纳米碳复合材料的结构设计和功能仿生

余雪平*, 兰竹瑶, 姜春阳, 张骁骅, 李清文

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: xpyu2014@sinano.ac.cn

2015-10-08 收稿, 2015-11-21 修回, 2015-11-23 接受, 2016-02-29 网络版发表

国家自然科学基金(11302241, 21503267, 51561145008)和中国科学院青年创新促进会基金(2015256)资助

摘要 高含量纳米碳复合材料能够更好地体现碳纳米管等纳米材料自身的性质. 借助自然材料的结构设计和整合思想, 使得高含量的纳米碳组装结构体及其复合材料具有结构的合理化、性能的优异化、材料的可控化和应用的高效化, 这种方法也将成为未来纳米复合材料发展的重要方向. 本文主要介绍了高含量仿生纳米碳复合材料加工过程、结构和界面的仿生设计思想, 以及其在仿生智能驱动中的应用进展.

关键词 碳纳米管, 石墨烯, 复合材料, 结构设计, 仿生, 驱动

以碳纳米管、石墨烯为主的纳米碳材料, 以其独特的结构特点和众多优良的物性, 成为当前纳米技术和纳米材料研究的一个重点, 并推动了多功能纳米复合材料的快速发展. 传统纳米碳复合材料的制备是将少量的碳纳米管或石墨烯均匀分散到聚合物基体中. 由于受到纳米颗粒易团聚以及树脂流变性能变差等问题, 纳米碳的体积含量仅能达到5%~10%. 自2009年之后, 中国科学院物理研究所解思深院士研究组、国家纳米科学中心纳米复合材料研究组、中国科学院苏州纳米所功能纳米碳材料研究组等多个团队实现了高体积含量纳米碳复合纤维或薄膜材料的制备^[1-5], 纳米碳的添加量突破了传统复合材料的极限, 可高达60%以上. 另外, 不同于少量纳米碳增强的聚合物复合材料, 高体积含量纳米碳复合材料可以更加有效地发挥纳米单元的物理性质, 更易于应力转载, 具有更高的界面剪切和拉伸断裂强度, 在应用上更加具有优势, 日益受到材料科学工作者更加广泛的关注^[6-8].

随着新型纳米碳复合材料的发展, 人们对材料的结构设计和功能开发提出了更多的要求. 尽管通

过牵伸取向等传统方式可以有效提高材料的机械和电学性能, 但是无法根本解决纳米单元的聚集现象, 纳米单元优异性能的转化效率依然较低. 自然界向我们提供了设计高性能和多功能纳米碳复合材料的新线索, 比如通过结构分布和界面黏结实现复合材料既强又韧. 因此, 纳米碳复合材料的结构仿生是未来的重要发展方向, 并得到了国内外科研工作者的高度重视. 除了结构仿生, 利用纳米碳复合材料中丰富的界面结构以及界面上的能量转换现象, 还可以实现复合材料的功能仿生, 使得纳米碳复合材料具有感知、自适应、自驱动等仿生多功能特性. 为此, 本文综述了纳米碳复合材料的仿生加工、结构和界面的仿生设计思想, 及其在仿生智能驱动中的应用进展.

1 高性能纳米碳管复合材料的仿生加工

高体积含量纳米碳复合材料的制备主要基于纳米碳的预聚结构. 以碳纳米管为例, 基于化学气相沉积工艺得到的垂直碳纳米管阵列以及基于浮动催化生长得到的连续碳纳米管网络是制备高性能碳纳米管复合材料的两大主要材料. 从垂直碳纳米管阵列

引用格式: 余雪平, 兰竹瑶, 姜春阳, 等. 纳米碳复合材料的结构设计和功能仿生. 科学通报, 2016, 61: 2544-2556

Yu X P, Lan Z Y, Jiang C Y, et al. Structural design and functional bionic of nano carbon composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2544-2556, doi: 10.1360/N972015-01107

中拉出的碳纳米管膜具有较高的取向度,而浮动连续网络中碳管排布相对比较无序^[9,10].随着碳纳米管制备技术的发展,高性能碳纳米管组装结构的获得出现了很多需要解决的问题.取向度的优化、堆积密度等组装结构的排布、复合材料中的分散和界面结合等,需要我们探索不同的结构设计和加工工艺.

1.1 取向阵列膜

清华大学范守善院士课题组^[11]首次制备出多壁碳纳米管阵列,如图1所示.对可纺丝性多壁碳纳米管阵列,通过层层堆叠缠绕法可以得到具有一定厚度的取向碳纳米管薄膜,由于取向度高,纯度较好,这种高取向碳纳米管膜本身就具有较高的力学强度和导电性^[12].有序碳纳米管可纺丝阵列的出现使超强、高导电、有序纯碳纳米管组装体的制备和应用得到了快速的发展.之后他们通过这种有序碳纳米管阵列和外加压力的处理得到了密度高达 1.39 g cm^{-3} 的高密度巴基纸^[13].测量巴基纸的传输和力学性质,结果表明电导率和导热性随密度的增加几乎线性提高,特别是优异的热导率,几乎是普通金属的两倍,使其能够成为轻量而更有效的传热材料.巴基纸的杨氏模量可以达到超过 2 GPa 的数量级,与之前报道的结果相比大大提高了,为制备具有优异传输和力学性质的高密度巴基纸提供了一种简单而方便的方法.

为了进一步优化碳管巴基纸的取向度,减少碳管波度,北卡罗莱拉州立大学^[14]提出了一种制备均匀结构取向碳管薄膜的新型方法——微梳.如图2所示,用具有微尺寸特征的尖锐手术刀片在刀片边缘

处梳理单层碳纳米管薄膜得到了高水平的纳米管取向和平直度.这些微梳还能够减少膜内的结构缺陷,提高纳米管的堆积密度.通过微梳方法得到的碳管薄膜,其拉伸强度达到 3.2 GPa ,杨氏模量 172 GPa ,电导率为 $1.8\times 10^5\text{ S m}^{-1}$,比之前报道的碳管薄膜或巴基纸的高很多.更重要的是,这种新颖的技术不需要非常严格的过程控制,能构建具有可重复性质的碳管薄膜.

