

十周年专栏

启迪于自然的遗态功能材料

张 荻, 张书倩, 张 旺, 顾佳俊, 刘庆雷, 苏慧兰

(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: 为了保证生存与繁衍的需求, 大自然中的生物, 包括微生物、动物以及植物, 在亿万年优胜劣汰的进化选择中形成了多种、多样、多维数、多尺度的精细微纳结构, 为当今多个领域的科学研究提供了丰富的灵感和启发。遗态材料研究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, 将自然生物组分转化为目标材质, 可制备具有生物精细分级结构的新型功能材料。介绍了利用遗态材料研究思想制备具有生物结构的功能材料的方法, 简要介绍了采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。

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(2018)10-0765-11

Morphology Genetic Materials Templated from Nature Species

ZHANG Di, ZHANG Shuqian, ZHANG Wang, GU Jiajun, LIU Qinglei, SU Huilan

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: For the survival and propagation purpose, creatures including microorganisms, animals and plants have developed multiple, multi-morphology, multidimensional and multiscale fine micro-nano structures as the result of evolutionary selection for billions of years, and thus provide abundant inspirations for scientific research in many fields. 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 introduce the method to prepare functional materials with biological structure by using morphology genetic principles, list several kinds of the morphology genetic materials prepared by using several typical biological structures as templates and discuss the functional performance of materials with different structural characteristics.

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

1 前 言

材料的性能与功能由材质组元、结构等多因素通过相互耦合决定, 近年来, 具有三维精细分级结构的新型高性能材料成为材料研究领域的前沿与趋势, 然而传统的研究手段往往难以实现材料预期的精细分级结构构筑与功能设计, 严重限制了新现象的发现与新机理的建立,

成为长期困扰学术界的关键问题之一。为摆脱传统材料设计的缺陷、快速简洁地设计合成结构与功能一体化的新材料, 材料研究者受自然物种的启迪, 秉承“天人合一”的设计准则, 充分汲取生物精细结构在实现特定功能过程中的作用机理, 将天然生物结构直接与人工材料组分相结合, 创造性地提出了“遗态”新概念和“材质组分与分级构造直接耦合”的学术思路^[1], 即借用经亿万年自然优化的生物自身多层次、多维、多尺度的本征结构为模板, 通过物理和化学手段, 在保留生物精细分级结构的同时, 置换生物模板的化学组分为所需的功能组分, 利用生物精细结构与人工组分之间的耦合关系, 制备既遗传自然生物精细形态、又有人为赋予特性的新材料——遗态材料。最近这十余年间基于这一研究理念, 学术界开展了一系列基于生物分级结构的功能导向的新材料设计与制备、性能表征及构效机理研究, 探索了遗

收稿日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51572169); 上海市青年科技启明星计划资助项目(16QA1402400); 上海科学技术委员会资助项目(18ZR1420900, 15ZR1422400, 14JC1403300 和 14520710100); 国家重点研发计划项目(2017YFE0113000)

第一作者: 张 荻, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师,
Email: zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.10.03

态材料在能源、环境及光电材料领域的应用途径。

2 遗态及其功能复合材料简介

自查尔斯·达尔文于 1859 年发表《物种起源》以来,人类对于自然物种的认识不断深入,经过亿万年的生物环境协同进化,地球上的生物形成了多种复杂而精细的微纳构型,从而帮助自然生物得以通过自然选择获得更大的生存几率。虽然通过对天然结构的结构和行为的研究和模仿已产生了仿生学^[2-4],然而,简单的模仿很快就遇到了瓶颈。虽然研究人员试图设计和制造与自然界相似的结构和功能,但很难准确地复制自然。在与现代纳米科学相关的亚微米分辨率下,这个问题尤为明显。例如,众所周知,一些具有结构颜色的蝶翅鳞片是天然光子晶体^[5-7],即能够控制光束传播的微小光学装置。蝴蝶翅膀上生长近十余万个具有复杂三维结构的鳞片。然而,无论是通过自下而上的自组装方法还是自上而下的光刻工艺,这种精确的 3D 结构超出了目前的制造能力。因此,目前亟需研究能够有效制备仿生微观结构的新方法。

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,包括优异的力学性能、光吸收、能量转换、磁感应、传感等功能特性。为了摆脱传统材料设计的缺陷,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,作者课题组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: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。

由于生物结构已经通过自然选择优化了数百万年,它们可以提供比人们提出的解决方案更有效的特殊功能。因此,天然形态和多种功能材料的组合使这些新型材料适用于许多应用,特别是在环境和能源领域。遗态材料不仅保持原始形态,还用所需的功能材料取代生物的化学成分。

遗态材料的中心思想是“师法自然”,“师”首先意为敬畏自然,再则是以自然为师。大自然中的生物经过亿万年优胜劣汰的进化选择,它们身上所具有的多种、多样、多维数、多尺度的独特结构保证了自身的生存、繁

衍需求。而人类在面对某一领域的具体需求时,往往可以在自然界中找到灵感和启发。“法”意为效仿、学习,通过以自然为师,研究、利用或者复制生物天然的优良微纳结构,应用于不同领域的具体需求。图 1 是遗态材料研究的示意图,利用这些具有纳米尺度精细构型的生物分子 DNA、病毒、细菌、硅藻,具有微米尺度精细构型的棉花、昆虫复眼、蝴蝶翅膀和具有毫米尺度精细构型的植物的叶片、木头、海藻等不同物种、不同尺度、不同维数、不同形貌的天然精细分级微纳结构,以它们为模板成功制备了具有原始模板精细分级微纳结构的遗态材料。基于不同生物的精微纳结构,科学家已经开发出具有不同特性、适用于不同应用需求的多种功能材料。



图 1 遗态材料研究框架图

Fig. 1 Frame diagram of the study of morphology genetic materials

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($C_8H_{13}O_5$),这是一种 N-乙酰氨基葡萄糖的长链聚合物。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 生物蝶翅模板光功能材料

蝴蝶以其丰富的种类、形态、色彩、结构等成为动物模板的典型代表之一。2011 年 Liu 等^[8]采用玉斑凤蝶(*papilio helenus*)为模板,制备了铂沉积的二氧化钛,其光催化产氢性能比无模板构型的二氧化钛提高了 2.3 倍。2013 年 Yin 等^[9]制备了具有巴黎翠凤蝶(*papilio paris*)精

细结构的碳沉积的钼酸铋 (BiVO_4), 其光催化产氧性能比无构型的 BiVO_4 提高了 16 倍。图 2 为 2016 年 Yan 等^[10] 通过实验和模拟手段, 对比研究了具有微纳米分级多孔结构的绿宽德凤蝶 (*papilio nireus*)、巴黎翠凤蝶和裳凤蝶 (*troides helena*) 的原始结构与光吸收能力。选取绿宽德凤蝶为模板制备了金纳米棒和 BiVO_4 沉积的复合蝶翅,

