文章编号: 1001-3555(2007)05-0417-06

纳米 γ-Al_2O_3/TiO_2 复合载体的制备及表征

李 哲, 权燕红, 常 瑜, 许 丽, 黄 伟[1)], 谢克昌
(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用了共溶胶-凝胶法和混凝胶法分别制备了不同 Ti 含量的纳米 γ-Al_2O_3/TiO_2 样品. 并应用 XRD、BET 和 TEM 技术分别对其进行了表征. 结果表明, 所制备的 γ-Al_2O_3/TiO_2 样品平均粒径均小于 15 nm, 氧化铝以 γ-Al_2O_3 的形式存在, TiO_2 以锐钛矿形式存在. 当 TiO_2 含量小于 20% 时, 复合载体仅有 γ-Al_2O_3 的晶体结构存在, TiO_2 呈高度分散状态; 当 TiO_2 的含量高于 75% 时, 主要表现出锐钛矿晶体结构. BET 结果说明, 当 TiO_2 含量低于 50% 时, 复合载体的比表面积明显高于单独的 Al_2O_3 和 TiO_2, 而且随着 TiO_2 含量的增加, 比表面有增大趋势. 当 TiO_2 含量大于 50% 时, 载体的比表面积随二氧化钛含量的升高急剧下降. 复合载体 γ-Al_2O_3-TiO_2 表现为具有完好发达中孔的特征. 负载 Pd 后催化剂的活性结果表明, 95% TiO_2 含量的 Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2(0.95) 样品对乙醇和乙醛的催化氧化表现出优异的催化活性, 其转化率明显高于单一的 Al_2O_3 或 TiO_2 为载体的催化剂.

关 键 词: 共溶胶-凝胶法; 混凝胶法; γ-Al_2O_3/TiO_2; 复合载体
中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

醇类汽车尾气净化催化剂, 除一般性能外还应具备优良的低温活性、选择性、耐高温性、以及同时对多种污染物具有催化活性[1]. 由于 γ-Al_2O_3 具有较大的比表面和孔容, 是良好的酸性载体, 而 TiO_2 具有催化剂-载体强相互作用, 较强的酸度, 同时具有 B 酸和 L 酸两种酸位, 但其比表面积小, 为了获得理想的催化剂体系, 将 TiO_2 和 γ-Al_2O_3 混合作为载体使用, 可发挥各自的优势[2,3], 从而改变催化剂的反应性能. 另外, 由于纳米材料具有粒径小, 表面原子所占比例大, 吸附力强, 表面反应活性高等优点, 因此, 纳米级的 γ-Al_2O_3/TiO_2 载体催化剂在醇类汽车尾气净化应用中将会显示出更加优越的催化性能.

不同制备方法对 Al_2O_3/TiO_2 的表面结构和性质有很大的影响. 杨松青[4]等利用共沉淀法制备了 8% Al_2O_3-TiO_2 超细复合粉体, 研究了工艺条件对粒径等的影响, 以及晶粒的成因及转化机理. 但是, 由于沉淀反应以不均匀分布共沉方式进行, 使得合成粒子的结晶状态差, 结构不完整. 朱永法[5]等采用混胶法制得的 Al_2O_3-TiO_2 样品具有高比表面、高机械强度以及优良的孔结构; S. Sivakumar[6]采用溶胶凝胶法制备了大于 50% 的高含量二氧化钛的复合载体, 结果表明钛摩尔含量占 60% 的复合载体 Al_2O_3/TiO_2 比表面积比纯 TiO_2 高 80%, 且孔分布范围窄. 为了得到良好的醇类汽车排气净化催化剂, 本文采用共溶胶-凝胶法和混凝胶法分别制备不同 TiO_2 含量的纳米 -Al_2O_3/TiO_2 复合载体. 利用 XRD、BET 和 SEM 技术考察了复合载体的结构和性质. 用浸渍法将以上样品负载 1% 的 Pd, 并对乙醇、乙醛的催化氧化活性进行了研究.

