

木陶瓷的研究进展及发展趋势

孙德林, 计晓琴, 王张恒, 孙振宇, 朱志红

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:随着自然资源的消耗和环保意识的增强,人们不断寻找绿色资源的高质化利用方法,以木材(及其他生物质材料)为主要原材料、采用高温烧结制备的木陶瓷日益受到关注。这种新型的多孔炭材料不仅在一定程度上保存了生物质材料多层次孔隙结构特征,而且具有良好的热学、电磁学、摩擦学和电化学等特性,应用前景广阔。笔者从制备的原辅材料、胶黏剂、功能性添加剂、成型与烧结工艺、结构形态及应用前景等方面出发,详细介绍了国内外在木陶瓷方面所取得的最新成就,并从基本结构与微观形貌、孔隙大小与分布状态、力学性能与行为等方面对其理化性能进行了概括;同时,就物相构成与微晶结构演变、金属离子掺杂机理与复合机制、结构增强机理与界面结构模型等基础理论进行探讨;对吸波与电磁屏蔽特性、电化学与储能性能等功能进行比较与分析,并就材料、结构、制备工艺等对基本性能的影响进行了总结;最后从基础理论的深化、制备方法的改进、基本性能的提升以及使用范围的扩展等方面为今后木陶瓷的研究提出一些建议,旨在进一步提升这种新型炭基多孔材料的性能,为其在高效储能、化工合成、电子电器、航空航天等领域得到更广泛的应用提供依据与参考。

关键词:木陶瓷;制备方法;基本性能;发展趋势

中图分类号:TB332;S785

文献标志码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号:2096-1359(2020)01-0001-10



Research progress and development trends of woodceramics

SUN Delin, JI Xiaoqin, WANG Zhanghen, SUN Zhenyu, ZHU Zhihong

(College of Material and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: With growing consumption of nature resources and concerns about maintaining an environment capable of supporting human civilization, people have begun to look for some green preparation methods of environment-friendly materials to improve the high-quality utilization of green resources. As a new porous carbon-based material, woodceramics is prepared from wood (and other biomass materials) and sintered at high temperature, which has attracted much attention because of its excellent performance. It is not only partly preserved the characteristics of multi-layer pore structure of biomass materials, but also has been given many new functions, which could keep the good thermology, electromagnetism, tribology and electrochemical characteristics, and has a wide range of applications in many fields, such as electromagnetic shielding materials, ablation resistant materials, high temperature filter, catalyst carrier, solid friction materials, and supercapacitor electrode. In this paper, the current research achievements of woodceramics are introduced in detail from the aspects of raw and auxiliary materials, adhesive, functional additives, molding method and sintering process, structural form and application prospect. The physical and chemical properties are summarized from the aspects of basic structure and micro morphology, pore size and distribution, mechanical properties and mechanical behavior, and the effects of 3D network structure, layered structure and fiber reinforced structure on the performance are emphatically discussed. At the same time, the basic theories of phase composition and microcrystalline structure evolution, metal ion doping mechanism and composite rules, structure enhancement mechanism and interface structure model are discussed. Subsequently, the characteristics of absorption and electromagnetic shielding, electrochemistry and energy storage are compared and analyzed. And then, the influences of raw materials, basic structure, forming process, sintering temperature, rate of temperature increase, dwelling time and activation method on the basic properties of woodceramics are also summarized. In the end, some suggestions are put forward for the future study of woodceramics from deepening of the fundamental theory, improvement of preparation method, promotion of basic properties and extension of application, which can provide some references for further improving the properties of this new carbon-based multi-porous materials and extending its applications in fields of energy stor-

收稿日期:2019-06-20

修改日期:2019-09-22

基金项目:国家自然科学基金(31670572,31270611);中南林业科技大学研究生科技创新基金(CX20192002)。

作者简介:孙德林,男,教授,研究方向为木制品和木质复合材料。E-mail: sldsz@163.com

age, chemical synthesis, electronical appliances, aerospace, etc.

Keywords: woodceramics; preparation method; basic performance; development trends

木陶瓷 (woodceramics) 也称为木质陶瓷、木材陶瓷,是指将浸渍了热固性树脂(或液化木材)的木质(及其他生物质)材料经高温烧结而成的新型多孔炭材料^[1],它在一定程度上能够保存木质(或生物质)材料的基本结构特征。其原材料易得、质量轻、比强度高、膨胀系数小,基本特性介于传统的炭和碳纤维或石墨之间,具有良好的热学、电磁学和摩擦学特性,在民用和军工方面均有良好的表现,应用前景广阔。

国内外学者对木陶瓷开展了大量的研究工作。如:日本 Takasaki 等^[2]研究了以多种生物质材料为基材制备木陶瓷的基本结构与性能;韩国 Kwon 等^[3]分析了炭化温度对木陶瓷电阻率的影响;印度 Suda 等^[4]研究了木陶瓷的导电特性。同时,Okabe 和 Okachi 等^[5-6]也提出了木陶瓷的应用设想。在国内,西安交通大学、中南林业科技大学、东北林业大学等高校的许多学者也对木陶瓷开展了深入的研究。

笔者从原辅材料、制备工艺、基本结构、应用领域等方面对木陶瓷的研究现状作了详细介绍,在比较分析原辅材料、工艺过程等要素对其结构与性能影响的基础上,提出了今后的研究重点与发展思路,旨在推动这种新型的生物质多孔炭基材料能得到更广泛的应用。

1 木陶瓷的原辅材料

用于制备木陶瓷的原辅材料主要包括基材和胶黏剂,其中基材烧结后构成木陶瓷结构的主体材料,热固性胶黏剂则形成硬度较大的玻璃碳^[5]。同时,对于一些功能性木陶瓷,在制备时还需加入一些添加剂以实现其特殊功能。

1.1 基材

1.1.1 木质基材

在木陶瓷制备中,由于块状的木质材料可以不需要成型,而且能够在很大程度上保留其作为生物质材料的天然孔隙结构特征,因此被作为木陶瓷基材的首选,常用的包括实木和纤维板(MDF)两大类。刘一星等^[7]和李淑君^[8]以大青杨为原料,浸渍酚醛树脂(PF)后经 800 °C 隔氧烧结,制得实木基木陶瓷。Akagaki 等^[9]则用 MDF 制备木陶瓷,并研究了在有水和油润滑条件下的摩擦性能。Sun 等^[10]以浸渍了低分子量 PF 树脂的杨木所制备的

木陶瓷为研究对象,发现随着烧结温度的升高,其微晶结构变得较规整有序,但仍然是以非石墨化碳为主。在上述方法中,要将 PF 树脂浸渍到实木和 MDF 中比较困难,尤其是 MDF 在水溶性树脂中会因吸水膨胀而变形,因此陶毓博等^[11-12]将木粉浸渍 PF 树脂后压制成块状再烧结。

