

凝胶-滴注法制备的 Al_2O_3 多孔陶瓷球的显微结构与力学性能

何秀兰, 杨 禹, 张兆芬, 王士龙, 金鑫鑫

(哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 环保无毒的海藻酸钠为凝胶体系, 通过氯化钙溶液引入钙离子, 利用凝胶-滴注及无压烧结的方法制备了 Al_2O_3 多孔陶瓷球, 研究了固化时间及烧结温度对 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率、抗压强度及显微结构的影响规律。结果表明: 固化时间延长, 有利于钙离子迁移, 与海藻酸钠发生反应, 形成三维交联网状结构, 使 Al_2O_3 粉原位固化形成陶瓷球坯。烧结温度升高, 颗粒间的间隙孔减少, 显微结构更加均匀, 抗压强度升高。 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率约在 47.7%~78.1% 之间, 抗压强度在 1.2~36.0 MPa 范围内。通过优化固化时间、烧结温度、 Ca^{2+} 浓度等工艺参数可调控多孔陶瓷球的气孔率、孔结构及抗压强度。利用工艺简单的凝胶-滴注法方便进行多孔陶瓷球的直径、球形度及性能的控制, 在催化剂载体、吸附、分离提纯等领域将具有广泛的应用前景。

关键词: Al_2O_3 多孔陶瓷球; 凝胶-滴注法; 海藻酸钠; 固化时间; 烧结温度

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0729-06

网络出版时间: 2022-01-24



Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Porous Ceramic Beads Prepared by Gel-dripping Method

HE Xiulan, YANG Yu, ZHANG Zhaofen, WANG Shilong, JIN Xinxin

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Porous alumina (Al_2O_3) beads were prepared *via* gel-dripping and pressureless sintering with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a raw material, nontoxic sodium alginate as a gelation reagent, and the calcium ions were introduced in the preparation using a calcium chloride solution. The effects of coagulation time and sintering temperature on the porosity, compressive strength and microstructure of porous Al_2O_3 beads were investigated. The results show that calcium ions can transfer and react readily with sodium alginate as the coagulation time increases. Alumina particles are solidified to form a bead green body by a three-dimensional network. The number of meso-pores decreases and the microstructure becomes well-distributed with increasing the sintering temperature. The porosity and compressive strength are 47.7%–78.1% and 1.2–36.0 MPa, respectively. The porosity, pore structure and compressive strength can be tailored by optimizing the coagulation time, sintering temperature and calcium ion concentration. The diameter, sphericity and property of porous alumina beads can be controlled through the simple gel-dripping method. The porous alumina beads can be used in many fields, such as catalyst support, adsorption, separation, purification, etc..

Keywords: alumina porous ceramic beads; gel-dripping method; sodium alginate; coagulation time; sintering temperature

毫米级多孔 Al_2O_3 陶瓷球具有耐酸碱腐蚀、比表面积大、机械强度高、流动性好、可重复使用等优点, 在吸附、分离、催化剂载体、填料等领域应用广泛^[1-3]。常见的陶瓷微球制备方法有滚球法、撒粉抛丸法^[4], 这类通过机械力成球的方法成球圆度、球径均匀性较

差, 且很难制备尺寸小于 500 μm 的微球。还有冷冻凝固法、溶胶-凝胶法^[5], 此类基于表面张力成球的方法工艺复杂, 干燥和烧成时收缩较大, 陶瓷球易开裂, 且常用的有机单体及交联剂有一定毒性。因此, 利用环保无毒原料, 采用简单的工艺, 制备球形度好、

收稿日期: 2021-04-19。 修订日期: 2021-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602082)。

第一作者: 何秀兰(1973—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-04-19. Revised date: 2021-06-07.

First author: HE Xiulan (1973—), female, Ph.D, Associate Professor.