1 实验部分

1.1 复合载体的制备

1.1.1 混胶法制备高 TiO_2 比例复合载体 取 10 mL 钛酸四丁酯, 慢慢滴入占总醇量 2/3 的 20 mL 无水乙醇中, C_2H_5OH / $C_{16}H_{16}O_4Ti$ (v/v) 为 3∶1, 强烈搅拌, 加 1 mL 醋酸作抑制剂, 且 CH_3COOH/$C_{16}H_{16}O_4Ti$ (v/v) 为 1∶10, 记为 A 溶液. 取与钛酸丁酯摩尔比为 1∶3 的水, 与 10 mL 无水乙醇混和, 再滴入一定量的稀硝酸调节 pH 值为 3.0, 记为 B 溶液. 在 30 ℃ 温度下把 B 溶液逐滴加入到强烈搅拌的 A 溶液中, 充分反应后得到透明的钛溶胶.

取 10.2125 g 异丙醇铝, 溶解在 50 mL 的异丙醇中, 记为 C 溶液. 把 0.1 g 聚乙二醇 4 000 溶解到

收稿日期: 2006-09-19; **修回日期:** 2006-12-21.
基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划), 项目编号(2005CB221204), 山西省归国留学人员项目(2005-16).
作者简介: 李 哲, 男, 生于 1957 年, 博士, 教授.
1) 通讯联系人, E-mail: huangwei@tyut.edu.cn.

100 mL 的蒸馏水中，记为溶液 D. 将溶液 D 加热到 85 ℃，在强烈搅拌下，将 C 溶液慢慢倒入 D 溶液中，完全反应 1 h 后，加入 0.5 mL 的 1.4 mol/L HNO_3进行解胶，继续反应 1 h，并在 85 ℃回流 12 h，得到透明的铝溶胶.

将上述制备的钛溶胶，分别与不同量的铝溶胶相混合，形成凝胶，在 50 ℃真空干燥箱内干燥 12 h，然后在100 ℃烘箱内干燥12 h，马弗炉内500 ℃焙烧 5 h，制备出 TiO_2 含量分别为 50%，75%，95%的 TiO_2-Al_2O_3复合载体.

1.1.2 共溶胶-凝胶法制备复合载体　采用共溶胶凝胶法，与制备氧化铝载体的方法基本相同，只是分别把不同量的钛酸丁酯也滴加到异丙醇溶液中，并用冰醋酸调解溶液 PH 为 3 ~4，得到的溶胶成凝胶后，再经过与上述相同的干燥、焙烧等处理，制备出 TiO_2 含量为 5%，10%，15%，20%，25%的 Al_2O_3-TiO_2复合载体.

1.2 样品的表征

X-射线衍射(XRD)分析在 D/max2500 粉末型 X-射线衍射仪(日本理学 Rigaku)上进行，使用 CuKα 射线(λ =0.154056 nm)，石墨单色器，管电压40kV，管电流100 mA，扫描速率为8°/min，步长0.01°，扫描范围 10° ~75°，闪烁计数器纪录强度；使用 JEOL(日本电子) JSM-35C 扫描电子显微镜(SEM)对催化剂形貌进行测试；采用意大利 SORPTOMATIC 1990 自动物理吸附仪测定样品的比表面及孔性质，样品在 300 ℃和低于 6.67×10^{-2} Pa 真空度下脱气 3 h，然后在液氮温度(77 K)下测定吸附量随 P/P_0的变化. 比表面积采用 BET 模型计算，孔径分布采用 BJH 独立圆筒模型计算.

1.3 催化剂的活性评价

采用内径为 6 mm 的连续流动微型石英反应器，催化剂装量为 0.25 g(粒径 0.450 ~ 0.280 mm)，反应气组成为：O_2 5%、乙醇 0.3% ~0.5%、或乙醛0.3% ~0.5%，氮气为平衡气，各组分流量由质量流量计控制，总流量为100 mL/min，空速为 24 000 h^{-1}，反应产物用 GC-122 型色谱仪进行在线分析，氢火焰(FID)检测.