1.1.2 其他生物质基材

除了使用实木与 MDF 之外,大量的其他生物质材料也被用于制备木陶瓷,如稻草、稻壳、麦秸秆、玉米芯、棉秆、烟秆、椰壳等。Zhang 等^[13]采用拉曼光谱(LRS)和扫描电镜(SEM)研究了烟秆基木陶瓷,发现 973 K 是制备木陶瓷的转折点温度,且半峰全宽(FWHM)和 R 值随烧结温度和 PF 树脂的增加而减小,微晶尺寸在 1.85~5.40 nm 之间变化。Huang 等^[14]则用稻壳和高温煤沥青在不同烧结温度下制备木陶瓷,然后添加木质素前驱体进行改性,发现当热解温度从 500 °C 增加到 1 200 °C 时,木陶瓷的(002)晶面峰增加,并向高衍射角移动,同时,体积收缩率增加,孔隙率下降,抗弯强度由 10.2 MPa 上升到 31.2 MPa。

1.2 胶黏剂

1.2.1 热固性树脂

用于制备木陶瓷的热固性树脂主要有 PF 树脂、环氧树脂(EP)、呋喃树脂和丙烯酸^[15]等。其中 PF 树脂使用最多,其特点在于固化后在高温状态下不会软化而使木陶瓷保存稳定的形状。如钱军民等^[16]利用 XRD、SEM 和 FT-IR 对不同烧结温度和 PF 树脂/榉木木粉质量比对木陶瓷物相、微观结构和物相变化的影响进行了研究,发现其中含有 C—C、C—O—C 和 C—H 等基团,在宏观上具有拓扑均匀连通孔的三维网络结构,微晶为类石墨结构。而 Yu 等^[17]以 EP 树脂和竹粉为基料制备竹基木陶瓷,竹粉作为天然植物模板的形式存在,其抗压强度随着烧结温度的升高而提高,但超过 1 000 °C 后呈现下降趋势。Pan 等^[18]报道了利用 EP 树脂浸渍蔗渣制备木陶瓷,发现所制备木陶瓷呈现出从 0.6~21 μm 到 3.1~9.3 nm 的分级多孔结构。而王萍、潘建梅等^[19-20]利用 TGA 研究了以香杉木粉、蔗渣和 EP 树脂为原料制备的木陶瓷。

呋喃树脂和聚芳基乙炔树脂也被用来制备木陶瓷。周蔚虹等^[21]研究了以呋喃树脂与木粉为原料制备的木陶瓷,发现高温烧结有利于改善石墨微

晶结构,且随着树脂含量的增大炭得率提高,体积电阻率减小。王于刚等^[22]用聚芳基乙炔树脂浸渍杉木粉制备木陶瓷,结果表明,热分解起始温度为 325 ℃,抗压强度随温度升高由 3.0 MPa 增大至 6.2 MPa。此外, Jin 等^[23]还研究了用木质素改性 PF 树脂制备木陶瓷,并用 XRD 和 SEM 对微晶结构和微观结构进行了表征。

1.2.2 液化木材

许多学者尝试用液化木材及液化生物质材料代替热固性树脂制备木陶瓷。Hirose 等^[24-25]分别研究了烧结温度对用液化木材浸渍 MDF 和用液化木材与炭化竹粉制备木陶瓷的结构变化,发现当温度超过 650 ℃ 后木陶瓷出现乱层结构。Sun 及其课题组^[26-28]也研究了利用液化松木与木粉制备木陶瓷,发现 C=H、C=O 和 C=C 在高温下被破坏,且炭结构向着平面六边型转变,当温度达到 1 600 ℃ 时, d_{002} 、 L_a 和 L_c 值分别达到 0.374 0、3.257 2 和 0.575 4 nm。但液化木材的黏度大、分子量分布范

围宽,浸渍 MDF 十分困难;而用液化木材与炭化竹粉混合制备的木陶瓷,由于产品内部结构、应力等多种原因,也易出现变形和开裂。

1.3 添加剂

在木陶瓷的制备中添加一些辅助材料可以赋予木陶瓷特定的功能,常用的有金属离子与金属化合物、无机矿物质和有机硅系列。

1.3.1 金属化合物

金属离子和金属化合物的添加可以起到掺杂和改善木陶瓷结构的作用,赋予其特殊的功能。余先纯等^[29]以造纸黑液木质素和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备 Ni 掺杂木陶瓷,并用 KOH 活化,得到的 Ni 掺杂活化石墨化木陶瓷呈泡沫状三维网络结构。Ni 既参与构筑木陶瓷骨架,又对无定形碳进行催化石墨化,所制备样品中有石墨烯片层结构出现,部分晶格间距接近理想石墨的点阵参数。800 ℃ 活化 3 h 后,样品孔径主要集中在 3.60 nm 左右,比表面积从 359 m^2/g 提高到 856 m^2/g 。反应机理如图 1 所示。

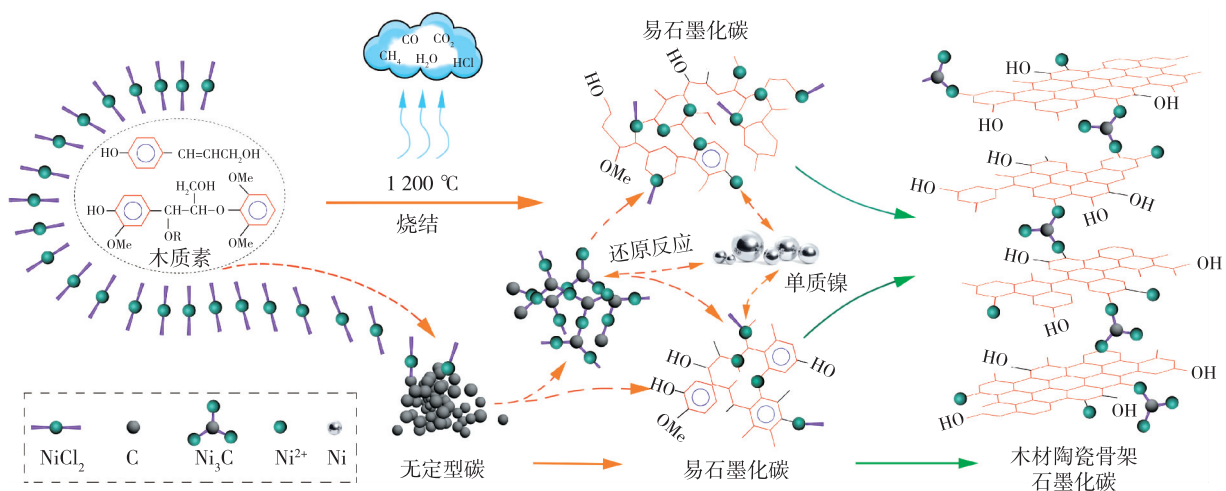


图 1 木陶瓷的 Ni 掺杂与催化石墨化机理^[29]

Fig. 1 Graphitization mechanism of AGWC

周蔚虹等^[30-32]将不同质量分数的纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加到呋喃树脂中,与毛竹竹粉混合制备纳米 $\alpha\text{-Fe}$ /木陶瓷复合材料,研究发现复合材料的主要晶体相有石墨、 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe_3C 。计晓琴等^[33]以造纸黑液木质素为前驱体、柠檬酸铁为催化剂与掺杂剂,在 1 200 ℃ 下保温烧结 2 h,再用 KOH 活化,当柠檬酸铁与木质素的质量比为 1:1 时,比表面积可达 712.59 m^2/g ,孔径约 1.64 nm,在无机体系 6 mol/L KOH 中比电容可达 115.6 F/g,经过 2 500 次循环充放电后其比电容保持率达 75.2%。