E-mail: hexiulan@hrbust.edu.cn

球径及气孔率可控、抗压强度适中的毫米级多孔 Al_2O_3 陶瓷球正成为该领域的研究热点。

以海藻酸钠为凝胶体系,利用凝胶-滴注法可制备陶瓷球^[6-7]。SA 是一种无毒多糖,可与二价或三价阳离子(Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等)发生反应,形成稳定凝胶^[8]。与壳聚糖、琼脂糖等环保凝胶体系相比,SA 分子量小,制备的陶瓷浆料黏度较低,易于凝胶注模,且对浆料的 pH 值无特殊要求,因此,工艺过程容易控制,成本低,且无环境污染。课题组采用 SA 凝胶体系,将 Ca^{2+} 溶液喷入含 SA 的陶瓷浆料中,制成了气孔率达 60%~80% 左右,抗压强度为 3~5 MPa 的 Al_2O_3 多孔陶瓷块体材料^[9]。凝胶-滴注法则是将含有 SA 的 Al_2O_3 陶瓷浆料滴入氯化钙溶液中,在液滴表面形成交联层,随固化时间延长,即可固化成 Al_2O_3 陶瓷球坯。柳丽敏等^[10]采用凝胶-滴注法制备了硅灰石/磷酸钙多孔陶瓷微球,微球粒径在 2.2 ± 0.1 mm,球形度良好,主要研究了微球的生物活性,材料可在微球载药领域及骨缺损修复领域有广泛应用。Christian 等^[11]利用凝胶-滴注法制备了致密的 Al_2O_3 陶瓷球,球体直径均匀,抗压强度较高,密度在 $2.86\sim 3.84$ g/cm³ 范围内,材料可用于研磨介质、污水过滤等领域。凝胶-滴注法制备陶瓷球过程中,浆料黏度、滴注高度、金属离子浓度、固化时间等因素,均会影响陶瓷球的球形度、直径及机械强度,需要进行系统深入的研究。且通过优化工艺参数,可实现 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率、直径、抗压强度的调控,扩大材料应用范围。

以 SA 为凝胶体系,采用凝胶-滴注法制备 Al_2O_3 陶瓷球坯体,利用无压烧结方法实现材料的烧结,研究了固化时间及烧结温度对 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率、抗压强度及显微结构的影响规律。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

α - Al_2O_3 粉体(平均粒径 D_{50} 为 2 μm)为原料、海藻酸钠(SA, 纯度>99%)为凝胶体系、柠檬酸氢二铵(分析纯)为分散剂、无水乙醇(纯度>99%)为固化的陶瓷球坯浸泡液体、氯化钙(分析纯, 自配)溶液引入钙离子。

1.2 材料制备

将 20%(体积分数) Al_2O_3 粉体及分散剂分散于去离子水中,机械搅拌 10 min,再将 1.25%的 SA 充分溶解于去离子水中,水浴加热(65 $^{\circ}\text{C}$),搅拌 20 分钟(至充分溶解),随后将二者混合搅拌 5 min 形

成均匀的陶瓷浆料,采用凝胶-滴注法将形成的陶瓷浆料用 20 mL 针管滴入 0.15 mol/L 氯化钙溶液中形成大小均匀的球坯,在氯化钙溶液中固化不同时间,可制备不同固化时间的球坯。固化后的球坯用中性水冲洗,再置于无水乙醇中浸泡 24 h,在浓度差作用下可通过渗透作用脱除球坯内部水分。然后将球坯取出在干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,在不同烧结温度条件下(1250、1300、1350、1400、1450 $^{\circ}\text{C}$)^[9],在无压烧结炉(GXL-15)中进行烧结。升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温 1 h,随炉冷却,即可制得 Al_2O_3 多孔陶瓷球。

1.3 样品表征

利用 Fourier 变换红外光谱仪(EQUINOX-55)分析海藻酸钠的固化机理。采用 X 射线衍射仪(D/max-rB)对样品物相组成进行分析,在 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 范围内以 5 ($^{\circ}$)/min 的扫描速率进行扫描。利用扫描电镜(FEISirion200)对样品断面显微结构进行观察。采用 Archimedes 排水法与静水力学天平测量样品的气孔率。利用万能力学试验机(CSS-44300)对样品的抗压强度进行测试,压头移动速率为 0.05 mm/min。每个变量选取 5 个陶瓷球进行测试,然后取平均值,抗压强度计算公式如下^[12]:

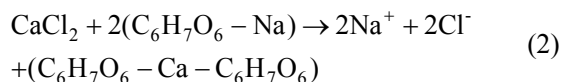
$$\sigma = \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