2 结果与讨论

2.1 载体的晶相

不同 TiO_2含量的 γ-Al_2O_3/TiO_2复合载体在 500 ℃焙烧后的 XRD 结果如图 1 所示，其中 TiO_2含量为质量百分数. 从图1可以看出，氧化铝的物相为

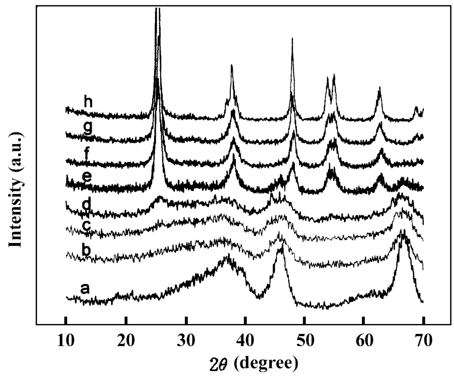

图 1 不同 TiO_2 含量的 γ-Al_2O_3/TiO_2 复合载体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of γ-Al_2O_3/TiO_2 samples with different TiO_2 contents: 0 (a), 15% (b), 20% (c), 25% (d), 50% (e), 75% (f), 95% (g), 100% (h)

γ-Al_2O_3，其特征峰 2 θ 角对应于 37.4°、46.3°和 67.3°. 0% ~25% 的 4 种低钛含量样品的 XRD 结果说明，当 TiO_2含量低于 15%时，TiO_2-Al_2O_3复合载体均保持了 γ-Al_2O_3的晶体结构，没有 TiO_2的特征峰出现. 即使二氧化钛的含量达到 15%时，经 500 ℃焙烧后，仍未出现明显的 TiO_2晶相峰，这可能是因为在 Al 未形成拟薄水铝石结构前加入钛酸丁酯，二者在同一体系中形成胶体，Ti、Al 达到了分子水平上的混合，整个体相趋于均匀分散. 由于 TiO_2含量较低，其呈高分散状态，即使相转变温度提高，TiO_2颗粒的迁移也不足以达到形成相应的晶体形式.[7] 当二氧化钛含量增加到20%时，发现有微弱的锐钛矿型二氧化钛特征峰(25.34°)出现，说明此时二氧化钛在 γ-Al_2O_3表面开始富集. 从图 1 还可以看出，随着二氧化钛含量的提高，γ-Al_2O_3的特征峰的强度逐渐减弱，这是由于钛和铝的相互作用所致. 当 TiO_2含量为50%时，主要表现为 TiO_2的晶体结构，其特征峰分别为：25.3 °，37.8°，48.5 °和54.44°，分别为锐钛矿型二氧化钛的(101)，(004)，(200)，(105)面的衍射峰，并趋向于表面富集，这与文献[3]中的结果一致. 二氧化钛含量大于50%的4 个样品也均保持了锐钛矿型二氧化钛的晶体结构，随着 TiO_2含量的增加，其衍射峰强度逐渐增加，当二氧化钛含量为75%时，仅有很微弱的 γ-Al_2O_3峰(46.3°和 67.3°)存在. 当二氧化钛

含量大于 75% 时，已观察不到 γ-Al_2O_3 峰存在，这可能是由于 γ-Al_2O_3 呈高度分散状态所致.

根据半高宽化法（HFMW）[8] 分别计算了不同 TiO_2 含量的新鲜 γ-Al_2O_3/TiO_2 样品的平均粒径（见表 1），由表 1 中数据可知，γ-Al_2O_3 和 TiO_2 的平均粒径分别为 15.1 nm 和 8.7 nm，而 γ-Al_2O_3/TiO_2 样品的平均粒径大多小于 10 nm，只有 TiO_2 含量为 95% 样品的平均粒径为 13.3 nm．当二氧化钛含量小于 25% 时，平均粒径均小于 TiO_2 和 γ-Al_2O_3 的粒径，且随着随着 TiO_2 含量的增加，其粒子半径由 8.5 nm（5% TiO_2）逐渐减小到 6.1 nm（25% TiO_2）. 当 TiO_2 含量超过 25% 时，其平均粒径又随着钛含量的增加而逐渐增大.

