

文章编号:1008-1534(2017)04-0282-05

汽车尾气净化器中活性氧化铝涂层性能改进综述

王波^{1,2}, 王桂林¹, 孙立柱¹, 张开¹, 张余亮¹

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省近净成形重点实验室, 河北石家庄 050018)

摘要:介绍了汽车尾气净化器中活性氧化铝涂层的基本概况, 简述了制备活性氧化铝涂层的不同方法的改进效果, 表明溶胶-凝胶法制备出的活性氧化铝比表面积较大且杂质很少, 但其在工业化进程中需要进一步优化加水量、溶剂种类、pH值、陈化时间等影响因素的工艺条件; 在分析添加剂对活性氧化铝涂层性能改善机理的基础上, 综述并比较了稀土元素、碱土金属、SiO₂及其他添加剂对涂层性能的影响效果, 可知在活性氧化铝涂层中引入添加剂可以增加涂层的比表面积、抑制活性氧化铝的晶型转变、提高涂层的高温稳定性能, 指出同时添加La, Ba可以使活性氧化铝得到更好的热稳定性。因此, 溶胶-凝胶法和同时掺杂La, Ba是活性氧化铝涂层性能改善研究的发展方向。

关键词:无机非金属材料; 氧化铝; 涂层; 添加剂; 制备方法

中图分类号: TQ133.1 文献标志码: A doi: 10.7535/hbgykj.2017yx04009

Review on performance improvement of activated alumina coating in exhaust purifier of automobiles

WANG Bo^{1,2}, WANG Guilin¹, SUN Lizhu¹, ZHANG Kai¹, ZHANG Yuliang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Hebei Key Laboratory of Material Near-net Forming Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: The basic situation of activated alumina coating in automobile exhaust gas purifier is introduced. The improvement effect of different methods for preparing active alumina coating is described. It is shown that the activated alumina prepared by sol-gel method has large specific surface area and impurity, but it still needs to further optimize the process conditions of the influencing factors such as water addition, solvent type, pH value and aging time in the process of industrialization. Based on the analysis of the mechanism of the additive in improving the performance of the activated alumina coating, the effects of rare earth elements, alkaline earth metals, silica and other additives on the coating performance are reviewed and compared. It can be seen that the introduction of additives in the active alumina coating can increase the specific surface area of the coating, inhibit the crystalline transformation of the activated alumina, and improve the high temperature stability of the coating. It is pointed out that the addition of lanthanum and barium can make the thermal stability of activated alumina better. Therefore, it is proposed that the development directions of activated alumina coating be sol-gel method with doping La and Ba.

Keywords: inorganic composite materials; alumina; coating; additive; preparation method

收稿日期: 2016-05-09; 修回日期: 2017-04-27; 责任编辑: 王海云

基金项目: 河北省自然科学基金(E2016208107); 河北省高等学校科学技术拔尖人才项目(BJ2016023, QN2015002)

第一作者简介: 王波(1982—), 男, 山东邹城人, 副教授, 博士, 主要从事矿产资源综合利用方面的研究。

E-mail: wangbo1996@gmail.com

王波, 王桂林, 孙立柱, 等. 汽车尾气净化器中活性氧化铝涂层性能改进综述[J]. 河北工业科技, 2017, 34(4): 282-286.

WANG Bo, WANG Guilin, SUN Lizhu, et al. Review on performance improvement of activated alumina coating in exhaust purifier of automobiles[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2017, 34(4): 282-286.

随着中国汽车保有量的不断增长,汽车尾气也逐渐成为空气污染的主要来源之一,对汽车尾气污染的治理也变得越来越大重要。

净化汽车尾气是治理尾气污染的重要手段,目前有机内净化和机外净化两大主要方向。机内净化指通过优化汽车发动机的设计和制造工艺、精制燃油等手段来降低尾气中有害物质的含量,但通常这种改进不能杜绝有害气体的产生。而机外净化则是利用催化剂的催化反应将产生的有害物质转化为无害或者较小危害的物质。具有这种功能的装置便是现在普遍使用的汽车尾气净化器,如图1所示^[1]。这是比较简便而有效的办法,目前已被许多国家广泛采用。

