

## 海藻酸钠离子凝胶法制备直通孔氧化铝多孔陶瓷

孙 阳<sup>1,2</sup>, 薛伟江<sup>2</sup>, 孙加林<sup>1</sup>, 周国治<sup>1</sup>, 黄 勇<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 北京 100084)

**摘 要:** 利用海藻酸钠的离子凝胶过程, 采用溶剂置换结合冷冻干燥的工艺, 成功制备了具有高度有序六方排列的直通孔多孔氧化铝陶瓷, 整个工艺过程及所使用的原料都是环境友好的。研究表明, 1500℃烧结 2 h 样品的孔径尺寸在 200 μm 左右, 且与固相含量的关系不大, 而孔壁上存在 0.3 μm~0.5 μm 的小孔。通过控制浆料中氧化铝的固相含量可以对材料的性能进行有效地调控, 研究表明, 随着固相含量从 5wt% 提高到 15wt%, 材料的密度从 0.87 g/cm<sup>3</sup> 提高到 1.16 g/cm<sup>3</sup>, 渗透率从  $2.57 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  下降到  $2.16 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ , 而抗压强度从  $(18.9 \pm 3.2) \text{ MPa}$  提高到  $(44.2 \pm 5.4) \text{ MPa}$ , 平行孔道方向的热导率从 2.1 W/(m·K) 提高到 3.1 W/(m·K), 而垂直孔道方向的热导率从 1.3 W/(m·K) 提高到 1.7 W/(m·K), 并且平行孔道方向热导率的增加幅度要明显大于垂直孔道方向。

**关 键 词:** 直通孔氧化铝多孔陶瓷; 渗透率; 热导率; 离子凝胶

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Porous Alumina Ceramics with Unidirectional Oriented Pores Fabricated by Ionotropic Process of Sodium Alginate

SUN Yang<sup>1,2</sup>, XUE Wei-Jiang<sup>2</sup>, SUN Jia-Lin<sup>1</sup>, ZHOU Guo-Zhi<sup>1</sup>, HUANG Yong<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Alumina ceramic bodies with high porosity characterized by highly ordered and unidirectional oriented pores were successfully fabricated using the ionotropic process of sodium alginate by solvent exchange subsequently with freeze-drying. It is important to point out that the whole process and raw materials are eco-friendly. The average unidirectional pore size of samples sintered at 1500℃ for 2 h is 200 μm with minor porosity in the pore walls with average pore size of 0.3-0.5 μm. The properties of samples can be adjusted by controlling the solid loading in slurry. As the solid loading increasing from 5wt% to 15wt%, the density and compressive strength increased from 0.87 g/cm<sup>3</sup> to 1.16 g/cm<sup>3</sup> and from  $(18.9 \pm 3.2) \text{ MPa}$  to  $(44.2 \pm 5.4) \text{ MPa}$ , respectively with permeability decreasing from  $2.57 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  to  $2.16 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ . In addition, with the solid loading increasing from 5wt% to 15wt%, the conductivity of the direction parallel and perpendicular to the unidirectional pores increased from 2.1 W/(m·K) to 3.1 W/(m·K) and from 1.3 W/(m·K) to 1.7 W/(m·K), respectively.

**Key words:** unidirectionally oriented porous alumina ceramics; permeability; thermal conductivity; ionotropic

多孔陶瓷的发展始于 19 世纪 70 年代, 最初用作铀提纯材料和细菌过滤材料<sup>[1]</sup>。多孔陶瓷具有体

收稿日期: 2015-01-22; 收到修改稿日期: 2015-04-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2006CB605207-2)

National Key Basic Research and Development Plan (973 Plan)(2006CB605207-2)

作者简介: 孙 阳(1956-), 男, 博士研究生. E-mail: yangsun8@yahoo.com

通讯作者: 黄 勇, 教授. E-mail: hy-dms@mail.tsinghua.edu.cn

积密度小、孔隙率较高、比表面积大、对液体和气体介质有选择透过性、能量吸收或阻尼特性等特点<sup>[2-3]</sup>，尤其是直通孔多孔陶瓷，在气体液体过滤、净化分离等多方面得到广泛的应用<sup>[4-5]</sup>。传统制备直通孔多孔陶瓷的方法有冷冻凝胶<sup>[6-7]</sup>、纤维涂覆氧化铝溶胶<sup>[8]</sup>等，但是所使用的造孔剂或原料往往具有毒性，或者在排除造孔剂的过程中会产生污染。此外，规则排列的孔结构一直是显微结构调控的目标，到目前为止，只有阳极氧化<sup>[9]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>可以制备多孔陶瓷膜以及纳米管。

