

多孔铝阳极氧化膜在催化中的研究进展

杜长海¹, 徐平¹, 贺岩峰¹, 马智², 秦永宁²

(1. 长春工业大学化工学院, 吉林 长春 130012; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:利用基体铝的优良热传导性、表面铝阳极氧化膜具有的大的内表面积及材料的可加工性, 可以开发出既具有高的热传导性又具有良好催化特性的薄膜。介绍了多孔铝阳极氧化膜在甲醇分解、环境保护、催化精馏、化学热泵用催化剂等方面的应用研究进展, 并对其在催化中的应用前景进行了展望。

关键词:阳极氧化; 多孔铝氧化膜; 催化剂; 应用

中图分类号: O643.36; TQ223.121

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0119-03

Research progress in porous aluminum anodic oxide film in catalysis

DU Chang-hai¹, XU Ping¹, HE Yan-feng¹, MA Zhi², QIN Yong-ning²

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The membrane with high thermal conductivity and high catalytic activity can be made based on the high thermal conductivity, very high ration of surface to volume and easy to form into various shape and structure of aluminum. The research progress in porous aluminum anodic oxide film as a catalyst in the application of methanol decomposition, environmental protection, catalytic distillation and chemical heat pump is introduced. And the prospect of the porous aluminum anodic oxide film in catalysis is presented.

Key words: anodic oxidation; porous alumina films; catalyst; application

铝阳极氧化膜可分为阻挡型和多孔型 2 类。通常, 在中性电解液中阳极氧化可得到致密的阻挡型氧化膜, 而在具有氧化物溶解能力的酸性或弱碱性溶液中阳极氧化可在铝表面形成多孔型氧化膜。这种多孔型氧化膜具有独特的纳米孔阵列自组织微结构, 它由底层薄而致密的阻挡层和其上厚而疏松的多孔层构成。多孔层的膜胞是六角型紧密堆积排列的, 每个膜胞的中心都有一个孔径为纳米级的微孔, 这些孔大小均匀, 与基体表面垂直且相互平行^[1]。

多孔型氧化膜的独特结构赋予它许多优点, 如氧化膜的阻挡层硬度大, 具有良好的耐磨性、抗腐蚀性以及化学稳定性, 孔的形貌结构和大小依电解条件的不同可在较大范围内变化, 且膜厚可调, 制备工艺简单, 对环境条件和仪器设备要求不高。

由于铝阳极氧化膜独特的结构和优点, 为研制开发新型功能材料开辟了一条新的途径。纵观近年氧化铝多孔膜的功能化发展, 它不仅在分离膜、光学及光电子元件、磁性薄膜、选择性吸收膜、以多孔铝阳极氧化膜为模板合成纳米线、纳米管等几个方面得到了广泛应用^[2-4], 而且利用基体铝的优良热传

导性、表面铝阳极氧化膜具有的大的内表面积及材料的可加工性, 可以开发出既具有高的热传导性又具有良好催化特性的薄膜。此类催化剂目前主要以板状铝金属材料为基础, 以经阳极氧化、水封处理和焙烧后形成的多孔氧化铝为载体, 再通过负载催化活性组分而制成, 该制备方法又称金属壁与催化层一体化催化剂制备方法^[5]。笔者结合所在课题组在这方面多年的研究经验, 主要对多孔铝阳极氧化膜在催化中的应用研究现状进行了总结和评述, 并对该领域的发展趋势和方向做出展望。

1 甲醇分解催化剂

甲醇是 C₁ 化学的一种基础原料, 也是性能优良的化学储氢介质, 被认为是未来可以取代化石燃料的替代能源之一(如甲醇燃料电池的开发等)。甲醇可以在催化剂作用下直接分解成氢气和一氧化碳, 分解后的甲醇在汽车内燃机使用中要比汽油和未分解的甲醇更加清洁, 燃烧更加充分, 其效率分别高达 60% 和 34% 以上。另外, 利用甲醇分解和合成的性质可以构成化学热泵系统, 使低温热源得到充分

收稿日期: 2006-04-17

基金项目: 吉林省科技厅自然科学基金资助项目(19990557)

作者简介: 杜长海(1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事工业催化剂的开发与环境催化研究工作, 0431-5716461, du661123@163.com。

利用。

应卫勇等^[6]研究了甲醇分解用内翅片管状催化剂,目的是开发在较低温度下具有高活性和高选择性的催化剂。内翅片铝管外径 13 mm,内径 11 mm,管内壁设置 10 片 2 mm × 1 mm 翅片。该内翅片铝管经阳极氧化、水合处理、引入二次载体二氧化硅、钨浸渍,制成了内翅片管状反应器。通过甲醇分解的实验表明,甲醇脱氢生成 CO 的选择性接近 100%。

