

# 自然启迪的多层级多孔材料研究现状

刘卓萌<sup>1,2</sup>, 王建忠<sup>2</sup>, 赵永庆<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 主要介绍了自然界中几种具有多层级多孔结构和优异力学性能的生物材料, 其宏观性能与其表面的多层级微米结构有着密切的联系。通过多层级多孔结构的构筑, 生物材料不仅大幅度降低了自身的密度, 同时也保持了优异的力学性能, 即轻质高强、吸音降噪等。通过对生物材料多孔结构的模仿, 有望为开发具有仿生多孔结构和优异性能的人工材料提供重要启示和帮助。

**关键词:** 多层级; 多孔; 仿生; 微纳米; 制备

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4325-15

仿生材料是指模仿生物材料的结构特点和功能特性而研发的材料。研究和构筑具有优异性能的结构材料是人类发展的一个永恒课题。自然界中存在的生命体经过数十亿年的进化、选择与演变, “物竞天择、适者生存”, 已经达到了人工合成材料不可比拟的优异性能, 如高强度、高韧性、高弹性、耐热性、耐腐蚀性等, 见表 1<sup>[1-5]</sup>。这些天然生物材料通过利用有限的组分构造复杂的多层级或多尺度多孔结构, 不仅使生物体具备了适应其各自生活环境的优异物化性能, 也为新型多孔材料的发展与进步提供了启示。因此, 学习自然已然成为了发展新型多孔结构材料的有效途径。从自然中不断获取经验与智慧, 通过选择合适的基体材料, 在材料中引入具有微纳米特征尺度的微结构, 进而优化材料的整体结构设计, 从而获得与自然材料

性能比肩甚至超越其性能的新型多孔材料, 近年来成为了材料科学研究领域的热门课题。

通过研究发现, 具有优异力学性能的天然多孔材料, 通常具有这几种重要特征: 一是多层级多梯度的结构<sup>[6]</sup>: 众所周知, 自然界中的许多生物材料都是由多层级的复杂多孔结构组成, 其不同层级的特征尺度跨越从微观的纳米量级到宏观的毫米量级; 二是微米量级材料的越小越强效应<sup>[7]</sup>。研究发现, 结构材料的屈服强度与晶粒微米量级的微观尺寸及样品毫米量级的宏观尺寸相关, 其屈服强度在微尺度下与试样尺寸具有幂律关系<sup>[8]</sup>。随着晶粒尺寸的减小, 材料内部的缺陷数量急剧减少, 屈服强度快速升高, 表现出的“越小越强”的奇特现象与经典的 Hall-Petch 关系所呼应<sup>[9]</sup>; 三是纳米量级材料的缺陷不敏感性<sup>[10]</sup>: 材料的屈服强度会随

表 1 天然多孔材料的性能

Table 1 Properties of natural porous materials<sup>[1-5]</sup>

Property	Crab <sup>[1]</sup>	Beak <sup>[2]</sup>	Bamboo <sup>[3]</sup>	Bone <sup>[4]</sup>	Cuttlebone <sup>[5]</sup>
Density/g·cm <sup>-3</sup>	-	0.1	0.7-1.5	1.8-2.0	0.2
Compressive strength/MPa	-	-	-	Axial: 193 Radial: 133	6.8
Tensile strength/MPa	41.45	50	Axial: 350 Radial: 135	Radial: 49	102
Young's modulus/GPa	5.8	1.4	Axial: 35 Radial: 10	Axial: 17 Radial: 11.5	-
Specific compression strength/MPa·(g·cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	-	-	-	Axial: 96.5-107.2 Radial: 66.5-73.9	34
Specific tensile strength/MPa·(g·cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	-	500	Axial: 233-500 Radial: 90-193	Axial: 74-82.2 Radial: 24.5-27.2	510
Specific stiffness/GPa·(g·cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	-	14	Axial: 23-50 Radial: 6-14	Axial: 8.5-9.4 Radial: 5.8-6.4	-

收稿日期: 2022-12-15

基金项目: 国家自然科学基金重点国际(地区)合作与交流项目(52020105011); 中国载人航天工程空间应用系统项目(KJZ-YY-NCL04)

作者简介: 刘卓萌, 女, 1995 年生, 博士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: lzml227@yeah.net

样品外观尺寸减小而降低，直到材料的特征尺寸小于一个临界尺寸（通常在纳米量级）时，屈服强度会变得与样品宏观尺寸无关，材料就会表现出缺陷不敏感性，材料强度（破坏时的应力）将会接近材料本身固有的理论强度极限，而不依赖于缺陷的尺

寸和位置<sup>[11-12]</sup>。以上三点就解释了为什么很多生物材料具有优越的力学性能。

寻找强度、刚度更大的材料，更耐用和有效的工具，更快、更经济的运输，以及更轻、更大胆的结构具有很大的挑战。图 1 及表 2 显示了工程材料强度、模量和密

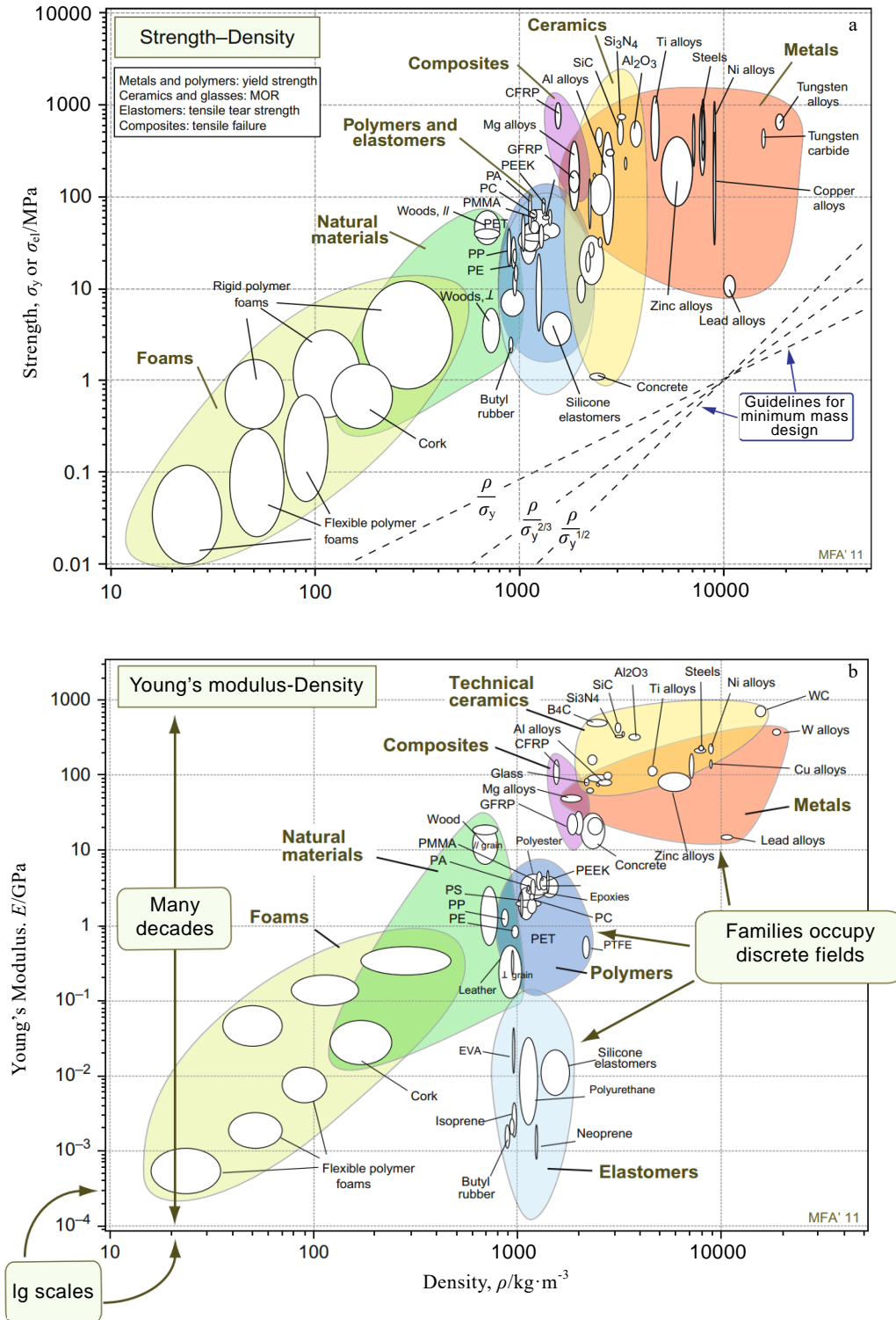


图 1 工程材料的强度与密度和杨氏模量与密度的关系图

Fig.1 Relationship diagrams of strength-density (a) and Young's modulus-density (b) of engineering materials<sup>[13]</sup>

表 2 不同材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of different materials<sup>[13]</sup>

Materials	Density/g·cm <sup>-3</sup>	Modulus/GPa	Strength/GPa	Specific stiffness/GPa·(g·m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	Specific strength/GPa·(g·m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>
Ceramic	2-18	50-1000	0.9-2500	3-5000	0.05-1250
Metal	1.8-20	11-5000	7-1700	0.6-2800	0.35-940
Composite	1.5-2.2	10-200	90-1200	0.5-140	4.1-800
Polymer	0.8-2.5	0.11-7	15-120	0.05-9	6-150
Natural	0.12-1.1	0.011-30	0.22-70	0.01-250	0.2-580
Elastomer	0.75-2	0.0001-0.12	0.7-110	0.00005-0.2	0.35-150
Foam	0.015-0.57	0.0002-1	0.01-13	0.0004-70	0.02-870