1.3.2 无机矿物质

添加无机矿物材料可以改善木陶瓷的性能。王向科等^[34]以橡胶木粉、硅溶胶、纳米氧化铝为原

料,制备了氧化铝木陶瓷,当烧结温度为 1 000 ℃,木粉:硅溶胶:氧化铝质量比为 1:2:0.8 时,木陶瓷中含有晶须状莫来石结构。吴文涛等^[35]以油菜秸秆和凹凸棒石为原料,PF 树脂为黏结剂制备凹凸棒石/油菜秸秆木质陶瓷,发现在 600~800 ℃ 时抗弯强度大幅度提高,在 800 ℃ 时导电性能得到改善。硅藻土也是一种较好的添加材料,高如琴等^[36]以硅藻土/玉米秸秆和 PF 树脂为原材料制备木陶瓷,发现其中含有少量石英晶相和结晶石墨,主要孔径分布在 1 000~3 800 nm。

1.3.3 有机硅系列

许多有机硅及其化合物在常温下呈液态,有利于浸渍,故常被作为功能添加剂。李健等^[37]以炭

化后的松木和枇杷为模板浸渍聚碳硅烷(PCS)溶液,在低温(1 000 ℃)下烧结制备木陶瓷,并分析了PCS浓度对木陶瓷性能的影响。同时,陈璐等^[38]分别以毛竹、竹纤维、脱脂棉为模板,浸渍PCS有机溶剂浆料,1 000 ℃下热解制备SiC木陶瓷;而康浩^[39]则通过含氢硅油与二乙烯基苯反应得到的交联剂与木粉混合制备木质陶瓷,发现在1 400 ℃时木陶瓷中产生了大量的SiC纳米线。

2 木陶瓷的制备工艺与结构

木陶瓷的制备主要有成型与烧结2个主要工艺过程,由于所使用原材料的形态不同,成型工艺也各异。在烧结方面则有真空、流动气氛保护和静态气氛保护烧结等3种,其中真空烧结对设备的要求较高,故在木陶瓷的制备中使用不多。

2.1 成型与浸渍工艺

由于原辅材料的不同,成型与浸渍工艺也有所差异。

2.1.1 块状基材的成型与浸渍

常用的块状基材如实木与MDF等,采用锯、刨、钻、铣等通用的木质材料加工方法即得到所需的形状。但实际上由于木材和MDF很难渗透,故块状基材的尺寸不宜太大,尤其不能太厚,可以采用真空浸渍、超声波辅助浸渍,且尽量使用分子质量小的树脂。Okabe等^[40]和李淑君等^[8]就曾采用此方法制备木陶瓷。

2.1.2 粉末与层状基材的成型与浸渍

利用粉末状的生物质材料制备木陶瓷的特点在于树脂与粉末充分混合压制后可制备尺寸较大的产品。钱军民等^[16]将木粉与PF树脂混合后热压成型。Yu等^[17]和潘建梅等^[20]将竹材和甘蔗渣粉碎后与EP树脂混合后再热压成型。实际上,木材陶瓷的性能除了与基材种类有关外,还与基材的粒径、树脂用量、压力等要素相关。目前,使用较多的粒径范围、树脂用量、成型压力和烧结温度分别为40~80目、30%~100%、2~30 MPa和700~1 200 ℃,其中树脂含量高的碳得率也相对较高。

对于层状木陶瓷,将薄木与单板浸泡在树脂中取出沥干即可胶压。但无论是粉末状还是层状的,成型压力大的试件在烧结后其力学性能也相对较高。孙德林等^[41]在研究以山毛榉薄木为基材的层状木陶瓷时发现,在PF树脂含量、烧结温度、升温速度和保温时间分别为62%、1 000 ℃、2 ℃/min和2 h时,成型压力为10 MPa试件的显气孔率为44.19%,而当成型压力增加到20 MPa后,显气孔

率下降到38.28%。

2.2 烧结工艺

2.2.1 气氛保护方式

目前,实验室制备木陶瓷的烧结工艺多使用流动气氛保护和静态气氛保护烧结,这2种各具优势。其中,保护气体主要是N₂或Ar₂。

1) 流动气氛保护烧结:多在管式烧结炉中进行,保护气体从烧结炉一端输入,从另一端排出,在此过程中可将热解所产生的挥发性气体排出,利于微孔与超微孔的生成。不足之处在于惰性气体消耗量大,且流动的气体会带走部分热量。同时,一般烧结炉的管径较小,且截面为圆形,难以进行加压烧结,因此多适用于小样的制备。目前实验室大多数都采用这种工艺。

2) 静态气氛保护烧结:在烧结过程中,首先用保护气体多次洗炉,将炉膛内的空气置换并用保护气体充满炉膛,密闭后烧结^[42-44]。整个过程中没有气体的流动,可以极大地减少保护气体的用量。但也存在因气体置换不彻底而被氧化的可能,同时,生物质材料在热解过程中所产生的小分子物质有可能堵塞微孔与超微孔而影响比表面积。

2.2.2 烧结温度参数

烧结温度、升温与降温速度、保温烧结时间等是烧结工艺的重要参数,也是用来调控木陶瓷基本性能与孔隙结构的重要手段。

1) 烧结温度:烧结温度的高低在很大程度上影响木陶瓷的微晶结构、物相构成、力学性能以及导电性能。孙德彬等^[28]在研究用杨木液化产物制备木陶瓷时发现:提高烧结温度能够有效减小木陶瓷中石墨微晶的晶面间距 d_{002} 值,增加微晶直径 L_a 值与石墨烯片堆积厚度 L_c 值,同时层间距降低。Iizuka等^[1]在研究以MDF为基材制备木陶瓷的力学性能时发现,其抗弯强度在500 ℃时最低,在500~800 ℃之间迅速增加,在1 200 ℃附近达到最高,随后有降低的趋势。Kasai等^[45]在研究以单层薄片和MDF为基材所制备的块状木陶瓷的电学性能时发现,其电阻会随湿度的增加而减小,并且650 ℃制备的薄片木质陶瓷对湿度的变化特别敏感。

2) 升、降温速度:有机物热解过程中的结构变化易导致木陶瓷的变形与开裂,可通过控制升温速度来调节热解的剧烈程度,从而达到减少缺陷的目的。一般情况下,在500 ℃附近剧烈的热解才基本结束,故在此之前尽量采用较低的升温速度(如1~2 ℃/min),500 ℃之后可以适当地提高升温速度,

如 3~5 °C/min。这样既可保证烧结质量,又能缩短烧结时间。在降温阶段,由于烧结炉均具有较好的保温性能,降温速度比较慢,故可采用随炉冷却的方式。目前,在众多木陶瓷的制备中多采用这种方式以确保试件的质量^[20,46]。

