

Research
Metamaterials—Review

力学超构材料的结构设计与增材制造的研究进展

卢晨曦^{a, #}, Mengting Hsieh^{b, #}, 黄志锋^{a, #}, 张驰^a, 林耀军^a, 沈强^a, 陈斐^{a, *}, 张联盟^a^a State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China^b Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California, Irvine, CA 92695, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2021

Revised 4 September 2021

Accepted 2 December 2021

Available online 29 May 2022

关键词

力学超构材料

负泊松比材料

结构设计

增材制造

摘要

力学超构材料可以被定义为一类结构材料,它前所未有的力学性能源自人工结构设计而非其组成材料。虽然宏观尺度和简单设计的结构可以通过传统的自上而下方式来制备,但许多不同尺度下的复杂设计仍然难以实现。增材制造(AM)的最新进展导致了許多新的超构材料理念的实现。AM方法能够制造具有高精度、极其复杂和高特征保真度的微尺度结构,使力学超构材料的快速发展成为可能,并大大降低了设计计算和实验验证周期。本文首先基于所需的力学性能详细地回顾了各种拓扑结构,包括刚度、强度和负泊松比超构材料,然后讨论了能够制造这些超构材料的AM技术。最后,我们讨论了目前面临的挑战,并提出了AM和力学超构材料的未来发展方向。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

“超构材料”一词最初专门用于指代在电磁学和光学领域中操纵电磁波的工程材料[1–5]。然而,最近,该术语已扩展到操纵声波和弹性波的材料,并被发现表现出奇异和卓越的机械性能,现在被称为“力学超构材料”。拉胀材料作为最早的力学超构材料之一,是人工设计的具有负泊松比(NPR, $\nu < 0$)的材料[6]。力学超构材料是具有自然界中没有的奇异力学特性的人造材料,它们的独特属性主要来自特殊设计的代表性单元的拓扑结构,而不是来自其组成材料的固有属性。力学超构材料通常是通过周期性的代表性单元(也称为“晶胞”)来构建的。通过代表

性单元的结构设计,可以获得各种不同寻常的机械性能,如NPR [6–7]、高比刚度[8–10]、剪切模量[11–13]、负刚度[14–15]和负压缩性[16]。由于其非凡的机械性能,力学超构材料已被研究用于广泛的应用,从拉胀纺织品[17]和拉胀钉[18]到智能过滤器[19]、减振器[14,20–21],以及各种保护装置[16]。然而,这些特性通常需要复杂的三维(3D)拓扑结构和较小的特征尺寸,这也使得通过传统制造技术实现这些特性成为一项挑战。

随着增材制造(AM)技术的快速发展,该技术实现了成型精度、几何形状和特征尺寸的高精度控制,正是增材制造技术的特性,使它成为制造力学超构材料的可行方法。尽管已有许多关于增材制造超构材料的研究,但增材制造技术仍处于起步阶段,有各种技术挑战需要克服。因

* Corresponding author.

E-mail address: chenfei027@whut.edu.cn (F. Chen).

These authors contributed equally to this work.

此，有必要全面地了解拓扑结构及其相关的AM技术，并从中找到新的机会来改善超构材料设计与制造之间的协同作用。

超构材料和AM的结合产生的变革性可以导致力学超构材料的下一次发展，最近发表的许多研究已经注意到这一点。同时也有一些关于力学超构材料的优秀综述文章；然而，这些综述文章仅侧重于轻质晶格点阵[22]、拉胀结构[23–25]、成型制造[26]、结构设计[27–29]和应用[30–31]。因此，有必要从结构和性能之间的关系以及有关力学超构材料的先进增材制造技术的最新进展方面对力学超构材料进行全面综述。本文基于这一需求，总结了对这一领域蓬勃的发展至关重要的挑战和机遇。尽管力学超构材料具有许多特性，包括超轻、超高强度和刚度、负泊松比、负刚度、非线性行为和五模超构材料，但大多数是通过设计周期性的二维（2D）或三维（3D）结构单元实现的。基于一般性出发，本文没有具体论述超构材料的所有特性，我们将重点涉及近5年发展和应用迅速的轻质超材料和拉胀材料。相应地，我们将讨论适用于实现新型超构材料的新兴AM技术。

2. 力学超构材料的结构设计

本节主要关注对现有力学超构材料的基本定义和理解，分为两个小节。第一部分侧重介绍杨氏模量和强度性能的超构材料（即低密度、高强度超构材料），而第二部分讨论拉胀超构材料（即具有负泊松比的超构材料）。

2.1. 杨氏模量和强度

几十年来，研究人员通过控制双相材料或多孔材料的拓扑结构构建了许多具有优异杨氏模量和强度的新型轻质材料，即控制实体材料的空间分布，实现了单一实体材料无法实现的特性，例如，实体金属材料虽然坚硬但质量也较大。对于多孔材料，其杨氏模量 E 、弹性屈曲强度 σ_{el} 和非屈曲强度 σ （其中，如果组成材料是塑性，则为屈服强度；如果组成材料是脆性的，则为断裂强度）通常遵循与相对密度成比例的幂律关系（ $\propto \bar{\rho}^\alpha$ ）[32–33]，其中相对密度 $\bar{\rho}$ 是多孔材料的密度与组成材料的密度之比， α 是由多孔材料的拓扑结构决定的常数。如果结构内部以拉伸变形为主导，则 $\alpha = 1$ [34–35]。对于随机拓扑结构，如气凝胶，变形主要以弯曲为主导，在杨氏模量 E 与相对密度的关系中 $\alpha = 2$ [34–35]或3 [36–39]，非屈曲强度 σ 与相对密度的关系中 $\alpha = 1.5$ [34–35]。大多数拓扑结构的 α 都介于这两个极端之间。值得注意的是，对于弹性屈曲强度 σ_{el} ，

无论是什么拓扑结构，其对应的 $\alpha = 2$ [34–35]。从幂律关系可以明显看出，拉伸主导拓扑结构的性能在超低相对密度条件下远高于弯曲主导拓扑结构的性能。从这些比例关系可以明显看出，对于超轻应用，拉伸主导拓扑结构比弯曲主导拓扑结构更有吸引力。图1 [8–10,35,40–43]按基本结构特征进行分类，总结了典型的3D拓扑构型。在随后的小节中，我们将拓扑结构分为基于梁、板或极小表面的类型，讨论了拉伸主导拓扑的力学机制，并明确各种弯曲主导拓扑类型。

2.1.1. 桁架式拓扑结构

经典的桁架式拓扑结构应用广泛，并且具有成熟的研究和设计方法[44–46]。它们由具有相同尺寸的杆通过节点连接组成（例如，圆柱形杆件具有相同的半径和长度）。它们的机械效率（ $\propto \bar{\rho}^\alpha$ ）取决于拓扑的节点连通性，可以通过麦克斯韦的刚性条件判断[44]：

$$b - 2j + 3 = s - m \quad (1)$$

$$b - 3j + 6 = s - m \quad (2)$$

式中， b 表示杆件的数量； j 表示连接节点的数量； s 表示自应力状态的数量； m 表示机制的数量。根据方程（1）和方程（2），每个节点处于拉伸主导的最小杆件数量为4根（2D中）和6根（3D中）。如果杆件细长（低 $\bar{\rho}$ ），可以理想地认为它们是拉伸主导（ $E, \sigma \propto \bar{\rho}^1$ ）或弯曲主导（ $E \propto \bar{\rho}^2, \sigma \propto \bar{\rho}^{1.5}$ ），如第2.2节开头所述。如果杆件粗壮（高 $\bar{\rho}$ ），节点几何形状起着重要作用，机械效率就不能再用经典幂律定律来描述[47–48]。

代表性的拉伸主导拓扑结构[图1（a）]包括八角体桁架（各向异性）[8–9,49–50]、各向同性桁架（各向同性）[8]、立方体（各向异性）[40,51]、面-对角立方体（各向异性）[40]、体心立方体（各向异性）[40]、截断立方体（各向异性）[40]、八面体（各向异性）[40,52]和空八位体（各向异性）[40]。代表性的弯曲主导拓扑结构[图1（a）]包括理想的开孔泡沫（各向异性）[32,35]、开尔文泡沫（各向异性）[9,53]和截断八面体（各向异性）[40]。应该注意的是，这些拓扑结构都没有达到3D各向同性蜂窝材料的Hashin-Shtrikman（H-S）界限[54]。实际上，已经从理论上证明，只有闭孔（即空相不相互连通）板状拓扑结构才能达到这一界限[55]。

2.1.2. 基于板的拓扑结构

与基于梁的结构相比，基于板的结构具有达到最大各向同性刚度的潜力。基于板的结构由通过板边缘相连的薄角板片组成，通常形成闭孔网络。每个板在变形过程中发

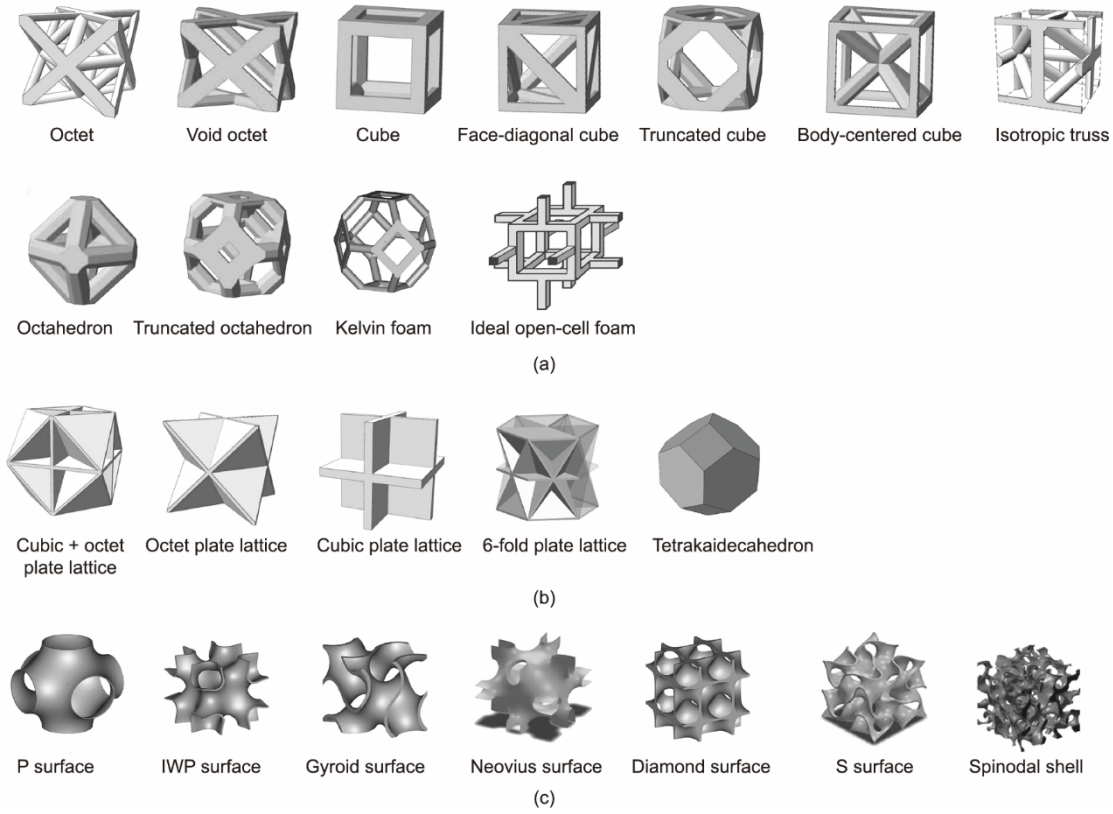


图1. 代表性结构单元。(a) 基于梁的单元结构；(b) 基于板的单元结构；(c) 基于极小表面的单元结构[8–10,35,40–43]。

展膜应力，从而沿多个平面方向提供多轴刚度，而基于梁的结构中的每个梁只能支持轴向力[32,56–57]。在相对密度较低时，这些闭孔板中形成的膜应力可成为宏观刚度的主要贡献，导致拉伸占主导地位（ E 和 σ 与 $\bar{\rho}$ 呈线性关系）[35,58]。因此，闭孔板结构的最佳杨氏模量 E 是基于梁的结构的三倍多[55]。例如，八面体泡沫在相同的低相对密度下刚度约为八面体桁架的三倍[8]。

事实上，已经有一些基于板结构被确定为拉伸主导结构，如2D三角形和Kagome蜂窝[34,59]（图2）、3D立方体+八角体泡沫[8,42,60]以及 n 倍对称板格[41] [图1(b)]，这些结构都达到了2D [61]和3D [54]各向同性多孔材料的H-S模量上限，简要概述如下。

(1) 二维H-S上限：

$$\frac{K_{\text{HSUB}}}{K_s} = \frac{G_s \bar{\rho}}{K_s(1-\bar{\rho}) + G_s} \quad (3)$$

$$\frac{G_{\text{HSUB}}}{G_s} = \frac{K_s \bar{\rho}}{(K_s + 2S)(1-\bar{\rho}) + G_s} \quad (4)$$

(2) 三维H-S上限：

$$K_{\text{HSUB}} = \frac{4G_s K_s(\bar{\rho})}{4G_s + 3K_s(1-\bar{\rho})} \xrightarrow{\bar{\rho} \rightarrow 0} \bar{\rho} \frac{4G_s K_s}{4G_s + 3K_s} \quad (5)$$

$$G_{\text{HSUB}} = \frac{G_s(9K_s + 8G_s)(\bar{\rho})}{15K_s + 20G_s - 6(K_s + 2G_s)(\bar{\rho})} \xrightarrow{\bar{\rho} \rightarrow 0} \bar{\rho} \frac{G_s(9K_s + 8G_s)}{5(4G_s + 3K_s)} \quad (6)$$

式中， K 和 G 分别是体模量和剪切模量；而下标“HSUB”和“S”分别表示H-S的上限和组成材料的物理特性。其他具有拉伸性的基于板的拓扑结构[图1(b)和图2]包括：N-Kagome蜂窝（二维各向同性）[62]、正方形蜂窝（二维各向异性）[63–64]、超静定(SI)-正方形蜂窝（二维各向异性）[62]、立方体泡沫（三维各向异性）[8,58]、八角体泡沫（三维各向异性）[8,42]和十二面体（三维各向同性）[42,58,65]。一些以弯曲为主的拓扑结构（图2）包括六边形蜂窝（二维各向同性）[34]、Voronoi蜂窝（二维各向同性）[66–68]和钻石蜂窝（二维各向异性）[63–64]。值得注意的是，与基于梁的拓扑结构相似，在高 $\bar{\rho}$ 的情况下，相邻板间的放大关节和节点的弯曲变形对承载能力有重要贡献，会导致 E 、 σ 与 $\bar{\rho}$ 呈非线性关系。

2.1.3. 极小曲面的拓扑结构

基于极小曲面的拓扑结构由平滑的、连续的薄壳组成，其平均曲率[即主曲率的平均值， $(\kappa_1 + \kappa_2)/2$]为零，而高斯曲率（即主曲率的乘积， $\kappa_1 \cdot \kappa_2$ ）随处为负。由于曲

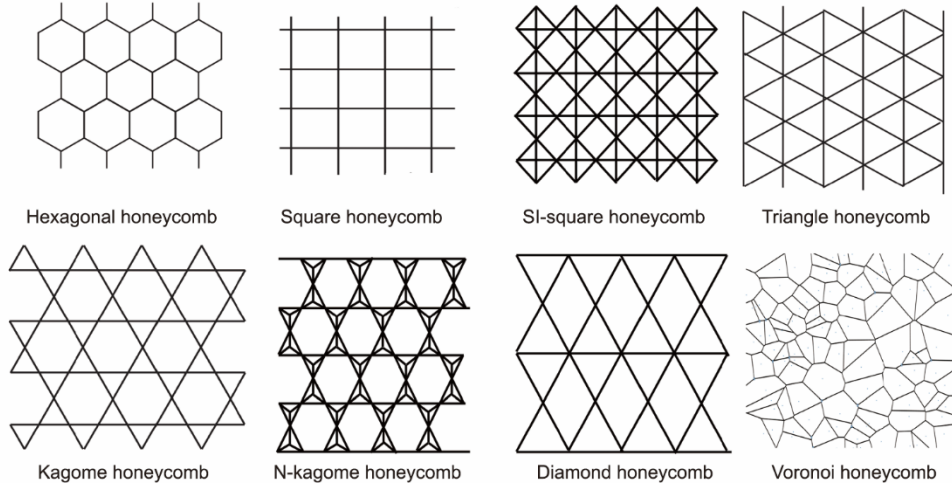


图2. 二维蜂窝结构[34,62–63,66]。

率非常均匀，这些平滑的薄壳的弯曲必然导致平面应变，从而导致拉伸型行为[69]。此外，与基于梁和板的拓扑结构不同，基于极小曲面的拓扑结构没有任何定义的几何节点，这有效消除了应力集中，减少了在梁和板基结构的节点连接处遇到的断裂失效[70–73]。