50 年前，Thiele 等<sup>[11]</sup>发现将二价或者三价金属离子缓慢渗透到海藻酸钠溶胶中可以形成高度规则排列的毛细管结构。这一过程称为海藻酸钠的离子凝胶过程，它受到金属离子的扩散控制，类似于 Rayleigh-benard 对流过程<sup>[12]</sup>。Dittrich 等<sup>[13]</sup>利用海藻酸钠的自组装过程成功制备了具有高度规则排列直通孔的羟基磷灰石组织支架，为海藻酸钠在多孔陶瓷研究领域开辟了新的应用。值得一提的是，海藻酸钠<sup>[14-15]</sup>是从褐藻类的海带或马尾藻中提取的一种多糖碳水化合物，常作为原料或者添加剂应用于食品领域，是一种纯天然无毒环保的材料。

本研究使用氧化铝作为原料，利用海藻酸钠的离子凝胶过程制备了具有高度规则排列的直通孔多孔陶瓷，并着重讨论了工艺参数对材料的微观结构、气孔分布以及气孔率，渗透率和热导率的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验原料采用氧化铝粉： $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，青岛美铝公司生产，型号为 CT3000( $D_{50}$  0.60  $\mu\text{m}$  左右)；海藻酸钠(NaAlg)，国药集团化学试剂有限公司生产，化学纯；氯化钙，北京现代东方精细化学品有限公司生产，分析纯；叔丁醇，国药集团化学试剂有限公司生产，化学纯。

### 1.2 实验过程

将 1.5wt% 的海藻酸钠溶液和氧化铝粉按照固相含量 5wt%~15wt% 混合球磨 4 h，然后将球磨得到的浆料倒入 100 mL 烧杯中。将浓度为 1.5 mol/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液均匀喷雾到烧杯中的浆料表面， $\text{Ca}^{2+}$  会随着重力作用向下渗透，36 h 后浆料就会完全固化，并在其中形成均匀分布的直通孔道。然后将固化后的湿坯脱模，浸入 10wt% 的葡萄糖内酯溶液中 12 h 进行预收缩，因为葡萄糖酸内酯可以缓慢水解出  $\text{H}^+$ ，而海藻酸钠凝胶在酸性条件下会将其中多余的水释

放出来，从而使得凝胶收缩。然后将湿坯浸入叔丁醇中 12 h 进行溶剂置换。将溶剂置换后的湿坯放置于空气中常温缓慢干燥，或者采用冷冻干燥法进行干燥(冷冻温度为  $-70^\circ\text{C}$ )。

氧化铝陶瓷的烧结温度通常在  $1500^\circ\text{C}$ ~ $1600^\circ\text{C}$  之间，烧结温度过高会使材料的收缩过大，有可能使材料中存在的定向通孔结构收缩过大，甚至破坏这种孔结构；而烧结温度低于  $1500^\circ\text{C}$ ，则无法获得足够的强度，所以本实验将干燥得到的坯体在  $1500^\circ\text{C}$  下烧结 2 h，从而得到直通孔多孔氧化铝陶瓷。工艺流程如图 1 所示。

### 1.3 性能表征

采用日本 Olympus 公司生产的 BX50 型光学显微镜和日本 Jeol Industries 公司生产的 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜进行显微结构观察。采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 AutoPore VI 9500 压汞仪测试孔径分布。采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 综合物性测量系统测试热导率，试样尺寸为  $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  的长方体。采用长春可信试验仪器公司生产的 WDW3020 万能试验机测试抗压强度，试样尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 。渗透率测试：试样加工成直径  $> 20\text{ mm}$ ，厚度  $\geq 10\text{ mm}$ (厚度方向为定向排列的孔道方向)的圆片状进行渗透率测试，测试仪器为湖南