3)保温烧结时间:保温烧结阶段主要用于调控木陶瓷的孔隙与微晶结构^[12,23]。由于保温烧结多在高温区间进行,因此,延长保温时间易造成烧蚀与孔隙的融合而导致木陶瓷比表面积降低、孔径扩大,进而影响力学性能。在研究保温时间对层状木陶瓷性能影响时发现^[41]:树脂含量和成型压力分别为 62.2%和 10 MPa 的试件,在 1 200 °C 的温度下保温烧结 1 h 后表观密度和孔隙率分别为 0.753 g/cm³和 42.607%;而当保温烧结时间延长至 6 h 后表观密度和孔隙率分别为 0.721 g/cm³和 45.005%。显然,随着保温烧结时间的延长,会导致木陶瓷性能的下降。

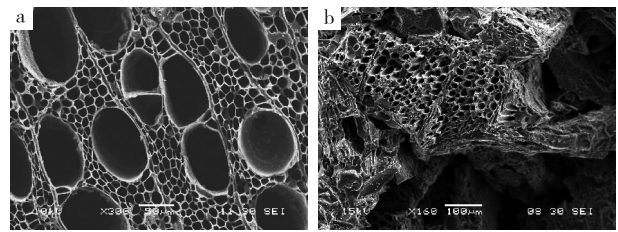
2.3 结构形态

由于使用原材料形态和制备方法的不同,木陶瓷在结构上也存在着差异。目前,其基本结构主要可分为三维网络结构和层状结构两大类。

2.3.1 三维网络结构

在原材料为实木制备的木陶瓷中,实木在纵向上分布着大量的导管(或管胞),在横向上存在贯通的纹孔等,加上烧蚀与气化的作用,故在烧结后可形成纵横交错的网络体系。这种由实木为基材制备的木陶瓷可称为实木基木陶瓷,其特点在于能够很好地保存木材的天然结构,如图 2a 所示。

而采用木粉(或生物质材料纤维与粉末)制备



a. 实木木陶瓷端面 SEM 照片;b. 木粉木陶瓷 SEM 照片。

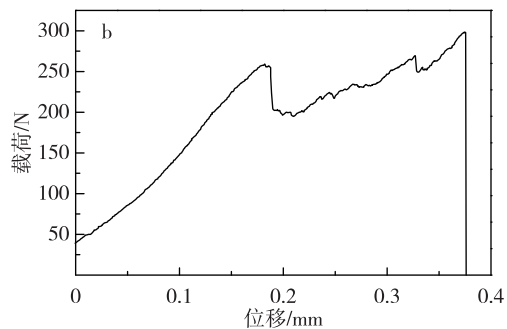
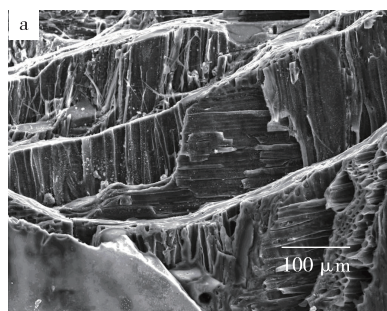
图 2 实木基木陶瓷的 SEM 照片(本课题组制备试样)

Fig. 2 SEM images of solid wood-based woodceramics

的木陶瓷,由于热固性树脂能够较好的渗透到材料的孔隙中,并将颗粒黏合在一起,因此烧结后木粉(或生物质材料纤维与粉末)所形成的无定型炭与树脂所形成的玻璃碳交织在一起形成三维网络结构,同时,部分颗粒较大的木粉(或生物质材料纤维与粉末)能够部分保存其原有的结构,如图 2b 所示。何雨佳^[47]以木粉浸渍 PF 制备了木陶瓷,并探讨了其多孔隙结构的流体动压润滑性能。

2.3.2 层状结构

与传统的木陶瓷相比,层状木陶瓷作为一种新型结构的木陶瓷具有典型的层状结构。孙德林等^[48]首先将山毛榉薄木浸渍 PF 树脂,干燥后胶压成薄木基树脂复合材料,然后在箱式烧结炉中静态气体保护、加压烧结而成。这种木陶瓷在宏观上具有明显的层状结构,在微观上又较好地保存了木材的天然结构特征,更重要的是其断裂韧性得到提高,是采用常规方法制备的木陶瓷断裂韧性的 2 倍多。由于层状结构能够提高裂纹的扩展容限,可避免破坏过程中的灾难性断裂,其基本结构与载荷-位移曲线如图 3 所示。



a. 层状结构;b. 载荷-位移曲线。

图 3 层状木陶瓷的基本结构与载荷-位移曲线^[48]

Fig. 3 Basic structure and load-displacement curve of laminated woodceramics

2.3.3 纤维增强结构

为了更进一步改善木陶瓷的韧性,孙德林、任思静等^[49-54]等研究了使用液化木材、炭粉和碳纤维等制备增强型层状结构木陶瓷,并探讨了烧结温度、液化木材用量等因素对其结构和力学性能的影响。

结果表明,层状结构清晰,摩擦性能良好,且在微观上部分保持了木材天然的孔隙结构特征。同时,增强碳纤维和层状结构的运用能够获得较高强度与较好韧性:当烧结温度为 1 100 °C、炭粉与液化木材质量比为 1:0.75、胶合压力为 3 MPa 时,所

制备木陶瓷的抗弯强度、弹性模量、断裂韧性分别达到了 53.90 MPa、2.58 GPa 和 $1.69 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

在探析增强纤维与木陶瓷之间的基本结构时,采用扫描电镜和高分辨率透射电镜对其基本结构与界面进行观测,并通过显微拉曼光谱检测拉伸试件 G' 峰的位移以判断界面的结合情况,构建了如

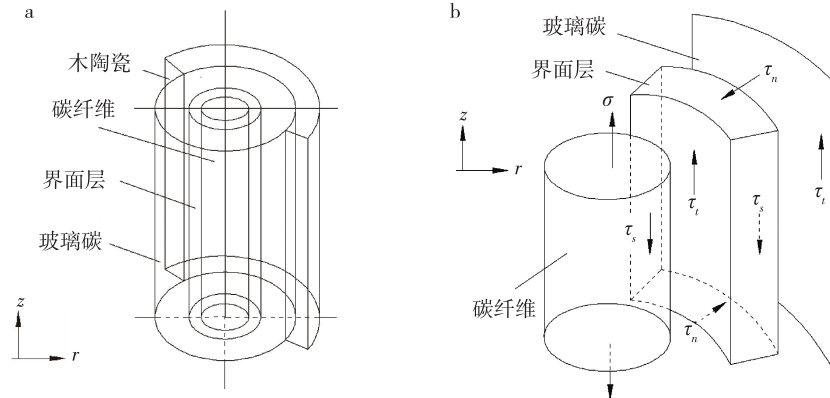


图4 玻璃碳与碳纤维之间的特征体元结构模型(a)和界面应力传递示意图(b)^[55]

Fig. 4 Characteristic voxel model (a) and stress transfer sketch diagram of interface between glassy and carbon fiber (b)

3 木陶瓷的应用领域

木陶瓷作为一种生物质基多孔炭材料,由于在强度上存在一些不足,因此多作为基体与模板材料使用。如与 Si、B 等金属材料复合可制备耐冲击材料,通过掺杂金属离子可作为电磁屏蔽材料与储能材料。

