

介孔氧化铝的合成及应用进展

惠坤龙, 张君涛*, 申志兵

(西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

摘要:介绍了多种合成介孔氧化铝的方法及其进展,如水热合成法、溶胶-凝胶法、模板剂法等。通过比表面积、孔径、孔径分布等性质的对比讨论,总结了各种介孔氧化铝合成方法的作用机理。并综述了近年来具有高比表面积、大孔径、孔径分布集中等良好结构性能的介孔氧化铝,在作为催化剂、吸附剂以及其他相关领域的应用现状和进展,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词:介孔氧化铝;合成方法;比表面积;催化应用;吸附应用

中图分类号:O614.3+1;TQ133.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0050-05

Progress in synthesis and applications of mesoporous alumina

HUI Kun-long, ZHANG Jun-tao*, SHEN Zhi-bing

(Research Center of Petroleum Processing & Petrochemicals, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Several methods for synthesis of mesoporous alumina including hydrothermal synthesis method, sol-gel method, template method, etc., and their progress are introduced. The mechanisms of each method are summarized based on the comparison of surface area, pore size distribution, pore volume, etc., of the obtained mesoporous alumina. The current application status and progress of mesoporous alumina with high specific surface area, large pore volume and good pore size distribution are reviewed. The research directions in the future are also prospected.

Key words: mesoporous alumina; synthesis method; specific surface area; catalytic application; adsorption application

介孔氧化铝是一种科研价值高、用途广泛且具有很多晶型结构的材料。介孔氧化铝经常被用作催化剂的载体和吸附剂,尤其是化工和石油化工工业中如加氢裂化、加氢脱硫、汽车尾气控制等。这是由于介孔氧化铝不仅具有良好的物理性质与结构特性,如密度、比表面积、孔体积、孔径分布等,而且还具备较好的水热稳定性和化学性质^[1]。孔径以及孔径结构的设计对于优化孔扩散转运方式和产品的选择性显得至关重要,同时这也表明,在高比表面积和大孔体积的情况下,孔径结构特征对其负载的催化劑能否具有更高的活性有着非常重要的影响。

大量研究致力于设计、制备、表征高度有序的介孔氧化铝^[2]。受到使用三嵌段共聚物作为模板剂成功合成介孔分子筛和二氧化硅的启发,许多研究小组使用该方法合成包括氧化铝在内的非硅基材料。最近,人们高度关注一种“结构合成”的新方法。例如,结构导向剂、模板剂、表面活性剂已经被广泛地用于包括模板法、纳米铸造、水热处理、共沉淀、阴阳离子双水解等合成方法来制备介孔氧化铝。本文中详细介绍了介孔氧化铝的多种制备方法、介孔氧化铝作为催化剂和吸附剂以及在其他领域的应用现状,并对今后的研究方向进行了展望。

1 介孔氧化铝的合成

介孔氧化铝的合成方法包括水热合成法、溶胶-凝胶法和软硬模板法等,其原理是以表面活性剂为模板,通过有机物和无机物之间的作用自组装生成介孔材料。近年来,人们不断对制备方法进行改进和优化,并在此基础上提出了诸多新的制备途径。下面介绍几种常见的制备介孔氧化铝的方法。

1.1 水热合成法

通过水热合成法制备介孔氧化铝的主要特点是其混合溶液要在带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜内进行相关合成反应。

早期, Gan 等^[3]使用有机铝盐溶于有机溶剂中,待溶液充分溶解后加入一定量的结构导向剂,然后将混合溶液放置到反应釜中进行水热合成反应,最后成功制备了介孔氧化铝。之后, Liu 等^[4]将一定量的硝酸铝和尿素混合溶解后放到高压反应釜中,在一定温度下反应数小时后再经过过滤、干燥、焙烧等工序成功地合成出了介孔氧化铝。其发现可以通过加入氨水来调节反应体系的 pH,从而控制介孔氧化铝的孔道结构。水热合成法操作简单,重复性好,但需要高温并用到高压反应釜,条件较苛刻,也存在