一个典型的基于极小曲面的拓扑结构的例子是一类具有立方对称性的三周期极小曲面（TPMS）。通常，TPMS可以用水平集方程 Φ 近似。例如，4个常见TPMS的水平集方程 Schwarz primitive (P)、Schwarz gyroid (G)、Schwarz diamond (D)和 I-graph-wrapped package (I-WP)如下[74–77][†]：

$$\Phi_P(x, y, z) = \cos x + \cos y + \cos z = 0 \quad (7)$$

$$\Phi_G(x, y, z) = \sin x \cos y + \sin z \cos x + \sin y \cos z = 0 \quad (8)$$

$$\Phi_D(x, y, z) = \cos x \cos y \cos z - \sin x \sin y \sin z = 0 \quad (9)$$

$$\Phi_{I-WP}(x, y, z) = 2(\cos x \cos y + \cos y \cos z + \cos z \cos x) - (\cos 2x + \cos 2y + \cos 2z) = 0 \quad (10)$$

x 、 y 和 z 是单元格内点近似在TPMS上的节点坐标，它们处于 $[0, 2\pi]$ 的区间。拓扑结构的相对密度 $\bar{\rho}$ 由固体区域的体积控制。对于低 $\bar{\rho}$ （薄壳结构），所有这些TPMS [图1(c)]，即primitive（各向异性）[43,78–80]、gyroid（各向异性）[43,81–82]、I-WP [43,79,83]、neovius [43,79]、Fischer-Koch S（各向同性）[43]和diamond [81–82]，都是拉伸为主导的拓扑结构。

Spinodal shells [图1(c)]是另一种基于极小曲面的拓扑结构[10]，它们源自密集双连续液体或固体在spinodal分解过程中的界面几何形状[84–85]。尽管spinodal分解已知几十年，但最近才开始研究spinodal shells。它们已被

证明具有极小曲面特征，并表现出各向同性的拉伸主导行为，同时存在于随机拓扑结构中[10,86–87]。此外，与之前讨论的基于梁、基于板和TMPS拓扑不同，spinodal壳结构具有可扩展性的潜力，这对于利用通过自组装过程获得的材料的尺寸强化效应，以及后续宏观尺度上的涂层等后处理非常有用[88–90]。

本节结论，我们绘制了在第2.1节中提到的所有拓扑结构的可用刚度和屈服强度与相对密度之间的性能图（图3）[8–10,34,40–43,49,51–52,62,64,68,78,80–81,91–92]。对于轻质材料的设计，比强度和比刚度是评估轻质材料的最重要的两个参数，因此，在图4中绘制了不同拓扑结构的比屈服强度与比刚度的性能图[9,38,42,49,52,73,77,81,93]。作为经典的轻质设计，梁结构已被广泛用于实际应用。近年来，随着高精度AM技术的进步，越来越多的微尺寸梁结构，特别是纳米晶格已经制造出来。这些纳米晶格在极低密度时表现出卓越的力学性能；它们的性质包括极高的刚度[9]、强度[93]和耐损伤性[94]，扩大了材料性能的空间。尽管这些基于梁的结构可以达到高机械效率，但这些结构在根本上不能达到各向同性弹性的理论上限 [即 H-S 和 Suquet-Ponte-Castaneda (S-PC) 上限 [51,91–92]]。

板状构造体作为闭合单元网络，可以在相邻结构之间有效地传递负载[32]。由于材料的互联性，板状结构有可能实现H-S上限[8]。此外，梁结构容易受到加工相关的缺陷影响[92,95–96]，因此具有大跨度水平支架和不均匀过渡的结构在AM过程中的可制造性较低[97–98]。在这些结构中，应力集中和缺陷可能在不平滑的过渡处和连接周围

[†] For more TPMS level-set equations and computer-aided design (CAD) files, please see “Minisurf—A minimal surface generator for finite element modeling and additivemanufacturing” in Refs. [75,76].

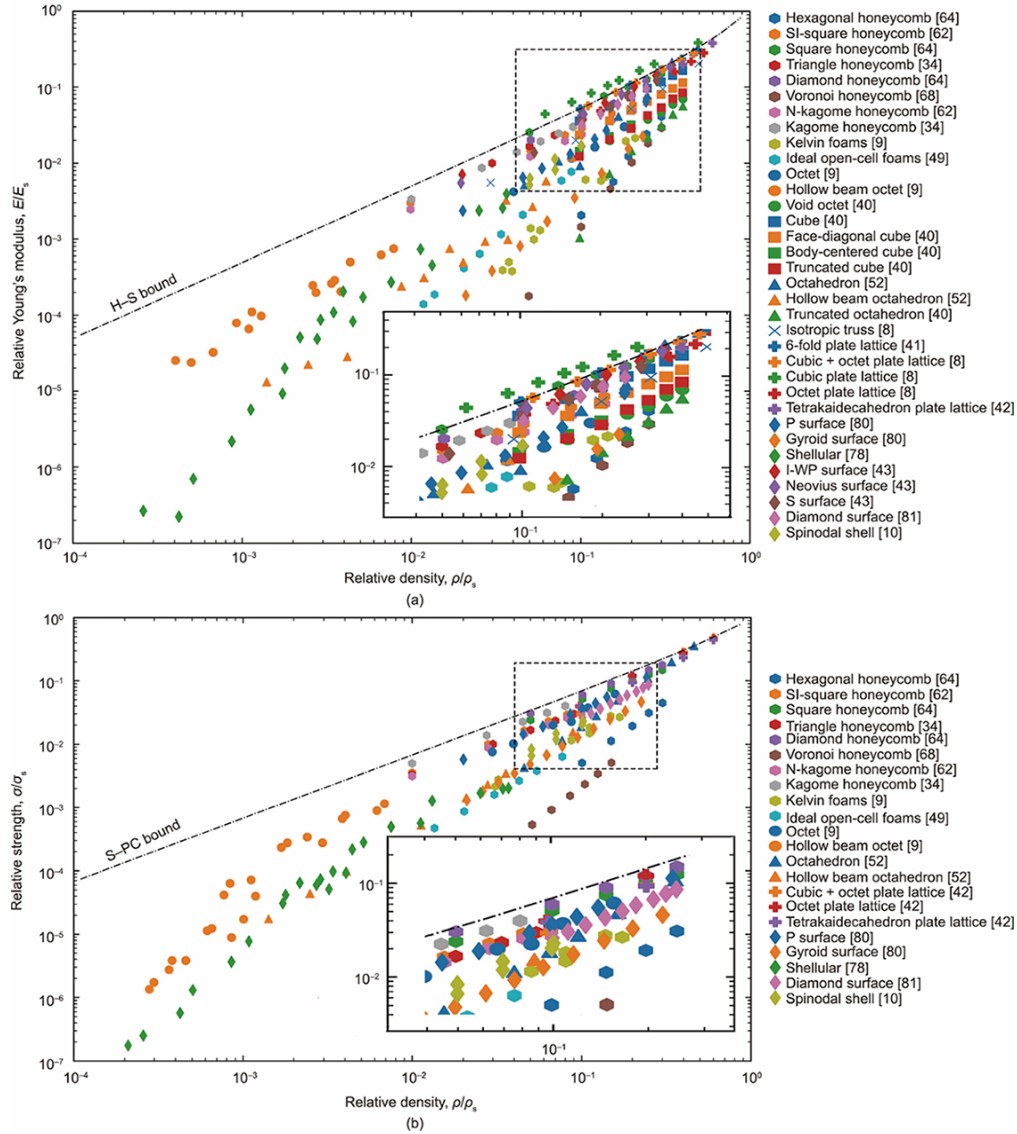


图3. 所讨论的基于梁、基于板和基于极小表面的拓扑结构在不同相对密度下的相对杨氏模量和相对屈服强度的比较。H-S [51]和S-PC [91–92]理论上限用虚线表示。

发生。极小曲面结构具有连续光滑的表面，是解决这些问题的潜在结构。由于其光滑的壳体和规则的拓扑结构，这些结构可以有效地传递应力并避免负载下的应力集中。此外，极小曲面结构由于其表面特征，可以提供适合细胞附着和生长的环境[99]。这些拓扑结构不仅具有卓越的能量吸收特性、轻质、缺陷不敏感、优良的热和声隔绝性能，而且由于其自支撑特性[97–98]和更多生物形态设计的能力，与梁结构相比，在AM制造方面具有更高的可行性[99]。

2.2. 拉胀拓扑结构

拉胀材料（即具有负泊松比的材料）是另一类有趣的

材料，当压缩时，它们表现出横向收缩而不是扩展，当拉伸时，它们表现出横向扩展而不是收缩。“拉胀”一词源于希腊词 *auxetikos*，意为“倾向于增加的”[100]。从弹性理论上，各向同性材料的泊松比从-1到0.5不等。然而，大多数材料[101–102][†]（如金属和聚合物）的泊松比是正的。因此，经过结构设计的多孔材料通常要实现负泊松比。Lakes在1987年首次提出了这种经过结构设计的拉胀材料[6]。拉胀材料的负泊松比源于它们的变形行为，这种行为与底层拓扑结构密切相关。根据它们的拓扑结构和变形行为，可以将各种拉胀材料划分为四种基本类型：内凹结构、手性结构、旋转刚性结构和穿孔板结构[23,25,

[†] Unlike Young's modulus and strength, Poisson's ratio is generally length-scale independent [101,102] and is often calculated to determine the overall range of applied strains.

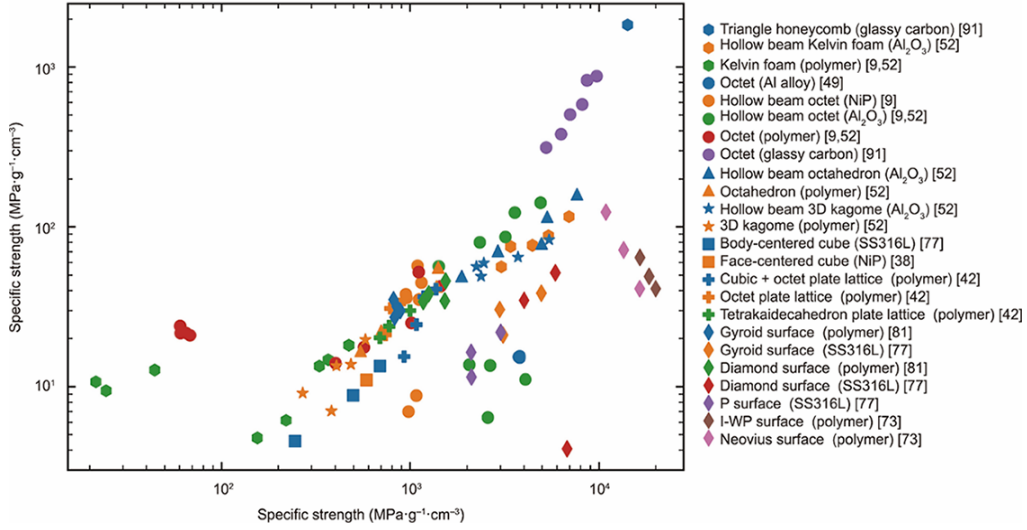


图4. 所讨论的基于梁、基于板和基于极小表面的拓扑结构的屈服强度与比刚度。

103]。在随后的小节中，将讨论这些不同的拉胀拓扑结构及其相关的变形机制。

2.2.1. 内凹结构

内凹(re-entrant)结构的概念可以通过将其视为传统的2D蜂窝结构的变体[图5(a)]来理解，例如，通过引入凹陷结构形成类似于蝴蝶结的模式[图5(b)] [104–106]。其负泊松性质源自结构的铰链，形成了各个单元结构。通过将典型的蜂窝与内凹蜂窝进行比较，如图5(a)、(b)所示，传统的六边形蜂窝在 y 方向上的伸展导致网格在 x 方向上收缩（正泊松比），而在同样方向的伸展中，内凹蝴蝶结蜂窝通过铰链在 x 方向上膨胀。当外侧的斜肋向外移动时，它们可以作为水平肋重新进入并在水平方向上伸展。这种想法首先由Lakes [6]使用，他将传统的开孔泡沫永久压缩成向内凹陷的内凹泡沫。单元结构的变化（即内向突出的程度）控制宏观泊松比。后面已经证明内凹结构的泊松比可以随单元结构的几何变化而从负到正变化[107–108]。

除了具有蝴蝶结状的可内凹结构外，还发现了基于内凹机制的更多拓扑结构；例如，使用拓扑优化技术开发了一种箭头状结构[图5(c)] [109]。箭头状结构的泊松比最初设计为-0.8，但实际测试中的值为-0.92 [109]。通过箭头结构的排列，可以构造具有 $n=3$ 、4和6的旋转对称顺序的星形结构[例如，图5(d)为具有 $n=4$ 的结构] [110]。

另一种内凹蜂窝结构是缺损肋结构[图5(e)]，其是为了解释泊松比随着应变的变化而变化提出的[111–112]。与其他现有模型相比，这种模型与实验结果（如泊松比和应力-应变行为）的一致性更好。大多数3D内凹结构可以

很容易地从2D内凹结构[例如，图5(b)、(f)]扩展得到[113]。此外，可以利用弹性不稳定（屈曲）来扩展内凹结构的概念[114]，如屈曲诱导的负泊松比结构“Bucklicrystals” [图5(g)] [115]。Ren等[116]发现，屈曲诱导的超构材料中的负泊松比行为与基材有关，在金属材料中屈曲诱导的负泊松比行为会消失。然而，通过使用pattern scale-factor方法，可以恢复金属超构材料中的负泊松比行为[117]。

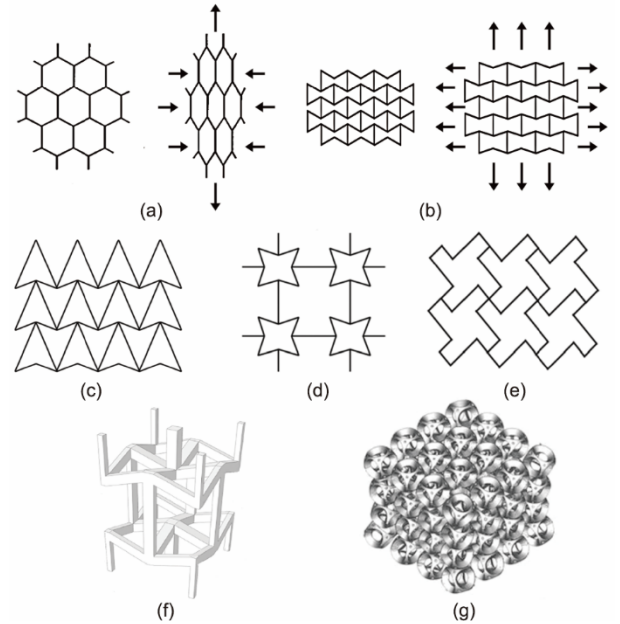


图5. 典型蜂窝网络 (a) 和展示 NPR 的内凹（蝴蝶结）蜂窝网络 (b) 的变形 [104]；(c) 箭头拉胀结构 [109]；(d) 星形拉胀结构 [110]；(e) 缺失肋拉胀结构 [111]；(f) 六孔 Bucklicrystal 的示意图和单轴压缩视图 [113]；(g) 蝴蝶结 3D 内凹拉胀结构 [115]。

2.2.2. 手性结构

手性蜂窝由一系列圆柱体（也称为“节点”）组成，由与圆柱体相切的韧带连接。在单轴载荷下，圆柱体旋转，随后韧带弯曲[图6（a）]，因此手性蜂窝表现出负泊松比效应。与其他在变形过程中表现出非线性行为的负泊松比结构不同，由于韧带在保持结构元素之间角度的同时能够“缠绕”到节点上，因此手性结构的泊松比在大范围的应变下保持不变[118]。

手性负泊松比材料的概念源自刚性六手性[119]的手性分子结构，后来该结构被实现为一种称为六手性（hexachiral）的二维周期结构[图6（a）][25,120]。六手性中的hexa来自于每个单元格由一个中心圆柱（节点）与六个连接韧带相切连接而成，例如，三手性结构（trichiral structure）由每个节点与三个连接韧带相切连接的单元格组成。根据这种单元格的铺展方式，手性结构可进一步分为手性（chiral）、反手性（anti-chiral）和元手性（meta-chiral）。手性指的是节点位于连接韧带的两端，如图6（b）中的四手性（tetrachiral）和三手性（trichiral）；反手性（anti-chiral）指的是节点位于连接韧带同一侧，如图6（c）中的反三手性（anti-trichiral）和反四手性（anti-tetrachiral）；元手性指的是手性和反手性的混合，如图6（d）中的元六手性（meta-hexachiral）和元四手性（meta-tetrachiral）[121]。

在性能方面，手性结构的泊松比通常取决于节间连接（韧带）与圆柱体壁厚度对圆柱体半径的比率 t/r 和韧带长度对圆柱体半径的比率 l/r 。研究发现，在低 t/r 时，六手性[118,122]、四手性[118,122]和反四手性[122]均表现出泊松比为-1，并且它们的负泊松比效应在沿着相邻圆柱体相连的线方向（x或y方向）的压缩中对 l/r 不敏感[122]。另一方面，三手性在全范围的 t/r 和 l/r 中表现出正泊松比，而反三手性的泊松比随着 l/r 增加从负变为正[122]。关于常见的手性和反手性的更详细的分析可以在参考文献[123]中找到。研究表明，元四手性（其中有矩形节点而不是圆柱体）可以表现出负泊松比效应和传统蜂窝结构行为（即正泊松比），具体取决于几何参数[121]。此外，由于它们的高各向异性（涉及四手性和反四手性的混合，因此放宽了旋转对称性的限制），元四手性可以实现比-1更小的负泊松比效应[121]。

