

分级结构介孔-大孔氧化铝的研究进展

张瑞琪¹, 王晓钟¹, 崔莹莹¹, 连海霞¹, 董家鑫¹, 白亚东¹, 王政²

(1. 太原理工大学化学化工学院 精细化工研究所、煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

(2. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)



王晓钟

摘要: 介孔氧化铝材料自合成以来, 因其在催化、吸附等领域的广泛应用受到了极大的关注。随着石油化工领域大分子反应不断增加, 介孔氧化铝的使用逐渐受到限制, 合成具有分级结构介孔-大孔氧化铝材料将具有重大意义。分级结构介孔-大孔氧化铝因其同时具有介孔和大孔孔道, 不仅促进了客体分子在孔道内部的传送、减小扩散阻力, 而且增大了孔道的比表面积, 有助于改善吸附和分离效率、延长催化寿命, 因此在吸附和催化方面具有广泛的应用前景。介绍了采用单模板法、双模板法和无模板法合成分级结构介孔-大孔氧化铝材料, 并对材料在吸附和催化领域的应用进行探讨, 最后对分级结构介孔-大孔氧化铝材料的发展趋势进行了展望。

关键词: 介孔-大孔材料; 氧化铝; 模板; 吸附; 催化

中图分类号: TQ133.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)05-0384-05

Research Advance on Hierarchically Meso – Macroporous Alumina

ZHANG Ruiqi¹, WANG Xiaozhong¹, CUI Yingying¹, LIAN Haixia¹,
DONG Jiaxin¹, BA Yadong¹, WANG Zheng²

(1. Institute of Special Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory Breeding Base of Coal Science and Technology Co – Founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. State Key Laboratory of High – Efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: From the first preparation of mesoporous alumina, more and more attentions have been paid to the material for its wide applications in catalysis and adsorption. With the development of macromolecule reaction in petrochemical industry, the use of mesoporous alumina has been gradually limited, so the preparation of hierarchically meso – macroporous alumina will have great significance. The hierarchically meso – macroporous alumina with mesopores and macropores simultaneously has many potential applications in adsorption and catalytic fields, because the meso – macroporous structure is not only beneficial to the transmission of guest molecule in channel, but also good for the improvement of specific surface area, then the efficiency of adsorption and separation can be promoted and the catalyst lifetime can also be extended. The review introduces the preparation methods of meso – macroporous alumina by single template, dual template and free template, as well as the practical applications in adsorption and catalytic fields. Finally, the development trend of hierarchically meso – macroporous alumina is also discussed.

Key words: meso – macroporous materials; alumina; template; adsorption; catalysis

收稿日期: 2016-01-15

基金项目: 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地开放课题 (mkx201707); 山西省自然科学基金项目 (2012011005-5); 煤转化国家重点实验室开放基金项目 (11-12-602)

第一作者: 张瑞琪, 男, 1990年生, 硕士研究生

通讯作者: 王晓钟, 男, 1964年生, 教授, 硕士生导师, Email: wangxiaozhong@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.05.09

1 前言

氧化铝因其在催化、吸附等领域的广泛应用引起了研究者的极大关注。由于传统氧化铝存在比表面积低 ($<250 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔径分布不集中等缺陷^[1], 限制了其在工业领域中的应用。随后, Somorjai 等^[2]在2005年率先报道了采用溶胶-凝胶法合成具有无定型孔壁的介孔氧化铝, 推进了氧化铝材料在工业中的应用; 但随着工业

化的不断发展,大分子反应在石油化工等领域不断增加,介孔氧化铝材料因其孔道范围的限制,越来越不能满足反应的需求。在此前提下,科学工作者们发现若能在介孔孔道中引入大孔结构,对提高材料的比表面积和解决传质问题将具有很大的帮助。因此,分级结构介孔-大孔氧化铝材料的合成在氧化铝工业化应用领域将是一次新的飞跃。

