

超重力连续碳分法制备 γ - Al_2O_3 的研究

任晓晶, 刘有智*, 苗隆鑫

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:为解决分批操作导致产品孔径分布不均、结晶颗粒大、杂质多等问题,提出了将超重力技术与连续碳分工艺相结合制备拟薄水铝石及 γ - Al_2O_3 的新技术。以 CO_2 和 NaAlO_2 为原料,采用错流旋转填料床连续制备拟薄水铝石,考察了 NaAlO_2 溶液浓度、气液比和超重力因子对拟薄水铝石孔隙性能的影响。对拟薄水铝石进行扩孔改性,焙烧制备了大孔 γ - Al_2O_3 。随着 NaAlO_2 溶液浓度、气液比和超重力因子的增大,拟薄水铝石的比表面积和孔容呈先增大后减小的趋势,其最佳制备条件为: NaAlO_2 溶液浓度为 0.1 mol/L、气液比为 3:1、超重力因子为 54。对其进行扩孔改性后焙烧,最终得到比表面积和孔容分别为 $322 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 1.826 mL/g 的纳米级大孔纤维状 γ - Al_2O_3 。研究表明,超重力连续碳分法所得产物纯度高、孔径分布均匀、生产效率,适用于工业放大。

关键词:超重力技术; γ - Al_2O_3 ; 拟薄水铝石; 连续碳分; 催化剂载体

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.025

Preparation of γ - Al_2O_3 by high-gravity continuous carbonation decomposition

REN Xiao-jing, LIU You-zhi*, MIAO Long-xin

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to solve the problems such as uneven distribution of pore size, over-large crystal particles and many impurities caused by batch operation in traditional batch carbonation decomposition process, a new technology combining high-gravity technology with continuous carbonization process is proposed for preparing pseudo-boehmite and γ - Al_2O_3 . Pseudo-boehmite is prepared by cross-flow rotating packed bed with CO_2 and NaAlO_2 as raw materials. The impacts of the concentration of NaAlO_2 solution, gas-liquid ratio and high-gravity factor on the pore properties of pseudo-boehmite are investigated. Macro-porous γ - Al_2O_3 is prepared through reaming modification and calcination of pseudo-boehmite. With the increases of the concentration of NaAlO_2 solution, gas-liquid ratio and high-gravity factor, the specific surface area and pore volume of pseudo-boehmite increase firstly and decrease then. The optimal preparation conditions are as follows: the concentration of NaAlO_2 solution is $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the gas-liquid ratio is 3:1 and the high-gravity factor is 54. The nanometer macro-porous fibrous γ - Al_2O_3 with specific surface area and pore volume of $322 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.826 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively is obtained after reaming modification and calcination. The results show that the product obtained by the high-gravity continuous carbonation decomposition method exhibits high purity, uniform pore size distribution and high production efficiency, which is suitable for industrial amplification.

Key words: high-gravity technology; γ - Al_2O_3 ; pseudo-boehmite; continuous carbonation decomposition; catalyst support

活性氧化铝 (γ - Al_2O_3) 是氧化铝的一种, 由于其具有高比表面积、丰富的孔结构及良好的水热稳定性等特点, 广泛应用于石油炼制行业中催化裂化过程的 FCC 催化剂载体等^[1-2]。随着近年来原油开采深度的增加, 原油呈现重质化和劣质化的趋势, 为促进原油中大分子物质通过孔道进行反应, 对大孔氧化铝载体的需求与日俱增。 γ - Al_2O_3 常由其前驱体拟薄水铝石焙烧制得。

拟薄水铝石 (Pseudo Boehmite, 简称 PB) 是一种氢氧化铝系列化工产品, 具有胶溶性好、孔结构丰富, 可在较低温度下生成常用催化剂载体的 γ - Al_2O_3 且热稳定性良好的优点。因此, 制备高比表

面积、大孔容的拟薄水铝石是制备大孔 γ - Al_2O_3 的前提^[3]。常用于制备拟薄水铝石的方法有醇铝法^[4]、溶胶凝胶法^[5-7]、沉淀法^[8]、碳分法^[9]等。其中碳分法依托于氧化铝生产工艺, 利用其中间产物铝酸钠精液及烟道气为反应原料, 反应后废液可循环使用, 无废料排出, 成本低且符合绿色化学的理念^[10-11]。传统碳化反应在搅拌反应釜中进行, 颗粒易聚集且生成物与反应物同时存在易造成产品杂质较多、批次重复性差, 难以生产高比表面积、大孔容的拟薄水铝石。

