

# 中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	茅璪波	学号	BA11019017	出生年月	1987.12	民族	汉
院系名称	化学系	联系电话	13721054637	毕业去向	中国科学技术大学博后		
指导教师	俞书宏		获博士学位日期		2016.11.28		
一级学科名称	化学		二级学科名称		无机化学		
本科毕业院校	中国科学技术大学		硕士毕业院校		硕博连读		
承担主要社会工作	中国科学技术大学从事化学领域科研工作						
获奖情况	无						
学位论文题目	基于生物矿化和自组装技术的仿生轻质高强结构材料的制备						
学位论文研究方向	仿生材料的制备及性能分析						
学位论文评阅专家	田玉鹏	何建波	张卫新	李晓光	张祖德		
学位论文答辩专家	田玉鹏	王命泰	何建波	张卫新	张祖德	陈家富	
论文答辩日期	2015.11.04		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)			6 /0	
学位论文中文摘要							
<p>结构材料是人类使用最为广泛的一种材料。仿生结构材料因其具有特殊的微观结构而有着非常优异的力学性质，然而其制备却面临着诸多困难。为了解决这些问题，本文首先回顾了对生物结构材料的研究以及现有制备仿生结构材料的方法与不足，分析了植物的针刺和果壳等特殊硬组织中的增强增韧机理；发现并提出了一种自限制无定形模板法制备方解石单晶纳米线的机理；最后，基于对组装和矿化的方法的研究，提出了一种全新的制备仿生结构材料的策略，并成功制备了仿珍珠层结构材料。所取得的具体研究成果归纳如下：</p> <p>1. 通过对几种强度较高的果壳和针刺结构的结构和力学分析，分析了植物在设计结构材料时所采用的一些策略。在对红松子、碧根果、开心果及夏威夷果等四种果壳微观结构的观察比较中，得出以下增强增韧机理：拉长的各向异性组装单元、增强的基元间界面、基元间的榫卯结构、边缘增强的纹孔结构、基元间的共用层。在对槐树刺、柞树刺及仙人球刺等三种针刺微观结构的比较分析中，得出以下增强增韧机理：超长的结构强化了基元、二维组织的抽出、分层组织结构、折扇结构。这些机理可为仿生结构材料的设计提供灵感和思路。</p> <p>2. 以方解石单晶纳米线的生长为模型反应，提出了一种自发形成的自限制无定形模板机理，这个过程能够导致方解石晶体的高度各向异性生长，最终形成方解石纳米线。这个过程始于沉积下来的纳米颗粒的取向性组装；不完全结晶的无定形碳酸钙纳米液滴沉积到线的尖端，使得尖端区域暴露了部分结晶区域；这些纳米液滴中结晶的部分，通过晶轴旋转等过程而与纳米线中间的结晶核心同化，剩下的未结晶的部分包裹在纳米线周围，形成了一层无定形层；这层无定形层本身就属于较为不稳定的物相，加之含有聚电解质故它还带负电，与暴露了很多结晶面的尖端区域相比，纳米液滴更容易与尖端融合而非侧壁。换言之，这层无定形碳酸钙发挥了保护性模板的作用，稳定了纳米线的形貌并且使其继续沿着长度方向生长。这是无定形碳酸钙除作为结晶的前驱体以及储存钙源之外的一种全新角色。这个发现与在一些生物体内发现的无定形参与的矿化过程相吻合，它可能提供一种以各向同性的无定形相为模板人工合成各向异性晶体的新策略。</p> <p>3. 受天然生物矿物形成过程的启发，将仿生材料的制备过程分为有序框架合成及在框架上诱导晶体生长两个步骤，成功实现了有机、无机组分的复合和多级结构的构造，达到了自纳米尺度开始对材料最终性质进行调控的目的。首先考察了一种有效而易行的三维有序结构的形成方法——冷冻干燥法，利用这种方法一次制备了多层有机框架结构，并通过化学修饰法使这种框架在类似于矿化溶液的弱酸性水中能长期稳定，不发生溶解或溶胀；然后将能够在弱酸性矿化溶液中长期稳定的多层有机框架置于流动体系中矿化；最后渗入天然聚合物并垂直于层热压，得到了一种从纳米尺度到宏观尺度均与天然贝壳珍珠层类似的仿生复合结构材料：直径数十纳米的小颗粒在有机物单层表面沉积生长并与有机物单层同化，形成多个微米级介观单晶/球晶</p>							

文石片；这些文石片在单层表面最终形成弗洛诺伊图案；晶化的层间由渗入的天然聚合物隔开，形成微米级砖-泥组装结构；这种微米结构多层堆积，最终形成宏观块材。这种复合材料与纯的文石和方解石矿物具有完全不同微观的力学性能，而其宏观力学性质较之简单混合等对照组样品则有很大提升，接近天然贝壳珍珠层。这种仿珍珠层人工材料的制备方法可与其他组装方法，例如 3D 打印等相结合，从而构筑具有良好微米级结构的框架材料，然后在这种框架上生长其他的材料，例如磷酸钙、金属有机配体框架等。因此，这种新策略为制备具有优异性能的仿生结构体相材料提供了一种合理的方法，克服了跨尺度合成多级有序结构的困难，为合成真正实用的仿生结构材料铺平了道路。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）								
发表学术论文数		16	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)		3	专利及其它成果数		3
序号	成果名称		作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况		
1	Synthetic nacre by predesigned matrix-directed mineralization		一	Science	2016	SCI 一区 IF 34.661		
2	Anisotropic nanowire growth via a self-confined amorphous template process: A reconsideration on the role of amorphous calcium carbonate		一	Nano Research	2016	SCI 一区 IF 8.893		
3	Gold nanoparticle functionalized artificial nacre: facile in situ growth of nanoparticles on montmorillonite nanosheets, self-assembly, and their multiple properties		共同第一	ACS Nano	2012	SCI 一区 IF 13.334		
4	Super-elastic and fatigue resistant carbon material with lamellar multi-arch microstructure		三	Nature Communications	2016	SCI 一区 IF 11.329		
5	Hydrogels from amorphous calcium carbonate and polyacrylic acid: bio-inspired materials for "mineral plastics"		二	Angewandte Chemie International Edition	2016	SCI 一区 IF 11.709		
6	Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: synthesis, fabrication and applications		三	Advanced Materials	2014	SCI 一区 IF 18.96		
7	A shape-memory scaffold for macroscale assembly of functional nanoscale building blocks		三	Materials Horizons	2014	SCI 一区 9.095		
8	A designed multiscale hierarchical assembly process to produce artificial nacre-like freestanding hybrid films with tunable optical properties		三	Journal of Materials Chemistry	2012	SCI 一区		
9	Micrometer-thick graphene oxide-layered double hydroxide nacre-inspired coatings and their properties		三	Small	2016	SCI 一区 IF 8.315		
10	Biomimetic Mineralization of Zein/Calcium Phosphate Nanocomposite Nanofibrous Mats for Bone Tissue Scaffold		三	CrystEngComm	2014	SCI 二区 IF 3.849		