该蝴蝶翅膀以其多种多样的形态和结构也可用于红外光催化二氧化碳还原, 测试结果表明绿宽德凤蝶的微纳米分级多孔结构可以提高催化剂在远红外和近红外波段 (700~1200 nm) 的光捕获能力 (1.25 倍) 以及金纳米棒的局域表面等离子体共振效应 (3.5 倍), 从而有效提高光催化性能。

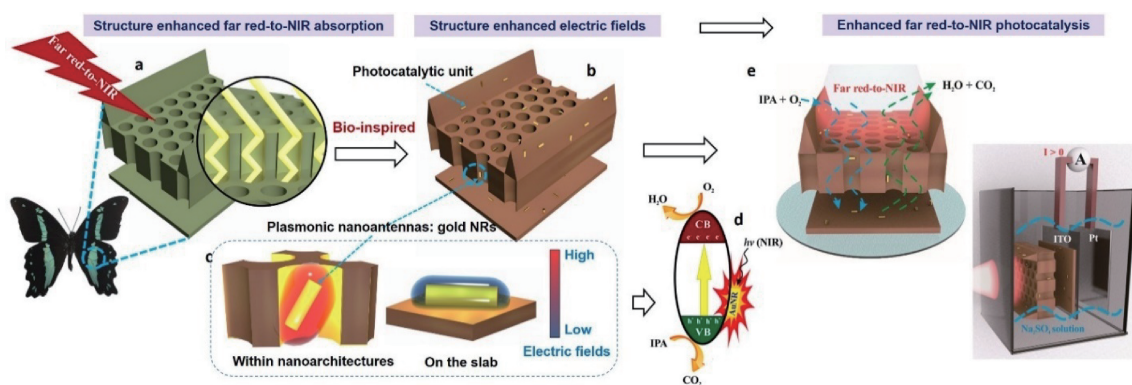


图 2 蝶翅模板的远-近红外高光响应的催化剂制备和原理示意图^[10]

Fig. 2 Schematic illustration of the concept of structure-enhanced bio-inspired far red-to-NIR highly responsive photocatalytic system^[10]

蝴蝶翅膀以其多种多样的形态和结构也可以满足光热应用。Tian 等^[11] 使用裳凤蝶前翅制备的金-硫化铜 (CuS) 复合蝶翅 (如图 3a) 表现出广谱高吸光性能, 对红外光的光热转换效率为 30.56%。这一方面是由于金的等离共振效应和硫化铜光激发的耦合, 另一方面也得益于裳凤蝶蜂窝状减反射微纳米结构对于入射光的高效吸收。Pris 等^[12] 报道的夜明珠闪蝶 (*morpho sulkowskyi*) 可以将中红外光 (3~8 μm) 转换为可见光, 通过在蝶翅

鳞片上沉积单壁碳纳米管 (如图 3b), 可以实现对中红外光的高灵敏检测。计算结果同时表明夜明珠闪蝶的树枝状微纳米结构的光热响应特性, 可以为其他的热成像和热检测领域提供借鉴。Miyako 等^[13] 也使用夜明珠闪蝶为模板, 在蝶翅鳞片上沉积单壁碳纳米管后, 复合材料表现出良好的光热转换性能, 包括激光触发远程热响应、高的导电性、可重复 DNA 扩增等特性和应用前景。

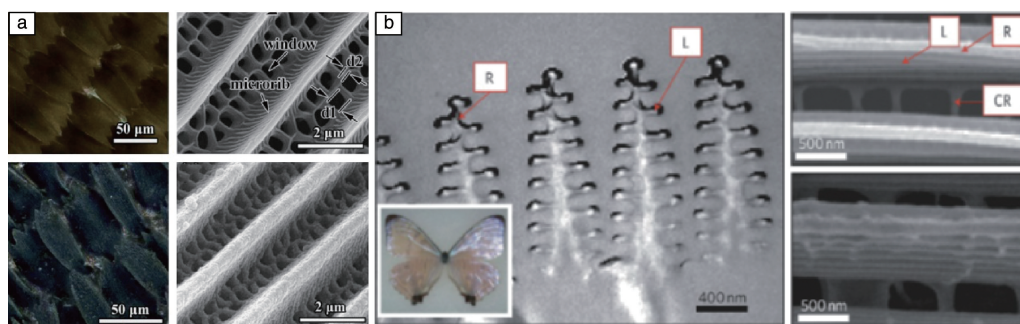


图 3 裳凤蝶原始蝶翅和金-硫化铜蝶翅的光学与扫描电镜照片^[11] (a); 夜明珠闪蝶鳞片的截面透射照片和用单壁碳纳米管修饰前后的扫描电镜照片^[12] (b)

Fig. 3 Optical microscopy images and SEM images of the original *troides helena* forewing scales and Au-CuS wing scales^[11] (a); TEM image of a cross-section of the morpho nanostructure, and SEM images of a portion of a morpho scale before and after modification with single-walled carbon nanotubes^[12] (b)

Fang 等^[14] 采用化学镀的方法设计合成了具有欢乐女神闪蝶三维精细分级微纳米叠层肋结构的硫化镉/金复合蝶翅, 其在紫外光和可见光下可进行高效的光催化水分

解产氢。如图 4 所示, 实验结果表明, 硫化镉/金复合蝶翅的光催化水分解产氢速率在 320~780 nm 入射光范围内达到了 $8.41 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 分别是硫化镉颗粒物理

复合金蝶翅、硫化镉颗粒和硫化镉蝶翅产氢速率的 8.6、76.4 和 280.3 倍。

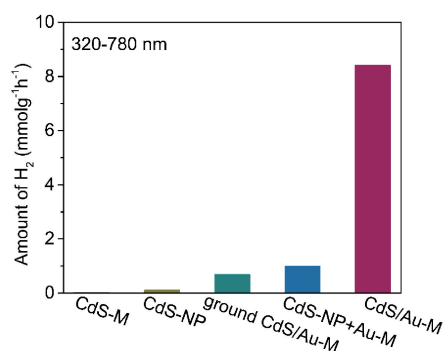


图 4 320~780 nm 入射光范围内各样品的光催化水分解产氢性能^[14]

Fig. 4 Photocatalytic activities of different samples for H₂ production under 320~780 nm incident light^[14]

3.1.2 金属蝶翅制备及拉曼表面增强性能

材料科学家需要的材料种类多于天然物种种类,因此需要赋予自然结构以新功能。例如,具有 3D 分层亚微米结构特征的金属在光学^[15]、电学^[16]、磁性^[17]、热力学^[18]和催化^[19]等方面具有广泛的应用。然而,与介电光子晶体一样,3D 分层亚微米金属结构难以通过传统方法制备^[20, 21]。蝴蝶翅膀为模板的金属复制品的制备,为这个问题提供了新的解决方案^[21-24]。由于其高表面能,因此若要维持生物 3D 亚微米特征,金属不能经历与介电材料相同的烧结过程。因此,应采用化学镀方法在温和条件下将各种金属离子还原成金属镀到 Au 纳米颗粒层覆盖的蝶翅表面上,同时保持原始鳞片的超结构^[22]。其中的一些复制品中已被用于表面增强拉曼散射(SERS)以增强拉曼信号,其已被研究数十年,并且非常有希望用于化学和生命科学中的痕量检测^[22, 25-29]。包括 Au, Ag 和 Cu 在内的一些金属可以增强固定在其亚微米结构表面上分析物的拉曼信号。

