



(10) 授权公告号 CN 112969523 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 21

(21) 申请号 201980068973.X

(22) 申请日 2019.08.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112969523 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(30) 优先权数据
62/722,689 2018.08.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/048005 2019.08.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/041759 EN 2020.02.27

(73) 专利权人 加州理工学院
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 凯瑟琳·T·法伯尔
J·A·科恩菲尔德 新井纪亮
奥兰德·贝特曼
卢斯特曼·F·伊斯马吉洛夫

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262

专利代理师 牟静芳 郑霞

(51) Int.Cl.
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107032824 A, 2017.08.11
Maninpat Naviroj et al.. Suspension-
and solution-based freeze casting for
porous ceramics.《Journal of Materials
Research》.2017,第32卷(第17期),3372 -
3382.

Valentina Naglieri et al.. On the
development of ice-templated silicon
carbide scaffolds for nature-inspired
structural materials.《Acta Materialia》
.2013,第61卷6948-6957. (续)

审查员 贾钧琳

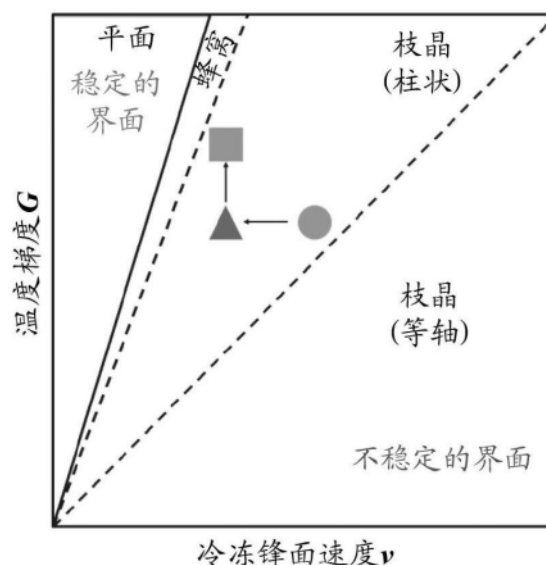
权利要求书3页 说明书51页 附图59页

(54) 发明名称

用于基于尺寸的过滤的冷冻铸造陶瓷膜

(57) 摘要

本文提供了用于制造具有内部结构的冷冻铸造材料的方法,该方法包括以下步骤:确定材料的内部结构,该内部结构具有多于一个孔,其中:多于一个孔中的每一个具有方向性;并且确定步骤包括:选择温度梯度和冷冻锋面速度以基于所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构;定向冷冻液体制剂以形成冷冻的固体,定向冷冻的步骤包括:在定向冷冻期间,控制温度梯度和冷冻锋面速度以匹配所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度;其中液体制剂包含至少一种溶剂和至少一种分散的物质;以及使所述至少一种溶剂从冷冻的固体中升华以形成材料。



[接上页]

(56) 对比文件

Hao Bai et al..Bioinspired large-scale aligned porous materialsassembled with dual temperature gradients.《Science Advances》.2015,第11卷(第1期),1-8.

Ruiping Liu et al..A reviewoffabricationstrategiesandapplicati onsofporousceramics prepared by freeze-

castingmethod.《Ceramics International》.2015,第42卷2907-2925.

Aitana Tamayo et al..Mesoporous silicon oxycarbide materials for controlled drug delivery systems.《Chemical Engineering Journal》.2015,第280卷165-174.

1. 一种用于制造具有内部结构的冷冻铸造材料的方法,其中所述方法包括以下步骤:
确定所述材料的所述内部结构,所述内部结构具有多于一个孔,其中:
所述多于一个孔中的每一个具有方向性;并且
所述确定步骤包括:
选择温度梯度和冷冻锋面速度以基于所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构;
定向冷冻液体制剂以形成冷冻的固体,所述定向冷冻的步骤包括:
在定向冷冻期间,控制所述温度梯度和所述冷冻锋面速度两者以匹配所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度两者;
其中所述液体制剂包含至少一种溶剂和至少一种分散的物质;以及
使所述至少一种溶剂从所述冷冻的固体中升华以形成所述材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多于一个孔中的每一个被表征为连续的通孔。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径包括选自1至100的范围的多于一个第一孔的孔数目。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔对应于所述内部结构的总微观孔隙率的至少75%。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述内部结构经由在定向冷冻期间从结晶的或结晶化的溶剂中排除所述至少一种分散的物质而形成。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,还包括热处理或固化所述材料。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中热处理包括烧结或热解。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述确定步骤还包括选择溶剂以基于所选择的溶剂、所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述确定步骤包括确定所述多于一个孔的孔类型;其中所述多于一个孔选自自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔中的每一个的所述方向性通过以下来表征:每一个孔的初级生长方向等同于每一个其他孔的初级生长方向或在每一个其他孔的初级生长方向的30°内。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔包括树枝状孔;其中每一个树枝状孔通过以下来表征:主通道和多于一个次级臂,每个次级臂与所述主通道流体连通;所述主通道的长度大于每一个次级臂的长度;每一个树枝状孔的所述主通道沿着平行于初级生长方向或在初级生长方向的30°内的初级生长轴线延伸,并且每一个树枝状孔的每一个次级臂沿着与所述主通道的所述初级生长轴线不同的相应的次级生长轴线延伸。
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法,其中所述确定步骤包括确定所述多于一个孔的至少一种其他孔特性;所述至少一种其他孔特性选自自由以下组成的组:尺寸特性、初级生长方向、初级孔体积与次级臂体积的比率以及这些的任何组合。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔包括所述内部结构的第一区域中的多于一个第一孔和所述内部结构的第二区域中的多于一个第二孔;其中所

述多于一个第一孔与所述多于一个第二孔流体连通;其中所述多于一个第一孔通过以下来表征:与所述多于一个第二孔的对应的一种或更多种孔特性不同的一种或更多种孔特性;并且其中所述第一区域和所述第二区域不重叠且彼此物理接触。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中确定步骤包括确定所述多于一个第一孔的第一孔类型和所述多于一个第二孔的第二孔类型;其中所述选择步骤包括选择第一温度梯度和第一冷冻锋面速度以获得所述多于一个第一孔,并且所述选择步骤包括选择第二温度梯度和第二冷冻锋面速度以获得所述多于一个第二孔;其中所述控制步骤包括控制所述第一温度梯度和所述第一冷冻锋面速度以获得所述多于一个第一孔,并且所述控制步骤包括控制所述第二温度梯度和所述第二冷冻锋面速度以获得所述多于一个第二孔。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中选择包括基于温度梯度和冷冻锋面速度的孔结构稳定性图来选择所述温度梯度和所述冷冻锋面速度。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中所述温度梯度选自0.5K/mm至20K/mm的范围。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中所述冷冻锋面速度选自85nm/s至400 $\mu\text{m/s}$ 的范围。

18. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述控制步骤包括将所述温度梯度保持在单一值的30%内,并且改变所述冷冻锋面速度,从而操纵所述内部结构的孔的平均尺寸特性。

19. 根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述控制步骤包括将所述冷冻锋面速度保持在单一值的30%内,并且改变所述温度梯度,从而操纵所述内部结构的孔的孔分数特性。

20. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法,还包括提供导热间隔物,使得所述间隔物在定向冷冻步骤期间形成所述液体制剂的一个或更多个储器。

21. 根据权利要求1-20中任一项所述的方法,所述控制步骤包括在所述液体制剂或所述冷冻的固体的第一表面处施加第一热交换,以及将第二热交换施加至所述液体制剂或所述冷冻的固体的第二表面;其中所述第一表面和所述第二表面彼此相对。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中施加所述第一热交换包括控制与所述第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加所述第二热交换包括用红外光辐照所述第二表面。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中施加所述第一热交换包括控制与所述第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加所述第二热交换包括控制与所述第二表面热连通的第二基底的温度。

24. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,还包括选择官能化剂并将官能化剂引入到所述材料的所述内部结构中的步骤;其中所述官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合。

25. 根据权利要求1-24中任一项所述的方法,其中所述定向冷冻的步骤包括使用模板来控制所述多于一个孔的所述方向性。

26. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中所述确定步骤包括基于所述内部结构的预先选择的渗透率来选择所述温度梯度,并且所述定向冷冻的步骤包括控制所述温度

梯度以基于所选择的温度梯度获得所述预先选择的渗透率。

27. 根据权利要求1-26中任一项所述的方法, 其中所述多于一个孔是树枝状孔; 其中所述确定步骤包括基于所述树枝状孔的主通道体积与次级臂体积的预先选择的比率来选择所述温度梯度; 并且其中所述定向冷冻的步骤包括控制所述温度梯度以基于所选择的温度梯度获得所述预先选择的比率。

28. 根据权利要求1-27中任一项所述的方法, 其中所述材料具有包含一种或更多种陶瓷材料、一种或更多种金属氧化物材料、一种或更多种碳化物材料、一种或更多种氮化物材料、一种或更多种硫化物材料以及这些的任何组合的组合物。

29. 根据权利要求1-28中任一项所述的方法, 其中所述多于一个孔的横截面尺寸选自500nm至500 μ m的范围。

30. 根据权利要求1-29中任一项所述的方法, 其中所述分散的物质是预陶瓷聚合物或陶瓷粉末。

31. 根据权利要求1-30中任一项所述的方法, 其中所述液体制剂包括选自由以下组成的组的添加剂: 至少一种催化剂、多于一种纳米晶体、至少一种增强剂、至少一种金属、金属离子、导电添加剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。

32. 根据权利要求1-31中任一项所述的方法, 其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有均匀性。

33. 根据权利要求1-32中任一项所述的方法, 其中所述内部结构是确定性的内部结构。

用于基于尺寸的过滤的冷冻铸造陶瓷膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年8月24日提交的美国临时专利申请第62/722,689号的优先权的权益,该美国临时专利申请据此通过引用以其整体并入。

[0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0004] 本发明根据由美国国家科学基金会(National Science Foundation)授予的授予号DMR-1411218在政府支持下完成。政府在本发明中具有某些权利。

[0005] 发明背景

[0006] 从液体混合物中隔离或分离靶颗粒对于各种各样的应用是必不可少的,但呈现复杂且具有挑战性的问题。隔离或分离颗粒可能需要基于液体混合物和靶颗粒的复杂的性质集合来选择或定制膜材料。例如,靶颗粒可能需要基于诸如但不限于颗粒的可变形性、极化性和尺寸的固有特性来隔离或分离。另外的挑战包括实现足够的通量和颗粒捕获效率。例如,Faridi等人[Faridi,M.A.;Ramachandraiah,H.;Banerjee,I.;Ardabili,S.;Zelenin,S.;Russom,A.Elasto-Inertial Microfluidics for Bacteria Separation from Whole Blood for Sepsis Diagnostics.J.Nanobiotechnology 2017,15(1),3]展示了使用富含聚合物的流体的惯性聚焦从血液中去掉红细胞以隔离出感兴趣的病原体。不幸的是,Faridi的这种方法被限于缓慢的流量,并且不容易被放大成模块化单元,因此,它可以处理的溶液的量是有限的。另一种根据尺寸分离颗粒的方法在Hur等人,[Hur,S.C.;Mach,A.J.;Di Carlo,D.High-Throughput Size-Based Rare Cell Enrichment Using Microscale Vortices.Biomicrofluidics 2011,5(2),1-10]的工作中展示,其中颗粒通过作为流量的函数的作用在颗粒上的净力差来分离。通过使用沿直线通道排列成行的腔,较大的颗粒被拉入腔中,并且被由流体流动产生的微涡流捕获。较小的颗粒能够逸出腔,并且被载流体冲下装置。使用微涡流来捕获较大的颗粒允许使用较高的流量,并且该装置容易被调节。尽管有这些优点,但是Hur等人的装置具有低捕获效率和随着尺寸减小捕获颗粒的降低的能力。

[0007] 因此,对于可以根据复杂的颗粒规格来定制同时实现高通量和高颗粒捕获效率的复杂的膜材料以及制造这些材料的方法存在需求。

[0008] 发明概述

[0009] 本文提供了冷冻铸造材料以及制造和使用材料的方法,该材料具有高度可调的和确定性的内部结构,该内部结构包括多于一个孔。多于一个孔的一种或更多种孔特性可以被确定性地调整,诸如根据期望的颗粒分离特性调整。例如,冷冻铸造材料可以被形成为具有树枝状孔,所述树枝状孔各自具有被设定尺寸以允许大颗粒诸如血细胞的最小阻碍流动的主通道,以及被设定尺寸以减慢或捕集小颗粒诸如细菌的次级臂(secondary arm)。此外,冷冻铸造材料的组合物也是高度可调的,诸如通过在孔的壁或表面中并入纳米晶体、沸石或其他物质,或者通过向孔的表面引入官能化剂。根据期望的应用和功能性,对组合物的控制可能需要对冷冻铸造材料的性能和功能提供另外的处理。确定性地提供冷冻铸造材料的可调性的广度。例如,方法在本文中包括允许在冷冻铸造工艺期间可预测地确定温度梯度和冷冻锋面速度(freezing front velocity)的组合,并且允许控制温度梯度和冷冻锋

面速度以产生内部结构的预先确定的孔和孔特性。例如,本文公开的冷冻铸造材料和相关方法可以用于任何需要隔离、分离或者甚至官能化液体混合物中的化学物质诸如但不限于分子物质、离子物质和/或颗粒物质的应用。一种示例性的应用是从体液诸如血液中隔离生物病原体。

[0010] 本文提供了用于制造具有内部结构(优选地,确定性的内部结构)的冷冻铸造材料的方法,该方法包括以下步骤:确定材料的内部结构(优选地,确定性的内部结构),该内部结构具有多于一个孔,其中:多于一个孔中的每一个具有方向性;并且确定步骤包括:选择温度梯度和冷冻锋面速度以基于所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构;定向冷冻液体制剂以形成冷冻的固体,定向冷冻的步骤包括:在定向冷冻期间,控制温度梯度和冷冻锋面速度以匹配所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度;其中液体制剂包含至少一种溶剂和至少一种分散的物质;以及使所述至少一种溶剂从冷冻的固体中升华以形成材料。在一些实施方案中,多于一个孔中的每一个被表征为连续的通孔。在一些实施方案中,该内部结构被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括选自1至100、优选地1至50、优选地对于一些应用1至20、更优选地对于一些应用1至10的范围的多于一个孔的孔数目。在一些实施方案中,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括选自1至5的范围的多于一个孔的孔数目。在一些实施方案中,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括选自1至2的范围的多于一个孔的孔数目。如本文所使用的,“跨过”内部结构的流体路径指的是内部结构的一个边缘或外表面和相对的边缘或相对的外表面之间的流体路径。在一些实施方案中,多于一个孔对应于内部结构的总微观孔隙率(total microscopic porosity)的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、更优选地对于一些应用至少99%。术语“总微观孔隙率”指的是总微观空隙体积,其中微观空隙是具有在500nm至1mm的范围内的横截面尺寸的空隙(例如,孔)。在一些实施方案中,内部结构或其多于一个孔经由在定向冷冻期间从结晶的或结晶化的溶剂(crystalline or crystallizing solvent)中排除至少一种分散的物质而形成。

[0011] 用于制造冷冻铸造材料的任何方法可以包括热处理该材料或固化该材料。在一些实施方案中,热处理包括烧结或热解。在一些实施方案中,热处理步骤包括多于一个热处理步骤。例如,材料可以被热解并且然后被高温退火。然而,在一些实施方案中,冷冻铸造材料在没有热处理步骤的情况下可以是有用的。在一些实施方案中,冷冻铸造材料可以在水诸如水蒸气的存在下热解,以改变孔材料的组成(例如,降低SiOC中的碳含量)。例如,参见(i) T.Liang, Y.L.Li, D.Su, H.B.Du, Silicon oxycarbide ceramics with reduced carbon by pyrolysis of polysiloxanes in water vapor, J.Eur.Ceram.Soc.30(2010)2677-2682.doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.005;以及(ii) K.Lu, J.Li, Fundamental understanding of water vapor effect on SiOC evolution during pyrolysis, J.Eur.Ceram.Soc.36(2016)411-422.doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.003;其中的每一个在不与本文不一致的程度上通过引用并入本文。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,确定步骤可以包括选择溶剂以基于所选择的溶剂、所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构(优选地,确定性的内部结构)。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,确定步骤包括确定多于一个孔的孔类型;其中多于一个

孔选自树枝状孔、蜂窝状孔(cellular pore)、层状孔和棱柱状孔(prismatic pore)组成的组。例如,溶剂可以根据其冷冻温度及其结晶动力学来选择,这可以影响所得到的内部结构。例如,溶剂的选择可以帮助确定孔的方向性。

[0012] 任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,多于一个孔中的每一个的方向性通过以下来表征:每一个孔的初级生长方向等同于每一个其他孔的初级生长方向或者在每一个其他孔的初级生长方向的 45° 内、优选地在 30° 内、更优选地在 15° 内。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,多于一个孔包括树枝状孔;其中每一个树枝状孔通过以下来表征:主通道和多于一个次级臂,每个次级臂与主通道流体连通;主通道的长度大于每一个次级臂的长度;每一个树枝状孔的主通道沿着平行于初级生长方向或者在初级生长方向的 45° 内、优选地在 30° 内、更优选地在 15° 内的初级生长轴线延伸,并且每一个树枝状孔的每一个次级臂沿着与主通道的初级生长轴线不同的相应的次级生长轴线延伸。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,主通道的横截面尺寸大于多于一个次级臂中的每一个的横截面尺寸。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,确定步骤包括确定多于一个孔的至少一种其他孔特性;至少一种其他孔特性选自以下组成的组:尺寸特性、初级生长方向、主通道体积与次级臂体积的比率以及这些的任何组合。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,多于一个孔包括内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第一区域中的多于一个第一孔和内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第二区域中的多于一个第二孔;其中多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;其中多于一个第一孔通过以下来表征:与多于一个第二孔的相应的一种或更多种孔特性不同的一种或更多种孔特性;并且其中第一区域和第二区域不重叠且彼此物理接触。

[0013] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,确定步骤包括确定多于一个第一孔的第一孔类型和多于一个第二孔的第二孔类型;其中选择步骤包括选择第一温度梯度和第一冷冻锋面速度以获得多于一个第一孔,并且选择步骤包括选择第二温度梯度和第二冷冻锋面速度以获得多于一个第二孔;其中控制步骤包括控制第一温度梯度和第一冷冻锋面速度以获得多于一个第一孔,并且控制步骤包括控制第二温度梯度和第二冷冻锋面速度以获得多于一个第二孔。

[0014] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,选择包括基于孔结构稳定性来选择温度梯度和冷冻锋面速度。孔结构稳定性图是示出温度梯度和冷冻锋面速度的选择对冷冻铸造材料的内部结构的孔的所得到的孔类型的影响的图,诸如图5A和图16A。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,温度梯度选自 0.5K/mm 至 20K/mm 的范围。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,冷冻锋面速度选自 85nm/s 至 $400\mu\text{m/s}$ 、任选地 85nm/s 至 $40\mu\text{m/s}$ 的范围。应注意,冷冻锋面速度可以取决于材料的厚度和聚合物物质的交联速度。例如,如果液体制剂在定向冷冻期间不形成凝胶,则可以获得低的冷冻锋面速度。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制包括将温度梯度保持在单一值的30%内,任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制包括将冷冻锋面速度保持在单一值的30%内,任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制包括将温度梯度保持在单一值的20%内,并且改变冷冻锋面速度,从而操纵内部结构的孔的平均尺寸特性。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制包括将冷冻锋面速度保持在单一值的30%内,任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制包括将温度梯度保持在单一值的20%内,并且改变温度梯度,从而操纵内部结构的孔的孔分数特性。“孔分数”特性是例如内部结

构的树枝状孔的“初级孔分数”或一个或多个主通道(main channel(s))的体积与次级臂(和三级臂,如果存在的话)的体积的比率。例如,如果初级孔分数为25%,那么孔的25体积%包括主通道体积。相应地,在该实例中,75体积%是“次级臂分数”,或对应于孔的次级臂的体积与孔的一个或多个主通道的体积的孔分数特性。

[0015] 任选地,用于制造冷冻铸造材料的任何方法还包括提供导热间隔物(thermally conductive spacer),使得间隔物在冷冻步骤期间形成液体制剂的一个或更多个储器。如果溶剂的体积由于其冷冻而收缩,则经由间隔物形成的一个或更多个储器是有用的。储器提供液体制剂以适应或抵消溶剂收缩。例如,一个或多个储器(reservoir(s))允许将冷冻的固体的厚度保持为对应于顶部热交换表面和底部热交换表面之间的距离,尽管在冷冻期间溶剂收缩。

[0016] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,控制步骤包括在液体制剂或冷冻的固体的第一表面处施加第一热交换,以及将第二热交换施加至液体制剂或冷冻的固体的第二表面;其中第一表面和第二表面彼此相对。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,施加第一热交换包括控制与第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加第二热交换包括用红外光辐照第二表面。任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,施加第一热交换包括控制与第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加第二热交换包括控制与第二表面热连通的第二基底的温度。

[0017] 任选地,用于制造冷冻铸造材料的任何方法还包括选择官能化剂并将官能化剂引入到材料的内部结构中的步骤;其中官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合。

[0018] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,定向冷冻的步骤包括使用模板来控制多于一个孔的方向性。模板化或模板的使用可以操纵方向性,诸如以与非模板化的孔相比,使模板孔中的方向性更均匀。模板化还可以用于控制或操纵内部结构中的孔数目。

[0019] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,确定步骤包括基于内部结构的预先选择的渗透率来选择温度梯度,并且定向冷冻的步骤包括控制温度梯度以基于所选择的温度梯度获得预先选择的渗透率。

[0020] 任选地,在用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,多于一个孔是树枝状孔;其中确定步骤包括基于树枝状孔的主通道体积与次级臂体积的预先选择的比率来选择温度梯度;并且其中定向冷冻的步骤包括控制温度梯度以基于所选择的温度梯度获得预先选择的比率。

[0021] 任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,材料具有包含一种或更多种陶瓷材料、一种或更多种金属氧化物材料、一种或更多种碳化物材料、一种或更多种氮化物材料、一种或更多种硫化物材料以及这些的任何组合的组合物。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,该材料具有包含一种或多种沸石材料(zeolite material(s))和/或介孔二氧化硅的组合物,例如作为多于一个孔的至少一部分壁或表面的一部分。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,多于一个孔的横截面尺寸,诸如直径或宽度(例如,孔空隙宽度)选自500nm至500 μm的范围。任选地,在任何冷冻铸造材料或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,分散的物

质是预陶瓷聚合物(pre ceramic polymer)。任选地,在任何液体制剂或用于制造冷冻铸造材料的任何方法中,液体制剂包括选自以下组成的组的添加剂:至少一种催化剂、多于一种胶体纳米晶体、至少一种增强剂、至少一种金属、金属离子、导电添加剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。

[0022] 在方面中,冷冻铸造材料包括:内部结构(优选地,确定性的内部结构),该内部结构包括与多于一个第二孔流体连通的至少多于一个第一孔;其中多于一个第一孔通过以下来表征:与多于一个第二孔的相应的一种或更多种孔特性不同的一种或更多种孔特性;其中多于一个第一孔中的每一个和多于一个第二孔中的每一个具有方向性;并且其中内部结构或其孔经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括第一孔和第二孔。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括选自多于一个第一孔和多于一个第二孔组成的组的孔数目,孔数目选自1至100、任选地1至50、优选地对于一些应用1至20、更优选地对于一些应用1至10,并且进一步更优选地对于一些应用1至5的范围。在一些实施方案中,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括所选择的为1个至2个孔的多于一个孔的孔数目。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径仅包括一个第一孔和一个第二孔。任选地,多于一个第一孔和多于一个第二孔对应于内部结构的总微观孔隙的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、更优选地对于一些应用至少99%。任选地,多于一个第一孔具有第一孔类型,并且多于一个第二孔具有第二孔类型;并且其中第一孔类型和第二孔类型中的每一种独立地选自树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。任选地,第一孔类型与第二孔类型不同。例如,第一孔和第二孔两者都可以是树枝状孔。例如,第一孔和第二孔中的一个可以是树枝状孔,并且第一孔和第二孔中的另一个可以是蜂窝状孔。任选地,一种或更多种孔特性是平均尺寸特性(例如,横截面尺寸),使得多于一个第一孔通过以下来表征:与多于一个第二孔的平均尺寸特性不同的平均尺寸特性。任选地,多于一个第一孔中的每一个和多于一个第二孔中的每一个的方向性通过以下来表征:确定性的初级生长方向;并且其中多于一个第一孔中的每一个的初级生长方向等同于多于一个第二孔中的每一个的初级生长方向或者在多于一个第二孔中的每一个的初级生长方向的 45° 内、优选地在 30° 内、更优选地在 15° 内。任选地,多于一个第一孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第一区域中,多于一个第二孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第二区域中,并且其中第一区域和第二区

域不重叠且彼此物理接触。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第二)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第二)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第二)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第二)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。

[0023] 任选地,具有多于一个第一孔和多于一个第二孔的任何确定性的内部结构还可以包括多于一个第三孔,多于一个第三孔通过以下来表征:与多于一个第一孔和多于一个第二孔的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型不同的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型中的至少一种。

[0024] 在方面中,冷冻铸造材料系统包括:内部结构(优选地,确定性的内部结构),该内部结构(优选地,确定性的内部结构)包括多于一个第一孔,其中:多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且内部结构或其第一孔经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;以及官能化剂,该官能化剂与多于一个孔的表面区域的至少一部分缔合,其中官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合。官能化剂可以通过吸收、吸附、合金化、离子键合、共价键合、配位键合或这些的任何组合与多于一个孔的表面区域的至少一部分缔合。术语“吸附”可以用于指的是吸收、吸附或两者的组合。任选地,官能化剂是亲水性的,包括壳聚糖,包括聚乙二醇(PEG),或这些的任何组合。任选地,其中官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合至少50%、优选地至少75%的官能化表面区域和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合至少50%、优选地至少75%。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)还包括多于一个第二孔,其中:多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;多于一个第二孔通过以下来表征:与多于一个第一孔的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型不同的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型中的至少一种;多于一个第二孔中的每一个具有方向性;多于一个第二孔中的每一个具有第二孔类型,该第二孔类型选自树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组;并且多于一个第一孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的

第一区域中,多于一个第二孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第二区域中,并且其中第一区域和第二区域不重叠且彼此物理接触。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。

[0025] 在方面中,冷冻铸造材料包括:内部结构(优选地,确定性的内部结构),该内部结构(优选地,确定性的内部结构)包括多于一个第一孔,其中:多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且内部结构或其第一孔经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且其中材料由包括选自以下组成的组的添加剂的组合物形成:至少一种催化剂、多于一种纳米晶体、至少一种增强剂、至少一种金属、金属离子、导电添加剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。任选地,材料的组合物被表征为具有多于一种纳米晶体的纳米复合材料。任选地,添加剂选自以下组成的组:炭黑、Pt、Fe、Cu、碳纳米管、石墨烯、 WS_2 纳米管、插层粘土(intercalated clay)、纳米晶体以及这些的任何组合。任选地,冷冻铸造材料是导电的。例如,使用主要包含氢和碳的聚合物作为分散的物质(在液体混合物中)以形成冷冻铸造材料可以产生具有预先确定的孔形态的导电碳支架。例如,可以通过在材料的组合物中包含催化添加剂诸如络合的金属离子(例如,Pt、Fe、Cu)(例如,通过在液体混合物中包括催化剂用于形成材料)来使材料具有催化活性。例如,碳纳米管可以作为增强剂被包括在材料的组合物中,该增强剂也可以充当导电添加剂,用于增强强度并且任选地还增强冷冻铸造材料的导电性。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)还包括多于一个第二孔,其中:多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;多于一个第二孔通过以下来表征:与多于一个第一孔的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型不同的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型中的至少一种;多于一个第二孔中的每一个具有方向性;多于一个第二孔中的每一个具有第二孔类型,该第二孔类型选自树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组;并且多于一个第一孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第一区域中,多于一个第二孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第二区域中,并且其中第一区域和第二区域不重叠且彼此物理接触。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀

性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。

[0026] 在方面中,冷冻铸造材料系统包括:内部结构(优选地,确定性的内部结构),该内部结构(优选地,确定性的内部结构)包括多于一个第一孔,其中:多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且内部结构或其第一孔经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且其中内部结构(优选地,确定性的内部结构)在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的体积的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、进一步更优选地至少95%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,多于一个(第一)孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)的均匀性通过以下来表征:多于一个第一孔中的每一个具有相同的孔类型,在每一个其他第一孔的平均尺寸特性的30%内、任选地在25%内、优选地在20%内、更优选地在10%内的平均尺寸特性,以及在每一个其他第一孔的初级生长方向的30%内、优选地在15%内的初级生长方向。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)在至少 10mm^3 、至少 50mm^3 、至少 100mm^3 、至少 200mm^3 、至少 500mm^3 、至少 1000mm^3 、至少 5000mm^3 、至少 10000mm^3 、优选地至少 20000mm^3 、优选地至少 50000mm^3 、更优选地至少 100000mm^3 或进一步更优选地至少 50000mm^3 内具有均匀性。例如,一些均匀性可以通过在定向冷冻步骤期间保持恒定的冷冻锋面速度和恒定的温度梯度来获得。任选地,内部结构(优选地,确定性的内部结构)还包括多于一个第二孔,其中:多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;多于一个第二孔通过以下来表征:与多于一个第一孔的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型不同的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型中的至少一种;多于一个第二孔中的每一个具有方向性;多于一个第二孔中的每一个具有第二孔类型,该第二孔类型选自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组;并且多于一个第一孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第一区域中,多于一个第二孔在内部结构(优选地,确定性的内部结构)的第二区域中,并且其中第一区域和第二区域不重叠且彼此物理接触。

[0027] 任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔中的每一个被表征为连续的通孔。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,内部结构(优选地,确定性的内部结构)被配置成使得跨过内部结构的任何微观流体路径包括选自1至100、任选地1至50、优选地对于一些应用1至20、更优选地对于一些应用1至10并且进一

步更优选地对于一些应用1至5的多于一个第一孔的孔数目。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔对应于内部结构的总微观孔隙率的至少75%。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,冷冻铸造材料呈膜的形式。

[0028] 任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔具有选自树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组的孔类型。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔中的每一个的初级生长方向等同于每一个其他第一孔的初级生长方向或者在每一个其他第一孔的初级生长方向的45°内、优选地在30°内、更优选地在15°内。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔是多于一个树枝状孔,并且每一个树枝状孔通过以下来表征:主通道和多于一个次级臂,每个所述次级臂与主通道流体连通;主通道的长度大于每一个次级臂的长度;每一个树枝状孔的主通道沿着平行于初级生长方向或者在初级生长方向的45°内、优选地在30°内、更优选地在15°内的初级生长轴线延伸,并且每一个树枝状孔的每一个次级臂沿着与初级生长轴线不同的相应的次级生长轴线延伸。任选地,主通道的横截面尺寸大于多于一个次级臂中的每一个的横截面尺寸。

[0029] 任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,该材料具有包含一种或更多种陶瓷材料、一种或更多种金属氧化物材料、一种或更多种碳化物材料、一种或更多种氮化物材料、一种或更多种硫化物材料以及这些的任何组合的组合物。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,一种或更多种陶瓷材料选自以下组成的组:氧化物、碳化物、硼化物、硫化物以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,一种或更多种陶瓷材料选自以下组成的组:金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属硫化物以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,材料的组合物包括选自以下组成的组的材料: ZrO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 SiCN 、 SiBCN 、 SiBCO 、 SiCN_0 、 SiAlCN 、 AlN 、 Si_3N_4 、 BCN 、 SiAlCN 、 SiAlCO 、 Si-Ti-C-O 陶瓷、 Si-Al-O-N 陶瓷、基于B的陶瓷及其任何组合。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,内部结构通过以下来表征:选自 10^{-14}m^2 至 10^{-10}m^2 的范围的固有渗透率常数。应注意,“固有渗透率”指的是在多孔介质中被单相流体100%饱和的渗透率。这也可以被称为比渗透率。固有渗透率指的是这样的性质,即所讨论的渗透率值是介质的强度性质,而不是材料的非均匀块的空间平均值,并且它仅是材料结构的函数(而不是流体的函数)。固有渗透率以长度²的单位表示(SI单位为 m^2)。

[0030] 任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔的横截面尺寸(诸如直径或宽度,诸如孔空隙的宽度)优选地选自500nm至500 μm 、任选地1 μm 至500 μm 、任选地4 μm 至500 μm 、任选地500nm至1mm的范围。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔具有第一孔类型,并且多于一个第二孔具有第二孔类型;并且其中第一孔类型和第二孔类型中的每一种独立地选自树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,多于一个第一孔是树枝状孔,该树枝状孔通过以下来表征:主通道体积与次级臂体积的比率选自0.05至0.95的范围,或包含性地在其间的任何值或范围。任选地,在本文公开的任何冷冻铸造材料或相关方法中,该材料呈具有至少50%、优选地至少70%、更优选地至少80%、更优选地至少90%并且进一步更优选地至少95%的捕获效率的膜的形式。

[0031] 在方面中,液体制剂包括:溶剂,其中溶剂具有选自0℃至123℃(任选地,-20℃至150℃)的范围的熔点;以及至少一种分散的物质,该分散的物质以选自3体积%至60体积%(任选地0.5体积%至75体积%)的范围的浓度被均匀地分散在溶剂中;其中至少一种分散的物质包括陶瓷粉末或至少一种预陶瓷聚合物。任选地,至少一种分散的物质在用于制造冷冻铸造材料的冷冻铸造工艺开始时被均匀地分散在溶剂中。分散的物质可以是材料前体,其中材料前体在冷冻铸造期间形成冷冻铸造材料的内部结构的孔壁。对于用于冷冻铸造的分散的物质的浓度范围的一些讨论,参见Sofie等人(S.W.Sofie,F.Dogan,Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol,J.Am.Ceram.Soc.84(2004)1459-1464),其在不与本文不一致的程度上通过引用并入本文。任选地,任何液体制剂可以包括以下中的至少一种:至少一种分散剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂、至少一种胶体物质添加剂、至少一种增强剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何液体制剂中,至少一种胶体物质添加剂包括胶体纳米晶体、炭黑、碳纳米管、WS₂纳米管、插层粘土或这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何液体制剂中,陶瓷粉末选自由以下组成的组:氧化物、碳化物、硼化物、硫化物以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何液体制剂中,陶瓷粉末选自由以下组成的组:金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属硫化物以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何液体制剂中,至少一种预陶瓷聚合物选自由以下组成的组:聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚倍半硅氧烷、聚碳硅氧烷、聚甲硅烷基碳二亚胺、聚倍半硅碳二亚胺、聚倍半硅氮烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷、聚硼硅烷、聚铝碳硅烷、聚钛碳硅烷、聚[(甲基氨基)硼吡嗪]、聚环三硼氮(polyborazylene)、聚亚氨基铝烷(polyiminoalane)以及这些的任何组合。任选地,在本文公开的任何液体制剂中,溶剂选自由以下组成的组:环己烷、环辛烯、叔丁醇、二噁烷、碳酸二甲酯、对二甲苯、苡烯、环己醇、水、1-辛醇、2-乙基己醇以及这些的任何组合。

[0032] 在方面中,本文还提供了使用包括冷冻铸造材料的膜的方法,其中:冷冻铸造材料具有内部结构(优选地,确定性的内部结构);内部结构(优选地,确定性的内部结构)包括多于一个孔;多于一个孔中的每一个具有方向性;并且内部结构或其多于一个孔经由在冷冻铸造工艺期间从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且该方法包括以下步骤:使液体混物流过材料系统,该混合物包括多于一个颗粒;以及使用膜根据每一个颗粒的尺寸特性和每一个颗粒的化学相互作用中的至少一种来分离颗粒。任选地,化学相互作用是每一个颗粒对多于一个孔的表面的吸附和吸收中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,多于一个孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,多于一个孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少10mm³、优选地至少50mm³、优选地至少100mm³、更优选地至少500mm³。优选地,但不必要地,多于一个孔在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少10mm³、优选地至少50mm³、优选地至少100mm³、更优选地至少500mm³。

[0033] 任选地,使用膜方法的任何方法包括选择分离特性并且基于所选择的分离特性来确定材料系统的期望的内部结构,以及选择具有带有期望的内部结构的材料的膜。任选地,

使用膜方法的任何方法包括控制流量、流动类型、官能化剂或这些的任何组合,以获得所选择的分离特性。任选地,在使用膜方法的任何方法中,分离步骤包括控制混合物通过膜的流量。任选地,在使用膜方法的任何方法中,期望的内部结构包括多于一个树枝状孔;其中该方法还包括选择多于一个树枝状孔的尺寸特性,使得多于一个颗粒中的大颗粒流过树枝状孔的主通道,并且使得多于一个颗粒中的小颗粒被延迟或永久地捕获在树枝状孔的次级臂内。任选地,在使用膜方法的任何方法中,分离特性包括捕获效率、期望的最大滤液颗粒尺寸特性(maximum filtrate-particle size characteristic)、期望的最小夹带颗粒尺寸特性(minimum entrained-particle size characteristic)、期望的滤液颗粒化学特性、期望的夹带颗粒化学特性或这些的任何组合。任选地,在使用膜方法的任何方法中,液体混合物是生物流体。任选地,在使用膜方法的任何方法中,液体混合物是血液;其中分离步骤包括夹带细菌和穿过血细胞。

[0034] 本文还提供了冷冻铸造材料和具有冷冻铸造材料的膜,包括冷冻铸造材料、液体制剂、用于制造冷冻铸造材料的方法和使用本文公开的膜的方法的实施方案中的任何一种或任何组合。本文还提供了制造冷冻铸造材料的方法,包括冷冻铸造材料、液体制剂、用于制造冷冻铸造材料的方法和使用本文公开的膜的方法的实施方案中的任何一种或任何组合。本文还提供了液体制剂,包括冷冻铸造材料、液体制剂、用于制造冷冻铸造材料的方法和使用本文公开的膜的方法的实施方案中的任何一种或任何组合。本文还提供了使用膜的方法,包括冷冻铸造材料、液体制剂、用于制造冷冻铸造材料的方法和使用本文公开的膜的方法的实施方案中的任何一种或任何组合。

[0035] 优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。优选地,但不必要地,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构在内部结构的体积的至少75%、优选地至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性,其中内部结构的体积为至少 10mm^3 、优选地至少 50mm^3 、优选地至少 100mm^3 、更优选地至少 500mm^3 。

[0036] 如本文所使用的,本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构可以优选地但不必要地是确定性的内部结构。

[0037] 不希望受任何特定理论的束缚,本文中可以与本文公开的装置和方法有关的基本原理的信念或理解的讨论。应认识到,不管任何机制解释或假设的最终正确性如何,然而本发明的实施方案可以是可操作的和有用的。

[0038] 附图简述

[0039] 图1. 平行于冷冻方向的平面的SEM图像,示出了树枝状孔。

[0040] 图2. 基于针对以恒定的冷冻锋面速度以及以恒定的冷冻锋面速度和温度梯度制造的膜的压汞孔隙率法(mercury intrusion porosimetry)数据的孔径分布。

[0041] 图3.针对具有和没有热梯度控制的膜的颗粒“过滤”测量。归一化的强度等同于穿过膜的颗粒的百分比。

[0042] 图4.针对官能化的膜(使用上文描述的程序)和非官能化的膜的颗粒“过滤”测量。归一化的强度等同于穿过膜的颗粒的百分比。

[0043] 图5A.基于由冷冻锋面速度和温度梯度控制的固-液界面的组分过冷(constitutional supercooling)的孔结构稳定性图(基于Rettenmayr等人修改,实施例2中的参考文献27)。在不同条件下的基于悬浮液的冷冻铸造的(图5B)枝晶(dendrite)和(图5C)蜂窝(cell)的示意图。图5D.在单轴压缩和热处理期间在单向蜂窝状结构(cellular structure)中所提出的形状记忆效应。红色高亮代表蜂窝壁(cellular wall)内的已转化的晶粒。图5E.基于环己烷的所测量的冷冻锋面速度和温度梯度的孔结构稳定性图,其中插入冷冻铸造的基于氧化锆的陶瓷的相应的纵向微结构(沿着冷冻方向获取)。

[0044] 图6A-图6E.从(图6A)横向方向(插图图像示出孔的离轴视图)和(图6B)纵向方向观察的冷冻铸造的蜂窝状基于氧化锆的陶瓷的微结构。来自(图6C)横向方向和(图6D)纵向方向的寡晶蜂窝壁。图6E.来自孔隙率法的100nm至80 μ m的测量范围内的孔径分布,以及所插入的机械加工之后的样品图像。

[0045] 图7A.在25MPa的压缩应力下,蜂窝状结构($v=1.4\mu\text{m/s}$)、过渡结构($v=3.9\mu\text{m/s}$)和树枝状结构($v=11.6\mu\text{m/s}$)的应力-应变行为。图7B.在压缩时和在热处理之后的相含量的演变,以及所插入的对应于每种条件的蜂窝状结构的X-射线衍射图。图7C.在从10MPa至40MPa的应力连续地测试的过渡结构的应力-应变曲线。图7D.在压缩之后所有样品的单斜晶含量的变化作为所施加的应力的函数,以及所插入的在每次压缩测试之间的过渡结构的X-射线衍射图。

[0046] 图8.渗透率常数(m^2)相对于孔隙率(%)的图,这表明在冷冻锋面速度和温度梯度控制的情况下,渗透率可以增加。

[0047] 图9A.用于控制冷冻锋面速度和温度梯度的四个温度概况。图9B.如用相机所测量的整个冷冻过程中环己烷的平均冷冻锋面速度和(图9C)平均温度梯度。

[0048] 图10.梯度控制的冷冻铸造设置的示意图。

[0049] 图11.在图中示出的,渗透率常数随着孔对齐增加了六倍。在目前的研究中,在通过温度梯度控制孔形态的情况下,渗透率可以通过改变初级孔分数(树枝状孔形态到蜂窝状孔形态)来控制。

[0050] 图12A-图12B.基于压汞孔隙率法的孔径分布。增量侵入(Incremental intrusion)代表以体积%表示的孔体积。初级孔体积和次级臂体积可以通过对每个峰的增量侵入进行求和来计算。通过控制温度梯度,初级孔体积与次级臂体积的比率变化(48:52相对于27:73),在图12A中示出的,其中孔径变化很小。

[0051] 图13.示出除了在低的冷冻锋面速度之外,初级孔尺寸与次级臂尺寸的比率几乎没有变化的图。

[0052] 图14.SEM图像示出了以环辛烷作为溶剂制备的SiOC的纵向视图(横截面平行于冷冻方向)。中间图和最右图展示较大的方向性。

[0053] 图15A-图15B.图15A:用于制造允许梯度控制的冷冻铸造的冷冻铸造材料的装置的示意图。“铜板”是示例性的导热间隔物。围绕铜板的虚线部分示出了由导热储器的形状

形成的液体混合物储器。图15B:用于制造冷冻铸造材料的装置诸如图15A的装置的照片。

[0054] 图16A-图16B.图16A:温度梯度相对于冷冻锋面速度的孔结构稳定性图,示出了不同的孔类型在孔结构稳定性图的不同区域处获得。图16B:示出根据一些实施方案,在用于制造包括内部结构的冷冻铸造材料的示例性工艺期间,顶部热交换表面和底部热交换表面(例如,顶部热电板和底部热电板)的温度相对于时间的图,该内部结构具有带有树枝状孔的区域和带有蜂窝状孔的区域。

