

Preparation of High Specific Surface Area Alumina-Titania Binary Aerogel Beads*

Xiang Li¹, Guotong Qin^{1#}, Yatao Wang^{2#}, Wei Wei³

¹Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing

²Kailuan Coal Chemical R&D Center, Tangshan

³College of Arts and Science, Beijing Union University, Beijing

Email: [#]guotongqin@gmail.com, [#]wangyatao@kailuan.com.cn

Received: Mar. 26th, 2013; revised: Apr. 18th, 2013; accepted: May 3rd, 2013

Copyright © 2013 Xiang Li et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Crack-free and high surface area mesoporous alumina-titania binary aerogel beads have been synthesized by sol-gel technology, the ball dropping method (BDM), extended aging and gradient drying method with pseudo boehmite and dehydrate titanyl sulfate as precursors and water as solvent. The effects of composition and calcination temperature on pore structure and acid amounts have been investigated and discussed. The binary aerogel beads have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), solid state nuclear magnetic resonance (NMR), nitrogen adsorption/desorption analysis and ammonia-temperature programmed desorption (TPD). The obtained aerogel beads show surface area of 200 m²/g and acid amounts of 0.8 mmol NH₃/g respectively. The binary aerogel beads with different constitutes show similar specific surface area and acid amounts. The pore size of aerogel beads can be modified by changing composition and calcination temperature.

Keywords: Al₂O₃-TiO₂; Binary Aerogel Beads; Sol-Gel Technology; Specific Surface Area; Acid Amounts

高比表面积 Al₂O₃-TiO₂ 二元气凝胶小球的制备*

李 想¹, 秦国彤^{1#}, 王亚涛^{2#}, 魏 微³

¹北京航空航天大学化学与环境学院, 教育部仿生智能界面科学与技术重点实验室, 北京

²开滦煤化工研发中心, 唐山

³北京联合大学应用文理学院, 北京

Email: [#]guotongqin@gmail.com, [#]wangyatao@kailuan.com.cn

收稿日期: 2013年3月26日; 修回日期: 2013年4月18日; 录用日期: 2013年5月3日

摘 要: 以拟薄水铝石和水合硫酸氧钛为前驱体, 水为溶剂, 采用溶胶-凝胶、羟氨成球法、老化和控制干燥制备出大比表面积的 AlO₂-TiO₂ 复合气凝胶小球。研究其理化性质并考察了不同铝钛组成及温度对孔结构和酸量的影响。采用了 SEM、XRD、FT-IR、NMR、N₂ 吸附-脱附法、NH₃-TPD 等手段对所制得的复合氧化物进行了表征。结果显示, 复合氧化物中 TiO₂ 为锐钛矿型, Al₂O₃ 为无定形。通过混合溶胶共水解缩聚及老化和控制干燥, 使不同铝/钛比的二元气凝胶小球的比表面积均达到 200 m²/g 以上, 总酸量达到 0.8 mmol NH₃/g 以上。不同铝/钛比的二元气凝胶小球比表面积和酸量相近, 孔径可通过铝/钛比调整。

关键词: Al₂O₃-TiO₂; 二元气凝胶小球; 溶胶-凝胶法; 比表面积; 酸量

*本文得到开滦(集团)有限责任公司技术创新计划的资助。

[#]通讯作者。

1. 引言

多元复合氧化物可结合不同组分的优势, 弥补组分单独存在时的不足, 并且可以呈现独特的理化性质, 因此广泛地应用于催化、陶瓷制造、材料加工等行业。二氧化钛有金红石、锐钛矿和板钛矿三种晶型。由于其结构不同, 其表面结构和工业应用也不相同。相比另两种晶型, 锐钛矿结构具有更高的催化效率和较高的光催化降解能力^[1]。 γ -Al₂O₃ 具有高的比表面积和热稳定性, 是工业催化中常用的载体。制备氧化铝-氧化钛二元氧化物既可保持 Al₂O₃ 的整体骨架, 又具有 TiO₂ 的优良催化性能, 因而常被用作固体酸催化、加氢脱硫、光催化、甲醇合成等领域^[2-4]。当前, 铝-钛复合氧化物制备方法较多, 不同的制备方法对其孔结构有较大影响。常见的制备方法有机械混合法、共沉淀法、化学气相沉积法、模板法、溶胶-凝胶法等^[5-9]。其中, 溶胶-凝胶法一方面将前驱体分散到溶剂中而形成低粘度的溶液, 使其可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性, 这样在形成凝胶时, 各组分之间实现在分子水平上的混合; 另一方面, 通过溶胶-凝胶技术可形成三维网状湿凝胶骨架, 控制湿凝胶干燥可以得到孔径在介孔范围的气凝胶材料, 因此其也是制备大比表面积载体的常用方法。然而, 当前选用的溶胶前驱体主要为有机醇盐, 溶剂为有机溶剂, 这些原料成本高且对环境和人体有害。因此在保持高比表面积的前提下, 降低前驱体和溶剂的成本及毒性是当前复合氧化物催化剂制备的方向之一。此外, 由于湿凝胶孔隙内部存有大量的溶剂, 在干燥过程中会产生较大的表面张力, 使孔结构坍塌、比表面积降低。尽管超临界干燥技术、疏水常压干燥、冷冻干燥等技术^[10,11]可以在一定程度上克服这些问题, 然而其较高的成本和溶剂毒性限制了其推广。因此, 寻求合适的干燥手段, 保持凝胶的骨架和比表面积也是当前研究的重点。

本工作以拟薄水铝石和水合硫酸氧钛为原料, 水为溶剂, 采用溶胶-凝胶及炔氨成球法, 并通过加强老化和控制干燥制备出大比表面积的球形 AlO₂-TiO₂ 复合气凝胶; 并研究了其理化性质和不同铝、钛组成及烧结温度对孔结构和酸量的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

