

冰模板技术仿生构筑层状高分子纳米复合材料的研究进展^{*}

王华高^a 程群峰^{*,a,b,c}

(^a 北京航空航天大学化学学院 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室 北京 100191)

(^b 中国科学技术大学化学与材料学院 合肥 230026)

(^c 中国科学技术大学苏州高等研究院 苏州 215123)

摘要 冰模板技术也称为定向冷冻铸造技术,是指将基本组装单元、溶剂和添加剂均匀分散或溶解,利用溶剂的“液-固-气”的相转变构筑层状多孔材料的新颖技术.受贝壳珍珠层“砖-泥”层状结构的启发,通过对层状骨架密实化处理,可构筑仿贝壳珍珠层复合材料.对冰模板技术构筑的层状高分子纳米复合材料的前沿进展进行了系统的归纳和总结.首先,根据冰模板技术构筑不同厚度“砖”致密化策略进行分类,分为骨架填充高分子、骨架热压处理和骨架矿化三种策略,通过实例解读每种策略构筑的典型层状高分子纳米复合材料及其性能.随后,对冰模板技术构筑的层状高分子纳米复合材料的设计与功能特性进行了分析和讨论,如调控微观结构、引入功能基元材料和提高界面相互作用等,不仅改善了层状高分子纳米复合材料的力学性能,同时赋予了纳米复合材料电磁屏蔽、导热和结构完整自监测等功能.最后,对冰模板技术仿生构筑的层状高分子纳米复合材料的结构设计、性能优化和应用拓展等未来的发展方向及存在的挑战进行了展望.

关键词 贝壳珍珠层;冰模板技术;层状纳米复合材料;力学性能;功能应用

Recent Advances in the Nacre-inspired Layered Polymer Nanocomposites by Ice Templating Technique^{*}

Wang, Huagao^a Cheng, Qunfeng^{*,a,b,c}

(^a Key Laboratory of Bio-inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191)

(^b School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^c Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123)

Abstract Ice templating, known as directional freeze casting, is a novel technique for constructing laminar porous materials by homogeneously dispersing or dissolving the building blocks, solvents and additives and using the “liquid-solid-gas” phase transition of the solvent. Inspired by the “brick-mortar” layered structure, the lamellar scaffold prepared from ice templating can be densified to construct nacre-like composite. This work presents a timely and systematic investigation and summary of frontier progresses of layered polymer nanocomposites constructed by the ice templating technique. Firstly, the densification strategies are classified according the different thickness of “brick” into three strategies: lamellar scaffold-filled polymer, hot-pressing treatment and mineralization. And typical layered polymer nanocomposites constructed by each strategy and their properties are also presented with classical examples. Subsequently, the design and functional applications of layered polymer nanocomposites are analyzed and discussed, such as the modulation of microstructures, introduction of functional building blocks, and enhancement of interfacial interactions, which not only improve the mechanical properties of layered polymer nanocomposites, but also endow them with functional applications, such as electromagnetic shielding, thermal conductivity and self-monitoring of structural integrity. Finally, we provide an outlook on the future directions and challenges of the structural design, performance optimization and application expansion of nacre-inspired layered polymer nanocomposites constructed by the ice templating technique.

Keywords natural nacre; ice template; layered polymer nanocomposites; mechanical property; functional application

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: cheng@buaa.edu.cn

Received May 5, 2023; published June 27, 2023.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA0715700), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 52125302), the National Natural Science Foundation of China (No. 22075009) and the 111 Project (No. B14009).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(2021YFA0715700)、国家杰出青年科学基金(52125302)、国家自然科学基金(No. 22075009)和 111 引智计划(No. B14009)资助.

1 引言

鲍鱼、河蚌等软体动物的壳从外到内可分为角质层、棱柱层和珍珠层,其中珍珠层由体积分数约95%的文石片(碳酸钙)和约5%的生物大分子(蛋白质和几丁质)组成类似“砖-泥”软硬相交替的分级层状结构^[1]。如图1a~1c所示,文石片的横向尺寸约为5~8 μm ,厚度分布在300~500 nm的范围内^[2],而文石片又是由数百万个直径为约30 nm的碳酸钙纳米颗粒,通过生物大分子粘结而成,相邻文石片之间的有机层的厚度约为10~50 nm^[3]。同时,天然贝壳珍珠层还具有丰富的界面相互作用(如矿物桥的连接、片层表面的纳米凸起抑制非弹性变形、粘弹性有机层和片层间形成的互锁结构)^[4]。因此,天然贝壳珍珠层是一种典型的多级次、多尺度“砖-泥”层状结构有机/无机纳米复合材料。

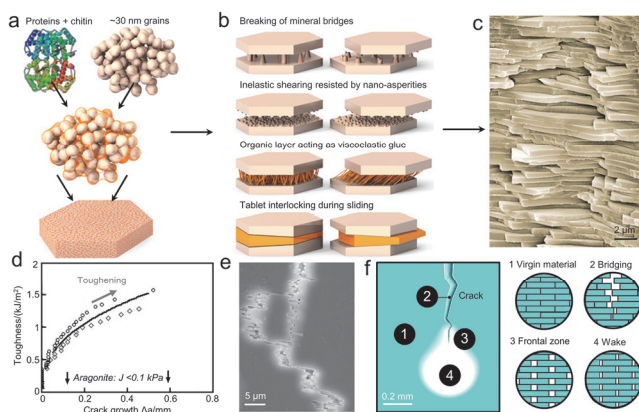


图1 贝壳珍珠层的组成、多级结构及力学性能

(a)碳酸钙纳米颗粒和蛋白质与几丁质组成珍珠层;(b)文石片层间的界面相互作用:矿物桥的连接、表面的纳米凸起抑制非弹性变形、粘弹性有机层和片层间形成的互锁结构;(c)珍珠层的扫描电子显微镜(SEM)照片,表现出典型的“砖-泥”层状结构^[1];(d)珍珠层的抗裂纹扩展的R曲线^[7];(e)珍珠层的断裂表面SEM照片;(f)珍珠层裂纹扩展过程中的增韧机理,显示出裂纹偏转、裂纹桥连和“砖”的滑移等^[11]

Figure 1 Composition, hierarchical structure and properties of natural nacre

(a) Calcium carbonate nanoparticles and proteins with chitin to form natural nacre; (b) Interfacial interaction between aragonite tablets: mainly including mineral bridges, surface protrusion to inhibit deformation, cohesive organic layer and plate interlocking; (c) SEM image of a natural nacre, showing a typical “brick-mortar” layered structure^[1] (Copyright 2015 Springer Nature); (d) Crack resistance curves for natural nacre^[7] (Copyright 2007 Springer Nature); (e) SEM image of the fracture surface of the nacre^[1] (Copyright 2015 Springer Nature); (f) Toughening mechanisms during crack extension in natural nacre, showing crack deflection, crack bridge and tablets sliding^[11] (Copyright 2016 AAAS)

天然贝壳珍珠层凭借其多级次、高度有序的“砖-泥”层状结构和丰富的界面相互作用,将脆性的碳酸钙和柔软的生物大分子组装成集强、韧、硬于一体的纳米复合材料。例如,其弯曲强度为约135 MPa^[5],杨氏模量高达60~70 GPa^[6]。更为重要的是,珍珠层表现出高的断裂韧性。如图1d所示,从抗裂纹扩展的R曲线可以看出,在裂纹萌生阶段,珍珠层的韧性为0.3 kJ/m²,是纯文石片韧性(约0.01 kJ/m²)的30倍。随着载荷的增加,裂纹发生扩展,珍珠层明显变硬,具有显著的撕裂模量

