

纳米氧化铝粉体的绿色合成及其物相转变控制研究

沈丹阳, 黄翔, 甄冠胜, 王同昆, 杨黔江, 潘雪红, 甄强

(中国海洋大学材料科学与工程研究院 山东 青岛 266100)

摘要: 以氯化铝、碳酸钠为原料, 采用直接沉淀法, 并于 500 ~ 1 200 °C 煅烧, 制备纳米 Al₂O₃ 粉体。然后用 TiO₂、BaO 对纳米 Al₂O₃ 粉体掺杂, 控制其物相转变过程。通过 X 射线衍射仪、差式扫描量热仪和透射电子显微镜分析纯净和掺杂后的纳米 Al₂O₃ 的物相转变过程。结果表明, 直接沉淀法所得水合 Al₂O₃ 经 500 °C 煅烧后可转变为纳米活性 Al₂O₃, 粒径约为 10 nm; 纯净和掺杂 Al₂O₃ 样品经 1 200 °C 煅烧 2 h 后均为纳米粉体, 其粒径为 40 ~ 50 nm; 在较高温度下, 掺杂氧化钡对 Al₂O₃ 的物相转变具有强烈抑制作用, 粉体直至 1 200 °C 仍未转变为结晶良好的 α-Al₂O₃ 物相; 而氧化钛则对其物相转变有显著促进作用, 在 1 000 °C 时粉体的主要物相即为 α-Al₂O₃, 1 100 °C 之后粉体已完全转变为 α-Al₂O₃。

关键词: 直接沉淀法; 纳米 Al₂O₃; TiO₂; BaO; 物相转变

中图分类号: TQ 110.6 **文献标识码:** A

Green Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Influence of Barium and Titanium Oxides on Its Phase Transformation

SHEN Dan-yang, HUANG Xiang, ZHEN Guan-sheng, WANG Tong-kun, YANG Qian-jiang, PAN Xue-hong, ZHEN Qiang

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Nanometer Al₂O₃ powders were prepared in direct precipitation method with sodium carbonate and aluminum chloride as raw materials and subsequent calcination at 500 ~ 1 200°C. Then TiO₂ and BaO were doped to control the phase transformation of nanometer alumina. X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter and transmission electron microscopy were employed to analyze the phase transformation process of pure and doped nanometer alumina. It was indicated that boehmite obtained from the direct precipitation method was transformed to nanometer active alumina (γ-Al₂O₃) with the diameter of 10 nm. The pure and doped alumina were all still nanoparticles after calcined at 1 200 °C for 2 hours. Their grain sizes were 40 ~ 50 nm. The doping of BaO hindered the phase transformation of alumina since 800 °C and thereafter. As a result, alumina samples doped with BaO didn't transformed completely to α-Al₂O₃ even calcined at 1 200 °C for 2h. In contrast, the doping of TiO₂ facilitated significantly the phase transformation of alumina since 900 °C and thereafter. Consequently, alumina samples doped with TiO₂ were mainly composed of α-Al₂O₃ at 1 000 °C and transformed completely to α-Al₂O₃ at 1 100 °C.

Keywords: direct precipitation method; nanocrystalline alumina; TiO₂; BaO; phase transformation

纳米 Al₂O₃ 是一种特种陶瓷粉体, 广泛应用于精细陶瓷、复合材料、催化剂等领域^[1]。H Gleiter 等在 20 世纪 80 年代中期首次制成纳米

Al₂O₃ 粉体后, 其制备方法及应用一直都是纳米材料研究的热点之一^[2]。Al₂O₃ 有很多种晶型, 目前发现的在十二种以上, 其中常见的有 α、β、

收稿日期: 2012-10-29

基金项目: 中国海洋大学“国家大学生创新性实验计划”项目(1111011703); 中国海洋大学青年教师专项基金项目(201113038); 青岛市科技计划基础研究项目(12-1-4-1-(24)-jch)

作者简介: 沈丹阳, 女, 1990 年生, 材料化学专业, E-mail: cermat@ouc.edu.cn。黄翔, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, E-mail: materials@ouc.edu.cn。

