

以冰为模板制备超轻多孔氧化锆块材*

曹 阳 贺军辉

(中国科学院理化技术研究所功能纳米材料实验室 北京 100190)

摘 要 以冰为模板,经真空冷冻干燥过程制备轻质 ZrO_2 多孔材料和水玻璃为粘结剂的超轻多孔 ZrO_2 块材,研究了其微观结构、形成机理和隔热耐火性能.结果表明,冰是一种理想的制作多孔材料的模板,可同时获得多种尺度的孔结构,还可获得多孔和层状两种结构复合的微观结构. ZrO_2 多孔材料的微观结构为奇特的周期性层状结构.添加水玻璃作为粘结剂,制备出多孔和层状两种微结构复合的 ZrO_2 多孔块材,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 后仍良好地保持原有的微观结构,孔隙率达 87%,表观密度仅为 $0.50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,超轻且机械强度有较大提高,在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 丁烷气火焰灼烧下表现出较好的隔热耐火性能.

关键词 无机非金属材料,氧化锆,冰为模板,多孔,超轻

分类号 O611

文章编号 1005-3093(2009)05-0518-06

Preparation and formation mechanism of porous ultralightweight zirconia by ice templating

CAO Yang HE Junhui**

(Functional Nanomaterials Laboratory, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190)

* Supported by the "Hundred Talents Program" of CAS, the National Basic Research Program of China No.2006CB933000, and the President Fund of CAS.

Manuscript received December 24, 2008; in revised form May 27, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)82543535, E-mail:jhhe@mail.ipc.ac.cn

ABSTRACT Porous lightweight ZrO_2 and porous ultralightweight ZrO_2 monolith were prepared via a freeze-drying process using ice as template. The microstructures, formation mechanisms and performances of thermal insulation and fire-resistant were studied. The results indicated that ice is an ideal template for fabrication of porous materials. The obtained porous ZrO_2 with periodical layered microstructures were lightweight, but with poor strength. After adding sodium silicate as binder, the obtained ZrO_2 monolith has porous and layered hybrid microstructures, which were still kept after calcination at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h. The calcined ZrO_2 monolith has a porosity of 87%, an apparent density of $0.50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and high strength. The ZrO_2 monolith showed good thermal insulating and fire-resistant properties with $1300\text{ }^\circ\text{C}$ butane gas flame.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, zirconia, ice-templated, porous, ultralightweight

多孔陶瓷结合了多孔材料的孔结构和陶瓷的优异性能,既具有发达的比表面积、低密度、低热导率和低热容,又具有优良的耐高温、耐磨损、耐气候性、抗腐蚀性和良好的刚度、一定的机械强度等特性,可应用于隔热隔音材料、熔融金属过滤、催化剂载体、汽车尾气处理,水源净化等.近年来,多孔陶瓷的应

用扩展到了航空、医用材料及生物化学等领域,引起材料界极大的兴趣^[1-3].

制备多孔陶瓷材料,有机泡沫浸渍、添加造孔剂、发泡、熔胶-凝胶、固相烧结、化学气相渗透或沉积、仿生合成等方法^[4-6].近年来,以冰为造孔模板(Ice-templated),结合冷冻干燥过程制备多孔陶瓷引起了广泛的兴趣^[7]:冻结含有陶瓷粒子的悬浊液,在水冻结成冰晶^[8,9]的过程中冰结晶推动陶瓷粒子到冰晶枝间的区域,形成与冰晶在相同尺度上的微结构,经冷冻干燥后冰晶升华被去除,陶瓷粒子保持存在于冰晶间的形态,获得冰晶生长的负的复制品的多孔微结

* 中国科学院“百人计划”,重大科学研究计划 2006CB933000,中国科学院院长基金资助项目.

2008 年 12 月 24 日收到初稿;2009 年 5 月 27 日收到修改稿.

本文联系人:贺军辉,教授

构材料. 以冰为模板的优势在于: 1、对环境无任何污染^[10]; 2、不需要特别的模板材料, 也不需要如煅烧、化学刻蚀等去除模板的过程^[11]; 3、可同时获得多种尺度(从微米至百微米)的孔结构^[12], 而不需要精心设计由不同成孔模板叠加成的混合模板作为孔结构导向剂, 来制备阶层的多孔材料^[13-15]; 4、可制备具有多孔和层化两种微结构复合的高强度材料^[12]. 本文以冰为成孔模板制备具有奇特周期性层状结构的 ZrO₂ 多孔材料和具有多孔与层化两种微结构复合的水玻璃为粘结剂的超轻多孔 ZrO₂ 块材, 并研究其形成机理.