度之间的关系<sup>[13]</sup>。通过该 Ashby 图统计发现, 这些材料属性图包含了填充材料的区域(如金属、陶瓷、复合材料等), 以及其他没有填充材料的部分——即所谓的“空白区域”。这是由于原子的大小和将原子结合在一起的力的性质等基本原因, 有些区域是无法填充的。而在一些极限状态下, 这些区域有机会能够被填满。填充材料空白区域的方法通常有: (1)通过模仿自然界中存在的低密度高强度与高模量的动植物多孔材料并进行结构优化; (2)通过选择具有高刚度和高强度的材料作为多孔结构的基体材料; (3)减小结构的特征尺寸至微纳米量级以便充分利用金属材料的尺寸效应、脆性材料的缺陷不敏感性等设计思路, 来获得具有更接近于理论强度和弹性极限的仿生金属纳米多孔材料; (4)通过开发新的金属合金, 新的聚合物配方, 以及玻璃和陶瓷的新成分来填充属性图的空白区域<sup>[14]</sup>。

因此, 到目前为止, 在选择新材料、开发有效的制备工艺以及从自然界中天然材料获取灵感方面存在挑战<sup>[15]</sup>, 重点是探索生物材料多层级多孔结构<sup>[16]</sup>。在本研究中, 总结了几种自然界多孔结构生物的研究现状, 以及适用其结构特点的制备工艺。

## 1 自然界中的多孔结构

自然界中的生物经过数百万年的进化, 拥有了近乎完美的结构和功能。例如, 从机械性能角度来说, 蜘蛛丝、珍珠层、蟹壳、鸟喙等都表现出优异的抗冲击性能; 从水动力学角度来说, 鱼类皮肤和骨骼的多孔微观结构显著降低了水中的阻力, *Salvinia Molesta* 植物(一种原生于巴西东南部的水生蕨类植物)表面的打蛋器结构具有一定的疏水性, 使得该植物能够在水中保持浮力; 从电化学反应角度来说, 人体表皮具有良好的温度和湿度敏感性; 从生物医学角度来说, 动物的血管系统包括高效的多尺度血管网络, 为组织提供了氧气和营养物质, 并消除二氧化碳和废气。这些生物材料的结构和属性所具有的性能远远超过传统工程领域材料。接下来将做出详细介绍。

### 1.1 竹子

许多竹子的杆茎都是中空多通道微米管, 细胞孔壁往往具有六方柱形状, 围成孔隙空间, 使其在保证足够强度的前提下可以有效节约原料及运输水分和养料<sup>[17]</sup>。如图 2a 所示, 竹子的细胞孔壁主要是由纤维素嵌入半纤维素的基质中所构成, 这些基质形状为中空柱状细胞, 壁厚各不相同。在竹子的蜂窝状细胞基质中, 平行纤维的径向密度梯度增加了竹子整体的抗弯刚度。竹子的细胞壁呈现出一种显微多尺度多层级结构, 因此使得竹子具有良好的力学性能可以来承受冲击载荷。轴线方向上, 竹子的刚度和强度最大; 而在径向上, 强度和刚度分别是轴向的 1/2 和 1/20<sup>[18]</sup>, 这主要取决于竹子的种类。

### 1.2 贝壳珍珠层

贝壳珍珠层是一种复合材料, 如图 2b 所示, 其内部是矿物质相和有机相交错排列成夹层结构<sup>[19]</sup>, 其在纳米尺度上具有特殊的有序性和强度。矿物质相的厚度为 200~500 nm, 长度为 5~8 μm, 长宽比为 7~8, 体积占 95%, 中间有少量的有机相, 厚度为 200~900 nm, 体积占 5%<sup>[20]</sup>。贝壳珍珠层的韧性约为 1.24 kJ·m<sup>-2</sup>; 强度约为 140 MPa; 刚度约为 60 MPa, 因此具有优异的力学性能<sup>[21-22]</sup>。尽管复合材料的刚度与矿物成分相似, 但它们的断裂能可以比矿物高几个数量级, 整体矿物质的断裂功比珍珠层的断裂功小 3000 倍。珍珠层的硬度和韧性分别是其主要组成相的 10 倍和 100 倍<sup>[23]</sup>, 珍珠层的生物矿化形成机制和微观结构为合成新型材料提供了指导思想。

### 1.3 蟹壳

螃蟹是节肢动物, 如图 2c 所示, 其蟹壳是由外壳层-硬矿化成分和内壳层-软有机成分构成。硬矿化成分呈螺旋状排列, 称为 Bouligand 结构<sup>[24]</sup>。每根矿物质“棒”(直径为 1 μm)含有直径约为 60 nm 的几丁质蛋白纤维组成, 纤维由直径为 3 nm 的片段组成。软有机成分在内壳层中像砌墙的砖块一样通过有机基质的粘结形成规则有序的排列。蟹壳的内壳层和外壳层由 0.1~1 μm 的小管连接<sup>[25]</sup>。这 2 种成分的组合使得蟹

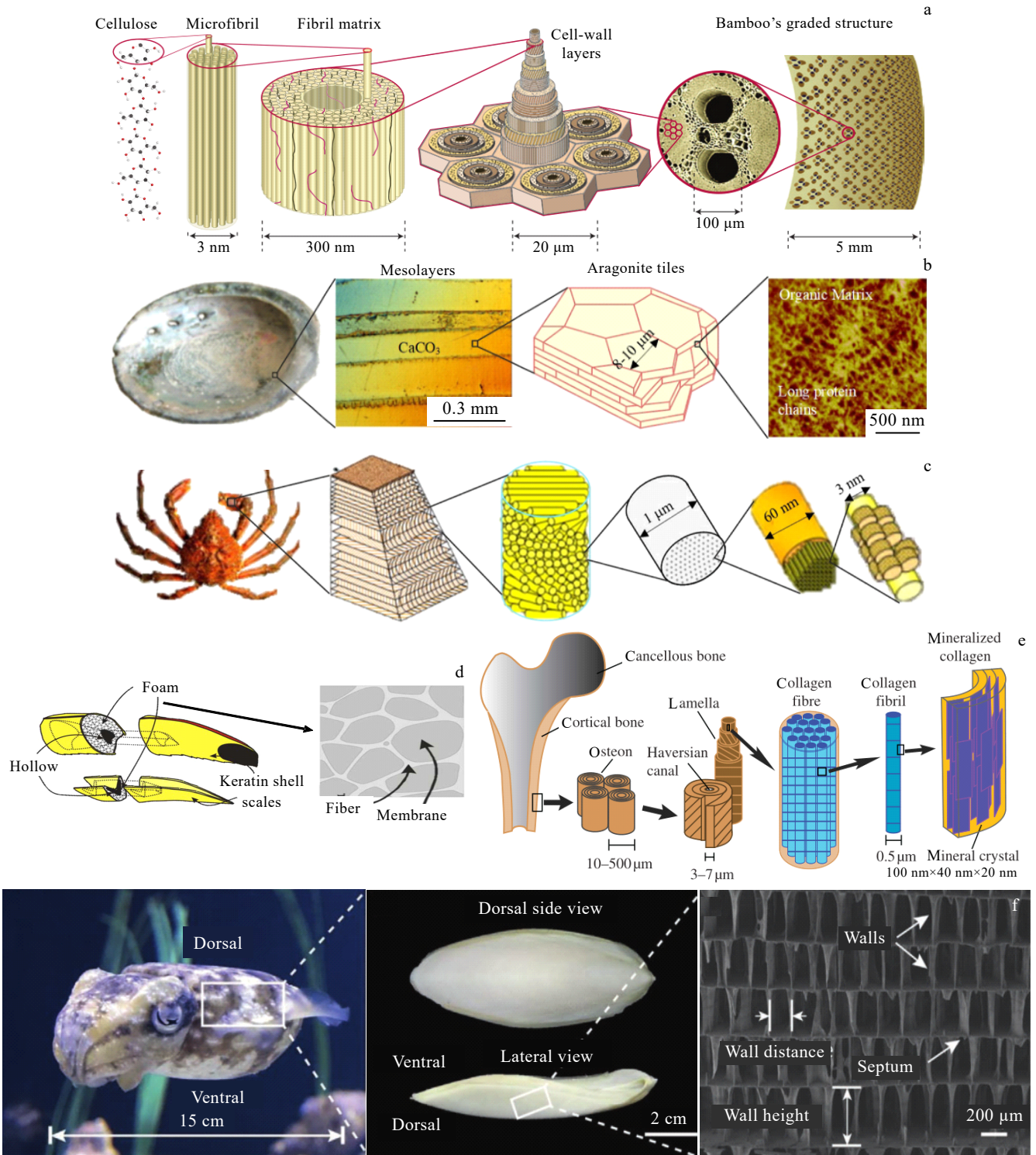


图 2 自然界典型的多孔结构

Fig.2 Typical porous structures in nature: (a) bamboo<sup>[17-18]</sup>; (b) nacre<sup>[19-23]</sup>; (c) crab<sup>[24-25]</sup>; (d) beak<sup>[26-30]</sup>; (e) bone<sup>[31-33]</sup>; (f) cuttlebone<sup>[34-39]</sup>