表 1 不同钛含量的 γ-Al_2O_3/TiO_2（x）样品的比表面、孔体积及平均粒径结果

Table 1 Textural properties of γ-Al_2O_3/TiO_2（x）samples with different TiO_2 contents

Samples	R（nm）	S_{BET}（$m^2 \cdot g^{-1}$）	V（$cm^3 \cdot g^{-1}$）
γ-Al_2O_3	15.1	151	0.251
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.05）	8.5	203	0.283
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.10）	7.27	172	0.232
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.15）	6.5	210	0.273
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.20）	6.53	237	0.304
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.25）	6.1	248	0.301
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.50）	6.74	178	0.367
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.75）	7.54	136	0.345
γ-Al_2O_3/TiO_2（0.95）	13.3	70	0.145
TiO_2（A）	8.7	7.5	0.018

2.2 复合载体的比表面和孔结构

对 γ-Al_2O_3/TiO_2（x）样品进行了 N_2 吸脱附实验，所得比表面积及孔容数据如表 1 所示．从表中可以看出，当 TiO_2 含量小于 25% 时，复合载体的比表面积要比 TiO_2 和 γ-Al_2O_3 的都大，而且随着二氧化钛含量的增加，复合载体的比表面积有增加的趋势，但是，当二氧化钛含量为 10% 时，其比表面积有所降低，这与文献[8]报道的结果相一致．也有文献报道，当二氧化钛含量低于 20% 时，复合载体的比表面积随二氧化钛含量的增加而增大[10~12]，这可能是由于在制备溶胶过程中醋酸参与形成的聚合凝胶结构的分解所造成的[11]．当二氧化钛的含量大于 25% 时，复合载体的比表面积随二氧化钛含量的升高急剧降低，这主要是由于二氧化钛较小的比表面积所致，纯 TiO_2 的表面积仅为 7.5 $m^2 \cdot g^{-1}$. 这与利用 XRD 半高宽化法（HFMW）得到的复合载体的平均粒径具有相反的变化规律.

各种载体的氮气吸附等温线变化曲线及孔分布曲线，如图 2 和图 3 所示．从图 2 中可以看出，在

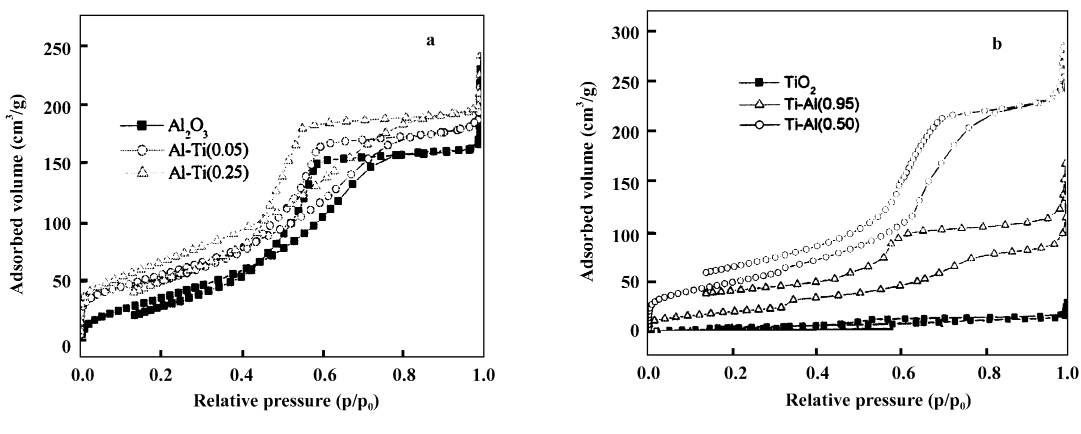

图 2 复合载体 Al_2O_3-TiO_2 的氮气吸脱附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Al_2O_3-TiO_2 samples