1 实验方法

1.1 多孔 ZrO₂ 块材的制备

实验用原料为四方相纳米 ZrO₂ 粉末(颗粒尺寸从几十纳米到几百纳米), 纯度 99%, 密度 5.49 g·cm⁻³. 以水为分散剂配制 ZrO₂ 悬浊液. 为提高 ZrO₂ 多孔材料的机械强度, 添加水玻璃(分子式 2SiO₂·Na₂O, 密度 2.29 g·cm⁻³) 作为粘结剂.

将 6 g ZrO₂ 纳米粉末和 16mL 水混合搅拌成悬浊液, 并注入到正方体成型模具中. 将其在冰箱冷冻室(温度约 -25 °C) 中冷冻 12 h 以确保悬浊液完全冻结. 将已冻结的悬浊液转入真空冷冻干燥机内连续冷冻干燥 72 h, 待样品彻底干燥后, 得到白色蓬松的绒毛状 ZrO₂ 轻质多孔材料, 结构松散.

将 ZrO₂ 纳米粉末 8 g 和水 20 mL 混合搅拌成悬浊液, 与水玻璃溶液 5 mL 混合搅拌, 得到 ZrO₂-水玻璃的混合液. 将混合液注入扁圆柱状成型模具中, 放入冰箱冷冻室约 -30 °C 下冷冻 12 h. 将冻结的 ZrO₂-水玻璃混合物转入真空冷冻干燥机内, 连续冷冻干燥 72 h, 待样品彻底干燥后, 得到与成型模具形状相似的扁圆柱状白色超轻且坚硬的多孔 ZrO₂ 块材. 将该块材放入马弗炉中以 3 °C/min 的速率升温至 400 °C, 煅烧 6 h.

1.2 样品的表征

用日立公司的冷场扫描电子显微镜 S-4300 观察样品的形貌, 操作电压 10 kV, 样品表面被喷金处理, 以增加其导电性. 孔隙率的计算公式为

$$P = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中 P 为材料的孔隙率, V_0 为材料在自然状态下的体积(包括材料实体及其开口孔隙、闭口孔隙), V 为材料的绝对密实体积. 按照国家标准 GB/T 1964-1996, 用 INSTRON5882 材料试验机测试以水玻璃为粘结剂的氧化锆多孔块材的抗压强度. 计算多孔 ZrO₂ 块材的表观密度, 并在水中进行漂浮实验, 以验证其为超轻材料. 使用火焰温度为 1300 °C 的 Iroda

PRO-TORCH PT-220 型丁烷气喷灯灼烧该块材, 检验其隔热耐火性能.

2 结果与讨论

2.1 多孔 ZrO₂ 材料的微观结构及其形成机理

在扫描电子显微镜下, ZrO₂ 粉末颗粒外形不规则、易团聚, 尺寸分布从几十纳米到几百纳米(图 1). 制得的蓬松绒毛状 ZrO₂ 材料质轻, 其内部的“片层”彼此平行排列而成周期结构(图 2a). “片层”表面粗糙, 间距(周期)约为 50-60 μm, 厚度约 10-12 μm(图 2b). “片层”由尺度为百纳米至微米的 ZrO₂ 纳米粒子及其聚集体组成, 粒子及其聚集体之间形成直径为百纳米至微米的孔隙(图 2c). “片层”之间由类似“桥”的结构彼此连接(图 2d), “桥”的平均厚度约 5 μm(图 2e). 蓬松绒毛状 ZrO₂ 的机械强度较差, 稍受力后结构即破损(图 2f).

