

## 水合作用对阳极氧化多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 载体晶态的影响

张 琪, 蒋中锐, 孙冬梅, 韩达英, 朱子彬

(华东理工大学 化工学院, 大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237)

**摘 要:** 通过阳极氧化法制备出多孔氧化铝板状催化剂载体, 考察了不同水合条件对多孔氧化铝膜性能的影响, 并通过 TG、XRD、SEM 和 BET 等分析手段研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  的晶态形成规律. 实验结果表明, 最佳水合温度为  $80^\circ\text{C}$ , 非晶态氧化铝发生反应生成  $\text{AlOOH}$ , 经过  $500^\circ\text{C}$  焙烧可以完全转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 经过水合后制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  板状催化剂载体在高温水蒸气氛围下晶型结构稳定性好.

**关 键 词:** 阳极氧化; 氧化铝; 水合作用; 板状载体

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Effect of Crystalline State of Anodized Porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ as Supports by Hydration

ZHANG Qi, JIANG Zhong-Rui, SUN Dong-Mei, HAN Da-Ying, ZHU Zi-Bin

(Engineering Research Center of Large-scale Industrial Reactor Engineering and Technology Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The porous alumina as a plate catalytic support was prepared by anodization. Effects of hydration condition on the property of alumina supports were studied. The samples were characterized by XRD, SEM, BET and *etc.* to illustrate the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  forming mechanism. The results show that the best hydration temperature is  $80^\circ\text{C}$ , at which the amorphous alumina can be transformed into  $\text{AlOOH}$ , and become  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  after  $500^\circ\text{C}$  calcination. Meanwhile, the monoliths catalytic carriers have a superior stability for crystalline structures in the steam atmosphere at high temperature.

**Key words:** anodic oxidation; alumina; hydration; plate support

近年来, 随着微通道反应体系理论在化学反应工程领域的引入, 微型重整器的研究得到了国内外研究者的关注<sup>[1-3]</sup>. 针对微型反应器催化剂开发工艺, 如何实现催化剂和通道的完美结合是研究的重点. 有研究者将粒径  $< 1\text{ mm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒作为催化剂载体, 填充于反应器的微通道内进行反应, 通过热交换板的表面进行换热<sup>[4]</sup>. 但是颗粒难以实现规则堆积, 容易导致反应器内温度和浓度分布不均匀, 并存在压降大的缺陷. 因此传热效率高、压降低、可塑性强的金属载体一体化板状催化剂的研究开发

应运而生.

阳极氧化铝膜(AAO)作为一种新型的有序多孔纳米结构材料, 通过金属铝板在酸性介质中进行阳极氧化, 在铝板表面生长而成. 该一体化载体与传统载体相比具有导热性良好、传质阻力小、压降小、机械强度高等优点, 近年来在催化反应中的应用也越来越广<sup>[5-9]</sup>.

Burgos 等<sup>[10]</sup>对阳极氧化铝作为催化剂载体进行了比较系统的研究, 结果表明, 使用硫酸作为电解液时, 制备的多孔阳极氧化铝的最优比表面积为

收稿日期: 2011-08-31; 收到修改稿日期: 2011-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(20906023); 教育部留学回国人员科研启动基金; 中央高校基本科研业务费专项基金  
National Natural Science Foundation of China(20906023); The Foundation of Ministry of Education of China for Returned Scholars; Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 张 琪(1978-), 女, 博士, 副研究员. E-mail: zhangqi@ecust.edu.cn

40 m<sup>2</sup>/g, 但是形成的氧化铝膜存在韧性差和比表面积较小的缺点, 而且未研究后处理对它的影响. 有研究报道<sup>[11-15]</sup>, 采用先水合再负载方法将多孔阳极氧化铝制成整体型板状催化剂, 研究发现水合温度越高、时间越长, 载体比表面积越大, 但是没有研究对水合过程中阳极氧化铝晶态的变化进行理论分析<sup>[11-12]</sup>, 也没有解释比表面积增大的根本原因<sup>[13-15]</sup>.

