

CuO/Al₂O₃ 微弧氧化复合膜层的制备及催化性能

刘东杰¹, 蒋百灵¹, 刘政¹, 王亚明², 葛延峰¹

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;

2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用电解液修饰法, 利用微弧氧化技术直接在铝基体上制备 CuO/Al₂O₃ 微弧氧化复合膜层, 研究复合膜层表面元素的结合状态以及电参数对复合膜层表面形貌和孔径的影响, 探讨复合膜层对甲基橙溶液的催化降解作用。结果表明: 利用微弧氧化技术可一步制备出 CuO/Al₂O₃ 复合膜层, 且 CuO 晶格氧含量可达 33.7%(质量分数); 随着电压、占空比的增大和频率的减小, 复合膜层表面微孔的孔径增加, 孔数目减少, 粗糙程度增加; 复合膜层在常温常压下催化 10 h 可使甲基橙溶液降解率达到 70%左右。

关键词: 铝基体; 微弧氧化; CuO/Al₂O₃; 催化湿式氧化

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

Preparation and catalysis property of CuO/Al₂O₃ micro-arc oxidation composite coating

LIU Dong-jie¹, JIANG Bai-ling¹, LIU Zheng¹, WANG Ya-ming², GE Yan-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The micro-arc oxidation technology was employed to directly prepare a CuO/Al₂O₃ composite coating film on an aluminium substrate, which was also modified by doping electrolyte. The properties of CuO/Al₂O₃ coating film were investigated focusing on the adhesion of different elements on the coating surface, the effect of electrical parameters on the surface morphologies and the pore diameter, and the catalytic degradation of methyl orange by CuO/Al₂O₃ composite film was also investigated. The results show that micro-arc oxidation technology can be introduced to prepare a CuO/Al₂O₃ composite film. The content of oxygen reaches 33.7% in the CuO lattice. The pore diameter and number of the composite film are seriously influenced by the electrical parameters. With the increase of the voltage and the duty ratio (φ) and the decrease of the frequency, the surface pore diameter and roughness of the composite film increase, while the number of holes decrease. The degradation rate of methyl orange reaches 70% by the catalysis of the CuO/Al₂O₃ composite coating film for 10 h at ordinary temperatures and pressures.

Key words: aluminium substrate; micro-arc oxidation; CuO/Al₂O₃; catalytic wet oxidation

铜系催化剂在废水处理中的应用越来越受到人们的关注, 已有研究表明, 铜氧化物催化剂在催化湿式氧化中的活性明显高于其他过渡金属氧化物的^[1-4]。目前, 湿式催化氧化使用的非贵金属催化剂主要是以

γ -Al₂O₃ 为载体, 以 CuO 为活性物的催化剂, 其制备方法主要有溶胶-凝胶法、浸渍法和共沉淀法等^[5-7]。此类催化剂制备需解决两个技术难点: 1) CuO 与载体间要粘结牢固, 保证金属氧化物在使用中不易从载体

上脱落; 2) 获得较高的催化活性^[8]。氧化铝由于价格便宜且具有耐高温和抗氧化的优点而被应用于催化剂载体^[9]。微弧氧化(Microarc oxidation, MAO)^[10-11]是通过在 Al、Mg、Ti 及其合金表面微弧放电区局部瞬间高温高压烧结作用, 直接将金属基体变成氧化物陶瓷, 该技术具有膜与基体结合牢固的优点。该技术工艺简单、成本低、污染小, 可在不同形状的基体上原位产生均匀的膜层。利用该工艺制备的膜层具有表面粗糙、孔洞数量多、化学稳定性高、与基体结合好和微弧氧化膜层的元素组成受基体合金、电解液成分影响的特点^[12-13], 可以通过改变电解液组成调整膜层的成分与结构, 从而调节膜层的催化性能。