γ 、 δ 、 θ 、 η 等^[3] 其中 β 、 γ 和 χ 型 Al_2O_3 其特点是多孔性、高分散、高活性,属活性 Al_2O_3 ^[4]。 α - Al_2O_3 是所有 Al_2O_3 型态中使用最多的一种,广泛的应用在工程和功能陶瓷中。为了降低相变的温度,从而抑制粉体硬团聚,改善粉体分散性能,可以通过机械球磨、籽晶掺杂等措施来降低相变的温度^[5]。纳米 Al_2O_3 的热稳定性也是人们关注的焦点之一。在汽车尾气净化、石油炼制加氢脱硫、合成氨等众多反应氛围严苛的工业应用及生产领域,使用催化剂加速反应成为最高效的方法,但同时又对催化剂载体的要求更为严格^[6]。高温冲击会使活性 Al_2O_3 发生大颗粒化的烧结和向热力学稳定的 α 相相变^[7],导致优良表面性质的大幅度下降,因此其热稳定性成为制约其使用的瓶颈。提高活性 Al_2O_3 的热稳定性的关键是抑制 Al_2O_3 在高温下的相转变。应用最广泛的方法是在 Al_2O_3 中引入掺杂元素,以提高 Al_2O_3 的相转变温度。目前主要的掺杂元素包括镧系元素(最主要是镧)、碱土金属氧化物、 ZrO_2 和 SiO_2 等^[8]。目前已研究的制备纳米 Al_2O_3 的方法较多,按照其制备工艺过程的不同可分为 3 类:固相法、液相法和气相法。从原料来源、操作条件、生产成本等方面来看,液相法是制备纳米材料的好方法。在液相法中,沉淀法是目前应用最广泛的粉体制备方法,用该方法制备的粉体粒径小,粒度分布均匀^[9]。

本文以结晶三氯化铝、无水碳酸钠为原料,采用液相沉淀法,制备纳米 Al_2O_3 粉体的前驱体,煅烧得到纳米 Al_2O_3 ,然后分别掺杂 TiO_2 、 BaO 对纳米 Al_2O_3 粉体的物相转变过程进行控制,分析纯净纳米 Al_2O_3 的物相转变过程和掺杂 TiO_2 、 BaO 对纳米 Al_2O_3 的物相转变过程的影响。选用碳酸钠为沉淀剂,滤液为氯化钠溶液,可作为纯碱或烧碱生产的原料液。同时,在粉体的合成过程中也无废气废渣产生,从而实现了纯净纳米 Al_2O_3 粉体的绿色合成。

1 实验部分

1.1 原料

主要原料为结晶三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}$

O_4Ti)、硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、无水乙醇(分析纯)。

1.2 纯净 Al_2O_3 粉体的制备

采用直接沉淀法,把 0.3 M 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 0.8 M 的 Na_2CO_3 溶液按摩尔比为 1.75 分别放入 40 °C 水浴中恒温,先一次性向 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 Na_2CO_3 溶液总量 70%,剩下的用 6 min 时间向体系中慢速滴加,机械搅拌,然后抽滤水洗,将所得粉体放入烘箱中干燥,之后用研钵研磨初步细化,再将粉体多次水洗干燥去除 Na^+ ,最终制得纳米 Al_2O_3 粉体前驱体。将此前驱体在 500 ~ 1 200 °C 温度范围内煅烧,得到不同物相的纯净 Al_2O_3 粉体。

1.3 掺杂 Al_2O_3 粉体的制备

用无水乙醇稀释钛酸四丁酯;同时将 500 °C 煅烧后的纯净 Al_2O_3 粉体分散于水中,超声波震荡分散,然后缓慢滴加钛酸四丁酯乙醇溶液于 Al_2O_3 悬浊液中,不断机械搅拌,直到反应完成。此时钛酸四丁酯即可水解成 TiO_2 包覆于 Al_2O_3 表面,过滤、烘干、研磨,制成含 TiO_2 4% (w) 的 Al_2O_3 粉体。

称取硝酸钡,加入蒸馏水配成溶液,再称取一定量的 500 °C 煅烧后的纯净 Al_2O_3 粉体加到溶液中,超声震荡,使 Al_2O_3 粉体分散,机械搅拌充分混匀;然后将其烘干研细,获得氧化钡掺杂量为摩尔分数 5% 的活性 Al_2O_3 粉体。