3.1 耐冲击材料

由于木陶瓷孔隙结构发达,尤其是具有层状结构的木陶瓷在被破坏过程中可实现裂纹偏转而吸收能量,在一定程度上能延长断裂时间,因此可作为耐冲击材料的基材。虽然木陶瓷本身的强度不高,但可作为模板与基体材料复合以大幅度提高强度。如以木陶瓷为基材制备的 SiC、 B_4C 等复合材料质量轻、比强度高,具有良好的耐冲击性能,可以用作轻质装甲材料和防弹材料,能极大地减轻装甲质量,提高机动性。

胡丽华等^[56]研究了以木质材料为模板的高性能防弹碳化硅木陶瓷的硬度、弯曲强度、弹性模量和断裂韧性分别为 22.3 GPa、397 MPa、290 GPa 和 $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Sun 等^[57]以层状木陶瓷为模板,通过渗 Si 处理制备具有层状结构的 SiC/Si 陶瓷,可获得较高的断裂韧性。Greil 等^[58]在研究中采用液相渗硅制备 SiC 陶瓷材料,从纵向、径向和弦向等 3 个方向研究了其基本力学性能,发现纵向的抗弯强度最大。此外,还有一些学者研究了以木陶瓷为模板制备 SiC/C、TiC/C、TiN/C 等木陶瓷复合材

料,并对其力学性能进行了探讨。图 4 所示的微观模型,并采用 Abaqus 对界面层在应力传递中的作用与方式进行了数值分析^[55]。结果显示:在受力过程中,界面层对碳纤维与基体材料之间的应力传递起着重要作用,同时,随着界面层强度与厚度的增加,其所能承受的载荷增大,传递给基体材料的等效力也随之增加。

料,并对其力学性能进行了探讨。

3.2 电磁屏蔽材料

根据电磁屏蔽理论,当电磁波进入多孔材料后,由于其巨大的比表面积使得电磁波在其内部经过多次吸收和反射而减弱,从而达到屏蔽的目的。而木陶瓷部分保存了生物质材料多层次孔隙结构的特性,加之在制备过程中可通过选择合适的原辅材料、成型压力、烧结工艺等方式来进行调控。因此,众多的木陶瓷可实现对电磁波的吸收和过滤,减少辐射与反射,故适合制备用于隐形飞行器的电磁屏蔽材料和雷达吸波材料。

研究发现:烧结温度在 600 °C 时,由 MDF 制备的木陶瓷基本不具有电磁波吸收特征;烧结温度在 650~700 °C 时,所得到的木陶瓷在频率为 7 GHz 时具有优良的电磁波吸收性(约 50 dB);烧结温度在 750~800 °C 时,所得到的木陶瓷在频率为 0.8 GHz 时的电磁波吸收约为 40 dB,并且随着烧结温度的升高吸收性降低。Zhou 等^[31]在木陶瓷制备工作中加入 $\alpha\text{-Fe}$ 制备的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ /木陶瓷复合材料,具有良好的电磁屏蔽效果,当材料厚度为 3 mm 时,对频率为 10.16 GHz 电磁波的反射损耗值最大达到了 25.60 dB。

3.3 储能材料

充分利用粉末状多孔碳材料作为电极与储能材料的研究方兴未艾。木陶瓷经处理后具有多级孔径、巨大的比表面积以及耐酸碱,在很大程度上符合储能与电极材料的基本要求,加之能制备成块

状,可直接作为电极而无需集流体,具有制造超级储能材料和高能电池材料的潜力^[59-60]。

余先纯等^[29]以造纸黑液中的木质素和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料、经 1 200 °C 高温烧结制备 Ni 掺杂木陶瓷,并用 KOH 进行活化处理。研究中发现 800 °C 条件下活化 3 h 后,样品中的孔径主要集中在 3.60 nm 左右,比表面积从 359 m^2/g 提高到 856 m^2/g 。未使用集流体,在 20 mV/s 扫描速率下,其比电容可达 153.8 F/g,是未活化的 2.2 倍。Chen 等^[61]将 N 掺杂碳基材料用于锌-空气电池,储能效

果良好,在 5 mA/cm^2 电流密度下,能量密度与功率密度分别达到了 773 Wh/kg 和 154.0 mW/cm^2 ,且充放电稳定性超过 100 圈。上述研究表明木陶瓷在储能方面有着巨大的潜力。Sun 等^[62]研究了 Ni/木陶瓷序列组装碳纳米片和石墨烯作为电极材料的基本性能,在扫描频率 0.2 V/s 时比电容为 163.7 F/g,且能量与功率密度较高,分别达到 26.2 Wh/kg 和 124.6 W/kg ,即使经过 2 000 次循环后比电容仍可保持 89.37%。其伏安循环图、能量与功率密度对比图如图 5 所示。

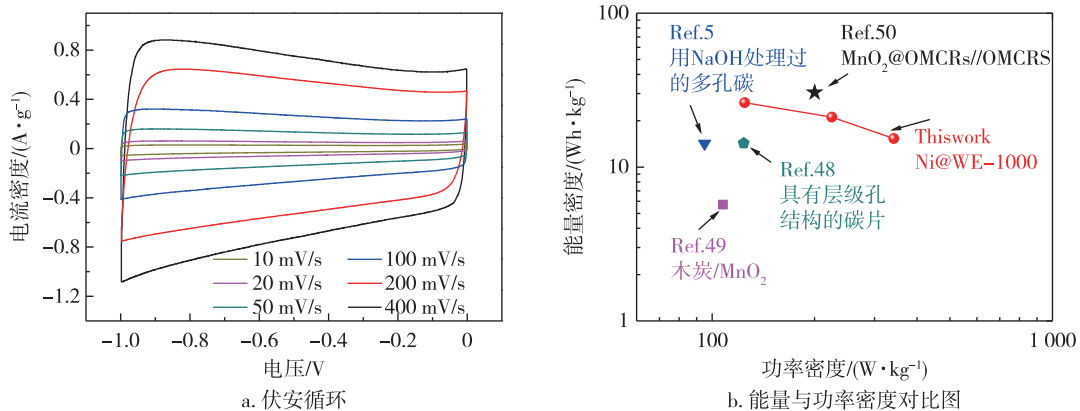


图 5 电化学性能图^[62]

Fig. 5 Electrochemical performance diagram

4 发展趋势

上述众多的研究表明,对木陶瓷及其复合材料的研究已经成为热点,但从目前的研究现状来看,由于受到生物质材料的变异性、材料制造的可控性、环保性和经济性等因素的影响,木陶瓷制备的关键技术和应用没有突破,存在着诸如尺寸偏小、品种单一、结构相似等问题,加之其本身属于炭素材料,强度较低、断裂韧性差,这些缺陷与不足在很大程度上影响了木陶瓷作为一种兼具生物结构特征和新型碳材料所应具有的价值。由此可见,无论是制备工艺、基本性能还是基础理论方面均具有很大的研究发现空间。

4.1 基础理论的深化

目前,在基础理论方面的研究相对较少,除了一些有关物相构成方面的研究外,诸如界面晶体、界面形态、结构演变、增强增韧机制、应力传递等方面的研究还不多,即使是物相构成方面也基本上还停留在 XRD、RS 等检测与分析上,远不足以形成理论依据,更没有涉及孔隙、界面及其演变机制等主要问题。由于缺乏相关理论的支撑,导致了在基本性能等方面多停留在简单的测试而难以展开更深层的探讨。只有基础理论的突破,尤其是结构