取向碳管组装体可以通过加工过程中的调制,在沿膜方向上具有不同的聚集密度和聚集形貌,达到力学性质和各向异性导电性的差异.北京航空航天大学^[15]利用层层堆叠和溶剂滴加牵伸的方法得到自组装的柔性碳管薄膜,基于液态收缩效应和毛细管力的充分利用,堆积的碳管被极其致密化成带有晶状小管束密集结构的高取向大管束,导致电导率增加和高的力学性质.不同的溶剂会导致碳管组装体具有不同的聚集形貌,因而有不同的模量.同时他们发现高密度取向碳管组装体在沿轴向上有更好的导电性,使得这些柔性石墨膜既强又导电.这种有效而方便的方法,可以用于组装具有优越性质的致密取向柔性碳纳米管薄膜.

从这些例子中我们可以看出,在不加树脂的情况下,通过取向度的提高,这种本身就具有一定有序度的纯碳纳米管薄膜的性能能够得到优化.同时我们还可以通过加工过程中的不同处理来调制其微观结构,从而改变薄膜的性能.

1.2 浮动连续网络

对于取向度低的无序碳纳米管薄膜,为了提高

图1 (网络版彩色)取向碳纳米管薄膜的制备——层层堆叠缠绕法^[12]. (a) 取向碳纳米管薄膜的制备; (b) 柔性碳纳米管薄膜带; (c) 碳纳米管薄膜与巴基纸、石墨片和石墨烯纸的拉伸强度模量比较

Figure 1 (Color online) The preparation of aligned carbon nanotube films^[12]. (a) Setup for the preparation of the aligned CNT film; (b) flexible CNT film strip; (c) comparison of CNT films with buckypapers, graphite foil, and graphene papers in terms of tensile strength and modulus

图2 (网络版彩色)微梳过程示意图^[14]. (a) 俯视示意图; (b) 侧视示意图

Figure 2 (Color online) Microcombing process^[14]. (a) Schematic overview; (b) schematic side view

碳膜的取向度, 可以通过牵伸的方法, 使碳管轴向沿受力方向取向, 必要时引入高分子用于黏结碳管, 可以提高管间相互作用. 程群峰课题组^[16]对最初随机分散、商业可得毫米长多壁碳纳米管薄膜应用取向度高、分散性好、堆积密度高的高含量(~60 wt%)碳纳米管/简单的机械拉伸和预浸过程(树脂浸渍), 得到了双马来酰亚胺(BMI)树脂纳米复合材料, 如图3所示. 牵伸率越高, 碳管的取向性越好, 经BMI复合后其拉伸强度和杨氏模量可以分别达到2088 MPa和169 GPa, 是非常高的实验结果, 可比当前高性能结构应用的单向IM7碳纤维增强复合材料. 这种纳米

复合材料展示出了沿取向方向空前高的导电性 5500 S cm^{-1} . 这种高力学性质和电导率的独特集成使聚合物复合导体和多功能性结构复合材料的发展成为可能.

之后, 他们又通过牵伸取向和环氧功能化增强BMI树脂, 使轴向载荷能力提高的同时管间也能有较强的相互作用, 结果毫米长多壁碳纳米管薄膜复合材料得到了3081 MPa的高拉伸强度和350 GPa的拉伸模量^[17]. 这些结果为功能化和取向对纳米复合材料力学性能和电导率的影响提供了实验证明. BMI树脂具有优良的电性能和较高的强度与模量, 可以

图3 (a) 随机取向碳纳米管薄膜的力学拉伸取向示意图; (b) 碳纳米管薄膜牵伸处理前后的拉伸应力应变曲线^[16]

Figure 3 (a) Schematic illustration of mechanical stretching to align nanotubes in the as-received random MWNT sheet; (b) typical tensile stress-strain curves of the neat MWNT sheets pre- and post-stretch^[16]

在碳纳米管之间起到很好的黏结作用. 通过聚多巴胺(PDA)的浸润和热解(绝缘到传导的转换过程)也可以达到碳纳米管纤维的力学强度提高,同时具有良好的电导性. Ryu等人^[18]使用浸润的PDA充当聚合物黏结剂,提高管间黏结强度,通过热解转换成导电的石墨化PDA黏结剂,使碳管纤维同时具有超高的力学强度(4000 MPa)和高的电导率(5000 S cm^{-1}),证明了石墨化PDA可以充当很好的导电胶聚合物. 最近,一种电阻加热辅助聚合物基体树脂渗透和处理,制备热固/碳纳米管薄膜纳米复合材料的方法被提出. Kim等人^[19]利用碳纳米管的导电导热性,可以将热快速而均匀地引入到碳管薄膜中. 由于局部温度上升接近树脂,对碳管薄膜的加热降低了聚合物树脂的黏度,增强了树脂流动、渗透和对碳管增强体的润湿. 一旦树脂浸注过程完成,外加功率增大,使碳管薄膜温度升高,快速处理聚合物基体.

1.3 碳纳米管组装复合结构的仿生

这些传统的加工处理方式虽然能够解决碳纳米管复合材料中的取向排布等问题,材料的力学和导电性能也有显著的提高,但仍存在一些问题. 例如,复合材料虽然强度较高,但在拉伸破坏过程中是一种脆性断裂,满足不了我们对材料既强又韧的期望. 另外,在高性能纳米复合材料中,需要纳米尺寸的组分在高质量或体积分数的时候也能够分散性好、取向度高. 然而,由于这些纳米尺寸的组分之间容易团聚,严重阻碍了这种复合结构的发展. 在自然界中,我们的肌肉组织就是一种又强又韧的结构,但是在个体成长初期,它们并没有表现出力学上的优越性,而是经过后天的“锻炼”慢慢得到加强. 受这一启发,提出了一种接近理想碳纳米管复合结构^[20]的方法,

使得碳管都能够高度堆积、高度取向并且没有聚集,而浸润在碳纳米管之间的聚合物主要充当界面黏结剂的作用,从而组成了新型的复合结构. 如图4所示,与碳纤维复合材料和传统碳纳米管复合材料相比,这种情况下界面面积可以得到进一步的优化,从而有利于载荷的传递. 通过学习生物复合材料的形成过程,将聚合物浸渍到碳管网络中获得碳管在聚合物基体中的均匀分散体. 由于碳管被聚合物很好地覆盖,可以进行充分地牵伸提高碳管取向,同时保持碳管聚集水平在20~50 nm以下,还能提高质量密度. 这种方法基于仿生学聚集控制,限制碳纳米管聚集到20~50 nm范围内,由碳纳米管生长决定的维度. 类似肌肉的“锻炼”过程依靠逐步拉伸和充分的结构弛豫,新的碳管复合材料表现出超高和稳定的拉伸强度6.27~6.94 GPa,和高达117~192 MPa的韧性. 这种处理方法可以被推广到发展多功能和智能纳米复合材料上,使所有纳米尺寸组分的表面都能够参与力、热、电的剪切传递.