分级结构介孔-大孔氧化铝因其具有相互连通的介孔大孔孔道、高比表面积以及二维或三维空间孔道结构等特点,一方面促进了客体分子向介孔孔道中活性位的传输,减小了传输阻力^[3];另一方面也有助于增加吸附和分离效率,延长催化寿命^[4],因此分级结构介孔-大孔氧化铝材料在催化、吸附、分离和涂装技术等应用中将会显示出更广泛的应用前景^[5-8]。分级结构介孔-大孔氧化铝的合成始于 Shanks 等^[9]的报道,随后众多的科学工作者也投入到该领域中。迄今为止,关于分级结构介孔-大孔氧化铝的研究工作已经取得了一定的进展,下面就该材料的合成及相关应用进行综述。

2 分级结构介孔-大孔氧化铝的合成

目前关于介孔氧化铝材料的合成有溶剂热合成法、溶胶-凝胶法、沉淀法、微乳液法、离子液法、硬模板法及其他联用方法^[10],但是不管选用何种制备方法,其中都是以形成具有介观有序性复合结构的前驱体为前提,该前驱体主要是将适量的表面活性剂在溶剂中形成胶束后与水解的铝源相互作用形成。由此可见表面活性剂对孔道的形成和调节作用具有极其重要的意义。因此借鉴介孔氧化铝的工作,对分级结构介孔-大孔氧化铝材料的合成依据模板剂的使用情况有如下3种分类方法:①单模板法;②双模板法;③无模板法。

2.1 单模板法

单模板法即是在使用单一种模板剂的条件下通过模板剂的不同组装效果形成不同的超分子结构,经过缩聚和粒子间堆积,最终通过模板剂的脱除得到介孔和大孔结构。

Liu 等^[11]以三嵌段共聚物 P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷,EO₂₀PO₇₀EO₂₀)为模板剂、柠檬酸为 Al³⁺ 络合物的助剂和 pH 调节剂,通过模板剂的结构导向作用首先形成六方液晶介孔相,形成的胶团和柠檬酸反应组装成“囊泡状聚合物”,得到的表面活性剂/复合离子聚合物直接形成分级结构独石粒子,然后这些超级胶团与介孔孔道中的表面活性剂胶束相互交联,通过焙烧脱除模板剂形成了介孔-大孔结构。通过调节合成参数有助于调变囊泡聚合体的形貌,从而形成不同形貌的孔

道。合成的介孔-大孔 γ -Al₂O₃ 比表面积为 320 m²/g、介孔和大孔孔径分布集中于 30 nm 和 70 nm 且孔道结构在 800 °C 下仍能保持稳定。虽然该法合成操作简单,但是合成的介孔结构通常呈蠕虫状,且对孔径的调节范围也有限。

Li 等^[12]以首次苯乙烯乳液为模板、Al(OH)₃ 为铝源、二乙烯基苯为交联剂、偶氮二异丁腈为引发剂,通过一步法制备了介孔-大孔结晶 η -Al₂O₃。球形大孔(直径为 8~20 μ m)是聚合过程中液滴占据的空间,干燥后在聚苯乙烯表面进行铝前驱物的缩聚反应形成;大孔壁上的无序介孔(孔径为 3.6 nm)则是纳米粒子组装的结果。尽管苯乙烯乳液模板形成了大孔,但对介孔的有序性调节则难以控制,值得一提的是该法可以推广到其他多孔金属氧化物独石的制备。

Gawel 等^[13]以右旋糖酐凝胶球为模板、硝酸铝和勃姆石为铝源,通过硝酸铝水解产物和勃姆石之间的凝胶作用形成了具有介孔-大孔结构的氧化铝骨架。Gawel 通过对勃姆石添加量调变进行对比实验,发现加大勃姆石添加量会减小孔体积。右旋糖酐凝胶球模板形成了骨架中的大孔,凝胶球的堆积空隙是产生介孔的主要原因,其大孔孔径约 20~25 μ m,介孔孔径约 19 nm。

Ren 等^[14]以仲丁醇铝为铝源,在表面活性剂 Brij 56 结构导向作用下通过微波辐射热处理方法首次成功的合成出分级结构的介孔-大孔结晶 γ -Al₂O₃,其大孔孔径为 0.8~2 μ m,通过改变样品的焙烧温度,介孔孔径在 3~7.2 nm 范围可调。骨架中的大孔结构由纤维状的勃姆石和 γ -Al₂O₃ 纳米粒子组成,其介孔结构则由模板剂分子的导向作用形成。该研究中同时对采用水热合成法和微波辐射热处理法合成产物孔道性质进行比较,结果发现,采用微波辐射热处理法材料的大孔不仅表现出更加集中的分布,同时其比表面积和孔体积也有所提高,而且采用微波辐射热处理法可以将合成的时间缩短到 30 min,大大提升了合成效率。