收稿日期:2014-09-16;修回日期:2015-01-06

作者简介:惠坤龙(1989-),男,硕士生;张君涛(1971-),男,博士,副教授,研究方向石油加工及工业催化,通讯联系人,029-88382698, zhangjt@xsyu.edu.cn。

一定的安全隐患。与水热合成法相比,溶胶-凝胶法、软硬模板法等室温条件下合成介孔氧化铝的方法以其简便易行的突出优点,得到的广泛研究和应用。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将无机或者有机铝盐充分溶解到相关溶剂中,加入酸化剂后经过溶胶-凝胶过程,再通过干燥、焙烧等热处理方法从而合成出具有纳米孔径结构的氧化铝颗粒。该方法可使用多种铝盐进行反应,合成出的氧化铝颗粒比较均匀,反应过程简单且易于操作,因此近年来在合成介孔氧化铝材料、氧化铝涂层、氧化铝陶瓷等方面得到了较为广泛的应用。

早前, Ji 等^[5]由仲丁醇铝在异丙醇溶剂中以乙酰丙酮作为螯合剂,硝酸作为酸化剂而发生的水解缩聚反应制得氧化铝干凝胶。实验发现乙酰丙酮作为螯合剂在使用溶胶-凝胶法制备介孔氧化铝时起着至关重要的作用。同时随着焙烧温度从 300℃ 到 400℃ 不断地上升,合成出的介孔氧化铝的孔体积和比表面积也在不断增加,这可能与乙酰丙酮的化学改性作用有关;但是,当焙烧温度升高到 500℃ 以上后,反应体系内的共聚物受热分解产生的氢氧化物和氧化物颗粒的排列和堆填方式决定着最终产物的孔道结构,由于高温条件下的干燥过程、晶相变化过程以及胶粒生长方式等都将造成胶粒大小和密度的变化,从而使合成出的介孔氧化铝的比表面积和孔容较低、孔径较大。最近, Chen 等^[6]通过将异丙醇铝和一定量的水加入到乙醇和异丙醇的混合溶液中进行水解缩聚反应,然后再经过凝胶、溶胶、干燥等过程制备出了具有高比表面积(812 m²/g)和孔容(0.83 cm³/g)且孔径分布较窄的介孔氧化铝。综上所述,加强对溶胶-凝胶条件的优化和在干燥、焙烧等过程中如何使胶粒更加有序地排列和堆填等方面的深入研究,有望获得孔径分布较集中、比表面积较高且具备一定有序性的介孔氧化铝。

1.3 软模板法

软模板法是指通过加入不同的模板剂来合成出具有不同孔径分布、热稳定性、比表面积等性质的介孔氧化铝材料。

1.3.1 以非离子型表面活性剂为模板

目前,应用于制备介孔氧化铝材料的非离子型表面活性剂主要以三嵌段共聚物 P123、F127 和聚合物聚乙二醇等为主。例如, Yuan 等^[7]分别采用非离子型表面活性剂 P123、F127 为模板剂,加入到乙

醇溶剂中,之后在剧烈搅拌下加入一定量的酸化剂硝酸和铝源异丙醇铝,经过干燥、焙烧等过程得到了比表面积高达 450 m²/g 左右,孔径高度集中在 10 nm 左右且具有对称的六角孔道结构的有序介孔氧化铝。实验表明,其六角形的孔道结构与酸化剂的使用有关。最近, Wu 等^[8]以异丙醇铝为前驱体, P123 为模板剂并且使用 1,3,5-三甲基苯作为添加剂,制得比表面积在 300 m²/g 左右,具有层状结构的大孔径介孔氧化铝。同时,非离子型表面活性剂具备很多优点,比如,其可以通过焙烧的方式简单方便地除去且除去时不会对孔道结构造成破坏等。在以非离子型表面活性剂为模板剂的合成反应中通过改变相关合成条件如反应温度、反应时间、反应溶剂、加入添加剂、改变干燥和焙烧方式等都能在产物的比表面积、孔容、孔径分布等性质的调控方面起到一定的作用^[9-10]。