[0055] 图17.具有两种类型的孔的冷冻铸造材料的一系列视图。例如,这样的冷冻铸造材料可以通过图16B中描绘的工艺来形成。照片示出了冷冻铸造材料的顶部表面、侧视图和底部表面。两个顶部图像和最右侧图像是冷冻铸造材料的顶部区域中的蜂窝状孔的侧视图和俯视图的电子显微镜图像。两个底部图像和最右侧图像是冷冻铸造材料的底部区域中的树枝状孔的侧视图和俯视图的电子显微镜图像。这些材料用水热解以去除碳。底部表面颜色因为碳的减少而呈现白色,而顶部表面颜色因为由于蜂窝状区域中较厚的壁导致的残余的碳而呈现黑色颜色。

[0056] 图18.图17的冷冻铸造材料的顶部(蜂窝状)区域和底部(树枝状)区域的孔径分布。

[0057] 图19A-图19B.图19A是主曲率 κ_2 相对于 κ_1 的图,其中该图的区域被注释以指示对应于所指示的主曲率的孔表面的形状。图19B是表面积归一化的主曲率或 κ_2/S_v 相对于 κ_1/S_v 的图,其中该图的区域被注释以指示基于相应的主曲率观察到的孔表面形状的类型。注释‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。在‘S’和‘D’之间是孔表面,其具有由主曲率表征的形状。

[0058] 图20.树枝状孔的图示,其中注释指示在孔表面的不同部分处的主曲率 κ_1 和 κ_2 的值。如在图19A-图19B中,‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。

[0059] 图21.蜂窝状孔的图示,其中注释指示在孔表面处的主曲率 κ_1 和 κ_2 的值。如在图19A-图19B中,‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。

[0060] 图22.患者存活率相对于直到抗生素被施用的时间的图,表明败血症是一种医疗急症。

[0061] 图23.示出使用多孔材料进行颗粒隔离的一些技术方面的示意图。

[0062] 图24.示出使用预陶瓷聚合物的冷冻浇铸工艺的压力相对于温度相图。

[0063] 图25.示出不同的孔类型的SEM图像:树枝状、层状和各向同性。

[0064] 图26A-图26D.图26A:例如,由包括环己烷的液体混合物形成的枝晶的图像。图26B:树枝状孔的特写图像。图26C是树枝状孔中的流动模式的示意图。图26D是树枝状孔中的流动模式的示意图,还示出穿过主通道的大颗粒(血细胞),以及被延迟或捕集在形成于次级臂中的微涡流中的小颗粒(细菌)。

[0065] 图27A-图27B.图27A.通过压汞孔隙率法的孔径分布,示出冷冻速度的影响。图27B.通过压汞孔隙率法图的孔径分布,示出聚合物浓度的影响。

[0066] 图28.孔结构稳定性图(热梯度相对于凝固锋面速度),示出在该图的不同区域中

获得的不同孔结构。

[0067] 图29.装置的照片,还示出相关参数,例如用于冷冻铸造。

[0068] 图30.孔结构稳定性图(热梯度相对于凝固锋面速度),示出在冷冻铸造期间在该图的不同区域中获得的不同孔类型。

[0069] 图31A-图31B.图31A.基于孔径分布图,具有树枝状孔的冷冻铸造材料占总孔的百分比分数(初级孔:24%,次级臂:76%)。图31B是冷冻铸造材料的树枝状孔的一部分的图像。

[0070] 图32A-图32D.在恒定的温度梯度时冷冻锋面速度的变化。图32A.示出两个数据点的孔结构稳定性图(温度梯度相对于冷冻锋面速度),代表在恒定的温度梯度时冷冻锋面速度的变化。图32B.通过压汞孔隙率法的与图32A的孔结构稳定性图中的两个数据点对应的冷冻铸造材料的孔径分布。图32C.根据图32A的孔结构稳定性图中的两个数据点,具有较高的冷冻锋面速度(左)和较低的冷冻锋面速度(右)的冷冻铸造材料的内部结构的孔的横向方向图像。图32D.根据图32A的孔结构稳定性图中的两个数据点,具有较高的冷冻锋面速度(左)和较低的冷冻锋面速度(右)的冷冻铸造材料的内部结构的孔的纵向方向图像。

[0071] 图33A-图33C.在恒定的冷冻锋面速度时温度梯度的变化。图33A.示出两个数据点的孔结构稳定性图(温度梯度相对于冷冻锋面速度),代表在恒定的冷冻锋面速度时温度梯度的变化。图33B.通过压汞孔隙率法的与图33A的孔结构稳定性图中的两个数据点对应的冷冻铸造材料的孔径分布。图33C.根据图33A的孔结构稳定性图中的两个数据点,具有较低的温度梯度(左)和较高的温度梯度(右)的冷冻铸造材料的内部结构的孔的横向方向图像。

[0072] 图34A-图34D.流通(Flow-through)实验;膜直径:15mm,厚度:1.5mm,孔隙率:77%。图34A.代表冷冻铸造材料中颗粒分离的示例性测试的示意图。图34B.小颗粒和大颗粒的荧光显微照片。图34C.通过压汞孔隙率法的使用高温梯度或低温梯度形成的结构的孔径分布。图34D.使用低梯度膜和高梯度膜形成的内部结构中的孔的图像。

[0073] 图35A-图35C.流通过滤结果(低梯度膜)。图35A.使用低温梯度形成的孔的图像。图35B.展示所穿过的颗粒(2 μm 颗粒)的结果的条形图。图35C.展示所穿过的颗粒(10 μm 颗粒)的结果的条形图。

[0074] 图36A-图36C.流通过滤结果(高梯度膜)。图36A.使用高温梯度形成的孔的图像。图36B.展示所穿过的颗粒的结果的条形图。图36C.展示所穿过的颗粒(10 μm 颗粒)的结果的条形图。

[0075] 图37A-图37B.缓慢的流量延迟颗粒渗透。图37A.示出低温梯度膜分离颗粒的能力的数据的总结。图37B.示出较高的流量对分离的影响的示意图。

[0076] 图38A-图38C.缓慢的流量延迟颗粒渗透。图38A.示出高温梯度膜分离颗粒的能力的数据的总结。图38B-图38C.展示颗粒与主通道和次级臂的相互作用是较低的流量的示意图。

[0077] 图39A-图39B.流通实验的理想曲线。图39A.所穿过的颗粒相对于时间。图39B.具有捕获在次级臂中的小颗粒的树枝状孔的SEM图像。

[0078] 图40.在冷冻铸造期间在恒定的冷冻锋面速度时以较高的温度梯度产生的孔结构的示意说明性作用。

[0079] 图41A-图41C.凝固和晶体生长。图41A.冰的晶体结构。图41B.正在生长的晶体的形态。图41C.所得到的多孔结构。

[0080] 图42.对应于凝固和晶体生长的示意图和图像-高各向异性和低各向异性。

[0081] 图43.相对自由能相对于表面部位所占据的分数的图。

[0082] 图44A-图44D.孔结构:溶剂选择;递增的杰克逊 α 因子。图44A.环辛烷,各向同性。图44B.环己烷,树枝状。图44C.叔丁醇,棱柱状。图44D.碳酸二甲酯,层状。

[0083] 图45A-图45E.凝固形态。图45A.环辛烷。图45B.环己烷。图45C.二噁烷。图45D.叔丁醇。图45E.碳酸二甲酯。

[0084] 图46A-图46B.(图46A)在机械加工之后以及(图46B)在没有经历机械压缩的情况下在退火之后,样品诸如实施例2的材料的XRD光谱。

[0085] 图47A-图47B.(图47A)在压缩之前、在压缩之后和在热处理之后的样品(例如,实施例2的材料)高度和直径;用于建立恢复的应变的相关残余位移和恢复位移。(图47B)在压缩期间相应的应力-应变曲线。

[0086] 图48.孔结构稳定性图 and 对应于孔结构稳定性图的所指示的区域的孔的图像。

[0087] 图49.对于其中冷冻锋面速度(v)在恒定的温度梯度(G)降低(例如,在图48的孔结构稳定性图中从a点到b点)的条件,示出在冷冻铸造期间浓度梯度(左图)相对于位置的示意图和示出在冷冻铸造期间液体温度梯度(右图)相对于位置的示意图。项 T_L 代表液相线温度,并且项 T_q 代表所施加的温度梯度。 v 的降低为溶质扩散给予更多的时间,并且导致浓度梯度的变化。这改变液相线温度梯度并改变过冷度。随着在恒定的温度梯度时冷冻锋面速度的进一步持续降低,孔类型可以变成蜂窝状(图48孔结构稳定性图中的“蜂窝”)和/或最终具有平面的锋面(图48孔结构稳定性图中的“平面”)。

[0088] 图50.对于其中冷冻锋面速度(v)保持恒定且温度梯度(G)增加(例如,在图48的孔结构稳定性图中从点b到点c)的条件,示出在冷冻铸造期间液相线温度梯度相对于位置的示意图。

[0089] 图51.主曲率 κ_2 相对于主曲率 κ_1 的界面形状分布(ISD)图。该图包括对应于 κ_2 相对于 κ_1 图的不同区域的孔表面形状的图示。如在图19A-图19B中,‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。ISD图的不同区域也被标记为A、B、C或D。

[0090] 图52.对应于界定一小块表面的几何形状的坐标(Monge)片(patch)的示意图。在(0,0,0)处向外指向的法向矢量 N 界定片的取向,并且 $T(u)$ 和 $T(v)$ 是与 N 正交的表面切向矢量,该表面切向矢量为表面坐标(u, v)设置了围绕法线的取向。如所指示的,定向的矢量三元组界定片上的两个主曲率半径 R_1 和 R_2 。它们相关的曲率(“主曲率”) $\kappa_1 = R_1^{-1}$ 和 $\kappa_2 = R_2^{-1}$ 是使曲率矩阵对角线化的元素。

[0091] 图53.MK粉末和(图a)环辛烯、(图b)环己烷、(图c)二噁烷和(图d)碳酸二甲酯的聚合物-溶剂相图。图例中的项是:自然冷冻点(T_f)、搅拌冷冻点(T_f^*)和液相线温度(T_L)。

[0092] 关于化合物和命名的声明

[0093] 一般而言,本文使用的术语和短语具有其领域公认的含义,该含义可以通过参考标准文本、杂志参考文献和本领域技术人员已知的上下文而发现。提供以下定义以澄清其在本发明的上下文中的具体使用。

[0094] 术语“冷冻铸造”指的是根据本文公开的任何实施方案的用于形成具有内部结构的多孔材料的工艺,其中该工艺包括冷冻液体制剂的溶剂(或分散体介质),并且随后通过升华或溶剂提取来去除溶剂。在实施方案中,液体制剂包括溶剂和分散在其中的化学物质(“分散的物质”)。示例性的分散的物质包括但不限于粉末诸如陶瓷粉末、预陶瓷聚合物、胶体颗粒、胶束、盐以及这些的任何组合。在实施方案中,结晶化的(冷冻的)和/或结晶的溶剂导致分散的物质从其中排除,导致随后形成或模板化多孔材料的内部结构的非溶剂固体的再分布。然后,冷冻的/结晶的溶剂通过升华或溶剂提取从内部结构的孔中去除。在实施方案中,溶剂是溶剂混合物。在一些实施方案中,冷冻是定向冷冻。在一些实施方案中,冷冻铸造通过以下来表征:形成具有内部结构的材料,该内部结构通过定向孔来表征,该定向孔具有选自500nm至500 μ m的范围内的横截面尺寸,诸如直径。应注意,控制500nm至500 μ m的孔的孔特性代表本领域中未满足的需求。各种各样的应用,诸如但不限于从血液中分离病原体 and 按尺寸分级颗粒产品,需要具有500nm至500 μ m的孔的膜或者受益于具有500nm至500 μ m的孔的膜。使用用于生产具有带有小于约100nm的横截面尺寸的明确界定的孔的材料的方法,该孔径的范围是不可及的。沸石的合成提供了具有尺寸从0.2nm至2nm的范围的孔的材料,这些材料在Atlas of Zeolite Framework Types by Ch.Baerlocher W.M.Meier和D.H Olson第六版中编目。通常,沸石通过金属氧化物前体和分子结构导向剂的结晶来形成。介孔材料的合成提供了孔径在从2nm至50nm的范围内的路线,诸如MCM-41[“Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41,”XS Zhao,GQ Lu,GJ Millar, Ind.Eng.Chem.Res.1996,35,2075-2090]、MCM-48、SBA-15、TUD-1、HMM-33和FSM-16。在从0.2nm至50nm的范围内的孔径提供了每单位体积材料的极大表面积,这对于催化、化学传感器和分子分离是有用的。[“Mesoporous Silica Nanoparticles:A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances”,R Narayan,UY Nayak,AM Raichur,S Garg, Pharmaceutics 2018,10,118;doi:10.3390]。通常,包括表面活性剂诸如阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和嵌段共聚物的模板用于陪伴从10nm至100nm的尺寸的均匀尺寸的孔的形成。用于制备沸石和介孔材料的方法限于比本文公开的材料的小得多的孔,导致具有非常低的渗透率的缺陷的沸石材料。用于制备沸石和介孔材料的方法未能产生具有跨越0.1mm至10mm的长度尺度的长程取向和连接性的多孔材料。因此,用于制备沸石和介孔材料的方法不能满足膜和整体材料(monolith)的需求,其中孔的取向在0.1mm至10mm的长度尺度上是确定性的。使用通过挤出生产具有带有大于0.5mm的尺寸的定向孔的材料的方法,从500nm至500 μ m的孔径的范围是不可及的。当需要具有非常高的渗透率的膜或整体材料时,1mm或更大的尺寸的平行孔是有用的。例如,在催化转化器中使用的陶瓷整体材料具有带有约1mm的横截面尺寸的对齐孔,使得废气可以容易地流过。然而,当通道尺寸小于0.5mm时,挤出工艺失败。原因之一是,随着开口的尺寸减小,界面力变得越来越重要,并且界面力可以起作用以使孔塌陷。冷冻铸造通过使用溶剂的凝固对孔进行模板化来避免该问题,冷冻铸造方法为防止塌陷的微结构提供坚实的支撑。在升华之前或在升华期间,被溶剂晶体排斥的成分可以被凝固,使得当通过升华或提取去除溶剂时,孔不塌陷。本文公开的冷冻铸造方法解决了对于具有在从500nm至500 μ m的重要尺寸范围内的对齐孔的确定性多孔材料的需求。本文公开的冷冻铸造材料合成方法产生本文描述的本发明的确定性多孔材料。以下参考文献为不同的孔径范围提供进一步的背景:Xu,Ruren;

Pang, Wenqin; Yu, Jihong (2007). Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. Wiley-Interscience. p.472. ISBN 978-0-470-82233-3. Blin, J.L.; Imp  rator-Clerc, M. Mechanism of self-assembly in the synthesis of silica mesoporous materials: In situ studies by X-ray and neutron scattering. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 4071-4082. Gao, C.; Qiu, H.; Zeng, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Chen, Q.; Che, S. Formation Mechanism of Anionic Surfactant-Templated Mesoporous Silica. Chem. Mater. 2006, 18, 3904-3914. Pharmaceutics 2018, 10, 118. Flodstr  m, K.; Wennerstr  m, H.; Alfredsson, V. Mechanism of Mesoporous Silica Formation. A Time-Resolved NMR and TEM Study of Silica-Block Copolymer Aggregation. Langmuir 2004, 20, 680-688. Attard, G.S.; Glyde, J.C.; G  ltner, C.G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. Nature 1995, 378, 366-368. Sundblom, A.; Oliveira, C.L.P.; Palmqvist, A.E.C.; Pedersen, J.S. Modeling In Situ Small-Angle X-ray Scattering Measurements Following the Formation of Mesoporous Silica. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 7706-7713. Hollamby, M.J.; Borisova, D.; Brown, P.; Eastoe, J.; Grillo, I.; Shchukin, D. Growth of Mesoporous Silica Nanoparticles Monitored by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering. Langmuir 2012, 28, 4425-4433. Edler, K.J. Current Understanding of Formation Mechanisms in Surfactant-Templated Materials. Aust. J. Chem. 2005, 58, 627-643. Yi, Z.; Dum  e, L.F.; Garvey, C.J.; Feng, C.; She, F.; Rookes, J.E.; Mudie, S.; Cahill, D.M.; Kong, L. A New Insight into Growth Mechanism and Kinetics of Mesoporous Silica Nanoparticles by In Situ Small Angle X-ray Scattering. Langmuir 2015, 31, 8478-8487. Danks, A.E.; Hall, S.R.; Schnepf, Z. The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horiz. 2016, 3, 91-112.

[0095] 术语“内部结构”指的是材料的内部几何形状或内部构型(例如,在材料的外部边界(例如,外部表面)内)。术语内部结构不指材料的原子长度尺度上的结构,诸如晶体学结构的表征。包含孔或空隙的内部结构可以被表征为“多孔内部结构”。如本文所使用的,术语“多孔的”指的是其中布置有孔的材料或结构。因此,例如,在多孔材料或结构中,孔是其中不存在材料或结构体内的体积。孔可以通过“孔特性”来表征,该“孔特性”包括但不限于(平均)尺寸特性、几何参数、孔类型、方向性、初级生长方向、初级生长轴线、次级生长轴线、是连续的通孔以及这些的任何组合。孔的几何参数是孔的示例性尺寸特性。孔的示例性横截面尺寸是其水力直径,水力直径被定义为孔的横截面积除以孔的润湿周长的比率。

[0096] 内部结构的孔可以通过其孔类型来表征。示例性的孔类型包括但不限于树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔、棱柱状孔、各向同性孔和过渡孔。如本文所使用的,优选地,孔类型选自自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。孔类型可以关于孔的表面的形状来区分,如通过表面的主曲率 κ_1 和 κ_2 来表征,其分别是曲率的最小值和最大值,诸如在图52中图示的。孔的表面(“孔表面”)对应于孔壁的表面,该孔壁的表面表示当孔的空隙体积填充有流体时,孔壁和流体之间的界面。主曲率 κ_1 和 κ_2 被定义为 $\kappa_1=1/R_1$ 和 $\kappa_2=1/R_2$,其中 R_1 和 R_2 是对应于孔的表面的主曲率半径。参见Kammer, et al. (D. Kammer, P.W. Voorhees, “The

morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening,”*Acta Mater.* 54 (2006) 1549-1558), 其在不与本文不一致的程度上以其整体并入本文, 用于进一步表征主曲率 κ_1 和 κ_2 以及它们与孔诸如树枝状孔的表面的形状的关系。在一些实施方案中, 孔的表面的形状可以通过 κ_1/S_v 和 κ_2/S_v 来表征, 其中 S_v 是被表征的孔或多于一个孔的每单位体积的表面积。孔表面的形状可以通过本领域已知的适当技术来表征, 诸如X-射线显微断层摄影术, 其可以通过计算模拟、共聚焦显微镜、聚焦离子束扫描电子显微镜 (例如, 参见 M.Ender, J.Joos, T.Carraro, E.Ivers-Tiffée, Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography, *J.Electrochem.Soc.* 159 (2012) A972-A980), 以及由 Alkemper 和 Voorhees (J.Alkemper, P.W.Voorhees, Quantitative serial sectioning analysis, *J.Microsc.* 201 (2001) 388-394) 开发的自动连续切片技术来辅助。孔类型及其表面形状, 以及用于表征这些的技术也可以在以下中找到: S.Deville *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*, Springer International Publishing AG, 2017; D.Kammer, P.W.Voorhees, The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening, *Acta Mater.* 54 (2006) 1549-1558; D.Kammer, Three-Dimensional Analysis and Morphological Characterization of Coarsened Dendritic Microstructures, Ph.D.thesis, Northwestern University, 2006; D.Kammer, R.Mendoza, P.W.Voorhees, Cylindrical domain formation in topologically complex structures, *Scr.Mater.* 55 (2006) 17-22, doi:10.1016/J.SCRIPMAT.2006.02.027; M.Ender, J.Joos, T.Carraro, E.Ivers-Tiffée, Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography, *J.Electrochem.Soc.* 159 (2012) A972-A980; 以及 M.Glicksman, *Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts*, Springer New York, 2011; 其中的每一个在不与本文不一致的程度上通过引用并入本文。

[0097] 任何树枝状孔具有主通道和多于一个次级臂, 次级臂中的每一个与主通道流体连通。术语“臂”指的是非主通道孔/空隙部分 (section) 或树枝状孔的一部分。次级臂是树枝状孔的一部分 (它们是空隙/孔部分), 其不是主通道。在实施方案中, 主通道的特性横截面尺寸 (例如, 圆柱形主通道的直径) 大于多于一个次级臂中的每一个的横截面尺寸。在实施方案中, 主通道的总长度 (例如, 从一端到另一端的直线) 大于每一个次级臂的长度。树枝状孔的特征还在于沿着初级生长轴线延伸的主通道和沿着相应的次级生长轴线延伸的每一个次级臂, 其中初级生长轴线与树枝状孔的次级生长轴线中的每一个不同。关于树枝状孔, 术语“主通道”和“初级孔”可互换地使用, 并且意图是同义的。关于树枝状孔, 术语“次级臂”、“次级孔”和“侧腔”可互换地使用, 并且意图是同义的。在实施方案中, 多于一个树枝状孔的每一个树枝状孔的初级生长轴线平行于多于一个树枝状孔的初级生长方向或者在多于一个树枝状孔的初级生长方向的45°内、优选地在30°内、更优选地在15°内。在一些实施方案中, 树枝状孔的主通道具有圆柱形横截面形状, 使得主通道本身表现为圆柱形孔。在一些实施方案中, 树枝状孔包括类似十字或‘X’或星号的横截面形状。在一些实施方案中, 树枝状孔还包括多于一个三级臂, 每一个三级臂与树枝状孔的次级臂直接流体连通, 并且经由所述次级臂与主通道间接流体连通。优选地, 任何树枝状孔的主通道可以与相同区域的任何其他孔的主通道的主通道流体地隔离。换句话说, 优选地, 如果第一树枝状孔和第二树

枝状孔两者是冷冻铸造材料的内部结构的孔的相同区域的一部分,则任何第一树枝状孔的主通道(或“初级孔”)在内部结构内既不直接也不通过其次级臂与任何第二树枝状孔的主通道流体连通也不与次级臂流体连通。树枝状孔的孔特性包括树枝状孔类型的几何参数,该几何参数包括孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的中心到中心的距离以及侧腔的中间平面和相邻侧腔的中间平面之间的距离。在一些实施方案中,树枝状孔被表征为具有带有多于一个部分的表面,该表面具有鞍形状。在一些实施方案中,树枝状孔被表征为具有带有其中 $0 < \kappa_2 < I\kappa_1 I$ 且 $0 > \kappa_1$ 的多于一个部分、其中 $0 = \kappa_1 = \kappa_2$ 的多于一个部分、以及其中 $\kappa_2 > \kappa_1 > 0$ 的多于一个部分的表面。应当注意, $0 = \kappa_1 = \kappa_2$ 指示平坦的表面,如图34D(左)中图示的。在一些实施方案中,树枝状孔被表征为具有带有其中 $I\kappa_1 I/S_v > \kappa_2/S_v > 0$ 且 $\kappa_1/S_v < 0$ 的多于一个部分、其中 $0 = \kappa_1/S_v = \kappa_2/S_v$ 的多于一个部分、以及其中 $\kappa_2/S_v > \kappa_1/S_v > 0$ 的多于一个部分的表面。图19A、图19B、图20和图51图示出了在树枝状孔的表面的一部分处的主曲率和相对于主曲率的界面形状分布。在不与本文不一致的程度上以其整体并入本文的Kammer(D.Kammer, P.W.Voorhees, The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening, *Acta Mater.* 54(2006) 1549-1558)中,图5.23(a)示出了界面形状分布(ISD),并且图5.23(b)示出了特定位置(以红色示出),其对应于在相应的ISD中用白色边界标记的区域。在ISD中用白色边界标记的区域是三个贡献因素的结果:(1)次级臂,其大部分是圆柱形或类似圆柱形的,并且产生沿着实心圆柱体线的峰的相对对齐,(2)树枝状尖端;以及(3)结构中孤立的凸形形状,这产生峰在凸形区域中的部分定位和到ISD的凸形尾部的部分定位。在白色边界区域外部,可以观察到鞍形的区域。树枝状孔、树枝状孔中的表面形状以及用于表征这些的技术的另外的描述可以在以下中找到:D.Kammer, P.W.Voorhees, The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening, *Acta Mater.* 54(2006) 1549-1558; D.Kammer, Three-Dimensional Analysis and Morphological Characterization of Coarsened Dendritic Microstructures, Ph.D.thesis, Northwestern University, 2006; 以及D.Kammer, R.Mendoza, P.W.Voorhees, Cylindrical domain formation in topologically complex structures, *Scr. Mater.* 55(2006) 17-22; doi:10.1016/J.SCRIPMAT.2006.02.027。

[0098] 任何蜂窝状孔被表征为纵向孔。例如,蜂窝状孔可以被表征为具有主通道而没有或大体上没有次级臂的孔。在一些实施方案中,蜂窝状孔是具有椭圆形(例如圆形)横截面形状的圆柱形孔。在一些实施方案中,如果第一蜂窝状孔和第二蜂窝状孔两者是冷冻铸造材料的内部结构的孔的相同区域的一部分,则任何第一蜂窝状孔在内部结构内不与任何第二蜂窝状孔流体连通。蜂窝状孔的孔特性包括蜂窝状孔类型的几何参数,该几何参数包括孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的距离以及孔的水力直径。两个轴线之间的距离是沿着与两个轴线中的一个正交的方向测量的。在一些实施方案中,没有或大体上没有蜂窝状孔的表面被表征为具有鞍形。在一些实施方案中,没有或大体上没有蜂窝状孔的表面可以通过 $0 < \kappa_2 < I\kappa_1 I$ 且 $0 > \kappa_1$ 和 $\kappa_2 > \kappa_1 > 0$ 两者来表征。在一些实施方案中,没有或大体上没有蜂窝状孔的表面可以通过 $I\kappa_1 I/S_v > \kappa_2/S_v > 0$ 且 $\kappa_1/S_v < 0$ 和 $\kappa_2/S_v > \kappa_1/S_v > 0$ 两者来表征。在一些实施方案中,蜂窝状孔被表征为具有带有其中 $\kappa_2 > 0$ 且 $\kappa_1 = 0$ 的多于一个部分的表面。图21图示出了在蜂窝状孔的表面处的主曲率。在不与本文不一致的程度上以其整体并入本文的Kammer(D.Kammer, R.Mendoza, P.W.Voorhees, Cylindrical domain formation in

topologically complex structures, Scr. Mater. 55 (2006) 17-22; doi:10.1016/J.SCRIPMAT.2006.02.027) 中, 图示出了蜂窝样形态的3D重建(图4(b))和相应的ISD(图5), 其中在ISD图中的分布在 $\kappa_2 > 0$ 且 $\kappa_1 = 0$ 的区域中。

[0099] 任何层状孔被表征为具有平面或矩形横截面孔形状的一系列堆叠的二维板状结构。在一些实施方案中, 如果第一层状孔和第二层状孔两者是冷冻铸造材料的内部结构的孔的相同区域的一部分, 则任何第一层状孔在内部结构内不与任何第二层状孔流体连通。层状孔的孔特性包括层状孔类型的几何参数, 该几何参数包括在固体表面之间通过空隙的距离、在两个自由表面之间通过固体的距离以及两个距离的总和(被称为层状波长)。两个表面之间的距离是沿着垂直于两个表面中的一个的方向测量的。

[0100] 任何棱柱状孔被表征为具有光滑带小面的壁的纵向孔。在一些实施方案中, 如果第一棱柱状孔和第二棱柱状孔两者是冷冻铸造材料的内部结构的孔的相同区域的一部分, 则任何第一棱柱状孔在内部结构内不与任何第二棱柱状孔流体连通。

[0101] 在一些实施方案中, 内部结构可以被表征为具有多于一个区域。在具有多于一个区域的内部结构中, 每一个区域包括多于一个孔, 所述孔具有至少一种与每一个其他区域的多于一个孔的相应的孔特性不同的孔特性。每一个区域与至少一个其他区域流体连通。例如, 每一个区域的多于一个孔与至少一个其他区域的多于一个孔流体连通。在一些实施方案中, 每一个区域不与任何其他区域重叠, 但是每一个区域与内部结构的至少一个其他区域物理接触。例如, 每一个区域的物理边界不与任何其他区域的物理边界重叠, 但是每一个区域的至少一个边界与内部结构的至少一个其他区域的至少一个边界物理接触。任选地, 区域中孔的初级生长方向垂直于该区域的边界或其一部分或切线。内部结构还可以仅具有单个区域, 使得所有或大体上的内部结构对应于单个区域。

[0102] 包括至少两个通向材料的边缘或外部表面的开口并且在至少两个开口之间形成通过材料的内部结构的连续通道的孔可以被表征为连续的通孔。例如, 具有两端(诸如一端在材料系统的底部表面处, 并且另一端在材料系统的相对顶部表面处)并且在两端之间形成连续通道(并且因此通过材料系统)的蜂窝状孔可以被表征为连续的通孔。类似地, 例如, 具有带有两端(诸如一端在材料的底部表面处, 并且另一端在材料的相对顶部表面处)的主通道并且在两端之间形成连续通道(并且因此通过材料系统)的树枝状孔可以被表征为连续的通孔。在内部结构的边缘或外部表面处仅具有一个端部开口的孔可以被表征为开放孔, 但不一定是连续的通孔。在另一方面, 其内部体积被完全地限制在内部结构的边界内, 而不在材料的一个或至少两个边缘处形成通道的孔可以被表征为封闭的孔。在一些实施方案中, 随机泡沫包括封闭的孔或大体上由封闭的孔形成。

[0103] 术语“尺寸特性”指的是与孔或颗粒的尺寸属性直接或间接相关的孔或颗粒的性质或一组性质。根据一些实施方案, 尺寸特性对应于被检测的孔或一个或多个颗粒(particle(s))的凭经验导出的尺寸特性, 诸如基于来自可以用于确定孔尺寸或颗粒尺寸的任何技术或仪器的数据、由该数据确定的或对应于该数据的尺寸特性, 所述技术或仪器诸如电子显微镜(例如, 对于颗粒或孔; 例如, SEM和TEM)、压汞孔隙率法(例如, 对于孔)、或光散射技术(例如, 对于颗粒; 例如, DLS)。例如, 关于颗粒, 尺寸特性可以对应于球形颗粒, 该球形颗粒呈现出与被检测的一个或多个颗粒相似或大体上相同的性质, 诸如空气动力学性质、水动力学性质、光学性质和/或电学性质。根据一些实施方案, 尺寸特性对应于物理尺

寸,诸如长度、宽度、厚度或直径。孔的尺寸特性包括长度、宽度、直径、表面积、几何参数或孔中的空隙体积。多于一个孔可以通过平均尺寸特性来表征,诸如多于一个孔中的每一个孔的相应尺寸特性的凭经验导出的数值平均值。例如,孔可以是纵向孔。纵向孔是其长度比其直径(或者,例如,如果直径不是合适的特性,则比其空隙体积的宽度)大至少20%的孔。例如,蜂窝状孔和树枝状孔是纵向孔。

[0104] 材料可以呈膜的形式。术语“材料系统”可以用于指的是具有形状的材料,诸如物体或元件,诸如膜。材料可以具有内部结构,该内部结构可以是多孔的。例如,材料可以呈具有多孔内部结构的膜的形式,使得膜可以用于流体混合物的分离或过滤。

[0105] 确定性的内部结构被定制设计为可用于特定应用,其中特定应用需要内部结构的一种或更多种特征或性质或者受益于内部结构的一种或更多种特征或性质。术语“确定性”指的是通过至少一种确定性特征或性质表征的内部结构,该至少一种确定性特征或性质被预测和控制为与至少一种预先确定的特征或性质大体上相等。至少一种特征或性质包括但不限于孔隙率、孔类型、区域(或其方面,诸如区域尺寸和区域中的孔类型)、尺寸特性(平均尺寸特性;包括但不限于长度、宽度、直径或横截面尺寸)、初级生长方向、初级生长轴线、次级生长轴线、主通道体积与次级臂体积的比率、一个或多个几何参数(geometrical parameter(s))、其他孔特性、均匀性或这些的任何组合。“预先确定的”特征或性质或其值是如在内部结构的形成之前所确定的或选择的特征或性质。如此处所使用的,“大体上相等”指的是至少一种特征或性质等于至少一种预先确定的特征或性质或者在至少一种预先确定的特征或性质的30%内、优选地在20%内、更优选地在10%内、更优选地在5%内、更优选地在1%内、或更优选地在0.1%内。用于形成具有确定性内部结构的冷冻铸造材料的方法的工艺条件和参数基于至少一种预先确定的特征或性质来选择,所述工艺条件和参数包括但不限于冷冻锋面速度、温度梯度和溶剂。因此,确定性的内部结构被形成为具有至少一种预先确定的特征或性质,使得确定性的内部结构具有相应的至少一种确定性的特征或性质。例如,确定性的内部结构是这样的结构,对于所述结构,基于至少一种预先确定的特征或性质来选择冷冻锋面速度和温度梯度,以产生相应的大体上相等的至少一种确定性的特征或性质,因此导致确定性的内部结构。在某些实施方案中,确定性的内部结构通过确定性的孔类型、确定性的初级生长方向和至少一个确定性的平均尺寸特性来表征。在说明性的实例中,确定性的内部结构具有树枝状孔,该树枝状孔通过在预先确定的初级生长方向的20%内的平均初级生长方向来表征。在说明性的实例中,确定性的内部结构具有树枝状孔(例如,多于一个第一孔),该树枝状孔(例如,多于一个第一孔)通过在相应孔的预先确定的平均主通道直径(例如, $15\mu\text{m} \pm 20\%$) 的20%内的平均主通道直径来表征。在说明性的实例中,确定性的内部结构被预先确定为具有两个区域,第一区域具有树枝状孔并且第二区域具有蜂窝状孔,其中内部结构中75%的孔体积对应于第一区域的树枝状孔,并且内部结构中25%的孔体积对应于第二区域的蜂窝状孔,并且材料形成被控制为使得所得到的确定性内部结构的孔体积为75%树枝状孔体积(或60%至90%;即,在预先确定的值的20%内)和25%蜂窝状孔体积(或20%至30%;即,在预先确定的值的20%内)。在说明性的实例中,确定性的内部结构具有两个区域,每一个区域具有树枝状孔,该树枝状孔通过在相应区域的预先确定的初级生长方向的20%内的平均初级生长方向来表征。在说明性的实例中,确定性的内部结构具有树枝状孔(例如,多于一个第一孔),该树枝状孔(例如,多于一个第一孔)

通过在预先确定的初级孔分数的20%内的初级孔分数来表征。在说明性的实例中，确定性的内部结构具有孔(例如，多于一个第一孔)，该孔(例如，多于一个第一孔)通过在预先确定的平均纵向长度的20%内的平均纵向长度来表征。确定性的内部结构不包括随机结构，诸如随机/随机泡沫(random/stochastic foam)。

[0106] 如本文中关于冷冻铸造材料的内部结构所使用的，术语“均匀性”指的是内部结构的多于一个孔的均匀性。具有均匀性的内部结构具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种，并且优选地，对于某些材料，具有均匀性的内部结构呈现出形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的每一种。术语“形态均匀性”指的是内部结构的孔在孔类型方面具有均匀性。具有形态均匀性的多于一个孔通过以下来表征：多于一个孔中的至少80%的孔、优选地至少90%并且更优选地每一个孔具有相同的孔类型(例如，树枝状、蜂窝状、层状或棱柱状)。术语“方向均匀性”指的是内部结构的孔在共同方向方面具有均匀性，该共同方向可以是孔的初级生长方向或共同取向的方向，诸如孔的纵向方向。具有方向均匀性的多于一个孔通过以下来表征：至少80%的孔、优选地至少90%的孔具有共同方向，诸如孔的初级生长方向或共同取向的方向，诸如孔的纵向方向，该共同方向与(多于一个孔的)平均初级生长方向相差小于30°、优选地小于15°、更优选地小于10°。术语“几何均匀性”指的是内部结构的孔在其尺寸特性方面具有均匀性。具有几何均匀性的多于一个孔通过以下来表征：至少80%的孔、优选地至少90%的孔具有至少一个尺寸特性，该至少一个尺寸特性与(多于一个孔的)相应的至少一个尺寸特性的平均值相差小于50%、优选地小于30%、更优选地小于20%。示例性的尺寸特性包括横截面尺寸(例如，孔的水力直径)、长度以及一个或更多个几何参数。如上文所提到的，树枝状孔的几何参数包括孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的中心到中心的距离以及侧腔的中间平面和相邻侧腔的中间平面之间的距离；蜂窝状孔的几何参数包括孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的距离以及孔的水力直径；并且层状孔的几何参数包括在固体表面之间通过空隙的距离、在两个自由表面之间通过固体的距离以及两个距离的总和(被称为层状波长)。作为说明性的实例，呈现出几何均匀性的多于一个树枝状孔通过以下来表征：至少80%的树枝状孔各自具有(分别)与(i)孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的平均中心到中心距离，以及(ii)侧腔的中间平面和相邻侧腔的中间平面之间的平均距离相差小于30%的(i)孔的中心轴线和相邻孔的中心轴线之间的中心到中心的距离，以及(ii)侧腔的中间平面和相邻侧腔的中间平面之间的距离，其中该平均值是关于所表征的多于一个孔的所有孔的平均值。如本文所使用的，本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构优选地，但不必要地在内部结构的体积的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、进一步更优选地至少95%内具有均匀性。如本文所使用的，本文公开的任何冷冻铸造材料的本文公开的任何内部结构优选地，但不必要地在内部结构的体积的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、进一步更优选地至少95%内具有均匀性，其中内部结构的体积为优选地至少10mm³、更优选地至少50mm³并且进一步更优选地至少100mm³。均匀性可以使用探测孔结构的相关特性(例如，相关长度尺度)的常规显微照片的统计分析、通过诸如扫描电子显微镜(SEM)的成像技术或通过诸如X-射线(显微)断层摄影术的三维成像技术来确定。

[0107] 术语“溶剂”指的是具有明确界定的熔融温度(T_m)和发生在20℃的温度范围内的熔融转变的化学物质。在本文描述的组合物和材料中，溶剂在其液相中用于溶剂化(溶解)

或以其他方式引起在其中分散材料(“分散的物质”),包括但不限于陶瓷粉末、胶体纳米晶体、其他胶体颗粒、玻璃粉末、金属、预陶瓷聚合物、单体、胶束、盐或这些的组合。在这些方面中,溶剂是大体上纯的物质,其包含10%或更少的一种或更多种共溶剂,其中共溶剂在其液态中与溶剂可混溶,并且适于使用在冷冻铸造工艺期间去除溶剂的相同工艺来去除(例如,升华或提取)。T_m的值可以通过扫描量热法被测量为观察到在熔融期间的最大放热速率的温度。对于一些实施方案,明确界定的熔融温度指的是当加热速率从10°C/min改变到20°C/min时偏移小于2°C的温度,其中两个所测量的值之间的差异足够小,使得两个值中的任一个或两个值的平均值将足以使得技术人员能够识别产生期望的冷冻铸造结构的加工条件。熔融转变的开始和熔融转变的结束是热流偏离基线的值为在熔融峰处观察到的最大热流的10%的温度。当以小于或等于20°C的加热速率测量时,用于一些实施方案的溶剂可以在熔融的开始和结束之间具有小于20°C的差异。如本文所使用的溶剂是适合于冷冻铸造的溶剂。例如,在冷冻铸造期间,溶剂的结晶排斥溶解的物质和分散的物质。溶剂的结晶产生富含溶解的物质和分散的物质的区域,之后结晶溶剂通过升华被直接去除到气相中,其中通过已知方法中的一种使所得到的空隙成为永久性的,以转化富含物质的区域,所述物质可以变得并入到或转化到冷冻铸造多孔材料的孔壁的材料中。示例性的溶剂包括但不限于环己烷、环辛烯、叔丁醇、二噁烷、碳酸二甲酯、对二甲苯、苡烯、环己醇、水、1-辛醇、2-乙基己醇以及这些的任何组合。溶剂也可以被称为“分散介质”

[0108] 术语“分散体”指的是均匀的液体混合物。在分散体的上下文中,术语“均匀的”指的是肉眼看起来均匀的液体混合物。相比之下,非均匀的液体混合物包括从液体混合物中沉淀的或悬浮在液体混合物中并且足够大以在液体混合物中通过肉眼明显地可识别的颗粒。非均匀的液体混合物包括例如沉降的颗粒和/或沉降颗粒。术语“分散体”广泛地意图包括溶液和分散体,诸如胶体,它们不是非均匀的液体混合物。如本文所使用的,分散体可以是液体混合物的瞬时状态,诸如动力学稳定但热力学不稳定的混合物。例如,一些非均匀的液体混合物可能被扰动(例如,声处理),导致大颗粒的暂时分散或溶解,产生肉眼看起来均匀的液体混合物,但是其中所述液体混合物在一段时间之后可以返回到非均匀状态。根据某些实施方案,当液体混合物处于作为“分散体”的状态时,液体混合物可以被用于形成冷冻铸造材料的液体制剂。例如,乳状物(milk)可以被表征为分散体。例如,分散体可以包括分子稳定的分散的物质。例如,分散在分散体中的物质可以是分散的固体和/或溶解的离子。分散体中的示例性的分散的物质包括但不限于陶瓷粉末、预陶瓷聚合物、胶体物质、胶束、盐以及这些的任何组合。形成内部结构的孔壁的分散的物质,诸如预陶瓷聚合物,可以被称为“材料前体”。

[0109] 如本文所使用的,术语“流体连通”指的是两个或更多个孔的构型,使得流体(例如气体或液体)能够从一个孔运输、流动和/或扩散到另一个孔,而没有不利地影响每一个孔或具有所述孔的材料的功能性。在一些实施方案中,孔可以经由一个或更多个中间孔(intervening pore)彼此流体连通。孔可以是直接流体连通的,其中流体能够直接地从一个孔移动到另一个孔。彼此流体连通的孔可以是间接流体连通的,其中流体能够经由一个或更多个物理地分离组分的中间孔间接地从一个孔运输到另一个孔。术语“流体连通”可以用于描述内部结构的两个或更多个区域,诸如当来自一个区域的一个或更多个孔与另一个区域的一个或更多个孔流体连通时,两个区域是流体连通的。

[0110] 术语“从结晶的或结晶化的溶剂中排除”可以描述在包括溶剂和分散在其中的化学物质的液体制剂的冷冻期间材料的内部结构或其孔的形成。在该上下文中,术语“排除”可以与“排斥(rejection)”可互换地使用。结晶化的和/或结晶的溶剂可以排除或排斥分散在其中的物质。排除工艺可以包括适当的物理和/或化学相分离工艺的任何组合,包括但不限于从结晶化的和/或结晶的溶剂中沉淀分散的固体,以及本领域中已知的从晶体中排除杂质的工艺。例如,术语“从结晶的或结晶化的溶剂中排除”排除了诸如小滴(droplet)的成核和生长(例如,对于泡沫)和表面活性剂模板化(例如,对于沸石)的工艺。

