

材料的过程仿生制备技术研究进展

王荣杰^{1,2}, 解晶晶^{1,2}, 平航^{1,2}, 邹朝勇^{1,2}, 王堃^{1,2}, 雷丽文^{1,2}, 傅正义^{1,2}

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000)

摘要:“材料的过程仿生制备技术”是一种从自然物质精妙的结构形成过程中得到启示、找到灵感, 发展材料的合成与制备新技术。本文结合近年来“材料的过程仿生制备技术”的发展现状, 围绕自然制造过程及自然制造过程-生物结构的关系, 从生物矿化启示的合成与制备、光合作用启示的合成、光合作用和生物矿化相结合的合成与制备等方面综述了该方向现有的研究工作。最后, 对“材料的过程仿生制备技术”的研究目标进行了总结, 并对其发展趋势进行展望。

关键词: 生物矿化; 光合作用; 过程仿生

中图分类号: TB391 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0303-15

网络出版时间: 2023-01-17



Research Progress on Bioprocessing-Inspired Fabrication Technology of Materials

WANG Rongjie^{1,2}, XIE Jingjing^{1,2}, PING Hang^{1,2}, ZOU Zhaoyong^{1,2}, WANG Kun^{1,2}, LEI Liwen^{1,2}, FU Zhengyi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441000, Hubei, China)

Abstract: Bioprocessing-inspired fabrication technology of materials is inspired by a subtle structure formation process of natural materials, which is a developing technology for materials synthesis and preparation. This review introduced recent development on the bioprocessing-inspired fabrication technology of materials around the bio-processing and the relationship between bio-processing and bio-structure. The existing related research work was represented from the aspects of bio mineralization-inspired synthesis and preparation, photosynthesis-inspired synthesis, and synthesis and preparation of a combination of photosynthesis and bio mineralization. In addition, the research objectives of bioprocessing-inspired fabrication technology of materials were also summarized, and the development trend was prospected as well.

Keywords: bio mineralization; photosynthesis; bioprocessing-inspired

仿生材料是近 20 年里材料科学研究的热点^[1-5]。主要思想和方法是: 发现和研究自然物质特殊或者有意义的结构和功能, 然后通过各种制备手段获得类似结构的材料, 进而得到类似的功能。例如: 贝壳珍珠层是由无机物质和有机物质组成的“砖-泥”叠层结构, 表现出很好的韧性。Munch 等^[2]采用冷冻凝胶成型和热压方法, 得到类似于贝壳珍珠层微结构的 Al₂O₃/PMMA 层状复合材料, 如图 1 所示,

该方法制备出了高韧性的陶瓷复合材料, 其断裂韧性大于 30 MPa·m^{1/2}。人牙釉是另一种形式的复杂叠层结构, 每一层内部又具有纳米柱阵列微结构, 这一复杂的微结构赋予了人牙釉高的硬度和弹性模量。Yeom 等^[3]仿照人牙釉的这种精妙微结构, 制备出 ZnO 纳米柱阵列/叠层堆积复杂结构, 如图 1 所示, 合成材料的静态和动态力学性能与天然牙釉质相近。

收稿日期: 2022-11-17。 修订日期: 2022-11-27。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51832003, 52003212)。

第一作者: 王荣杰(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 解晶晶(1985—), 女, 博士, 副研究员;

傅正义(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-17. Revised date: 2022-11-27.

First author: WANG Rongjie (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: rjwang@whut.edu.cn

Correspondent author: XIE Jingjing (1985—), female, Ph.D., Associate Professor;

FU Zhengyi (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: crystalplane413@163.com; zyfu@whut.edu.cn

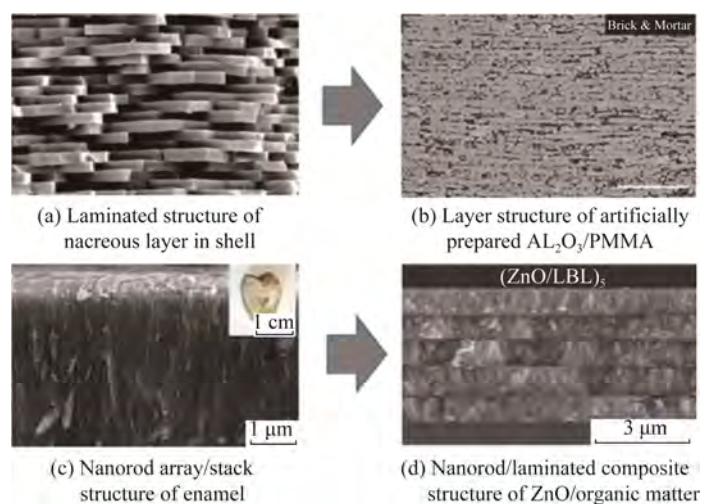


图1 仿贝壳珍珠层的层状结构和仿牙釉的纳米柱阵列/叠层堆积复杂结构^[2-3]

Fig. 1 Layered structure of the nacreous layer of imitation shell and the composite structure of nanorod array/stack of imitation enamel^[2-3]

制备加工、结构、性能和服役性能称之为材料科学与工程 4 个基本要素。实际上，自然界生物物质世界具有类似的 4 要素。仿生材料是学习自然生物结构、或者生物结构-性能的关系，采用实验室技术获得类似的结构，从而得到类似的性能。

自然物质的结构形成过程是数十亿年进化和自然选择的结果。通常，自然物质可以在室温下完成结构形成过程，生长出精妙的微结构，得到独特的功能。而在现代工业中，类似性能的材料制备方法往往需要高温等条件。例如，自然界贝壳的生长和高温炉烧结陶瓷的比较。贝壳生长过程是一个生物物质参加的矿化过程，由 β -几丁质、富天冬氨酸糖蛋白、蚕丝蛋白等按规则组成的特殊蛋白指导了贝壳矿化的结构形成过程，最终得到 95% 的无机物质和 5% 的有机物质组成的“砖-泥”叠层结构，具有优异的力学性能，尤其是

好的韧性^[6]。另一个例子是鲨鱼牙的生长过程，鲨鱼牙的生长和替换极为频繁，替换频率约为 10 多天，据统计^[7]，一条鲨鱼在 10 年的寿命里替换 20 000 颗牙齿。虽然对自然物质的结构有了大量研究，但自然物质的结构形成过程仍然存在有许多问题。另一方面，材料科学家应该可以从自然物质的结构形成过程中学习一些有用和独特的东西，从而促进材料合成与加工技术的研究。因此，通过学习自然物质精妙的结构形成过程，Fu 等^[8-14]发展了一种材料的制备新技术，一个新的研究方向“Bioprocessing-inspired fabrication”(材料的过程仿生制备技术)。其主要思想和方法是“从自然物质的结构形成过程中得到启示、找到灵感，发展材料的合成与制备新技术”。“材料的过程仿生制备技术”学习的是生物制造过程、或者生物制造过程-结构的关系，如图 2 所示。

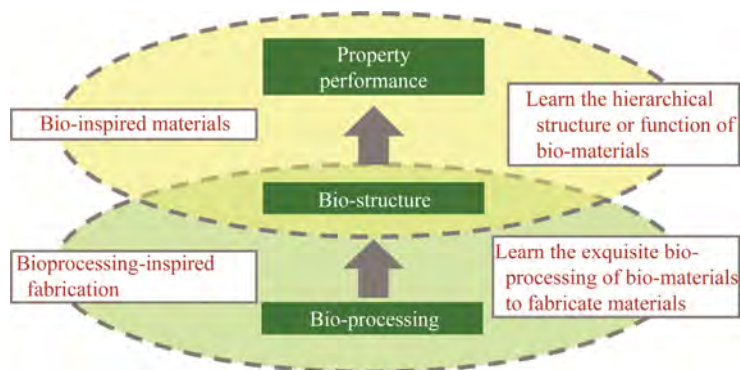


图2 “材料的过程仿生制备技术”学习生物制造过程、或者生物制造过程-结构的关系

Fig. 2 Bioprocessing-inspired fabrication technology of materials learns bio-processing, or relationship between bio-processing and bio-structure

本工作针对“材料的过程仿生制备技术”的研究方向,围绕生物制造过程及自然制造过程-生物结构的关系,介绍了生物矿化启示的合成与制备、光合作用启示的合成、光合作用和生物矿化相结合的合成与制备等技术的研究进展。最后,总结了“材料的过程仿生制备技术”的研究目标,并对发展趋势进行展望。

1 生物矿化启示的合成与制备

1.1 蛋白限域空间内无机材料的合成及矿化机制研究

胶原蛋白是骨组织的重要组成部分,因其原胶原分子独特的组装方式,赋予了胶原沿其长轴方向周期性排列的条带结构。每个条带结构包含 40 nm 的空缺区域和 27 nm 的重叠区域。在这类限制性空

间的作用下,无机材料可在胶原内部取向沉积。Ping 等^[15]发现碳酸锶无机材料在胶原内部生长会生成兆帕级的机械应力,如图 3 所示。在此过程中碳酸锶前驱体会首先附着在胶原组织表面,然后逐渐扩散至内部,最终实现胶原组织的完全矿化。通过改变溶液的组分,发现只有在实现胶原纤维内矿化的前提下才能产生机械应力。借助同步辐射小角 X 射线散射证实矿化过程中胶原的周期结构会收缩。因为胶原纤维内矿化是矿物取代水分子的过程(脱水干燥过程),这会导致胶原分子的收缩;同时将收缩力传递至碳酸锶晶体,使其处于压应力状态。广角 X 射线散射结果也证实了晶体处于压应力状态。这为揭示生物矿物内预应力的起源提供了直接证据,也为制造人工预应力新材料提供了新思路。