(R曲线的斜率)。测得的最大韧性为1.5 kJ/m²,是初始韧性的5倍,比纯碳酸钙高出近三个数量级^[7]。珍珠层的主要增韧机制是生物大分子的强度相对碳酸钙较弱,当施加垂直于珍珠层方向的外部载荷时,有机相和无机相的界面处会产生频繁的裂纹偏转^[8],大幅增加了裂纹扩展的路径(图1e),耗散了大量的能量,从而提高了珍珠层的韧性^[1,9]。随着载荷的持续增加,在裂纹偏转过程中,裂纹的前端和裂纹的尾迹部分文石片层会发生滑移,出现小的空隙,未完全拔出的文石片层对裂纹的桥接及有机层的弹性变形等造成的大量的界面破坏会进一步耗散更多的能量(图1f)^[10-11]。

2 冰模板技术构筑仿生层状高分子纳米复合材料的原理及策略

2.1 冰模板技术的原理

天然贝壳珍珠层的“砖-泥”层状结构和优异的力学性能为人造层状高分子纳米复合材料的设计与构筑提供了灵感。通过向自然学习,利用仿生手段制备仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料引起了研究人员的广泛关注。如何从宏观到微观尺度模拟珍珠层的分级层状结构,进而制备出具有优异力学性能,兼具功能特性的仿生层状高分子纳米复合材料是现阶段材料领域研究的热点和难点。

研究人员采用各种各样的仿生组装策略来制备层状高分子纳米复合材料,例如真空抽滤、喷涂和刮涂等^[12],然而这些制备策略通常只能制备出微米或亚毫米厚度的仿珍珠层薄膜纳米复合材料,不适合构筑三维块体层状高分子纳米复合材料。在海水结冰过程中,海洋中的微生物及一些杂质受生长冰晶的排挤而移动到冰晶之间。研究人员受此启发,发明了冰模板技术来制备层状纳米复合材料^[13]。其原理如图2所示,首先将组装单元(包括生物大分子、纳米颗粒、纳米管、纳米线、纳米纤维及纳米片等)均匀分散或溶解在水中,悬浮液在冷冻条件下发生凝固,基元材料会复制冰晶的形状并产生相分离,形成特定的微观结构^[14]。然后,冰晶再经过冷冻干燥,结构框架被保留下来^[15-16]。在此过程中,通过改变各种参数(例如悬浮液的浓度、粘度和冰冻速率等)可以调控结构框架的尺寸、形状和多孔性^[17-18]。为进一步制备层状高分子纳米复合材料,通常还需要对层状骨架进行密实化处理^[13,15]。

近年来,采用冰模板技术制备仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料快速兴起并取得了显著研究进展(图3a~3d)^[19-45]。本文中,我们主要针对采用双向冷冻冰模板技术结合不同的密实化策略,对构筑的层状高分子纳米复合材料进行分类,包括层状骨架填充策略(图3a)^[41]、层状骨架热压处理策略(图3b)^[35]及层状骨架矿化生长策略等(图3c)^[22]。

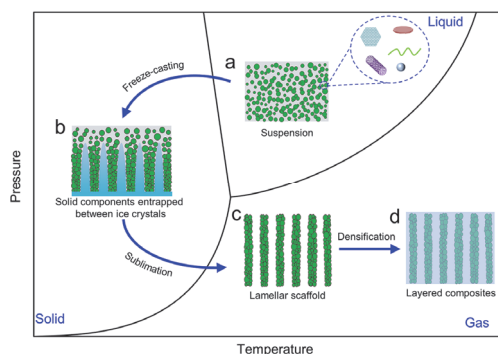


图2 冰模板技术仿生构筑层状高分子纳米复合材料的机理和过程 (a)浆料、悬浮液或分散液的制备; (b)通过定向冷冻使水凝结, 基元材料被排挤到片层冰晶之间; (c)冷冻干燥去除冰晶, 保留层状骨架; (d)骨架密实化处理制备层状高分子纳米复合材料^[13,15]

Figure 2 Mechanisms and processes for constructing layered polymer nanocomposites by the ice templating technique (a) Preparation of slurry, solution or dispersion; (b) condensation of water by directional freezing and exclusion of building blocks between lamellar ice crystals; (c) freeze-drying to remove ice crystals and retain the lamellar scaffold; (d) densification of the lamellar scaffold to fabricate layered polymer nanocomposites^[13,15]

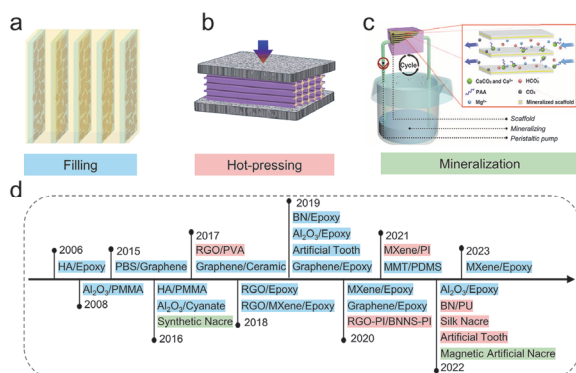


图3 冰模板技术制备层状高分子纳米复合材料的策略 (a)填充策略^[41]; (b)热压策略^[35]; (c)矿化生长策略^[22]; (d)发展历程和代表性层状高分子纳米复合材料^[19-45]

Figure 3 Strategies for preparation of layered polymer nanocomposites by the ice templating technique (a) Filling strategy^[41] (Copyright 2023 Wiley-VCH Verlag GmbH); (b) Hot-pressing strategy^[35] (Copyright 2021 AAAS. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>); (c) Mineralization strategy^[22] (Copyright 2016 AAAS); (d) Development and representative layered polymer nanocomposites^[19-45]

2.2 层状骨架填充策略

20世纪50年代, Maxwell等^[46]报道了采用冰模板技术构筑具有复杂形状的陶瓷材料。此后二三十年, 冰模板技术被广泛应用于制备多孔陶瓷材料^[15]。为了模仿天然贝壳的珍珠层结构, 直到21世纪初, Deville等^[19]首次通过冰模板技术制备了无机成分体积分数为60%的羟基磷灰石(HA)/环氧树脂仿贝壳珍珠层纳米复合材料, 受到科学界的广泛关注, 并快速发展。

天然贝壳珍珠层的无机成分体积分数约为95%, 为提高纳米复合材料中陶瓷填料的含量, 同时改善有机/无机相间的界面相互作用, 并在微观尺度上接近天然贝壳珍珠层的厚度, 研究人员将冰模板技术与其它技术相结合, 通过界面修饰制备了仿贝壳层状结构高分子纳米

复合材料。例如, Munch等^[20]对三氧化二铝(Al_2O_3)层状骨架进行压缩、双重烧结、引入共价键并填充聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 获得了 Al_2O_3 /PMMA纳米复合材料, 并复制了贝壳珍珠层的“砖-泥”层状结构。其中 Al_2O_3 的体积分数高达80%, “砖”的平均厚度为约5 μm 。 Al_2O_3 /PMMA纳米复合材料的弯曲强度达到了200 MPa, 断裂韧性高达30 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 为高断裂韧性纳米复合材料的构筑提供了新的研究思路。

为进一步提高陶瓷填料的含量, 并构筑大面积取向的层状骨架, Bai等^[24]改进了聚二甲基硅氧烷(PDMS)模具。如图4a所示, 通过引入倾斜角获得双重温度梯度从而控制冰晶的成核和生长, 制备了具有大面积有序层状结构的HA骨架。在垂直于骨架取向方向压缩使其致密化, 同时对层状骨架进行表面修饰, 填充PMMA, 获得了仿贝壳珍珠层HA/PMMA纳米复合材料(图4b)。其中无机成分的体积分数高达75%~85%, 弯曲强度和断裂功最高分别达120 MPa和2075 J/m^2 , 表现出优异的力学性能。