本工作采用阳极氧化法在不同工艺条件下制备出多孔氧化铝载体, 考察不同后处理工艺对多孔氧化铝膜的影响, 并通过 TG、XRD、SEM 和 BET 等分析手段研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 的晶态形成规律.

## 1 实验部分

### 1.1 实验过程

选用 1060 型商业纯铝板(纯度≥99.6%)为原料, 其厚度为 0.42 mm, 剪裁尺寸为 18 cm×15 cm, 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 的制备过程如图 1 所示, 实验采用一步阳极氧化法制备阳极氧化铝膜, 在阳极氧化处理前先对铝板进行预处理以除去铝表面的氧化物及油污. 阳极氧化过程是以 0.4 mol/L 草酸为电解液, 在恒定电流密度 50 A/m<sup>2</sup> 条件下进行的. 把预处理后的铝板放入自制的氧化槽中, 以铝板为阳极, 碳板为阴极, 进行铝板双面阳极氧化, 并将制备出的样品进行煅烧以去除草酸. 然后在不同温度、时间下对氧化铝膜板进行水合作用. 最后对样品于 500℃ 焙烧, 随炉冷却, 制备出多孔氧化铝载体供分析.

### 1.2 多孔氧化铝表征

多孔氧化铝表面形貌用 JSM-6360LV 型真空扫描电子显微镜(SEM)进行观察, 扫描电压为 15 kV; XRD 采用 D/max 2550 VB/PC 型衍射仪(CuKα,

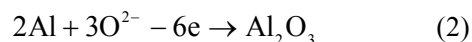
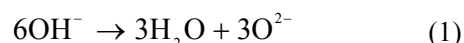
λ=1.54056 nm), 扫描范围 10°~80°, 步长 0.02°; 采用 SDTQ600 型差热分析仪(TG-DTA)对样品差热重分析, 测定范围从室温至 1000℃(升温速率 10℃/min), N<sub>2</sub> 气氛; 用型号为 CM-8822 涂层测厚仪测量氧化铝膜的厚度(±1%), 用质量差量法<sup>[16]</sup>计算形成氧化铝的质量; 催化剂载体的比表面积是由美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2020-M 型全自动比表面积仪(BET)测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔氧化铝载体的形貌

多孔阳极氧化铝膜的形成是氧化铝生成和溶解共同作用的结果, 其电化学反应式如下.

氧化铝膜生成反应式:



氧化铝膜溶解反应式:

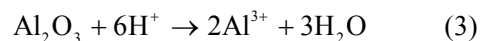


图 2 对比了不同阳极氧化条件对氧化铝形貌的影响, 从图 2(a)、(b)看出, 阳极氧化温度为 20℃ 时形成了多孔氧化铝膜, 而在 25℃ 形成的是丝状的纤维物. 这是由于电解液温度增高, 草酸的侵蚀溶解能力增强, 形成的多孔氧化铝被溶解导致的. 从图 2(a)、(c)可看出氧化时间对成孔质量的影响, 当氧化时间增长到 16 h, 多孔氧化膜表面出现多处连孔和粒子的团聚现象, 这是由于长时间的草酸溶解作用, 使得孔间距变薄, 直至出现连孔现象. 因此本实验中, 选择电解液温度为 20℃, 氧化时间为 12 h 的阳极氧化条件制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 其性能参数如表 1 所示.

### 2.2 焙烧温度对氧化铝晶型的影响

为了防止基体 Al 衍射峰的干扰, 将氧化铝从铝基体上剥离出来进行 XRD 表征, 图 3 为氧化铝在不同温度下直接焙烧 4 h 后的 XRD 图谱. 从图 3(a)可知, 当焙烧温度为 350℃ 时, 在 2θ 为 27° 出现馒头峰, 通过阳极氧化法形成的 AAO 为非晶态, 这与文献[17-18]研究结果相一致. 从图 3(b)、(c)可知, 焙烧温度低于 650℃ 制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍以馒头峰形式存在, 说明样品在低于 650℃ 下焙烧仍将保持其非晶态结构. 从图 3(d)、(e)发现, 在焙烧温度达到 700℃ 以上时, 样品出现 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 说明其晶型结构已由非晶态转化为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 比文献[10]用硫酸作为电解液制备多孔氧化铝的晶态转化临界温度降低了