超重力技术一种过程强化的新手段^[12-13], 其原理是以旋转填料床为载体, 液体在高速旋转的离心

收稿日期: 2019-10-21; 修回日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (U1610106); 山西省研究生教育创新项目 (2019SY431)

作者简介: 任晓晶 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为超重力化工过程强化, rxj123321@126.com; 刘有智 (1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超重力化工过程与技术, 通讯联系人, lyzzhongxin@126.com。

力作用下剪切成微小的液滴、液丝和液膜,与气体充分接触反应,提高气液间传质速率。近年来,超重力技术在纳米材料的制备方面取得了显著成果^[14],先后制备了纳米硫酸钡^[15]、氧化锌^[16]、碳酸钙^[17]等。郭奋等^[18]采用旋转填料床制备了直径为1~10 nm、长度为100~300 nm的纤维状拟薄水铝石。研究发现,超重力环境下的碳化反应时间比传统搅拌反应器缩短近一半,处理能力6倍以上^[19]。但是,以上制备的PB均在分批条件下进行,成核和结晶时间不一致,导致粒径较大、粒径分布较宽,严重影响了后续催化剂的性能。

为解决上述问题,笔者将超重力技术与连续碳分工艺相结合,考察了 NaAlO_2 溶液浓度、气液比、超重力因子等因素对产品形貌及孔隙性能的影响,通过添加表面活性剂及优化反应条件,制备孔隙性能良好的拟薄水铝石及 γ - Al_2O_3 。

1 实验材料和方法

1.1 材料

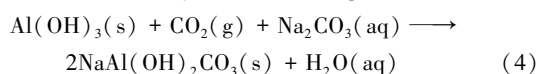
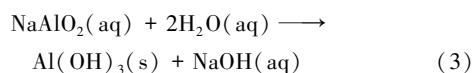
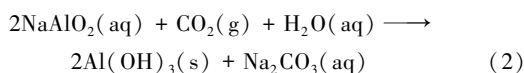
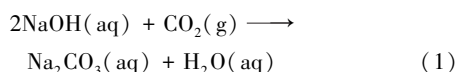
偏铝酸钠、乙醇(聚乙二醇400,均为AR级,天津光复精细化工研究所生产; CO_2 ,纯度为99.9%,太原市泰能气体有限公司生产。

1.2 实验设备及分析测试仪器

错流旋转填料床,自制;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Perkin-Elmer,美国);X射线衍射仪(XRD,DX-2700B,中国);全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, Autosorb-iQ2-M,美国);扫描电镜(SEM, JSM-7900F,日本)及透射电镜(TEM,日立H-600,日本)。

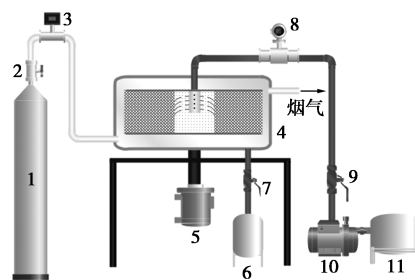
1.3 实验方法

1.3.1 γ - Al_2O_3 前驱体-拟薄水铝石的制备与表征
采用 CO_2 气体与 NaAlO_2 溶液进行碳分反应制备拟薄水铝石。其反应原理为^[17]:



反应式(2)生成的水合氧化铝在适宜条件下生成拟薄水铝石,反应式(3)生成的水合氧化铝则为 NaAlO_2 溶液发生水解生成的三水铝石(Bayerite,简称B)杂质。

实验装置如图1所示。 CO_2 通过流量计并进入错流旋转填料床,气流稳定后,通入铝酸钠溶液,气相和液相错流接触反应,产物流入罐6不进行循环,记录其pH。当反应结束后,将产物在70℃下老化1 h,反复用酒精和纯水洗涤至中性,然后在100℃下干燥6 h。干燥后,得到拟薄水铝石粉末。实验条件如表1所示。



1— CO_2 气罐;2,7,9—阀门;3—气体流量计;
4—错流旋转填料床;5—电机;6,11—储液槽;
8—液体流量计;10—泵

图1 实验装置示意图

表1 实验操作条件

| | 条件1 | 条件2 | 条件3 | 条件4 | 条件5 |
|--|-------|-----|-----|-----|-----|
| NaAlO_2 溶液浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 |
| 气液比 | 0.5:1 | 1:1 | 2:1 | 3:1 | 4:1 |
| 超重力因子 β | 6 | 24 | 54 | 96 | 150 |

