

生物过程启示的陶瓷室温/低温致密化技术研究进展

胡辉冯, 邹朝勇, 傅正义

(武汉理工大学, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 陶瓷材料的制备往往需要在超过 1000 °C 的高温条件下进行烧结, 且难以避免晶粒长大、气孔率增加等问题; 而生物可以在室温下制备具有多级结构和优异性能的生物矿物。因此, 学习自然生物矿物的形成过程及其致密化策略, 将有助于发展在室温或低温条件下制备具有多级结构和优异性能的材料的新技术。基于此, 首先介绍了陶瓷低温制备技术的发展现状和挑战, 以及贝壳、牙釉质等生物矿物的形成过程; 其次阐述了近期生物过程启示的陶瓷材料室温/低温制备技术和高性能复合材料的研究进展; 最后, 对该技术的未来发展给出了展望。

关键词: 低温制备; 生物矿化; 复合材料; 无定形相

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3066-21

网络出版时间: 2026-08-18



陶瓷材料凭借其高硬度、耐高温、耐腐蚀等优异的物理化学性能, 在电子、机械、能源及生物医学等领域发挥着至关重要的作用^[1]。然而, 传统的陶瓷制备方法主要依赖粉末烧结技术, 通常需要在 1000 °C 以上的高温下进行^[2-3], 这种高温制备过程不仅消耗大量的能源, 增加了生产成本, 还可能导致晶粒长大、气孔率增加等问题^[4], 从而影响陶瓷材料的性能和质量, 且与国家低碳发展战略不符。因此, 开发室温/低温制备陶瓷材料的新技术和新方法具有重要的现实意义和应用价值^[5]。

近期发展了一些低温制备陶瓷的方法^[6], 例如通过液相辅助来促进陶瓷的烧结, 可以将一些材料的烧结温度降低至 300 °C 左右。冷等静压^[7]、超高压^[8]等技术也能显著降低陶瓷致密化所需温度, 但是这些技术普遍仍需维持 800 °C 以上的热力学条件, 这与室温或者真正意义上的低温制备目标还有一定的差距。与之形成鲜明对比的是, 生物体展现出了令人惊叹的材料制造能力, 能够在温和的环境

条件下, 如常温常压、近中性 pH 值等, 合成出具有复杂结构和优异性能的生物矿物, 如牙釉质和软体动物壳^[9-11]。这些生物矿物不仅结构致密, 而且往往具备高强度与高韧性相结合的优异力学性能组合^[12, 13], 为材料科学领域带来了新的研究方向和启示。基于此, Xie 等^[5]提出了“生物过程启示的材料制备新技术”这一新的研究方向。

从材料形成机制的角度, 生物矿化过程具有高度的精确性和可控性。生物体在构建生物矿物时, 常常采用无定形相作为前驱体的策略, 这一策略在多种生物体系中广泛存在^[14, 15]。以海胆为例, 其棘刺的构建过程是一个典型的利用无定形相前驱体的生物矿化过程^[16, 17]。海胆在生长前沿首先沉积水合无定形碳酸钙(ACC·H₂O), 这是一种具有较高活性和可塑性的物质。随后, 水合 ACC 发生脱水反应, 转变为无水 ACC。在特定的生物分子和环境条件的调控下, 无水 ACC 进一步转变为方解石晶体。这种从无定形相到晶体相的逐步转变过程, 使得海胆棘

收稿日期: 2025-11-01。 修订日期: 2025-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“牙釉质多级结构的跨尺度三维结构表征及其形成和致密化机制研究”(52172287); 国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”重点专项“生物过程启示的陶瓷材料室温制备关键科学问题”(2021YFA0715700)。

第一作者: 胡辉冯(1997—), 男, 博士。

通信作者: 邹朝勇(1989—), 男, 博士, 研究员。

傅正义(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-01. Revised date: 2025-12-25.

First author: HU Huifeng (1997—), male, Ph.D.

E-mail: hhf@whut.edu.cn

Correspondent author: ZOU Zhaoyong (1989—), male, Ph.D., Professor.

FU Zhengyi (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zzou@whut.edu.cn; zyfu@whut.edu.cn

刺能够在温和条件下实现结构的有序构建和性能的优化。软体动物在构建珍珠层壳时也采用了类似的策略^[18], 它们同样以 ACC 作为前驱体, 从 ACC 到文石的结晶过程发生在外套膜和壳之间的一层薄薄的外膜液中。外膜液中的生物分子和离子浓度等因素精确地调控结晶过程, 使得珍珠层具有独特的层状结构和优异的力学性能。珍珠层的层状结构类似于砖块与灰浆的组合, 文石晶体作为“砖块”, 有机基质作为“灰浆”, 这种结构有效地提高了珍珠层的韧性和强度^[19]。在生物硬组织如牙釉质和骨骼的形成过程中, 无定形磷酸钙(ACP)则作为羟基磷灰石(HAP)晶体的前驱体发挥着重要作用^[20]。在细胞外基质中, ACP 首先形成并逐渐聚集, 随后在特定的酶和生物分子的作用下, ACP 发生结晶转变为 HAP^[21]。这个过程不仅保证了牙釉质和骨骼的强度, 还赋予了它们一定的韧性和适应性。因此, 通过深入研究并揭示这些自然生物材料的结构形成过程和致密化机制, 将为发展材料的室温制备技术提供重要的灵感。

本文将围绕“生物过程启示的室温/低温致密化技术”的研究方向, 首先介绍了陶瓷低温制备技术的发展现状和挑战, 以及贝壳、牙釉质等生物矿物的形成过程, 其次阐述了近期生物过程启示的陶瓷材料室温/低温制备技术和高性能复合材料的研究进展, 最后, 对该技术的未来发展给出了展望。

1 陶瓷低温烧结技术的发展现状和挑战

常规热烧结实现陶瓷粉体致密化时, 烧结温度通常超过 1000 °C, 极大消耗了能源, 且部分陶瓷材料在物相稳定性、晶界控制以及与金属电极共烧等方面存在挑战。近 20 年发展了一批陶瓷的低温制备技术, 可以实现部分陶瓷在低于 1000 °C 下进行制备。在 1992—1997 年期间, 日本的 Yamasaki 等^[22-25]将方解石、球霏石和文石等辅以乙酸等溶液通过水热热压可以在 300 °C 条件下得到致密度为 80%~95%的碳酸钙陶瓷。2014 年, Kähäri 等^[26]在室温条件下成功制备出致密度较高的 Li_2MoO_4 陶瓷。他们以少量水为液相均匀润湿 Li_2MoO_4 粉末, 同时施加 130 MPa 的单轴压力, 在室温和 120 °C 分别保温 4 h 进行恒温恒压致密化。所制得的试样均为纯 Li_2MoO_4 相, 致密度为 87%~93%, 可与 540 °C 常规高温烧结相媲美。2016 年, Guo 等^[6]描述了一种新型的陶瓷和陶瓷基复合材料低温制备技术。这种技术使用水或者其他液相作为过渡溶剂, 在室温

至 200 °C 之间以及压力的作用下实现致密化。与传统的热烧结相比, 该方法利用过渡性水环境介导溶解-沉淀过程实现致密化, 显著降低了烧结温度, 这种方法不仅适用于特定的化学物质, 如 NaCl、碱金属钼酸盐和 V_2O_5 , 而且还扩展到了氧化物、碳酸盐、溴化物、氟化物、氯化物和磷酸盐等材料。此外, 一些设备上的更新也出现了如冷等静压、超高压等新技术, 在一定程度上降低了陶瓷烧结温度。

基于一些液相辅助的低温烧结, 研究者们已针对不同溶解性的陶瓷开展多种研究, 如 Li_2MoO_4 ^[27]、 ZnO ^[28]、 BaTiO_3 ^[29]、 V_2O_5 甚至是 LiFePO_4 ^[30]等陶瓷, 从最初的几种模型材料, 迅速扩展到功能陶瓷。例如, 将 BaF_2 在干燥箱中干燥 12 h 后, 加入 10%(质量分数)的水, 使用 450~900 MPa 的压力可在 150 °C 条件下得到密度为 4.89 g/cm^3 的半透明陶瓷^[31], 而传统的 BaF_2 烧结需要在 1200 °C 左右烧结 5 h 才能达到类似的效果^[32], 说明液相的加入极大地改变了 BaF_2 的烧结过程, 降低了烧结温度。将 In_2O_3 (99.9%), Ga_2O_3 (99.9%) 和 ZnO (99.9%) 以 1:1:8 的比例混合后加入 20% 的水, 随后球磨得到 InGaZnO_7 粉体, 进一步使用 25% 1 mol/L 的乙酸辅助烧结, 可在 400 °C/475 MPa 下得到致密度达 96%、电阻率为 $8.23 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的陶瓷, 再使用 1000 °C 烧结 5 h 后仅能将致密度提升至 98.1%, 以及电阻率为 $4.87 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的功能陶瓷^[33]。结果表明, 高温烧结对于该陶瓷材料的致密度和电阻率的提升并不明显, 表明在液相辅助的低温烧结作用下完全能制备出性能相当的陶瓷材料。而冷等静压和超高压则需要更高的温度来实现致密化, 例如 $\text{EuBa}_2\text{-Cu}_3\text{O}_7$ 在 100 MPa 和 880 °C 条件下经过冷等静压处理可以得到相对密度为 97.59%、电阻率为 $2.14 \Omega \cdot \text{cm}$ 的陶瓷材料^[7]。超高压下的陶瓷烧结制备依然需要较高的温度, 例如 ZrC-SiC-ZrB_2 需要在 15 GPa 和 1200 °C 的条件下进行制备^[8], 其力学性能可与传统的 1500~2000 °C 烧结的 ZrC-SiC-ZrB_2 陶瓷相媲美, 这与室温/低温制备的理念相距甚远。

虽然采用低温烧结尤其是液相辅助烧结可以实现致密度的提升, 但与传统烧结的试样相比, 机械强度相对较低, 这导致低温烧结陶瓷在一些对力学性能要求较高的场景中无法使用, 这些陶瓷的抗弯强度一般为 20~70 MPa, 如 CaSO_4 为 26.5 MPa^[34]、方解石为 52.5 MPa^[35]等。低温烧结的致密度一般为 88%~96%, 无法达到高温烧结的 99%~100% 的致密度, 因此, 在抗弯强度方面无法比拟, 这是由于辅

助液相的选择对低温烧结过程至关重要,但对于一些难溶和不一致熔融的陶瓷材料,由于缺乏合适的辅助液相而无法实现低温烧结,并且液相的分布不均匀性是低温烧结的一大难点,对于尺寸较小的样品可以做到比较均匀,一旦放大就会出现边缘区域无法致密化的缺点。如果能够改进液相分布问题,或者是直接利用含水前驱体将能极大地改进这个问题,但现有的理论还不能完美地解释陶瓷的低温烧结过程,这使得在实际应用中难以精准控制烧结过程和预测烧结结果。此外,低温烧结技术存在工艺压力高的问题,这不仅增加了设备成本和能耗,也对设备的性能和稳定性提出了更高要求,不利于该技术的大规模工业化推广。

2 生物矿化室温制备策略和方法

生物矿化指的是生物体内在细胞和生物大分子(如蛋白质、多糖等)的调控下形成无机矿物的过程(图 1)。生物矿化过程最显著的特点之一是其往往在常温常压下进行,在结构均匀性、致密度和力学性能等方面也具有显著优势。在生物矿化过程中,细胞首先会分泌矿化相关的有机基质,如蛋白质、多糖等,他们可以与溶液中的离子、团簇和晶核等通过静电、晶体几何匹配和立体化学互补等分子识别机制为矿化提供成核位点;其次,细胞能够调节环境中阴离子和阳离子的浓度,促进矿物晶体的成核,进而调控晶体的尺寸、形貌和结构。

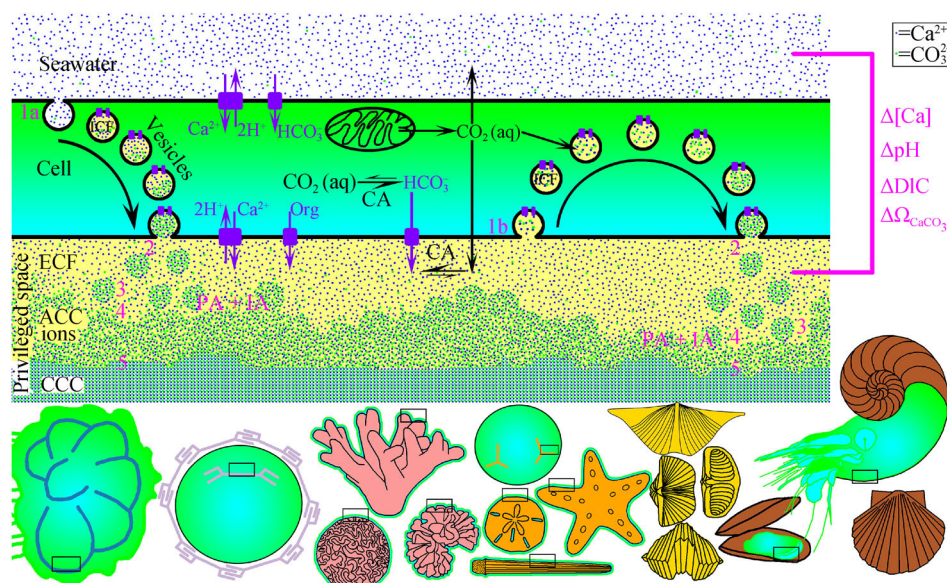


图 1 碳酸钙的生物矿化过程^[15]

Fig. 1 Biomineralization process of calcium carbonate

参与生物矿化的有机质可以分为 2 类:溶于水的可溶性基质,以及在相同条件下不溶于水的不溶性基质。该过程通常始于有机分子的预组织阶段,即通过自组装形成具有周期性电荷排布、特异空间构型或功能化框架的有机模板(图 2a、图 2b)^[36–38]。典型的不溶性基质包括几丁质^[36, 37]和胶原纤维^[38]等。随后,在矿物成核之前,可溶性有机分子与上述有机模板发生特异性相互作用,从而引导无机矿物在预定位置有序沉积。例如,颗石藻中的酸性多糖通过与有机基底作用调控钙离子运输及方解石晶体的定向排列^[39]、贝壳珍珠层中的 Pif97 与 Pif80 蛋白协同控制文石相的形成与生长^[40]、石鳖牙齿中的几丁质特异性牙基质蛋白 RTMP1 则参与调节铁离子的释放及磁铁矿的生成^[37],此类机制常被概括为“分