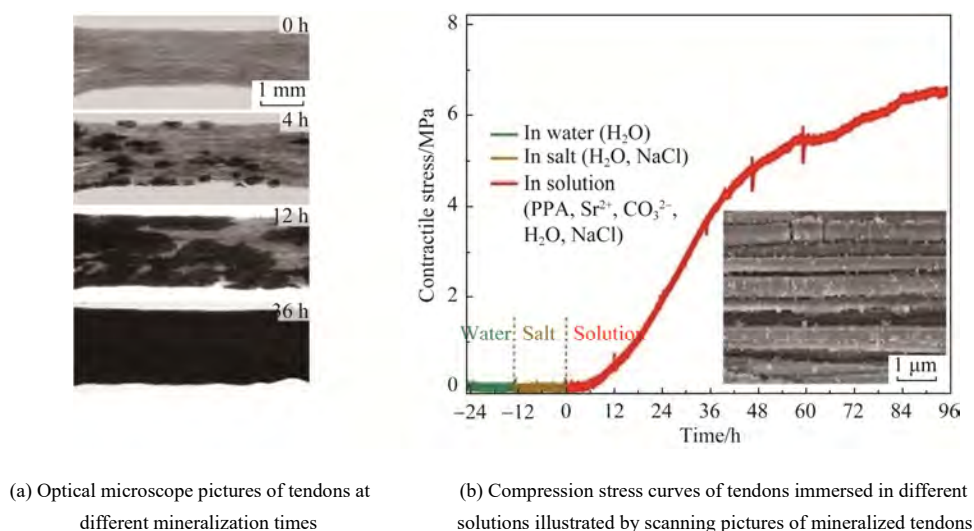
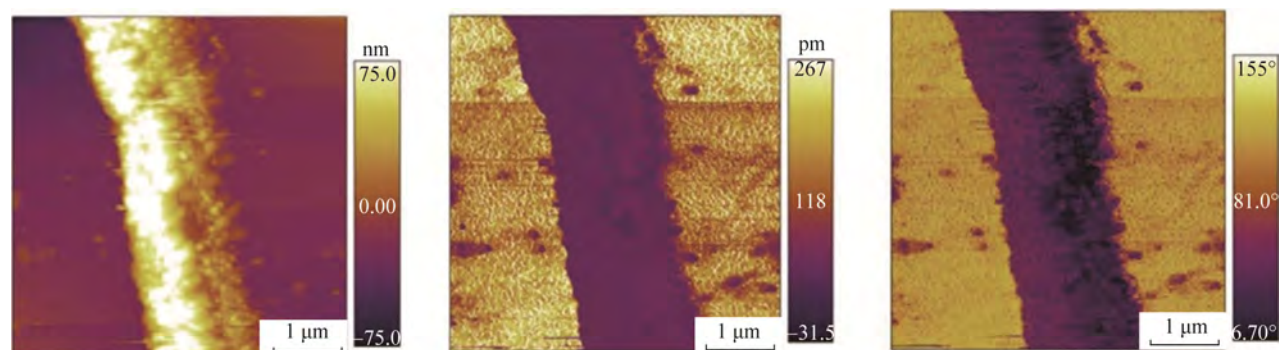


图 3 肌腱矿化产生力^[15]
Fig. 3 Tendon mineralization force^[15]

此外, Fang 等^[16]发现实现了碳酸锶矿化的胶原薄膜显示出良好的压电性能,含有有序碳酸锶纳米晶体的单根矿化胶原纤维具有良好的弹性和逆压电响应。如图 4 所示,其有效压电系数为 3.45 pm/V,高于纯胶原(1.12 pm/V)和纯碳酸锶晶体(0.092 pm/V)。此外,由碳酸锶矿化胶原薄膜组装的柔性器件在压缩应力下的开路电压为 1.2 V,在弯曲模式下的循环短路电流为 80 nA。基于这些优点,碳酸锶矿化胶原薄膜器件有可能为微型驱动器和电子皮肤传感器提供应用前景。

另一方面, Fang 等^[17]在体外实现了氟化钙纳米晶体在胶原纤维限域空间内的周期性有序矿化,并深入研究了矿化机制: 1) 酸性聚合物诱导形成了液相无定形氟化钙前驱体; 2) 无定形相吸附在空缺区

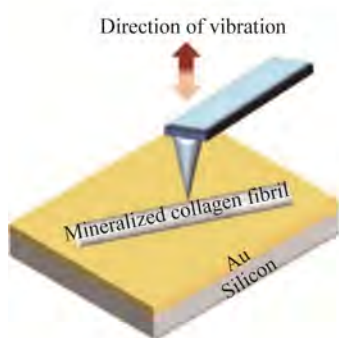
域并逐渐渗透到胶原纤维中,沿胶原长轴方向转变为取向排列的纳米晶体; 3) 随后,重叠区域被无定形相填充并通过固相二次成核机制也转变为有序排列的晶体。借助单根胶原纤维矿化的原理,火鸡腿肌腱成功在体外矿化。纳米晶体与原胶原分子在纳米尺度上的相互作用使得矿化胶原纤维具有良好的柔韧性,并且矿化的肌腱也具有很好的拉伸强度[最终拉伸性能为(13.8±2.5) MPa、Young's 模量为(435.3±102.5) MPa]。另外,研究结果还发现氟化钙前驱体首先在胶原薄膜上“非均相成核”形成很多小矿化区域,它们再向四周扩散逐渐覆盖薄膜整体。矿化位点的生长遵循反应限制行为,动力学速率为 0.27 μm/min。最后,具有定向纳米晶体的矿化胶原薄膜可以促进成骨细胞的增殖^[18]。



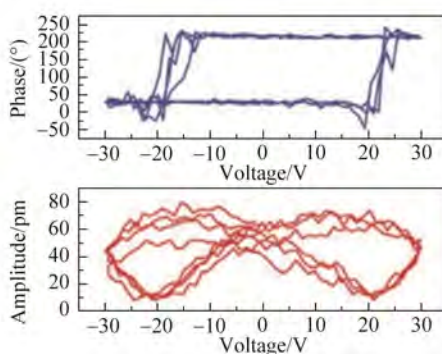
(a) AFM morphology of single mineralized collagen fiber

(b) Amplitude

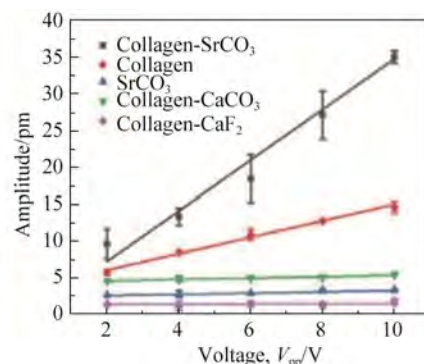
(c) Phase images of a single mineralized collagen fiber



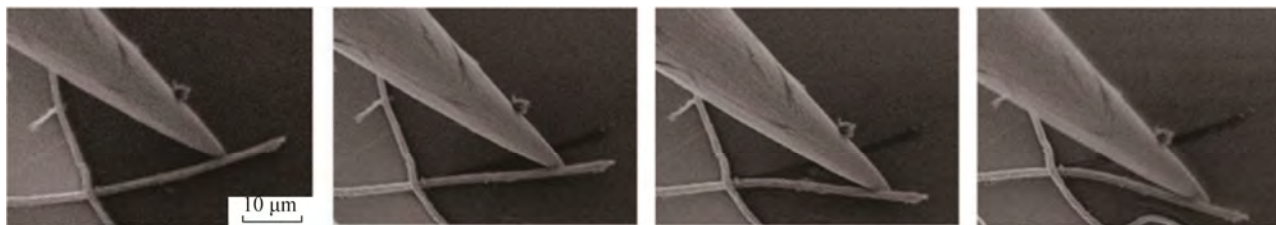
(d) Piezoelectric microscope test diagram



(e) Amplitude piezoelectric butterfly curve (bottom) and phase hysteresis loop (top)



(f) Amplitude voltage curves of mineralized collagen fibers, primitive collagen fibers and pure strontium carbonate crystals



(g) Scanning electron microscope image of flexible bending of single mineralized collagen fiber (scale bar, 10 μm)

图4 碳酸锶矿化胶原纤维的压电响应与柔性^[16]Fig. 4 Piezoelectric response and flexibility of strontium carbonate mineralized collagen fibers^[16]

1.2 基于天然生物平台材料室温制备及机理研究

自然界中的生物体是一个个神奇的“材料合成工厂”。它们作为生物矿物的生长和形成摇篮，其作用和功能在大多数的情况下都无法被单个或多个蛋白质、细胞等有机质完全替代。受天然珍珠形成过程的启发，Xie 等^[8]将生产珍珠的活体蚌作为生物矿化平台，实现了具有等级孔结构的氮掺杂 TiO₂ 光催化剂的室温合成。为了进一步扩展了生物活体合成的无机材料种类：从单一的无机相向复合材料扩展，Chi 等^[19]利用活体蚌室温下合成了两相均匀分布的纳米 SnO₂/氧化石墨烯复合材料，该结构具有高负载量和良好均匀性，如图 5 所示。此外，所得 SnO₂/氧化石墨烯复合材料作为锂离子电池的负极材料，

展现出优异的储锂性能(0.1 A/g 电流密度下循环 200 圈后放电比容量为 1 086 mA·h/g)。该方法证实了功能复合材料室温合成的可行性和应用价值，有利于无机材料合成方法的拓展。