基于对纳米碳管及其复合材料力学性能影响因素的了解,通过仿生结构调控制备高性能新型碳复合材料被证明是新颖而有效的方法,但是这种仿生的方式表现得还不够明显,如何更好地设计不同构建块之间的组合,需要我们更广泛而深入的研究.

1.4 未来仿生碳纳米管复合结构

自然界有很多值得学习的地方,除了结构上的仿生外,生物材料中的界面黏合方式也是非常有意思的. 例如,贝壳这种生物复合材料是由常见的有机成分通过自然温和的方法形成层状结构的,但是却能表现得非常坚韧. 目前人们已经利用石墨烯、碳纳米管等碳基材料和其他构建块组合,模拟生物结构

图4 (网络版彩色)碳纤维增强聚合物、团聚态碳纳米管复合结构和含非团聚态碳纳米管理想复合结构的示意图^[20]

Figure 4 (Color online) Schematics of carbon fiber reinforced polymer, composite structure with aggregated CNTs, and the ideal structure containing unaggregated CNTs, respectively^[20]

和界面作用合成了很多仿贝壳、砖灰等结构的高性能纳米碳层状复合材料. 未来仿生碳纳米管复合结构必然会向着高性能和多功能一体化的发展方向. 需要 we 们通过学习和研究生物材料结构和构建机理来进行仿生加工和结构设计.

2 仿贝壳的高性能纳米碳层状复合材料

大自然十几亿年的选择使生物体的结构变得更加错综复杂, 富有特殊的功能性以应对所处的环境, 同时这种合理的结构也让生物材料拥有高模量、高强度和高韧性, 比如珍珠层(也被称为珍珠母)^[21]. 近几年, 珍珠层给越来越多的人以灵感, 如图5所示, 它具有独特的结构特点: (1) “砖-灰”分层结构交替填充, 主要成分为体积分数95%的文石层碳酸钙(厚度200~900 nm, 直径为5~8 μm)和体积分数5%的纳米纤维甲壳质和蛋白质(厚度约10~50 nm)^[22]; (2) 有限层间剪切所产生的非弹性形变是通过有机相而重新分配的, 由此赋予材料韧性. 珍珠层间的主要增韧机理是裂纹桥接, 设想文石层间的结构若是环环相扣的, 那么这种结构一定是硬而脆的, 正是生物聚合物所形成的“灰”促使文石层间发生有限形变, 而不至于断裂. 无机的二维文石层材料和有机蛋白质之间存在着不均质的界面力. 二维的石墨烯表面拥有丰富的官能团^[23,24], 又因其优异的机械性能使其成为制造高性能层状材料的最好选择, 一系列石墨烯基层状材料已经被制备, 包括氧化石墨烯(GO)-有机玻璃(PMMA), GO-聚乙烯醇(PVA)^[25], GO-聚醚亚胺(PEI)^[26], GO-丝素蛋白(SL)^[27], GO-硼酸^[28]. 石墨烯的高导电率和高比表面性使这种层状材料拥有优异

的电容性能, 在智能器件、人工肌肉储能器件等领域得到应用.

2.1 层状复合材料的制备

在制备层状复合材料上面, 人们已经做出诸多尝试, 例如通过溶液旋涂方法制备氧化铝-壳聚糖复合材料^[29], 通过层层自组装方法制备蒙脱土-聚乙烯醇复合材料^[30]. 对于仿贝壳石墨烯复合材料, 其骨架的构筑方式有以下几种. (1) 溶液浇铸法. 具有二维片层结构的GO, 同时具有良好的溶液分散性, 所以当基底上GO溶液或者GO混合溶液中溶剂挥发后, 将自发形成层状结构. (2) 抽滤成膜. 在溶液浇铸法的基础上, 使用真空抽滤的方式将溶剂除去, 制得的材料层间堆叠更加致密. (3) 层层组合法. 一种常见的制备层状材料的方法, 简便性使其得到广泛的应用. 可利用聚合物和GO间的化学键的作用, 东华大学张清华课题组^[31]通过层层组装成功制备聚乙烯醇/GO复合膜, 其在弹性模量和硬度上较纯聚乙烯醇膜分别提高98.7%和240.4%.

程群峰课题组^[32]就在这种层状仿生结构上做了很多工作. 他们总结了设计由不同原始材料分层组成仿生材料的最近研究, 描述了层状材料的不同结合是如何导致其特殊性质的, 如图6所示. 仿生层状材料的界面设计一般分为: (1) 氢键结合, (2) 离子键合, (3) 共价键合. 运用这些不同的策略, 能够调节材料使其具有特定的力学特性, 如高强度、优异的应变电阻, 或显著的韧性. 在这种设计思想下, 他们以扁平的双壁碳纳米管和环氧树脂分别作为无机和聚合物组分, 生成层状复合材料. 制备的复合材料为多级层状纳/微结构, 碳管取向度高且负载量高达70 wt%. 该复合材料的拉伸强度和韧性都比其他报道的碳纳米管/环氧复合材料显著要高^[33]. 而Beese等人^[34]则利用了蜘蛛丝和胶原质中观察到的增韧机理发展了一种含高负载量双壁碳纳米管的聚合物复合纱线, 因为含有丰富的氢键能够断裂和重组, 所以可以产生大的形变同时保持结构的稳定. 这种设计与天然材料中观察到的类似, 聚合物基体在大形变下的展开使韧性增大而不牺牲硬度.