1.3.2 以离子型表面活性剂为模板

离子型表面活性剂又以亲水基团的不同分为阳离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂,离子型表面活性剂可以与铝前驱体在溶液中形成胶束一类的物质,而此类胶束与孔道结构的形成有着密切的关系。例如, Kim 等^[11]使用阳离子型表面活性剂 CTAB 为模板剂,以硝酸铝为前驱体,并加入添加剂尿素成功地合成出了比表面积在 320 m²/g 左右,孔径在 6 nm 左右的球形介孔氧化铝。发现 CTAB 胶束的数量与比表面积的大小和孔道结构的形成有着很大的关联,同时添加剂尿素的加入可以增加介孔氧化铝的比表面积。除此之外, Lee 等^[12]使用阴离子型表面活性剂硬脂酸作为模板剂,仲丁醇铝为铝源,正丙醇为有机溶剂,合成出了具有 650 m²/g 比表面积和 3 nm 左右孔径的介孔氧化铝。实验表明,相比于使用阳离子型表面活性剂 CTAB 作为模板剂合成出的介孔氧化铝,使用阴离子型表面活性剂硬脂酸作为模板剂合成出的介孔氧化铝具有更大的比表面积和更小的孔径,这也是其在对氟化物的吸附方面优于由阳离子型表面活性剂 CTAB 作为模板剂合成出的介孔氧化铝的原因。同时, Agneta 等^[13]以阴离子表面活性剂月桂酸为模板剂,仲丁醇为有机溶剂,仲丁醇铝为铝源也成功合成出了介孔氧化铝。还通过 CW-EPR、ESEEM 等技术手段对比研究了使用不同表面活性剂作为模板剂在介孔氧化铝合成过程中的作用机理。实验结果表明,阴离子表面活性剂在合成过程中与铝物种相互作用强度大于非离子型表面活性剂在合成过程中与铝物种的相互作用。

1.3.3 以复合表面活性剂为模板

在国外, Valange 等^[14]以无机铝盐为铝源, 在阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠中掺入少量的阴离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵作为复合模板剂, 制备出高热稳定、高比表面积、孔径分布集中的介孔氧化铝。发现复合模板剂不仅可以使胶束更加稳定, 而且还可以使胶束的电荷密度分布与无机铝盐相更加匹配。接着, Sicard 等^[15]将阴离子表面活性剂棕榈酸钠、阳离子表面活性剂 CTAB 按一定比例混合后作为复合模板剂, 铝酸钠为铝源, 加入到酸性溶剂中, 通过加入氨水或盐酸调节体系的 pH, 使用乙醇或者丙酮代替去离子水来洗涤产物, 从而获得合适的孔容和比表面积, 最终成功制备了具有对称的六角结构和一定有序性的介孔氧化铝材料。实验结果表明, 对于不同酸碱性的前体, 在不同的 pH 环境中, 焙烧后产物的孔道结构和孔径不同。故只有在适宜的 pH 条件下, 模板剂才会发挥最大作用并制备出适宜介孔氧化铝。

在国内, 李志平等^[16]以异丙醇铝为铝源, 乙醇为溶剂, 非离子表面活性剂 TritonX-100 和三嵌段共聚物 P123 为复合模板剂, 制备了比表面积大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容超过 $110 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径分布窄并且具有蠕虫状孔道的有序介孔氧化铝, 与采用单一模板剂 P123 制得的介孔氧化铝相比其具有比表面积大、孔分布窄、有序性好的优点。随后, 邱健斌等^[17]又以非离子表面活性剂 P123 为模板剂, 水杨酸和均苯四甲酸酐为辅助模板剂, 异丙醇铝为铝源, 制备了比表面积为 $470 \text{ m}^2/\text{g}$, 且在 900°C 煅烧后依然保持 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相结构并具有一定热稳定性的介孔氧化铝。