因此, 本文作者采用微弧氧化法直接在铝基体上制备出 Al₂O₃ 膜, 并采用电解液修饰法^[14], 即在微弧氧化过程中, 直接在电解液中添加 Cu(CH₃COO)₂, 使其在 Al₂O₃ 膜层形成过程中进行沉积, 制备 CuO/Al₂O₃ 微弧氧化复合膜层。通过分析复合膜层表面原子的结合状态, 探讨电参数对复合膜层孔径的影响, 并考察其对双氧水氧化甲基橙水溶液的催化性能, 以期过渡金属氧化物催化剂的制备提供新的方法和理论依据。

1 实验

本实验所用试样材料为纯铝板材, 尺寸为 50 mm × 50 mm × 5 mm, 基础电解液选取磷酸盐体系, 主要组成为: 0.658 mol/L Na₃PO₄、0.034 mol/L Na₂B₄O₇、0.006 mol/L Na₂WO₄, 在此基础上加入 0.025 mol/L Cu(CH₃COO)₂ 作为修饰后的电解液, 用去离子水配制; 微弧氧化实验采用自行研制的 MAO75-III型微弧氧化装置, 该装置包括高压电源控制柜、氧化槽、搅拌系统、冷却系统。以不锈钢为阴极, 纯铝试样为阳极, 经 8 min 处理制备氧化膜, 通过循环水冷保持电解液温度为 30~40 °C。实验配制 10 mg/L 甲基橙水溶液为模拟废水, 将其置于烧杯中, 加入所制备的复合膜层与一定量 H₂O₂, 磁力搅拌, 考察溶液中甲基橙降解率^[15]。

采用 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪对所制备的微弧氧化复合膜层表面成分进行分析, 使用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察所得膜层表面形貌。使用 723N 型分光光度计对甲基橙溶液在 460 nm 波长下扫描, 通过其吸光度变化来表示降解率^[15]。

2 结果与讨论

2.1 复合微弧氧化膜层表面元素的结合状态

对所制备的微弧氧化复合膜层进行 EDS 分析结果, 如图 1 所示。从图 1 可知, 微弧氧化复合膜层主要存在 O 元素、Al 元素、少量 P 元素和 Cu 元素, 为了进一步得到复合膜层表面化学元素的结合状态, 借助 X 射线光电子能谱仪对其进行分析, 通过对膜层表面 XPS 分析(见图 2(a))发现, 在结合能约为 528.0、71.0、930.0 和 130.0 eV 附近分别出现了 O、Al、Cu 和 P 4 种元素的特征峰。从图 2(b)可知, Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 均为单峰, 且峰形对称, 结合能分别为 932.4 和 952.0 eV, 峰间距为 19.6 eV, 这与标准 CuO 谱图 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 的峰间距(20.0 eV)相近, 说明 Cu 原子的价态为二价^[16], 进一步证明 Cu 元素参与了微弧氧化膜层的形成过程, 且主要以 CuO 形式存在于膜层表面。

复合膜层表面 O 1s 的峰相对较为复杂, 峰较宽且不对称, 经分峰拟合后如图 2(c)所示, 拟合得到的 XPS 数据列于表 1 中。最大峰值分别为 531.6、532.9 和 535.3 eV 的 3 个峰, 说明样品表面存在 3 种结合态的氧, 其中 531.6 eV 谱峰归属于 Al₂O₃ 表面晶格氧特征峰, 532.9 eV 归属于 CuO 表面晶格氧特征峰, 535.3 eV 则是复合膜层表面化学吸附氧所致。由表 1 中数据可知, 在复合膜层表面, CuO 表面晶格氧含量为 33.7%, Al₂O₃ 表面晶格氧含量为 47.7%, 吸附氧含量为 18.6%。对于非贵金属催化剂, 主要起催化作用的是晶格氧部分^[17]。

