

# 基于冰模板法构筑孔道结构的合成策略及研究进展

赵峰<sup>1</sup>, 刘静<sup>1</sup>, 林琳<sup>1\*</sup>, 张健<sup>2</sup>, 时君友<sup>1</sup>

(1. 北华大学 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 吉林 132013; 2. 北华大学 理学院, 吉林 吉林 132013)

**摘要:** 冰模板法也称为定向冷冻法或冷冻铸造法, 具有微观结构可控性强、原料适用范围广、可制备大尺寸材料等优势, 被广泛应用于定向调控陶瓷、聚合物、金属和碳材料等材料的制备领域。探讨冰模板法控制功能纳米材料组装成分级多孔复合材料的影响机制, 解析冰模板法与其他材料的加工工艺的相互作用关系, 对改善材料性能和开发新材料具有重要意义。该文阐述了冰模板法制备多尺度复杂仿生结构材料的基本原理、合成策略以及孔隙调控作用, 并以冰晶成核和生长为重点, 总结了冰模板法对孔道结构进行调控的措施。此外, 还介绍了冰模板法辅助构造孔几何形状(0D、1D、2D和3D宏观结构), 以及组装成块状物体(微球、纤维、薄膜和整体)。最后分析了复合材料的微观结构和宏观形貌的相关性, 总结了不同冷冻过程对孔道结构的影响机制, 并展望了该领域未来的发展方向。

**关键词:** 冰模板法; 仿生; 功能纳米材料; 孔道结构; 多尺度

**中图分类号:** TQ127.11; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)03-0540-13

## Synthesis strategy and research progress of pore structure by the ice-templating method

ZHAO Feng<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>1</sup>, LIN Lin<sup>1\*</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>, SHI Junyou<sup>1</sup>

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Wood Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China; 2. School of Science, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

**Abstract:** Ice-templating method, also known as directional freezing or freeze-casting method, has been widely used in the preparation of directionally controlled ceramics, polymers, metals, and carbon materials because of its advantages of strong controllability of microstructure, wide range of raw materials, and the ability for large-scale material production. Therefore, it is of great significance to explore the impact mechanisms of ice-templating method on controlling functional nanomaterials for composite material assembly, and the interaction relationship of ice-templating method with other materials' processing methodologies for material properties improvement and new material development. Herein, the fundamental principles, synthesis strategies and pore regulation of multi-scale complex bionic structural materials prepared by ice-templating method were described. The measures for pore structure control of ice-templating method, especially the nucleation and growth of ice crystals, were also summarized, followed by discussions on the assisted pore geometry (0D, 1D, 2D, and 3D macrostructures), as well as, larger bulk objects (microspheres, fibers, films, and monoliths) construction by ice-templating method. Finally, the correlation between the microstructure and macro-morphology of the composites was analyzed, the influence mechanism of different freezing processes on the pore structure was highlighted, and the future development directions in this field was prospected.

**Key words:** ice-templating method; bionic; functional nanomaterials; pore structure; multi-scale

收稿日期: 2022-06-20; 定用日期: 2022-09-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220569

基金项目: 国家自然科学基金(32001260、12104015); 吉林省科技发展计划项目(20210203171SF); 北华大学研究生创新计划项目(北华研创合字【2022】011)

作者简介: 赵峰(1996—), 男, 硕士生, E-mail: vampire6021@163.com。联系人: 林琳(1989—), 女, 副教授, E-mail: linlin\_beihua@126.com。

开发具有轻质、高强、高韧等优异性能的结构材料对于国防科技、生物医药、环境科学等领域都具有战略性意义。许多天然结构材料由化学成分聚合而成,通过构筑分级有序的结构材料,实现了多孔复合材料丰富的孔形貌和多性能。近年来,效仿自然是人类创制材料的重要手段,通过汲取大自然的灵感,许多研究团队试图模仿生物材料的结构规律,设计具有独特性能的多尺度有序结构复合材料<sup>[1]</sup>。

冰模板法作为实现合成仿生多孔材料的一种手段,又称为定向冷冻法或冷冻铸造法,是指将溶液、悬浮液、溶胶或凝胶经过受控固化后减压使溶剂(通常是水)升华,再经后处理使多孔结构致密化的过程<sup>[2-4]</sup>,且在受控固化的过程中,生成的冰晶结构能够促进材料内部孔隙的产生,从而实现多尺度分级孔道结构的协同调控。同时,冰模板法通过控制冰晶凝固过程来调控仿生结构材料的孔隙形态,主要有层状、胞状、径向和蜂窝状等<sup>[5]</sup>。而冰模板法处理过程中的分散液体系、冷却速率、温度梯度和冷源方向等因素能够在一定程度上影响冰晶成核和生长。通过控制这些变量,能够实现从微观到宏观的孔隙率定量匹配和孔几何结构的精确制备<sup>[6]</sup>,从而优化多孔材料的性能。此外,冰模板法具有普适性、环境友好性和易于微观结构调控等优势<sup>[7]</sup>,可用于生长晶体的物质分离和多种功能纳米材料(纳米颗粒、纳米纤维、纳米片、聚合物链等)的组装,其中,多种功能纳米材料的组装有利于人们对多尺度孔隙形态在零维、一维、二维和三维上的整体认识。更重要的是,通过调控冰模板法的影响因素,并结合其他加工技术(纺丝、喷涂、过滤、水热、盐析等),可以在突破传统意义上冰模板法的制备工艺的同时,实现宏观尺度上的多种支架孔几何形状的制备。冰模板法可广泛应用于多种材料体系,如陶瓷、金属、聚合物、生物大分子和碳纳米材料等,实现仿生多孔材料的孔隙定向调控并赋予新颖性能<sup>[8-9]</sup>。

本综述在分子水平上深入研究天然结构材料的结构特点、构效关系,阐明了冰模板法制备多尺度孔结构在应用领域的优势,简述了冰模板法的机制及作用,详细介绍了冰模板法对孔道结构的调控措施,并探究了冰模板法辅助构造孔几何形态的应用,包括仿生颗粒、仿生纤维、仿生膜和仿生多孔复合材料,最后总结并展望了冰模板法的未来研究方向。考虑到目前缺乏对精确调控孔径分布和孔隙形态的定量匹配的认识,通过对现有资料的整理,侧重于介绍冰模板法的影响因素及构造孔几何形状,以实现多孔复合材料在应用中功能的优化。

## 1 冰模板法机制及孔隙调控作用

冰凝固过程由冰晶的两个独立且连续的阶段(成核及生长)组成,具有相互竞争性。由于界面能和冰均相成核屏障较高,冰的结晶主要受控于非均相成核<sup>[10]</sup>。当在低于零度的状态下处理材料时,会使材料处于双重亚稳态,在温度下降过程的同时冰晶成核,冰晶从冷源处沿着不同的梯度方向生长,随着与材料的接触面积不断增加,平面锋面会中断并向非平面锋面变换<sup>[11]</sup>,并在分散液体系内部发生纵向和横向扩散,通过简单地复制冰晶形状(胞状、树枝状、层状和柱状)能够得到所需的多孔结构(图1)。同时,将冰模板法与其他材料的加工和成型工艺相结合,能够使分级孔隙在精确结构控制、易于扩展、多功能性和低成本之间取得平衡。

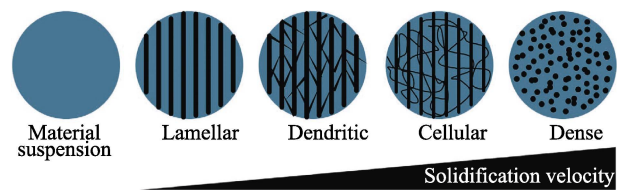


图1 单向冻结中不同的冰晶形态<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Different ice crystal morphologies in unidirectional freezing<sup>[11]</sup>

### 1.1 分散液体系中固液界面的稳定性

从宏观上来看,冰晶生长表现为在固液界面上由固相向液相逐渐推进的过程。而固液界面的稳定性由冰晶生长在推进过程中所具有的平整性决定,主要依赖于小结构单元与黏合剂之间的相互作用<sup>[12]</sup>。此外,在冰晶生长的过程中,运动界面会不可避免地受到干扰,可通过对这些干扰随温度场和浓度场的时间变化而发展的行为进行探究,来判断固液界面的稳定性<sup>[13]</sup>。

如图2所示,不同混合物所构成的分散液体系在固化时生长的冰锋为平面,分散液中的颗粒与移动的凝固前沿分离,使颗粒向固液界面表层集中,从而使溶质再分配,造成固液界面前沿溶质浓度发生变化,引起凝固温度的改变,使该区域进入过冷亚稳状态<sup>[14]</sup>。在冰晶生长的过程中,会发生界面失衡和规律性凸起的现象使得固液界面接触面积增加,且转化成非平面冰锋所需的能量也在增加。为了过渡到稳定的非平面冰锋,需符合 Muffins-Sekerka 界面稳定性理论<sup>[15]</sup>,由于温度梯度较小,溶质颗粒集中在相邻生长的冰晶之间,这些柱状冰晶会发生分叉从而形成枝状冰晶。随后,冰晶在极低温度和真空条件下升华,固化的溶剂模板被去除,从而得到多孔支架,再进行后处理以赋予功能复合材料更好的性能。