壳表面兼具陶瓷硬质及高分子韧性的性质，其强度和硬度都大大超过钢材，是极好的仿生轻质高强多孔材料的模板。

### 1.4 巨嘴鸟喙

巨嘴鸟喙是一种“三明治”夹层复合蜂窝型多孔

结构，如图 2d 所示，外部是封闭纤维网络，强度高、刚度高、且厚度很小；内部为孔径梯度分布的闭孔泡沫结构，强度较低、刚度较小、但重量轻<sup>[26-27]</sup>。在一定载荷下，芯材结构强度足以保持面层材料的位置相对固定。巨嘴鸟喙的长度占鸟总身长的 1/3，但质量大

约仅有总重的 1/20，且同时具有低密度（ $0.1 \text{ g/cm}^3$ ）和优异的强度（50 MPa）与刚度（1.4 GPa）性能<sup>[28]</sup>。因此，以巨嘴鸟喙为原型，基于其轻质高强的机制设计一种新型的仿生轻质复合夹芯多孔材料，具有较强的研究参考价值，可以为航空航天领域轻质仿生结构的设计提供创新理念和知识积累<sup>[29-30]</sup>。

### 1.5 骨骼

骨骼是自然界中典型的多层级多孔结构，其力学性能取决于其在各个层次的结构<sup>[31]</sup>。如图 2e 所示，松质骨分布于骨的内部，呈海绵多孔状，由许多针状或片状的骨小梁交织而成，而骨小梁包含数个骨质纤维和矿物颗粒。密质骨由多组骨单元和哈弗斯管组成，单个骨单元由几何排列的纤维组成，这种纤维包含数个矿化胶原纤维，而该胶原纤维又由 2 种纳米相组装而成，并形成有序网格结构<sup>[32]</sup>。密质骨和松质骨总计约占骨骼干重的 95%。这些结构形成了一种轻质、坚固和多功能的材料。从蛋白质分子的纳米尺度到骨单元的宏观尺度，骨骼的抗断裂能力源于多尺度上的变形和增韧机制。由于矿化原纤维是骨骼的基本单位，因此骨骼力学性能的各向异性主要取决于矿物颗粒的数量，以及胶原纤维和胶原蛋白的超微结构组织和排列规则<sup>[33]</sup>。

### 1.6 墨鱼骨

墨鱼是一种独特的海洋软体动物，它的内部有一个生物矿化外壳，被称为墨鱼骨。这是一种超轻的细胞结构，总密度约为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，孔隙率高达 90%<sup>[34]</sup>。如图 2f 所示，墨鱼高度多孔的骨结构为其提供了较高的机械性能，其构造类似于分腔室的“墙-隔板”结构，这些腔室由连续的、非不对称的、扭曲 S 形壁面间隔开，墨鱼骨被分割成许多独立的腔室，这些 S 形壁面均匀分布在每一层中<sup>[35]</sup>，受压时，腔室要一层接一层毁坏，这是一个渐进的而非瞬时的过程。在这一过程中，大量的机械能被吸收，限制了外力的影响。研究证明，墨鱼骨在压缩过程中，其比刚度高达  $8.4 \text{ MN}\cdot\text{m/kg}$ ，能量吸收高达  $4.4 \text{ kJ/kg}$ ，进一步说明其骨骼形状具有最优的波状梯度，且质量轻、坚硬、耐损伤<sup>[36-39]</sup>。

## 2 仿生多孔材料的制备方法

人们根据孔洞排列的规则程度，将目前人工制备得到的多孔材料分为 3 大类：微结构无序的多孔材料<sup>[40]</sup>（如泡沫、海绵、气凝胶等）、微结构周期有序的多孔材料<sup>[41]</sup>（如蜂窝材料、点阵材料等）。多孔材料的制备方法有很多，对于不同的多孔结构来说，其制备工艺也各有千秋。对于微结构无序的泡沫材料来说，传统的制备方法有：制备开孔泡沫材料的金属纤维烧结

法<sup>[42]</sup>、渗流铸造法<sup>[43]</sup>、熔模铸造法<sup>[44]</sup>、直流溅射法<sup>[45]</sup>、金属沉积法<sup>[46]</sup>等工艺；和制备闭孔泡沫材料的熔体发泡法<sup>[47]</sup>、粉体发泡法<sup>[48]</sup>、金属空心球法<sup>[49]</sup>、粉末冶金法<sup>[50]</sup>等工艺。对于微结构周期有序的多孔材料来说，传统的制备方法有铸造法<sup>[51]</sup>、电沉积法<sup>[52]</sup>、粉浆挤压成型<sup>[53]</sup>、组装-焊接法<sup>[54]</sup>等工艺。

由于大多数多孔材料无法直接从大自然中大规模获取以应用于材料工程领域，因此，利用技术手段制备具有类似结构与物化性能的仿生多孔材料至关重要。目前，研究人员利用多种方法成功制备了性能优异的仿生材料，有一些在工程领域已经具有成熟的应用<sup>[55]</sup>。然而，天然生物材料的一些主要特征，例如精妙复杂的微纳米结构、不均匀结构的分布和取向等，受这些传统制造工艺所限，很难精确模仿其多孔结构以及调控其微纳米级特征尺寸，所以进一步得到具有复杂结构的有序仿生多孔材料更加困难。因此，仿生多孔材料的制备仍是未来材料领域的研究热点和亟待突破的难题。

近几十年来，一种新型加工制备工艺蓬勃发展，即增材制造技术（additive manufacturing, AM），又俗称为“3D 打印技术”<sup>[56]</sup>。通过 3D 打印工艺几乎可以制造多种材料、任何形态和任意复杂形状的实物，其具有个性化、精细化、灵活性、结构复杂性、原材料浪费少等超越传统制备工艺的优点，目前，已经在交通运输、航空航天、工业装备、电子产品、牙科医疗等领域有着广泛的应用<sup>[57-58]</sup>。根据制备流程的不同，目前常用的多孔材料 3D 打印制备方法大致分为 2 大类：直接 3D 打印成形法和间接 3D 打印成形法，主要区别在于：直接 3D 打印成形法是设计的模型直接由 3D 打印制成，而间接 3D 打印时在创建模型的过程中使用了 3D 打印<sup>[59]</sup>。

### 2.1 直接成形法

直接成形法，是指最终得到的构型的组成材料与原材料相同，通过一步制备就可以得到最终的成型结构，通过这类方法制得的构型的最小特征尺寸受限于其原材料的形态。如图 3 所示，基于不同成型原理、打印材料、分辨率等因素，直接成形法中较成熟的工艺主要有有以下 4 种<sup>[55]</sup>：

（1）熔融沉积成型技术（fused deposition modeling, FDM）<sup>[60]</sup>：该技术是由 Scott 等人<sup>[61]</sup>在 1992 年发明的。打印材料一般为熔点低、流动性好的热塑性材料，如：ABS、PLA、PC、尼龙和蜡等。打印过程中，喷头沿零件截面轮廓和填充轨迹运动，通过一层一层的方式，材料在喷头内被加热熔化成半熔融状态后，在喷管口以丝状挤出，然后材料迅速固化，并

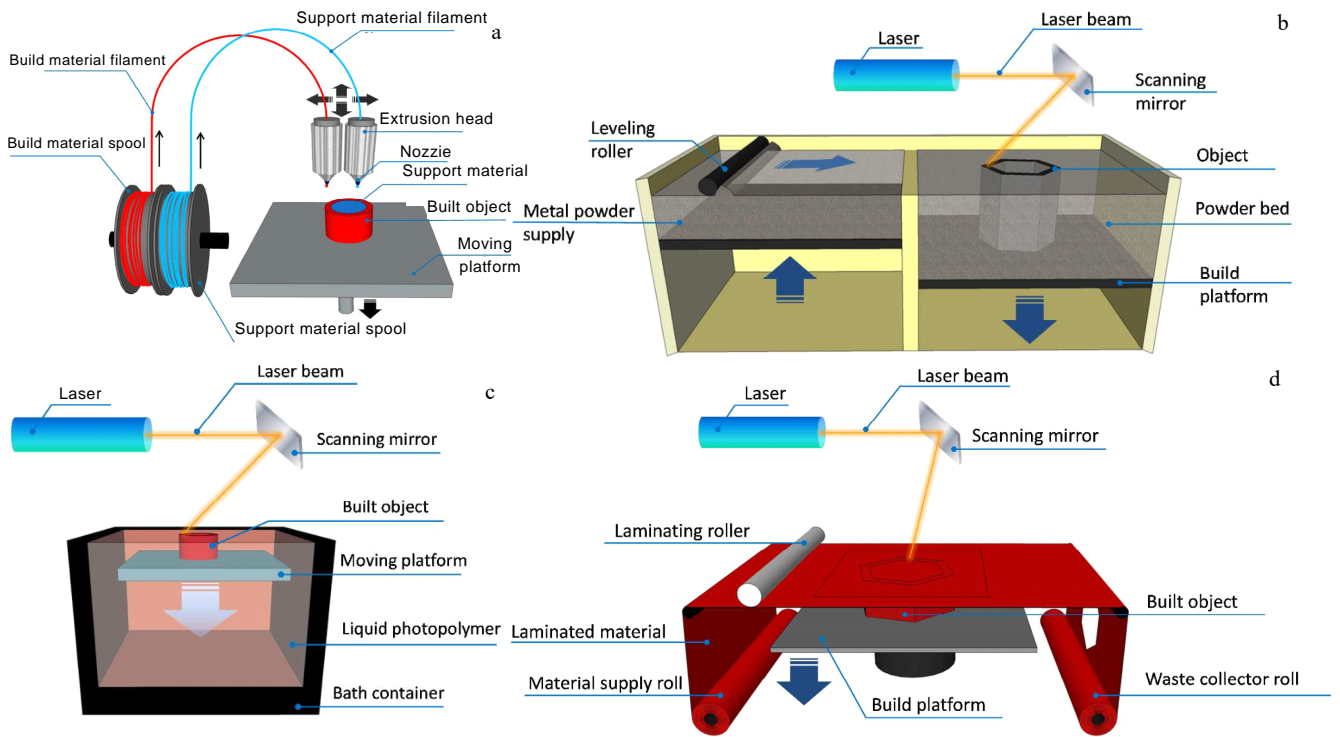


图 3 增材制造示意图

Fig.3 Schematic diagrams of additive manufacturing<sup>[55]</sup>: (a) fused deposition modeling; (b) selective laser sintering or selective laser melting; (c) stereo lithography apparatus; (d) laminated object manufacturing