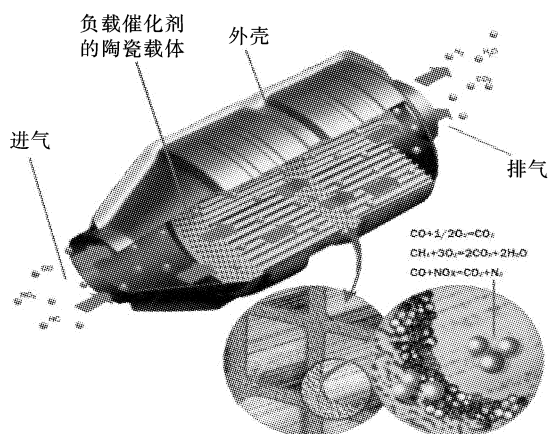


图1 汽车尾气净化器结构

Fig. 1 Structure of automobile exhaust purifier

目前很多汽车采用负载型的催化剂。这种催化剂主要由活性成分、催化助剂以及载体涂层构成。载体具有较大的比表面积,可以增加其表面分散的活性组分的反应接触面积,提高催化剂的耐高温性能,而且有利于活性组分的均匀分布,从而减少活性成分的用量。催化剂载体的稳定性在很大程度上决定着净化器高温下的稳定性能。因此,对载体的研究成为改进汽车尾气净化器净化效果的热点问题之一。

蜂窝状陶瓷载体被普遍用于汽车尾气催化剂。薄壁、孔径高的堇青石蜂窝陶瓷载体物理强度大、耐热性好、耐冲击,但比表面积普遍较小^[2]。因此,为提高比表面积,常把比表面积较大的活性氧化铝涂覆在这种陶瓷载体上,再将催化剂的活性组分涂覆在活性氧化铝的表面。由于催化反应所处的环境温度极高,因此要求活性氧化铝具有很好的高温稳定性^[3]。为此,本文综述了活性氧化铝涂层的制备方法、性能和存在的问题,并重点阐述了不同添加剂对

活性氧化铝性能的影响规律。

1 活性氧化铝涂层基本概况

作为汽车尾气净化器的重要组成部分,活性氧化铝涂层的主要作用是提供更大的比表面积,以附着更多的活性组分。比表面积越大的活性氧化铝拥有更好的吸附能力,并且其表面酸性及热稳定性都比较好^[4]。

通常选用 γ - Al_2O_3 来作涂层材料^[5]。 γ - Al_2O_3 是一种多孔性的固体材料,具有较高的分散度、很强的吸附能力和较大的比表面积,但它在高温下的稳定性较差^[6]。由于汽车发动机在高速运转过程中产生大量热量,净化器的催化剂床层温度常常超过 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,活性氧化铝在反复的高温冲击下,除引起表面烧结外,其原本的晶相会逐渐向热力学更稳定的 α 相转化,同时趋于大颗粒化,引起比表面积急剧减少,最终导致催化剂失活,从而使净化器的净化率降低。

研究人员通过改进活性氧化铝涂层的制备方法和引入添加剂来提高涂层的热稳定性,并取得了一定的成果。

2 活性氧化铝涂层研究现状

2.1 改进制备方法

目前,汽车净化器的活性氧化铝涂层的制备方法主要有浸渍法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法和等离子喷涂法等。不同的制备方法得到的活性氧化铝的粒度、孔径及比表面积都有所不同,因而可以通过改进制备方法来得到所需性能的活性氧化铝。

常雪峰^[7]采用浸渍法制备的活性氧化铝在焙烧温度升至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时,晶型仍然保持 γ 相,另外在 XRD 测试的衍射图中出现了部分较弱的 θ 相峰。可以看出浸渍法可以提高 γ - Al_2O_3 的高温耐烧结性。

李翠平等^[8]为研究金属与载体间相互作用受不同负载方法的影响,采用原位负载方法制备 γ - Al_2O_3 , Ni 改性氧化铝的介孔骨架中的 Ni 主要以 $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$ 的形式存在,导致在一氧化碳的甲烷反应中催化活性较低,仅为 60% 左右;采用过量浸渍法制备改性催化剂后,氧化铝中 Ni 以分散度较高的 NiO 形式存在,其在一氧化碳的甲烷反应中催化活性较好,转化率可达 85% 以上。刘勇等^[9]在研究 Sr 改性氧化铝的稳定性试验中,分别采用了浸渍法、凝胶法、溶胶-凝胶法制备活性氧化铝,并使用 X 射线衍射仪表征了产品的晶相结构,结果表明引入 Sr 之