1.4 离子液体法

离子液体对有机和无机物都有良好的溶解性能, 且具有良好的热稳定性和化学稳定性, 同时对环境的污染较小。近年来不少研究者将离子液体引入到介孔氧化铝的合成中。例如最近, 田丹碧等^[18]在其专利中表示在有机铝源和有机溶剂以及适量酸化剂的混合溶液中, 加入一定量的离子液体 1-十四烷基-3-甲基咪唑溴盐后, 经过干燥、焙烧等过程, 制备出了高比表面积、大孔容且孔径集中分布于 9 nm 左右的介孔氧化铝材料。在此之前, Park 等^[19]在常温常压下, 使用离子液体 1-十六烷基-3-甲基咪唑氯既作为结构导向剂又作为助溶剂合成了孔径达到 10 nm 左右, 比表面积为 $470 \text{ m}^2/\text{g}$ 的介孔氧化铝。其认为在整个合成过程中, 由离子液体造成的热过

程是诱导氢氧化铝纳米结构通过分子间作用力的方式向拟薄水铝石晶体转化的关键因素。后来, Li 等^[20]以仲丁醇铝为铝源, 使用 1-十六烷基-2,3-二甲基咪唑氯作为结构导向剂, 制备了比表面积高达 $415 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的介孔氧化铝。实验结果表明, 当水过量时, 会生成纤维状的介孔结构; 当水不足时, 则会生成无定形的板状介孔结构。以上各类方法实验条件简单, 过程易于控制, 除去离子液体时无污染且可回收利用。但是离子液体的价格较贵、黏度较大等缺点还需要人们更深入地研究和改进。

1.5 反相微乳液法

反相微乳液法是通过形成微乳液, 经过一系列处理后获得材料的方法。朴玲钰等^[21]以环己烷、聚乙二醇辛基苯基醚 (TritonX-100)、正丁醇与水溶液构成反相微乳液体系, 在剧烈搅拌下向体系中滴加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 得到硝酸铝的反相微乳液。再将碳酸铵水溶液滴加到硝酸铝反相微乳液中并保持反应体系的 pH 为 $8.5 \sim 9.0$, 反应 2 h 后陈化 24 h, 再经过过滤、洗涤、焙烧等工序后合成了纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。该纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积约为 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, 粒径均匀, 颗粒直径小于 10 nm 。同时他们还考察了微乳液体系中水与表面活性剂的物质的量之比 r_0 、表面活性剂与助表面活性剂的体积比 φ 、焙烧温度等关键因素对产物比表面积等物理性质的影响。实验结果表明, 当 $r_0 = 20$, $\varphi = 0.5$, 焙烧温度为 500°C 时, 可以得到大比表面积、高孔容、分散性好及粒径分布均匀的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。这些方法工艺比较复杂, 相关文献报道较少, 有待更深入的研究。

1.6 硬模板法

硬模板法是通过将无机或者有机铝盐的前驱体充分且均匀地加入到硬模板的孔道之中, 接着经一定的焙烧温度使铝前驱体在孔道中生成氧化铝晶体同时烧毁除去硬模板, 而后进一步得到与原来硬模板孔道结构相似的介孔氧化铝材料。例如, Wu 等^[22]发现以单一的介孔碳模板通过有机-有机的自组装方式可以制备双介孔结构, 这也是第一次采用这种碳材料来制备有序介孔材料。为了获得有序介孔氧化铝, 首先要设计出合理的碳材料的介孔结构和表面性质。其发现碳介孔材料作为合成介孔氧化铝的硬模板的关键在于其唯一的有序介孔结构和表面功能。即通过有序介孔结构和表面功能选择性地负载氧化铝到其介孔结构中, 在原有不同厚度的大孔内表面形成一层氧化铝涂层直到饱和。这样一

来,就可以得到具有多种空隙结构且介孔孔径在一定范围内可调的介孔氧化铝。由 γ - Al_2O_3 纳米微晶组成的尺寸在6~7 nm的介孔氧化铝框架将在煅烧到600℃时,碳硬模板被烧毁,则可获得介孔氧化铝。这就是相比于软模板法制备的氧化铝的优势。可是这些方法的反应条件要求较高,过程控制较难,氧化铝在硬模板的孔道内难以较好地聚合且硬模板的成本也比较高,所以该方面的研究工作还需加强。