Tan等^[36]将钪掺杂的多晶四方氧化锆陶瓷和高分子复合获得片层骨架, 通过压缩使片层破碎成独立的单元, 然后烧结引入矿物桥。填充树脂后获得了仿贝壳珍珠层3D连锁骨架的高分子/陶瓷纳米复合材料。如图4c所示, 该纳米复合材料的硬度与人类牙本质和牙釉质相匹配。这种典型的“砖-泥”结构高分子纳米复合材料表现出优异的断裂韧性(图4d), 这主要是因为裂纹扩展过程中发生了连续偏转与扭转(图4e); 同时, 由于骨架

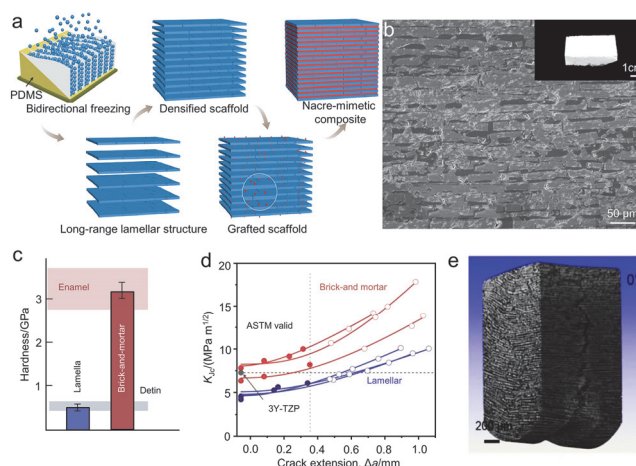


图4 骨架填充策略构筑仿珍珠层高分子纳米复合材料 (a)制备流程示意图; (b)仿珍珠层纳米复合材料的断面SEM照片(插图为实物照片)^[24]; (c)人造材料与人类牙本质和牙釉质的硬度比较; (d)断裂韧性 K_{IC} 随裂纹长度的变化曲线; (e)仿生层状纳米复合材料从锐化后尖端萌生的裂纹在扩展中的三维X射线断层渲染图^[36]

Figure 4 Filling strategy for constructing nacre-like layered polymer nanocomposites (a) Schematic diagram of the constructing process; (b) SEM image of the nacre-like layered polymer nanocomposites (inset is an optical photograph)^[24] (Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH); (c) Comparison of the hardness of the artificial material with that of human dentin and enamel; (d) Rising crack-extension resistance curves; (e) XRT volume rendering of crack propagation initiated from a sharpened notch tip in the nacre-like layered polymer nanocomposites^[36] (Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH)

被压缩, 树脂层厚度减小, 施加载荷时无机相“砖”被拔出, 有机相发生剪切变形, 耗散大量的能量. 这种高模量、高硬度和高韧性的仿贝壳珍珠层纳米复合材料为下一代牙齿修复和替换的新材料提供了巨大应用潜力.

层状骨架的微观结构和取向程度对高分子纳米复合材料的力学性能影响巨大, 规整取向的层状结构有助于应力的传递, 从而提高纳米复合材料的力学性能. Zhao 等^[43]通过在二维冷源表面设计线性浸润性梯度, 调节冰晶的成核和生长, 从而调控层状骨架的取向程度, 制备了长程有序片层结构 HA 骨架, 填充 PMMA 后, 制备了仿贝壳珍珠层 HA/PMMA 纳米复合材料(图 5a~5b). 研究发现, 使用线性浸润性梯度冷源表面构筑的层状 HA/PMMA 纳米复合材料表现出更优异的力学性能, 高于均匀疏水和均匀亲水表面冷源制备的复合材料力学性能, 这是因为长程有序结构的形成有利于承受更大的变形, 从而提高仿贝壳层状纳米复合材料的力学性能. 该工作为通过冷源表面设计调控冰模板技术构筑具有复杂有序结构和优异性能的仿生材料提供了新思路.

贝壳珍珠层的厚度对力学性能有重要的影响, 但是仿贝壳珍珠层纳米复合材料的“砖”厚度往往高出贝壳珍珠层的两个数量级. 通过减小“砖”的厚度, 可以提高仿生层状纳米复合材料的断裂韧性. 如图 5c 所示, 我们课题组前期通过控制冰晶的生长速率, 调控了氧化石墨烯/海藻酸钠层状骨架片层厚度和间距^[29]. 研究表明, 冷冻速率越大, 所获得的骨架层间距越小. 骨架填充环氧树脂后, 构筑了一系列不同“砖”(环氧层)厚度的仿贝壳珍珠层石墨烯/环氧树脂纳米复合材料. 研究发现, 仿贝壳珍珠层石墨烯/环氧树脂纳米复合材料“砖”厚度越小, 越能有效分散应力集中, 增加裂纹扩展路径, 从

而提高层状高分子纳米复合材料的断裂韧性.

与贝壳珍珠层类似, 海螺壳也具有层状微纳米多级次结构, 其断裂韧性比珍珠层还要高一个数量级. 受此启发, Li 等^[44]报道了一种利用表面图案诱导冰模板策略, 制备了一种具有海螺壳交叉层状结构的 Al_2O_3 /环氧树脂纳米复合材料(图 5d). 所构筑的 Al_2O_3 /环氧树脂纳米复合材料复制了天然海螺壳的微观结构, 显示出优异的力学性能, 弯曲强度为 165 MPa, 是天然海螺壳的 2.5 倍. 需要指出的是, 交叉的层状结构大幅提高了纳米复合材料的断裂韧性, 达到了 $7.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 是仿贝壳珍珠层 Al_2O_3 /环氧树脂纳米复合材料的 2 倍. 这主要是因为交叉层状结构在受到载荷时, 更有利于诱导裂纹发生多次偏转, 从而耗散更多的能量. 此外, Li 等^[45]还通过对冷源基底进行砂磨处理, 设计定向凹槽诱导以冰晶有序成核, 构筑了大面积层状 Al_2O_3 /环氧树脂纳米复合材料, 并展现出优异的力学性能(弯曲强度为 176 MPa、断裂韧性为 $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 该策略为制备大尺寸层状高分子纳米复合材料提供了新的思路.

上文提到的制备策略大都加入了大量的基元材料, 尽管所构筑的纳米复合材料展现出优异的力学性能, 但由于无机基元材料含量高, 导致纳米复合材料密度大, 难以满足航天航空领域中对纳米复合材料轻量化的要求. 针对此问题, 我们课题组采用冰模板技术, 将少量的二维纳米基元材料(例如 Graphene Oxid (GO)和过渡金属碳/氮化物(MXene))组装成层状骨架, 填充环氧树脂复合, 构筑了一系列轻质、高强、高断裂韧性的仿生层状高分子纳米复合材料^[27,29,41,47]. 如图 6a~6c 所示, 我们将 GO 和羧甲基纤维素(CMC)组装成层状骨架, 经过热还原, 填充环氧树脂, 制备了仿贝壳珍珠层石墨烯/环氧树脂纳米复合材料, 其断裂韧性是纯环氧树脂的 3.6 倍^[47]. 我们通过调控层状骨架中基元材料 MXene 纳米片之间的距离至临界状态, 进一步采用退火处理提高纳米片的取向度, 并通过表面修饰形成 Ti—O—Si 共价键改善了界面相互作用. 这一协同策略提高了仿贝壳珍珠层 MXene/环氧树脂纳米复合材料的力学性能, 其断裂韧性高达 $4.86 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (图 6d~6f), 是纯环氧树脂的 8 倍, 同时其弯曲强度与纯环氧树脂相当. 此外, MXene 的引入赋予了仿生层状纳米复合材料优异的导电性能^[41]. 以上研究充分表明, 利用少量纳米基元构筑仿珍珠层结构, 获得了轻质、高强、高韧的高分子纳米复合材料, 为制备结构功能一体化纳米复合材料开辟了新途径.