复合载体中氮气吸附脱附曲线均符合，BDDT（Brunauer, Deming, Deming and Teller）[13] 模型，并

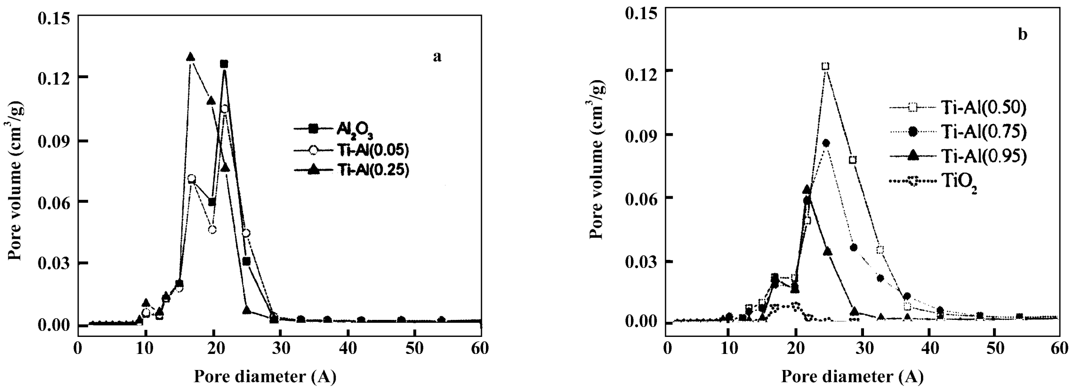

图3 复合载体 Al_2O_3-TiO_2的孔分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution of Al_2O_3-TiO_2 samples

且其孔分布类型皆属于Ⅳ型，表现为具有完好发达中孔的特征，其脱附线滞后环皆属于 A 类，孔结构为两端开放的管状毛细孔[14]. 二氧化钛对氮气如此低吸附量的原因在于其活化程度很低，孔容积很小，因此基本上可看作是非孔表面，这与文献[15]相符. 从图 3 还可以看出当二氧化钛含量低于 25%时，随其含量的增加，孔径有变窄的趋势，孔径分布在1.0 nm~3.0 nm. 而在二氧化钛含量高于50%的样品中，随着 TiO_2 含量的增大，孔容积迅速下降，孔径分布也随之变窄.

2.3 载体的形貌

XRD 数据表明，当二氧化钛含量较低时，其在氧化铝表面是高度分散的，而铝含量较低时，则铝组分高度分散在二氧化钛的表面. 为此，利用扫描电子显微镜技术，观察了 5% 和 95% 二氧化钛含量的复合载体样品的表面形貌，结果如图 4 所示. 从

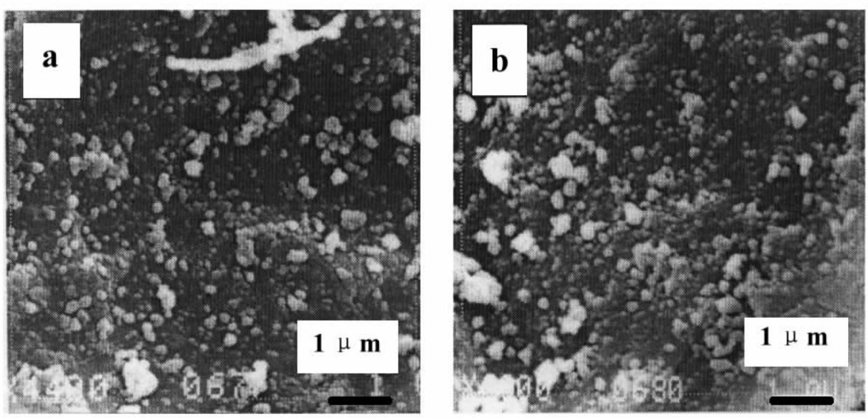

图4 不同 γ-Al_2O_3/TiO_2载体的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrograph of γ-Al_2O_3/TiO_2 with 5% TiO_2(a) or 95% TiO_2(b)

图中可以看出，两种载体的表面上都分散着粒径较小的类球形的颗粒，其直径分别约为 30 nm、50 nm，且分散较均匀. 与由 XRD 结果所计算的平均粒径相比，颗粒直径均偏大，这是由于两种测定方法的原理不同而引入的误差，以及文献[3]所提及的溶胶凝胶法表现出的表面富集所致. 从而进一步证实了当二氧化钛或氧化铝含量较低时，其能够高度分散在另一占主导物相的表面. 这一载体特性可能有利于对催化剂性能的调变和改进.

