

功能化介孔氧化铝材料的制备及应用进展

董家鑫¹, 王晓钟¹, 连海霞¹, 吕伟伟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: 介孔氧化铝因其在催化、吸附等领域具有巨大的应用前景, 而受到国内外研究学者的广泛关注。随着工业化生产要求的不断提高, 普通介孔氧化铝的使用逐渐受到限制, 制备高性能的功能化介孔氧化铝材料将具有重大意义。功能化介孔氧化铝材料具有较高的催化活性、较强的机械和水热稳定性, 不仅在催化、吸附领域受到极大重视, 而且延伸到光学、医学等重要领域。综述了功能化介孔氧化铝材料的主要制备方法, 包括原位合成法和浸渍法, 并对两种方法存在的优缺点进行了比较。同时详细介绍了功能化介孔氧化铝材料的种类以及在催化、吸附分离和其它领域的应用, 并展望了功能化介孔氧化铝材料的发展及应用前景。

关键词: 功能化; 介孔氧化铝; 制备方法; 应用

中图分类号: TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)06-0476-06

Progress of Preparation and Application of Functionalized Mesoporous Alumina

DONG Jiaxin¹, WANG Xiaozhong¹, LIAN Haixia¹, LV Weiwei¹, BAI 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: Mesoporous alumina material has drawn wide attention from domestic and foreign scholars, due to its huge application foreground in catalysis and adsorption fields. With the improvement of the industrial production requirements, the use of pure mesoporous alumina is limited, so the preparation of high-performance functionalized mesoporous alumina will have great significance. Functionalized mesoporous alumina not only receives great attention in catalysis and adsorption application, but also extends to optical, medical and other important fields, due to its characteristics, such as excellent catalytic activity, good mechanical property and hydrothermal stability. The main preparation methods of functionalized mesoporous alumina including *in-situ* synthesis and impregnation are summarized, and the advantages and disadvantages of the two methods are compared. The classification and applications of the material in catalysis, adsorption and separation, and other fields are briefly introduced. Besides, the development trend and potential application of functionalized mesoporous alumina are highlighted.

Key words: functionalization; mesoporous alumina; preparation methods; application

1 前言

20 世纪 90 年代, Mobil 公司的科学家 Kuroda^[1, 2] 等首次采用烷基季铵盐型阳离子表面活性剂作为模板剂, 成功制备出 MCM-41 系列介孔材料, 这种材料以其大的比表面积、高的孔隙率、排列长程有序的孔道和大小可调的孔径等特点, 一经问世便引起了世界范围内学者们的广泛关注。介孔材料主要分为硅基介孔材料和非硅基介孔材料, 随着石油化工和材料科学的不断发展, 非硅

收稿日期: 2016-10-04

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: 董家鑫, 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.1674-3962.2018.06.10

基介孔材料在人们的生活中应用得越来越多,其中介孔氧化铝不仅具有优良的物理化学性质和结构特性,而且价廉易得,使其在催化、吸附分离、药物控释等领域具有重要的应用前景^[3-5]。

但普通介孔氧化铝材料仍然具有自身的不足,比如介孔氧化铝骨架处于无定形状态,具有较少的 Bronsted 酸(质子给予体)和 Lewis 酸(电子对受体)中心,在一些催化领域难以满足其应用要求,这就需要对介孔氧化铝材料进行功能化改性。常见的改性基团可以大体分为以下几种情况:① 金属杂原子(Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Pt、Zr 等);② 金属氧化物(TiO₂、NiO、Co₃O₄、CuO、Cu₂O、Re₂O₇等);③ 双金属元素(Mo-V、Ni-Mg、Ni-Pd、Ni-MgO、Ce-ZrO 等);④ 杂多酸(Lewis 酸、磷钨酸等);⑤ 有机金属配合物(shift 碱金属配体、酞菁类金属配合物等);⑥ 有机基团(氨基、甲基三乙氧基硅烷、聚二甲基硅氧烷等)。这些基团可以通过原位合成法和浸渍法掺杂到介孔氧化铝骨架里或负载到介孔氧化铝表面上。研究表明,经过功能化改性后的介孔氧化铝材料在许多催化反应中表现出更好的活性、选择性和稳定性^[6-8]。许多关于合成功能化介孔氧化铝材料的研究工作已经取得了突破性进展,下面就近几年该材料的合成和相关应用进行了综述。