后,样品中 α - Al_2O_3 的衍射强度明显减弱,溶胶-凝胶法的减弱效果最好,浸渍法的减弱效果次之,凝胶法最差。可以看出,不同的制备方法得到的活性氧化铝的稳定性是存在差异的。

吕国志等^[10]以 AlCl_3 为原料,采用超声波雾化法在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 下制备了高活性氧化铝,结果表明其比表面积可达 $110\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上,粒度在 $10\sim 15\ \text{nm}$ 之间。吴玉胜等^[11]采用液相反滴沉淀法,以铝酸钠溶液和硝酸溶液为原料,以有机物为扩孔剂,稀土氧化物为稳定剂,制备了耐高温的活性氧化铝,比表面积大于 $350\ \text{m}^2/\text{g}$,孔径分布范围为 $3\sim 12\ \text{nm}$ 。

文献^[12—17]表明溶胶-凝胶法是一种较好的制备活性氧化铝涂层的方法。该法制备出来的活性氧化铝,晶型及晶粒的大小、结构易于控制,易实现较高的比表面积(大于 $110\ \text{m}^2/\text{g}$),且杂质含量很少,因此被广泛关注。然而,在实际工作中,溶胶凝胶过程的陈化时间较长,凝胶中可能会存在大量微孔,干燥过程又会产生收缩,因此还需要进一步研究加水量、溶剂种类、pH 值、陈化时间等影响因素适宜的工艺条件。

2.2 引入添加剂

除了通过改进制备方法来提高活性氧化铝涂层的性能,研究人员注意到还可以在活性氧化铝涂层中添加碱金属、碱土金属、稀土元素、 SiO_2 等添加剂,从不同角度阻止活性氧化铝在高温下的固化和晶相转变,来减缓活性氧化铝涂层从高比表面积向低比表面积的转变进程。添加剂的作用机理是:高稳定性添加剂的阳离子(以 M^{n+} 表示)具有远大于 Al^{3+} 半径的离子半径,占据 γ - Al_2O_3 晶体阳离子空穴的阳离子会提高 γ - Al_2O_3 的相变温度,抑制 O^{2-} 或 Al^{3+} 的扩散,从而提高活性氧化铝涂层的高温耐烧性,并维持其高比表面积。

2.2.1 稀土元素对涂层性能的影响

研究表明,稳定活性氧化铝的结构时可添加 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{4+} 等稀土元素,其中改性效果较好的是 La 元素的添加,活性氧化铝的高温耐烧性在一定程度上与稀土元素离子半径的大小有关,稳定效果较好的是添加半径较大的离子^[18—22]。其原因是 La 改性的活性氧化铝表面上会形成钙钛矿型的 LaAlO_3 ,成核的 LaAlO_3 会固定在 Al_2O_3 晶格的边角上,从而改善氧化铝的热稳定性和比表面积,还可以抑制 α 相转变。KOMBAN 等^[23]制备 La 元素改性的活性氧化铝时,较高温度条件下,在具有阳离子缺陷的 Al_2O_3 晶型结构中发现了 La^{3+} 的存在。由此可以推测, Al_2O_3 晶格中的离子活性被降低的原因是紧密堆积 O^{2-} 形成的空隙中被 La^{3+} 所

占据。

采用溶胶-凝胶法制备活性氧化铝时, La_2O_3 作为添加剂,经过高温煅烧后也会维持较大的比表面积。如当添加质量分数为 5% 的 La_2O_3 时,改性活性氧化铝在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下依然会维持小而窄的孔径分布,保持 $42\ \text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。半径大以及价态高的稀土离子的移动性低,所以在氧化铝的表面附着这样的稀土离子可以在高温下阻止 Al_2O_3 的烧结。采用溶胶-凝胶法制备 CeO_2 , La_2O_3 改性后的活性氧化铝,可形成 CeO_2 , La_2O_3 和 Al_2O_3 的四面体配合物,这种相互作用稳定了氧化铝的内部结构,进而抑制了高温烧结。用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍的活性氧化铝在还原气氛中高温煅烧时,由于形成了 CeAlO_3 的稳定结构而抑制了活性氧化铝的 α 相变, $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后比表面积达 $60\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