冰是成孔模板, 冰晶升华后便留下了孔道. 因此, 孔结构取决于冻结过程中形成何种结构的冰晶. 在一定的冷冻条件下, 冰晶平行于冷冻方向生长成具有高长宽比(纵横比)的薄片状冰晶. 薄片冰晶的厚度主要取决于冰晶最前端冻结的速度^[12], 冻结得越快厚度越小. 本实验中冰箱冷冻室的温度为 -25 °C, 冷冻温度较高, 且样品盛于正方体成型模具中具有较大的厚度, 导致冻结速度较慢. 因此形成的薄片状冰晶的厚度(即产物中“片层”的间距)较大, 约 50-60 μm. 这些薄片状冰晶将 ZrO₂ 纳米粒子及其聚集体推动到冰晶枝间的区域, 形成与薄片状冰晶在相同尺度上的“层”. 冷冻干燥后, 冰晶直接升华成水蒸气, ZrO₂ 纳米粒子及其聚集体仍保持存在于冰晶间的形态^[7], 形成了彼此平行排列的 ZrO₂ “片层”周期结构. 在高浓度的 ZrO₂ 粒子悬浊液中, 少部分 ZrO₂ 粒子由于冰晶尖端的开裂及随后的愈合而被卷入冰晶内部, 形成横跨于“片层”之间的“桥”(inorganic bridges), 连接于片层之间, 可在一定程度上增强抗断裂性^[12,16].