超重力因子(β)为超重力场下任意处(或任意点)的离心加速度与重力加速度的比值,用来描述超重力场的强度,其表达式为^[12]:

$$\beta = \omega^2 r / g = N^2 r / 900 \quad (5)$$

利用FT-IR测定拟薄水铝石的化学结构,光谱的扫描范围为400~4 000 cm^{-1} 。利用XRD确定晶型,铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射源,2 θ 为10~80°。利用BET测定样品比表面积,并用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算样品孔隙大小分布和孔隙体积。利用SEM、TEM观察样品的形貌及粒径。

1.3.2 拟薄水铝石的条件优化

为防止拟薄水铝石粒子间的团聚,在超重力连续碳分制备拟薄水铝石的过程中添加聚乙二醇400表面活性剂对其进行改性;同时,考察了不同老化方式对拟薄水铝石孔隙性能的影响。

1.3.3 γ - Al_2O_3 的制备和表征

将制备的拟薄水铝石在550℃马弗炉中焙烧2.5 h,得到 γ - Al_2O_3 。利用表征拟薄水铝石的方法对 γ - Al_2O_3 进行测试及分析。

2 实验结果与讨论

2.1 不同工艺条件对拟薄水铝石孔隙性能的影响

不同工艺参数下拟薄水铝石孔隙性能如表 2 所示。

表 2 不同工艺参数下拟薄水铝石孔隙性能

| 编号 | NaAlO ₂ 溶液浓度/ (mol·L ⁻¹) | 气液比 | 超重力 因子β | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔容/ (mL·g ⁻¹) | 晶型 |
|----|--|-------|------------|---|------------------------------|------|
| 1 | 0.05 | 1:1 | 54 | 432 | 0.412 | PB |
| 2 | 0.1 | 1:1 | 54 | 455 | 0.589 | PB |
| 3 | 0.2 | 1:1 | 54 | 381 | 0.451 | PB+B |
| 4 | 0.4 | 1:1 | 54 | 359 | 0.323 | PB+B |
| 5 | 0.6 | 1:1 | 54 | 295 | 0.197 | PB+B |
| 6 | 0.1 | 0.5:1 | 54 | 343 | 0.435 | PB+B |
| 7 | 0.1 | 2:1 | 54 | 469 | 0.825 | PB |
| 8 | 0.1 | 3:1 | 54 | 505 | 1.102 | PB |
| 9 | 0.1 | 4:1 | 54 | 402 | 0.578 | PB |
| 10 | 0.1 | 3:1 | 6 | 335 | 0.282 | PB+B |
| 11 | 0.1 | 3:1 | 24 | 432 | 0.458 | PB |
| 12 | 0.1 | 3:1 | 96 | 420 | 0.645 | PB |
| 13 | 0.1 | 3:1 | 150 | 380 | 0.593 | PB |

由表 2 可以看出,随着 NaAlO₂ 溶液浓度的增加,PB 的比表面与孔容先增加后减小,当 NaAlO₂ 溶液浓度为 0.1 mol/L 时,比表面积与孔容最大,分别为 455 m²/g 和 0.589 mL/g。当 NaAlO₂ 溶液浓度由 0.05 mol/L 增加至 0.1 mol/L 时,气液得到充分反应,产物结晶度变好,比表面积与孔容增大;当 NaAlO₂ 溶液浓度继续增加时,反应体系中的 NaAlO₂ 过量,使得其发生水解反应生成三水铝石杂质,导致产物比表面积与孔容减小。综上所述,适宜制备 PB 的 NaAlO₂ 溶液浓度为 0.1 mol/L。

气液比(G/L)为 CO₂ 气体与 NaAlO₂ 液体流量的比值,是气液两相在瞬间接触时物质流量的比例。当液体流量不变时,气量的提高将加快反应向生成产物方向移动。由表 2 可以看出,当气液比为 0.5:1 时,产物的比表面积较小,且有杂质生成。这是由于当气液比较小时,CO₂ 不足量,易导致 NaAlO₂ 水解反应[如反应式(3)所示],生成三水铝石杂质;随着气液比逐渐增大,PB 的比表面积和孔容增大,CO₂ 气体与 NaAlO₂ 溶液的反应占主导,抑制溶液水解生成三水铝石杂质,产物的纯度不断提高;当气液比继续增大至 4:1 时,产物比表面积和孔容开始下降。因此,PB 的比表面积(505 m²/g)和孔容(1.012 mL/g)最大的适宜气液比为 3:1。