制备的掺杂粉末中取约 1 g 左右的样品,分别放入高温炉中,在 600、700、800、900、1 000、1 100、1 200 °C 煅烧,保温 2 h,获得煅烧后的掺杂 Al_2O_3 样品。

1.4 粉体表征

先对纯净前驱体进行差热分析,再将其分别在 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1 000 °C、1 100 °C、1 200 °C 进行煅烧。取在不同温度下煅烧的粉体作 X 射线衍射分析,确定 Al_2O_3 物相并以此总结掺杂物质对 Al_2O_3 相变的影响。

采用差式扫描量热仪(上海精密仪器制造有限公司,型号: TGA, ZRY-2P)判断试样的晶型转变、物质损失时的温度,以研究水合 Al_2O_3 的热分解及相变过程。采用 X 射线衍射仪(D/max, Rigaku Co., Japan)对所制备的纯净及掺杂的 Al_2O_3 粉体进行物相分析。采用透射电子显微镜(日本株式会社 JEM-4200EX 型)进一步观测分析粉体样品的粒径及形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 样品的差热热重分析

图1为纯净氧化铝前驱体粉体的差热-热重曲线。从图中可以看出,粉体在100~200℃之间有一个明显的吸热过程,同时伴随着质量的大幅减少,这一过程主要是粉体中结合水的失去,需要吸收大量的热量。在200~700℃之间,粉体质量变化不大,主要进行的是晶相的转变,转变过程一直持续到1000℃以上。其中在700℃左右,粉体会出现小幅的质量损失,主要是Al₂O₃表面羟基的失去^[10],同时伴随着晶型的转变。

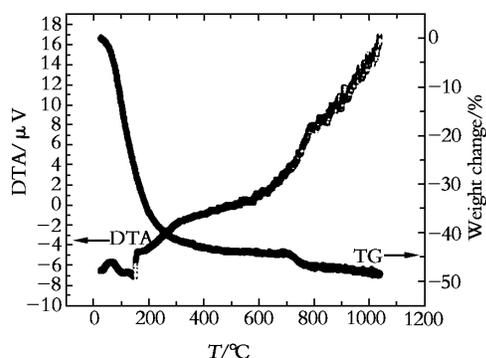


图1 纯净AlO₃的差热-热重曲线
Fig. 1 DTA-TG curves of pure Al₂O₃

图2为掺杂氧化钛的Al₂O₃的差热-热重曲线。从图中得到,在300℃左右有一个明显的吸热过程,粉体质量显著下降,主要是Al₂O₃粉体中结合水的失去,300~700℃之间,粉体质量与之前相比缓慢下降,应该是Al₂O₃表面羟基缩合脱水,造成质量的轻微损失,并发生晶型转变。

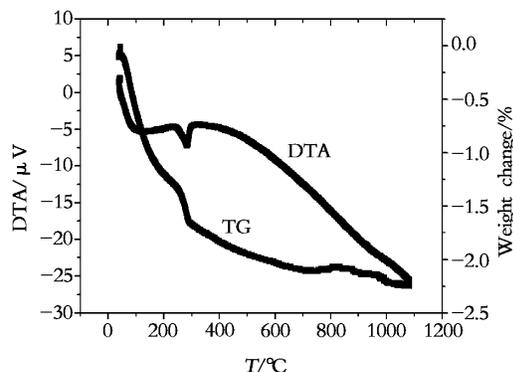


图2 掺杂氧化钛的Al₂O₃的差热-热重曲线
Fig. 2 DTA-TG curves of Al₂O₃ doped with TiO₂

图3为掺杂氧化钡的Al₂O₃的差热-热重曲线。可以看到,在577℃时有一个明显的吸热谷,450~700℃之间可以看成其吸热区域,相应的热重曲线急剧下降,质量损失量大,所以这个吸热区是Al₂O₃表面羟基缩合脱水所造成的。960℃处也有一个吸热谷,热重曲线趋于平缓,质量变化不大,发现在900℃到1000℃之间发生了低温Al₂O₃向高温Al₂O₃的转变,所以这个吸热谷也是表面羟基缩合脱水所造成的。