但是, 这种由周期性“片层”结构组成的多孔

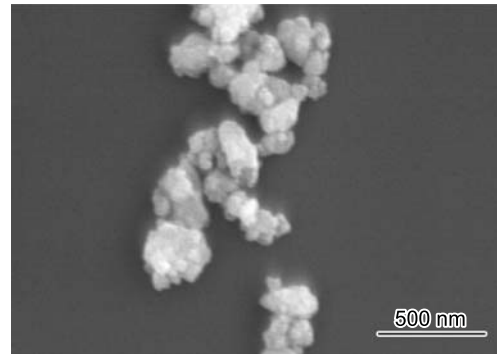


图 1 ZrO₂ 粉末的扫描电镜图

Fig.1 SEM image of the ZrO₂ powder

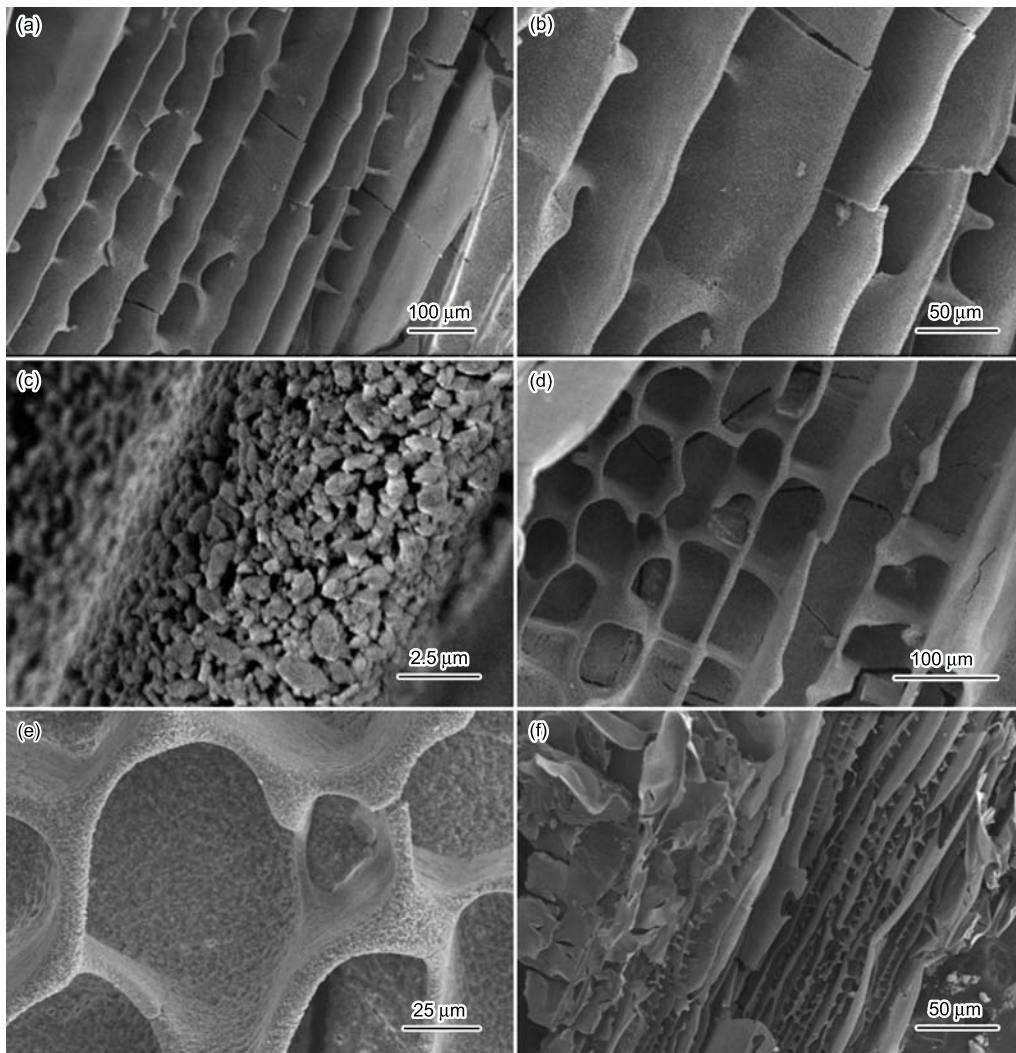


图 2 ZrO_2 纳米粒子悬浊液经冷冻干燥后得到的多孔 ZrO_2 的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the porous ZrO_2 prepared from ZrO_2 nanoparticle dispersion *via* a freeze-drying process. (a) Periodical lamellar microstructures; (b) Magnification of (a); (c) Magnification of a random lamellar microstructure; (d) Structure between two lamellar microstructures; (e) Magnification of the structure between two lamellar microstructures; (f) Morphology of the lamellar microstructure under pressure

ZrO_2 材料, 只是一种蓬松的绒毛状松散结构, 并不能形成块材, 机械强度较差.

2.2 多孔 ZrO_2 块材的微观结构及其形成机理

添加工业用水玻璃作为粘结剂, 制得了多孔 ZrO_2 块材, 该块材质轻且坚硬, 机械强度较高. 多孔 ZrO_2 块材内部为多孔和层状两种微观结构的复合 (图 3a), 层状结构之间仍有短“桥”相互连接 (图 3b 箭头所指), 多孔结构的孔径尺寸分布从几微米到近百微米 (图 3c). 孔形近似椭圆, 孔壁厚约 $5\ \mu\text{m}$, 某些孔壁上还形成了孔径为 $7, 8\ \mu\text{m}$ 左右的圆形孔 (图 3d 中虚线箭头所指), 进一步提高了材料的孔隙率, 降低其表观密度. 另外, 从孔壁上还可明显地看到一些未分散均匀的 ZrO_2 纳米粒子聚集体 (图 3d 中实线箭头所指).

由于实验中冰箱冷冻室温度比冷冻 ZrO_2 悬浊液时低, 且盛放混合液的扁圆柱状模具表面积较大、厚度较小, 导致 ZrO_2 -水玻璃混合液中的一部分水可以被较快速地冻结, 热诱导产生相分离, 冰晶原位生长成为微米尺度的冰球. 冰球的大小, 主要由冷冻速率和冻结温度两个参数决定^[10]. 冷冻过程是在冰箱冷冻室中进行且样品具有一定的厚度, 导致整个样品内部的冷冻速率和冻结温度并不一致, 存在一定的温度梯度. 这导致样品内部形成的冰球大小并不一致, 其尺度分布从几微米到近百微米. 当作为模板的冰球经冷冻干燥过程被去除后, 留下了从几微米到近百微米的球形孔结构. 同时, 在冻结过程中除了形成球状冰晶外, 一部分水在冻结过程中生长成为具有高长宽比 (纵横比) 的薄片状冰晶, 与层状 ZrO_2 结构形成的机