[0111] 术语“方向性”指的是可以被描述为在一个方向上延伸的孔的特性。例如,具有方向性的孔的特征可以在于具有初级生长方向。术语“初级生长方向”指的是定向孔或纵向孔延伸的方向。孔的初级生长方向是其初级生长轴线(其纵向轴线)的方向。在蜂窝状孔和树枝状孔中,可以通过观察或测量主孔的轴向方向来确定初级生长方向。在棱柱状孔中,可以通过观察或测量棱柱的长轴线来确定初级生长方向。我们不能观察到轴线的取向的唯一情况是垂直于内表面的取向被用于表征方向均匀性的层状情况。例如,多于一个平行的纵向孔,诸如蜂窝状孔或树枝状孔,可以具有相同的初级生长方向但是具有独特的初级生长轴线(例如,初级生长轴线具有相同的方向,但是每一个轴线在物理空间中相对于另一个轴线是换位的)。换句话说,具有相同的初级生长方向的两个孔是它们具有平行的初级生长轴线的指示。各向同性孔和随机泡沫的孔不具有初级生长方向或初级生长轴线。如早前所提到的,树枝状孔包括次级臂,其中每一个次级臂通过其自身的次级生长轴线来特征。在一些实施方案中,树枝状孔还可以包括更高阶的臂,诸如三级臂。通常,术语“方向性”指的是总体或平均孔构型,诸如树枝状孔的主通道(而不是其次级臂的主通道)的总体或平均孔构型。在一些实施方案中,孔的初级生长轴线可以被表征为最佳拟合的直线,以其整体代表孔的几何形状/构型。具有方向性的孔是各向异性孔。例如,初级生长方向和初级生长轴线可以从探测孔结构的相关长度尺度的常规显微照片、从诸如扫描电子显微镜(SEM)的成像技术或从诸如X-射线(显微)断层摄影术的三维成像技术确定。

[0112] 如本文所使用的,术语“微观”指的是在500nm至1mm的范围内的横截面尺寸,这样的微观颗粒、微观孔或微观流体路径具有在500nm至1mm的范围内的横截面尺寸。例如,微观流体路径指的是诸如通过一个或更多个孔的路径,其中路径的大体上所有部分具有在500nm至1mm的范围内的横截面尺寸。例如,流过具有1nm的横截面尺寸的通道或孔的流体的部分不对应于微观流体路径。例如,流过具有1 μ m的横截面尺寸的孔的流体的部分确实对应于微观流体路径或其一部分。

[0113] 术语“定向冷冻”指的是不是各向同性的冷冻工艺,诸如冷冻溶剂。例如,定向冷冻对应于沿着单一方向(单向冷冻)或多达几个方向移动的冷冻锋面。例如,冷冻可以在表面(例如冷表面)处开始,并且在大体垂直于表面的方向上进行。例如,表面可以是平面的或曲面的。在一些实施方案中,孔的初级生长方向大体上等于定向冷冻开始的表面处的法线。

[0114] 术语“预陶瓷聚合物”指的是当热处理诸如但不限于烧结或热解时,可以化学转化(例如,化学分解)成陶瓷材料的聚合物。例如,预陶瓷聚合物在Colombo,等人(P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, G.D.Soraru, “Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics,” J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1805-1837)中描述,其通过引用并入本文。例如,使用热解,如果在氨(NH₃)的存在下进行热处理,则聚铝碳硅烷可以

被转化成 SiAlCO 或被转化成 SiAlON 。例如,聚钛碳硅烷可以被转化成 SiTiCO 。例如,聚[(甲基氨基)硼吡嗪]和聚环三硼氮可以被转化成氮化硼。例如,聚亚氨基铝烷可以被转化成氮化铝。

[0115] 术语“热处理”通常指的是将材料暴露于高温。示例性的热处理工艺包括烧结、热解和高温退火。例如,热解可以指的是 400°C 至 1400°C 的温度处理范围。例如,高温退火可以指的是 1000°C 至 2000°C 的温度处理范围。例如,陶瓷材料可以在对应于高温退火的温度范围内经历结晶。例如,材料可以首先被热解以形成陶瓷,并且然后在高温退火条件下结晶。热处理可以在所选择的气体气氛下进行,该气体气氛被选择以诱导和/或防止某些化学反应(例如,并入 O 但不并入 N ,或者并入 N 但不并入 O)。例如,参见Mera,等人(G.Mera, E.Ionescu, “Silicon-Containing Preceramic Polymers,” in: *Encycl.Polym.Sci.Technol.*, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013. doi: 10.1002/0471440264.pst591), 其通过引入并入本文,用于热处理和陶瓷材料的进一步讨论。

[0116] 术语“各向同性”指的是在所有方向上呈现出大体上相等的物理性质和结构。例如,球形孔是各向同性孔。

[0117] 术语“冷冻锋面速度”指的是冷冻的固体和液体溶液/悬浮液之间的界面从冷冻开始/成核的表面或界面(例如,基板或冷源)移开的速率,如可以光学地测量的。

[0118] 术语“渗透率”是材料(或其结构)允许液体穿过其中的程度。

[0119] “液相线温度”是溶剂和任何溶解的成分或悬浮的分散的成分的混合物完全不含溶剂晶体的最低温度。“固相线温度”是溶剂和任何溶解的成分或悬浮的分散的成分的混合物保持最大结晶溶剂含量并且未观察到液体溶剂的最高温度。

[0120] 在实施方案中,本发明的组合物或化合物,诸如合金或合金的前体,被分离或大体上纯化。在实施方案中,分离的或纯化的化合物被至少部分地分离或大体上纯化,如本领域将理解的。在实施方案中,本发明的大体上纯化的组合物、化合物或制剂具有95%纯的、任选地对于一些应用99%纯的、任选地对于一些应用99.9%纯的、任选地对于一些应用99.99%纯的并且任选地对于一些应用99.999%纯的化学纯度。

[0121] 发明详述

[0122] 在以下描述中,阐述了本发明的装置、装置部件和方法的许多具体细节,以便提供对本发明的精确本质的透彻解释。然而,对本领域技术人员将明显的是,本发明可以在没有这些具体细节的情况下被实践。

[0123] 重要的是应注意,如本文所公开的确定或使用孔结构稳定性图来确定性地预测和形成膜材料的方法不被常规地实现。某些用于形成冷冻铸造材料的常规方法可以被概括为每种溶剂一种形态。换句话说,常规方法限于选择溶剂以获得特定的孔类型。然而,本文公开的材料、制剂和方法提供更通用的方法,其中即使不改变溶剂也可以获得多个孔特性,而不仅仅是孔类型。如本文所公开的,这可以通过基于本文公开的孔结构稳定性图确定温度梯度和冷冻锋面速度来实现。此外,双区域结构可以例如通过例如基于孔结构稳定性图改变冷冻铸造条件(温度梯度和/或冷冻锋面速度),以在冷冻铸造工艺期间改变孔特性并且因此终止一个区域并形成第二区域来获得。在另一方面,每种溶剂一种形态的常规方法与形成双区域结构不相容。常规方法也不能产生具有本文公开的均匀性程度的材料。本发明

可以通过以下非限制性实施例来进一步理解。

[0124] 实施例1:用于基于尺寸的过滤的冷冻铸造陶瓷膜

[0125] 背景:从复杂溶液中隔离靶颗粒是许多领域中的必要步骤。用于隔离感兴趣的颗粒的方法可以被分为外在机制和内在机制。用特定的化学功能性或磁性特征标记感兴趣的颗粒是外在机制的实例。虽然外在机制通常包括依赖于对复杂溶液的组成的预知的困难的制备步骤,但是内在机制仅依赖于对期望的颗粒的理解。可以用于分离的固有特性的实例是颗粒的可变形性、极化性和尺寸。

[0126] 尺寸是特别有吸引力的,因为在文献中存在先前的工作证明在容易组装的装置中的这样的分离。在由Faridi等人的工作中,研究人员证明了使用富含聚合物的流体的惯性聚焦从血液中去掉红细胞以隔离出感兴趣的病原体[1]。不幸的是,这种方法被限于缓慢的流量,并且不容易被放大成模块化单元,因此,它可以处理的溶液的量是有限的。另一种根据尺寸分离颗粒的方法在Hur等人的工作中被证明[2]。在该工作中,颗粒通过作为流量的函数的作用在颗粒上的净力差来分离。通过使用沿直线通道排列成行的腔,较大的颗粒被拉入腔中,并且被由流体流动产生的微涡流捕获。较小的颗粒能够逸出腔,并且被载流体冲下装置。使用微涡流来捕获较大的颗粒允许使用较高的流量,并且该装置容易被调节。尽管有这些优点,但是该装置具有~50%的低捕获效率和随着尺寸减小捕获颗粒的降低的能力。

[0127] 为了捕获小尺寸的颗粒,直线通道中的流速需要是缓慢的,使得小颗粒具有足够的时间以在腔内扩散用于捕集。这促进具有大量孔和腔的膜的开发,这些孔和腔的尺寸是可定制的以捕获靶颗粒,同时实现高的体积通量。

[0128] 概述:本文公开了经由冷冻铸造开发具有可定制的树枝状孔的膜。溶剂的结晶可以与分散的物质诸如胶体物质、预聚物或这些的组合结合使用。在一些实施方案中,结晶溶剂在胶体物质和/或聚合物转化成膜的最终固体材料之前通过升华(冻干)去除。在其他实施方案中,结晶溶剂可以在胶体物质和/或聚合物转化成膜的最终固体材料时存在。分散的物质,诸如胶体物质,可以选自陶瓷或金属或这些的组合,它们通过烧制被转化以产生陶瓷或金属膜。聚合物可以是预陶瓷聚合物,该预陶瓷聚合物在烧制后产生陶瓷。可选择地,聚合物可以通过玻璃化、结晶、物理交联或共价交联来凝固。以这种方式,溶剂的树枝状结晶可以用于模板化作为金属、陶瓷或聚合物的膜。

[0129] 本发明首先使用预陶瓷聚合物的溶液的冷冻铸造以制造陶瓷膜来证明。本发明可以以类似的方式应用于陶瓷粉末的悬浮液[3]。在预陶瓷聚合物的冷冻铸造中,预陶瓷聚合物溶液被定向地冷冻,使得预陶瓷聚合物和溶剂晶体之间的相分离在例如通过升华去除溶剂晶体之后产生树枝状孔。本实施例集中于产生树枝状孔,该树枝状孔具有初级孔(由初级枝晶模板化)和次级臂(由次级枝晶臂模板化)。冷冻锋面速度已经被用作改变孔径的手段[4]。冷冻锋面速度可以通过控制冷表面的温度来调节。进而,树枝状结构的控制提供了改变孔形态的新机会。

[0130] 在本发明中,从顶部和底部两者控制溶液温度,以改变冷冻锋面速度和温度梯度。这不仅使得能够控制主通道和侧腔直径,而且还使得能够控制侧腔长度。由于主通道和侧腔流场取决于它们的尺寸,因此操纵这些参数的能力在制造允许大颗粒穿过主通道同时选择性地将小颗粒捕集在侧孔中的膜中是至关重要的[5]。

[0131] 上文描述的膜将用于基于尺寸和与非官能化的表面或官能化的表面的相互作用来隔离感兴趣的颗粒。陶瓷膜树枝状结构(在这种情况下为SiOC)的前面提及的可调参数结合体积流量的控制允许预先确定的保留时间和流动概况。感兴趣的颗粒扩散到侧腔中所需的时间量将指导保留时间的选择。在侧腔内,流速被显著降低,增加期望的颗粒与官能化的膜结合的可能性。随着靶颗粒结合到膜表面,不想要的颗粒可以通过操纵流量来去除。

[0132] 更具体地,本发明可以用于从复杂溶液(诸如血液、有机肉汤等)中隔离出感兴趣的颗粒(诸如细菌、癌细胞、蛋白质等)。说明性的实例是从败血症患者的血液中分离细菌(图26C、图26D)。患者存活率与鉴定感染性细菌所需的时间负相关(图22)。使用陶瓷膜,预先确定的关系将提供必要的流量,以使细菌捕获效率最大化。膜的官能化的表面将病原体固定在侧腔内。侧腔内的细菌捕获既减少在鉴定期间待处理的样品体积又增加捕获效率。

[0133] 描述:冷冻铸造陶瓷膜可以通过以下程序来制备。即使它是用具体实施方案描述的,但其不意图限制本发明的范围。本公开内容涵盖任何适于制造具有树枝状孔的膜的冷冻铸造工艺。

[0134] 预陶瓷聚合物溶液通过将可商购的聚甲基硅氧烷溶解在环己烷中来制备。然后所得到的溶液被定向冷冻,同时保持冷冻锋面速度和温度梯度近似恒定。然后冷冻的样品在冷冻干燥器中升华,以完全去除溶剂,留下树枝状聚甲基硅氧烷膜。然后该膜被热解并且转化成SiOC(图24)。图1是冷冻铸造膜的SEM图像,描绘了主通道和侧腔的树枝状性质。控制温度梯度的功效在图2中通过由压汞孔隙率法测量的孔径分布来证明。在 $\sim 20\mu\text{m}$ 和 $\sim 13\mu\text{m}$ 处的峰分别对应于初级孔和次级臂。假设主要的初级孔和次级孔在形状上是圆柱形的,对于用温度梯度控制制备的膜,在 $\sim 13\mu\text{m}$ 处增量侵入峰的减小以及因此孔隙率分数的减小指示侧腔长度的减小。然而,对于两种条件,初级臂孔分布和次级臂孔分布的平均值几乎保持不变。因此,本文公开的方法能够通过控制冷冻锋面速度和温度梯度来改变侧腔长度,而不改变初级孔直径和次级孔直径。

[0135] 此处提供了一种用于用聚乙二醇(PEG)使SiOC膜官能化的方案。该描述仅意味着作为示例性的表述方式,并且不意味着限制本发明的范围。本发明将涵盖从复杂溶液中捕获颗粒所需的任何数目的SiOC膜表面官能化。

[0136] 由于SiOC具有被游离碳包裹的二氧化硅纳米畴[6],因此SiOC膜首先用NaOH处理以激活二氧化硅纳米畴的顶层并形成表面硅烷醇基团。接下来将该膜用HCl处理以中和剩余的羟基基团,并且然后用水冲洗。然后将该膜用3(氨基丙基)三甲氧基硅烷处理,导致具有可用的胺的氨基硅烷层。然后将该胺用聚乙二醇二丙烯酸酯官能化。然后将官能化的膜用溶剂洗涤以去除未反应的反应物。

[0137] 可选择的官能度可以通过使用N,N'-羰基二咪唑(CDI)以进一步使来自上文的氨基硅烷层的胺官能化来实现。一旦CDI已经与可用的胺反应,pH5的壳聚糖在水中的溶液可以被添加到膜中。一旦CDI中间体和壳聚糖之间的反应已经完成,未反应的分子可以通过在3-5的pH用水洗涤来去除。这提供了表面结合的分子,该分子将与流过膜的流体内的带电荷的分子/颗粒静电地相互作用。可以容易地看到的,代替添加壳聚糖,任何数目的氨基酸可以使用该反应方案被添加到膜中,以允许另外的官能度。(Side reactions in Peptide synthesis, Ch.5-Side reactions upon amino acid/peptide carboxyl activation, Yi Yang, 2016)。

[0138] 另一个任选的官能化方案是添加催化活性的Pt/Pd纳米颗粒。纳米颗粒可以使用由Mandal等人[Chem.Mater.2004,16,19]描述的方法来制备。在典型的实验中,在室温,将100mL的10⁻⁴M的氯铂酸(H₂PtCl₆)和硝酸钯中的每一种的浓的水溶液单独地通过0.01g的硼氢化钠(NaBH₄)还原,以产生黑褐色的溶液,这指示Pt和Pd纳米颗粒的形成。一旦形成纳米颗粒,它们可以经由与胺的相互作用被固定至膜表面(使用上文描述的方法制备)。

[0139] 为了在分离工艺中使用膜,存在必须被确定的若干个变量:处理时间、颗粒尺寸、颗粒表面官能度和捕获效率。取决于所确定的变量,操作者具有他们可以调整的以下参数:流量、流动类型、膜形态和膜表面官能度。如上文所描述的,除了膜形态之外,流动概况还取决于操作流量。流动概况可以用于确定复杂溶液在膜中的保留时间,这提供了感兴趣的颗粒必须扩散到侧孔中的最大时间。跨过膜的流动的方向性(死端或错流)影响膜的阻塞以及获得高捕获效率所需的通过次数。除了期望的颗粒的改进的捕获和保留之外,膜表面官能度还提供了溶液中混杂的颗粒的非特异性结合的减少。下文呈现了探测这些参数之间的关系示例性程序和结果。

[0140] 若干种膜的分离特性使用包括悬浮在水甘油中的10 μ m颗粒和2 μ m颗粒的简单悬浮液来探测。操作条件和颗粒分离之间的关系通过分析“滤液”溶液中特定颗粒的数密度(number density)来研究。图3呈现了使用两种不同的膜形态对颗粒“过滤”的比较。如所描绘的,与在没有温度梯度控制的情况下制备的膜相比,在用温度梯度控制制备的膜中较大数目的主通道孔(在图2中由20 μ m处的较大峰值指示)导致10 μ m颗粒的渗透的增加。

[0141] 膜中的流动概况以及因此的颗粒分离还可以通过操纵操作流量来控制。考虑到在没有温度梯度控制的情况下制备的膜,可以看到通过将流量从750 μ L/min改变到50 μ L/min,2微米颗粒的渗透减少了25%(图3)。另外的减少可以通过优化流量和对膜形态进行修改来获得。此外,流动概况可以通过操纵膜表面的官能化来改变。如图4中所证明的,用PEG使膜表面官能化一如上文所描述的一显著地增加10微米颗粒的渗透,而对2微米颗粒不具有明显的影响。膜形态、流量、颗粒保留和表面改性之间的关系将在对于给定的分离工艺选择适当的膜微结构和官能化中提供关键指导。

[0142] 对应于实施例1的参考文献

[0143] [1]Faridi,M.A.;Ramachandraiah,H.;Banerjee,I.;Ardabili,S.;Zelenin,S.;Russom,A.Elasto-Inertial Microfluidics for Bacteria Separation from Whole Blood for Sepsis Diagnostics.J.Nanobiotechnology 2017,15(1),3。

[0144] [2]Hur,S.C.;Mach,A.J.;Di Carlo,D.High-Throughput Size-Based Rare Cell Enrichment Using Microscale Vortices.Biomicrofluidics 2011,5(2),1-10。

[0145] [3]Naviroj,M.;Voorhees,P.W.;Faber,K.T.Suspension-and Solution-Based Freeze Casting for Porous Ceramics.J.Mater.Res.2017,32(17),3372-3382。

[0146] [4]Naviroj,M.Silicon-based Porous Ceramics via Freeze Casting of Preceramic Polymers,Ph.D.Dissertation,Northwestern University,2017。

[0147] [5]O'Brien,V.Closed Streamlines Associated with Channel Flow over a Cavity.Phys.Fluids 1972,15(12),2089-2097。

[0148] [6]Saha,A.;Raj,R.;Williamson,D.L.A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiC₀.J.Am.Ceram.Soc.2006,89(7),2188-2195。

[0149] 实施例2:经由梯度控制的冷冻铸造的稳健的蜂窝状形状记忆陶瓷

[0150] 形状记忆陶瓷由于其高比强度、高延展性和在恶劣环境中的惰性的独特性质而为如驱动和能量阻尼的应用提供了前景。迄今为止,陶瓷中的形状记忆行为限于微米/亚微米尺度的柱状物(pillars)和颗粒,以规避在块状多晶样品中容易发生的转变诱导的断裂的长期存在的问题。因此,挑战在于块状陶瓷中的形状记忆性质的实现,这需要仔细设计局部地模拟柱状物结构的三维结构。在该工作中,证明了通过梯度控制的冷冻铸造方法,可以制造具有薄且定向地对齐的壁的蜂窝样的蜂窝状结构,以促进在压缩下的马氏体转变而不断裂。通过该方法,稳健的块状形状记忆陶瓷已经在25MPa的压缩应力和多达7.5%的应变下在高度多孔的结构中被证明。

[0151] 如衍生自基于氧化锆的陶瓷中的可逆马氏体转变的形状记忆效应^[1-3]最近已经在微米/亚微米尺度的柱状物和颗粒中被报告,^[4]该柱状物和颗粒通过以下来表征:它们的具有显著变形和完全恢复的独特的伪弹性行为。^[5]尽管形状记忆性质在如驱动和能量阻尼的应用中的有前景的潜力,^[6]但是发现形状记忆性质限于小体积以适应沿着晶界的错配应力。^[7]相应的块状陶瓷在显著的形状变形之前经历过早断裂。^[8]尽管微米尺度尺寸便于阐明材料行为的基本原理,^[9]但是对于将这样的形状记忆性质转化为对于实际应用的合意的三维本体形式仍然存在挑战。因此,解决这一挑战涉及局部地模拟寡晶柱状物的特性特征的合适的本体结构的设计以及实现这样的结构的适当的制造方法的开发。一种涉及呈粒状形式的颗粒(其中每一个颗粒充当转化位点)的放大的方法已经被证明在伪体积尺度展示高能量阻尼能力中是有效的。^[10]可选择地,具有薄的寡晶壁的一体式多孔泡沫已经被报告,示出显著体积分数的多孔材料(>60%)可以在所施加的应力下经历马氏体转变。^[11]这些研究激发了这样的概念,即具有寡晶特征的高比表面积在晶粒的马氏体转变以及本体形式结构中的相关的大变形期间适应应力。^[12]然而,形状记忆陶瓷的全部潜力通过以下来表征:它们在高机械应力的大的可恢复应变的独特性质,这在前面提及的研究中是不存在的。我们提出它的实现依赖于具有以下性质的合意的三维几何形状:1)与微米尺度柱状物相当的均匀特征尺寸,用于使转变事件在结构中均匀发生;^[13]2)特定的蜂窝状构型,其可以将所施加的单轴力分解成均匀的压缩应力,以触发马氏体转变而不引入拉伸应力或弯曲应力;^[14]以及3)足够的强度,以在达到断裂应力之前经受住大的压缩变形应力。^[9]

[0152] 在该实施例中公开的方法是开发具有定向地对齐的蜂窝样的蜂窝状多孔结构的基于氧化锆的陶瓷,该多孔结构通过由梯度控制的冷冻铸造提供的结构可调性提供。冷冻铸造利用凝固的溶剂晶体作为牺牲模板;高度多孔的结构在溶剂的升华之后产生。^[15-19]在凝固期间形成的晶体微结构受组分过冷控制,组分过冷通过由于平面的生长锋面的破裂而导致的界面不稳定性来确定。^[20]实验上,微结构通过冷冻锋面速度和温度梯度是可调的,如图5A中示出的。树状(图5B)或层状的树枝状结构通常形成并代表不稳定界面的完全演化的最终状态。^[21]然而,蜂窝结构(cell structure)(图5C)代表具有平滑定向特征而没有次级枝晶臂的较少扰动的界面。蜂窝结构可以被认为是稳定的平面锋面和枝晶之间的中间结构。^[22,23]因此,蜂窝结构在孔结构稳定性图上跨越狭窄区域(图5A),并且只能在低冷冻锋面速度和高温度梯度的极有限的条件下实现。^[21]因此,仅提供对导致枝晶晶粒生长的冷冻锋面速度的控制的常规的单面冷冻铸造是不够的。^[24,25]相反,在悬浮液的两端上具有温度控制的梯度控制的冷冻铸造提供对温度梯度的另外的控制。^[26]这样的铸造构型提供了对

冷冻锋面速度和温度梯度两者的精确控制,使得移动到孔结构稳定性图的蜂窝状区域并且实现蜂窝状结构(图5A)。结果,可以建立特定的冷冻铸造条件,其中可以产生均匀的单向蜂窝状形态(图5D)。单向蜂窝状结构原则上将在平面外方向上具有高强度^[14],用于使材料机械变形以在断裂之前达到相变应力。薄的蜂窝壁将模拟寡晶柱状物的特征,为在本体结构中呈现形状记忆效应提供可行的方法。在机械压缩期间,具有合适的晶体取向的晶粒可以经历导致大变形的马氏体转变,而那些未转变的晶粒用作框架以为结构完整性提供足够的机械强度。使用这样的设计,形状恢复可以通过随后的热处理来触发反向马氏体转变以展示完整的形状记忆效应循环来实现。

[0153] 在我们提出的方法中,使用具有12.5mol%CeO₂-87.5mol%ZrO₂的组成的粉末混合物来获得掺杂二氧化铈的氧化锆中的四方相(对于细节,参考补充文件)。该组成被有意地选择以将发生热诱导的四方相/单斜晶相转变的特性转变温度控制在室温附近。^[6,28]因此,该材料应呈现出形状记忆效应:在室温在单轴压缩期间四方相→单斜晶相的正向转变,以及在随后的热处理期间的反向单斜晶→四方相转变,提供了对于适当的应力-温度相空间上的相变化的洞察。^[29]在冷冻铸造中使用的多种悬浮介质中,^[24,30]在本研究中选择环己烷以产生树枝状/蜂窝状孔结构。研究了环己烷的四种冷冻条件(图5E)。冷冻锋面速度(v)和温度梯度(G)通过在溶液的基部处和在溶液的顶部处的热电板来控制; v 和 G 基于参考溶液使用具有时间间隔计的相机来确定(对于细节,参考图9A-图9D)。速度 v 从1.4 $\mu\text{m/s}$ 至11.6 $\mu\text{m/s}$ 变化,而对于所有的冷冻锋面速度,样品高度上的 G 被控制为在约5K/mm相对恒定。所选择的条件允许在树枝状区域和蜂窝状区域之间水平地移动孔结构稳定性图上的轨迹,这由对应于每种条件所获得的微结构支持。枝晶的次级臂(在11.6 $\mu\text{m/s}$ 和8.2 $\mu\text{m/s}$ 的 v 处)在3.9 $\mu\text{m/s}$ 的较低 v 处变得较短,以形成具有波状表面蜂窝壁的过渡结构。在1.4 $\mu\text{m/s}$ 的低 v 处,形成具有良好对齐的直壁且没有次级臂的蜂窝状结构。由于陶瓷在压缩下比在拉伸或弯曲下坚固得多,^[6]因此,蜂窝状结构被认为对于有效地将所分解的施加力主要限制于壁上的压缩力是至关重要的,而不是树枝状结构中预期的复杂应力场,该树枝状结构可以容易地导致局部断裂。

[0154] 以最低冷冻锋面速度获得的蜂窝状结构在整个样品中是均匀的,其中高度为3mm并且孔隙率为70%(图6A-图6B)。该结构是蜂窝样的,其中在沿着冷冻方向对齐的薄垂直壁之间形成孔的阵列。平均晶粒尺寸为 $\sim 2\mu\text{m}$,而壁厚度为2 μm -4 μm ,这指示壁大部分是寡晶,在厚度方向上只有一个或两个晶粒(图6C-图6D),从而成功地模拟了寡晶柱状物结构。用压汞孔隙率法测量的孔径在约20.3 μm 示出狭窄的单峰分布(图6E)。

[0155] 具有多种微结构的多孔陶瓷的机械响应通过沿着纵向方向施加单轴压缩力来研究;第二组机械测试伴随着应力增量之间的X-射线衍射(XRD)的相含量研究。在单调加载至25MPa(图7A)下,针对所有样品观察到线性弹性行为多达20MPa。主要差异在于它们超过20MPa的行为,其中蜂窝状结构的斜率经历明显的降低,在25MPa时达到7.5%的最大应变。在卸载后,3.9%的残余应变仍然存在,这是与形状记忆柱状物相当的量级。^[7,9]树枝状结构和过渡结构都呈现出小得多的变形,其中残余应变小于0.4%。蜂窝状结构、过渡结构和树枝状结构中应力-应变行为的显著变化支持这样的假设,即只有使用精确设计的三维蜂窝状结构才能够以本体形式观察到形状记忆效应。

[0156] 相组成基于X-射线衍射峰的强度比率来计算:在27°至32°之间的 $(11\bar{1})_m$ 、 $(111)_t$

和(111)_m。^[9]所有样品在压缩之前包括2.7%-18.9%的单斜晶相(图7B)。在如所加工的样品(as-processed sample)中的单斜晶相在机械加工工艺期间被引入,以获得用于压缩测试的盘状形状。(参考图46A-图46B,其中通过XRD来确定机械加工之后的退火的样品不具有单斜晶相含量)。蜂窝状结构在压缩期间经历11.5%的显著四方相→单斜晶相变化,而过渡结构和树枝状结构分别仅经历6.6%和3.0%的转变。所有样品在压缩测试之后保持完整,而没有任何明显的宏观尺度裂纹。在脆性蜂窝状结构中表示蜂窝壁的脆性断裂的开始典型的突然应力下降^[14]在任何蜂窝状结构中没有观察到。由于压缩后的样品包括24.3%的单斜晶相,因此没有对蜂窝状结构进行进一步的机械测试,我们认为24.3%的单斜晶相对于形状变形来说是足够重要的,而~75%的母体四方相将提供足够的机械支撑以防止断裂。所有压缩的样品在700℃退火持续2小时,之后仅观察到四方相,表明在热处理期间的完全的反相转变。为了证实蜂窝状结构中热诱导的形状恢复,在压缩之前、在压缩至6.4%的最大应变之后和在热处理之后,记录第二相同加工的样品的尺寸。一旦检测到加载的下降,就停止压缩测试,这表明结构损坏的开始。因此,我们预期仅来自热处理的部分应变恢复,此处被测量为43%-44%。(对于细节,参考图47)。超过20MPa的加载时的大残余应变、应力诱导的相变的XRD证据和加热时的完全可逆相变指示蜂窝状结构呈现出形状记忆效应。

[0157] 晶粒的马氏体转变的临界应力是高度取向依赖性的,在100MPa和2GPa之间变化。^[13]因此,这些蜂窝状结构中晶粒取向的随机分布导致不同应力水平的连续四方→单斜晶转变和斜率的明显降低,而不是如在单晶柱状物^[9]中所观察到的单一平坦的应变平台或如在寡晶柱状物^[4]中的阶梯式平台。根据Gibson和Ashby,^[14]对于完美的蜂窝状结构,当施加压缩应力时,壁被有效地压缩,而像泡沫一样较差对齐的结构在压缩下经历复杂的应力场。对于树枝状结构,预期涉及压缩、拉伸和弯曲的复杂应力场,并且因此限制通过压缩变形参与相变的材料分数。在过渡结构中,壁是良好对齐的但具有高表面波度,导致跨过壁的不均匀的压缩应力分布。因此,较小分数的晶粒能够达到临界转变应力,导致斜率的可忽略的变化(图7A, $v=3.9\mu\text{m/s}$)。这种有限的非线性令人想起粒状形状记忆粉末的应力-应变行为,^[10]其中转变受到不均匀应力分布的限制。通过向过渡结构施加从10MPa至40MPa的上升应力来进一步评估这种影响的程度(图7C)。过渡结构经受住40MPa的最大应力,而没有任何宏观尺度断裂,为大量陶瓷在断裂之前经历转变提供了空间(latitude)。绘制应力-应变曲线,其中考虑每次测试的残余应变;2.5%的总残余应变介于蜂窝状结构和树枝状结构的残余应变之间。每次压缩测试之间的单斜晶含量的变化连同蜂窝状结构和树枝状结构的变化在图7D中绘制。单斜晶含量相对于所施加的应力的变化的斜率(一种通过压缩触发转变的有效性的指示)从树枝状结构到过渡结构到蜂窝状结构增加。随所施加的应力而增加的斜率的一般趋势是由于转变应力在随机晶体取向上的非线性分布。^[9]单斜晶含量的变化和残余应变之间的高相关性进一步支持了这样的构思,即在壁中均匀的压缩应力对于在陶瓷中诱导形状记忆效应是最合意的。在加工后的样品中在机械加工工艺期间引入的单斜晶相的差异也定性地表明通过剪切切割触发变形的难度的变化。

[0158] 总之,使用精确设计的蜂窝样的蜂窝状结构,单晶马氏体转变和寡晶马氏体转变已经被成功地扩展到本体尺度变形,以实现三维几何形状的形状记忆效应。在通过梯度控制的冷冻铸造对冷冻锋面速度和温度梯度的独立控制的情况下,铸造微结构可以被微调成期望的蜂窝状结构,其中特征尺寸类似于形状记忆陶瓷微柱状物的特征尺寸。所得到的蜂

窝状结构可以在压缩下在25MPa的应力经历多达7.5%的显著可恢复的变形。

[0159] 支持信息:陶瓷粉末悬浮液(即,以陶瓷粉末作为分散的物质的液体制剂)通过将87.5mol.%的氧化锆(ZrO_2)纳米粉末和12.5mol.%的二氧化铈(CeO_2)纳米粉末(99.9%, Inframat Advanced Materials)与作为液体制剂的溶剂的环己烷(99.5%, Sigma-Aldrich)混合来制备,以针对70%的靶孔隙率实现10体积%的固体负载。Hypermer KD-4 (Croda Inc.)的分散剂以固体粉末的7wt.%的浓度添加。用氧化锆研磨球将混合物球磨持续48h,以实现均匀的悬浮液。将悬浮液(即液体制剂或分散体)冷冻铸造在具有24mm的内径和12.5mm的高度的玻璃模具中。将玻璃模具放置在两个具有由PID控制器控制的温度概况的热电装置之间(图9A)。采用抛物线型冷却概况来补偿样品高度和热阻的变化(图9B)。纯环己烷溶剂和没有陶瓷粉末的分散剂的冷冻锋面速度(图9C)用相机测量。作为液相和固相之间的界面的冷冻锋面基于两相的颜色对比用软件Image J(美国国立卫生研究院(National Institutes of Health))来捕获。由于确定冷冻锋面的模糊性,样品的顶部部分(section)和底部部分被切去。1.5mm至4.5mm的冷冻的高度被用作后续样品机械加工的参考(3mm样品高度)。温度梯度(图9D)通过将温差除以顶部热电装置与冷冻锋面之间的距离来测量。冷冻锋面处的温度被假设为6°C,即环己烷的熔点。当计算温度梯度时,不考虑来自分散剂的组分过冷效应。

[0160] 将冷冻的样品在-20°C和60Pa的减压放置在冷冻干燥器(VirTis AdVantage 2.0; SP Scientific, Warminster, PA, USA)中持续48h,以使环己烷完全升华。最后,在550°C保持持续2h以烧掉任何残余的有机化合物之后,将样品在空气中在1500°C以2°C/min的斜升速率烧结持续3h。

[0161] 微结构使用扫描电子显微镜(SEM; Zeiss 1550VP, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany)观察。孔径分布使用压汞孔隙率法(MIP; Auto Pore IV, Micromeritics, Norcross, GA, USA)表征。将样品用万能测试机(Instron 5982, 100kN)沿着纵向方向(平行于冷冻方向)以0.06mm/min的位移速率单轴压缩。使用X-射线衍射仪(PANalytical X'Pert Pro, $\text{Cu K}\alpha$, $I=40\text{mA}$, $V=45\text{kV}$)来分析压缩测试之前和压缩测试之后的相含量,其中2 θ 范围在25°-35°之间并且扫描速率为1°/min。

[0162] 为了证实机械加工的效果,在机械加工之后对一个样品进行XRD(图46A),并且随后再次在700°C退火持续2h(图46B)。机械加工后的样品中的单斜晶相在热处理期间完全恢复为四方相。在压缩之前、在压缩之后和在热处理之后,用卡尺(CD-6" ASX Absolute Digimatic Caliper, Mitutoyo)测量具有蜂窝状结构的样品的尺寸($v=1.4\mu\text{m/s}$, $G=5.4\text{K/mm}$) (图47A),其中相应的应力-应变曲线在图47B中示出。进行压缩测试,直到检测到应力下降,这表明结构损坏的开始。在压缩期间,高度减小并且直径增大,如所预期的;在热处理期间,两者都恢复了43%-44%,证实形状恢复,尽管有部分结构断裂。

[0163] 对应于实施例2的参考文献:

[0164] [1] M.V. Swain, Nature 1986, 322, 234。

[0165] [2] P.E. Reyes-Morel, J.-S. Cherg, I.-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 1988, 71, 648。

[0166] [3] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 2009, 92, 1901。

[0167] [4] A. Lai, Z. Du, C.L. Gan, C.A. Schuh, Science 2013, 341, 1505。

- [0168] [5] K.T.Faber, Science 2013, 341, 1464。
- [0169] [6] X.Zeng, Z.Du, C.A.Schuh, C.L.Gan, MRS Commun. 2017, 7, 747。
- [0170] [7] Z.Du, X.M.Zeng, Q.Liu, A.Lai, S.Amini, A.Miserez, C.A.Schuh, C.L.Gan, Scr.Mater. 2015, 101, 40。
- [0171] [8] G.Subhash, S.Nemat-Nasser, J.Am.Ceram.Soc. 1993, 76, 153。
- [0172] [9] X.M.Zeng, A.Lai, C.L.Gan, C.A.Schuh, Acta Mater. 2016, 116, 124。
- [0173] [10] H.Z.Yu, M.Hassani-Gangaraj, Z.Du, C.L.Gan, C.A.Schuh, Acta Mater. 2017, 132, 455。
- [0174] [11] X.Zhao, A.Lai, C.A.Schuh, Scr.Mater. 2017, 135, 50。
- [0175] [12] X.M.Zeng, Z.Du, N.Tamura, Q.Liu, C.A.Schuh, C.L.Gan, Acta Mater. 2017, 134, 257。
- [0176] [13] Z.Du, X.M.Zeng, Q.Liu, C.A.Schuh, C.L.Gan, Acta Mater. 2017, 123, 255。
- [0177] [14] L.J.Gibson, M.F.Ashby, Cellular Solids: Structure and Properties, Cambridge University Press, 1999。
- [0178] [15] S.Deville, Adv.Eng.Mater. 2008, 10, 155。
- [0179] [16] N.Arai, K.T.Faber, Scr.Mater. 2019, 162, 72。
- [0180] [17] K.Araki, J.W.Halloran, J.Am.Ceram.Soc. 2005, 88, 1108。
- [0181] [18] H.Zhang, A.I.Cooper, Adv.Mater. 2007, 19, 1529。
- [0182] [19] Q.Cheng, C.Huang, A.P.Tomsia, Adv.Mater. 2017, 29, 1703155。
- [0183] [20] M.Rettenmayr, H.E.Exner, in Encycl.Mater.Sci.Technol. (Eds.: K.H.J.Buschow, R.W.Cahn, M.C.Flemings, B.Ilschner, E.J.Kramer, S.Mahajan, P.Veyssiè re), Elsevier, Oxford, 2001, pp.2183-2189。
- [0184] [21] M.E.Glicksman, Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts, Springer-Verlag, New York, 2011。
- [0185] [22] M.Naviroj, Silicon-Based Porous Ceramics via Freeze-Casting Preceramic Polymers, Northwestern University, 2017。
- [0186] [23] W.Kurz, D.J.Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publ, Aedermannsdorf, 1992。
- [0187] [24] M.Naviroj, P.W.Voorhees, K.T.Faber, J.Mater.Res. 2017, 32, 3372。
- [0188] [25] E.-J.Lee, Y.-H.Koh, B.-H.Yoon, H.-E.Kim, H.-W.Kim, Mater.Lett. 2007, 61, 2270。
- [0189] [26] A.Preiss, B.Su, S.Collins, D.Simpson, J.Eur.Ceram.Soc. 2012, 32, 1575。
- [0190] [27] M.Rettenmayr, H.E.Exner, Ref.Module Mater.Sci.Mater.Eng. 2016。
- [0191] [28] Z.Du, P.Ye, X.M.Zeng, C.A.Schuh, N.Tamura, X.Zhou, C.L.Gan, J.Am.Ceram.Soc. 2017, 100, 4199。
- [0192] [29] X.M.Zeng, Z.Du, C.A.Schuh, N.Tamura, C.L.Gan, J.Eur.Ceram.Soc. 2016, 36, 1277。
- [0193] [30] S.M.Miller, X.Xiao, K.T.Faber, J.Eur.Ceram.Soc. 2015, 35, 3595。
- [0194] 实施例3: 另外的实施方案

[0195] 渗透率:渗透率通过测量在多种压降下水的流量来评估。(细节可以在Naviroj等人, Scripta Mater., 130 (2017) 32-36中找到)。就达西固有渗透率常数(Darcian intrinsic permeability constant)而言,冷冻铸造固体的典型渗透率值在 10^{-14} m^2 至 10^{-10} m^2 的范围内,并且一般而言,与孔隙率成比例(S.Deville, Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use, Springer International Publishing AG, 2017)。通过控制冷冻晶体的成核,并且因此控制孔的取向,可以调整渗透率。通过使用晶粒选择模板,可以增加孔通道的取向。在图11中示出的,来自M.Naviroj, Ph.D Dissertation, Northwestern University, 2017, 渗透率常数随着孔对齐增加了六倍。在本文公开的实施方案中,在通过温度梯度控制孔形态的情况下,渗透率可以通过改变孔特性(诸如树枝状孔类型到蜂窝状孔类型)来控制。图8提供了渗透率常数(m^2)相对于孔隙率(%)的图,这表明在冷冻锋面速度和温度梯度控制的情况下,渗透率可以增加。

[0196] 孔径:孔径使用压汞孔隙率法测量。在多峰分布的情况下的最大值或极大值被报告为孔径。与热电冷冻表面直接接触的孔不被包括在孔径测量中。对于冷冻铸造陶瓷,孔径通常在 $4 \mu\text{m}$ 至 $500 \mu\text{m}$ 的范围内(S.Deville, Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use, Springer International Publishing AG, 2017)。尺寸取决于冷冻动力学,即冷冻锋面速度和温度梯度:在冷冻维度上的温差(图29)。

[0197] 此处包括控制树枝状孔结构中的孔尺寸和体积的公开内容,其中树枝状孔由初级孔通道和次级臂组成。从压汞孔隙率法数据中,可以计算出初级孔体积和次级臂体积的比率。图12A-图12B示出了增量侵入作为孔径的函数的图。增量侵入代表以体积%表示的孔体积。初级孔体积和次级臂体积可以通过对每个峰的增量侵入进行求和来计算。

[0198] 通过控制温度梯度,初级孔体积与次级臂体积的比率变化(48:52相对于27:73),在图12A中示出,其中孔径变化不大。

[0199] 通过控制冷冻锋面速度,初级孔尺寸和次级臂尺寸变化(参见图12B)。除了低的冷冻锋面速度之外,初级孔尺寸与次级臂尺寸的比率几乎没有变化(参见图13)。图13中例示的所有冷冻铸造在 $\sim 3 \text{ K/mm}$ 的温度梯度发生。

[0200] 官能度(内置):通过对树枝状固体前体的适当选择,可以设计树枝状陶瓷以呈现出有用的性质。这些性质包括导电性(通过陶瓷粉末的选择或向悬浮液或溶液的第二相添加)、催化能力(通过包含络合金属离子、电催化剂等)、亲水性/疏水性表面(通过材料选择)、pH响应表面(通过材料选择)、机械稳健性(通过孔壁的加固或通过壁间桥)、热响应等。

[0201] 官能化:本文公开的孔用多种官能团官能化,以帮助复杂流体的分离。说明性的实例是如下文所表示的用聚乙二醇(PEG)对树枝状SiOC陶瓷的官能化。该描述仅意味着作为示例性的表述方式,并且不意味着限制本发明的范围。本发明将涵盖根据在文献中发现的已确定的工艺对树枝状SiOC或其他树枝状陶瓷的任何数目的表面官能化。

[0202] 作为示例性的官能化方案,由于SiOC具有被游离碳包裹的二氧化硅纳米畴(Saha, A等人),因此SiOC膜首先用NaOH处理以蚀刻掉二氧化硅纳米畴的层并形成表面硅烷醇基团。接下来将该膜用HCl处理以中和剩余的羟基基团,并且然后用水冲洗。然后该膜用3(氨基丙基)三甲氧基硅烷处理,以提供表面结合的胺基团,用于进一步官能化。然后使胺基团与聚乙二醇丙烯酸酯(PEGA)反应,以将PEG分子共价结合到表面。可以看到,可选择的官能度可以通过适当的化学物质的选择被容易地添加到树枝状陶瓷中。