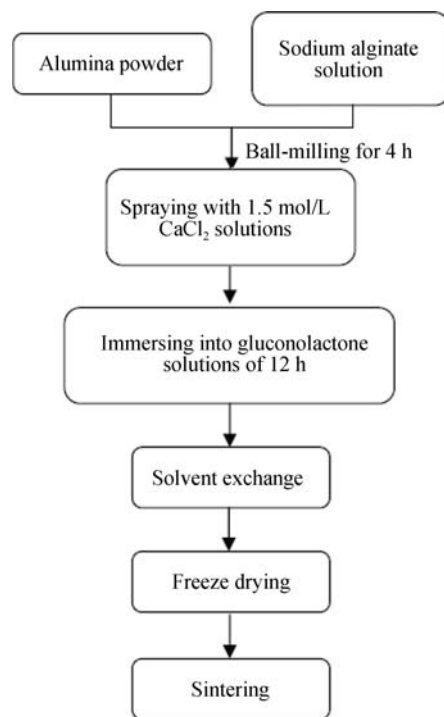


图 1 海藻酸钠离子凝胶法工艺流程图

Fig. 1 Schematic illustrations for fabricating alumina ceramics by sodium alginate ionotropic

湘潭湘仪器有限公司的 DSY 多孔陶瓷渗透率测试仪。利用 Darcy 公式<sup>[16]</sup>对测试数据进行计算获得材料的渗透率:

$$\Delta P = \eta L Q / \mu A \quad (1)$$

其中:  $\Delta P$ —样品两侧的压力差, Pa;

$Q$ —流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;

$\eta$ —测试用液体(水)粘度, 取  $1.01 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;

$A$ —样品的横截面积,  $\text{m}^2$ ;

$L$ —样品厚度, m;

$\mu$ —渗透率,  $\text{m}^2$

## 2 结果与讨论

### 2.1 直通孔结构的形成

将金属离子  $\text{Me}^{2+}$  喷雾于浆料表面后, 金属离子  $\text{Me}^{2+}$  会使海藻酸钠发生聚合, 从而形成一层初始薄膜, 这层膜结构比较致密, 只允许阳离子透过。初始薄膜下一定厚度内孔隙结构分布不均匀, 这层结构的厚度占整个湿坯厚度的比例很小。随着  $\text{Me}^{2+}$  的继续渗透, 形成了分布均匀的毛细管结构, 图 2 为海藻酸钠离子凝胶法制备的样品湿坯结构示意图。Dittrich 等<sup>[13]</sup>制备的湿坯中, 均匀的直通毛细管孔道长度达到了 15 mm。当样品厚度达到一定程度, 孔道分布变得不均匀, 孔径增大, 直到孔道结构完全消失。

### 2.2 显微结构

图 3 为海藻酸钠离子凝胶显微结构的光学显微镜照片。从图 3(a)中可以看出, 凝胶中的孔呈六方高度规则排列; 而从图 3(b)中可以看出, 沿着  $\text{Ca}^{2+}$  的扩散方向, 凝胶中形成了定向排列的孔道结构。

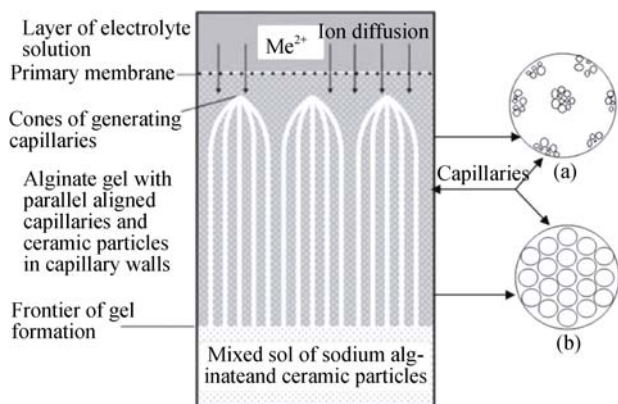


图 2 样品中直通孔结构的形成示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Formation of unidirectional porous structures in samples<sup>[17]</sup>

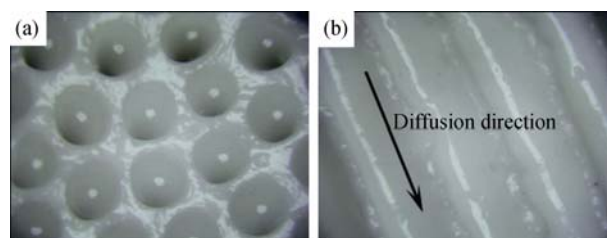


图 3 海藻酸钠/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶的表面(a)和截面(b)的光学显微镜照片