采用单模板法通常操作简便,但对原料的配比及合成条件有较严格的要求。此外,单一模板剂的使用通常只对一种孔道(介孔或大孔)结构的形成起到导向作用,而另一孔道的形成主要归结为粒子间堆积,因此单一模板剂的调节作用难以形成规律排布的孔道结构且对孔径范围调节有限。

2.2 双模板法

与单模板法不同,若合成过程中采用两种不同的模板剂,分别形成介孔和大孔孔道结构即是双模板法。

Zhang 等^[15]基于有序介孔 Al₂O₃ 的制备,使用 P123/异丙醇铝/HNO₃ 反应体系,引入 PEG8000 以生成大孔,

成功地合成了介孔-大孔氧化铝独石材料。在制备过程中考察了 P123 添加量及 PEG8000 添加量对孔径及形貌的影响,结果表明通过改变组分 PEG8000 的添加量可对介孔孔径进行调控,其介孔形貌则通过改变 P123 添加量来调节。当固定 P123 含量为 2 g,PEG8000 含量从 1 g 增加到 5 g 时,介孔孔径从 10 nm 逐渐增加到 32 nm,大孔从无到有出现双大孔(0.5 μm 和 6.0 μm);当组分中 PEG8000 含量固定为 2 g,P123 含量从 1.0 g 增加到 3.5 g,产物的介孔基本集中于 28 nm,大孔孔径基本在 10 μm 以内;随着 P123 含量增加,独石从虫孔状的大孔结构转变为双大孔结构,最终变为几乎没有大孔结构的粉状固体。

Dacquin 等^[16]采用三嵌段共聚物 P123 联合单分散乳液液双模板法成功的合成了具有有序介孔和大孔的氧化铝。其大孔孔径可通过选用不同尺寸的聚苯乙烯乳液微球进行调控(如 212 nm 和 320 nm),获得的介孔孔径分别为 5.1 nm 和 4.0 nm。从样品的 TEM 和 XRD 照片中证明了合成产物中介孔和大孔孔道均具有一定的有序性,这将更加有利于客体分子的质量传递。

Han 等^[17]采用两步法首先合成高度有序的 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)胶态晶体模板,以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铝源,三嵌段共聚物 F127 为介孔模板基于溶胶凝胶过程制备了具有高度有序大孔结构的介孔-大孔氧化铝。合成过程中大孔孔径取决于 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)的尺寸;大孔壁上产生的介孔则主要归因于模板剂 F127 的结构导向作用。值得注意的是,合成的介孔-大孔氧化铝具有高热稳定性,在 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积仍可达 79 m^2/g ,其介孔分布集中于 4~10 nm,高度有序大孔呈三维“反蛋白石”结构,大孔笼和窗口尺寸为 170 nm 和 86 nm。

Li 等^[18]基于简单的溶胶凝胶法,使用 PU(聚氨酯)复制法联合三嵌段共聚物 P123 合成了具有高度有序的结晶介孔孔壁的大孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 独石材料,其介孔孔径集中于 2.9~3.4 nm,大孔孔径为 400~600 μm 。该合成法中的大孔是由 PU 复制得到,这就限制了合成过程中对大孔结构的连续性调节,不利于孔道更加精细的调控。

与单模板法相比较而言,双模板法合成的分级结构介孔-大孔氧化铝孔道中的介孔和大孔通常由不同的模板剂形成,在不同模板剂的导向作用下,可以形成具有一定有序性的介孔和有序的大孔孔道结构,促进了反应物分子在孔道内的传输,减小了扩散阻力,有利于提升过程的反应效率;但是采用双模板法合成通常操作步骤较复杂,且合成过程中的影响因素更多。