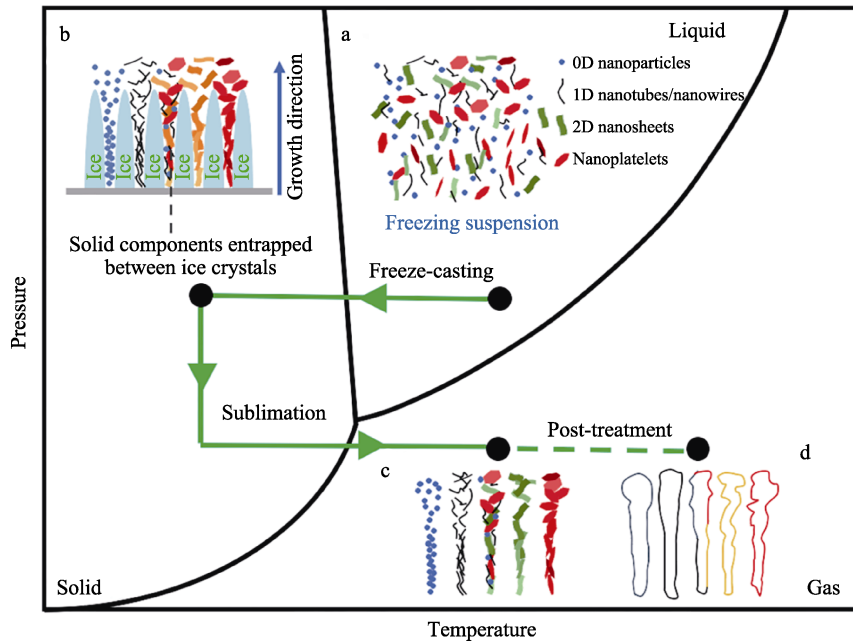


图 2 冰模板的原理图：冷冻悬浮液的制备 (a)、冰凝固 (b)、升华 (c) 和后处理 (d) [5,12,16-17]

Fig. 2 Schematic diagram of ice-templating: Preparation of frozen suspension (a), ice solidification (b), sublimation (c) and post-treatment (d) [5,12,16-17]

### 1.2 冰晶生长的物理机制

利用冰模板法使功能纳米材料产生定向多孔结构时，凝固前沿必须排斥固体颗粒。探究冰晶生长过程中冰晶与分散液体系之间的相互作用，有助于调整支架的微观结构性能(包括孔隙率和孔隙形态，如层状、蜂窝状、径向等)。考虑到在冻结过程中，在任何点发生位移或截留的关键变量是系统的临界冷冻速率 ( $v_{cr}$ ) [18]，即多孔排列的结构变化取决于固体冻结前沿的生长速度。通过对冰晶生长与悬浮液粒子之间吸引力和排斥力的平衡(吸引力等于排斥力)来求解  $v_{cr}$ ，求解方法如式(1)所示，

$$v_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 d}{3\eta r} \left( \frac{a_0}{d} \right)^n \quad (1)$$

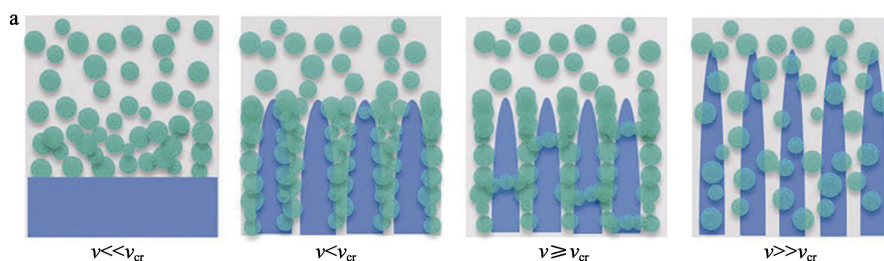
式中： $v_{cr}$ 为临界冷冻速率，mm/s； $\eta$ 为分散液的动态黏度，Pa·s； $r$ 为颗粒半径，mm； $\Delta\sigma_0$ 为自由能，N/mm； $a_0$ 为液相中分子平均距离，mm； $d$ 为颗粒与凝固前沿之间的垂直距离，mm； $n$ 为排斥力的修正系数[19]。

通常来讲，材料的渗透性由孔隙率、扩散梯度、支架厚度和孔道连通性决定[20-21]。在冰锋冷冻速率 ( $v$ ) 非常低时 ( $v \ll v_{cr}$ )，冰晶生长以平面状前行，

颗粒被置换在凝固前沿的一侧。当  $v < v_{cr}$  时，冰晶生长将颗粒排斥，并在支架内形成层状壁。当  $v \geq v_{cr}$  时，大部分颗粒形成层状壁，一定比例的颗粒会被固相截留，并在片层壁之间形成桥梁，产生细尺度的孔隙。当冷冻速率很快 ( $v \gg v_{cr}$ ) 时，颗粒无法从悬浮液中分离，所有颗粒将被固相完全包覆(图 3a)。

此外，由式(1)可知，改变分散液成分(溶剂、添加剂)和冻结条件(温度、速度、方向、外力场)，可以对颗粒截留和排斥进行物化操作，从而产生微结构特征。考虑到颗粒间的相互作用，采取从单颗粒分析拓展到多颗粒分析的措施，能够解决颗粒层黏性摩擦的问题。因此，在稳态状态下，随着界面的移动，致密堆积层厚度可以达到恒定并包裹颗粒。

由于冰晶成核和生长会对以冰晶升华为模板的最终结构造成影响，从而使用不同的控制装置(图 3b~c)来精确控制孔隙形态，优化支架结构。同时，冰晶与颗粒的置换以及颗粒在固液表面的截留，主要由凝固速度决定，而凝固速度又取决于冷却速率、分散液体系等因素[22]，因此，控制冰晶成核及生长对制备有序微观结构和优异性能的分级多孔材料至关重要。





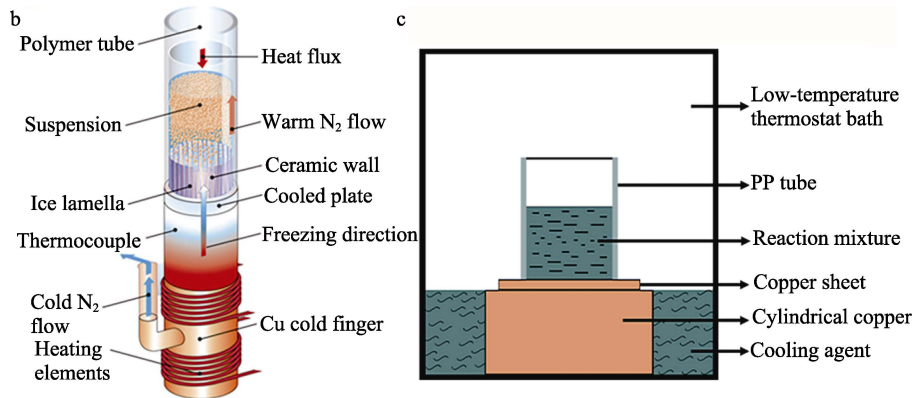


图3 不同界面速度下凝固前沿的生长示意图 (a)<sup>[23]</sup>; 冰模板的技术原理图中不同的装置: 高水平的控制 (b)<sup>[24]</sup>、低水平的控制 (c)<sup>[25]</sup>  
 Fig. 3 Growth diagram of solidification front at different interface velocities (a)<sup>[23]</sup>; Different setups utilized to the technical schematic of ice-templating: High-level of control (b)<sup>[24]</sup>, low-level of control (c)<sup>[25]</sup>

### 1.3 通过孔道结构优化传质性能

相比于传统多孔结构,梯度分级孔道结构能促进颗粒的传输和扩散,主要归因于结构的毛细作用<sup>[26]</sup>。此外,多尺度孔结构能促进活性位点与传质之间的接触,并大大增强分子扩散,改善孔隙形态和缩短孔隙通道,使得材料呈现出诸多优良特性。

以多孔支架为基础的传质是指在扩散驱动下,支架与周围颗粒之间的交换,其性质主要取决于支架的渗透性,而渗透性又由支架孔隙率、支架厚度、孔道连通性和扩散梯度的陡度等因素决定<sup>[27]</sup>。孔隙拓扑结构的渗透性是基质的一种物理性质,它随流动路径上孔径的增加而增加<sup>[28]</sup>,分子在流动孔隙内的平流以及扩散到固定孔隙内,影响了传质的流动和运输<sup>[29]</sup>。因此,支架的孔体积和互连程度确保了传质能够有效扩散,缩短扩散长度,并避免了沉积和失活<sup>[30-31]</sup>。多孔材料存在着由宏观到微观多尺度的互联通道,随着穿过通道中心的能量屏障的减少(即分散相互作用的减少),引起孔径增加和扩散率的提高,并在有限体积内形成传输阻力最低的结构<sup>[32]</sup>。此外,给定支架的拓扑结构控制孔隙的形状及分布,会对质量传输动力学和传质穿过孔隙的机理产生影响<sup>[33]</sup>。由上可知,有序的孔隙结构、确定的孔径分布和可调节的表面性质,能够制备具有排列规律且孔形规则的多孔材料,从而优化传质性能。