Fig. 3 Microstructures of surface (a) and cross-section (b) of  $\text{NaAlg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  gels

在利用海藻酸钠制备多孔氧化铝陶瓷的过程中, 由于浆料中氧化铝的固相含量非常低 (5wt%~15wt%), 所以干燥过程中会产生很大的收缩。如果将离子凝胶后的湿坯直接置于空气中干燥, 收缩率达到 60%以上, 导致样品出现明显的裂纹, 这是由于水在室温下表面张力非常高 ( $72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ) 造成的。所以, 本研究使用溶剂置换的方法, 将湿坯中的水置换为叔丁醇, 而叔丁醇的表面张力较低 ( $19.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ )。湿坯溶剂置换后, 分别采用冷冻干燥和室温空气干燥两种方法进行干燥。图 4 为不同方法干燥并烧结后样品的显微形貌。从图 4(a)中可以看出, 冷冻干燥后的样品孔结构高度有序, 呈六方排列, 与图 3 中凝胶的孔结构保持一致。而如图 4(b)所示, 空气中干燥的样品孔径大小不一, 形状杂乱, 与凝胶中的原始孔结构相差很大。所以, 利用冷冻干燥法可以很好地控制材料在干燥过程中的收缩, 使显微结构保持完整。

图 5 为不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固相含量制备的直通孔多孔陶瓷的 SEM 照片。从图 5 可以看出, 这三种固相含量获得的样品都具有高度有序六方排列的孔结构, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固相含量在 5wt%~15wt% 范围内变化时不会对海藻酸钠的离子凝胶过程和孔的形成过程产生明显影响。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固相含量从 5wt% 提高到 15wt%, 孔径大小维持在 200  $\mu\text{m}$  变化不大, 而孔壁厚度显著增大, 说明更多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  富集到了孔壁上。

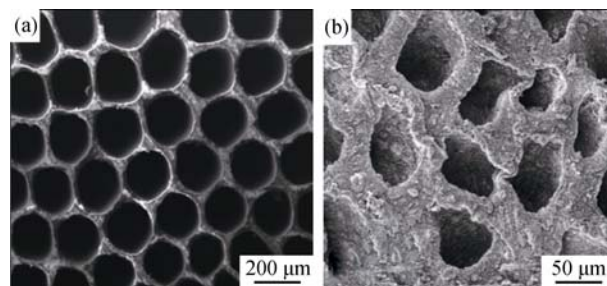


图 4 不同干燥方法对材料显微结构的影响

Fig. 4 Effects of drying methods on microstructures  
(a) Freeze-drying; (b) Evaporating in air

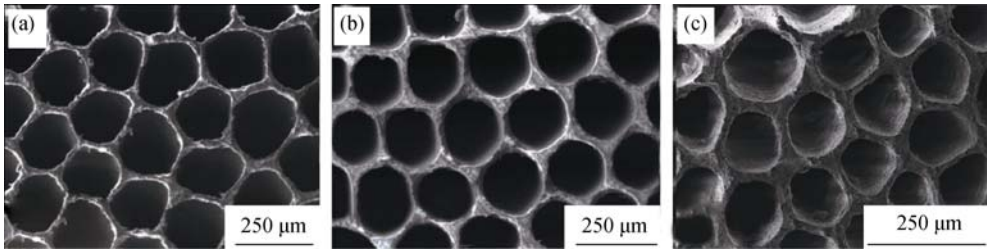


图 5 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固相含量材料显微结构的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of microstructures with different solid loadings  
(a) 5wt%; (b) 10wt%; (c) 15wt%

为了观察 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在样品孔壁上的存在状态, 实验利用扫描电镜对多孔陶瓷的孔壁进行了观察, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 烧结后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒长大, 相互连接, 但是孔壁不是完全致密的, 依然存在一些<1 μm 微孔。

