

# 生物模板法制备木材陶瓷<sup>\*</sup>

罗 民<sup>1\*\*</sup> 高积强<sup>2</sup> 乔冠军<sup>2</sup> 金志浩<sup>2</sup>

(1. 宁夏大学 化学化工学院 银川 750021; 2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

**摘 要** 生物模板法是一种制备具有生物形貌特点的结构和功能材料的新方法。由于木材组织结构方面的独特性,制备多级孔结构的木材生态陶瓷在探索特殊微观结构和性能之间的关系方面有着重大的意义。本文总结了生物模板法制备木材陶瓷技术的发展现状,指出了各种工艺的优缺点,着重介绍了木材陶瓷的发展历史、制备方法、机理和性能,概述了木材生态陶瓷在骨移植材料和催化材料方面的应用和发展前景。

**关键词** 生物模板法 生态陶瓷 制备工艺 木材陶瓷及其制品 骨移植材料 催化材料

**中图分类号**: TM285; TB383 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)06-0989-12

## Synthesis of Wood-Derived Ceramics from Biological Templates

Luo Min<sup>1\*\*</sup> Gao Jiqiang<sup>2</sup> Qiao Guanjun<sup>2</sup> Jin Zhihao<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract** Biotemplating as a new concept for preparation of biomorphic ceramic composite materials is described. The approaches to convert the native biopolymeric materials into ceramic products include: (i) pyrolytic decomposition resulting in a porous carbon replica; (ii) infiltration of biocarbon template with gaseous or liquid precursors and subsequent to form non-oxide as well as oxide ceramic via reactive or molding techniques. The recent progress in the synthesis of wood-derived ceramics from natural templates is summarized. Emphasis is given to the history, preparation methods, mechanism and properties of wood-derived ceramics. Wood and wood-based products such as filter paper, cardboard, wood-based fiberboards can be used as biotemplates to fabricate biomorphic porous ceramics with varied component of carbide, oxide, nitride or composites and different microstructure such as fibrilla macroscopic structure, laminated ceramics, complex micro-/macrostructure, which might be suitable for technical application such as filters, catalysis carriers and biomedical materials. Besides wood-derived ceramics, other biomorphic ceramics derived from various natural templates are also introduced in brief. Finally, directions to future investigations on wood-derived ceramics are proposed.

**Key words** biotemplating; biomorphic ceramics; preparation processing; wood derived materials; bone-implant materials; catalysis carriers

近年来,随着多学科研究领域的拓展,生物学和材料化学开始相互交融渗透。仿生材料化学(bio-inspired materials chemistry)的概念逐渐深入人心,生物学的概念、机理、功能、设计特点逐渐融入新一代

的结构和功能材料与器件的设计制造中<sup>[1]</sup>。尽可能地采用天然可再生资源是生态设计的基本原则之一。天然可再生资源是指在自然条件下,通过生物过程作用而形成的天然生物材料,主要包括天然纤

收稿: 2007 年 8 月, 收修改稿: 2007 年 8 月

\*973 前期研究专项项目 (No. 2007CB216400, 2008CB617613)、教育部科学技术研究重点项目 (203143) 和宁夏高等学校科研项目 (2007) 资助

\*\*通讯联系人 e-mail: luominjy@nxu.edu.cn

维(如木材、竹藤、棉麻)、结构蛋白(如胶原纤维、蚕丝、毛发)和生物矿物(如骨、牙、贝壳)等。天然生物材料来源于自然,产量丰富而普遍,是人类初期使用的基本材料。随着现代科学技术的发展,对材料的性能要求越来越高,天然生物材料逐渐为新兴人工材料所取代。但天然生物材料在长期的进化过程中形成了自然界一些最合理的结构形态,可为材料学家所借鉴<sup>[2-4]</sup>。近来,为了实现初步复制天然生物材料的精细结构,用天然材料为模板或模拟天然材料形成的工艺过程,来仿生制备遗传其组织特点的无机、无机-有机复合材料是当前一大研究热点。这一研究催生了生物模拟制备技术的发展,为最终理解天然材料形成的机理和特殊的微观结构与性能之间的关系奠定了广泛的理论和实验基础。

## 1 木材陶瓷的发展历史

近年来,人们对通过生物有机材料如木材<sup>[5]</sup>、竹子<sup>[6]</sup>、滤纸<sup>[7]</sup>、纤维素<sup>[8]</sup>等生物模板的转化来制造多孔陶瓷的技术备感兴趣。其中,利用木材作为模板制备陶瓷材料受到了特别的关注,因为木材种类成千上万,结构又各不相同,资源非常丰富,并且可再生。木材具有单向排列的管胞结构(孔结构),其纤维组织从纳米量级的细胞壁膜结构到微米量级的管胞组织,再到毫米量级的年轮,形成了独特的多层次、管胞结构、纤维状和各向异性等生物结构特点<sup>[9]</sup>。木材陶瓷化是制备具有特殊显微结构多孔陶瓷非常有意义的方法,这种结构是其他方法所不可能制成的。因为,传统的挤出技术仅能制出孔径下限为 1mm 的孔结构。而用木材模板可以制备出孔径在 10—300 $\mu\text{m}$ 、孔隙率在 25%—95% 的多孔陶瓷<sup>[10]</sup>。

木材陶瓷的发展经历了几个阶段。早在 20 世纪 90 年代,日本的冈部敏弘和斋藤幸司就提出了木材陶瓷的概念。木材陶瓷是由浸渍了热固性树脂(主要是酚醛树脂)或液化木质纤维的木材或木质材料经固化、高温炭化制成的新型多孔炭素材料<sup>[11-13]</sup>。通过对木材陶瓷各种物理性能的研究,如表面积<sup>[14]</sup>、阻尼性能<sup>[15,16]</sup>、电性能<sup>[17]</sup>、力学性能<sup>[18]</sup>、摩擦性能<sup>[19,20]</sup>、气体吸附性能<sup>[21,22]</sup>、热容性能<sup>[23]</sup>、远红外发射性能<sup>[24]</sup>,表明木材陶瓷具有质轻、多孔性、比强度高、高比表面积、良好的电学和磁学性能、抗热冲击强、耐磨、耐腐蚀、膨胀系数小等优异性能,而且是一种环境友好型陶瓷材料,因而在结构材料、电磁屏蔽材料、摩擦材料、催化材料、湿度传感材料、过

滤吸附材料、阻尼材料和隔热材料等许多领域具有广阔的应用前景<sup>[25]</sup>。

自从 Byrne 等<sup>[26]</sup>的工作开始,利用碳模板制备 SiC 基多孔陶瓷被科学家广泛重视和研究。Geril 等在德国开展了液相浸渗反应法制备 SiC 基多孔陶瓷的研究<sup>[27-29]</sup>。随后,欧美的科学家系统地研究了 Si/SiC 复相生态陶瓷的各种结构和功能特性,诸如硬度<sup>[30]</sup>、线膨胀系数<sup>[31]</sup>、高温热电性能<sup>[32]</sup>、热性能和电性能<sup>[33,34]</sup>、力学性能<sup>[35]</sup>等。Hoppe 等<sup>[36-38]</sup>提出了对生态多孔陶瓷的微观拓扑结构和形状进行力学性能优化设计的方法。张荻教授的团队利用木材陶瓷的多孔性,将熔融的金属或合金注入其中得到 C/金属复合材料<sup>[39-41]</sup>,制备出木材陶瓷/金属网络互穿结构复合材料,其相对密度和力学性能比木材陶瓷有大幅度提高,耐久性和尺寸稳定性也有明显改善。为了充分利用木材的分级多孔结构,张荻等以木材和棉花为模板,水热浸渍金属硝酸盐或金属氯化物制备了一系列的氧化物陶瓷,并将金属纳米颗粒组装到多孔陶瓷的纳米孔道中,展示了这些材料在电、磁、光学、催化方面的应用潜力<sup>[42-50]</sup>。金志浩教授的团队系统研究了各种木粉、木材、复合密度板、纸张转化为 SiC 生态陶瓷的工艺过程,并研究了液相渗硅工艺的显微结构演化规律和反应机理<sup>[51-54]</sup>。钱军民等研究了利用液相渗硅、气相渗硅、溶胶浸渍等方法制备碳化硅的工艺过程<sup>[55-64]</sup>,并将木材陶瓷的应用拓展到生物传感电极上<sup>[65]</sup>。侯广亚等考查了液相渗硅工艺中 Si/C、反应时间、排硅时间等工艺参数对制备多孔 Si-SiC 陶瓷的力学性能的影响<sup>[66,67]</sup>,并研究了多孔 Si-SiC 陶瓷作为骨移植材料的可能性。罗民等<sup>[68,69]</sup>研究了多种生态氮化物陶瓷的制备方法,为木材氮化物的制备做了一些基础工作。