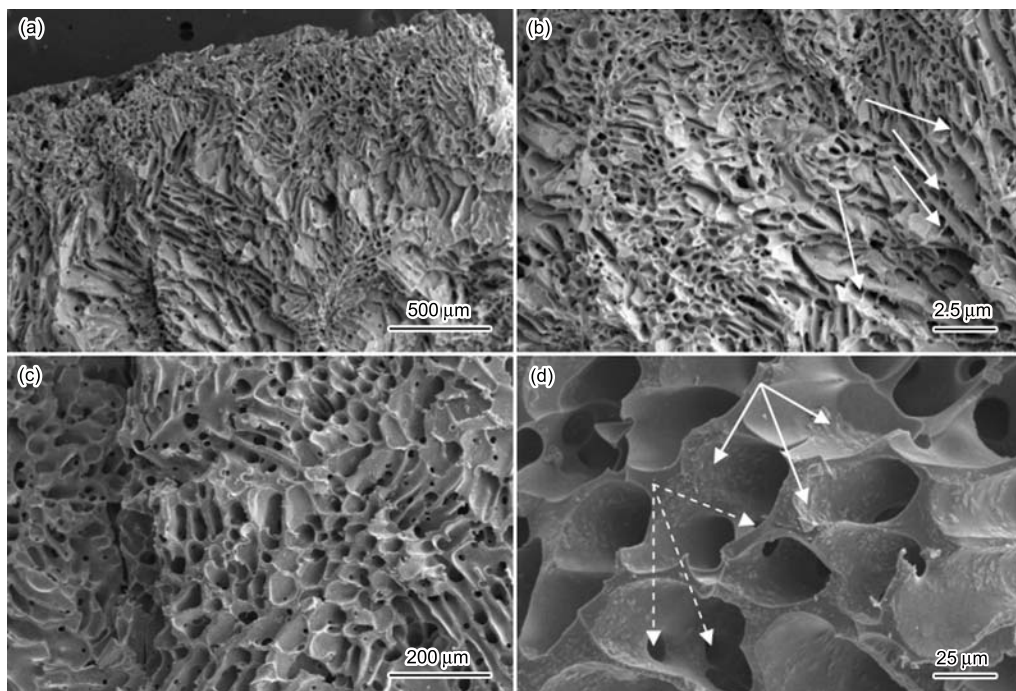


图 3 冷冻干燥后得到的水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材的扫描电镜图

Fig.3 Low (a, b) and high (c, d) magnification SEM images of the porous ZrO_2 monolith obtained using sodium silicate as binder *via* a freeze-drying process

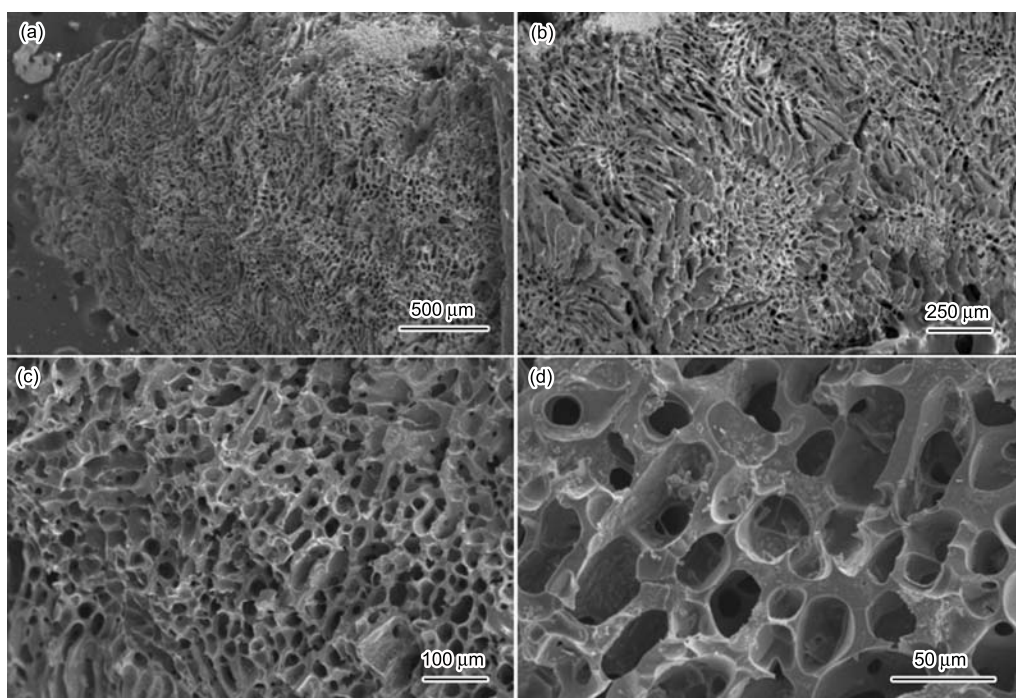


图 4 水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材经 400 °C 煅烧 6 h 后的扫描电镜图

Fig.4 Low (a, b) and high (c, d) magnification SEM images of the porous ZrO_2 monolith obtained using sodium silicate as binder after calcination at 400 °C for 6 h.