2.2 构建各界面之间的强相互作用

天然珍珠层优异的性质归功于不同模块和接口之间的协同增韧作用, 然而强度和韧性往往是相互

图5 (网络版彩色)文石层间互锁结构和 CaCO_3 矿物片层结构^[22]
Figure 5 (Color online) Interlocking structure between aragonite layer and CaCO_3 mineral lamellar structure^[22]

图6 (网络版彩色)珠母贝的层状结构与力学性质^[32]。(a) 珠母贝的微纳多级层状结构照片;(b) 珠母贝的拉伸应力应变曲线;(c) 断裂测试的单边切口弯曲试样图和珠母贝抗裂性测试曲线

Figure 6 (Color online) Relationship of unique mechanical properties and layered structure of nacre^[32]. (a) Hierarchical structures of abalone nacre: micro/nanoscale multilayers; (b) typical stress-strain curve of abalone nacre; (c) single edge notch bending specimen used for fracture testing, and crack resistance curves for nacre from two experiments

独立的,强度上的优化带来的是韧性的牺牲^[35],因此同时改善拉伸强度和韧性,构建界面间的强相互作用成为制备高性能仿生层状材料的关键^[22]。界面间作用力的增强使片间断裂强度和剪切强度得到提高,石墨烯基贝壳层状材料不仅需要加强面与面间的相互作用,更需要构建层间的相互作用力,主要方法为聚合物的填充、共价交联、氢键作用以及范德华作用力等。“砖-灰”结构中,可以认为是增强相在基体相中均匀分布从而实现完美力学性能结构。在聚合物基石墨烯复合材料中,增强相在基体中是否均匀分散决定着增强效果的好坏。程群峰课题组受天然贝壳结构组分是碳酸钙文石层/纳米纤维甲壳素/蛋白质的启发后,应用溶剂蒸发自组装的方法构建了基于蒙脱石层/纤维纤维素/聚乙烯醇(MMT/NFC/PVA)的人工贝壳层状材料。MMT和NFC的协同增韧作用成功地体现在人工贝壳的高集成性、高强度、高韧性和耐疲劳性上,优于天然珍珠层及其他传统的层状黏土/聚合物二元复合材料。聚合物填充协同增韧提供了一种“砖-灰”式构建高性能仿生复合材料的方法^[36]。在天然贝壳层状材料中,当文石层发生塑性变形时,有机物质充当黏弹性胶水,相当于一种预先

存在的矿物质桥梁^[37,38]。浙江大学高超课题组^[39]制备了超支化分子(HPG)-石墨烯纤维,并且控制HPG的添加量为23 wt%,此时复合纤维的断裂能为18 MJ/m³,拉伸强度达到了近600 MPa,在23 wt%的添加量下,超支化分子均匀分布,由于分子上富含氢键,进一步加入戊二醛发生交联反应,拉伸强度进一步得到提高(652 MPa)。界面之间的共价交联和氢键作用等也有利于提高石墨烯基仿贝壳材料的性能,有效控制裂纹稳定增长。植物细胞的自支撑很大程度上取决于硼酸盐(增强细胞间网络的形成),即使含量很小(净重0.001%~0.01%),也能够显著改善植物组织机械性能。硼酸盐离子可以通过与周围环境中的含氧官能团形成共价键,从而发生交联使得植物可以吸收营养。GO膜上有丰富的含氧基团可以提供交联位点,意识到这一点美国西北大学Brinson课题组^[28]将0.94 wt%的硼酸盐引入到GO膜上,之后进行低温退火处理,处理后GO膜的模量、刚度和强度均得到提高,分别为80%, 225%和20%,储能模量从30 GPa提高到127 GPa,但是韧性却只有天然贝壳的十分之一。

如图7所示,通过使用生物材料程群峰课题组更好地还原了贝壳的结构,克服了复合材料在韧性上

图7 (网络版彩色)(a) GO膜的应力-应变曲线(曲线1), RGO膜(曲线2), GO-PDA-VI(曲线3), 和RGO-PDA-VI复合材料(曲线4); (b) RGO-PDA复合材料的极限强度(具有不同的GO重量%), 这表明随着GO含量的提高, 拉伸强度随之提高; (c) RGO-PDA-VI复合材料的断裂面电子显微镜图^[40]

Figure 7 (Color online) (a) Tensile stress-strain curves of GO film (Curve 1), RGO film (Curve 2), GO-PDA-VI (Curve 3), and RGO-PDA-VI composites (Curve 4); (b) the ultimate strength of RGO-PDA composites with different GO contents (wt %), indicating the tensile strength increases with the GO content; (c) fracture surface morphology of the RGO-PDA-VI composites^[40]

的缺陷, 使材料的拉伸强度和韧性协同提高. 多巴胺(DA)是模拟一种贝壳中黏附的专有蛋白质, 其中包含儿茶酚官能团和氨基. 通过蒸发引发的自组装过程, 多巴胺单体均匀分布在GO片之间, 然后自发聚合成聚多巴胺长链, 这些长链可以为GO片负载或者吸收能量时提供足够的空间. 通过对复合材料中PDA含量和GO膜的还原情况的不同控制, 得到一系列的力学曲线, 可知纯GO膜拉伸强度和的韧性约 91.2 ± 1.6 MPa和 1.4 ± 0.1 MJ m⁻³, 经氢碘酸还原后, 还原性氧化石墨烯(RGO)薄膜的拉伸强度和韧性增加至 117.3 ± 5.5 MPa和 1.7 ± 0.1 MJ m⁻³. 该复合人造珍珠层材料的拉伸强度和韧性同时比天然珍珠层高1.5倍和2倍. RGO-PDA-VI复合材料中PDA的添加量只有约4.6 wt%, 非常符合天然珍珠层中无机碳酸钙含量多达95 vol%的仿生学的理念. RGO-PDA-VI的断口形貌表明当片层之间的交联键断裂时, GO片层发生滑移, 好比在层间加入润滑剂以减少摩擦, 整个过程是: 滑移、断裂、大形变导致片层弯曲. GO-PDA复合材料的FTIR的吸收峰在1590和1232 cm⁻¹处, 对应的

是N—H键的伸缩振动和C—N键的拉伸振动, 进一步证明GO片上的环氧基团和DA上的胺基基团成功发生交联反应^[40].