## 2 冰模板法对孔道结构的调控措施

冰模板法通过调节冰晶与基质之间的相互作用,可对局部孔取向和孔形态分别进行精细调节和精准设计<sup>[4]</sup>。此外,该方法具有优异的多功能性,可将其用于定向调控陶瓷<sup>[34-35]</sup>、聚合物<sup>[36]</sup>、金属<sup>[37]</sup>和碳纳米材料<sup>[38]</sup>等材料体系的孔道结构,并增强功

能复合材料适用性以拓宽用途。

冰模板法制备的最终支架结构(孔隙率尺寸、层间桥接、内表面粗糙度)与冰晶形成的影响因素(悬浮液体系、添加剂性质、冷却速率、温度梯度、冷源表面)息息相关<sup>[8]</sup>,通过控制影响因素,实现微观结构的精确调控,以设计和制造特异性的功能复合材料。

### 2.1 改变悬浮液体系

由于材料的孔隙形态是通过复制冰晶结构所得,悬浮液体系的溶剂种类、溶剂浓度和颗粒粒径对孔径、孔隙分布及多尺度孔隙结构的性质等有着直接的影响。因此,需要进一步探究如何通过控制冰模板所使用的悬浮液体系的溶剂种类、溶剂浓度及颗粒粒径在边界上的运动和交换,来更好地调控材料的孔隙结构。

不同种类的溶剂具有不同的冷冻固化特性,在不同的取向上会表现出各向异性,但各向异性并不随着取向的变化而产生不同的特性<sup>[4]</sup>。此外,不同种类的溶剂的生长和升华动力学不同,材料的孔隙率和孔径会随着溶剂的改变而发生变化。因此,选择合适的溶剂使颗粒与冰晶前沿互相作用<sup>[39]</sup>,通过将各种组分集成在层状多孔材料内部,达到优化多孔结构材料性能的目的。FERRARO等<sup>[34]</sup>利用定向冷冻技术对碳化硅(SiC)纤维的孔隙结构进行调控,通过调整悬浮液成分使其产生了多孔网络结构,这种独特结构的层间距离在1~10 μm之间变化(图4a-b),且当SiC纤维胶体悬浮液的体积分数从7.5%减少到1.5%时,孔隙率从92%增加到了98%。

溶剂浓度对定向冷冻产生的多孔材料的微观结构具有强烈的影响。对于具有相同固体负载量的悬浮液而言,溶剂浓度的变化将使冰模板组装过程中胶体溶液浓度发生变化。仿生结构材料的孔隙率与



初始浓度成正比, 在系统热梯度的驱动下, 凝固速度也会随之发生变化, 并对冰晶尺寸造成影响。为了制备具有特定形貌和力学性能稳定的多孔材料, BHATTACHARYA 等<sup>[40]</sup>通过臭氧氧化、冰模板组装和热处理等方法, 与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒整合, 制备出蜘蛛网状的多壁碳纳米管 (MWCNT)。研究人员配制了

所需的浓度的溶剂, 随着 MWCNT 浓度的增加, 碳纳米管尺寸和结构规则性也随之提升 (图 4c)。

同样, 在不同溶剂中的颗粒具有不同的凝固温度和结晶形貌, 这将对材料最终的孔隙形态产生影响。较大的颗粒可能在冰冻之前沉积于分散液底部, 不利于分级层状孔隙结构的形成。

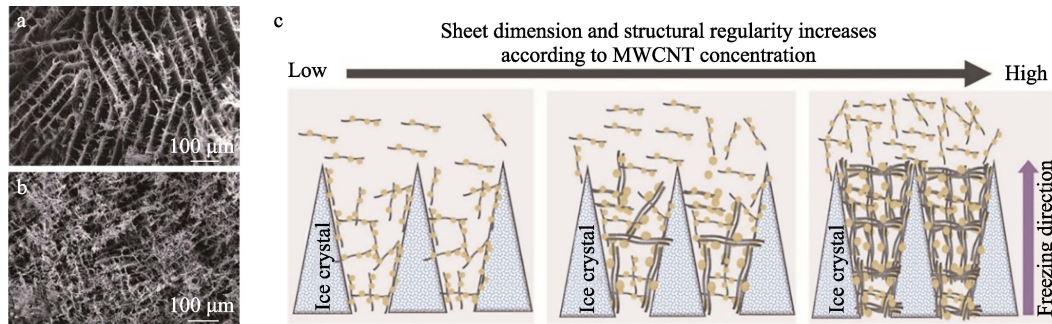


图 4 由不同体积分数的 SiC 纤维悬浮液制备的烧结网络层状结构的 SEM 图(a—体积分数 7.5%; b—体积分数 1.5%)<sup>[34]</sup>; MWCNT 分散液浓度对网状结构影响的示意图 (c)<sup>[40]</sup>

Fig. 4 SEM images of layered structure of a sintered network prepared from SiC fiber suspension with different volume fraction (a—7.5%; b—1.5%)<sup>[34]</sup>; Schematic representation of the effect of concentration of MWCNT dispersion on the structure of networks (c)<sup>[40]</sup>

### 2.2 调节添加剂性质

控制冷冻动力学与微观结构相关性的重要因素是悬浮液的黏度和 pH。通过调节添加剂的性质可以改善冰生长动力学和固液界面的拓扑结构, 进而降低表面热力学的液-固相自由能来提升多孔材料孔壁粗糙度以及促进层间的桥连关系, 更有利于增强多孔材料的力学性能。引入的添加剂对浆料黏度、表面张力、冰晶生长以及与悬浮液颗粒间不同界面作用下的孔结构等均有影响, 可通过调控冰晶的微观结构的物理参数来改变薄片形状和内部粗糙度<sup>[41]</sup>。

冻结过程中被包裹在冰晶中的颗粒, 能够在片晶间形成无机桥, 通过添加剂改变悬浮液的黏度, 实现孔壁的粗糙度从亚微米级到微米级的控制, 并改善孔面积、层状桥接等。ZHANG 等<sup>[42]</sup>使用羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 作为增稠剂, 有效延缓了碳化钨 (WC) 粉末在冻结期间的沉降。根据幂律关系可知<sup>[43]</sup>, 随着 HPMC 含量增加, 孔隙率降低, 片层壁厚增加, 片层间通过桥接或分叉等形式的互连性提升, 从而实现 WC 和其他高密度、大粒度材料体系直接冰模板化 (图 5a~d, 图中百分数为碳化钨悬浮液中固体粉末占固体、水以及添加剂总质量的不同比例)。

其次, 可采用改变 pH 的方式产生不同特征的孔隙结构。SHIN 等<sup>[44]</sup>通过冰模板自组装方法, 将二维石墨烯纳米片集成到可控形态的 3D 分层多孔石墨烯网络。研究发现, 冰晶生长依赖于不同 pH 下的分子间相互作用, 向分散液中加入不同配比的 HCl 和

$\text{NH}_4\text{OH}$  溶液, 支架的孔隙形态在 pH 低于 8 时为树枝状微泡沫, pH 为 10 时为线状纳米颗粒 (图 5e~j)。

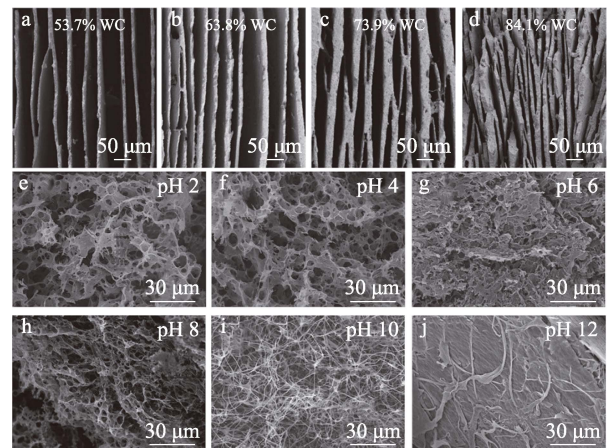


图 5 WC 固体负载不同的烧结支架中间区域纵截面的 SEM 图 (a~d)<sup>[42]</sup>; 在不同 pH 下, 通过冰模板自组装 rGO 板, 制得不同形貌的多孔 rGO 结构的 SEM 图 (e~j)<sup>[44]</sup>

Fig. 5 SEM images of longitudinal cross-sections at the middle regions of sintered scaffolds with differing solid loads for WC (a~d)<sup>[42]</sup>; SEM images of different morphologies of porous rGO structures fabricated by ice-templated self-assembly of rGO sheets at different pH (e~j)<sup>[44]</sup>

### 2.3 调节冷却速率

冷却速率在冰晶成核和生长中起着关键作用, 是控制晶体生长动力学的主要参数<sup>[45-46]</sup>, 较快的冷却速率会产生更细的微观结构 (图 6a)<sup>[47]</sup>。