前期研究表明, 仿珍珠层结构可以大幅提高层状高分子纳米复合材料的断裂韧性, 而传统的扫描电镜原位拉伸技术难以揭示其增韧机制, 主要是因为样品不导电, 需要喷镀金纳米层, 导致样品在拉伸过程中金纳米层会发生断裂, 出现局部导电性不均, 产生类似裂纹的假象, 只能观察到表面形貌, 无法重构三维模型. 针对此问题, 我们课题组将聚集诱导发光分子(AIE)接枝到

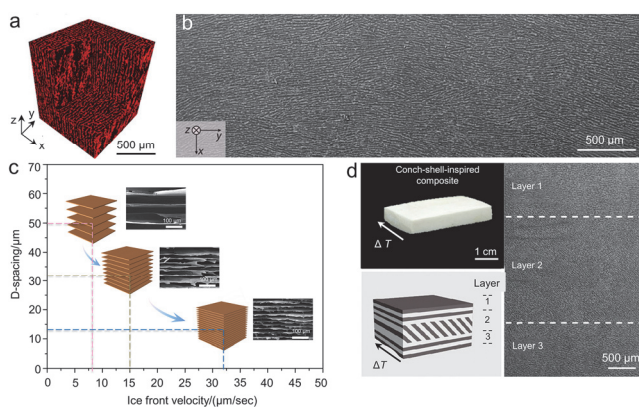


图5 仿生层状高分子纳米复合材料

(a)长程有序层状纳米复合材料的显微计算机断层(micro-CT)扫描照片; (b)长程有序层状结构纳米复合材料的 SEM 照片^[43]; (c)冷冻速率与层厚度之间的关系^[29]; (d)交叉层状仿海螺壳高分子纳米复合材料^[44]

Figure 5 Nacre-like layered polymer nanocomposites

(a) Micro-computed tomography (micro-CT) scans of long-range layered nanocomposites; (b) SEM image of nanocomposites with long-range aligned structures^[43] (Copyright 2020 AAAS. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>); (c) relationship between freezing rate and layer thickness^[29] (Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH); (d) polymer nanocomposites with cross-layered conch shell-like structures^[44] (Copyright 2022 Wiley-VCH Verlag GmbH)

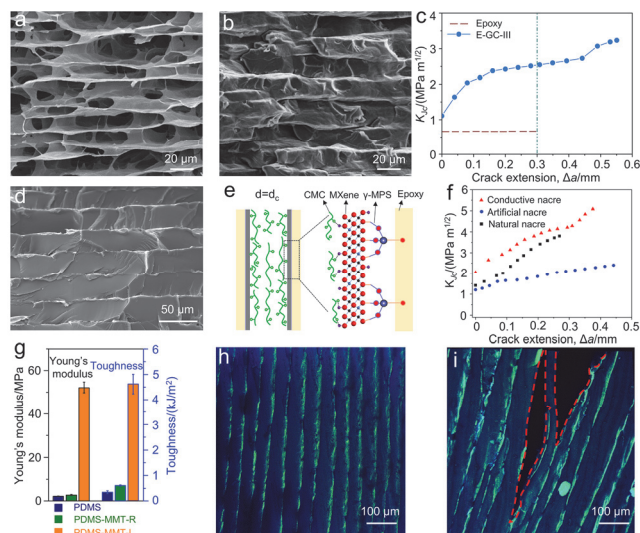


图6 少量基元材料构筑的仿珍珠层高分子纳米复合材料 (a)层状石墨烯骨架的 SEM 照片; (b)层状石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的 SEM 照片; (c)层状石墨烯/环氧树脂的断裂韧性 K_{Ic} 随裂纹长度的变化曲线^[47]; (d)层状 MXene/环氧树脂纳米复合材料的 SEM 照片; (e)层状 MXene/环氧树脂纳米复合材料的界面作用示意图; (f)层状 MXene/环氧树脂的断裂韧性 K_{Ic} 随裂纹长度的变化曲线^[41]; (g)层状 MMT/PDMS 纳米复合材料的力学性能; (h)层状 MMT/PDMS 纳米复合材料的共聚焦荧光显微镜(CFM)照片; (i)层状 MMT/PDMS 纳米复合材料裂纹扩展过程中的 CFM 照片^[34]

Figure 6 Nacre-like layered polymer nanocomposites constructed with a small amount of building blocks (a) SEM image of the layered graphene scaffold; (b) SEM image of the layered graphene/epoxy nanocomposites; (c) rising crack extension resistance curve for layered graphene/epoxy nanocomposites^[47] (Copyright 2019 Elsevier); (d) SEM image of the layered MXene/epoxy nanocomposites; (e) schematic diagram of the interfacial interaction of layered MXene/epoxy nanocomposites; (f) rising crack extension resistance curve for layered MXene/epoxy nanocomposites^[41] (Copyright 2023 Wiley-VCH Verlag GmbH); (g) Mechanical properties of layered MMT/PDMS nanocomposites; (h) Confocal fluorescence microscopy (CFM) image of layered MMT/PDMS nanocomposites; (i) CFM image of layered MMT/PDMS nanocomposites during crack extension^[34] (Copyright 2021 Springer Nature. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

聚乙烯醇(PVA)上,利用冰模板技术将接枝后的 PVA 和蒙脱土纳米片(MMT)组装成层状骨架,然后将 PDMS 填充到层状骨架中,构筑了仿贝壳珍珠层 PDMS/MMT 纳米复合材料^[34]。相比于纯 PDMS,仿生纳米复合材料的断裂韧性提高了 12 倍,杨氏模量提高了 23 倍(图 6g)。更重要的是,利用 AIE 分子荧光成像的特点,通过共聚焦荧光显微镜(CFM)重构了仿生纳米复合材料的层状结构(图 6h),并成功实现了裂纹扩展的原位追踪(图 6i)。与传统表征手段如 SEM 等相比,具有不受样品导电性能的影响,可避免表面形貌的干扰,将有机/无机交替的层状结构与断裂过程联系起来,揭示了杨氏模量大幅提高的机制:连续层状骨架对应力的有效传递,裂纹的偏转和桥接消耗了大量能力,从而大幅提高了断裂韧性。

2.3 层状骨架热压致密化策略

采用冰模板技术构筑的仿贝壳珍珠层纳米复合材料的“砖”的厚度通常在微米尺度,远高于天然贝壳珍珠层的层厚(300~500 nm),导致仿生层状结构的增韧放大效应不能充分发挥。为了获得天然贝壳珍珠层厚的仿生层状纳米复合材料,将层状骨架直接热压处理,构

筑和天然贝壳珍珠层相近的层状结构材料。例如, Zhao 等^[26]对冰模板构筑的层状 GO/PVA 骨架进行热压,制备了仿珍珠层石墨烯纳米复合薄膜材料,其拉伸强度达 150.9 MPa,断裂应变达 8.84%,韧性达 7.15 MJ/m³,显著高于抽滤得到的同厚度纳米复合薄膜材料。主要是因为冰模板技术在片层之间引入了粗糙结构和桥接结构,提高了纳米复合薄膜材料的拉伸强度和断裂伸长率。