石墨烯基仿贝壳材料的研究仍处于初级阶段, 设计界面间的相互作用以及合并不同模块使其成为一个整体对于增强材料的性能起着决定性作用. 功能性石墨烯层状材料从天然贝壳材料处获得灵感, 得以制备出高性能、高模量材料, 而且还表现出不寻常的电学性能. 聚苯胺/RGO纤维电容器具有一定的柔性和韧性, 有望在可编织器件方面得到应用; 还通过调整复合材料组分制备环境响应制动器; 由于石墨烯基层状复合材料导电率高, 电学响应性能良好, 使得其在人工肌肉^[41]、航空航天有所应用; 同时GO呈现出优异的生物相容性, 可以作为生物基体用于组织工程方面, 也可以用做生物过滤膜. 很多关于仿生贝壳的工作都会重视结构-性能之间的表征, 以及合成材料的过程, 要想得到高性能的材料, 我们还是要向自然寻求灵感. 贝壳层是软硬结合型的复合材料, 贝壳层间的界面在其生长过程中扮演至关重要

的作用. 科学家们已经发现两种蛋白如何控制文石层(CaCO_3)的生长和晶体结构, 还有上皮细胞是如何分泌必要物质已达到形成“砖-灰”结构的过程, 但是在生物矿化的控制机理问题上还需要更多的证据来解读.

3 纳米碳结构的功能仿生

除了结构和加工工艺上的仿生外, 还可以在功能上, 通过研究和学习自然, 发展多功能新型纳米复合材料. 纳米碳结构组装材料逐步发展成为能够自我感知和积极响应外界刺激的智能驱动器, 引起了人们的极大兴趣. 智能材料是集感知、驱动和信息处理于一体, 对外界环境物理和化学变化的信号做出响应, 形成类似生物材料那样的具有智能属性的材料, 具有传感、反馈、信息识别与积累、响应、自诊断、自修复和自适应的能力. 在这一节中, 我们将讨论在各种环境刺激下的刺激——响应的纳米碳组装结构体系, 并提出了潜在的发展趋势以及在这个快速发展的研究领域未来发展的方向.

3.1 电热致动驱动

电刺激的驱动是最常见的驱动, 该驱动器可以通过控电能/电信号使之转换为机械能. 早在1999年, Baughman等人^[42]就作了基于碳纳米管在电驱动方面的报道, 在电解池溶液中, 加外在电压对单壁的碳纳米管纸进行周期性的电化学充放电, 碳纳米管薄膜层管束表面中的 Na^+ 与 Cl^- 可以中和外加电压向碳纳米管中注入的电荷, 从而两边碳纳米管薄膜中间的长度平衡被打破, 导致其发生显著的量子伸缩效应, 使得整个驱动器相应的向左或向右摆动.

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所陈

韦课题组^[43]设计了一种基于碳纳米管和石墨烯的能在空气中稳定存在的柔性电机离子型驱动器. 碳纳米管和石墨烯离子型驱动器是由两个碳纳米电极层与夹在两电极之间的聚合物电解质层通过热压形成的类“三明治”结构如图8(a), 是一种新型纳米分层结构电极. 在外加电场的作用下, 阴阳离子向两边的电极移动, 由于阳离子的半径大于阴离子, 使得驱动器整体上阴极膨胀阳极收缩, 导致驱动器向阳极弯曲, 如图8(b)^[44]. 垂直的氧化镍纳米阵列作为一个界面层, 原位生长在一个独立的由石墨烯和碳纳米管混合而成的薄膜上, 大大增加了电极内部界面层的比表面积, 可以容纳更多的离子并离子连续快速传输提供更多的通道, 这对在高频电压下表现出大的形变位移是至关重要的. 该离子聚合物金属复合材料驱动器的响应频率为0.05 s, 最大形变位移为18.4 mm, 应变率和应力率分别为 $8.31\% \text{ s}^{-1}$ 和 12.16 MPa s^{-1} , 在空气中稳定循环次数为500000次^[43].

基于电活性聚合物的碳纳米管驱动器大多只能实现单调简单的动作. Li等人^[45]成功地通过一个有效的方法制备大面积的碳纳米管纸, 碳纳米管纸高度各向异性, 适合作为柔性电极. 通过巧妙的设计和处理, 他们制作了各种功能碳纳米管电极, 并制定了一系列的碳纳米管纸-高分子电热驱动器. 所制备的电热驱动器可以实现各种控制动作, 如大角度弯曲($>180^\circ$), 螺旋卷曲($\sim 630^\circ$), 甚至仿生致动(模仿手指动作), 如图9所示. 这些功能和有趣的动作受益于灵活的电极设计和碳纳米管纸的各向异性. 由于驱动电压低(20~200 V之间), 不含电解质, 使用寿命长(超过10000次), 碳纳米管纸-高分子电热驱动器在执行器领域有着巨大的应用潜力.

图8 (a) 离子聚合物金属复合材料(垂直的氧化镍纳米阵列与还原氧化石墨烯-碳纳米管)的电化学驱动的组装示意图; (b) 施加电压的电极层和移出多余的离子产生的驱动器应变的示意图, 其中黑色代表RGO-碳纳米管, 绿色的NiO纳米壁^[44]

Figure 8 (a) Illustration of structure and assembly procedure of the ionic polymer metal composites (VANiONW@RGO-MWCNT) electrode base electrochemical actuator; (b) schematic illustration of strain generated of actuator with excess ions in and out of the electrode layers with voltage applied, black represents RGO-MWCNTs and green is NiO nanowalls^[44]

图9 (a) Z字形的驱动器(小图是驱动器最初形状); (b), (d) 初始和形变后的手形驱动器; (c) 随时间变化五指弯曲角度的变化^[45]

Figure 9 (a) Actuation of the Z-shaped actuator. Inset: original shape of the actuator; (b), (d) original shape and corresponding actuation of the hand-shaped actuator; (c) bending angles of the five fingers vary as functions of time for the hand-shaped actuator^[45]