Shiizaki 等^[7]研究了甲醇分解用板式翅片型催化剂 Pd/Al₂O₃-Al,翅片为 JIS 3003 铝合金,长 63 mm,宽 85 mm,厚 0.6 mm。该板式翅片经阳极氧化、水合处理、钨浸渍,制成了板式翅片型反应器。通过甲醇分解的实验表明,该反应器从加热表面到反应表面的传热温差非常小,仅为传统固定床反应器传热温差的 1/10,具有优良的热交换性能。同时,利用甲醇的分解与合成,Shiizaki 等^[8]将所制备的板式翅片型反应器用于化学热管系统,并进行了模拟研究,同时详细研究了甲醇分解转化率与压力之间的关系。

Shiizaki 等^[9]在研究甲醇分解用板式催化剂 Pd/Al₂O₃-Al 时发现,甲醇分解生成 CO 和 H₂ 的同时还会产生二甲醚副产物,其主要原因是在 Pd/Al₂O₃-Al 催化剂的铝表面上存在酸性位。为了减少二甲醚的生成,他们在阳极氧化铝板上引入了二氧化硅二次载体,从而降低了催化剂表面的酸强度,二甲醚的生成速率减少了 95% 以上。

2 环境保护催化剂

2.1 挥发性有机化合物脱除

在化学工业生产过程中,常常会产生大量的挥发性有机化合物(VOCs),对环境造成污染。Sungkono 等^[10]分别以板式和蜂窝状阳极氧化铝为载体,通过浸渍法制备了 Pt/Al₂O₃-Al 催化剂,并以甲苯燃烧作为模型反应,考察了 VOCs 催化燃烧活性。结果表明,阳极氧化催化剂的孔分布对燃烧活性有较大的影响,大孔径的催化剂有利于催化燃烧的进行,即使在高空速(90 000 h⁻¹)条件下,蜂窝状催化剂的催化性能也优于传统催化剂。应卫勇等^[5]采用金属蜂窝状催化剂进行了脱除 VOCs 的研究,并在实验室研究的基础上进行了小规模的应用性实验。实验中待处理的废气中含有二甲苯、甲苯、环己烷等有机化合物,体积分数为(16~150) × 10⁻⁶,最大处理量为 600 m³/h,连续运转半年以上,净化率大于 95%。

2.2 汽车尾气净化

汽车尾气排放的氮氧化物、一氧化碳、烃类以及碳粒子是城市大气污染的主要污染源,国内外正在开发研制以蜂窝状陶瓷为基体的汽车尾气净化催化剂。与蜂窝状陶瓷基催化剂相比,阳极氧化催化剂具有良好的导热性能、易加工成各种形状(如管状、网状、蜂窝状等)、良好的抗振动性能和高机械强度等优点^[11]。

应卫勇等^[5]研究了金属壁与催化层一体化的汽车尾气净化催化剂,结果表明,所制备的催化剂性能与贵金属稀土催化剂的性能类似。原子吸收光谱分析表明,其催化活性组分的负载量与负载贵金属催化剂相当。

2.3 光催化

半导体多相光催化消除和降解污染物是近年来污染治理新技术的研究热点,TiO₂ 以其良好的禁带宽度、较高的催化活性、抗光腐蚀及无毒、稳定性好等优点而得到广泛研究^[12-13]。但是在 TiO₂ 微粒分散悬浮体系中,由于 TiO₂ 颗粒细小,给催化剂的分离回收带来极大困难,为此研究人员提出许多催化剂的固定方法,其中采用多孔阳极氧化铝模板作为载体,在其有序微孔内组装制备高度取向的 TiO₂ 纳米线阵列膜是非常有效的方法之一。

Hamasaki 等^[14]首先进行了这方面的尝试。1997 年,Lakshmi 等^[15]通过将 Al₂O₃ 模板浸没在溶胶中,使溶胶沉积在孔壁上,然后进行热处理,在孔内形成了锐钛矿型 TiO₂ 纳米管和纳米纤维。将含有 TiO₂ 纤维的模板粘到环氧树脂衬底上,然后溶解脱去模板即可得到一维纳米 TiO₂ 阵列。由于纳米 TiO₂ 阵列的表面积是同等 TiO₂ 薄膜的 300 多倍,所以其对有机物分解的光催化速率为 TiO₂ 薄膜的 300 多倍。高原等^[16]采用溶胶-凝胶技术在多孔阳极氧化铝模板的有序微孔内制备了高度取向的 TiO₂ 纳米线阵列膜光催化剂。结果表明,TiO₂ 纳米线阵列膜晶型为锐钛矿型,直径与阳极氧化铝模板的孔径大小一致。以其对吡啶橙的降解效果作为评价光催化活性的标准,与相同条件下制备的 TiO₂/玻璃膜相比,TiO₂ 纳米线阵列膜具有很好的催化活性。