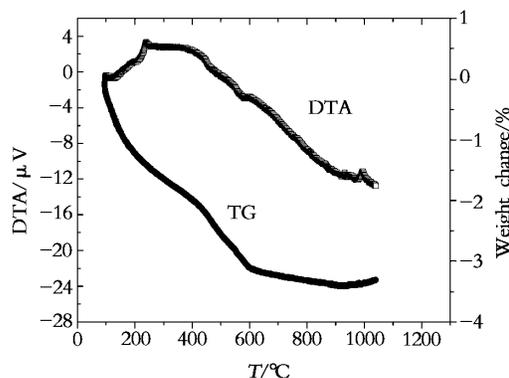


图3 掺杂氧化钡的Al₂O₃的差热-热重曲线
Fig. 3 DTA-TG curves of Al₂O₃ doped with BaO

2.2 样品的物相转变分析

图4是纯净样品未经煅烧和在500~1200℃下煅烧并保温2h后的X射线衍射分析图。由图可以看出,没有煅烧的粉体中存在大量的结合水,粉体主要是以勃姆石的形式存在;经过500℃煅烧的粉体中γ-Al₂O₃(04-0875)是主相,粉体中没有Al₂O₃的其他晶型,适合用来掺杂以达到改善活性Al₂O₃热稳定性的目的。600℃煅烧的粉体中仍还有γ-Al₂O₃,但开始出现了η-Al₂O₃(11-0517)物相。700℃煅烧的粉体中已基本不再有γ-Al₂O₃,Al₂O₃的γ相向η相的转变完成。800℃和900℃煅烧粉体的衍射图谱和700℃煅烧粉体的衍射图谱相似。1000℃煅烧粉体中出现θ相。1100℃煅烧的粉体中已没有η-Al₂O₃,同时出现了α-Al₂O₃(42-1468),θ相消失,开始变为稳定的α-Al₂O₃。1200℃煅烧粉体全部变为了热力学稳定的α-Al₂O₃。

图5是掺入4%TiO₂(w)后的粉体在600~1200℃下煅烧并保温2h后的X射线衍射图谱。与纯净粉体相同煅烧条件的X射线衍射图谱对比分析,可以看出掺杂二氧化钛的样品在600℃

煅烧后出现 η - Al_2O_3 , 700 ~ 800 °C 煅烧的粉体中基本没有 γ - Al_2O_3 , Al_2O_3 的 γ 相向 η 相的转变完成, 与纯净 Al_2O_3 的物相转变过程基本一致; 但掺入二氧化钛后的 Al_2O_3 在煅烧温度为 900 °C 时, 就已经开始出现 α - Al_2O_3 相, 说明掺杂的 TiO_2 开始发挥作用, 促进了 Al_2O_3 的相变; 当煅烧温度升高到 1 000 °C 时, 粉体中已经没有 η - Al_2O_3 , 而 α - Al_2O_3 相成为主体, 再经 1 100 °C 煅烧就已经完全转变成 α - Al_2O_3 物相了。在 1 200 °C 煅烧 2 h 后, 除了热力学稳定的 α - Al_2O_3 外, 谱图中还可见钛以 TiO_2 (35-0088) 形式析出^[11], 掺杂的 TiO_2 促进了 Al_2O_3 粉体的物相转变, 降低了 Al_2O_3 的物相转变温度。

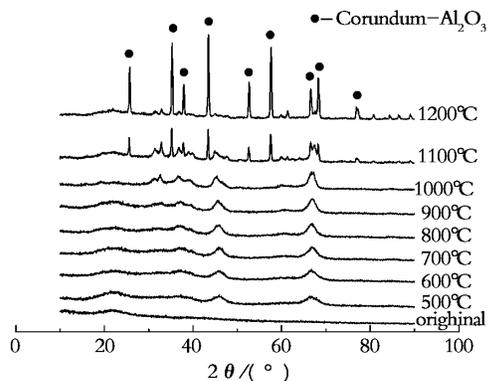


图 4 纯净 Al_2O_3 未经煅烧和在各温度下煅烧 2h 后的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of pure Al_2O_3 before and after calcined for 2h