子识别”,其作用基础主要包括氢键、静电相互作用、晶格几何匹配以及立体化学互补等。此外,在这些生物矿物中常检测到 Mg、Zn、Fe、Cu 和 F 等微量元素,提示无机离子也可能在晶体成核与生长、晶型选择、形貌调控及多级结构构建中发挥关键作用。研究表明, Mg 不仅能促进文石型碳酸钙的成核,还可稳定 ACC,以及调控 ACC 相变过程形成半水碳酸钙(calcium carbonate hemihydrate, CCHH)和 MHC^[41]。类似地,在研究 Zn 对 ACC 的结晶影响时发现, Zn 能使 ACC 发生非经典结晶形成方解石类介晶结构^[42]。在研究 F 对 ACP 的结晶影响时发现, F 可以促进 ACP 发生非经典结晶形成氟磷灰石(FAP)等^[43]。上述发现表明,生物矿化不仅是有机模板调控的结果,也是有机与无机组分协同作用的多层次动态过程。

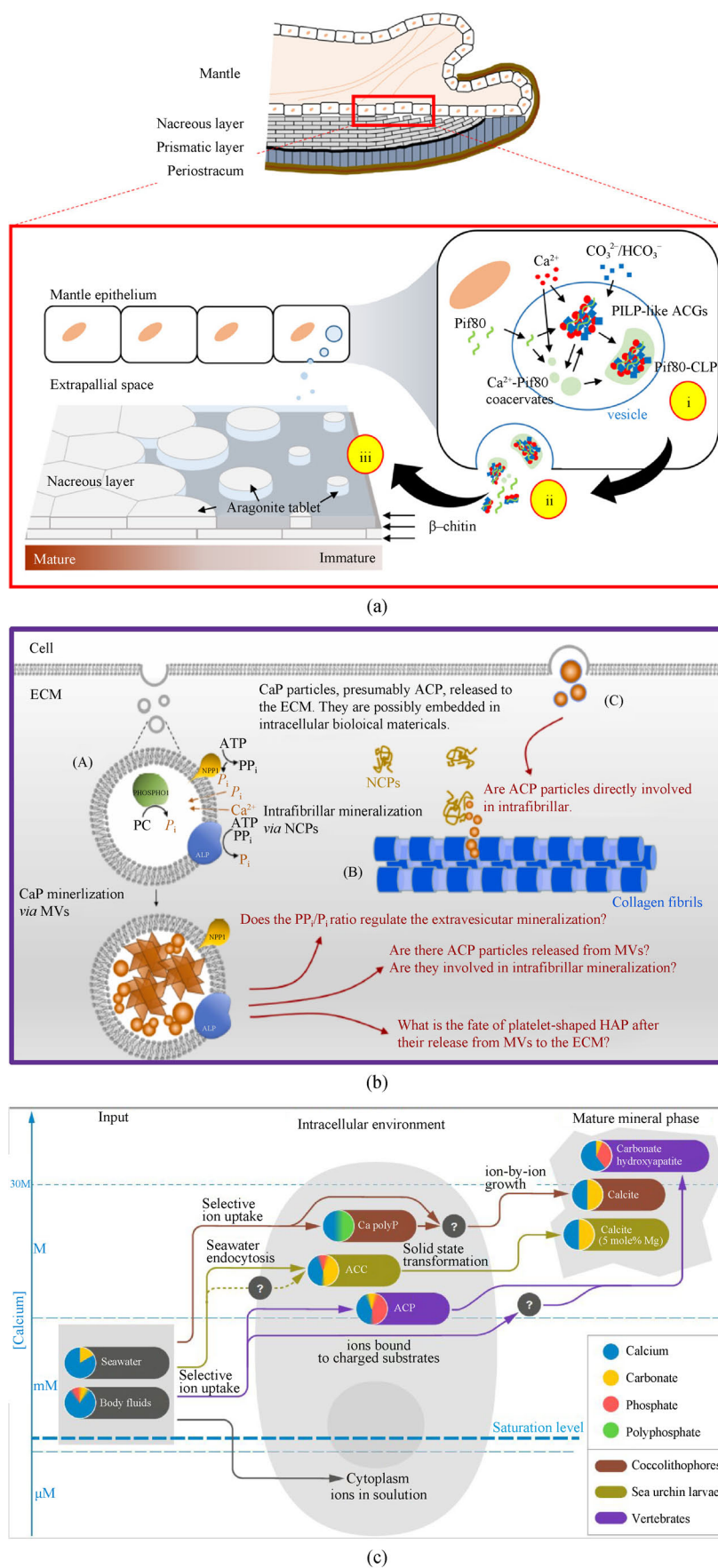


图2 生物矿化过程。(a)贝壳珍珠层形成过程^[36], (b)胶原生物矿化过程^[38], (c)生物矿化中的离子传输通道^[44]

Fig. 2 Biomineralization process. (a) Formation process of nacre, (b) biomineralization process of collagen, (c) ions transport pathways in biomineralization

生物矿化所需的无机离子主要源于外部环境(图 2c), 因此, 离子的跨膜转运与胞内运输成为该过程的关键环节^[44]。在生物体内, 离子的选择性跨膜转运主要通过离子通道蛋白实现。目前, 相关研究较多集中于海洋生物体系(如颗石藻、海胆及脊椎动物骨骼等)的矿化过程。研究表明, 生物体可利用蛋白质、多糖等生物大分子与无机离子发生螯合作用, 将其组装为复合物或团簇形式的前驱体, 并借由膜包裹结构(如囊泡)进行胞内运输(图 1、图 2)。例如, 在海胆等生物的矿化过程中^[44], 细胞可通过胞吞作用直接内吞大量环境离子, 亦可借助膜蛋白实现对特定离子的选择性吸收。离子进入细胞后, 既以自由离子形式存在, 也可进一步整合为稳定的复合物进行富集, 如颗石藻中形成的多磷酸钙复合物^[44]、贝壳中的蛋白-Ca 的螯合物以及液相前驱体等^[36]。然而离子传输到特定矿化位点的方式和途径目前并不清楚, 已知的途径包括分子识别和囊泡的运输。

更为关键的是, 许多生物矿物的形成过程展现出与烧结反应和溶液结晶截然不同的非经典路径: 以无定形相作为矿化前驱体是其显著特征。这一非经典结晶路径在多种生物体系中得到印证。典型例证见于紫海胆幼虫的针状体结构, 该生物矿物是由 99.9% 的方解石晶体与 0.1% 的蛋白质构成的精密复合材料, 其矿化过程始于受精后约 30 h 的原肠胚期, 在独特的合胞体微环境中展开, 该环境通过物理屏障创造了无水接触的固-固界面, 从而避免了经典的溶液结晶过程。区别于传统晶体生长逐原子沉积机制, 针状体形成采用多相转化策略: 首先在胞内囊泡中合成直径约 100 nm 的 $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒, 其中, SM50 蛋白会与其他蛋白共同稳定 $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒, 然后通过囊泡运输系统精准递送至合胞体矿化区。此过程通过 2 个关键调控策略突破经典结晶动力学限制: 1) 利用囊泡运输系统绕过溶液中经典成核过程; 2) 合胞体内的脱水环境有效抑制 ACC 向结晶态的快速转化。Gong 等^[16]通过 X 射线吸收近边结构(XANES)光谱与光电子发射显微镜(PEEM)联用技术, 首次在纳米尺度解析了针状体的相变路径: $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{脱水 ACC} \rightarrow \text{最终方解石晶体}$ (图 3a)。此外, 即使主体矿物完成相变, 仍有部分 $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒通过蛋白质基质的空间阻隔效应得以稳定存在。这种由有机组分调控的亚稳态维持机制, 凸显了蛋白质网络不仅能引导矿物沉积取向, 还可通过分子间作用力调节前驱体相变动力学。

类似的非经典路径也出现在腹足类红鲍的珍珠层形成过程中。Devol 等^[18]后续通过同步辐射光谱显微镜技术, 在其生长前沿直接观测到了 ACC 前驱体, 与海胆骨针中方解石形成前驱体相同。珍珠层的矿化过程发生在外套膜细胞外, 并且在这些层状结构存在着硫酸盐和镁元素, 防止 $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ACC 的成核和结晶, 同时也存在一些有机相来稳定无定形相, 然后再失水相变为文石相。总体的矿化路径为 $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{脱水 ACC} \rightarrow \text{最终文石晶体}$ (图 3b)。此外, Suzuki 等^[40]通过对珍珠层形成过程的深入研究, 揭示了其中关键的蛋白质调控模型。该模型指出, 外套膜上皮细胞首先合成并分泌由 Pif97 与 Pif80 蛋白组成的复合物。在此过程中, Pif97 蛋白通过其 Peritrophin-A 型结构域与几丁质微纤丝特异性结合, 并与 N16 等其他蛋白进一步组装成更大的超分子聚集体, 为后续矿化构筑了有序的有机框架。在此框架内, 富含酸性氨基酸的 Pif80 蛋白能有效局域化并浓缩钙离子与碳酸根离子, 从而诱导文石晶体的异相成核, 并精确调控其取向生长。最终, 几丁质片层、Pif 蛋白复合物与文石晶体单元在空间上有序地重复堆叠, 形成了珍珠层高度有序的砖-泥多级结构。

受生物矿化过程中多级调控理念的启发, 材料学家开始逆向探索其中蕴含的结晶新路径与新物相。Zou 等^[41]受 ACC 转化过程的启发, 通过引入镁离子调控其结晶, 成功发现了一种全新的亚稳态晶相—CCHH, 这一突破性发现随即引发一个重要追问: CCHH 是否本就存在于复杂的生物矿物之中? 由于其热力学亚稳性, 在生物体内直接检测到它极具挑战。最近, Schmidt 等^[45]通过纳米级矿物相分析技术(空间分辨率达 200 nm), 在对新沉积的珊瑚骨骼与珍珠层表面开展系统性检测时, 首次确证了 CCHH 与 MHC 以及无定形前驱体($\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$)的共存现象(图 3c~图 3e), 而这一特征在结构简单的海胆棘刺中完全缺失。Dicko 等^[46]通过受激拉曼散射的三维成像技术, 也在珊瑚中独立观测到了 CCHH、ACC 和文石共存的现象, 这些发现深刻揭示了文石生物矿化涉及一个复杂的多步相变网络^[45]。据此构建的能量势垒图(图 3f)概括了 4 条演化路径: 1) $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 直接转化为文石; 2) $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经脱水 ACC 中间态再结晶为文石; 3) $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通过 CCHH 过渡相演化至文石; 4) $\text{ACC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经 MHC 中间相最终生成文石, 这种多路径选择机制与有机基质对局

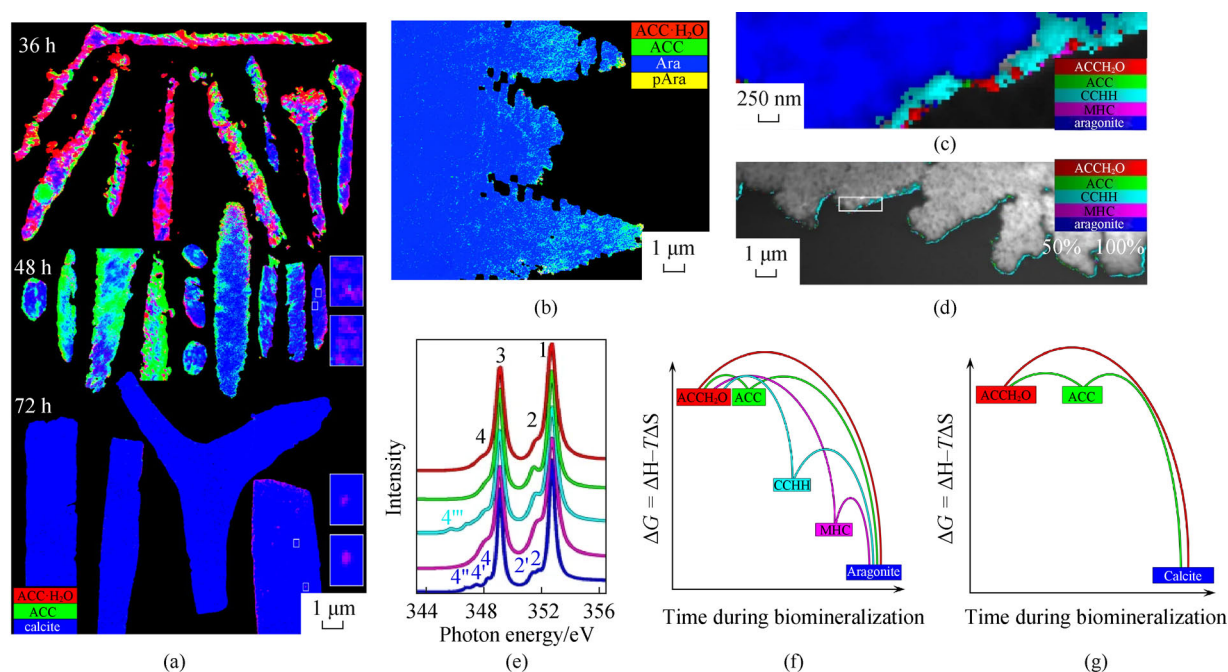


图 3 碳酸钙的生物矿化过程。(a)海胆幼虫的针状体中 $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 向方解石的相变过程色域图^[16], (b)贝壳珍珠层中 $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 向文石的相变过程色域图^[18], (c~d)珊瑚骨骼中 ACC 向文石的相变过程色域图^[45], (e) c 和 d 中的 X 光电子谱, (f) $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 向文石转变路径的能量势垒图, (g) $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 向方解石转变路径的能量势垒图

Fig. 3 Biomining process of calcium carbonate. (a) PEEM image of the phase transformation from $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ to calcite in sea urchin larvae spicules^[17], (b) PEEM image of the phase transformation from $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ to aragonite in nacre of mollusk shells^[18], (c-d) PEEM images of the phase transformation from ACC to aragonite in coral skeletons^[45], (e) X-ray photon energy spectrum absorption spectra data corresponding to panels c and d, (f) A model of the energy barriers that may lead to the formation of $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ to aragonite or (g) $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ to calcite