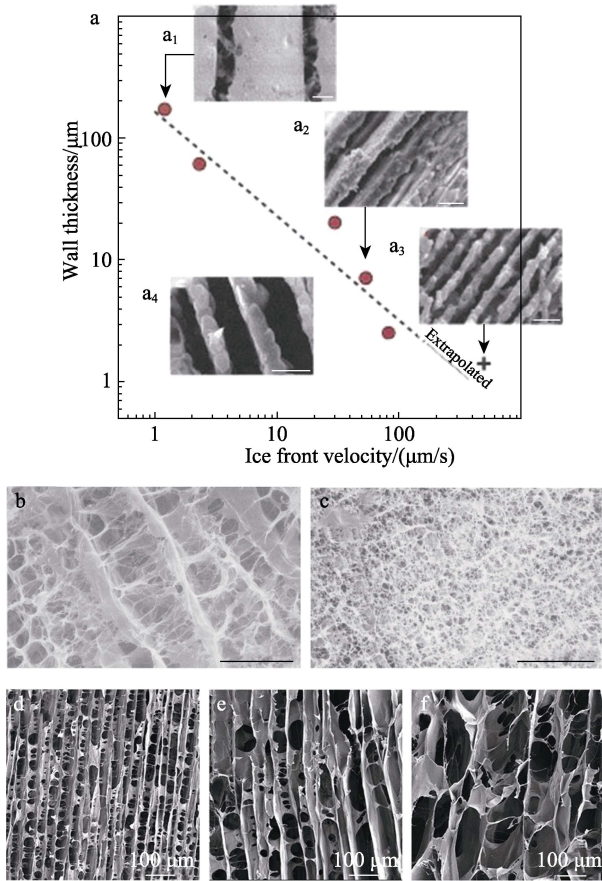


图 6 调节冷却速率控制孔隙形态 (a)<sup>[47]</sup>; 冷却速率对孔径和形貌的影响: 质量分数 0.5% 胶原海绵快速多向冷冻纵向截面的 SEM 图 [ -30 °C (b); -90 °C (c) ], 比例尺为 100 μm<sup>[49]</sup>; 冷冻铸造支架不同冷却速率的纵向横截面 SEM 图 [ 10 °C/min (d); 1 °C/min (e); 0.1 °C/min (f) ]<sup>[50]</sup>

Fig. 6 Control the pore morphology by adjusting the cooling rate (a)<sup>[47]</sup>, Effect of freezing rate on pore size and morphology: SEM images of longitudinal cross-sections of rapid multidirectional freezing mass fraction of 0.5% collagen sponges [ -30 °C (b); -90 °C (c) ], scale bars are 100 μm<sup>[49]</sup>; SEM images of longitudinal cross-sections of scaffolds freeze-casting by different cooling rate [ 10 °C/min (d); 1 °C/min (e); 0.1 °C/min (f) ]<sup>[50]</sup>

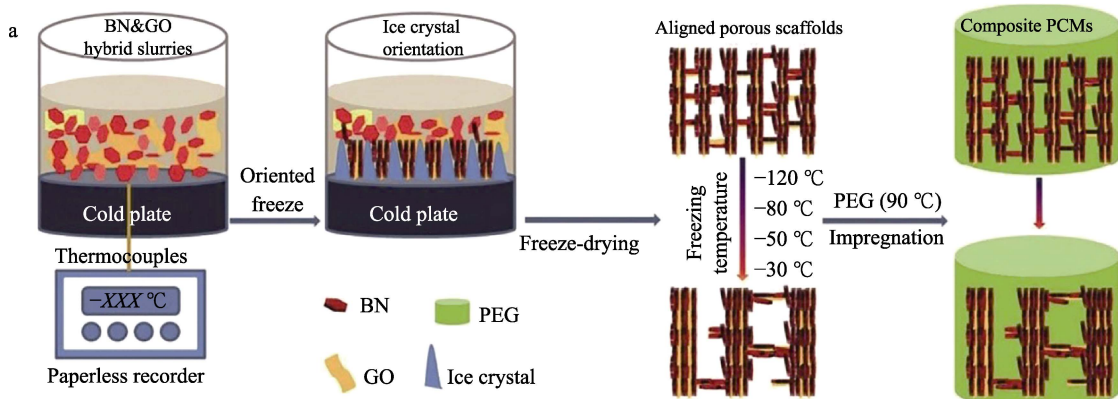
由于冰晶生长速率与溶剂分子扩散速度成反比<sup>[48]</sup>, 因此, 在许多研究中, 通过控制冷却速率、改变分散介质的固化行为以及固液界面与颗粒之间的相互作用来影响定向冻结所形成的孔隙形态。

DOILLON 等<sup>[49]</sup>报道了一种通过改变冷冻温度对胶原海绵的孔径、纤维结构进行调控的方法。研究人员利用显微镜观察冰模板支架的孔隙形态, 可直接了解冷却速率对最终孔径的影响, 在低温下快速冷冻会诱导胶原海绵开裂成均匀的小通道, 并产生纤维结构 (图 6b), 而在较高温度下缓慢冷冻则会导致不均匀的大孔隙以及塌陷的孔隙比连续通道多的问题 (图 6c)。另外, DIVAKAR 等<sup>[50]</sup>利用不同的冷却速率, 将胶原浆在聚四氟乙烯 (PTFE) 模具 (带铜底) 和铝模具 (带 PTFE 底) 中进行冷冻铸造。图 6d~f 为 3 种不同冷却速率制成的各向异性胶原蛋白支架的微观结构, 可以观察到其孔径随冷却速率和支架区域的不同而产生了较大的差异, 在较低冷却速率下形成了较大的孔径和较厚的孔壁。

#### 2.4 设计温度梯度

引入温度梯度对冰晶成核和生长过程进行调控, 能够抑制各向异性冰晶结构的形成, 从而产生垂直排列的多孔微结构<sup>[51]</sup>。在冷冻过程中, 孔径与温度梯度和几何表面积成反比, 而温度梯度与冷冻速率和几何表面积成正比<sup>[52]</sup>。通过调节冷冻温度产生不同的温度梯度, 温度梯度越大, 固液自由能的差异越大, 越有利于晶核的产生, 但不利于冰晶的生长。目前的研究主要集中于单向温度梯度和多向温度梯度的设计。

单向冷冻方式在冷源表面上使冰晶从亲水区到疏水区依次成核, 在分散液的模具底部施加连续的冷却速率来产生垂直温度梯度, 使冰晶沿着温度梯度为首选方向生长。YANG 等<sup>[53]</sup>采用特定温度梯度的单向冷冻方式制备了氧化石墨烯 (GO)/氮化硼 (BN) 的杂化多孔支架 (HPS) 的相变材料 (PCMs), 制备过程如图 7a 所示 (其中, PEG 为聚乙二醇)。





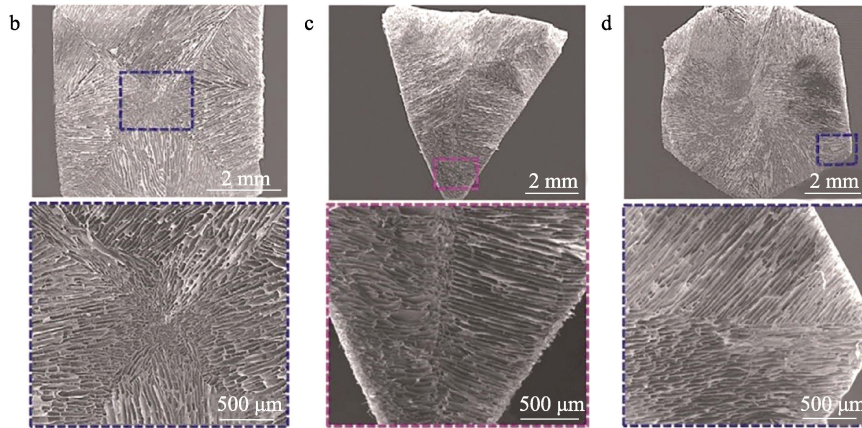


图 7 HPS 和复合 PCMs 的制备示意图 (a)<sup>[53]</sup>; 通过不同形状的铜模板制备层状多孔结构材料的 SEM 图 (b—正方形; c—三角形; d—六边形), 虚线框中区域的放大图像显示在相应图像的正下方<sup>[54]</sup>  
 Fig. 7 Schematic diagram of the preparation of HPS and composite PCM (a)<sup>[53]</sup>; SEM images of lamellar porous structure material prepared by copper molds with different shapes (b—square; c—triangle; d—hexagon), zoomed-in images of the regions in dash-line box are shown directly below the corresponding image<sup>[54]</sup>

研究人员通过调节冻结温度产生的温度梯度差, 获得了不同分级层状无序结构的高性能相变材料。为制备更加精确有序的结构, 设计了多向温度梯度来调控冰晶的成核位置和生长方向。ZHOU 等<sup>[54]</sup>以铜为材料设计特定形状的模具, 利用模具辅助冰模板 (MIT) 法指导冰晶成核和生长, 控制微孔结构的局部方向, 制备层状多孔结构材料 (图 7b~d), 从而优化支架的力学响应。

2.5 设计冷源表面

上述由单向冷冻法制备的多孔材料呈现出无序

结构, 可改变冷源表面参数来改善冻结产生多孔材料的微观形态, 使多孔结构更加有序。通过对单向冷冻装置进行分析 (图 3c), 可知改变表面化学成分和设计表面物理结构<sup>[55]</sup>, 能够证明冷源表面和成核位置在凝固中的作用。