这种现象归因于在金属表面上铸造的可见激光激发的局部增强的电磁场(“热点”)。一旦放大的电磁热点在空间上分布而不是平滑地布置在金属表面附近,就可以预期更显著的 SERS 效应。尽管它们的制造存在困难,3D 金属结构仍有望成为 SERS 基板。模拟和实验结果表明,在 Au 或 Cu 中复制的蝴蝶鳞片的层状结构(几十纳米尺度)可以提供这些空间排列的热点。当使用具有 4 层纳米层的 euploea mulciber 的 Au 蝶翅鳞片复制品作为 SERS 底物时, R6G (10⁻¹³ mol/L) 的可检测浓度比商业产品(klarite)低 10 倍^[22]。该结果表明,这种方法可以应用于拉曼光谱的超灵敏分析,具有高重现性和低成本(比商业

底物低 10 倍)。这些优点使其特别适用于化学和生命科学实验室中。通过进一步调整金属颗粒的形状、组合和尺寸以及选择合适的生物模板,可以为 SERS 提供更强大的遗传材料^[23]。蝴蝶结构有助于增强 SERS 特性的方法已被采用,并在人工制造高质量 SERS 基板中得到证实^[30]。引入 Ag 纳米柱阵列的各个单元的层状结构显著增加了苯硫酚作为分析物的拉曼信号。通过垂直于基板的层的堆叠数量的增加可以进一步增强该性质,这可通过双干涉光刻加金属沉积方法实现^[30]。

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。

Wu 等^[31]以驳灰蝶翅为生物模板,利用一种简单的化学镀方法,制备了具有螺旋二十四面体(gyroid)精细构型的 Au 等离激元材料,图 5 为其等离激元增强机理示意图。拉曼信号检测结果表明,当 gyroid 结构金属等离激元材料的体积填充率约为 79% 时,其表面等离激元响应增强效率达到最大值 10⁹,对结晶紫分子的拉曼检测极限达到 10⁻¹² mol/L,检测灵敏度比以聚合物自组装的有机物为硬模板制备的 Au 等离激元材料高 4 个数量级,比商业拉曼基板 Q-SERS 高 2 个数量级。有限时域差分法数值模拟研究表明,gyroid 结构内部内联通的三维螺旋网络一方面增加了其空间利用率,通过适当调控其结构参数可获得高密度三维分布的纳米带隙,同时也增加了入射光的散射截面,进而增加入射光在结构内部的多重散射过程以提高入射光的捕获效率,并最终导致等离激元响应增强效率的显著增加。

3.2 以植物为模板的遗传材料

3.2.1 人工叶子

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,从宏观尺度到纳米尺度良好进化的分层微结构,通过光合作用促进太阳能捕获和转化为化学能。我们可以通过复制从宏观尺度到纳米尺度的绿叶的分层结构来产生功能性金属碳化物或氧化物。树叶以其有利于光吸收和物质传输的三维精细分级多孔结构而被广泛研究,成为植物模板的典型代表之一。通过以树叶为模板,Fan 等^[32-34]分别制备了掺氮二氧化钛(N-doped TiO₂)、铂沉积的掺氮二氧化钛(Pt/N-doped TiO₂)、硫化镉和金沉积的掺氮二氧化钛(CdS/Au/N-TiO₂)等复合材料(图 6a)用于

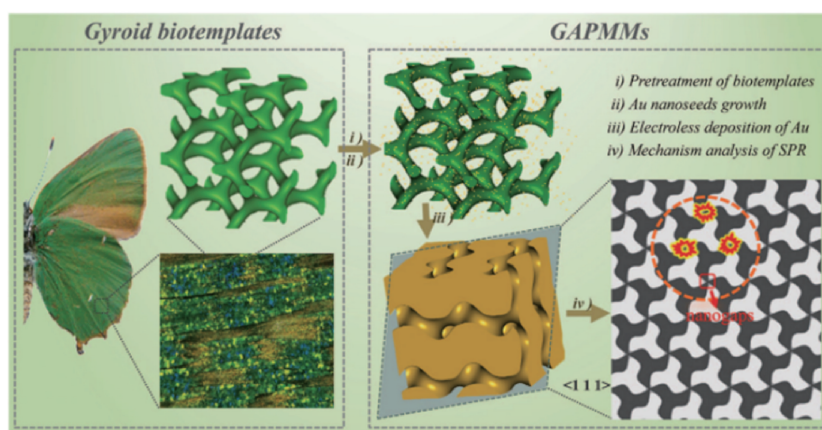


图 5 具有 gyroid 结构的周期性金属材料的制备流程以及等离激元增强机理示意图^[31]

Fig. 5 Schematic illustration of the fabrication of GAPMMs together with the analysis of mechanism of their ultrahigh SPR efficiency^[31]

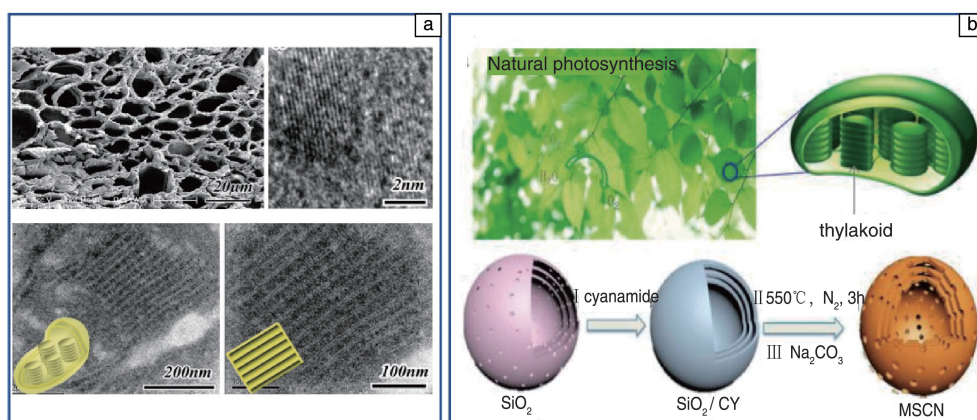


图 6 树叶模板的层状结构掺氮二氧化钛的扫描电镜和透射电镜照片^[33] (a); 光合作用的树叶和类囊体示意图以及具有类囊体层状结构的氮化碳制备示意图^[35] (b)