2.4 催化剂活性评价

采用等体积浸渍法分别制备了 Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2(0.95)、Pd/γ-Al_2O_3和 Pd/TiO_2，活性组分 Pd 的质量分数均为1%. 在 5% O_2条件下对催化剂上乙醇和乙醛的催化氧化性能进行测试，结果如图 5 所示. 由图 5(a)可以明显看出，Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2(0.95)样品对乙醇的催化氧化活性明显高于以单

一的 Al_2O_3或 TiO_2为载体的催化剂. 一方面可能是因为少量铝的加入，增大了其比表面积，提高了贵金属 Pd 的分散性；另一方面可能是由于 TiO_2与 Al_2O_3之间产生了强相互作用，调变了其表面活性位性质，从而使 Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2(0.95)的催化活性高于Pd/Al_2O_3和 Pd/TiO_2. 由图5(b)同样可以看

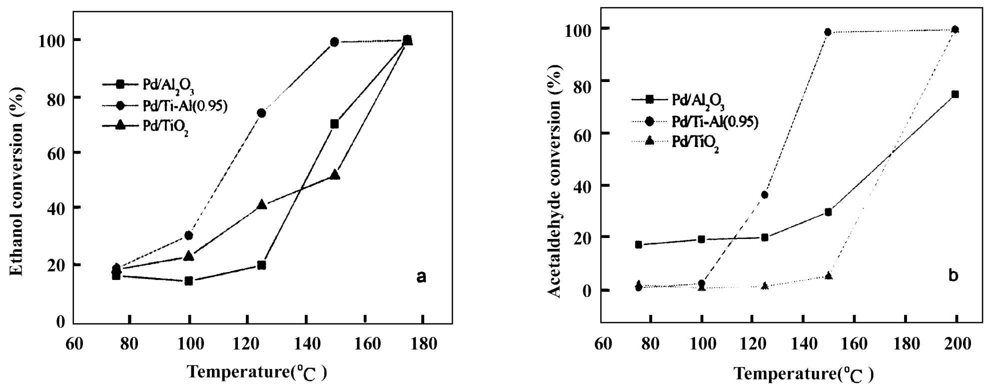

图5 不同催化剂上温度对乙醇和乙醛的转化率的影响

Fig. 5 Influension of temperature for ethanol and acetaldehyde conversion on different catalysts

出，Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2(0.95)对乙醛催化氧化转化率也远远高于 Pd/Al_2O_3和 Pd/TiO_2样品. 总之，纳米 γ-Al_2O_3/TiO_2复合载体在乙醇、乙醛催化氧化反应中显示出非常优越的催化性能，通过进一步的改进和研究，很有希望成为优良的醇类燃料车辆尾气净化催化剂.

3 结　　论

3.1 分别采用共溶胶-凝胶法和混胶法制备了不同 Ti 含量的纳米 γ-Al_2O_3/TiO_2复合载体样品，其平均粒径约为 15 nm 左右(SEM 的粒径较大). Al_2O_3以 γ-Al_2O_3的形式存在，TiO_2以锐钛矿形式存在. 当 TiO_2含量小于20%时，样品只有 γ-Al_2O_3的晶体结构，TiO_2呈高度分散状态；当 TiO_2的含量高于75%时，样品中只有锐钛矿形式的 TiO_2物相存在.

3.2 不同载体的 BET 数据结果表明，当 TiO_2含量低于50%时，复合载体的比表面积比 Al_2O_3和 TiO_2都高，而且随着 TiO_2含量的增加，比表面有增大趋势. 当 TiO_2含量大于50%时，由于 TiO_2的比表面积非常小，仅为 7.5 $m^2 \cdot g^{-1}$，使得载体的比表面积随二氧化钛含量的升高急剧下降.

3.3 当复合载体中含有氧化铝时，其氮气吸附脱附曲线均符合 BDDT 模型，并且其孔分布分类皆属于Ⅳ型，表现为具有完好发达中孔的特征. 当二氧化钛含量低于25%时，随钛含量的增加，孔径有变窄的趋势，孔径分布在1.0 nm~3.0 nm. 而在二氧化钛含量高于50%的样品中，随着 TiO_2含量的增大，孔容积迅速下降，孔径分布也随之变窄.

3.4 纳米 Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2样品对乙醇、乙醛的催化氧化反应表现出优越的催化活性，其乙醇、乙醛转化率明显高于以单一的 Al_2O_3和 TiO_2为载体的催化剂，有望成为优良的醇类燃料车辆尾气净化催化剂.