2.2 电参数对复合膜层表面形貌和孔径的影响

图 3 所示为在恒压模式下频率为 400 Hz、占空比为 10%条件下选取电压分别 400、450、500 和 550 V 进

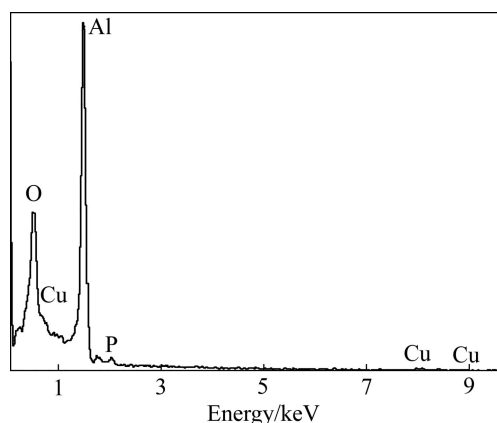


图 1 复合膜层的 EDS 谱

Fig. 1 EDS spectrum of composite coating

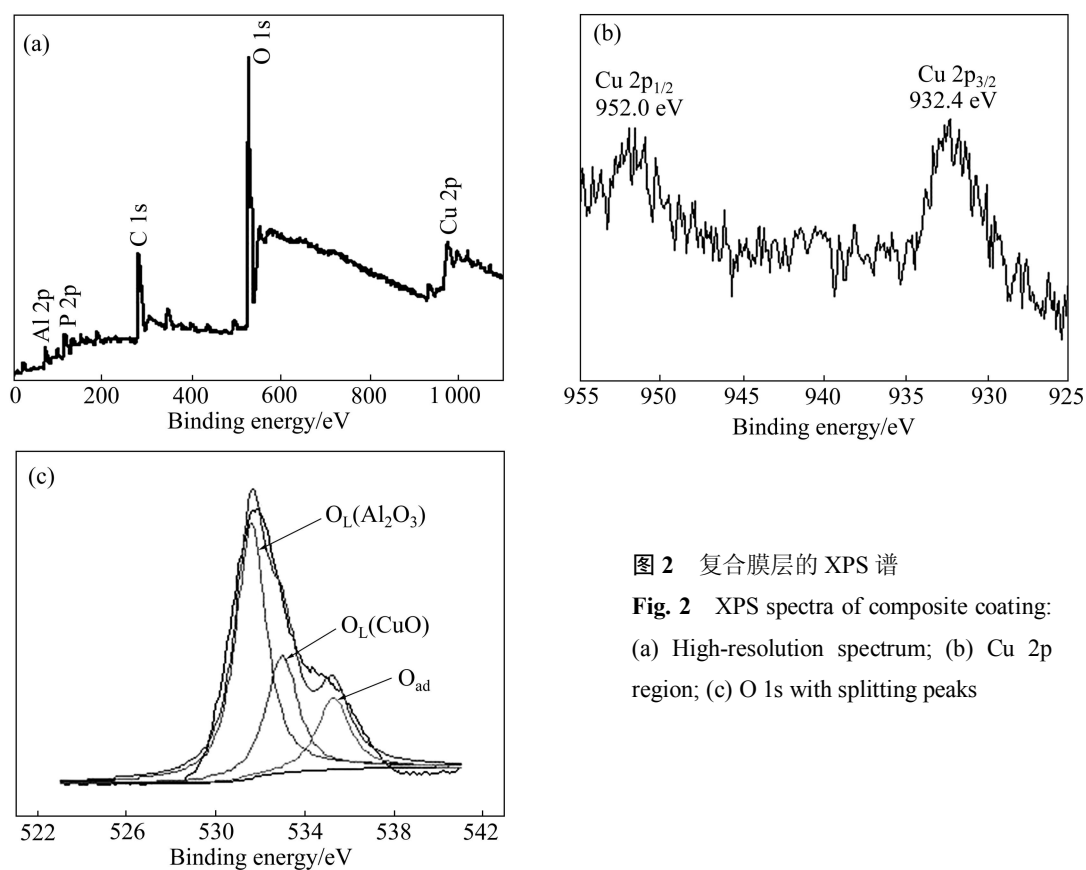


图2 复合膜层的XPS谱

Fig. 2 XPS spectra of composite coating: (a) High-resolution spectrum; (b) Cu 2p region; (c) O 1s with splitting peaks