部微环境的精准调控密切相关。相比之下, 方解石型矿化路径则显著简化, 主要体现为 $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 直接转化为方解石, 或通过脱水 ACC 中间态分步完成结晶 2 种方式(图 3g)。

以无定形前驱体为核心的非经典结晶路径并非碳酸钙生物矿化过程所独有。在磷酸钙生物矿物(如骨骼、牙釉质)的形成过程中, 同样观察到了高度相似的策略: 即先合成无定形磷酸钙作为前驱体, 再于有机基质的精确调控下转变为结晶态羟基磷灰石。以斑马鱼鳍骨为例^[47], 其矿化始于细胞内部合成亚微米级的 ACP 纳米球(图 4a~图 4e), 随后被输送到预形成的细胞外胶原基质中, 并渗透到胶原蛋白纤维内部。在矿化前沿, 球形 ACP 颗粒转变为 HAP 晶体(图 4f)。类似地, 在牙釉质的形成过程中, 新形成的矿物也是 ACP(图 4g), 并最终转化为 HAP 晶体(图 4h 和图 4i)。这些无定形矿物颗粒与早期晶体在尺寸、形状和空间结构上基本一致。这有力地表明, 牙釉质最终的精密显微结构在 ACP 结晶之前, 就已由其自身形貌与有机基质的空间限域共同“铸造”定型^[48]。此外, 研究发现, 在成熟牙釉质的

HAP 晶界处, 仍能检测到富含镁元素的 ACP 残留相^[49]。而成熟的 HAP 中镁含量约 2%, 与这些晶间 ACP 相的镁含量高度接近, 这一系列证据连贯地揭示: 牙釉质矿物纳米线最初以 ACP 相的形式在矿化前沿沉积, 其形态已被预先决定; 随后在釉质成熟阶段, 这些 ACP 纳米线在蛋白质网络的调控下逐步、局部地结晶为 HAP。随着部分基质蛋白被选择性移除, 带状纳米线开始结晶并横向增厚, 与相邻晶粒互锁结合。而在蛋白质未被完全清除的区域, 矿物则保持较低的结晶度, 并伴有镁、碳酸根等离子的富集^[50]。这完美诠释了有机基质如何通过动态调控, 引导无机相完成从无序到有序的转变。

生物矿化中这种“无定形前驱体+有机基质精准调控”的策略, 在铁基矿物体系中同样得到了精妙的演绎, 并赋予了生物材料卓越的力学性能。研究表明, 帽贝的牙齿主要矿物相为羟基氧化铁($\alpha\text{-FeOOH}$)。其内部高度定向排列的纳米结构(图 5a~图 5e), 使其展现出优异的强度和韧性, 强度最高可达 6.5 GPa^[51]。此外, 其纳米线结构能通过螺旋转动来耗散能量, 并呈现出负泊松比的特性(图 5f~图

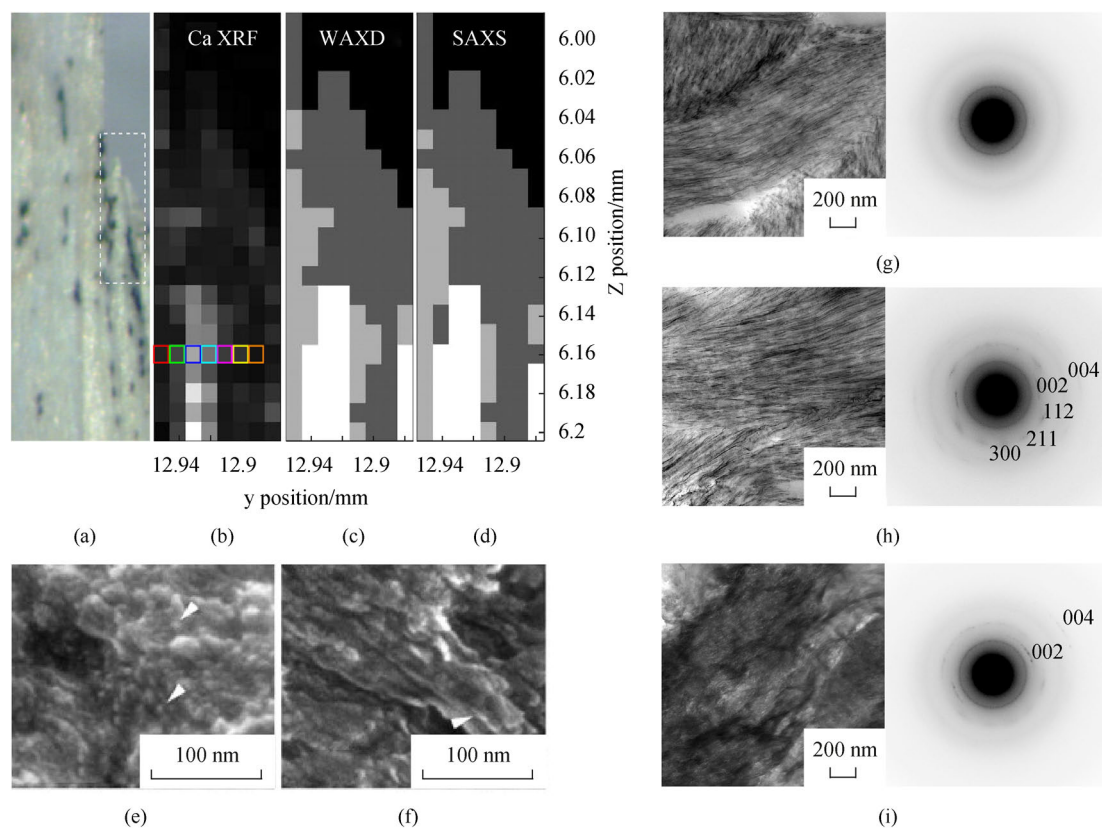


图4 磷酸钙的生物矿化过程。(a~d)斑马鱼尾鳍骨条组织的 10 μm 光束同步采集的钙离子 XRF、WAXD 和 SAXS 信号, (e) 组织中的球形 ACP 颗粒和(f)HAP 的晶体片^[47], (g~i)牙釉质矿物中 ACP 向 HAP 的相转变过程^[48]

Fig. 4 Biom mineralization process of calcium phosphate. (a~d) Calcium XRF, WAXD, and SAXS signals simultaneously acquired with a 10 μm beam from zebrafish caudal fin bony rays within the tissue, (e) Spherical ACP particles and (f) Crystalline platelets of HAP in the tissue^[47], (g~i) Phase transition process from ACP to HAP in enamel minerals^[48]

5h)^[12], 这些卓越性能的起源, 自然指向其独特的形成过程。帽贝齿带矿化过程以 α -几丁质为模板, 通过 α -FeOOH 针铁矿与无定形 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的协同作用, 经 4 阶段动态演化^[13](图 5i): 未矿化期(Fe-Si-O 纳米颗粒沉积)→初期矿化(定向纳米棒生长伴随硅脱附)→成熟期(针铁矿结晶与硅边界层形成)→完全矿化(α -FeOOH 单晶与非晶硅晶界分布)。其中, 无定形 SiO_2 扮演了双重角色, 既抑制过早结晶, 又引导针铁矿的取向生长。近期, Nemoto 等^[37]发现在石鳖牙齿形成初期, 铁氧化物沉积过程由几丁质特异性牙基质蛋白 1(RTMP1)调控, 该蛋白通过微绒毛系统进入牙齿组织, 然后与牙齿结构基质几丁质结合, 在时空维度上精准引导并促进氧化铁在几丁质纤维框架内的矿化, 具体过程分为以下步骤(图 5j): 1) 在齿根部上皮细胞中表达的 RTMP1 被分泌后, 附着在齿尖内侧前缘的几丁质纤维上, 这些牙齿编号从-3 号到-1 号; 2) 在牙齿#0 处, 从牙铁蛋白释放的铁离子会聚集在牙齿周围并与预先存在的

RTMP1 相互作用, 导致齿尖内侧水铁矿(无定形或者弱结晶)的初始沉积; 3) 位于牙齿后缘的细胞持续分泌 RTMP1, 并迁移到齿尖内侧, 与前缘已沉积氧化铁区域后方的几丁质结合, 随后牙铁蛋白释放的铁离子促进牙齿内部(#0 及后续牙齿)氧化铁的分层沉积; 4) 随着牙齿成熟, 前缘最初沉积的氧化铁会结晶形成磁铁矿。上述工作阐明了石鳖如何调控浓度在过量时具有毒性的铁元素并将其安全地沉积为坚硬的磁铁矿, 并有助于深入理解细胞铁代谢。

综上, 生物矿化过程展现出一种普适而精妙的调控逻辑: 各类有机组分根据矿化阶段的需求, 扮演着高度特异化的角色, 共同确保从无定形前驱体到晶体的可控转变。在时间维度上, 蛋白质的作用呈现动态演替: 在矿化初期, 它们可充当稳定剂(如稳定 ACC、ACP 或水铁矿), 有效抑制无定形前驱体在运输与储存过程中的随机相变; 在结晶触发阶段, 其选择性移除或修饰(如牙釉质中蛋白质的降解)又能精准解除抑制, 引导纳米线定向结晶与增厚;

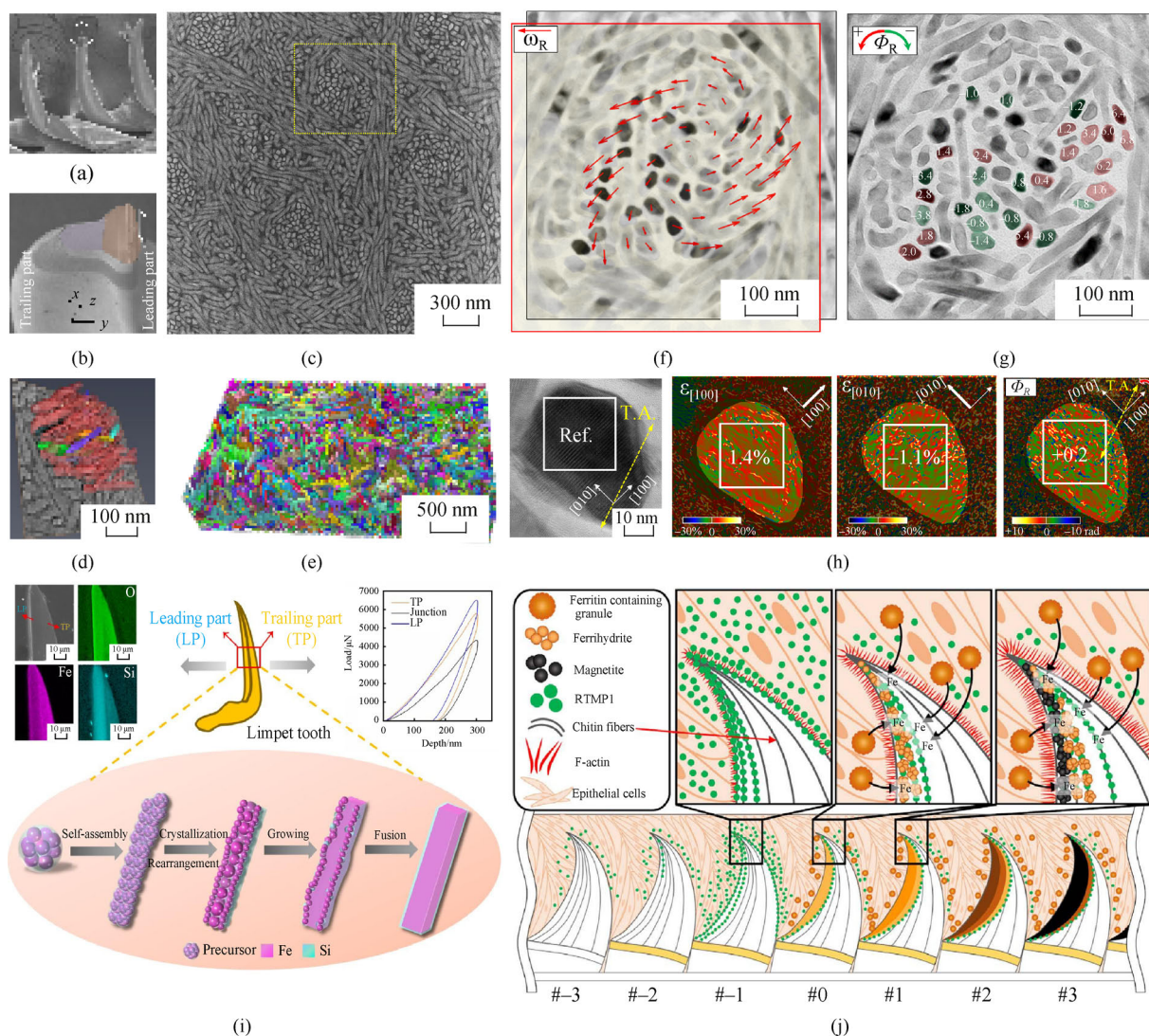


图 5 帽贝和石鳖牙齿的结构和形成过程。(a~e)帽贝牙齿中的 α -FeOOH 纳米棒的定向排列结构, (f~h) α -FeOOH 纳米棒受应力作用的结构变化^[12], (i)帽贝牙齿的形成过程^[13], (j)石鳖牙齿的形成过程^[37]

Fig. 5 Structure and formation process of limpet and chiton teeth. (a~e) Oriented arrangement structure of α -FeOOH nanorods in limpet teeth^[12], (f~h) Structural changes of α -FeOOH nanorods under stress, (i) Formation process of limpet teeth^[13], (j) Formation process of chiton teeth^[37]

此外, 部分蛋白还能直接参与离子运输与成核位点激活(如 RTMP1 促进铁沉积)。在空间维度上, 以多糖(如几丁质)为代表的不可溶性有机基质, 则构建了决定矿物最终形貌与取向的微纳框架(如贝壳珍珠层的层状模板、帽贝牙齿的纤维导向结构)。尤为关键的是, 这一系列复杂的多级组装与相变过程均是在生物体主导的常温环境下完成, 这为材料制备, 特别是陶瓷的致密化技术, 提供了一个颠覆性的范式启示: 摒弃传统高温烧结对扩散动力学的依赖, 转而模仿生物矿化体系, 在有机质的参与和指导下, 以精准设计的无定形前驱体在室温或低温下实现可控的相变与致密化。