尽管仿贝壳珍珠层纳米复合材料方面取得了一系列进展,但复合材料的可循环使用及可降解特性等仍是亟待解决的重要问题。为此, Xu 等^[38]利用双向冰模板技术将蚕丝蛋白组装成长程有序的层状结构,以此作为仿贝壳珍珠层材料的“砖”;将冻干的蚕丝蛋白层状骨架在相对湿度为 75%的条件下退火处理,由于水分子的渗入使蚕丝蛋白片层发生塑化,进而在“砖”表面形成“泥”;最后将其在室温下进行压缩致密化处理,得到“砖-泥”一体的“蚕丝贝壳”块体材料(图 7a~7c)。需要指出的是,层状骨架中“砖”(蚕丝片层)的厚度对蚕丝贝壳的力学性能影响巨大,因为片层越薄,“蚕丝贝壳”的界面数量越多,抗滑移作用越强。采用片层厚度为 1~2 μm 的层状骨架构筑的蚕丝贝壳,其弯曲强度、杨氏模量和弯曲应变分别达到了 125 MPa、6.8 GPa 和 3%(图 7d),是蚕丝蛋白块体材料的 1.67、1.37 和 1.19 倍,同时也超过了许多常用的高分子材料。该仿生纳米复合材料还具有良好的可加工性和生物降解性,在 37 °C 条件下,30 d 内可被链霉蛋白酶 E 完全降解。

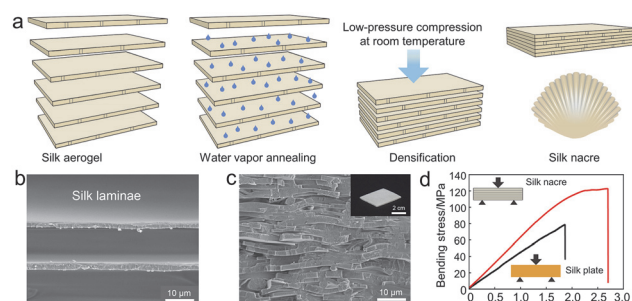


图7 层状骨架热压策略构筑仿珍珠层复合材料 (a)热压制备仿贝壳珍珠层复合材料的示意图; (b)层状骨架的 SEM 照片; (c)蚕丝贝壳复合材料的 SEM 照片(插图为实物照片); (d)蚕丝贝壳复合材料的弯曲应力应变曲线^[38]

Figure 7 Hot-pressing strategy for constructing nacre-like layered polymer nanocomposites (a) Schematic diagram of the preparation of silk nacre by hot pressing; (b) SEM image of the silk lamellar scaffold; (c) SEM image of the silk nacre (inset is an optical photograph); (d) bending stress-strain curve of the silk nacre^[38] (Copyright 2022 AAAS. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

除了拉伸和弯曲外,生产生活中极端条件下产生的机械冲击和热冲击破坏对设备的安全运行带来了巨大威胁,抗冲击防护材料的设计变得越来越重要。传统的设计策略大多是通过简单的多层层压、表面涂覆或物理共混等,将单一功能的基元材料进行复合,但由于功能层之间较差的粘合作用,容易出现界面失效,导致宏观性能随时间下降。因此,实现力-热耦合防护仍面临

着巨大挑战. Wu 等^[48]通过冰模板技术结合渗透与热压工艺, 制备了兼具耐冲击和低导热的轻量化结构复合材料. 将层状芳纶纤维气凝胶填充剪切增稠胶后通过正交层压, 大量的微孔隙被保留在填充网络中, 并与剪切增稠胶形成“孔隙-胶”共存微结构. 当遭受机械冲击时, 填充的剪切增稠胶增强了芳纶骨架, 正交层合排列诱导产生层间滑移和层内裂纹, 这种增强机制和耗能形式能够衰减 65%~79% 的冲击力. 同时, 还可有效地减少材料内部的热传导和热对流, 可在 -120~300 °C 范围内实现优异的隔热效果. 这种多功能轻质结构复合材料, 可实现同时抵御机械冲击和热损伤, 有望应用于下一代交通、军事和航空航天领域防护材料.

2.4 层状骨架矿化策略

虽然通过向冰模板技术构筑的层状骨架填充高分子或将骨架热压处理, 可以制备仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料, 但仍难以复制贝壳珍珠层的完美结构. 如何实现人造贝壳珍珠层的合成, 一直是仿生材料学领域的研究热点和难点. 软体动物的外壳经过数亿年的进化, 通过矿化形成了分级有序结构的珍珠层^[49]. Mao 等^[22]借鉴软体动物外壳的矿化形成过程, 开发了一种将冰模板技术构筑的层状骨架通过定向矿化合成人造贝壳的策略. 如图 8a~8c 所示, 首先通过双向冰模板技术制备层状壳聚糖骨架, 并将骨架乙酰化处理转化为几丁质. 然后通过蠕动泵输送含有各种矿物离子的溶液 (包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^-), 在几丁质层间进行矿化. 最后, 将丝素蛋白溶液渗透到有机基质中, 通过热压获得了人造贝壳珍珠层. 无机碳酸钙和有机质层的

厚度分别为 2~4 μm 和 100~150 nm, 同时碳酸钙的质量分数高达 91%, 和天然贝壳非常接近. 人造贝壳珍珠层的合成完美地模仿了天然珍珠层的化学成分和分层结构, 该策略为仿生层状高分子纳米复合材料的制备提供了新的途径.

为进一步提高人造珍珠层的力学性能, 在前期研究基础上, 他们将四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒与矿物离子溶液在几丁质模板上共矿化, 将 Fe_3O_4 纳米颗粒引入文石基元片中, 诱导基元产生一对平衡残余应力^[37]. 研究发现, Fe_3O_4 纳米颗粒承担拉应力 (图 8d), 而文石颗粒则承担压应力, 从而使得文石片发生破坏时需要额外的外部拉力来平衡压应力, 从而提高文石基元片的总拉伸强度. 此外, 由于纳米颗粒诱发的残余应力能够有效闭合微裂纹, 提升了人造贝壳的断裂韧性 (图 8e). 因此, 通过纳米尺度残余应力的设计, 显著提升了人造贝壳的韧性放大系数 (图 8f). 这一新的残余应力增强机制具有普适性, 可有效提升层状基元片层强度, 对仿生层状纳米复合材料的设计和构筑具有理论指导意义.

3 仿生层状高分子纳米复合材料的应用

受贝壳珍珠层结构的启发, 采用冰模板技术, 将功能基元材料组装成的层状高分子纳米复合材料不仅具有优异的力学性能, 还具有其他功能应用, 在许多领域都有广泛的用途, 例如, 电磁屏蔽、导热和结构完整性自监测等.

3.1 电磁屏蔽

电磁屏蔽材料在确保电子设备稳定运行、减少电磁辐射对人员的伤害等方面发挥越来越重要的作用. 目前, 商业化的金属屏蔽材料易腐蚀、密度较大且不耐极端环境, 难以满足航天航空领域的要求. 因此, 亟需研发高性能轻量化电磁屏蔽材料保证航天航空领域电子器件安全稳定运行.

近年来, 研究人员受贝壳珍珠层启发, 仿生构筑了兼具高力学性能和电磁屏蔽性能的层状高分子纳米复合材料. 例如, Zhao 等^[28]通过低温水热和冰模板技术, 将 GO 和 MXene 组装成层状骨架 (图 9a), 仿生构筑了 MXene/环氧纳米复合材料, MXene 的体积分数仅为 0.74%, 复合材料的电导率达 695.9 S/m, 在 8.2~12.4 GHz 范围内, 仿生 MXene/环氧纳米复合材料的电磁屏蔽效能高达 50 dB. Wang 等^[32]利用氢键作用将纤维素纳米纤维与 MXene 进行共混, 通过定向冷冻策略结合热还原-真空辅助浸渍技术, 构筑了仿生层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /环氧纳米复合材料. MXene 的体积分数为 1.38% 时, 电磁屏蔽效能达到了 74 dB. 这种仿生层状结构的设计, 多次反射或散射延长了电磁波的传输路径, 展现出以吸收为主导地位的吸收机制, 显著提高了高分子纳米复合材料的电磁屏蔽效能. 面对极端的服役环境, 研发具有耐高低温和快速热冲击条件下兼具优异力学性能的电磁屏