与周围的材料粘结，最后生成 3D 物体。每一个层片都是在上一层上堆积而成，上一层对当前层起到定位和支撑的作用。由于熔融沉积成型技术的加工横线分辨率较大（大约为 254 μm），使得打印件的分层现象非常明显，因此目前存在打印精度较低的问题。

Hedayati 等人<sup>[62]</sup>将聚乳酸作为单一材料，通过熔融沉积技术制备了厚六角蜂窝结构材料，进行压缩试验后得出该材料的最优弹性模量和屈服应力分别为  $(1.962 \pm 0.069)$  GPa 和  $(56.204 \pm 1.213)$  MPa。同时发现，随着蜂窝结构材料相对密度的增加，胞壁的抗弯刚度相对于胞壁的轴向刚度显著增大，直至达到一个临界值。

(2) 选区激光烧结技术 (selective laser sintering, SLS)<sup>[63]</sup>和选区激光熔化技术 (selective laser melting, SLM)<sup>[64]</sup>：主要材料为石膏、陶瓷、丙烯酸、木材、大理石、聚酰胺（尼龙 12）及聚酰胺的混合物、以及金属粉末（如不锈钢<sup>[65]</sup>、钛及钛合金<sup>[66]</sup>、钨及钨合金<sup>[67]</sup>、铝及铝合金<sup>[68]</sup>、镍及镍合金<sup>[69]</sup>）等材料。

该过程使用激光逐层烧结粉末材料以形成所需固体结构。打印过程中，将原始粉末铺洒在已成形零件的上表面，然后通过滚轮或刮刀刮平粉末薄层，用

高强度的 CO<sub>2</sub> 激光器在刚铺的新层上扫描出零件截面，根据截面模型设计将颗粒精确连接到所在位置。材料粉末在高强度的激光照射下被烧结在一起，得到零件的截面，并与下面已成形的部分粘接，当这一层截面烧结完后下降到设定位置，在其上截面铺上新一层材料粉末，以为其下一层的打印过程做准备。重复循环以上步骤至程序运行结束，最终打印样品被包裹在松散的粉末中，然后用刷子和加压空气清洁则可得到产品。

这 2 种工艺的主要区别在于：选区激光烧结技术使用高能激光束结合粉末颗粒时，需要将颗粒烧结到熔点以下；而选区激光熔化技术使用高能激光束结合粉末颗粒时，则需达到熔化温度，然后将颗粒熔合在一起。近几年，有人提出，利用电子束 (electron beam melting, EBM) 达到更高的温度可以改善金属物体的力学性能。

Shen 等人<sup>[70]</sup>使用 316L 不锈钢和造孔剂（含硼酸和氟硼酸钾）的混合粉末作为原料，通过 SLS 技术在一定工艺条件下成功制备了藕状多孔材料，孔径分布范围较窄，在 2~4 μm 之间；各柱状孔隙贯通性良好，彼此相互平行，无明显的合并粗化趋势。Du 等人<sup>[71]</sup>

以甲壳虫前翼为灵感, 采用 SLM 技术模拟其多孔结构, 设计并制作了一种以  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  粉末为材料的新型仿生多孔晶体结构, 在优化工艺参数 ( $P=375\text{ W}$ ,  $v=3500\text{ mm/s}$ ) 后, 晶格结构的致密化程度达到了 99.93%, 同时, 晶格结构表现出了良好的能量吸收能力 (3.45 J), 较高的承载力 (2.95 kN) 及较大的位移值 (1.18 nm)。

(3) 光固化成型技术 (stereo lithography apparatus, SLA) [72]: 光固化成型是最早应用于 3D 打印的技术之一, 该技术源于 20 世纪 80 年代, 是在 1981 年由 Kodama 等人 [73] 发明的, 他们首次提出了通过紫外线光固化聚合物来制备 3D 零件的方法。打印材料主要是液态的光敏树脂。光敏树脂主要由聚合物单体与预聚体组成, 其中加有紫外光引发剂 (或称光敏剂)。这种液体聚合物在一定波长的紫外光 (250~300 nm) 照射下会立刻引起聚合反应, 然后使连续的层被固化, 并以良好的附着力堆叠在一起, 直到最终的 3D 零件被打印出来。1984 年, Hull [74] 开发了第一个基于该工艺的商业系统。此后, 这种方法就被称为光固化成型技术。该工艺打印的产品拥有非常高的精度。

Gu 等人 [75] 模拟海螺壳中复杂、纵横交错的层状多孔结构, 在仿生多孔设计中通过 SLA 技术加入了 2 层结构, 并表明添加第 2 层多孔结构可以大大提高材料的抗冲击性能, 与单层多孔结构材料相比, 抗冲击性能提高 70%, 与刚性材料相比, 抗冲击性能提高 85%。当经受跌落试验时, 该材料能有效防止裂纹扩展, 增加能量耗散。

(4) 薄材叠层制造技术 (laminated object manufacturing, LOM) [76]: 该技术也称为分层实体制造技术 (slicing solid manufacturing, SSM), 是美国公司的 Michael 等人 [77] 在 1986 年研制成功的。该工艺采用薄片材料, 如纸、塑料薄膜和金属薄膜等。打印过程中, 片材表面事先涂覆一层热熔胶, 然后使用热轧辊热压片材, 使其与已成型的样品粘接; 用激光或刀片切割出零件截面轮廓。切割完成后, 已成型的样品下降至与片材分离, 然后将新层移动到加工区域, 如此反复直至零件的所有截面粘接、切割完, 最终得到实体零件 [78]。

陈海斌等人 [79] 应用 LOM 技术成功制作了人体肩胛骨模型。目前薄材叠层制造技术逐渐没落, 其他几种方法逐渐向低成本、高精度、多材料方面发展。

## 2.2 间接成形法

间接成形法, 由于在初次模板成型后会进行再次加工, 其最小特征尺寸将不再受限于原始材料的形态, 而是依赖于初次成形和再次加工的工艺。基于光学原

理的增材制造技术, 由于激光的聚焦性好, 可以实现特征尺寸在微纳米级的结构制备, 目前得到了广泛的关注 [80]。

为了获得较小特征尺寸的微纳米级仿生多孔材料, 光固化成型增材制造技术能够相对更好地满足打印要求。而光固化成型技术中, 目前最常用的为: 自蔓延光聚波导技术 (self-propagating photopolymer waveguide technique)、双光子光刻激光直写技术 (two photon lithography direct laser writing, TPL DLW) 和微立体光刻技术 (micro-stereo lithography,  $\mu\text{SL}$ ) 这 3 种 [81], 如图 4 所示 [82-84]。受限于光固化原理, 所选择的初始材料需要具有光敏性, 且成型后的结构是由聚合物组成。Zheng 等 [85] 表明, 有序的开孔结构, 加上纳米尺度的尺寸, 可以大大提高一般脆性聚合物光刻胶的延展性, 进而提升聚合物模板的强度。

为了丰富基体材料的选择, 人们对成形后的多孔聚合物结构进行二次加工, 通过表面镀层工艺将原始结构加工成陶瓷、金属、热解碳等构成的最终样品。随着增材制造技术与镀膜工艺的快速发展, 人们利用这些技术, 可以快速实现具有复杂特征和精细尺寸的微纳米结构。

### 2.2.1 模板制备

#### (1) 自蔓延光聚波导技术

自蔓延聚合物波导通过在合适的光单体中单点曝光所形成, 并且可以产生高纵横比的聚合物光纤 (长度/直径  $>100$ ), 在其整个长度上具有大致恒定的横截面 [86-87]。这种自传播现象是聚合反应过程中液态光单体和固态聚合物之间的折射率变化引起的自聚焦效应的结果 [88]。该聚合反应从曝光点开始, 随着曝光时间的增加, 聚合物波导的直径将增大, 直到整个单体聚合。

2007 年, 美国的 Jacobsen 课题组 [89-90] 首次提出了这种自蔓延光聚波导技术, 开创了超轻质结构材料的新纪元, 并通过自蔓延光聚波导技术制备了 3 种不同角度的八面体点阵光敏树脂模板。3 种点阵模板的支柱直径为  $150\ \mu\text{m}$ , 支柱间距为  $750\ \mu\text{m}$ , 相对密度为 13%, 支柱间夹角分别为  $50^\circ$ 、 $53^\circ$ 、 $60^\circ$ 。其弹性模量大小主要依赖于支柱夹角  $\theta$ , 且支柱构件屈曲前的抗压强度也受到支柱夹角的影响。当波导相对于压缩表面的角度从  $\theta \geq 50^\circ$  增加到  $\theta \geq 60^\circ$  时, 弹性模量与断裂应力达到最大值, 且几乎翻倍 ( $E_{50^\circ}=96\ \text{MPa}$ ,  $\sigma_{50^\circ}=1.53\ \text{MPa}$ ;  $E_{53^\circ}=112\ \text{MPa}$ ,  $\sigma_{53^\circ}=1.9\ \text{MPa}$ ;  $E_{60^\circ}=152\ \text{MPa}$ ,  $\sigma_{60^\circ}=2.89\ \text{MPa}$ )。