2.3 无模板法

不仅在使用模板剂的情况下可以合成介孔-大孔氧

化铝材料,在不添加模板剂的条件下也同样可获得。

Khaleel 等^[19]以异丙醇铝为铝源,在不同溶剂中无模板剂添加条件下,采用溶胶-凝胶法在非酸性体系中制备了分级结构介孔-大孔纳米结晶 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。实验结果表明在正丁醇溶剂非酸性条件下合成的产物具有较高的比表面积(约 500 m^2/g)和可清晰分辨的介孔与大孔,介孔孔径约 4~10 nm,大孔孔径约 40~100 nm。介孔的形成与相互连接的初级粒子之间的孔隙相关,大孔则与次级粒子之间堆积形成的孔隙相关。

Gawel 等^[20]基于硝酸铝水解产物和勃姆石之间的化学键作用,通过简单的半溶胶-凝胶法制备出介孔-大孔氧化铝独石,介孔和大孔孔径分别为 3~20 nm 和 10~40 μm 。实验中发现,大孔是在干燥和焙烧过程中孔道相互聚集形成,且焙烧温度升高会导致孔体积的增加。

尽管无模板法可以在不添加模板剂的条件下合成出分级结构介孔-大孔氧化铝材料,有利于简化实验步骤,但是合成的材料其介孔和大孔通常是由于粒子间的堆积形成,一般较为杂乱无章,相对于添加模板剂的合成方法,其孔道的有序性和尺寸难以进行调控,大大限制了材料的多种功能化使用。

3 分级结构介孔-大孔氧化铝的应用

孔径大小及分布是多孔材料作为吸附剂、催化剂等的基础,它们不仅影响多孔材料对反应物或吸附物分子选择入孔的范围,而且影响物质在孔道内的扩散和吸附,进而影响多孔材料作为催化剂和吸附剂的性能,如吸附量、吸附选择性、催化活性、催化选择性等^[21]。分级结构介孔-大孔材料因其内部相互连通的大孔孔道有利于客体分子进入介孔进行反应,这种结构使其在催化剂载体、吸附、分离等应用方面具有潜在的应用价值^[22]。

3.1 吸附领域应用

由有机染料(如刚果红、甲基蓝和孔雀绿)和重金属离子(Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+})等引起的水污染已经引发了严重的环境问题,水中的有机和有毒废水对人类的健康产生严重的威胁。大量的工作已致力于水中污染物的提纯,常用的方法有沉淀、吸附和薄膜分离等技术,其中吸附法因操作简便,节约空间、环境友好、可回收重金属和应用性强等优点成为研究热点^[23]。吸附剂是决定吸附系统效果的关键所在,传统活性氧化铝存在吸附容量低吸附速率慢等不足,而分级结构介孔-大孔 Al_2O_3 材料因其多孔结构,大比表面积、高稳定性和多样的酸/碱活性位被广泛用作吸附剂材料^[24,25]。

Li 等^[24]通过喷雾干燥法合成中空纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球对水溶液中的刚果红染料进行吸附实验,研究表明:对水

溶液中的刚果红吸附量最大可达 322 mg/g, 且合成的中空纳米 γ - Al_2O_3 微球比勃姆石中空壳/核和针状 γ - Al_2O_3 具有更高的吸附能力, 这主要归因于存在的大孔和介孔一方面有利于刚果红分子进入吸附活性位, 另一方面也有助于提高比表面积。

Nie 等^[26]合成 γ - Al_2O_3 微球对水溶液中的污染物重金属离子 Cu^{2+} 进行吸附研究。实验分别对微波法和水热法合成产物的吸附性能进行对比, 结果表明微波法和水热法对水溶液中 Cu^{2+} 吸附能力分别为 8.6 mg/g 和 3.2 mg/g, 吸附能力有明显的改善, 这在很大程度上基于介孔-大孔结构和较大的比表面积的作用。Dou 等^[27]采用溶胶-凝胶过程伴随着相分离合成了分级结构介孔-大孔氧化铝, 并对水溶中 Sb(V) 吸附性能进行了研究。通过与 AlOOH 和 4 种不同的商用氧化铝吸附剂进行对比实验, 证明了分级结构介孔-大孔氧化铝材料对 Sb(V) 吸附能力最强, 为 118 mg/g。