利用 Al₂O₃ 模板的空间限制作用制备 TiO₂ 光催化剂可操作性强,虽然在工业上还没有得到实际应用,但其奇异的物性已显示出广阔的应用前景^[17]。

3 催化精馏用填料型催化剂

催化精馏是催化反应与精馏分离相结合的一种

新的化工过程强化技术,具有转化率高、选择性好、能耗低和投资少等优点。目前在催化精馏技术中,比较常用的催化剂主要是离子交换树脂和分子筛,但其存在催化效能不能充分发挥、精馏作用不明显和树脂类催化剂在高温下不稳定等弊端,限制了其在工业上的应用^[18]。因此,在催化精馏的研究中,开发研制填料型催化剂是十分有意义的。

笔者所在课题组提出了采用铝阳极氧化法制备填料式 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 载体,并制成新式催化精馏专用固体酸催化剂的设想。在此基础上,笔者^[19-20]首先采用浸渍法合成了填料型固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂,并以乙酸乙酯的合成作为模型反应,对该催化剂在酯化反应中的催化效果进行了研究。结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 催化剂的酯化活性与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸的活性相当,且乙醇选择性较好,为 100%,催化剂稳定性良好。

另外,笔者^[21]还首次在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 载体上引入 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$,制成填料型 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 固体酸催化剂,并对其组织结构及酸性进行了研究。同时以乙酸乙酯的合成作为模型反应,考察了该催化剂在酯化反应中的催化效果。结果表明,所制备的填料型催化剂具有比表面积大、酸强度适中的特点,在酯化反应中显示出较好的催化活性,且稳定性好,为制备催化精馏元件提供了催化剂研究基础。

4 其他催化剂

Linsmeier 等^[22]采用铝阳极氧化法和离子溅射法制备了 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并用俄歇电子能谱对其表面组成进行了定性及定量分析。Aas 等^[23]采用溅射沉积的方法在阳极氧化铝膜上制备了 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,结果表明,通过改变溅射时间,可以调节控制金属 Ru 的负载量。Lee 等^[24]通过将阳极氧化铝板浸渍在 HAuCl_4 溶液中制备了 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 薄膜催化剂,并将其用于 CO 的氧化反应中,结果表明, Au 均匀分散在阳极氧化膜上, CO 转化率随着 Au 负载量的增加而增加。Terai 等^[25]研究了环己烷/氢/苯化学热泵系统板状催化剂的孔径分布。Murata 等^[26]在研究了环己烷/氢/苯化学热泵系统板状催化剂的制备及其反应性能后,建立了固体颗粒催化剂填充床反应器和金属壁与催化层一体化的管壁型反应器的数学模型,求解了反应器内部的温度分布。而管壁反应器由于具有高热传导性,催化层内温差很小,当反应管径较小时,加厚催化层可制成换热器

型的吸热反应器。

5 结语

除了以上介绍的应用领域外,多孔铝阳极氧化膜还有如下应用领域有待开发和研究:①膜催化剂的研究;②非平衡液膜式催化反应器的开发;③放电式催化剂在大型空气清洁器中脱除有害气体及杀菌作用的研究;④加热一体化自再生式催化剂的研究等。

利用多孔阳极氧化铝模板独特的结构和优点可以制备出既具有高的热传导性又具有良好催化特性的薄膜。但到目前为止,采用铝阳极氧化法制备的催化剂主要是以负载贵金属 Pt 、 Pd 、 Ru 、 Rh 和 TiO_2 等催化活性组分为主,而且基本处于实验室研究阶段。因此,大力开发该种催化剂是非常有意义的。可以相信,随着研究的不断深入,该项技术必将得到更为广泛的应用。