2 介孔氧化铝的应用

近几年,科学家们在介孔氧化铝作为催化剂载体和吸附剂的应用研究领域做了不少工作。

2.1 介孔氧化铝作为催化剂载体的应用

介孔氧化铝主要作为催化剂的载体使用。早前,Yuan等^[7]将金属钨负载在其所制备的具有对称六角结构孔道的介孔氧化铝上,并分别考察了该负载型催化剂在丙酮、葡萄糖、纤维二糖加氢反应中的性能,实验结果表明,介孔氧化铝作为载体的催化剂的催化性能要高于普通氧化铝作为载体的催化剂的催化性能。之后,Looi等^[23]通过溶胶-凝胶法,以不同的铝前驱体、不同链长的表面活性剂、不同的焙烧温度制备了不同结构性能的介孔氧化铝,考察了负载了Mo的介孔氧化铝催化剂在渣油加氢裂化反应中的催化性能。实验结果表明,孔径越大、比表面积越高、介孔氧化铝的表面酸量越高,则催化剂的性能就越好。接着,Rahmani等^[24]通过添加 CeO_2 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 等助剂,制备了可用于二氧化碳甲烷化反应的负载Ni的介孔氧化铝催化剂,并发现当催化温度为350℃且助剂 CeO_2 的加入量为质量分数2%时,负载Ni的介孔氧化铝催化剂将会获得很高的催化活性和稳定性,可使二氧化碳的转化率高达80.3%。不久之后,Wu等^[25]制备了具有高比表面积、大孔容、大孔径的负载K的介孔氧化铝催化剂,并将该催化剂用于制备生物柴油的反应中。不仅考察了模板剂用量对介孔氧化铝结构性能的影响,而且还发现该催化剂可以大大提高生物柴油的收率。最近,Banga等^[26]又通过溶胶-凝胶法、浸渍法等过程制备了P改性的负载了Ni的介孔氧化铝催化剂,研究发现,不同的磷铝原子比会使Ni元素在介孔氧化铝上的相对分布不同,而且当磷铝原子比为0.05时,P改性负载Ni的介孔氧化铝催化剂在LNG蒸汽重整制取氢气的反应中的催化性能最好。

2.2 介孔氧化铝作为吸附剂的应用

介孔氧化铝由于其较高的比表面积、较大的孔

容和相对集中的孔径分布等性质在吸附应用方面也有很好的前景。例如,Chen等^[6]通过异丙醇铝的水解缩聚反应成功制备出了具有高比表面积、大孔容且窄孔径分布的介孔氧化铝,同时研究比较了沸石分子筛、普通氧化铝、MCM-41、SBA-15和介孔氧化铝对 CO_2 的吸附能力,实验结果表明,介孔氧化铝在0.1 MPa下对 CO_2 的吸附能力为52 mg/g,高于其他4种材料的吸附能力。Han等^[27]使用P123作为结构导向剂与氢氧化铝溶胶在室温下经过干燥、煅烧等过程合成介孔氧化铝,作为一种高效的吸附剂在 $\text{pH} = 2.5 \sim 7.0$ 的条件下吸附砷。当煅烧温度为400℃时合成出来的介孔氧化铝对砷的吸附数据非常吻合朗缪尔等温吸附模型,当 pH 为中性左右时其最大的吸附能力为36.6 mg/g。他们发现不同的煅烧温度决定着介孔氧化铝对砷的吸附性能,400℃下煅烧的介孔氧化铝的吸附能力最大,600℃下煅烧次之,800℃下煅烧最小。