2 功能化介孔氧化铝的制备方法

将活性组分均匀分散到介孔氧化铝载体上的方法有

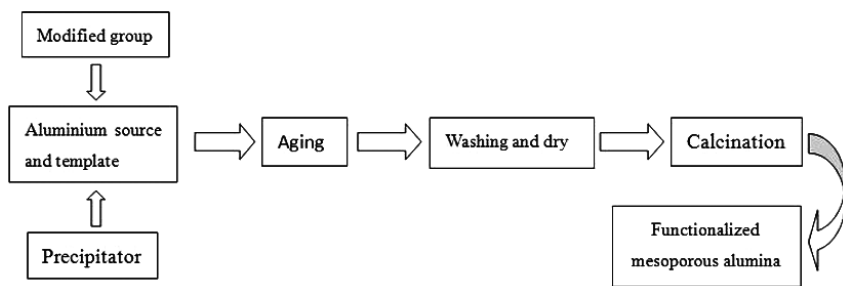


图1 原位合成法制备功能化介孔氧化铝

Fig. 1 *In-situ* synthesis for functionalized mesoporous alumina

基于原位合成法得到的介孔氧化铝材料最大的优点就是负载量大,孔结构有序性较好,并且功能化基团与载体的作用力较强,在催化反应过程中不易引起活性组分的脱落,进而使固体酸性催化剂的催化性能得到提高。

2.2 浸渍法

浸渍法是直接将制备好的介孔氧化铝浸入到修饰物当中,经过处理得到功能化介孔氧化铝材料,从而实现材料催化性能、吸附性能等的增强(图2)。Rayalu等^[12]以硫酸铜溶液为浸渍液,通过浸渍法合成氧化铜掺杂的

原位合成法^[9-11]、浸渍法^[12-13]、沉淀法^[14]、离子交换法^[15]、机械混合法^[16]和熔融法^[17]等,尽管方法众多,但归结起来最常用的两种方法为原位合成法(*in-situ* synthesis)和浸渍法(impregnation)。

2.1 原位合成法

原位合成法又叫一步合成法,是在制备介孔氧化铝的过程中加入某种改性基团,对材料的骨架结构进行修饰,从而使材料骨架更加稳定、催化性能更加优良(图1)。郭奋等^[9]以硝酸铜为铜源分别通过原位合成法和等体积浸渍法,制备出铜掺杂的介孔氧化铝材料,实验结果表明该材料比表面积大于210 m²/g且孔径分布较窄,对比两种方法制备的介孔氧化铝材料,发现原位合成法制备的催化剂,Cu的分布较为均匀,孔结构有序性较好。Yang等^[10]在常温常压下,采用P123作为结构导向剂,通过一步合成法成功制备出Cu-aMA(无定型介孔氧化铝),结果显示该材料具有较大的比表面积,孔径分布集中在5 nm左右,根据密度泛函理论(DET)计算发现,当Cu掺杂量较少或适当时,材料结构最为稳定,并且此时电荷补偿和金属分布较为均衡。Liu等^[11]同样采用P123作为模板剂,一步合成法制备出Ni/Mo-Al₂O₃,并对该材料的结构和催化性能进行了表征,结果表明Ni和Mo成功分散到有序介孔氧化铝的孔道中,并且保持原有的六方对称介孔结构,其催化性能也大幅度提高。

介孔氧化铝,相比纯介孔氧化铝,该材料对水中氟化物具有较强的吸附能力。Cai等^[13]通过溶胶-凝胶技术手段,以非离子型表面活性剂P123为模板,先制备出介孔氧化铝,然后将其浸渍到四乙基五胺和乙醇的混合溶液中,最终得到氨基功能化介孔氧化铝材料,该材料显示出较强的吸附性能。Belkacemi等^[3]采用同样的方法,将介孔氧化铝浸渍到氯化锌溶液中,制备出高度有序的锌掺杂介孔氧化铝材料,研究结果显示,其比表面积和孔体积分别为394 m²/g和0.55 cm³/g。