当超重力因子逐渐增大时,比表面积和孔容逐

渐增大,当转速超过 800 r/min 时,PB 的比表面积和孔容逐渐降低。这是因为当超重力因子较小时,气液接触面积较小且混合不均,导致 CO₂ 气体与溶液反应不充分生成少量三水铝石杂质。当超重力因子逐渐增大时,气液传质得到强化,CO₂ 气体的溶解速率提高,气液充分反应,生成品质较高的产品。当超重力因子增加到一定程度时,气液得到充分混合,超重力水平将不再是传质的主要影响因素。由表 2 可知,当超重力转速达到 600 r/min 时,所得产品性能最好。

拟薄水铝石的 FT-IR 测试结果如图 2 所示。

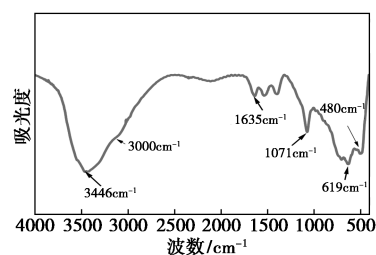


图 2 拟薄水铝石红外分析图谱

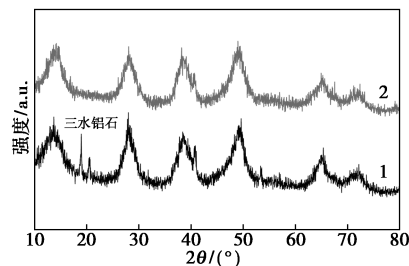
由图 2 可以看出,产物在 3 400、1 635、1 071、619 cm⁻¹处有明显的拟薄水铝石特征吸收峰,分别对应为羟基的伸缩振动峰、H—O 键的弯曲振动峰、C—O 键的伸缩振动峰、Al—O 键的伸缩振动峰^[20]。

综上所述,当 NaAlO₂ 溶液浓度为 0.1 mol/L、气液比为 3:1、超重力因子为 54 时得到比表面积为 505 m²/g 和孔容为 1.102 mL/g 的拟薄水铝石产品。

2.2 拟薄水铝石条件优化

由于拟薄水铝石的制备过程是粒子的成型和长大的阶段,因此,常伴随有颗粒的聚集,导致其内部孔道缩小。为了使重油催化过程中大分子更易穿过孔道,提高活性位点的有效利用率,增强催化剂抗结焦性能,对拟薄水铝石制备过程进行扩孔改性。通过净水老化和聚乙二醇改善其性能。

同一条件下,经不同老化方式后制得的拟薄水铝石产品的 XRD 谱图如图 3 所示。



1—母液老化;2—净水老化

图 3 不同老化方式制得拟薄水铝石产物 XRD 图谱

由图3中可以看出,两者均有拟薄水铝石的特征衍射峰,但净水老化后的三水铝石杂峰消失。因此净水老化可以有效地防止拟薄水铝石的杂质生成。

通过 BET 对优化后的拟薄水铝石产品进行分析,结果如表3所示。

表3 优化前后拟薄水铝石孔隙性能对比

| | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-----|---|--|
| 优化前 | 505 | 1.102 |
| 优化后 | 495 | 2.125 |

由表3可以看出,优化后的拟薄水铝石的孔容由 1.102 mL/g 增大到 2.125 mL/g,比表面积并未大幅减小。这一结果也与 SEM 图相对应,充分证明超重力连续碳分反应制备大孔容、高比表面积的纳米级拟薄水铝石的可行性。

2.3 超细氧化铝的制备及表征

将改性后的拟薄水铝石在 550°C 的马弗炉中焙烧 2.5 h,对焙烧后的产物进行表征。

2.3.1 XRD 表征

将焙烧后的产物与 JCPDS 标准卡对比,结果如图4所示。由图4可以看出,制备的拟薄水铝石经焙烧后得到的产物为 γ - Al_2O_3 。且由于其前驱体的颗粒细小,因此得到的 XRD 图谱衍射峰较宽且相对分散。

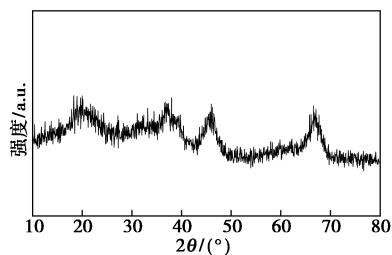


图4 γ - Al_2O_3 的 XRD 图谱

2.3.2 BET 表征

γ - Al_2O_3 的 BET 表征结果如表4所示。

表4 γ - Al_2O_3 的孔隙性能

| | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|------------------------------------|---|--|
| γ - Al_2O_3 | 322 | 1.826 |