参考相关文献的介绍 [80], 立体光刻技术中自蔓延光聚波导精度相对较低, 最小特征尺寸为  $5\ \mu\text{m}$ , 成型表面光洁度较差。

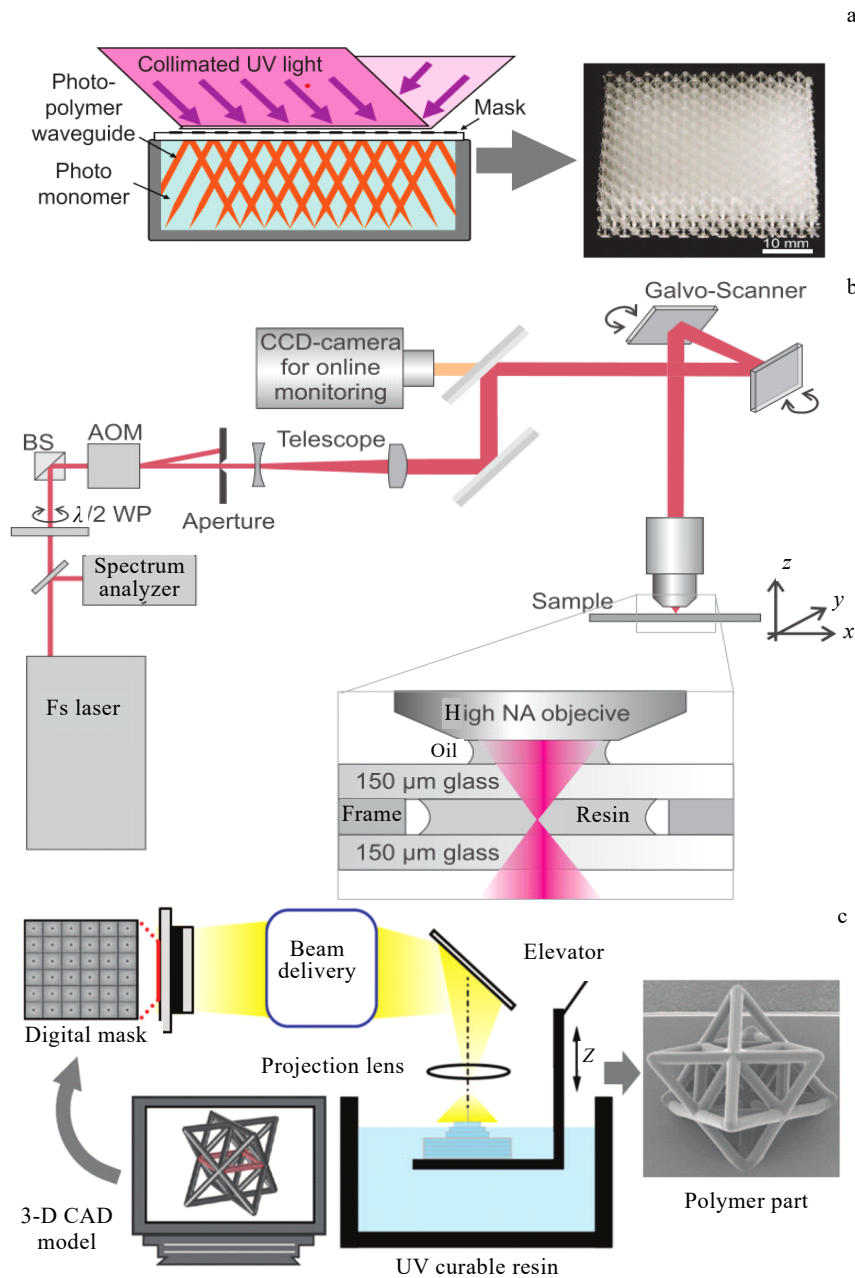


图 4 基于光固化原理的增材制造技术示意图

Fig.4 Schematic diagram of additive manufacturing technology based on the principle of light curing: (a) self-propagating photopolymer waveguide technique<sup>[82]</sup>; (b) two photon lithography direct laser writing<sup>[83]</sup>; (c) micro-stereo lithography<sup>[84]</sup>

(2) 双光子光刻激光直写技术

双光子光刻激光直写技术是物质在发生双光子或多光子吸收后所引发的一种光聚合过程。其基于双光子或多光子聚合原理，利用超短激光脉冲曝光预定义的 3D 微纳结构，在光敏材料上制作出具有自我支撑的微纳结构。与其他光固化成型工艺相比，该技术的优势在于精确的微纳米特征分辨率与光滑的光束表面，制作的纳米晶格实现了无需掩模而直接制造出复杂三维微纳结构，是目前实现纳米尺度 3D 打印最有

效的一种技术<sup>[91]</sup>。

1997 年，Maruo 课题组<sup>[92]</sup>首次提出了将双光子吸收技术引入到紫外光聚合制备过程中，以制造更高分辨率的三维微纳结构。2004 年，Serbin 等人<sup>[84]</sup>使用 TPL DLW 工艺过程中，通过调整略高于聚和阈值的激光功率，可以实现特征尺寸在 100 nm 以下三维结构的光敏材料的制备。2016 年，Greer 课题组<sup>[93]</sup>已经证明了使用 TPL DLW 工艺结合聚焦离子束去除模板法制备的空心 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶格，其最小特征尺寸

为 10 nm，在单轴压缩超过 50%后，可恢复其初始高度的 98%，这是由于 10 nm 的厚度降低了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中缺陷的数量和尺寸，因此使陶瓷纳米晶格有可能具有这种独特的性能。

与其他光固化成型工艺相比，双光子激光直精度最高，构成纳米晶格的单个构件的尺寸低于人眼的分辨率，支柱长度 3~20 μm，直径 100~1 μm，壁厚 5~600 nm<sup>[94-95]</sup>，但制件尺寸小，截面为椭圆形，加工效率低，目前只适合于实验室研究。但近几年来，已有大量的研究聚焦在进一步提高效率、分辨率以及降低成本，这对于双光子光刻激光直写技术的商业化应用具有非常重要的意义。

(3) 微立体光刻技术

微立体光刻技术是在传统 3D 打印—立体光固化成型基础上发展起来的一种新型微细加工技术，打印材料以光敏树脂为主，它采用更小的激光光斑，使得树脂在更小的面积发生光固化反应，因此可以制备出尺寸较小的聚合物模板，同时极大地降低了材料的表观密度。根据层面成型固化方式的不同分为：扫描微立体光刻和面投影微立体光刻技术。与扫描微立体光刻相比，面投影微立体光刻通过一次曝光可以完成一层的制作，提高了加工效率，被认为是最有前景的微细加工技术之一<sup>[96]</sup>。

2014 年，美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 Zheng 等人<sup>[85]</sup>利用投影微立体光刻技术制备了一种机械超材料。该材料在各种成分上均保持了刚度与密度之间的近

线性比例。其微晶格尺寸范围为 40 nm~20 μm，达到了超低密度状态，密度范围为 0.87~468 kg/m<sup>3</sup>，相对密度为 0.025%~20%。与传统的立体光固化成型工艺相比，微立体光刻技术打印精度有很大的提升，最小特征尺寸为 1 μm，制件尺寸大，技术较成熟，制造效率高，更适合工程应用。该工艺的发展依赖于光敏树脂的研究，选择一种固化速率快、粘结强度适宜又易于去除的光敏树脂是未来研究的重要方向。

2.2.2 镀膜工艺

高分子骨架表面镀层工艺主要包括干法技术和湿法技术。干法技术主要包括原子层沉积 (atomic layer deposition)、物理气相沉积 (physical vapor deposition)、化学气相沉积 (chemical vapor deposition)<sup>[97]</sup>和兼有物理和化学沉积方法特点的等离子化学气相沉积法 (plasma chemical vapor deposition) 等。物理气相沉积主要包括真空蒸镀法 (vacuum evaporation)、溅射镀膜法 (sputtering plating) 和离子镀法 (ion plating)。湿法技术主要包括化学镀 (electroless plating)、电镀 (electroplating) 以及化学还原法 (chemical reduction)。由于化学镀、电镀及化学还原等方法都要在溶液中进行，所以被称为湿法镀膜。图 5 为几种常用的镀膜工艺<sup>[98]</sup>。