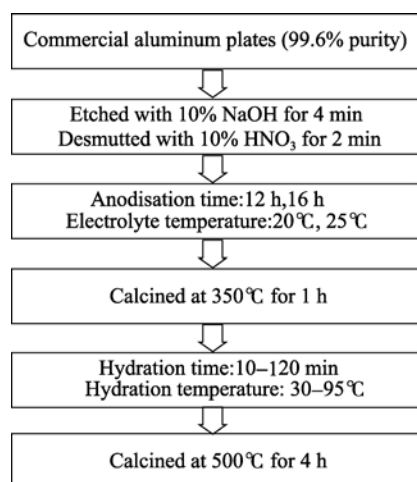


图 1 多孔氧化铝的制备过程图

Fig. 1 Process route of the preparation of porous alumina

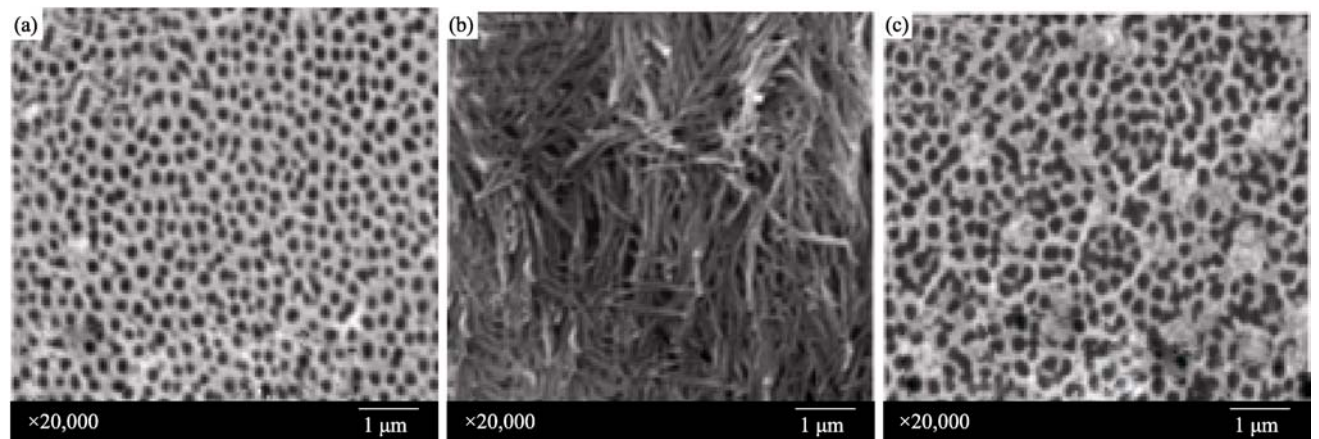


图 2 不同氧化条件制备氧化铝膜表面的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of the alumina surface prepared at different anodization conditions  
(a) 20°C/12 h; (b) 25°C/12 h; (c) 20°C/16 h

表 1 阳极氧化条件下制备氧化铝载体的性质  
Table 1 Properties of the alumina supports at anodization condition

| <i>t</i> /h | <i>T</i> /°C | <i>g</i> <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> /monolith | <i>S</i> <sub>monolith</sub><br>/(m <sup>2</sup> ·monolith <sup>-1</sup> ) | <i>S</i> <sub>BET</sub><br>/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | <i>D</i> <sub>p</sub><br>/nm | Thickness<br>/μm |
|-------------|--------------|---|--|--|------------------------------|------------------|
| 12          | 20           | 0.371   | 4.01   | 10.8   | 80                           | 101              |