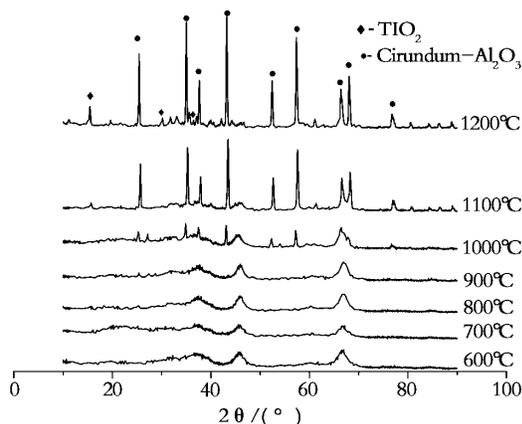


图 5 掺入 TiO_2 后的 Al_2O_3 在各温度下煅烧 2h 后的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of Al_2O_3 doped with TiO_2 calcined for 2h

图 6 是掺杂 5% 摩尔分数氧化钡的粉体在 600 ~ 1 200 °C 下煅烧并保温 2 h 后的 X 射线衍射图谱。由图可知, 在 600 ~ 800 °C 下的主要物相都是 η 、 γ 相 Al_2O_3 的混合物, 说明掺杂的 BaO 在 600 ~ 800 °C 下并没有表现出稳定作用或稳定作用不明显; 掺杂 BaO 样品在 800 ~ 900 °C 内仍保持低温 Al_2O_3 之间的物相转变, 在 900 ~ 1 000 °C 下才开始进行低温 Al_2O_3 向高温 Al_2O_3 的物相转变, 并且在 1 000 °C 左右这一转变仍未完成。这说明掺杂的 BaO 在 800 ~ 1 000 °C 温度范围内才逐渐开始发挥作用, 增强了 Al_2O_3 的热稳定性。掺杂 BaO 样品在 1 000 ~ 1 100 °C 内完成了低温 Al_2O_3 向高温 Al_2O_3 的物相转变, 且已经开始了高温 Al_2O_3 之间的物相转变, 在 1 100 ~ 1 200 °C 内仍在进行高温 Al_2O_3 之间的物相转变, 逐渐转变为稳定型的 α 相 Al_2O_3 , 并且转变直到 1 200 °C 时仍未完成, 在 1 200 °C 时掺杂 BaO 样品是含有相和少量 θ 相的混合物。说明掺杂的 BaO 在 1 000 ~ 1 200 °C 能够继续发挥相变阻碍作用, 提高了 α 相的转变温度, 增强了 Al_2O_3 的热稳定性。总之, 在高温下 BaO 对 Al_2O_3 具有稳定作用^[12]。

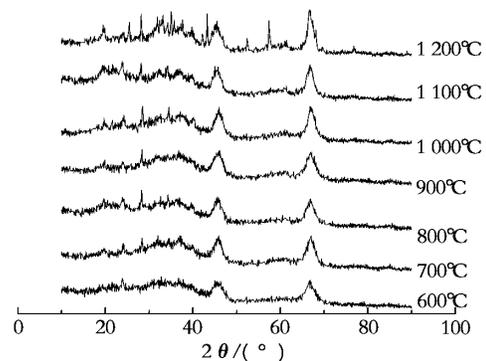


图 6 掺入氧化钡的 Al_2O_3 粉体在各温度下煅烧 2h 后的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of Al_2O_3 doped with BaO calcined for 2h

2.3 样品的 TEM 图谱分析

图 7 是不同温度下纯净以及掺杂后 Al_2O_3 粉体的 TEM 照片, 对比图 a、c、e, 可以看出纯净的 Al_2O_3 粉体和分别掺杂 BaO 、 TiO_2 的复合 Al_2O_3 粉体在经过 600 °C 煅烧后晶粒尺寸基本一致, 均为 10 nm 左右, 没有太大差别; 再对比 b、d、f, 可以看出, 在 1 200 °C 煅烧后掺杂 TiO_2 的 Al_2O_3 粉体与纯净的 Al_2O_3 粉体相比晶粒尺寸偏大, 而掺

杂 BaO 的 Al_2O_3 粉体晶粒尺寸偏小;此外,还发现经过 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后,掺杂 TiO_2 的 Al_2O_3 粉体中出现部分烧结现象,粉体硬团聚严重,粒径在

$50\ \text{nm}$ 左右;纯净样品中粉体也有轻微团聚,粒径在 $40\ \text{nm}$ 左右;而掺杂 BaO 的 Al_2O_3 粉体分散良好,无团聚现象,粒径同样是 $40\ \text{nm}$ 左右。