2.2.2 碱土金属对涂层性能的影响

能稳定活性氧化铝结构的还有 Ba, Sr, Ca 等碱土金属。ROSSIGNOL 等^[24]分别采用溶胶-凝胶法(以 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 为前驱物)和浸渍法(以 Al_2O_3 为前驱物)制备了 Ba, Mg, Pr 和 Ce 改性的活性氧化铝,发现使用溶胶-凝胶法制备出来的 Ba 和 Pr 改性的活性氧化铝具有较好的耐烧性。发现添加 Ba 和 Pr 的活性氧化铝中 δ 相和 θ 相在低于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的条件下存在,而 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时会转化为 θ 相和 α 相。

关于 Ba 氧化物对活性氧化铝涂层性能的影响机理尚未明确。较多的研究者认为 BaO 与活性氧化铝在高温下反应生成了 $\text{MO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (M 为碱土金属),这是 BaO 稳定活性氧化铝的主要原因^[25]。但也有研究者认为活性氧化铝高温稳定的根本原因很可能不是由于 $\text{MO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成,认为活性氧化铝前驱体形态对 BaO 的稳定作用影响很大^[26]。高温条件下,活性氧化铝的稳定是通过 BaO 抑制活性氧化铝的晶相转变来实现的,而六铝酸盐也具有比较特殊的高温稳定性能。

2.2.3 SiO_2 对涂层性能的影响

对于活性氧化铝高温耐烧性性能的提高, SiO_2 也是非常重要的添加剂。岳宝华等^[27]研究氧化铝材料耐烧性受 SiO_2 影响时,维持实验超临界压相同,选择 NaAlO_2 为原料,发现当煅烧温度相同时,随着 SiO_2 含量的提高, γ - Al_2O_3 的比表面积呈现先增长后降低的趋势,当 SiO_2 添加量为 10% (质量分数)时,改性氧化铝具有最大的比表面积,初始温度下的比表面积为 $413\ \text{m}^2/\text{g}$,当经 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后比表面积达到 $233\ \text{m}^2/\text{g}$ 。BÉGUIN^[19]将 γ - Al_2O_3 浸渍在 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 溶液中,制备含 3% (质量分数) Si 的改性氧化铝时,经 $1\ 220\ ^\circ\text{C}$ 老化 4 h

后,经过 BET 测试其比表面积为 $51 \text{ m}^2/\text{g}$,他认为氧化铝表面的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 所取代,从而增强了氧化铝材料的高温稳定性。MURRELL 等^[28]以 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 为原料制得添加 5.0%(质量分数) SiO_2 的改性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,经 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 16 h 后,比表面积保持 $136 \text{ m}^2/\text{g}$ 。龚茂初等^[29]以浸渍法制备活性氧化铝时,引入 Si 组分后在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉内烧结 32 h,活性氧化铝的比表面积仍能保持 $123.5 \text{ m}^2/\text{g}$,并且当 SiO_2 的添加质量分数大于 4% 时,所得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积会降低。

2.2.4 其他类型添加剂对涂层性能的影响

在常用的催化剂载体材料中 Ti_2O_3 , ZrO 等也具有较好的金属性能,且热稳定性较好。赫崇衡等^[30]认为在填补 Al_2O_3 晶相时,由于铈元素的离子价态与铝元素相同,因此对高温下晶相转化的抑制作用较强。ROSSIGNOL 等^[24]发现在改进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热稳定性时,添加铈也有较好的效果,在高温炉 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 后,经 BET 测试比表面积为 $65 \text{ m}^2/\text{g}$,改性效果最好时,铈的添加质量分数为 1%。因此如果将它们分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,可以有效增加其比表面积,并提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热稳定性。

相对于单独使用 La_2O_3 和 BaO ,同时添加 La_2O_3 和 BaO 对增加活性氧化铝高温稳定性的效果更好,龚茂初等^[31]在采用溶胶-凝胶法制备改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时,体相中同时添加(以下都是质量分数) 5.2% 的 La 和 2% 的 Ba 或 5.2% 的 La 和 7% 的 Ba,均能使氧化铝具有较好的热稳定性,经 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 20 h 后,样品比表面积达 $100.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $92.3 \text{ m}^2/\text{g}$,比单独使用 La 或 Ba 效果要好。