oxalic acid concentration:0.4 mol/L; current density:50 A/m<sup>2</sup>

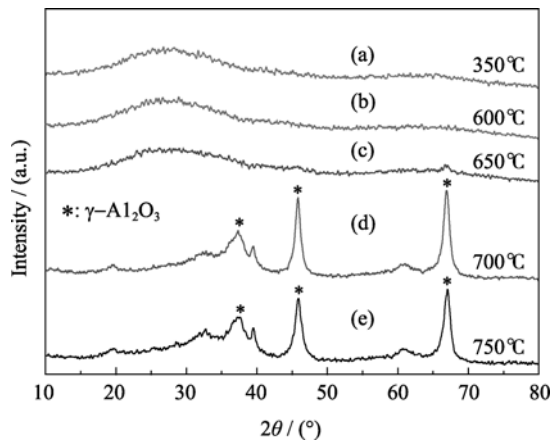
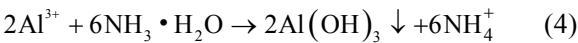


图 3 不同温度下氧化铝直接焙烧 4 h 后的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the alumina directly calcined at different temperatures for 4 h

100°C, 这可能是所用电解液的不同引起的. 但由于 Al 的熔点为 660.4°C, 对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 一体化载体而言, 700°C 以上的高温焙烧会引起基板的熔融、塌陷, 因此通过阳极氧化加直接焙烧制备 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 载体的途径不可行.

传统 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备方法有酸沉淀、碱沉淀和醇铝水解法等, 这些方法的共同特点是先合成前驱体水合氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, *n*=1 或 3), 具体反应式如下. 酸沉淀法:



碱沉淀法:  
$$\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \quad (5)$$

醇铝水解法:  
$$2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{C}_3\text{H}_6\text{OH} \quad (6)$$

水合作用后的氧化铝可以在低于 600°C 下加热失去水制得 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19]</sup>. 可见选择合适的后处理方法可以使制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 在低于铝板熔点温度下成功转变为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al.

2.3 水合处理对多孔氧化铝载体的影响

首先考察了水合温度对水合氧化铝形成难易的影响. 图 4 比较了在不同水合温度下, 氧化铝质量变化与水合时间的关系, 从图中可以看出, 水合温度越高, 氧化铝质量增重越明显, 而且增重达到饱和和所需时间越短. 在 30°C 水合时氧化铝质量几乎没有变化, 而 50°C 水合时质量增重随水合时间有微小的增大, 这是因为在低温下水合反应速率低, 水合氧化铝形成缓慢. 当水合温度高于 65°C 时样品增重明显, 而当水合温度高于 80°C 时, 水合增重在 60 min 后不再随时间变化, 已达到饱和.

图 5 为水合热处理 1 h 后, 剥离出的氧化铝粉末的 XRD 图谱. 从图 5(a)、(b)可以看出, 在 50°C 以下水合后, 在 2θ 为 27° 时仍出现一个馒头峰, 说明水合未对样品的晶型产生影响, 仍保持非晶态结构, 而从图 5(c)~(e)可知, 水合温度 50°C 以上, 样品的馒头

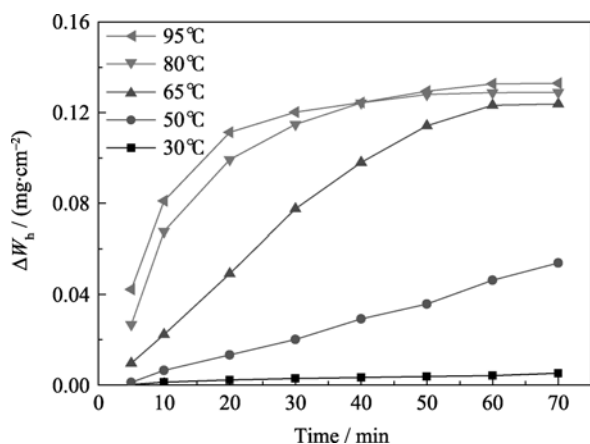


图 4 AAO 膜铝板质量增重与水合时间的关系图

Fig. 4 Time dependence of weight increment of the monoliths

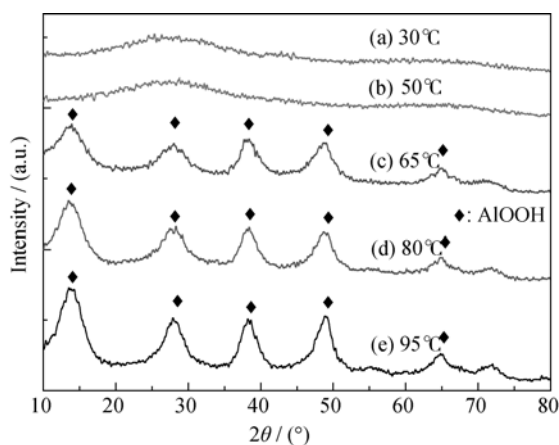


图 5 氧化铝在不同温度水合 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of alumina after hydrated for 1 h at different temperatures