3.2 光致驱动

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道按正六边形紧密排列成蜂窝状晶格的单层二维平面结构的碳网络,在光热转换上具有优异的红外线(IR)响应.在受迫振动过程中红外线——声子相互作用加剧无序程度并传输振动能量,表现出热运动.这种光热转换,与石墨烯的高热导率,使得石墨烯成为新类型的驱动力形式驱动器件,诸如光学驱动致动器、无线驱动和远程位移控制驱动等. Liang等人^[46]在磺化石墨烯(SG)中均匀掺入的红外-透明热塑性聚氨酯(TPU),并研究由红外引起的SG-TPU驱动性能. SG-TPU预拉伸200%~250%,曝光在 $\sim 30 \text{ mW cm}^{-2}$ 条件下,含0.1 wt% SG的SG-TPU薄膜恢复到原状需要10 s,而含1 wt% SG的SG-TPU薄膜能使21.6 g的物体发生3.1 cm的位移,然而纯的TPU在红外光线下相同测试条件下没有发生任何位移.在之后的研究中,不同的弹性体聚二甲基硅氧烷(PDMS)被采用. Loomis等人^[47]已经系统地研究了石墨烯-PDMS和其他复合材料的光学致动.当0.1 wt%~2 wt%的石墨烯纳米片加入到PDMS

中形成均匀复合物时,它在红外光照射下表现出可逆膨胀和收缩.由IR诱导的光能-机械能的能量转换驱动,实现光子吸收和随后能量传递到聚合物链的致动.人们发现增碳纳米结构的维数越低效果越好,一维碳纳米管是最有效的添加剂^[48].

Zhang等人^[49]利用聚复合物N-异丙基丙烯酰胺与单壁碳纳米管复合材料制备了对光、热具有可逆响应的驱动器,如图10所示.在此基础上设计出复杂的和可编程的自折叠的驱动器,如立方体和鲜花,具有先进的内置功能,比如由纳米管装载确定可调的响应时间.此外,他们证明了由于碳纳米管的强吸收特性,使得N-异丙基丙烯酰胺与单壁碳纳米管复合材料对近红外具有超快的响应能力.

3.3 湿度致动驱动

石墨烯和碳纳米管疏水而氧化石墨烯是亲水性的,根据亲疏水性质的差异,一些因环境水量和相对湿度的变化而产生的湿度驱动器也早有报道^[50,51]. Park等人^[51]在多壁碳纳米管的薄膜上连续过滤氧化

图 10 (网络版彩色)可编程的折叠立方体热响应驱动器^[49]. (a), (b) 基于SWNT/pNIPAM多维折叠驱动器制作示意图; (c) 驱动器在 23℃ 打开; (d) 驱动器在 48℃ 折叠

Figure 10 (Color online) Programmable cubes—a folding cube based on thermal responsive actuators^[49]. (a), (b) Fabrication scheme for folding cubes based on SWNT pNIPAM/ LDPE bilayer actuators; (c) cube reversibly unfolds by cooling down the water bath in which cube is immersed; (d) cube folding by thermal actuation in 48°C water

石墨烯(GO), 形成双层的MWCNT-GO纸, 在室温和 12% 的低湿度下, 双层的 MWCNT-GO 纸卷起 (MWCNT面朝外侧), 随相对湿度的提高逐渐展开, 当相对湿度达到55%~60%时, MWCNT-GO纸几乎是平的, 相对湿度超过60%时开始往与该方向相反的方向卷曲(GO面朝外), 并在85%的相对湿度下, 最终完全卷曲. 热重分析表明GO层具有17%的含水量, 而多壁碳纳米管层不含水. 因此, 这种驱动被认为是由不同相对湿度下水含量差引起的.

Cheng等人^[52]借助激光定位对GO纺纤维进行激光还原, 制备出区域不对称石墨烯/氧化石墨烯(G/GO)纤维驱动器. 如图11(a)中, 不对称G/GO纤维沿着GO纤维进行激光扫描, 其中扫描区域转化为G(也称为RGO)和不曝光区域的激光束的保持GO不

变. 由于富氧官能团的GO片的独特堆放, 水分子对GO的层有很强的亲和力, 导致了GO层一旦暴露于湿气中产生相对快速和可逆膨胀/收缩. 当暴露于相对湿度80%的环境中, G/GO纤维快速弯向G侧; 而纤维恢复到它的初始状态时, 其环境相对湿度倒退到25% (图11(b)). 这个完全可逆的过程使其具备可靠形状记忆功能, G/GO纤维平均运动速率为 8°S^{-1} . 因此, 相对湿度降低到10%时, G/GO纤维的GO侧水分损失导致GO层收缩, 如图11(c). 在G/GO纤维对湿度敏感并发生可逆的弯曲变形的条件下, 他们还设计了三线水分触角, 在一个阳光灿烂的日子优雅直立着, 而在下雨的时候垂头丧气.

碳纳米管、石墨烯具有高导电、质轻、比表面积大、机械性能强等优异性能, 成为离子型驱动器为代

图 11 (网络版彩色) (a) 在GO纤维一侧进行激光还原的示意图, 黑的区域是用激光在棕色GO纤维上还原的石墨烯; (b) 2 cm的G/GO纤维在不同相对湿度条件下的光学照片; (c) G/GO纤维在晴天和阴天下三线水分触角的光学照片, 比例尺 5 mm^[52]

Figure 11 (Color online) (a) Schematic of laser positioning reduction on one side of a GO fiber. The black region corresponded to laser induced G region along the brown GO fiber; (b) photographs of a G/GO fiber (2 cm in length) under different RH values; (c) photographs of three-wire moisture tentacles of the G/GO fibers at sunny and rainy days, respectively. Scale bars: 5 mm^[52]

表的人工肌肉领域的研究热点. 随着碳纳米管、石墨烯在电极中的引入, 驱动器的电机械响应特性得到了质的提高, 在响应方式上也更加丰富, 相信在不久的将来会得到广泛的应用.