[0203] 选择性:这些陶瓷能够实现基于尺寸的颗粒的选择性分离,其中选择性分离被定义为与另一种颗粒类型相比降低一种颗粒类型的百分比的能力。例如,通过仔细控制主通道的形状和尺寸,大于所指示的尺寸的颗粒将不能穿透陶瓷并且因此将被有效地从溶液中去除。选择性还可以通过控制流量和侧腔的尺寸来实现。通过操纵流量,我们能够确定多种尺寸的颗粒在流过陶瓷时所扩散的距离。随着所扩散的距离增加,在侧腔中“捕获”的颗粒数目增加。由于颗粒在层流中的扩散率与颗粒尺寸线性相关,因此与较小的颗粒相比,较大的颗粒在设定的时间量内将扩散较短的距离。扩散距离的这种差异允许较小的颗粒的选择性保留,而大多数的大颗粒穿过膜。侧腔通过排除超过给定尺寸的颗粒来增加流量的选择性,如下文关系中所看到的。其中 d_p 是颗粒在该颗粒在膜中的保留时间期间行进的距离, h 是侧腔的高度, L_m 是主通道的长度,并且 R_p 是颗粒半径。

$$[0204] \quad d_p * \left(\frac{h}{L_m} \right)^{\frac{1}{2}} < R_p$$

[0205] 对于在表面处筛选的颗粒尺寸,我们将预期99%的颗粒浓度的降低。

[0206] 对于穿过膜的颗粒,我们将使低于某一尺寸的颗粒的数目减少至少50%,同时允许大于所选择的尺寸的75%的颗粒离开陶瓷。

[0207] 捕获效率:捕获指的是将颗粒保留在树枝状陶瓷的本体内,同时不计数在表面处筛选的颗粒。如上文所描述的,颗粒的捕获受到流量、主通道尺寸和侧腔尺寸的影响。树枝状陶瓷将允许捕获小颗粒,同时在表面处排斥大颗粒或允许它们穿过膜。树枝状陶瓷每次通过将捕获至少50%的所选择的颗粒尺寸。上文概述了这种捕获的选择性。

[0208] 热操作性/稳定性范围:通常,陶瓷材料在多达其熔点的67%是热稳定的。对于低温操作,已知SiO₂在77K是稳定的(H.Zhang等人,Macro/mesoporous SiO₂ ceramics of anisotropic structure from cryogenic engineering,Materials&Design,134(2017) 207-217)。

[0209] 化学组成:聚合物衍生的陶瓷可以被铸造成溶液,并且可以包括但不限于基于Si的陶瓷(Columbo参考文献)、Si-Ti-C-O[“Development of a new continuous Si-Ti-C-O fiber using an organometallic polymer precursor”,Yamamura,T.,Ishikawa,T., Shibuya,M.等人J Mater Sci(1988) 23:2589]、Si-Al-O-N[“Si-Al-O-N Fibers from Polymeric Precursor:Synthesis,Structural,and Mechanical Characterization” G.D.Soraru,M.Mercadini,R.D.Maschio,F.Taulelle,F.Babonneau,J.Am.Ceram.Soc.76(1993) 2595-2600.]和基于B的陶瓷[“Evolution of structural features and mechanical properties during the conversion of poly[(methylamino)borazine] fibers into boron nitride fibers”,S.Bernard,K.Ayadi,M.-P.Berthet, F.Chassagneux,D.Cornu,J.-M.Letoffe,P.Miele,J.Solid State Chem.177(2004) 1803-1810.].这些参考文献中的每一篇在不与本文不一致的程度上以其整体并入本文。组合物还可以包括但不限于来自粉末的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物以及这些的组合。

[0210] 均匀性:通过施加恒定的冷冻锋面速度(除了紧靠冷板的边界层之外),可以使结构沿着高度(冷冻方向)是均匀的。可以使结构是非均匀的,特别是呈由树枝状孔和蜂窝状孔组成的两层结构的形式。树枝状孔通过施加较低的温度梯度和较高的冷冻锋面速度来产

生,而蜂窝状孔通过施加较高的温度梯度和较低的冷冻锋面速度来产生。

[0211] 方向性:用环辛烷的冷冻铸造(低杰克逊 α 因子)导致非定向海绵状或海藻型结构(参见图14,最左边)。然而,通过在晶体生长期间施加较高的温度梯度,晶体的方向性随着孔的方向性而改进。SEM图像示出了以环辛烷作为溶剂制备的SiOC的纵向视图(横截面平行于冷冻方向)。图14,中间图和最右图证明了较大的方向性。

[0212] 实施例4:另外的实施方案

[0213] 冷冻铸造材料可以由复合材料(诸如纳米复合材料)形成。例如,孔的固体壁包括多相固体材料,其中所述相中的一个包括具有小于100nm的一维、二维或三维的成分(例如,颗粒、纳米晶体、纳米线、纳米管)。例如,除了由陶瓷材料形成的孔壁组合物之外,孔壁组合物还可以包含添加剂材料,诸如纳米线,诸如催化活性纳米线。

[0214] 冷冻铸造材料可以具有与单独的组分材料的机械性质、电性质、热性质、光学性质、电化学性质、催化性质明显不同的机械性质、电性质、热性质、光学性质、电化学性质、催化性质。

[0215] 用于制造冷冻铸造材料系统的方法可以包括以下工艺细节:

[0216] 1.将液体制剂浇铸到基板上,对基板施加冷却,并且在顶部表面上施加恒定的IR光通量,以产生和控制温度梯度(固定的通量给出近似固定的梯度),其中 $T_{\text{基板}}$ 的降低决定了在整个厚度上每个位置处的温度如何随时间而降低。例如,可以使用刮刀进行铸造。顶部表面上的红外光通量产生均匀的温度梯度,该温度梯度在整个经历受控冷冻的层的厚度上保持恒定,并且下板的瞬时冷却速率控制整个厚度上所有点处的温度降低速率。

[0217] 2.液体制剂被连续地挤出到在x-方向上连续地平移的网(web)上。该材料在两个板之间平移,该两个板是用于与液体制剂热交换的表面。在顶板和底板的温度之间存在大的差异,在整个厚度上产生陡峭的温度梯度,被指定为z-方向。板的温度概况不随时间变化。样品由于其在x-方向上的平移而被瞬时冷却。顶部表面和底部表面之间的温差是恒定的。下板的温度被控制,以在x-方向上产生渐进的梯度。也就是说,温度随着距离挤出染料距离越来越冷。顶板的温度随着x而降低,与下板的温度的降低平行。在x-方向上的温度梯度小于在z-方向上的温度梯度的1%。被冷冻铸造的材料在x-方向上以固体运动平移,以在z-方向上以温度降低的速率施加恒定的梯度,该温度降低的速率是 $v_x(\text{grad}T)_x$ 的乘积。因此,平移速度 v_x 可以用于控制结晶锋面的速度,而不改变板中温度概况的x依赖性。(类似于T.Zheng,J.Li,L.Wang,Z.Wang,J.Wang,Implementing continuous freeze-casting by separated control of thermal gradient and solidification rate,Int.J.Heat Mass Transf.133(2019)986-993)。

[0218] 3.为了生产双区域类型的材料,两个板可以在x-方向上具有分段的连续线性T梯度,并且材料在x-方向上以固体运动平移,以在第一区域中施加第一恒定T梯度 $(\text{grad}T)_{x,1}$ 并且在第二区域中施加第二恒定T梯度 $(\text{grad}T)_{x,2}$,使得材料以恒定速度平移。例如,靠近挤出模头的板可以在z-方向上施加小的温度梯度,以产生具有树枝状结构的初始孔层。在提供区域1结构的期望的厚度的位置x处,顶板的温度可以被控制为具有温度的升高,该温度的升高对平移组合物施加顶部表面的温度的突然增加,如图16B中所图示的。该工艺实现了在区域1中具有第一孔结构和第二整体孔层的材料的连续生产。该工艺可以在区域2中产生多于一个与区域1中的孔连续的孔。该工艺可以在区域2中产生与区域1中一样多的90%和

110%之间的主通道。

[0219] 在另一个实施方案中,用于制造多种冷冻铸造材料的方法包括两个相同的具有第一热交换表面和第二热交换表面的公共温度控制器的冷冻铸造装置,其中第一表面和第二表面彼此相对。来自两个冷冻铸造装置的冷冻铸造材料的孔径分布的峰值在10%内。这为本文描述的方法的放大铺平了另一种方式。

[0220] 实施例5:双区域结构和导热间隔物

[0221] 为了适应溶液在冷冻期间的收缩,铜板的一部分可以被插入到冷冻铸造装置中(例如,插入到模具中,或者插入到包含分散体的容器的侧面中),如图15A中所图示的。在插入的铜和模具之间产生的空间充当溶液的储器(由虚线指示),并且确保溶液在冷冻期间与铜板接触,用于最佳的热交换。

[0222] 为了表征双区域结构(也被称为双孔结构),膜可以被切割成两半,并且在顶部部分和底部部分上进行压汞孔隙率法。作为说明性的实例,图16B示出了在冷冻铸造期间用于获得内部结构的条件。内部结构的顶部部分仍然包含树枝状孔,如孔径分布所示出的,因为蜂窝状区域非常薄(200 μm -300 μm)。原始样品的厚度为约3.2mm,并且在切割成两半之后,顶部部分和底部部分两者为1.4mm厚度。孔结构也在图17的图像中示出。图18示出了顶部(蜂窝状)区域(左图)和底部(树枝状)区域(右图)的孔径分布。

[0223] 实施例6:针对流动和过滤定制的孔形态

[0224] 在某些实施方案中,冷冻铸造是一种陶瓷加工方法,其可以通过改变冷冻锋面速度、溶剂或分散的物质浓度来定制孔的取向、尺寸和形态。然而,在本公开内容之前,本领域中缺乏基本的理解来指导温度梯度的选择,以提供期望的过冷度并且因此提供孔结构。预陶瓷聚合物的基于溶液的冷冻浇铸在本文中被用作模型系统,并且从顶部和底部控制冷冻溶液的温度,以精确地控制温度梯度。本文公开了温度梯度对所得到的冷冻锋面速度和孔形态的影响。压汞孔隙率法揭示了初级孔和次级臂两者的尺寸分布。此外,本文公开了通过进一步调整温度梯度、冷冻锋面速度和预陶瓷聚合物浓度从树枝状孔到蜂窝状孔的转变。树枝状孔的几何形状为过滤开辟了新的机会:初级孔为颗粒进入设定了截止尺寸,并且次级臂在“次级臂”中提供缓慢的再循环,以延迟足够小的颗粒进入它们。

[0225] 该实施例参考图22-图40提供了另外的描述。

[0226] 图26B示出了树枝状孔结构,该树枝状孔结构包括在中心的初级孔和次级臂,所述次级臂通过如由虚线所指示的分支模板化。当层状流体流过初级孔时,它在次级臂内产生再循环流动,其流量比初级孔中的流动慢得多。

[0227] 通过如此处的实施方案中所公开的调整孔径,可以设计孔,使得大的血细胞流过,而小尺寸的病原体或血小板可以进入再循环中,以将它们浓缩成小体积。此处公开的冷冻铸造膜的优点之一是存在数以千计的次级臂以将病原体捕集在小体积的膜中。

[0228] 控制孔径是重要的,因为它将影响腔内的流动。这可以经由本文公开的方法的某些实施方案来实现。

[0229] 温度梯度是另一个要控制的重要参数。从凝固文献中,可以找到稳定性-微结构图,此处被称为孔结构稳定性图(例如,图28),这表明可以通过控制冷冻速度和温度梯度将冷冻微结构改变为三种不同的晶体形态:平面、柱状和等轴。在冷冻铸造中,产生定向对齐的孔的蜂窝或柱状枝晶是感兴趣的。在大多数冷冻铸造研究中,仅控制冷冻速度,但是对冷

冻速度和温度梯度的独立控制将允许探索孔稳定性图,并且使用该方法来设计孔结构。

[0230] 为了控制温度梯度,热电板(用于与液体制剂/分散体热交换的表面)可以被放置在模具的底部和顶部处(例如,参见图29)。通过假设冷冻锋面处于聚合物溶液的冷冻点,可以定义温度梯度,该温度梯度通过将顶部热电板和冷冻锋面之间的温差除以顶部热电板和冷冻锋面之间的距离来计算(图15B)。小的“t”意指温度T是时间的函数。

[0231] 用于证明使用本文公开的某些膜的颗粒分离的示例性实验细节:溶剂=环己烷;

预陶瓷聚合物=聚硅氧烷,其可以被热解以形成SiOC $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ R^2 \end{array} \right)_n \xrightarrow{\text{热解}} \text{SiOC}$ 聚合物浓

度=20wt.%(孔隙率~77%)。多种不同的冷冻条件用于形成具有不同孔特性的膜,这些孔特性根据它们的颗粒捕获效率来表征。

[0232] 孔径分布数据(例如,图31-图33)示出了树枝状孔的孔径分布的实例。树枝状孔具有特性的双峰特征。压汞孔隙率法图的较大的峰(例如,图31A)对应于初级孔,并且较小的孔峰对应于次级臂。还可以通过对每个峰求和来确定初级孔和次级臂的分数。

[0233] 冷冻锋面速度在恒定梯度的变化(图32A-图32D):当温度梯度被固定时,冷冻锋面速度降低(10x)。孔结构稳定性图中的强度对应于孔径分布数据中曲线的标记。初级孔尺寸和次级臂尺寸两者随着冷冻速度的降低而增加。具有较高的冷冻速度的条件具有占总孔体积的24%的原始孔。降低冷冻锋面速度,初级孔分数为27%,因此存在初级孔分数的略微增加。随着冷冻速度在相同温度梯度的降低,蜂窝状区域在孔结构稳定性图上接近,在该孔结构稳定性图中仅有效地存在初级孔。

[0234] 作为说明性的、非限制性的实例,以下方案可以用于颗粒流通演示:膜直径=15mm,厚度=1.5mm,孔隙率=~77%,在173,000/ml的浓度的10微米颗粒和在2,270,000/ml的浓度的2微米颗粒。小滴渗透方案可以如下。1.通过将陶瓷膜放置在填充有~10mL的水的小瓶中将该陶瓷膜浸入水中。2.将小瓶放置在室内真空下持续2小时,或者直到膜当仍在真空下时沉到小瓶的底部。3.在膜已经被水浸透后,通过在每个载玻片上放置0.2μm截止核孔过滤器(当前直径为25mm)来制备16个载玻片。用水滴1-15标记载玻片,并且用悬浮液滴标记一个载玻片。4.通过向2mL的水添加20μL的1%w/v 10微米储备悬浮液来制备颗粒悬浮液。然后添加2μL的1%w/v 2微米储备悬浮液。5.将湿膜放置在第一张滤纸上,并且添加75μL的颗粒悬浮液,并且允许静置持续三分钟。6.在三分钟之后,使一张Whatman滤纸接触到在膜的底部边缘处形成的弯月面,以将剩余的流体拉过膜。通常保持它,直到膜的顶部表面开始再次看起来有纹理。7.在拉过剩余的悬浮液之后,将陶瓷膜移动到下一个标记为水滴1的核孔过滤器。8.一旦膜已经被放置在过滤器上,向顶部膜表面添加75μL的水,并且允许其静置持续3分钟。9.在三分钟完成后,使一张Whatman滤纸接触到在膜的底部边缘处形成的弯月面,以将剩余的流体拉过膜。10.在拉过剩余的水之后,将陶瓷膜移动到下一个核孔过滤器。11.重复步骤8-10,直到15滴水滴已经被添加到膜的顶部表面中。12.一旦所有15滴水滴已经被添加,允许核孔过滤器干燥。13.在过滤器干燥之后,将其在荧光显微镜下成像,并且为2微米颗粒和10微米颗粒拍摄30张随机放置的图像。图像(图34)在由核孔过滤器上的水的干燥建立的干燥环内。

[0235] 参考图34C,低的温度梯度导致8%的初级孔分数和92%的次级臂分数。高的温度

梯度导致25%的初级孔分数和75%的次级臂分数。

[0236] 下表(表1)总结了图37A中示出的流通过滤结果,该结果是在对于10 μm 颗粒的32100的平均佩克莱特数(average Peclet number)和对于2 μm 颗粒的6400的平均佩克莱特数获得的:

[0237] 表1:

[0238]	总颗粒	2 μm	10 μm
	低梯度膜	40%	24%
	高梯度膜	45%	24%

[0239] 两种膜(高的温度梯度和低的温度梯度;例如,图37A)中的流量可以大致相同。10 μm 颗粒(红细胞/白细胞)可以首先出来,并且较小的2 μm 颗粒被延迟并稍后穿过膜(图39A)。

[0240] 总之,证明对冷冻锋面速度和温度梯度的独立控制可以控制多孔结构。例如,在恒定的冷冻锋面速度的温度梯度变化改变枝晶间距。初级孔分数的增加降低初级孔中的流速,并且延迟颗粒渗透。

[0241] 实施例7:溶剂选择

[0242] 图41-图45与本实施例中的讨论有关。杰克逊 α 因子被定义为: $\alpha = \frac{\eta}{Z} \frac{L}{kT_m}$,其中: η =界面上与原子相邻的最近邻位点的数目; Z =晶体中原子的最近邻的总数; L =熔化潜热; k =玻尔兹曼常数;并且 T_m =熔点。对于最紧密堆积的晶体结构, $\eta/Z = 2/3$ 。对于大 α ,界面的最低自由能构型是在下面的层中具有几个额外的吸附原子和几个缺失的原子。对于小于2的小 α ,当界面被吸附原子半覆盖,即表面在原子尺度上是粗糙的时,界面的最低自由能出现。

[0243] 例如,孔形成行为可以使用聚甲基硅氧烷(MK树脂;例如17%)来研究,以研究溶液冷冻铸造以产生SiOC。溶剂可以用增加的杰克逊 α 因子来选择,以调整孔特性(例如,孔类型)。所得到的孔对于从下表(表2)的顶部到底部的溶剂具有增加的各向异性(图44):

[0244] 表2:

[0245]	溶剂	T_m (K)	潜热(kJ/mol)	$L/(R \cdot T_m)$
	环辛烷	288	2.41	1.01
	环己烷	280	2.68	1.15
	叔丁醇	298	6.70	2.71
	二噁烷。	284	12.30	5.21
	碳酸二甲酯	275	13.22	5.78
	对二甲苯	286	17.12	7.08

[0246] 项 L/RT 是熵项。环己烷的熵项是1.15。环己烷可以具有面心立方结构,因此 η/Z 在 $\langle 111 \rangle$ 平面中可以是1/3,使得在 $\langle 111 \rangle$ 上 $\alpha = (\eta/Z) (L/k/T_m) = 1.15 \cdot 1/3 = 0.38$ 。该项将取决于晶体学平面,并且在一种溶剂中存在大量的晶体学项。例如,对于 η/Z ,对于 $\langle 100 \rangle$ 界面的SC晶格可以是2/3,对于 $\langle 111 \rangle$ 界面的FCC晶格可以是1/2,并且对于 $\langle 110 \rangle$ 界面的BCC晶格可以是1/3,其中SC:简单立方结构,FCC:面心立方结构,BCC:体心立方结构)。关于其他溶剂:二噁烷可以具有单斜晶体结构,因此可以在 $\langle 100 \rangle$ 上近似 $\alpha = (\eta/Z) (L/k/T_m) = 5.21 \cdot 2/3 = 3.47$ 。溶剂TBA可以具有菱形晶体结构,使得可以近似于 $\langle 0001 \rangle$ 平面,在 $\langle 0001 \rangle$ 平面上 $\alpha =$

$(\eta/Z) (L/k/TM) = 2.71 \times 3/4 = 2.03$ 。

[0247] 分散的物质(分散的固体;例如预陶瓷聚合物或陶瓷粉末)在原子尺度上大,因此它们对原子尺度过程诸如小平面的生长没有影响。然而,它们在枝晶尖端的尺度上小。由于热场或溶质场在尖端半径的尺度上衰减,所以这些场可以通过由陶瓷和液体热性质的混合物给出的有效扩散系数来描述。然而,分散的物质通过在温度或溶质场或枝晶的形状中引入小的长度尺度(在尖端的尺度上)波动来影响枝晶生长。枝晶生长取决于稳定尖端(不分裂的尖端)的存在。这种稳定性是固液界面能量的各向异性的结果。然而,如果噪声足够大,那么这可以压倒界面能量各向异性的影响,并且使尖端不稳定。这导致尖端分裂和/或海藻结构(图45A)。各向异性越大,使尖端不稳定所需的噪声就越多。因此,实验中大的界面各向异性材料仍然树枝状地生长,而小的各向异性材料在存在分散的物质的情况下不树枝状地生长。任选地,由于分散的物质引起的局部温度的小偏差和/或形状的小扰动可以被认为是噪声。这仅是因为分散的物质在枝晶尖端的尺度上小。如果分散的物质大于枝晶尖端,那么枝晶形状可以被分散的物质扭曲,但是海藻结构不出现。枝晶的形成依赖于足够强的界面各向异性的存在。另外的参考文献:Akamatsu和Faivre, Phys. Rev. E, 58, 3302 (1998)。

[0248] 实施例8:用于形成冷冻铸造材料的另外的描述和实施方案

[0249] 图48.孔结构稳定性图和对应于孔稳定性图的所指示的区域的孔的图像。

[0250] 图49.对于其中冷冻锋面速度(v)在恒定的温度梯度(G)时降低(例如,在图48的孔结构稳定性图中从点a到点b)的条件,示出在冷冻铸造期间浓度梯度(左图)相对于位置的示意图和示出在冷冻铸造期间液相线温度梯度(右图)相对于位置的示意图。项 T_L 代表液相线温度,并且项 T_q 代表所施加的温度梯度。 v 的降低为溶质扩散给予更多的时间,并且导致浓度梯度的变化。这改变液相线温度梯度并改变过冷度。随着在恒定的温度梯度时冷冻锋面速度的进一步持续降低,孔类型可以变成蜂窝状(图48孔结构稳定性图中的“蜂窝”)和/或最终具有平面的锋面(图48孔结构稳定性图中的“平面”)。

[0251] 图50.示出对于其中冷冻锋面速度(v)保持恒定并且温度梯度(G)增加(例如,在图48的孔结构稳定性图中从点b到点c)的条件,在冷冻铸造期间液相线温度梯度相对于位置的示意图。

[0252] 当满足条件在 $z=0$ (固液界面)时的 $dT_L/dz=dT_q/dz$ 时,冷冻锋面为平面锋面。孔结构稳定性图中平面和蜂窝之间的边界线由以下等式表示(参见Glicksman[1]):

$$[0253] \quad \frac{G}{v} = \frac{m_l}{D_l} \left(\frac{k_0 - 1}{k_0} \right) C_0$$

[0254] 其中: m_l 是液相线斜率; D_l 是溶质在液体中的扩散率; k_0 是分布系数($k_0 \equiv c_s/c_l$);其中 c_s 是固体中的溶质浓度,并且 c_l 是液体中的溶质浓度,并且 C_0 是溶质的初始浓度。如果 v 和 G 靠近图中的边界线,则所得到的孔可以是蜂窝状的。如果 v 和 G 远离边界线,则所得到的孔可以是树枝状的。此外, C_0 和 D_l 是改变孔结构稳定性图中边界线的斜率的参数。例如,(液体制剂中分散的物质,诸如预陶瓷聚合物的)浓度的降低可以导致边界线的斜率的降低,这使得其更有可能导致蜂窝状孔。换句话说,例如,降低液体制剂中的预陶瓷聚合物的浓度可以允许在冷冻铸造期间确定性地形成蜂窝状孔。我们公开了上文等式可以指导本领域技术人员可预测地确定和确定性地获得期望的孔类型诸如蜂窝状与树枝状的孔。还应注意,分散的物质的浓度可以被仔细选择,使得孔壁本身不具有另外的孔隙率,以便具有与同一区域

的其他孔流体地隔离的孔(例如,沿着不是初级生长轴线的轴线流体地隔离;例如,相对于孔的纵向轴线在横向方向上流体地隔离)。

[0255] 还应注意,DSC可用于例如确定固相线温度和液相线温度。此外,可以确定杰克逊 α 因子的热力学项(也可以是潜热和熔点),并且将其用作选择用于液体制剂的溶剂的指南,以确定性地形成预先确定的孔特性诸如孔类型。确定性地形成冷冻铸造材料(即,具有确定性的内部结构)可以包括选择(预先确定)分散的物质的浓度以形成期望的内部结构。关于浓度的下限,已经报告甚至99.9%的孔隙率可以用碳气凝胶来实现[2],尽管结构完整性在这样的孔隙率水平可能是一个挑战。如早前所提到的,分散的物质的浓度可以影响区域的每一个孔是否与该区域的每一个其他孔隔离(例如,在孔壁本身内没有微观孔隙)。与具有较高的分散的物质的浓度(较高的固体负载量)相关的挑战是晶体变得难以作为大的连续晶体生长,因此,孔可能缺乏连接性[3]。在预陶瓷聚合物溶液的情况下,优选的是在冷冻期间避免凝胶化。在高的预陶瓷浓度(在我们的预陶瓷聚合物的情况下 ~ 30 体积%)中,凝胶化时间变得短得多。然而,如果交联剂被减少或者如果聚合物在冷冻之后交联,则该问题可以被避免。

[0256] 对应于实施例9的参考文献:[1]M.Glicksman,Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts,Chapter 9, Springer New York,2011.[2]H.Sun,Z.Xu,C.Gao,Multifunctional,Ultra-Flyweight,Synergistically Assembled Carbon Aerogels,Adv.Mater.25(2013)2554-2560.doi:10.1002/adma.201204576.[3]S.W.Sofie,F.Dogan,Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol,J.Am.Ceram.Soc.84(2004)1459-1464.doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00860.x。

[0257] 实施例9:孔类型和孔表面形状的特征

[0258] 图51示出了主曲率 κ_2 相对于主曲率 κ_1 的有注释的界面形状分布(ISD)图。该图包括对应于 κ_2 相对于 κ_1 图的不同区域的孔表面形状的图示。如在图19A-图19B中,‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。例如,在冷冻期间,区域‘S’对应于冷冻的(freezing)/冷冻的(frozen)溶剂,并且区域‘D’对应于形成孔壁的被排除的分散的物质。ISD图的不同区域也被标记为A、B、C或D。

[0259] 图19A是主曲率 κ_2 相对于 κ_1 的图,其中该图的区域被注释以指示对应于所指示的主曲率的孔表面的形状。图19B是表面积归一化的主曲率或 κ_2/S_v 相对于 κ_1/S_v 的图,其中该图的区域被注释以指示基于相应的主曲率观察到的孔表面形状的类型。因此,主曲率可以被归一化,以将基于形状的信息与基于尺寸的信息分开。注释‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。在‘S’和‘D’之间的是孔表面,其具有由主曲率表征的形状。

[0260] 图20是树枝状孔的图示,其中注释指示在树枝状孔表面的不同部分处的的主曲率 κ_1 和 κ_2 的值。可以想象,主曲率随着跟随孔表面而发生变化,诸如在次级臂中和在从次级臂到主通道的过渡中。如在图19A-图19B中,‘S’指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且‘D’指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。

[0261] 图21是蜂窝状孔的图示,其中注释指示在蜂窝状孔表面处的的主曲率 κ_1 和 κ_2 的值。如

在图19A-图19B中, 'S' 指示孔内部的溶剂、流体或空隙(例如,主通道和侧臂的体积);并且 'D' 指示孔壁(或者,对应于形成孔壁的分散的物质的固体部分)。

[0262] 实施例10:高组分过冷

[0263] 图54表明可以确定哪种溶剂可以用于获得高组分过冷。环辛烷溶液(图54,图a)示出 T_f 和 T_f^* 之间的特别大的差异,超过 10°C ,这指示由于难以定位合适的成核位点,溶剂可以经历显著的过冷。相比之下,环己烷溶液(图54,图b)在 T_f 持续 $\geq 2^{\circ}\text{C}$ 低于 T_f^* 且标准偏差小于 0.7°C 的情况下凝固。

[0264] 固相线温度和液相线温度可能随着预陶瓷聚合物浓度的增加而降低。较高的冷却速率可能导致较高的过冷,为冷冻提供驱动力。

[0265] 实施例11:内部结构的均匀性

[0266] 在不与本文不一致的程度上通过引用以其整体并入本文的Kammer(D.Kammer, R.Mendoza, P.W.Voorhees, Cylindrical domain formation in topologically complex structures, Scr.Mater.55(2006)17-22, doi:10.1016/J.SCRIPMAT.2006.02.027)的图4和图5示出了Al-Cu样品中孔的三维重建和相应的界面形状分布(ISD)图。这些图示出了多于一个缺乏均匀性的蜂窝状孔,因为它们在其尺寸分布、形状分布和每一个蜂窝状孔之间的中心到中心的距离方面是多分散的或不均匀的。相比之下,根据一些实施方案,本文公开的材料具有通过均匀性表征的内部结构,诸如图17中所示出的。例如,在图17中,孔的水力直径、质心到质心的距离和初级生长方向可以被表征为呈现出均匀性。

[0267] 实施例12:对于溶剂被选择为环己烷的情况,测量图44中示出的树枝状孔形态的均匀性

[0268] 分析垂直于主通道的方向的断裂表面和包含主通道的取向轴线的平面中的断裂表面的SEM图像。

[0269] 在垂直于主通道的方向的平面中,主通道的平均中心到中心的距离为 86 ± 6 微米;67%的中心到中心的距离在从71.7微米至103.3微米(从低于平均值的20%至高于平均值的20%)的范围内,并且77%的中心到中心的距离在66.2微米至111.8微米(高于平均值的30%和低于平均值的30%)的范围内。

[0270] 主通道的水力直径使用在垂直于主通道的方向的平面中在SEM图像中看到的开口的横截面积和周长来评估。水力直径被定义为 $4(\text{横截面积})/(\text{周长})$ 。图44中开口的平均水力直径为26.4微米,并且50%的通道具有在从22.0微米至31.8微米(低于平均值的20%和高于平均值的20%)的范围内水力直径。

[0271] 检查包含孔取向方向和包括20个主通道的平面中的断裂表面的SEM图像揭示了80%的主通道偏离平均取向小于 3° 。

[0272] 对包含孔取向方向的平面中的断裂表面的SEM图像的分析示出,次级孔的空间周期平均为19微米,并且50%的次级孔高度在平均值的 $\pm 20\%$ 内(即,在从16.2微米至23.4微米的范围内)。

[0273] 实施例13:对于溶剂被选择为环己烷的情况,测量图1中示出的树枝状孔形态的均匀性

[0274] 检查包含主通道取向方向的平面中的断裂表面的SEM图像示出,次级孔的空间周期平均为 $9.4\mu\text{m}$,并且50%的次级孔高度在平均值的 $\pm 20\%$ 内(即,在从 $11.0\mu\text{m}$ 至 $15.8\mu\text{m}$ 的

范围内)。

[0275] 跨越20个主通道的SEM图像的集合示出,主通道的单独的取向都在所有主通道的平均取向的5°内,并且在平面中观察的主通道之间的中心到中心的距离为87微米,且所有20个孔具有在平均值的+/-20%内(即,在72μm和104μm之间)的中心到中心的距离。

[0276] 关于通过引用并入和变型的声明

[0277] 在整个本申请中的所有参考文献,例如包括发布或授权的专利或等同物的专利文件;专利申请出版物;以及非专利文献文件或其他来源材料;据此通过引用以其整体并入本文,如同在每个参考文献至少部分地不与本申请中的公开内容不一致的程度上通过引用单独地并入(例如,除了参考文献的部分不一致的部分之外,部分不一致的参考文献通过引用并入)。

[0278] 本文已经采用的术语和表达被用作描述而非限制的术语,并且不意图使用排除所示出和所描述的特征或其部分的任何等同物的这样的术语和表达,但应当认识到,在要求保护的本发明的范围内,多种修改是可能的。因此,应当理解,尽管本发明已经通过优选的实施方案、示例性的实施方案和任选的特征被具体地公开,但本领域技术人员可以采取本文公开的概念的修改和变型,并且这样的修改和变型被认为是在如由所附权利要求定义的本发明的范围内。本文提供的具体实施方案是本发明的有用的实施方案的实例,并且对本领域技术人员将明显的是,本发明可以使用本说明书中阐述的装置、装置部件以及方法步骤的大量变型来进行。如对本领域技术人员将明显的是,对本方法有用的方法和装置可以包括大量的任选的组合物以及加工元件和步骤。

[0279] 如本文和所附权利要求中所使用的,除非上下文另外清楚地指示,否则单数形式“一(a)”、“一(an)”以及“该(the)”包括复数指示物。因此,例如,提及“孔”包括多于一个这样的孔和本领域技术人员已知的其等同物。同样地,术语“一(a)”(或“一(an)”)、“一个或更多个”和“至少一个”在本文中可互换地使用。还应注意,术语“包含(comprising)”、“包括(including)”和“具有”可以可互换地使用。表达“权利要求XX-YY中任一项的”(其中XX和YY指的是权利要求编号)意图提供呈可选择形式的多项从属权利要求,并且在一些实施方案中与表达“根据权利要求XX-YY中任一项”是可互换的。

[0280] 当本文公开一组替代物时,应当理解,该组和所有子组的所有单独的成员,包括组成员的任何异构体、对映异构体和非对映异构体被单独地公开。当本文使用马库什组或其他分组时,组的所有单独的成员和组的可能的所有组合和子组合意图被单独地包括在本公开内容中。当化合物在本文中被描述为使得该化合物的特定异构体、对映异构体或非对映异构体没有例如以式或化学名称被指定时,该描述被意图包括单独或以任何组合描述的化合物的每个异构体和对映异构体。另外,除非另外指定,否则本文公开的化合物的所有同位素变体意图被本公开内容涵盖。例如,应理解,所公开的分子中的任一个或更多个氢可以被氘或氚替换。分子的同位素变体通常在用于分子的测定中以及在与该分子或其用途有关的化学和生物科学研究中用作标准物。用于制造这样的同位素变体的方法在本领域中是已知的。化合物的具体名称意图是示例性的,如已知的是,本领域普通技术人员可以不同地命名相同的化合物。

[0281] 本文公开的某些分子可以包含一个或更多个可电离的基团[质子可以从其中去除的基团(例如,-COOH)或质子可以被添加的基团(例如,胺)或可以被季铵化的基团(例如,

胺)]。这样的分子或其盐的所有可能的离子形式意图被单独地包括在本文中的公开内容中。关于本文中的化合物的盐,本领域普通技术人员可以从各种各样可用的抗衡离子之中选择适合于制备用于给定应用的本发明的盐的那些。在具体应用中,给定的阴离子或用于制备盐的阳离子的选择可以导致该盐的增加的或减小的溶解度。

[0282] 除非另外陈述,否则本文中描述或例示的组分或方法的每个装置、结构、材料、系统、制剂、组合可以用于实践本发明。

[0283] 每当在本说明书中给出范围例如温度范围、时间范围、或组成或浓度范围时,所有的中间范围和子范围以及被包括在给定的范围中的所有单独的值意图被包括在本公开内容中。应理解,被包括在本文的描述中的范围或子范围中的任何子范围或单独的值可以从本文的权利要求中排除。

[0284] 在本说明书中提到的所有专利和出版物指示本发明所属领域技术人员的技术水平。本文引用的参考文献通过引用以其整体并入本文以指示截至它们的公开日或申请日的技术现状,并且意图的是该信息可以在本文中使用,如果需要的话,以排除现有技术中的具体实施方案。例如,当物质的组成被要求保护时,应当理解,在申请人的发明之前本领域中已知且可用的化合物,包括用于使得能够在本文引用的参考文献中提供公开内容的化合物,不意图被包括在本文要求保护的物质的组成中。

[0285] 如本文所使用的,“包含(comprising)”与“包括(including)”、“包含(containing)”或“通过……来表征”同义,并且是包含性的或开放式的,并且不排除另外的、未陈述的要素或方法步骤。如本文所使用的,“由……组成”排除未在权利要求要素中指定的任何要素、步骤或成分。如本文所使用的,“基本上由……组成”不排除不实质上影响权利要求的基本特性和新颖特性的材料或步骤。在本文的每个实例中,术语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”中的任一个可以用另外两个术语中的任一者替换。本文说明性地描述的本发明可以适当地在不存在本文中未具体公开的任何一个或多个要素、一种或多种限制的情况下被实施。

[0286] 本领域普通技术人员将理解的是,除了具体例示的那些之外的起始材料、生物材料、试剂、合成方法、纯化方法、分析方法、测定方法和生物学方法可以在本发明的实践中采用,而不依靠过度实验。任何这样的材料和方法的所有领域已知的功能等同物意图被包括在本发明中。已经被采用的术语和表达被用作描述而非限制的术语,并且不意图使用排除示出和描述的特征或其部分的任何等同物的这样的术语和表达,但应当认识到,在要求保护的本发明的范围内,多种修改是可能的。因此,应当理解,尽管本发明已经通过优选的实施方案和任选的特征被具体地公开,但本领域技术人员可以采取本文公开的概念的修改和变型,并且这样的修改和变型被认为是在如由所附权利要求定义的本发明的范围内。

[0287] 本文还提供以下项目:

[0288] 1. 一种用于制造具有内部结构的冷冻铸造材料的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0289] 确定所述材料的所述内部结构,所述内部结构具有多于一个孔,其中:

[0290] 所述多于一个孔中的每一个具有方向性;并且

[0291] 所述确定步骤包括:

[0292] 选择温度梯度和冷冻锋面速度以基于所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速

度获得所确定的内部结构；

[0293] 定向冷冻液体制剂以形成冷冻的固体，所述定向冷冻的步骤包括：

[0294] 在定向冷冻期间，控制所述温度梯度和所述冷冻锋面速度以匹配所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度；

[0295] 其中所述液体制剂包含至少一种溶剂和至少一种分散的物质；以及

[0296] 使所述至少一种溶剂从所述冷冻的固体中升华以形成所述材料。

[0297] 2. 根据项目1所述的方法，其中所述多于一个孔中的每一个被表征为连续的通孔。

[0298] 3. 根据项目1所述的方法，其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径包括选自1至100的范围的多于一个第一孔的孔数目。

[0299] 4. 根据项目1-3中任一项所述的方法，其中所述多于一个孔对应于所述内部结构的总微观孔隙率的至少75%。

[0300] 5. 根据项目1所述的方法，其中所述内部结构经由在定向冷冻期间从结晶的或结晶化的溶剂中排除所述至少一种分散的物质而形成。

[0301] 6. 根据项目1-5中任一项所述的方法，还包括热处理或固化所述材料。

[0302] 7. 根据项目6所述的方法，其中热处理包括烧结或热解。

[0303] 8. 根据项目1-7中任一项所述的方法，其中所述确定步骤还包括选择溶剂以基于所选择的溶剂、所选择的温度梯度和所选择的冷冻锋面速度获得所确定的内部结构。

[0304] 9. 根据项目1-8中任一项所述的方法，其中所述确定步骤包括确定所述多于一个孔的孔类型；其中所述多于一个孔选自自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。

[0305] 10. 根据项目1-9中任一项所述的方法，其中所述多于一个孔中的每一个的所述方向性通过以下来表征：每一个孔的初级生长方向等同于每一个其他孔的初级生长方向或在每一个其他孔的初级生长方向的30°内。

[0306] 11. 根据项目1-10中任一项所述的方法，其中所述多于一个孔包括树枝状孔；其中每一个树枝状孔通过以下来表征：主通道和多于一个次级臂，每个次级臂与所述主通道流体连通；所述主通道的长度大于每一个次级臂的长度；每一个树枝状孔的所述主通道沿着平行于初级生长方向或在初级生长方向的30°内的初级生长轴线延伸，并且每一个树枝状孔的每一个次级臂沿着与所述主通道的所述初级生长轴线不同的相应的次级生长轴线延伸。

[0307] 12. 根据项目1-11中任一项所述的方法，其中所述确定步骤包括确定所述多于一个孔的至少一种其他孔特性；所述至少一种其他孔特性选自以下组成的组：尺寸特性、初级生长方向、初级孔体积与次级臂体积的比率以及这些的任何组合。

[0308] 13. 根据项目1-12中任一项所述的方法，其中所述多于一个孔包括所述内部结构的第一区域中的多于一个第一孔和所述内部结构的第二区域中的多于一个第二孔；其中所述多于一个第一孔与所述多于一个第二孔流体连通；其中所述多于一个第一孔通过以下来表征：与所述多于一个第二孔的对应的一种或更多种孔特性不同的一种或更多种孔特性；并且其中所述第一区域和所述第二区域不重叠且彼此物理接触。

[0309] 14. 根据项目13所述的方法，其中确定步骤包括确定所述多于一个第一孔的第一孔类型和所述多于一个第二孔的第二孔类型；其中所述选择步骤包括选择第一温度梯度和

第一冷冻锋面速度以获得所述多于一个第一孔,并且所述选择步骤包括选择第二温度梯度和第二冷冻锋面速度以获得所述多于一个第二孔;其中所述控制步骤包括控制所述第一温度梯度和所述第一冷冻锋面速度以获得所述多于一个第一孔,并且所述控制步骤包括选择所述第二温度梯度和所述第二冷冻锋面速度以获得所述多于一个第二孔。

[0310] 15. 根据项目1-14中任一项所述的方法,其中选择包括基于温度梯度和冷冻锋面速度的孔结构稳定性图来选择所述温度梯度和所述冷冻锋面速度。

[0311] 16. 根据项目1-15中任一项所述的方法,其中所述温度梯度选自0.5K/mm至20K/mm的范围。

[0312] 17. 根据项目1-16中任一项所述的方法,其中所述冷冻锋面速度选自85nm/s至400 $\mu\text{m/s}$ 的范围。

[0313] 18. 根据项目1-17中任一项所述的方法,其中控制包括将所述温度梯度保持在单一值的30%内,并且改变所述冷冻锋面速度,从而操纵所述内部结构的孔的平均尺寸特性。

[0314] 19. 根据项目1-17中任一项所述的方法,其中控制包括将所述冷冻锋面速度保持在单一值的30%内,并且改变所述温度梯度,从而操纵所述内部结构的孔的孔分数特性。

[0315] 20. 根据项目1-19中任一项所述的方法,还包括提供导热间隔物,使得所述间隔物在冷冻步骤期间形成所述液体制剂的一个或更多个储器。

[0316] 21. 根据项目1-20中任一项所述的方法,所述控制步骤包括在所述液体制剂或所述冷冻的固体的第一表面处施加第一热交换,以及将第二热交换施加至所述液体制剂或所述冷冻的固体的第二表面;其中所述第一表面和所述第二表面彼此相对。

[0317] 22. 根据项目21所述的方法,其中施加所述第一热交换包括控制与所述第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加所述第二热交换包括用红外光辐照所述第二表面。

[0318] 23. 根据项目21所述的方法,其中施加所述第一热交换包括控制与所述第一表面热连通的基底的温度;并且其中施加所述第二热交换包括控制与所述第二表面热连通的第二基底的温度。

[0319] 24. 根据项目1-23中任一项所述的方法,还包括选择官能化剂并将官能化剂引入到所述材料的所述内部结构中的步骤;其中所述官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合。

[0320] 25. 根据项目1-24中任一项所述的方法,其中所述定向冷冻的步骤包括使用模板来控制所述多于一个孔的所述方向性。

[0321] 26. 根据项目1-25中任一项所述的方法,其中所述确定步骤包括基于所述内部结构的预先选择的渗透率来选择所述温度梯度,并且所述定向冷冻的步骤包括控制所述温度梯度以基于所选择的温度梯度获得所述预先选择的渗透率。