## 2 木材陶瓷的制备方法

在模板法制备多孔陶瓷的方法中,以木材为模板制备多孔碳化物、氧化物和氮化物及其复合陶瓷是一种新颖的方法(表 1)。其目的在于进一步提高木材陶瓷的力学性能和高温抗氧化能力,改善其力学性能的高度各向异性的性质,从而进一步扩大其应用范围。模板法制备生态陶瓷材料主要分为两步:(1)生物模板裂解成碳模板,(2)伴有化学反应的高温渗入过程<sup>[70]</sup>。生态木材陶瓷在其制备过程中最重要的步骤是模板结构的选择和碳模板的陶瓷化过程,其主要的制备方法有:熔融金属渗入法<sup>[28,71]</sup>、

溶胶-凝胶法<sup>[5,72-76]</sup>、有机硅聚合物前驱体法<sup>[77,78]</sup>、气相反应性渗入法<sup>[79-84]</sup>、水热晶化法<sup>[85-87]</sup>和生物矿化法<sup>[5,49,88]</sup>。图 1 说明了木材陶瓷的制备工艺路线。

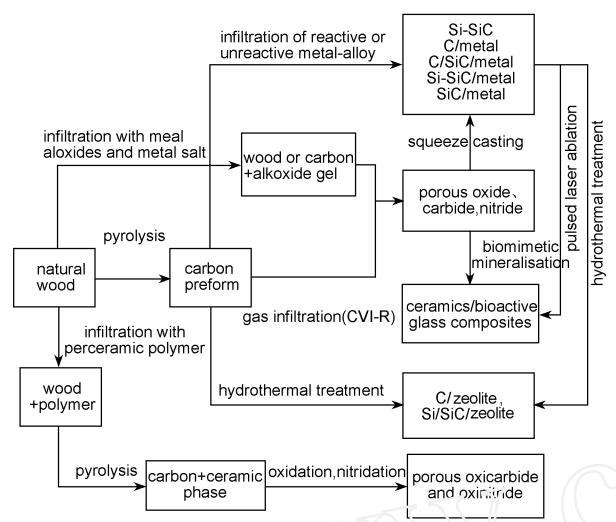


图 1 生态木材陶瓷的制备工艺路线图  
Fig. 1 Processing route to transform cellular wood structures into biomorphic composite ceramics

2.1 木材生物模板的热解过程

从木材的结构可知,木材纤维细胞壁中的纤维分子聚合成束状的微纤丝,在半结晶的微纤丝之间填充着非晶半纤维素和木质素。一个令人关注的问题是,当木材热解转化成碳模板时,是否能保持原始木材多层次的组织结构呢?在 298—1 673 K 研究软木的热解行为时发现<sup>[89]</sup>,在 80—620 K 形成各向同性、无定形的材料。微纤丝完全降解,由微纤丝和半纤维素、木质素之间的密度差异形成的各向异性基本消失。当木材的纳米复合结构完全分解后,随着芳香多核结构的形成,木炭开始形成。对应于木材的定向排列的多孔结构,形成了择优取向的石墨的片层结构(图 2)。在热解过程中,不同木材的失重在 70 %—80 %,收缩率在 20 %—40 %。尽管热解过程中发生很大的失重和体积收缩,但木材模板的微

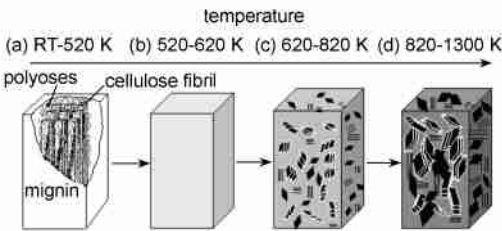
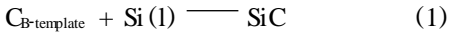


图 2 软木热解过程的不同阶段<sup>[89]</sup>  
Fig. 2 Proposed model of the individual stages during softwood pyrolysis<sup>[89]</sup>

观形貌完全可以保留下来。同时,对木材进行预处理,如浸渍树脂可以减小材料的各向异性和收缩率。

2.2 熔融金属渗入-反应法

通常,将木材生物模板转化成碳化物陶瓷主要分为两个过程:首先木质生物材料在惰性气氛下热解得到多孔碳模板;随后对多孔木质碳模板进行液相渗硅可以制成具有复杂结构的近净尺寸成形的 SiC 制品。利用液相 Si 向木炭中反应性渗入制备 Si/SiC 陶瓷的研究一直备受关注。它是一种制备 Si/SiC 材料比较经济的重要工艺路线之一,生成 Si/SiC 陶瓷复合材料<sup>[90]</sup>。这种渗入技术的特点在于适合制备近净尺寸的结构陶瓷复合材料<sup>[27]</sup>。Greil 等通过向木炭熔融渗 Si,形成 Si/SiC 复相陶瓷,当气孔率为 20 %—30 %时,弯曲强度可达 150—200 MPa。Qiao 等<sup>[52]</sup>利用松木为原料制成 Si/SiC 复合材料,其弯曲强度为 100—300 MPa,约为木炭的 10 倍。该技术的关键在于液相 Si 能否自发渗入木质模板从而形成木质陶瓷,这主要取决于液相 Si 在碳表面上的润湿角。当  $\theta \ll 90^\circ$  时, Si 自发润湿碳表面,从而自发渗入木质碳模板孔内,同时 Si 与接触到的 C 反应生成  $\beta$ -SiC 木质陶瓷。



Si 在木材陶瓷上润湿角  $\theta$  的大小主要取决于碳的表面结构,通常碳结晶度的增加有利于 Si 自发渗入。在 1 450 ℃ 时, Si 在石墨面上的  $\theta$  小于  $10^\circ$ , 根据  $d_{max} = 4 \cos \theta / gh$  可以计算熔融 Si 能自发渗入的最大孔道直径。实验表明,渗硅后直径在 30 μm 以下的孔道完全充满了熔融 Si,稍大的孔道则保持开孔结构。由于碳模板的孔隙率很多,导致最终形成的 Si/SiC 复合材料中有大量的残余 Si 存在,限制了材料强度、高温力学性能和抗氧化性能的进一步提高(Si 的熔点在 1 410 ℃)。Zollfrank 等在利用该技术由榉木和松木木炭制备 Si/SiC 材料时发现,生成的 SiC 以微米级和纳米级颗粒两种形式存在,其中纳米 SiC 存在于粗 SiC 和剩余 C 的相界面处,并提出了 SiC 形成和生长的微观模型<sup>[131]</sup>。残余硅可以通过高温真空排硅或化学刻蚀得到单相、高气孔率的木材生物态 SiC 陶瓷。

利用木粉制备多孔 SiC 陶瓷是一种改善木材力学性能各向异性的有效方法。Qian 等<sup>[56]</sup>以椴木木粉、Si 粉和酚醛树脂为原料制成复合材料,经碳化和原位反应制成了宏孔 SiC 陶瓷,其气孔率超过 60 %,弯曲强度达到 40 MPa。Hofenauer 等<sup>[132]</sup>将榉木粉/酚

表 1 木材模板制备的各种生态陶瓷材料、性能和应用

Table 1 Examples ,properties and applications of biomorphous ceramics and ceramic composite materials