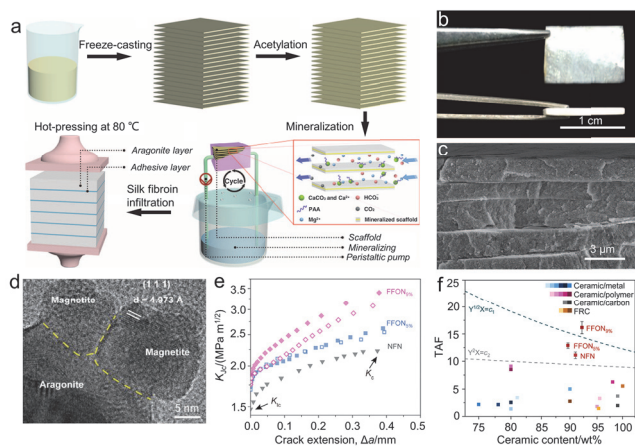


图 8 层状骨架矿化策略构筑人造贝壳珍珠层

(a) 骨架矿化制备人造贝壳流程示意图; (b) 人造贝壳珍珠层的实物照片; (c) 人造贝壳珍珠层的 SEM 照片^[22]; (d) 人造贝壳珍珠层中磁性纳米颗粒的高分辨率透射电镜照片; (e) 不同人造贝壳珍珠层的断裂韧性 K_{IC} 随裂纹长度的变化曲线; (f) 韧性放大因子的阿什比图^[37]

Figure 8 Mineralization strategy for constructing artificial nacre (a) Fabrication scheme of the artificial nacre; (b) bulk synthetic nacre; (c) SEM image of the artificial nacre^[22] (Copyright 2016 AAAS); (d) high-resolution transmission electron microscope image of magnetic nanoparticles in artificial nacre; (e) crack growth resistance curves of the artificial nacre; (f) Ashby plots of the toughness amplification factor^[37] (Copyright 2022 Wiley-VCH Verlag GmbH)

蔽材料至关重要。为此, Cheng 等^[35]通过将冰模板技术构筑的聚酰亚胺(PI)气凝胶辅助浸泡 MXene 纳米片溶液, 并结合热压策略构建了具有连续导电路径的层状多孔 PI/Ti₃C₂T_x 薄膜。MXene 纳米片体积分数仅为 2.0% 时, 其电导率就可达 1.6×10^3 S/cm。得益于这种层状多孔结构和连续化的导电通路, 在薄膜厚度为 90 μm 时, 其电磁屏蔽效能接近 80 dB(图 9b)。此外, 面对湿热、火烧、250 $^{\circ}\text{C}$ 高温和 -196 $^{\circ}\text{C}$ 低温快速循环热冲击等极端条件下, 仍能保持优异的电磁屏蔽性能和良好的力学性能, 具有耐恶劣条件的潜力。

3.2 导热

随着电子技术的发展, 电子元器件微型化和集成化程度越来越高, 随之而来的热量耗散问题也日益严重, 若热量不及时散去, 会严重影响电子器件的性能稳定性和使用寿命^[50-52]。因此, 电子器件的散热问题已成为这一领域的一个重要问题。氮化硼(Boron Nitride, BN)、石墨烯、MXene 等二维纳米组装单元具有超高的导热系数, 以这些纳米基元材料为填料, 以高分子为基体的导热纳米复合材料获得了广泛的关注和快速的发展。

天然贝壳珍珠层典型的层状结构使其表现出各向异性的特点, 研究人员采用冰模板技术, 将导热基元材料与树脂基体有序组装成仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料, 使声子可以通过相互连接的骨架传输, 而不会在填料和界面上严重分散, 在较低导热填料的含量下, 大幅提高纳米复合材料的导热能力。例如, Li 等^[53]将少量的 BN 纳米片和银纳米线组装成三维导热网络并与环氧树脂复合。由于二维 BN 纳米片和一维的银纳米线之间的协同作用, 可以很容易地在环氧树脂复合材料中建立导热路径。因此, 所得到的层状环氧树脂纳米复合材料在仅约 5.0% 的体积分数下表现出 $1.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的导热系数。Han 等^[30]采用冰模板技术构筑了层状 BN 骨架, 填充环氧树脂后获得了仿贝壳珍珠层 BN/环氧树脂纳米复合材料。在 BN 体积分数为 15% 时, 层状纳米复合材料沿骨架取向方向和垂直于骨架取向方向的导热系数分别为 6.08 和 $0.51 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 表现出各向异性的特点。Liu 等^[42]以聚酰胺酸盐和 GO 为原料, 对层状 GO 骨架经过碳化、石墨化并压缩处理, 填充环氧树脂, 获得了导热性能优异的层状石墨烯/环氧树脂纳米复合材料。在石墨烯体积分数仅为 2.30% 时, 复合材料沿骨架取向方向的导热系数高达 $20.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

除了填充高分子构筑层状导热纳米复合材料外, 对层状骨架直接热压处理则可大幅提高层状纳米复合材料的导热系数, 这是因为压缩骨架能够进一步提高导热填料的含量, 从而建立更完整的导热通路。例如, Guo 等^[33]报道了一种顺序双向冰模板结合热压的构筑策略实现了还原氧化石墨烯(RGO)在高度取向, 并与具有高导热系数的 BN 层交替排列。这样一种微三明治结构的 PI 纳米复合材料, 纳米基元材料的体

积分分数仅为 2.5% 时, 复合材料的导热系数达到 $1.49 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与纯 PI 相比导热系数提高了 11 倍, 同时还具有 579 的介电常数和 0.25 的介电损耗。最近, Zhao 等^[40]采用改进的双向冻结技术制备了具有双轴取向的氮化硼/聚氨酯(BN/PU)层状骨架, 进而再对层状骨架进行热压处理, 得到了致密的 BN/PU 层状纳米复合材料。当 BN 的体积分数为 80% 时, 复合材料表现出约 $39.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的超高面内导热系数和约 $11.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的垂直平面导热系数。如图 9c 所示, 采用该 BN/PU 纳米复合材料制备的热界面材料比商业产品具有更优越的冷却效率, 芯片实际温度降低了 15 $^{\circ}\text{C}$, 加热和冷却循环 1000 次后仍然可以保持良好的热稳定性。

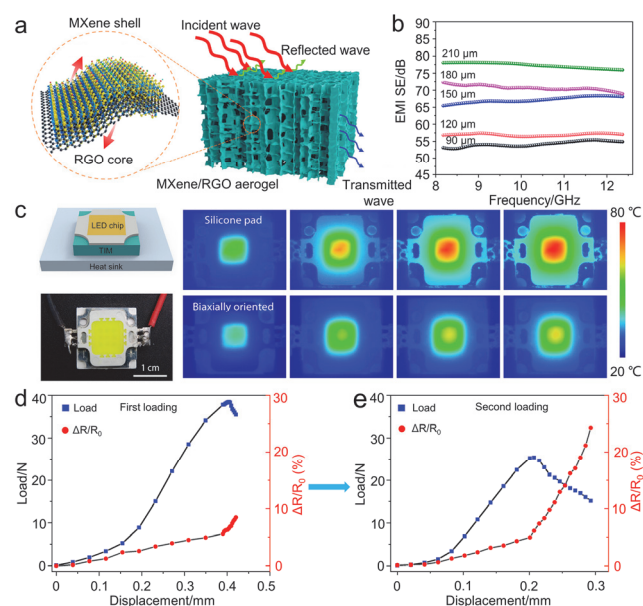


图 9 仿生层状高分子纳米复合材料的代表性应用

(a) 层状高分子纳米复合材料的电磁屏蔽机理^[28]; (b) 层状多孔 PI/MXene 纳米复合材料的电磁屏蔽效能^[35]; (c) 层状 BN/PU 纳米复合材料作为热界面材料的应用展示^[40]; (d) 和 (e) 层状 MXene/环氧树脂复合材料的结构完整自监测^[41]