头峰消失, 但并未出现在 80°C 以下水合产物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (拜耳体) 的特征峰<sup>[20]</sup>, 但是在  $2\theta$  为 14°、28°、38°、49° 左右都出现明显的峰, 且出峰角度基本一致, 与  $\text{AlOOH}$  (勃姆体) 的特征峰相吻合. 通过对比发现, 水合温度越高, 衍射峰越尖锐, 峰强度越大, 即形成晶态的完整性越好.

图 6 为 80°C 水合后氧化铝的 TG 和 DTG 曲线. DTG 曲线上存在 2 个失重峰, 第 1 个失重峰在 100°C 左右, 对应物理吸附水的去除; 第 2 个失重峰在 300°C 左右, 对应  $\text{AlOOH}$  逐步失去化学结合水的过程, 转变为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 从 TG 曲线可以看出, 从 100°C 左右样品开始失重, 直到 500°C 左右失重基本结束, 并且在 500~1000°C 范围内都没有出现放热峰, 说明形成的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  没有转变为其它晶型, 稳定性较好. 通过测厚仪测量水合焙烧后氧化铝膜的厚度为 103  $\mu\text{m}$ , 发现膜厚略有增大(未水合为 101  $\mu\text{m}$ ), 表明水合处理不会对膜的厚度产生明显影响.

图 7 为 80°C 水合后剥离出的样品经不同温度焙

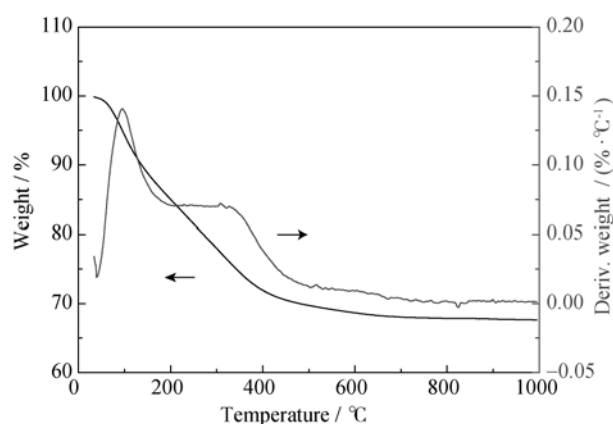


图 6 80°C 水合后氧化铝的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of alumina after hydration at 80°C

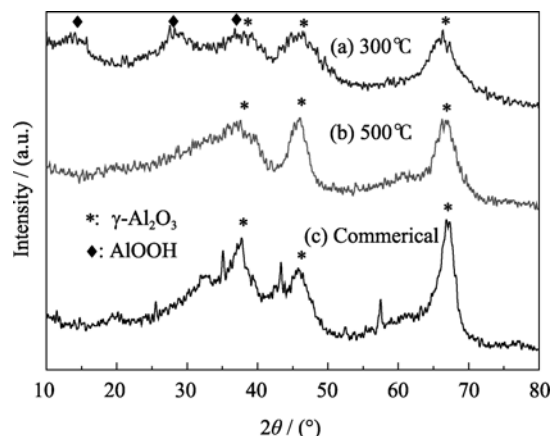


图 7 80°C 水合后经不同温度焙烧 4 h 样品的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of hydrous samples calcined at different temperatures

烧 4 h 后的 XRD 图谱. 从图 7(a)、(b) 看出, 经过焙烧后样品都出现了明显的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰, 说明水合形成的勃姆体失水转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 这与图 6 的结果相一致. 在 300°C 焙烧时, 还存在较弱的勃姆体衍射峰, 说明通过勃姆体没有完全转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 而当焙烧温度达到 500°C 时, 样品中仅出现了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰, 无勃姆体衍射峰的存在, 说明在 500°C 高温下焙烧可以得到纯  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 图 7(b) 与 7(c) 对比发现, 自制的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与商业  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰强度差别不大, 进一步说明制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纯度较高.