[0322] 27. 根据项目1-26中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔是树枝状孔;其中所述确定步骤包括基于所述树枝状孔的主通道体积与次级臂体积的预先选择的比率来选择所述温度梯度;并且其中所述定向冷冻的步骤包括控制所述温度梯度以基于所选择的温度梯度获得所述预先选择的比率。

[0323] 28. 根据项目1-27中任一项所述的方法,其中所述材料具有包含一种或更多种陶瓷材料、一种或更多种金属氧化物材料、一种或更多种碳化物材料、一种或更多种氮化物材

料、一种或更多种硫化物材料以及这些的任何组合的组合物。

[0324] 29. 根据项目1-28中任一项所述的方法,其中所述多于一个孔的横截面尺寸选自500nm至500 μ m的范围。

[0325] 30. 根据项目1-29中任一项所述的方法,其中所述分散的物质是预陶瓷聚合物或陶瓷粉末。

[0326] 31. 根据项目1-30中任一项所述的方法,其中所述液体制剂包括选自由以下组成的组的添加剂:至少一种催化剂、多于一种纳米晶体、至少一种增强剂、至少一种金属、金属离子、导电添加剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。

[0327] 32. 根据项目1-31中任一项所述的方法,其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有均匀性。

[0328] 33. 一种冷冻铸造材料,包括:

[0329] 内部结构,所述内部结构包括至少多于一个第一孔,所述多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;

[0330] 其中所述多于一个第一孔通过以下来表征:与所述多于一个第二孔的对应的一种或更多种孔特性不同的一种或更多种孔特性;

[0331] 其中所述多于一个第一孔中的每一个和所述多于一个第二孔中的每一个具有方向性;并且

[0332] 其中所述内部结构经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成。

[0333] 34. 根据项目33所述的材料,其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径包括第一孔和第二孔。

[0334] 35. 根据项目33所述的材料,其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径包括一定数目的选自由所述多于一个第一孔和所述多于一个第二孔组成的组的孔,所述孔的数目选自1至100的范围。

[0335] 36. 根据项目33所述的材料,其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径仅包括一个第一孔和一个第二孔。

[0336] 37. 根据项目33-36中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔和所述多于一个第二孔对应于所述内部结构的总微观孔隙率的至少75%。

[0337] 38. 根据项目33-37中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔具有第一孔类型,并且所述多于一个第二孔具有第二孔类型;并且其中所述第一孔类型和所述第二孔类型中的每一种独立地选自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。

[0338] 39. 根据项目38所述的材料,其中所述第一孔类型与所述第二孔类型不同。

[0339] 40. 根据项目33-39所述的材料,其中所述一种或更多种孔特性选自由以下组成的组:平均尺寸特性、平均横截面尺寸、几何参数、方向性、初级生长方向、初级生长轴线、次级生长轴线、孔分数以及这些的任何组合。

[0340] 41. 根据项目33-40所述的材料,其中所述多于一个第一孔中的每一个和所述多于一个第二孔中的每一个的所述方向性通过初级生长方向来表征;并且其中所述多于一个第一孔中的每一个的所述初级生长方向等同于所述多于一个第二孔中的每一个的所述初级生长方向或者在所述多于一个第二孔中的每一个的所述初级生长方向的30°内。

[0341] 42. 根据项目33-41中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔在所述内部结

构的第一区域中,所述多于一个第二孔在所述内部结构的第二区域中,并且其中所述第一区域和所述第二区域不重叠且彼此物理接触。

[0342] 43.一种冷冻铸造材料系统,包括:

[0343] 内部结构,所述内部结构包括多于一个第一孔,其中:

[0344] 所述多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且

[0345] 所述内部结构经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;以及

[0346] 官能化剂,所述官能化剂与多于一个孔的表面区域的至少一部分缔合,其中所述官能化剂是以下中的至少一种:(i)被选择为使得所选择的分析物与所选择的官能化剂缔合和(ii)被选择为使得所选择的非分析物不与所选择的官能化剂缔合。

[0347] 44.根据项目43所述的材料,其中所述官能化剂是亲水性的,包括壳聚糖,包括聚乙二醇(PEG),或这些的任何组合。

[0348] 45.一种冷冻铸造材料,包括:

[0349] 内部结构,所述内部结构包括多于一个第一孔,其中:

[0350] 所述多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且

[0351] 所述内部结构经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且

[0352] 其中所述材料由包括选自以下组成的组的添加剂的组合物形成:至少一种催化剂、多于一种纳米晶体、至少一种增强剂、至少一种金属、金属离子、导电添加剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。

[0353] 46.根据项目45所述的材料,其中所述材料的组合物被表征为具有所述多于一种纳米晶体的纳米复合材料。

[0354] 47.根据项目45或46所述的材料,其中添加剂选自以下组成的组:炭黑、Pt、Fe、Cu、纳米晶体、碳纳米管、石墨烯、WS₂纳米管、插层粘土以及这些的任何组合。

[0355] 48.根据项目45-47中任一项所述的材料,所述材料是导电的。

[0356] 49.一种冷冻铸造材料系统,包括:

[0357] 内部结构,所述内部结构包括多于一个第一孔,其中:

[0358] 所述多于一个第一孔中的每一个具有方向性;并且

[0359] 所述内部结构经由从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且

[0360] 其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。

[0361] 50.根据项目49所述的材料,其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。

[0362] 51.根据项目49或50所述的材料,其中所述内部结构在至少10mm³内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。

[0363] 52.根据项目43-51中任一项所述的材料,其中所述内部结构还包括多于一个第二孔,其中:

[0364] 所述多于一个第一孔与多于一个第二孔流体连通;

[0365] 所述多于一个第二孔通过以下来表征:与所述多于一个第一孔的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型不同的平均尺寸特性、初级生长方向和孔类型中的至少一种;

[0366] 所述多于一个第二孔中的每一个具有方向性;

[0367] 所述多于一个第二孔中的每一个具有第二孔类型,所述第二孔类型选自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组;并且

[0368] 所述多于一个第一孔在所述内部结构的第一区域中,所述多于一个第二孔在所述内部结构的第二区域中,并且其中所述第一区域和所述第二区域不重叠且彼此物理接触。

[0369] 53.根据项目43-51中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔中的每一个被表征为连续的通孔。

[0370] 54.根据项目43-53中任一项所述的材料,其中所述内部结构被配置成使得跨过所述内部结构的任何微观流体路径包括选自1至100的范围的所述多于一个第一孔的孔数目。

[0371] 55.根据项目43-54中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔对应于所述内部结构的总微观孔隙率的至少75%。

[0372] 56.根据项目33-55中任一项所述的材料,所述材料呈膜的形式。

[0373] 57.根据项目43-56中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔具有选自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组的孔类型。

[0374] 58.根据项目33-57中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔中的每一个的初级生长方向等同于每一个其他第一孔的初级生长方向或者在每一个其他第一孔的初级生长方向的30°内。

[0375] 59.根据项目33-58中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔是多于一个树枝状孔,并且每一个树枝状孔通过以下来表征:主通道和多于一个次级臂,每个次级臂与所述主通道流体连通;所述主通道的长度大于每一个次级臂的长度;每一个树枝状孔的所述主通道沿着平行于初级生长方向或在初级生长方向的30°内的初级生长轴线延伸,并且每一个树枝状孔的每一个次级臂沿着与所述初级生长轴线不同的相应的次级生长轴线延伸。

[0376] 60.根据项目33-59中任一项所述的材料,其中所述材料具有包含一种或更多种陶瓷材料、一种或更多种氧化物材料、一种或更多种碳化物材料、一种或更多种氮化物材料、一种或更多种硫化物材料以及这些的任何组合的组合物。

[0377] 61.根据项目60所述的材料,其中所述一种或更多种陶瓷材料选自由金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属硫化物以及这些的任何组合组成的组。

[0378] 62.根据项目60所述的材料,其中所述材料的组合物包括选自由以下组成的组的材料: ZrO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 $SiCN$ 、 $SiBCN$ 、 $SiBCO$ 、 $SiCN_0$ 、 $SiAlCN$ 、 AlN 、 Si_3N_4 、 BCN 、 $SiAlCN$ 、 $SiAlCO$ 、 $Si-Ti-C-O$ 陶瓷、 $Si-Al-O-N$ 陶瓷、基于B的陶瓷及其任何组合。

[0379] 63.根据项目33-62中任一项所述的材料,其中所述内部结构通过以下来表征:选自 $10^{-14}m^2$ 至 $10^{-10}m^2$ 的范围的固有渗透率常数。

[0380] 64.根据项目33-63中任一项所述的材料,其中所述多于一个第一孔的横截面尺寸选自500nm至500 μm 的范围。

[0381] 65.根据项目64所述的材料,其中所述多于一个第一孔具有第一孔类型,并且所述多于一个第二孔具有第二孔类型;并且其中所述第一孔类型和所述第二孔类型中的每一种独立地选自由树枝状孔、蜂窝状孔、层状孔和棱柱状孔组成的组。

[0382] 66.根据项目33-65中任一项所述的冷冻铸造材料系统,其中所述多于一个第一孔是树枝状孔,所述树枝状孔通过以下来表征:主通道体积与次级臂体积的比率选自0.05至0.95的范围。

[0383] 67. 根据项目33-66中任一项所述的冷冻铸造材料系统,所述冷冻铸造材料系统是具有至少50%的捕获效率的膜。

[0384] 68. 一种液体制剂,包括:

[0385] 溶剂;

[0386] 其中所述溶剂具有选自0℃至123℃的范围的熔点;以及

[0387] 至少一种分散的物质,所述至少一种分散的物质以选自3体积%至60体积%的范围的浓度均匀地分散在所述溶剂中;

[0388] 其中所述至少一种分散的物质包括陶瓷粉末或至少一种预陶瓷聚合物。

[0389] 69. 根据项目68所述的液体制剂,还包括以下中的至少一种:至少一种分散剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂、至少一种胶体物质添加剂、至少一种增强剂、至少一种沸石材料、至少一种介孔二氧化硅材料以及这些的任何组合。

[0390] 70. 根据项目69所述的液体制剂,其中所述至少一种胶体物质添加剂包括胶体纳米晶体、炭黑、碳纳米管、WS₂纳米管、插层粘土或这些的任何组合。

[0391] 71. 根据项目68-70中任一项所述的液体制剂,其中所述陶瓷粉末选自由氧化物、碳化物、硼化物、硫化物以及这些的任何组合组成的组。

[0392] 72. 根据项目68-71中任一项所述的液体制剂,其中所述至少一种预陶瓷聚合物选自由以下组成的组:聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚倍半硅氧烷、聚碳硅氧烷、聚甲硅烷基碳二亚胺、聚倍半硅碳二亚胺、聚倍半硅氮烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷、聚硼硅烷、聚铝碳硅烷、聚钛碳硅烷、聚[(甲基氨基)硼吡嗪]、聚环三硼氮、聚亚氨基铝烷以及这些的任何组合。

[0393] 73. 根据项目68-72中任一项所述的液体制剂,其中所述溶剂选自由以下组成的组:环己烷、环辛烯、叔丁醇、二噁烷、碳酸二甲酯、对二甲苯、苡烯、环己醇、水、1-辛醇、2-乙基己醇以及这些的任何组合。

[0394] 74. 一种使用包括冷冻铸造材料的膜的方法,其中:

[0395] 所述冷冻铸造材料具有内部结构;

[0396] 所述内部结构包括多于一个孔;

[0397] 所述多于一个孔中的每一个具有方向性;并且

[0398] 所述内部结构经由在冷冻铸造工艺期间从结晶的或结晶化的溶剂中排除而形成;并且

[0399] 所述方法包括以下步骤:

[0400] 使液体混合物流过材料系统,所述混合物包括多于一个颗粒;以及

[0401] 使用所述膜根据每一个颗粒的尺寸特性和每一个颗粒的化学相互作用中的至少一种来分离所述颗粒。

[0402] 75. 根据项目74所述的方法,其中所述化学相互作用是每一个颗粒对所述多于一个孔的表面的吸附和吸收中的至少一种。

[0403] 76. 根据项目74-75中任一项所述的方法,所述方法包括选择分离特性并且基于所选择的分离特性来确定所述材料系统的期望的内部结构,以及选择具有带有所述期望的内部结构的材料的膜。

[0404] 77. 根据项目74-76中任一项所述的方法,还包括控制流量、流动类型、官能化剂或这些的任何组合,以获得所选择的分离特性。

[0405] 78. 根据项目74-77中任一项所述的方法,所述分离步骤包括控制所述混合物通过所述膜的流量。

[0406] 79. 根据项目76-78中任一项所述的方法,其中所述期望的内部结构包括多于一个树枝状孔;其中所述方法还包括选择所述多于一个树枝状孔的尺寸特性,使得所述多于一个颗粒中的大颗粒流过所述树枝状孔的主通道,并且使得所述多于一个颗粒中的小颗粒被延迟或永久地捕获在所述树枝状孔的次级臂内。

[0407] 80. 根据项目76-79中任一项所述的方法,其中所述分离特性包括捕获效率、期望的最大滤液颗粒尺寸特性、期望的最小夹带颗粒尺寸特性、期望的滤液颗粒化学特性、期望的夹带颗粒化学特性或这些的任何组合。

[0408] 81. 根据项目76-80中任一项所述的方法,其中所述液体混合物是生物流体。

[0409] 82. 根据项目81所述的方法,其中所述液体混合物是血液;其中所述分离步骤包括夹带细菌和穿过血细胞。

[0410] 83. 根据项目1-32中任一项所述的方法,其中所述内部结构是确定性的内部结构。

[0411] 84. 根据项目33-67中任一项所述的冷冻铸造材料,其中所述内部结构是确定性的内部结构。

[0412] 85. 根据项目74-83中任一项所述的方法,其中所述内部结构是确定性的内部结构。

[0413] 86. 根据项目33-48和52-67中任一项所述的冷冻铸造材料,其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。

[0414] 87. 根据项目86所述的冷冻铸造材料,其中所述内部结构在所述内部结构的体积的至少90%内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。

[0415] 88. 根据项目33-48和52-67中任一项所述的冷冻铸造材料,其中所述内部结构在至少10mm³的体积内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性中的至少一种。