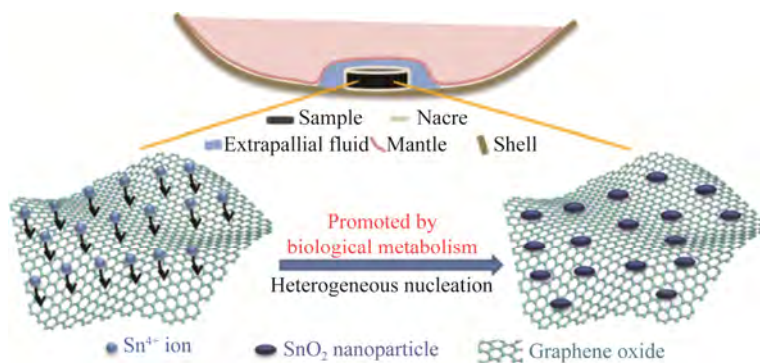
1.3 生长因子、生物环境和离子传输速度等对矿化过程的影响

1.3.1 无机离子对生物矿化过程的调控机制研究。

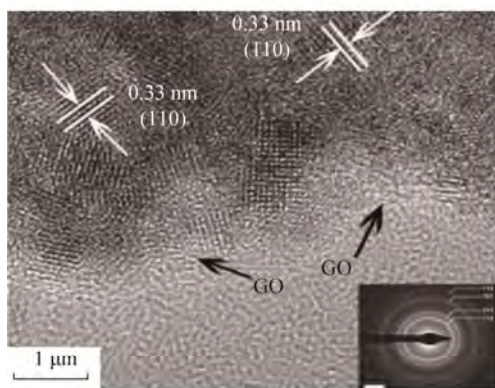
生物体内碳酸钙矿物形成通常是以无定形碳酸钙为前驱体转化形成的，且无机离子如镁离子、磷酸根离子和细胞内、外蛋白等对碳酸钙结晶过程有显著的调控作用。Zou 等^[20]研究了磷酸根离子对无定形碳酸钙结晶过程的调控机制。发现磷酸根离子能诱导形成比纯的无定形碳酸钙更稳定的富含磷酸根离子

的无定形相,且磷酸根离子能抑制球霏石的溶解和方解石晶体的生长,从而显著延长无定形碳酸钙的转化进程。此外,磷酸根离子能促进无定形碳酸钙通过颗

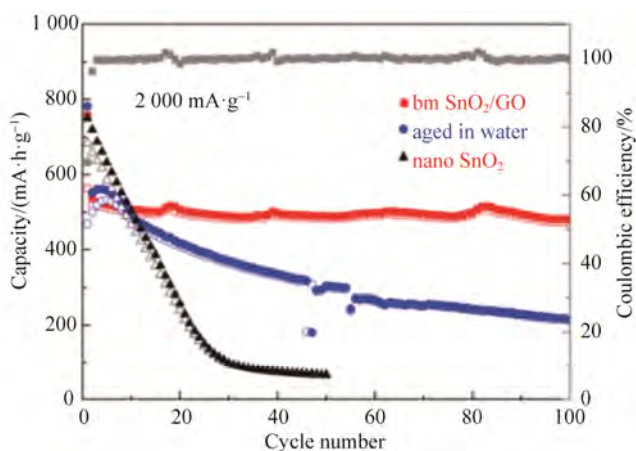
粒聚集这种非经典结晶机理的方式转化生成碳酸钙单晶,该碳酸钙单晶表面由高度取向排列的纳米棒组成,而内部含有大量纳米孔洞,如图 6 所示。



(a) Schematic diagram of formation process of tin oxide/graphene oxide complex *in vivo*



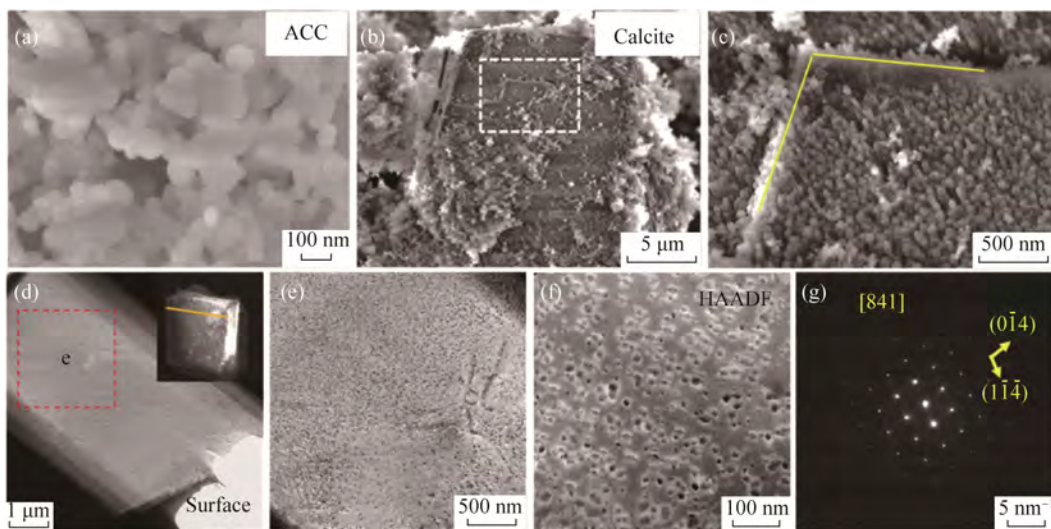
(b) High resolution transmission electron microscope images of composite structures



(c) Cyclic performance characterization of lithium battery

图 5 活体蚌指导的氧化锡/石墨烯复合材料的室温合成^[19]

Fig. 5 Room temperature synthesis of tin oxide/graphene composite guided by living clam^[19]



Scanning electron microscopy of (a) ACC and (b-e) Calcite; (d-f) TEM image and (g) electron diffraction image of calcite ultrathin section.

图 6 无定形碳酸钙(ACC)纳米颗粒在磷酸根离子作用下通过颗粒聚集的方式转化成方解石单晶^[20]

Fig. 6 Amorphous calcium carbonate (ACC) nanoparticles are transformed into single crystals of calcite by particle aggregation under the action of phosphate ions^[20]

1.3.2 机械力诱导羟基磷灰石/海藻酸钠类骨有序结构的形成。机械力的刺激在生物组织发育过程中起着重要作用,包括细胞的尺寸,形状,位置以及基因表达,这与组织形态的形成密切相关。因此,受哺乳动物骨骼和骨骼肌高度有序的等级结构形成过程的启发,Wan等^[21]利用引入机械力的刺激诱导,

发展了一种一步旋涂法制备了高度有序的一类骨结构纤维。该纤维有沿着长度方向的紧密堆积的海藻酸钠纤维束和均匀、有序嵌在其中的羟基磷灰石纳米线组成,如图7所示。机械拉伸性能测试表明该纤维性能突出(弹性模量:4.3 GPa,抗拉强度:153.8 MPa),优于诸多报道的类骨材料。

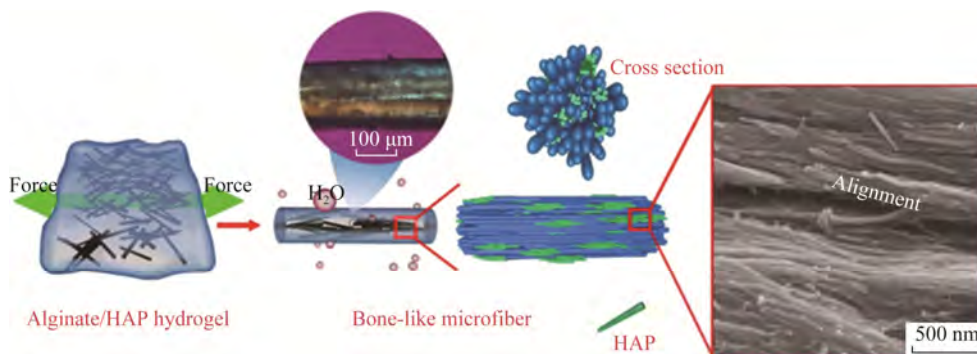
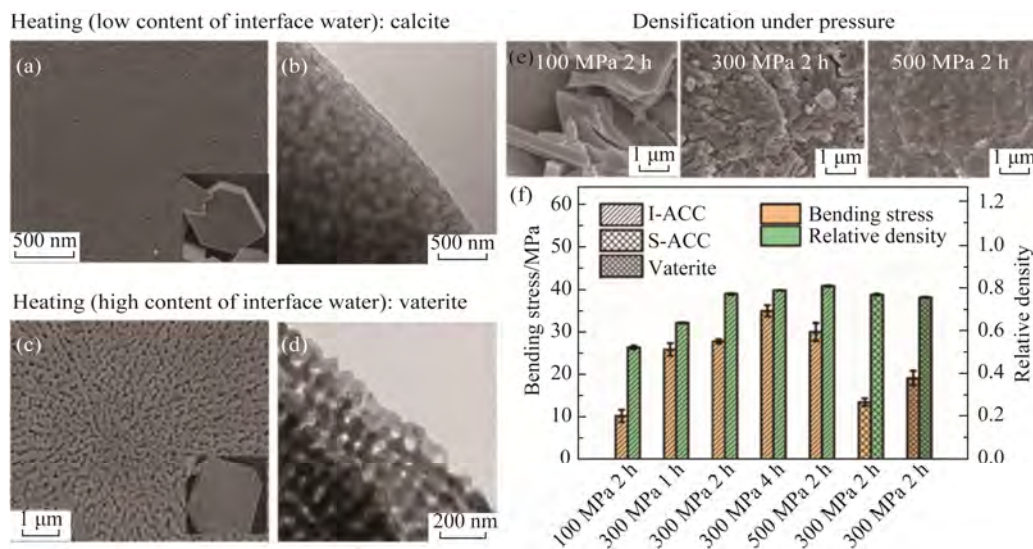


图7 机械力诱导有序结构形成示意图^[21]

Fig. 7 Schematic diagram of orderly structure formation induced by mechanical force^[21]

1.3.3 界面水对无定形碳酸钙结晶以及致密化的调控机制研究。无脊椎生物体内的碳酸钙坚硬矿物往往是由无定形碳酸钙为前驱体形成的。在此过程中,水起到了至关重要的作用。Wang等^[22]设计合成出了一种大尺寸、高比表面积、存在纳米孔结构的新型无定形碳酸钙,着重研究了界面水在无定形碳酸钙结晶以及致密化过程中的作用,如图8所示。

结果表明,在加热或压力作用下,无定形碳酸钙的结晶过程并非取决于其内部的总含水量,而是由无定形碳酸钙释放出来的界面水以及界面水的分布来调控。此外,以此无定形碳酸钙为前驱体,不仅制备出了高比表面积($53 \text{ m}^2/\text{g}$)的单晶方解石,而且还在压力诱导下于室温制备出了致密的块体球霏石材料。



(a) SEM and (b) TEM images of calcite obtained under the condition of low interfacial water. (c) scanning electron microscopy and (d) transmission electron microscopy of vaterite obtained under the condition of high interfacial water. (e) Section topography of vaterite and (f) changes of bending strength and relative density with pressure under different pressures.