式中: σ 为陶瓷球的压碎强度,MPa; P 为陶瓷球的压碎载荷, N; d 为陶瓷球的直径, mm。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 1 为 SA 及陶瓷球坯体的红外光谱,与文献[9]的红外光谱结果略有差别。2 个图谱均在 2 927 cm^{-1} 附近有 C—H 的伸缩震动峰,但坯体的吸收峰较弱,主要是因为 SA 与 Ca^{2+} 发生反应,形成具有“蛋-盒”结构的三维网络,抑制了 C—H 键的伸缩振动。另外,SA 在 1 595.81 cm^{-1} 的— COO^{-1} 不对称伸缩震动峰偏移至坯体中的 1 611.72 cm^{-1} , 1 406.82 cm^{-1} 的— COO^{-1} 对称伸缩震动峰偏移至坯体中的 1 407.30 cm^{-1} 处,可能是由于— COO^{-1} 与 Ca^{2+} 发生交联反应生成海藻酸钙导致^[13]。SA 在 1 033.66 cm^{-1} 的 C—O 伸缩震动偏移至坯体中的 1 081.81 cm^{-1} 处,主要是由于坯体中形成了 C—O—Ca—O—C 结构。结果表明,SA 凝胶体系发生的反应如下^[11]:



Ca^{2+} 取代了 SA 中的 Na^+ , 在液滴表面形成坚硬的交联层, 保持了液滴的最初形状, 随固化时间延长, 通过离子迁移使交联过程向球内部逐渐进行, 最终可固化成型为陶瓷球坯。固化时间对 Al_2O_3 陶瓷球坯的形状、气孔率及强度均有影响。如固化时间较长, Ca^{2+} 可充分迁移进入球坯内部, 形成较多的交联结构; 如固化时间短, 球坯中心存在未交联的成份, 在乙醇中浸泡时, 球坯中的水脱除后, 球坯发生变形, 影响球形度, 同时也产生较多的孔隙。因此, SA 体系的固化过程中, 应适当控制固化时间、金属离子浓度、液滴尺寸等工艺参数。

SA 是一种环保无毒的多糖, 由于其分子量小, 引入 SA 的陶瓷浆料黏度小, 其凝胶化过程也无需明显的 pH 值变化, 工艺简单, 容易控制, 利用凝胶-滴注的方法, 方便控制液滴大小, 成球尺寸及陶瓷球的体积密度, 可在催化载体, 药物传送及过滤等领域广泛应用。

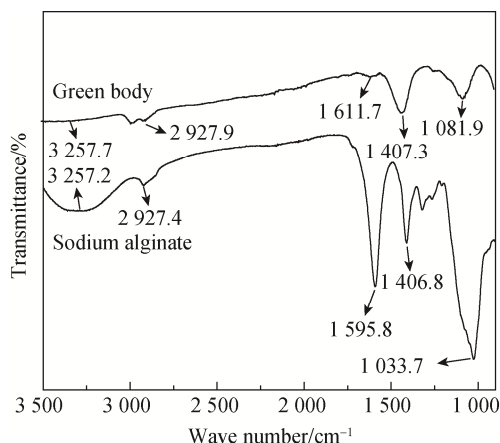


图 1 海藻酸钠及陶瓷球坯体的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrograms of sodium alginate and bead green body

2.2 物相分析

图 2 为 Al_2O_3 陶瓷球坯及不同烧结温度的陶瓷球的 XRD 谱。由图 2 可知, 坯体的主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 含有少量杂质。陶瓷球坯在不同温度条件下烧结后, 除了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主晶相外, 均生成少量的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相。球坯中 SA 与 Ca^{2+} 发生反应生成的海藻酸钙在高温条件下, 生成 CaCO_3 , CaCO_3 分解后生成的 CaO 可与 Al_2O_3 发生如下反应^[14]:



$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相的形成可促进 Al_2O_3 烧结, 使 Al_2O_3 多孔陶瓷球获得一定的强度。在利用凝胶-滴注法制备 Al_2O_3 多孔陶瓷球时, 可通过改变固化时