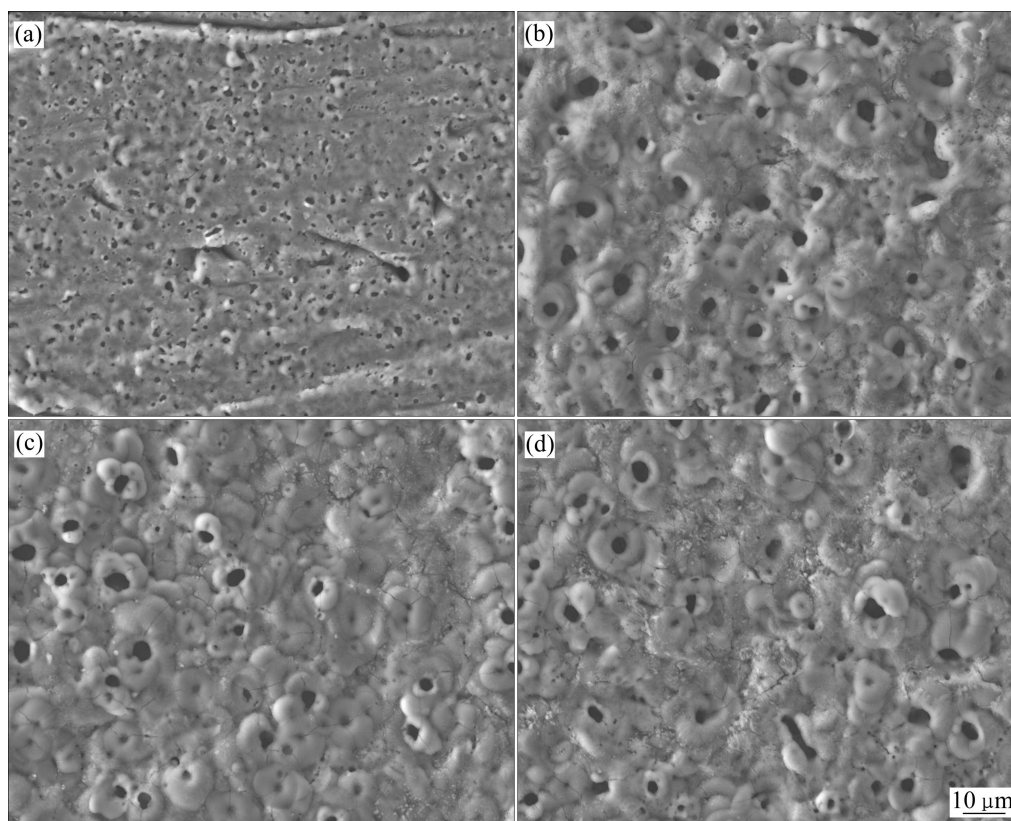


图3 不同电压下所制备复合膜层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of composite coatings prepared under different voltages: (a) 400 V; (b) 450 V; (c) 500 V; (d) 550 V

表 1 复合膜层表面 O 1s 分峰拟合后 XPS 数据

Table 1 XPS data for O 1s with splitting peaks of composite coating

Binding state	Binding energy/eV	Percentage of O _{ad} or O _L /%
O _{ad}	535.3	18.6
O _L (Al ₂ O ₃)	531.6	47.7
O _L (CuO)	532.9	33.7

行微弧氧化试验得到复合膜层的表面形貌。由图 3 可以看出, 电压不同, 复合膜层表面的起伏状态有很大不同, 随着微弧氧化电压的升高, 膜层表面的微孔孔径增加, 孔数目减少, 膜层表面熔融物颗粒变大, 粗糙程度增加。这是因为在微弧氧化过程中, 升高微弧氧化电压, 即提高了电场强度, 从而使微弧氧化反应过程的驱动力增加。能量的增大使得放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径增大, 微区击穿熔融时, 所形成的熔池体积增大, 熔融物随之增多, 喷出后所形成的熔融颗粒也较大。另外, 在膜层相对薄弱区域, 产生连续的放电或多个放电通道合并成一个大通道也使微孔的孔径增大, 因此, 在高电压下形成的微弧氧化膜层微孔孔径较大。