ZHAO 等<sup>[56]</sup>首先采用砂纸打磨冷源表面, 然后在线性润湿性梯度的铜衬底上加入羟基磷灰石 (HA), 再使用冰模板法对 HA 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合后的材料进行处理, 从而烧制出具有长程对齐层状结构的 HA 支架 (图 8a, 其中  $\Delta T$  为垂直温度梯度)。

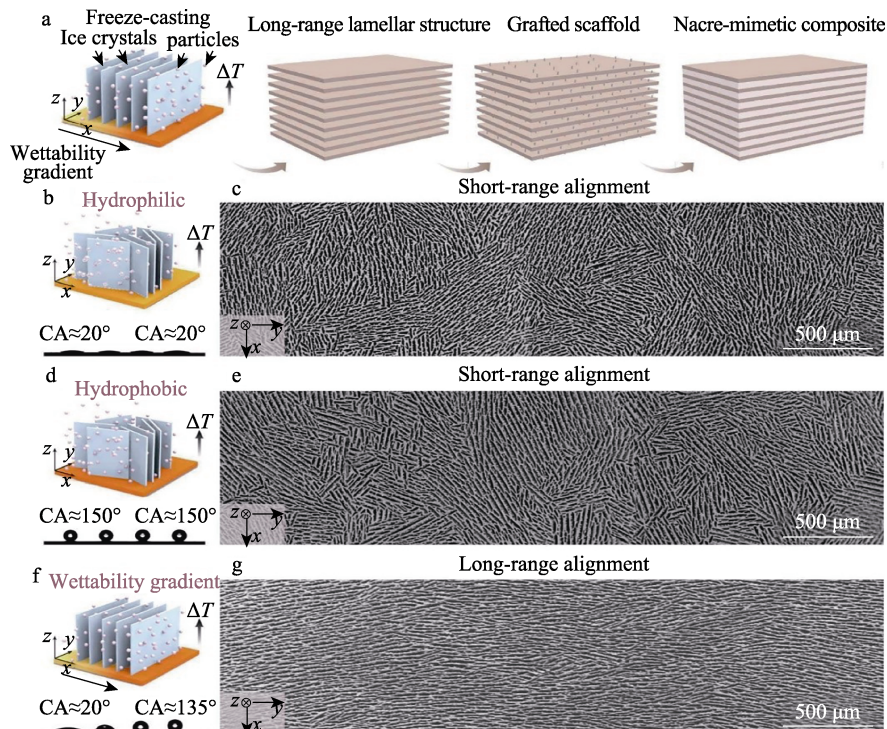


图 8 仿贝壳珍珠母层复合材料制造过程示意图 (a); 定向冷冻技术使用不同润湿性的铜表面以及由此产生的支架的 SEM 图 (b~g)<sup>[56]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of the fabrication process of nacre-mimetic composite (a); SEM images of directional freezing technique using copper surfaces with different wettability and the resulting scaffolds (b~g)<sup>[56]</sup>



研究人员探究了分别在均匀亲水和疏水的铜基底上冷冻材料对层状结构的影响。当冰晶生长无首选方向时, 形成了含有多种随机取向的短程层状结构 (图 8b~e, 其中 CA 为接触角); 而在具有线性润湿性梯度的铜表面冻结时, 冰晶垂直于梯度排列, 形成了单向长程层状结构 (图 8f~g)。此外, BAI 等<sup>[57]</sup>通过设计聚合物模具, 在羟基磷灰石浆液的底部放置了成角度的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 楔块, 发现冷却速率与 PDMS 倾斜角度引起的双向冻结能够改善支架孔隙形态的均匀性。因此, 通过对多向冷冻技术的探究, 成功实现大规模长程层状结构的制备, 表明该方法是制造块状仿生结构材料的有效方法。

### 3 冰模板法辅助构造孔几何形态

由于传统调控孔道结构的技术具有高生产成本和较差的可加工性, 要获得轻质、功能性的定向多

孔支架则需要实施适当的加工技术<sup>[58]</sup>。当前, 为构筑适当的孔隙形态并再现其独特的界面相互作用, 研究者们利用冰模板来诱导材料组装, 以冷冻构筑形成的孔隙形态作为骨架, 结合组装其他材料的加工工艺, 由低维纳米材料单元构筑形成宏观三维结构材料, 该结构内部产生了明显的多孔微结构<sup>[59]</sup>, 起到了良好的协同或强化效果。同时, 冰模板法能够通过组合不同类型的材料, 将材料的表面官能团与聚合物相互作用, 在聚合物分子链间形成一些类凝胶点来增加高分子的力学性能<sup>[16,60]</sup>, 进一步控制内部多孔结构 (取向、孔形状、孔隙率和连接性) 和外部形态 (微球、纤维、网格/膜和其他复杂宏观形态) (表 1)。如图 9 所示, 利用新开发的集成冰冷冻组件对纳米材料进行合理的设计, 并结合其与多维结构的相关性, 应用于工程系统中以实现多尺度孔隙材料的构筑。

表 1 冰模板结合不同加工工艺制备多孔结构材料织构参数

Table 1 Texture characteristics of the porous structural materials prepared via ice-templating followed by processing technologies

原料	方法	结构	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔体积/ (cm <sup>3</sup> /g)	孔径分布/ nm	设备类型	参考文献
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /还原氧化石墨烯	电喷雾、冰模板	零维, 分层开孔微球	38.18	0.20	2~40	锂离子电池 (阳极)	[61]
氧化石墨烯	电纺丝、冰模板	一维, 分层排列多孔核壳结构	884	5.85	3.4~100	功能纺织品	[62]
FeOOH/植物衍生炭管状网络	水热法、冰模板	一维, 纳米棒状超长碳管网状结构	303	0.24	2~10	超级电容器	[63]
纤维素纳米纤维/纤维素衍生炭片/聚苯胺	真空过滤、冷冻干燥	二维, 分层带状网络结构	20.9	0.05	10.5~16.7	超级电容器	[64]
NiCoO <sub>2</sub> /还原氧化石墨烯	过滤、冷冻铸造和热处理	三维, 分层凹入蜂窝状结构	111.31	0.34	2~20	燃料电池	[65]
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /纤维素	定向冷冻铸造、双重活化	三维, 分级排列的多孔管状结构	1553	0.81	2~10	海水淡化	[66]
生物质高粱酒糟	高能球磨处理、冰模板	二维, 高孔纳米板微结构	3047	1.35	0.7~4.0	超级电容器	[67]

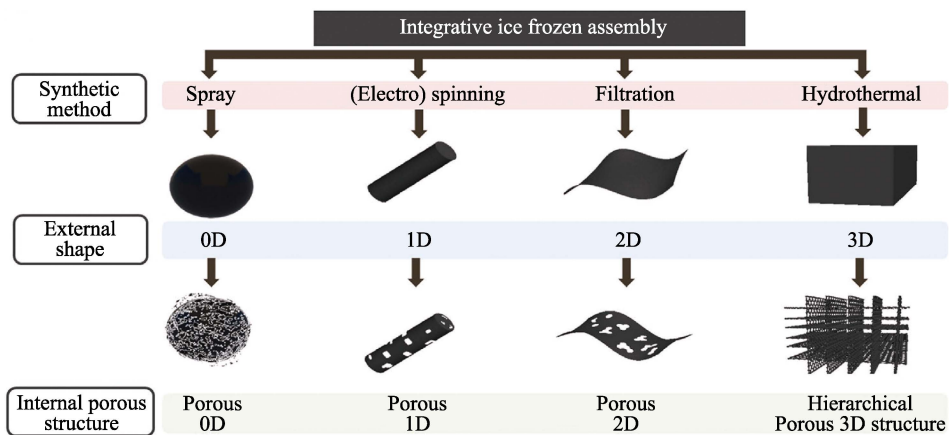


图 9 冰模板与其他合成方法相结合的集成冰冷冻组件用于控制外部形状和内部多孔结构<sup>[58]</sup>

Fig. 9 Integrative ice frozen assembly combining ice templating with other synthetic methods to control external shape and internal porous structure<sup>[58]</sup>

### 3.1 冰模板法组装仿生颗粒

研究者将前体悬浮液直接用电喷雾印到冷却槽中<sup>[68-70]</sup>，并通过冰模板法冻铸成为支架，获得具有弹性、可压缩性和可恢复性的蒲公英状的微球中空结构<sup>[70]</sup>。这种独特的中空结构能够利用高比表面积和短扩散距离来促进物质的传输，可应用于吸附剂、储能和转化、药物制剂、催化等领域。

GUO 等<sup>[71]</sup>采用电喷雾和冷冻干燥方法制备了具有“中心发散微通道”结构的还原氧化石墨烯（rGO）/壳聚糖（CS）/戊二醛（GA）复合气凝胶微球（rGCAMs）（图 10a，其中，GCAMs 为石墨