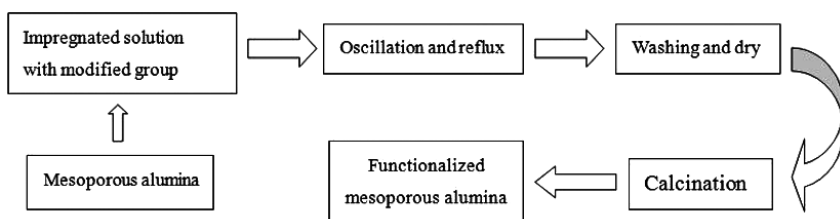


图 2 浸渍法制备功能化介孔氧化铝

Fig. 2 Impregnation for functionalized mesoporous alumina

相比原位合成法, 浸渍法得到的介孔氧化铝材料孔结构相对稳定, 元素分散性较好, 并且吸附性能较高, 但其缺点就是活性组分与载体间的作用力较弱, 很容易受到外界因素干扰而降低催化活性。

3 功能化介孔氧化铝的种类

3.1 金属杂原子功能化

Zhang 等^[18]采用浸渍法将 Fe 负载到介孔氧化铝上制备出固体催化剂, 并将其应用到 CO 还原 SO₂ 的反应中。研究表明相比纯介孔二氧化硅, 经功能化改性的介孔氧化铝材料具有较好的催化活性, SO₂ 能够得到完全转化, 从而大大降低能量损耗, 同时对产物具有较好的选择性, 但当反应温度达到极值时, SO₂ 的转化率会急剧下降。另外, Wang 等^[19]采用同样的方法将适量的 V 负载到介孔氧化铝上, 并考察其在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的催化活性, 研究发现该材料催化活性的高低不仅与载体较弱的酸性和较大比表面积有关, 还与 V 的载量和在载体上的分散程度有关。

Pan 等^[6]通过蒸发诱导自组装的方法制备出高度有序介孔 Co/Al₂O₃ 材料, 相比等体积浸渍法, 该方法得到的材料显示出更好的六方有序介孔结构、较大的比表面积和孔体积, 并且其催化活性和选择性较高。另外 Co 能够均匀地分散到介孔孔道中, 形成的 Co-O-Al 键能够有效地增加四配位和五配位骨架铝的数量, 从而进一步促使 Ia 型 Al-OH 种类的形成, 为苯乙烯氧化反应提供活性中心。

3.2 金属氧化物功能化

Jaroniec 等^[20]在酸性条件下, 通过将金属铝醇盐和非离子嵌段共聚物 P123 的乙醇溶液混合发生自组装反应, 制备出 TiO₂/Al₂O₃ 功能型介孔材料。研究结果显示, 当材料中 TiO₂ 的摩尔百分比较低时, 该材料具有有序的介孔结构, 当材料中 TiO₂ 的摩尔百分比在 50%~75% 之间时, 该材料具有蠕虫状介孔结构, 另外得到的材料比表面积高达 438 m²/g, 孔径和孔体积大而可调, 并且具有较高的热稳定性。

Rezaei 等^[21]分别采用超声辅助共沉淀法和浸渍法, 以 Al(NO₃)₃·9H₂O 作为铝源前驱体、Ni(NO₃)₂·6H₂O

为改性溶液, 在碱性条件下制备出 NiO 掺杂的介孔 Al₂O₃ 晶体材料。经过比较发现采用超声辅助共沉淀法得到的材料具有更强的热稳定性和较好的催化活性。

3.3 双金属元素功能化

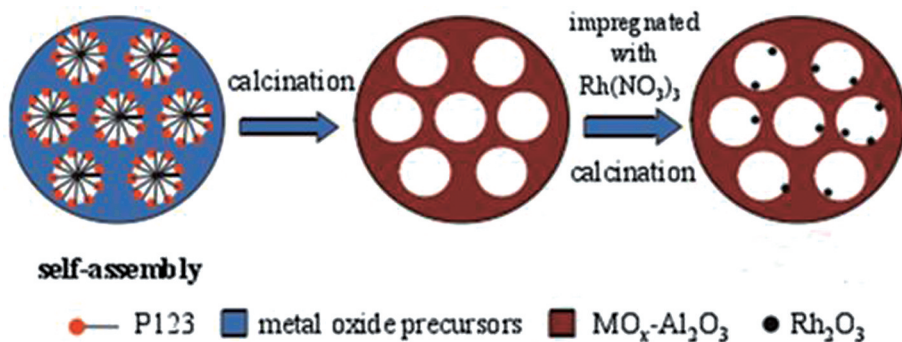
Huang 等^[22]以非离子三嵌段共聚物为模板, 异丙醇铝作为铝源前驱体, 分别采用原位合成法和浸渍法合成出负载 Ni-Co 双金属氧化物的介孔氧化铝材料, 经过对材料的结构和性能进行表征发现, 原位合成法制备的材料具有较大的比表面积和规整的孔道结构, 且负载的金属氧化物分散度较高, 而浸渍法得到的材料介孔结构被破坏并生成 Co₃O₄ 晶相。对材料的催化性能做进一步研究显示, 原位合成法合成的催化剂催化性能远高于浸渍法制备的催化剂。