同样, 在电压和占空比分别为 450 V 和 10% 时, 随频率的增加, 微弧氧化膜表面微孔数目增加, 放电微孔孔径减小, 表面相对致密均匀。在电压和频率分别为 450 V 和 400 Hz 时, 随占空比增加, 单脉冲放电能量增大, 微弧氧化膜孔数相对减少, 孔径增大。

2.3 复合膜层催化性能

图 4 所示为常温常压下加入 H₂O₂、H₂O₂ 与 Al₂O₃ 微弧氧化膜层和 H₂O₂ 与 CuO/Al₂O₃ 微弧氧化复合膜层 3 种条件下对甲基橙溶液催化氧化降解率随时间的变化曲线。由图 4 可知, 3 组实验甲基橙溶液的降解率均是随着反应时间的延长而增加, 但是增加的幅度却有很大的差异, 加入 H₂O₂ 与 CuO/Al₂O₃ 微弧氧化复合膜层的甲基橙溶液降解率在 10 h 后可达到 70% 左右; 而只加双氧水的甲基橙溶液在相同的条件下, 经过 10 h 后, 降解率仅仅为 2.8%; 加入 H₂O₂ 与 Al₂O₃ 微弧氧化膜层的甲基橙溶液 10 h 后的降解率为 9.2%, 也高于只加双氧水的甲基橙溶液降解率。这是因为尽管 Al₂O₃ 微弧氧化膜层并不含有催化活性成分, 但是膜层表面是多孔结构, 因此, 为 H₂O₂ 氧化甲基橙提供了更大的比表面积, 提高氧化活性。

图 5 所示为常温常压下不同电参数下制备的复合膜层催化降解率与反应时间的关系。由图 5 可看出,

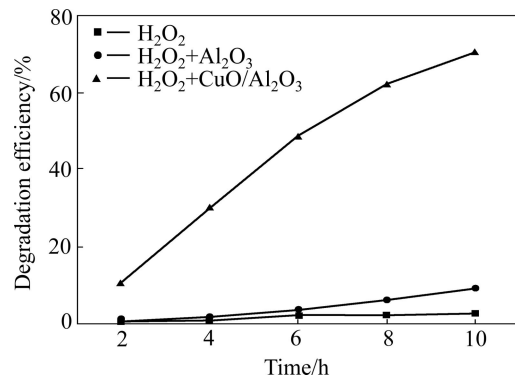


图 4 不同催化体系中甲基橙溶液降解率随时间变化的曲线

Fig. 4 Variation curves of degradation efficiency of MO with reaction time in different catalysts