Fig. 6 SEM image and TEM images of leaf-templated Pt/N-doped TiO_2 with layered nanostructure, with a corresponding illustration of the 3D structures^[33] (a); schematic of natural photosystem with green leaves and the stacked thylakoids, schematic illustration for the preparation of multilayer $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nano capsules^[35] (b)

光催化水分解产氢。树叶的三维精细分级多孔结构提高了催化剂对于入射光的吸收,同时也为水分解反应提供了更多的反应位点,使得复合材料的光催化水分解产氢性能比无树叶模板构型的半导体材料提高了数倍。2017年 Tong 等^[35]进一步受树叶中纳米有序壳层状堆叠的类囊体启发,通过硬模板法制备了具有不同层数的石墨化氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$),如图 6b 所示,结果表明当层数增加时,由于表面积增大和多层散射与反射作用,催化剂对入射光的吸收能力显著提高,因此 3 层的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收性能和光催化性能明显强于单层和双层的,其产氢性能可达到 $630 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是不含金属光催化剂中的佼佼者。

3.3.2 以天然植物生物质为模板

对于植物而言,它们的分层多孔结构特征在质量传

输(水、离子、气体等)中起关键作用,这也有利于先进功能材料的设计。植物的许多结构特征,例如细胞壁成分的结构等级和维管束的排列,是其结构和功能特性的起源,包括环境适应、抗突击性和能量捕获、转化和运输^[36-38]。使用适当的遗态方法,探索了具有各种植物结构的多孔碳材料在气体吸收、催化支撑、水处理和能量存储相关技术(例如电池和超级电容器的电极)中的实际应用^[39-46]。多孔碳的高性能主要是由于其比表面积和孔结构的合理组合引起的^[41, 47]。因此,控制孔径分布和通道结构是提高多孔碳动力学性能的关键^[40, 42, 44]。其分级通道本质上是为了大规模运输而优化的,所以植物结构是用于多孔碳材料可扩展生产的理想碳支架。

然而,遗憾的是,天然植物生物质没有足够的微孔和中孔,这限制了所得材料的比表面积^[39, 48]。使用活化

剂进攻固态碳表面上的碳原子,生成具有大量微孔(尺寸小于 2 nm)和大比面积的活性碳材料,可用于吸收、储存和分离。这种结构可以满足这些应用的需求,这些自然衍生碳的新特性是能源科学快速发展所必需的。具有高导电性的多孔石墨碳常用作电极材料。过渡金属纳米颗粒(例如 Co, Fe 和 Ni)作为催化剂可催化石墨化固态碳骨架^[39, 48]。超薄石墨纳米结构可以在金属纳米颗粒的催化下形成(图 7)^[46]。它们由 3~7 个石墨层组成,在无序碳表面上产生导电涂层。由于通过催化过程形成的超薄石墨化结构,所得碳的比表面积高达 $1622 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。用作超级电容器(1 mol/L H_2SO_4 作为电解质)的电极材料时,具有石墨纳米层的这种材料可以提供比没有催化活化的对照样品更好的电容性能。为了扩展这些材料的应

用,在模板的孔壁上进一步沉积功能材料可以产生耦合效应,并且增加它们作为锂离子电池阳极材料的性能。使用稻壳作为模板构建的 SnO_2 /碳复合材料具有优异的循环性能,其初始放电容量为 $1417 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,100 次充/放电循环后,该值仍然保持在 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能不仅是由于促进锂离子传输的分级多孔结构引起的,而且与 SnO_2 表面上的碳涂层有关,从而减轻了充/放电循环过程中的体积变化并促进了电子的传输。从理论上讲,所有基于木质纤维素的天然生物质,包括植物叶、木材和竹茎,都可以以这种方式使用。优化的结构(如分层多孔通道)可广泛用于工业应用。此外,包括农业残余物在内的大量天然植物使植物生物质成为可再生功能材料大规模生产的可持续资源。

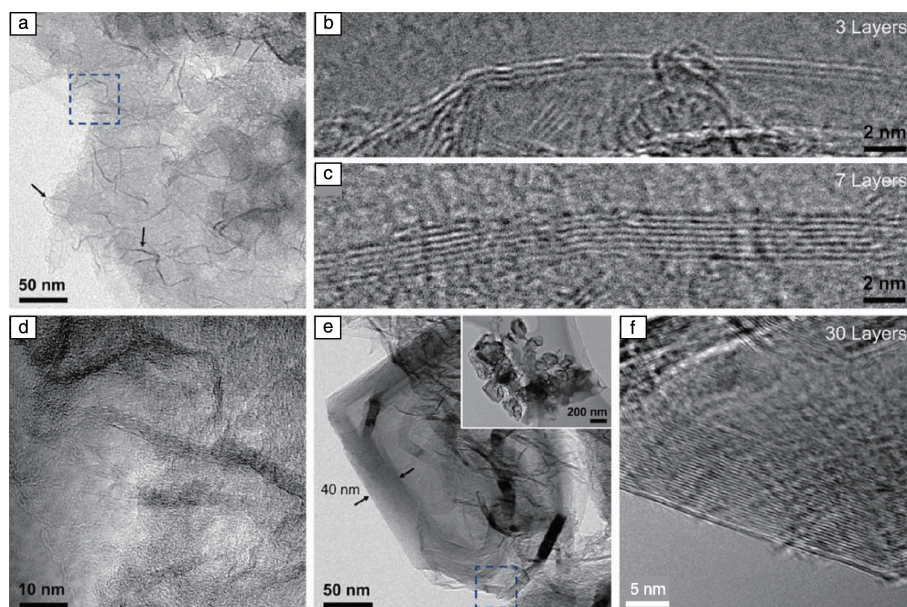


图 7 多孔石墨碳的透射电镜照片:(a)在活性碳无序的碳表面催化形成的超薄石墨结构;(b, c)3 层和 7 层石墨层的纳米结构;(d)为(a)中正方形框区域的放大图像;(e)在相同的碳表面上催化形成的典型的贝壳状的石墨结构;(f)为(e)中正方形框区域放大的视图,反映了外壳的 30 层石墨层^[46]

Fig. 7 TEM images of porous graphitic carbons: (a) ultrathin graphitic nanostructures catalytically formed on the disordered carbon surface of activated carbon; (b, c) nanostructures with 3 (b) and 7 (c) graphitic layers; (d) magnified image of the square in (a); (e) typical shell-like graphitic nanostructures catalytically created on the same carbon surface; (f) magnified view of the square in (e), illustrating 30 graphitic layers of the shell wall^[46]

3.3 以微生物为模板的遗态材料

3.3.1 以硅藻、硅藻土为模板

硅藻(diatoms)是水生的光合微生物,能够高效地将太阳能转化为化学能^[49-51]。硅藻土(diatomite)是由活硅藻的 SiO_2 细胞壁化石组成,是一种粉状矿物,广泛用于液体吸附、分离和过滤。硅藻土和活硅藻的细胞壁都具有从几百纳米到几十纳米的三级层次结构^[50, 51]。因此它们可以用作生物模板以制备功能材料。它们的分层细胞壁结构的周期性赋予它们特殊的光学性质,并且一些衍生的