间及烧结温度进行多孔陶瓷球气孔率的调控。

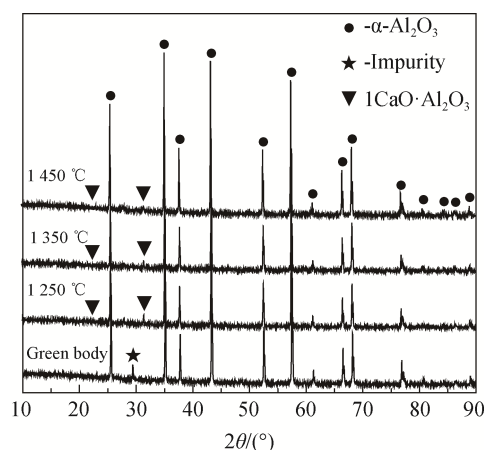


图 2 陶瓷球坯及不同烧结温度的陶瓷球的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of green and sintered body with different sintering temperature

2.3 材料显微结构

图 3 为不同固化时间的 Al_2O_3 陶瓷球坯体照片。由图 3 可知, 随着固化时间的延长, 陶瓷球坯的球形度越好。

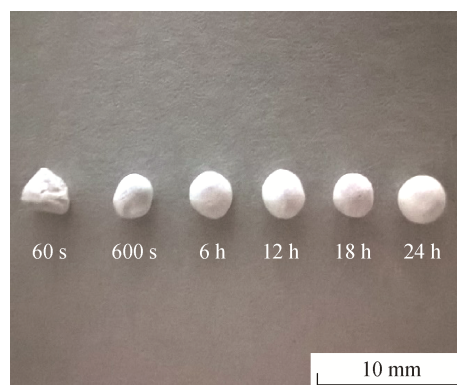


图 3 不同固化时间的 Al_2O_3 陶瓷球坯体照片

Fig. 3 Images of green bodies of Al_2O_3 beads with different coagulation time

在凝胶-滴注过程中, 当浆料液滴滴入 CaCl_2 溶液中时, 液滴表面的 SA 分子会迅速与 Ca^{2+} 反应, 产生交联结构。表面的 Al_2O_3 粉会原位固化成型, 形成可变形的硬壳层结构, 而内部则为软质状态。随固化时间的延长, Ca^{2+} 向球坯内部扩散, 硬壳层结构加厚^[15]。当球坯置于乙醇中浸泡时, 固化过程结束, 球芯内部存在的水会通过渗透作用而被去除, 球坯会发生变形。因此, 固化时间越长, 球坯内的硬壳层结构越厚, 球坯变形程度会减小, 会保持良好的球形度。实验中, 固化时间为 24 h 的 Al_2O_3 陶瓷球坯的球形度最佳, 但固化时间同时也会对陶瓷