理相似。但是, 由于混合液中存在粘滞性较大的水玻璃, 薄片状冰晶生长过程中并不能完全平行于冷冻方向, 且间距不一致, 得到的层状结构并不是平行排列的周期结构。由此可见, 以水玻璃为粘结剂的多孔

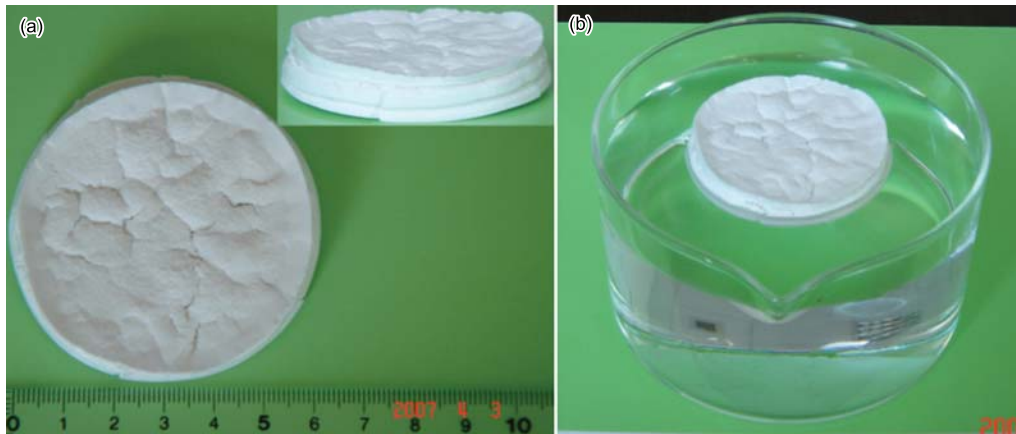
ZrO_2 块材具有多孔结构和层状结构的复合微观结构。

2.3 热处理对多孔 ZrO_2 块材的结构的影响

多孔 ZrO_2 块材在 400 °C 煅烧 6 h 后仍为坚硬的白色不透明块材, 热处理引起的剪切应力变化导致材

表 1 煅烧后的水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材及所用原料的密度Table 1 Densities of the calcined porous ZrO_2 monolith using sodium silicate as binder and the raw materials used

Material	Density/ $g \cdot cm^{-3}$
ZrO_2	5.49
Sodium silicate	2.29
Porous ZrO_2 monolith using sodium silicate as binder	0.50

图 5 煅烧后的水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材Fig.5 Calcined porous ZrO_2 monolith using sodium silicate as binder, (a) top and side views, (b) floating on water

料表面出现小裂纹. 从整体上观察块材, 其体积仅略有收缩. 热处理后, 遍布块材的孔结构并未发生坍塌或破碎 (图 4a), 与孔结构交织在一起的层结构仍保持完好, 未因受热而变形或破损 (图 4b). 与热处理前相比, 孔的结构、形状、孔径分布以及 ZrO_2 粒子及其聚集体的分布情况未发生明显改变 (图 4c 和 4d).

2.4 多孔 ZrO_2 块材的性能

以水玻璃为粘结剂的氧化锆多孔块材, 其抗压强度为 3.11 MPa. 这个结果表明, 在冰为造孔模板的冷冻干燥法制备氧化锆多孔材料的工艺过程中, 添加水玻璃作为无机粘结剂, 大大提高了氧化锆多孔材料的强度, 得到了具有一定抗压强度的氧化锆多孔块材.

以水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材煅烧后的数码照片如图 5a 所示, 煅烧后其直径为 6.312 cm, 厚度为 1.010 cm, 体积约为 31.60 cm^3 . 表观密度为 $0.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($< 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 远低于所用原料的密度 (表 1), 也低于超轻莫来石砖的体积密度 (0.8 和 $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 由公式 (1) 计算得该块材的孔隙率为 87%.

将煅烧后的块材置于水中, 立刻漂浮于水面上 (图 5b). 这表明, 以水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材由于具有高孔隙率而表现出质轻的特点.