Wang 等^[7]在无模板条件下将 3 种金属硝酸盐混合, 在 (NH₄)₂CO₃ 诱导下制备出 Ni-MgO/γ-Al₂O₃ 功能化介孔材料, 将其用于液化石油气的预处理过程中, 来研究反应温度对催化剂结构和表面性能的影响, 结果显示反应过后, 催化剂结构没有发生改变且 Ni 粒子仍能均匀地分散到载体骨架中, 但 Ni 粒子尺寸减小, 这是由 Ni 晶粒的增长所导致的。最终表明反应温度对 Ni²⁺ 的还原程度和 Ni 的晶粒大小产生较大作用, 从而影响催化剂的反应活性和热稳定性。

Ma 等^[23]以非离子三嵌段共聚物 P123 作为结构导向剂, 采用一步自组装制备了 MO_x-Al₂O₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 功能化介孔材料, 然后通过浸渍法将 Rh₂O₃ 负载到该材料上 (图 3), 对得到的复合材料进行性能表征, 结果显示 Rh₂O₃ 纳米粒子高度分散到 MO_x-Al₂O₃ 材料中, 并且其催化活性明显高于 Rh₂O₃/Al₂O₃ 功能化介孔材料。

3.4 杂多酸功能化

Onaka 等^[24]首次报道了将甲基三氧化铈 (MTO) 引入到 Lewis 酸修饰的介孔氧化铝材料上, 制备出具有高比表面积、孔径分布相对均匀的功能化介孔氧化铝材料, 可将其应用到带有官能团的烯烃复分解反应中, 结果表明, 这种非均相催化剂相比其它均相催化剂能够有效加快烯烃的复分解反应。考虑到有机合成的经济性和环保性, 这种催化剂具有良好的应用前景。

图3 Rh_2O_3 负载的介孔 $MO_x-Al_2O_3$ 催化剂的制备^[23]Fig. 3 Preparation of the $Rh_2O_3/MO_x-Al_2O_3$ catalysts^[23]

后来, Armatas 等^[25]在非离子表面活性剂作为模板剂的条件下, 通过溶胶-凝胶技术手段, 制备出磷钨酸 (HPW)改性的有序介孔氧化铝材料, 得到的材料 HPW 的载入量高达 53%, 并且具有六方有序介孔结构。进一步表征结果显示, 该材料比表面积为 $54\sim 71\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.11\sim 0.14\text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔径分布为 $7.1\sim 8.3\text{ nm}$, 且随着 HPW 载入量的增加, 材料表面酸性增强, 从而使其在异丙醇转换反应中表现出较好的催化活性。

最近 Zhou 等^[26]又将 HPW 负载到氨基功能化的介孔氧化铝材料上, 成功制备出 HPW/ $NH_2-Al_2O_3$ 功能化介孔材料, 这种材料不仅具有较大的比表面积、较强的机械强度和化学稳定性, 而且制备的原材料价格低廉易得。将其用于模型油的氧化脱硫反应中, 其脱硫效果显著, 60 mg 催化剂在 2 h 内能够将 20 ml 正辛烷中 350×10^{-6} 的硫分减少到 2.8×10^{-6} , 并且使用过的催化剂还可以回收再利用, 回收的催化剂其脱硫效果仍然可以达到 99.2%~98.6%。

3.5 有机金属配合物功能化

Yang 等^[27]通过原位合成法将酞菁类金属大环配合物等活性组分负载到介孔氧化铝上, 成功合成出 $CoPc/Al_2O_3$ 的功能化介孔材料, 将该材料用于环己烯催化环氧化反应中, 研究了其催化活性和催化剂使用寿命等问题, 结果显示相对于均相催化剂, 这种新型的环氧化催化剂对环己烯的转化率增加了近 8%, 对环氧己烷的选择性增加了 23%, 催化剂在重复使用了 4 次后, 其催化活性仍然很高。