biomorph ceramics	composition	property	application
woodceramics	C/phenolic resin <sup>[14,91]</sup> , wood powder/phenolic resin <sup>[56,62,65]</sup>	good electrical property, electromagnetic performance, superior heat resistance, high specific surface area	polyelectrolyte-stabilized glucose biosensor <sup>[65]</sup>
biomorph carbides	SiC <sup>[58-60,63,92-98]</sup> , Si-SiC <sup>[28,99,100]</sup> , SiOC-C <sup>[77]</sup> , TiC <sup>[79,81,101]</sup> , SiC-C <sup>[75]</sup> , ZrC-C <sup>[75]</sup> , TiC/C <sup>[75,102-104]</sup>	excellent mechanical properties	concrete ceramic reinforcements, kiln furniture, high temperature, filters and catalyst support, ceramics tubes
biomorph nitrides	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[68,105]</sup> , TiN/C <sup>[69,106]</sup> , AlN/C <sup>[107]</sup>	highly porosity	light weight-porous ceramics, high-temperature heterogeneous catalysis
biomorph oxides	SiO <sub>2</sub> <sup>[5,49,108]</sup> , TiO <sub>2</sub> <sup>[72,109-111]</sup> , ZrO <sub>2</sub> <sup>[73,110,112]</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[44,82,110,112]</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag <sup>[48]</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[47]</sup> , NiO <sup>[50]</sup> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>[46]</sup> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[43]</sup> , SnO <sub>2</sub> <sup>[45]</sup> , ZnO <sup>[42]</sup> , Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> <sup>[113]</sup> , indium tin oxide (ITO) sheet <sup>[114]</sup>	hierarchically porous structure (micro-mesomacro)	catalyst support or catalyst, semiconductors, lasers, optoelectronic devices, sensors, light structured materials
ceramics/metal composites	Si-Mo-C <sup>[71]</sup> , C/Al <sup>[40,115-119]</sup> , C + SiC/Al <sup>[39,117]</sup> , Si-SiC/Al-Si <sup>[120]</sup> , SiC/Mg-Si-Al <sup>[121]</sup> , SiC-Al <sup>[122]</sup> , woodceramics/Al-Si <sup>[123]</sup> , woodceramics/ZK60A Mg <sup>[124]</sup>	excellent friction and wear properties	automotive components, tooling and wear components
ceramics/zeolite composites	Si-SiC-zeolite composites <sup>[86,125]</sup> , C-zeolite composite <sup>[87,126]</sup> , macroporous zeolites <sup>[85]</sup>	hierarchically (micro-macro) porous structure	catalyst and biocatalyst support structure, hot gas and liquid filter, high-temperature absorbers
ceramics/bioactive composites	glass calcium phosphate based composites <sup>[127]</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /apatite <sup>[128]</sup> , Si-SiC/bioactive glass <sup>[129,130]</sup>	good biocompatibility and mechanical properties	novel bone-implant materials

醛树脂粉复合材料碳化后进行熔融渗 Si 得到致密的 Si/SiC 复合材料。其中游离 Si 和 C 的含量分别为 11.8 % 和 1.3 %, 气孔率为 0.6 %, 弯曲强度为 404MPa。

由于在液相浸渍制得的生态 SiC 陶瓷中有 5 % 的残余碳, 影响了这种材料在氧化性环境中的使用。为了提高材料的强韧性, 可以利用木材陶瓷的多孔性, 将熔融的金属或合金注入其中得到陶瓷/金属复合材料。谢贤清等<sup>[123,124,133,134]</sup>采用真空/压力浸渍工艺向木材陶瓷中浸渍 Al 或 Mg 合金, 制备了木材陶瓷/金属网络互穿结构复合材料。其相对密度比木材陶瓷提高数倍, 各种性能如力学性能、硬度、导热性能、耐磨性、冲击韧性得到大幅度提高, 其机制主要是组成相的互锁和韧性相的桥接作用。Zollfrank 等<sup>[120]</sup>在生态 Si-SiC 陶瓷中注入 Al-Si 合金, 由于其独特的导热性和耐磨性, 可用作轴承材料、抗静电、导电和电磁屏蔽材料等。

Rambo 等<sup>[135]</sup>向多孔碳模板中熔融渗入 Ti-Cu 合金制备了 TiC/Ti-Cu 复合陶瓷, 其最终产物中包括 TiC<sub>x</sub> (x = 0.78)、Ti-Cu 和未反应的碳, 其中 TiC<sub>x</sub> 颗粒弥散在 Ti-Cu 基体材料中。Chakrabarti 等<sup>[71]</sup>通过向

木炭熔融渗入 Si-Mo 的低共熔合金 (90.4 % Si) 制备了 Si-Mo-C 陶瓷, 其密度达到 90 %, 其中包括 SiC、MoSi<sub>2</sub> 以及未完全反应的 Si 和残碳。由于形成了硅化物 (MoSi<sub>2</sub> 熔点为 2 020 °C), 提高了 Si-Mo-C 陶瓷的高温力学性能。这一技术可以推广到用 Si-Me (Me = Mo、Ta、Ti、Fe) 合金熔融渗入反应形成金属间化合物来改善材料的高温力学性能。液相熔融渗硅工艺的的优点是可以获得低密度的 Si/SiC 复合材料, 力学性能较好, 其缺点是不太容易获得纯的 SiC 陶瓷, 不能很好地保持木材的原始结构形貌, 且气孔率较低, 一般小于 30 %。

### 2.3 溶胶-凝胶浸渍反应法

这种方法主要是向木材或木炭中渗入金属醇盐或其溶胶、金属无机盐, 然后分别在不同的气氛 (空气、氩气、氮气气氛) 下烧结并最终转变成生物形态氧化物<sup>[50,72,73,109,110]</sup>、碳化物<sup>[75,95,103,104]</sup>和氮化物陶瓷<sup>[68,69]</sup>。Ota 等<sup>[109]</sup>利用真空浸渍工艺将四异丙醇钛渗入柏木中, 细胞中的四异丙醇钛经水解生成 TiO<sub>2</sub> 凝胶, 再在空气中高温煅烧制成了具有木材结构的 TiO<sub>2</sub> 陶瓷。他们进一步将四异丙醇钛换成 TEOS, 经

溶胶-凝胶反应在孔道中形成  $\text{SiO}_2$  凝胶,在  $\text{Ar}$  气氛中经1400 °C 高温处理,使  $\text{SiO}_2$  凝胶与碳反应,在细胞壁上形成管状  $\text{SiC}$  陶瓷。Herzog 等<sup>[93,95]</sup> 利用真空浸渍法向木炭中渗入  $\text{SiO}_2$  溶胶,经干燥、 $\text{Ar}$  气氛下碳热还原反应制成了具有木材形态的高气孔率多孔  $\text{SiC}$  陶瓷。Rambo 等用溶胶-凝胶法制备了碳化物陶瓷  $\text{SiC/C}$ 、 $\text{TiC/C}$ 、 $\text{ZrC/C}$ ,提出了计算碳模板孔隙率和最终反应产物组成的理论模型<sup>[75]</sup>。Rambo 指出溶胶浸渍法所得到的  $\text{SiC/C}$ 、 $\text{TiC/C}$ 、 $\text{ZrC/C}$  陶瓷可以作为模板继续浸渍金属,形成金属/陶瓷复合材料。Sun 等<sup>[103,104]</sup> 通过向松木、泡桐木炭中浸渍钛酸丁酯,在一定温度下分解为  $\text{TiO}_2$ ,再经高温处理使其与碳模板发生原位反应,制成了具有木材结构的多孔  $\text{TiC}$  陶瓷。Luo 等<sup>[68,69]</sup> 通过溶胶浸渍结合碳热还原氮化工艺制备了  $\text{TiN/C}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C}$  陶瓷。Wang 等<sup>[107]</sup> 以滤纸为生物模板,经表面溶胶-凝胶过程,制备了保留滤纸纤维形貌的  $\text{AlN/C}$  复合陶瓷。氮化物生态陶瓷的研究方兴未艾,对材料制备工艺和性能的研究有待于进一步发展。

范同祥等开发了一种木材直接浸渍金属硝酸盐的乙醇和水混合溶液的水热浸渍方法,得到了  $\text{ZnO}$ <sup>[42]</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>[50]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[43]</sup>、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )<sup>[46]</sup>、 $\text{SnO}_2$ <sup>[45,136]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[44]</sup>、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[47]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[49]</sup> 等一系列的氧化物生态陶瓷,与木炭-溶胶浸渍工艺不同的是,所制备的材料继承了木材的从纳米到微米的微观形貌,具有分级孔结构的特点。这些材料有望用于光学、电学、磁学领域。从经济和效率的角度考虑,溶胶-凝胶法以价廉的溶胶和碳模板为原料,具有工艺简单、制备条件温和、产物纯度高、均匀性好、碳热还原反应温度相对较低以及经济性好等优点,并且能很好地保持碳质材料的形貌和结构,但力学性能欠佳。这一方面由于浸渍过程效率不高,产物中经常有比较高的未反应的残余碳存在,另一方面是因为碳热还原反应释放出  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  气体,在孔壁形成很多微孔所致。

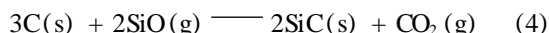
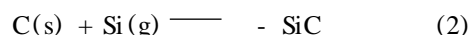
#### 2.4 有机聚合物先驱体法

近来,其他陶瓷先驱体聚合物(如聚硅烷、聚硅氧烷、聚硅碳烷)、陶瓷悬浮液被用来浸渍碳模板来合成各种碳化物多孔陶瓷。利用有机硅聚合物液相渗入木材对其主要成分进行化学改性并转变为陶瓷材料是一项新技术,可以制成复杂结构的近净尺寸成形的制品。Zollfrank 等将有机硅聚合物——聚甲基苯基乙烯基硅氧烷和聚甲基氢硅氧烷(PMHS)真

