

## 多孔氧化物陶瓷的研究进展\*

孙富升, 李嘉, 张宗见, 徐涛

(济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

**摘要:**综述了多孔氧化物陶瓷的研究进展,阐述了生物模板法在制备多孔陶瓷方面的应用前景,指出制备多孔陶瓷的发展方向是进一步对模板进行精确控制,采取更加先进的工艺,制备出性能优异的多孔纳米氧化物陶瓷。

**关键词:**模板法; 多孔氧化物材料; 制备; 纳米

**中图分类号:** TB321

**文献标识码:** A

### 1 多孔氧化物陶瓷

多孔氧化物陶瓷主要是指介孔材料,介孔材料是具有孔径 $2\sim 50\text{ nm}$ 的多孔状材料。介孔材料作为一种介孔相有序排列的纳米结构材料,在分离提纯、催化、传感器、生物材料、环境能源、信息通信等领域具有广泛的应用和潜在的用途<sup>[1]</sup>。同时以有序介孔材料为模板制备金属纳米线/丝、纳米管等,又为其开辟了新的应用领域。虽然介孔材料从首次报道合成至今仅有十几年的历史,但介孔材料在未来的社会发展及日常生活中将会扮演重要的角色已经成为共识,合成介孔材料的模板也越来越受到人们的关注。

介孔材料的制备研究在近几年得到了很大的发展,已从最初的介孔硅材料发展到其他金属陶瓷及复合型陶瓷介孔材料,对其合成理论的研究正走向系统化、理论化并逐渐趋于成熟。目前,人们不但已经基本实现了对孔径、孔型的控制,而且各种大的块状介孔材料也被合成出来。接下来的任务是进一步研究介孔材料的结构与性能的关系,以及不同介孔材料的特殊性能,从而把介孔材料作为一种功能型器件运用于具体场合。这方面的研究一旦突破,将会

产生不可估量的影响<sup>[2-3]</sup>。

介孔结构的影响因素包括表面活性剂的分子堆积参数、反应温度、反应物的配比和pH等<sup>[4]</sup>。目前,介孔陶瓷材料的制备方法主要有:共沉淀法、金属醇盐法、溶胶-凝胶法、室温/低热固-固反应法、生物模板法等。其中的生物模板法是新近发展起来的一种方法,它是借用生物模板的天然结构来制备陶瓷材料的,与其他方法相比具有易操作、工艺简便、环保等优势。

生物形态陶瓷材料多被用于催化剂材料。影响催化剂活性的主要因素有晶粒大小、催化剂分散的均匀程度和比表面积。通过模板法制备的陶瓷材料具有非常好的催化性能,这是因为它具有自支撑、多孔性、质量轻、热稳定性好、纳米尺度的催化剂能均匀地分散在模板表面或内部等优点。

### 2 生物模板法制备多孔陶瓷

借助生物模板制备出结构与形态有序的无机材料,是一种生物模拟材料的合成方法<sup>[5-6]</sup>。模板控制合成纳米材料是以具有纳米结构、形状容易控制的材料作为模板,通过物理、化学或生物的方法以模板约束纳米材料的合成,在合成过程中控制纳米材料

收稿日期:2010-09-15

\* 基金项目:山东省自然科学基金(ZR2009FM068)

作者简介:孙富升(1984—),男,山东沂南人,硕士研究生。

的尺寸、形貌、结构、取向和位置等要素,从而得到具有预期结构和性能的纳米材料<sup>[7]</sup>。

生物模板法是由仿生学演化而来的,近年来,随着相关学科的发展及现代技术尤其是微观技术的进步,作为材料学、分子生物学、生物化学、物理及其他学科的多学科交叉领域,仿生材料学的研究取得了很大进展,其研究成果受到了广泛的关注。应用仿生材料学制备的多孔陶瓷功能材料,因其优异的性能被广泛应用于冶金、化工、环保、能源、食品、制药、生物等多个领域作为过滤、分离、布气、吸音、隔热、化工填料、生物陶瓷和催化剂载体等材料<sup>[8-10]</sup>。模板的脱除方式一般有溶剂萃取和高温煅烧两种方法。

图1为几种多孔陶瓷的SEM图。图1(a)是以海绵作模板所制备的开放单元的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的微观形

貌<sup>[11]</sup>。这种陶瓷材料的韧性较高,克服了陶瓷材料脆性大、易断裂的弱点,为后续的研究工作提供了很多有价值的经验。

P Colombo 等人<sup>[12]</sup>在2002年用聚合物海绵合成了多孔蜂窝状陶瓷材料,热解有机模板后得到如图1(b)所示的产物,由图1(b)可见,由于高温分解,产物表面有较明显的缺陷。E Vogli 等人<sup>[13]</sup>在2002年以木材作模板,制备出生物形态的氧化硅材料,其横断面形貌如图1(c)所示。由图1(c)可见,材料的微孔孔径达 $20\text{ }\mu\text{m}$ ,木材形貌保持完好,与采用传统方法制备的氧化硅相比,其力学性能有很大的提高。

B Ben-Nissan<sup>[14]</sup>以海洋生物珊瑚为模板制备了大孔径羟基磷灰石,其微观形貌如图1(d)所示。由图1(d)可见,产物仍保持了珊瑚的原貌。