烯/壳聚糖复合气凝胶）。如图 10b~c 所示，rGCAMs 由卷曲的石墨烯基复合板随机连接，利用静电相互作用和氢键作用，形成了 3D 互连的分级层状多孔网络，并呈现出独特的中心发散微通道结构。通过热机械分析仪（TMA）测得 rGCAMs 的杨氏模量约为 197 kPa，进一步证明了 rGCAMs 优异的力学性能。另外，rGCAMs 具备多孔性、层次性、疏水性和可回收性以及随机填充效应，比表面积为 126.10 m<sup>2</sup>/g，孔体积为 0.47 cm<sup>3</sup>/g，这对各种有机溶剂和油具有良好的吸附能力（吸附量高达 70~151 g/g），从而在环境污染物处理方面表现出潜在的应用价值。

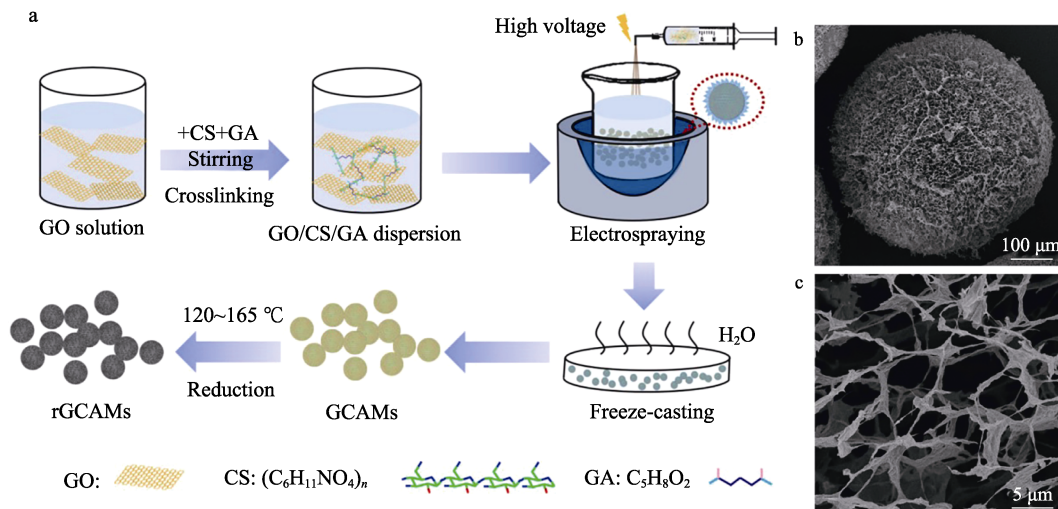


图 10 rGCAMs 的制造工艺和微观结构示意图 (a~c)<sup>[71]</sup>

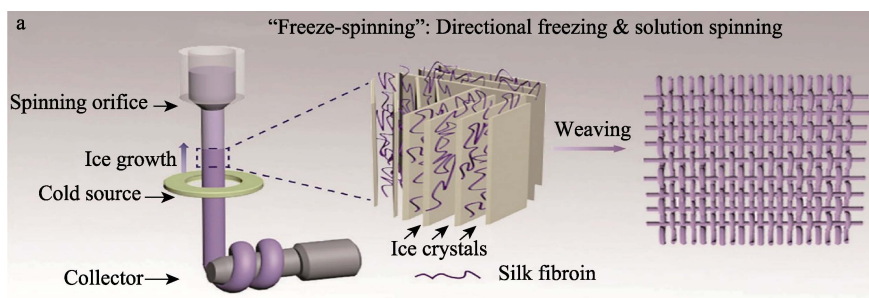
Fig. 10 Schematic illustration of the fabrication process and microstructures of rGCAMs (a~c)<sup>[71]</sup>

### 3.2 冰模板法组装仿生纤维

一体化的（电）纺丝和冰冷冻组件通过调节冷冻温度、挤出速度等因素来调整孔道结构，从而合成高性能纤维来开发多尺度有序孔结构的隔热织物<sup>[9]</sup>。仿生纤维独特的层次性、各向异性、开放式拓扑结构和高导电性，以及复杂温度场的设计，可进一步拓宽高性能纤维的应用领域（可穿戴电子产品、轻质导体和高绝缘织物），为宏观尺度上制备定向多孔复合结构带来了新机遇<sup>[58,72]</sup>。

CUI 等<sup>[73]</sup>在该领域取得了重要进展，制造工艺如图 11a 所示，利用定向冷冻与溶液纺丝相结合，实现了对齐多孔结构的丝素蛋白纤维的连续大规模

生产，仿生纤维可以进一步编织成纺织品。该过程主要是将分散良好的黏性水溶液以恒定速度挤出，并缓慢穿过冷铜环，随着纤维的逐渐冻结，冰晶在此处成核并远离冷铜环生长，从而构造了形态模板。所获得的冷冻纤维由电机收集，在此过程中，电机始终保持低温，以避免冰融化。随后，对收集的冷冻纤维进行冷冻干燥，以保留其多孔微观结构。这种从纤维内部沿其轴向取向所得到的片层孔结构，有效改善了纤维的力学性能（图 11b~d）。由于仿生多孔纤维微观结构的轴向排列，得到的织物具有优异的隔热性能、主动电热能力、良好的耐磨性和透气性，是一种具有较好前景的隔热和个人热管理材料。





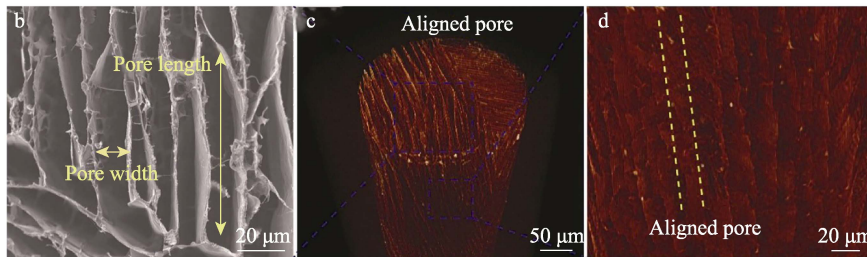


图 11 冷冻纺丝技术示意图 (a); 径向横截面 SEM 图显示仿生多孔纤维的典型结构 (b); X 射线计算机显微断层成像图显示仿生纤维内沿轴向排列的层状孔隙 (c~d)<sup>[73]</sup>

Fig. 11 Schematic illustration of the freeze-spinning technique (a); Radial cross-sectional SEM image showing the typical structure of a biomimetic porous fiber (b); X ray computed microtomography images showing the aligned lamellar pores within the biomimetic fiber along its axial direction (c~d)<sup>[73]</sup>

### 3.3 冰模板法组装仿生膜

目前, 已开发多种方法 (刀片涂层法、喷涂法、过滤组装法等) 制备致密层状结构的石墨烯 (GO) 薄膜用于构建不同的多孔形貌。但现有的方法所制备的致密层状石墨烯薄膜缺乏足够开放分级孔结构<sup>[74]</sup>, 因此, 采用冰模板法和过滤组装法相结合, 对孔取向进行调控, 能够使薄膜的平面上形成层状孔, 同时使用防冻辅助技术, 将乙醇或甲醇加入 GO 悬浮液中, 可以调控所获得多孔材料的拓扑结构和孔隙率, 进而控制复合材料的整体性能<sup>[23,75]</sup>。利用该方法制备多孔石墨烯薄膜的内部结构有序层状互联, 兼具高韧性和高恢复性<sup>[76]</sup>, 可用于构建多孔膜电极,

从而更好地应用于储能领域。

SHAO 等<sup>[16]</sup>根据以上方法制备了致密层状石墨烯薄膜, 图 12a~e 为多孔石墨烯薄膜的制备过程。首先将分散的氧化石墨烯预还原为微凝胶, 再采用冰模板法与过滤组装法相结合, 高效合成了多孔石墨烯薄膜。研究人员对冷冻过程中颗粒和溶液之间的相互作用进行了详细描述, 冻结过程的凝固动力学及其形成的孔隙结构发生了改变 (图 12f), 利用多孔石墨烯薄膜作为活性材料, 可以制备出高性能的超级电容器。此外, 这种新型的多孔石墨烯薄膜不仅可应用于超级电容器, 同时在传感器、催化、电池、气体吸收、储氢以及医疗支架等领域也具有广阔的应用前景。

