

球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备、结构和理化性能研究

刘鹏程 林彦军 徐向宇 David G. Evans 李殿卿*
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 将 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶于稀盐酸合成酸性钛溶胶, 再将其与铝溶胶和六次甲基四胺溶液混合后采用油柱成型法制备了球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物。通过 XRD、低温氮吸附-脱附与 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 等手段对样品进行表征, 结果表明 600 °C 焙烧得到的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 TiO_2 以无定型形式存在; 随 TiO_2 含量的增加, 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积、孔容和平均孔径呈增加趋势; TiO_2 的引入没有对球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的强酸和弱酸中心的强度产生影响, 弱酸中心数量显著增加, 强酸中心数量稍有增加; 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度和压碎强度随 TiO_2 含量的增加而减小, 颗粒直径基本保持不变。

关键词: 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物; 油柱成型法; TiO_2 ; 结构与性能

中图分类号: O649 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)10-1689-06

Preparation, Structure and Physical-chemical Properties of Spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composites

LIU Peng-Cheng LIN Yan-Jun XU Xiang-Yu David G. Evans LI Dian-Qing*
(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: Spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites were prepared by oil-drop method after mixing of titanium sol, aluminium sol and hexamethylenetetramine. The samples were characterized by XRD, low temperature nitrogen adsorption-desorption and $\text{NH}_3\text{-TPD}$. The results show that TiO_2 exists in amorphous phase in $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites; the BET specific surface area, pore volume and average pore diameter of the composite increase with TiO_2 content; the introduction of TiO_2 has little effect on the strength of strong and weak acid centers, however, the amount of weak acid centers is increased greatly and that of strong acid centers is somewhat increased with the introduction of TiO_2 ; the bulk density and crash strength of the spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ are decreased with the amount of TiO_2 introduced while the particle size remains basically unchanged with the TiO_2 addition.

Key words: spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites; oil-drop method; TiO_2 ; structure and property

TiO_2 作为催化剂载体可以与活性组分产生强的相互作用, 因而使催化剂具有活性高、选择性好、抗中毒能力强、低温活性好等特点。但与 Al_2O_3 载体相比, TiO_2 的比表面积较小、酸量较低、热稳定性较差, 对于高温、高压或大分子参与的反应不利, 因此人们一直在尝试制备 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体以克服上述缺点^[1]。Beltran 等^[2]用 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 焙烧后得到 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 pH 值为

2.5 并且有臭氧存在的情况下催化水中的草酸降解, 获得了良好的实验结果。Kaneko 等^[3]以钛酸丁酯和异丙醇铝为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 样品的比表面积高达 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但是平均孔径只有 1 nm。Yoshinaka 等^[4]以 TiCl_4 为原料, 由化学气相沉积法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备了表面涂覆 TiO_2 的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 表面负载钨活性组分后对联苯噻吩及其衍生物的加氢脱硫反应表现出较高

收稿日期: 2007-05-22。收修改稿日期: 2007-09-09。

国家自然科学基金项目(No.20576011)。

*通讯联系人。E-mail: lidq@mail.buct.edu.cn; Tel: 010-64436992

第一作者: 刘鹏程, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化新材料。

活性。以上方法中,在 Al_2O_3 表面上负载 TiO_2 , Al_2O_3 的孔结构决定了 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物的孔结构且 TiO_2 位于孔的表面;溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物载体的孔径较小且对颗粒形态难以控制。考虑到现有的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物载体所体现出的优越性和存在的缺点,制备具有良好外观,孔结构和表面性质更加优良的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物载体是非常有意义的。

油柱成型法是制备球形 Al_2O_3 的重要方法^[56]。首先将铝粉溶解于盐酸或结晶氯化铝溶液中制备铝溶胶,然后在促凝剂的作用下通过液滴分散器在热油柱中成型,再经老化、洗涤、干燥和焙烧得到球形 Al_2O_3 样品。油柱成型法制备的球形 Al_2O_3 不仅颗粒外观和形状具有优势,而且还具有压碎强度高、孔容大、孔径分布范围窄等特点,特别是在铝溶胶中可以方便地加入其它关键元素,制备其它元素在 Al_2O_3 中高度分散的适合不同用途的载体材料,从而发挥最佳的催化效能。