参考文献：

[1] Cordi E M, Falconer J L. *Catalyst. Appl. Catal. A: Generl.* [J], 1997, **151**: 179~191

[2] Zhu Yong-fa (朱永法编著). Preparation and application of catalyst support (催化剂载体制备及应用技术). Beijing(北京): Petrol Industry Press (石油工业出版社) [M], 2002. 624

[3] Luo Sheng-cheng(罗胜成), Gui Lin-lin (桂琳琳), Tang You-qi(唐有祺). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报)[J], 1996, **12**(1): 7~11

[4] Yang Song-qing(杨松青), Chen Zhong(陈 忠), Jiang Han-ying(蒋汉瀛). *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 1997, **17**(1): 55~58

[5] Zhu Yong-fa(朱永法), Gui Lin-lin(桂琳琳), Tang You-qi(唐有祺). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 1989, **10**(2): 118~122

[6] Sivakumar S, Sibu C P, Mukundan P *et al*. Materials Letters[J], 2004, **58**: 2 662~2 669

[7] Nan Jun(南 军), Xie Hai-feng(谢海峰), Chai Yong-

ming(柴永明) *et al*. *Chin. J. Catal.*(催化学报)[J], 2005, **26**(8): 672 ~ 676

[8] Zhang Mei(张 梅), Yang Juan(杨 娟), Yang Xu-jie(杨绪杰). *Technology of Missilery and Avigation*(导弹与航天运载技术)[J], 2001, **4**: 51 ~ 53

[9] Vargas A, Montoya J A, Maldonado C. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2004, **74**: 1 ~ 10

[10] Gutiérrez-Alejandre A, Gonzúlez-Cruz M, Trombetta M. *Microporous and Mesoporous Materials*[J]. 1998, **23**: 265 ~ 275

[11] Kumar S R, Pillai S C, Hareesh U S *et al*. *Materials Lett.*[J], 2000, **43**: 286 ~ 290

[12] Yao Chao(姚 超), Gao Guo-sheng(高国生), Lin Xi-ping(林西平). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报)[J], 2006, **21**(1): 58 ~ 64

[13] Cao Qing(曹 青), Lv Yong-kang(吕永康), Bao Wei-ren(鲍卫仁), *et al*. *Chem. Indus. Forest Products (China)*(林产化学与工业)[J], 2005, **25**(1): 66 ~ 68

[14] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qin(庞文琴), *et al*. Zeolites and Porosity Material Chemistry(分子筛与多孔材料化学). Beijing (北京): Technology and Science Press(科学社会出版社)[M], 2005

[15] Kohichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satch. *Catalysis Today*[J], 2000, **63**: 123 ~ 131

Peparation and Characterization of Nanoscale γ-Al_2O_3/TiO_2 Composite

LI Zhe, QUAN Yan-hong, CHANG Yu, XU Li, HUANG Wei, XIE Ke-chang

(1. *Key Laboratory of Coal Science and Technology*, *Taiyuan University of Technology*, *Ministry of Education and Shaixi Province*, 030024 *Taiyuan*, *China*)

Abstract: γ-Al_2O_3/TiO_2 composite with different TiO_2 contents were prepared by co-sol-gel and mixing gel method and characterized by XRD, BET and TEM techniques. The results show that the average pore diameter of all the γ-Al_2O_3/TiO_2 samples is smaller than 15 nm, and alumina exists in γ-Al_2O_3 and titania exists in anatase phase respectively. When titania content is less than 20%, there is only γ-Al_2O_3 phase in γ-Al_2O_3/TiO_2, and no TiO_2 can be detected, that means TiO_2 is highly dispersed on the surface. It is observed that anatase is the main crystallite when titania content is more than 75%. The BET data suggest that the composites synthesized had larger surface area than those of the single oxides of alumina or titania when TiO_2 content is less than 50%, and it has an increasing trend with the increasing of TiO_2 content. However the surface area of γ-Al_2O_3/TiO_2 reduced sharply when TiO_2 content is exceeded 50%, due to the small surface area of TiO_2. Furthermore, γ-Al_2O_3/TiO_2 samples exhibit an Ⅳ style of pore distribution and perfect mesopore. It is also found that the catalytic activity of 1% Pd/γ-Al_2O_3-TiO_2 (0.95) catalyst with composite oxide as a support for catalytic oxidation of ethanol and acetaldehyde is higher than Pd/Al_2O_3 and Pd/TiO_2 with alumina or titania alone as a support.

Key words: Co-sol-gel; Mixing gel; γ-Al_2O_3/TiO_2; Composite