演变机制与调控机理的有效构建,方可作为木陶瓷的深入研究与广泛应用奠定基础。

4.2 制备方法的改进

目前多以人工合成的树脂(包括液化木材)为浸渍液,有悖于低碳环保的理念。虽然液化木材得到了一些应用,但液化木材的制备也需要苯酚等化合物。因此,选用可代替胶黏剂也是研究的重点之一。可以考虑使用来源广泛、价格低廉的无机胶黏剂,且无机胶黏剂中含有的金属或非金属离子可与无定型碳反应生成金属或非金属碳化物,可起到强化与掺杂双重作用。

以实木、MDF 及生物质粉末等为基材,品种单一,变形、开裂等缺陷严重,虽然层状结构的出现增加了新的品种,但品种依然较少。同时,气氛保护烧结和活化调控是目前制备方法的主流,但目前常用的高温烧结时间长、保护气体的消耗大,因此,需要探讨采用诸如低温水热法、微波烧结、高频烧结、电弧烧结等新方法的应用。

4.3 基本性能的提升

木陶瓷基本性能的研究目前主要集中在物理力学性能和与孔隙结构相关的性能方面。由于是炭基材料,其力学性能较差,故提高力学性能是扩大应用范围的关键所在。同时,木陶瓷的主要特征

之一就是能保留生物质材料天然的孔隙结构。但这些孔隙结构受到诸如材料本身的结构、制备工艺等诸多因素的影响,不一定按照理想的方向发展,因此,结构增强与孔隙调控技术的研究尤为重要。

为了改善力学性能,可以从掺杂金属与非金属离子形成金属氧化物和碳化物等方面来构筑木陶瓷的骨架结构。除了常用的原位反应和高温渗硅外,通过离子掺杂制备 TiC、TiN、Al₂O₃/木陶瓷复合材料也是有效的方法。而采用金属粉末烧结法、液态金属浸渗法等将 Al、Mg、Cu 及其合金等渗透到木陶瓷中,均可起到增强的作用。对于孔隙的调控,可采用物理、化学以及两者相结合的活化方法来进行,且在制备之初就可使用诸如 H₃PO₄ 等对生物质材料进行活化,或使用 NaOH、KON、Na₂SO₃ 等脱除部分木质素来调节孔隙结构。

4.4 使用功能的扩展

很多领域,如化工生产中的高温过滤、高温催化,航空航天领域的隔热、保温等方面均要求材料在空气中耐烧蚀。虽然普通木陶瓷质量轻、孔隙结构发达,但存在燃点低及在空气中可燃烧的不足,限制了在高温环境下的使用。因此深入开展阻燃、不燃和提高在空气中耐烧蚀的研究,可进一步扩展木陶瓷性能的使用范围。

总之,木陶瓷作为生态环保材料,符合环保发展方向。可通过构建相关基础理论,在此基础上采用合理的制备与调控方法,扬长避短,以改善相关性能,方可制备出多孔、轻质、高强的木材陶瓷及其复合材料,充分发挥其应有的作用。

参考文献(References):

- [1] IIZUKA H, FUSHITANI M, OKABE T, et al. Mechanical properties of woodceramics: a porous carbon material[J]. *Journal of Porous Materials*, 1999, 6(3): 175-184. DOI: 10.1023/a:1009691626946.
- [2] TAKASAKI A, IJIMA S, YAMANA T, et al. Hydrogen adsorption by woodceramics produced from biomass[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2012, 17(3): 330-333. DOI: 10.1007/s12204-012-1280-2.
- [3] KWON J H, PARK S B, AYRILMIS N, et al. Effect of carbonization temperature on electrical resistivity and physical properties of wood and wood-based composites[J]. *Composite: Part B*, 2013, 46(3): 102-107. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.10.012.
- [4] SUDA T, KONDO N, OKABE T, et al. Electrical properties of woodceramics[J]. *Journal of Porous Materials*, 1999, 6(3): 255-258. DOI: 10.1023/a:1009644316468.
- [5] OKABE T, KAKISHITA K, SIMIZU H, et al. Current status and application of woodceramics made from biomass[J]. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2013, 38(2): 191-194. DOI: 10.14723/tmrj.38.191.
- [6] OKACHI Y, OGAWA K, TSUJI J, et al. Development of far infrared ray based drying unit using woodceramics[J]. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2013, 38(3): 507-512. DOI: 10.14723/tmrj.38.507.
- [7] 刘一星, 李淑君, 李坚. 木陶瓷的制造(II)——中密度纤维板木陶瓷[J]. *东北林业大学学报*, 2002, 30(5): 47-49. DOI: 10.13759/j.cnki.dlxb.2002.05.014.
- LIU Y X, LI S J, LI J. The making of WCS(II)—from MDF[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2002, 30(5): 47-49.
- [8] 李淑君. 新型多孔炭材料——木陶瓷的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2001.
- LI S J. Study on a new porous carbon material—woodceramics[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2001.
- [9] AKAGAKI T, HOKKIRIGAWA K, OKABE T, et al. Friction and wear of woodceramics under oil and water lubricated sliding contacts[J]. *Journal of Porous Materials*, 1999, 6(3): 197-204. DOI: 10.1023/a:1009675828763.
- [10] SUN D L, YU X C, LIU W J, et al. Effects of sintering conditions on microstructure changes of wood-ceramics impregnated with low-molecular phenol-formaldehyde resin[J]. *Wood and Fiber Science*, 2009, 41(4): 433-439. DOI: 10.1007/s00468-009-0368-2.
- [11] 陶毓博, 刘一星. 木粉/酚醛树脂烧结制造木陶瓷的研究[J]. *林业机械与木工设备*, 2006, 34(6): 19-21. DOI: CNKI: SUN:LJMG.0.2006-06-005.
- TAO Y B, LIU Y X. Study on the woodceramics made from carbonized phenolic resin and sanding wood power[J]. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2006, 34(6): 19-21.
- [12] 陶毓博. 木质材料/酚醛树脂烧结制造网络形态木陶瓷的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2006.
- TAO Y B. Study on the woodceramics in net shape fabricated by sintering wood materials/phenolic resin[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2006.
- [13] ZHANG L B, LI W, PENG J H, et al. Raman spectroscopic investigation of the woodceramics derived from carbonized tobacco stems/phenolic resin composite[J]. *Materials and Design*, 2008, 29(10): 2066-2071. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.04.002.
- [14] HUANG Z K, LYU Q F, LIN Q L, et al. Microstructure, properties and lignin-based modification of wood-ceramics from rice husk and coal tar pitch[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2012, 22(5): 1113-1121. DOI: 10.1007/s10904-012-9708-6.
- [15] 王张恒, 孙德林, 余拓, 等. 阻燃型水性丙烯酸木器涂料的研究[J]. *林产工业*, 2018, 45(11): 37-41. DOI: 10.19531/j.issn1001-5299.201811008.
- WANG Z H, SUN D L, YU T, et al. Study on flame retardant waterborne acrylic wood coatings[J]. *China Forest Products Industry*, 2018, 45(11): 37-41.
- [16] 钱军民, 金志浩, 王继平. 酚醛树脂/木粉复合材料制备木材陶瓷结构变化过程研究[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(4): 18-23. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.2004.04.004.
- QIAN J M, JIN Z H, WANG J P. Study on structural changes during preparing woodceramics from phenolic resin/basswood powder composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(4): 18-23.
- [17] YU X C, SUN D L, SUN D B, et al. Basic properties of woodceramics made from bamboo powder and epoxy resin[J]. *Wood Science and Technology*, 2012, 46: 23-31. DOI: 10.1007/s00226-010-0390-y.
- [18] PAN J M, CHENG X N, YAN X H, et al. Preparation and hier-