3.2 催化领域应用

随着石油化工领域中分子反应的不断增加, 沸石材料和介孔材料由于孔道范围的局限性, 致使一些大分子无法进入其孔道进行反应, 极大地阻碍了催化领域的发展。分级结构介孔-大孔氧化铝材料因其具有不同体系的孔道结构, 赋予了该材料新的功能, 如高度分散的活性位和较强的质量传递能力, 使该材料在催化领域具有潜在应用前景^[28]。

Shen 等^[29]利用聚苯乙烯泡沫浸渍氧化铝溶胶在 600 °C 条件下焙烧 4 h, 制备出 3 nm 介孔和 10 ~ 50 μm 大孔的分级结构介孔-大孔氧化铝独石, 并以该氧化铝独石为载体负载 Ru 进行富氢气体的 CO 氧化反应。研究结果表明: Ru 负载的介孔-大孔氧化铝催化剂在较高的空速条件下对富氢气体中的 CO 的优先氧化具有极好的催化活性。这主要归因于介孔-大孔结构不仅有利于质量传递而且有助于提高负载的 Ru 金属的分散性。当 γ - Al_2O_3 催化剂中负载的 Ru 超过 4 wt%, 空速达 60000 ml/g·h 时模拟重整气体中(1% CO, 1 vol% O_2 , 50 vol% H_2 , 12.5 vol% CO_2 , 15 vol% H_2O 和 N_2), 富氢气体中的 CO 能够被提纯出到 1000 ppm。

Sang 等^[30]通过溶胶-凝胶法选用拟勃姆石为铝源, 聚苯乙烯微球和 P123 为模板剂, 制备出 14 nm 介孔和 102 nm 大孔的介孔-大孔氧化铝材料, 经浸渍法处理制备 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。结果表明介孔-大孔 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1-丁烯, 2-丁烯制丙烯的复分解反应中比传统的 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更高的活性和更长的寿命。Han 等^[17]采用温和的合成路径制备了三维有序的介孔-大孔 γ - Al_2O_3 , 并对负载 CoMo 基介孔-大孔 γ - Al_2O_3

催化剂在二苯并噻吩的加氢脱硫反应中的催化性能进行测试, 结果表明, 在 300 °C 反应温度下, 负载 CoMo 基的介孔-大孔 γ - Al_2O_3 催化剂的脱硫比率可达 98.23%, 远远高于商用介孔氧化铝载体催化剂 70.60% 的脱硫比率。最近, Witton 等^[31]也研究了 Cu 负载的介孔-大孔氧化铝催化剂对 CO_2 加氢制甲醇的催化效率, 研究结果表明就 CO_2 的转化率来说, 介孔-大孔氧化铝负载的 Cu 催化剂与介孔氧化铝负载的 Cu 催化剂相比并没有显著优势, 但是对于甲醇和二甲醚的选择性来说, 却具有明显的优势, 这依然是介孔中的大孔的存在起了决定性作用。由此可见, 介孔-大孔结构对催化剂的催化性能起到了积极的作用。

总之, 分级结构介孔-大孔氧化铝材料在吸附效率和吸附选择性、催化效率、催化寿命等方面比介孔氧化铝材料具有显著优势, 两种不同孔道体系的相互交联不仅对孔道结构性能有所提升, 如比表面积、孔容积; 更重要的是孔道结构性能的改善促进了分子传输, 使反应物分子更易接近反应活性位。

4 结 语

分级结构介孔-大孔氧化铝材料因其特殊的孔道结构, 一方面大孔孔道有利于客体分子的质量传递; 另一方面介孔孔道不仅有利于增加材料的比表面积, 也是活性位与反应物进行反应的场所, 使得该材料在催化剂载体、吸附、分离等领域具有广泛的应用前景。因此对分级结构介孔-大孔氧化铝的探索意义重大。

目前, 分级结构介孔-大孔氧化铝的合成尚处于实验室阶段, 在大规模的工业应用中较少。合成分级结构介孔-大孔氧化铝材料主要使用模板法, 少量报道在无模板的条件下也能合成。尽管通过调节组分参数, 在特定条件下制备出了具有分级结构介孔-大孔氧化铝材料, 但是在合成过程中受到诸多因素的影响, 如温度、pH、反应条件等, 如何有效地调控两种孔道结构的分布, 实现各自孔道结构的连续性调节, 改善产品的热稳定性、有序性、简化操作步骤, 减少能耗以扩大其应用领域仍需要大量的研究。