Hu^[28]先通过直接合成法制备出水杨醛缩邻苯二胺和水杨醛缩乙二胺两种配体, 然后将合成配体与无机金属元素 (Ni, Co, Mn) 等配合制备出有机金属配合物 (Schiff 碱), 最后将有机金属配合物负载到介孔氧化铝上, 表征结果显示负载后介孔氧化铝上具备合成配体的官能团特征峰, 表明负载成功。

3.6 有机基团功能化

Cai 等^[13]通过两步合成出氨基功能化介孔氧化铝材

料, 该材料对废水中重金属离子铬和解析液中 CO_2 气体具有较强的吸附能力。Zhang 等^[29]采用溶胶-凝胶技术手段和超临界流体干燥过程, 将甲基三乙氧基硅烷 (TMEO) 引入到氧化铝凝胶中, 成功制备出新型的氧化铝隔热材料, 该材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下, 宏观体积无收缩且比表面积高达 $147\text{ m}^2/\text{g}$, 是一种良好的催化和吸附材料。

Winnubst 等^[30]采用 3-巯丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂, 将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 引入到介孔氧化铝薄膜中, 并对该材料进行了渗透实验, 研究结果显示其在甲苯溶液中的渗透性从 5.3×10^{-5} 降到了 $2.1\times 10^{-5}\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$, 并且其在室温和高温 ($90\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下具有良好的化学稳定性。随后该课题组^[8]又以乙烯基三乙氧基硅烷和四(二甲基乙氧基硅氧基)硅烷作为偶联剂, 将 PDMS 引入到介孔氧化铝薄膜中, 同样进行了渗透实验, 发现其渗透性较低, 这可能与偶联剂影响材料的骨架密度有关。

上述表明将不同的改性基团引入到介孔氧化铝材料中后, 对材料的结构性能产生了较大的影响, 表 1 给出了部分基团改性的介孔氧化铝材料的结构参数。

表 1 不同功能化介孔氧化铝材料的结构参数

Table 1 Structure parameters of different functionalized mesoporous alumina materials

Modified groups	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	References
Co	198	0.5	9.8	[6]
V	256	0.47	5.33	[19]
TiO_2	438	0.48	7.53	[20]
NiO	250	0.32	6.35	[21]
Ni-MgO	197	0.16	3.5	[7]
Rh_2O_3-NiO	297	0.66	4.5	[23]
MTO	560	0.53	3.3	[24]
HPW	71	0.14	8.3	[25]
TEPA	67.4	0.81	10.67	[13]
TMEO	147	0.33	—	[29]

4 功能化介孔氧化铝的应用

经过功能化的介孔氧化铝材料其应用更为广泛,不仅在催化、吸附分离等常规领域受到极大的重视,而且在光学和医学等其它领域有所发展,比如在光学方面,这种材料能够用于硬盘的抛光打磨,而在医学方面,它又可以作为细菌抑制剂。

4.1 催化领域

Pillai 等^[31]将甲基三氧化铼(MTO)负载到 $ZnCl_2$ 功能化的介孔氧化铝上,结果显示相比 Grubbs 二代均相催化剂, MTO- $ZnCl_2$ - Al_2O_3 型催化剂对三油精具有较高的化学选择性,并且在烯烃类复分解反应中表现出较好的催化活性和选择性,从而代替使用昂贵的均相催化剂和有毒类铼基催化剂。Dogu 和 Gündüz^[32]先制备出 Mg 掺杂的介孔氧化铝,然后采用浸渍法将 Co 引入上述材料的骨架中,制备出 Co/Mg/ Al_2O_3 复合型催化剂,并将其用于乙醇脱水制备乙烯的反应中,结果证明 Co/Mg/ Al_2O_3 复合型催化剂具有较高的催化活性,这主要是由于该催化剂具有 Lewis 酸活性中心。