如图 6 所示, 用火焰温度为 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 Iroda PRO-TORCH PT-220 型丁烷气喷灯灼烧样品一侧的中心部位, 样品的另一侧粘附一张薄纸. 当喷灯灼烧样

图 6 检测煅烧后的水玻璃为粘结剂的多孔 ZrO_2 块材的隔热耐火性能的实验照片Fig.6 Digital image of performance test of thermal insulation and fire-resistance for the calcined porous ZrO_2 monolith using sodium silicate as binder

品的时间达 130 s 时, 样品另一侧的纸张开始轻微变黄, 此时样品温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$. 这个实验结果表明, 由于多孔 ZrO_2 块材具有高孔隙率, 其较低的基体热传导系数造成巨大热阻, 因而具有较好的隔热耐火性能.

3 结 论

以冰为模板可制备具有奇特的周期性“层状”微

观结构(周期约 50–60 μm)的多孔 ZrO_2 材料,其质轻但机械强度较差. 添加水玻璃作为粘结剂制备的多孔 ZrO_2 块材,其机械强度大大提高,抗压强度为 3.11 MPa; 其内部为多孔和分层两种微结构的复合结构,孔隙率高达 87%,表观密度仅为 $0.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,属超轻陶瓷材料;在 400 $^\circ\text{C}$ 热处理后保持原有的微观结构,在 1300 $^\circ\text{C}$ 火焰灼烧下,表现出良好的隔热耐火性能.

参 考 文 献

- 1 DUAN Xidong, The development characterization and application of porous ceramic, *Ceramic Studies Journal*, **14**(3), 12(1999)
(段曦东, 多孔陶瓷的制备、性能及应用, *陶瓷研究*, **14**(3), 12(1999))
- 2 ZHU Xiaolong, SU Xuejun, Porous ceramics materials, *China Ceramic*, **36**(4), 36(2000)
(朱小龙, 苏雪筠, 多孔陶瓷材料, *中国陶瓷*, **36**(4), 36(2000))
- 3 HAN Yongsheng, LI Jianbao, WEI Qiangmin, Progress in the applications and fabrications of porous ceramics, *Materials Review*, **16**(3), 26(2002)
(韩永生, 李建保, 魏强民, 多孔陶瓷材料应用及制备的研究进展, *材料导报*, **16**(3), 26(2002))
- 4 Chengzhang Li, Junhui He, Easy replication of pueraria lobata toward hierarchically ordered porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Langmuir*, **22**, 2827(2006)
- 5 YANG Gangbin, CAI Xuheng, QIAO Guanjun, JIN Zhihao, Fabricating technologies and progress of porous ceramics, *Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science)*, **25**(2), 99(2004)
(杨刚宾, 蔡序珩, 乔冠军, 金志浩, 多孔陶瓷制备技术及其进展, *河南科技大学学报*, **25**(2), 99(2004))
- 6 T.Fukasawa, Z.Y.Deng, M.Ando, Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process, *Journal of Materials Science*, **36**, 2523(2001)
- 7 J.Halloran, Making better ceramic composites with ice, *Science*, **311**, 479(2006)
- 8 S.W.Sofie, F.Dogan, Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(7), 1459(2001)
- 9 LIU Shuxia, HE Junhui, Template-free fabrication of macroporous carbon materials with Pt nanoparticles, *New Carbon Materials*, **22**(3), 253 (2007)
(刘淑霞, 贺军辉, 负载铂纳米粒子大孔炭材料的无模板制备, *新型炭材料*, **22**(3), 253(2007))
- 10 H.Nishihara, Shin R.Mukai, D.Yamashita, H.Tamon, Ordered macroporous silica by ice templating, *Chem. Mater*, **17**(3), 683(2005)
- 11 H.Park, S.H.Yang, Y.S.Jun, W.H.Hong, J.K.Kang, Facile route to synthesize large-mesoporous $\gamma\text{-Alumina}$ by room temperature ionic liquids, *Chem. Mater*, **19**(3), 535(2007)
- 12 S.Deville, E.Saiz, R.K.Nalla, A.P.Tomsia, Freezing as a path to build complex composites, *Science*, **311**, 515(2006)
- 13 B.T.Holland, L.Abrams, Stein A. Dual, Templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(17), 4308(1999)
- 14 P.D.Yang, T.Deng, D.Y.Zhao, P.Feng, D.Pine, B.F.Chmelka, G.M.Whitesides, G.D.Stucky, Hierarchically ordered oxides, *Science*, **282**, 2244(1998)
- 15 D.Kuang, T.Brezesinski, B.Smarsly, Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(34), 10534(2004)
- 16 F.Song, A.K.Soh, Y.L.Bai, Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre, *Biomaterials*, **24**, 3623(2003)