本工作在长期进行油柱成型法制备球形氧化铝研究的基础上,首先由 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和稀盐酸制备酸性钛溶胶并与铝溶胶混合,再与六次甲基四胺溶液混合后采用油柱成型法制备了 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物载体。考察了 TiO_2 含量对样品的晶体结构、孔结构、表面酸性、压碎强度和堆密度的影响,获得了一些有价值的规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用盐酸、六次甲基四胺和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 均为分析纯试剂(北京北化精细化学品有限责任公司);铝粉的平均粒径为 $50\text{ }\mu\text{m}$,纯度大于 99.6%(湖南金天铝业高科技有限公司);合成及洗涤用去离子水的电导率小于 $10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (实验室自制); NH_3 -TPD 实验用 He 气和 NH_3 气的纯度均大于 99.999%(北京海谱气体有限公司)。

1.2 铝溶胶的制备

将 120 g 铝粉加入到 900 g 浓度为 10% 的稀盐酸中,在回流温度下使铝粉溶解,制备外观透明、有丁达尔效应的铝溶胶。

1.3 钛溶胶的制备和促凝剂溶液的配制

分别将 1.23、3.16 和 5.05 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 对应溶解于 5.51、14.13 和 22.58 g 浓度为 1% 的盐酸中制备系列 TiO_2 含量不同的酸性钛溶胶。将六次甲基四胺溶于

去离子水中,配制浓度为 40% 的六次甲基四胺溶液。

1.4 油柱成型法制备 TiO_2 - Al_2O_3

将上述酸性钛溶胶分别与 100 g 铝溶胶在低温下混合,再分别向混合溶胶中对应加入 34.9、43.5 和 52.1 g 六次甲基四胺溶液,用分散滴头滴入热油柱中成型。分离出成型的凝胶小球,在高温高压下老化使其中的六次甲基四胺完全分解。对老化后的小球样品进行洗涤,120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 得到含 TiO_2 含量分别为 2%、5% 和 8% 的 TiO_2 - Al_2O_3 样品。将 29.2 g 六次甲基四胺溶液与 100 g 铝溶胶在低温下混合均匀,用同样的方法制备不含 TiO_2 的球形 Al_2O_3 对比样品。

1.5 分析与表征

采用岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波片滤波, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 扫描速度为 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 角度范围为 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$) 测试样品的晶体结构。由 Quantachrome Autosorb-1 型比表面-孔径分布仪测定样品的比表面积、孔容及孔径分布(N_2 为吸附质,吹扫气为 He ,测定前样品在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气 2 h)。使用 QCY-602 型催化剂强度测定仪测定样品的抗压强度。测定 20 个颗粒的数值后取平均值。称取一定质量(m)的样品置于量筒中,通过振动使样品在量筒中堆砌均匀,测定堆积体积(V)后,根据公式 $\rho=m/V$ 计算堆积密度。采用 NH_3 -TPD 法,在 TP-5000 型多用吸附仪上测定样品的表面酸性。以 He 气为载气,以 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速,10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 并吹扫 60 min,然后降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 60 min,以 NH_3 为碱性吸附介质吸附 30 min。仍以 He 气为载气控制升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,恒温吹扫 60 min 至基线平稳,最后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 进行脱附。以 $5\text{ }\mu\text{L NH}_3$ 气对应的峰面积作标定,以样品的峰面积计算样品的酸量。球形 TiO_2 - Al_2O_3 样品的外观形貌由 Sony $\alpha 100$ 型高分辨数码相机摄取。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

油柱成型法制备的不同 TiO_2 含量并经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧得到的 TiO_2 - Al_2O_3 样品的 XRD 图如图 1 所示,图中还给出了球形 Al_2O_3 样品的结果。可以看出,四条曲线的峰形相似,对应于(311)、(222)、(400)和(440)晶面的衍射峰分别出现在 $2\theta=37.40^{\circ}$ 、 39.42° 、 45.92° 和 66.64° 处,其晶面间距 $d_{(311)}$ 、 $d_{(222)}$ 、 $d_{(400)}$ 和 $d_{(440)}$ 分别