2.2.3. 旋转结构

旋转结构由刚性几何体（通常是正方形或矩形）通过简单的铰链连接组成。当被加载时，结构在单轴拉伸[图7（a）][124]下会扩张，在单轴压缩（构形性）下会收缩。

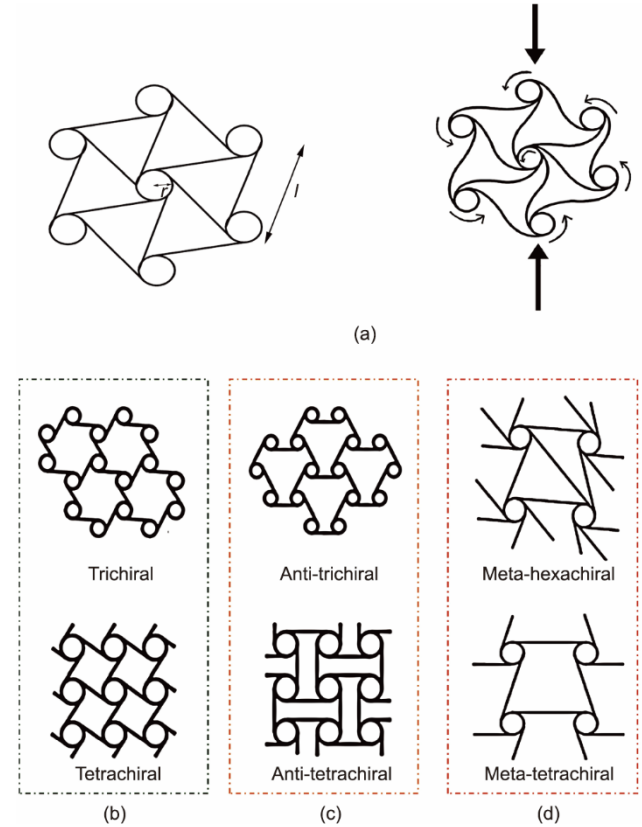


图6.（a）Lakes 提出的六边形手性蜂窝及其在压缩下的变形[25,120]。基本单元分类：（b）顶部：三手性，底部：四手性；（c）顶部：反三手性，底部：反四手性；（d）顶部：元六手性，底部：元四手性[121]。

使用旋转机制实现 NPR 的思想最早由 Grima 和 Evans [124–125]提出，他们使用能量守恒原理建立了旋转结构，并证明旋转正方形和旋转三角形结构是各向同性的，具有泊松比为-1的效果。后来，这项工作扩展到了更通用的旋转矩形结构，这些结构基于四个连接矩形（长度 $a \times$ 宽度 b ）之间空间形状的不同连接性：类型 I [图7（b）中大小为 $a \times a$ 和 $b \times b$ 的菱形]和类型 II [图7（c）中大小为 $a \times b$ 的平行四边形] [126–127]。类型 I 结构具有与旋转正方形结构相同的连接性[124]，但已被证明是各向异性的，并且泊松比根据 a/b 比率和相邻连接矩形之间的夹角从负（甚至小于-1）到正不等[126]。类型 II 结构被证明能够模拟旋转正方形结构的变形机制（各向同性且泊松比为-1）[124]，尽管连接方式完全不同[127]。还研究了由旋转菱形[128]、旋转平行四边形[129–130]和不同大小旋转正方形和长方形混合组成的其他结构[131]，其泊松比通常取决于载荷方向、旋转几何形状和四周空间的大小，并且有很广的调节范围。

最近，通过在从第零级到第三级的更大的旋转正方形内依次排列较小的旋转正方形，开发了多层级负泊松结构[132]。这使得结构的负泊松比范围更加广泛（相较于

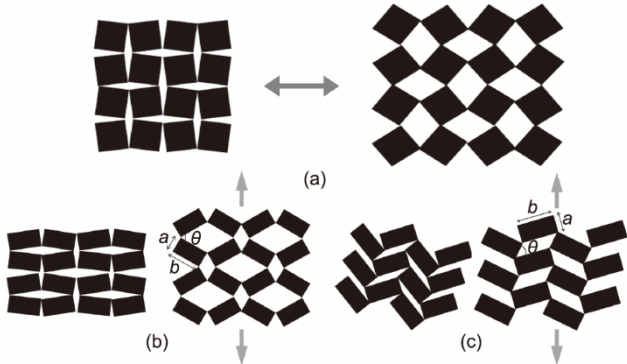


图7. (a) 旋转正方形结构及其变形行为的图示[124]。(b) I型旋转矩形结构, 空白区域为菱形: (左) 原始状态; (右) 拉伸加载后[127]。(c) II型旋转矩形结构, 空白区域为平行四边形: (左) 原始状态; (右) 拉伸加载后[127]。

NPR = -1 的非分层旋转正方形), 并且泊松比取向性显著, 因为从不同主轴 (v_{12} 和 v_{21}) 获得的平面泊松比率明显不同。此外, 不同层次的正方形之间的孔隙的张开程度不同, 为各种应用提供了独特的可调性[132], 还可以直接使用旋转机制设计屈曲诱导的负泊松结构[133]。

2.2.4. 穿孔板结构

在常规块体或板材料制造使用具有特定穿孔图案, 提供了一种在任意尺寸下制造负泊松结构的简单方法[134]。Bertoldi 等[114]将圆形孔的正方形阵列引入了多孔结构以实现负泊松行为。然而, Bertoldi 的系统仅在预压缩状态下表现出负泊松效应; Grima 等[134]补充了使用穿孔图案的思路, 并阐明了穿孔结构出现负泊松效应的机制。他们证明了包含菱形或星形孔的穿孔板(perforated sheet)在压缩和拉伸中都可以显示出负泊松效应, 这些穿孔板可以被看作是模拟刚性旋转结构的行为。图8(a)~(d)[134]中显示了一些典型的穿孔板示例; Grima 等[135]使用有限元分析方法解释星形或三角形孔的穿孔板中的负泊松效应, 并提供了制作这些形状穿孔板的简单方法。

迄今为止提出的类似于这种特定变形机制的穿孔图案具有一个共同的特点: 每个大的区域都被三个或四个切口或者穿孔围绕, 这些穿孔的放置方式类似于“三角形”或“正方形”旋转单元。连接旋转单元的材料所在区域作为“关节”, 可以用距离 s 表示[图8(a)]。当这些系统中的旋转单元旋转时, 这些区域受到许多应力集中, 因此, 除了穿孔图案的形状和布局外, 这一区域的尺寸也决定了结构的力学性质[136]。

Mizzi 等[137]进一步发展了穿孔图案的潜力, 使用带图案的切口孔洞, 如图8(e)[138]所示。这些新的负泊松系统可以模拟各种各样的负泊松系统, 如旋转、内凹和

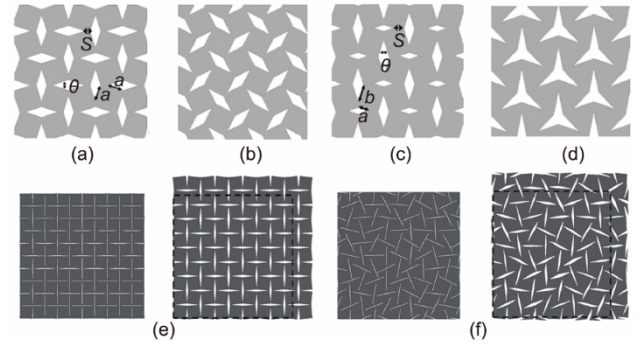


图8. (a)~(d) 穿孔板的典型结构: (a)、(b) 模拟旋转正方形模型的穿孔结构A和B, 具有相同大小但不同方向的菱形空白区域; (c) 模拟旋转矩形模型的穿孔结构C具有两种不同大小的菱形空白区域; (d) 模仿旋转三角形模型的穿孔结构D具有星形空白区域[134]; (e) 具有有序狭缝方向的狭缝穿孔拉胀超材料及其变形行为; (f) 具有无序狭缝方向的狭缝穿孔拉胀超材料及其变形行为[138]。

手性结构。其泊松比可以达到巨大的-13。除了可以将以前的非负泊松材料转化为负泊松材料外, 这种新方法还显著减少了材料浪费[137]。为了揭示通过使用切口孔洞制造负泊松超构材料的机制, Mizzi 等[139]使用有限元分析解释了“I”形切口孔洞负泊松超构材料的变形行为, 并将这些孔洞系统与先前制定的理论模型预测的系统进行了比较。研究人员表明这些结构都有潜力展现出广泛的泊松比范围, 从巨大的负数到零。尽管已经提出了许多穿孔图案, 如圆孔、星形、菱形和切口, 但所有这些工作都考虑了高度对称、有序的孔洞图案。Grima 等[138]提出了基于无序和随机切口取向的新类型的穿孔图案[图8(f)]。他们认为高度对称不一定是负泊松效应的穿孔结构的必要条件。更重要的是, 他们的工作大大降低了辅助性金属材料设计和制造的复杂性。

因此, 在大多数研究中, 穿孔结构的负泊松比仅在经典的各向同性限制内, 这可以归因于这些穿孔结构模拟的负泊松实现机制不能展示出大范围的负泊松比。Mizzi 等[136]提出了一类高度各向异性负泊松穿孔超构材料, 这些超构材料具有高度可调性, 并有可能展现出大范围的泊松比。最近, 引入了机器学习(ML)模型以加速穿孔超构材料设计。Wang 等[140]通过引入正交对准的椭圆形穿孔, 使用ML模型开发了一种新型平面负泊松效应超构材料。他们的工作表明, ML解决方案模型可以快速提供准确的预测结果, 而不受显式解表达式的限制。

2.2.5. 其他类型的拉胀结构

一类新的拉伸网络微结构可以在存在微型旋转自由度的情况下产生负泊松比效应, 具有负泊松比效应的微结构由节点和纤维相互连接的网络组成。基于微旋转机制的扩展聚四氟乙烯(PTFE)微孔结构发现具有高达-12的巨大

负泊松比[141]。扩展的PTFE包括碟状颗粒和纤维相互连接的网络，最初以紧凑配置开始；接下来，纤维引起的第一次扩展使颗粒平移。然后，这些颗粒开始旋转，最终导致完全扩展的配置[142]。图9（a）~（c）显示了一个简单的颗粒-纤维模型及其变形行为[143]。在颗粒平移时，在小应变处获得了最大泊松比。

折皱的纸张，如折皱的纸球，可以被视为负泊松比超构材料的一类。当一个薄膜被限制在一个小的体积中时，可以在其展开的过程中观察到负泊松比效应。Alderson等[144]通过单轴压缩的方法制造负泊松比平板和曲面泡沫。通过光学显微镜观察和泊松比的测量，发现负泊松比行为是样品整个厚度内折皱微结构的结果。Bouaziz等[145]通过压缩试验研究了折皱的薄铝箔的力学行为，表明折皱材料可以呈现泡沫和纠缠纤维材料[图9（d）~（f）]之间的混合力学行为。折纸艺术中也同样发现褶皱的变形模式，其来自折叠产生的折痕[146]和锥角[147]。折叠使得平片构成的折纸的变形行为具有无限的可能性，因此为设计超

构材料提供了广泛的可折叠结构。在20世纪70年代Miura-ori结构被提出，最初是为太空任务中太阳能板设计，目前该结构已经得到了广泛的研究。典型的Miura-ori结构在平面上呈现负泊松效应[148]。如图9（g）所示，结构在垂直于外部负载方向的方向上膨胀[149]。当Miura-ori结构趋于平整时，其泊松比的绝对值可能非常大[图9（h）] [150]。

在设计负泊松比材料时，由于高孔隙率和低密度，结构的刚度和强度往往较低。这不可避免地降低了承载能力和抗冲击性，限制了负泊松比材料的工程应用[21,41]。因此，在设计中希望同时获得高负泊松比效应和高刚度的结构。在本节结束时，我们在图10中绘制了本文第2.2节中讨论的所有负泊松比结构的泊松比与标准化的杨氏模量（即负泊松比结构的杨氏模量与其基材的杨氏模量的比值）的关系[17,19,115,122,136,139,151–163]。对于负泊松比超构材料，泊松比和刚度是耦合的，与其几何参数密切相关。在许多负泊松结构中，增加负泊松比效应会减少刚度

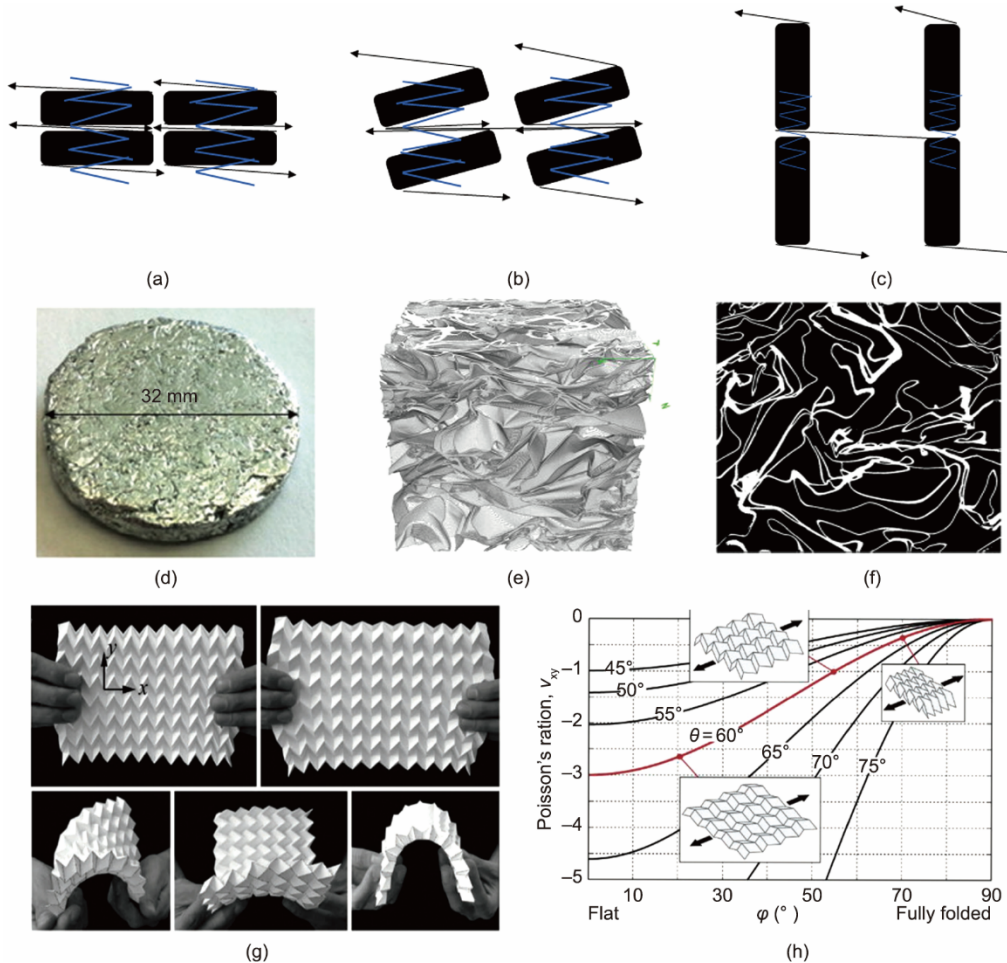


图9. (a)~(c) 各向异性拉伸网络的结构变化：(a) 未变形；(b) 部分变形；(c) 完全展开[143]。(d)~(f) 典型皱褶铝箔的显微照片：(d) 压缩后变形样品的照片；(e) 3D图像；(f) 二维分割图像[145]。(g) 具有拉伸效果的折纸材料[149]。(h) Miura-ori设计和折叠对NPR的影响[150]。

[151,160,164]。与手性和旋转结构相比，内凹结构和穿孔板具有更好的负泊松比效应和刚度表现，见图10的右下角。此外，在内凹结构中可以实现刚度和负泊松比效应的耦合增强[25,151,165]。

3. 增材制造

3.1. 自传播光敏聚合物波导

自传播光敏聚合物波导（SPPW）工艺是一种通过紫外光照射光敏树脂来制造有序、开孔、相互连通、微尺度特征[166–167]的三维聚合物点阵结构的技术[图11（a）] [95,166,168–175]。这种技术通过在2D掩模上的圆形孔洞照射紫外线到光敏树脂。自传播光波导产生于聚合物中入射光的自锁定效应，这是由于液态单体和固态聚合物的折射率的变化引起的。因此，SPPW可以制造具有恒定截面的高长宽比杆件，这对于制造基于桁架的三维拓扑结构非常理想。虽然拓扑结构可以通过掩模上的孔洞图案和入射紫外线的方向来控制，但结果拓扑结构的单元格大小和最小特征大小取决于掩模上的孔径和间距，材料整体厚度受到光波导的最大传播长度的控制。要实现更大的材料厚度，可以使用多层叠加策略[22]。