2.3 孔径分布

为了更好地对材料中的孔进行表征, 实验利用压汞仪对材料的孔径分布进行了测试, 如图 7 所示。从图 7 可以看出, 多孔陶瓷的孔径呈双峰分布, 大孔范围在 170~200 μm, 对应的是样品中规则排列的直通孔结构; 而小孔范围在 0.3~0.5 μm, 对应的是孔壁上存在的孔结构。随着固相含量提高, 大孔尺寸略微减小, 而当固相含量提高到 10wt% 以上, 小孔尺寸明显减小, 说明当固相含量提高到一定程度, 氧化铝在孔壁上的富集作用更加明显, 使得烧结后孔壁的密度显著上升, 孔径减小。

2.4 密度、渗透率与抗压强度

表 1 给出了不同固相含量样品的密度、气孔率、渗透率和抗压强度。从表 1 中可以看出, 随着固相含量的增大, 材料的密度从 0.87 g/cm<sup>3</sup> 提高到 1.16 g/cm<sup>3</sup>, 相应的开气孔率从 70.5% 下降到 63.5%。这是由于固相含量增加使得更多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 富集到孔壁上, 增大了孔壁的厚度, 这与显微结构

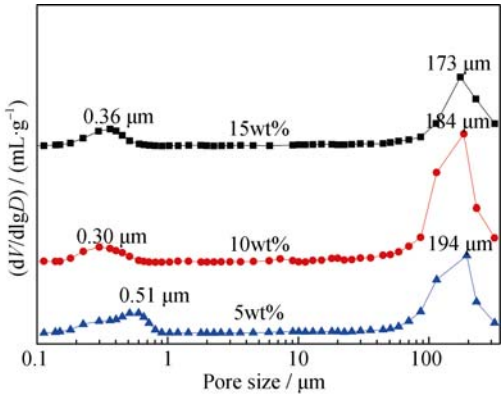


图 7 不同固相含量样品的孔径分布  
Fig. 7 Pore size distribution of samples with different solid loadings

和气孔分布的结果相一致。随着固相含量的增加, 材料的渗透率也从  $2.57 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  下降到  $2.16 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ , 这是因为固相含量的升高使得直通孔孔径减小, 孔隙率也减小, 从而降低了渗透率。从表 1 中还可以看到, 随着固相含量的增大, 样品的抗压强度从  $(18.9 \pm 3.2) \text{ MPa}$  提高到  $(44.2 \pm 5.4) \text{ MPa}$ , 如此高的强度得益于材料中定向、均匀排列的孔道结构<sup>[18]</sup>。

2.5 热导率

表 2 给出了样品不同方向测得的热导率, 其中, 垂直于孔道方向(⊥)是指测试时热流的方向与孔道方向垂直, 平行于孔道方向(//)是指测试时热流的方向与孔道方向平行。由表 2 可以看出, 垂直于孔道方向和平行于孔道的室温热导率都随固相含量升高而增大, 随

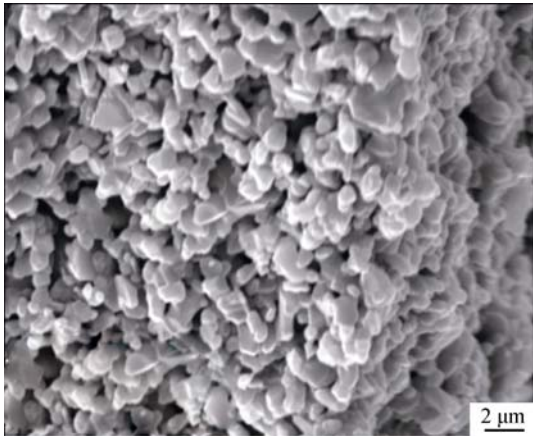


图 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔陶瓷孔壁显微结构 SEM 照片  
Fig. 6 Microstructures of the pore walls of alumina porous ceramics

表 1 不同固相含量样品的密度、气孔率、渗透率和抗压强度  
Table 1 Density, open porosity, permeability and compressive strength of samples with different solid loadings

Solid loading /wt%	Open porosity /%	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Compressive strength /MPa	Permeability /( $\times 10^{-11}$ , m <sup>2</sup> )
5	70.5	0.87	18.9±3.2	2.57
10	66.1	0.99	32.8±4.1	2.42
15	63.5	1.16	44.2±5.4	2.16

表 2 不同固相含量样品的室温热导率  
Table 2 Thermal conductivity of samples with different solid loadings

Solid loading /wt%	Thermal conductivity <sub>∥</sub> /(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity <sub>⊥</sub> /(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
5	2.08	1.36
10	2.18	1.57
15	3.03	1.78