参考文献

- [1] Paternarakis G, Moussoutzanis K, Chandrinos J. Preparation of ultra-active alumina of designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al_2O_3 films[J]. *J Appl Catal A: General*, 1999, 180:345-358.
- [2] 王为,郭鹤桐,高建平.铝阳极氧化多孔膜功能化应用的新趋向[J]. *化工进展*, 1997, 16(4):43-48.
- [3] 居艳,李凤仪,魏任重,等.多孔氧化铝模板法制备取向碳纳米管阵列的研究进展[J]. *现代化工*, 2004, 24(4):27-30.
- [4] 杨文彬,伍智,李鸿波,等.草酸中纳米孔阵列阳极氧化铝膜的一步法制备及其形貌表征[J]. *现代化工*, 2005, 25(9):41-43.
- [5] 应卫勇,房鼎业.新的催化剂制备技术:金属壁与催化层一体化催化剂的制备及其应用[J]. *化工进展*, 1999, 18(5):39-42.
- [6] 应卫勇,龟山秀雄.金属壁与催化层一体化内翅片管状催化剂的研究[J]. *催化学报*, 1997, 18(6):459-462.
- [7] Shiizaki S, Sakurai M, Kameyama H, et al. Thermal performance of the plate fin type reactor with anodized alumina catalyst for methanol decomposition[J]. *J Chem Engng Jpn*, 2001, 34(11):1455-1460.
- [8] Shiizaki S, Kameyama H, Nagashima I. Energy performance analysis of heat transport system using methanol decomposition and synthesis[J]. *J Chem Engng Jpn*, 2001, 34(11):1449-1454.
- [9] Shiizaki S, Hosoda T, Sakurai M, et al. Evaluation of the selectivity for methanol decomposition over anodized aluminum plate catalyst coated with silica[J]. *J Chem Engng Jpn*, 2001, 34(10):1229-1235.
- [10] Sungkono I E, Kameyama H, Koya T. Development of catalytic combustion technology of VOC materials by anodic oxidation catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 1997, 121/122:425-428.
- [11] Tikhov S F, Chernykh G V, Sadykov V A, et al. Honeycomb catalyst for clean-up of diesel exhaust based upon the anodic-spark oxidized aluminum foil[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53:639-646.

(下转第 125 页)

- 冶金学院学报, 2002, 23(2): 54 - 58.
- [9] 张心亚, 涂伟萍, 陈焕钦. 有机硅改性丙烯酸酯核-壳结构压敏胶聚合物乳液的研究[J]. 中国胶粘剂, 2002, 12(2): 1 - 4.
- [10] 王国建, 陈峰. 高硅含量有机硅-丙烯酸酯乳液的研制[J]. 上海涂料, 2005, 43(1/2): 19 - 21.
- [11] Avery Dennison Corporation. Stock for labels and tapes utilizing sili-conized emulsion based pressure-sensitive adhesives: US, 5234736[P]. 1993 - 08 - 10.
- [12] Ciba-Geigy Corp. Copolymer of (meth) acryloxy-alkyl-siloxysilane and alkyl(meth) acrylates and the use thereof as pressure sensitive adhesives: US, 5376378[P]. 1994 - 12 - 27.
- [13] Japan Synthetic Rubber Co Ltd. Production of polysilane complex poly-mer emulsion: JP, 94157758[P]. 1994 - 07 - 06.
- [14] 朱再盛, 吕广镛. 丙烯酸酯皂乳液的研究[J]. 涂料工业, 2004, 34(6): 21 - 23.
- [15] 肖雪平. 改性苯丙乳液的研制与应用[J]. 涂料工业, 2001(1): 10 - 12.
- [16] 王锋, 杨玉昆. 用 AMPS 合成高耐水性丙烯酸乳液压敏胶的研究[J]. 粘接, 2001, 22(6): 1 - 3, 24.
- [17] Ashland Chemical Inc. Water-whitening resistant latex emulsion pressure sensitive adhesive and its production: US, 6359092B1[P]. 2002 - 03 - 19.
- [18] Glenn R. Pressure sensitive adhesive compositions: EP, 0386325A2 [P]. 1989 - 11 - 27.
- [19] Avery Dennison Corporation. Emulsion pressure-sensitive adhesive: US, 5264532[P]. 1993 - 11 - 23.
- [20] 唐敏锋, 范晓东, 唐中华. 交联型聚丙烯酸酯压敏胶乳液的合成及其粘接性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(9): 1 - 6.
- [21] 范圣强, 曹瑞军. 高耐水性自交联丙烯酸酯弹性乳液的研究[J]. 上海涂料, 2002, 40(6): 24 - 26.
- [22] 杨琴, 廷卫. 环氧改性丙烯酸酯乳液的合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12(5): 12 - 15.
- [23] Avery Dennison Corporation. Water resistant removable acrylic emulsion pressure sensitive adhesive: US, 5563205[P]. 1996 - 10 - 08.
- [24] UCB S A. Pressure-sensitive adhesive and self-adhesive films using said adhesives: US, 6214931B1[P]. 2001 - 04 - 10.
- [25] Keyes J W, Buda A J, Guo Y, *et al.* Removable PSA systems[J]. Adhesives Age, 2000, 43(7): 34 - 39.
- [26] 王小兵, 林中祥. 接枝改性丙烯酸乳液压敏胶的研制[J]. 化学与粘合, 2004, 6: 317 - 320.
- [27] 杨瑞芹, 崔天放, 陈尔凡, 等. 环氧-丙烯酸酯乳液的研究[J]. 化学世界, 2002(1): 22 - 24.
- [28] 倪勇, 赵玉索, 来国桥, 等. 有机氟硅改性聚丙烯酸树脂和乳液的研究[J]. 有机硅材料, 2005, 19(2): 14 - 16.
- [29] 严伟才, 陈莉, 陈苏, 等. 氟树脂/聚丙烯酸酯乳液型互穿网络的合成[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(2): 39 - 42.
- [30] 郑永军, 孔祥鹤, 赵世允, 等. 高强度丙烯酸酯双面压敏胶带的研制[J]. 粘接, 1999, 6: 15 - 17.
- [31] Johnson & Son Inc S C. Stable emulsion polymers and methods of preparing same: WO, 9104990[P]. 1991 - 04 - 18.
- [32] Showa Highpolymer Co Ltd. Production of high-solid content synthetic resin emulsion: JP, 05 - 255411A[P]. 1993 - 10 - 05.
- [33] Avery Dennison Corporation. Pressure-sensitive adhesives based on emulsion polymers: US, 5492950[P]. 1996 - 02 - 20.
- [34] Cernohous, *etc.* Compatibilized pressure-sensitive adhesives: US, 20020132925 A1[P]. 2002 - 09 - 29. ■