球的气孔率有影响。

图 4 为在 1 350 °C 条件下烧结、不同固化时间的 Al_2O_3 多孔陶瓷球断面不同放大倍数的 SEM 照

片。由图 4 可以看出, 陶瓷球内部存在一定数量的间隙孔, 部分区域的孔道相连, 且随着固化时间的改变, 间隙孔数量、尺寸均有变化。

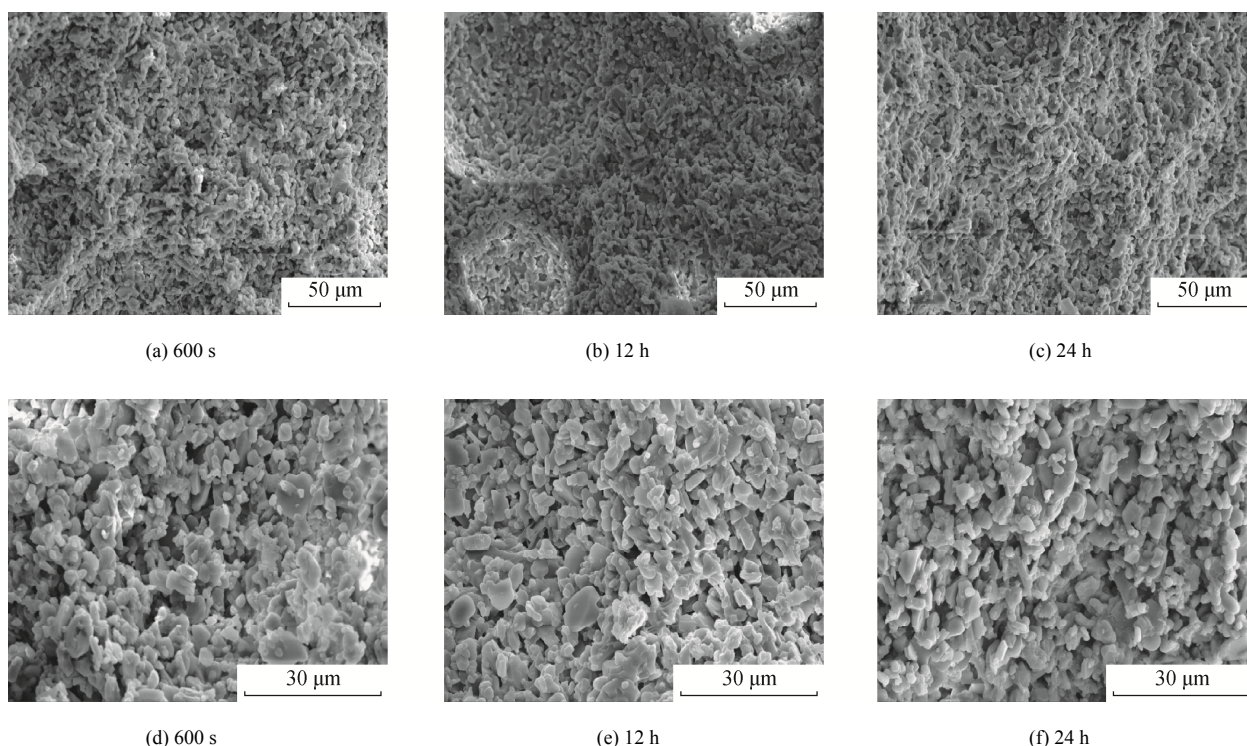


图 4 不同固化时间的 Al_2O_3 多孔陶瓷球断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the cross section of Al_2O_3 porous ceramic beads with different coagulation time

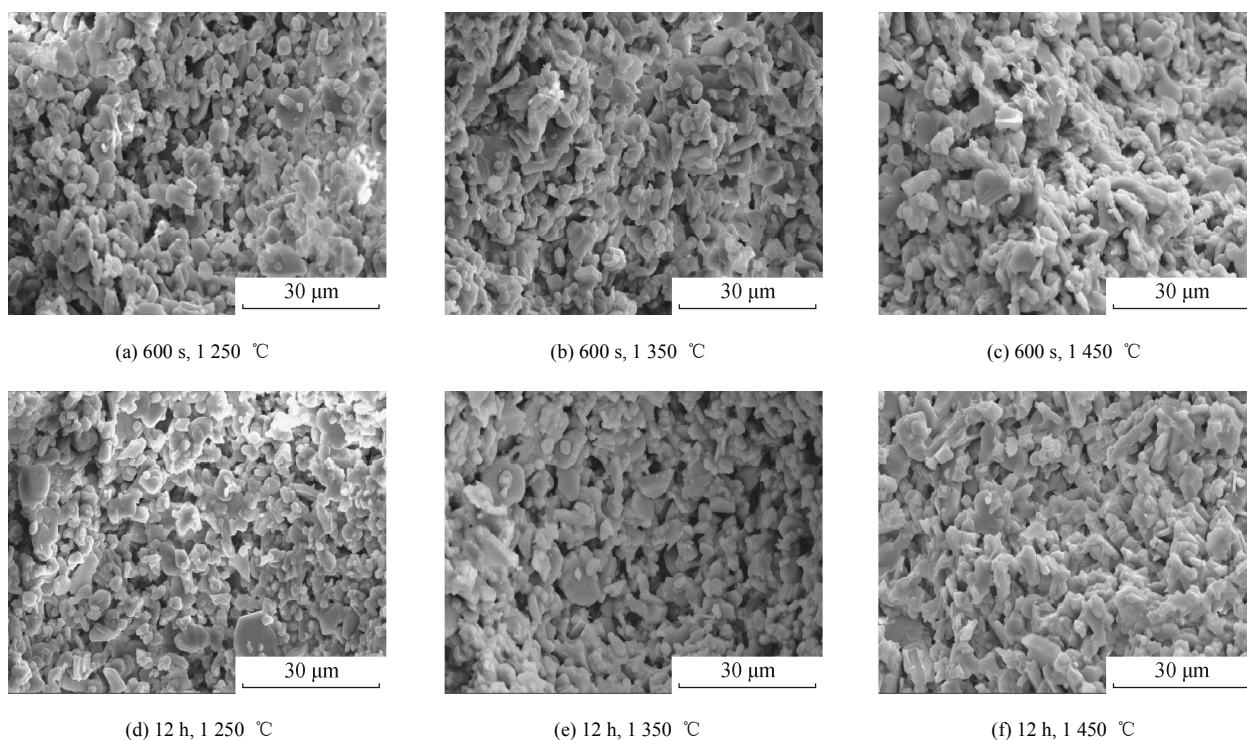
由图 4a~图 4c 可以看出, 当固化时间为 600 s 时, Al_2O_3 颗粒间较为疏松, 存在较多的间隙孔, 且间隙孔尺寸较大, 主要是由于固化时间较短, 材料内部形成的 SA 交联结构较少, Al_2O_3 粉未能均匀原位固化, 某些区域内存在的水去除后, 形成间隙孔。另外, 由 SA 形成的交联结构在高温条件下分解, 也可形成孔隙。随固化时间延长到 24 h, 材料内部形成了较多的交联结构, 利于 Al_2O_3 粉原位固化且接触紧密, 间隙孔数量减少。图 4d~图 4f 为不同固化时间的多孔陶瓷球放大倍数较大的 SEM 照片。由图 4d~图 4f 可观察到间隙孔的连通情况及 Al_2O_3 颗粒结合紧密程度。固化时间为 600 s 时, 由于无充足的海藻酸钠交联结构, Al_2O_3 颗粒分布不均匀, 部分尺寸较大的间隙孔之间呈联通状态, 气孔率较高, 随固化时间延长, 间隙孔尺寸降低, 孔道联通情况减少, Al_2O_3 颗粒接触相对紧密, 材料孔隙率明显降低。