综上所述, 通过水合作用能使阳极氧化形成的非晶态氧化铝转化为中间产物  $\text{AlOOH}$  (反应(7)), 使其在较低的温度下焙烧生成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (反应(8)).

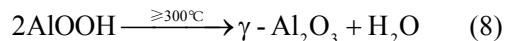
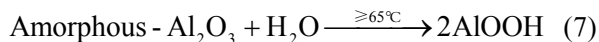


图 8 为不同温度下水合 1 h 并经 500°C 焙烧 4 h 后的 SEM 形貌. 对比图 8(a)~(c) 可以看出, 经过

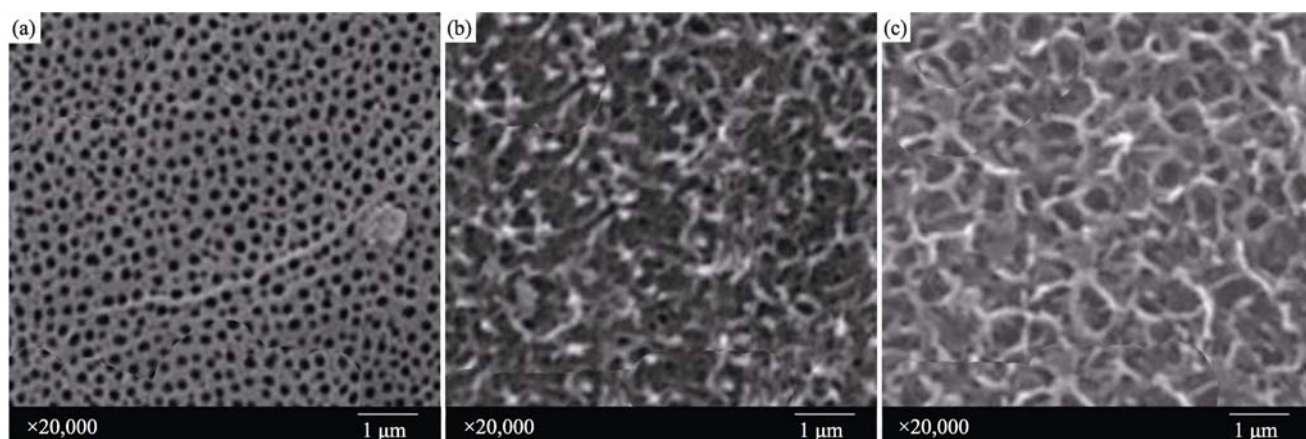


图 8 不同温度下水合 1 h 并经 500℃再焙烧 4 h 后样品表面 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the sample surface after hydration and calcinations

Hydration temperature (a) 30°C; (b) 50°C; (c) 80°C

30℃水合后, 孔道仍是六边形结构, 无太大改变; 50℃水合后六边形孔道表面有絮状物覆盖在表面, 是氧化铝进行了水合反应引起的; 80℃水合后六边形多孔状的阳极氧化铝基本完全消失, 表面明显覆盖着絮状物。

图 9 列出了未水合和水合焙烧后板状催化剂载体的比表面积变化, 从图中可知, 经过 30℃水合 60 min 后载体比表面积比未水合的还要低, 仅为  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 而经过 80℃水合 60 min 后是最大的, 为  $88.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。对比图 9 (b)~(d)、(f)、(h)发现, 水合温度越高, 载体比表面积越大, 这与文献[12]报道结果相符合, 特别是水合温度从 50℃变为 65℃时, 比表面积明显增大, 从  $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$  变为  $71.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结合图 5 和图 7 可知, 氧化铝在 50℃水合增重很小, 仍以非晶态结构存在, 而在 65℃水合后可以生成  $\text{AlOOH}$ , 焙烧失去水分子后转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 载体比表面积大幅度增加是由水合焙烧过程中载体的晶型转变导