4 总结和展望

目前, 纳米碳复合材料在结构和功能上已经取得了一定的突破. 基于结构和性能之间的关系, 在传统加工方法的基础上, 我们通过仿生加工使碳纳米管的取向度得到了进一步优化, 高体积含量碳纳米管复合材料中的团聚得到了控制. 更进一步地, 层状贝壳结构中丰富的界面结合机理被发现, 实现了兼具一定强度和韧性的硬软材料制备. 在功能仿生的基础上, 智能驱动器的感应和响应形式越来越丰富, 响应能力原来越强, 功能化应用越来越开扩. 借助自然材料的结构设计和整合思想, 使得高含量的纳米碳组装结构体及其复合材料在结构合理化、性能优异

化、材料的可控化和应用的高效化上得到了发展, 这种结构和功能上的仿生加工方法将成为未来发展多功能纳米复合材料的重要方向. 但是还存在一些需要解决的问题. (1) 目前的仿生形式还比较单一, 仿生只停留在了简单的模仿上面, 还需要继续学习生物体结构和功能之间的转换机制. 另外, 我们制备出的器件也不够自然界中的生物体灵巧和多功能化, 单从纳米碳驱动器来讲, 就有很多还需要深入研究的机理, 完善理论知识, 才能更好地指导实践工作; (2) 材料本身的性能还没有充分发挥出来, 理想状态下材料的性能和实际应用情况还存在一定的差距, 未来研究的发展方向可以集中在界面结构设计、构建块之间的界面作用、加工过程的改进、生物体功能性模仿上, 从复合材料的制备出发, 进一步提高性能和推动多功能纳米复合材料的应用. 相信仿生多功能化纳米碳复合材料的发展一定能够推动人工智能化时代的进程.

参考文献

- 1 Ma W J, Liu L Q, Zhang Z, et al. High-strength composite fibers: Realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings. *Nano Lett*, 2009, 9: 2855–2861
- 2 Ma W J, Liu L Q, Yang R, et al. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nanotube films and fibers. *Adv Mater*, 2009, 21: 603–608
- 3 Zhao J N, Zhang X H, Di J T, et al. Double-peak mechanical properties of carbon-nanotube fibers. *Small*, 2010, 6: 2612–2617
- 4 Fang C, Zhao J N, Jia J J, et al. Enhanced carbon nanotube fibers by polyimide. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 181906
- 5 Liu W, Zhang X H, Xu G, et al. Producing superior composites by winding carbon nanotubes onto a mandrel under a poly (vinyl alcohol) spray. *Carbon*, 2011, 49: 4786–4791
- 6 Liu L Q, Ma W J, Zhang Z. Macroscopic carbon nanotube assemblies: Preparation, properties, and potential applications. *Small*, 2011, 7: 1504–1520
- 7 Liu L Q, Gao Y, Zhang Z. Mechanical properties of macro-scale carbon nanotube assemblies and their applications to polymer nanocomposites (in Chinese). *Adv Mech*, 2011, 41: 15–25 [刘璐琪, 高云, 张忠. 宏观碳纳米管聚集体的力学性能及其在复合材料中的应用进展. *力学进展*, 2011, 41: 15–25]
- 8 Du J H, Bai J, Cheng H M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. *Express Polym Lett*, 2007, 1: 253–273
- 9 Zhang M, Fang S L, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, 309: 1215–1219
- 10 Song L, Ci L, Lv L, et al. Direct synthesis of a macroscale single-walled carbon nanotube non-woven material. *Adv Mater*, 2004, 16: 1529–1534
- 11 Jiang K L, Li Q Q, Fan S S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns-carbon nanotubes weave their way into a range of imaginative macroscopic applications. *Nature*, 2002, 419: 801
- 12 Di J, Hu D, Chen H, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film. *ACS Nano*, 2012, 6: 5457–5464
- 13 Zhang L, Zhang G, Liu C, et al. High-density carbon nanotube buckypapers with superior transport and mechanical properties. *Nano Lett*, 2012, 12: 4848–4852
- 14 Zhang L W, Wang X, Xu W, et al. Strong and conductive dry carbon nanotube films by microcombing. *Small*, 2015, 11: 3830–3836
- 15 Wang Y J, Li M, Gu Y, et al. Tuning carbon nanotube assembly for flexible, strong and conductive films. *Nanoscale*, 2015, 7: 3060–3066
- 16 Cheng Q F, Bao J W, Park J, et al. High mechanical performance composite conductor: Multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3219–3225
- 17 Cheng Q F, Wang B, Zhang C, et al. Functionalized carbon-nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites: Mechanical and electrical performance beyond carbon-fiber composites. *Small*, 2010, 6: 763–767