功能材料可以用作 SERS 基底和电磁波吸收体^[20, 51, 52]。因为活硅藻是有效的能量转换器,通过光合作用消耗全球 20% 的 CO_2 ^[53],有理由认为它们的细胞壁中有一些特殊结构有利于控制温室气体。例如,通过与咪唑酯骨架 ZIF-8(图 8a)组合,发现硅藻细胞壁(之前被认为对 CO_2 呈惰性)可能是混合物中的有效 CO_2 吸收剂(图 8b)。ZIF-8/硅藻土(Z8/D)吸收的 CO_2 被储存在细胞壁的微孔/中孔(图 8c)中。在 ZIF-8 的帮助下,中孔用作 CO_2 储存器,微孔“密封”它们。类似的方法也可以在石油地质学中找到。

考虑到吸附物(液体油与气态 CO_2) 的差异, 可以将用于储油和油封的各种岩石与硅藻细胞壁中的这 2 种孔进行比较。因此, 这项工作不仅制备出了可大量吸收气体的材料, 而且有助于理解硅藻细胞壁的天然功能^[53]。

比较。因此, 这项工作不仅制备出了可大量吸收气体的材料, 而且有助于理解硅藻细胞壁的天然功能^[53]。

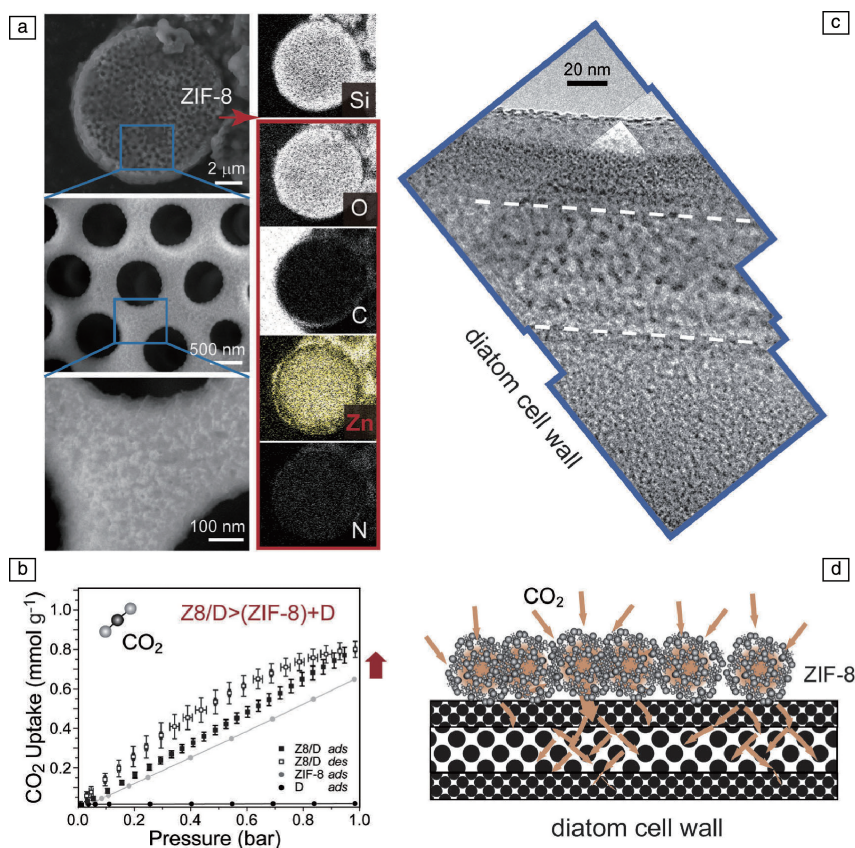


图 8 ZIF-8/硅藻土(Z8/D)的扫描电镜照片(a); ZIF-8、Z8/D和硅藻土吸收的 CO_2 量(b);在硅藻土中交替堆叠的纳米粒子的TEM照片(c);Z8/D上的 CO_2 吸附机制(d)^[53]

Fig. 8 SEM images of ZIF-8/diatomite (Z8/D) (a); CO_2 amount taken up by ZIF-8, Z8/D and diatomite (b); TEM image of the alternatively stacked nanolayers in diatomite (c); mechanism for CO_2 adsorption of Z8/D (d)^[53]

硅藻细胞壁以其二氧化硅(SiO_2)的简单化学组成、高度有序对称的精细分级微纳米孔道结构和这种独特结构对太阳光的有效捕获、对液体的高效吸附能力而成为微生物模板的典型代表之一。2015年Liu等^[54]以硅藻土为模板,制备了石墨化氮化碳光催化剂(图9),将其用于还原型辅酶I(NADH)的制备,其产率接近100%。通过对比实验证明该催化剂的优异性能归功于硅藻土对于入射光的高效捕获和内部的多重光散射。同年Chandrasekara等^[55]制备了沉积硼的硅藻细胞壁并复合磷化铟(InP)纳米晶体和羰基硫铁($\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$)作为电极,可以成功实现光电解水。

Shen等^[56]以硅藻为模板负载金纳米颗粒,实验结果和仿真模拟揭示了金/硅藻复合材料对光的高效捕获、散射和局域电磁场增强作用(图10),预示了硅藻微生物模板在光热领域的潜在应用前景。

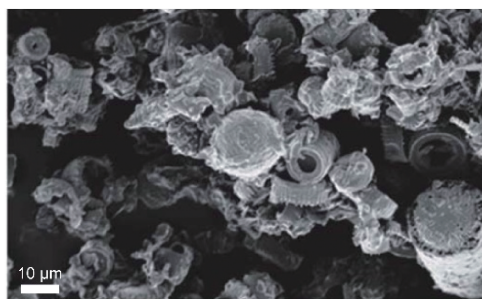


图 9 以硅藻土为模板制备的氮化碳微观照片^[54]

Fig. 9 Typical morphology characterizations of diatom-carbon nitride composite prepared with diatomite as template^[54]

Fang等^[57]以硅藻土为模板,通过化学镀法制备了保留原始模板完整微纳米分级多孔构型的银硅藻土复合材料,研究了其结构、成分和光学性质以及光热水蒸发性能,如图11所示。银硅藻土复合材料实现了银纳米颗粒

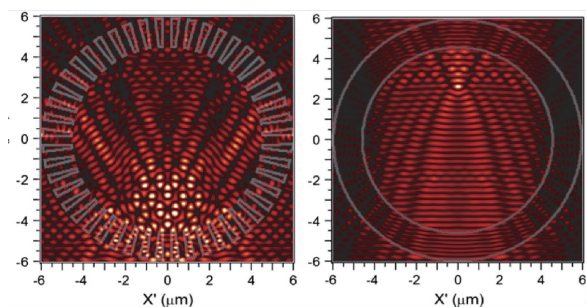


图 10 硅藻细胞壁有、无孔结构的电场增强分布模拟图^[56]