3 生物过程启示的陶瓷室温/低温致密化技术

生物矿化, 如骨骼、牙齿和贝壳珍珠层等典型的生物结构材料形成过程, 本质上是一类在生命体系主导的常温条件下, 实现无机材料精密合成与高效组装的过程。其核心策略在于, 利用无定形相作为结构可控的前驱体, 通过有机基质的精确调控, 引导其发生低能垒的相变与致密化, 最终构筑出具有多级有序结构的高性能复合材料。深入解析这些自然过程的基本构筑单元、多级组装逻辑及构效关系, 为突破传统陶瓷材料依赖高温烧结的致密化范

式提供了革命性思路。受此启发,材料研究的前沿正致力于借鉴“溶解–再结晶”、“无定形相融合与晶化”等生物矿化策略,发展一系列可在室温或低温下实现陶瓷材料致密化的创新技术。

针对受生物矿化启发的材料制备研究,近年来在无定形前驱体的可控合成与定向转化方面取得了一定突破^[52–54]。研究证实,通过精确调控反应条件(如浓度、添加剂等),可在室温下合成特定尺寸与形貌的无定形相,并诱导其向目标晶型与结构演变。例如,在 5 mmol/L 的碳酸钙过饱和溶液中,可形成平均粒径约 200 nm 的 ACC 颗粒(图 6a),其尺寸与某些甲壳类动物体内的 ACC 相近。然而,当溶液浓度提升至 40 mmol/L 时,ACC 粒径反而减小至约 70 nm(图 6b),这一反常现象可能与高浓度下成核速率急剧增加、晶核密度变大有关^[55]。实验数据表明,在无添加剂体系中,前驱体粒径与溶液浓度呈现非线性关系,而这种尺寸效应直接影响后续相变路径:当粒径超过临界尺寸(约 150 nm)时,ACC 倾向于转变为热力学稳定的方解石相;而较小

尺寸(<150 nm)的颗粒则倾向于转化为亚稳态晶型(图 6c)。添加剂的引入可实现对相变路径的精密调控。例如,磷酸根(PO_4^{3-})可通过界面吸附作用将 ACC 粒径控制在 30 nm 以下,有效抑制方解石的成核^[56]。此外,采用六水碳酸钙($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ikaite)作为模板前驱体也展现出新颖的结构导向潜力(图 6d)。通过真空抽滤诱导其可控脱水,可制备出保留 ikaite 单晶外形且具有分级多孔结构的 ACC 材料^[57]。该材料不仅保留了 ikaite 的单晶外形,还展现出高达 $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积和 3~5 nm 的贯通介孔结构,这一现象源于六水碳酸钙的不稳定性,其极易发生失水相变,但同时也为开发新型功能材料提供了新策略。通过模拟生物体系中离子调控策略,发现了全新的亚稳态晶相。在研究 Mg^{2+} 对 ACC 结晶过程的影响时,发现了一种全新的半水碳酸钙–CCHH 物相(图 6e)^[41]。该物相的形成可能与 Mg^{2+} 对晶格水合结构的动态调控有关,这为理解离子在非经典结晶中的作用及开发新型碳酸钙材料提供了崭新视角。

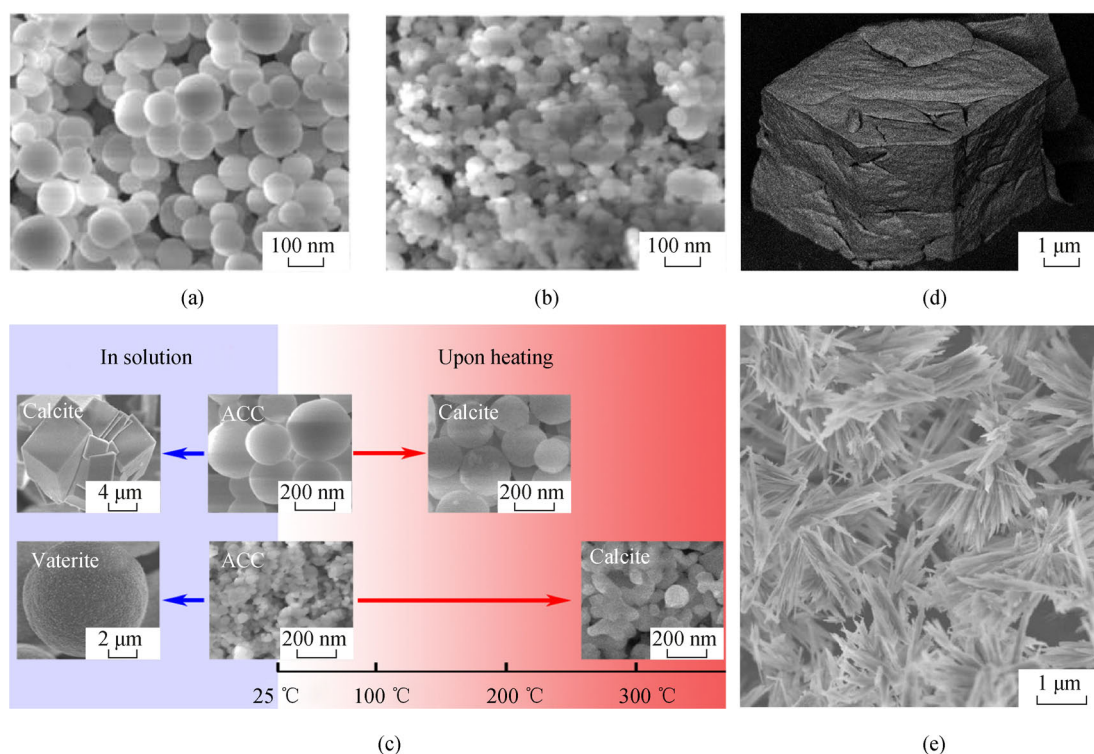


图 6 ACC 的合成和相变。(a)5 mmol/L 浓度合成的 ACC, (b)40 mmol/L 浓度合成的 ACC, (c)不同粒径 ACC 的相变过程^[55], (d)由 Ikaite 转变得到的 ACC^[57], (e)半水碳酸钙^[41]

Fig. 6 Synthesis and phase transformation of ACC. (a) ACC synthesized at a concentration of 5 mmol/L and (b) 40 mmol/L, (c) Phase transformation processes of ACC with different particle sizes^[55], (d) ACC obtained from the transformation of ikaite^[57], (e) Calcium carbonate hemihydrate^[41]

在实现前驱体的可控合成与相变调控基础上,如何将这一策略应用于宏观块体陶瓷的制备,成为

迈向实际应用的关键一步。受生物矿化与地质压实过程中溶解–再结晶机制的启发,研究者发展出了创

新的室温致密化技术。标志性进展是 Bouville 等^[58]报道的一种室温制备致密陶瓷的方法, 在与传统制造工艺相当的时间尺度内生产致密而坚固的陶瓷。其使用纳米级球霏石粉末(粒径 37 nm), 在水介质辅助下施加单轴高压(最高 800 MPa), 仅需 30 min 即可在 25 °C 条件下制备出相对密度达 84% 的厘米级大块陶瓷(图 7a)。水在低温致密化中通过溶解-再结晶和高压导致的塑性变形促进颗粒间的物质传输与孔隙填充, 从而得到厘米大小的大块陶瓷材料。相比干燥或油介质, 水的存在使密度提升约 20%, 其比强度与混凝土等传统结构材料相当。室温工艺大幅降低能耗, 且缩短了致密化时间, 尤其适用于碳酸盐类陶瓷(如 CO₂封存材料)。通过对比实验(水、空气、石蜡油介质), 证实了水介导的溶解-再结晶是致密化的关键机制, 而高压则通过应力集中加速颗粒接触点的溶解。

在利用无定形前驱体这一策略中, 研究进一步深入到对前驱体自身状态的精细设计与利用。Mu 等^[59]直接借鉴了生物矿化中无定形前驱体在受限空间内发生液相融合的机制, 开发了一种常温压力矿体材料制备技术(图 7b)。其核心在于: 利用富含结构水(H₂O/CaCO₃=0.6~1.2)的 ACC 作为前驱体。研究表明, 在 2~5 GPa 压力下, 这种含水 ACC 并非通过传统的固态扩散, 而是通过水分子介导的离子迁移实现颗粒融合。机理研究显示: 水分子的存在引入氢键等弱相互作用, 使无机矿物更易融合。结构水形成的氢键网络(O—H···O 键长≈2.8 Å), 降低 Ca²⁺迁移活化能至 45 kJ/mol(常规固态扩散需 120 kJ/mol); 压力诱导 ACC 内部产生类液相行为(黏度≈10⁶ Pa·s), 促使纳米颗粒在界面处发生彻底融合, 从而消除晶界缺陷。成型的材料透光率达 92%(600 nm 波长), 硬度达到 2.7 GPa, 接近方解石单晶性能。更重要的是, 此技术无需引入任何外部液相或添加剂, 仅依赖前驱体内的结构水即可完成致密化, 确保了材料的高度均匀性与纯净性。

进一步受碳酸钙生物矿化过程启发, Fang 等^[60]以碳酸钙寡聚体(CaCO₃)_n(n=5~8)为无机基元, 通过硫辛酸分子的巯基(—SH)与 Ca²⁺配位作用, 构建具有明确化学组成的杂化分子单元。同步辐射 X 射线吸收谱(EXAFS)证实, 硫辛酸的二硫键(S—S)与寡聚体形成了稳定的 Ca—S 配位结构(键长≈2.65 Å), 从而在分子尺度实现了无机离子网络与有机共价网络相互贯穿。在温和的热压条件下(80~120 °C, 5~10 MPa), 这些杂化分子通过协同作用形成了一种

双连续网络结构。这种结构从分子尺度将有机化合物和无机离子化合物融合在一起, 制备出一种“刚柔并济”的全新物质。弹性模量为 1.2~5.0 GPa 可调(接近铝合金), 断裂韧性达 8~15 MPa·m^{1/2}。可通过注塑、3D 打印等塑料加工技术成型, 突破传统陶瓷的制造限制, 这项研究为无机离子分子的合成及其改性提供可能, 为有机-无机杂化材料的结构在分子尺度上的调控提供新的途径, 为新材料的创制提供更多的想象空间。

尽管碳酸钙的室温/低温致密化技术取得了一定的进展, 但目前研究主要集中在方解石、球霏石和无定形相等物相, 其硬度和强度相对于以文石相碳酸钙为无机相的天然生物矿物相比仍存差距, 例如, 贝壳珍珠层的硬度可达 3.8 GPa, 弯曲强度可达 80~200 MPa^[61], 而 ACC 的硬度仅为 2.78 GPa。因此, 开发具有珍珠层级性能的文石相陶瓷, 成为该领域追求的重要目标, 但其核心挑战在于如何在温和条件下抑制 ACC 向热力学更稳定的方解石转变, 并实现文石相的可控结晶与致密化。受生物体内利用水合无定形前驱体形成碳酸钙生物矿物过程的启发, Hu 等^[62]开发出一种新型高硬度文石陶瓷制造方法(图 7c)。该方法在相对低温(80 °C)和特定压力条件下, 诱导水合 ACC 原位转化为文石。在深入研究结晶和致密化机制的过程中, 研究人员发现, 水合 ACC 脱水时释放的水分, 对文石纳米晶体的成核及后续致密化起到了关键的促进作用。通过该方法制备的文石陶瓷, 展现出优异的力学性能, 其硬度可达 3.2 GPa, 模量可达 65 GPa, 这一性能与天然贝壳珍珠层相当。此项研究不仅为深入理解生物矿物的形成过程提供了重要见解, 还为低温条件下制造高强度陶瓷提出了全新策略。在对 ACC 结晶机理有了更深入的理解后, 结合 ACC 在溶液和生物体中均能形成 CCHH 和 MHC 中间相这一现象, 研究人员进一步探索了新的制备途径。通过精确调节外部含水量、温度和压力等条件, 成功获得了 2 种水合碳酸钙晶相, 即 ikaite 和 MHC。随后, 以这些水合碳酸钙晶相作为前驱体, 利用原位相变过程, 在 80 °C 条件下制备出了力学性能更为优异的文石陶瓷材料(图 7d), 所制备的文石陶瓷硬度提升至 4.0 GPa, 模量达到 70 GPa^[63]。这项研究通过水辅助的亚稳态水合前驱体的原位结晶和致密化过程, 为基于生物过程启示的陶瓷室温/低温致密化技术提供了全新的理论依据和实践参考, 为未来高性能陶瓷材料的制备开辟了新的方向。