2.3 介孔氧化铝在其他领域的应用

王迎威等^[28]采用真空蒸镀的方法在多孔氧化铝模板表面得到一层薄的金膜,随后在真空管式炉中进行热处理,热处理中发生的热去湿过程使得金膜在多孔氧化铝表面形成有序的金纳米颗粒阵列。同时还研究了镀膜厚度对金纳米颗粒的影响,实验结果表明,金膜的厚度直接影响金纳米颗粒阵列的形成。最后在分光光度计上的光学测量吸收光谱的实验中,他们发现了由表面等离子体作用所引起的很强的吸收峰。Lei等^[29]使用溶胶-凝胶法制备了具有高度有序的介孔结构且孔径分布均匀的掺入铜元素的介孔氧化铝,并使用其作为抛光硬盘基板表面的磨料。该材料相比于固体氧化铝磨料具有更好的抛光效果。Gao等^[30]研究了多种气体在介孔氧化铝薄膜上的扩散模型,并发现介孔氧化铝孔径的大小和分布情况与气体的扩散程度有关联。

3 结语

目前,介孔氧化铝还处于实验室研究阶段。其不仅具有良好的物理化学性能,而且还具备介孔材料相应的特殊性能,有望在工业上得到更广泛应用。但是由于介孔氧化铝制备条件严苛、工艺复杂、热稳定性不高等因素限制了对介孔氧化铝的进一步应用,因此对介孔氧化铝的研究还应该集中到如何获得高比表面积、高有序性、高热稳定性的介孔氧化铝上来。

针对介孔氧化铝制备过程中的诸多影响因素。

首先应该改进或开发新的介孔氧化铝制备方法,寻找简便、廉价、易于工业化的介孔氧化铝制备方法;接着要探索和研发新型、廉价、无毒的模板剂;同时优化介孔氧化铝制备工艺,制备出具有高比表面积、高度有序、可调孔径、高热稳定性等良好性能的介孔氧化铝;最后,仍要继续探索和研究不同制备方法制备介孔氧化铝的机理。随着人们对介孔氧化铝的研究不断深入,介孔氧化铝将会在未来的材料乃至整个化学领域发挥更大的应用价值。