3 展望

目前,汽车尾气净化器中常用的涂层材料是活性氧化铝,但高温时其会发生晶相转变和表面烧结而导致较低的比表面积;另外,当前世界各国的机动车排放标准日趋严格,普通的氧化铝涂层很难满足要求,因此,提高活性氧化铝涂层性能成为研究热点。可以通过引入添加剂来抑制 α 相转变和比表面积的降低,实现高温下活性氧化铝性能的稳定。La, Ba 共添加时相对其他添加剂更能抑制活性氧化铝晶相的转变,维护活性氧化铝的小孔径分布,另外还能减弱其微孔烧结。因此,同时添加 La, Ba 将是改性活性氧化铝研究的一个发展方向。

采用溶胶-凝胶法生产出来的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层纯度高、成分易控制且不易发生偏析,其制备的工艺流

程简便、设备简单、性能好,具有很好的开发前景。但该工艺在中国发展缓慢,还需进行具体参数的调试。

另外,需要深入研究的方向还有,影响活性氧化铝涂层性能的因素、添加剂成分、制备工艺与热稳定性等涂层性能之间的关系机理和规律。

参考文献/References:

- [1] 杨培霞. 汽车尾气净化用金属载体涂层研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2002.
YANG Peixia. A Study on the Alumina Washcoat Supported by Fe-Cr-Al Alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2002.
- [2] ANEGGI E, BOARO M, LEITENBURG C D. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis[J]. Cheminform, 2006, 37(18): 1096-1102.
- [3] MONTE R, KASPAR J. Heterogeneous environmental catalysis—a gentle art $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides as case history [J]. Catalysis Today, 2005, 100(1): 27-35.
- [4] 陈玮, 尹周澜, 李晋峰. 氧化铝在汽车尾气催化剂载体中的应用研究[J]. 新技术新工艺, 2006(2): 88-89.
CHEN Wei, YIN Zhoulan, LI Jinfeng. Studying on alumina of catalyst substrate in automobile exhaust cleaning [J]. New Technology & New Process, 2006(2): 88-89.
- [5] 文雪梅. 贵金属与载体界面对三效催化性能的影响研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
WEN Xuemei. Effect of Interface Between Metal and Support on Three-way Catalytic Activity[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [6] 刘纯玉, 刘朝霞. 活性氧化铝及其发展[J]. 轻金属, 2001(4): 24-25.
LIU Chunyu, LIU Zhaoxia. The active alumina and its development[J]. Light Metal, 2001(4): 24-25.
- [7] 常雪峰. 浸渍法制备改性氧化铝的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
CHANG Xuefeng. Research on Modified Alumina Prepared through Impregnation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [8] 李翠平, 赵瑞红, 郭奋, 等. 不同负载方法制备镍金属有序介孔氧化铝催化剂的结构及性能[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(4): 358-362.
LI Cuiping, ZHAO Ruihong, GUO Fen, et al. Structure and properties of nickel-containing catalysts supported on organized mesoporous alumina prepared by different supporting methods [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2007, 34(4): 358-362.
- [9] 刘勇, 陈晓银, 杨竹仙, 等. 制备方法对铈改性氧化铝的高温热稳定性的影响[J]. 催化学报, 2000, 21(3): 273-275.
LIU Yong, CHEN Xiaoyin, YANG Zhuxian, et al. The influence of preparation methods on the thermal stability of alumina modified by strontium[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, 21(3): 273-275.
- [10] 吕国志, 张延安, 王龙, 等. 一种制备活性氧化铝的装置及方法[P]. 中国专利: 201510599202.7, 2015-11-25.