(1) 溅射镀膜法

磁控溅射法是物理气相沉积的一种。其工作原理是在构建的强电场真空环境中，电子与氩原子发生碰撞，然后电离出氩离子和新的电子。新电子飞向阳极，

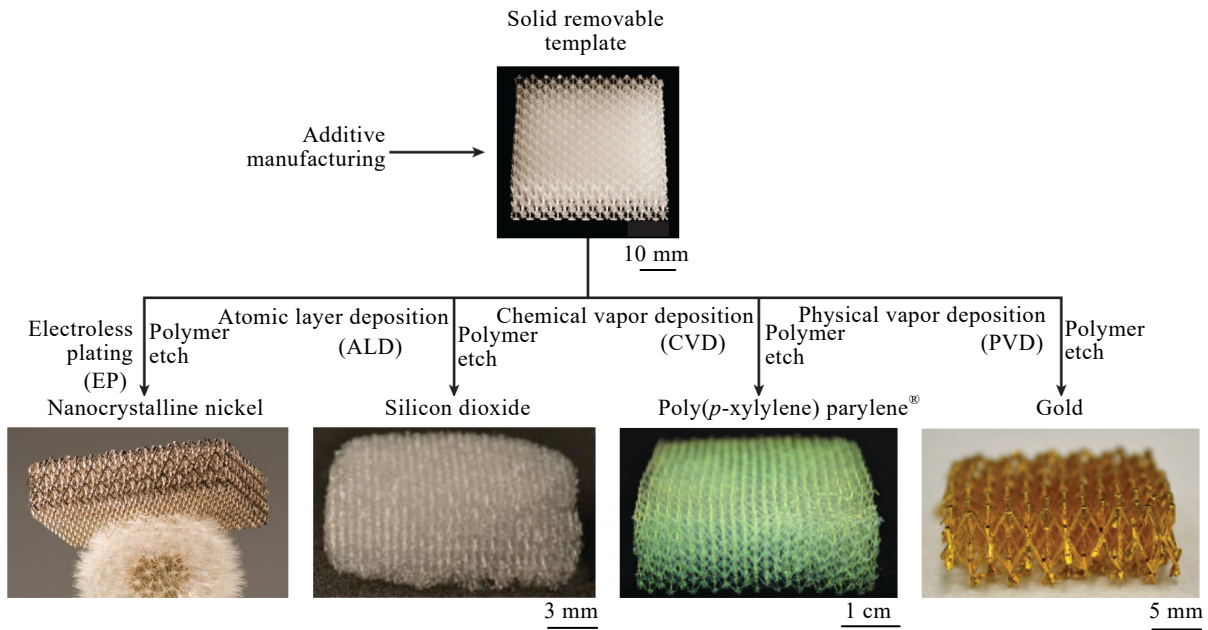


图 5 镀膜工艺<sup>[98]</sup>: 化学镀(EP); 原子层沉积(ALD); 化学气相沉积(CVD); 物理气相沉积(PVD)

Fig.5 Coating process<sup>[98]</sup>: electroless plating (EP); atomic layer deposition (ALD); chemical vapor deposition (CVD); physical vapor deposition (PVD)

高能氩离子在电场作用下加速飞向阴极靶材，并轰击靶材表面，使得靶材表面原子获得足够能量脱离母材，并按相应的溅射方向飞跃出来，并在高分子基体表面沉积形成薄膜。膜层厚度范围在 10~100 nm 之间。目前，溅射工艺较为成熟，在工业上已得到广泛的应用，可以实现 Ti、Ni、Au、Ta、Pt 等溅射沉积。

2018 年，Zhang 课题组<sup>[99]</sup>利用双光子光刻工艺和磁控溅射沉积法制造了以高分子支柱为基体（特征尺寸约为 260 nm），以高熵合金为膜层（厚度为 14.2~126.1 nm）的三维微纳米点阵机械超材料，如图 6 所示<sup>[99]</sup>。该复合纳米晶格具有 0.027 MPa/kg·m<sup>3</sup> 的高比强度，4.0 MJ/m<sup>3</sup> 的超高单位体积能量吸收，并且在超过 50% 的压缩应变下表现出 0.5~0.6 的高能量损失系数（多次循环后的收敛值），克服了传统

的强度-可恢复性制约。由此表明，对于给定的晶胞尺寸，高熵合金膜层在 14~50 nm 范围内的复合纳米晶格具有最佳的比模量、比强度和单位体积的能量吸收。

### (2) 化学镀

化学镀又称无电解镀或自身催化电镀，是依据氧化还原反应原理，利用强还原剂将金属在含有金属离子的溶液中还原并沉积在材料表面形成致密镀层的方法<sup>[100]</sup>。其不同于电化学沉积，被镀覆的材料不必是导体。化学镀的一个重要特点是不需要外加电源来提供金属离子还原所需电子，而是靠溶液中的化学反应来提供。凡是镀液能够浸润到的地方，任何复杂的结构包括微小孔、盲孔等都可以获得均匀的膜层，化学还原剂  $R^{n+}$  在溶液中提供电子使金属离子沉积在试样表

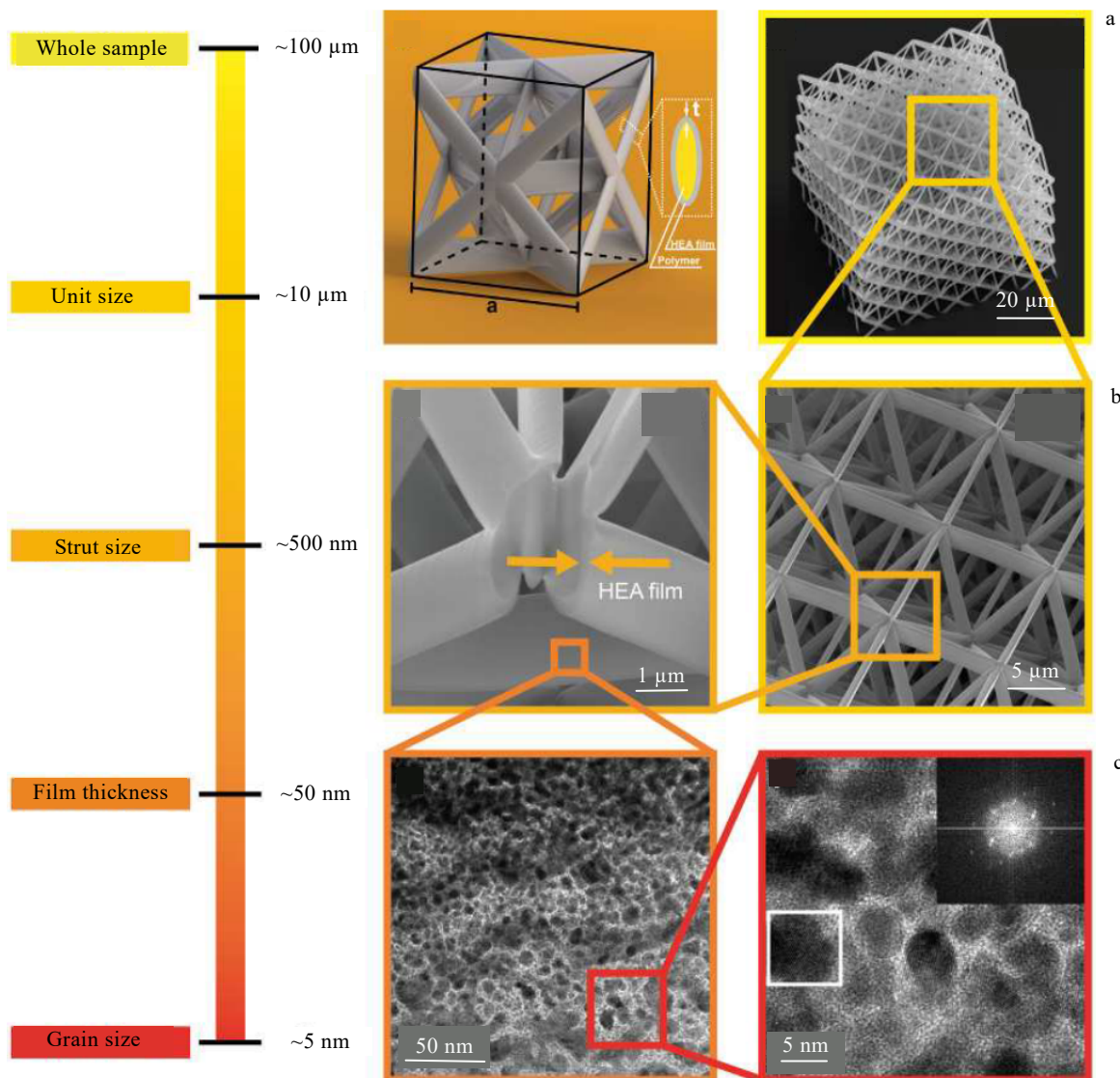
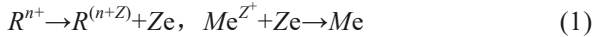


图 6 HEA-高分子复合纳米晶格结构

Figure 6 HEA-polymer composite nanocrystalline structure<sup>[99]</sup>

面，其反应过程可以表示为：



该技术始于 19 世纪，早在 1844 年，Wartz 课题组就发现用次磷酸盐在水溶液中可还原出金属镍，但形成的金属几乎全是粉末状。随后在 1916 年，法国的 Roux 课题组通过实验获得了光亮的金属镍膜。化学镀铜技术是在 1947 年由 Narcus 课题组首次提出的，至今已发展成了一种比较成熟的工艺。化学镀的种类有铜、银、镍、金、钴、钯等，是目前使用最广泛的一种表面金属化加工方法，而在工业上已经成熟而普遍应用的化学镀种则主要是镍。

2011 年，美国 HRL 实验室的 Schaedler 课题组<sup>[83]</sup>通过自蔓延光聚波导技术制备了光敏树脂模板，并利用化学镀对模板表面施加镍镀层，最后用化学刻蚀的方法去除光敏树脂模板，得到由空心镍管组成的金属微点阵材料。材料结构与 bcc 结构相似，材料尺寸跨越了 3 个级别：从纳米级别的镀层壁到微米级别的空心管再到毫米级别的单元格结构。如图 7 所示，该空心镍微点阵材料是目前世界上最轻的金属材料<sup>[89]</sup>。