空浸渍松木中,经固化成为木材/聚硅氧烷杂化材料,惰性气氛中热解后,有机硅聚合物转变为无定形的  $\text{SiOC}$  相,得到轻质、微孔的  $\text{SiOC/C}$  陶瓷复合材料。由于 PMHS 中的  $\text{Si-H}$  基团会与木材中纤维素和木质素分子上的  $\text{OH}$  基团发生化学反应形成  $\text{SiO}$  酯键<sup>[77]</sup>,使木材和有机硅聚合物间的界面结合非常牢固,明显降低了热解过程中的收缩率和重量损失。Shin 等<sup>[137]</sup> 用滤纸浸渍有机钛聚合物 Tyzor-LA ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ ) 的水溶液,100 °C 干燥后形成滤纸/Tyzor-LA 的复合体,氩气中1500 °C 热解后转变为  $\text{TiC}$  陶瓷。

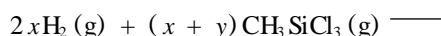
#### 2.5 气相金属先驱物渗入-反应法(CVFR)

迄今为止,人们已经利用气相金属或气相金属先驱物渗入-反应法制备了生态碳化物、氮化物、氧化物陶瓷材料。高气孔率单相  $\text{SiC}$  陶瓷可以通过将含  $\text{Si}$  的气相反应物如气相  $\text{Si}$ <sup>[83]</sup>、 $\text{SiO}$ <sup>[84]</sup> 或硅烷( $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_3\text{CSiCl}_3$  等)向木炭中反应性渗入制得。Vogli 等利用木炭与气相  $\text{Si}$ 、气相  $\text{SiO}$  发生反应制成了高气孔率的泡沫  $\text{SiC}$  陶瓷,其气孔率、比表面积分别为 71 %、 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$  和 78 %、 $16.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。木炭与气相  $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}$  反应如下:

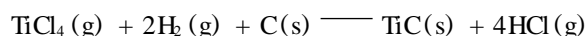


由于形成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ,气相  $\text{SiO}$  反应渗入制备的生态  $\text{SiC}$  有更高的气孔率和比表面积。Qian 等<sup>[60]</sup> 利用气相  $\text{Si}$  向木炭中的反应性渗入制成了近乎单相的多孔  $\text{SiC}$  陶瓷,其气孔率和弯曲强度分别为 50 % 和 50 MPa。

Popovska 等<sup>[79,81,138]</sup> 以纸为模板,用化学气相渗入和反应技术制备了高气孔率的生态碳化物和氧化物陶瓷,其生态碳化物的主要制备工艺是以甲基三氯硅烷( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ ) 为起始原料,通过 CVI 技术在生物碳纤维上沉积一层  $\text{Si-SiC}$ ,最后在1500 °C 以上  $\text{Si}$  和碳反应生成  $\text{SiC}$ ,其主要化学反应如下:



Popovska 等进一步在1200 °C 用  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$  化学气相渗入碳模板反应(CVFR)制备了力学性能稳定、高气孔率的生态  $\text{TiC}$  和  $\text{TiO}_2$  陶瓷<sup>[79,111]</sup>,其主要化学反应如下:



(6)



Popovska 等在考虑化学反应速率、扩散系数、孔道的几何形状的基础上提出了多孔材料的反应浸渍模型,并用该模型估算了气相浸渍的深度。结果表明,生物模板的孔道平均孔径越大,浸渍增重量越高,浸渍深度越大<sup>[81]</sup>,扫描电镜观察证实了这一结果。Ghanem 等<sup>[105]</sup>用滤纸为模板,通过  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$  的 CVI 工艺制备了生态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷。研究发现:如果处理温度低于硅的熔点温度(1 410 °C),产物主要是  $-\text{Si}_3\text{N}_4$  相;处理温度高于 1 410 °C,产物为  $-\text{Si}_3\text{N}_4$  相和  $-\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复相陶瓷。

Sieber 等<sup>[82]</sup>用气相 Al 与木炭在 1 200—1 600 °C 反应生成中间相  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,然后在高温 1 600 °C 氧化烧结制备了高气孔率高强度生态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料,该工艺依据的主要化学反应如下:



得到的生态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷其气孔率和轴向、径向平均强度分别为 85%、11.8 ± 1.5 MPa、1.5 ± 0.5 MPa,是目前力学性能最好的生态氧化物陶瓷。随后这一技术被用来制备表面涂覆磷灰石涂层的生态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷<sup>[128]</sup>。气相反应性渗入法可制得高气孔率单相  $-\text{SiC}$  陶瓷。该方法可以通过选择起始木材种类(不同种类的木材有不同的微结构特点)和控制工艺参数(如浸渍温度、气体压力、气体种类)来控制生态  $\text{SiC}$  的孔隙率和力学强度。CVFR 方法与熔融渗硅法不同之处在于 CVI 的工艺烧结温度低,没有残余硅存在。液相渗硅工艺产生的  $\text{SiC}$  晶粒大小在 10—20 μm,而气相反应得到的  $\text{SiC}$  晶粒大小在亚微米量级,能在多层次上保持生物模板的原始形貌。通过化学气相渗入反应(CVFR)制备的生态陶瓷气孔率高,力学性能稳定,是目前最有应用前景的方法。

## 2.6 水热晶化法

“水热”一词最早是在研究地壳热液演化时使用的,地质学中用来描述水在温度和压力共同作用下的自然过程,模拟地层下的水热条件研究某些矿物和岩石的形成原因。后来,在此基础上水热法开始应用于单晶、纳米粉体和多孔材料的制备。

唐颐等最早用木材模板以二次晶种生长法制备了分级结构的多孔硅藻土<sup>[85]</sup>。Schwieger 等<sup>[86,125]</sup>制备了  $\text{SiSiC}/\text{zeolite}$  的复合陶瓷。该方法巧妙地利用了生态  $\text{SiSiC}$  中有过量的残余硅,在不另外加硅源的情况下,以液相渗硅工艺(LSI)制备的生态  $\text{SiSiC}$  为

载体,在水热条件下原位晶化合成了 silicalite-1/ $\text{SiSiC}$  和 ZSM-5/ $\text{SiSiC}$  复合陶瓷材料。Onyestyak 等<sup>[87,126]</sup>以原位晶化法在多孔木材碳模板上制备了 zeolite/C 的复合陶瓷材料。结果表明,可以在多孔模板(碳模板,  $\text{SiSiC}$ )孔道表面均匀水热晶化一层 20—40 μm 的硅藻土涂层,晶粒大小在 2—5 μm。该复合陶瓷材料有良好的抗热震性能和分级孔径分布(微孔和大孔结构)。

水热晶化法以木材、木炭或生态陶瓷为多孔基体材料,通过原位晶化或二次晶种法在多孔生态陶瓷孔道表面形成分子筛膜,可以得到高的比表面积和孔道体积,多尺度孔结构(nm、μm、mm)共存的多孔材料。水热晶化法将生态木材陶瓷和分子筛膜制备结合起来,不仅可以得到新型复合孔结构的独石催化材料,而且将分子筛膜的制备从平面基体扩充到生态多孔基体材料,对分子筛膜的制备提出了新的要求。这种材料在催化、分离、吸附和过滤等方面有潜在的应用前景。

## 2.7 生物矿化法

生物矿化是自然界提供的一个复制生物复杂形貌的典型范例,在这一过程中,过饱和的含矿溶液渗入到植物组织的孔隙中,当有机组织腐烂后,得到生物结构的反向复制品。实验室要完全模拟生物矿化过程有相当的困难,但是天然生物材料可以作为模板来制备生态陶瓷,制备过程包括将一层非晶前驱物沉积在生物模板的表面,然后经过高温处理除去模板,最终得到所需的生态陶瓷材料<sup>[139]</sup>。

生物矿化过程的一个显著特点是该过程受控于有机大分子基体,无机矿物的形核、生长以及矿物结构的堆积方式都受到有机质的控制。基于有机模板对无机晶体生长的调控作用,Davis 等<sup>[88]</sup>首先用表面活性剂和细菌作模板制备了介孔-宏孔复合的  $\text{SiO}_2$  材料。Shin 等<sup>[5,97,108]</sup>以加入十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的  $\text{SiO}_2$  溶胶浸渍木材、纤维素材料制备了分级多孔结构材料。实验表明,在酸性溶液浸渍后,  $\text{SiO}_2$  涂覆于木材蜂窝结构内壁表面并渗入到孔壁中,煅烧后可得到原始模板的正相结构材料;而用碱性溶液浸渍后,  $\text{SiO}_2$  发生水解缩聚反应,填充到多孔模板中,得到原始模板的负相结构材料。与水热晶化法相比,生物矿化法具有合成条件温和、完整保留植物体的微观结构等优点,缺点是矿化时间较长。