Figure 9 Representative applications of layered polymer nanocomposites

(a) Electromagnetic shielding mechanism of layered polymer nanocomposites^[28] (Copyright 2018 American Chemical Society); (b) electromagnetic shielding effectiveness of layered porous PI/MXene nanocomposites^[35] (Copyright 2021 AAAS. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>); (c) application demonstration of the BN/PU layered nanocomposites as a thermal interface material^[40] (Copyright 2022 American Chemical Society); (d) and (e) self-monitoring of the structural integrity of layered MXene/epoxy nanocomposites^[41] (Copyright 2023 Wiley-VCH Verlag GmbH)

3.3 结构完整自监测

材料的结构完整性对于飞行器的安全运行至关重要。由于石墨烯或 MXene 自身具有导电能力, 通过冰模板技术构筑层状连通的骨架, 能够更好地形成导电通路, 并表现出各向异性的导电特点。因此, 利用这种各向异性的导电优势, 可以通过评估其电信号的变化来监测裂纹的形成和扩展, 即监测材料的健康状态。我们课题组构筑了一系列仿贝壳珍珠层石墨烯和 MXene 环氧纳米复合材料^[41,47]。如图 9d~9e 所示, 样品被施加荷载

时,从力-位移曲线和力-电阻变化率曲线可以看出,开始时力主要呈线性增加,表明材料结构保持完好,无裂纹产生.与此同时,电阻值的变化量也不大.然而,随着载荷达到临界值,由于裂纹的萌生与扩展,力逐渐下降,而裂纹扩展导致的导电骨架的破坏也使得电阻值不断增加.我们还将上述未完全断裂的样品重新恢复外形后再进行同样的测试,并得到了相似的结果,相对于第一次加载,因样品内部已经有部分损伤,所以其电阻变化更快且裂纹开始扩展时的力和位移都更小.所以,通过监测电信号,帮助人们及时了解材料内部结构的变化,对承重结构材料的损伤进行预警,能够降低风险和成本,提高纳米复合材料的使用安全性.

4 总结与展望

在本文中,我们主要回顾了近年来采用冰模板技术构筑仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料的研究进展.从层状复合材料的构筑策略和功能特性两个方面系统总结了仿贝壳珍珠层高分子复合材料的设计与制备思路.研究人员采用对层状骨架填充高分子、热压处理或骨架矿化等策略,开发了一系列仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料,不仅大幅提高了层状高分子纳米复合材料的力学性能,同时还拓展了层状复合材料在电磁屏蔽、导热和结构完整自监测等方面的实际应用.

尽管采用仿生策略,层状高分子纳米复合材料在制备、表征和应用等方面已经取得了巨大的进展,但在纳米复合材料结构成分的精细调控、低成本、高效率、大规模制备和结构功能一体化的实现等方面仍然存在许多障碍,今后还需要继续努力.在这里,我们提出了一些见解,期望为今后的研究提供一些建议,以实现更好的性能提升和更广阔的发展前景.

(1)仿生层状高分子纳米复合材料结构成分的优化.为了进一步提高层状高分子纳米复合材料的力学性能,需要根据实际情况对其组成、结构和形态进行有针对性的设计.因此,需要通过模型分析和仿真,建立结构参数(纳米复合材料的层间距及分布、层厚度及长度等)与力学性能(强度、韧性及模量等)间的构效关系,理解三维层状骨架网络与外部载荷的作用下的变形机理及复合材料的破坏机制等.例如,填料的尺寸、形态、含量、在基体中的取向程度及与基体的界面相互作用等是影响高分子纳米复合材料杨氏模量、强度和断裂韧性等机械性能的关键因素.因此,选择合适尺寸的基元材料,优化基元材料的含量,提高基元材料在层状骨架中的取向度,降低层状骨架的层间距,引入分子间共价或非共价作用来增强层状骨架和填充物基体之间的界面耦合等,有利于提升高分子材料的各项性能.

(2)低成本、高效率、大规模的制备.一方面,目前采用冰模板技术制备层状高分子纳米复合材料的一个重要步骤是将基元材料进行冷冻组装,然后采用冷冻干

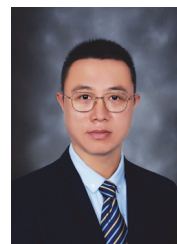
燥或超临界干燥技术来获得层状骨架,该过程通常需要较长的时间,带来效率低下及能耗较高的问题.同时,受限干冰模板装置,得到的层状高分子纳米复合材料的尺寸被局限在较小的尺寸内,层状复合材料的大面积、大规模批量化制备一直是制约其实际应用的瓶颈.因此,如何在常规条件下(常温、常压)大规模制备层状骨架是构筑层状高分子纳米复合材料的关键问题.另一方面,如何高产量、低成本、无环境污染地制备功能纳米基元材料仍然是“卡脖子”问题,这制约了层状高分子纳米复合材料的发展.因此,我们提出今后应该进一步专注于开发低成本的基元材料,并结合包括3D打印技术在内的其他组装技术以突破层状高分子纳米复合材料尺寸的限制,缩短生产周期,实现大规模连续化层状高分子纳米复合材料的制备.

(3)结构功能一体化的实现.在本文中,我们重点关注了层状高分子纳米复合材料的力学性能,同时对层状纳米复合材料在电磁屏蔽、导热及结构完整自监测等方面的功能特性也有相关介绍.事实上,高力学性能和优异功能特性往往很难兼得,引入功能特性需要在高分子基体中加入大量的功能纳米基元材料,往往导致纳米复合材料的力学性能大幅降低.因此,在考虑引入其他功能组分,构筑多功能耦合纳米复合材料的同时,如何保持其优异的力学性能,满足多种场景的需求,是今后仿贝壳珍珠层高分子纳米复合材料的发展方向.相信随着仿生学的持续发展和研究人员的不断探索,结构功能一体化的层状高分子纳米复合材料很快会实现并应用到航空航天、建筑、交通等领域.

作者简介



王华高,北京航空航天大学材料物理与化学专业在读博士研究生,主要从事仿生层状高分子纳米复合材料研究.



程群峰,北京航空航天大学化学学院,教授,博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者.主要从事高分子纳米复合材料的研究工作,发现了二维碳纳米复合材料“孔隙缺陷”的新

现象, 发展了一系列消除孔隙缺陷的新技术和新策略, 创制了兼具高力学、电学和电磁屏蔽性能的碳纳米复合材料, 为碳纳米复合材料在航空航天领域的应用奠定了理论基础。获北京市科学技术奖-杰出青年中关村奖、茅以升科学技术奖-北京青年科技奖、中国化学会青年化学奖等。担任中国复合材料学会纳米复合材料分会常务副主任以及 *Chin. Chem. Lett.*, *Biomater. Adv.*, *Giant*, *2D Materials* 等期刊编委; *Interdiscip. Mater.* 学术编辑。以通讯作者在 *Science*, *Nat. Mater.*, *Nat. Commun.*, *PNAS* 等期刊发表论文 100 余篇, 引用 8000 余次, H 因子 51, 授权中国发明专利 35 项。