[0416] 89. 根据项目86所述的冷冻铸造材料,其中所述内部结构在至少10mm³的体积内具有形态均匀性、方向均匀性和几何均匀性。

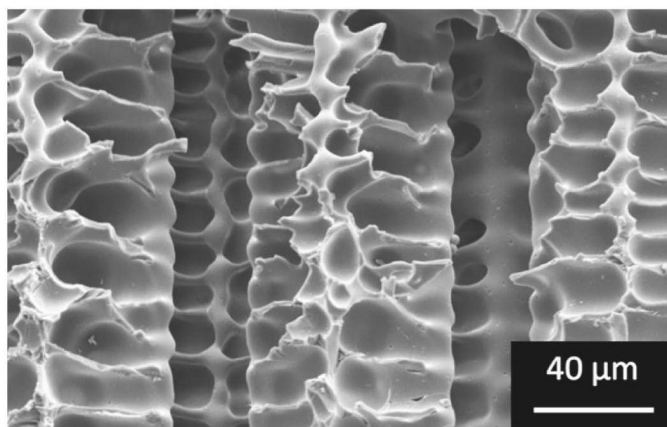


图1

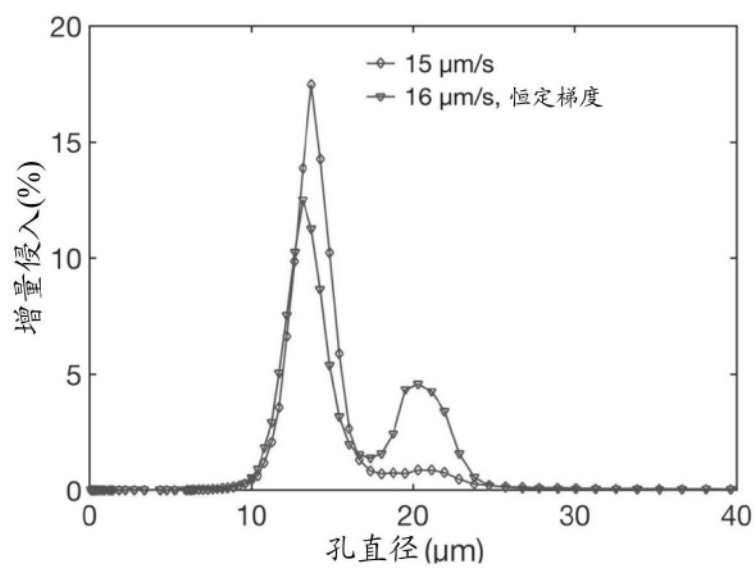


图2

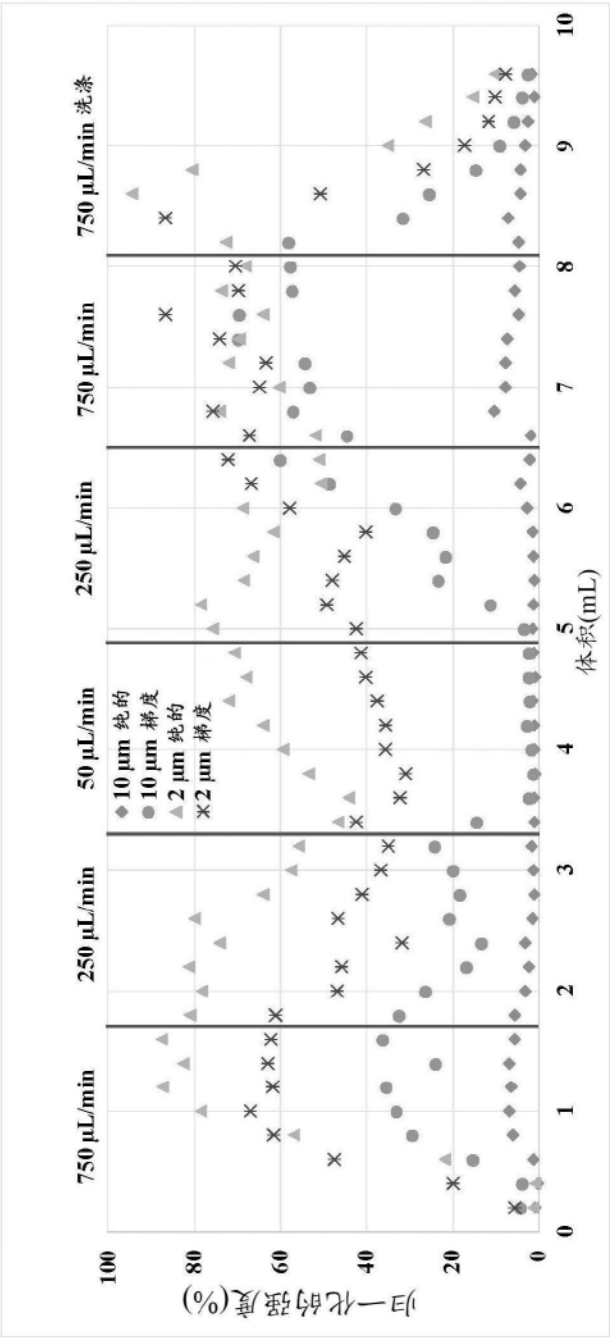


图3

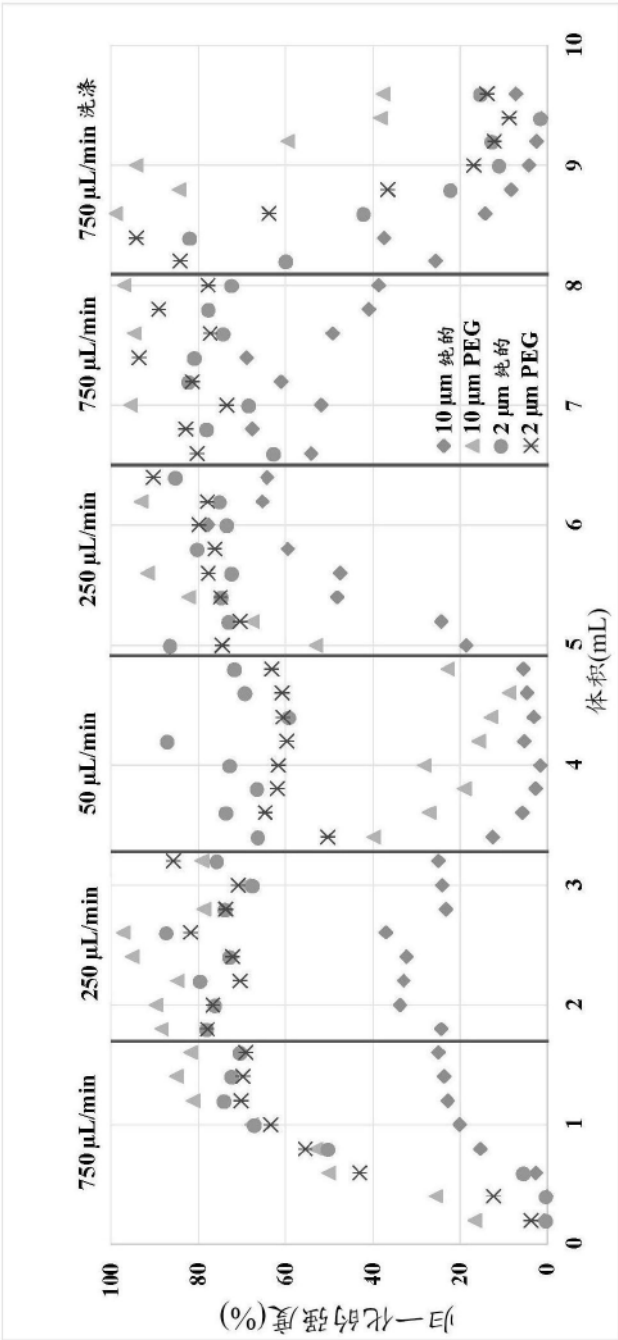


图4

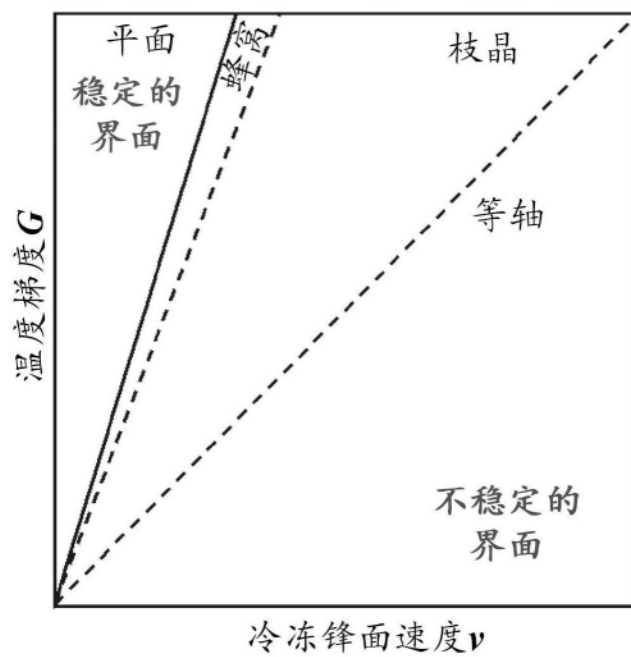


图5A

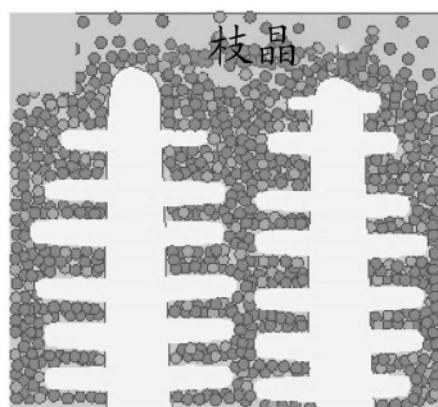


图5B

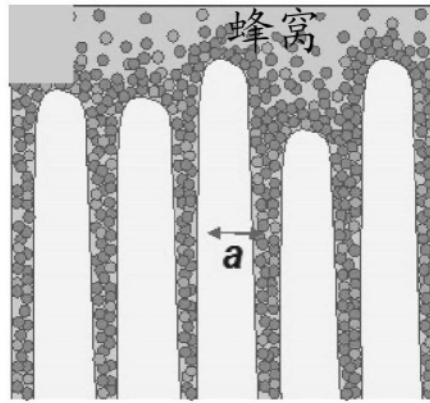


图5C

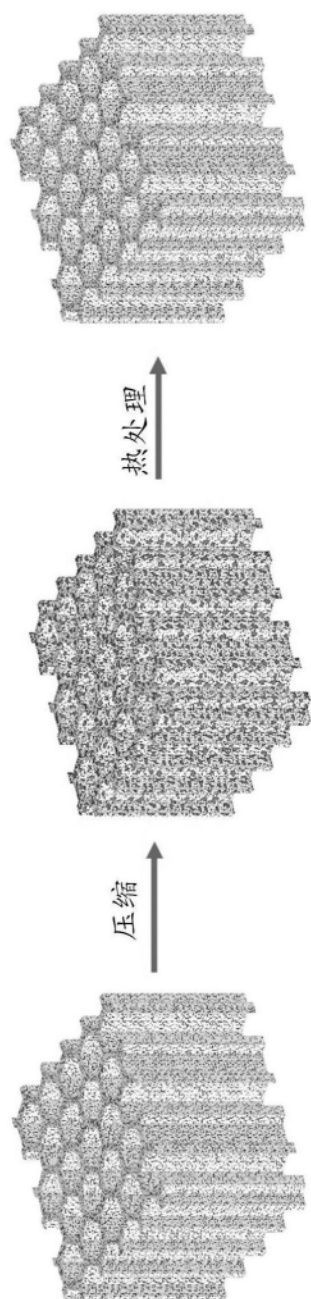


图5D

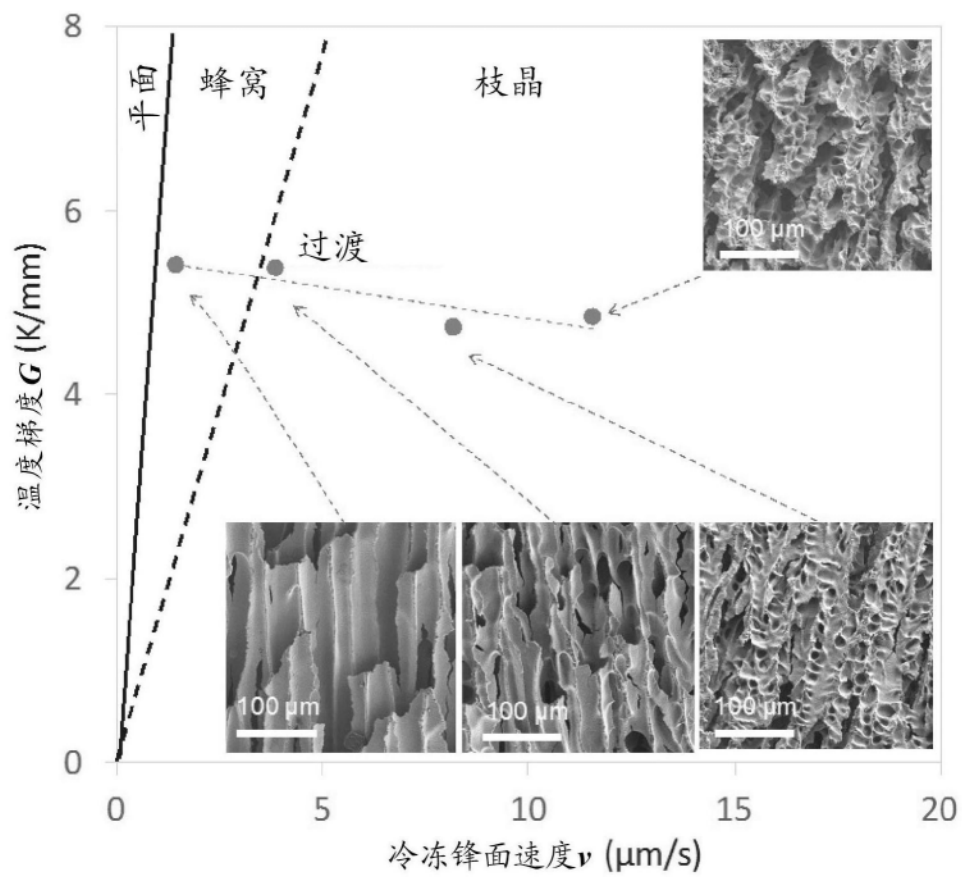


图5E

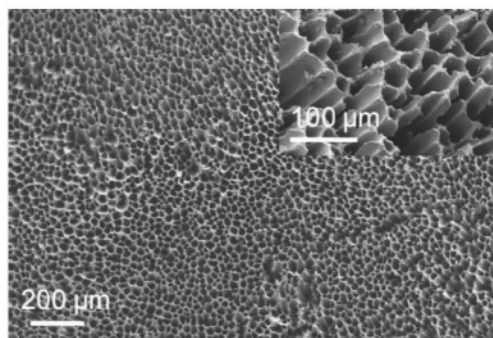


图6A

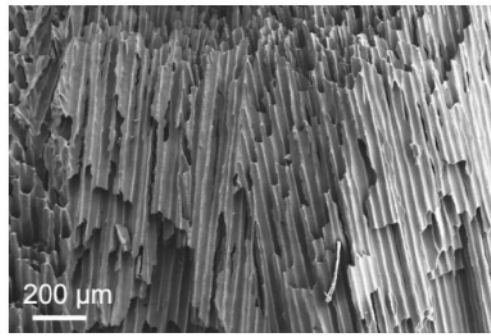


图6B

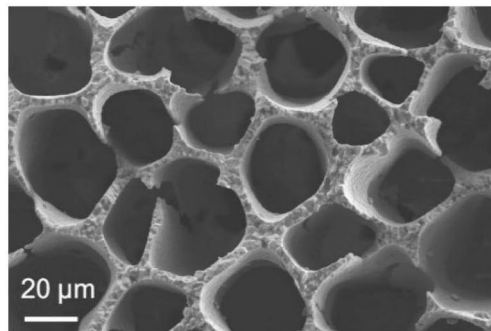


图6C

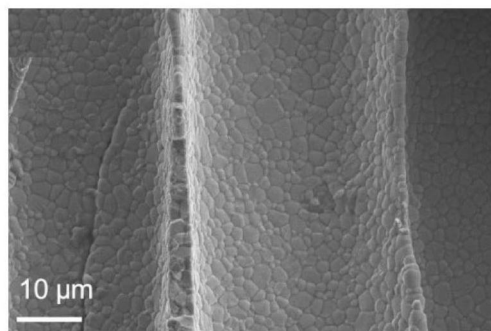


图6D

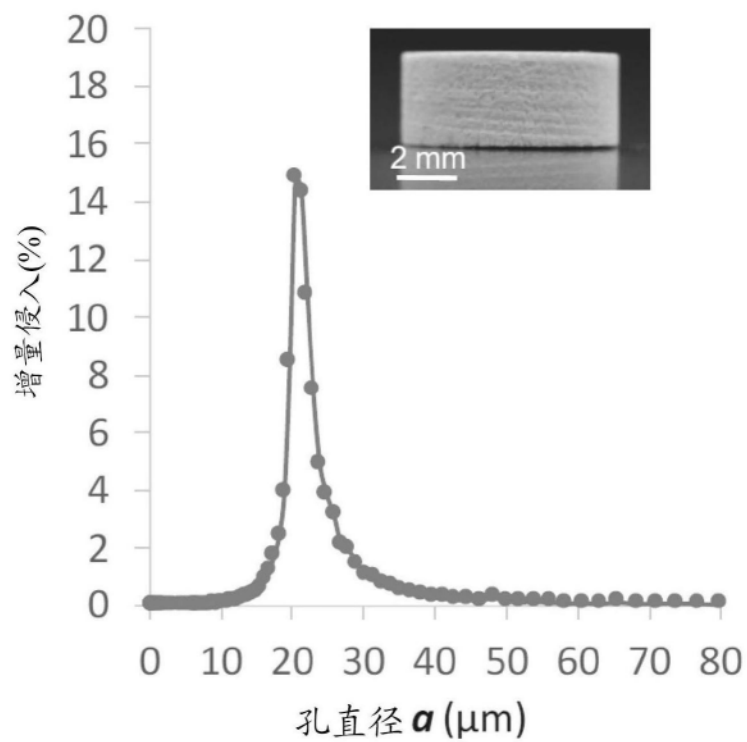


图6E

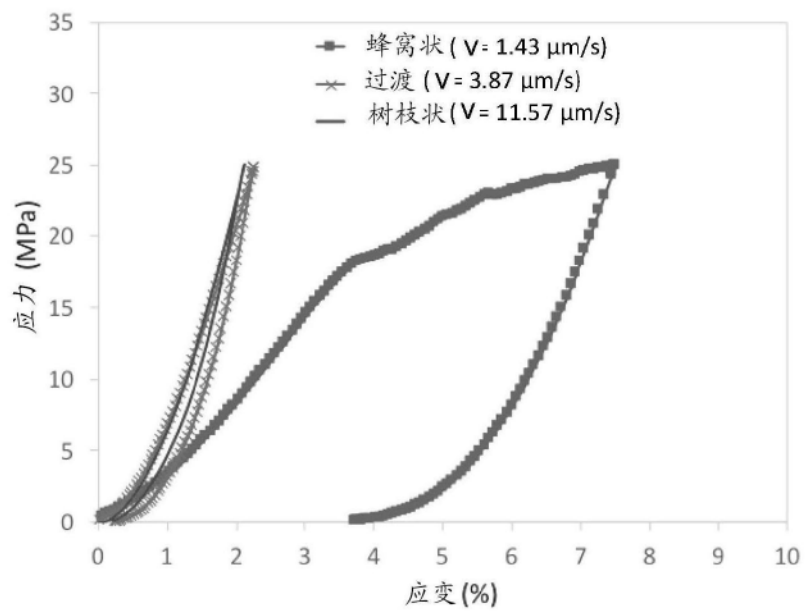


图7A

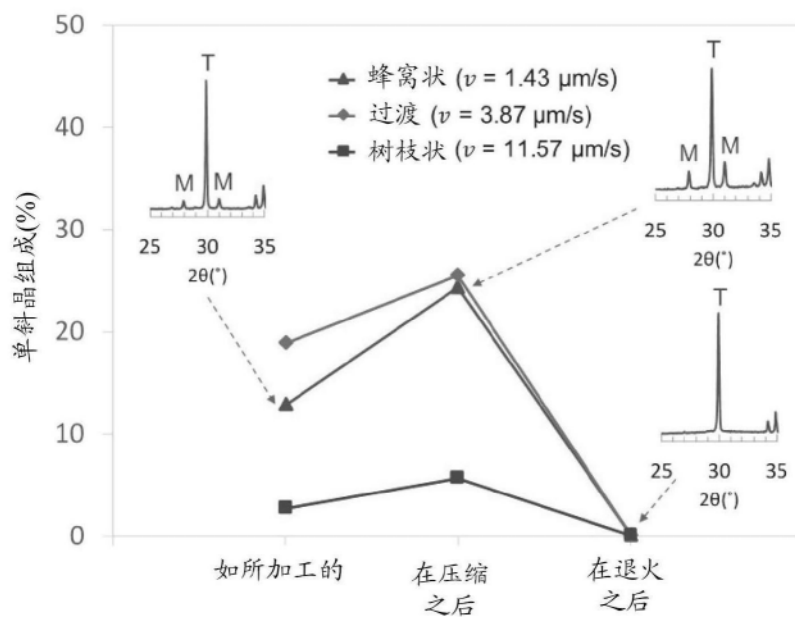


图7B

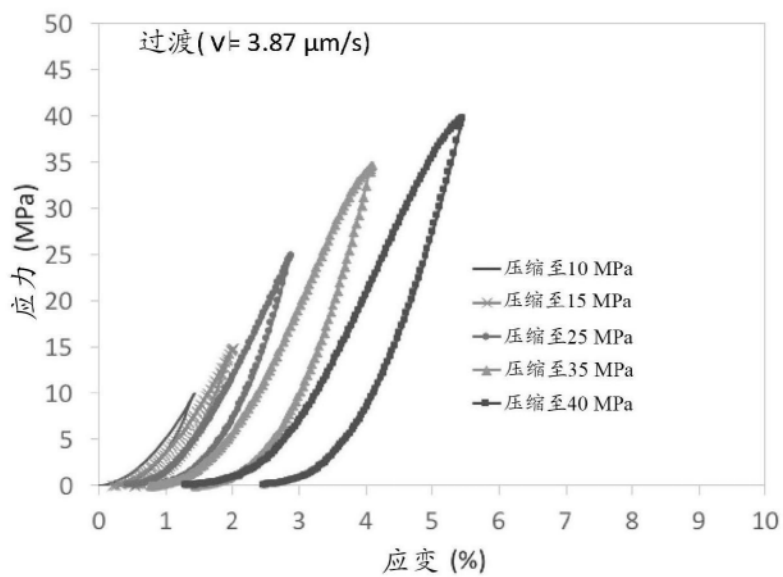


图7C

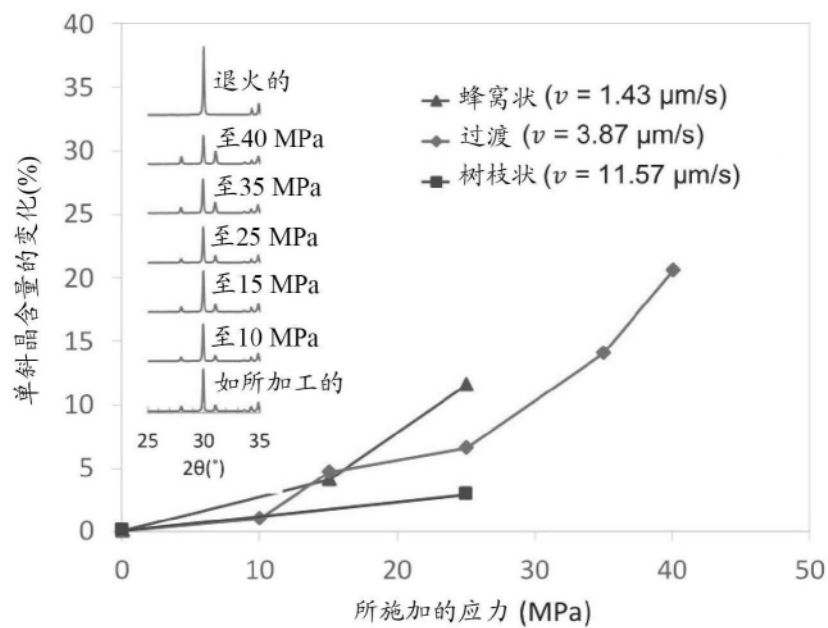


图7D

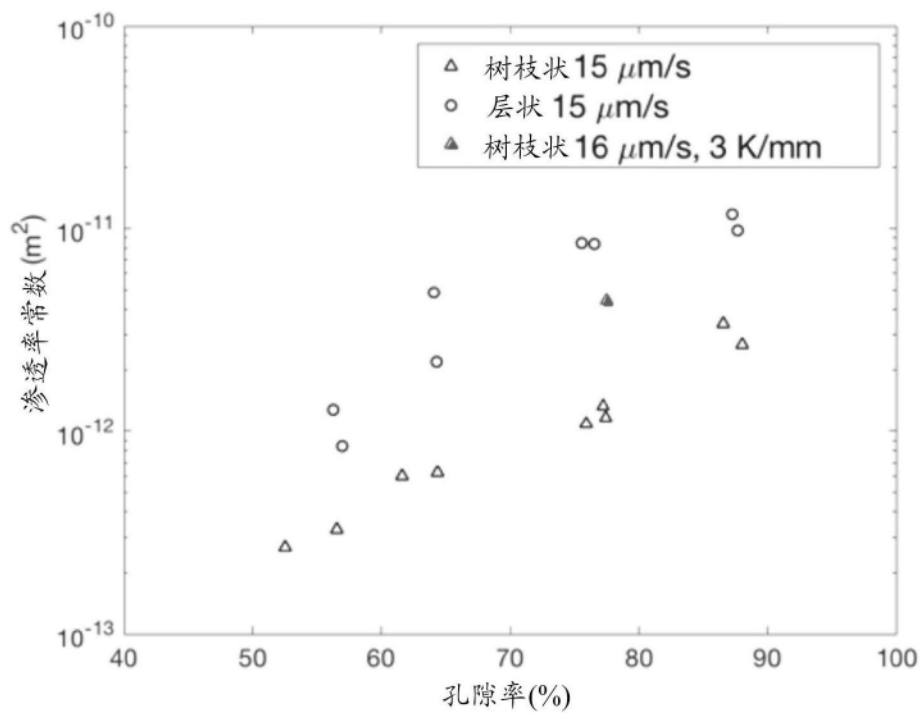


图8

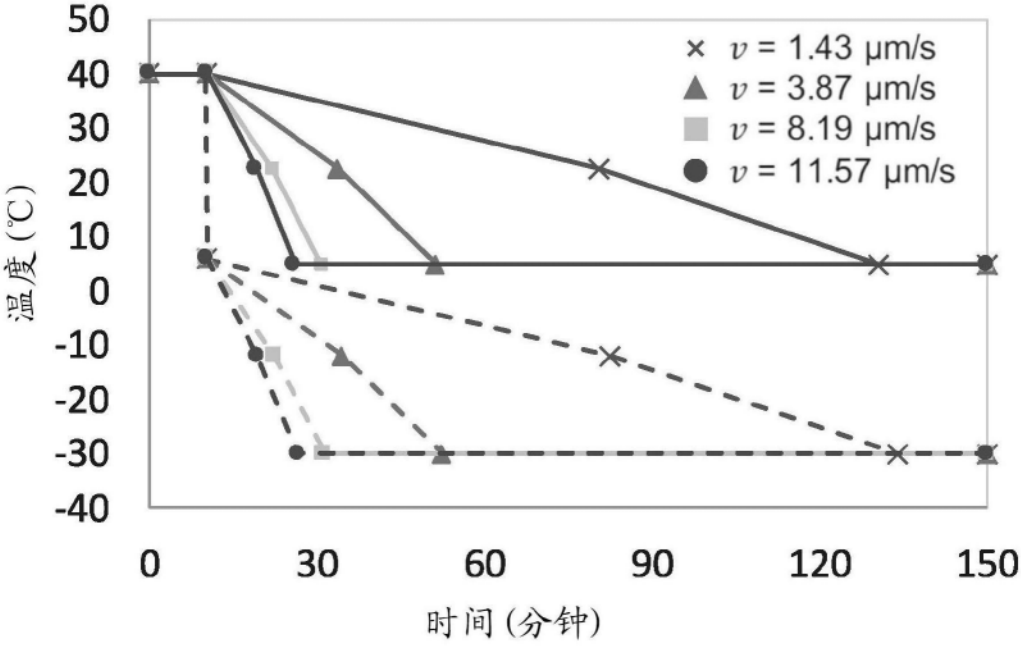


图9A

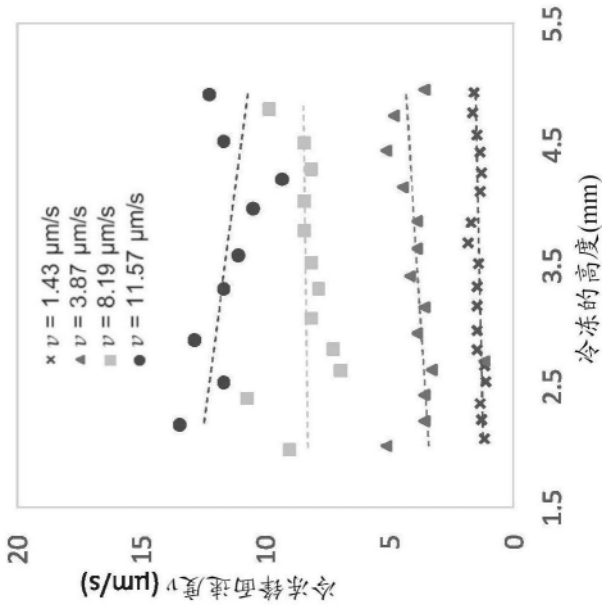


图9B

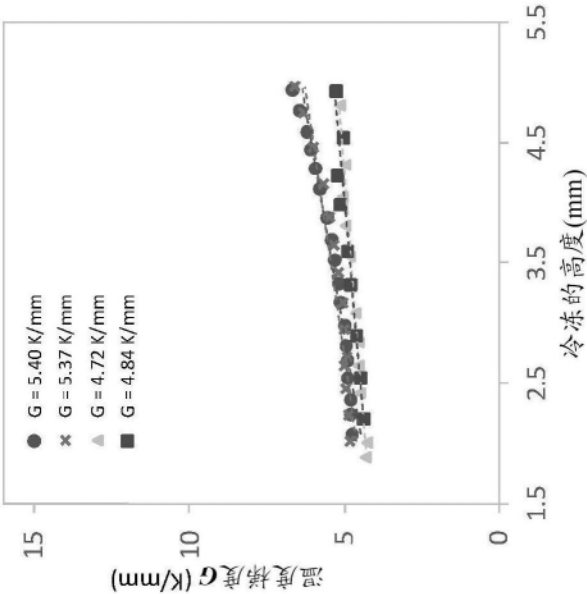


图9C

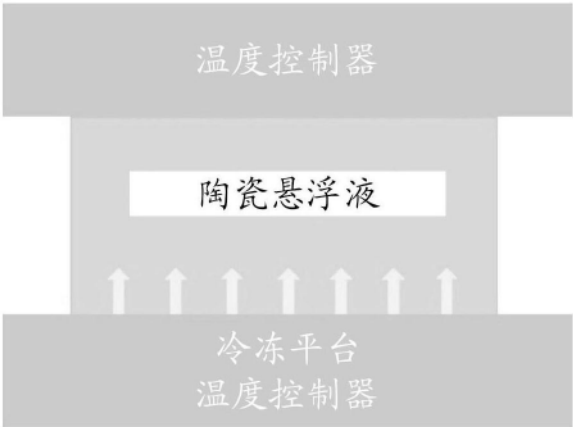


图10

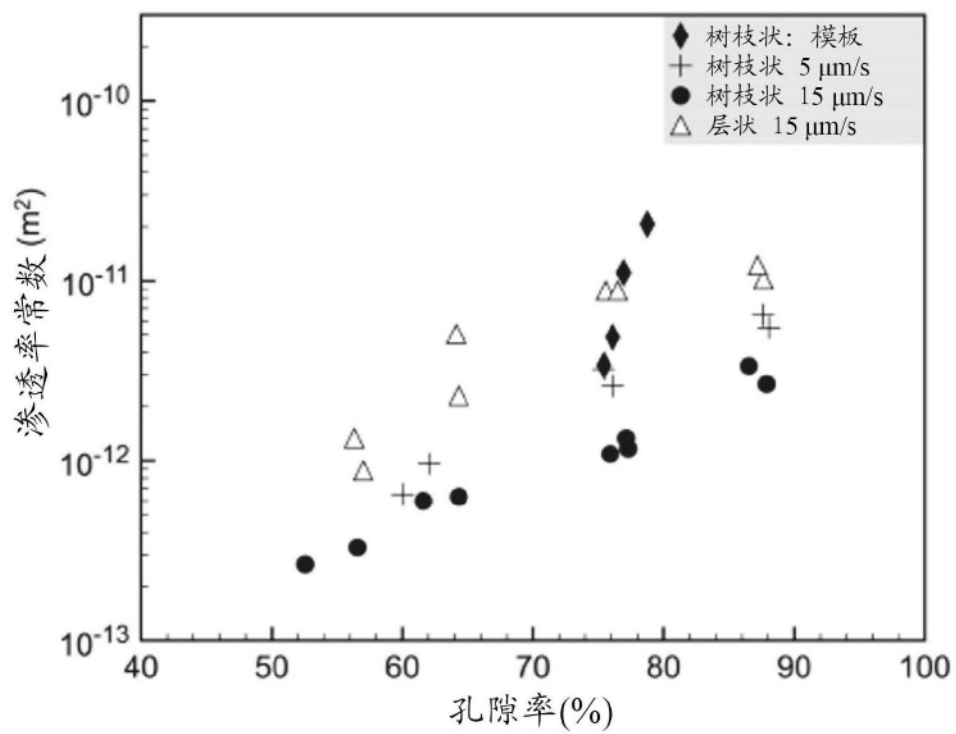


图11

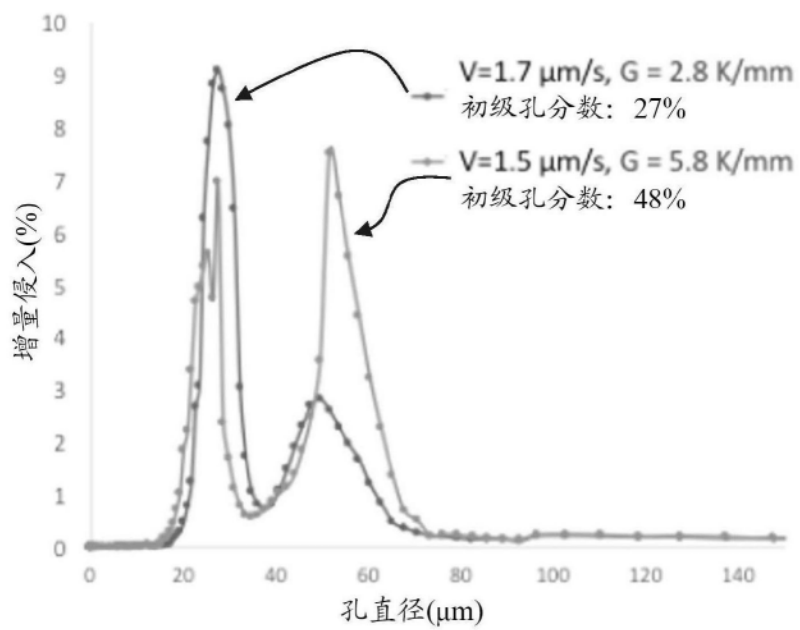


图12A

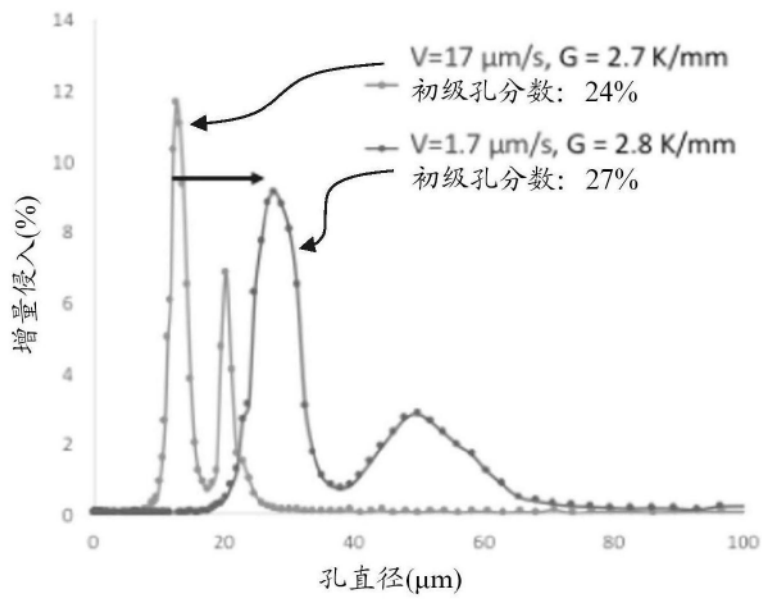


图12B

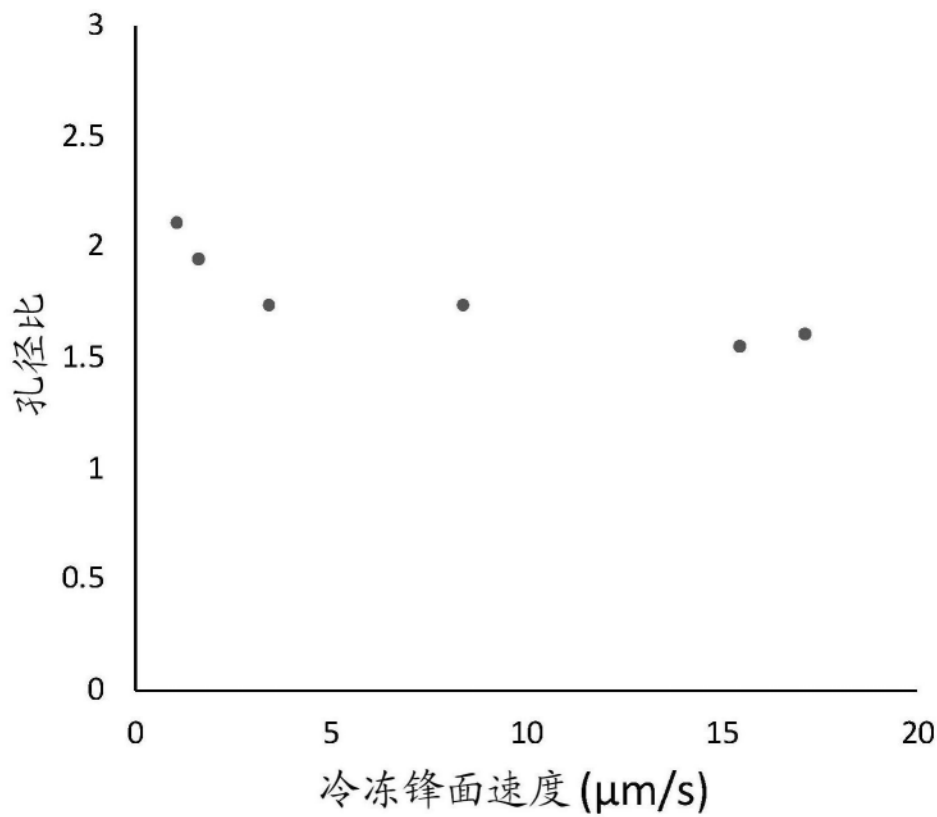


图13

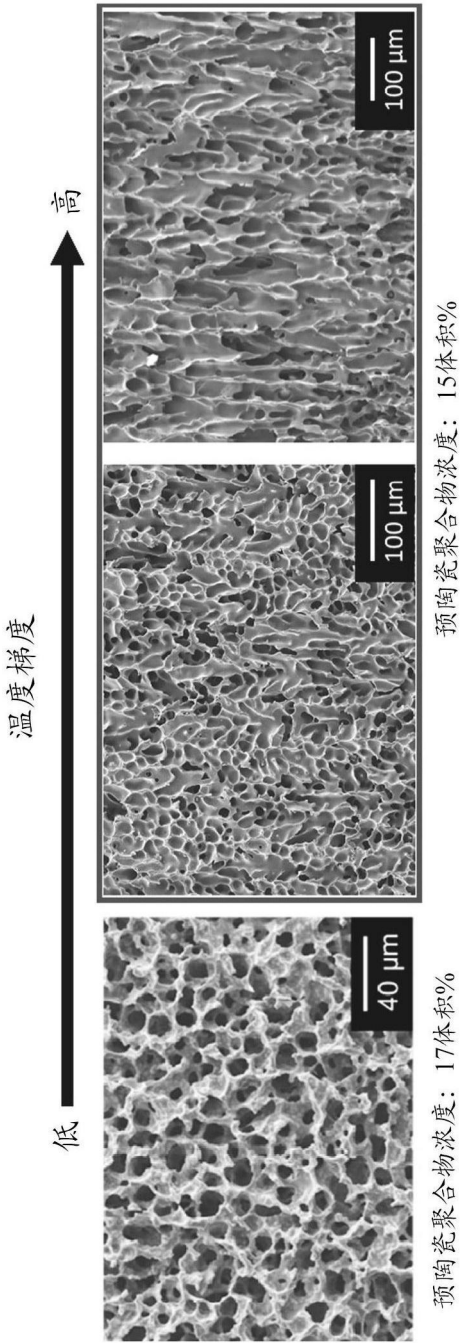


图14

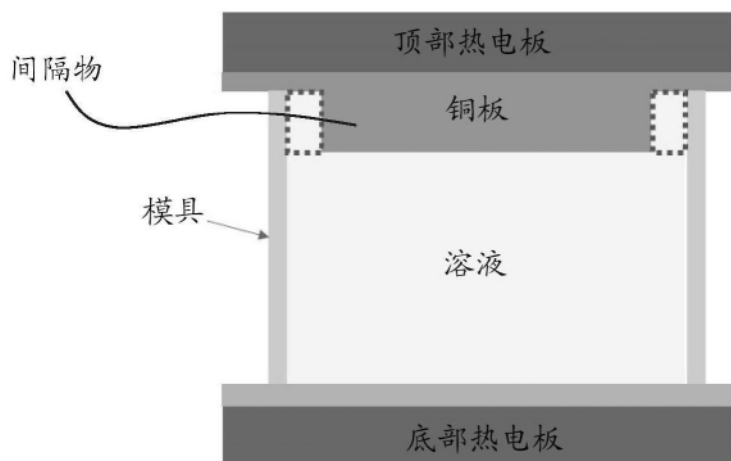


图15A

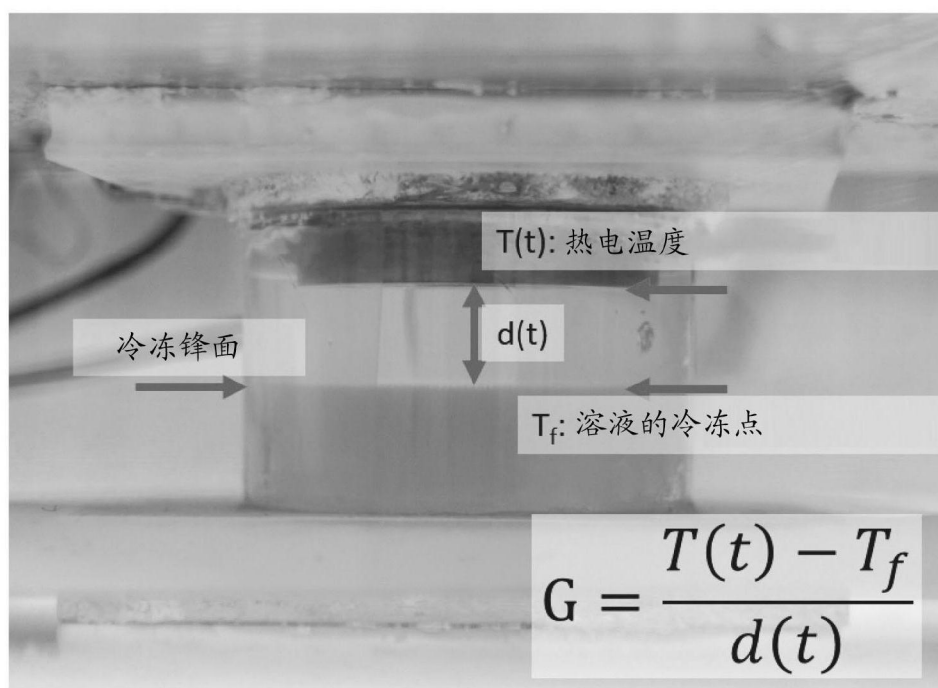


图15B

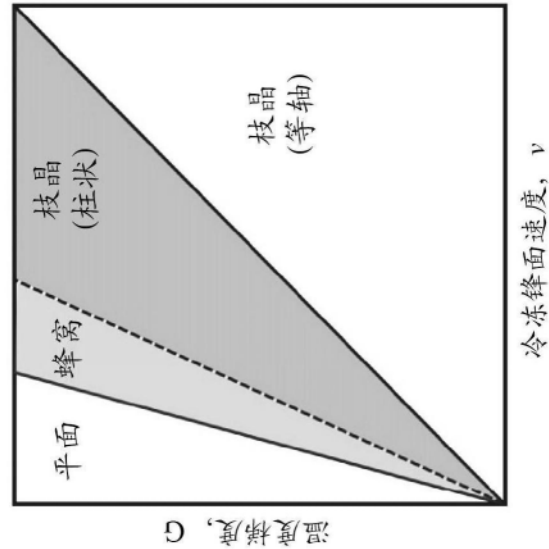


图16A

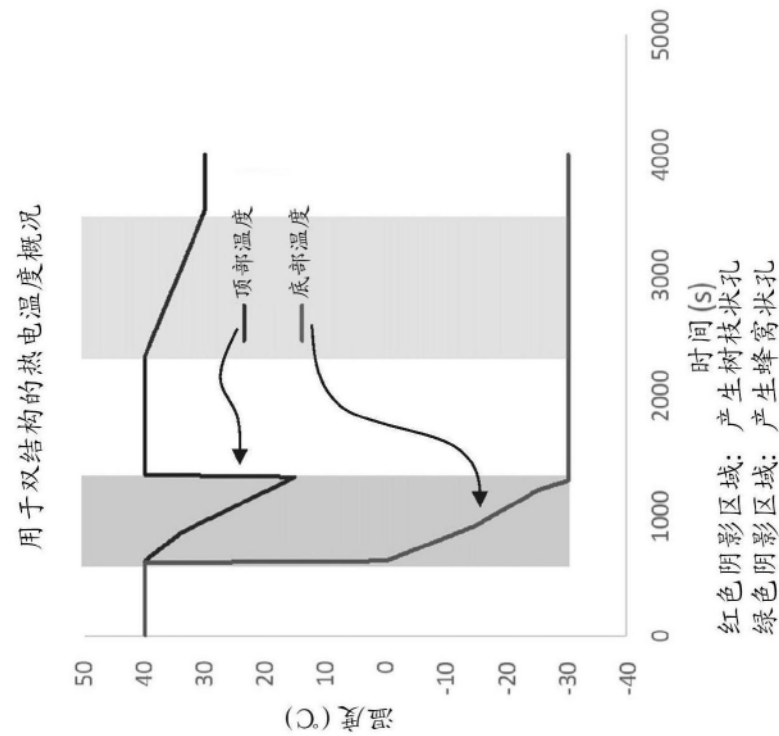


图16B

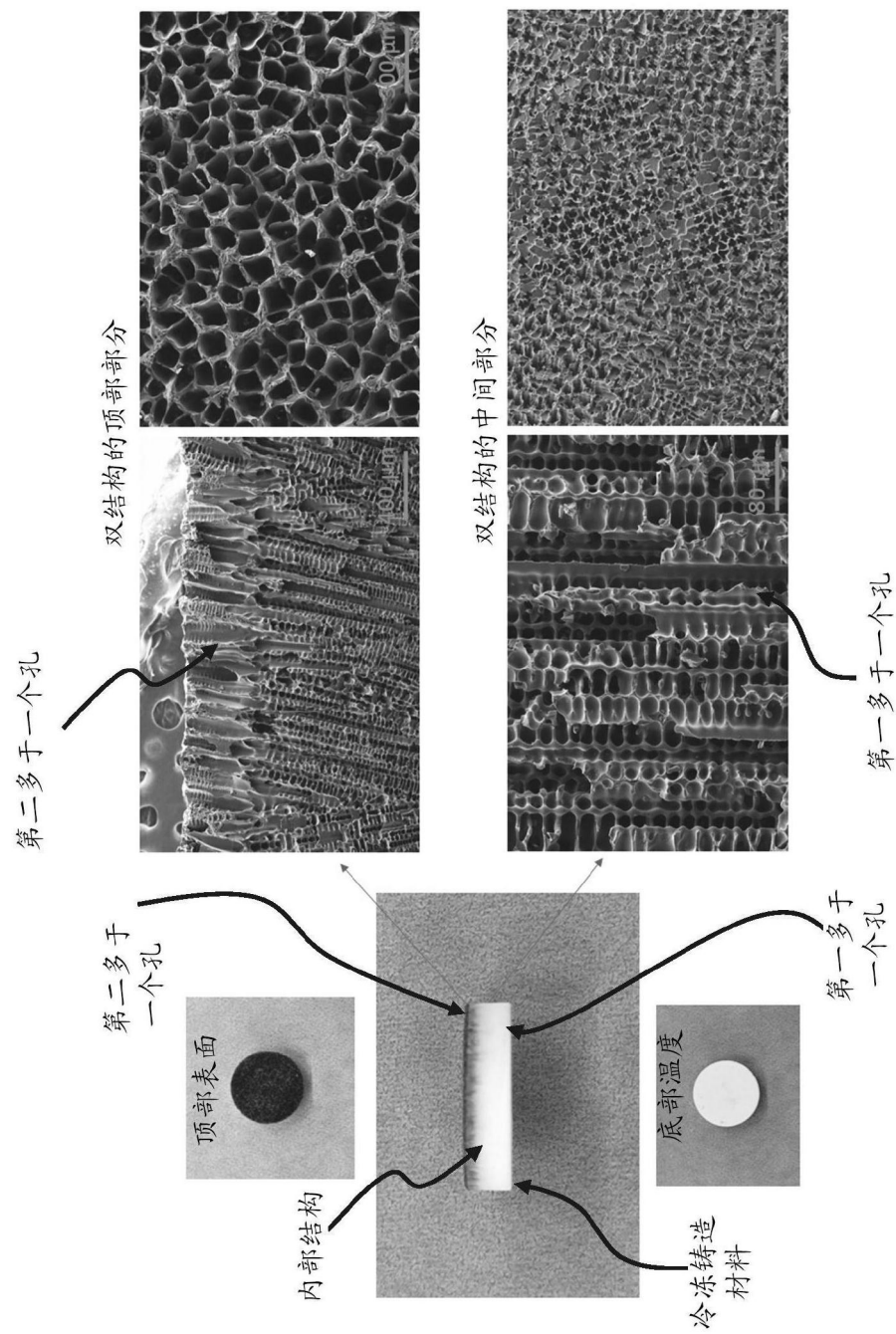


图17

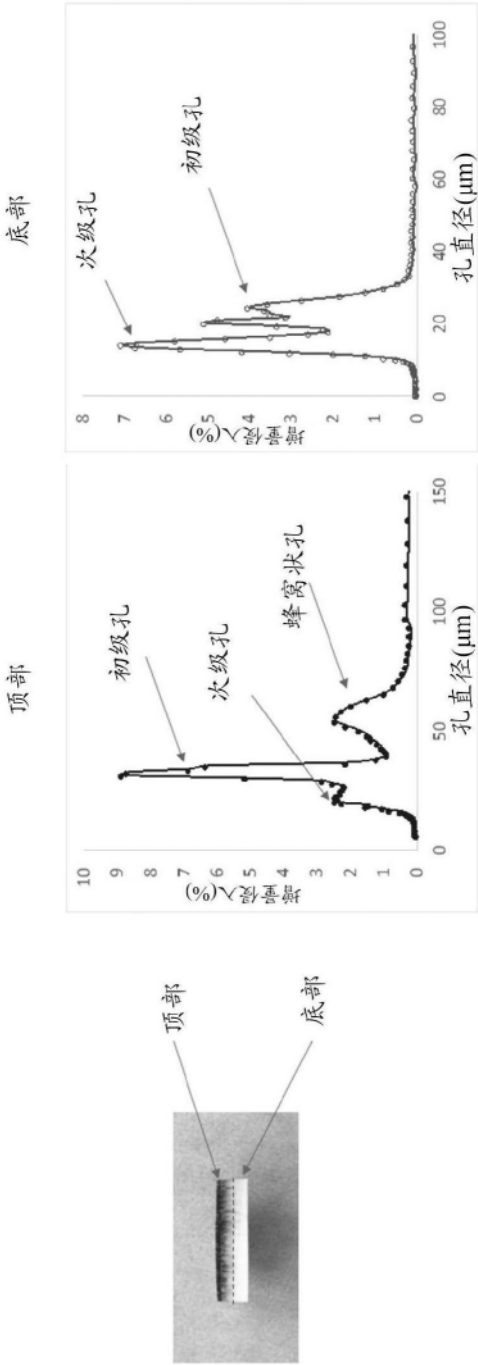


图18

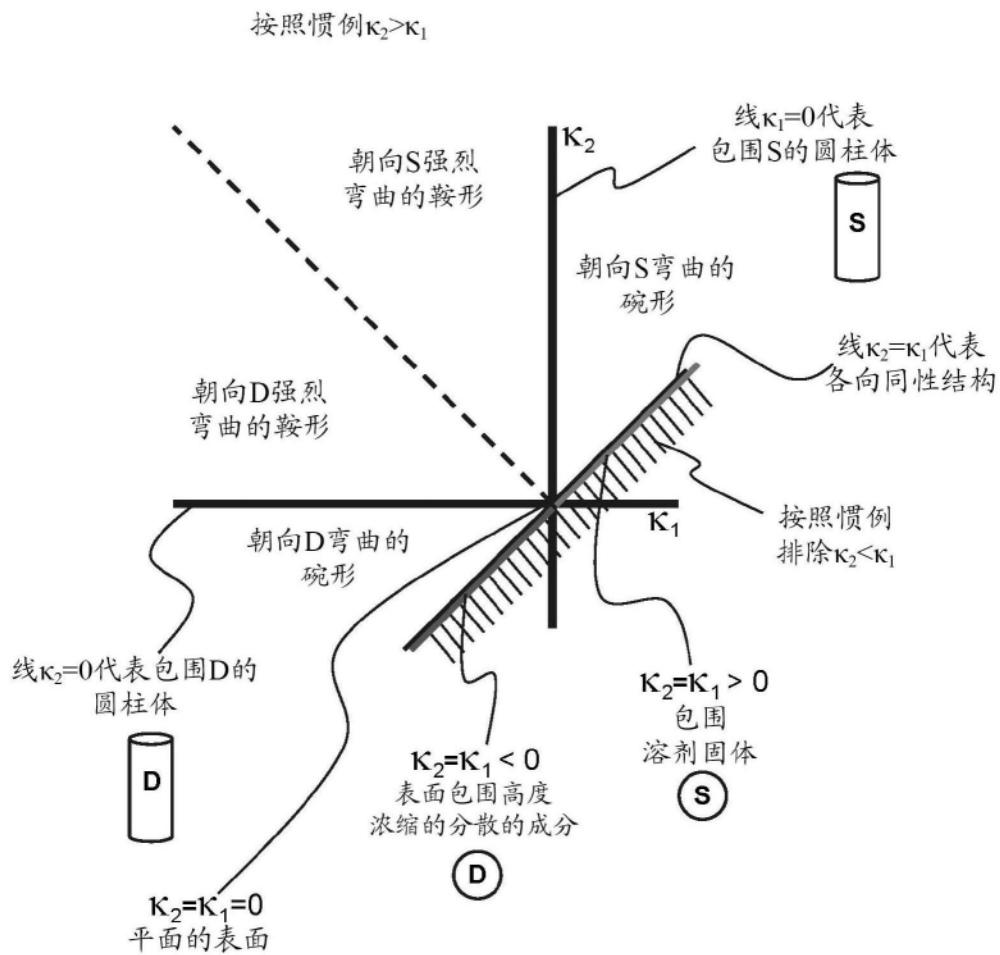


图19A

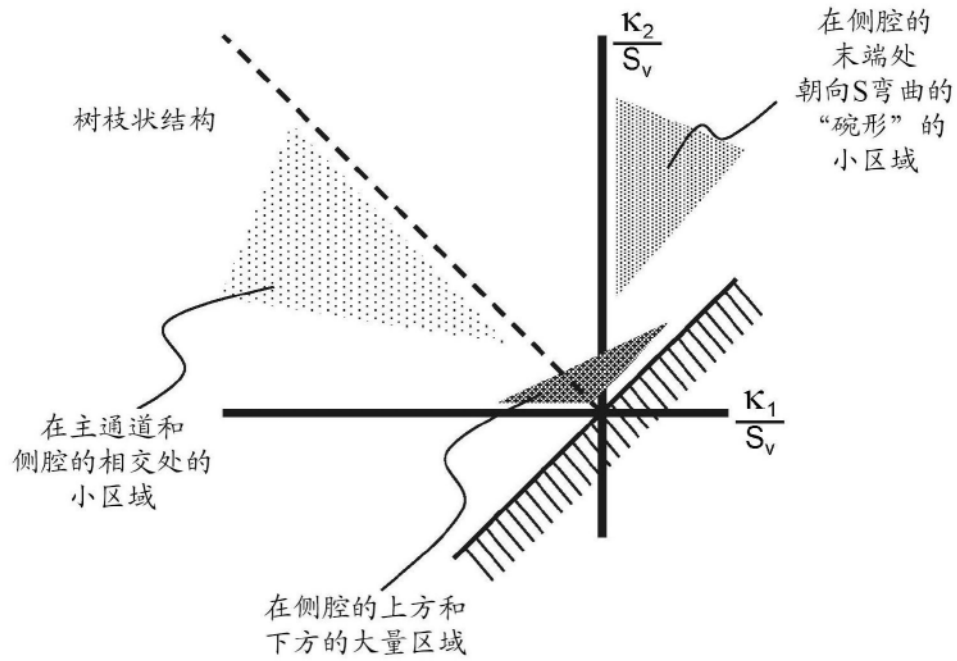


图19B

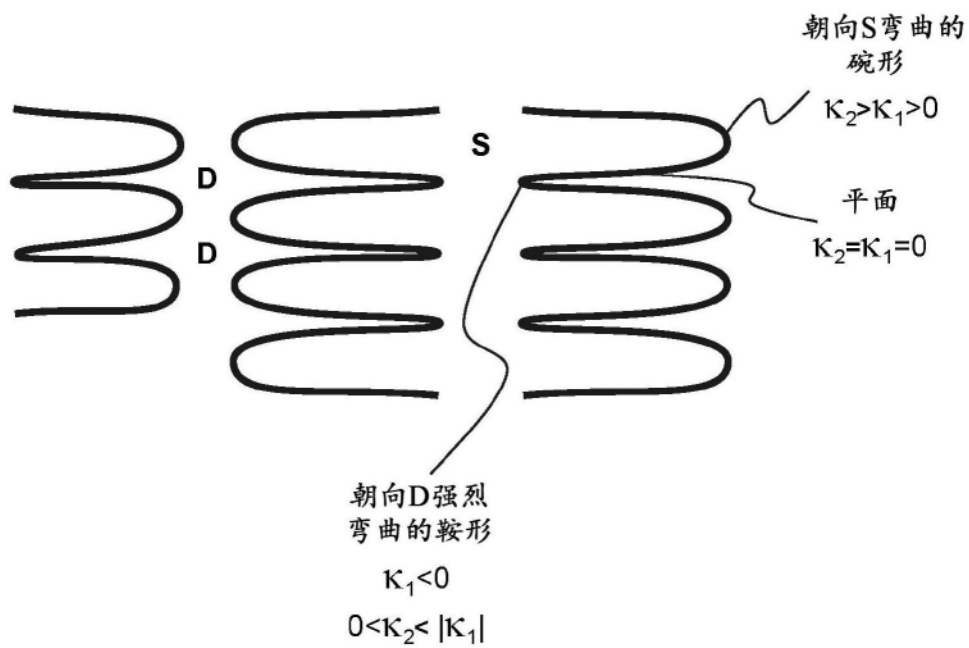