Li 等^[33]采用等体积浸渍法分别将两种稀土金属 Ce 和 Pr 负载到 Ni/ Al_2O_3 催化剂上,用来研究其在甲醇水蒸气重整制氢中的催化性能,结果显示,稀土金属的添加可有效增加对 H_2 的选择性,同时降低对 CO 的选择性,尤其是 Pr 改性的 Ni/ Al_2O_3 催化剂具有最好的催化性能,其对 H_2 的选择性从 64.5% 提高到了 75.6%,而对 CO 的选择性则从 31.4% 降低到了 4.5%。

4.2 吸附分离领域

Rayalu 等^[12]采用浸渍法制备出 CuO 掺杂的介孔氧化铝材料,该材料对饮用水中的氟离子具有更强的吸附能力,相比未修饰的介孔氧化铝吸附剂,其吸附能力能从 2.232 提升到 7.770 mg/g,从而使饮用水中的氟离子含量达到饮用标准。Cai 等^[13]成功制备出氨基功能化的介孔氧化铝材料,随后将四乙基五胺(TEPA)通过浸渍法引入到上述材料中,得到的材料对 Cr(VI) 具有较强的吸附性能,其吸附能力高达 59.5 mg/g; 根据吸附动力学研究显示,在 pH=2 的条件下,0.5 min 内该材料能够吸附 92% 的 Cr 离子,且在室温条件下对 CO_2 的吸附容量达到 0.7 mmol/g。

Mohammadzadeh 等^[34]将 Ag 掺杂到介孔氧化铝材料中,制备出 Ag/ Al_2O_3 功能型多相吸附剂,这种吸附剂对废水中的有机染料(甲基橙、溴麝香草酚蓝、活性黄)具有较强的吸附能力。尽管最终结果显示最大吸附量低于普通介孔氧化铝材料,但其吸附过程较为迅速,并且其抑菌效果明显高于其它材料,可见 Ag/ Al_2O_3 功能型多相

吸附剂在生物化学抑菌和水源净化方面具有潜在的应用前景。

4.3 其它领域

Lei 等^[35]将 Cu 掺杂到介孔氧化铝中制备出具有纳米级孔径结构的研磨剂,这种材料被用来对硬盘进行打磨从而研究其机械抛光性能,结果显示相比普通介孔氧化铝和固体氧化铝,Cu 掺杂的介孔氧化铝研磨剂具有较大的材料切除率,被打磨的硬盘表面更为平整光滑。Parida 等^[36]通过浸渍法将 Fe 引入到介孔氧化铝材料中,成功制备出一种光-芬顿催化剂,这种催化剂在光照条件下能够降解有机染料(酸性蓝、活性蓝),少量的 Fe/ Al_2O_3 光催化剂就能快速降解废水中的有机染料,且降解率几乎达到 100%。

Chen 等^[37]以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $AgNO_3$ 为原料,采用水热法制备了 Ag 掺杂的介孔氧化铝纳米粒子,对材料的形貌特征和性能进行了表征,结果显示改性后的材料比表面积、孔体积和孔径增大;同时通过最低抑菌浓度和抑菌圈实验研究了材料的抗菌性能,结果表明介孔 Ag/ Al_2O_3 纳米粒子的抗菌机理是活性氧和 Ag 的协同作用,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抗菌效果,对这两种细菌的最低抑菌浓度均为 80 $\mu\text{g/ml}$,抑菌圈直径分别为 26 和 24 nm。

5 结 语

目前功能化的介孔氧化铝材料的制备已经取得了丰硕的研究成果,并且其在催化、吸附分离以及其它领域得到了更为广泛的应用。本文主要介绍了功能化的介孔氧化铝材料制备方法和功能化基团的种类,通过将不同种类的功能化基团引入到介孔氧化铝的孔道中,使介孔氧化铝本身具有更多的酸性中心,从而提高了材料的热稳定性和催化活性,也使材料结构更加坚韧,同时详细介绍了其在相关领域中的应用。

随着对功能化介孔氧化铝材料的进一步深入研究,随之而来的问题也有很多,比如材料有序性较差、基团的掺杂量较低、材料的合成成本较高,不易进行工业化生产等,所以需要研究更加完善的制备技术,降低实验成本,将更多的活性基团通过合适的方法引入进去,促进其在各领域更广泛的应用。

参考文献 References

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*[J], 1992, 359: 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1992, 114(27): 10834-10843.
- [3] Abidli A, Hamoudi S, Belkacemi K. *Dalton Transactions*[J], 2015,