通过上面的描述，我们可以知道SPPW制造的点阵材料是由固态聚合物梁组成的。然而，通过电镀或纳米沉积，聚合物梁上可以镀上薄的金属膜；在除去聚合物后，也可以获得由互相连接的空心管组成的金属超构材料。例如，镍（Ni）空心管微点阵[图11（b）]可以经过电镀镍磷镀层和聚合物腐蚀处理获得[38]。从压缩应力-应变曲线[图11（c）]和变形图[图11（d）~（f）]可以明显看出，这些微点阵可以在50%压缩应变后恢复原状。其他研究也表明，这些空心管微点阵具有很高的强度、能量吸收效率和变形可恢复性[95,168–169,171]。值得注意的是，所有上述微点阵都是通过正模板和带有相对较小孔径的掩模制造的。SPPW也可以与负模板和带有大孔径的掩模一起使用，以制造类似于Schwarz P曲面的“Shellular”壳结构，这些壳结构的杨氏模量和强度比空心管微点阵更高[78,176]。

与其他AM技术相比，SPPW在制造任意拓扑（如基于板或基于极小曲面的拓扑）方面受到限制，因为它只能制造梁结构的变体[175]。此外，长时间UV光照射通常会导致梁的横截面产生偏差（即稍厚）[166]。SPPW的主要优势是制造速度更快（因为整个聚合物微晶格可以在几分钟内形成）以及更高的平面可扩展性（因为可

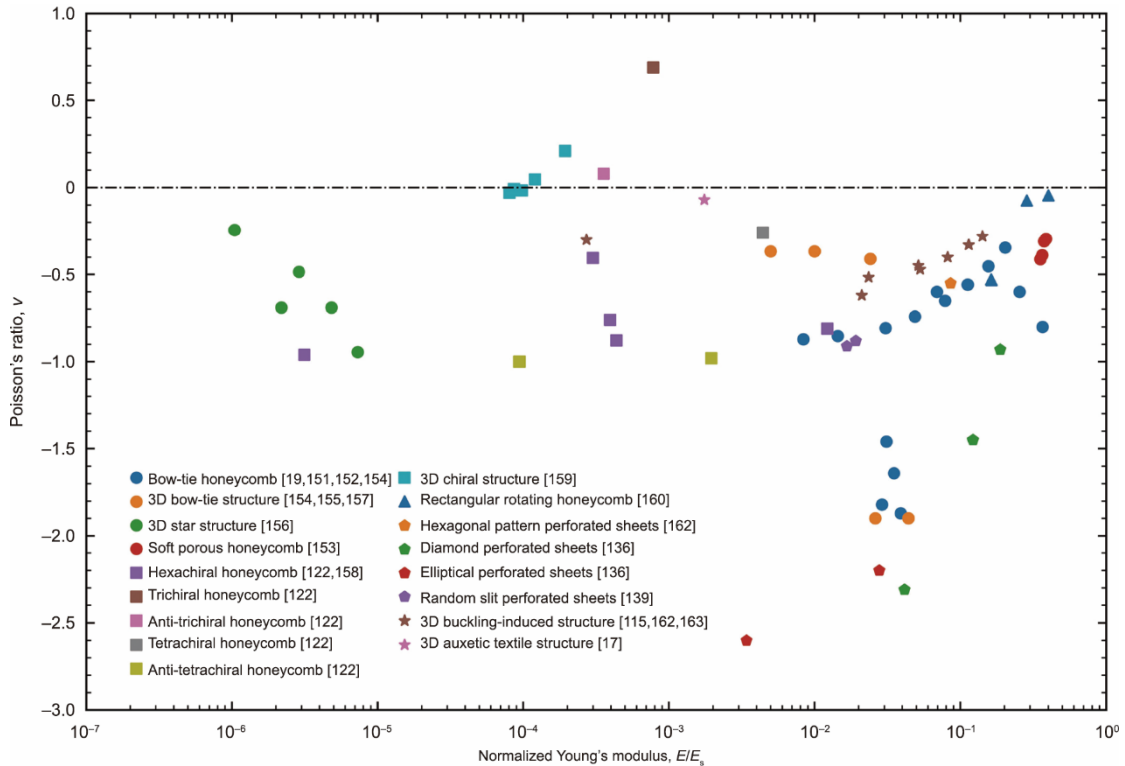


图10. 不同拉胀结构泊松比：内凹结构（圆形标记）[19,151–157]、手性结构（方形标记）[122,158–159]、旋转结构（三角形标记）[160]、穿孔板（五边形标记）[136,139,161]和其他类型的拉胀结构（星号）[17,115,162–163]与归一化杨氏模量的对比，即拉胀结构的杨氏模量与其基体材料的杨氏模量之比。

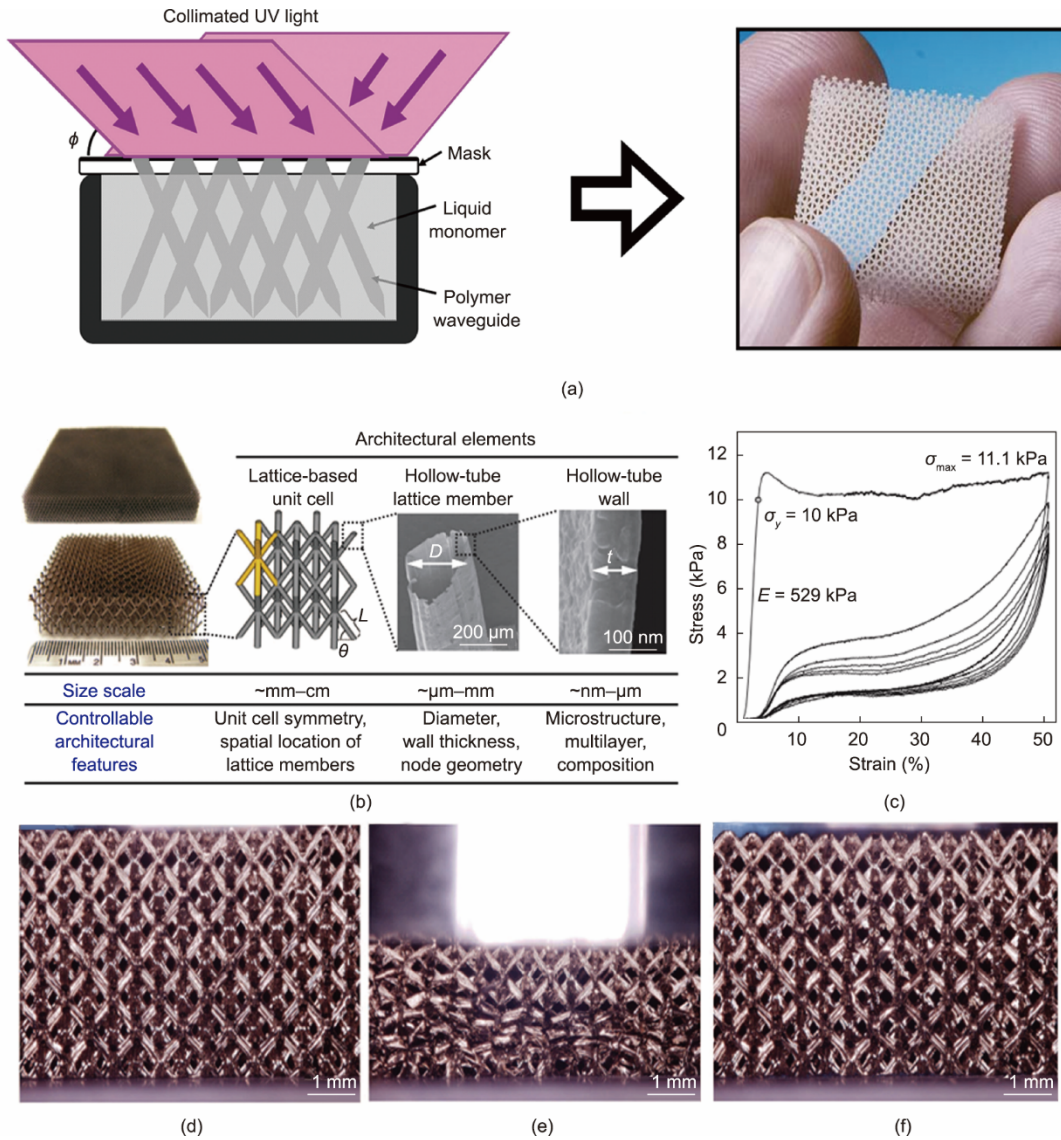


图 11. (a) 用于制造微点阵结构的 SPPW 工艺示意图[175]。(b) 两个 SPPW 和后处理（通过电镀和去除聚合物）Ni 空心管微点阵的照片和空心管的放大视图；(c) 表现出可恢复变形的微点阵的应力-应变曲线[对应于 (d) ~ (f)]；镍微点阵的可恢复变形：(d) 变形前，(e) 压缩率低于 50%，(f) 移除负载后变形完全恢复[38]。

以实现每分钟超过 1 m^2 的制造速率）[22,175]。这些特征使得用 SPPW 作为大规模生产 3D 微架构点阵材料变得非常有吸引力。

3.2. 投影微型立体光刻

微型立体光刻技术 (μSL) 使用紫外线或激光选择性固化光敏树脂，并通过分层方式在微尺度分辨率下建造三维材料[177–182]。通常，有两种类型的 μSL 流程：向量扫描，如双光子光刻，在该流程中，每一层通过聚焦激光光线一行一行扫描，整个层不会同时受到激光照射[183–185]；遮罩投影，其中每一层通过动态遮罩使每一层整个暴露在紫外线下，每次曝光后遮罩的图案会改变[185–188]。与扫描型 μSL 相比，投影微型立体光刻技术

($\text{P}\mu\text{SL}$) 具有较低的分辨率，但具有高制造速度和低生产成本的优势[189–190]。

$\text{P}\mu\text{SL}$ 的基本原理如下[图 12 (a)]：① 3D 计算机辅助设计 (CAD) 模型被切片成位图图像；② 接下来，每个位图图像将被按顺序一层一层地输入动态数字掩模（即液晶显示器[191]或数字微镜设备[182,192]）；③ 然后，图像切片信息通过缩小镜被投射到光固化树脂的表面，通过升降台的垂直调整，新层在前一层曝光后暴露。尽管 $\text{P}\mu\text{SL}$ 成型过程中的树脂必须是光固化树脂，但仍然可以实现不同刚度[193]、黏度[194]和电导率[195]等树脂性质。此外，通过对制成的聚合物结构进行后处理，还可以获得其他组分材料，如金属和陶瓷，例如，通过电镀金属涂层或原子层沉积陶瓷涂层。图 12 (b) ~ (e) 中显示了通过

P μ SL制造的聚合物、金属和陶瓷八角体，以及图12 (f) ~ (i) 中桁架连接处的放大视图[9]。它们的杨氏模量和强度[图12 (j)、(k)]表现为拉伸为主，这与第2.1.1节中关于八角体桁架结构的讨论相同。

P μ SL的主要优点是能够制造具有任意复杂拓扑结构的微观三维结构（如闭孔拓扑结构），同时保持相对较高的制造效率[196–199]。因此，P μ SL已被广泛应用于组织工程、生物医学、超构材料、微光学器件和微电子机械系统等多个领域[200–202]。此外，已经开发出大面积P μ SL，它结合了扫描机制及通过变形镜器件和扫描光学的图像投影，以提高可扩展性，总的尺寸与分辨率之比为16 000:1 [203]。但是P μ SL还有一些固有限制：①不能使用高功率紫外线，因为它可能损坏掩模；②很难生成光滑的三维结构，因为分层成型的特点会导致梯形般的表面；③不能达到亚微米级特征。传统的P μ SL成型方法仅限于使用单一材料，最近，多材料P μ SL打印三维结构已经实现[204–206]。

3.3. 激光直写

激光直写（DLW）是一种非常成熟的制备纳米尺寸结构的技术，最小可达100 nm特征分辨率。在这种方法中，激光束经过物镜聚焦，通过单光子或多光子吸收光固

化聚合物，如图13 (a) 和 (b) 所示[209–211]。单光子吸收DLW仅限于制作2D结构，因为单光子吸收发生在整个固化聚合物的暴露区域内[图13 (b)] [209]。而多光子吸收发生在激光光束焦点的极小体素内[图13 (b)]，使得区域内光强非常高[212–213]；因此，通过极小的体素可以制造任意的3D结构与高分辨特征[214–217]。因此，DLW是一个实现超构材料概念原型非常有吸引力的制造方法，如光学器件[218–219]、超级电容器[220]和太空应用的力学超构材料[221–222]。

DLW是一种高精度制造结构的方法，它的基本组件包括视频成像、脉冲紫外激光、显微镜物镜、样品夹具和扫描台[214]。它的工作原理是控制高精度的激光束扫描到光刻胶上。在传统的3D-DLW中，样品的可实现高度受到物镜和折射率不匹配的限制。为了克服这一限制，提出了一种称为浸入式DLW的改进技术[223]。在浸入式DLW中，使用液态光刻胶，而不是浸液，其基底不需要是透明的。图13 (c) 显示了使用浸入式DLW制造的具有亚微米特征的4倍（four-fold）和6倍（six-fold）两种内凹结构[223]。DLW制造的结构也可以进行后处理；例如，通过原子层沉积和氧等离子体蚀刻可以获得氧化铝空心管八角体纳米点阵[图13 (e) ~ (h)]，经过热解处理[91]可以获得玻璃化碳纳米蜂窝结构。最近，DLW已成功地与4D微

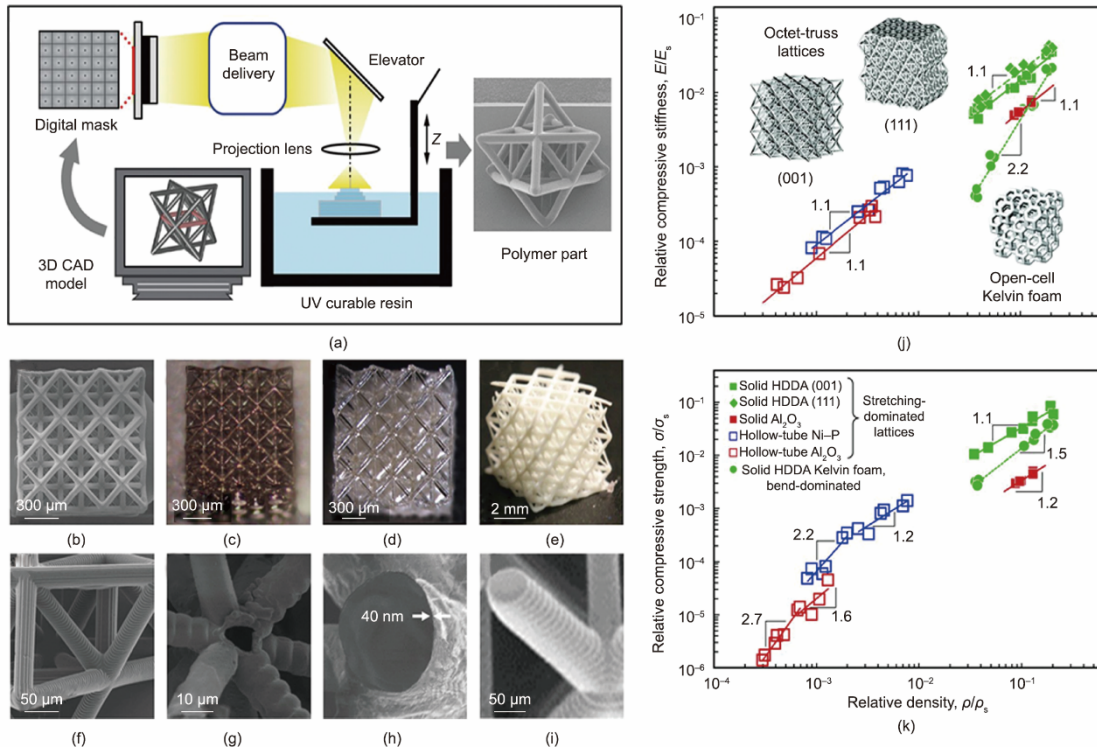


图12. (a) 制造微型3D点阵的投影微型立体光刻工艺示意图。(b) ~ (e) 由不同结构配置和组成材料构成的八角桁架微点阵的扫描电子显微镜 (SEM) 图像：(b) 实心管聚合物（1,6-己二醇二丙烯酸酯）；(c) 空心 Ni-P 薄膜金属管；(d) 空心氧化铝管；(e) 实心氧化铝管。(f) ~ (i) 分别从 (b) 到 (e) 的点阵桁架的放大视图。(j)、(k) 比压缩刚度和比压缩强度与拉伸型和弯曲型点阵的相对密度之间的关系[9]。

打印概念一起用于构建可重构复合微型机械[224]。

与其他 AM 技术相比, DLW 具有最高的可实现分辨率。特别是, DLW 适用于各种领域的微米和纳米超构材料, 如柔性微支架[225]和纳米光子结构[208]。DLW 可以在不需要支撑材料或逐层工艺的情况下构建材料, 因为它可以在厚膜光刻胶的任何空间位置内精确地引发聚合[226]。尽管存在这些优势, DLW 并未广泛用于产品大规模制造, 因为它的可扩展性远低于其他技术。此外, DLW 所需的设备, 包括飞秒激光器、控制系统和光学器件, 都非常昂贵。光刻胶材料的选择也因激光束的穿透要求而受到限制, 含有陶瓷或金属颗粒的材料会阻碍激光穿透从而很难制备这些材料[226]。