- 18 Ryu S, Chou J B, Lee K, et al. Direct insulation-to-conduction transformation of adhesive catecholamine for simultaneous increases of electrical conductivity and mechanical strength of CNT fibers. *Adv Mater*, 2015, 27: 3250–3255
- 19 Kim J W, Sauti G, Siochi E J, et al. Toward high performance thermoset/carbon nanotube sheet nanocomposites via resistive heating assisted infiltration and cure. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 18832–18843
- 20 Han Y, Zhang X H, Yu X P, et al. Bio-inspired aggregation control of carbon nanotubes for ultra-strong composites. *Sci Rep*, 2015, 5: 3830–3836
- 21 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc London Ser B*, 1988, 234: 415–440
- 22 Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials. *Nat Mater*, 2015, 14: 23–36
- 23 Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666–686
- 24 Yang X W, Cheng C, Wang Y F, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science*, 2013, 341: 534–537
- 25 Putz K W, Compton O C, Palmeri M J, et al. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3322–3329
- 26 Tian Y, Cao Y W, Wang Y, et al. Realizing ultrahigh modulus and high strength of macroscopic graphene oxide papers through cross-linking of mussel-inspired polymers. *Adv Mater*, 2013, 25: 2980–2983
- 27 Hu K S, Gupta M K, Kulkarni D D, et al. Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposite membranes. *Adv Mater*, 2013, 25: 2301–2307
- 28 An Z, Compton O C, Putz K W, et al. Bio-inspired borate cross-linking in ultra-stiff graphene oxide thin films. *Adv Mater*, 2011, 23: 3842–3846
- 29 Bonderer L J, Studart A R, Gauckler L J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films. *Science*, 2008, 319: 1069–1073
- 30 Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. *Science*, 2007, 318: 80–83
- 31 Zhao X, Zhang Q H, Hao Y P, et al. Alternate multilayer films of poly (vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly. *Macromolecules*, 2010, 43: 9411–9416
- 32 Cheng Q F, Jiang L, Tang Z. Bioinspired layered materials with superior mechanical performance. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1256–1266
- 33 Cheng Q F, Li M, Jiang L, et al. Bioinspired layered composites based on flattened double-walled carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2012, 24: 1838–1843
- 34 Beese A M, Sarkar S, Nair A, et al. Bio-inspired carbon nanotube-polymer composite yarns with hydrogen bond-mediated lateral interactions. *ACS Nano*, 2013, 7: 3434–3446
- 35 Ritchie R O. The conflicts between strength and toughness. *Nat Mater*, 2011, 10: 817–822
- 36 Wang J F, Cheng Q F, Lin L, et al. Synergistic toughening of bioinspired poly(vinyl alcohol)-clay-nanofibrillar cellulose artificial nacre. *ACS Nano*, 2014, 8: 2739–2745
- 37 Smith B L, Schaffer T E, Viani M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature*, 1999, 399: 761–763
- 38 Song F, Soh A K, Bai Y L. Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre. *Biomaterials*, 2003, 24: 3623–3631
- 39 Hu X, Xu Z, Liu Z, et al. Liquid crystal self-templating approach to ultrastrong and tough biomimic composites. *Sci Rep*, 2013, 3: 2374–2381
- 40 Cui W, Li M Z, Liu J Y, et al. A strong integrated strength and toughness artificial nacre based on dopamine cross-linked graphene oxide. *ACS Nano*, 2014, 8: 9511–9517
- 41 Zang J F, Ryu S, Pugno N, et al. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene. *Nat Mater*, 2013, 12: 321–325
- 42 Baughman R H, Cui C, Zakhidov A A, et al. Carbon nanotube actuators. *Science*, 1999, 284: 1340–1344
- 43 Wu G, Li G H, Lan T, et al. An interface nanostructured array guided high performance electrochemical actuator. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 16836–16841
- 44 Wu G, Hu Y, Chen W. Progress in carbon nanotube and graphene based artificial muscles (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 2240–2252 [武观, 胡颖, 陈韦. 碳纳米管和石墨烯人工肌肉. *科学通报*, 2014, 59: 2240–2252]
- 45 Li Q W, Liu C H, Lin Y H, et al. Large-strain, multiform movements from designable electrothermal actuators based on large highly anisotropic carbon nanotube sheets. *ACS Nano*, 2015, 9: 409–418
- 46 Liang J J, Xu Y F, Huang Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9921–9927
- 47 Loomis J, King B, Burkhead T, et al. Graphene-nanoplatelet-based photomechanical actuators. *Nanotechnology*, 2012, 23: 045501–045510
- 48 Loomis J, Panchapakesan B. Dimensional dependence of photomechanical response in carbon nanostructure composites: a case for carbon-based mixed-dimensional systems. *Nanotechnology*, 2012, 23: 215501
- 49 Zhang X, Pint C L, Lee M H, et al. Optically- and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites. *Nano Lett*, 2011, 11: 3239–3244
- 50 Guo F, Kim F, Han T H, et al. Hydration-responsive folding and unfolding in graphene oxide liquid crystal phases. *ACS Nano*, 2011, 5: 8019–8025
- 51 Park S, An J, Suk J W, et al. Graphene-based actuators. *Small*, 2010, 6: 210–212
- 52 Cheng H H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52: 10482–10486

Structural design and functional bionic of nano carbon composites

YU XuePing, LAN ZhuYao, JIANG ChunYang, ZHANG XiaoHua & LI QingWen

Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China

With unique structure and excellent properties, nano carbon composites like carbon nanotube (CNT) and graphene (GE), have become research focus in nano technology and nano materials, and promoted the rapid development of multifunctional nanocomposites since their discovery. However, with traditional preparation method, the volume of nanometer carbon content in composite materials can only reach 5%–10% due to nanoparticles aggregation and rheological properties of resin, etc. Different from a small amount of nano carbon reinforced polymer composites, nano carbon composites with high concentrations can better exhibit the properties of nano materials, with more advantages in stress transfer, higher shear and tensile breaking strength, have attracted more and more attention in research and applications for these years. With the development of new nano carbon composite materials, more requirements about the structure design and functional development of materials were put forward. The structure of nano carbon units and their arrangement, uniform dispersion and interfacial interaction are extremely important to performances of composite materials. Traditional way can optimize orientation degree and improve packing density but it is still not enough, such as stretching can effectively improve the mechanical and electrical properties of materials, but cannot fundamentally solve the aggregation phenomenon of nanometer unit, performance of conversion efficiency in nano unit is still low. Fortunately, the nature provided us a new clue on the design of high performance and multifunctionalities of nano carbon materials. Structure and interface bonding composites in the organism are both strong and tough. Therefore, nano carbon composite materials of bionic structure are one of the important development directions in the future, and have got the attention of the researchers. In addition, the bionic structure and interface on the energy conversion phenomena, can also realize the function of the composite material bionic, making the nano carbon composite materials have perception, adaptive, self-driven bionic multi-functional characteristics, etc. First, based on traditional processing methods, we obtained the further optimization of carbon nanotubes orientation degree through bionic processing, with good control of aggregation in high volume content of carbon nanotube composites. Second, the rich interface bonding mechanism in laminated shell structure was found, and a hard and soft material with a certain strength and toughness was prepared. Third, on the basis of functional bionics, more abundant sensing and response forms of the smart drive, stronger response ability, more expansive functional applications were achieved. Therefore, learning from the nature, rationalization of structure, excellent performances, controllability and highly efficient applications of which have been achieved by structural design and integration of ideas. And this biomimic method has become an important direction of nano composites. While we still have many things to do in nano carbon composite materials with this approach and lack a deep understanding of the transformation mechanism between biological structure and function. In this paper, we have reviewed the preparation and processing of high content nano carbon composites and their bionic design of structure and interface. Also the progress in applications of bionic smart drive was introduced. In the end, we discussed the development direction of multifunctional nano carbon composites.

carbon nanotube, graphene, composite, structural design, bionic, actuation

doi: 10.1360/N972015-01107