Fig. 10 Powered electric filed distribution of diatom frustule structure with and without pores part^[56]

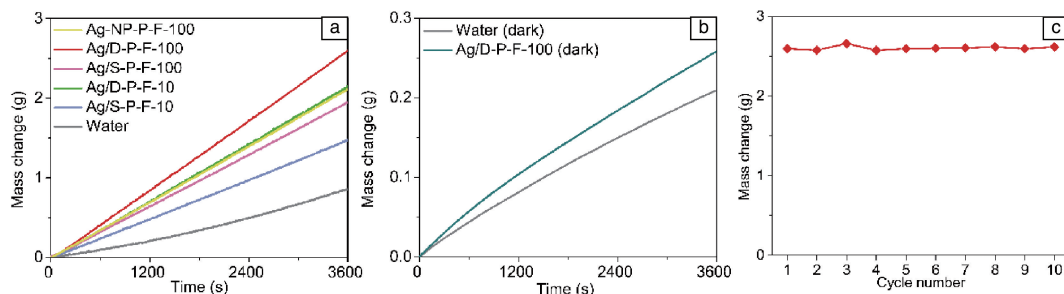


图 11 一个太阳光照强度下不同材料水蒸发质量随时间变化(a), 黑暗中银硅藻土复合材料和空白水的蒸发质量随时间变化(b), 银硅藻土复合材料水蒸发循环性能测试结果(c)^[57]

Fig. 11 The real-time water mass changes of Ag/D-P-F-100, Ag/D-P-F-10, Ag/S-P-PF-100, Ag/S-PPF-10, Ag-NP-P-F-100 and blank water without the vapor generation configuration under light irradiation (a) and Ag/D-P-F-100 and blank water without the vapor generation configuration under dark condition(b); evaporation cycle performance of Ag/D-P-F-100 over 10 cycles, with each cycle sustained over 1 h, the light intensity was $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c)^[57]

智利巨藻直接碳化, 得到了比表面为 $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔碳材料, 其孔径集中在 10 nm 以内, 非常适合高效的电解液离子传输; 且这些多孔碳材料表面富含的含氧官能团, 可以提供额外的赝电容。因此所得的碳材料在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水系电解液中比容量高达 $264 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1 mol/L TEABF_4 有机电解液中比容量为 $94 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。2015 年, 作者课题组 Kang 等^[59] 利用食用级别的裙带菜作为碳前驱体制备了一种具有丰富介孔结构的碳材料。碳化裙带菜材料中含有大量均匀分布的 10 nm 左右的介孔, 在这些介孔的基础上进一步化学活化, 得到了更多的微孔结构。这样具有分级多孔结构的碳材料在水系电解液中比容量高达 $425 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在有机电解液中仍有 $210 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。研究发现, 这种碳材料中均匀分布的介孔结构的形成与裙带菜细胞壁结构中的海藻酸钠有关: 海藻酸钠与海水中的金属离子发生交联反应, 形成“蛋盒”结构, 在碳化过程中, 这些“蛋盒”结构转化成被薄碳层覆盖的纳米金属颗粒, 进一步酸洗使得纳米金属颗粒溶解, 得到了具有均匀介孔结构的碳材料。

作者课题组之前的研究中发现褐藻碳中的介孔结

的局域表面等离子体共振效应和光热转换能力与硅藻土的微纳米“限域蒸发效应”的有效耦合, 其在一个太阳光照强度下的光热水蒸发效率可达 92.2% , 实现了高效的太阳能转换。

3.3.2 以褐藻及其提取物海藻酸钠为模板

褐藻是一种常见的藻类, 在我国每年的产量可达 800 万吨, 既可以用来食用, 又可以用作工业来源。褐藻主要分布在寒带和温带的海洋中, 其细胞组织具有特殊的结构可以适应富含金属离子与各种盐质的海水, 是一种强金属离子吸附型生物。2009 年, Raymundo-Pinero 等^[58] 利用巨藻作为前驱体研究了其电化学性能。将一种

构是由细胞壁中的海藻酸钠交联碳化所得。海藻酸钠是一种工业级别的海藻提取物, 具有药物制剂辅料所需的稳定性、溶解性、粘性和安全性, 已经在食品工业和医药领域得到了广泛应用。海藻酸钠分子由 β -D-甘露糖醛酸 (β -D-mannuronic, M) 和 α -L-古洛糖醛酸 (α -L-guluronic, G) 按 $(1 \rightarrow 4)$ 键连接而成, 是一种天然高分子嵌段聚合物, 其结构示意图如图 12^[60]。其中的 G 链段能够与多价金属阳离子发生交联反应, 形成稳定的“蛋盒”结构^[61, 62]。

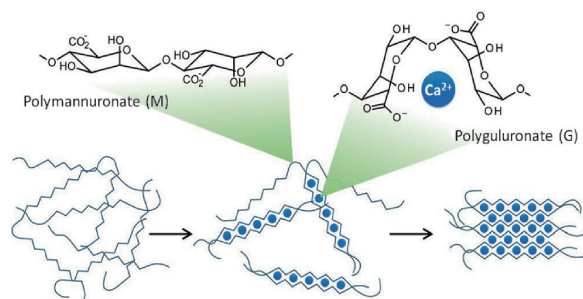


图 12 海藻酸钠与金属阳离子交联形成蛋盒结构^[60]

Fig. 12 The egg-box model of cation binding in alginates^[60]

作者课题组发现直接使用工业级别的海藻酸钠与多价金属离子进行交联反应, 再进行碳化, 可以获得多种金属/碳复合材料, 并且这些复合材料均具有多孔结构, 可以作为高效的储能材料^[63, 64]。复合材料中的金属颗粒是由“蛋壳”结构中的金属离子经高温煅烧所得, 碳材料是由海藻酸钠中的有机链段煅烧所得, 并且在煅烧过程中金属颗粒能够通过熔入-析出机理将周围的碳材料催化石墨化, 因此所得的金属/碳复合材料导电性更好。并在此基础上进一步研究由海藻酸钠交联所制备的高能量密

度、高功率密度的储能材料。

Wang 等^[65]采用海藻酸钠与二价钴离子交联碳化的方法, 通过对碳化温度的调控, 合成了颗粒尺寸、孔通道和石墨化程度可调控的纳米多孔 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料, 揭示了复合材料结构对储能特性的影响。如图 13 所示, 应用在超级电容器中时, 该复合材料展现了高比容量 ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时比容量 $645 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)、高倍率特性 ($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时比容量 $347 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 以及长循环寿命 ($20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 10 000 次保持 99% 的容量)。