3.4. 自组装

通过聚合物、胶体或乳液相分离发生的自组装方法是

一种很有前景的纳米加工方法, 可以自发地将无序成分转化为图案和结构[227]。这些成分之间的相互作用通常是非共价的, 它们包括氢键、静电引力、疏水和亲水相互作用以及范德华相互作用[228], 它们可以协同工作, 将热力学非平衡条件下的自组装系统转变为稳定状态下组织良好的纳米结构[3]。通过利用自主微相分离来生产组织良好的纳米结构, 自组装解决了其他纳米制造技术中遇到的吞吐量低、可扩展性差和成本过高等限制[229]。因此, 自组装是一种有竞争力的替代技术, 可用于构建具有可调形态和功能材料[230]。

嵌段共聚物 (BCP) 自组装是一种聚合物相分离过程, 是大规模制造纳米材料非常有效的手段[229]。由于阴离子或活性自由基聚合等聚合物合成方法的进步[231–232], 可以制备具有精确控制的分子量和化学性质的 BCP [230,233–234]。此类 BCP 通常由两种或多种共价键合在

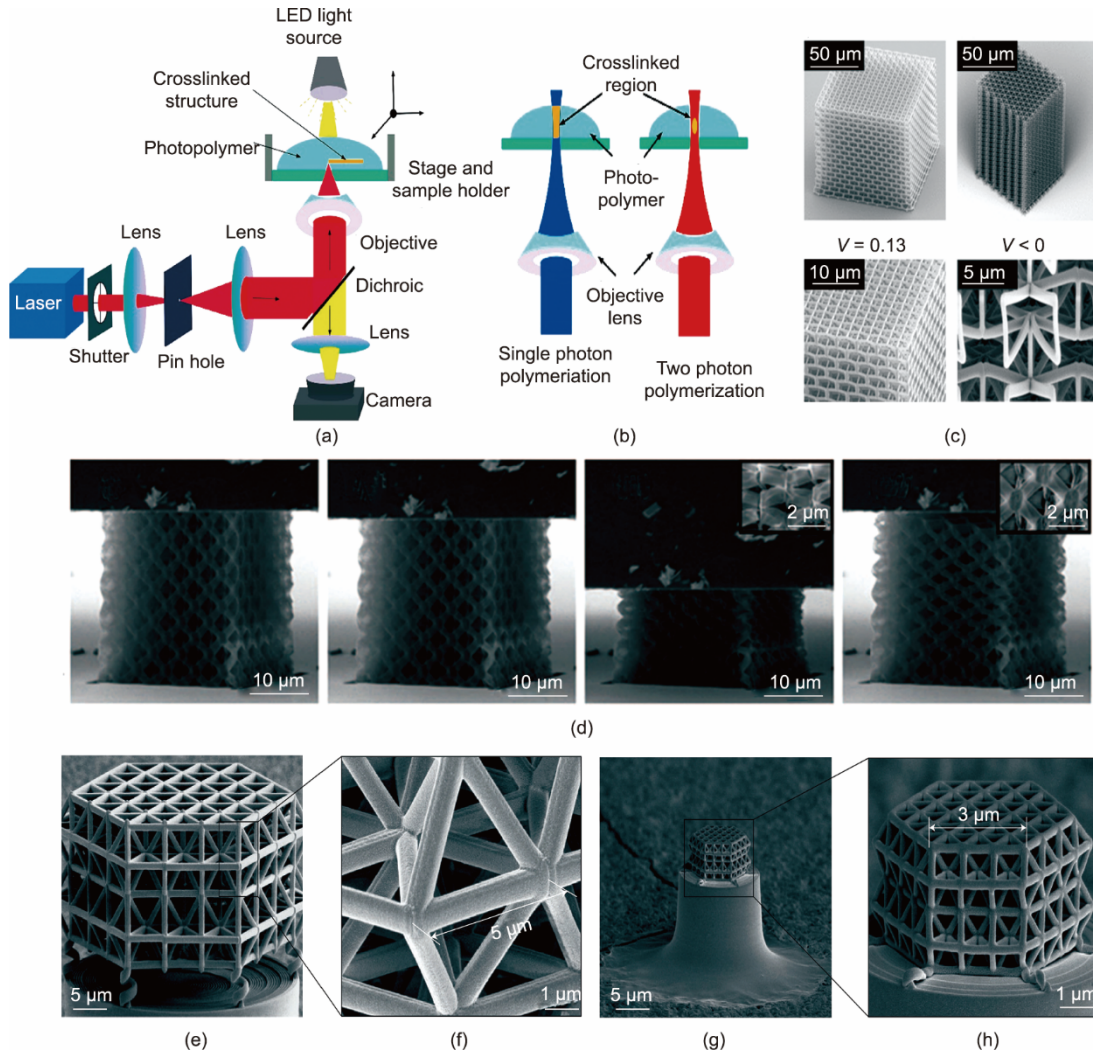


图 13. (a) DLW 的光学原理示意图; (b) 单光子聚合 (左) 和双光子聚合 (右) [211]。 (c) 使用浸入式 DLW 方法制造的内凹结构的电子显微镜图像 [223]。 (d) 使用 DLW 制造的薄壁氧化铝纳米点阵的压缩实验 [92]。 (e) 热解前的聚合物纳米点阵; (f) 单元点阵相应的放大图; (g) 热解纳米点阵各向同性收缩至其初始尺寸的 20%, 聚合物纳米点阵 [如 (e) 中所示] 转变为玻璃碳纳米点阵; (h) 对应放大图 [91]。

一起的化学性质不同的组分组成。自组装过程背后的驱动力源于热力学不相容性，它导致BCP微相分离成各种有序的纳米级形态，如球体（S）、圆柱体（C）、螺旋体（G）和片晶（L）[235–237]，如图14（a）所示，而嵌段之间的共价键阻止了宏观相分离[238–239]。双螺旋拓扑[即具有两个相反手性的螺旋拓扑；图14（b）]也已通过聚（异戊二烯）-嵌段-聚（苯乙烯）-嵌段-聚（环氧乙烷）（PI-*b*-PS-*b*-PEO）——一种三嵌段共聚物[240]，和聚（4-氟苯乙烯-*r*-苯乙烯）-嵌段-聚（D, L-丙交酯）（PS-*b*-PDL-

LA）——一种二嵌段共聚物[241]成功构建。由此产生的3D聚合物拓扑可以进一步后处理以进行材料转换；如图14（c）和（d）所示，通过镍电沉积然后聚合物溶解的后处理将产生Ni双螺旋膜[241]。

另一种可以进行大规模微纳制造的方法是金属去合金（metal dealloying）[242–243]或微乳液自组装（通常是聚合物[244–245]或称为“bijels”的双连续界面胶体）[88]。这些自组装过程通常经历自旋式分解（即相分离）[85]，从而形成随机自旋式拓扑结构[10]。在金属去合金自组装

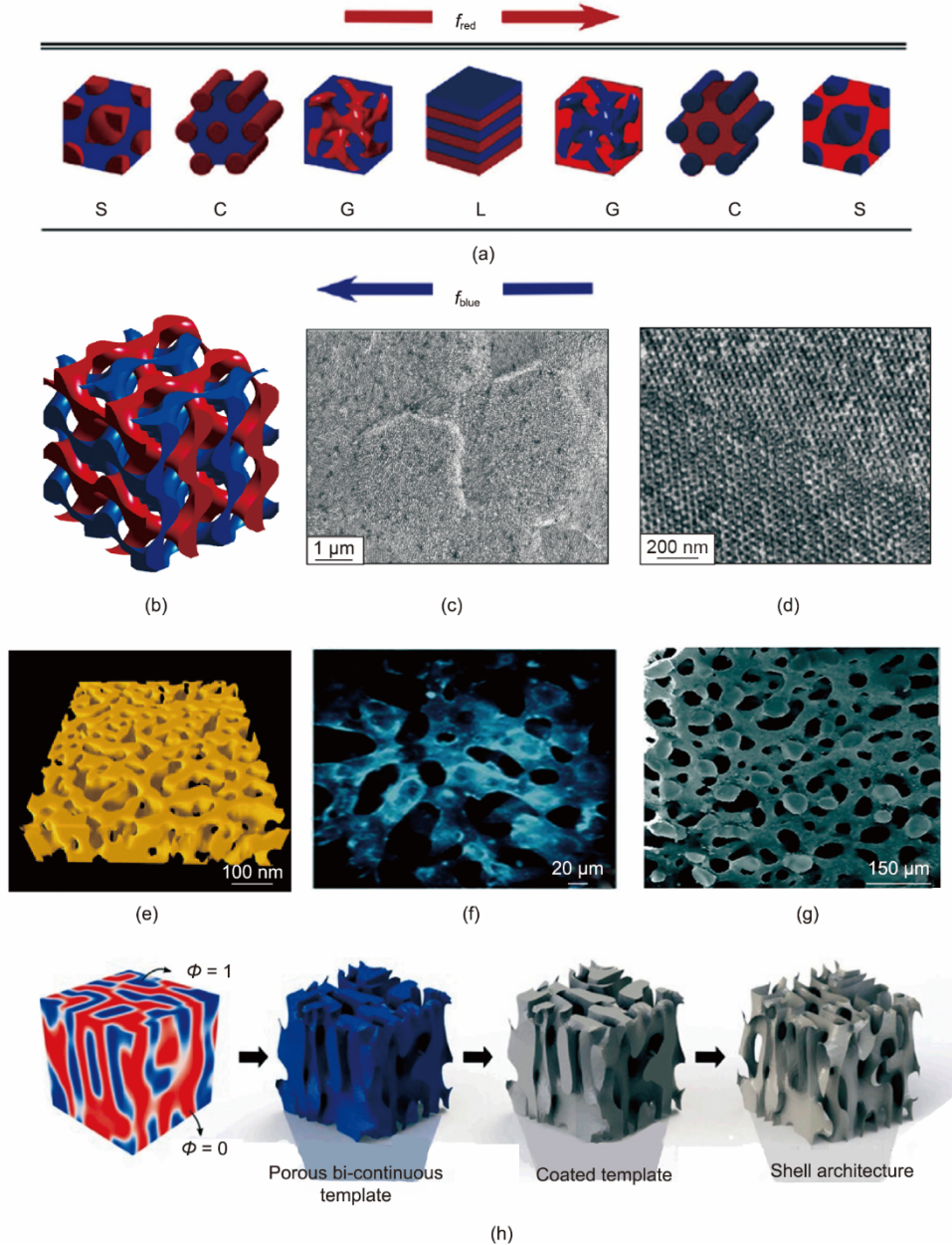


图14. (a) 二嵌段共聚物形态随着红-蓝聚合物嵌段之间体积分数的变化而变化[239]。(b) 由两个单一的互穿螺旋拓扑结构组成的双螺旋拓扑结构；(c) Ni双膜的SEM图像和(d)相应的放大图[241]。(e) 由Au-Ag合金去合金然后去除Ag产生的纳米多孔金的3D电子断层扫描重构（spinodal拓扑结构）[247]。斯皮诺达（spinodal）分解的bijels在选择性聚合之前（f）和在选择性聚合之后（g）[88]。(h) 聚合物微乳液自组装示意图，然后是后处理步骤以制造氧化铝spinodal壳结构[86]。

中,例如通过电化学去合金金银 (Au-Ag) [246–247]和金铜 (Au-Cu) [248],贱金属被溶解,而贵金属形成了纳米多孔的 spinodal 拓扑结构[图 14 (c)] [247,249]。但是,这种方法仅适用于薄膜材料,其厚度通常比长宽小一个数量级。

在聚合物微乳液中,使用热或紫外线来引发由两种单体、孔生溶剂和固化剂组成的混合溶液的聚合物化诱导相分离,使得单体从溶剂中分离并交联形成一个完全三维的聚合物样品,其长宽高的数量级相同,提取溶剂后呈现 spinodal 分解结构。3D 多孔自组装样品也可以通过 bijel 模板实现,图 14 (f) 和 (g) 分别显示结构选择性聚合之前和之后,其中相形态是由两种部分相容液体在经历自组装分离过程中的界面处黏着纳米颗粒控制的;然后是选择性聚合其中一个流体相,排出另一个相[88,250–251]。这些聚合物样品可以通过后处理以获得陶瓷或金属自组装结构,例如,通过原子层沉积 Al_2O_3 后并去除聚合物可以制造出氧化铝 spinodal 分解结构[图 14 (h)] [86]。

与其他 AM 技术相比,自组装是一个独特的方法,可以低成本、快速、高效地制造具有微尺度或纳米尺度特征的三维结构。然而,自组装过程制造多样性拓扑结构(如八角体或立方板结构)的能力仍然非常有限。控制自组装的最终拓扑结构也非常困难[228]。此外,在大规模生产中,缺陷常常存在于整个样品中[22],这些都是未来需要解决的问题。

4. 结论和未来方向

从过去到现在,科学家们在各种力学超构材料,尤其是轻质和拉胀材料的拓扑设计方面取得了重大进展。由于增材制造技术的快速发展,许多过去只能在理论上或数值上进行研究的拓扑结构现在可以以高效且低本地成型制造,并且制造精度可以达到微米级或纳米级。通过将最佳拓扑结构与纳米尺度效应(即纳米点阵)结合起来,可以实现前所未有的超高强度,同时优化所有与尺度无关的性质,如杨氏模量、比表面积、热膨胀系数和负泊松效应。纳米点阵中多参数设计(如尺寸效应和拓扑结构)的协同作用就是这类新型力学超构材料的一个例子,超越了单凭拓扑结构所能达到的性能。因此,我们在以下四个方面对新兴力学超构材料的挑战和未来研究方向给出了建议:多层级设计、不稳定和非线性设计、动态响应、多材料四维(4D)打印。

4.1. 多层级设计

结构层次使得多尺度材料的设计成为可能。这些材料在大尺度上由高阶结构元素组成,在小尺度上由低阶结构元素组成。多层级设计通过在更小的尺度上不断降低层级,使得整体相对密度显著减小,同时保持最高阶结构元素的尺寸。例如,通过减小空心杆(即较低阶元素)厚度,可以以更小的相对密度获得整体空心桁架(即较高阶元素),而不是具有相同长宽比的实心桁架结构。因此,可以在低相对密度下显著提高材料的屈服强度[252]。通过复杂的层次设计,还可以获得更高的断裂韧性、吸能效率和变形可恢复性。尽管现在可以通过 DLW [253]和大面积 PμSL [203]结合薄膜沉积来制造复杂的层次设计,但多尺度能力仍然非常有限。另一方面, bijel 自组装[250]为分层设计的可扩展制造提供了另一种方法,尽管它仅限于 spinodal 分解拓扑。因此需要开发混合技术,这些技术可以潜在地将自组装与光学光刻相结合,以实现各种多层级设计的可扩展制造。

4.2. 不稳定和非线性设计

大多数力学超构材料旨在实现常见机械特性的超常值,如刚度、泊松比或可压缩性。最近,更先进的设计原理,如不稳定性及非线性响应,已被引入力学超构材料中以实现前所未有的功能。包含非线性和不稳定性的力学超构材料可以表现出奇特的功能,如形状变换、多稳态和可编程性[27]。非线性响应普遍存在于细长单元中,这些单元在小负载下表现出大变形。弹性不稳定性及大变形可以实现几何非线性,即使材料保持在近线弹性阶段。例如,由规则的弹性梁阵列组成的力学超构材料可以在可控载荷条件下以可逆的非线性方式经历不稳定屈曲。此外,由于快速且不可逆的“越跃”(snap-through)不稳定性,许多弹性结构被认为是多稳态的。由不稳定性引发的几何重组和多稳态使超构材料对外部刺激的响应更具适应性。我们相信,通过利用非线性和不稳定性会给力学超构材料带来更高级的功能,如可重构和可编程特性,这将使超构材料进入更广阔的设计空间。

4.3. 动态响应

许多机械性能都是在准静态加载条件下获得的。相比之下,很少研究结构材料在动态载荷条件下(如弹道冲击)的力学性能[254]。与准静态载荷不同,动态载荷下行进应力波的长度尺度远小于晶胞尺寸;换句话说,应力波无法在材料发生机械响应的时间内穿过整个材料[255],这会导致材料中出现较大的应力和应变梯度。因此,可以

在相同的结构材料中观察到不同的变形和失效机制。针对这种动态载荷下产生结构破坏的问题,可以通过设计结构梯度来改善(例如,改变单元格尺寸),以使应力和应变场变得均匀。除了结构梯度以外,我们相信还存在力学超构材料关于动态性质的更广阔设计空间,可以通过结合层次结构、纳米尺度材料尺寸效应等来实现。尽管如此,结构材料的动态性质数据非常有限,需要进行更多研究。

4.4. 多材料4D打印

通常一旦制造出力学超构材料,超构材料的拓扑结构和功能就固定了,无法适应周围环境的变化。随着4D打印的出现,固定拓扑结构的限制被解除,制造具有形状可重构、自部署和机械可调功能的更先进的材料成为可能[256]。尽管4D打印结构可以随着时间的推移响应外部刺激而变形,但通过单一材料结构变形实现复杂的弯曲拓扑对结构设计和控制提出了巨大挑战。最近,多材料异质结构的4D打印解决了这个问题[257]。这种4D打印和多材料打印的结合可以显著扩展材料设计空间,实现超越材料的变形能力,它为制造具有前所未有的随时间变化的多功能机械性能开辟了新道路,这是传统3D打印单一材料结构无法实现的。