(上接第 121 页)

- [12] Akira F, Tata N R, Donald A T. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000(1): 1 - 21.
- [13] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO₂ 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 660 - 662.
- [14] Hamasaki Y, Ohkubo S, Murakami K, *et al.* Photo electrochemical properties of anatase and rutile films prepared by the sol-gel method[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(3): 660 - 663.
- [15] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures[J]. Chem Mater, 1997, 9: 2544 - 2550.
- [16] 高原, 马永祥, 力虎林. 用模板法制备 TiO₂ 纳米线阵列膜及光催化性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1089 - 1092.
- [17] 田玉明, 徐明霞, 鄂磊, 等. 氧化铝多孔膜的制备及其应用研究新进展[J]. 化工进展, 2005, 24(8): 849 - 853.
- [18] 贺岩峰. 异丙醇脱氢的催化蒸馏过程及其催化剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 1998.
- [19] 杜长海, 王树江, 杨骥, 等. 填料型固体酸的制备及其催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1916 - 1919.
- [20] Du Changhai, Qin Yongning, He Yanfeng, *et al.* Preparation and characterization of novel solid acid of sulfated anodized aluminium[J]. Journal of molecular catalysis(China), 2003, 17(3): 183 - 187.
- [21] 杜长海, 秦永宁, 贺岩峰, 等. 催化精馏专用填料型固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ - Al₂O₃ - Al 的研究[J]. 化学物理学报, 2003, 16(6): 504 - 508.
- [22] Linsmeier Ch, Knözinger H, Taglauer E. Ion scattering and auger electron spectroscopy analysis of alumina-supported rhodium model catalysts[J]. Surf Sci, 1992, 275: 101 - 113.
- [23] Aas N, Sakakini B H, West R H, *et al.* The preparation and characterization of a model supported Ruthenium catalyst[J]. Surface and Interface Analysis, 1990, 16: 359 - 363.
- [24] Lee S J, Gavriilidis A. Au catalysts supported on anodized aluminium for low-temperature CO oxidation[J]. Catal Commun, 2002, 3: 425 - 428.
- [25] Terai S, Murata K, Yamamoto K, *et al.* A study on pore size control of a plate-type alumina catalyst[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1995, 21(6): 1069 - 1073.
- [26] Murata K, Yamamoto K, Kameyama H. Performance of a tube-wall type reactor for transforming heat energy into chemical energy efficiently[J]. J Hydrogen Energy, 1996, 21: 201 - 205. ■