参考文献

- [1] Bartholomew C H, Farrauto R J. Fundamentals of industrial catalytic processes seconded[M]. NY: Wiley-AICHE, 2005.
- [2] Pinnavaia T J, Zhang Z, Hicks R W. An overview of mesostructured forms of alumina with crystalline framework walls[J]. Stud Surf Sci Catal, 2005, 156: 1 - 10.
- [3] Gan Z H, Ning G L, Lin Y. Morphological control of mesoporous alumina nanostructures via template-free solvothermal synthesis[J]. Mater Lett, 2007, 61: 3758 - 3761.
- [4] Liu Q, Wang A Q, Wang X D, et al. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina[J]. Micropor Mesopor Mat, 2007, 100: 35 - 44.
- [5] Ji L, Lin J, Tan K L, et al. Synthesis of high-surface-area alumina using aluminum tri-sec-butoxide-2, 4-pentanedione-2-propanol-nitric acid precursors[J]. Chem Mater, 2000, 12(4): 931 - 939.
- [6] Chen Chao, Ahn Wha-Seung. CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a sol-gel process[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166: 646 - 651.
- [7] Yuan Quan, Yin An-Xiang, Luo Chen, et al. Facile synthesis for ordered mesoporous γ -alumina with high thermal stability[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 3465 - 3472.
- [8] Wu Qingling, Zhang Fan, Yang Jianping, et al. Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure[J]. Micropor Mesopor Mater, 2011, 143: 406 - 412.
- [9] Caragheorghopol A, Calderaru H, Ionita G, et al. Solvent-induced textural changes of as-synthesized mesoporous alumina, as reported by spin probe electron spin resonance spectroscopy[J]. Langmuir, 2005, 21(6): 2591 - 2597.
- [10] Materna Kelly L, Grant Stacy M, Jaroniec Mietek. Poly(ethylene oxide)-poly(butylene oxide)-poly(ethylene oxide)-templated synthesis of mesoporous alumina: Effect of triblock copolymer and acid concentration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(7): 3738 - 3744.
- [11] Kim Joo Hyun, Jung Kyeong Youl, Park Kyun Young, et al. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of Al(NO₃)₂·9H₂O precursor: Effect of CTAB and urea[J]. Micropor Mesopor Mater, 2010, 128: 85 - 90.
- [12] Lee Grace, Chen Chao, Yang Seung-Tae, et al. Enhanced adsorptive removal of fluoride using mesoporous alumina[J]. Micropor Mesopor Mater, 2010, 127: 152 - 156.
- [13] Agneta Caragheorghopol, Adina Rogozea, Rodica Ganea, et al. Investigation of the surfactant role in the synthesis of mesoporous alumina[J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 28 - 35.
- [14] Valange S, Guth J L, Kolenda F, et al. Synthesis strategies leading to surfactant-assisted aluminas with controlled mesoporosity in aqueous media[J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 35/36: 597 - 607.
- [15] Sicard L, Lebeau B, Patarin J, et al. Synthèse d' aluminas mésostructurées et mésoporeuses en présence de tensioactifs. Compréhension des mécanismes de formation[J]. Oil & Gas Science and Technology-Rev IFP, 2003, 58(5): 557 - 569.
- [16] 李志平, 赵瑞红, 郭奋, 等. 复合模板剂制备有序介孔氧化铝[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(3): 23 - 26.
- [17] 邱健斌, 刘云珍, 郑思宁. 用复合模板剂制备有序介孔氧化铝[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2014, 30(3): 65 - 68.
- [18] 田丹碧, 章靖, 李万博. 一种以离子液体为模板剂制备介孔氧化铝分子筛的方法: CN, 101372342A[P]. 2009 - 02 - 25.
- [19] Park Ho Seok, Yang Seong Ho, Jun Young-Si, et al. Facile route to synthesize large-mesoporous γ -alumina by room temperature ionic liquids[J]. Chem Mater, 2007, 19(3): 535 - 542.
- [20] Li Dian-Yi, Lin Yi-Shiue, Li Yu-Ching, et al. Synthesis of mesoporous pseudoboehmite and alumina templated with 1-hexadecyl-2, 3-dimethyl-imidazolium chloride[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 108: 276 - 282.
- [21] 朴玲钰, 刘祥志, 毛立娟, 等. 反相乳液法制备纳米氧化铝[J]. 物理化学学报, 2009, 25(11): 2232 - 2236.
- [22] Wu Zhangxiong, Li Qiang, Feng Dan, et al. Ordered mesoporous crystalline γ -Al₂O₃ with variable architecture and porosity from a single hard template[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(34): 12042 - 12050.
- [23] Looi Phaik Yee, Mohamed Abdul Rahman, Tye Ching Thian. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst[J]. Chemical Engineering, 2012, 182: 717 - 724.
- [24] Rahmani Soudabeh, Rezaei Mehran, Meshkani Fereshteh. Preparation of promoted nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline gamma alumina for carbon dioxide methanation reaction[J/OL]. J Ind Eng Chem, 2014, [http://dx. doi. org/10. 1016/j. jiec. 2014. 01. 017](http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.017).
- [25] Wu Wei, Wan Zhijian, Chen Wan, et al. A facile synthesis strategy for structural property control of mesoporous alumina and its effect on catalysis for biodiesel production[J/OL]. Advanced Powder Technolog, 2014, [http://dx. doi. org/10. 1016/j. apt. 2014. 06. 005](http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2014.06.005).
- [26] Banga Yongju, Hana Seung Ju, Yoo Jaekyeong, et al. Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous phosphorus-modified alumina xerogel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148: 269 - 280.
- [27] Han Caiyun, Li Hongying, Pu Hongping, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic(V)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 1 - 9.
- [28] 王迎威, 王飞, 符力平, 等. 介孔氧化铝组装金纳米颗粒阵列及其光学性质(英文)[J]. 红外与激光工程, 2013, 11: 3047 - 3052.
- [29] Lei Hong, Jiang Lei, Chen Ruling, et al. Preparation of copper-incorporated mesoporous alumina abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate[J]. Powder Technology, 2012, 219: 99 - 104.
- [30] Gao Xuechao, Bonilla Mauricio Rincon, Costa Joao C Diniz da, et al. The transport of gases in a mesoporous γ -alumina supported membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 428: 357 - 370. ■