由表4可以看出,其比表面积和孔容分别为 322 m^2/g 和 1.826 mL/g ,符合大孔氧化铝的要求。因此,超重力连续碳分法可用于制备大孔容 γ - Al_2O_3 。

3 结论

采用错流旋转填料床与碳分法相结合连续制备了纳米拟薄水铝石及其焙烧后的超细氧化铝,考察了 NaAlO_2 溶液浓度、气液比和超重力因子对拟薄水铝石孔隙性能及形貌粒径的影响,得出制备纳米拟薄水铝石的最佳工艺条件,并对其进行改性扩孔。同时对其焙烧后产物氧化铝进行表征分析,结论如下:

(1)随着 NaAlO_2 溶液浓度、气液比和超重力因子的增大,拟薄水铝石的比表面积和孔容呈先增大后减小的趋势。

(2)错流旋转填料床制备纳米拟薄水铝石的最佳工艺条件为: NaAlO_2 溶液浓度为 0.1 mol/L、气液比为 3:1、超重力因子为 54。在该条件下得到比表面积和孔容最大为 505 m^2/g 、1.102 mL/g 的纳米拟薄水铝石产品。经改性后得到比表面积为 495 m^2/g 、孔容为 2.125 mL/g 的大孔拟薄水铝石。

(3)改性后的拟薄水铝石焙烧制得比表面积为 322 m^2/g 、孔容为 1.826 mL/g 的大孔纤维状 γ - Al_2O_3 。

参考文献

- [1] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京:石油工业出版社,2014:133.
- [2] 李雪礼,蔡进军,谭争国,等. 活性氧化铝及其前驱体的性质及应用[J]. 石化技术与应用,2015,(3):276-281.
- [3] Zhang D, Duan A, Zhao Z, et al. Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO_2 - Al_2O_3 -supported NiMo catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, 149(1):62-68.
- [4] Du X, Wang Y Q, Su X H, et al. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide[J]. Powder Technology, 2009, 192(1):40-46.
- [5] Wu W, Wan Z J, ZHU M, et al. A facile route to aqueous phase synthesis of mesoporous alumina with controllable structural properties[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 223:203-212.
- [6] Shefer K I, Yatsenko D A, Tsybulya S V, et al. Structural features of finely dispersed pseudoboehmite obtained by a sol-gel method[J]. Journal of Structural Chemistry, 2010, 51(2):322-326.
- [7] Teoh G L, Kong Y L, Wan A K M. Synthesis and characterization of sol-gel alumina nanofibers[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 44(3):177-186.
- [8] Yang Y, Xu Y, Han B Z, et al. Effects of synthetic conditions on the textural structure of pseudo-boehmite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 469(1):1-7.
- [9] Yang Qinghe, Liu B, Li D, et al. Preparation of pseudo-boehmite and γ - Al_2O_3 support by neutralization of NaAlO_2 solution with CO_2 [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2003, 29(1):47-51.

(下转第121页)