## 3 其他生物模板制备的陶瓷材料

在无机材料的合成中,生物模板合成的方法逐

渐引起了人们的兴趣。与人工合成模板相比,生物模板具有在漫长自然界进化过程中形成的多层次复合结构。除了上面介绍的木材及其制品外,科学家还利用多种自然界的天然生物模板,诸如 DNA<sup>[141,195,196]</sup>,细菌<sup>[88]</sup>,病毒<sup>[145]</sup>,动物的羽毛<sup>[76,148]</sup>、骨骼<sup>[156]</sup>,植物的根<sup>[168]</sup>、茎<sup>[5]</sup>、叶<sup>[168]</sup>,天然的纤维素纤维<sup>[179]</sup>等来制备具有生物形态的颗粒、纤维、薄膜、

多孔材料。含硅的生物材料如稻壳、椰子壳在惰性气氛下高温处理可以得到 SiC 晶须和颗粒。涂有 TiCl<sub>4</sub> 的黄麻、涂有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的棉线、涂有 Si 的纤维素纤维经高温处理可原位生成 TiO<sub>2</sub> 纤维<sup>[176]</sup> 和 SiC 纤维<sup>[162]</sup>。用鸡蛋壳膜作模板可以制备 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 生态薄膜<sup>[151,154]</sup>。表 2 总结了天然模板制备陶瓷材料的一些实例。

表 2 各种生物模板制备陶瓷材料的实例

Table 2 Examples of biotemplating methods reported in the literature

natural biotemplate	method	composition
DNA <sup>[88,140,141]</sup> ,bacteria <sup>[142,143]</sup> , spherobacterium <sup>[144]</sup> ,virus <sup>[145,146]</sup>	1. self-assembly process <sup>[145,147]</sup> 2. sonochemical chemistry <sup>[125]</sup> 3. hydrothermal synthesis <sup>[142]</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>[88]</sup> , ZnO hollow sphere <sup>[144]</sup> , ZnS <sup>[143,145]</sup> ,CdS <sup>[145]</sup> ,zeolite <sup>[142]</sup>
butterfly wing <sup>[76,148]</sup> ,eggshell membrane <sup>[136,149-155]</sup> , cuttlefish bone <sup>[156]</sup> , coral <sup>[157-159]</sup> ,sea sponge <sup>[160]</sup> ,diatoms <sup>[147,161]</sup>	1. hydrothermal synthesis <sup>[157]</sup> 2. impregnation with ceramics suspension <sup>[162]</sup> 3. sol-gel chemistry <sup>[158]</sup>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[160]</sup> , ZnO <sup>[76,152]</sup> , TiO <sub>2</sub> <sup>[149,153,155]</sup> , ZrO <sub>2</sub> <sup>[151]</sup> ,SnO <sub>2</sub> <sup>[154]</sup> ,chitin/SiO <sub>2</sub> <sup>[156]</sup> ,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> composites <sup>[161]</sup> , PbSe <sup>[150]</sup> , hydroxyapatite <sup>[157,158]</sup>
cellulose fibers <sup>[97,111,163,164]</sup> , cotton fiber <sup>[44,45,48,49]</sup> , silk <sup>[165]</sup> , cotton threads <sup>[162,166,167]</sup> ,equisetum arvense <sup>[168,169]</sup> ,rice husk <sup>[170-172]</sup> ,maize <sup>[173]</sup> ,millet <sup>[174]</sup> ,sisal <sup>[175]</sup> , jute fibre <sup>[176,177]</sup> , starch-cellulose powder <sup>[135]</sup> , filter paper <sup>[7,107,164,178-183]</sup> ,corrugated cardboard monoliths <sup>[184]</sup> ,Luffa cylindrica sponges <sup>[185]</sup> , natural cellulosic sponges <sup>[128]</sup> ,cellulose acetate filter membrane <sup>[186]</sup>	1. surface sol-gel process <sup>[49,114,153,180,187]</sup> 2. atomic layer deposition <sup>[188]</sup> 3. laser-pyrolyzed <sup>[189]</sup> 4. biomimetic mineralisation <sup>[163,190-192]</sup> 5. microwave hydrothermal synthesis <sup>[172]</sup> 6. melt infiltration technique <sup>[135,173]</sup> 7. CVF-R technique <sup>[105]</sup> 8. surfactant-templated sol-gel mineralization <sup>[5,49,88,97]</sup>	SiO <sub>2</sub> /C <sup>[171]</sup> , SiC <sup>[138,162,174,193]</sup> , TiC <sup>[79,137,138]</sup> , TiC/Ti-Cu <sup>[135]</sup> , MoSi <sub>2</sub> / SiC <sup>[173]</sup> ,TiO <sub>2</sub> <sup>[7,176,178]</sup> ,TiO <sub>2</sub> /Au <sup>[182]</sup> ,TiO <sub>2</sub> / cellulose fiber <sup>[17,179,188]</sup> ,ZrO <sub>2</sub> <sup>[7]</sup> ,SnO <sub>2</sub> <sup>[45]</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[44,166,175,177]</sup> ,apatite/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[128]</sup> , mullite <sup>[194]</sup> ,Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[105]</sup> ,TiN/C <sup>[183]</sup> ,AlN/ C <sup>[107]</sup> ,hollow carbon nanospheres <sup>[189]</sup> , hydroxyapatite/cellulose fabrics <sup>[163,191,192]</sup> , CaP scaffold materials <sup>[190]</sup> ,ZSM-5 zeolite <sup>[185]</sup> ,zeolite/vegetal composite <sup>[168,169]</sup> , ZSM-5 zeolite/porous carbon composite <sup>[172]</sup> , SiSiC-zeolite ceramic composite <sup>[184]</sup> ,zeolite membrane <sup>[186]</sup>

4 木材陶瓷的应用

生态木材陶瓷经过十多年的发展,在制备技术、性能研究和应用等方面都取得了一定的成果,但仍处于实验室研究阶段,与实际应用还有相当的距离,尤其是在一些持续性大量使用的领域并不一定占优势。尽管天然生物材料具有很多独特的优势,但也有均匀性不佳的缺陷。不均匀性表现在生物体的个体差异性,即使同种类的树在结构上也有很大的差异。为了克服这一缺点,研究者不断地试用均匀性较好的生物模板,如棉花纤维、鸡蛋壳膜、纸张等替代模板。在一些用量少的应用领域,如骨移植材料、催化材料方面,生态木材陶瓷有相当诱人的应用前景。

4.1 骨移植材料的应用

在临床上使用的硬组织植入材料主要还是医用金属材料(钛和钛合金材料(Ti-6Al-4V))、生物陶瓷

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,TiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>)、医用高分子材料(树脂,聚四氟乙烯)以及其复合材料。在承重骨植入体方面,如人工骨和人工关节,使用最为广泛的仍然是钛(钛合金)/羟基磷灰石涂层体系。为了促进骨组织的再生和骨的快速生长,需要在骨植入材料的表面涂覆一层生物活性材料(羟基磷灰石、玻璃陶瓷、生物活性玻璃)以增加生物相容性和结合强度。羟基磷灰石(hydroxylapatite,简称 HA 或 HAp)是人体和动物骨骼、牙齿的重要无机成分,具有良好的生物相容性和生物活性,与骨的化学结合较强,有良好的骨传导作用。HA 烧结体的脆性大、断裂韧性小、力学性能和化学稳定性差等缺点,使它不能够用于负重部位长干骨的缺损修复,限制了它的应用。

植入技术的主要挑战是发展新一代的轻型植入材料。该材料应有高的力学性能、抗磨性和更好的生物活性。木材陶瓷的基体是具有生物结构的炭骨架,具有良好的生物相容性。一些研究人员开始关



注木材陶瓷以及生态多孔 SiC 陶瓷,由于这类材料具有类似骨骼的孔结构和力学特性,因此有望成为一种新的具有很好生物响应的骨替代材料。制备的生态多孔 SiC 陶瓷为生物惰性材料,不能与人体组织形成化学键结合,会在表面形成纤维包膜,易造成植入体松动和失效。所以要在其表面涂覆生物活性材料,包括羟基磷灰石、生物玻璃及玻璃陶瓷等生物活性陶瓷。