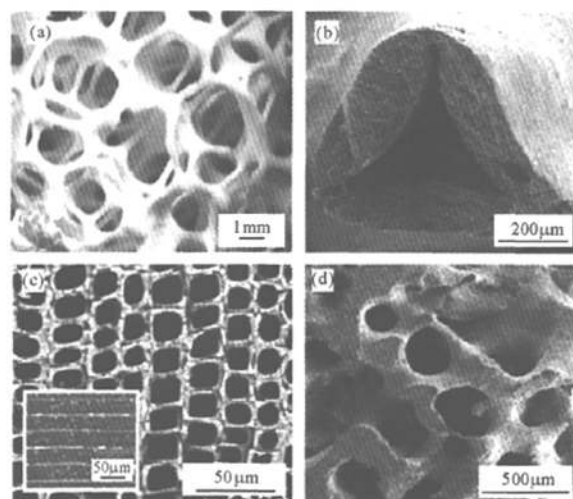


图1 国外研究者制备的多孔陶瓷的SEM图

Fig. 1 SEM images of porous ceramics from foreign researchers

生物大分子具有单分散性尺寸分布和独特的链结构,这使得合成更多具有新奇独特的孔结构的有序介孔材料成为可能。目前,以生物大分子作为模板来制备介孔材料的研究还仅仅停留在利用生物模板合成介孔结构的阶段上,而对于生物模板形成介孔结构的机理及如何通过对合成条件的控制来控制介孔的孔径及分布,从而使其趋于有序的研究还很少,随着对分子自组装及生物矿化等生命过程研究的深入,随着生物大分子的传输、催化等一系列问题的解决,生物大分子模板必将在介孔材料的合成领域得

到更广泛的应用<sup>[15]</sup>。

### 3 存在问题

采用生物模板法制备多孔氧化物存在的主要问题有:

(1)未对生物模板进行预处理。之前的研究大都采用浸渍-煅烧两步法来完成目标材料的制备,技术路线比较单一。用未经处理的模板制得的陶瓷在微观结构上和性能上会受到模板本身的限

制,而将模板处理后可制得结构和性能更加优异的目标材料。

(2)多孔复合陶瓷材料的制备.现在的多孔陶瓷多为单一的氧化物,而采用两种或多种材料复合在一起制备的陶瓷材料可以互相弥补缺陷,提高目标材料的性能,得到性能更加优异的多孔陶瓷材料。

(3)制备机理尚待进一步研究.模板法制备生物形态陶瓷的研究刚刚起步,目前的研究工作主要集中在它的制备工艺和基本性能表征方面,而对于产物形成机理的研究较少,其热解过程及分子变化的研究还有待深入。

## 4 结 语

模板法制备多孔陶瓷现已成为新材料研究的热点,如何选取更好的模板,采用更加先进的工艺,是能否得到更加精细、形状可控的氧化物陶瓷的关键.运用生物材料作为模板合成形貌可控、结构特殊且具有独特性质的陶瓷材料成为材料研究者的工作方向.生物模板法是国际上近年来发展起来的制备纳米材料的一种新技术.该技术利用生物天然的纳米结构作为模板,引入目标金属粒子,制备分散性较好的纳米材料.运用生物模板法转录生物结构中的多层次分级多孔结构形成的目标材料,在化学催化、吸附分离上表现出了诱人的前景。

虽然模板法制备多孔陶瓷还存在的一些问题,但是研究者正在不断努力,探求新工艺、新方法,以期制备出符合实际需求的多孔陶瓷功能材料。

### 参考文献:

- [1] 王作山.模板介入法制备纳米氧化铝及其应用研究[D].太原:华北工学院,2004.
- [2] 刘超.模板法制备长程有序层状羟基磷灰石及其海藻酸盐复合微球的研究[D].天津:天津大学,2004.
- [3] 张颖.纳米结构型有机/无机复合微球的微凝胶模板法制备研究[D].西安:陕西师范大学,2004.
- [4] 李斌,王剑华,郭玉忠,等.表面活性剂模板法制备介孔材料[J].材料导报,2006,20(专辑Ⅷ):36-39.
- [5] 蔡国斌,万勇,俞书宏.受生物启发模拟合成生物矿物材料及其机理研究进展[J].无机化学学报,2008,24(5):673-683.
- [6] 李艳华,曾冬铭,黄可龙.有序大孔材料的制备及其应用[J].化工进展,2008,20(2/3):245-252.
- [7] 李世荣,杨嘉谟.棉纤维溶液的制备及其衍生物的反应活性[J].胶体与聚合物,1999,17(4):15-17.
- [8] 蔡宁,马荣,乔冠军.木材陶瓷化反应机理的研究[J].无机材料学报,2001,16(4):763-768.
- [9] 张明华,赵文静.浅谈木材陶瓷材料的复合机理[J].吉林建材,2000,3.
- [10] KASAI K, SHIBATA K, SAITO K, et al. Humidity sensor characteristics of woodceramics[J]. Porous Mat, 1997, 4(4):277-280.
- [11] INNOCENTINI M D M, SEPULVEDA P, SALVINI V R, et al. Permeability and structure of cellular ceramics: A comparison between two preparation techniques[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(12): 3349-3352.
- [12] COLOMBO P, HELLMANN J R. Ceramic foams from preceramic polymers [J]. Mater Res Innovations, 2002, 6(5-6):260-272.
- [13] VOGLI E, SIEBER H, GREIL P. Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14-15):2663-2668.
- [14] Ben-Nissan B. Natural bioceramics: From coral to bone and beyond[J]. Curr Opinion Solid State Mater Sci, 2003, 7(4-5):283-288.
- [15] WANG Qing, JIN Guo-qiang, WANG Dong-hua, et al. Biomorphic porous silicon carbide prepared from carbonized millet[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 459:1-6.

## Research developments of porous oxide ceramics

SUN Fu-sheng, LI Jia, ZHANG Zong-jian, XU Tao

(School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** The research development of porous oxide ceramics is reviewed and the potential application of bio-template in preparing porous ceramics is elaborated in this paper. It is pointed out that the future research direction is to further precisely control the template to produce nano-porous oxide ceramics with excellent performance with the help of more advanced technology.

**Key words:** template; porous oxide ceramics; preparation; nano