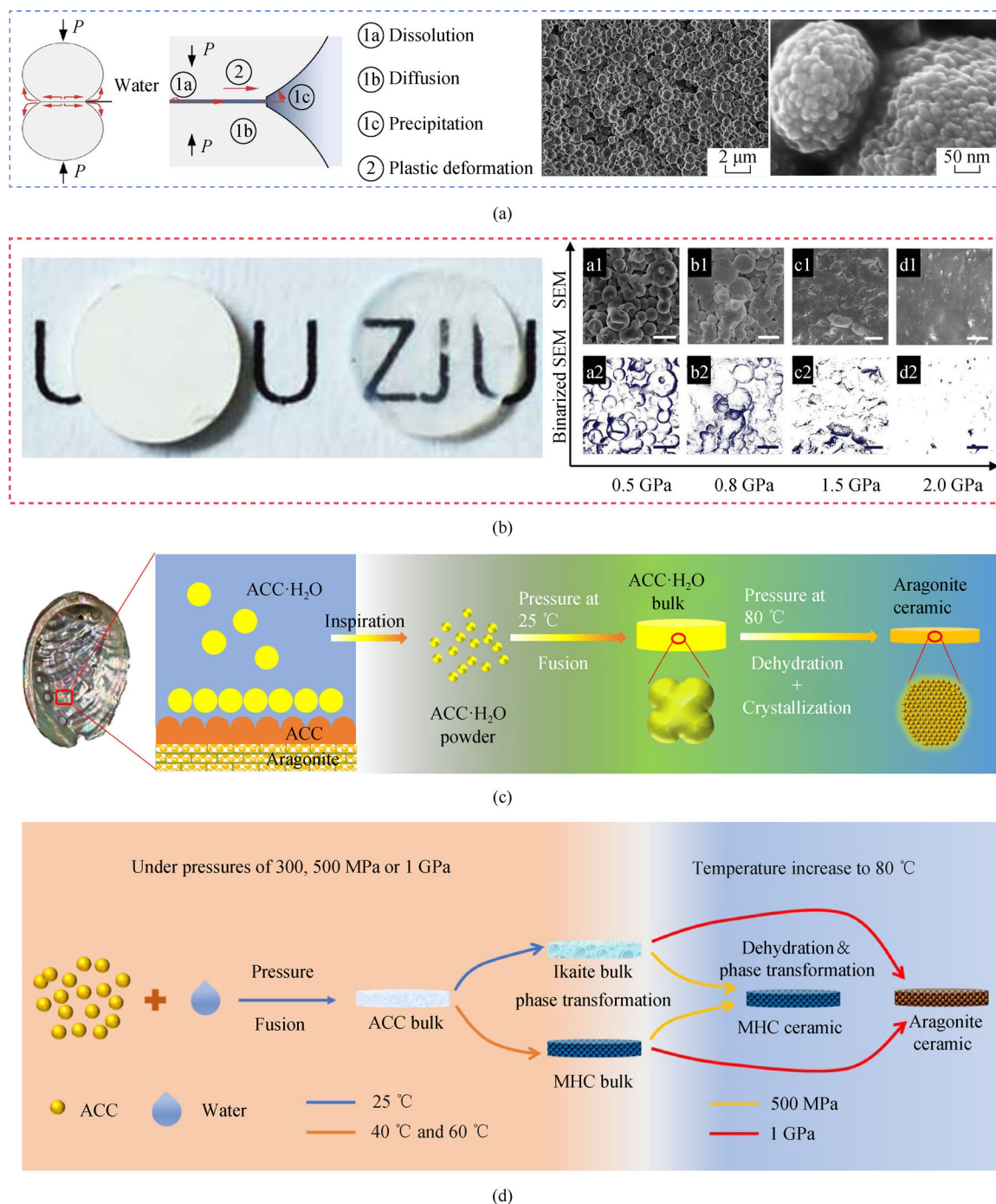


图7 基于生物矿化策略的材料室温/低温致密化技术。(a)球霏石碳酸钙陶瓷的室温/低温致密化^[58], (b)透明 ACC 块体^[59], (c)贝壳珍珠层矿化过程启示的文石低温制备技术^[62], (d)生物形成水合碳酸钙晶相过程启示的文石低温制备技术^[63]

Fig. 7 Room/low temperature densification technology based on biomineralization strategy. (a) Room/low temperature densification of vaterite calcium carbonate ceramics^[58], (b) Transparent ACC bulk^[59], (c) Aragonite low-temperature fabrication technology inspired by nacre mineralization processes^[62], (d) Aragonite low-temperature fabrication technology inspired by biogenic hydrated calcium carbonate phase formation processes^[63]

除碳酸钙体系外,受生物矿化启发的室温/低温致密化策略在磷酸钙及其他材料体系中也展现出广阔的应用前景与独特优势^[64]。对于磷酸钙陶瓷,研究证实其无定形前驱体同样具备低温致密化的潜力。通过使用含水 ACP 作为前驱体,在保持 500 MPa

压力条件下,系统考察了(20、100、120 °C 和 150 °C 致密化温度以及是否添加 20%(质量分数)瞬态液体(水)对 ACP 致密化和结构的影响(图 8a 和图 8b)^[65]。结果表明,仅使用干粉在室温(20 °C)条件下压制,即可获得相对密度达 76.3%的块体,且升高温度或

加水并未对保留 ACP 结构的样品密度产生显著提升。这证明适度单轴压力足以使 ACP 在室温下实现有效密实。类似地,以二水合磷酸氢钙作为前驱体,在 250 °C 条件下即可获得相对密度为 95% 的无水磷酸氢钙陶瓷,其抗弯强度可达 46.17 MPa,结构水在过程中同样发挥了关键的促进致密化作用^[66]。在另一项研究中,研究人员采用粒径为 50 nm 的 HAP 作为前驱体,在无水相辅助的条件下,施加 2~5 GPa 及以上的较高压力,可在 10 min 至 5 h 的时间范围内,快速制备出接近透明的 HAP 陶瓷材料(图 8c)^[64]。该策略的普适性正逐步扩展到更广泛的材料体系。研究表明,部分有机物在合适的溶剂、压力

及低温协同作用下,可通过增强分子间相互作用与有序排列,实现材料的致密化与透明化(图 8d)^[67,68]。例如,某些具有特定分子结构的有机物,在合适的溶剂和压力、低温条件下,分子间相互作用增强,逐渐排列有序,从而实现材料的致密化和透明化^[68]。此外,通过水介导的范德华相互作用,研究人员实现了二维纳米片在极温和条件下(~45 °C, 10 min)的快速致密化,成功制备出高强度块体与层状陶瓷材料(图 8e~图 8j)^[69]。这些进展共同表明,受生物矿化启发的致密化技术,具有较强的普遍适用性,为各类功能陶瓷与复合材料的绿色制造开辟了多元化的技术路径。

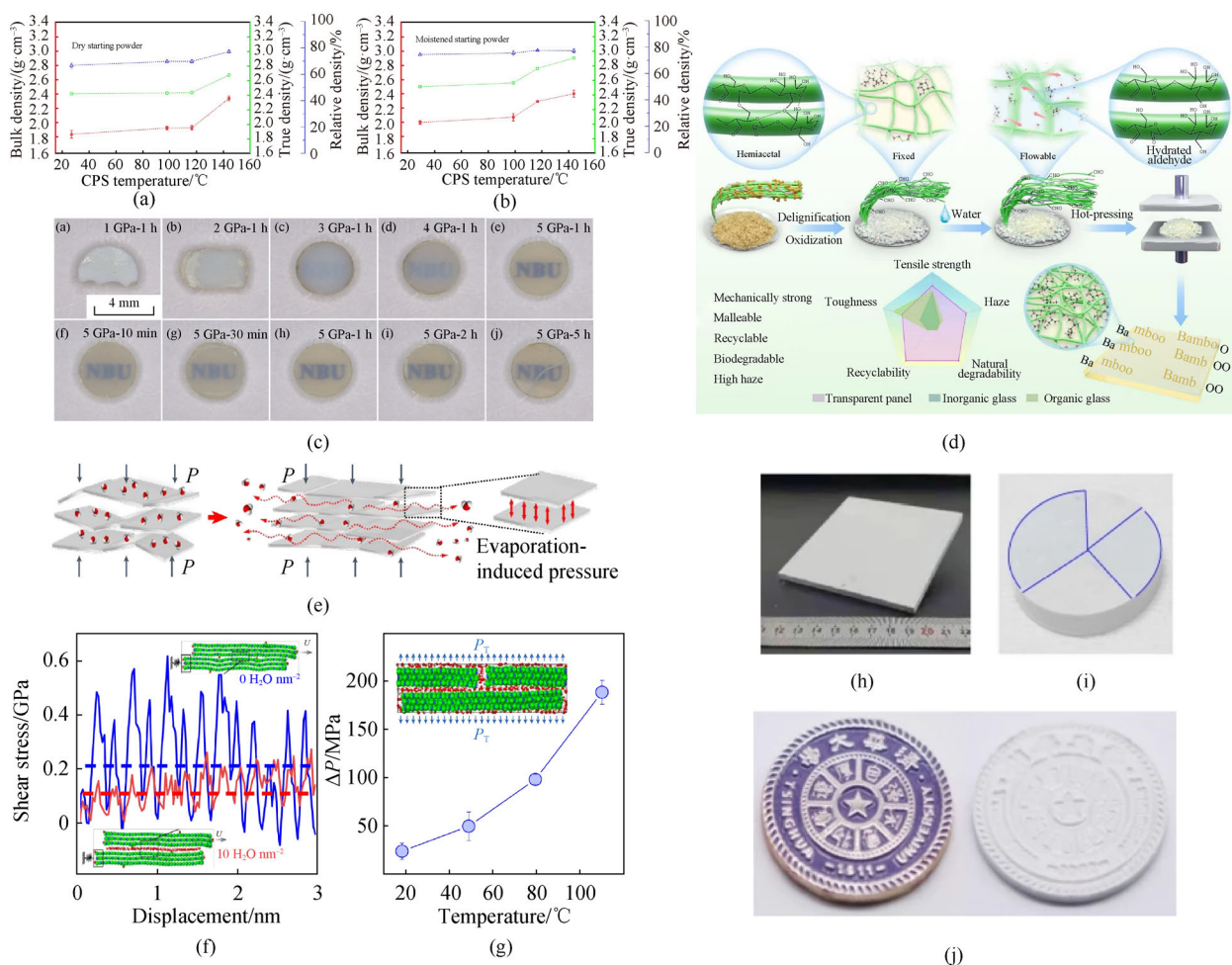


图 8 磷酸钙和其他材料的室温/低温致密化技术。(a~b)磷酸钙添加和不添加额外水的致密度变化^[65], (c)2~5 GPa 下 HAP 陶瓷的制备^[64], (d)透明纤维素块体的制备过程^[68], (e~f)水在二维纳米片致密化过程中的作用, (h~j)水介导的范德华力制备的二维纳米片陶瓷的光学照片^[69]

Fig. 8 Room/low temperature densification technology of calcium phosphate and other materials. (a~b) Density variation of calcium phosphate sintered with and without additional water^[65], (c) Fabrication of HAP ceramics under 2~5 GPa pressure^[64], (d) Fabrication process of transparent cellulose bulks, (e~f) Role of water in the densification process of 2D nanosheets, (h~j) Optical photographs of 2D nanosheet ceramics fabricated via water-mediated van der Waals forces^[69]

相对于传统的低温烧结技术需要 300 °C 左右的温度条件,生物矿化启示的室温/低温致密化技术学

习自然生物矿物独特的室温致密化策略,可将致密化温度降低至室温或近室温条件。当前基于生物矿

化策略的室温/低温致密化技术比较成功地利用了生物矿化中以无定形相作为前驱体的策略,并且实现了致密陶瓷的低温制备。其独特优势为:可直接使用前驱体本征的结构水作为传输介质,无需额外添加液相,从而获得组分更均匀、缺陷更少的结构,并表现出更优的机械性能。然而,当前仿生制备的陶瓷在结构复杂性上仍输于天然生物矿物。现有技术虽能实现致密化,却难以精准复制生物矿化中多尺度、多级次的有序结构。这直接导致了材料宏观力学性能的短板:内部结构趋于单一,缺乏如珍珠层“砖-泥”结构般的异质界面与能量耗散机制。因此,尽管这些材料在硬度方面展现出明显优势,但其断裂韧性与抗变形能力(如三点弯曲强度)仍显不足。

4 生物过程启示的高强高韧复合材料制备技术

通过学习生物矿物复杂多级结构的形成过程,研究人员已发展多种高强高韧复合材料制备技术,主要可以分为以下几类:层层自组装、液相体外低温制备、晶体-非晶体界面、有机无机复合贝壳层状结构等。这些策略共同着眼于模仿自然中的有机无机复合、有机诱导无机、多级结构等核心原则。

其中,受天然贝壳珍珠层“砖-泥”结构启发而发展的层层自组装技术,因其能够精确控制有机-无机界面并在温和条件下构建多级有序体系,成为目前最具代表性的方向之一。该技术通常将片状二维纳米材料与聚合物、生物大分子等有机相逐层交替堆叠,并常与低温热压工艺结合,已成功制备出一系列力学性能卓越的复合材料,其抗弯强度多可超过 200 MPa^[70]。在组装工艺的多样化方面,除基础的层层自组装外,冰模板法与卷对卷刮涂后热压法等定向组装策略也成果丰硕^[71, 72]。冰模板法利用冰晶生长过程中对材料的定向排列作用,使片状二维材料和有机物在特定方向上有序堆叠,从而赋予复合材料独特的微观结构和优异性能。卷对卷刮涂后热压法则通过连续性刮涂确保组分均匀分布,再经热压实现致密化,所得材料拉伸强度可达约 1 GPa^[73]。这些方法制备的复合材料不仅力学性能出色,还通过组分设计衍生出丰富功能^[74]。例如, MXene 基复合材料具备优异导电与介电性能^[75];特定液晶或光子晶体复合材料拥有独特光学特性;氧化铝/氮化硼基复合材料则展现出良好导热性,部分体系经高温(如 1500 °C)烧结后,表面硬度

可获得提升,引入 Co、Cr 或热致变色成分还可赋予其颜色变化或高温预警等智能响应特性^[76–77]。此外, Gao 等^[78]也通过界面工程(如亲疏水性等)发展了一系列薄膜功能材料。Xie 等^[79]将无定形前体放入活体蚌中培养后发现可以得到结晶的 N 掺杂的 TiO₂,并且拥有不俗的催化性能。这些功能性使得复合材料在众多领域具有广泛的应用前景^[80–81],为解决复杂工程问题和满足多样化的实际需求提供了有力的材料支持^[82–86]。由于低温制备的特性,这些材料的组成单元无法实现传质而达到完全致密,在硬度上难以与天然生物矿物媲美,一般难以达到 GPa 级别,如果进一步结合生物矿化等过程或可在室温/低温下制备时提升表面硬度。