图8 无定形碳酸钙在加热时不同含量界面水的条件下结晶以及压力作用下的致密化^[22]

Fig. 8 Crystallization of amorphous calcium carbonate under the condition of different contents of interfacial water during heating and densification under pressure^[22]

1.3.4 不同生物环境对无定形磷酸钙转化的调控机制研究。自然界中的生物矿物大多具有从微观到宏观多级结构, 如骨骼。近年来, 有研究结果表明^[23], 骨骼形成初期由无定型磷酸钙为前驱体沉积在胶原框架上, 逐渐转化成磷酸钙晶体。围绕模拟磷酸钙在骨骼形成过程中如何转化这一问题, Huang 等^[24]设计了以丝素膜作为生物支架, 无定型磷酸钙为前驱体, 在 3 种不同的模拟生物环境中诱导无定型磷酸钙的转化, 即 PBS 溶液浸泡诱导, 酶液浸泡诱导和细胞培养溶液。结果表明, 无定形磷酸钙在不同环境中的转化产物不同, 且溶液 pH, 丝素降解释放的氨基酸以及细胞培养过程中形成的代谢产物对矿物的转化

有较大影响。因此, 研究不同环境对矿物转化的影响可对后期合成有机无机复合材料提供一定的参考。

1.4 功能蛋白与重组蛋白对无机物矿化过程的调控机制研究

Huang 等^[25]利用具有模板作用的丝素蛋白膜作为矿化基质, 指导磷酸钙矿物的合成, 在室温下成功制备出具有层状多级结构的丝素-磷酸氢钙复合物, 如图 9 所示。其中, 丝素一方面诱导磷酸钙矿物晶体的形成, 另一方面作为大分子模板进一步诱导矿物晶体组装成更大尺度的复合结构。该研究为常温获得具有多级结构的有机-无机杂化材料提供一种有效的方法。

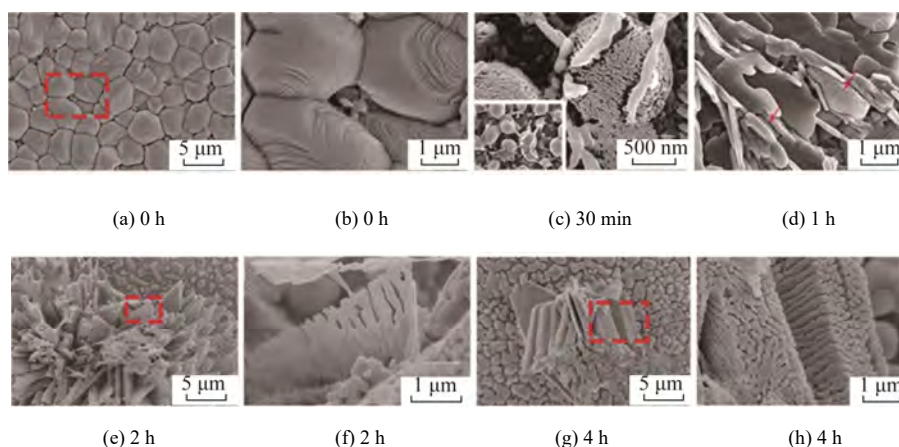


图 9 丝素膜诱导形成的具有多级结构的磷酸钙晶体形貌图^[25]

Fig. 9 Morphology of calcium phosphate crystal with multistage structure induced by silk fibroin membrane^[25]

1.5 基于矿化机制的无机材料制备技术的创新

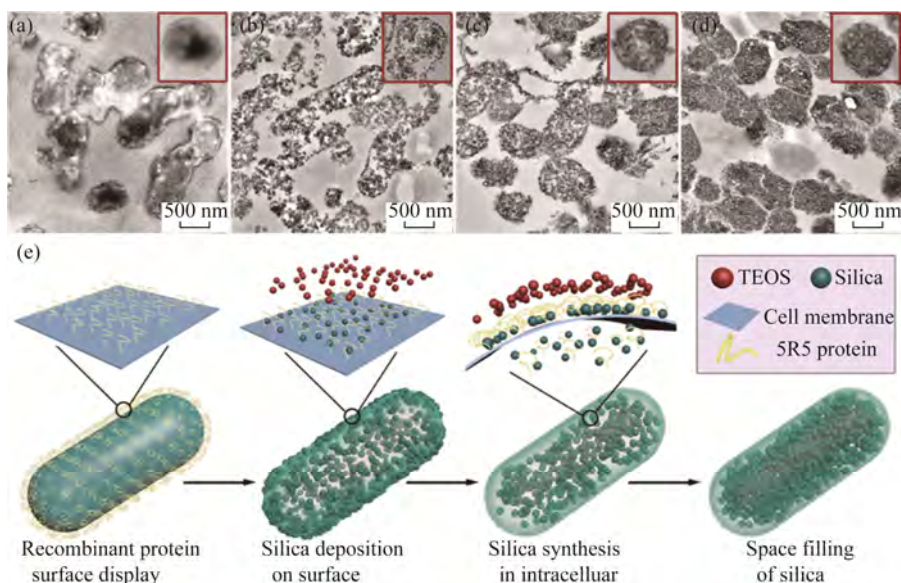
1.5.1 表面功能化细菌诱导杆状氧化硅的形成。生物矿物精细结构的形成得益于生物体内的具有生物矿化活性的蛋白质和有机基质构建的限域空间的协同作用。Ping 等^[26]基于该矿化机制开展了新的制备方法: 通过采用细菌表面展示技术, 在大肠杆菌表面展示具有酶催化活性的亲硅蛋白的功能域片段, 并将其作为模板用于合成单分散的杆状二氧化硅。研究发现蛋白在硅源水解聚合过程中呈现显著的构象变化, 并且不同氨基酸与硅源之间的静电作用和氢键作用影响材料结构的形成, 如图 10 所示。第一性原理计算在原子尺度证实了蛋白与硅源之间的界面反应。该材料在惰性气氛下热处理会转变为由纳米颗粒组成的二氧化硅杆状结构, 具有连续的介孔结构且颗粒表面包裹均匀碳层。作为锂电池负极材料, 这些结构特征有利于电子/离子的快速传输, 因此显示出优异的循环稳定性(0.5 A/g 电流密度下循环 500 圈放电比容量为 975.8 mA·h/g)。

此外, Zhu 等^[27]利用该技术进一步制备了由相互连通的硫化锡纳米片组成的棒状结构, 并在合成过程中揭示了硫化锡纳米片在细菌表面由外向内逐渐生长的过程, 对细菌生物模板诱导无机物的合成有了更深刻的认识。同时将材料惰性气氛热处理后通过原位包覆碳提高了导电性, 应用到锂离子电池材料中由于其独特的棒状结构也有效减少了循环过程中团聚现象, 最终达到了在 0.5 A/g⁻¹ 的电流密度下循环 200 圈后仍保持 655 mA·h/g 的放电比容量。

Zhang 等^[28]对大肠杆菌表面进行特异性蛋白展示和化学方法修饰, 成功将微米尺度的大肠杆菌包裹在碳酸钙晶体内部, 其中细菌含量(质量分数)高达 16%。同时, 研究发现无定形碳酸钙纳米颗粒的聚集结晶过程是碳酸钙/细菌复合矿物形成的关键。通过分子生物技术将绿色荧光蛋白质展示在大肠杆菌表面, 发现细菌均匀分布在碳酸钙颗粒内部; 并且包裹在碳酸钙中绿色荧光蛋白的荧光强度能稳定半年无衰减, 荧光寿命超过 1.2 μs。而通过离

子堆积过程形成的单晶方解石/细菌产物, 细菌只包裹在晶体表面, 该研究工作有望发展成一种可用

于存储和运输功能性客体物种的新型复合材料制备技术。



Section transmission diagram of bacteria silicification at 37 °C for different times (a) 0 h, (b) 16 h, (c) 32 h, (d) 48 h (the illustration corresponds to the cross-section of silicified bacteria), (e) Schematic diagram of biological silicification process of genetically modified bacteria.