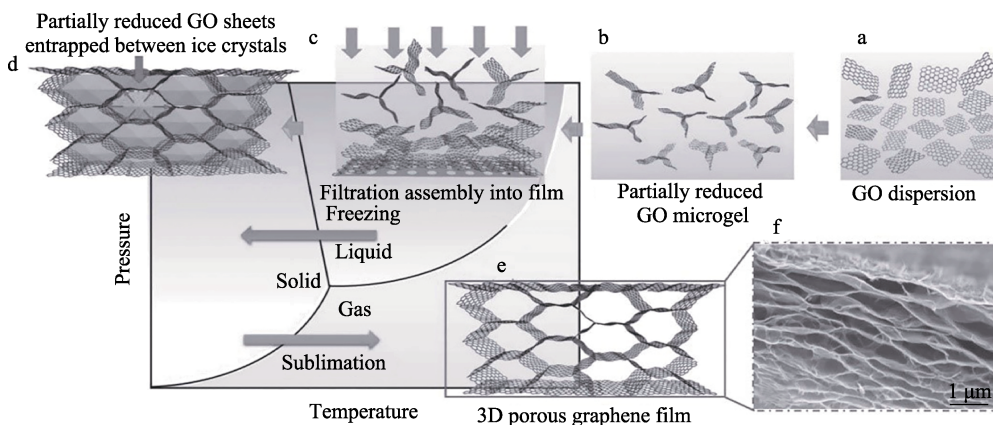


图 12 通过预还原、过滤组装和冷冻铸造形成多孔石墨烯膜的示意图 (a~e); 多孔石墨烯薄膜的典型横截面 SEM 图 (f)<sup>[16]</sup>

### 3.4 冰模板法组装仿生多孔复合材料

在日益发展的工程应用驱动下, 利用多孔形式的非均质材料制备蜂窝状结构的功能复合材料已被广泛研究。利用水凝胶良好的各向异性致密化结构以及拓扑结构对多孔复合材料自修复的调控作用, 可通过调整小尺度结构的分层级参数来进一步增强分层级蜂窝状结构的力学性能<sup>[77]</sup>。近年来, 考虑到各种聚合物和溶剂体系均具有霍夫迈斯特 (Hofmeister) 效应<sup>[78]</sup>, 可在同一聚合物聚合态下形

成模量对比结构。而分散液体经冰模板法处理后能够形成非均质结构, 可通过对分子层面上的设计来改善水凝胶的物化性能。为了提高水凝胶的力学性能, 研究人员已经尝试了多种结构工程和分子工程方法 (冷冻铸造、力学拉伸及自组装、诱导疏水性聚集等)。

HUA 等<sup>[79]</sup>结合冰模板法与后续盐析处理, 协同构建从微米级至毫米级的具有不同尺度的各向异性结构, 制备了高韧性、可拉伸和抗疲劳的分级、各



向异性结构的聚乙烯醇水凝胶(HA-PVA)(图 13a)。如图 13b~c 所示,预浓缩的聚乙烯醇(PVA)链在亲液(Kosmotropic)的盐溶液作用下具有较强的自聚结

作用,通过与原始均相发生相分离,能够使微米级排列的孔壁表面形成蜂窝状结构。上述策略推动了水凝胶在医疗、能源以及添加剂制造等领域的应用。

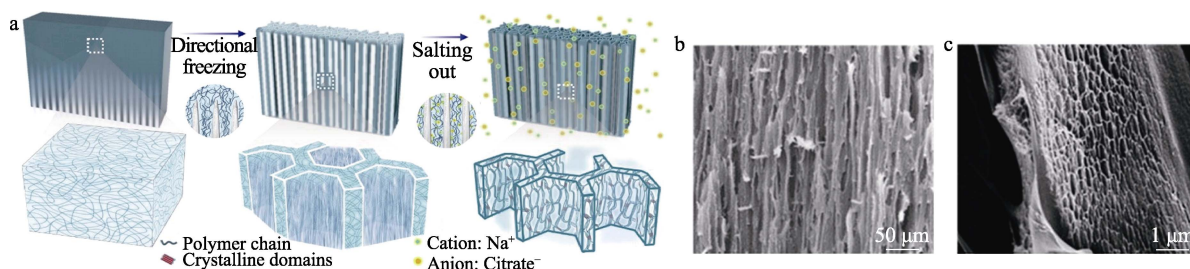


图 13 HA-PVA 水凝胶的冷冻辅助盐析制备工艺 (a) 和 SEM 图 (b~c) [79]

Fig. 13 Freezing-assisted salting-out fabrication procedure (a) and SEM images (b~c) of HA-PVA hydrogels [79]

#### 4 结束语与展望

本文对冰模板法用于调控微观结构、设计宏观形态和协同构建多尺度有序排列的支架进行了总结。描述了冰模板的机制,并重点讨论了关键因素(悬浮液体系、添加剂性质、冷却速率、温度梯度、冷源表面),以了解如何控制相关有机、无机、复合材料来实现微观结构的精确调控。结合其他材料的合成和加工工艺,如纺丝、喷涂、过滤、盐析,从零维仿生颗粒到一维仿生纤维和二维仿生膜,再到三维整体,已构建了具有不同维度分级有序排列的复杂结构。从电池电极到骨植入物的多领域应用归因于功能复合材料大的可访问区域和有效的应力缓冲,为研究功能复合材料的结构-取向-性能间的构效关系奠定了坚实的基础。但对于实际应用,应考虑以下基本问题和技术挑战:

(1) 采用冰模板策略构建功能复合材料的微观结构对材料自身性能的影响亟需明确。由于不同的交联机制会影响最终材料的化学特性和孔几何形状,要着重优化合成条件,采用匹配的冻结条件控制甚至诱导具有特定形态的冰晶的形成,以此来更合理地设计孔径分布与孔隙形态的定量匹配。

(2) 近年来,冰模板法与其他技术结合是一大趋势,特别是与含溶剂技术的结合。为精确获取多尺度结构(零维、一维、二维和三维)的功能复合材料,可根据冰模板组件组装机理的基本原理,发挥各组件的优势,阐明功能复合材料结构-取向-性能间的构效关系,构建高质量的功能复合材料。

(3) 随着对微观结构与宏观形态协同作用机制的明确认识,相关理论有望得到丰富。基于冰模板策略创建仿生结构有助于提高自然资源和废弃物的经济化利用,并深入研究自然界中天然成分的多功能性,以及对电池电极、骨植入物等领域进行工程设计,推动工业化进程。

#### 参考文献:

- [1] WANG L L, NG W B, JACKMAN J A, *et al.* Graphene-functionalized natural microcapsules: Modular building blocks for ultrahigh sensitivity bioelectronic platforms[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(13): 2097-2103.
- [2] SCOTTI K L, DUNAND D C. Freeze casting-A review of processing, microstructure and properties *via* the open data repository, FreezeCasting.net[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 94: 243-305.
- [3] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(3): 155-169.
- [4] ZHANG H F, HUSSAIN I, BRUST M, *et al.* Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(10): 787-793.
- [5] NELSON I, NALEWAY S E. Intrinsic and extrinsic control of freeze casting[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(2): 2372-2385.
- [6] WU L, LI Y, FU Z Y, *et al.* Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage[J]. *National Science Review*, 2020, 7(11): 1667-1701.
- [7] WU J L, XU F, LI S M, *et al.* Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(4): 1802922.
- [8] YUN S, BAK S M, KIM S, *et al.* Rational design of hierarchically open-porous spherical hybrid architectures for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(6): 1802816.
- [9] BO H (柏浩). Preparation of multi-scale structural bionic functional materials based on ice-templating method[C]//The 10th National Conference of Inorganic Chemistry of Chinese Chemical Society (中国化学会第十届全国无机化学学术会议), 2019, 4: 119.
- [10] ZHANG Z S, LIU X Y. Control of ice nucleation: Freezing and antifreeze strategies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(18): 7116-7139.
- [11] JOUKHDAR H, SEIFERT A, JUNGST T, *et al.* Ice templating soft matter: Fundamental principles and fabrication approaches to tailor pore structure and morphology and their biomedical applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(34): 2100091.
- [12] YANG J, YANG W, CHEN W, *et al.* An elegant coupling: Freeze-casting and versatile polymer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109: 101289.
- [13] BATES P W, CHEN X, DENG X. A numerical scheme for the two-phase Mullins-Sekerka problem[J]. *Electronic Journal of Differential Equations*, 1995, 11: 1-28.
- [14] STEFANESCU D M, RUXANDA R. *Metallography and Microstructures*[M]. Massillon: ASM International, 2004.