与此同时,在结合天然矿物的生物矿化过程后,近期也发展了一些液相体外低温制备致密陶瓷的技术,主要是着眼于在溶液环境中直接复制生物矿物的形成过程与精细结构。其概念来自于生物体细胞通过合成特定的有机基质来指导和调控生物矿化过程。这些有机基质通常由蛋白质、多糖等生物大分子组成,它们可以提供矿化的模板,决定矿物的成核位置、晶体取向和生长速率,还会涉及到离子运输与浓度调节、pH 与化学微环境调节等。例如,牙釉质由平行排列的微米级和纳米级 HAP 柱或棱柱构成,这些结构与柔软的蛋白质基质相互交织。受此启发, Yeom 等^[87]先通过水热法依次定向生长氧化锌纳米线地毯结构作为硬质骨架,再逐层沉积聚合物基质,成功复制了这种柱状纳米复合结构。尽管硬相含量较低,但其机械性能(包括硬度)与牙釉质相当,其硬度可达到(1.65 ± 0.06) GPa (图 9a)。进一步通过逐层生长复合材料,可实现高刚度、阻尼和轻量化组合,这归因于有机相界面部分的能量高效耗散。通过类似的方法, Wei 等^[87]也成功制备了 TiO₂-CS/GO 等仿牙釉质复合材料,并展现出约(1.56 ± 0.05) GPa 的硬度。这些研究表明这种柱状结构适用于多数硬相-有机相复合材料的开发制备。类似地,贝壳的棱柱层主要由多边形的方解石碳酸钙柱和有机质构成,且与贝壳表面成直角排列,能够保护贝壳和适应复杂多变的水体环境。受其结构和形成过程启发, Xiao 等^[89]首先通过在涂有聚乙烯醇的玻璃基板上先生长种子层,再通过仿生矿化法覆盖生长出球霏石的棱柱层,实现了仿棱柱层结构的制备(图 9b),具有高无机含量、高度取向、高致密度和高结晶度等特征,因此硬度和模量分别可达 2.19 GPa 和 32.5 GPa,并因使用了丝素蛋白,而获得了具有

变形有效耗散能量、抑制裂纹扩展,从而大幅提升韧性。同时,二者化学成分的相似性确保了界面的强结合与高效的应力传递。从纳米到宏观的分级结构(如牙釉质的釉柱排列)还能引导裂纹偏转,进一步实现增韧^[105–107]。这种精妙的界面设计并非孤例,在贝壳的一些矿物硬组织结构中也有所体现,Meng等^[108]发现贝壳铰链结构中文石晶体纳米棒和有机质之间也形成了类似的晶体–非晶体界面,结构为文

石棒纳米线以类蜂窝状分布在连续的有机质中,其中文石棒的定向排列结构赋予其强度,有机–无机复合结构和软硬界面赋予其优异的耐疲劳性。受这些生物界面结构的启发,研究者在复合材料的设计与制备中主动引入并构建类似的仿生界面,成功实现了强度与韧性的协同提升。以人工牙釉质的制备为例(图 10),Zhao等^[105]首先在羟基磷灰石纳米线表面包覆非晶二氧化锆涂层,再与聚乙烯醇通过

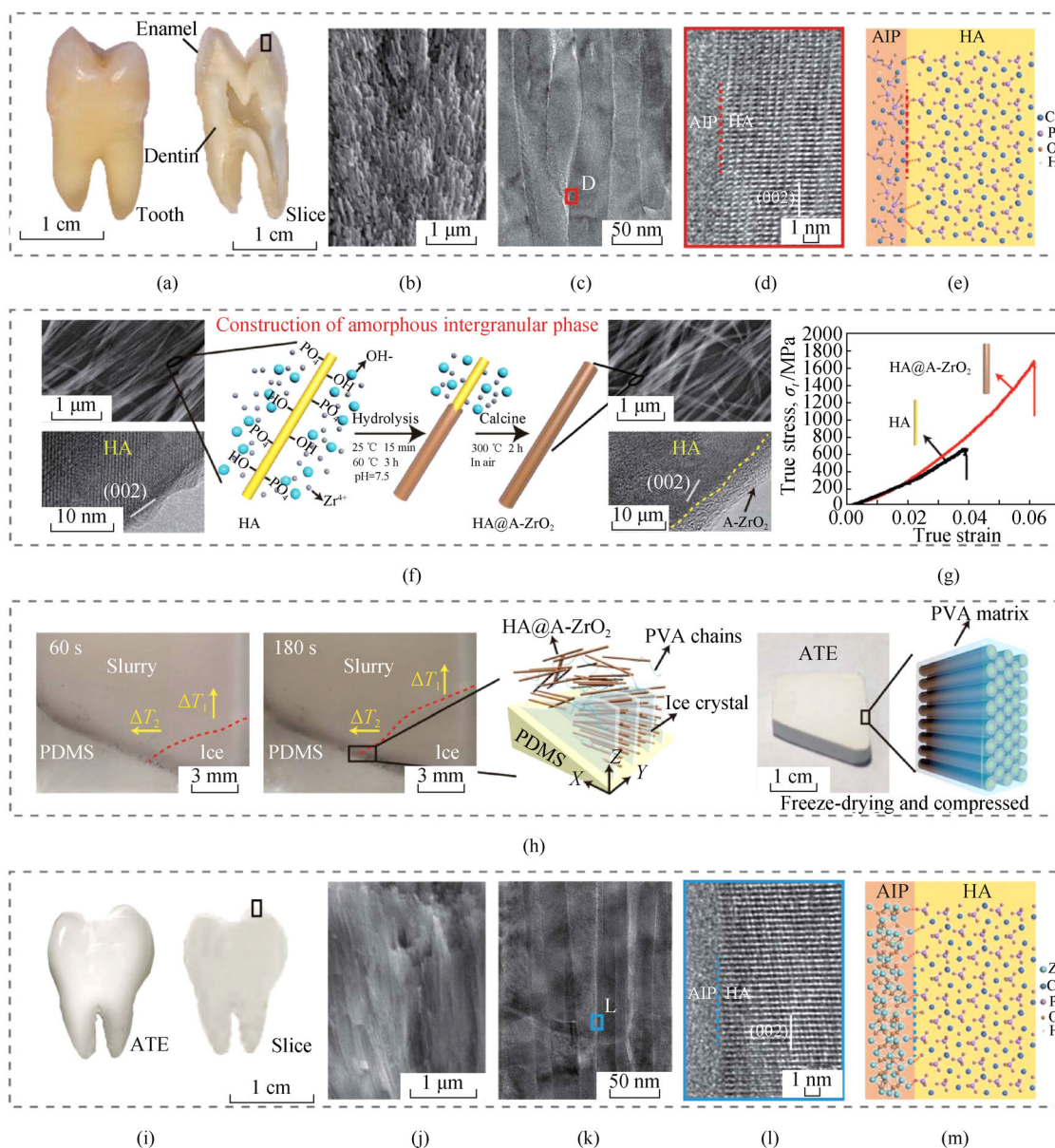


图 10 人工牙釉质(ATE)制备过程^[105]。(a) 牙釉质的光学照片,包括特写图和垂直于径中冠状面的截面切片;(b) 牙釉质的扫描电子显微镜(SEM)照片;(c) 牙釉质的透射电镜(TEM)照片;(d) 放大的 TEM 照片,拍摄自(c)的红色区域;(e) 具有非晶态晶间相(AIP)的 HA 的分子结构;(f) 模拟牙釉质过程中 HAP 纳米线结构制备示意图;(g) HA@A-ZrO₂ 和 HA 的拉伸强度;(h) ATE 的制备组装过程;(i-m) ATE 的微观结构表征

Fig. 10 Preparation process of artificial tooth enamel (ATE) ^[105]. (a) Optical photographs of tooth enamel, including close-up views and cross-sectional slices perpendicular to the cervico-mesial coronal plane; (b) SEM image of tooth enamel; (c) TEM image of tooth enamel; (d) Enlarged TEM image taken from the red area in (c); (e) Molecular structure of HA with an amorphous intergranular phase (AIP); (f) Schematic diagram of the preparation of HAP nanowire structure during the simulation of tooth enamel formation; (g) True stress of HA@A-ZrO₂ and HA; (h) Preparation and assembly process of ATE; (i-m) Microstructure characterization of ATE

冰模板法进行定向组装,最后热压致密。这种制备策略使得人工牙釉质具备了与天然牙釉质相同的层次结构。具体而言,非晶二氧化锆相涂层不仅增强了羟基磷灰石纳米线的稳定性,还为材料提供了额外的力学支撑。聚乙烯醇作为基体材料,起到了黏结和分散纳米线的作用,确保了材料的均匀性和整体性。通过在人造牙釉质中引入纳米线-微束-宏观阵列的分层结构设计^[106],进一步提升了材料的强度和韧性,这种分层结构设计使得材料在不同尺度上都具备了良好的力学性能:在微观尺度上,纳米线的存在提供了高强度和高硬度;在介观尺度上,微束的排列方式优化了材料的应力分布;在宏观尺度上,宏观阵列的构建确保了材料的整体稳定性和可靠性,其韧性提升至 $19.80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,是天然牙齿的 3.4 倍,为仿生结构材料的制备提供了突破性的思路。

在众多仿生结构中,天然贝壳珍珠层因其经典的多级构造而成为实现硬度与韧性协同的典范。关于生物过程启示的有机无机复合贝壳层状结构早期

的仿制工作, Mao 等^[109]通过构建多级次几丁质框架,经过循环原位矿化形成文石层,后续热压的同时泵入丝素蛋白溶液制备了类珍珠层材料,实现了仿珍珠层结构的精细制备,抗弯强度可达 63.8 MPa ,但由于致密度不足,硬度仅为 1.65 GPa 。这一局限促使研究向更本质的生物矿化策略回归。在进一步学习生物矿化过程后,将“含水无定形前驱体原位相变致密化”与“强韧性无机-有机界面层设计”这 2 大仿生策略相结合。通过使用含水 ACC 作为前驱体,利用原位相变在低温下可以制备出硬度和模量与贝壳珍珠层性能相当的文石陶瓷层,同时引入一定的结构,进而提升了文石陶瓷的韧性^[62]。有机层选用了羧基化的纤维素纳米纤维(CNF)膜,在蒸发自组装下可以形成一定的结构,其抗拉强度可以达到 180 MPa ,可以有效增强复合材料的韧性,且羧基化的纤维素具有丰富的羧基和羟基,能够和文石形成钙氧键和氢键,从而具有较强的界面作用(图 11a~图 11e)。因而,使用这种“硬质陶瓷层+强韧有机层”

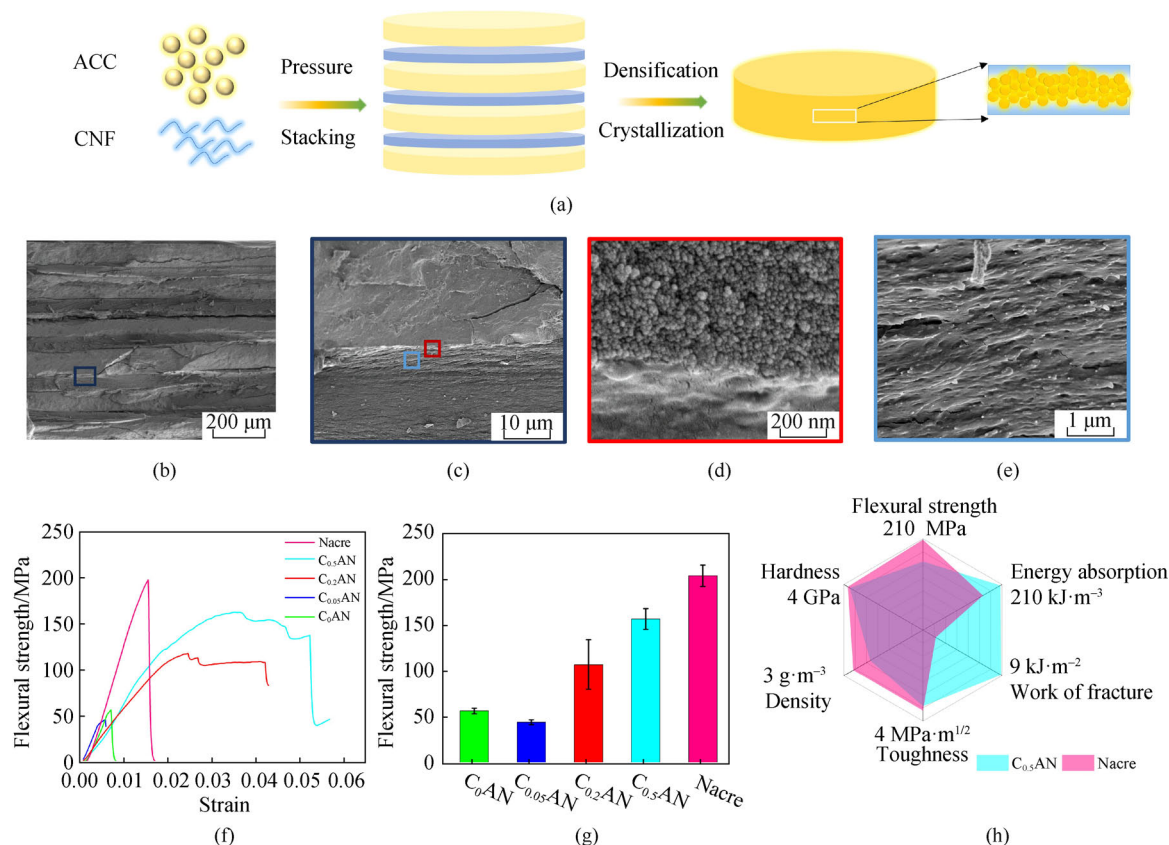


图 11 仿贝壳珍珠层文石复合材料的制备策略^[62]。(a)制造过程和层状结构的示意图,(b)类珍珠层的结构图对应的 SEM 照片,(c~e)复合材料中文石和 CNF 界面的高倍 SEM 照片,(f)抗弯强度-应变曲线,(g)抗弯强度值,(h)复合材料($\text{C}_{0.5}\text{AN}$)和贝壳珍珠层(脊角无齿蚌)的性能对比雷达图

Fig. 11 Preparation strategy of artificial nacre aragonite composite materials^[62]. (a) Schematic illustration of the fabrication process and hierarchical structure, (b) SEM image corresponding to structure illustration with nacre-like layers, (c~e) High magnification SEM images of the interface for aragonite and CNF in composite materials. (f) Flexural strength-strain curves, (g) Flexural strength values, (h) Rader plots comparing the performance of the composite material $\text{C}_{0.5}\text{AN}$ and nacre (Anodonta woodiana)