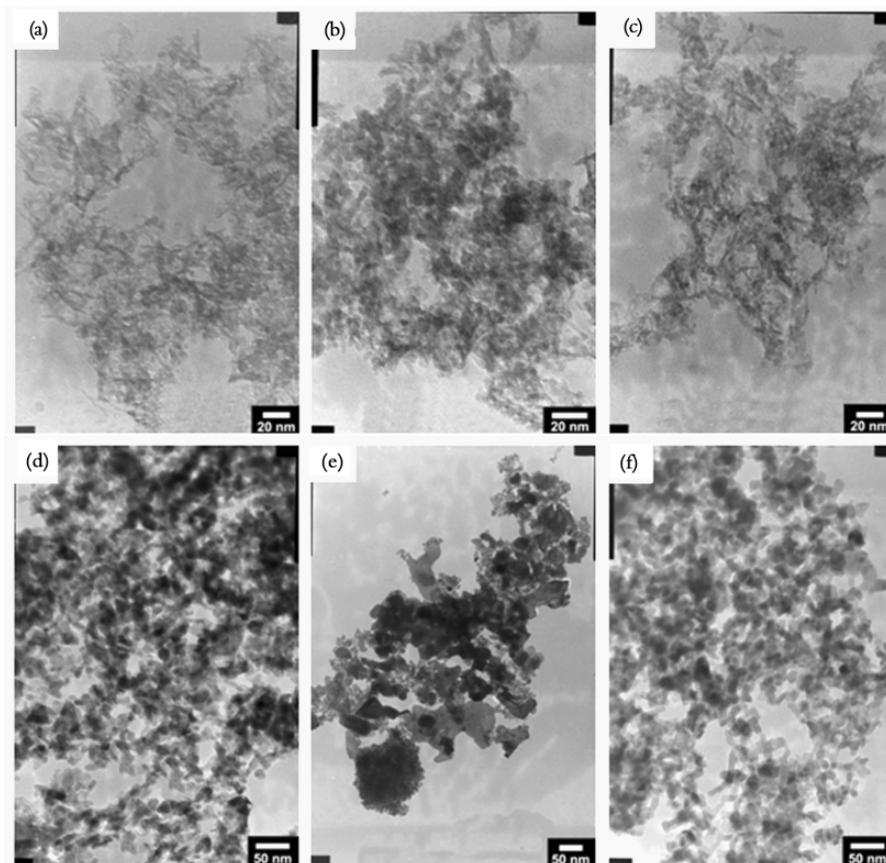


图7 纯净及掺杂 Al_2O_3 样品在 $600\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 2h 后的 TEM 照片

Fig. 7 TEM image of pure and doped Al_2O_3 calcined at 600 and $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ for 2h: (a) Pure Al_2O_3 calcined at $600\ ^\circ\text{C}$; (b) TiO_2 doped calcined at $600\ ^\circ\text{C}$; (c) BaO doped calcined at $600\ ^\circ\text{C}$; (d) pure Al_2O_3 calcined at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$; (e) TiO_2 doped calcined at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$; (f) BaO doped calcined at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$

以上结果说明,在低温下,氧化钛和氧化钡对 Al_2O_3 晶粒间的物质迁移影响不大;而在高温下氧化钛促进了 Al_2O_3 晶粒间的物质迁移,从而促进晶粒长大^[13],而氧化钡的引入阻碍了 Al_2O_3 晶粒间的物质迁移,阻碍晶粒长大^[14]。掺杂钡元素加入活性 Al_2O_3 粉体中,能够抑制 Al_2O_3 的相变以及活性离子的表面扩散和结构重排,或与 Al_2O_3 发生反应生成耐热化合物,推迟活性 Al_2O_3 的相变温度,稳定活性 Al_2O_3 的晶体结构,从而抑制了活性 Al_2O_3 由亚稳态向热力学上的稳定态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变,有效地维持了比表面积的稳定,使活性组分在高温下保持稳定,减少其活性损失^[15]。

3 结论

(1) 氯化铝和碳酸钠为原料,采用直接沉淀法制备水合 Al_2O_3 ,然后低温($500\ ^\circ\text{C}$)煅烧获得活性纳米 Al_2O_3 的工艺路线是完全可行的,且具有操作方便、无三废排放等优点。