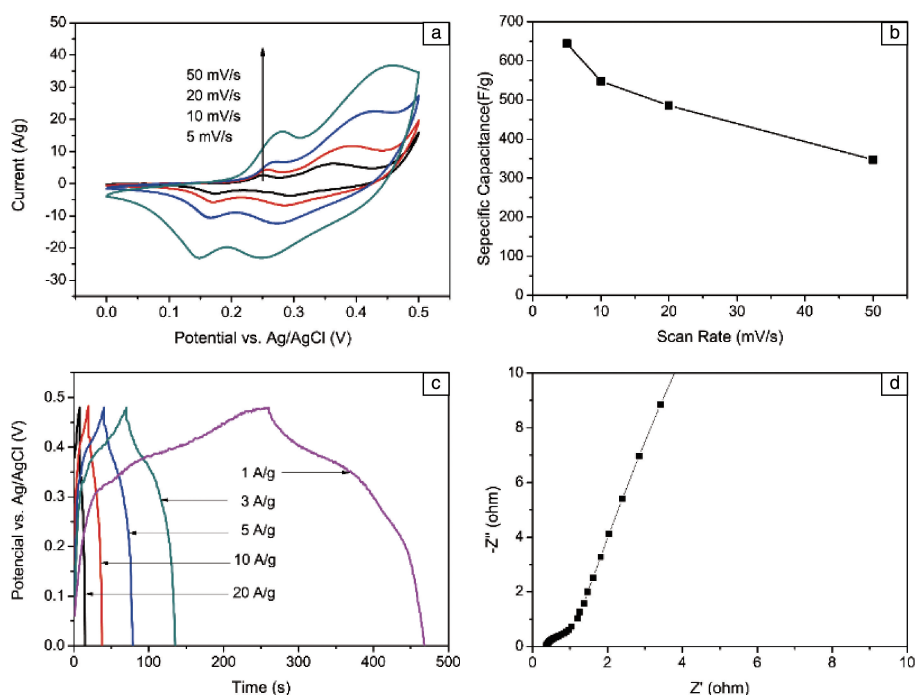


图 13 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料的三电极超级电容器性能: (a) 循环伏安曲线, (b) 根据循环伏安曲线计算的比容量, (c) 恒流充放电曲线, (d) 交流阻抗图谱^[65]

Fig. 13 The electrochemical performance of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ hybrid in three electrode supercapacitor: (a) CV curves, (b) specific capacities versus scan rates, (c) GCD curves, (d) Nyquist plot^[65]

4 结 语

作为具有复杂层次结构的功能材料的一般构建策略, “遗态”的概念可以扩展到广泛的天然材料, 而不管其主要成分如何。关于材料科学、生物学、化学和物理学等交叉学科研究越来越多, 两个重要问题始终处于最前沿。第一个目标是寻求和完善关键的生物结构, 在生物学发展和数学模拟一些启示的帮助下, 微观结构中的关键和独特特征应根据结构要求进行确定。第二个目标是为这些生物模板寻找匹配的组件和合适的合成途径, 以满足特定的应用。

然而, 除了将封闭的生物结构复制成功能材料的困难之外, 这些新型材料还存在 2 个主要挑战。不幸的是,

这些自然工程结构的优点也可能是它们的缺点。自然物种进化和优化这些结构以在自然选择中生存, 而不是满足人类需求。这表明可能需要对原始生物结构进行适当修改。由于目前很难通过基因工程实现这一目标, 因此一些关于刺激响应性遗态材料的研究试图从材料科学的角度对结构进行修改^[65-68]。虽然这些努力在某种程度上产生了全面的影响, 但仍然需要在方法学上实现大幅度的飞跃, 以便精确直接地修改亚微米级别结构的关键特征。

第二个主要挑战在于制定用于精确批量生产这些材料的多功能战略。这个缺点是由于各个生物结构的多样性及其在大小和数量上的限制所导致的。虽然相同类型的单个生物单元的功能是可重复的, 但它们都不是完全

相同的^[69]。自然物种在自我重复其结构方面确实具有一定的耐受性,这在一些应用中可以忽略,例如光捕获和 SERS。然而,对于由结构支配的一些其他精确应用,这种轻微的形态不一致将在性能中产生影响。而且,相对小的尺寸和数量的生物结构限制了它们的广泛应用。为了解决这 2 个问题,最近报道了基于压印过程的尝试。例如,蝶翅鳞片的 Fe/C 复制品被用作二次模板,并且大规模地再现了仿生蝴蝶翅膀鳞片结构。尽管通过第二次压印产生的微结构不如来自原始鳞片的微结构完美,但它是消除遗态材料的形态变化和尺寸限制的第一步。

其他挑战包括如何进一步将遗态材料作为构建块集成到其他系统中,这将大大扩展其在这些自然灵感材料中的应用。由具有不同自然结构的各种材料组成的系统可在不久的将来组成独特的装置。总而言之,遗态材料可能会打开一条独特而强大的制备功能材料的捷径。该方法最终可以生产光学、磁性和电气设备或组件,作为广泛的分层系统的构建模块。此外,这些材料也促进了新现象的发现与新机理的提出,并为新材料的设计、制备提供了理论依据与前瞻性的实现途径。