为 0.240、0.228、0.197 和 0.140 nm,与文献报道的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体衍射峰位置相一致^[7-9]。通常,当焙烧温度在 600 °C 左右时, TiO_2 以锐钛矿形式存在^[3],而各 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品经 600 °C 焙烧后, XRD 谱图中均未发现 TiO_2 以及其与 Al_2O_3 反应产物的衍射峰,这是由于 TiO_2 的含量较小,不能明确显示其晶体结构。 TiO_2 的引入对 Al_2O_3 晶体结构没有造成影响,与文献^[10,11]报道的结果相同。

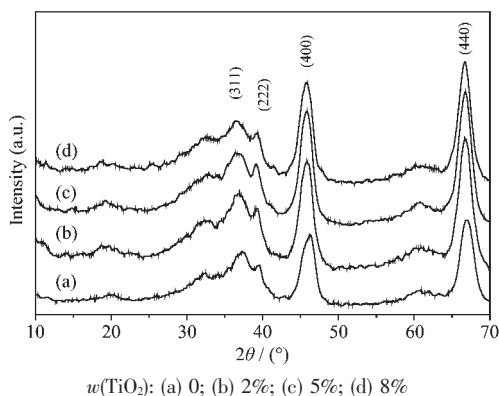


图 1 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.2 TiO_2 含量对 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔结构的影响

不同 TiO_2 含量的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的低温

氮吸附-脱附等温线如图 2 所示。从图中可以看出,4 个样品的等温线形状相似,均为典型的 IV 型吸附等温线^[12]。图中可观察到明显的滞后环,说明样品均具有丰富的孔道结构。从形状来看,这 4 个吸附回线均属于 A 型,表明样品中的孔道为两端开口的管状毛细孔。这是由于成型后的凝胶球在老化时,球内的六次甲基四胺逐渐分解,产生的气体逸出时在小球内部形成了大量孔道;另外,用去离子水洗涤老化后的样品颗粒时,颗粒内的 NH_4Cl 被清除,留下了大量空穴;此外,在对样品进行干燥和焙烧时,颗粒内的水以水蒸气形式逸出,与上述过程共同形成了氧化铝的孔道结构。

不同 TiO_2 含量的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的孔结构参数见表 1。可以看出,添加 Ti 组分后,随 TiO_2 含量的增加球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的比表面积、孔容和平均孔径呈增加趋势。当 TiO_2 含量为 8% 时,样品的比表面积、孔容和平均孔径分别为 $217 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.11 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 23.4 nm ,分别比未添加 TiO_2 的氧化铝提高了 24.7%、30.6% 和 20.0%。

图 3 是不同 TiO_2 含量的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的孔径分布曲线,从图中可以看出,添加了 TiO_2 后样品的孔径和孔径分布发生了明显变化。球形