4.5. 机器学习

设计下一代材料不仅仅是提高材料的特定性能,这些材料还需要具有适应性、多用途和可调性[258]。这些目标不能通过传统的试错过程(无论是数值上还是实验上)来实现,这也限制了对设计空间未开发区域的搜索。到目前为止,机械超构材料设计一直依赖于大量实验,并结合分析或计算模型,以提供后证解释。然而,作为大数据驱动的方法,即使在有限的实验下,机器学习(ML)也可用于加速多目标(如基体材料、特征尺度和制造工艺)材料设计。近年来,ML已被广泛使用,并已证明其设计和分析不同机械超构材料的实用性[258,262–264]。虽然这些基于ML的材料设计的研究已经为这个快速发展的领域奠定了基础,但我们仍处于初始阶段,我们相信ML将继续在发现新的机械超构材料方面发挥重要作用。

致谢

本工作由广东省基础与应用基础研究重大项目(2021B0301030001)、中国载人航天工程空间利用系统项目(KJZ-YY-WCL03)、科技基础加强计划(6142902210109)、国家重点研发计划(2018YFB0905600

和2017YFB0310400)、国家自然科学基金(51472188和51521001)、湖北省自然科学基金(2016CFB583)、深圳市自然科学基金、基础中央高校科研基金、先进电磁工程与技术国家重点实验室(华中科技大学)、全球能源互联网研究院有限公司科技项目(SGGR0000WLJS1801080)和111项目(B13035)资助。

Compliance with ethics guidelines

Chenxi Lu, Meng-Ting Hsieh, Zhifeng Huang, Chi Zhang, Yaojun Lin, Qiang Shen, Fei Chen, and Lianmeng Zhang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Chen H, Chan CT, Sheng P. Transformation optics and metamaterials. *Nat Mater* 2010;9(5):387–96.
- [2] Chen HT, O'Hara JF, Azad AK, Taylor AJ, Averitt RD, Shrekenhamer DB, et al. Experimental demonstration of frequency-agile terahertz metamaterials. *Nat Photon* 2008;2(5):295–8.
- [3] Soukoulis CM, Wegener M. Optical metamaterials—more bulky and less lossy. *Science* 2010;330(6011):1633–4.
- [4] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, Ulin-Avila E, Genov DA, Bartal G, et al. Threedimensional optical metamaterial with a negative refractive index. *Nature* 2008;455(7211):376–9.
- [5] Zhao Y, Belkin MA, Alù A. Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers. *Nat Commun* 2012;3(1):870.
- [6] Lakes R. Foam structures with a negative Poisson's ratio. *Science* 1987;235(4792):1038–40.
- [7] Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, Rouxel T. Poisson's ratio and modern materials. *Nat Mater* 2011;10(11):823–37. Corrected in: *Nat Mater* 2019;18(4):406.
- [8] Berger JB, Wadley HNG, McMeeking RM. Mechanical metamaterials at the theoretical limit of isotropic elastic stiffness. *Nature* 2017;543(7646):533–7.
- [9] Zheng X, Lee H, Weisgraber TH, Shusteff M, Deotto J, Duoss EB, et al. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials. *Science* 2014;344(6190):1373–7.
- [10] Hsieh MT, Endo B, Zhang Y, Bauer J, Valdevit L. The mechanical response of cellular materials with spinodal topologies. *J Mech Phys Solids* 2019;125:401–19.
- [11] Bückmann T, Thiel M, Kadic M, Schittny R, Wegener M. An elasto-mechanical unfeelability cloak made of pentamode metamaterials. *Nat Commun* 2014;5(1):4130.
- [12] Kadic M, Bückmann T, Stenger N, Thiel M, Wegener M. On the practicability of pentamode mechanical metamaterials. *Appl Phys Lett* 2012;100(19):191901.
- [13] Christensen J, Kadic M, Wegener M, Kraft O, Wegener M. Vibrant times for mechanical metamaterials. *MRS Commun* 2015;5(3):453–62.
- [14] Lakes RS, Lee T, Bersie A, Wang YC. Extreme damping in composite materials with negative-stiffness inclusions. *Nature* 2001;410(6828):565–7.
- [15] Morris C, Bekker L, Spadaccini C, Haberman M, Seepersad C. Tunable mechanical metamaterial with constrained negative stiffness for improved quasi-static and dynamic energy dissipation. *Adv Eng Mater* 2019;21(7):1900163.
- [16] Nicolaou ZG, Motter AE. Mechanical metamaterials with negative compressibility transitions. *Nat Mater* 2012;11(7):608–13.
- [17] Zeng J, Hu H, Zhou L. A study on negative Poisson's ratio effect of 3D auxetic orthogonal textile composites under compression. *Smart Mater Struct* 2017;26(6):065014.
- [18] Ren X, Shen J, Tran P, Ngo TD, Xie YM. Auxetic nail: design and experimental

- study. *Compos Struct* 2018;184:288–98.
- [19] Alderson A, Rasburn J, Ameer-Beg S, Mullarkey PG, Perrie W, Evans KE. An auxetic filter: a tuneable filter displaying enhanced size selectivity or defouling properties. *Ind Eng Chem Res* 2000;39(3):654–65.
 - [20] Lakes RS. Extreme damping in compliant composites with a negativestiffness phase. *Philos Mag Lett* 2001;81(2):95–100.
 - [21] Wang YC, Lakes RS. Composites with inclusions of negative bulk modulus: extreme damping and negative Poisson's ratio. *J Compos Mater* 2005;39(18):1645–57.
 - [22] Bauer J, Meza LR, Schaedler TA, Schwaiger R, Zheng X, Valdevit L. Nanolattices: an emerging class of mechanical metamaterials. *Adv Mater* 2017;29(40):1701850.
 - [23] Ren X, Das R, Tran P, Ngo TD, Xie YM. Auxetic metamaterials and structures: a review. *Smart Mater Struct* 2018;27(2):023001.
 - [24] Luo C, Han CZ, Zhang XY, Zhang XG, Ren X, Xie YM. Design, manufacturing and applications of auxetic tubular structures: a review. *Thin-walled Struct* 2021;163:107682.
 - [25] Kolken HMA, Zadpoor AA. Auxetic mechanical metamaterials. *RSC Adv* 2017;7(9):5111–29.
 - [26] Askari M, Hutchins DA, Thomas PJ, Astolfi L, Watson RL, Abdi M, et al. Additive manufacturing of metamaterials: a review. *Addit Manuf* 2020;36:101562.
 - [27] Bertoldi K, Vitelli V, Christensen J, van Hecke M. Flexible mechanical metamaterials. *Nat Rev Mater* 2017;2(11):17066.
 - [28] Yu X, Zhou J, Liang H, Jiang Z, Wu L. Mechanical metamaterials associated with stiffness, rigidity and compressibility: a brief review. *Prog Mater Sci* 2018;94:114–73.
 - [29] Barchiesi E, Spagnuolo M, Placidi L. Mechanical metamaterials: a state of the art. *Math Mech Solids* 2019;24(1):212–34.
 - [30] Surjadi JU, Gao L, Du H, Li X, Xiong X, Fang NX, et al. Mechanical metamaterials and their engineering applications. *Adv Eng Mater* 2019;21(3):1800864.
 - [31] Wu W, Hu W, Qian G, Liao H, Xu X, Berto F. Mechanical design and multifunctional applications of chiral mechanical metamaterials: a review. *Mater Des* 2019;180:107950.
 - [32] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids: structure and properties*. Oxford: Pergamon Press; 1988.
 - [33] Ashby MF, Medalist RFM. The mechanical properties of cellular solids. *Metall Trans A* 1983;14(9):1755–69.
 - [34] Fleck NA, Deshpande VS, Ashby MF. Micro-architected materials: past, present and future. *Proc R Soc A* 2010;466(2121):2495–516.
 - [35] Ashby MF. The properties of foams and lattices. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2006;364(1838):15–30.
 - [36] Ma HS, Roberts AP, Prévost JH, Jullien R, Scherer GW. Mechanical structure–property relationship of aerogels. *J Non-Cryst Solids* 2000;277(2–3):127–41.
 - [37] Woignier T, Phalippou J, Vacher R. Parameters affecting elastic properties of silica aerogels. *J Mater Res* 1989;4(3):688–92.
 - [38] Schaedler TA, Jacobsen AJ, Torrents A, Sorensen AE, Lian J, Greer JR, et al. Ultralight metallic microlattices. *Science* 2011;334(6058):962–5.
 - [39] Scherer GW, Smith DM, Qiu X, Anderson JM. Compression of aerogels. *J Non-Cryst Solids* 1995;186:316–20.
 - [40] Egan PF, Gonella VC, Engensperger M, Ferguson SJ, Shea K. Computationally designed lattices with tuned properties for tissue engineering using 3D printing. *PLoS ONE* 2017;12(8):0182902.
 - [41] Wang Y, Sigmund O. Quasiperiodic mechanical metamaterials with extreme isotropic stiffness. *Extreme Mech Lett* 2020;34:100596.
 - [42] Kader MA, Hazell PJ, Brown AD, Tahtali M, Ahmed S, Escobedo JP, et al. Novel design of closed-cell foam structures for property enhancement. *Addit Manuf* 2020;31:100976.
 - [43] Abueidda DW, Abu Al-Rub RK, Dalaq AS, Lee DW, Khan KA, Jasiuk I. Effective conductivities and elastic moduli of novel foams with triply periodic minimal surfaces. *Mech Mater* 2016;95:102–15.
 - [44] Deshpande VS, Ashby MF, Fleck NA. Foam topology: bending versus stretching dominated architectures. *Acta Mater* 2001;49(6):1035–40.
 - [45] Evans AG, Hutchinson JW, Fleck NA, Ashby MF, Wadley HNG. The topological design of multifunctional cellularmetals. *ProgMater Sci* 2001;46(3–4):309–27.
 - [46] Ashby MF, Evans A, Fleck NA, Gibson L, Hutchinson JW, Wadley HNG, et al. *Metal foams: a design guide*. *Appl Mech Rev* 2001;54(6):B105–6.
 - [47] Kudo A, Misseroni D, Wei Y, Bosi F. Compressive response of non-slender octet carbon microlattices. *Front Mater* 2019;6:169.
 - [48] Portela CM, Greer JR, Kochmann DM. Impact of node geometry on the effective stiffness of non-slender three-dimensional truss lattice architectures. *Extreme Mech Lett* 2018;22:138–48.
 - [49] Deshpande VS, Fleck NA, Ashby MF. Effective properties of the octet-truss lattice material. *J Mech Phys Solids* 2001;49(8):1747–69.
 - [50] Dong L, Deshpande V, Wadley H. Mechanical response of Ti–6Al–4V octettruss lattice structures. *Int J Solids Struct* 2015;60–61:107–24.
 - [51] Favre J, Lohmuller P, Piotrowski B, Kenzari S, Laheurte P, Meraghni F. A continuous crystallographic approach to generate cubic lattices and its effect on relative stiffness of architected materials. *Addit Manuf* 2018;21:359–68.
 - [52] Meza LR, Philpot GP, Portela CM, Maggi A, Montemayor LC, Comella A, et al. Reexamining the mechanical property space of three-dimensional lattice architectures. *Acta Mater* 2017;140:424–32.
 - [53] Warren WE, Kraynik AM. Linear elastic behavior of a low-density Kelvin foam with open cells. *J Appl Mech* 1997;64(4):787–94.
 - [54] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J Mech Phys Solids* 1963;11(2):127–40.
 - [55] Christensen RM. Mechanics of low density materials. *J Mech Phys Solids* 1986;34(6):563–78.
 - [56] Ashby MF. *Designing hybrid materials*. In: *Materials selection in mechanical design*. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd.; 2011. p. 299–340.
 - [57] Fleck NA. An overview of the mechanical properties of foams and periodic lattice materials. In: Singer RF, Körner C, Altstadt V, Münsterdt H, editors. *Cellular metals and polymers*. Bäch: Trans Tech Publications Ltd.; 2005. p. 3–7.
 - [58] Grenestedt JL. Effective elastic behavior of some models for perfect cellular solids. *Int J Solids Struct* 1999;36(10):1471–501.
 - [59] Hyun S, Torquato S. Optimal and manufacturable two-dimensional, Kagomélike cellular solids. *J Mater Res* 2002;17(1):137–44.
 - [60] Tancogne-Dejean T, Diamantopoulou M, Gorji MB, Bonatti C, Mohr D. 3D plate-lattices: an emerging class of low-density metamaterial exhibiting optimal isotropic stiffness. *Adv Mater* 2018;30(45):1803334.
 - [61] Hashin Z. On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *J Mech Phys Solids* 1965;13(3):119–34.
 - [62] Zhang YH, Qiu XM, Fang DN. Mechanical properties of two novel planar lattice structures. *Int J Solids Struct* 2008;45(13):3751–68.
 - [63] Romijn NER, Fleck NA. The fracture toughness of planar lattices: imperfection sensitivity. *J Mech Phys Solids* 2007;55(12):2538–64.
 - [64] Wang AJ, McDowell DL. In-plane stiffness and yield strength of periodic metal honeycombs. *J Eng Mater Technol* 2004;126(2):137–56.
 - [65] Thomson W. On the division of space with minimum partitional area. *Acta Math* 1887;24(151):504–14.
 - [66] Christodoulou I, Tan PJ. Crack initiation and fracture toughness of random Voronoi honeycombs. *Eng Fract Mech* 2013;104:140–61.
 - [67] Silva MJ, Hayes WC, Gibson LJ. The effects of non-periodic microstructure on the elastic properties of two-dimensional cellular solids. *Int J Mech Sci* 1995;37(11):1161–77.
 - [68] Silva MJ, Gibson LJ. The effects of non-periodic microstructure and defects on the compressive strength of two-dimensional cellular solids. *Int J Mech Sci* 1997;39(5):549–63.
 - [69] Pini V, Ruz JJ, Kosaka PM, Malvar O, Calleja M, Tamayo J. How twodimensional bending can extraordinarily stiffen thin sheets. *Sci Rep* 2016;6(1):29627.
 - [70] Schwaiger R, Meza LR, Li X. The extreme mechanics of micro- and nanoarchitected materials. *MRS Bull* 2019;44(10):758–65.
 - [71] O'Masta MR, Dong L, St-Pierre L, Wadley HNG, Deshpande VS. The fracture toughness of octet-truss lattices. *J Mech Phys Solids* 2017;98:271–89.
 - [72] Hsieh MT, Deshpande VS, Valdevit L. A versatile numerical approach for calculating the fracture toughness and R-curves of cellular materials. *J Mech Phys Solids* 2020;138:103925.
 - [73] Abueidda DW, Bakir M, Abu Al-Rub RK, Bergström JS, Sobh NA, Jasiuk I. Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures. *Mater Des* 2017;122:255–67.
 - [74] Gandy PJF, Bardhan S, Mackay AL, Klinowski J. Nodal surface approximations to the P, G, D and I-WP triply periodic minimal surfaces. *Chem Phys Lett* 2001;336(3–4):187–95.
 - [75] Hsieh MT, Valdevit L. Minisurf—a minimal surface generator for finite element modeling and additive manufacturing. *Softw Impacts* 2020;6:100026.
 - [76] Hsieh MT, Valdevit L. Update (2.0) to MiniSurf—a minimal surface generator for finite element modeling and additive manufacturing. *Softw Impacts* 2020;6:100035.
 - [77] Zhang L, Feih S, Daynes S, Chang S, Wang MY, Wei J, et al. Energy absorption characteristics of metallic triply periodic minimal surface sheet structures under compressive loading. *Addit Manuf* 2018;23:505–15.