- archical porous structure of biomorphic woodceramics from sugarcane bagasse [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(3): 575–581. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.006.
- [19] 王萍,程晓农,严学华,等.木粉/环氧树脂木材陶瓷的制备与研究[J].*硅酸盐通报*, 2008, 27(1): 34–37. DOI: 10.16552/j.cnki.issn100-1625.2008.01.029.
- WANG P, CHENG X N, YAN X H, et al. Preparation and study of woodceramics from wood powder and epoxide resin [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 27(1): 34–37.
- [20] 潘建梅,严学华,程晓农,等.甘蔗渣和环氧树脂制备碳木材陶瓷的研究[J].*化工新型材料*, 2010, 38(7): 64–66. DOI: CNKI;SUN;HGXC.0.2010-07-022.
- PAN J M, YAN X H, CHENG X N, et al. Study on woodceramics prepared from bagasse and epoxy resin [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(7): 64–66.
- [21] 周蔚虹,喻云水.木粉/呋喃树脂木陶瓷的制备与性能表征[J].*中南林业科技大学学报*, 2012, 32(1): 134–138. DOI: 10.14067/j.cnki.1673-923x.2012.01.019.
- ZHOU W H, YU Y S. Preparation and characterization of wood ceramics made from wood powder and furan resin [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2012, 32(1): 134–138.
- [22] 王于刚,史铁钧,李忠,等.聚芳基乙炔树脂/杉木粉木材陶瓷的制备与表征[J].*应用化学*, 2010, 27(4): 418–423. DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90354.
- WANG Y G, SHI T J, LI Z, et al. Preparation and characterization of woodceramics from polyarylacetylene resin/fir powder [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2010, 27(4): 418–423.
- [23] JIN Y Q, ZHANG Y Z, ZHAO X X, et al. Microstructure and properties of woodceramics prepared from lignin-modified phenol-formaldehyde resin [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2012, 27(6): 1077–1080. DOI: 10.1007/s11595-012-0604-2.
- [24] HIROSE T, FUJINO T, FAN T X, et al. Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood [J]. *Carbon*, 2002, 40(5): 761–765. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00197-X.
- [25] HIROSE T, ZHAO B Y, OKABE T, et al. Effect of carbonization temperature on the basic properties of wood ceramics made from carbonized bamboo fiber and liquefied wood [J]. *Journal of Material Science*, 2002, 37(16): 3453–3458. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00197-X.
- [26] 任思静,孙德彬,刘明辉.液化木材/木粉制备木材陶瓷的结构变化研究[J].*材料导报*, 2015, 29(5): 330–332. DOI: CNKI;SUN;CLDB.0.2015-S1-084.
- REN S J, SUN D B, LIU M H. Study on structure changes of woodceramics prepared from liquefied wood and wood powder [J]. *Materials Reports*, 2015, 29(5): 330–332.
- [27] SUN D, YU X. Effects of sintering temperature on the phase changes of woodceramics prepared from liquefaction wood [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 331: 448–451. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.331.448.
- [28] 孙德彬,任思静,钟振亚,等.碳化温度对杨木液化产物制备木材陶瓷的结构影响研究[J].*木材加工机械*, 2014(2): 7–9. DOI: 10.13594/j.cnki.mcjgix.2014.02.002.
- SUN D B, REN S J, ZHONG Z Y, et al. Effects of carbonization temperature on the structure changes of woodceramics prepared from liquefied poplar [J]. *Wood Processing Machinery*, 2014(2): 7–9.
- [29] 余先纯,孙德林,计晓琴. Ni 掺杂黑液木质素基活化木材陶瓷的制备与性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2019, 33(12): 1289–1296. DOI: 10.15541/jim20180098.
- YU X C, SUN D L, JI X Q. Preparation and performance of black liquor lignin basic activated woodceramics doped Ni [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 33(12): 1289–1296.
- [30] 周蔚虹,喻云水,洪宏,等.纳米 α -Fe/木陶瓷复合材料的结构表征与性能研究 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2018, 3(10): 117–122. DOI: 10.14067/j.cnki.1673-923x.2018.10.018.
- ZHOU W H, YU Y S, HONG H, et al. Structural characterization and performance research of α -Fe/woodceramic nanocomposites [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2018, 3(10): 117–122.
- [31] ZHOU W H, YU Y S, XIONG X L, et al. Fabrication of α -Fe/Fe₃C/woodceramic nanocomposite with its improved microwave absorption and mechanical properties [J]. *Materials*, 2018, 11(6): 878–878. DOI: 10.3390/ma11060878.
- [32] ZHOU W H, YU Y S, XIONG X L. Fabrication and characterization of nano-Fe/woodceramic composites [J]. *Wood and Fiber Science*, 2018, 50(4): 381–391. DOI: 10.22382/wfs-2018-050.
- [33] 计晓琴,孙德林,余先纯,等. Fe³⁺ 掺杂活化木质素基木材陶瓷的制备及电化学性能 [J]. *材料导报*, 2019, 33(10): 3390–3395. DOI: 10.11896/cldb.18100183.
- JI X Q, SUN D L, YU X C, et al. Preparation and electrochemical performance of Fe³⁺-doped activated lignin basic woodceramics [J]. *Materials Report*, 2019, 33(10): 3390–3395. DOI: 10.11896/cldb.18100183.
- [34] 王向科,郭利丹,吴信,等.氧化铝木陶瓷的制备与性能研究 [J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(10): 65–69. DOI: CNKI;SUN;ZGTC.0.2015-10-017.
- WANG X K, GUO L D, WU X, et al. Study on the preparation and function of hype alumina wood ceramics [J]. *China Ceramics*, 2015, 51(10): 65–69.
- [35] 吴文涛,聂志芳,徐良,等.凹凸棒石/油菜秸秆木质陶瓷的制备及性能 [J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 118–123. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.2013.02.005.
- WU W T, NIE Z F, XU L, et al. Preparation and characterization of palygorskite clay modified woodceramics from rape straw [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 118–123.
- [36] 高如琴,刘迪,谷一鸣,等.硅藻土/玉米秸秆木质陶瓷制备及其对废水中四环素吸附动力学 [J]. *农业工程学报*, 2019, 35(3): 204–209. DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.03.026.
- GAO R Q, LIU D, GU Y M, et al. Preparation of diatomite/corn straw woodceramics and its adsorption kinetics for tetracycline in wastewater [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(3): 204–210.
- [37] 李健,孟邦月,杨远大.以松木和枇杷为模板低温烧结制备木材陶瓷 [J]. *贵州科学*, 2019, 37(2): 78–81. DOI: CNKI;SUN;GZKX.0.2019-02-015.
- LI J, MENG B Y, YANG Y D. Preparation of wood ceramics by low temperature sintering with pine and loquat as templates [J]. *Guizhou Science*, 2019, 37(2): 78–81.
- [38] 陈璐,黎阳,詹永红,等.不同生物模板低温烧结制备 SiC 木材陶瓷的对比研究 [J]. *中国陶瓷*, 2018, 54(2): 35–41. DOI: CNKI;SUN;ZGTC.0.2018-12-007.
- CHEN L, LI Y, ZHAN Y H, et al. Preparation of SiC wood ceramics by low temperature with different biological templates [J]. *China Ceramics*, 2018, 54(2): 35–41.