图 10 基因改造的细菌诱导杆状氧化硅的形成过程^[26]

Fig. 10 Formation process of rod-shaped silica induced by genetically modified bacteria^[26]

1.5.2 噬菌体组装诱导氧化硅有序结构的形成。另一方面, Wan 等^[29]利用 M13 噬菌体(野生型)以肩并肩的方式自组装形成限域空间, 在室温下制备出多种形貌的氧化硅材料。将二氧化硅纳米线进一步包覆碳和热处理, 可获得具有高度取向纳米孔道和均匀碳包覆层的氧化硅/碳复合材料。作为锂离子电池负极材料, 表现出较好的循环性能和较高的能量密度(0.5 A/g 电流密度下循环 500 圈后放电比容量为 612 mA·h/g)。在上述工作基础上, Wan 等^[30]基于 M13 噬菌体的液晶组装特性, 利用毛细管限域蒸发诱导的方法, 制备出了毫米尺度且具有一致取向

向的手性向列相结构薄膜(ChM 13), 其厚度为 300 μm。毛细管中的各向异性蒸发和干燥过程促进了均匀手性向列相结构的形成。随后, 通过在 M13 噬菌体溶液中引入不同浓度氧化硅前驱体, 最终得到了有机-无机复合的手性向列相结构薄膜(ChM 13/Si), 如图 11 所示。且通过改变二氧化硅的含量还可实现薄膜的结构和力学性能可调: 随着氧化硅含量增大, 手性向列相结构的半螺距从 14.5 μm 减小到 5.5 μm, 并最终恢复到 8 μm; 弹性模量从 492 MPa 增加到 920 MPa; 硬度从 6.2 MPa 增加到 20.6 MPa。

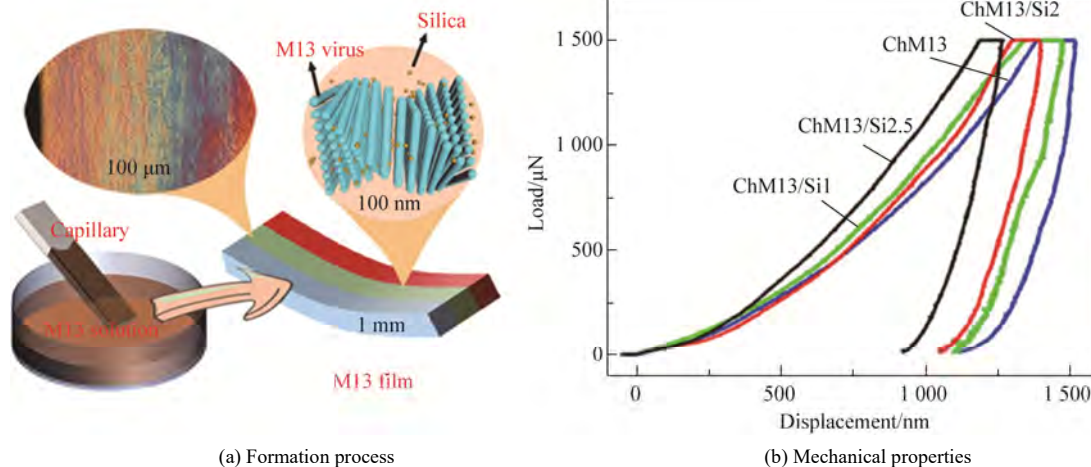


图 11 噬菌体/氧化硅复合薄膜^[30]

Fig. 11 Bacteriophage/silica composite film^[30]

1.6 生物微观增材制造过程启示的无机材料的合成与制备

1.6.1 牙釉质微观增材制造过程启示的无机材料制备。牙釉质是哺乳动物体内的最硬材料, 在循环冲击、振动、摩擦等条件下, 依然具有良好的完整性和耐久性, 对于制备具有高强度、高粘弹性能的材料有很大的启示作用。Wei 等^[31]通过层层组装, 制备了二氧化钛/壳聚糖/氧化石墨烯的有机-无机复合材料, 其硬度为 (1.56 ± 0.05) GPa,

Young's 模量为 (81.0 ± 2.7) GPa, 与天然人牙釉质力学性能相当。如图 12 所示, 在微观上, 该复合材料是由壳聚糖填充二氧化钛纳米棒阵列的缝隙和层间形成的多层柱状结构。这种有序结构受到一定程度的外力作用时, 填充的有机质壳聚糖会首先发生形变, 而周围的二氧化钛纳米棒阵列可以稳定住阵列中的壳聚糖, 从而避免了复合材料受力的整体区域受到破坏, 因而具备良好的粘弹性, 其损耗模量为 (0.76 ± 0.12) GPa。

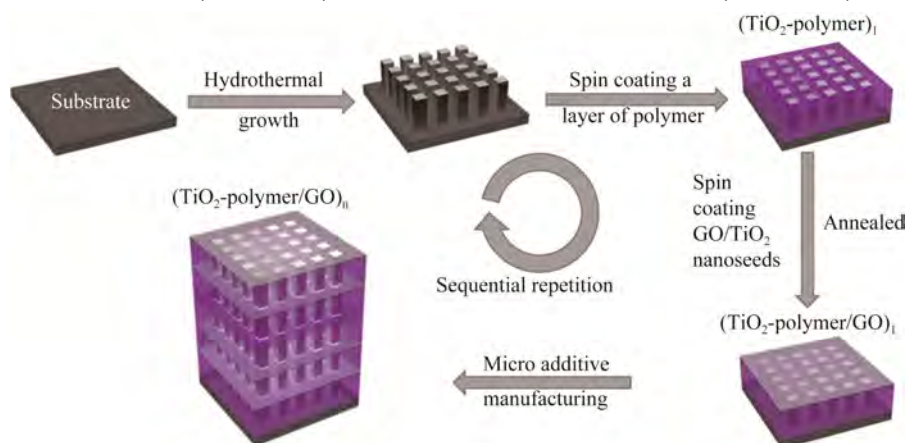
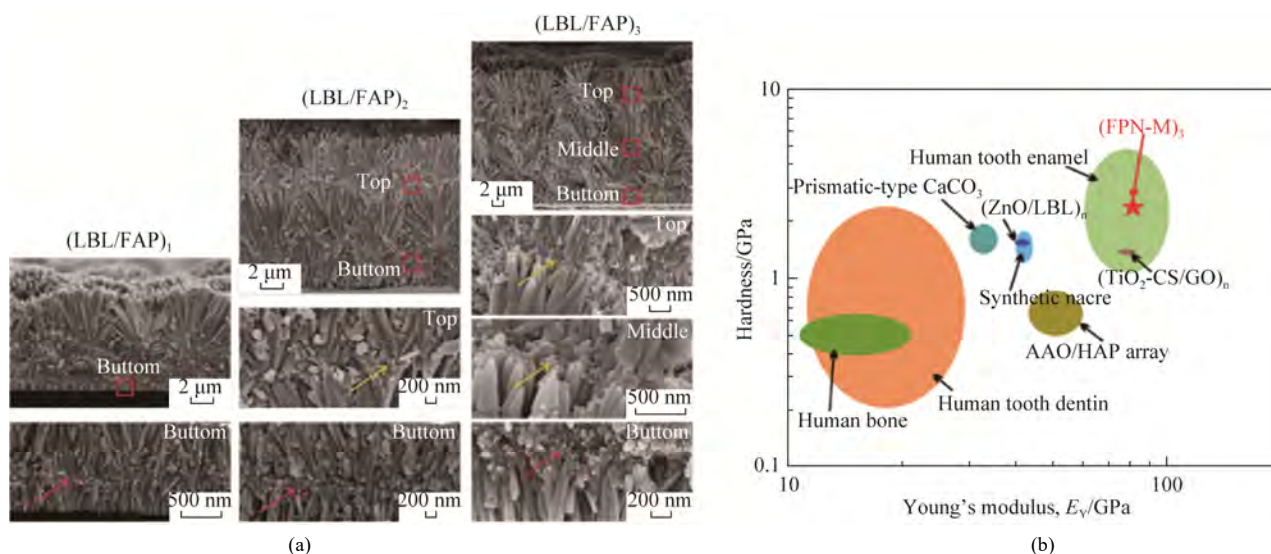


图 12 通过在 TiO_2 纳米棒阵列上逐层沉积聚合物基体, 合成牙釉质启发的多层有机-无机柱状薄膜的示意图^[31]

Fig. 12 Schematic diagram of synthesizing enamel inspired multilayer organic inorganic columnar films by depositing polymer matrix layer by layer on TiO_2 nanorod array^[31]

此外, Li 等^[32]进一步提出了一种仿生物过程启示的两步矿化法, 并引入镁离子优化阵列结构, 采用微观增材制造技术, 制备出 FAP/有机物纳米阵列复合材料。如图 13 所示, 在微观上, 该复合材料是由 PAA 和 PVP 填充氟磷灰石纳米棒阵列的缝隙和层间形成

的多层柱状结构, 其硬度为 (2.42 ± 0.05) GPa, Young's 模量为 (81.5 ± 2.7) GPa, 与天然牙釉质相当。粘弹性测试表明其损耗模量为 (0.65 ± 0.05) GPa。由于在镁离子调控下, 纳米阵列的有序度极大的提高, 使得复合材料表现出高透明度, 且在水下的透过率更高。



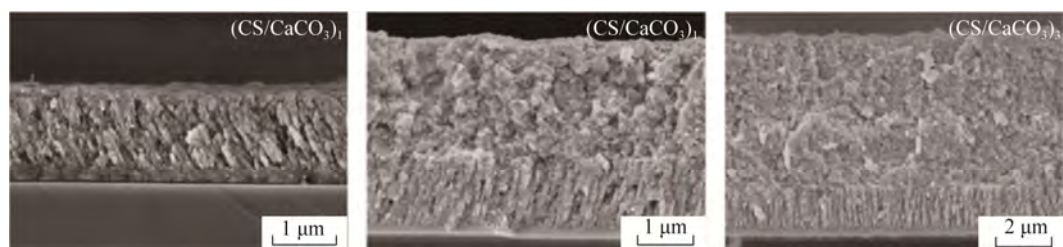
(a) Cross section scanning diagram of 1-3 layers of nano array composites (b) Comparison of the mechanical properties of the synthesized materials with other excellent bionic materials, natural enamel and other minerals

