrystallites into Polyhedrons on Eggshell Membrane at Room Temperature[ J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(1): 93 – 97.

[ 52 ] Dong Q, Su H, Zhang D, *et al.* Fabrication and Gas Sensitivity of SnO<sub>2</sub> Hierarchical Films with Interwoven Tubular Conformation by a Biotemplate-Directed Sol-Gel Technique[ J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(15): 3 968.

[ 53 ] Zhou H, Fan T, Han T, *et al.* Bacteria-Based Controlled Assembly of Metal Chalcogenide Hollow Nanostructures with Enhanced Light-Harvesting and Photocatalytic Properties [ J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(8): 085 603.

[ 54 ] Zhou H, Fan T, Zhang D. Hydrothermal Synthesis of ZnO Hollow Spheres Using Spherobacterium as Biotemplates[ J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 100(1): 322 – 327.



# 海洋工程领域用钛及钛合金研发、生产与应用交流会在京召开

2013 年 7 月 5 ~ 6 日，由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主办，南京工业大学和中国有色金属工业协会钛锆铅分会承办的“海洋工程领域用钛及钛合金材料研发、生产及应用交流会”在北京工大建国饭店召开。中国工程院周廉院士、南京工业大学先进金属材料研究院副院长常辉教授、北京工业大学副校长聂祚仁教授、北京航空航天大学材料学院副院长马朝利教授以及各自相关领域科研院所、高校和相关企业的专家学者 60 余人参加了此次交流会。会议由南京工业大学先进金属材料研究院常辉教授和中国有色金属工业协会钛锆铅分会王向东秘书长主持。

本次交流会是中国工程院“中国海洋工程材料应用现状及发展战略”咨询项目系列会议之一，周廉院士首先介绍了本咨询项目的背景和具体内容，阐述了发展海洋工程材料的重要性和迫切性。常辉教授代表项目钛合金组，介绍了钛合金组文献调研的进展情况，并阐述了下一步的工作计划。其后，来自材料生产单位、科研单位和应用单位的专家做了各自相关领域的报告。

国家海洋局天津海水淡化所阮国岭总工作了题为“海水淡化对钛及钛合金材料技术要求及应用”的报告，指出了钛及钛合金在海水淡化领域的发展潜力；西北有色金属研究院赵永庆副总工的报告为“我国创新研制的船用钛合金及其应用”；西安热工院宋敬霞所长针对滨海电站用钛，作了题为“滨海电站用钛及钛合金材料技术要求及应用”的报告；宝钛股份的贾栓孝总经理报告题目为“海洋工程领域用钛研发现状”，并介绍了宝钛近年来的规模和发展；中船重工 725 所廖志谦处长的报告为“船用钛及钛合金零部件设计、成型及应用技术”；西部钛业杨永福副总针对西部钛业近年来跟部分海洋工程应用单位的合作情况，作了题为“海洋工程用钛材开发现状”的报告；西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所李争显所长介绍了“海洋用钛合金腐蚀与防护技术研发应用现状”；西安宝钛法力诺焊管有限公司李长江总经理针对海洋用钛合金管材，作了题为“海洋工程用钛及钛合金管材成形技术及应用”的报告；中船重工武船钛合金研究所张日恒所长带来的“船用钛及钛合金材料技术要求及应用”，深入浅出的分析了欧美、日韩等发达国家的船用钛合金发展状况，同时指出了我国目前在该领域存在的差距，并给出了进一步发展建议。

本次交流会的专题报告既包括材料生产单位，也包括材料应用单位；既有高校，也有科研院所，从不同角度反映了海洋工程领域用钛及钛合金的研发、生产和应用情况，对了解海洋工程用钛及钛合金的需求、要求、存在问题和发展趋势有重大意义。会上各单位积极参与讨论和发言，并对本咨询项目表现出极大地兴趣。本次交流会实现了科研院所、生产单位和应用单位的“产、学、研、用”对接，为海洋用钛合金的发展提供了良好的交流平台，对本次项目的圆满完成和我国海洋用钛合金的发展都有着巨大的推动作用。

(本刊通讯员)