- 44(21): 9823-9838.
- [4] Han C Y, Li H Y, Pu H P, *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 217: 1-9.
- [5] Kapoor S, Hegde R, Bhattacharyya A J, *et al. Journal of Controlled Release*[J], 2009, 140(1): 34-39.
- [6] Pan D H, Xu Q, Dong Z Y, *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(119): 98377-98390.
- [7] Tan M W, Wang X G, Hu Y, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(46): 16202-16214.
- [8] Tanardi C R, Nijmeijer A, Winnubst L, *et al. Separation and Purification Technology*[J], 2016, 169: 223-229.
- [9] Wu Xiangsen (吴相森), Zhao Ruihong (赵瑞红), Guo Fen (郭奋), *et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)* (北京化工大学学报(自然科学版))[J], 2009, 36(1): 13-17.
- [10] Fu L J, Li X Y, Yang H M, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(46): 14592-14605.
- [11] Liu H, Li Y P, Yin C L, *et al. Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2016, 198: 493-507.
- [12] Bansiwala A, Pillewan P, Rayalu S S, *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2010, 129(1-2): 54-61.
- [13] Cai W Q, Tan L J, Yu J G, *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 239: 207-215.
- [14] Ozawa M, Nishio Y. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2004, 374: 397-400.
- [15] Ivanova S, Petit C, Pitchon V. *Applied Catalysis A: General* [J], 2004, 267: 191-201.
- [16] Chen X Y, Liu Y, Niu G X, *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2001, 205: 159-172.
- [17] Praserthdam P, Inoue M, Mekasuvandumrong O, *et al. Inorganic Chemistry Communications*[J], 2000, 3: 671-676.
- [18] Liu Q, Wang A Q, Zhang T, *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2008, 111(1-3): 323-333.
- [19] Wang Yu (汪玉), Xie Songhai (谢颂海), Yue Bin (岳斌), *et al. Chinese Journal of Catalysis* (催化学报) [J], 2010, 31(8): 1054-1060.
- [20] Morris S M, Horton J A, Jaroniec M, *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2010, 128(1-3): 180-186.
- [21] Shamskar F R, Meshkani F, Rezaei M, *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 34: 436-447.
- [22] Sun Y F, Li G C, Huang C J, *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2012, 28(9): 2135-2140.
- [23] Liu H, Lin Y, Ma Z. *Chinese Journal of Catalysis* [J], 2016, 37: 73-82.
- [24] Oikawa T, Masui Y, Onaka M, *et al. Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2007, 692: 554-561.
- [25] Armatas G S, Katsoulidis A P, Petrakis D E, *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(39): 8631-8638.
- [26] Qin L B, Zheng Y, Zhou Y S, *et al. Fuel*[J], 2016, 181: 827-835.
- [27] Yang Guoyu (杨国玉), Zhu Hailin (朱海林), Zhou Wenfeng (周文峰), *et al. Journal of Molecular Catalysis* (分子催化) [J], 2007, 21(5): 413-416.
- [28] Hu Huijie (胡会杰). *Dissertation for Master*(硕士论文) [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2012, 97.
- [29] Wang W Q, Zhang Z H, Zu G Q, *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4: 54864-54871.
- [30] Tanardi C R, Pinheiro A F M, Winnubst L, *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2014, 469: 471-477.
- [31] Pillai S K, Abidli A, Belkacemi K. *Applied Catalysis A: General*[J], 2014, 479: 121-133.
- [32] Dogu T, Gündüz S. *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2015, 168: 497-508.
- [33] Li Xiaofeng (李晓峰), Wang Jing (王晶), Luo Yongming (罗永明), *et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths* (中国稀土学报) [J], 2016, 34(4): 403-410.
- [34] Yahyaei B, Azizian S, Mohammadzadeh A, *et al. Journal of the Iranian Chemical Society*[J], 2015, 12(1): 167-174.
- [35] Lie H, Jiang L, Ch R L. *Powder Technology*[J], 2012, 219: 99-104.
- [36] Pradhan A C, Varadwaj G B B, Parida K M. *Dalton Transactions*[J], 2013, 42: 15139-15149.
- [37] Chen Huajun (陈华军), Xi Xiaojing (席晓晶), Ding Wuxiu (丁梧秀). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2016, 37(6): 1036-1041.

(编辑 惠琼)