2012 年，Mccarthy 课题组等人<sup>[101]</sup>进行了激光烧蚀与电沉积工艺结合，然后使用化学镀来生产复杂、薄壁、空心的金属多孔镍的研究，选择的基板为聚酰胺材料。制备的多孔镍材料的壁厚为 800 μm，孔径为 3 mm，孔隙率为 65%。

2021 年，Ye 课题组<sup>[102]</sup>开发了一种 2 步模板法，即首先打印出聚合物模板，然后通过化学镀在聚合物模板上生成坚硬的镍层，并利用镍层的催化作用将聚合物碳热解成石墨双管状碳结构，最后通过湿法蚀刻

工艺去除镍层形成独特的管中管梁结构结构，与草茎类似，内管和外表通过支柱网络连接。压缩试验和计算建模表明，随着密度的降低，梁形态的变化显著减缓了刚度的降低。在 30%~50% 的压缩和高比阻尼优点指数后，变形恢复较大，实现了非常理想的高模量-低密度和高模量-高阻尼材料结构。

(3) 电镀

电镀，也被称为电解镀，是利用电解作用使金属或其它材料制件的表面附着一层金属膜的工艺。树脂骨架无法直接使用电镀工艺，一般需要通过预处理使其表面附着一层金属，之后才能进行电镀。因此可以认为电镀是试件镀层的二次加工工艺，用于获得连续性更好、强度更高、分布更均匀的镀层。目前可在化学镀镍的基础上实现镀铜、镍、铬、锡、银、金等。

2012 年，Torrents<sup>[103]</sup>课题组使用自蔓延光聚波导工艺获得三维点阵高分子模板，然后通过化学镀获得 Ni-P 膜层（120 nm~3 μm），最后通过电沉积法获得纯 Ni 膜层（5~26 μm），如图 8 所示<sup>[103]</sup>。该点阵材料的相对密度从 0.01% 到 8.5%，跨越了 3 个数量级。薄的 Ni-P 膜层具有超细晶粒尺寸（7 nm）和较高屈服强度（2.5 GPa），而较厚的 Ni 膜层具有较粗晶粒尺寸（116 nm）和较差屈服强度（≤1 GPa）。在超低密度（<0.1%）下，该点阵材料在应变超过 50%后几乎能够完全恢复，阻尼系数比传统泡沫镍大了 1 个数量级。在更高的密度（0.1%~10%）下，该点阵材料的压缩性能是完全塑性的，类似于传统的蜂窝金属。该研究成果表明，超轻密度的微点阵材料具有更坚硬、更坚固的力学性能，即使在大密度（8.4%）下，它们的强度也是同等重量泡沫镍的 3 倍。

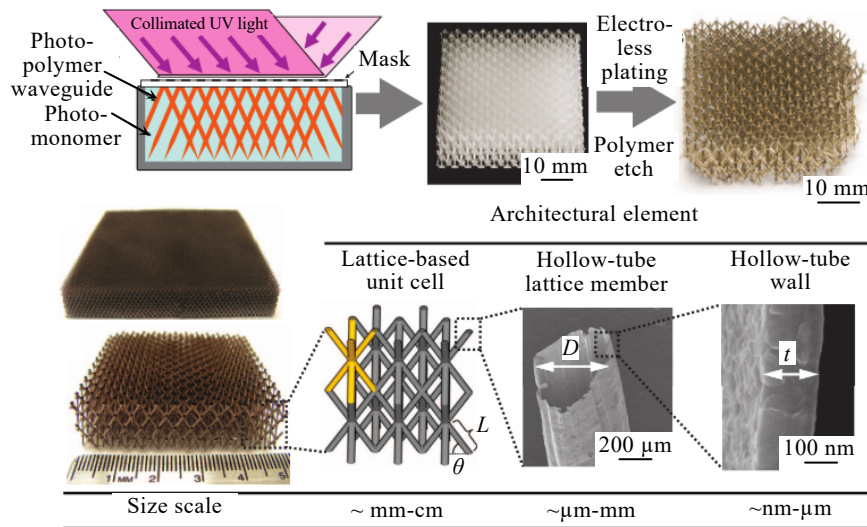


图 7 超轻镍基金属微点阵材料

Fig.7 Ultralight nickel-based microlattice material<sup>[89]</sup>

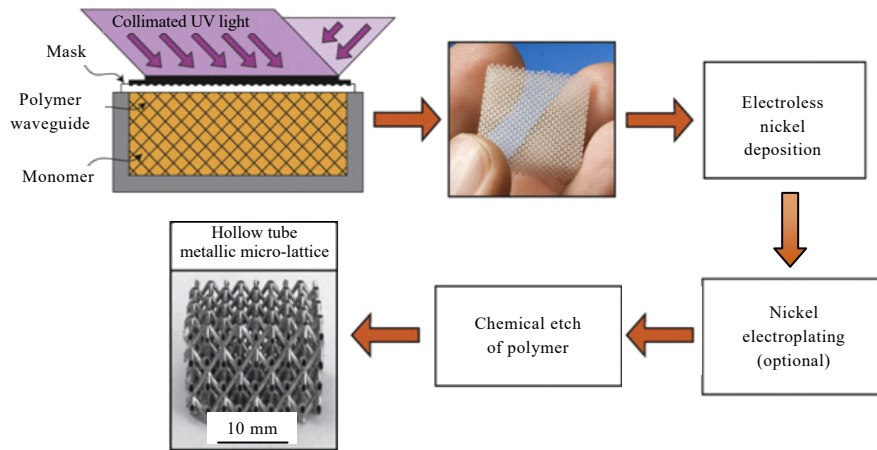


图 8 镍空心微点阵的制备工艺示意图

Fig.8 Preparation process diagrams of nickel hollow microlattice<sup>[103]</sup>

### 3 结束语

多层次多孔结构是自然界中存在的多孔生物材料的共性特征，也是环境对材料长期进化、选择、演变的结果，经过优化设计的仿生多层次多孔结构使人工材料具有前所未有的优异性能，如负泊松比、负热膨胀、压缩扭转和负刚度等。从多孔生物材料中吸取经验和智慧用于人工多层次多孔材料的设计与制备，会在很多领域带来突破性进展<sup>[104-108]</sup>：从超轻和耐损伤的多孔材料到安全高效的吸附、催化、能量存储、生物分离、色谱载体、纳米光子器件、微机械传感器和驱动器等，将对于医学、军事、工业设计等领域的快速发展有积极推进作用。

目前，仿生多层次多孔材料的制备和应用仍然存在很多问题，例如，制备过程往往需要采用 2 种及 2 种以上的加工工艺相互配合进行，操作过程过于复杂、成本高、浪费资源。因此，未来仿生多层次多孔材料的发展方向主要包括以下几个方面：

1) 设计新的 3D 打印制备工艺：如具有更高的分辨率、更大的打印面积、更好的成品质量、更低的制造成本及更简单操作步骤。

2) 使用绿色、环保、无毒的打印原材料，减少噪音和化学物质对环境的污染：如可再生生物降解材料、水溶性材料、二次回收利用材料。

3) 扩大其应用范围：如药物输送材料、人体植入骨骼材料、飞机发动机支架材料、隔热材料及太阳能界面光热蒸发材料等。

#### 参考文献 References

[1] Meyers M A, Chen P Y, Lin A Y M *et al. Progress in*

*Materials Science*[J], 2008, 53(1): 1

[2] Seki Y, Schneider M S, Meyers M A. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(20): 5281

[3] Rajan V P, Curtin W A. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 2016, 90: 1

[4] Currey J D. *The Mechanical Adaptations of Bones*[M]. Princeton: Princeton University Press, 2014:

[5] Mao A, Zhao N F, Liang Y H *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(15): 2 007 348

[6] Bouligand Y. *Tissue & Cell*[J], 1972, 4(2): 189

[7] Espinosa H D, Bernal R A, Filleter T. *Small*[J], 2012, 8(21): 3233

[8] Greer J R, Hosson J T M D. *Progress in Materials Science*[J], 2011, 56(6): 654

[9] Niu R M, An X H, Li L L *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 223: 117 460

[10] Chen Y J, An X H, Liao X Z. *Applied Physics Reviews*[J], 2017, 4(3): 031 104

[11] Rajan V P, Curtin W A. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 2016, 90: 1

[12] Greer J R, Jang D C, Gu X W. *JOM*[J], 2012, 64(10): 1241

[13] Ashby M F. *Materials and the Environment*[M]. 2012: 250

[14] Greer J R, Deshpande V S. *MRS Bulletin*[J], 2019, 44(10): 750

[15] Hunger P M, Donius A E, Wegst U G K. *Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(5): 6338

[16] Buehler M J. *Nano Today*[J], 2010, 5(5): 379

[17] Gleiter H. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 1

[18] Easterling K E, Harrysson R, Gibson L J *et al. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and*