(2) 用沉淀法制备的纯净 Al_2O_3 粉体在 $500\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后就能转化为活性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $600\ ^\circ\text{C}$ 后就会出现部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变, $700\ ^\circ\text{C}$ 左右 Al_2O_3 发生脱羟基作用,继续发生相变,一直到 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 完全转化为热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变过程结束。

(3) 氧化钡对 Al_2O_3 物相转变具有抑制作用, 氧化钛对其有促进作用。氧化钡掺入后, 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上的高温温度区间内, 氧化钡的稳定作用使掺杂样品中较高温度的物相比对应纯样品中的出现得迟缓且物相含量更少, 阻碍 Al_2O_3 晶粒间的物质迁移, 从而阻碍晶粒长大, 提高了 Al_2O_3 相变所需的温度, 增强了 Al_2O_3 的热稳定性。氧化钛掺入后, 促进晶粒间的物质迁移, 从而促进晶粒长大, 降低了相变温度, 更易获得 α - Al_2O_3 。使用不同的添加剂从促进和抑制两个方面来控制 Al_2O_3 物相转变过程。

参考文献:

- [1] 李慧韞, 张天胜, 杨南. 纳米氧化铝的制备方法及应用[J]. 天津轻工业学院学报, 2003, 18(4): 34—37.
Li H Y, Zhang T S, Yang N. The preparation and application of nanometer Al_2O_3 [J]. Journal of Tianjin University of Light Industry, 2003, 18(4): 34—37.
- [2] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 1989, 33(4): 223—315.
- [3] Gitzen W. Alumina as a ceramic material [M]. Columbus: American Ceramic Society, 1970.
- [4] Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structure and transition sequences [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 1995—2012.
- [5] 宋振亚. Al_2O_3 超微粉体的制备、改性及其相变控制的研究[D]. 合肥工业大学, 2004.
Song Z Y. Preparation modification and the control of α -phase-transformation of ultrafined Al_2O_3 powder [D]. Hefei University of Technology, 2004.
- [6] 唐国旗, 张春富, 孙长山, 等. 活性氧化铝载体的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1756—1765.
Tang G Q, Zhang C F, Sun C S, et al. Research progress of γ -alumina support [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8): 1756—1765.
- [7] Favaro L, Boumaza A, Roy P, et al. Experimental and ab initio infrared study of χ -, κ and α -aluminas formed from gibbsite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 901—908.
- [8] Rossignol S, Kappenstein C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 51—58.
- [9] 赵小玲. 纳米氧化铝的制备及改性工艺研究[D]. 西北大学, 2003.
Zhao X L. Process study on preparation and surface modification of nanometer alumina [D]. Northwest University, 2003.
- [10] Johnson M. Surface area stability of aluminas [J]. J Catal, 1990, 123(1): 245—259.
- [11] 张联盟, 方青, 沈强. $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ 体系固溶体的合成及热性能研究 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(4): 451—455.
Zhan L M, Fang Q, Shen Q. Fabrication and thermal performance research of $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(4): 451—455.
- [12] Labalme V, Garbowski E, Guilhaume N, et al. Modifications of Pt/alumina combustion catalysts by barium addition II. Properties of aged catalysts [J]. Appl Catal A, 1996, 138(1): 93—108.
- [13] 宋振亚, 吴玉程, 杨晔等. α - Al_2O_3 微粉的制备及其 TiO_2 掺杂改性 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 920—924.
Song Z Y, Wu Y C, Yang Y, et al. Preparation of alumina ultrafine powders and its modification by titanium doping [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(8): 920—924.
- [14] Sepulveda-Escribano A, Primet M, Praliand H. Influence of the preparation procedure and of the barium content on the physicochemical and catalytic properties of barium-modified platinum/alumina catalysts [J]. Appl Catal A, 1994: 108—221.
- [15] 牛国兴, 何坚铭, 陈晓银, 等. 不同添加物和制备方式对 Al_2O_3 热稳定性的影响 [J]. 催化学报, 1999, 20(5): 535—540.
Niu G X, He J M, Chen X Y, et al. Effects of preparation method and various modifiers on the thermal stability of alumina [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, 20(5): 535—540.

(编辑: 段玉琴)