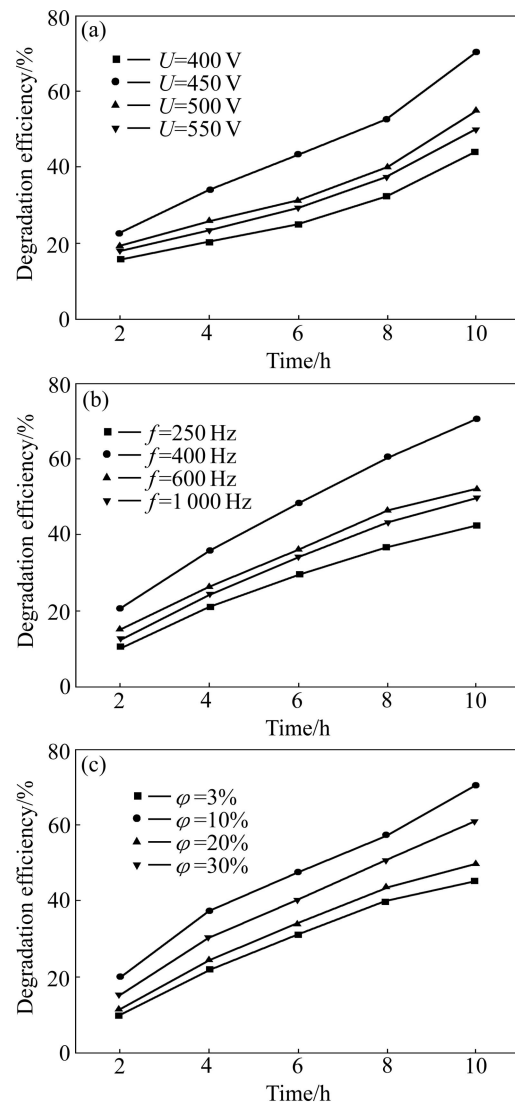


图 5 不同电参数下制备的复合膜层催化降解率与反应时间的关系

Fig. 5 Relationship between degradation efficiency and reaction time of composite coating under different electrical parameters: (a) Voltage; (b) Frequency; (c) Duty ratio

随着时间的延长, 溶液中甲基橙浓度降解率增大, 如图 5(a)所示, 在频率为 400 Hz、占空比为 10%时, 随着电压的增大, 降解率先增大后减小; 电压为 450 V 时, 10 h 后甲基橙浓度降解率为 70.4%, 催化效果最好。同样, 在电压和占空比分别为 450 V 和 10%时, 在催化开始阶段, 随着频率的增大, 降解率先增大后减小, 频率为 400 Hz 时, 其催化效果最好(如图 5(b)所示)。在电压和频率分别为 450 V 和 400 Hz 时, 随着占空比的增大, 甲基橙降解率先增大后减小, 当占空比为 10%时, 降解率最大, 催化效果最好(如图 5(c)所示)。

3 结论

1) 在硅酸盐电解液中添加醋酸铜, 利用微弧氧化法可直接一步在铝基体上制备出 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 微弧氧化复合膜层, 且 CuO 的晶格氧含量可达 33.7%。

2) 电参数对复合膜层表面形貌有很大的影响, 随着电压、占空比的增大和频率的减小, 膜层表面的微孔孔径增加, 孔数目减少, 粗糙程度增加。

3) 复合膜层对甲基橙溶液降解率有很大影响, 加入复合膜层的甲基橙溶液在常温常压下 10 h 后, 甲基橙的降解率可达到 70%左右。在电参数为频率 400 Hz、占空比 10%、电压 450 V 时, 所制备复合膜层催化效果最佳。