参考文献 References

- [1] Zhang D, Sun B H, Fan T X. *Science in China* [J], 2014, 47(4): 470–478.
- [2] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. *Nature* [J], 2007, 448(7151): 338–U4.
- [3] Parker A R, Townley H E. *Nature Nanotechnology* [J], 2007, 2(6): 347–353.
- [4] Sanchez C, Arribart H, Guille M M G. *Nature Materials* [J], 2005, 4(4): 277–288.
- [5] Biro L P, Vigneron J P. *Laser & Photonics Reviews* [J], 2011, 5(1): 27–51.
- [6] Potyrailo R A, Ghiradella H, Vertiatchikh A, et al. *Nature Photonics* [J], 2007, 1(2): 123–128.
- [7] Vukusic P, Hooper I. *Science* [J], 2005, 310(5751): 1151–1151.
- [8] Liu H, Zhao Q B, Zhou H, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2011, 13(23): 10872–10876.
- [9] Yin C, Zhu S, Chen Z, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(29): 8367–8378.
- [10] Yan R, Chen M, Zhou H, et al. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 1–11.
- [11] Tian J, Zhang W, Gu J, et al. *Nano Energy* [J], 2015, 17: 52–62.
- [12] Pris A D, Utturkar Y, Surman C, et al. *Nature Photonics* [J], 2012, 6(3): 195–200.
- [13] Miyako E, Sugino T, Okazaki T, et al. *ACS Nano* [J], 2013, 7(10): 8736–8742.
- [14] Fang J, Gu J, Liu Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(23): 19649–19655.
- [15] Liu X, Sun C H, Jiang P. *Chemistry of Materials* [J], 2010, 22(5): 1768–1775.
- [16] Deng Y, Huang W, Chen X, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2008, 10(5): 810–813.
- [17] Nagpal P, Han S E, Stein A, et al. *Nano Letters* [J], 2008, 8(10): 3238–3243.
- [18] Lee J H, Lee J C W, Leung W, et al. *Advanced Materials* [J], 2008, 20(17): 3244–3247.
- [19] Wang R, Wang C, Cai W B, et al. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(16): 1845–1848.
- [20] Bao Z, Ernst E M, Yoo S, et al. *Advanced Materials* [J], 2009, 21(4): 474–478.
- [21] Garrett N L, Vukusic P, Ogrin F, et al. *Journal of Biophotonics* [J], 2009, 2(3): 157–166.
- [22] Tan Y, Gu J, Zang X, et al. *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2011, 50(36): 8307–8311.
- [23] Tan Y, Zang X, Gu J, et al. *Langmuir* [J], 2011, 27(19): 11742–11746.
- [24] Tan Y, Gu J, Xu L, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22(8): 1578–1585.
- [25] He D, Hu B, Yao Q F, et al. *ACS Nano* [J], 2009, 3(12): 3993–4002.
- [26] Choi D, Choi Y, Hong S, et al. *Small* [J], 2010, 6(16): 1741–1744.
- [27] Huang Z, Meng G, Huang Q, et al. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(37): 4136–4139.
- [28] Zhao Y, Zhang X J, Ye J, et al. *ACS Nano* [J], 2011, 5(4): 3027–3033.
- [29] Song F, Su H, Chen J, et al. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(3): 1121–1126.
- [30] Jeon H C, Jeon T Y, Shim T S, et al. *Small* [J], 2014, 10(8): 1490–1494.
- [31] Wu L, Wang W, Zhang W, et al. *Npg Asia Materials* [J], 2018, 10: 1–11.
- [32] Li X, Fan T, Zhou H, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19(1): 45–56.
- [33] Zhou H, Li X, Fan T, et al. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(9): 951–956.
- [34] Zhou H, Ding L, Fan T, et al. *Applied Catalysis B-Environmental* [J], 2014, 147: 221–228.
- [35] Tong Z, Yang D, Li Z, et al. *ACS Nano* [J], 2017, 11(1): 1103–1112.
- [36] Shimon E, Rav-Hon O, Ohad I, et al. *Plant Cell* [J], 2005, 17(9): 2580–2586.
- [37] Himmel M E. *Science* [J], 2007, 316(5827): 982–982.
- [38] Koch K, Bhushan B, Barthlott W. *Progress in Materials Science* [J], 2009, 54(2): 137–178.
- [39] Sevilla M, Fuertes A B. *Carbon* [J], 2006, 44(3): 468–474.
- [40] Liang C, Li Z, Dai S. *Angewandte Chemie-International Edition* [J],

- 2008, 47(20): 3696–3717.
- [41] Wang D W, Li F, Liu M, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2008, 47(2): 373–376.
- [42] Fu R W, Li Z H, Liang Y R, *et al.* *New Carbon Materials* [J], 2011, 26(3): 171–178.
- [43] Shopsowitz K E, Hamad W Y, MacLachlan M J. *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2011, 50(46): 10991–10995.
- [44] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2011, 23(42): 4828–4850.
- [45] Li Y, Zhu S, Liu Q, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(6): 2766–2773.
- [46] Liu Y, Liu Q, Gu J, *et al.* *Carbon* [J], 2013, 64: 132–140.
- [47] Li Y, Fu Z Y, Su B L. *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22(22): 4634–4667.
- [48] Sevilla M, Fuertes A B. *Chemical Physics Letters* [J], 2010, 490(1–3): 63–68.
- [49] Vrieling E G, Beelen T P M, Van Santen R A, *et al.* *Journal of Biotechnology* [J], 1999, 70(1–3): 39–51.
- [50] Fuhrmann T, Landwehr S, El Rharbi-Kucki M, *et al.* *Applied Physics B-Lasers and Optics* [J], 2004, 78(3–4): 257–260.
- [51] Losic D, Mitchell J G, Voelcker N H. *Advanced Materials* [J], 2009, 21(29): 2947–2958.
- [52] Sumper M, Brunner E. *Advanced Functional Materials* [J], 2006, 16(1): 17–26.
- [53] Hopkinson B M, Dupont C L, Allen A E, *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2011, 108(10): 3830–3837.
- [54] Liu J, Antonietti M. *Energy & Environmental Science* [J], 2013, 6(5): 1486–1493.
- [55] Chandrasekaran S, Macdonald T J, Gerson A R, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(31): 17381–17387.
- [56] Shen T W, Tsai M H, Lai Y S, *et al.* *Optical and Quantum Electronics* [J], 2017, 49(9): 17381–17387.
- [57] Fang J, Liu Q, Zhang W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(34): 17817–17821.
- [58] Raymundo-Piñero E, Cadek M, Béguin F. *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19(7): 1032–1039.
- [59] Kang D, Liu Q, Gu J, *et al.* *ACS nano* [J], 2015, 9(11): 11225–11233.
- [60] Schnepf Z. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52(4): 1096–1108.
- [61] Pawar S N, Edgar K J. *Biomaterials* [J], 2012, 33(11): 3279–3305.
- [62] Lee K Y, Mooney D J. *Progress in Polymer Science* [J], 2012, 37(1): 106–126.
- [63] Kang D, Liu Q, Chen M, *et al.* *ACS nano* [J], 2015, 10(1): 889–898.
- [64] Wang N, Liu Q, Kang D, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(25): 16035–16044.
- [65] Zang X, Ge Y, Gu J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(36): 13913–13919.
- [66] Peng W, Zhu S, Wang W, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22(10): 2072–2080.
- [67] Zang X, Tan Y, Lv Z, *et al.* *Sensors and Actuators B-Chemical* [J], 2012, 166: 824–828.
- [68] Yang Q, Zhu S, Peng W, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7(6): 4911–4918.
- [69] Jorgensen M R, Bartl M H. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(29): 10583–10591.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人张 荻

张 荻: 男, 1957 年生, 上海交大材料学院教授、博士生导师, 教育部“长江学者奖励计划”材料学科特聘教授, 金属基复合材料国家重点实验室主任, 国家 973 计划“先进金属基复合材料制备科学”首席科学家。主要研究方向为金属基复合材料及仿生遗态复合材料制备科学。先后主持国家“973”、“863”、国家自然科学基金重点项目等课题;

发表 SCI 论文 340 余篇, H-index 为 51, SCI 他引 9000 余次; 出版学术专著 4 部。获国家自然科学二等奖 1 项, 上海市自然科学奖一等奖 2 项、二等奖 1 项(排名均为第一), 上海市科学技术进步一等奖 1 项(排名第二), 上海市教学成果二等奖 1 项(排名第一); 指导研究生获全国优秀博士论文 2 篇。兼任中国复合材料学会常务理事、金属基及陶瓷基复合材料专业委员会主任, 国际期刊 *Composites Science and Technology* 编委, 《复合材料学报》副主编, 《金属学报》、《科学通报》编委。