着固相含量从 5wt% 提高到 15wt%, 平行孔道方向的热导率从 2.08 W/(m·K) 提高到 3.03 W/(m·K), 而垂直孔道方向的热导率从 1.36 W/(m·K) 提高到 1.78 W/(m·K), 并且平行孔道方向热导率的增加幅度要明显大于垂直孔道方向。这主要是因为固相含量升高, 样品的气孔率降低, 从而样品中的连续相—氧化铝的热导率主导作用越明显, 因此样品的热导率增大。

3 结论

- 1) 采用溶剂置换结合冷冻干燥的工艺, 利用海藻酸钠离子的凝胶过程成功地制备了具有高度规则六方排列直通孔结构的多孔氧化铝陶瓷, 孔径大小在 200 μm 左右, 开气孔率在 63.5%~70.5% 之间;
- 2) 通过调节固相含量可以对样品的孔径大小、分布、孔隙率以及渗透率、抗压强度和热导率进行调控。

参考文献:

[1] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Adv. Eng. Mater.*, 2008, **10**(3): 155–169.

[2] MOON Y W, SHINK H, KOH Y H, *et al.* Three-dimensional ceramic/camphene-based coextrusion for unidirectionally macro-channeled alumina ceramics with controlled porous walls. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(1): 32–34.

[3] SOON Y M, SHI K H, KOH Y H, *et al.* Fabrication and compressive strength of porous hydroxyapatite scaffolds with a functionally graded core/shell structure. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(12): 13–15.

[4] CHOI H J, YANG T Y, YOON S Y, *et al.* Porous alumina/zirconia layered composites with unidirectional pore channels processed using a tertiary-butyl alcohol-based freeze casting. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**(1): 16–20.

[5] VOGLI E, SIEBER H AND GREIL P. Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(14/15): 2663–2668.

[6] CHEN R F, WANG C A, HUANG Y, *et al.* Ceramics with special porous structures fabricated by freeze-gelcasting: using tert-butyl alcohol as a template. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(11): 3478–3483.

[7] CHEN R F, HUANG Y, WANG C A, *et al.* Ceramics with ultra-low density fabricated by gelcasting: an unconventional view. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(11): 3424–3430.

[8] ZHANG G J, YANG J F, OHJI T. Fabrication of porous ceramics with unidirectionally aligned continuous pores. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(6): 1395–1397.

[9] PATERMARAKIS G, MOUSSOUTZANIS K. Transformation of porous structure of anodic alumina films formed during galvanostatic anodising of aluminium. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **659**(2): 176–190.

[10] ZHENG J Y, PANG J B, QIU K Y, *et al.* Synthesis of mesoporous silica materials with hydroxyacetic acid derivatives as templates via a Sol-Gel process. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2000, **10**(3): 103–113.

[11] THIELE H. Histolyse und Histogenese: Gewebe und Ionotrope Gele-Prinzip einer Strukturbildung. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1967.

[12] THUMBS J, KOHLER H H. Capillaries in alginate gel as an example of dissipative structure formation. *Chem. Phys.*, 1996, **208**(1): 9–24.

[13] DITTRICH R, TOMANDL G, DESPANG F, *et al.* Scaffolds for hard tissue engineering by ionotropic gelation of alginate-influence of selected preparation parameters. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(6): 1703–1708.

[14] BULUT E, SANLI O. Optimization of release conditions of alzheimer's drug donepezil hydrochloride from sodium Alginate/ Sodium carboxymethyl cellulose blend microspheres. *J. Macro. Sci. B*, 2014, **53**(5): 902–917.

[15] FENG C, SONG R X, SUN G H, *et al.* Immobilization of coacervate microcapsules in multilayer sodium alginate beads for efficient oral anticancer drug delivery. *Biomacromolecules*, 2014, **15**(3): 985–996.

[16] FUKUSHIMA M, NAKATA M, ZHOU Y, *et al.* Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation-freezing method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(14): 2889–2896.

[17] ELJAOUHARI A A, MULLER R, KELLERMEIER M, *et al.* New anisotropic ceramic membranes from chemically fixed dissipative structures. *Langmuir*, 2006, **22**:11353–11359.

[18] DEVILLE S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. *Materials*, 2010, **3**(3): 1913–1927.