González 等<sup>[129]</sup>利用脉冲激光烧蚀在生态 SiC 陶瓷涂上一层生物活性玻璃,将样品浸在试管中的模拟体液中,72h 后就形成了致密的羟基磷灰石层。这种材料具有优良的力学性能:轴向抗压强度为  $1\,160 \pm 200\text{MPa}$ ,径向抗压强度  $530 \pm 100\text{MPa}$ ;而钛合金的抗拉强度为  $830 - 924\text{MPa}$ 。制备的生态 SiC 陶瓷密度比钛合金密度低 40%,可以替代钛合金作植入体。该材料具有大的孔洞有利于植入体周围修复组织的脉管系统,提供了造骨细胞的迁移途径,有利于新骨细胞在植入体内形成,而且可以实现最终产品的近净尺寸成型。虽然该生物材料可能含有残留硅,但研究表明残留硅在体内没有表现出副作用。它可以通过尿液排出体外,在体内器官中没有积蓄。另外,Rambo 等<sup>[128]</sup>使用自然的纤维素海绵体为起始材料,通过碳化、高温反应形成  $\text{Al}_3\text{C}_4$  和高温氧化制备了生物形态的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体,整体气孔率在 95%,将其浸泡在高饱和浓度的模拟体液 ( $5 \times \text{SBF}$ ) 中 4 天后,表面上形成了均匀的厚度为  $2\mu\text{m}$  的磷酸钙层,  $\text{Ca}:\text{P}$  为 1.62,形成了涂覆磷酸钙涂层的生物形态多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生物陶瓷。Cromme 等<sup>[192]</sup>利用纤维素模板在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液中激活,然后在  $1.5 \times \text{SBF}$  中诱导原位形成生物模拟磷酸钙,这些材料有望用于非承载场合的骨修复和骨组织工程领域。生态多孔材料是新型的很有前景的骨移植材料,其研究才开始起步,许多性能还不是太清楚。

#### 4.2 催化、分离和吸附应用

通常使用的催化剂载体是结晶态的微孔材料(沸石)和非晶态的介孔材料(MCM 系列)。在催化剂载体中,纳米和微米级的传输通道极大地提高了离子的扩散速率,有利于反应物和产物的传输,对催化效果起到了积极的促进作用,同时也增加了载体材料的比表面积。因此为了满足工业应用,制备分级结构的微孔-宏孔和介孔-宏孔催化剂载体材料有重要的意义。

目前,科学家们已经用水热晶化法制备出了  $\text{SiSiC/zeloite}$ 、 $\text{C/zeloite}$  和多孔硅藻土等生态硅藻土独

石复合陶瓷材料。考虑到自然界存在的树木种类和硅藻土的类型,这种生态复合孔结构陶瓷材料有很大的自由度来控制其性能以适合作为催化材料和吸附材料的应用。

通过生物模板法结合原位生长法(或二次生长法)能合成出微孔、介孔和宏孔的分级孔结构陶瓷材料。这种具有多重结构和叠加功能的多孔材料可以避免单一孔结构的缺陷,多级孔道体系能同时提供尺寸不同的孔道,对解决传质问题将会有很大帮助。另外,这种新型复合材料不仅具有较高的强度和刚度,也解决了传统催化反应中使用的粉体分子筛催化剂具有的催化剂易流失、难重复使用,以及产物分离纯化困难的难题,是非常理想的固载催化剂,在大分子催化、重油裂解、催化剂载体、过滤及分离材料、电池材料及热阻材料等方面有着广泛的应用前景。这类多孔陶瓷在生物催化剂和化工分离方面具有更大的优越性。

## 5 前景展望

最初木材陶瓷是作为一种新型环境材料开发的,即从天然可再生资源的高效利用和减少木质材料废弃物对环境的污染等环境友好的角度提出的。后来,人们发现生物模板(包括木材、纸、木制品)独特的多级生物结构特点的优越性对材料研究是一个重要启示,而且利用木材(木炭)的可加工性可以制成具有复杂结构的近净尺寸成形的陶瓷制品。从仿生材料的角度来看,生物模板制备技术的发展对探索生物材料复杂的分级结构与性能的关系、自组装机理以及有机/无机界面的特性,对于了解生物矿化机理具有重要的意义。需要指出的是,木材陶瓷所采用的工艺技术完全可以移植到其他生物模板或多孔碳模板上。将木材作为模型材料来研究可以方便地比较多种工艺路线的优缺点。生态陶瓷还将在以下几个方面发展:

(1)氮化物木材陶瓷的研究。作为高温陶瓷家族中重要成员的氮化物陶瓷,较其它高温陶瓷如氧化物陶瓷、碳化物陶瓷等具有更为优异的机械性能、热学性能、抗热震性能及催化性能。因而开发氮化物的制备技术具有重要的意义。

(2)金属/陶瓷复合材料。以生态氧化物、碳化物、氮化物为模板,通过真空渗入、挤压浇铸金属或合金制备陶瓷/金属复合材料是一个重要的方向。进一步可以研究生态木材陶瓷与不同金属和合金在不同复合工艺下形成陶瓷/金属复合材料的组织与



结构特性、功能特性之间的关系。

(3) 开发、发展先进的制备技术,如水热晶化法和生物矿化法。探索在有机大分子调制下的无机材料生长机理,在多尺度范围控制材料的合成是一项具有挑战意义的课题。

(4) 制备生态陶瓷/沸石、生态陶瓷/生物活性玻璃复合材料,以期在骨移植材料和催化材料应用领域取得重大的突破。

### 参 考 文 献

- [1] Dujardin E, Mann S. *Adv. Eng. Mater.*, 2002, 4: 461—474
- [2] 张荻(Zhang D), 孙炳合(Song B H), 范同祥(Fan T X). 中国科学 E 辑(Science in China Series E), 2004, 34(7): 721—729
- [3] 乔冠军(Qiao G J), 金志浩(Jin Z H). 材料导报(Materials Review), 2003, 17(4): 66—69
- [4] 钱军民(Qian J M), 金志浩(Jin Z H), 乔冠军(Qiao G J). 无机材料学报(J. Inorg. Mater.), 2003, 18(4): 716—724
- [5] Shin Y S, Liu J, Chang J H, et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 728—732
- [6] Rambo C R, Martinelli J R. *Advanced Powder Technology*, 2001, 189/191: 9—15
- [7] Huang J G, Kunitake T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 11834—11835
- [8] He J H, Kunitake T, Watanabe T. *Chem. Commun.*, 2005, 795—796
- [9] 成俊卿(Chen J Q). 木材学(Wood Science). 北京: 中国林业出版社(Beijing: China Forestry Publishing House), 1985, 29—35
- [10] Studart A R, Gonzenbach U T, Tervoort E, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89: 1771—1789
- [11] Hirose T, Fan T X, Okabe T, et al. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36: 4145—4149
- [12] Hirose T, Fan T X, Okabe T, et al. *Mater. Lett.*, 2002, 52: 229—233
- [13] Hirose T, Fujino T, Fan T X, et al. *Carbon*, 2002, 40: 761—765
- [14] Fan T X, Hirose T, Okabe T, et al. *J. Porous Mat.*, 2001, 8: 211—217
- [15] Zhang D, Xie X Q, Fan T X, et al. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37: 4457—4463
- [16] Xie X Q, Zhang D, Fan T X, et al. *Z. Metallkd.*, 2002, 93: 559—564
- [17] Suda T, Kondo N, Okabe T, et al. *J. Porous Mat.*, 1999, 6: 255—258
- [18] Oh S W. *Forest Prod. J.*, 2005, 55: 27—30
- [19] Akagaki T, Hokkirigawa K, Okabe T, et al. *J. Porous Mat.*, 1999, 6: 197—204
- [20] Hokkirigawa K, Okabe T, Saito K. *Jpn. Soc. Tribol.*, 1997, 42: 801—806
- [21] Ozao R, Okabe T, Nishimoto Y, et al. *Energ. Fuel*, 2005, 19: 1729—1734
- [22] Ozao R, Okabe T, Arii T, et al. *Mater. Trans.*, 2005, 46: 2673—2678
- [23] Kano M, Momota M, Okabe T, et al. *Thermochim. Acta*, 1997, 292: 175—177
- [24] Oh S W, Byeon H S. *Forest Prod. J.*, 2006, 56: 29—32
- [25] Singh M, Martinez-Fernandez J, de Arellano-Lopez A R. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003, 7: 247—254
- [26] Byrne C E, Nagle D C. *Materials Research Innovations*, 1997, 1: 137—144
- [27] Greil P. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 61: 64—68
- [28] Greil P, Lifka T, Kaindl A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18: 1961—1973
- [29] Greil P, Lifka T, Kaindl A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18: 1975—1983
- [30] Gutierrez-Mora F, Goretta K C, Varela-Feria F M, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2005, 23: 369—374
- [31] Shelykh A I, Smirnov B I, Smirnov I A, et al. *Physics of the Solid State*, 2006, 48: 216—217
- [32] Shelykh A I, Smirnov B I, Orlova T S, et al. *Physics of the Solid State*, 2006, 48: 229—232
- [33] Parfen'eva L S, Orlova T S, Kertenko N F, et al. *Physics of the Solid State*, 2006, 48: 441—446
- [34] Orlova T, Ilin D, Smirnov B, et al. *Physics of the Solid State*, 2007, 49: 205—210
- [35] Presas M, Pastor J Y, Llorca J, et al. *Scripta. Mater.*, 2005, 53: 1175—1180
- [36] Hoppe R, Petrova S. *Analysis, Modeling and Simulation of Multiscale Problems*, Springer, 2006. 395—424
- [37] Hoppe R H W, Petrova S I. *Numerical Methods and Applications*, 2003, 2542: 479—487
- [38] Hoppe R H W, Petrova S I. *Mathematics and Computers in Simulation*, 2004, 65: 257—272
- [39] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Mater. Lett.*, 2006, 60: 2695—2699
- [40] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Carbon*, 2006, 44: 900—906
- [41] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Materials & Design*, 2008, 29: 1275—1279
- [42] Liu Z, Fan T, Ding J, et al. *Ceram. Int.*, 2008, 34: 69—74
- [43] Liu Z, Fan T, Zhang W, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85: 82—88
- [44] Fan T, Sun B, Gu J, et al. *Scripta. Mater.*, 2005, 53: 893—897
- [45] Sun B, Fan T, Xu J, et al. *Mater. Lett.*, 2005, 59: 2325—2328
- [46] Li X, Fan T, Liu Z, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26: 3657—3664
- [47] Fan T X, Li X F, Liu Z T, et al. *J. Am Ceram. Soc.*, 2006, 89: 3511—3515