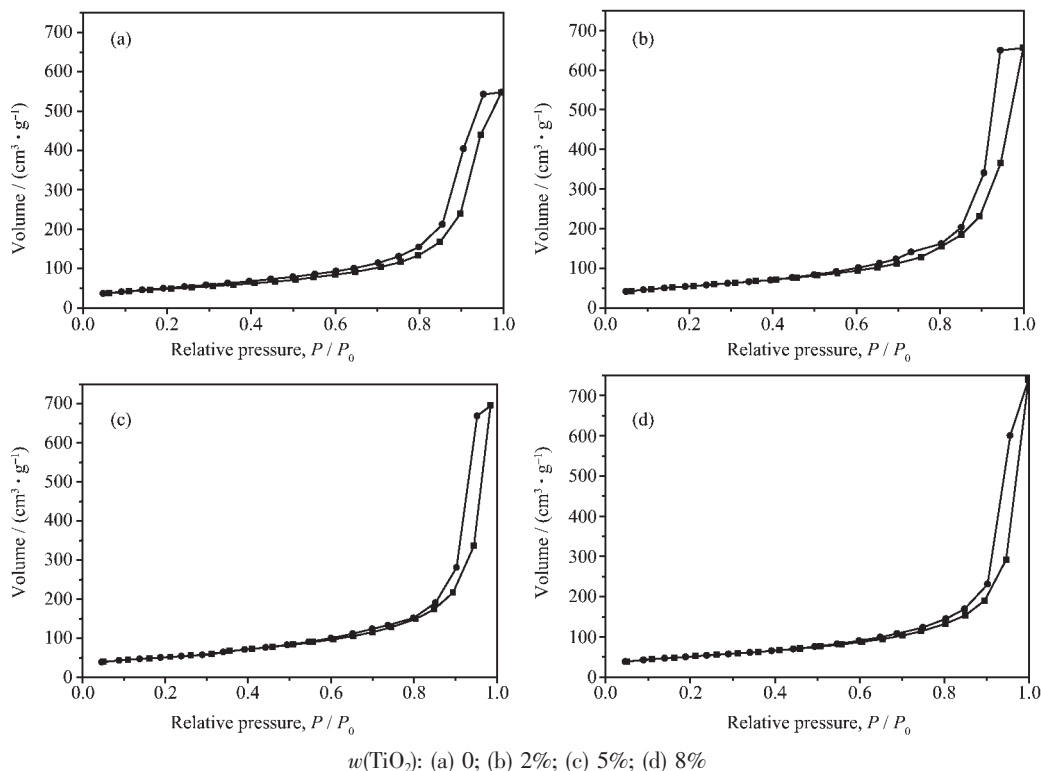


图 2 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的低温 N_2 吸附-脱附等温线

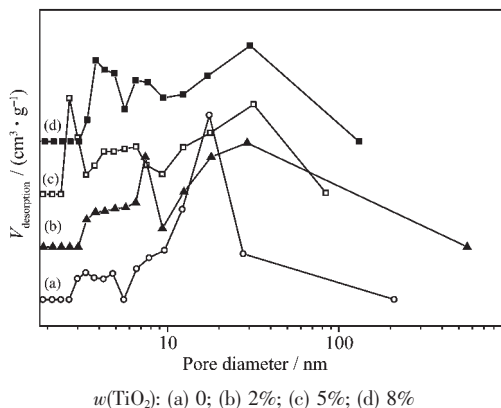
Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 1 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔结构参数Table 1 Porous structure of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sample	$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm
(a)	174	0.85	19.5
(b)	196	1.02	20.7
(c)	201	1.08	22.7
(d)	217	1.11	23.4

S : specific surface area; V_{pore} : pore volume; d : average pore diameter (determined using BJH analysis). $w(\text{TiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%.

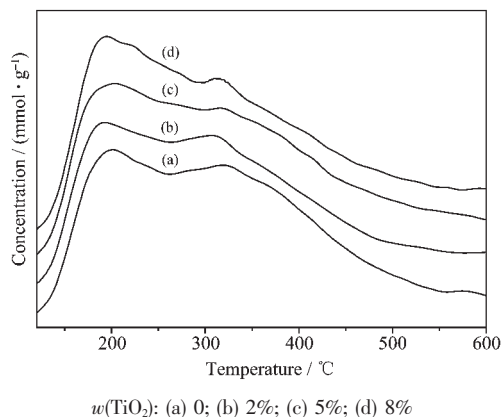
Al_2O_3 的最可几孔径为 19.0 nm, 且孔径主要集中在 10.0~30.0 nm 之间, 属于中孔且分布较窄。随着样品中 TiO_2 含量的增加, 孔径为 1.5~9.0 nm 的较小孔的比例呈增加趋势, 最可几孔径增加并移至 30.0 nm 左右。

图 3 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔径分布曲线Fig.3 Pore size distribution curves of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.3 TiO_2 含量对球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸性的影响

不同 TiO_2 含量的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 NH_3 -TPD 曲线如图 4 所示, 具体数据列于表 2 中。从图 4

和表 2 可以看出, 各样品均在 200 和 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现 2 个脱附峰, 说明这 4 个样品均存在 2 种酸中心, 其中低温脱附峰对应于弱酸中心, 高温脱附峰对应于强酸中心。各样品的 2 个脱附峰峰顶温度无明显变化, 说明 TiO_2 的加入对强酸及弱酸中心的酸强度未产生显著影响。随 TiO_2 含量的增加, 对应于弱酸中心的在低温下出现的脱附峰面积明显增加, 弱酸数量增加; 对应于强酸中心的在较高温度下出现的脱附峰面积稍有增加, 强酸数量增加不明显。Tanabe 等^[3]认为, 2 种氧化物生成 M1-O-M2 键时, 由于局部电荷不平衡会产生新的酸中心, 其中 M1 是本体金属离子, M2 是掺杂或混合金属离子。 TiO_2 的引入生成了一定数量的 Al-O-Ti 键, 从而使 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比 Al_2O_3 产生一定量的额外酸中心。另外, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品比表面随 TiO_2 含量的增加而增大, 提高了表面酸性中心数量, 增强了对 NH_3 吸附能力, 导致了 NH_3 脱附峰面积的增大。