图20

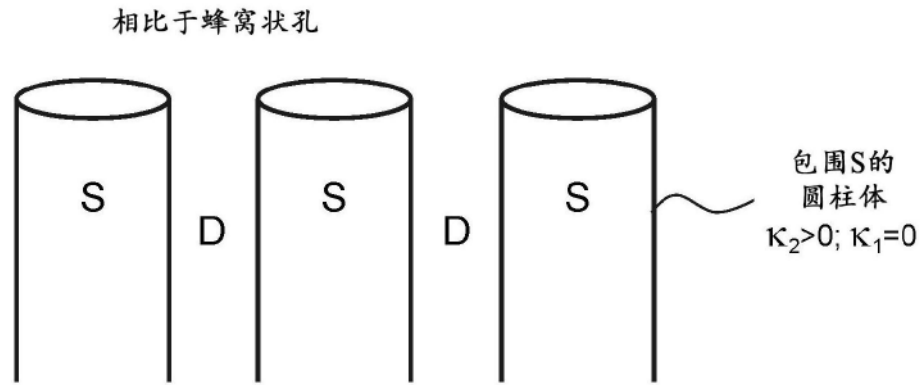


图21

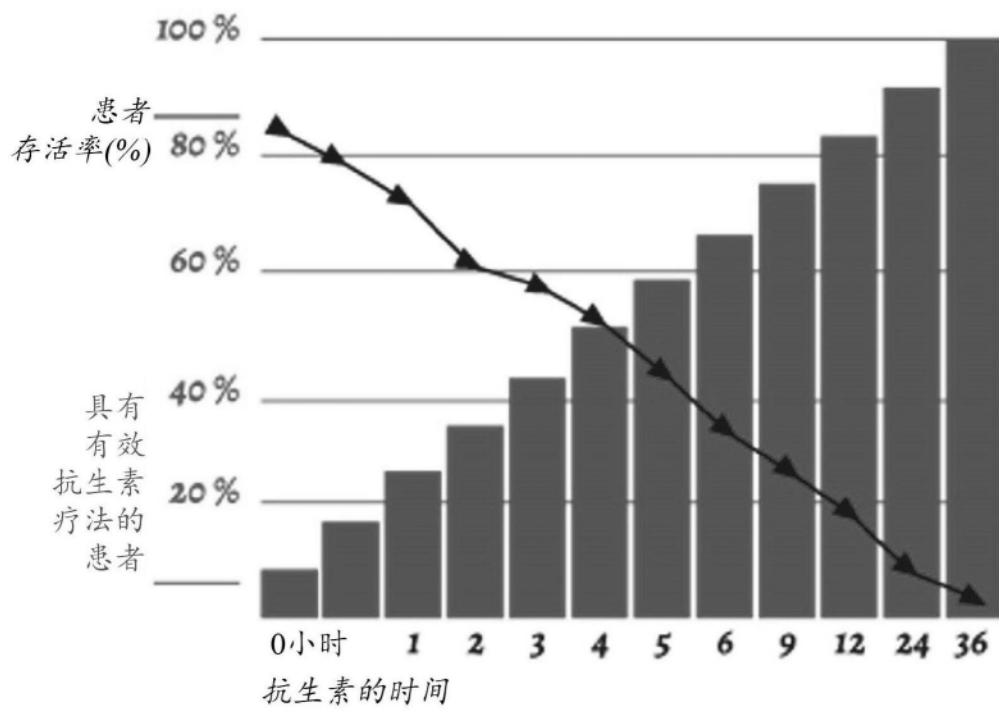


图22

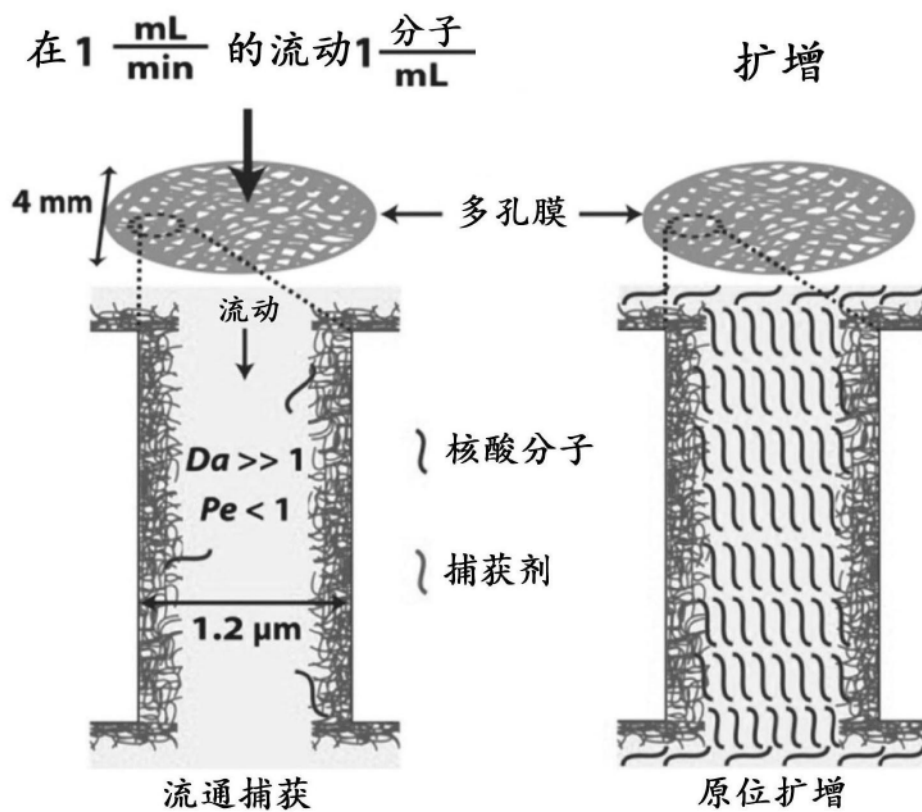


图23

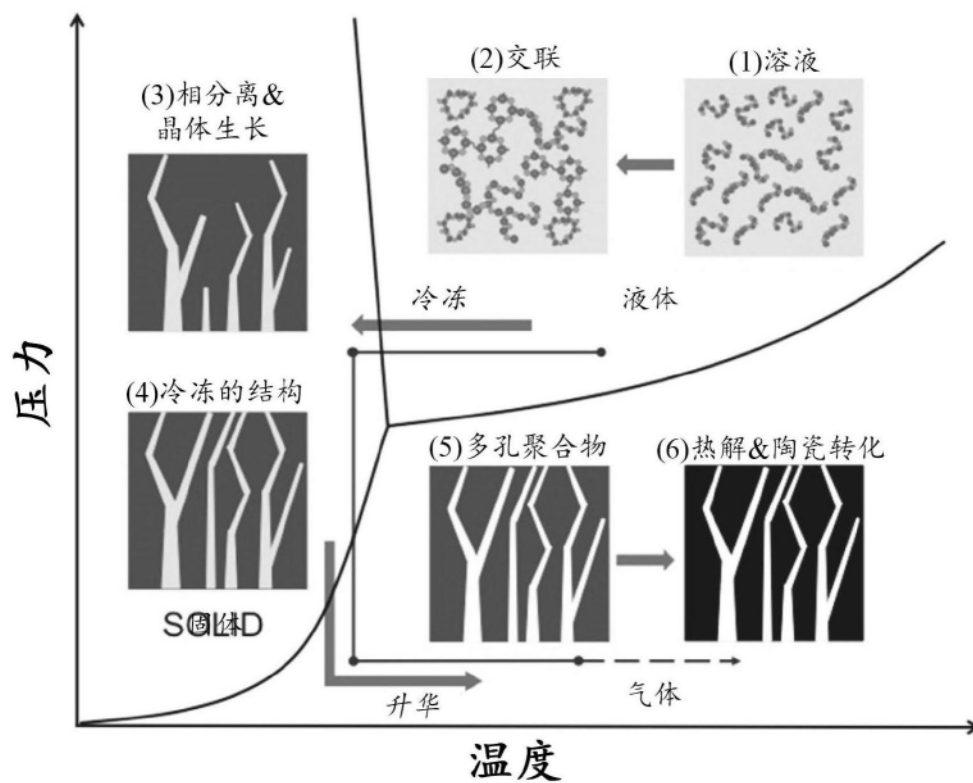


图24

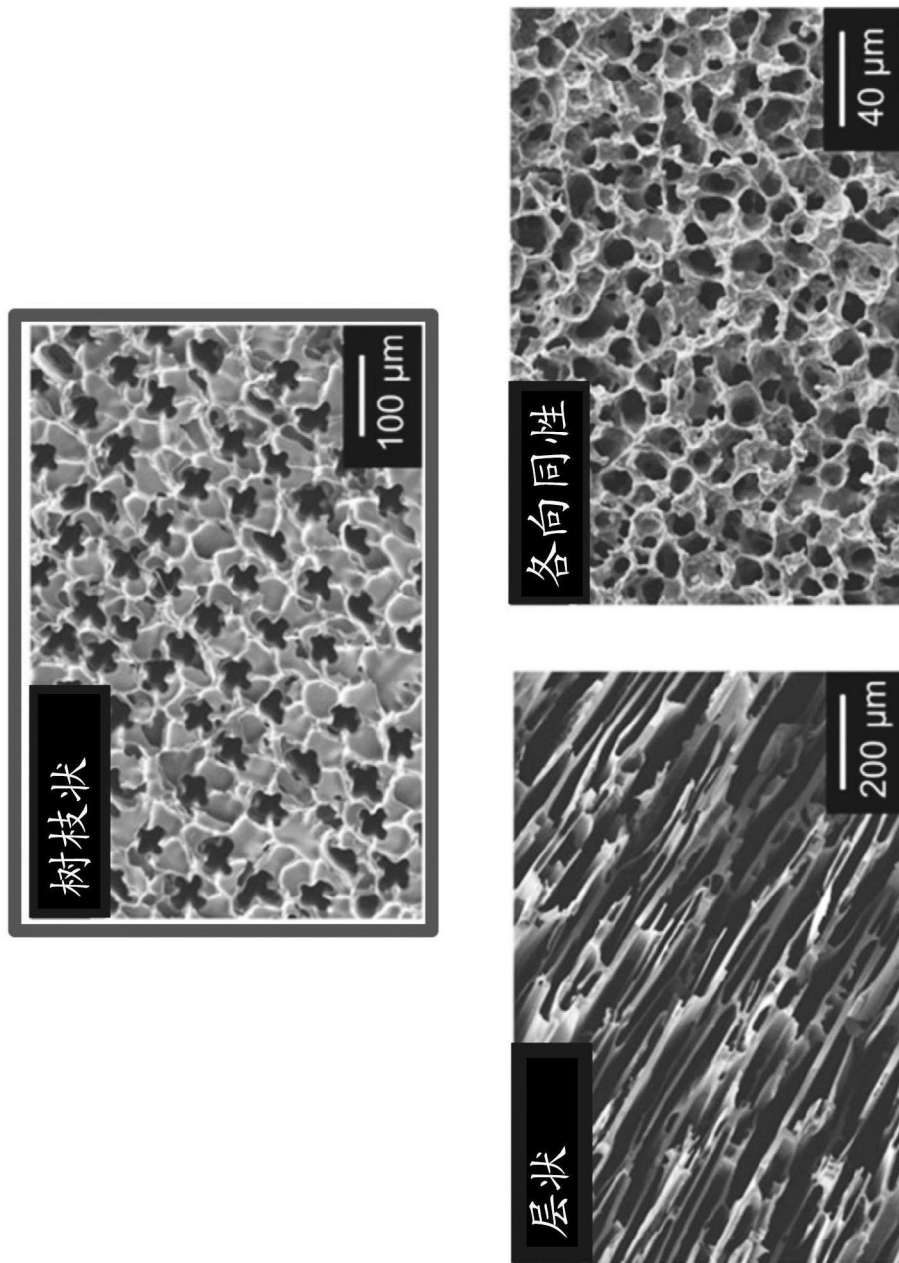


图25

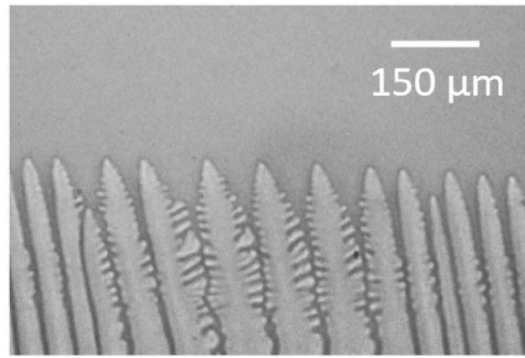


图26A

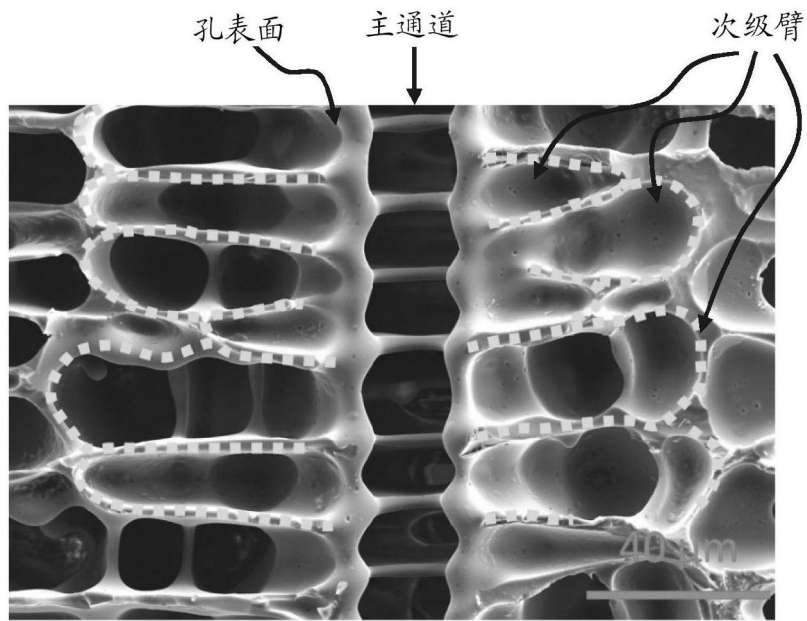


图26B

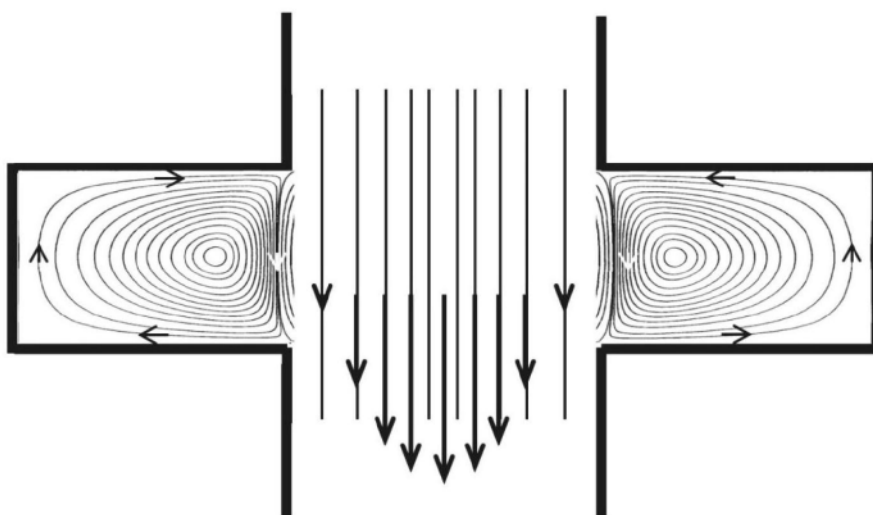


图26C

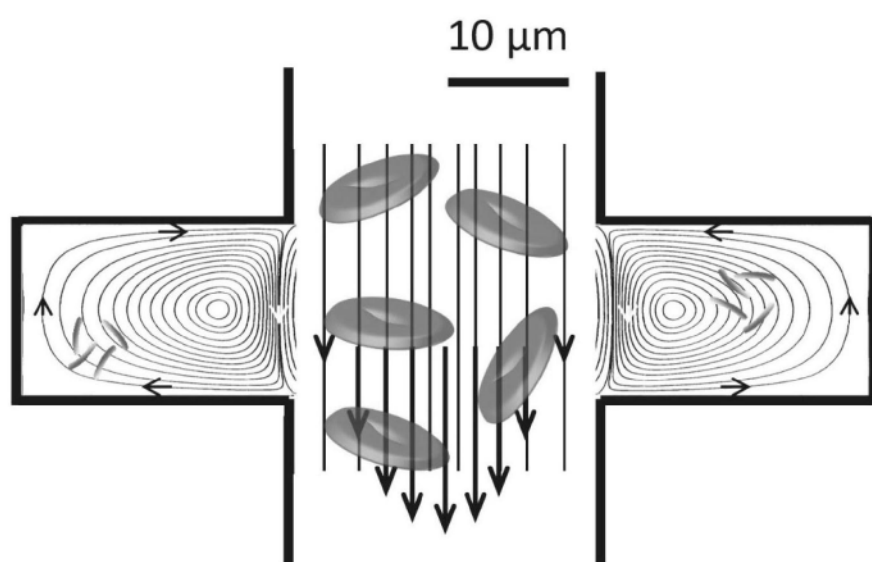


图26D

冷冻速度

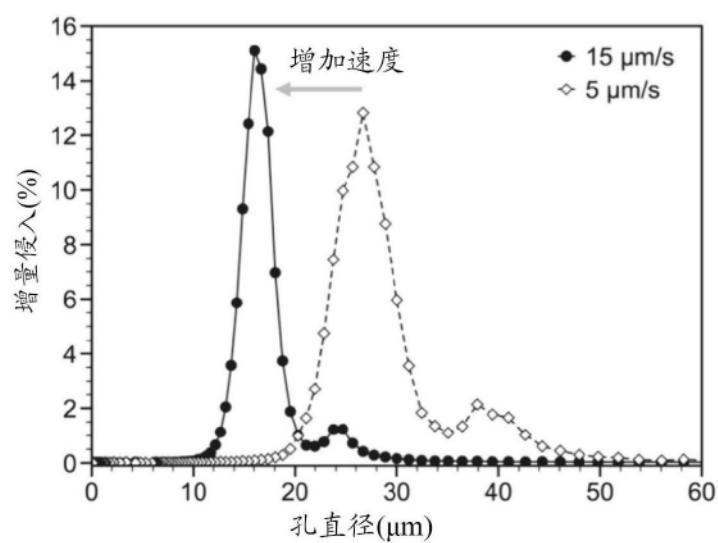


图27A

聚合物浓度

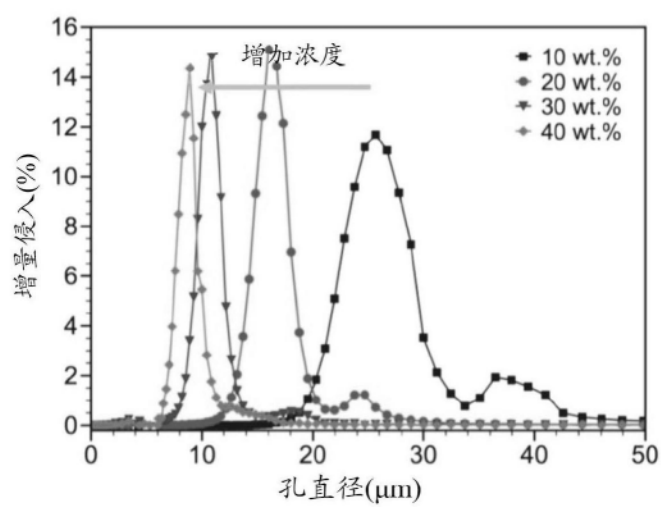


图27B

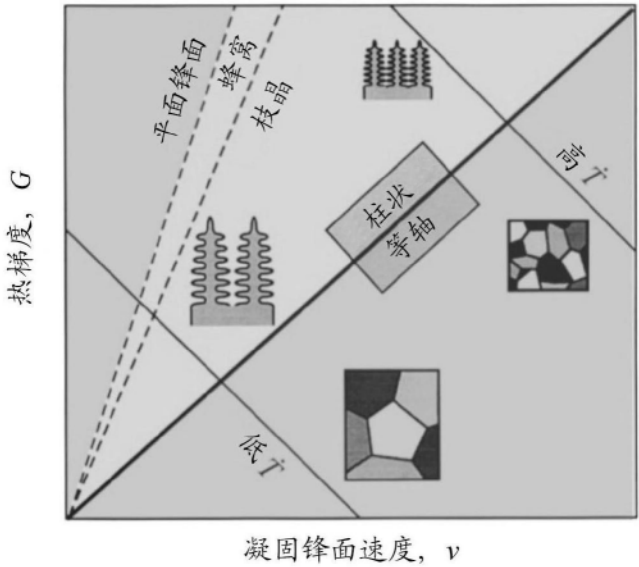


图28

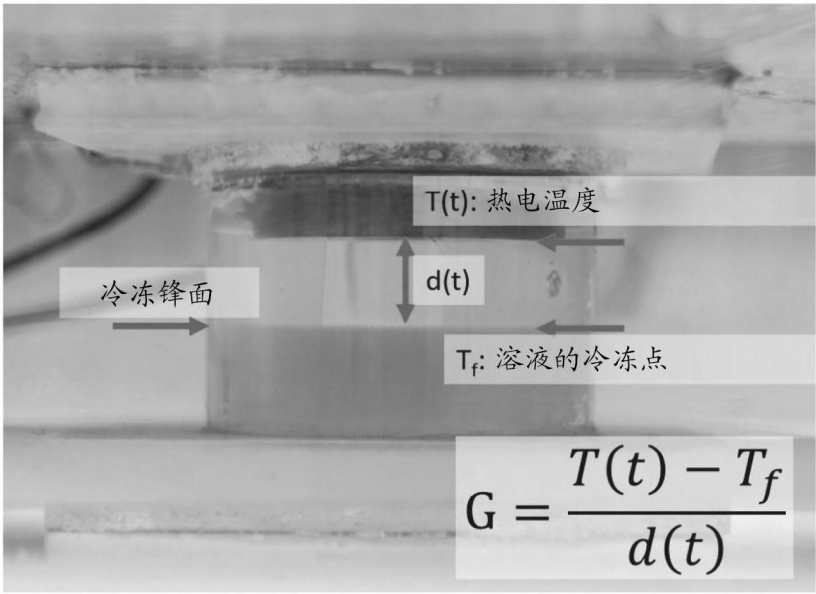


图29

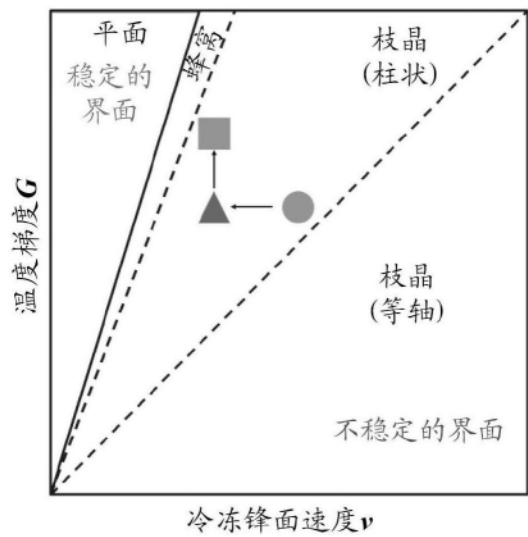


图30

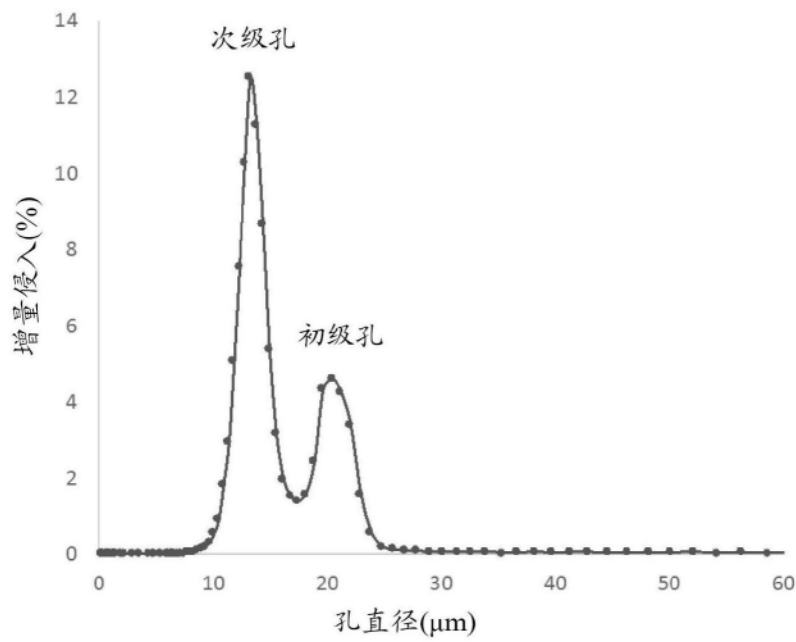


图31A

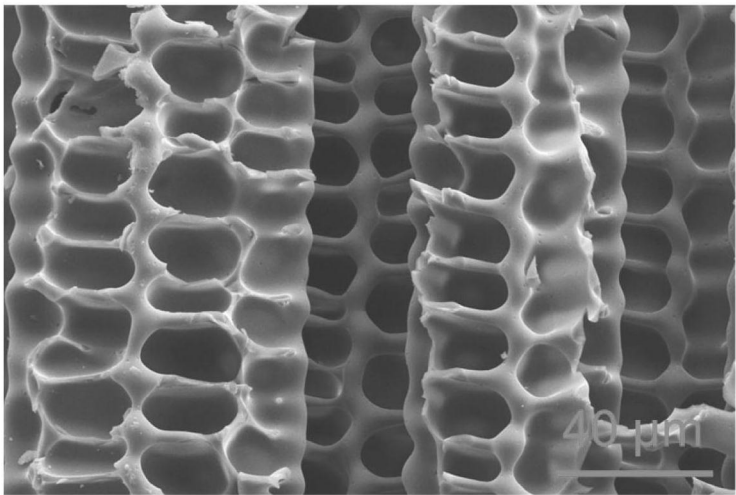


图31B

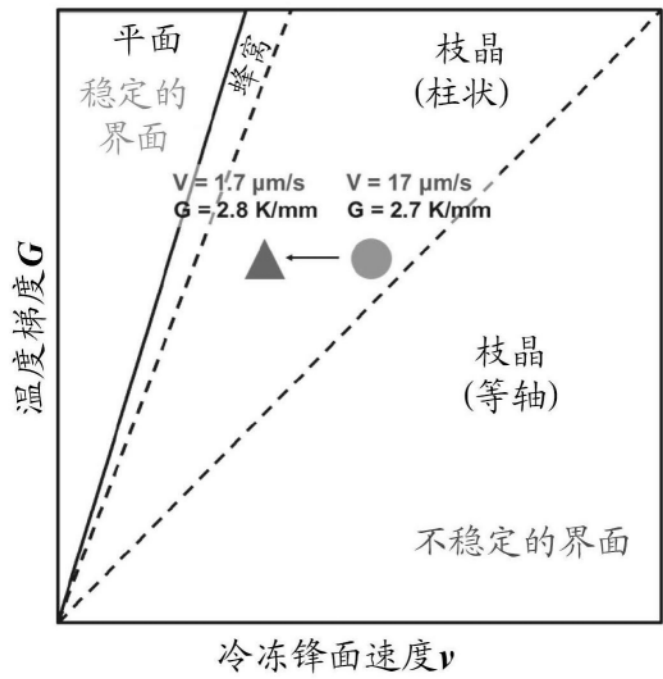


图32A

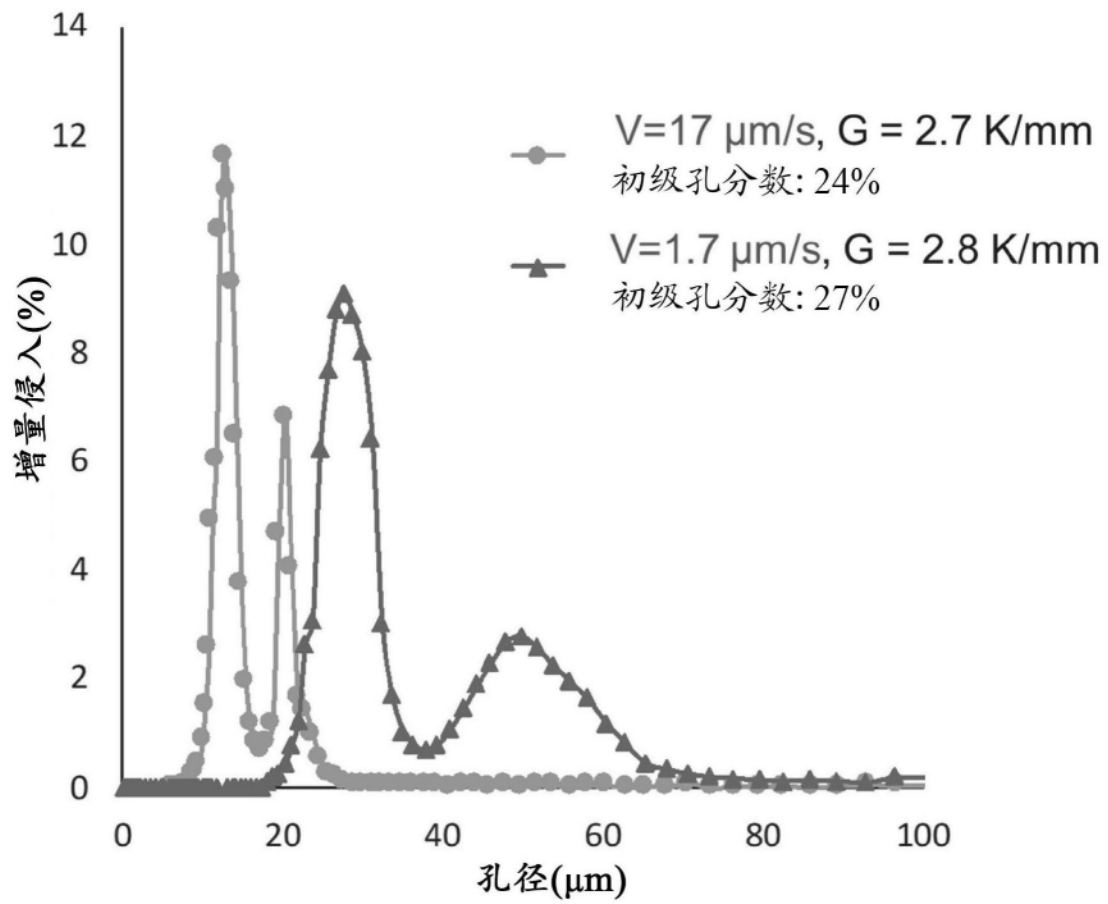


图32B

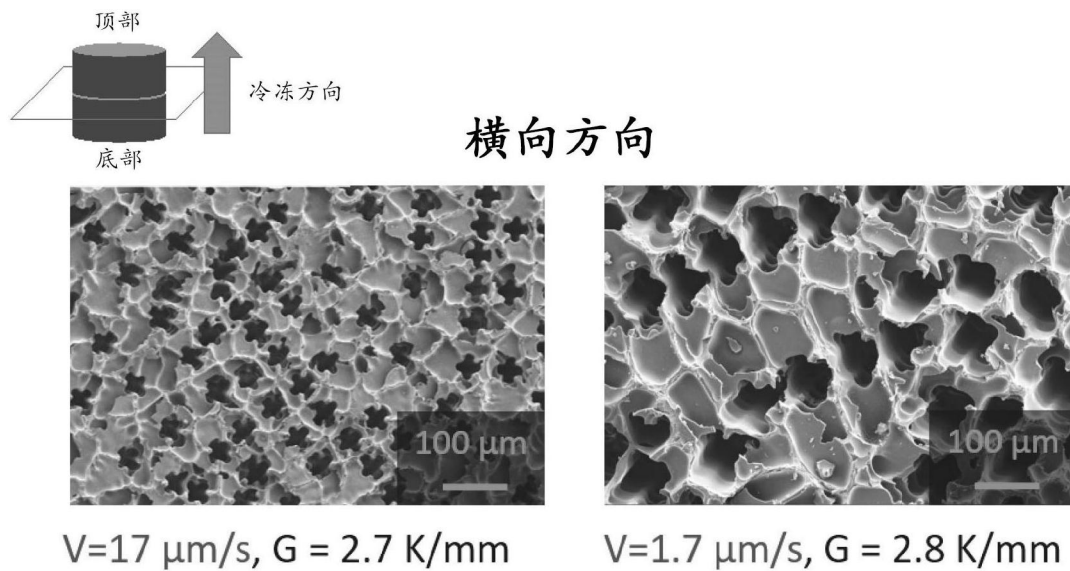
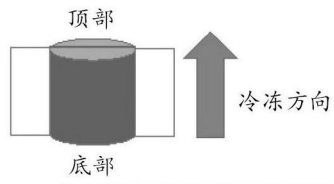


图32C



纵向方向

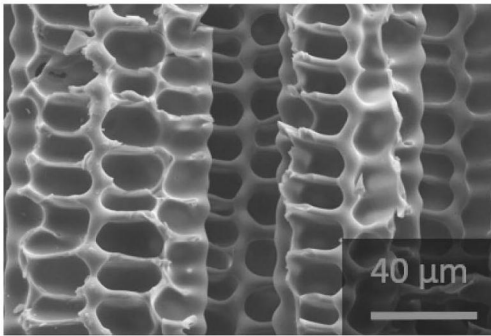
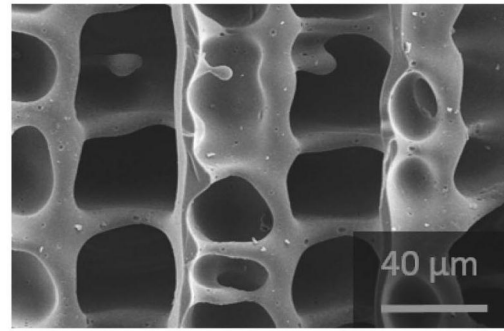
 $V=17\ \mu\text{m/s}$, $G=2.7\ \text{K/mm}$  $V=1.7\ \mu\text{m/s}$, $G=2.8\ \text{K/mm}$

图32D

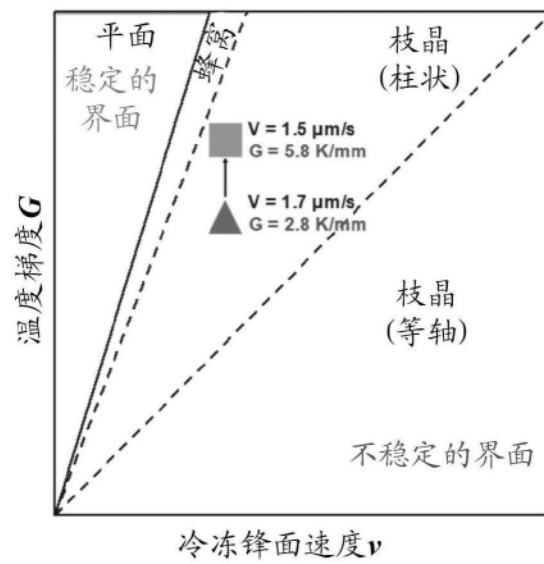


图33A

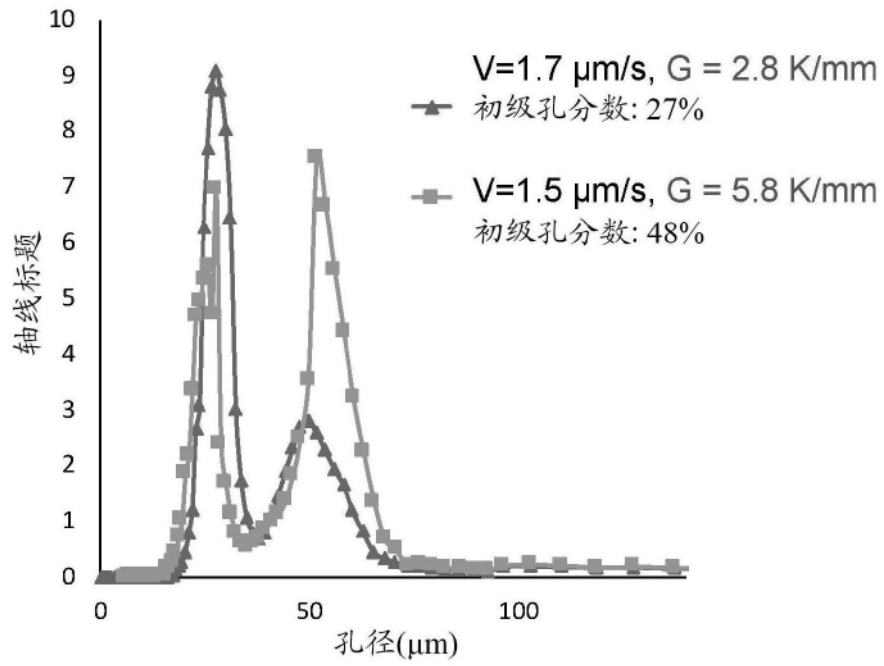
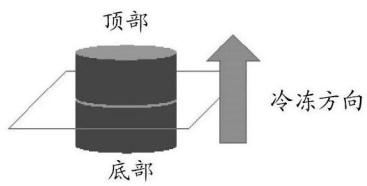
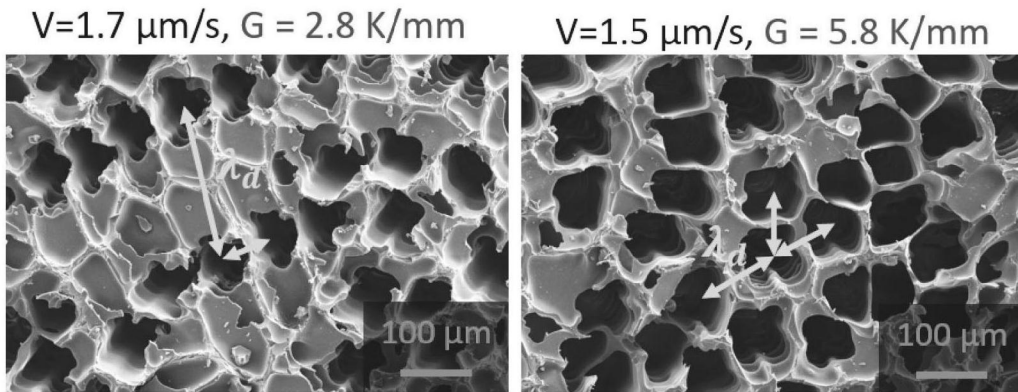


图33B



横向方向



$$\lambda_d \propto V^{-1/4} G^{-1/2}$$

λ_d : 枝晶间距

图33C

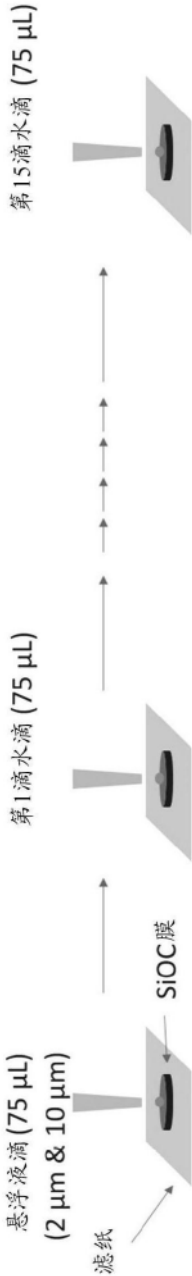


图34A

荧光显微照片

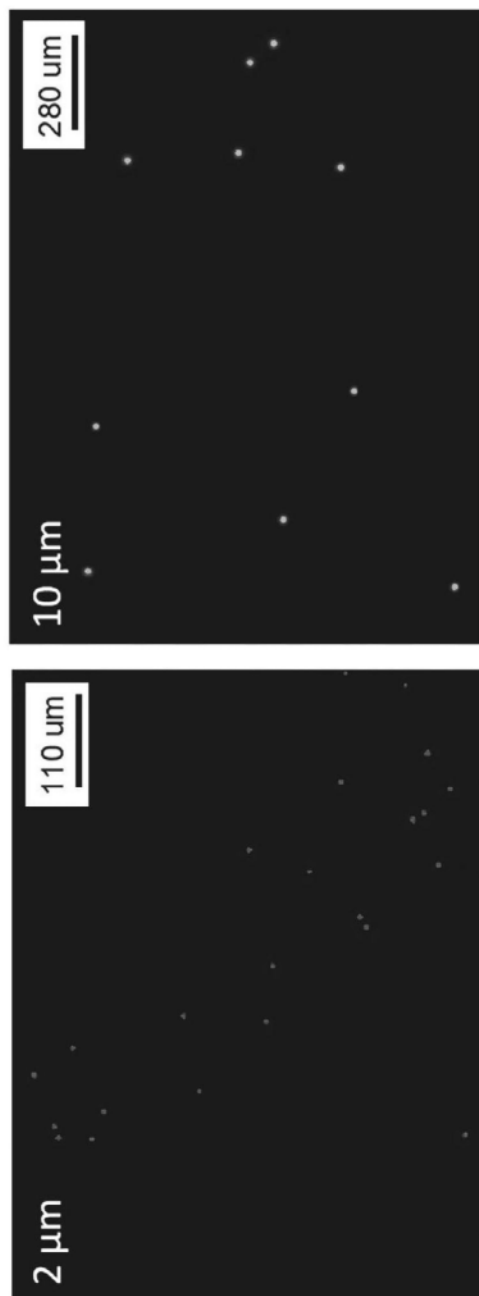


图34B

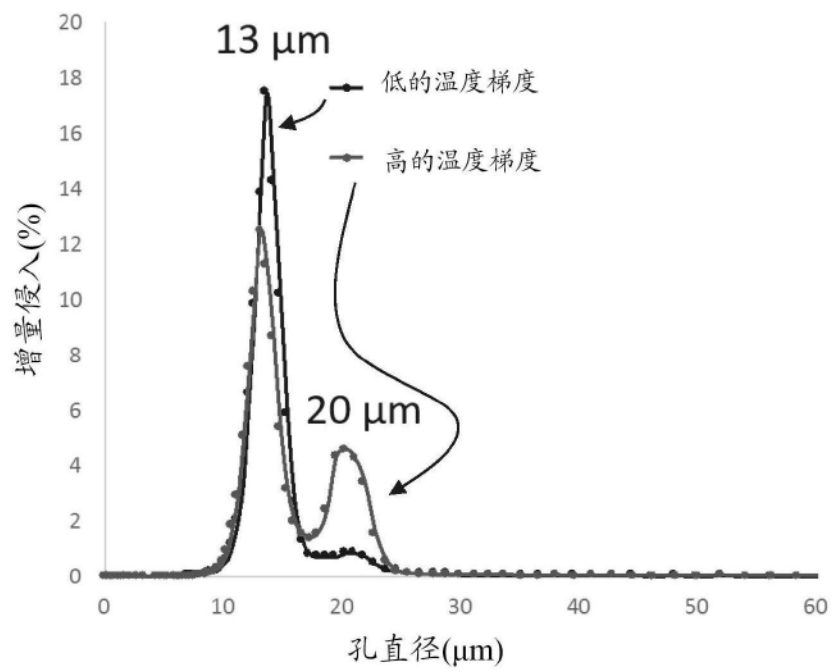


图34C

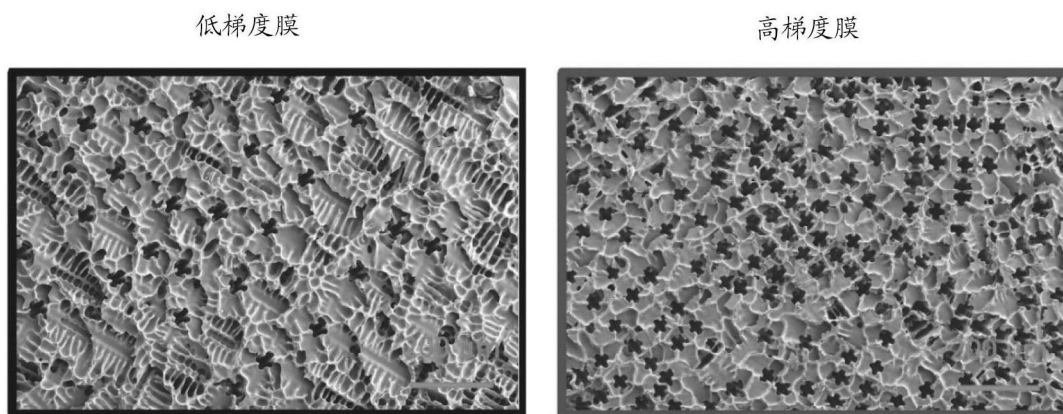
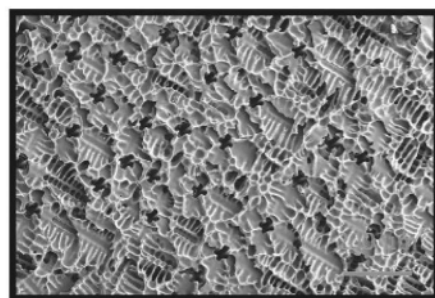


图34D



初级孔: 20 μm
次级孔: 13 μm

图35A

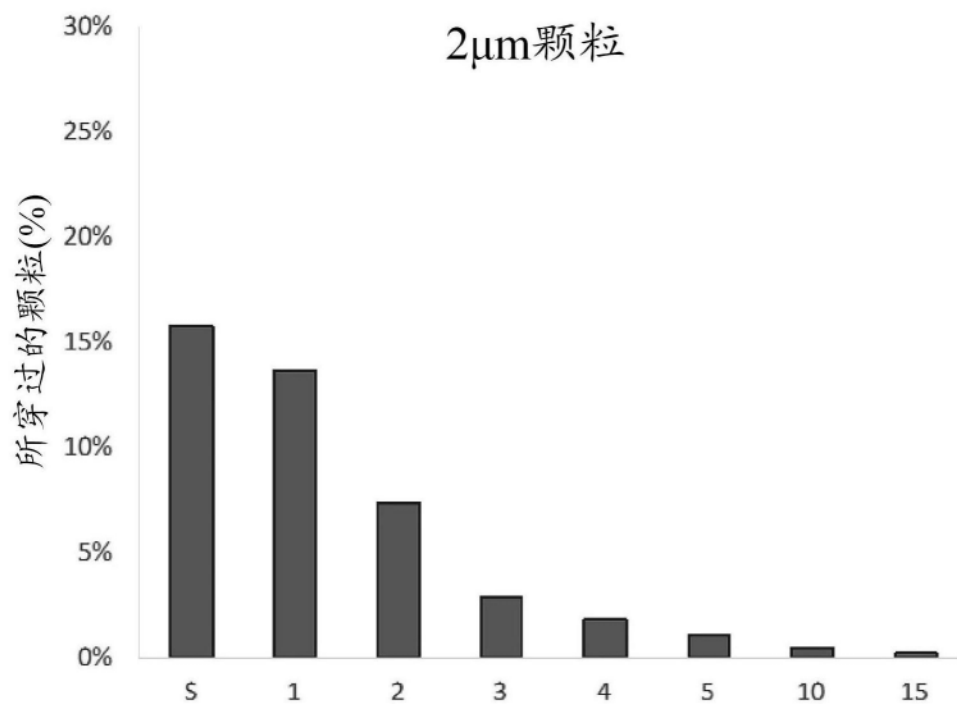


图35B

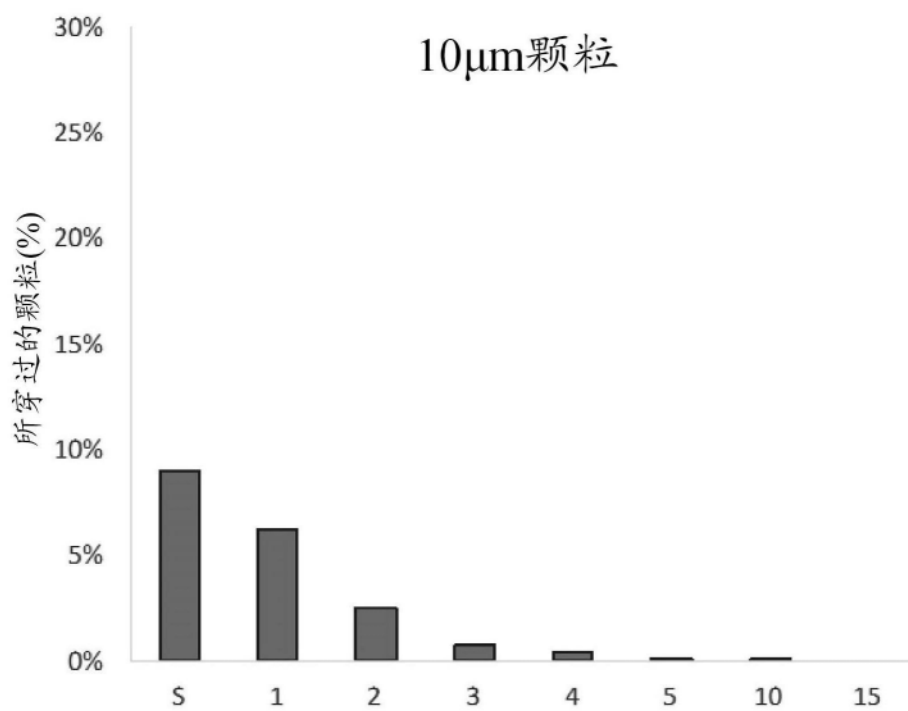
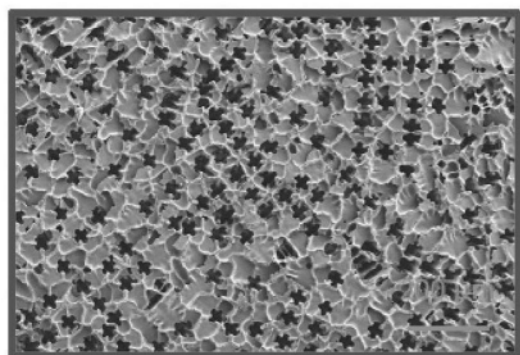