References

- [1] Wegst, U. G.; Bai, H.; Saiz, E.; Tomsia, A. P.; Ritchie, R. O. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 23.
- [2] Peng, J.; Cheng, Q. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2020**, *38*, 2005006.
- [3] Li, X.; Xu, Z.-H.; Wang, R. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2301.
- [4] Yaraghi, N. A.; Kisailus, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2018**, *69*, 23.
- [5] Launey, M. E.; Munch, E.; Alsem, D. H.; Barth, H. B.; Saiz, E.; Tomsia, A. P.; Ritchie, R. O. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 2919.
- [6] Meyers, M. A.; Chen, P. Y.; Lopez, M. I.; Seki, Y.; Lin, A. Y. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2011**, *4*, 626.
- [7] Barthelat, F.; Espinosa, H. D. *Exp. Mech.* **2007**, *47*, 311.
- [8] Song, F.; Soh, A. K.; Bai, Y. L. *Biomaterials* **2003**, *24*, 3623.
- [9] Barthelat, F.; Tang, H.; Zavattieri, P.; Li, C.; Espinosa, H. *J. Mech. Phys. Solids* **2007**, *55*, 306.
- [10] Espinosa, H. D.; Rim, J. E.; Barthelat, F.; Buehler, M. J. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 1059.
- [11] Barthelat, F. *Science* **2016**, *354*, 32.
- [12] Li, L.; Cheng, Q. *Giant* **2022**, *12*, 100117.
- [13] Cheng, Q.; Huang, C.; Tomsia, A. P. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703155.
- [14] Zhang, X.; Zhao, X.; Xue, T.; Yang, F.; Fan, W.; Liu, T. *Chem. Eng. J.* **2020**, *385*, 123963.
- [15] Deville, S. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 155.
- [16] Pu, L.; Liu, Y.; Li, L.; Zhang, C.; Ma, P.; Dong, W.; Huang, Y.; Liu, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 47134.
- [17] Shao, G.; Hanaor, D. A. H.; Shen, X.; Gurlo, A. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907176.
- [18] Pu, L.; Ma, H.; Dong, J.; Zhang, C.; Lai, F.; He, G.; Ma, P.; Dong, W.; Huang, Y.; Liu, T. *Nano Lett.* **2022**, *22*, 4560.
- [19] Deville, S.; Saiz, E.; Nalla, R. K.; Tomsia, A. P. *Science* **2006**, *311*, 515.
- [20] Munch, E.; Launey, M. E.; Alsem, D. H.; Saiz, E.; Tomsia, A. P.; Ritchie, R. O. *Science* **2008**, *322*, 1516.
- [21] D'Elia, E.; Barg, S.; Ni, N.; Rocha, V. G.; Saiz, E. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4788.
- [22] Mao, L.-B.; Gao, H.-L.; Yao, H.-B.; Liu, L.; Cölfen, H.; Liu, G.; Chen, S.-M.; Li, S.-K.; Yan, Y.-X.; Liu, Y.-Y.; Yu, S.-H. *Science* **2016**, *354*, 107.
- [23] Zhao, H.; Yue, Y.; Guo, L.; Wu, J.; Zhang, Y.; Li, X.; Mao, S.; Han, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5099.
- [24] Bai, H.; Walsh, F.; Gludovatz, B.; Delattre, B.; Huang, C.; Chen, Y.; Tomsia, A. P.; Ritchie, R. O. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 50.
- [25] Picot, O. T.; Rocha, V. G.; Ferraro, C.; Ni, N.; D'Elia, E.; Meille, S.; Chevalier, J.; Saunders, T.; Peijs, T.; Reece, M. J.; Saiz, E. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14425.
- [26] Zhao, N.; Yang, M.; Zhao, Q.; Gao, W.; Xie, T.; Bai, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4777.
- [27] Huang, C.; Peng, J.; Cheng, Y.; Zhao, Q.; Du, Y.; Dou, S.; Tomsia, A. P.; Wagner, H. D.; Jiang, L.; Cheng, Q. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 2787.
- [28] Zhao, S.; Zhang, H.-B.; Luo, J.-Q.; Wang, Q.-W.; Xu, B.; Hong, S.; Yu, Z.-Z. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11193.
- [29] Huang, C.; Peng, J.; Wan, S.; Du, Y.; Dou, S.; Wagner, H. D.; Tomsia, A. P.; Jiang, L.; Cheng, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7636.
- [30] Han, J.; Du, G.; Gao, W.; Bai, H. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900412.
- [31] Du, G.; Mao, A.; Yu, J.; Hou, J.; Zhao, N.; Han, J.; Zhao, Q.; Gao, W.; Xie, T.; Bai, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 800.
- [32] Wang, L.; Song, P.; Lin, C.-T.; Kong, J.; Gu, J. *Research* **2020**, *2020*, 4093732.
- [33] Guo, F.; Shen, X.; Zhou, J.; Liu, D.; Zheng, Q.; Yang, J.; Jia, B.; Lau, A. K. T.; Kim, J. K. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910826.
- [34] Peng, J.; Tomsia, A. P.; Jiang, L.; Tang, B. Z.; Cheng, Q. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4539.
- [35] Cheng, Y.; Li, X.; Qin, Y.; Fang, Y.; Liu, G.; Wang, Z.; Matz, J.; Dong, P.; Shen, J.; Ye, M. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabj1663.
- [36] Tan, G.; Zhang, J.; Zheng, L.; Jiao, D.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Ritchie, R. O. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904603.
- [37] Meng, Y. F.; Zhu, Y. B.; Zhou, L. C.; Meng, X. S.; Yang, Y. L.; Zhao, R.; Xia, J.; Yang, B.; Lu, Y. J.; Wu, H. A.; Mao, L. B.; Yu, S. H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108267.
- [38] Xu, Z.; Wu, M.; Gao, W.; Bai, H. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabo0946.
- [39] Zhao, H.; Liu, S.; Wei, Y.; Yue, Y.; Gao, M.; Li, Y.; Zeng, X.; Deng, X.; Kotov, N. A.; Guo, L.; Jiang, L. *Science* **2022**, *375*, 551.
- [40] Zhao, N.; Li, J.; Wang, W.; Gao, W.; Bai, H. *ACS Nano* **2022**, *16*, 18959.
- [41] Wang, H.; Lu, R.; Yan, J.; Peng, J.; Tomsia, A. P.; Liang, R.; Sun, G.; Liu, M.; Jiang, L.; Cheng, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216874.
- [42] Liu, P.; Li, X.; Min, P.; Chang, X.; Shu, C.; Ding, Y.; Yu, Z.-Z. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *13*, 22.
- [43] Zhao, N.; Li, M.; Gong, H.; Bai, H. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabb4712.
- [44] Li, M.; Zhao, N.; Wang, M.; Dai, X.; Bai, H. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2205309.
- [45] Li, M.; Wang, M.; Zhao, N.; Bai, H. *ACS Nano* **2022**, *16*, 14737.
- [46] Maxwell, W. A.; Gurnick, R. S.; Francisco, A. C. *Tech. Rep. Arch. Image Libr.* **1954**, *5321*, 1.
- [47] Peng, J.; Huang, C.; Cao, C.; Saiz, E.; Du, Y.; Dou, S.; Tomsia, A. P.; Wagner, H. D.; Jiang, L.; Cheng, Q. *Matter* **2019**, *2*, 220.
- [48] Wu, J.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhao, C.; Fan, Z.; Shu, Q.; He, X.; Xuan, S.; Gong, X. *Matter* **2022**, *5*, 2265.
- [49] Mao, L.-B.; Meng, Y.-F.; Meng, X.-S.; Yang, B.; Yang, Y.-L.; Lu, Y.-J.; Yang, Z.-Y.; Shang, L.-M.; Yu, S.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18175.
- [50] Wu, Z.; Dong, J.; Teng, C.; Li, X.; Zhao, X.; Qin, X.; Ji, C.; Zhang, Q. *Compos. Commun.* **2023**, *39*, 101543.
- [51] Chi, Q.; Zhang, X.; Wang, X.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Tang, C.; Li, Z.; Zhang, T. *Compos. Commun.* **2022**, *33*, 101195.
- [52] Xu, Z.; Wu, M.; Gao, W.; Bai, H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002695.
- [53] Li, H.; Fu, C.; Chen, N.; Zhang, T.; Liu, J.; Du, G.; Ren, L.; Zeng, X.; Sun, R. *Compos. Commun.* **2021**, *25*, 100601.

(Zhao, C.)