图 13 氟磷灰石纳米棒阵列的矿化合成和性能表征^[32]

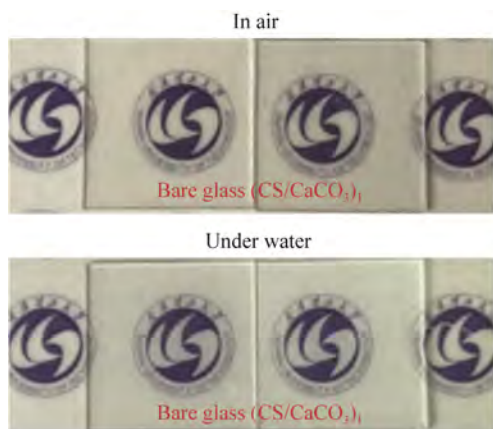
Fig. 13 Mineralized synthesis and performance characterization of fluorapatite nanorod arrays^[32]

1.6.2 珍珠层微观增材制造过程启示的无机材料制备。Li 等^[33]通过学习贝壳珍珠层的微观增材生长过程,在室温下合成出多层碳酸钙方解石薄膜,如图 14 所示。该复合材料的硬度和模量分别为 (2.35 ± 0.03) GPa 和

(58.1 ± 0.5) GPa, 这与珍珠层的机械性能相当。复合材料还具有优异的粘弹性能, 损耗模量为 (0.57 ± 0.09) GPa。此外, 由于高度有序的纳微结构, 复合材料具有极高的透明性和水下超疏油性能。

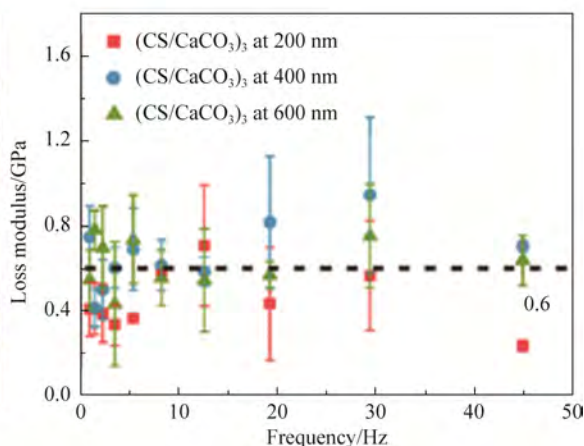


(a) Cross section scanning of 1-3 layers $(\text{CS}/\text{CaCO}_3)_n$ nanocomposites



(b) Optical photos of samples in

air (above) and underwater (below)



(c) Viscoelastic properties of $(\text{CS}/\text{CaCO}_3)_3$

nanocomposites: loss modulus frequency scatter plot

图 14 多层 CaCO_3 /壳聚糖纳米复合材料的合成和性能表征^[33]

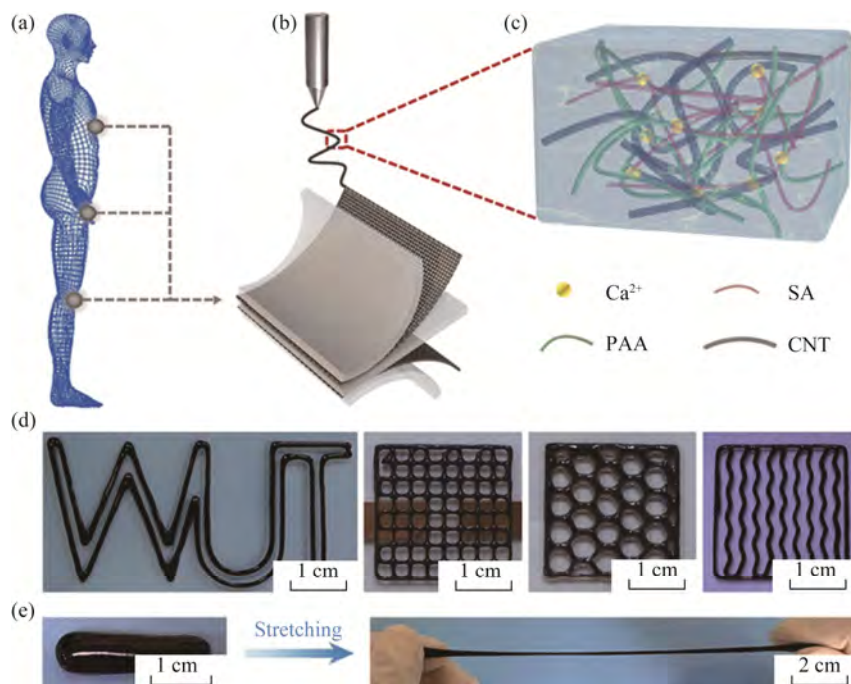
Fig. 14 Synthesis and performance characterization of multilayer CaCO_3 /chitosan nanocomposites^[33]

1.7 生物矿化启示的水凝胶基功能材料的制备及其应用

贻贝会分泌一种类似于水凝胶的粘合弹性蛋白质丝液,这使得贻贝几乎可以粘在任何硬质的固体表面。这种蛋白中富含氨基酸 L-Dopa, 使其具备粘性和自修复能力的同时, 还赋予其导电的性质。这对于构筑新一代柔性智能设备的理想材料具有很大的启示作用。Wei 等^[34]通过学习贻贝的分泌液,在钙离子与聚丙烯酸和海藻酸钠反应的螯合物中掺入碳纳米管,制备了一种可 3D 打印、可自愈合、可拉伸的具有多重导电性的水凝胶。如图 15 所示,该水凝胶可用于构建兼具压阻性和压容性的一体式应变传感器。该应变传感器贴敷在人体皮肤表面时,可以感知身体不同部位的微小动作,并同时以相对电阻变化和相对电容变化的信号来作出响应,其灵

敏度分别为 6.29 和 1.25 kPa^{-1} 。

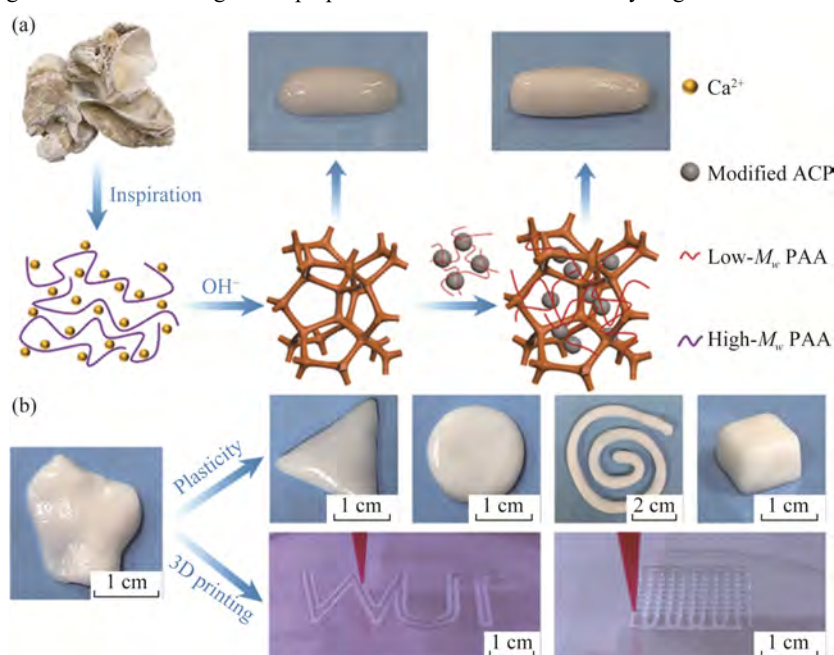
更进一步,受牡蛎分泌的有机-无机粘结材料的启发,Wei 等^[35]利用钙离子/聚丙烯酸螯合物与被表面修饰的无定形磷酸钙通过物理交联和静电相互作用,构建了一种矿物含量可调的矿物水凝胶,如图 16 所示。基于该可 3D 打印的,可自愈合的,可塑的,可拉伸的离子导电矿物水凝胶,通过利用 3D 打印技术,制备了具有高灵敏度的多功能可穿戴离子皮肤。该离子皮肤可以灵敏地识别外部压力刺激,并以相对电容变化的信号来作出响应,其快速响应时间达到 33 ms 。同时,其在循环拉伸超过 300 次后,依然表现出良好的稳定性。此外,该离子皮肤在大范围的环境温度下也能稳定工作,并且可以以相对电阻变化的信号来快速响应不同的温度刺激。



(a) Detection of human motion, (b) preparation description of 3D printed bionic Ca PAA-SA CNTs hydrogel and bionic skin strain sensor, (c) schematic diagram of Ca PAA-SA CNTs hydrogel, (d) 3D printing of Ca PAA-SA CNT hydrogel into several patterns: WUT, grid, honeycomb and ripple, (e) stretching of Ca PAA-SA CNTs hydrogel into strips.

图 15 Ca-PAA-SA-CNTs 水凝胶应变传感器的制备示意图^[34]

Fig. 15 Schematic diagram of preparation of Ca PAA SA CNTs hydrogel strain sensor^[34]



(a) Synthesis diagram; (b) Ca PAA-ACP mineral hydrogels are made into various 2D and 3D shapes and printed into WUT and grid patterns.