- [78] Lee MG, Lee JW, Han SC, Kang K. Mechanical analyses of “Shellular”, an ultralow-density material. *Acta Mater* 2016;103:595–607.
- [79] Abueidda DW, Jasiuk I, Sobh NA. Acoustic band gaps and elastic stiffness of PMMA cellular solids based on triply periodic minimal surfaces. *Mater Des* 2018;145:20–7.
- [80] Lee DW, Khan KA, Abu Al-Rub RK. Stiffness and yield strength of architected foams based on the Schwarz primitive triply periodic minimal surface. *Int J Plast* 2017;95:1–20.
- [81] Al-Ketan O, Rezgui R, Rowshan R, Du H, Fang NX, Abu Al-Rub RK. Microarchitected stretching-dominated mechanical metamaterials with minimal surface topologies. *Adv Eng Mater* 2018;20(9):1800029.
- [82] Al-Ketan O, Rowshan R, Abu Al-Rub RK. Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials. *Addit Manuf* 2018;19:167–83.
- [83] Al-Ketan O, Abu Al-Rub RK, Rowshan R. The effect of architecture on the mechanical properties of cellular structures based on the IWP minimal surface. *J Mater Res* 2018;33(3):343–59.
- [84] Cahn JW. On spinodal decomposition in cubic crystals. *Acta Metall* 1962;10(3):179–83.
- [85] Cahn JW. On spinodal decomposition. *Acta Metall* 1961;9(9):795–801.
- [86] Portela CM, Vidyasagar A, Krödel S, Weissenbach T, Yee DW, Greer JR, et al. Extreme mechanical resilience of self-assembled nanolabyrinthine materials. *Proc Natl Acad Sci USA* 2020;117(11):5686–93.
- [87] Zhang Y, Hsieh MT, Valdevit L. Mechanical performance of 3D printed interpenetrating phase composites with spinodal topologies. *Compos Struct* 2021;263:113693.
- [88] Lee MN, Mohraz A. Bicontinuous macroporous materials from bijel templates. *Adv Mater* 2010;22(43):4836–41.
- [89] Biener J, Hodge AM, Hayes JR, Volkert CA, Zepeda-Ruiz LA, Hamza AV, et al. Size effects on the mechanical behavior of nanoporous Au. *Nano Lett* 2006;6(10):2379–82.
- [90] Garcia AE, Wang CS, Sanderson RN, McDevitt KM, Zhang Y, Valdevit L, et al. Scalable synthesis of gyroid-inspired freestanding three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale Adv* 2019;1(10):3870–82.
- [91] Suquet PM. Overall potentials and extremal surfaces of power law or ideally plastic composites. *J Mech Phys Solids* 1993;41(6):981–1002.
- [92] Castañeda PP, Debotton G. On the homogenized yield strength of two-phase composites. *Proc R Soc A* 1903;1992(438):419–31.
- [93] Bauer J, Schroer A, Schwaiger R, Kraft O. Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices. *Nat Mater* 2016;15(4):438–43.
- [94] Meza LR, Das S, Greer JR. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional. *Science* 2014;345(6202):1322–36.
- [95] Lian J, Jang D, Valdevit L, Schaedler TA, Jacobsen AJ, Carter WB, et al. Catastrophic vs gradual collapse of thin-walled nanocrystalline Ni hollow cylinders as building blocks of microlattice structures. *Nano Lett* 2011;11(10):4118–25.
- [96] Valdevit L, Godfrey SW, Schaedler TA, Jacobsen AJ, Carter WB. Compressive strength of hollow microlattices: experimental characterization, modeling, and optimal design. *J Mater Res* 2013;28(17):2461–73.
- [97] Mazur M, Leary M, Sun S, Vcelka M, Shidid D, Brandt M. Deformation and failure behaviour of Ti–6Al–4V lattice structures manufactured by selective laser melting (SLM). *Int J Adv Manuf Technol* 2016;84:1391–411.
- [98] Yan C, Hao L, Hussein A, Raymond D. Evaluations of cellular lattice structures manufactured using selective laser melting. *Int J Mach Tools Manuf* 2012;62:32–8.
- [99] Rajagopalan S, Robb RA. Schwarz meets Schwann: design and fabrication of biomorphic and durataxic tissue engineering scaffolds. *Med Image Anal* 2006;10(5):693–712.
- [100] Evans KE, Nkansah MA, Hutchinson IJ, Rogers SC. Molecular network design. *Nature* 1991;353(6340):124.
- [101] Burns S. Negative Poisson’s ratio materials. *Science* 1987;238(4826):551.
- [102] Soman P, Fozdar DY, Lee JW, Phadke A, Varghese S, Chen S. A three-dimensional polymer scaffolding material exhibiting a zero Poisson’s ratio. *Soft Matter* 2012;8(18):4946–51.
- [103] Silberschmidt VV, Matveenko VP, editors. *Mechanics of advanced materials*. Cham: Springer; 2015.
- [104] Gibson IJ, Ashby MF. The mechanics cellular materials of three-dimensional cellular materials. *Proc R Soc A* 1982;382(1782):43–59.
- [105] Evans KE, Nkansah MA, Hutchinson IJ. Auxetic foams: modelling negative Poisson’s ratios. *Acta Metall Mater* 1994;42(4):1289–94.
- [106] Evans KE, Alderson A. Auxetic materials: functional materials and structures from lateral thinking! *Adv Mater* 2000;12(9):617–28.
- [107] Yang DU, Lee S, Huang FY. Geometric effects on micropolar elastic honeycomb structure with negative Poisson’s ratio using the finite element method. *Finite Elem Anal Des* 2003;39(3):187–205.
- [108] Wan H, Ohtaki H, Kotosaka S, Hu G. A study of negative Poisson’s ratios in auxetic honeycombs based on a large deflection model. *Eur J Mech A Solids* 2004;23(1):95–106.
- [109] Larsen UD, Signund O, Bouwsta S. Design and fabrication of compliant micromechanisms and structures with negative Poisson’s ratio. *J Microelectromech Syst* 1997;6(2):99–106.
- [110] Grima JN, Gatt R, Alderson A, Evans KE. On the potential of connected stars as auxetic systems. *Mol Simul* 2005;31(13):925–35.
- [111] Smith CW, Grima JN, Evans KE. Novel mechanism for generating auxetic behaviour in reticulated foams: missing rib foam model. *Acta Mater* 2000;48(17):4349–56.
- [112] Gaspar N, Ren XJ, Smith CW, Grima JN, Evans KE. Novel honeycombs with auxetic behaviour. *Acta Mater* 2005;53(8):2439–45.
- [113] Babae S, Shim J, Weaver JC, Chen ER, Patel N, Bertoldi K. 3D soft metamaterials with negative Poisson’s ratio. *Adv Mater* 2013;25(36):5044–9.
- [114] Bertoldi K, Reis PM, Willshaw S, Mullin T. Negative Poisson’s ratio behavior induced by an elastic instability. *Adv Mater* 2010;22(3):361–6.
- [115] Wang XT, Wang B, Li XW, Ma L. Mechanical properties of 3D re-entrant auxetic cellular structures. *Int J Mech Sci* 2017;131–132:396–407.
- [116] Ren X, Shen J, Ghaedizadeh A, Tian H, Xie YM. Experiments and parametric studies on 3D metallic auxetic metamaterials with tuneable mechanical properties. *Smart Mater Struct* 2015;24(9):095016.
- [117] Zhang XY, Ren X. A simple methodology to generate metamaterials and structures with negative Poisson’s ratio. *Phys Status Solidi B* 2020;257(10):2000439.
- [118] Prall DM, Lakes RS. Properties of chiral honeycombs with Poisson’s ratio of -1 . *Int J Mech Sci* 1997;39(13):305–14.
- [119] Wojciechowski KW, Brańka AC. Negative Poisson ratio in a two-dimensional “isotropic” solid. *Phys Rev A Gen Phys* 1989;40(12):7222–5.
- [120] Lakes R. Deformation mechanisms in negative Poisson’s ratio materials: structural aspects. *J Mater Sci* 1991;26(9):2287–92.
- [121] Grima JN, Gatt R, Farrugia PS. On the properties of auxetic meta-tetrachiral structures. *Phys Status Solidi B* 2008;245(3):511–20.
- [122] Alderson A, Alderson KL, Attard D, Evans KE, Gatt R, Grima JN, et al. Elastic constants of 3-, 4- and 6-connected chiral and anti-chiral honeycombs subject to uniaxial in-plane loading. *Compos Sci Technol* 2010;70(7):1042–8.
- [123] Mousanezhad D, Haghpahan B, Ghosh R, Hamouda AM, Nayeb-Hashemi H, Vaziri A. Elastic properties of chiral, anti-chiral, and hierarchical honeycombs: a simple energy-based approach. *Theor Appl Mech Lett* 2016;6(2):81–96.
- [124] Grima JN, Evans KE. Auxetic behavior from rotating squares. *J Mater Sci Lett* 2000;19(17):1563–5.
- [125] Grima JN, Evans KE. Auxetic behavior from rotating triangles. *J Mater Sci* 2006;41(10):3193–6.
- [126] Grima JN, Alderson A, Evans KE. Negative Poisson’s ratios from rotating rectangles. *Comput Methods Sci Technol* 2004;10(2):137–45.
- [127] Grima JN, Gatt R, Alderson A, Evans KE. On the auxetic properties of “rotating rectangles” with different connectivity. *J Phys Soc Jpn* 2005;74:2866–7.
- [128] Attard D, Grima JN. Auxetic behaviour from rotating rhombi. *Phys Status Solidi B* 2008;245(11):2395–404.
- [129] Attard D, Manicaro E, Grima JN. On rotating rigid parallelograms and their potential for exhibiting auxetic behaviour. *Phys Status Solidi B* 2009;246(9):2033–44.
- [130] Grima JN, Farrugia PS, Gatt R, Attard D. On the auxetic properties of rotating rhombi and parallelograms: a preliminary investigation. *Phys Status Solidi B* 2008;245(3):521–9.
- [131] Grima JN, Manicaro E, Attard D. Auxetic behaviour from connected differentsized squares and rectangles. *Proc R Soc A* 2011;467(2126):439–58.
- [132] Gatt R, Mizzi L, Azzopardi JI, Azzopardi KM, Attard D, Casha A, et al. Hierarchical auxetic mechanical metamaterials. *Sci Rep* 2015;5(1):8395.
- [133] Ren X, Shen J, Tran P, Ngo TD, Xie YM. Design and characterisation of a tuneable 3D buckling-induced auxetic metamaterial. *Mater Des* 2018;139:336–42.
- [134] Grima JN, Gatt R. Perforated sheets exhibiting negative Poisson’s ratios. *Adv Eng Mater* 2010;12(6):460–4.
- [135] Grima JN, Gatt R, Ellul B, Chetcuti E. Auxetic behaviour in non-crystalline materials having star or triangular shaped perforations. *J Non-Cryst Solids* 2010;356(37–40):1980–7.
- [136] Mizzi L, Attard D, Evans KE, Gatt R, Grima JN. Auxetic mechanical

- metamaterials with diamond and elliptically shaped perforations. *Acta Mech* 2021;232(2):779–91.
- [137] Mizzi L, Azzopardi KM, Attard D, Grima JN, Gatt R. Auxetic metamaterials exhibiting giant negative Poisson's ratios. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett* 2015;9(7):425–30.
- [138] Grima JN, Mizzi L, Azzopardi KM, Gatt R. Auxetic perforated mechanical metamaterials with randomly oriented cuts. *Adv Mater* 2016;28(2):385–9.
- [139] Mizzi L, Grima JN, Gatt R, Attard D. Analysis of the deformation behavior and mechanical properties of slit-perforated auxetic metamaterials. *Phys Status Solidi B* 2019;256(1):1800153.
- [140] Wang H, Xiao SH, Zhang C. Novel planar auxetic metamaterial perforated with orthogonally aligned oval-shaped holes and machine learning solutions. *Adv Eng Mater* 2021;23(7):2100102.
- [141] Caddock BD, Evans KE. Microporous materials with negative Poisson's ratios. I. Microstructure and mechanical properties. *J Phys D Appl Phys* 1989;22(12):1877–82.
- [142] Evans KE, Caddock BD. Microporous materials with negative Poisson's ratios. II. Mechanisms and interpretation. *J Phys D Appl Phys* 1989;22(12):1883–7.
- [143] Evans KE. Tensile network microstructures exhibiting negative Poisson's ratios. *J Phys D Appl Phys* 1989;22(12):1870–6.
- [144] Alderson K, Alderson A, Ravirala N, Simkins V, Davies P. Manufacture and characterisation of thin flat and curved auxetic foam sheets. *Phys Status Solidi B* 2012;249(7):1315–21.
- [145] Bouaziz O, Masse JP, Allain S, Org  as L, Latil P. Compression of crumpled aluminum thin foils and comparison with other cellular materials. *Mater Sci Eng A* 2013;570:1–7.
- [146] Wood AJ. Witten's lectures on crumpling. *Phys A Stat Mech Its Appl* 2002;313(1–2):83–109.
- [147] Ben Amar M, Pomeau Y. Crumpled paper. *Proc R Soc A* 1997;453(1959):729–55.
- [148] Miura K. Method of packaging and deployment of large membranes in space. Sagami-hara: Institute of Space and Astronautical Science; 1985.
- [149] Schenk M, Guest SD. Origami folding: a structural engineering approach. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Origami in Science, Mathematics and Education*; 2010 Jul 13–17; Singapore; 2010. p. 291–303.
- [150] Schenk M, Guest SD. Geometry of Miura-folded metamaterials. *Proc Natl Acad Sci USA* 2013;110(9):3276–81.
- [151] Zhang Z, Tian R, Zhang X, Wei F, Yang X. A novel butterfly-shaped auxetic structure with negative Poisson's ratio and enhanced stiffness. *J Mater Sci* 2021;56(25):14139–56.
- [152] Choi JB, Lakes RS. Non-linear properties of metallic cellular materials with a negative Poisson's ratio. *J Mater Sci* 1992;27(19):5375–81.
- [153] Overvelde JTB, Shan S, Bertoldi K. Compaction through buckling in 2D periodic, soft and porous structures: effect of pore shape. *Adv Mater* 2012;24(17):2337–42.
- [154] Chen Z, Wu X, Xie YM, Wang Z, Zhou S. Re-entrant auxetic lattices with enhanced stiffness: a numerical study. *Int J Mech Sci* 2020;178:105619.
- [155] Yang L, Harrysson O, West H, Cormier D. Compressive properties of Ti–6Al–4V auxetic mesh structures made by electron beam melting. *Acta Mater* 2012;60(8):3370–9.
- [156] Shokri Rad M, Ahmad Z, Alias A. Computational approach in formulating mechanical characteristics of 3D star honeycomb auxetic structure. *Adv Mater Sci Eng* 2015;2015:650769.
- [157] Chen Y, Fu MH. A novel three-dimensional auxetic lattice meta-material with enhanced stiffness. *Smart Mater Struct* 2017;26(10):105029.
- [158] Spadoni A, Ruzzene M. Elasto-static micropolar behavior of a chiral auxetic lattice. *J Mech Phys Solids* 2012;60(1):156–71.
- [159] Ha CS, Plesha ME, Lakes RS. Chiral three-dimensional lattices with tunable Poisson's ratio. *Smart Mater Struct* 2016;25(5):054005.
- [160] Slann A, White W, Scarpa F, Boba K, Farrow I. Cellular plates with auxetic rectangular perforations. *Phys Status Solidi B* 2015;252(7):1533–9.
- [161] Carta G, Brun M, Baldi A. Porous materials with omnidirectional negative Poisson's ratio. 2015. arXiv:1505.07983.
- [162] Zheng X, Guo X, Watanabe I. A mathematically defined 3D auxetic metamaterial with tunable mechanical and conduction properties. *Mater Des* 2021;198:109313.
- [163] Wang L, Zhu S, Wang B, Tan X, Zou Y, Chen S, et al. Latitude-and-longitude-inspired three-dimensional auxetic metamaterials. *Extreme Mech Lett* 2021;42:101142.
- [164] Lu ZX, Li X, Yang ZY, Xie F. Novel structure with negative Poisson's ratio and enhanced Young's modulus. *Compos Struct* 2016;138:243–52.
- [165] Fu MH, Chen Y, Hu LL. A novel auxetic honeycomb with enhanced in-plane stiffness and buckling strength. *Compos Struct* 2017;160:574–85.
- [166] Jacobsen AJ, Barvosa-Carter W, Nutt S. Micro-scale truss structures formed from self-propagating photopolymer waveguides. *Adv Mater* 2007;19(22):3892–6.
- [167] Jacobsen AJ, Barvosa-Carter W, Nutt S. Compression behavior of micro-scale truss structures formed from self-propagating polymer waveguides. *Acta Mater* 2007;55(20):6724–33.
- [168] Erdeniz D, Schaedler TA, Dunand DC. Deposition-based synthesis of nickel-based superalloy microlattices. *Scr Mater* 2017;138:28–31.
- [169] Hundley JM, Clough EC, Jacobsen AJ. The low velocity impact response of sandwich panels with lattice core reinforcement. *Int J Impact Eng* 2015;84:64–77.
- [170] Yin S, Jacobsen AJ, Wu L, Nutt SR. Inertial stabilization of flexible polymer micro-lattice materials. *J Mater Sci* 2013;48(19):6558–66.
- [171] Torrents A, Schaedler TA, Jacobsen AJ, Carter WB, Valdevit L. Characterization of nickel-based microlattice materials with structural hierarchy from the nanometer to the millimeter scale. *Acta Mater* 2012;60(8):3511–23.
- [172] Jacobsen AJ, Mahoney S, Carter WB, Nutt S. Vitreous carbon micro-lattice structures. *Carbon* 2011;49(3):1025–32.
- [173] Fink KD, Kolodziejska JA, Jacobsen AJ, Roper CS. Fluid dynamics of flow through microscale lattice structures formed from self-propagating photopolymer waveguides. *AIChE J* 2011;57(10):2636–46.
- [174] Jacobsen AJ, Barvosa-Carter W, Nutt S. Micro-scale truss structures with three-fold and six-fold symmetry formed from self-propagating polymer waveguides. *Acta Mater* 2008;56(11):2540–8.
- [175] Jacobsen AJ, Kolodziejska J, Doty R, Fink K, Zhou C, Roper C, et al. Interconnected self-propagating photopolymer waveguides: an alternative to stereolithography for rapid formation of lattice-based open-cellular materials. In: *Proceedings of the 21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium—An Additive Manufacturing Conference*; 2010 Aug 9–11; Austin, TX, USA; 2010. p. 846–53.
- [176] Han SC, Lee JW, Kang K. A new type of low density material: shellular. *Adv Mater* 2015;27(37):5506–11.
- [177] Choi JW, Wicker RB, Cho SH, Ha CS, Lee SH. Cure depth control for complex 3D microstructure fabrication in dynamic mask projection microstereolithography. *Rapid Prototyp J* 2009;15(1):59–70.
- [178] Choi JW, MacDonald E, Wicker R. Multi-material microstereolithography. *Int J Adv Manuf Technol* 2010;49(5–8):543–51.
- [179] Choi JW, Wicker R, Lee SH, Choi KH, Ha CS, Chung I. Fabrication of 3D biocompatible/biodegradable micro-scaffolds using dynamic mask projection microstereolithography. *J Mater Process Technol* 2009;209(15–16):5494–503.
- [180] Li M, Liu W. A novel parameterized digital-mask generation method for projection stereolithography in tissue engineering. *Rapid Prototyp J* 2018;24(6):935–44.
- [181] Deshmukh S, Gandhi PS. Optomechanical scanning systems for microstereolithography (MSL): analysis and experimental verification. *J Mater Process Technol* 2009;209(3):1275–85.
- [182] Gibson I, Rosen DW, Stucker B. *Additive manufacturing technologies*. 2nd ed. Cham: Springer; 2015.
- [183] Zhang X, Jiang XN, Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sens Actuators A Phys* 1999;77(2):149–56.
- [184] Ikuta K, Hirowatari K. Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding. In: *Fort Lauderdale FL, editor. Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*; 1993 Feb 10; Fort Lauderdale, FL, USA. Piscataway: IEEE; 1993. p. 42–7.
- [185] You S, Miller K, Chen S. Microstereolithography. In: *Cho DW, editor. Biofabrication and 3D tissue modeling*. London: Royal Society of Chemistry; 2019. p. 1–21.
- [186] Bertsch A, Zissi S, J  z  quel JY, Corbel S, André JC. Microstereophotolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator. *Microsyst Technol* 1997;3(2):42–7.
- [187] Farsari M, Claret-Tournier F, Huang S, Chatwin CR, Budgett DM, Birch PM, et al. A novel high-accuracy microstereolithography method employing an adaptive electro-optic mask. *J Mater Process Technol* 2000;107(1–3):167–72.
- [188] Ha YM, Choi JW, Lee SH. Mass production of 3-D microstructures using projection microstereolithography. *J Mech Sci Technol* 2008;22(3):514.
- [189] Mao Y, Miyazaki T, Sakai K, Gong J, Zhu M, Ito H. A 3D printable thermal energy storage crystalline gel using mask-projection stereolithography. *Polymers* 2018;10(10):1117.
- [190] Liu W, Wu H, Tian Z, Li Y, Zhao Z, Huang M, et al. 3D printing of dense structural ceramic microcomponents with low cost: tailoring the sintering kinetics and the microstructure evolution. *J Am Ceram Soc* 2019;102(5):2257–62.