致了孔径变化引起的。95℃水合比 80℃水合比表面积略小, 这可能是由于 95℃时铝板表面氧化铝水合速率更快引起的。对比图 9(e)、(f)、(g)发现, 在 80℃水合 60 min 时, 载体的比表面积最优为  $88.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而超过 60 min 后, 其变化不大, 略小于最优的。从图 4 中得出, 水合时间为 60 min 时增重达到饱和, 所以对水合时间来说, 其比表面积存在最大值, 为非晶态氧化铝增重达到饱和且完全转化为  $\text{AlOOH}$  所需的时间。

## 2.4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构稳定性研究

上述研究结果可以说明, 在适宜的水合条件下, 阳极氧化铝板可以在较低的焙烧温度( $\geq 300^\circ\text{C}$ )下成功转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  板状载体, 这为该载体在中温有水蒸汽存在的催化反应体系中的应用提供了可能。为了考察其在有水蒸汽存在的反应气氛中晶型结构是否稳定, 实验测试晶型结构稳定性。

为了对 80℃水合焙烧的氧化铝载体结构稳定

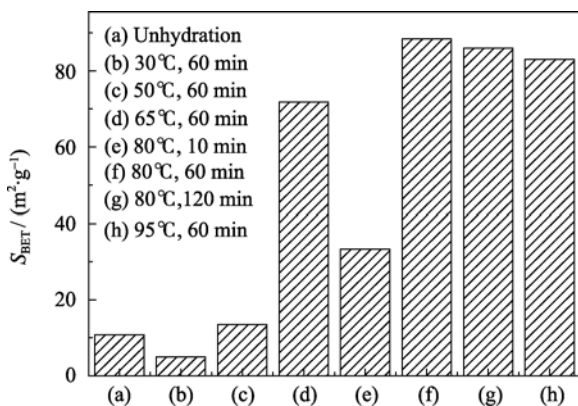


图 9 不同水合条件样品的比表面积变化图

Fig. 9 Variation of the specific surface area with different hydration conditions

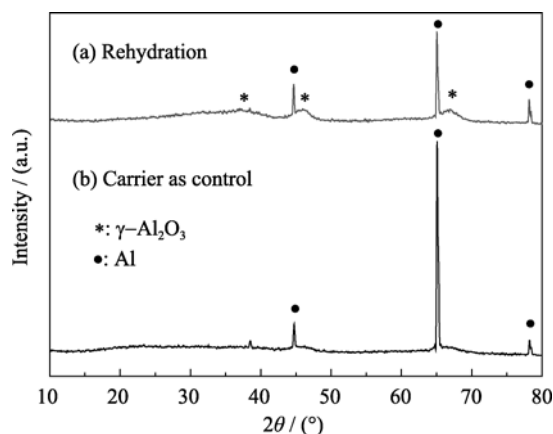


图 10 再水合后 AAO 膜铝板的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of the monoliths after rehydration

性作出评价,在温度为 400℃,水蒸气分压为 50%(余下为 N<sub>2</sub>)的反应管中进行 10 h 再水合,对实验后的氧化铝载体进行 XRD 分析,如图 10(a)所示,在 2θ 为 44°、65°、78°左右出现的峰为铝的基本峰,在 46°和 67°左右出现比较弱的峰为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰,图 10(b)为实验前氧化铝载体的 XRD 图谱,由于氧化铝膜是多孔结构,易被 X 射线穿透,而未出现明显 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰.通过对比发现,经过再水合反应后的板状载体没有发生再水合现象,反而形成更明显的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰,这说明 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 板状催化剂载体的稳定性良好.