REFERENCES

- [1] 毕道毅. 湿式氧化催化剂的研究[J]. 工业催化, 1999(5): 24-30.
BI Dao-yi. Development of a wet air oxidation (WAO) catalyst[J]. Industrial Catalysis, 1999(5): 24-30.
- [2] 李桂菊, 雷岗星, 蔡永凯, 何迎春. CWO 法处理高浓度有机废水中催化剂的研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(11): 11-14.
LI Gui-ju, LEI Gang-xing, CAI Yong-kai, HE Ying-chun. Research progress in the treatment of catalysts in highly concentrated organic wastewater by CWO method[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(11): 11-14.
- [3] 陈莎, 张颖, 曹莹, 王晓伟. 催化湿式氧化法处理有机废水的催化剂研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(3): 119-123.
CHEN Sha, ZHANG Ying, CAO Ying, WANG Xiao-wei. Study on the treatment of catalytic wet air oxidation to organic wastewater[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(3): 119-123.
- [4] 康新婷, 汤惠萍, 张健, 吴贤. 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 442-447.
KANG Xin-ting, TANG Hui-ping, ZHANG Jian, WU Xian. Research progress of noble metal catalysts for purifying vehicle exhaust gas[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(2): 442-447.
- [5] 师江柳, 刘金尧, 朱起明, 张璠, 张继炎. CuO/ZrO_2 超细粒子催化剂的制备和物性结构表征[J]. 催化学报, 1996, 17(4): 277-280.
SHI Jiang-liu, LIU Jin-yao, ZHU Qi-ming, ZHANG Liu, ZHANG Ji-yan. Preparation and characterization of ultrafine particle CuO/ZrO_2 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1996, 17(4): 277-280.
- [6] 张智敏, 郝建刚, 李耀龙. 程序升温脱附法研究超细 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂[J]. 催化学报, 1995, 16(4): 316-319.
ZHANG Zhi-min, HAO Jian-gang, LI Yao-long. Studies of the superfine $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with temperature programmed desorption[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1995, 16(4): 316-319.
- [7] 国海光, 韩文锋, 刘化章, 沈菊李. 铜基甲醇合成催化剂的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31(5): 508-511.
GUO Hai-guang, HAN Wen-feng, LIU Hua-zhang, SHEN Ju-li. Study on copper-based catalysts for methanol synthesis[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2003, 31(5): 508-511.
- [8] LUO H H, CAI Q Z, WEI B K, YU B, HE J, LI D J. Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO_2 -containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1/2): 551-556.
- [9] LUKIYANCHUK I V, TYRINA L M, RUDNEV V S, USTINOV A Y. Catalytic properties of aluminum/nickel-copper-containing oxide film compositions[J]. Kinetics and Catalysis, 2008, 49(3): 461-467.
- [10] 杨巍, 蒋百灵, 时惠英. LY12 铝合金微弧氧化膜层的形成与生长机制[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1949-1954.
YANG Wei, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying. Formation and growth mechanism of microarc oxidation coating on LY12 aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1949-1954.
- [11] 蒋百灵, 刘东杰. 制约微弧氧化技术应用开发的几个科学问题[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2042-2047.
JIANG Bai-ling, LIU Dong-jie. Scientific aspects of restricting development and application of microarc oxidation technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2042-2047.
- [12] 刘亚萍, 段良辉, 马淑仙, 潘俊德, 崔彩娥, 缪强. Al_2O_3 粉末对镁合金微弧氧化陶瓷膜的显微结构及其耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 202-205.
LIU Ya-ping, DUAN Liang-hui, MA Shu-xian, PAN Jun-de, CUI Cai-e, MIAO Qiang. Influence of additions of Al_2O_3 powders in

- electrolytical solution on microstructure and corrosion of ceramic coatings formed on magnesium alloy during micro-arc oxidation[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2007, 27(4): 202–205.
- [13] VASILEVA M S, RUDNEV V S, TYRINA L M, KONDRIKOV N B, BUDINA A N. Composition and catalytic activity of plasma-electrolytic manganese oxide films on titanium modified with silver compounds[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, 78(11): 1859–1863.
- [14] 邵忠财, 李晓丹, 苏会东, 魏宁强, 翟玉春. 微弧氧化+电解液修饰法制备 TiO₂ 薄膜的光催化性能[J]. *金属学报*, 2008, 44(10): 1238–1242.
- SHAO Zhong-cai, LI Xiao-dan, SU Hui-dong, WEI Ning-qiang, ZHAI Yu-chun. Photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by microarc oxidation and doping electrolytes[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(10): 1238–1242.
- [15] 罗平, 徐南平. 铜系催化剂的研制及其在 H₂O₂ 催化氧化中的应用[J]. *水处理技术*, 2006, 32(12): 44–46.
- LUO Ping, XU Na-ping. Preparation of copper series catalyst and its application in H₂O₂ catalytic oxidation[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(12): 44–46.
- [16] 王丹军, 郭莉, 李东升, 付峰, 王文亮, 闫宏涛. CuO 纳米粒子的谱学特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(4): 788–792.
- WANG Dan-jun, GUO Li, LI Dong-sheng, FU Feng, WANG Wen-liang, YAN Hong-tao. Study on spectroscopic properties of CuO nanoparticles[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(4): 788–792.
- [17] 蒋晓原, 周仁贤, 袁骏, 吕光烈, 郑小明. CuO/CeO₂ 催化剂的催化氧化性能及其表征[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(2): 111–115.
- JIANG Xiao-yuan, ZHOU Ren-xian, YUAN Jun, LÜ Guang-lie, ZHENG Xiao-ming. Characterization of catalytic properties of CuO/CeO₂ mixed oxides[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(2): 111–115.

(编辑 李艳红)