图 4 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD 曲线Fig.4 NH_3 -TPD curves of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表 2 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸中心及酸强度分析Table 2 Analysis of acid sites on spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sample	$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$T_w / ^{\circ}\text{C}$	$T_s / ^{\circ}\text{C}$	$Q_t / (\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_w / (\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_s / (\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1})$
(a)	174	202	319	0.335	0.133	0.202
(b)	196	198	317	0.341	0.131	0.210
(c)	201	203	320	0.358	0.149	0.209
(d)	217	201	319	0.374	0.162	0.212

S : Specific surface area; T_w : Peak temperature of weak acid; T_s : Peak temperature strong acid; Q_t : Quantity of total acid; Q_w : Quantity of weak acid; Q_s : Quantity of strong acid. $w(\text{TiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%.

2.4 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度、压碎强度和外观形貌

TiO_2 含量对 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆积密度和机械强度

也有一定的影响, 结果如图 5 所示。堆密度和压碎强度随 TiO_2 含量的增加而降低。堆密度降低原因一方面是在制备钛铝混合溶胶时, 由于需要调节适合

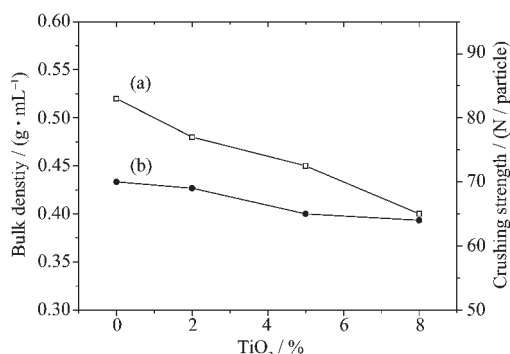
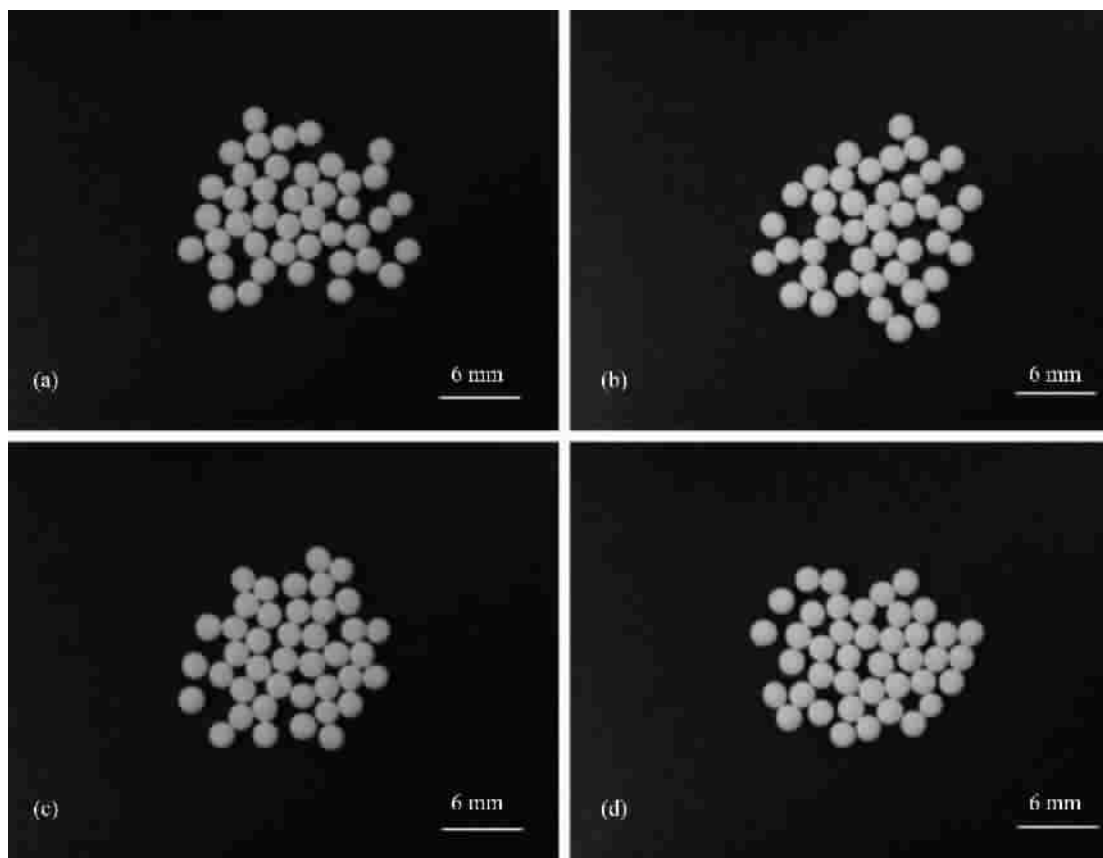