### 3 结论

1) 经阳极氧化法生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为非晶态结构,在 700℃ 以下直接焙烧无法得到晶态完整的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2) 阳极氧化铝载体在 65℃ 以上水合能生成 AlOOH,该产物能在 ≥300℃ 的焙烧温度下失水转化为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,最佳水合温度为 80℃,水合时间为 60 min,且与未水合的载体相比,比表面积由 10.8 增加到 88.4 m<sup>2</sup>/g;

3) 经过水合后形成的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 板状催化剂载体的晶型结构稳定性良好,可应用于水蒸汽存在的催化反应体系中.

### 参考文献:

- [1] Nageswara Rao P, Deepak K. Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor. *J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(5): 3384–3396.
- [2] Guettel R, Turek T. Assessment of micro-structured fixed-bed reactors for highly exothermic gas-phase reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**(5): 1644–1654.
- [3] Hwang S M, Kwon J O, Ahn S H, *et al.* Silicon-based micro-reactor for preferential CO oxidation. *Chem. Eng. J.*, 2009, **146**(1): 105–111.
- [4] Germani G, Stefanescu A, Schuurman Y, *et al.* Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62**(18/19/20): 5084–5091.
- [5] Lee S J, Gavrilidis A. Au catalysts supported on anodized aluminium for low-temperature CO oxidation. *Catal. Commun.*, 2002, **3**(9): 425–428.
- [6] Cho S H, Walther N D., Nguyen S B T, *et al.* Anodic aluminium oxide catalytic membranes for asymmetric epoxidation. *Chem. Commun.*, 2005, **41**(42): 5331–5333.
- [7] Zhao H, Jiang Z Q, Bao X H, *et al.* Study of support pore size dependence of silver particle agglomeration by applying ordered porous anodic alumina. *Chin. J. Catal.*, 2006, **27**(5): 381–385.
- [8] Sanz O, Martinez L M, Echave F J, *et al.* Aluminium anodisation for Au-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al monoliths preparation. *Chem. Eng. J.*, 2009, **151**(1/2/3): 324–332.
- [9] Chen C C, Chen J H, Chao C G. Post-treatment method of producing ordered array of anodic aluminum oxide using general purity commercial (99.7%) aluminum. *Appl. Phys.*, 2005, **44**(3): 1529–1533.
- [10] Burgos N, Paulis M, Montes M. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths by anodisation of aluminium as structured catalytic supports. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(6): 1458–1467.
- [11] 应卫勇, 龟山秀雄(YING Wei-Yong, *et al.*). 金属壁与催化层一体化内翅片管状催化剂的研究. 催化学报(Chinese. *J. Catal.*), 1997, **18**(6): 459–462.
- [12] 张立佳, 杨红健, 侯凯湖. 规整填料型加氢脱硫催化剂的制备及性能评价. 化工进展, 2008, **27**(7): 1090–1095.
- [13] 杜长海, 王树江, 杨 骥, 等(DU Chang-Hai, *et al.*). 填料型固体酸的制备及其催化性能. 高等学校化学学报(Chinese J. Chinese Univ.), 2004, **25**(10): 1916–1919.
- [14] 杜长海, 秦永宁, 贺岩峰, 等(DU Chang-Hai, *et al.*). 催化精馏专用填料型固体酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 的研究. 化学物理学报(Chinese J. Chemical Physics), 2003, **16**(6): 504–508.
- [15] Du C H, Qin Y N, He Y F, *et al.* Preparation and characterization of novel solid acid of sulfated anodized aluminium. *J. Mol. Catal.*, 2003, **17**(3): 183–187.
- [16] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术, 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 362–363.
- [17] Vazquez A L, Carrera R, Arce E, *et al.* Preparation of mesoporous alumina films by anodization: effect of pretreatments on the aluminum surface and MTBE catalytic oxidation. *J. Alloys Compd.*, 2009, **483**(1/2): 418–421.
- [18] JIN Fang, LI Zuo-Yi, YAN Jun-Bing, *et al.* effect of anodized aluminum oxide underlayer on the magnetic properties and structure of SmTbCo magnetic films. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(3): 595–598.
- [19] 张李锋, 石 悠, 赵斌元, 等. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的研究进展. 材料导报, 2007, **21**(2): 67–71.
- [20] Barkman F. Anodized Aluminum, ASTM Special Technical Publication, 1965, **388**: 85.