图 16 受牡蛎启发的 Ca-PAA-ACP 矿物水凝胶的合成示意图及 3D 打印样品^[35]

Fig. 16 Synthesis diagram and 3D printed sample of Ca-PAA-ACP mineral hydrogel inspired by oyster^[35]

2 光合作用启示的材料合成

2.1 光电子与空穴诱导的氧化还原反应

光合作用是自然界中高效利用太阳光引发生物

化学反应，从而生产生物所需的有机物和氧气的另一个室温合成过程。研究者以无机半导体来模拟光系统，构建人工光合系统，利用其光激发电子或空穴引发反应，实现了一些无机材料的合成以及有意

义的化学转化。但这种合成策略通常缺乏对目标材料的控制,且人工光合系统的效率仍然很低,其中亟待解决的核心问题是如何促进光生载流子的分离进而高效利用载流子引发目标反应。Tan 等^[36]通过学习光合作用过程中载流子传递中间体的作用,构建了高效人工光合系统,实现了光生载流子的高效利用。如图 17 所示,该人工光合系统中,光激发 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 纳米片产生电子和空穴,碳酸根离子作为空穴载体促进了光生载流子分离,促进了光生电子的高效利用,从而提高了高光催化剂 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的光解水制氢效率($2\,018\,\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。

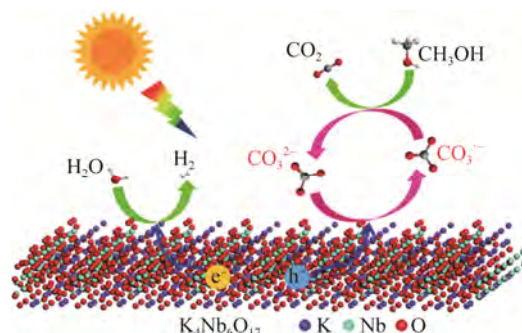
2.2 基于无机材料制备的人工光合系统的设计

Tan 等^[37]受光合作用中多种载流子传递中间体协同作用的启发,构建了具有多步空穴传递的人工光合系统,实现了光生电子更有效的利用。基于该人工光合系统,提出了 Co-O-Ac 与 CH_3COO^- 协同增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光解水制氢性能的新机制:光生空穴引发反应合成的 Co-O-Ac 作为氧化助催化剂,快速俘获 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的光生空穴; CH_3COO^- 作为空穴运输工具,进一步将空穴由 Co-O-Ac 传递给牺牲剂,抑制光生载流子的复合,从而提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光解水制氢效率($3932\,\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。

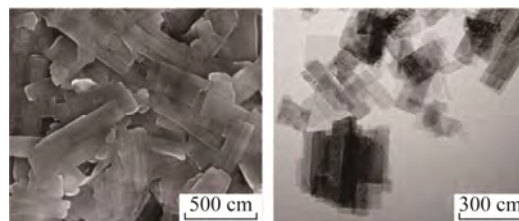
2.3 光系统I和光系统II的作用与模拟

自然光合作用通过光系统 II 和光系统 I 之间的电子转移介质(质体醌,质体蓝素等)对光生电子的快速传递,实现了光生载流子的高效空间分离。这种精细的结构设计可以使太阳能转化的过程达成几乎 100% 的量子效率。受此结构设计的启发,Wang 等^[38]利用半导体和贵金属分别模拟自然光合作用中

的光系统及电子传递介质,构建了具有高效光生载流子产生及分离效率的人工光合系统。如图 18 所示,该人工光合系统利用的十八面体 SrTiO_3 的还原和氧化催化位点分别分布于其 $\{001\}$ 和 $\{110\}$ 晶面,进一步实现光生电子空穴的分离。通过在室温下两步光还原法,将具有核壳结构的 Au@CdS 纳米颗粒选择性合成于十八面体 SrTiO_3 的光还原性 $\{001\}$ 晶面上。光照下,与半导体紧密接触的 Au 颗粒作为电子传递介质,将 CdS 表面产生的光生电子迅速转移至 SrTiO_3 的导



(a) Schematic of the role of CO_3^{2-} ions as hole vehicles to enhance the photocatalytic hydrogen evolution of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanosheets



(b) Nanosheet morphology of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ after cyclic hydrogen production

图 17 碳酸根离子增强 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 光催化产氢^[36]

Fig. 17 CO_3^{2-} ions enhance the photocatalytic hydrogen evolution of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[36]

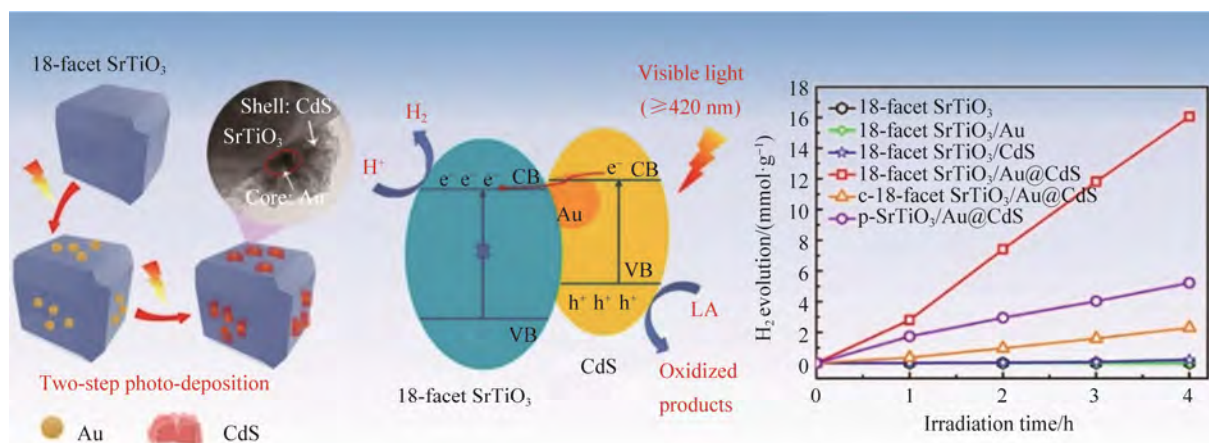


图 18 三元 18-facet $\text{SrTiO}_3/\text{Au@CdS}$ 人工光合系统的建立和光催化制氢性能^[38]

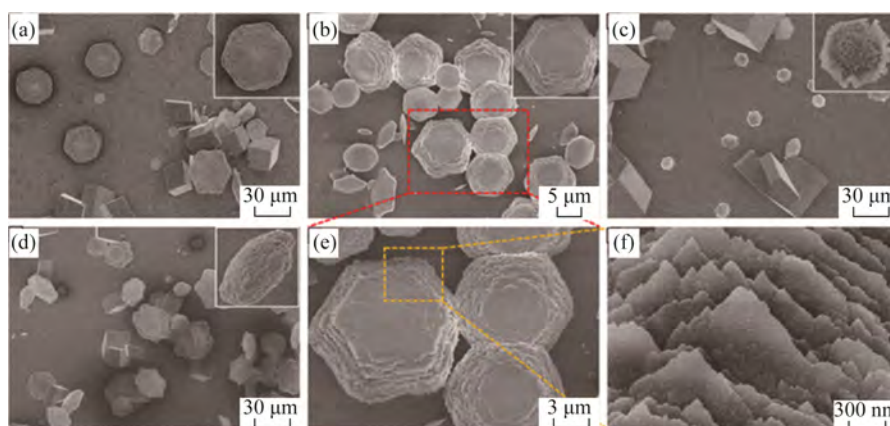
Fig. 18 Ternary 18 Facet $\text{SrTiO}_3/\text{Au@CdS}$ establishment of artificial photosynthetic system and photocatalytic hydrogen production performance^[38]

带, 加速光生载流子的分离, 从而提高了 SrTiO_3 表面的光解水制氢效率($4.61 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)。

3 光合作用与生物矿化相结合的合成与制备

光合作用与生物矿化相结合的合成与制备是一个全新的想法。利用光能辅助驱动力加快生物矿化过程, 克服材料形成所需活化能, 实现对结构的精细控制, 从而提升材料的性能, 是发展全新、高效的无机材料室温制备的有效策略。明确光电子与空穴辅助下的矿化动力学过程是建立光合作用与生物

矿化耦合效应下的材料制备平台的关键。围绕光合作用与生物矿化的耦合效应这一关键科学问题, Fu 等^[39]设计了有利于捕获晶体形貌的 CaCO_3 矿化与光合作用结合的人工光合矿化系统, 研究了光电子与空穴辅助下的 CaCO_3 矿化动力学过程, 揭示了光电子及空穴对 CaCO_3 结晶过程及微观形貌的调控规律。染料罗丹明 B 和空穴捕捉剂甲醇的加入提高了矿化体系中的电子利用效率, 进一步论证了光电子与空穴对 CaCO_3 的矿化过程的调控作用。如图 19 所示, 光电子与空穴作用下的 CaCO_3 结晶过程与传统的较为不同, 得到了纯相层状六边形 CaCO_3 。



(a) $3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; (b) $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; (c) $8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; (d) $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; (e) High power scanning diagram of Fig.19 b; (f) Partial enlarged view of figure.