- Materials Letters, 2014, 130:71-74.
- [3] Akira Izumi, Masakazu Sanada, Koji Furuichi, *et al.* Development of high capacity lithium-ion battery applying three-dimensionally patterned electro[J]. Electrochimica Acta, 2012, 79:218-222.
- [4] Sharon M, Hsu W K, Kroto H W, *et al.* Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1):148-153.
- [5] 李健, 官亦标, 傅凯, 等. 碳纳米管与石墨烯在储能电池中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(7):1233-1243.
- [6] Gao G, Yu L, Wu H B, *et al.* Hierarchical tubular structures constructed by carbon-coated α -Fe₂O₃ nanorods for highly reversible lithium storage[J]. Small, 2013, 25(18):2589-2593.
- [7] Zhang H, Zeng W, Li Y, *et al.* Synthesis of SnO₂ flower-like architectures by varying the hydrothermal reaction time[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(9):3674-3679.
- [8] Alaf M, Gultekin D, Akbulut H. Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/multi-walled carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2013, 275(23):244-251.
- [9] Deng D, Min G K, Lee J Y, *et al.* Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(8):818-837.
- [10] Larcher D, Beattie S, Morcrette M, *et al.* Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17:3759.
- [11] Wang D, Li X, Wang J, *et al.* Defect-rich crystalline SnO₂ immobilized on graphene nanosheets with enhanced cycle performance for Li ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42):22149-22156.
- [12] 姜银珠, 徐粤, 严密. 二氧化锡-石墨烯纳米复合锂离子电池负极的制备和性能表征[C]. 中国材料研讨会, 2011.
- [13] Lou X W, Chen J S, Chen P, *et al.* One-pot synthesis of carbon-coated SnO₂ nanocolloids with improved reversible lithium storage properties[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13):2868-2874.
- [14] Chen J S, Lou X W. SnO₂-based nanomaterials: Synthesis and application in lithium-ion batteries[J]. Small, 2013, 9(11):1877-1893.
- [15] Zhang C, Peng X, Guo Z, *et al.* Carbon-coated SnO₂/graphene nanosheets as highly reversible anode materials for lithium ion batteries[J]. Carbon, 2012, 50(5):1897-903.
- [16] Gao M, Chen X, Pan H, *et al.* Ultrafine SnO₂ dispersed carbon matrix composites derived by a sol-gel method as anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28):9067-9074.
- [17] Cho J S, Kang Y C. Nanofibers comprising yolk-shell Sn@void@SnO/SnO₂ and hollow SnO/SnO₂ and SnO₂ nanospheres via the Kirkendall diffusion effect and their electrochemical properties[J]. Small, 2015, 11(36):4673-4681.
- [18] Wang L L, Tang K B, Liu Z P, *et al.* Single-crystalline ZnSn(OH)₆ hollow cubes via self-templated synthesis at room temperature and their photocatalytic properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:4352-4357.
- [19] Xi X, Wu D, Han L, *et al.* Highly uniform carbon sheets with orientation-adjustable ordered mesopores[J]. ACS Nano, 2018, 12(6):5436-5444.
- [20] Gao X, Li G, Xu Y, *et al.* TiO₂ Microboxes with controlled internal porosity for high-performance lithium storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(48):14331-14335.
- [21] Kang Y, Li Z, Xu K, *et al.* Hollow SnO₂ nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779:728-734.
- [22] Wang F, Song X, Yao G, *et al.* Carbon-coated mesoporous SnO₂ nanospheres as anode material for lithium ion batteries[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(8):562-565.
- [23] Lian P, Zhu X, Liang S, *et al.* High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2011, 56:4532-4539.
- [24] 张彩萍, 姜久春, 张维戈. 梯次利用锂离子电池电化学阻抗模型及特性参数分析[J]. 电力系统自动化, 2013, 37(1):54-58. ■

(上接第 115 页)

- [10] Lu G Z, Zhang T G, Feng W, *et al.* Preparation and properties of pseudo-boehmite obtained from high-alumina fly ash by a sintering-CO₂ decomposition process[J]. JOM, 2018, 71(5):499-507.
- [11] Wang Y J, Xu D Q, Sun H T, *et al.* Preparation of pseudoboehmite with a large pore volume and a large pore size by using a membrane-dispersion microstructured reactor through the reaction of CO₂ and a NaAlO₂ solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(7):3889-3894.
- [12] 刘有智. 超重力化工过程与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009:2-5.
- [13] Wang Y H, Chen J F. Synthesis and application of nanoparticles by multiphase reactive precipitation in a high-gravity reactor: II: Modeling[M]//Processing by Centrifugation, 2001.
- [14] Chen J F, Wang Y H, Guo F, *et al.* Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4):948-954.
- [15] 李军平, 刘有智. 纳米硫酸钡粒子超重力法制备及其表征[J]. 山西化工, 2002, 22(1):9-10.
- [16] 刘建伟, 刘有智, 张艳辉. 超重力技术制备纳米氧化锌的工艺研究[J]. 化学工程师, 2001, (5):22-23.
- [17] 邹海魁, 陈建峰, 刘润静, 等. 纳米 CaCO₃ 的制备、表面改性及表征[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(5):15-19.
- [18] 郭奋, 梁磊, 王星明, 等. 超重力碳分反应法合成纳米拟薄水铝石[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3):305-307.
- [19] 李友凤. 螺旋通道型旋转床(RBHC)制备纳米水合氧化铝和氧化铝[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2005.
- [20] Strlin A, Hjertberg T. FT-IR Study on interfacial interactions between hydrated aluminium and polar groups in ethylene copolymers[J]. Surface & Interface Analysis, 1993, 20(5):337-340. ■