- [11] 吴玉胜,李明春,邵义,等.一种耐高温活性氧化铝的制备方法[P].中国专利:200810011866.7,2008-11-12.
- [12] BAKER A, KIJENSKI J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols [J]. *Catalysis Reviews*, 1985, 27(4): 653-697.
- [13] 林晔.一种耐高温活性氧化铝材料及其制备方法[P].中国专利:201110410339.5,2012-10-24.
- [14] 王静霞.一种耐高温活性氧化铝材料的制备方法[P].中国专利:201410031450.7,2015-07-29.
- [15] MAYER A, BUCK A, EMIG G, et al. Microfiber knits for catalytic converters[J]. *Sam Transactions*, 1997, 106: 182-192.
- [16] BETTMAN M, CHASE R E, OTTO K, et al. Dispersion studies on the system $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 117(2): 447-454.
- [17] 陈爱兵,于亦峰,王岩岩,等.介孔氧化铝空心球的制备及表征[J].河北科技大学学报,2014,35(4):350-353.
CHEN Aibing, YU Yifeng, WANG Yanyan, et al. Synthesis and characterization of hollow alumina spheres with mesoporous structure[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2014, 35(4): 350-353.
- [18] SCHAPER H, DOESBURG E B M, REIJEN L L V, et al. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports [J]. *Applied Catalysis*, 1983, 7(2): 211-220.
- [19] BÉGUIN B. Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 127(2): 595-604.
- [20] BÉGUIN B, GARBOWSKI E, PRIMET M. Stabilization of alumina by addition of lanthanum [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 75(1): 119-132.
- [21] 彭红建,李永新,龚建.新型 Nb_2O_5 催化剂的制备及催化性能的研究[J].精细化工中间体,2003,33(1):38-39.
PENG Hongjian, LI Yongxin, GONG Jian. Study on the preparation and catalytic performance of novel Nb_2O_5 catalysts [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2003, 33(1): 38-39.
- [22] 孙世清,毛磊,刘宗茂,等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 和 C-Cu 复合材料研究进展[J].河北科技大学学报,2001,22(1):8-10.
SUN Shiqing, MAO Lei, LIU Zongmao, et al. Review and prospect of the research on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ and C-Cu composites[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2001, 22(1): 8-10.
- [23] KOMBAN R, MANI J, GOPAKUMAR W K. A facile aqueous sol-gel process for the synthesis of alumina-lanthanum phosphate nanocomposite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(7): 2415-2418.
- [24] ROSSIGNOL S, KAPPENSTEIN C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(1): 51-58.
- [25] EMMERICH K. The use of rapidly solidified in automotive exhaust gas catalyst substrates [J]. *Materials Science and Engineering*, 1991, 134(4): 1016-1020.
- [26] 刘勇,陈晓银.氧化铝热稳定性的研究进展[J].化学通报,2001(2):65-70.
- [27] 岳宝华,周仁贤,郑小明.制备条件对 SiO_2 改性氧化铝材料耐热性能的影响[J].无机化学学报,2007,23(3):533-536.
YUE Baohua, ZHOU Renxian, ZHENG Xiaoming. Influence of preparation condition on thermal stability of alumina modified by SiO_2 [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(3): 533-536.
- [28] MURRELL L L, DISPENZIÈRE N C. Silica-stabilized aluminas resistant to vanadium attack under severe high-temperature conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 111(2):450-452.
- [29] 龚茂初,章洁,高士杰,等.高温高表面氧化铝新材料的制备化学研究Ⅲ.硅组分对硫酸铝铵法制高表面 Al_2O_3 的影响[J].天然气化工,2000,25(6):8-10.
GONG Maochu, ZHANG Jie, GAO Shijie, et al. Study on preparation chemistry of high surface area alumina resisting high temperature Ⅲ. Effect of silicon addition on the high surface area alumina prepared by alumina ammonium sulfate decomposition[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2000, 25(6):8-10.
- [30] 赫崇衡,张文敏,汪仁.稀土修饰 Al_2O_3 的表面热稳定性[J].物理化学学报,1996,12(11):971-974.
HE Chongheng, ZHANG Wenmin, WANG Ren. Surface area stability of aluminas modified by rare earths[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1996, 12(11):971-974.
- [31] 龚茂初,文梅,章洁,等.高温高表面氧化铝新材料的制备化学研究—La、Ba共添加对氧化铝热稳定性的影响[J].无机化学学报,2001,17(1):50-54.
GONG Maochu, WEN Mei, ZHANG Jie, et al. Preparation chemistry of the high surface area alumina resisting high temperature—Effect of co-addition of lanthanum and barium on the thermal stability of alumina[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17(1):50-54.