图 19 甲醇含量(体积分数)为 8%, 不同浓度染料下, 光照矿化 6 h 所得 CaCO_3 的微观形貌照片^[39]

Fig. 19 Methanol content is 8 %(volume fraction), microscopic morphology of CaCO_3 obtained by light mineralization for 6 h under different dye concentrations^[39]

4 总结与展望

综上所述, “材料的过程仿生制备技术”重点学习自然制造过程、或者自然制造过程-生物结构的关系, 发展新的材料制备技术。该技术从生物矿化、光合作用、光合作用和生物矿化相结合 3 个研究方面已成功制备出多种无机材料, 如钙矿物、无机氧化物、半导体光催化材料等, 以及无机-有机复合功能材料, 如无机-有机复合纤维、薄膜、水凝胶材料等。本文通过 3 个研究方面对“材料的过程仿生制备技术”总结如下研究目标:

1) 在生物矿化启示的合成与制备研究方面, 揭示矿化过程中细胞内、细胞外蛋白对材料成核与生长的不同作用机制; 揭示生长因子、生物环境和离子传输速度等对矿化过程的影响规律; 分析蛋白的功能片段, 设计和构建融合多功能片段的重组蛋白, 指导获得材料的新结构与新功能。

2) 在光合作用启示的合成研究方面, 探究光电子与空穴诱导的氧化还原反应规律、光系统I和光系统II的作用与模拟, 开展基于无机材料合成的人工光合系统设计与制造, 实现几种无机材料的人工光合制备。

3) 在光合作用与生物矿化相结合的合成与制备研究方面, 探索光电子与空穴辅助下的矿化动力学过程, 弄清光合作用与生物矿化的耦合效应对材料合成过程的影响规律、以及晶体结构与形貌形成机制, 设计和实现光合作用与生物矿化相结合的材料合成, 为功能材料的室温合成提供新的思路和途径。

4) “材料的过程仿生制备技术”有 2 个发展趋势。一是学习生物制造过程, 发展全新的室温、或者低温材料合成与加工技术, 如以天然生物平台室温制备无机材料、模拟生物环境降低无机材料的制备能耗等; 二是由生物结构形成过程得到启迪, 创新和

发展已有的材料制备技术,如模拟自然光合系统结构制备高效半导体光催化材料、仿贝壳“砖-泥”叠层结构制备高韧性陶瓷材料等。

参考文献:

- [1] AIZENBERG J, TKACHENKO A, WEINER S, et al. Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system in brittle stars[J]. *Nature*, 2001, 412(6849): 819–822.
- [2] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials[J]. *Science*, 2008, 322(5907): 1516–1520.
- [3] YEOM B, SAIN T, LACEVIC N, et al. Abiotic tooth enamel[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 95–98.
- [4] ZHENG Y, BAI H, HUANG Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, 463(7281): 640–643.
- [5] ZHANG W, ZHANG D, FAN T, et al. Biomimetic zinc oxide replica with structural color using butterfly (*Ideopsis similis*) wings as templates[J]. *Bioinspir Biomimet*, 2006, 1(3): 89.
- [6] MAYER G. Rigid biological systems as models for synthetic composites[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1144–1147.
- [7] BOTELLA H, VALENZUELA-RÍOS J I, MARTÍNEZ-PÉREZ C. Tooth replacement rates in early chondrichthyan: A qualitative approach[J]. *Lethaia*, 2009, 42(3): 365–376.
- [8] XIE J, XIE H, SU B L, et al. Mussel-directed synthesis of nitrogen-doped anatase TiO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(9): 3031–3035.
- [9] PING H, XIE H, XIANG M, et al. Confined-space synthesis of nanostructured anatase, directed by genetically engineered living organisms for lithium-ion batteries[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(10): 6330–6336.
- [10] ZENG H, XIE J, XIE H, et al. Bioprocess-inspired synthesis of hierarchically porous nitrogen-doped TiO₂ with high visible-light photocatalytic activity[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(38): 19588–19596.
- [11] TAN T, XIE H, XIE J, et al. Photo-assisted synthesis of Au@PtAu core-shell nanoparticles with controllable surface composition for methanol electro-oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(48): 18983–18989.
- [12] PING H, XIE H, WAN Y, et al. Confinement controlled mineralization of calcium carbonate within collagen fibrils[J]. *J Mater Chem B*, 2016, 4(5): 880–886.
- [13] PING H, XIE H, SU B L, et al. Organized intrafibrillar mineralization, directed by a rationally designed multi-functional protein[J]. *J Mater Chem B*, 2015, 3(22): 4496–4502.
- [14] WANG X L, XIE H, SU B L, et al. A bio-process inspired synthesis of vaterite (CaCO₃), directed by a rationally designed multifunctional protein, ChiCaSifi[J]. *J Mater Chem B*, 2015, 3(29): 5951–5956.
- [15] PING H, WAGERMAIER W, HORBELT N, et al. Mineralization generates megapascal contractile stresses in collagen fibrils[J]. *Science*, 2022, 376(6589): 188–192.
- [16] FANG W, PING H, LI X, et al. Oriented strontium carbonate nanocrystals within collagen films for flexible piezoelectric sensors[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(45): 2105806.
- [17] FANG W, PING H, WAGERMAIER W, et al. Rapid collagen-directed mineralization of calcium fluoride nanocrystals with periodically patterned nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 8293–8303.
- [18] FANG W, PING H, HUANG Y, et al. Growth of mineralized collagen films by oriented calcium fluoride nanocrystal assembly with enhanced cell proliferation[J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9(33): 6668–6677.
- [19] CHI W, ZOU Z, WANG W, et al. Mussel directed synthesis of SnO₂/graphene oxide composite for energy storage[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(23): 8238–8247.
- [20] ZOU Z, XIE J, MACÍAS-SÁNCHEZ E, et al. Nonclassical crystallization of amorphous calcium carbonate in the presence of phosphate ions[J]. *Cryst Growth Design*, 2020, 21(1): 414–423.
- [21] WAN F, PING H, WANG W, et al. Hydroxyapatite-reinforced alginate fibers with bioinspired dually aligned architectures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267: 118167.
- [22] WANG Q, ZOU Z, WANG H, et al. Pressure-induced crystallization and densification of amorphized calcium carbonate hexahydrate controlled by interfacial water[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 611: 346–355.
- [23] MAHAMID J, SHARIR A, ADDADI L, et al. Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: Indications for an amorphous precursor phase[J]. *Proceed Natl Acad Sci*, 2008, 105(35): 12748–12753.
- [24] HUANG Y, ZOU Z, PING H, et al. Mineralization of calcium phosphate induced by a silk fibroin film under different biological conditions[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(30): 18590–18596.
- [25] HUANG Y, XIE H, FANG W, et al. Silk fibroin directs the formation of monetite nanocrystals and their assembly into hierarchical composites[J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9(44): 9136–9141.
- [26] PING H, POUDEL L, XIE H, et al. Synthesis of monodisperse rod-shaped silica particles through biotemplating of surface-functionalized bacteria[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(16): 8732–8741.
- [27] ZHU C, WAN F, PING H, et al. Biotemplating synthesis of rod-shaped tin sulfides assembled by interconnected nanosheets for energy storage[J]. *J Power Sources*, 2021, 506: 230180.
- [28] ZHANG M, PING H, FANG W, et al. Particle-attachment crystallization facilitates the occlusion of micrometer-sized *Escherichia coli* in calcium carbonate crystals with stable fluorescence[J]. *J Mater Chem B*, 2020, 8(40): 9269–9276.
- [29] WAN F, WANG W, ZOU Z, et al. Bioprocess-inspired preparation of silica with varied morphologies and potential in lithium storage[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 72: 61–68.

- [30] WAN F, WANG K, ZHU C, et al. Uniformly assembly of filamentous phage/SiO₂ composite films with tunable chiral nematic structures in capillary confinement[J]. *Appl Surface Sci*, 2022, 584: 152629.
- [31] WEI J, PING H, XIE J, et al. Bioprocess-inspired microscale additive manufacturing of multilayered TiO₂/polymer composites with enamel-like structures and high mechanical properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(4): 1904880.
- [32] LI Y, PING H, WEI J, et al. Bioprocess-inspired room-temperature synthesis of enamel-like fluorapatite/polymer nanocomposites controlled by magnesium ions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 25260–25269.
- [33] LI Y, PING H, ZOU Z, et al. Bioprocess-inspired synthesis of multilayered chitosan/CaCO₃ composites with nacre-like structures and high mechanical properties[J]. *J Mater Chem B*, 2021, 9(28): 5691–5697.
- [34] WEI J, XIE J, ZHANG P, et al. Bioinspired 3D printable, self-healable, and stretchable hydrogels with multiple conductivities for skin-like wearable strain sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(2): 2952–2960.
- [35] WEI J, WAN F, ZHANG P, et al. Bioprocess-inspired synthesis of printable, self-healing mineral hydrogels for rapidly responsive, wearable ionic skin[J]. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130549.
- [36] TAN T, XIE J, WANG W, et al. A bio-inspired strategy for enhanced hydrogen evolution: Carbonate ions as hole vehicles to promote carrier separation[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(24): 11451–11456.
- [37] TAN T, WANG W, MA P, et al. Photosynthesis-inspired acceleration of carrier separation: Co–O–Ac and CH₃COO[−] ions synergistically enhanced photocatalytic hydrogen evolution of graphitic carbon nitride[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(14): 12574–12581.
- [38] WANG W, CHI W, ZOU Z, et al. Bio-inspired high-efficiency photosystem by synergistic effects of core-shell structured Au@CdS nanoparticles and their engineered location on {001} facets of SrTiO₃ nanocrystals[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 136: 159–168.
- [39] 傅正义. 一种光驱动下的层状结构碳酸钙的制备方法[P]. CN Patent, ZL201910317185.1. 2020-03-24
- FU ZHENGYI. A preparation method of layered calcium carbonate driven by light (in Chinese). CN Patent, ZL201910317185.1. 2020-03-24