- [15] BENSIMON D, PELCE P, SHRAIMAN B I. Dynamics of curved fronts and pattern selection[J]. *Journal de Physique et Le Radium*, 1987, 48(12): 2081-2087.
- [16] SHAO Y L, EL-KADY M F, LIN C W, *et al.* 3D freeze-casting of cellular graphene films for ultrahigh-power-density supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6719-6726.
- [17] GUPTA S, MARTOIA F, ORGEAS L, *et al.* Ice-templated porous nanocellulose-based materials: Current progress and opportunities for materials engineering[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(12): 1-29.
- [18] ZHANG H. Ice templating and freeze-drying for porous materials and their applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [19] LOH Q L, CHOONG C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: Role of porosity and pore size[J]. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 2013, 19(6): 485-502.
- [20] ZHANG Q, HAN K H, LI S J, *et al.* Synthesis of garlic skin-derived 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2427-2437.
- [21] SONG Y, QU W W, HE Y H, *et al.* Synthesis and processing optimization of N-doped hierarchical porous carbon derived from corncob for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101877.
- [22] GUTIERREZ M C, FERRER M L, DEL MONTE F. Ice-templated materials: Sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(3): 634-648.
- [23] SHAO G F, HANAOR D A H, SHEN X D, *et al.* Freeze casting: From low-dimensional building blocks to aligned porous structures-A review of novel materials, methods, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1907176.
- [24] CHENG Q, HUANG C, TOMSIA A P. Freeze casting for assembling bioinspired structural materials[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(45): 1703155.
- [25] YANG M (杨苗). Preparation of long-range ordered porous materials through ice template method[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2017.
- [26] XIU L Y, WANG Z Y, YU M Z, *et al.* Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8017-8028.
- [27] KARANDE T S, ONG J L, AGRAWAL C M. Diffusion in musculoskeletal tissue engineering scaffolds: Design issues related to porosity, permeability, architecture, and nutrient mixing[J]. *Annals of Biomedical Engineering*, 2004, 32(12): 1728-1743.
- [28] BEAR J. Dynamics of fluids in porous media[M]. New York: American Elsevier, 1972.
- [29] MCCARTER C P R, REZANEZHAD F, GHAREDA-GHLOO B, *et al.* Transport of chloride and deuterated water in peat: The role of anion exclusion, diffusion, and anion adsorption in a dual porosity organic media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 225: 103497.
- [30] KIM J, CHOI M, RYOO R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 269(1): 219-228.
- [31] LAKISS L, NGOYE F, CANAFF C, *et al.* On the remarkable resistance to coke formation of nanometer-sized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbons transformation[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 165-172.
- [32] ZHENG X F, SHEN G F, WANG C, *et al.* Bio-inspired murray materials for mass transfer and activity[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [33] HALDOUPIS E, NAIR S, SHOLL D S. Efficient calculation of diffusion limitations in metal organic framework materials: A tool for identifying materials for kinetic separations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(21): 7528-7539.
- [34] FERRARO C, GARCIA-TUNON E, ROCHA V G, *et al.* Light and strong SiC networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(10): 1636-1645.
- [35] DU G L, MAO A R, YU J H, *et al.* Nacre-mimetic composite with intrinsic self-healing and shape-programming capability[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [36] YU Z L, YANG N, ZHOU L C, *et al.* Bioinspired polymeric woods[J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaat7223.
- [37] LIU G, ZHANG D, MEGGS C, *et al.* Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites fabricated by an ice template method[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(7): 466-468.
- [38] ZENG Z H, JIN H, CHEN M J, *et al.* Lightweight and anisotropic porous MWCNT/WPU composites for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(2): 303-310.
- [39] DEVILLE S, MEILLE S, SEUBA J. A meta-analysis of the mechanical properties of ice-templated ceramics and metals[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(4): 043501.
- [40] BHATTACHARYA P, KOTA M, SUH D H, *et al.* Biomimetic spider-web-like composites for enhanced rate capability and cycle life of lithium ion battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700331.
- [41] MA Z (马哲). Ice template preparation and biological evaluation in vivo of multi-scale micro-nano structure composite scaffold[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2015.
- [42] ZHANG Y, TAN G Q, JIAO D, *et al.* Ice-templated porous tungsten and tungsten carbide inspired by natural wood[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 45: 187-197.
- [43] SETHNA J P. Power laws in physics[J]. *Nature Reviews Physics*, 2022, 4: 501-503.
- [44] SHIN Y E, SA Y J, PARK S, *et al.* An ice-templated, pH-tunable self-assembly route to hierarchically porous graphene nanoscroll networks[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(16): 9734-9741.
- [45] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(32): 5480-5489.
- [46] BAI H, POLINI A, DELATTRE B, *et al.* Thermoresponsive composite hydrogels with aligned macroporous structure by ice-templated assembly[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(22): 4551-4556.
- [47] DEVILLE S, SAIZ E, NALLA R K, *et al.* Freezing as a path to build complex composites[J]. *Science*, 2006, 311(5760): 515-518.
- [48] FOREST L, GIBIAT V, HOOLEY A. Impedance matching and acoustic absorption in granular layers of silica aerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1/2/3): 230-235.
- [49] DOILLON C J, WHYNE C F, BRANDWEIN S, *et al.* Collagen-based wound dressings: Control of the pore structure and morphology[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1986, 20(8): 1219-1228.
- [50] DIVAKAR P, YIN K Y, WEGST U G K. Anisotropic freeze-cast collagen scaffolds for tissue regeneration: How processing conditions affect structure and properties in the dry and fully hydrated states[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 90: 350-364.
- [51] SHAO C Y, ZHU J, XIE Y J, *et al.* Distinct functions of nuclear distribution proteins LIS1, Ndel1 and NudCL in regulating axonal mitochondrial transport[J]. *Traffic*, 2013, 14(7): 785-797.
- [52] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Ice-templated porous alumina structures[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(6): 1965-1974.
- [53] YANG J, TANG L S, BAI L, *et al.* Photodriven shape-stabilized phase change materials with optimized thermal conductivity by tailoring the microstructure of hierarchically ordered hybrid porous scaffolds[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5):

- 6761-6770.
- [54] ZHOU X H, YIN L, YANG B S, *et al.* Programmable local orientation of micropores by mold-assisted ice templating[J]. *Small Methods*, 2021, 5(2): 2000963.
- [55] BO H (柏浩). Preparation of nacre-mimetic structural composites by ice template method[C]//National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering (全国高分子材料科学与工程研讨会), 2016: 478.
- [56] ZHAO N F, LI M, GONG H X, *et al.* Controlling ice formation on gradient wettability surface for high-performance bioinspired materials[J]. *Science Advances*, 2020, 6(31): eabb4712.
- [57] BAI H, CHEN Y, DELATTRE B, *et al.* Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients[J]. *Science Advances*, 2015, 1(11): e1500849.
- [58] YEON J S, GUPTA N, BHATTACHARYA P, *et al.* A new era of integrative ice frozen assembly into multiscale architecturing of energy materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2112509.
- [59] GAO H L (高怀岭), YU S H (俞书宏). Macroscopic three dimensional architectures assembled from low dimensional nano-building blocks by ice templating[C]//The 29th Annual Conference of Chinese Chemical Society (中国化学会第 29 届学术年会), 2014: 162.
- [60] MA C Y (马春彦), WANG J (王军), BAI J W (白军伟), *et al.* Preparation and dynamic mechanical properties of boron carbide and organosilicon two-dimensional laminated composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(3): 1091-1101.
- [61] NAKHANIVEJ P, PARK S K, SHIN K H, *et al.* Hierarchically structured vanadium pentoxide/reduced graphene oxide composite microballs for lithium ion battery cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226854.
- [62] XU Z, ZHANG Y, LI P, *et al.* Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7103-7113.
- [63] LI J, CHEN D, WU Q, *et al.* FeOOH nanorod arrays aligned on eggplant derived super long carbon tube networks as negative electrodes for supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(6): 4513-4519.
- [64] LIU Q, JING S, WANG S, *et al.* Flexible nanocomposites with ultrahigh specific areal capacitance and tunable properties based on a cellulose derived nanofiber-carbon sheet framework coated with polyaniline[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(34): 13352-13362.
- [65] JIANG S, ITHISUPHALAP K, ZENG X, *et al.* 3D porous cellular NiCoO<sub>2</sub>/graphene network as a durable bifunctional electrocatalyst for oxygen evolution and reduction reactions[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 399: 66-75.
- [66] SUN J, HUANG J, LEI E, *et al.* Wood-inspired compressible, mesoporous, and multifunctional carbon aerogel by a dual-activation strategy from cellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(30): 11114-11122.
- [67] SHI C, HU L, GUO K, *et al.* Highly porous carbon with graphene nanoplatelet microstructure derived from biomass waste for high-performance supercapacitors in universal electrolyte[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(1/2): 1600011.
- [68] LIAO S C, ZHAI T L, XIA H S. Highly adsorptive graphene aerogel microspheres with center-diverging microchannel structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 1068-1077.
- [69] YU R M, SHI Y Z, YANG D Z, *et al.* Graphene oxide/chitosan aerogel microspheres with honeycomb cobweb and radially oriented microchannel structures for broad spectrum and rapid adsorption of water contaminants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21809-21819.
- [70] HE M, FEI G X, ZHENG Z, *et al.* Pt nanoparticle-loaded graphene aerogel microspheres with excellent methanol electro-oxidation performance[J]. *Langmuir*, 2019, 35(10): 3694-3700.
- [71] GUO Q F, AMENDOLA E, LAVORGNA M, *et al.* Robust and recyclable graphene/chitosan composite aerogel microspheres for adsorption of oil pollutants from water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 290: 119416.
- [72] SHUAI Y J (帅亚俊). Construction of micro/nano topographical silk-based scaffolds for bone repair[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2017.
- [73] CUI Y, GONG H X, WANG Y J, *et al.* A thermally insulating textile inspired by polar bear hair[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(14): 1706807.
- [74] ZHANG W H, YIN M J, ZHAO Q, *et al.* Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(3): 337-343.
- [75] ZHANG P P, LI J, LV L X, *et al.* Vertically aligned graphene sheets membrane for highly efficient solar thermal generation of clean water[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 5087-5093.
- [76] YANG J K (杨建奎). Research on preparation of ordered layered porous graphene based on ice template method and its sensing application[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2020.
- [77] QI C, JIANG F, YANG S. Advanced honeycomb designs for improving mechanical properties: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 227: 109393.
- [78] ZHANG Y J, CREMER P S. Interactions between macromolecules and ions: The Hofmeister series[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, 10(6): 658-663.
- [79] HUA M T, WU S W, MA Y F, *et al.* Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out[J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 594-599.