Al_2O_3 多孔陶瓷球具有流动性好, 比表面积大、耐蚀、力学性能稳定等优点, 在用于催化剂载体、过滤、吸附等领域时, 除应具有高气孔率外, 还应

具有良好的抗压强度, 因此, 通过调控固化时间及烧结温度等工艺参数, 可对 Al_2O_3 多孔陶瓷球的综合性能进行调控。

图 5 为固化时间分别为 600 s 及 12 h、在不同烧结温度条件下制备的 Al_2O_3 多孔陶瓷球断面的 SEM 照片。由图 5 可以看出, 在同一固化时间条件下, 随烧结温度升高, 材料内间隙孔尺寸及数量均有所降低。

由图 5a 可见, 600 s 固化时间、1 250 °C 烧结条件下, 材料较为疏松多孔, 孔道联通较多。材料内的孔使有效承载面积小, 将会对抗压强度产生影响。当烧结温度达到 1 450 °C 时(图 5c), 较高的温度提供了烧结驱动力, 使 Al_2O_3 颗粒间结合更加紧密, 孔隙率下降。图 5d~图 5f 为 12 h 固化时间、不同烧结温度的材料断面 SEM 照片。与 600 s 固化时间的样品相比, 延长固化时间, 可获得相对致密的结构, 烧结后, 材料的间隙孔明显减少。过高的烧结温度会使陶瓷球气孔率下降, 因此, 选择适当的固化时间及烧结温度, 可制备高气孔率、适中抗压强度、体积密度可调的 Al_2O_3 多孔陶瓷球。

图 5 不同烧结温度 Al_2O_3 多孔陶瓷球断面的 SEM 照片Fig. 5 SEM images of the cross-section of Al_2O_3 porous ceramic beads sintered at different temperatures

2.4 材料性能

图 6 为不同固化时间、不同烧结温度条件制备的 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率曲线。由图 6 可以看出, 材料的气孔率在 47.7%~78.1%之间, 同一固化时间的样品气孔率随烧结温度升高而降低, 在同一烧结温度下制备的样品气孔率随固化时间延长而下降。文献[15]采用 2.18% 的 SA, 以 0.1%(摩尔分数) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 引入 Al^{3+} 、烧结温度为 1 350 °C 的条件下制备的多孔 Al_2O_3 陶瓷球的气孔率在 40~60% 范围内。