的交替结构的策略,能够在室温/低温时制备集硬度、模量和韧性等特性于一体的类珍珠层文石复合材料。其中,文石层为纯无机层,具有高无机含量和致密度(图 11d),在结合强韧性的有机层后,可在保持硬度为 3.7 GPa 的基础上,将抗弯强度提升至 156 MPa,并且韧性也有了显著增强(图 11f~图 11h)。其增韧机制在于,当受到外力时可将应力传递至下一层,并且裂纹方向会发生偏转,被有机层塑性变形所耗散,从而提升了韧性和强度。这项工作不再是单纯复制自然界的宏观结构,而是室温/低温下同步实现了无机相的仿生致密化与有机-无机界面的构建。这证实了通过融合生物矿化的多级策略(前驱体转化、界面键合、多级组装),完全有可能在温和条件下制备出性能可与天然生物材料媲美的新一代复合材料,为未来高性能结构材料的绿色、低温制造提供了新思路与新策略。

基于以上分析可知,受生物矿化启发的材料设计与制备,其机械性能的提升可遵循以下原则:1) 硬度主要源于材料的高致密度、高无机含量及高结晶度;2) 强度则依赖于多级有序结构与高度的晶体/纤维取向;3) 韧性的提升除了多级结构外,还可通过引入韧性第二相(如聚合物或非晶相)、构筑晶体-非晶等异质界面,以及设计釉柱状、布利冈结构等多级能量耗散途径来实现。最终,高性能复合材料的获得,并非单一策略的简单应用,而在于系统性地协同整合这些仿生原理,在微/纳米尺度上实现有机与无机组分、刚性相与柔性相、有序结构与异质界面的精密耦合,从而在宏观上实现硬度、强度与韧性的优异平衡。

5 未来发展方向/展望

综上所述,与依赖高温扩散的传统烧结技术及依赖非均匀液相的低温烧结(仍需约 300 °C)相比,生物矿化过程为陶瓷材料的室温/低温制备提供了颠覆性的范式启示。此外,传统方法难以兼顾高致密、高性能与结构复杂性,且与绿色制造目标相悖。而生物体在常温下,通过一系列精密的调控策略,能够合成出具有多级结构与卓越力学性能的矿物组织。基于此,本文系统梳理了从生物矿化中汲取的核心策略并将其转化为材料制备技术:首先,是学习利用含水无定形前驱体,借助其本征的结构水在温和条件下促进传质与颗粒融合,再通过受控原位相变获得高致密陶瓷。其次,是模仿生物矿物的多级有序结构(如珍珠层的“砖-泥”结构),在室温/低温

下构建仿生复合材料,从而实现强度与韧性的协同提升。再者,借鉴有机基质的模板与调控作用,在液相中通过仿生矿化生长出类牙釉质、棱柱层等特定结构的致密陶瓷。此外,引入晶体-非晶异质界面及釉柱等分级结构设计,被证明是获得高强高韧宏观材料的有效途径。最终,将这些策略进行融合与集成,即结合“含水前驱体原位相变致密化”与“多级结构界面设计”,代表了当前最前沿的方向。这使得在接近室温的条件下,制备出集高硬度、高强度与高韧性于一体的宏观复合材料成为可能,为发展绿色、可持续的高性能陶瓷制备技术提供了新的理论与技术基础。

此外,在室温下实现致密材料的制备绝非易事,需要更加深入地学习和理解制备生物结构材料的过程来指导人工材料的合成。基于本综述的内容,提出对后续工作的展望:

1) 进一步深入研究牙齿、贝壳等自然生物矿物的结构形成过程,阐明其物质传输、反应和组装动力学规律,揭示其室温致密化机制及关键调控因素。

2) 进一步发展生物过程启示的陶瓷室温/低温致密化技术,扩展现有的材料体系至其他的碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、二氧化硅、羟基氧化铁、金属氧化物等,实现多种高性能陶瓷材料的室温/低温制备。

3) 结构材料的设计和制备仍是现今的研究挑战和机遇,当前研究仍然无法精确地复现生物材料从宏观到微观的多尺度结构,因此,难以制备与生物材料性能相媲美的复合材料。目前虽然对于牙釉质的仿生制备取得了一定的进展,也有基于贝壳珍珠层结构的仿生材料制备,但是大多数材料的层状结构尺度为微米级别,未来的研究可以引入一些新技术将尺度降至纳米级别,如原位矿化生长、纳米薄膜层层热压、液态金属离子键引入等,期望能在室温下制备具有优异力学性能的和多级结构的复合材料。

4) 室温/低温下制备大尺寸复合材料仍是一种挑战,现今的低温致密化技术依然需要较高的压力和额外的液相,生物过程启示的含水无定形相作为前驱体的技术在一定程度上解决了液相分布不均匀的问题,但仍然需要较高的压力,未来需要通过引入一些化学策略构建更加强力的键合作用,在低压力下提升复合材料的致密度,从而全面提升复合材料的各项力学性能。

参考文献:

- [1] MORALES-FLÓREZ V, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A. Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 128: 100966.
- [2] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Effects of sintering temperature and holding time on sintering behavior, mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(18): 26757–26763.
- [3] CHEN Y A, TAN J L, SUN J X, et al. Effect of sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of ZrO₂ ceramics fabricated by additive manufacturing[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(7): 11392–11399.
- [4] JI S Y, JI X H, SONG Y H, et al. Effect of sintering temperature on crystal growth and evolution of CaZrTi₂O₇–CaNdTiNbO₇ ceramics: Minor actinides immobilization host materials[J]. *Nucl Eng Des*, 2024, 429: 113643.
- [5] XIE J J, PING H, FU Z Y, et al. Bioprocess-inspired fabrication of materials with new structures and functions[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 105: 100571.
- [6] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(38): 11457–11461.
- [7] ZHANG W Y, SUN B S, LIU X K, et al. Densification behavior of EBCO superconducting target by phase-field simulation[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(23): 39139–39148.
- [8] KE B R, ZOU J, WANG W M, et al. Fabrication and improved properties of ZrC–SiC–ZrB₂ ceramics by ultra-high pressure sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(12): 7405–7410.
- [9] OTTER L M, EDER K, KILBURN M R, et al. Growth dynamics and amorphous-to-crystalline phase transformation in natural nacre[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 2254.
- [10] DE MENEZES OLIVEIRA M A H, TORRES C P, GOMES-SILVA J M, et al. Microstructure and mineral composition of dental enamel of permanent and deciduous teeth[J]. *Microscopy Res Technique*, 2010, 73(5): 572–577.
- [11] ENAX J, PRYMAK O, RAABE D, et al. Structure, composition, and mechanical properties of shark teeth[J]. *J Struct Biol*, 2012, 178(3): 290–299.
- [12] OH S H, KIM J K, LIU Y, et al. Limpet teeth microstructure unites auxeticity with extreme strength and high stiffness[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(48): eadd4644.
- [13] LU Y, YI L Y, FU Z Y, et al. Nonclassical crystallization of goethite nanorods in limpet teeth by self-assembly of silica-rich nanoparticles reveals structure–mechanical property relations[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 669: 64–74.
- [14] HU H H, LIN Y T, YANG B, et al. Biomineralization-inspired functional biomaterials: From principles to practice[J]. *Chem Eng J*, 2025, 504: 158624.
- [15] GILBERT P U P A, BERGMANN K D, BOEKELHEIDE N, et al. Biomineralization: Integrating mechanism and evolutionary history[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(10): eabl9653.
- [16] GONG Y, KLEIN E, OLSON L, et al. Phase transitions in biogenic amorphous calcium carbonate[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2012, 109(16): 6088–6093.
- [17] POLITI Y, METZLER R A, ABRECHT M, et al. Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2008, 105(45): 17362–17366.
- [18] DEVOL R T, SUN C Y, MARCUS M A, et al. Nanoscale transforming mineral phases in fresh nacre[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(41): 13325–13333.
- [19] BHUSHAN B. Structure and Mechanical Properties of Nacre. In *Biomimetics: Bioinspired hierarchical-structured surfaces for green science and technology*[M]. Springer International Publishing: Cham, 2018, 279: 861–877.
- [20] CARINO A, LUDWIG C, CERVELLINO A, et al. Formation and transformation of calcium phosphate phases under biologically relevant conditions: Experiments and modelling[J]. *Acta Biomater*, 2018, 74: 478–488.
- [21] YAN X, ZHANG Q, MA X Y, et al. The mechanism of biomineralization: Progress in mineralization from intracellular generation to extracellular deposition[J]. *Jpn Dent Sci Rev*, 2023, 59: 181–190.
- [22] YAMASAKI N, WEIPING T. Hydrothermal hot-pressing of calcium carbonate with sea water[J]. *J Mater Sci Lett*, 1993, 12(7): 516–519.
- [23] YAMASAKI N, TANG W P, KE J J. Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing technique[J]. *J Mater Sci Lett*, 1992, 11(13): 934–936.
- [24] HOSOI K, HASHIDA T, TAKAHASHI H, et al. Solidification behaviour of calcium carbonate via aragonite-calcite wet transformation with hydrothermal hot pressing[J]. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16(5): 382–385.
- [25] YAMASAKI N, TANG W P, YANAGISAWA K. Solidification of CaCO₃ containing SrCO₃ by hydrothermal hot-pressing[J]. *J Mater Res*, 1993, 8(8): 1972–1976.
- [26] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Improvements and modifications to room-temperature fabrication method for Dielectric Li₂MoO₄ Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(3): 687–689.
- [27] MA Y L, LI J, LIU K, et al. Single-step cold sintering: Low-temperature densification of Co₂Z–Li₂MoO₄ composites with enhanced magnetodielectric properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2026, 46(1): 117766.
- [28] NIE J Y, ZHANG Y Y, CHAN J M, et al. Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~98% density in seconds[J]. *Scr Mater*, 2018, 142: 79–82.
- [29] YASUI K, HAMAMOTO K. Numerical simulations of reactive cold sintering of BaTiO₃[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(5): 2777–2786.
- [30] SEO J H, VERLINDE K, GUO J, et al. Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO₄ cathode with high volumetric capacity[J]. *Scr Mater*, 2018, 146: 267–271.
- [31] LIU B, SHA K, ZHOU Q W, et al. One-step cold sintering process towards translucent BaF₂ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(15): 7053–7058.
- [32] LI J L, CHEN X Q, TANG L F, et al. Fabrication and properties of transparent Nd-doped BaF₂ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(1): 178–184.
- [33] GONG Y P, GUO N J, ZHU G S, et al. Preparation and properties of InGaZnO₇ ceramic by cold sintering[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(18): 29768–29775.
- [34] LEI L, HAN Y, HONG W B, et al. Dense gypsum ceramics prepared by room-temperature cold sintering with greatly improved mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(13): 4689–4693.
- [35] CAO M, HONG W B, YANG X D, et al. Dense and strong calcite ceramics prepared by room-temperature cold sintering based on

- high-pressure-enhanced solubility[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(3): 1668–1680.
- [36] BAHN S Y, JO B H, CHOI Y S, et al. Control of nacre biomineralization by Pif80 in pearl oyster[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(8): e1700765.
- [37] NEMOTO M, OKADA K, AKAMINE H, et al. Radular teeth matrix protein 1 directs iron oxide deposition in chiton teeth[J]. *Science*, 2025, 389(6760): 637–643.
- [38] KHARISOVA O V, NIKOLAEV A L, KHARISOV B I, et al. Enzymatic synthesis of calcium phosphates: A review[J]. *Nano Struct Nano Objects*, 2024, 39: 101214.
- [39] GAL A, WIRTH R, KOPKA J, et al. Macromolecular recognition directs calcium ions to coccolith mineralization sites[J]. *Science*, 2016, 353(6299): 590–593.
- [40] SUZUKI M, SARUWATARI K, KOGURE T, et al. An acidic matrix protein, pif, is a key macromolecule for nacre formation[J]. *Science*, 2009, 325(5946): 1388–1390.
- [41] ZOU Z Y, HABRAKEN W J E M, MATVEEVA G, et al. A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate[J]. *Science*, 2019, 363(6425): 396–400.
- [42] WANG Q H, YUAN B C, HUANG W Y, et al. Bioprocess inspired formation of calcite mesocrystals by cation-mediated particle attachment mechanism[J]. *Natl Sci Rev*, 2023, 10(4): nwad014.
- [43] SONG H Y, CAI M, FU Z Y, et al. Mineralization pathways of amorphous calcium phosphate in the presence of fluoride[J]. *Cryst Growth Des*, 2023, 23(10): 7150–7158.
- [44] KAHIL K, WEINER S, ADDADI L, et al. Ion pathways in biomineralization: Perspectives on uptake, transport, and deposition of calcium, carbonate, and phosphate[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(50): 21100–21112.
- [45] SCHMIDT C A, TAMBUTTE E, VENN A A, et al. Myriad Mapping of nanoscale minerals reveals calcium carbonate hemihydrate in forming nacre and coral biominerals[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 1812.
- [46] DICKO H, VIDAL-DUPIOL J, SAULNIER D, et al. 3D Calcium carbonate polymorphs imaging with stimulated Raman scattering in biominerals[J]. *Faraday Discuss*, 2025, 261: 286–297.
- [47] MAHAMID J, AICHMAYER B, SHIMONI E, et al. Mapping amorphous calcium phosphate transformation into crystalline mineral from the cell to the bone in zebrafish fin rays[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2010, 107(14): 6316–6321.
- [48] BENIASH E, METZLER R A, LAM R S K, et al. Transient amorphous calcium phosphate in forming enamel[J]. *J Struct Biol*, 2009, 166(2): 133–143.
- [49] GORDON L M, COHEN M J, MACRENARIS K W, et al. Amorphous intergranular phases control the properties of rodent tooth enamel[J]. *Science*, 2015, 347(6223): 746–750.
- [50] LA FONTAINE A, ZAVGORODNIY A, LIU H, et al. Atomic-scale compositional mapping reveals Mg-rich amorphous calcium phosphate in human dental enamel[J]. *Sci Adv*, 2016, 2(9): e1601145.
- [51] BARBER A H, LU D, PUGNO N M. Extreme strength observed in limpet teeth[J]. *J R Soc Interface*, 2015, 12(105): 20141326.
- [52] ALBÉRIC M, BERTINETTI L, ZOU Z Y, et al. The crystallization of amorphous calcium carbonate is kinetically governed by ion impurities and water[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(5): 1701000.
- [53] POLITI Y, ARAD T, KLEIN E, et al. Sea urchin spine calcite forms *via* a transient amorphous calcium carbonate phase[J]. *Science*, 2004, 306(5699): 1161–1164.
- [54] KONRAD F, GALLIEN F, GERARD D E, et al. Transformation of amorphous calcium carbonate in air[J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(11): 6310–6317.
- [55] ZOU Z Y, BERTINETTI L, POLITI Y, et al. Opposite particle size effect on amorphous calcium carbonate crystallization in water and during heating in air[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(12): 4237–4246.
- [56] ZOU Z Y, XIE J J, MACÍAS-SÁNCHEZ E, et al. Nonclassical crystallization of amorphous calcium carbonate in the presence of phosphate ions[J]. *Cryst Growth Des*, 2021, 21(1): 414–423.
- [57] ZOU Z Y, BERTINETTI L, HABRAKEN W J E M, et al. Reentrant phase transformation from crystalline ikaite to amorphous calcium carbonate[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(21): 2902–2906.
- [58] BOUVILLE F, STUDART A R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14655.
- [59] MU Z, KONG K R, JIANG K, et al. Pressure-driven fusion of amorphous particles into integrated monoliths[J]. *Science*, 2021, 372(6549): 1466–1470.
- [60] FANG W F, MU Z, HE Y, et al. Organic–inorganic covalent–ionic molecules for elastic ceramic plastic[J]. *Nature*, 2023, 619(7969): 293–299.
- [61] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials[J]. *Science*, 2008, 322(5907): 1516–1520.
- [62] HU H F, WANG Q H, GAO H L, et al. Bioprocessing-inspired water-mediated crystallization and densification of strong nacre-like aragonite ceramic from hydrated amorphous precursor[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(29): 2421628.
- [63] HU H F, WANG Q H, CHEN J, et al. Bioprocessing-inspired cold sintering of amorphous calcium carbonate[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(11): e20682.
- [64] HU K P, ZHAO X B, MA S L, et al. Transparent nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics prepared by high pressure and room temperature compaction[J]. *Adv Eng Mater*, 2025, 27(10): 2402241.
- [65] RUBENIS K, ZEMJANE S, VECSTAUDZA J, et al. Densification of amorphous calcium phosphate using principles of the cold sintering process[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 912–919.
- [66] WANG X, ZHANG H X, YU X, et al. Effects of water on cold-sintered highly dense dicalcium phosphate anhydrous bioceramic using its hydrate[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(7): 4631–4640.
- [67] SONG J W, CHEN C J, ZHU S Z, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material[J]. *Nature*, 2018, 554(7691): 224–228.
- [68] REN W T, LIN J D, LIU Z J, et al. Sustainable, high-performance, aqu-recyclable transparent panels *via* phase engineering and water-induced plasticization of bamboo[J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(9): e15830.
- [69] ZHU J Y, LI F, HOU Y Z, et al. Near-room-temperature water-mediated densification of bulk van der Waals materials from their nanosheets[J]. *Nat Mater*, 2024, 23(5): 604–611.
- [70] LI M, ZHAO N F, WANG M N, et al. Conch-shell-inspired tough ceramic[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(39): 2205309.
- [71] XU Z P, WU M R, GAO W W, et al. A sustainable single-component “Silk nacre”[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(19): eabo0946.
- [72] LI L, CHENG Q F. Anisotropic thermally conductive films based on two-dimensional nanomaterials[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(6): 847–864.
- [73] LI W, ZHOU T Z, ZHANG Z J, et al. Ultrastrong MXene film induced by sequential bridging with liquid metal[J]. *Science*, 2024, 385(6704): 1–6.