- [48] Fan T, Li X, Ding J, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108: 204—212
- [49] Li X F, Fan T X, Zhang D. et al. J. Mater. Res., 2007, 22: 755—762
- [50] Liu Z T, Fan T X, Zhang D. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89: 662—665
- [51] 蔡宁(Cai N), 马荣(Ma R), 乔冠军(Qiao GJ), et al. 无机材料学报(J. Inorg. Mater.), 2001, 16(4): 763—768
- [52] Qiao GJ, Ma R, Cai N, et al. J. Mater. Process Tech., 2002, 120: 107—110
- [53] Qiao GJ, Ma R, Cai N, et al. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 2002, 323: 301—305
- [54] Li D Y, Qiao GJ, Jin Z H. Key Eng. Mat., 2003, 249: 97—99
- [55] Qian J M, Jin Z H. J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26: 1311—1316
- [56] Qian J M, Jin Z H, Wang J P. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 2004, 368: 71—79
- [57] Qian J M, Jin Z H, Wang X W. Ceram. Int., 2004, 30: 947—951
- [58] Qian J M, Wang J P, Jin Z H, et al. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 2003, 358: 304—309
- [59] Qian J M, Wang J P, Hou G Y, et al. Scripta Mater., 2005, 53: 1363—1368
- [60] Qian J M, Wang J P, Jin Z H. Mater. Chem. Phys., 2003, 82: 648—653
- [61] 钱军民(Qian J M), 王继平(Wang J P), 金志浩(Jin Z H). 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2004, 33: 1065—1068
- [62] 钱军民(Qian J M), 王继平(Wang J P), 金志浩(Jin Z H). 无机材料学报(J. Inorg. Mater.), 2004, 19(2): 335—341
- [63] Qian J M, Wang J P, Jin Z H. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 2004, 371: 229—235
- [64] Qian J M, Wang J P, Qiao GJ, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, 24: 3251—3259
- [65] Qian J M, Suo A L, Yao Y, et al. Clin. Biochem., 2004, 37: 155—161
- [66] Hou G Y, Jin Z H, Qian J M. J. Mater. Process Tech., 2006, 182: 34—38
- [67] Hou G, Jin Z, Qian J. Materials Science and Engineering: A, 2007, 452/453: 278—283
- [68] Luo M, Gao J Q, Yang J F, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90: 4036—4039
- [69] Luo M, Gao J Q, Zhang X, et al. J. Mater. Sci., 2007, 42: 3761—3766
- [70] Sieber H. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 2005, 412: 43—47
- [71] Chakrabarti O, Weisensel L, Sieber H. J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88: 1792—1798
- [72] Cao J, Rusina O, Sieber H. Ceram. Int., 2004, 30: 1971—1974
- [73] Rambo C R, Cao J, Sieber H. Mater. Chem. Phys., 2004, 87: 345—352
- [74] Cao J, Rambo C R, Sieber H. J. Porous Mat., 2004, 11: 163—172
- [75] Rambo C R, Cao J, Rusina O, et al. Carbon, 2005, 43: 1174—1183
- [76] Zhang W, Zhang D, Fan T X, et al. Nanotechnology, 2006, 17: 840—844
- [77] Zollfrank C, Kladny R, Sieber H, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, 24: 479—487
- [78] Shin Y S, Li X H S, Wang C M, et al. Adv. Mater., 2004, 16: 1212—1215
- [79] Popovska N, Streitwieser D A, Xu C, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25: 829—836
- [80] Sieber H, Vogli E, Mullier F, et al. Euro. Ceramics, 2002, 206/213: 2013—2016
- [81] Popovska N, Almeida-Streitwieser D, Xu C, et al. Chem. Vapor. Depos., 2005, 11: 153—158
- [82] Rambo C R, Sieber H. Adv. Mater., 2005, 17: 1088—1091
- [83] Vogli E, Sieber H, Greil P. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22: 2663—2668
- [84] Vogli E, Mukerji J, Hoffman C, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84: 1236—1240
- [85] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, et al. Adv. Mater., 2002, 14: 926—929
- [86] Zampieri A, Sieber H, Selvam T, et al. Adv. Mater., 2005, 17: 344—349
- [87] Onyestyak G. New Journal of Chemistry, 2006, 30: 1058—1064
- [88] Davis S A, Burkett S L, Mendelson N H, et al. Nature, 1997, 385: 420—423
- [89] Paris O, Zollfrank C, Zickler G A. Carbon, 2005, 43: 53—66
- [90] Varela-Feria F M, Martinez-Fernandez J, de Arellano-Lopez A R, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22: 2719—2725
- [91] Fan T X, Hirose T, Okabe T, et al. J. Porous Mat., 2002, 9: 35—42
- [92] Sieber H, Hoffmann C, Kaindl A, et al. Adv. Eng. Mater., 2000, 2: 105—109
- [93] Herzog A, Klingner R, Vogt U, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2004, 87: 784—793
- [94] Sun B H, Fan T X, Zhang D, et al. J. Adv. Mater., 2005, 37: 76—80
- [95] Ota T, Imaeda M, Takase H, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78: 3409—3411
- [96] Kim J W, Myoung S W, Kim H C, et al. Materials Science and Engineering: A, 2006, 434: 171—177
- [97] Shin Y, Exarhos G. Cellulose, 2007, 14: 269—279
- [98] Shin Y, Wang C M, Samuels W D, et al. Mater. Lett., 2007, 61: 2814—2817
- [99] Weisensel L, Travitzky N, Sieber H, et al. Adv. Eng. Mater., 2004, 6: 899—903
- [100] Herzog A, Vogt U, Kaczmarek O, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89: 1499—1503
- [101] Sieber H, Zollfrank C, Popovska N, et al. Euro. Ceramics, 2004, 264/268: 2227—2230
- [102] Sun B H, Fan T X, Zhang D. J. Porous Mat., 2002, 9: 275—277