- Physical Sciences*[J], 1982, 383(1784): 31
- [19] Barthelat F, Tang H, Zavattieri P D *et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2007, 55(2): 306
- [20] Fleischli F D, Dietiker M, Borgia C *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2008, 4(6): 1694
- [21] Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*[J], 1988, 234(1277): 415
- [22] Currey J D. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Containing Papers of Abiological*[J], 1977, 196(1125): 443
- [23] Lawn B R, Marshall D B. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1979, 62(7-8): 347
- [24] Bouligand Y, Kléman M. *Journal de Physique*[J], 1970, 31(11-12): 1041
- [25] Tong Hua(童 华), Yao Songnian(姚松年). *Journal of Analytical Sciences*(分析科学学报)[J], 1997, 13(3): 206
- [26] Seki Y, Bodde S G, Meyers M A. *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(2): 331
- [27] Seki Y, Mackey M, Meyers M A. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 9: 1
- [28] Yasuaki S, Schneider M S, Meyers M A. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(20): 5281
- [29] Seki Y, Kad B, Benson D *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2006, 26(8): 1412
- [30] Meyers M A, McKittrick J, Chen P Y. *Science*[J], 2013, 339(6121): 773
- [31] Weiner S, Wagner D H. *Annual Review of Materials Research*[J], 2003, 28(1): 271
- [32] Landis W J. *Bone*[J], 1995, 16(5): 533
- [33] Ngomar J, Fratzl P. *Biophysical Journal*[J], 2000, 79(4): 1737
- [34] Song J, Wang Y J, Zhou W Z *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2019, 160: 402
- [35] Checa A G, Cartwright J H E, Sánchez-Almazo I *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 1
- [36] Yang T, Jia Z, Chen H S *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2020, 117(38): 23450
- [37] Wegst U G K, Hao B, Saiz E *et al. Nature Materials*[J], 2015, 14(1): 23
- [38] Meyers M A, Lin A Y M, Chen P Y *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2008, 1(1): 76
- [39] Mao A R, Zhao N F, Liang Y H *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(15): 2 007 348
- [40] Liu Haoyu(刘浩钰), Huang Wenzhan(黄闻战), Feng Haoxuan(冯浩轩) *et al. Casting Equipment and Processes*(铸造设备与工艺)[J], 2021(3): 58
- [41] Yi Changyan(易长炎), Bai Long(柏 龙), Chen Xiaohong(陈晓红) *et al. Functional Materials*(功能材料)[J], 2017, 48(10): 10 055
- [42] Liu G, Song W D, Li P F. *Composite Structures*[J], 2020, 233: 111 703
- [43] Qiu B, Xing S M, Dong Q *et al. Tribology International*[J], 2020, 142: 105 979
- [44] Banhart J. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(6): 599
- [45] Han Li(韩 丽). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(6): 65
- [46] Majumder T, Das D, Jena S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 879: 160 462
- [47] Cheng Y, Li Y X, Chen X *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2017, 48(2): 754
- [48] Wang Fang(王 芳), Wang Lucai(王录才). *Foundry Equipment Research*(铸造设备研究)[J], 2002, 1: 16
- [49] Yu Tianmiao(于天淼), Gao Huabing(高华兵), Wang Chunhe(王春鹤) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(11): 1102
- [50] Sabzevari M, Sajjadi S A, Moloodi A. *Advanced Powder Technology*[J], 2016, 27(1): 105
- [51] Wei Z L, Xie W Q, Zhang X Y *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(13): 4462
- [52] Cvetković V S, Vukićević N M, Nikolić N D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 268: 494
- [53] Feng S L, He F P, Ye J D. *Ceramics International*[J], 2017, 43(9): 6778
- [54] Yang Y, Li B B, Chen Z F *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2016, 96: 281
- [55] Choon Wee Joel Lim, Kim Quy Le, Lu Q Y *et al. IEEE Potentials*[J], 2016, 35(4): 18
- [56] Luo H Y, Sun X, Xu L *et al. Theoretical and Applied Mechanics Letters*[J], 2023, 13(1): 14
- [57] Berman B. *Business Horizons*[J], 2012, 55(2): 155
- [58] Helvajian H, Gu B. *Optical Engineering*[J], 2018, 57(4): 041 401
- [59] Ambrosi A, Pumera M. *Chemical Society Reviews*[J], 2016, 45(10): 2740
- [60] Zhao L Z, Wang X F, Xiong H W *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(10): 5066
- [61] Scott C S. *US Patent*, 05121329A[P]. 1992

- [62] Hedayati R, Sadighi M, Aghdam M M *et al. Materials*[J], 2016, 9(8): 613
- [63] Qadri S I A. *Materials Today: Proceedings*[J], 2022, 49: 1980
- [64] Noh J, Lee J, Seo Y *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2022, 149: 107 880
- [65] Kamath C, El-Dasher B, Gallegos G F *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2014, 74(1): 65
- [66] Liu S Y, Shin Y C. *Materials & Design*[J], 2019, 164: 107 552
- [67] Iveković A, Omidvari N, Vrancken B *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 27
- [68] Buchbinder D, Schleifenbaum H, Heidrich S *et al. Physics Procedia*[J], 2011, 12: 271
- [69] Galera-Rueda C, Jin X, Lorca J *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 211: 114 512
- [70] Shen Yifu(沈以赴), Wu Peng(吴鹏), Gu Dongdong(顾冬冬) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica(航空学报)*[J], 2007, 28(5): 1236
- [71] Du Y X, Gu D D, Xi L X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 773: 138 857
- [72] Gao Y, Xu L, Zhao Y *et al. Bioactive Materials*[J], 2020, 5(4): 798
- [73] Kodama H. *Review of Scientific Instruments*[J], 1981, 52(11): 1770
- [74] Hull C W. *US Patent*, 4575330A[P]. 1984
- [75] Gu G X, Takaffoli M, Buehler M J. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(28): 1 700 060
- [76] Tari M J, Bals A, Park J *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 1998, 29(5-6): 651
- [77] Michael F, Brian H. *Proceedings of the 1991 International Solid Freeform Fabrication Symposium*[C]. Berkeley: University of California, 1991
- [78] Park J, Tari M J, Thomas H H. *Rapid Prototyping Journal*[J], 2000, 6(1): 36
- [79] Chen haibin(陈海斌), Shi Qingnan(史庆南), Huang Jianguo(黄建国). *Practical Journal of Clinical Medicine(实用医院临床杂志)*[J], 2006(6): 24
- [80] Feng Han(冯函). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018
- [81] Deubel M, Freymann G V, Wegener M *et al. Nature Materials*[J], 2004, 3(7): 444
- [82] Jang J H, Ullal C K, Choi T *et al. Advanced Materials*[J], 2006, 18(16): 2123
- [83] Schaedler T A, Jacobsen A J, Torrents A *et al. Science*[J], 2011, 334(6058): 962
- [84] Serbin J, Ovsianikov A, Chichkov B. *Optics Express*[J], 2004, 12(21): 5221
- [85] Zheng X Y, Lee H, Weisgraber T H *et al. Science*[J], 2014, 344(6190): 1373
- [86] Kewitsch A S, Yariv A. *Optics Letters*[J], 1996, 21(1): 24
- [87] Kewitsch A S, Yariv A. *Applied Physics Letters*[J], 1996, 68(4): 455
- [88] Kagami M, Yamashita T, Ito H. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(8): 1079
- [89] Jacobsen A J, Barvosa-Carter W, Nutt S. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(22): 3892
- [90] Jacobsen A J, Barvosa-Carter W, Nutt S. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(20): 6724
- [91] Fischer J, Wegener M. *Laser & Photonics Reviews*[J], 2013, 7(1): 22
- [92] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. *Optics Letters*[J], 1997, 22(2): 132
- [93] Greer J R. *Proceedings of the Frontiers of Engineering: Reports on Leading-Edge Engineering from the 2015 Symposium*[C]. Washington: National Academies Press, 2016
- [94] Montemayor L C, Meza L R, Greer J R. *Advanced Engineering Materials*[J], 2014, 16(2): 184
- [95] Montemayor L, Chernow V, Greer J R. *MRS Bulletin*[J], 2015, 40(12): 1122
- [96] Lan Hongbo(兰红波), Li Dichen(李涤尘), Lu Bingheng(卢秉恒). *Technical Sciences(技术科学)*[J], 2015, 45(9): 919
- [97] Deubel M, Wegener M, Linden S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(22): 221 104
- [98] Schaedler T A, Carter W B. *Annual Review of Materials Research*[J], 2016, 46: 187
- [99] Zhang X, Yao J H, Liu B *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(7): 4247
- [100] Sahoo P, Das S K. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 1760
- [101] McCarthy D L, Williams C B. *Proceedings of the 2012 International Solid Freeform Fabrication Symposium*[C]. Austin: University of Texas at Austin, 2012
- [102] Ye J C, Liu L, Oakdale J *et al. Nature Materials*[J], 2021, 20(11): 1498
- [103] Torrents A, Schaedler T A, Jacobsen A J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(8): 3511
- [104] Sun P, Liang J C, Chen G Y *et al. Rare Metal Materials and*

- Engineering*[J], 2018, 47(5): 1359
- [105] Ba H Q, Wang K G, Jiao Y *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(6): 1536
- [106] Zhou J P, Mi H Y, Wang J D *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(9): 2109
- [107] Fu T, Li H W, Wu F *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1128
- [108] Chen Jingdi(陈景帝), Wang Yingjun(王迎军), Chen Xiaofeng(陈晓峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(S3): 271

## Research Status of Multi-layered Porous Materials Inspired by Nature

Liu Zhuomeng<sup>1,2</sup>, Wang Jianzhong<sup>2</sup>, Zhao Yongqing<sup>1,2</sup>

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** This paper mainly introduces several biomaterials with multi-layered porous structures and excellent mechanical properties in nature, and their macroscopic properties are closely related to the multi-layered micro-nanostructures on their surfaces. By the construction of multi-layered porous structures, biomaterials not only greatly reduce their own density, but also often maintain excellent mechanical properties, such as light weight, high strength, sound absorption and noise reduction. Through the imitation of the porous structure of biomaterials, it is expected to provide important enlightenment and to help for the development of artificial materials with biomimetic porous structure and excellent performance.

**Key words:** multi-layered; porous; bionic; micro and nano; preparation

---

Corresponding author: Wang Jianzhong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: 18909223238@163.com