- [191] Bertsch A, Jézéquel JY, André JC. Study of the spatial resolution of a new 3D microfabrication process: the microstereolithography using a dynamic mask-generator technique. *J Photochem Photobiol A Chem* 1997; 107(1–3): 275–81.
- [192] Lambert PM, Campagne III EA, Williams CB. Design considerations for mask projection microstereolithography systems. In: *Proceedings of the 24th International Solid Freeform Fabrication Symposium—An Additive Manufacturing Conference*; 2013 Aug 12–14; Austin, TX, USA; 2013. p. 111–30.
- [193] Farkas B, Romano I, Ceseracciu L, Diaspro A, Brandi F, Beke S. Four-order stiffness variation of laser-fabricated photopolymer biodegradable scaffolds by laser parameter modulation. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2015;55:14–21.
- [194] De Hazan Y, Heinecke J, Weber A, Graule T. High solids loading ceramic colloidal dispersions in UV curable media via comb-polyelectrolyte surfactants. *J Colloid Interface Sci* 2009;337(1):66–74.
- [195] Lee JW, Lee IH, Cho DW. Development of micro-stereolithography technology using metal powder. *Microelectron Eng* 2006;83(4–9):1253–6.
- [196] Morris C, Bekker L, Haberman MR, Seepersad CC. Design exploration of reliably manufacturable materials and structures with applications to negative stiffness metamaterials and microstereolithography. *J Mech Des* 2018;140(11):111415.
- [197] Lee MP, Cooper GJT, Hinkley T, Gibson GM, Padgett MJ, Cronin L. Development of a 3D printer using scanning projection stereolithography. *Sci Rep* 2015;5(1):9875.
- [198] Cullen AT, Price AD. Digital light processing for the fabrication of 3D intrinsically conductive polymer structures. *Synth Met* 2018;235:34–41.
- [199] Ibrahim R, Raman I, Ramlee MHH, Mohamed MAS, Ibrahim M, Saidin W. Evaluation on the photoabsorber composition effect in projection microstereolithography. *Appl Mech Mater* 2012;159:109–14.
- [200] Raman R, Bhaduri B, Mir M, Shkumatov A, Lee MK, Popescu G, et al. Highresolution projection microstereolithography for patterning of neovasculature. *Adv Healthc Mater* 2016;5(5):610–9.
- [201] Cui J, Wang J, Weibel JA, Pan L. A compliant microstructured thermal interface material for dry and pluggable interfaces. *Int J Heat Mass Transf* 2019;131: 1075–82.
- [202] Park IB, Ha YM, Lee SH. Cross-section segmentation for improving the shape accuracy of microstructure array in projection microstereolithography. *Int J Adv Manuf Technol* 2010;46(1–4):151–61.
- [203] Zheng X, Smith W, Jackson J, Moran B, Cui H, Chen D, et al. Multiscale metallic metamaterials. *Nat Mater* 2016; 15(10): 1100–6. Corrected in: *Nat Mater* 2017;16(4):497.
- [204] Han D, Yang C, Fang NX, Lee H. Rapid multi-material 3D printing with projection micro-stereolithography using dynamic fluidic control. *Addit Manuf* 2019;27:606–15.
- [205] Khatri B, Frey M, Raouf-Fahmy A, Scharla MV, Hanemann T. Development of a multi-material stereolithography 3D printing device. *Micromachines* 2020; 11(5):532.
- [206] Wang Q, Jackson JA, Ge Q, Hopkins JB, Spadaccini CM, Fang NX. Lightweight mechanical metamaterials with tunable negative thermal expansion. *Phys Rev Lett* 2016;117(17):175901.
- [207] Maruo S, Fourkas JT. Recent progress in multiphoton microfabrication. *Laser Photonics Rev* 2008;2(1–2):100–11.
- [208] von Freymann G, Ledermann A, Thiel M, Staude I, Essig S, Busch K, et al. Three-dimensional nanostructures for photonics. *Adv Funct Mater* 2010;20(7): 1038–52.
- [209] Do MT, Nguyen TTN, Li Q, Benisty H, Ledoux-Rak I, Lai ND. Submicrometer 3D structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing. *Opt Express* 2013;21(18):20964–73.
- [210] Qin XH, Torgersen J, Saf R, Mühleder S, Pucher N, Ligon SC, et al. Threedimensional microfabrication of protein hydrogels via two-photon-excited thiol-vinyl ester photopolymerization. *J Polym Sci A Polym Chem* 2013;51(22):4799–810.
- [211] Kunwar P, Soman P. Direct laser writing of fluorescent silver nanoclusters: a review of methods and applications. *ACS Appl Nano Mater* 2020;3(8):7325–42.
- [212] Phillips D, Simpson S, Hanna S. Optomechanical microtools and shapeinduced forces. In: Glückstad J, Palima D, editors. *Light robotics: structuremediated nanobiophotonics*. Amsterdam: Elsevier; 2017. p. 65–98.
- [213] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy. *Opt Mater Express* 2011; 1(4): 614–24.
- [214] Charipar NA, Charipar KM, Kim H, Kirleis MA, Auyeung RCY, Smith AT. Laser processing of 2D and 3D metamaterial structures. In: Xu X, Hennig G, Nakata Y, Roth SW, editors. *Proceedings Volume 8607, laser applications in microelectronic and optoelectronic manufacturing*; 2013 Feb 2–7; San Francisco, CA, USA; 2013. p. 86070T.
- [215] Rill MS, Plet C, Thiel M, Staude I, von Freymann G, Linden S, et al. Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition. *Nat Mater* 2008;7(7):543–6.
- [216] Fanyaeu I, Mizeikis V. Realisation of 3D metamaterial perfect absorber structures by direct laser writing. In: von Freymann G, Schoenfeld WV, Rumpf RC, editors. *Proceedings Volume 10115, advanced fabrication technologies for micro/nano optics and photonics X*; 2017 Jan 28–Feb 2; San Francisco, CA, USA; 2017. p. 101150X.
- [217] Debnath S, Zhang X, Guney DO, Soukoulis CM. Two-dimensionally isotropic optical metamaterial feasible for stimulated emission depletion microscopy inspired direct laser writing. In: *Proceedings of the 2013 7th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics*; 2013 Sep 16–21; Talence, France. Piscataway: IEEE; 2013. p. 427–9.
- [218] Deubel M, von Freymann G, Wegener M, Pereira S, Busch K, Soukoulis CM. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nat Mater* 2004;3(7):444–7.
- [219] Rill MS, Krieger CE, Thiel M, von Freymann G, Linden S, Wegener M. Negative-index bianisotropic photonic metamaterial fabricated by direct laser writing and silver shadow evaporation. *Opt Lett* 2009;34(1):19–21.
- [220] Kumar R, Joanni E, Savu R, Pereira MS, Singh RK, Constantino CJL, et al. Fabrication and electrochemical evaluation of micro-supercapacitors prepared by direct laser writing on free-standing graphite oxide paper. *Energy* 2019;179: 676–84.
- [221] Hengsbach S, Lantada AD. Direct laser writing of auxetic structures: present capabilities and challenges. *Smart Mater Struct* 2014;23(8):085033.
- [222] Berwind MF, Kamas A, Eberl C. A hierarchical programmable mechanical metamaterial unit cell showing metastable shape memory. *Adv Eng Mater* 2018; 20(11):1800771.
- [223] Bückmann T, Stenger N, Kadic M, Kaschke J, Frölich A, Kennerknecht T, et al. Tailored 3D mechanical metamaterials made by dip-in direct-laser-writing optical lithography. *Adv Mater* 2012;24(20):2710–4.
- [224] Jin D, Chen Q, Huang TY, Huang J, Zhang L, Duan H. Four-dimensional direct laser writing of reconfigurable compound micromachines. *Mater Today* 2020; 32:19–25.
- [225] Klein F, Striebel T, Fischer J, Jiang Z, Franz CM, von Freymann G, et al. Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements. *Adv Mater* 2010;22(8):868–71.
- [226] Mao M, He J, Li X, Zhang B, Lei Q, Liu Y, et al. The emerging frontiers and applications of high-resolution 3D printing. *Micromachines* 2017;8(4):113.
- [227] Whitesides GM, Grzybowski B. Self-assembly at all scales. *Science* 2002; 295(5564):2418–21.
- [228] Li L, Sun R, Zheng R. Tunable morphology and functionality of multicomponent self-assembly: a review. *Mater Des* 2021;197:109209.
- [229] Cummins C, Lundy R, Walsh JJ, Ponsinet V, Fleury G, Morris MA. Enabling future nanomanufacturing through block copolymer self-assembly: a review. *Nano Today* 2020;35:100936.
- [230] Feng H, Lu X, Wang W, Kang NG, Mays JW. Block copolymers: synthesis, selfassembly, and applications. *Polymers* 2017;9(10):494.
- [231] Riess G. Micellization of block copolymers. *Prog Polym Sci* 2003; 28(7): 1107–70.
- [232] Lee PC, Wang CC, Chen CY. Synthesizing isoprene and methyl methacrylate triblock copolymers using peculiar living free radical polymerization with difunctional t-BuLi initiator. *Polymer* 2020;210:123028.
- [233] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog Polym Sci* 2006;31(12): 1068–132.
- [234] Zhang H, Hong K, Mays JW. Synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate by conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids. *Macromolecules* 2002;35(15):5738–41.
- [235] Ross CA, Berggren KK, Cheng JY, Jung YS, Chang JB. Three-dimensional nanofabrication by block copolymer self-assembly. *Adv Mater* 2014; 26(25): 4386–96.
- [236] Bates FS. Polymer–polymer phase behavior. *Science* 1991;251(4996):898–905.
- [237] Matsen MW, Schick M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys Rev Lett* 1994;72(16):2660–3.
- [238] Mai Y, Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers. *Chem Soc Rev* 2012; 41(18):5969–85.
- [239] Lynd NA, Meuler AJ, Hillmyer MA. Polydispersity and block copolymer selfassembly. *Prog Polym Sci* 2008;33(9):875–93.
- [240] Robbins SW, Beaucage PA, Sai H, Tan KW, Werner JG, Sethna JP, et al. Block

- copolymer self-assembly-directed synthesis of mesoporous gyroidal superconductors. *Sci Adv* 2016;2(1):1501119.
- [241] Khaderi SN, Scherer MRJ, Hall CE, Steiner U, Ramamurty U, Fleck NA, et al. The indentation response of Nickel nano double gyroid lattices. *Extreme Mech Lett* 2017;10:15–23.
- [242] Erlebacher J, Aziz MJ, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* 2001;410(6827):450–3.
- [243] Gan YX, Zhang Y, Gan JB. Nanoporous metals processed by dealloying and their applications. *AIMS Mater Sci* 2018;5(6):1141–83.
- [244] Tsujioka N, Ishizuka N, Tanaka N, Kubo T, Hosoya K. Well-controlled 3D skeletal epoxy-based monoliths obtained by polymerization induced phase separation. *J Polym Sci A Polym Chem* 2008;46(10):3272–81.
- [245] Zhou N, Bates FS, Lodge TP. Mesoporous membrane templated by a polymeric bicontinuous microemulsion. *Nano Lett* 2006;6(10):2354–7.
- [246] Hodge AM, Biener J, Hayes JR, Bythrow PM, Volkert CA, Hamza AV. Scaling equation for yield strength of nanoporous open-cell foams. *Acta Mater* 2007; 55(4):1343–9.
- [247] Fujita T, Guan P, McKenna K, Lang X, Hirata A, Zhang L, et al. Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nat Mater* 2012;11(9):775–80.
- [248] El Mel AA, Boukli-Hacene F, Molina-Luna L, Bouts N, Chauvin A, Thiry D, et al. Unusual dealloying effect in gold/copper alloy thin films: the role of defects and column boundaries in the formation of nanoporous gold. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(4):2310–21.
- [249] Huang H. Spinodal decomposition underlies evolution of nanoporosity in dealloying. *MRS Bull* 2001;26(6):431–2.
- [250] Lee MN, Mohraz A. Hierarchically porous silver monoliths from colloidal bicontinuous interfacially jammed emulsion gels. *J Am Chem Soc* 2011; 133(18):6945–7.
- [251] Mohraz A, Thorson TJ. Post-processing Bijels for applications. In: Clegg PS, editor. *Bijels: bicontinuous particle-stabilized emulsions*. London: The Royal Society of Chemistry; 2020. p. 34–60.
- [252] Wu Q, Vaziri A, Asl ME, Ghosh R, Gao Y, Wei X, et al. Lattice materials with pyramidal hierarchy: systematic analysis and three dimensional failure mechanism maps. *J Mech Phys Solids* 2019;125:112–44.
- [253] Meza LR, Zelhofer AJ, Clarke N, Mateos AJ, Kochmann DM, Greer JR. Resilient 3D hierarchical architected metamaterials. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015;112(37):11502–7.
- [254] Huang X, Yang J, Bai L, Wang X, Ren X. Theoretical solutions for auxetic laminated beam subjected to a sudden load. *Structures* 2020;28:57–68.
- [255] Hawreliak JA, Lind J, Maddox B, Barham M, Messner M, Barton N, et al. Dynamic behavior of engineered lattice materials. *Sci Rep* 2016;6(1):28094.
- [256] Momeni F, Hassani N, SMM, Liu X, Ni J. A review of 4D printing. *Mater Des* 2017;122:42–79.
- [257] Boley JW, van Rees WM, Lissandrello C, Horenstein MN, Truby RL, Kotikian A, et al. Shape-shifting structured lattices via multimaterial 4D printing. *Proc Natl Acad Sci USA* 2019;116(42):20856–62.
- [258] Bessa MA, Glowacki P, Houlder M. Bayesian machine learning in metamaterial design: fragile becomes supercompressible. *Adv Mater* 2019;31(48):1904845.
- [259] Le QV, Ranzato MA, Monga R, Devin M, Chen K, Corrado GS, et al. Building high-level features using large scale unsupervised learning. In: *Proceedings of the 29th International Conference on Machine Learning*; 2012 Jun 26–Jul 1; Edinburgh, Scotland; 2012. p. 81–8.
- [260] Litjens G, Kooi T, Bejnordi BE, Setio AAA, Ciompi F, Ghafoorian M, et al. A survey on deep learning in medical image analysis. *Med Image Anal* 2017;42: 60–88.
- [261] Deng L, Li J, Huang JT, Yao K, Yu D, Seide F, et al. Recent advances in deep learning for speech recognition at Microsoft. In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing*; 2013 May 26–31; Vancouver, BC, Canada; 2013. p. 8604–8.
- [262] Hanakata PZ, Cubuk ED, Campbell DK, Park HS. Accelerated search and design of stretchable graphene kirigami using machine learning. *Phys Rev Lett* 2018;121(25):255304.
- [263] Gu GX, Chen CT, Richmond DJ, Buehler MJ. Bioinspired hierarchical composite design using machine learning: simulation, additive manufacturing, and experiment. *Mater Horiz* 2018;5(5):939–45.
- [264] Liu F, Jiang X, Wang X, Wang L. Machine learning-based design and optimization of curved beams for multistable structures and metamaterials. *Extreme Mech Lett* 2020;41:101002.