- [103] Sun B H, Fan T X, Zhang D. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 798 — 801
- [104] Sun B H, Fan T X, Zhang D, et al. *Carbon*, 2004, 42: 177 — 182
- [105] Ghanem H, Popovska N, Gerhard H. J. *Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27: 2119 — 2125
- [106] Luo M, Gao J, Zhang X, et al. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 186 — 188
- [107] Wang W, Xue T, Jin Z, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43: 939 — 945
- [108] Wang L Q, Shin Y, Samuels W D, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 13793 — 13802
- [109] Ota T, Imaeda M, Takase H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83: 1521 — 1523
- [110] Cao J, Rambo C R, Sieber H. *Ceram. Int.*, 2004, 30: 1967 — 1970
- [111] Ghanem H, Kormann M, Gerhard H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27: 3433 — 3438
- [112] Sieber H, Rambo C, Cao J, et al. *Euro. Ceramics*, 2002, 206/213: 2009 — 2012
- [113] Deshpande A S, Burgert I, Paris O. *Small*, 2006, 2: 994 — 998
- [114] Aoki Y, Huang J G, Kunitake T. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16: 292 — 297
- [115] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Mater. Trans.*, 2005, 46: 1741 — 1744
- [116] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 1849 — 1854
- [117] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *Mater. Trans.*, 2006, 47: 2576 — 2581
- [118] Wang T C, Fan T X, Di Z, et al. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41: 6095 — 6099
- [119] Wang T C, Fan T X, Zhang D, et al. *J. Adv. Mater.*, 2006, 38: 3 — 6
- [120] Zollfrank C, Travitzky N, Sieber H, et al. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, 7: 743 — 746
- [121] Wilkes T E, Young M L, Sepulveda R E, et al. *Scripta. Mater.*, 2006, 55: 1083 — 1086
- [122] Herzog A, Vogt U F, Siegmans S, et al. *Adv. Eng. Mater.*, 2006, 8: 980 — 983
- [123] Xie X Q, Fan T X, Sun B H, et al. *Mat. Sci. Eng. A: Struct.*, 2003, 342: 287 — 293
- [124] Xie X Q, Fan T X, Zhang D, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2002, 37: 1133 — 1140
- [125] Zampieri A, Kullmann S, Selvam T, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90: 162 — 174
- [126] Onyestyak G, Valyon J, Papp K. *Mat. Sci. Eng. A: Struct.*, 2005, 412: 48 — 52
- [127] Rodriguez-Lorenzo L M, Gross K A. *Bioceramics* 16, 2004, 254/256: 957 — 960
- [128] Rambo C R, Muller F A, Muller L, et al. *Materials Science & Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2006, 26: 92 — 99
- [129] Gonzalez P, Serra J, Liste S, et al. *Biomaterials*, 2003, 24: 4827 — 4832
- [130] De Carlos A, Borrajo J, Serra J, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, 17: 523 — 529
- [131] Zollfrank C, Sieber H. J. *Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88: 51 — 58
- [132] Hofenauer A, Treusch O, Troger F, et al. *Adv. Eng. Mater.*, 2003, 5: 794 — 799
- [133] Xie X Q, Zhang D, Fan T X, et al. *Mater. Lett.*, 2002, 56: 102 — 107
- [134] Xie X Q, Fan T X, Zhang D, et al. *Compos. Sci. Technol.*, 2002, 62: 1341 — 1346
- [135] Rambo C R, Travitzky N, Zimmermann K, et al. *Mater. Lett.*, 2005, 59: 1028 — 1031
- [136] Dong Q, Su H, Zhang D, et al. *Scripta. Mater.*, 2006, 55: 799 — 802
- [137] Shin Y S, Li X H S, Wang C M, et al. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1212 — 1215
- [138] Streitwieser D A, Popovska N, Gerhard H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25: 817 — 828
- [139] Davis S A, Dujardin E, Mann S. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2003, 7: 273 — 281
- [140] Braun E, Eichen Y, Sivan U, et al. *Nature*, 1998, 391: 775 — 778
- [141] Ongaro A, Griffin F, Nagle L, et al. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1799 — 1803
- [142] Zhang B J, Davis S A, Mendelson N H, et al. *Chem. Commun.*, 2000, 781 — 782
- [143] Zhou H, Fan T, Zhang D, et al. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 2144 — 2146
- [144] Zhou H, Fan T X, Zhang D. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 100: 322 — 327
- [145] Mao C B, Solis D J, Reiss B D, et al. *Science*, 2004, 303: 213 — 217
- [146] Van Bommel K J C, Friggeri A, Shinkai S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 980 — 999
- [147] Sandhage K H, Dickerson M B, Huseman P M, et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 429 — 433
- [148] Zhang W, Zhang D, Fan T, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 92: 227 — 233
- [149] Yang D, Qi L M, Ma J M. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1543 — 1546
- [150] Su H, Wang N, Dong Q, et al. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283: 7 — 12
- [151] Yang D, Qi L M, Ma J M. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 1119 — 1123
- [152] Dong Q, Su H, Xu J, et al. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 2714 — 2717
- [153] Dong Q, Su H, Zhang D, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 98: 344 — 351
- [154] Dong Q, Su H, Xu J, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123: 420 — 428
- [155] Dong Q, Su H, Cao W, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180: 949 — 955

- [156] Ogasawara W, Shenton W, Davis S A, et al. Chem. Mater., 2000, 12: 2835—4803
- [157] Murugan R, Ramakrishna S. Crystal Growth & Design, 2005, 5: 111—112
- [158] Ben-Nissan B. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2003, 7: 283—288
- [159] Hu J, Russell J J, Ben-Nissan B, et al. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 85—87
- [160] Rambo C, Sieber H, Genova L. J. Pbrous Mat., doi: 10.1007/s10934-007-9101-y
- [161] Lin Z T, Fan T X, Zhou H, et al. Bioinspir. Biomim., 2007, 2: 30—35
- [162] Krishnarao R V, Mahajan Y R. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15: 232—235
- [163] Hofmann I, Muller L, Greil P, et al. Surf. Coat. Tech., 2006, 201: 2392—2398
- [164] Huang J G, Ichinose I, Kunitake T. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 2883—2886
- [165] Jelinski L W. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998, 3: 237—245
- [166] Zhang G J, Yang J F, Ohji T. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84: 1395—1397
- [167] Liu W, Zeng C, Zhang L, et al. Mater. Chem. Phys., 2007, 103: 508—514
- [168] Valtchev V P, Smihi M, Faust A C, et al. Chem. Mater., 2004, 16: 1350—1355
- [169] Valtchev V, Smihi M, Faust A C, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 2782—2785
- [170] Rambo C R, Martinelli J R, Bressiani A H A. Mater. Sci. Forum, 1999, 299/300: 63—69
- [171] Watari T, Nakata A, Kiba Y, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26: 797—801
- [172] Katsuki H, Furuta S, Watari T, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 86: 145—151
- [173] Bhattacharya A K, Heinrich J G. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89: 367—369
- [174] Wang Q, Jin G Q, Wang D H, et al. Materials Science and Engineering: A, 2007, 459: 1—6
- [175] Andrade T, Rambo C, Sieber H, et al. J. Mater. Sci., 2007, 42: 5426—5430
- [176] Patel M, Padhi B K. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12: 1234—1235
- [177] Patel M, Padhi B K. J. Mater. Sci., 1990, 25: 1335—1343
- [178] Huang J G, Ichinose I, Kunitake T. Chem. Commun., 2002: 2070—2071
- [179] Huang J G, Ichinose I, Kunitake T. Chem. Commun., 2005, 1717—1719
- [180] Huang J G, Ichinose I, Kunitake T, et al. Nano Lett., 2002, 2: 669—672
- [181] Huang J G, Kunitake T. Chem. Commun., 2005, 2680—2682
- [182] Huang J G, Kunitake T, Onoue S. Chem. Commun., 2004, 1008—1009
- [183] Wang W, Jin Z, Xue T, et al. J. Mater. Sci., 2007, 42: 6684—6688
- [184] Zampieri A, Sieber H, Schwieger W, et al. Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Pts. A and B, 2005, 158: 145—152
- [185] Zampieri A, Mabande G T P, Selvam T, et al. Materials Science & Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems, 2006, 26: 130—135
- [186] Wang Y J, Tang Y, Dong A G, et al. Adv. Mater., 2002, 14: 994—997
- [187] Caruso R A. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 2746—2748
- [188] Kemell M, Pore V, Ritala M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 14178—14179
- [189] Herring A M, McKinnon J T, McCloskey B D, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 9916—9917
- [190] Muller F A, Muller L, Hofmann I, et al. Biomaterials, 2006, 27: 3955—3963
- [191] Muller F A, Lessnau K, Muller L, et al. Bioceramics 18, Pts. 1 and 2, 2006, 309/311: 1173—1176
- [192] Cromme P, Zollfrank C, Muller L, et al. Materials Science & Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems, 2007, 27: 1—7
- [193] Ohzawa Y, Yoshimura M, Nakane K, et al. Mat. Sci. Eng. A: Struct., 1998, 242: 26—31
- [194] Naga S M, El-Maghaby A A, El-Rafei A M, et al. American Ceramic Society Bulletin, 2006, 85: 21—24
- [195] Wang Y, Han S B, Briseno A L, et al. J. Mater. Chem., 2004, 14: 3488—3494
- [196] Eichen Y, Braun E, Sivan U, et al. Acta Polym., 1998, 49: 663—670