- [39] 康浩. SiOC 木质陶瓷的制备及其表征研究[J]. 陶瓷, 2018(5): 44-49. DOI:10.19397/j.cnki.ceramics.2018.05.007.
KANG H. Preparation and characterization of SiOC woodceramics[J]. Ceramics, 2018(5): 44-49.
- [40] OKABE T, SAITO K. Development of woodceramics proceeding of the 5rd IUMRS international conference of material[C]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1994: 681-684.
- [41] 孙德林, 余先纯. 层状结构木质陶瓷材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
SUN D L, YU X C. Layered structure wood ceramic material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [42] 孙德林, 余先纯, 孙德彬. 烧结温度对木材陶瓷耐磨性的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(11): 27-31. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2013.11.006.
SUN D L, YU X C, SUN D B. Effects of sintering temperature on abrasive resistance of woodceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(11): 27-31.
- [43] 余先纯, 孙德林, 郝晓峰, 等. 烧结工艺对木材陶瓷孔隙结构的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(6): 10-16. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2013.11.006.
YU X C, SUN D L, HAO X F, et al. Effects of sintering process on pore structure of woodceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(6): 10-16.
- [44] 孙德林, 余先纯, 孙德彬, 等. 活化木材陶瓷的制备及其孔隙结构表征[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(5): 13-19. DOI:10.13732/j.issn.1008-5548.2017.05.003.
SUN D L, YU X C, SUN D B, et al. Preparation and pore structure characterateration of activated woodceramics[J]. China Power Science and Technology, 2017, 23(5): 13-19.
- [45] KASAI K, SHIBATA K, SAITO K, et al. Humidity sensor characteristics of woodceramics[J]. Journal of Porous Materials, 1997, 4: 277-280. DOI:10.1023/a:1009677306740.
- [46] QIAN J M, JIN Z H, WANG J P. Study on structural changes during preparing woodceramics from corncob and phenolic resin/basswood powder composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 18-23. DOI: 10.1023/B: JOGO.0000006653.60256.f6.
- [47] 何雨佳. 木陶瓷多孔结构的流体动压润滑研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.
HE Y J. The research on hydrodynamic lubrication performance of woodceramics' porous structure[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2016.
- [48] 孙德林, 刘文金, 余先纯, 等. 层状木材陶瓷的制备及表征[J]. 林业科学, 2009, 45(6): 127-132. DOI:CNKI:SUN:LYKE.0.2009-06-024.
SUN D L, LIU W J, YU X C, et al. Preparation and characterization of laminated woodceramics[J]. Science Silvae Scinicae, 2009, 45(6): 127-132.
- [49] 孙德林, 郝晓峰, 陈新义. 叠层结构木材陶瓷的断裂行为及影响因素[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(1): 11-15. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2015.01.003.
SUN D L, HAO X F, CHEN X Y. Fracture behaviour and influence factors of laminated woodceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(1): 11-15.
- [50] SUN D, HAO X, YU X, et al. Preparation and characterization of carbon fibre-reinforced laminated woodceramics[J]. Wood Science and Technology, 2016, 50: 581-597. DOI: 10.1007/s00226-016-0802-8.
- [51] 孙德林, 郝晓峰, 余先纯, 等. 碳纤维增强层状木材陶瓷的结构特征与力学行为研究[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 51-55. DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2015.20.011.
SUN D L, HAO X F, YU X C, et al. Structural feature and mechanical behavior of carbon fiber-reinforced laminated woodceramics[J]. Materials Reports, 2015, 29(10): 51-55.
- [52] 余先纯, 任思静, 郝晓峰, 等. 碳纤维/层状木材陶瓷的制备与力学性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 36(1): 1-6. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2016.01.001.
YU X C, REN S J, HAO X F, et al. Preparation and mechanical property of carbon fiber/laminated woodceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 36(1): 1-6.
- [53] 孙德林, 余先纯, 郝晓峰, 等. 烧结温度对碳纤维/层状木材陶瓷界面结构的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(11): 18-23. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2016.11.004.
SUN D L, YU X C, HAO X F, et al. Effect of sintering temperature on interface structure of carbon fiber/laminated woodceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(11): 18-23.
- [54] 任思静. 碳纤维增强层状木材陶瓷的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
REN S J. The study of reinforced carbon fiber laminated timber ceramics[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2015.
- [55] 孙德林, 郝晓峰, 洪璐, 等. 碳纤维增强层状木材陶瓷的界面结构及受力分析[J]. 无机材料学报, 2016, 31(9): 969-975. DOI:10.15541/jim20160049.
SUN D L, HAO X F, HONG L, et al. Interface structure and stress analysis of carbon fiber reinforced laminated woodceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(9): 969-975.
- [56] 胡丽华, 高建民, 马天, 等. 碳化硅木质陶瓷的显微结构及力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 725-731. DOI:10.7521/j.issn.0454-5648.2013.06.01.
HU L H, GAO J M, MA T, et al. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide woodceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 2013, 41(6): 725-731.
- [57] SUN D L, YU X C, LIU W J, et al. Laminated biomorphous SiC/Si porous ceramics made from wood veneer[J]. Materials and Design, 2012, 34: 528-532. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.05.004.
- [58] GREIL P, LIFKA T, KAINDL A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics form wood;II. mechanical properties[J]. Journal of the European Ceramics Society, 1998, 18(14): 1975-1983. DOI:10.1016/s0955-2219(98)00155-1.
- [59] 高书燕, 黄辉. 以生物质为前驱体合成的碳材料在电化学中的应用[J]. 化学通报, 2015, 78(9): 778-785. DOI:CNKI:SUN:HXTB.0.2015-09-002.
GAO S Y, HUANG H. Carbon materials synthesized using biomass as the precursor and their applications in electrochemistry[J]. Chemistry, 2015, 78(9): 778-785.
- [60] SIMON P, GOGOTSI Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems[J]. Accounts of Chem-Chemical Research, 2013, 46(5): 1094-1103. DOI: 10.1021/ar200306b.
- [61] CHEN Z, WANG Q, ZHANG X, et al. N-doped defective carbon with trace Co for efficient rechargeable liquid electrolyte/all-solid-state Zn-air batteries[J]. Science Bulletin, 2018, 63(9): 548-555. DOI:10.1016/j.scib.2018.04.003.
- [62] SUN D L, YU X C, JI X Q, et al. Nickel/woodceramics assembled with lignin-based carbon nanosheets and multilayer graphene as supercapacitor electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805: 327-337. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.375.