- 62–68.
- [74] WAN S J, CHEN Y, HUANG C J, et al. Scalable ultrastrong MXene films with superior osteogenesis[J]. *Nature*, 2024, 634(8036): 1103–1110.
- [75] YANG J, LI M Z, FANG S L, et al. Water-induced strong isotropic MXene-bridged graphene sheets for electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2024, 383(6684): 771–777.
- [76] PANG J, ZHANG Z B, WANG Z Y, et al. Mechanical robust nacre-mimetic composites with designable cryptic coloration and electromagnetic wave-transparent performance[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(20): 2416535.
- [77] ZHANG Z B, GAO H L, CHEN S M, et al. Anisotropically thermal-protective porous ceramics enabled by nacre-like framework[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(51): 2506308.
- [78] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [79] XIE J J, XIE H, SU B L, et al. Mussel directed synthesis of nitrogen-doped anatase TiO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(9): 3031–3035.
- [80] LIN X X, OU Z P, WANG X W, et al. Self-adhesive and biocompatible dry electrodes with conformal contact to skin for epidermal electrophysiology[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(5): 775–790.
- [81] XIONG Y T, LI M M, QING G Y. Biomolecule-responsive polymers and their bio-applications[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(6): 865–896.
- [82] HAO J X, QIN C, WU C T. Three-dimensional multicellular biomaterial platforms for biomedical application[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(5): 714–734.
- [83] KONG G Y, XU J N, XIE W, et al. Dual-mode smart flipping materials and devices for thermal management[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(5): 735–760.
- [84] WANG X X, DAI J Y, SHAO C, et al. Emerging advances in fluorescence imaging and phototherapy of arthritis[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(6): 803–832.
- [85] LI Y H, ZHANG F L, WANG S T. Regulatable interfacial adhesion between stamp and ink for transfer printing[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(1): 29–53.
- [86] REN Z Y, WAN Q Q, ZHU Y N, et al. Atypical artificial cells: Novel biomimetic materials for combating cancer[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(5): 658–714.
- [87] YEOM B, SAIN T, LACEVIC N, et al. Abiotic tooth enamel[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 95–98.
- [88] WEI J J, PING H, XIE J J, et al. Bioprocess-inspired microscale additive manufacturing of multilayered TiO₂/polymer composites with enamel-like structures and high mechanical properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(4): 1904880.
- [89] XIAO C L, LI M, WANG B J, et al. Total morphosynthesis of biomimetic prismatic-type CaCO₃ thin films[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 1398.
- [90] LI J H, WANG Q H, FU Z Y, et al. Bioprocessing-inspired fabrication of calcite prismatic layers and growth mechanisms[J]. *Cryst Growth Des*, 2024, 24(22): 9502–9510.
- [91] CHEN W, ZHANG P C, ZANG R H, et al. Nacre-inspired mineralized films with high transparency and mechanically robust underwater superoleophobicity[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(11): 1907413.
- [92] LI Y K, CHEN P, WU Z H, et al. A nonradiographic strategy to real-time monitor the position of three-dimensional-printed medical orthopedic implants by embedding superparamagnetic Fe₃O₄ particles[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(1): 133–149.
- [93] WANG Q, HU L S, WANG X Y, et al. Expanding from materials to biology inspired by biomineralization[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(2): 165–188.
- [94] YU X G, GHOLIPOURMALEKABADI M, WANG X D, et al. Three-dimensional bioprinting biphasic multicellular living scaffold facilitates osteochondral defect regeneration[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(5): 738–756.
- [95] LIU Q, LIU X D, FAN L F, et al. Ferroelectric catalytic BaTiO₃-based composite insoles to promote healing of infected wounds: Analysis of antibacterial efficacy and angiogenesis[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(5): 757–774.
- [96] CAI M, WANG Y T, WAN L Y, et al. The nonclassical crystallization mechanism and growth kinetics of densely packed fluorapatite nanorod arrays: Effects of the ion transportation rate and fluoride concentration[J]. *Mater Chem Front*, 2023, 7(10): 2014–2026.
- [97] PING H, WAGERMAIER W, HORBELT N, et al. Mineralization generates megapascal contractile stresses in collagen fibrils[J]. *Science*, 2022, 376(6589): 188–192.
- [98] CANTAERT B, BENIASH E, MELDRUM F C. Nanoscale confinement controls the crystallization of calcium phosphate: Relevance to bone formation[J]. *Chemistry A European J*, 2013, 19(44): 14918–14924.
- [99] YU Y L, YUAN P, FU Z Y, et al. Capillary force and concentration gradient promote the bioprocessing-inspired formation of ultralong fluorapatite nanorods under confinement[J]. *Mater Chem Front*, 2025, 9(12): 1857–1869.
- [100] CAI M, SONG H Y, WANG Q H, et al. Biomimetic formation of fluorapatite nanorods in confinement and the opposite effects of additives on the crystallization kinetics[J]. *Mater Chem Front*, 2022, 6(18): 2678–2689.
- [101] ZHANG S H, NAHI O, CHEN L, et al. Magnesium ions direct the solid-state transformation of amorphous calcium carbonate thin films to aragonite, magnesium-calcite, or dolomite[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(25): 2201394.
- [102] CHEN J, GAO G B, ZHANG Z J, et al. Nanocluster-induced liquid-like precursor formation and crystallization: *in situ* visualization and 3D reconstruction[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(11): 9590–9600.
- [103] SONG H Y, LIU Z F, ZOU Z Y. Biomimetic construction of the enamel-like hierarchical structure[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2023, 39(1): 61–71.
- [104] LIU Y F, HOU X Y, SONG Y L, et al. Bioinspired reflective display based on photonic crystals[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(1): 54–73.
- [105] ZHAO H W, LIU S J, WEI Y, et al. Multiscale engineered artificial tooth enamel[J]. *Science*, 2022, 375(6580): 551–556.
- [106] LU J F, DENG J J, WEI Y, et al. Hierarchically mimicking outer tooth enamel for restorative mechanical compatibility[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 10182.
- [107] NEPAL D, KANG S, ADSTEDT K M, et al. Hierarchically structured bioinspired nanocomposites[J]. *Nat Mater*, 2023, 22(1): 18–35.
- [108] MENG X S, ZHOU L C, LIU L, et al. Deformable hard tissue with high fatigue resistance in the hinge of bivalve *Cristaria plicata*[J]. *Science*, 2023, 380(6651): 1252–1257.
- [109] MAO L B, GAO H L, YAO H B, et al. Synthetic nacre by predesigned matrix-directed mineralization[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 107–110.

作者贡献声明:

胡辉冯: 撰写初稿、调查研究、绘制图表、数据管理
 邹朝勇: 论文构思、提供资源、监督指导、审阅与修订
 傅正义: 论文构思、提供资源、监督指导、审阅与修订

Research Progress on Bioprocessing-Inspired Room-/Low-Temperature Densification Technology of Ceramics

HU Huifeng, ZOU Zhaoyong, FU Zhengyi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Conventional ceramic fabrication typically requires sintering at high temperatures of exceeding 1000 °C, which inevitably leads to grain growth and increased porosity. Recent advances on low-temperature ceramic processing have reduced the sintering temperature of certain materials at 300–800 °C. However, this still falls short of the ultimate goal of achieving true room-temperature or genuinely low-temperature fabrication. In contrast, living organisms can produce biominerals, such as tooth enamel and mollusk shells, that exhibit complex hierarchical structures and outstanding mechanical properties under mild environmental conditions, including ambient temperature, pressure, and near-neutral pH value. These biominerals are structurally dense and often combine high strength with high toughness, offering a paradigm and inspiration for materials science. Therefore, a comprehensive understanding of the formation processes and densification mechanisms of biominerals is of great significance for developing innovative technologies to fabricate high-performance ceramic materials at room or low temperatures.

This review introduces the development and challenges of low-temperature ceramic preparation technologies. It systematically traces the technological evolution in this field, from the early use of hydrothermal hot-pressing for calcium carbonate ceramics to liquid-phase-assisted methods for Li_2MoO_4 ceramics, and further to the expansion into functional ceramic systems. Based on a critical assessment of the advantages and limitations of existing processes, the constraints hindering their broader engineering applications are analyzed.

The review focuses on the strategies employed in biomineralization for room-temperature fabrication, with a particular emphasis on the formation mechanisms of typical biominerals such as shells and enamel. A common feature identified across these processes is the use of amorphous precursor phases. Concurrently, various organic components perform highly specific regulatory roles at different mineralization stages, collectively ensuring a controlled transformation from the amorphous precursor to the final crystalline structure. This biogenic mechanism offers a paradigm-shifting concept for ceramic densification. It is possible to achieve controlled phase transformation and densification at room or low temperatures through the precise design of amorphous precursors and under the regulatory influence of organic components.

This review also discusses recent research progress on bioprocessing inspired techniques for fabricating ceramic materials and high-performance composites at room/low temperatures. Densification methods developed by emulating biomineralization strategies adopt the core concept of using amorphous precursors, thereby enabling the low-temperature fabrication of dense ceramics. A distinctive advantage of this approach lies in its use of the intrinsic structural water within the precursor as a transport medium, eliminating the need for additional liquid phases. This yields structures with more homogeneous compositions and fewer defects, leading to a superior mechanical performance. Furthermore, the integration of hierarchical structural designs can further enhance material toughening and strengthening. This review further summarizes the principles that can guide the improvement of mechanical properties in the design and fabrication of bioprocessing inspired materials. It is evident that achieving high-performance composites is not merely the simple application of a single biomimetic strategy, but rather requires the systematic and synergistic integration of multiple principles, demanding a balanced consideration of various factors in different length scales.

Summary and Prospects This review systematically distills core strategies derived from biomineralization and translates them into material preparation techniques. It becomes increasingly feasible to fabricate macroscopic composites that combine high hardness, strength, and toughness under near-room-temperature conditions *via* integrating biomineralization strategies such as ‘*in-situ* phase transformation and densification of hydrated precursors’ and ‘interfacial engineering of hierarchical structures’. This review provides a theoretical foundation and technical basis for the development of green and sustainable routes to high-performance ceramics. However, the existing research still falls short of replicating the exquisite structures and exceptional properties in biological materials and remains distant from practical applications. Future research should focus on the following directions, *i.e.*, 1) gaining a deeper understanding of the biological formation of structural materials, particularly the kinetic principles governing mass transport, reactions, and assembly, to provide theoretical guidance for artificial synthesis; 2) further expanding the applicability of bioprocessing inspired room/low-temperature ceramic densification techniques to a broader range of material systems; 3) introducing advanced technological approaches to reduce the processing scale to the nanometer level, such as *in-situ* mineralization growth, layer-by-layer hot pressing of nanofilms, and the incorporation of liquid metal ionic bonds; and 4) employing chemical strategies to construct stronger interfacial bonding, thereby enhancing the densification of composites under low-pressure conditions. These efforts will lay a groundwork for the fabrication of large-scale composites at room or low temperatures.

Keywords low temperature fabrication; biomineralization; composites; amorphous phases