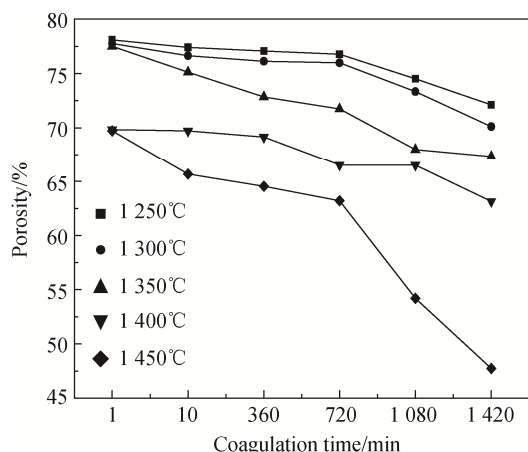


图 6 不同固化时间和烧结温度 Al_2O_3 多孔陶瓷球的气孔率
Fig. 6 Porosity of Al_2O_3 porous ceramic beads with different coagulation times and sintering temperatures

多孔陶瓷球气孔率略高的主要原因可能是由于

引入的 SA 浓度较低, 在凝胶滴注过程中未形成大量交联网状结构, 使坯体结合相对疏松。金属离子性质、浓度、引入形式等对形成 SA 凝胶结构的影响规律, 还有待于深入研究。

由图 6 还可以看出, 相比于烧结温度, 固化时间对样品气孔率的影响较小, 且固化时间长的样品气孔率随烧结温度升高下降更明显, 如固化 6 h 的样品, 烧结温度由 1 250 °C 升高到 1 450 °C, 气孔率由 77.1% 下降到 64.5%, 而固化 24 h 的样品气孔率可从 72.1% 下降到 47.7%, 主要原因是固化时间长的陶瓷球坯具有相对致密的显微结构, 烧结后可使 Al_2O_3 颗粒结合更加紧密, 显微结构也更加均匀。

不同固化时间、不同烧结温度条件下制备的 Al_2O_3 多孔陶瓷球的抗压强度如图 7 所示。由图 7 可知, 材料的抗压强度在 1.2~36.0 MPa 范围内, 与气孔率随固化时间及烧结温度的变化趋势相反。众所周知, 陶瓷材料气孔率较大时, 有效承载面积小, 抗压强度较低^[16]。在同一烧结温度条件下, 随固化时间延长, 抗压强度增大, 结合图 4c、图 4f 可知, 固化时间长达 24 h 的样品, 气孔较少, Al_2O_3 颗粒分布均匀, SA 形成的稳定凝胶交联结构使材料的显微结构均匀且相对致密, 因此, 抗压强度较高。而同一固化时间, 不同烧结温度的样品抗压强度随温度升高明显增大, 气孔率的降低是主要原因, 结合

图 5 也可看出, 烧结温度升高使 Al_2O_3 颗粒结合紧密, 颗粒之间的间隙孔尺寸减小, 且材料中的 SA 在高温条件也可充分挥发, 有利于孔壁区域的致密化。由于 SA 环保无毒, 凝胶-滴注法操作简单, 成本低、工艺可控, 通过调控固化时间、烧结温度、金属离子浓度等工艺参数, 可改善材料力学性能。同时还可进行陶瓷球的气孔率、孔结构的调控, 有望在化工催化、过滤、分离提纯等领域广泛应用。

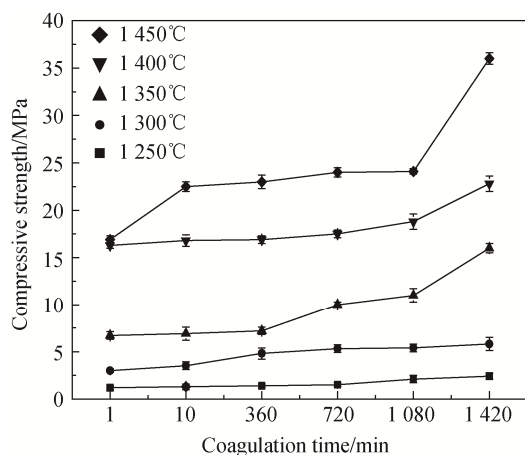


图 7 不同固化时间和烧结温度 Al_2O_3 多孔陶瓷球的抗压强度
Fig. 7 Compressive strength of Al_2O_3 porous ceramic beads with different coagulation times and sintering temperatures