图 5 TiO_2 含量对球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度(a)和压碎强度(b)的影响

Fig.5 Effect of TiO_2 content on bulk density (a) and crushing strength (b) of spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

的 pH 值, 加入了额外的六次甲基四胺溶液, 在老化、洗涤和干燥过程中产生了较多的孔。另一方面, 形成的 Al-O-Ti 键抑制了球形颗粒在干燥和焙烧过程中的收缩, 从而使堆密度降低。 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堆密度的减小, 使其孔壁变薄, 压碎强度随之降低。

图 6 是不同 TiO_2 含量的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的高分辨数码相机拍摄的外观形貌图。从图中可以看出, 样品具有良好的球形外观, 大小均匀, 表面光滑。球形 Al_2O_3 和 TiO_2 含量分别为 2%、5% 和 8% 的球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的颗粒直径基本保持在 2.0 mm 左右。



$w(\text{TiO}_2)$: (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%

图 6 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高分辨数码相机外观形貌照片

Fig.6 High resolution digital camera pictures spherical $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结 论

将 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶于稀盐酸得到了酸性钛溶胶, 与铝溶胶和六次甲基四胺溶液混合后采用油柱成型法制备了 TiO_2 含量分别为 2%、5% 和 8% 的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球形颗粒。经 600 °C 焙烧后各样品的 XRD 图与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相类似, 没有出现 TiO_2 晶体的特征衍射

峰。随着 TiO_2 含量的提高, 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积、孔容和平均孔径呈增加趋势。 TiO_2 的引入没有对球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的强酸和弱酸中心的强度产生影响, 弱酸中心数量增加显著, 强酸中心数量稍有增加。当 TiO_2 含量增加时, 球形 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的堆密度和压碎强度减小, 颗粒直径基本保持不变。

参考文献:

- [1] Murali D G, Srinivas B N, Rana M S, et al. *Catal. Today*, **2003**,**86**(1~4):45~60
- [2] Beltran F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. *Appl. Catal. B*, **2004**,**47**(2):101~109
- [3] Kaneko E Y, Pulcinelli S H, Teixeira V, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**,**235**(1~2):71~78
- [4] Yoshinaka S, Segawa K. *Catal. Today*, **1998**,**45**(1~4):293~298
- [5] Mitsche R T. *Manufacture of Spherical Alumina Particles*. USP 3943070, **1974**.
- [6] Michalko E. *Method of Preparing Spheroidal Alumina Particles*. USP 4250058, **1981**.
- [7] Dan E, Magalie R, Karine E, et al. *Colloids Surf. A*, **2003**,**220**(1):223~233
- [8] Burtin P, Brunelle J P, Sovestelle M, et al. *Appl. Catal.*, **1987**,**34**(1):239~254
- [9] Schaper H, Doesburg E B M, Reijan L L V. *Appl. Catal.*, **1984**,**9**(1):129~132
- [10] Gutierrez-Alejandre A, Gonzalez-Gruz M, Trombetta M, et al. *Micro. & Meso. Mater.*, **1998**,**23**(5~6):265~275
- [11] Vargas A, Montoya J A, Maldonado C, et al. *Micro. & Meso. Mater.*, **2004**,**74**(1~3):1~10
- [12] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed. New York: Academic Press, **1982**.41
- [13] Tanabe K, Sumiyoshi T, Shibata K. *Bul. Chem. Soc. Japan*, **1974**,**47**(5):1064~1066