参考文献 References

- [1] Weitkamp J. *Preparation of Solid Catalyst* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1999: 77.
- [2] Niesz K, Yang P, Somorjai G A. *Chem Commun* [J], 2005, 15: 1986-1987.
- [3] Witon T, Chareonpanich M, Limtrakul J. *Fuel Process Technol* [J], 2011, 92: 1498-1505.

- [4] Tanggarnjanavalukul C, Donphai W, Witoon T, *et al.* *Chem Eng J* [J], 2015, 262: 364–371.
- [5] Zhang K, Fu Z, Nakayama T, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2012, 153: 41–46.
- [6] Ma Y, Wei Q, Ling R, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2013, 165: 177–184.
- [7] Wang W, Zhou J, Zhang Z, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2013, 233: 168–175.
- [8] Wang Yudong(王于栋), Ma Bo(马波), Yang Weiya(杨卫亚), *et al.* *Modern Chemical Industry* (现代化工) [J], 2011, 3(31): 46–50.
- [9] Deng W, Toepke M W, Shanks B H. *Adv Funct Mater* [J], 2003, 13(1): 61–65.
- [10] Yang Ling(杨玲), Feng Xuan(冯炫), Liu Yingliang(刘应亮). *Process in Chemistry* (化学进展) [J], 2010, 22(1): 32–43.
- [11] Liu M, Yang H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [J], 2010, 371(1–3): 126–130.
- [12] Li X, Liu X, Yan X, *et al.* *Materials Letters* [J], 2012, 68: 234–236.
- [13] Gawel B, Øye G. *Materials Letters* [J], 2013, 95: 86–88.
- [14] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L, *et al.* *Langmuir* [J], 2004, 20: 1531–1534.
- [15] Zhang K, Fu Z, Nakayama T, *et al.* *Materials Research Bulletin* [J], 2011, 46(11): 2155–2162.
- [16] Dacquin J P, Dhainaut J, Duprez D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2009, 131(36): 12896–12897.
- [17] Han D, Li X, Zhang L, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2012, 158: 1–6.
- [18] Li L, Duan W, Yuan Q, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2009: 6174–6176.
- [19] Khaleel A, Al – Mansouri S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [J], 2010, 369(1–3): 272–280.
- [20] Gawel B, Gawel K, Hobæk T C, *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2012, 137(1): 414–420.
- [21] Guo Cuili(郭翠梨), Wang Xiaoli(王小丽), Zhang Jinli(张金利). *Chemical Industry and Engineering Process* (化工进展) [J], 2010, 29(3): 490–494.
- [22] Tokudome Y, Fujita K, Nakanishi K, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2007, 19(14): 3393–3398.
- [23] Peng C, Zhang J, Xiong Z, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2015, 215: 133–142.
- [24] Li M, Si Z, Wu X, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2014, 417: 369–378.
- [25] Li Hongyin(李鸿颖), Pu Hongping(普红平), Han Caiyun(韩彩芸), *et al.* *Journal of Kunming University of Science and Technology* (昆明理工大学学报) [J], 2013, 38(4): 13–16.
- [26] Nie L, Deng K, Yuan S, *et al.* *Materials Letters* [J], 2014, 132: 369–372.
- [27] Dou X, Mohan D, Zhao X, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2015, 264: 617–624.
- [28] Hartmann S, Sachse A, Galarneau A. *Materials* [J], 2012, 5(2): 336–349.
- [29] Shen L, Zhang C, Liu Y. *Journal of Natural Gas Chemistry* [J], 2012, 21(6): 653–660.
- [30] Sang L, Chen S, Yuan G, *et al.* *Journal of Natural Gas Chemistry* [J], 2012, 21(2): 105–108.
- [31] Witoon T, Bumrungsalee S, Chareonpanich M, *et al.* *Energy Conversion and Management* [J], 2015, 103: 886–894.

(编辑 吴琛)