图35C



初级孔: 20 μm
次级孔: 13 μm

图36A

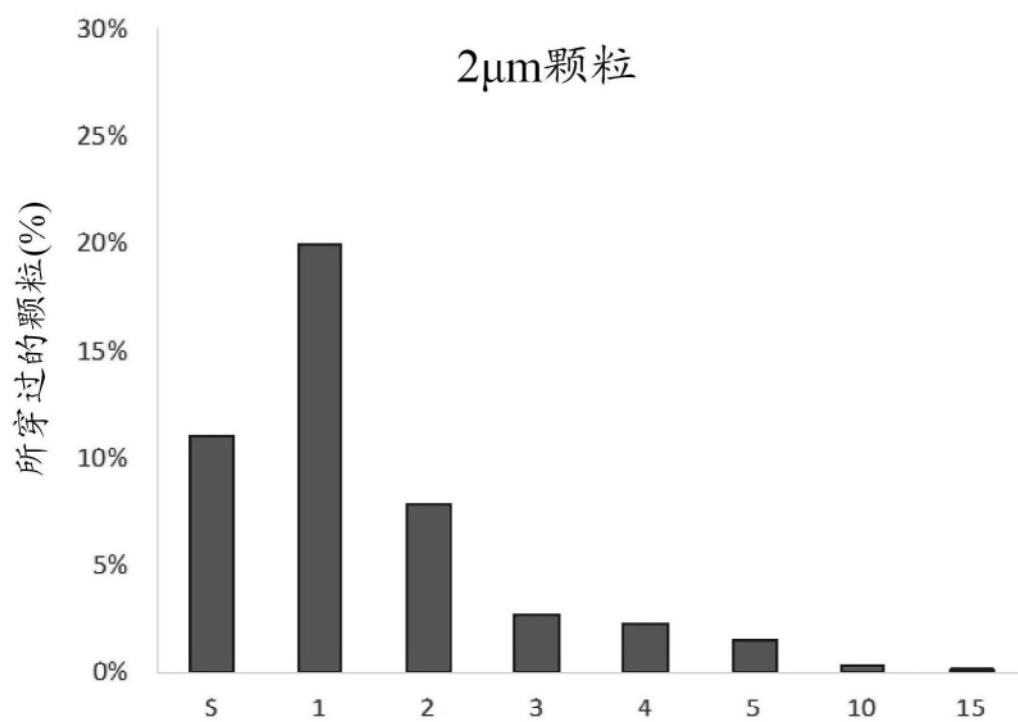


图36B

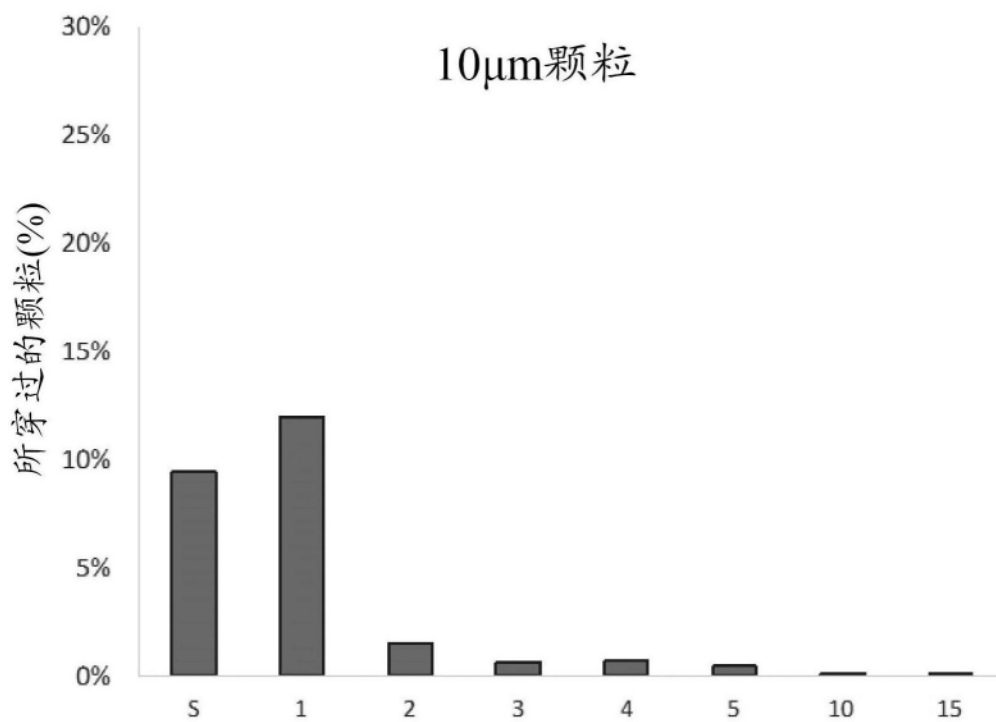


图36C

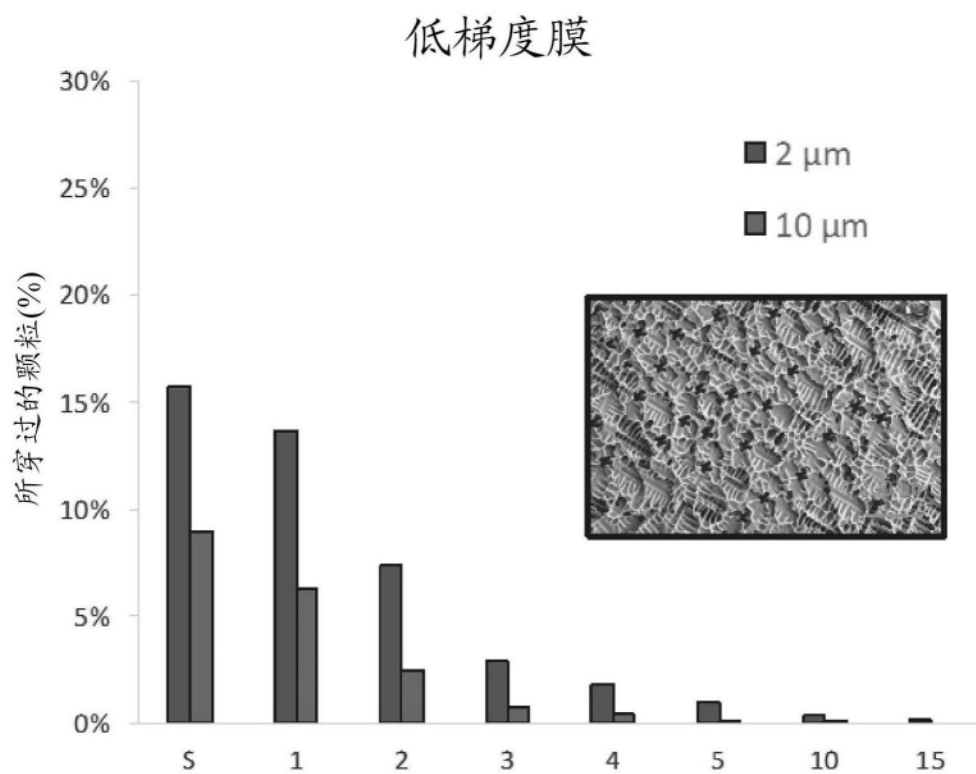


图37A

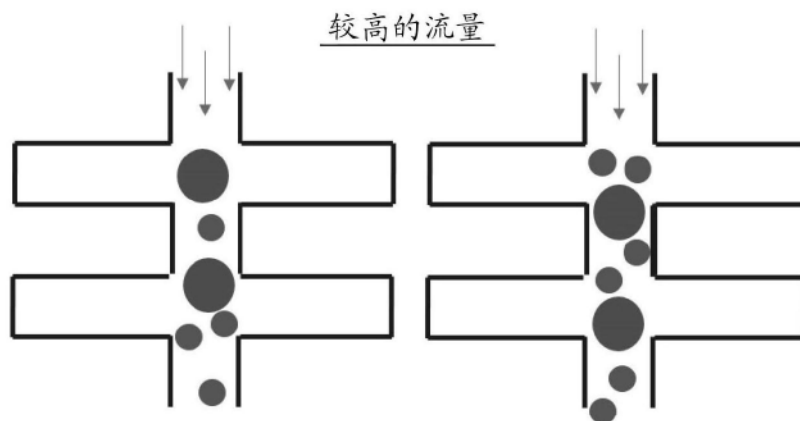


图37B

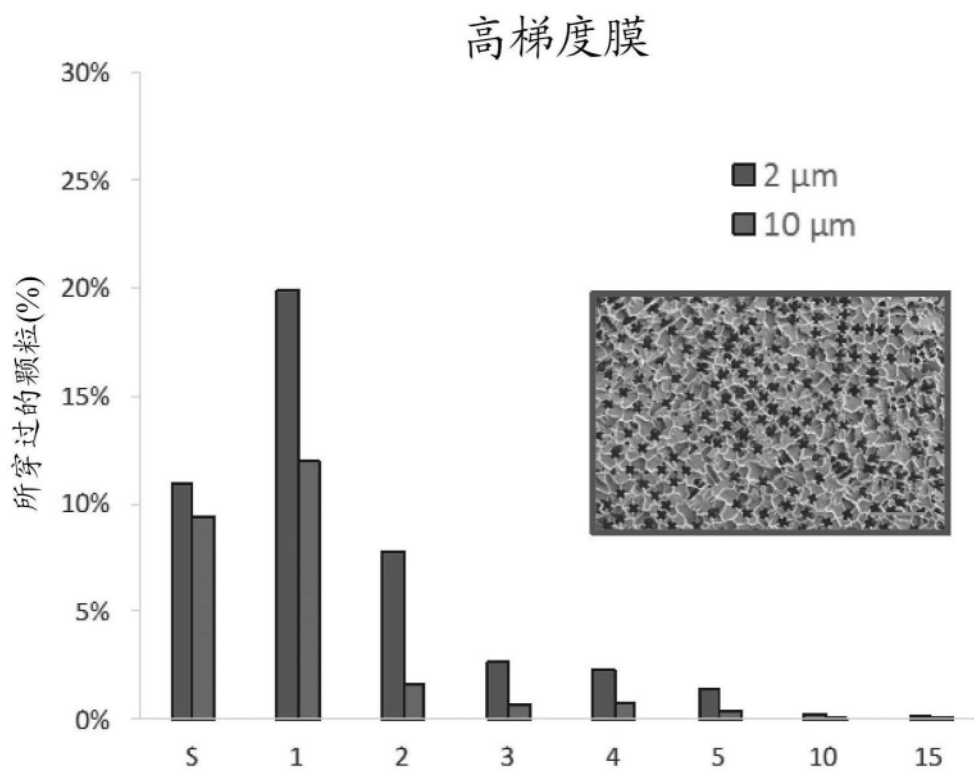


图38A

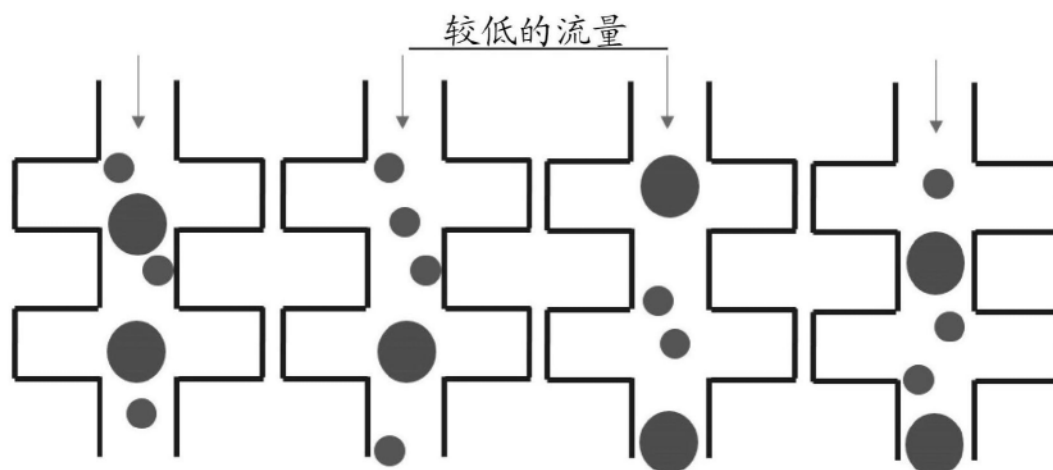


图38B

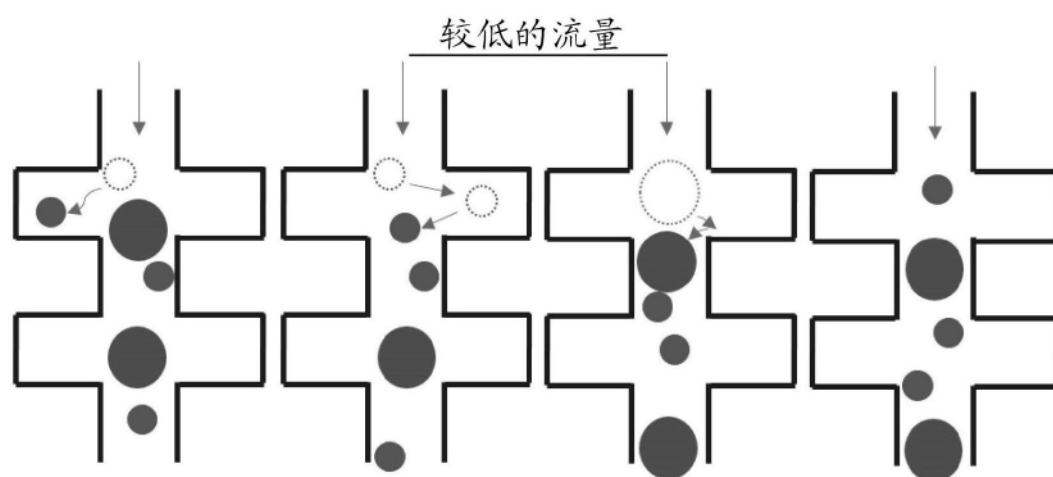


图38C

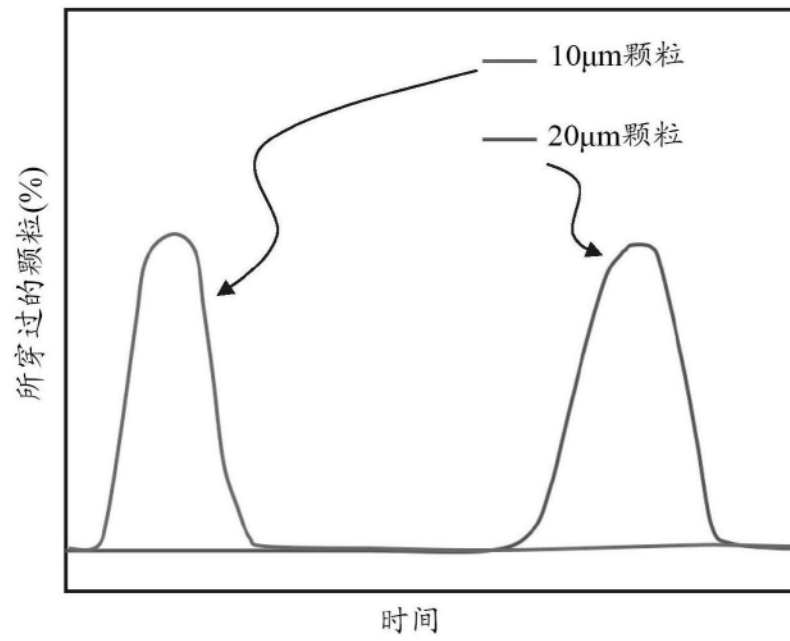


图39A

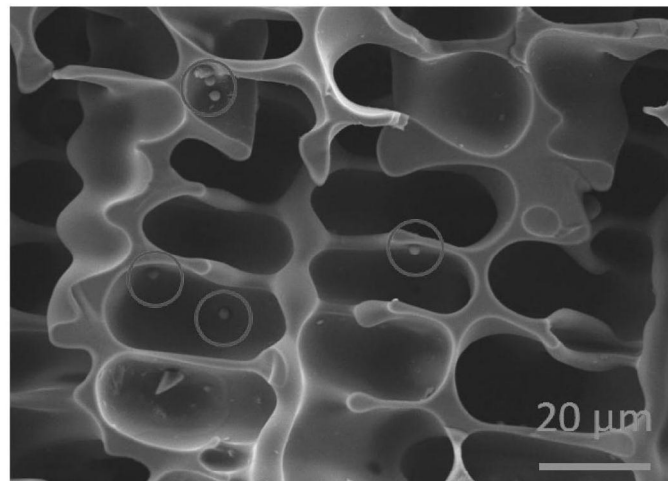


图39B

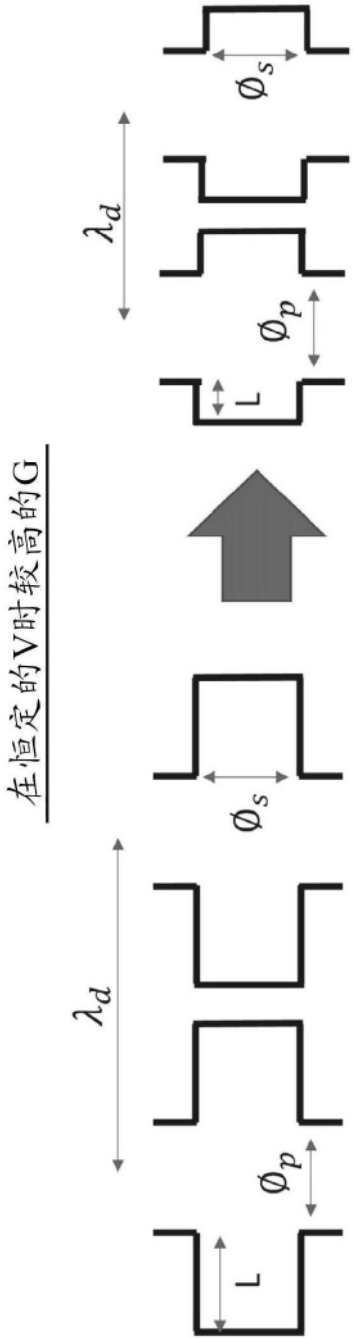


图40

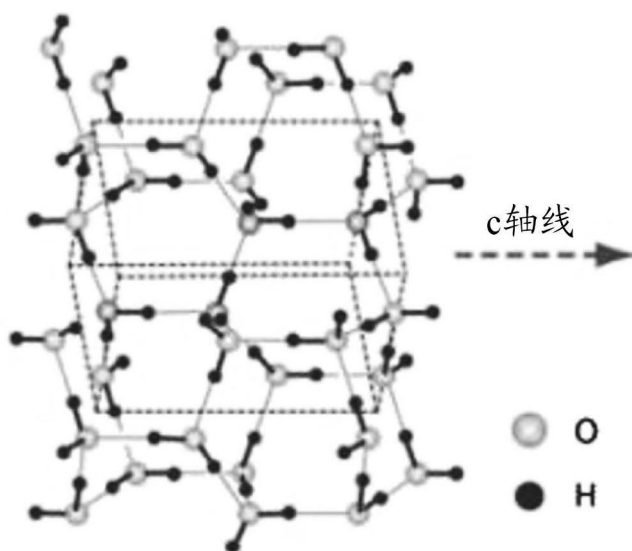


图41A

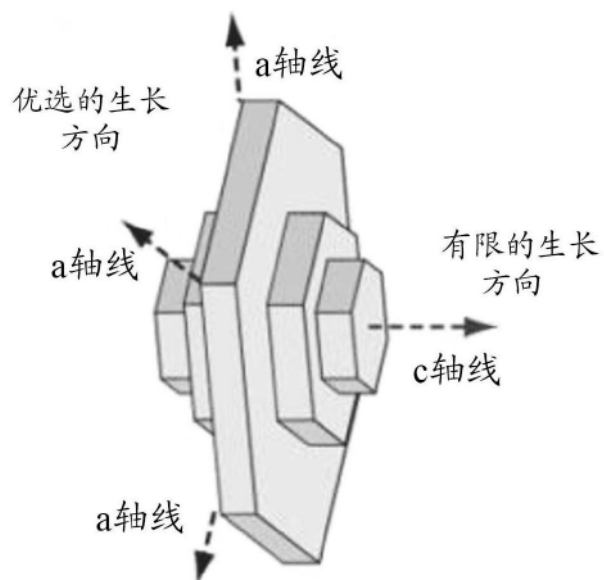


图41B

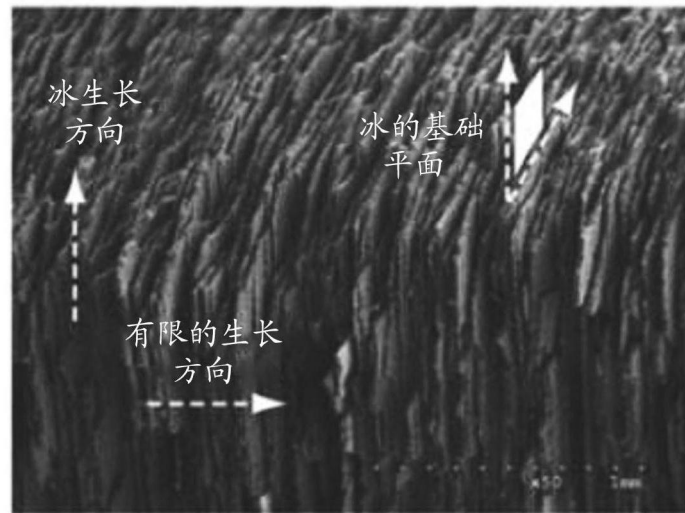


图41C

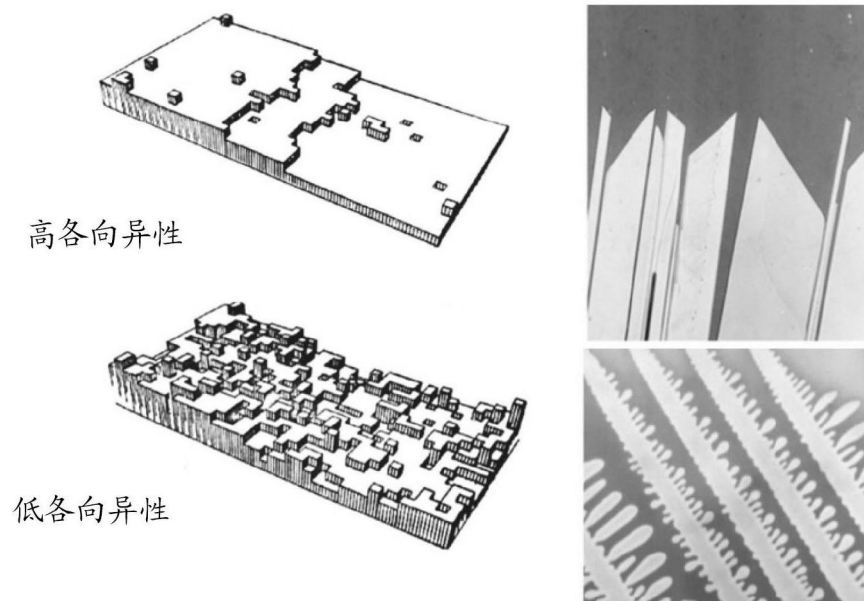


图42

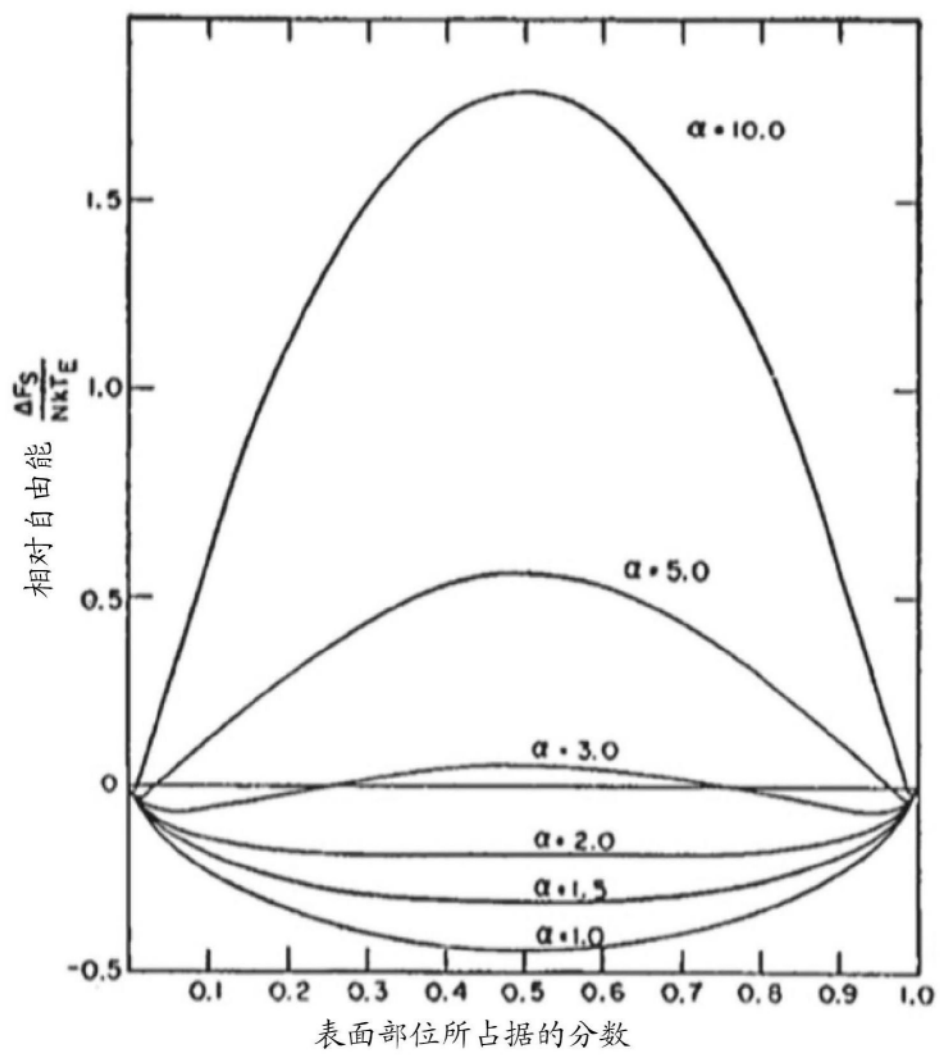
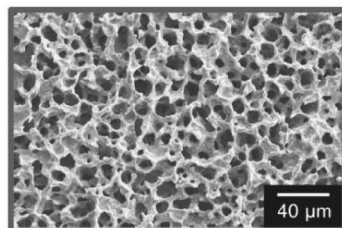
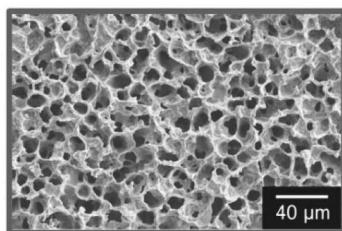


图43

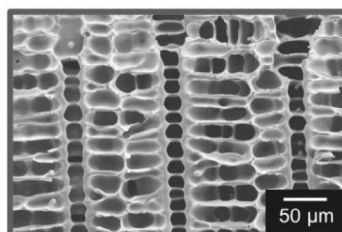
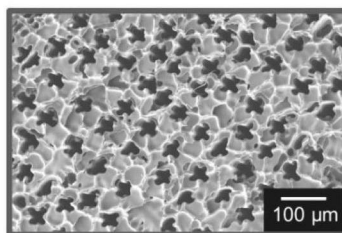
环辛烷



各向同性

图44A

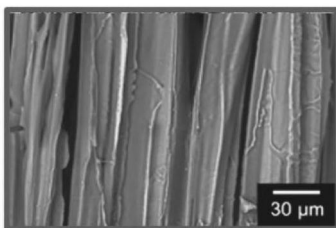
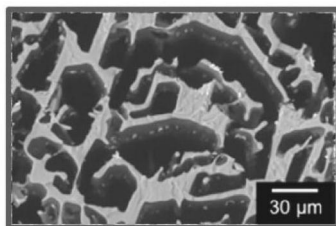
环己烷



树突状

图44B

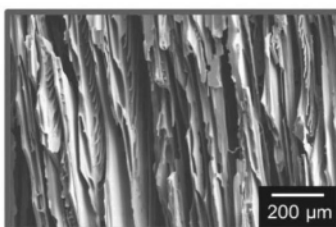
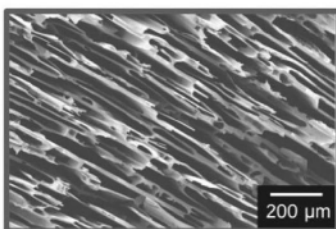
叔丁醇



棱柱状

图44C

碳酸二甲酯



层状

图44D

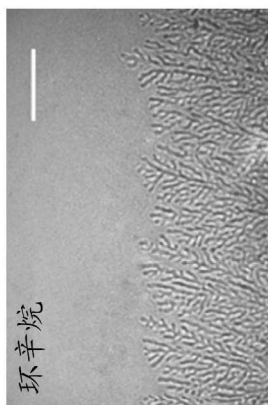


图45A

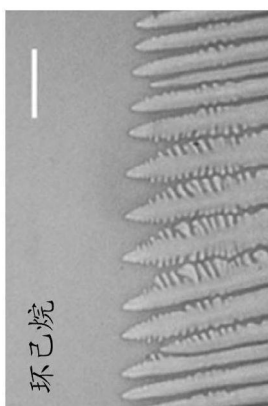


图45B

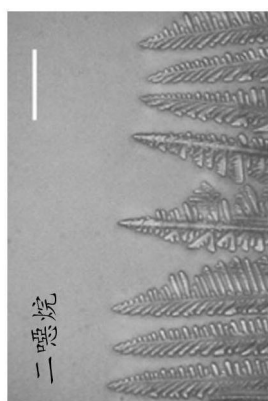


图45C

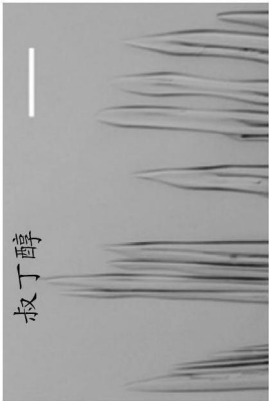


图45D

比例尺 = 150 μm

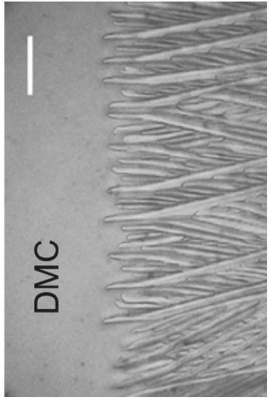


图45E

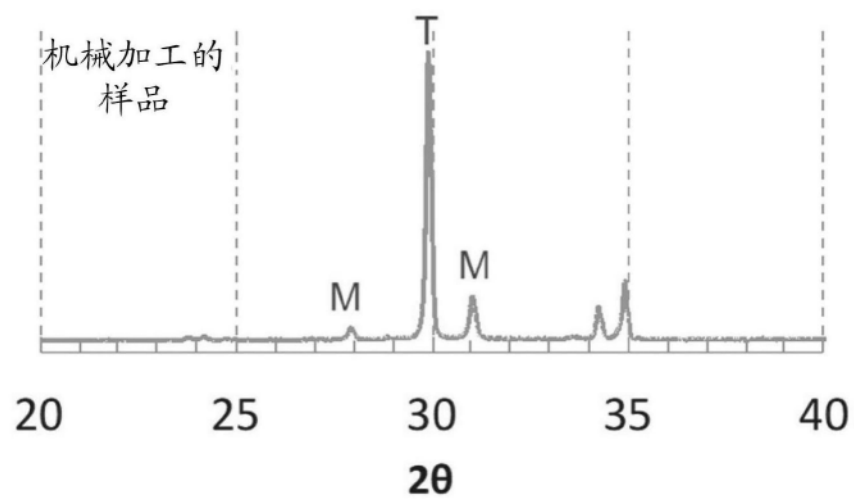


图46A

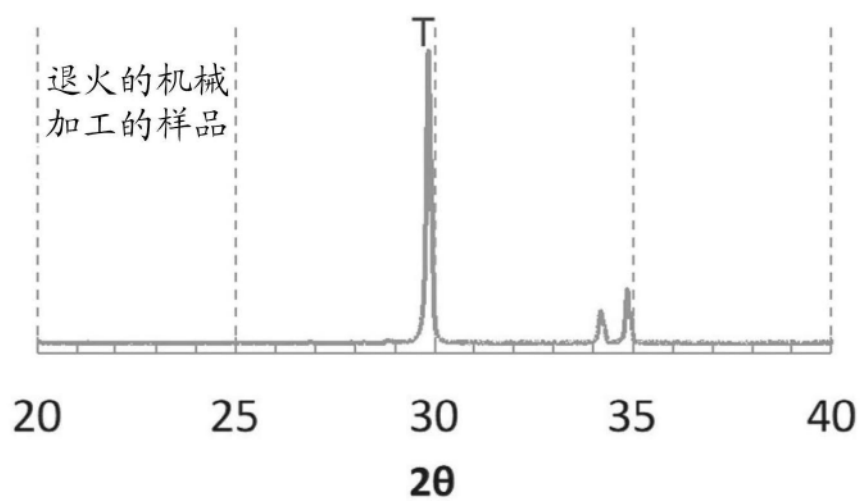


图46B

高度 (mm)	在压缩之前	在压缩之后	在热处理之后	残余位移	位移恢复	恢复的应变
	2.43	2.33	2.39	0.10	0.06	
	2.44	2.33	2.36	0.11	0.03	
测量值	2.43	2.35	2.38	0.08	0.03	
	2.43	2.33	2.38	0.10	0.05	
	2.44	2.32	2.37	0.12	0.05	
平均值	2.43	2.33	2.38	0.10	0.04	43%
直径 (mm)	在压缩之前	在压缩之后	在热处理之后	直径增量	直径恢复	恢复的应变
	9.77	9.8	9.8	0.03	0	
	9.77	9.87	9.83	0.1	0.04	
测量值	9.78	9.85	9.81	0.07	0.04	
	9.79	9.85	9.82	0.06	0.03	
	9.76	9.83	9.78	0.07	0.05	
平均值	9.77	9.84	9.81	0.10	0.04	44%

图47A

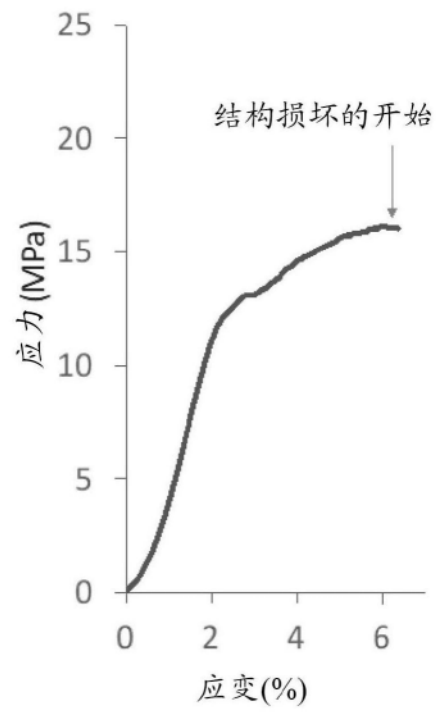


图47B

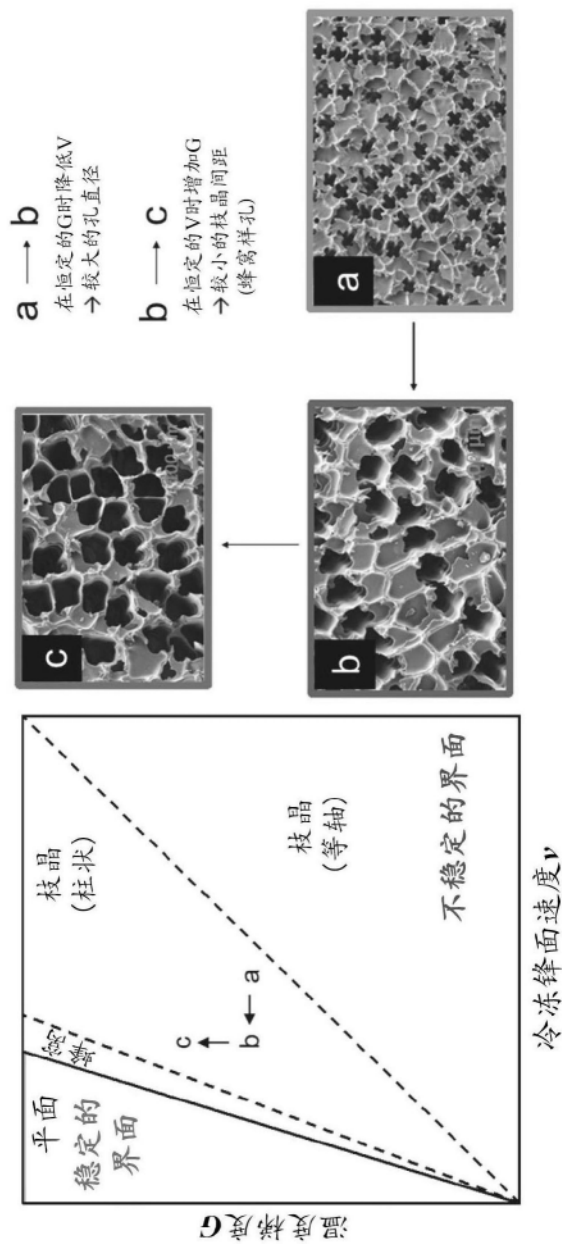


图48

在恒定的温度梯度时冷冻锋面速度的降低

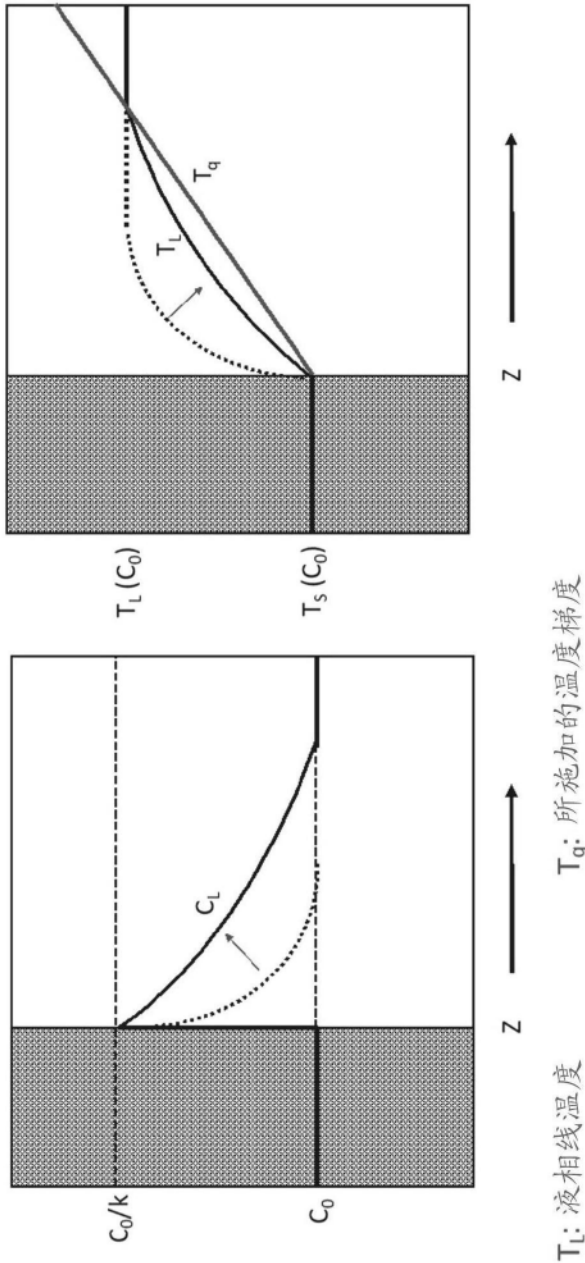


图49

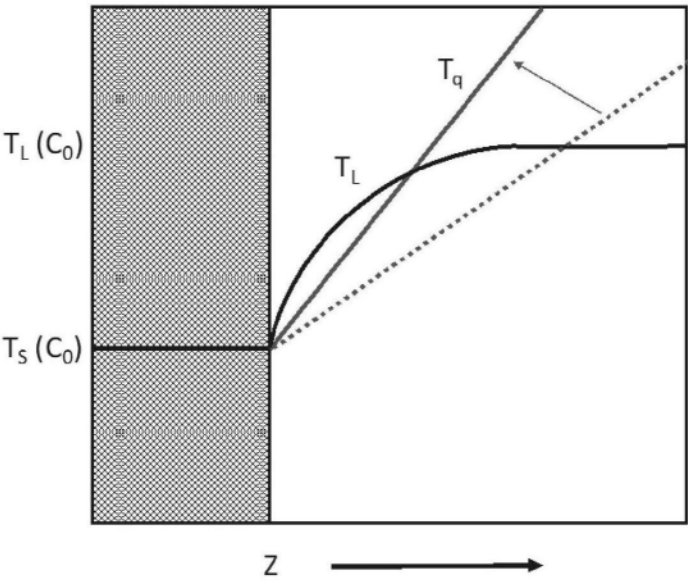


图50

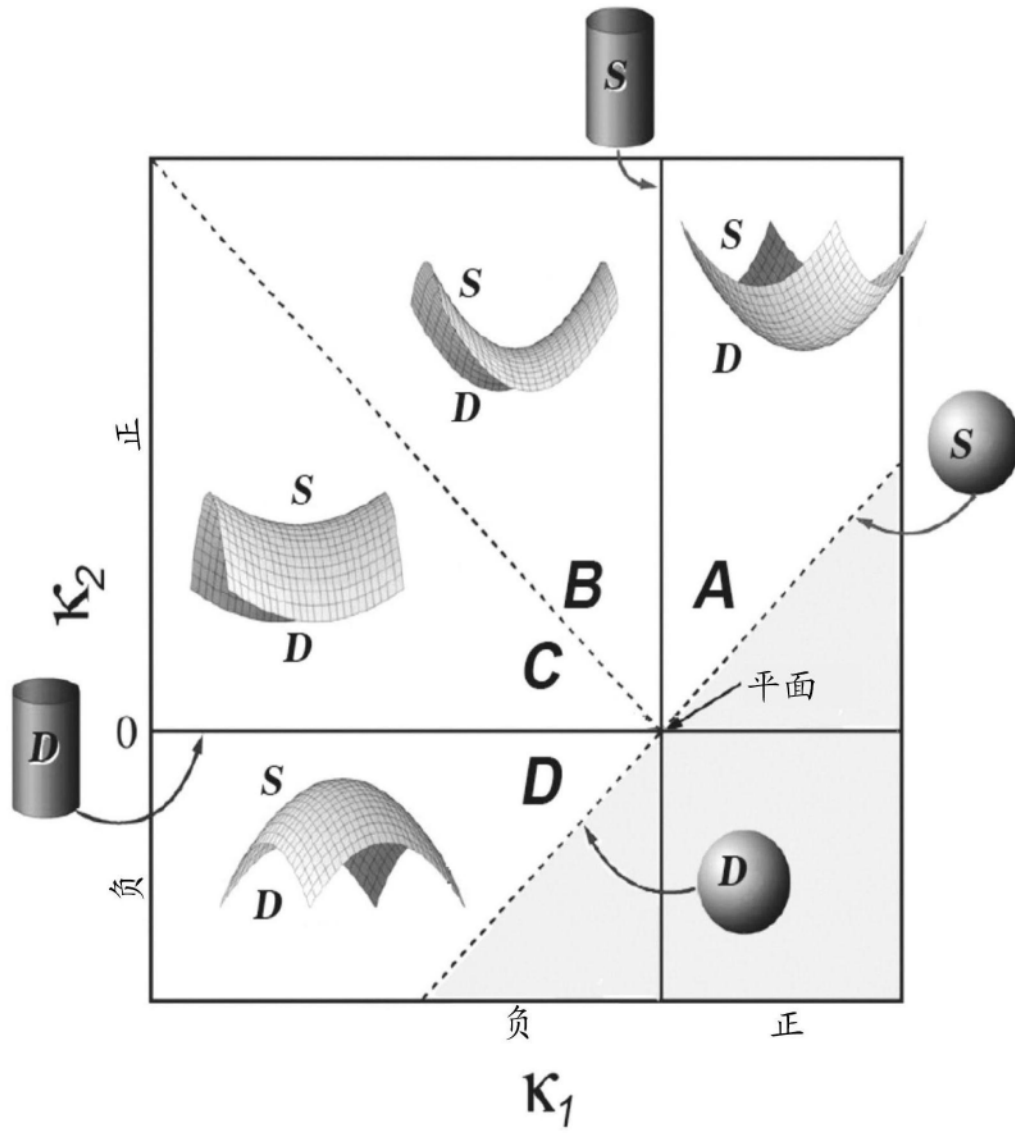


图51

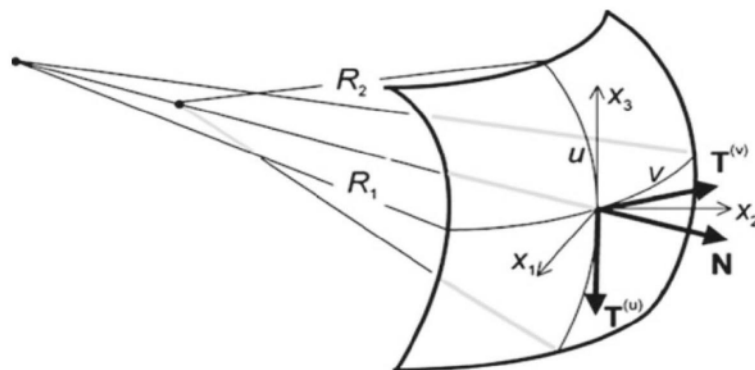


图52

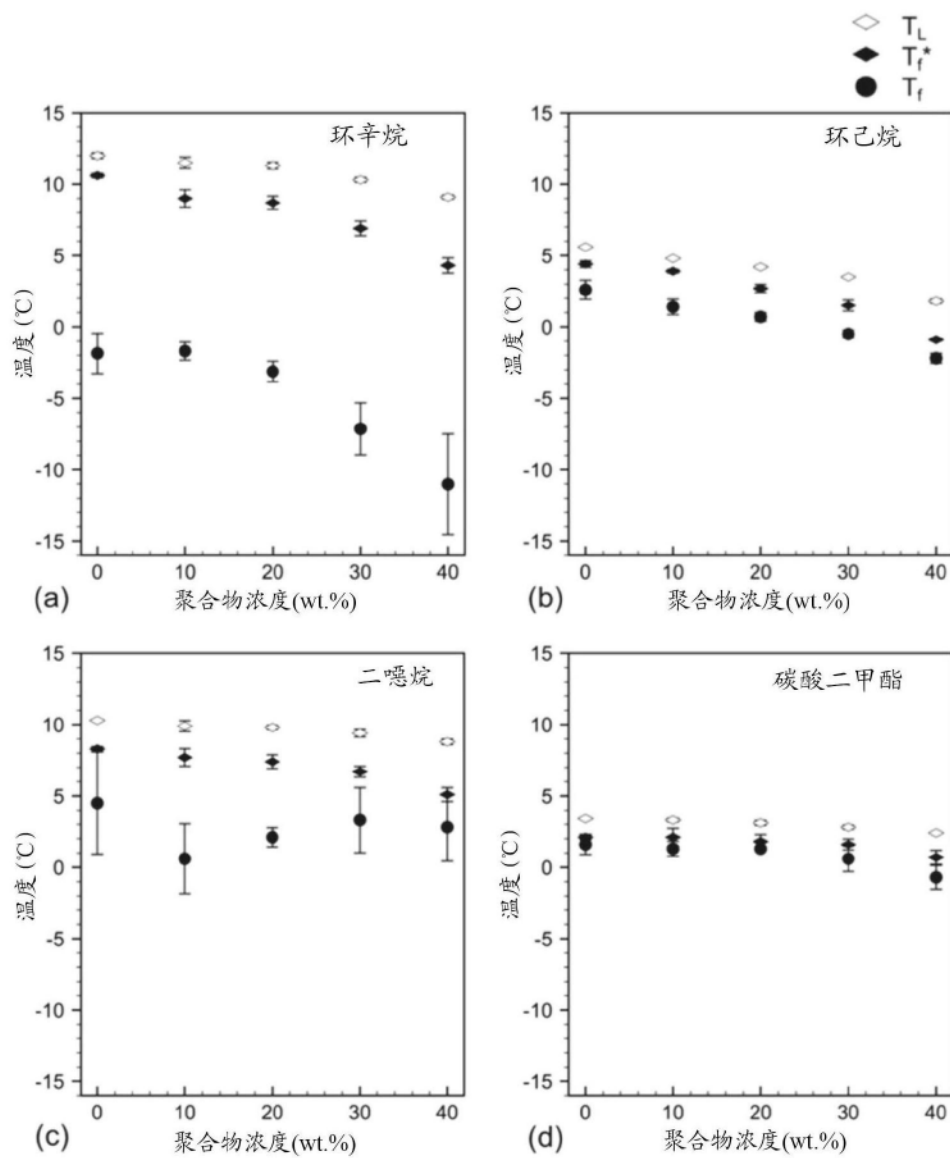


图53