3 结论

1) 以环保无毒的 SA 为凝胶体系, 采用凝胶-滴注方法可制备直径尺寸、气孔率及孔结构可控的 Al_2O_3 多孔陶瓷球。

2) 20%固相含量、固化时间为 12 h、烧结温度为 1350 °C 制备的 Al_2O_3 多孔陶瓷球具有较高的气孔率及适中的抗压强度。

3) 延长固化时间, 有利于制备球形度较好的 Al_2O_3 多孔陶瓷球, 升高烧结温度可以促进材料致密化, 抗压强度增大。

参考文献:

[1] ZHAO Z, ZUHRA Z, QIN L, et al. Confinement of microporous MOF-74(Ni) within mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beads for excellent ultra-deep and selective adsorptive desulfurization performance[J]. Fuel Process Technol, 2018, 176: 276–282.

[2] CHALKIA V, MARATHONITI E, STATHOPOULOS V N. A facile method for the preparation of ceramic beads with hierarchical porosity[J]. Ceram Int, 2017, 43(18): 17238–17242.

[3] WANG M L, WANG C H, WANG W. Preparation of porous $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ macrobeads from ion-exchange resin templates[J]. J Mater Sci, 2011, 46(5): 1220–1227.

[4] 王建堂, 骆树立, 李庆丰, 等. 一种陶瓷微球制备方法[P]. CN Patent, 201910160732X, 2019–03–04.

WANG Jiantang, LUO Shuli, LI Qingfeng. A preparation method of ceramic microspheres (in Chinese). CN Patent, 201910160732X. 2019–03–04.

[5] ULLMANN K, ADAM P, SINKO K. Chemical tailoring of porous aluminum oxide xerogels[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 499: 394–400.

[6] GUO X S, ZHOU Z F, MA G L, et al. Effect of forming process on the integrity of pore-gradient Al_2O_3 ceramic foams by gelcasting[J]. Ceram Int, 2011, 38(1): 713–719.

[7] SOGO M B, SERRA M, PRIMO A, et al. Alginate as template in the preparation of active titania photocatalysts[J]. Chem Cat Chem, 2013, 5(2): 513–518.

[8] YANG J L, YU J L, HUANG Y. Recent developments in gelcasting of ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(14): 2569–2591.

[9] 何秀兰, 吴成, 张文正, 等. 海藻酸钠凝胶-发泡法制备 Al_2O_3 多孔陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 368–374.

HE Xiulan, WU Cheng, ZHANG Wenzheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 368–374.

[10] 柳丽敏, 张雷, 杨贤燕, 等. 核-壳结构硅灰石/磷酸钙多孔陶瓷微球的制备及表征[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(1): 19–25.

LIU Limin, ZHANG Lei, YANG Xianyan, et al. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2017, 35(1): 19–25.

[11] SANTOS C J, WEI T S, CHO B, et al. A Forming technique to produce spherical ceramic beads using sodium alginate as a precursor binder phase[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(11): 3379–3388.

[12] 张晶, 王文雪, 孙峰, 等. 烧结温度对氮化硅陶瓷球显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(1): 252–257.

ZHANG Jing, WANG Wenxue, SUN Feng, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2021, 40(1): 252–257.

[13] 张月, 马宁, 王亚利, 等. 利用海藻酸钠自组装凝胶法制备 YSZ 多孔陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 785–792.

ZHANG Yue, MA Ning, WANG Yali, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 785–792.

[14] PYPE J, MICHIELSEN B, SEFTEL E M, et al. Development of alumina microspheres with controlled size and shape by vibrational droplet coagulation[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(1): 189–198.

[15] SALOMAO R, CARDOSO P H, BRANDI J, et al. Gelcasting porous alumina beads of tailored shape and porosity[J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 16595–16601.

[16] LIU S S, LI M, WU J M, et al. Preparation of high-porosity Al_2O_3 ceramic foams via selective laser sintering of Al_2O_3 poly-hollow microspheres[J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 4240–4247.