拟薄水铝石(SB)粉(德国 Condea 公司); 二水合硫酸氧钛(分析纯, 天津大学化工厂); 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯, 广州西陇化工有限公司); 硝酸(分析纯, 北京化工厂); 乙醇(分析纯, 北京化工厂); 煤油。

2.2. 二元气凝胶小球的合成

本文采用改进的 Yoldas 法制备氧化铝溶胶: 称取 8 g SB 粉溶解到 80℃ 50 ml 水中强烈搅拌 1 小时, 滴加 10 mL 0.16 mol/L 硝酸, 胶溶氧化铝悬浮液, 继续搅拌 10 min 后, 冷却得氧化铝溶胶。钛溶胶的制备与铝溶胶相似。称取二水合硫酸氧钛 14.7 g 溶于 350 ml 水中搅拌, 加 1.6 mol/L 硝酸溶解至透明。滴加浓氨水至 pH 值为 6~7, 得到无定形氧化钛沉淀, 利用去离子水重复洗净沉淀表面的硫酸根离子后, 过滤收集沉淀后溶于 50℃ 水中搅拌 20 min, 滴加 1.6 mol/L 的硝酸溶液 23.4 ml, 70℃ 水浴下胶溶 2 h, 澄清后冷却得到氧化钛溶胶。将两种溶胶按铝/钛摩尔比 1、2、4、8(分别记为 AlTi1、AlTi2、AlTi4 和 AlTi8)混合, 调节 pH 为 2 并搅拌 4 h。将混合溶胶滴入上层为煤油, 中层为饱和十六烷基溴化铵, 下层为 12.5% 的氨水(体积比为 450:10:120)的量筒中, 形成湿凝胶小球。经过 18 h 老化后, 先后利用去离子水、乙醇多次洗涤湿凝胶小球后, 置入 60℃ 乙醇溶液中进一步老化 24 h, 然后将老化后的小球置于乙醇蒸汽环境下 24 h, 最后放入烘箱中 80℃ 干燥 3 h。所有样品焙烧条件为: 以 2℃/min 升温至终温, 并保持终温 3 h。终温温度为 500℃ 和 700℃。

2.3. 表征与测试

使用 Micromeritics ASAP 2020 型比表面分析仪, 采用氮气吸附法(77 K)测定二元气凝胶的吸附-脱附曲线, BET 比表面积, 孔径分布(由 BJH 法计算)。采用 FEGTM 250 型扫描电镜(SEM)观察气凝胶的微观形貌。采用 Shimadzu LabX XRD-6000 型 X 射线衍射仪对组分物相分析。采用 Bruker Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪及 Bruker AV-300 型核磁共振仪研究气凝胶的表面基团和成键情况。采用程序升温脱附仪(TPD, Chem BET Pulsar TPR/TPD, Quantachrome)研究复合氧化物酸量特性。

3. 结果与讨论

3.1. 复合气凝胶小球的形貌

图 1(a)显示了 500°C 焙烧 3 h 后 AlTi1 二元气凝胶小球的宏观形貌。从图中可以看出,制备出的二元气凝胶小球直径约为 1.5 mm,表面光滑且呈现半透明的白色,粒度均一,球形度很好。图 1(b)为其高倍 SEM 照片,从图可以看出二元混合小球具有典型的气凝胶结构。胶体颗粒通过像珠串似堆积形成均匀的多孔结构,颗粒呈 30 nm 左右的不规则球形且比较分散,没有明显的团聚现象,说明通过分别制备不同溶胶再混合共同水解缩聚的方法,使二元混合物真正实现了分子程度上的化学混合而非机械的物理混合。堆积形成的孔径在 10 nm 左右且比较发达。因此可知,通过老化、乙醇蒸汽干燥等手段保持了湿凝胶的多孔结构。

3.2. 复合气凝胶小球的化学结构及成键状况

经过 773 K 焙烧后的 AlTi1 二元气凝胶小球及纯氧化铝小球的 XRD 谱图见图 2。图中 $2\theta = 46.14^\circ$ 和 67.03° 处的衍射峰为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰,表明经过焙烧后的纯氧化铝小球是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形态存在的。然而可以清晰地看出,复合氧化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰消失,表明通过溶胶-凝胶过程分子程度上的混合,极大地抑制了氧化铝的结晶。氧化钛的三种晶相结构(金红石、锐钛矿和板钛矿)中,锐钛矿的催化活性最高,XRD 图的特征峰表明复合氧化物中氧化钛存在形态是锐钛矿相,未检测到金红石相。相比纳米氧化钛颗粒,相对弥散的峰说明经过溶胶-凝胶过程,氧化钛随温度变化的的结晶转变同样受到抑制。

图 3 为 AlTi1 小球 773 K 热处理的红外光谱与吡啶

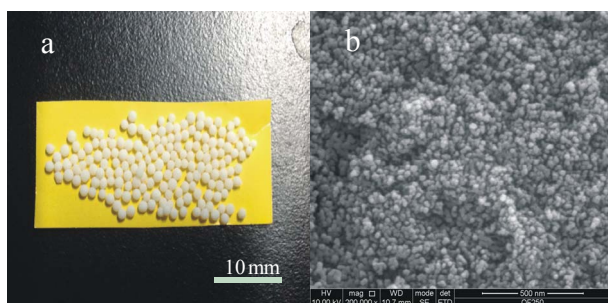


Figure 1. Photograph (a) and SEM images (b) of alumina-titania binary oxide aerogel beads (the scale bar is 500 nm)

图 1. 二元 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 气凝胶的光学照片(a)和 SEM 照片(b) (标尺为 500 nm)

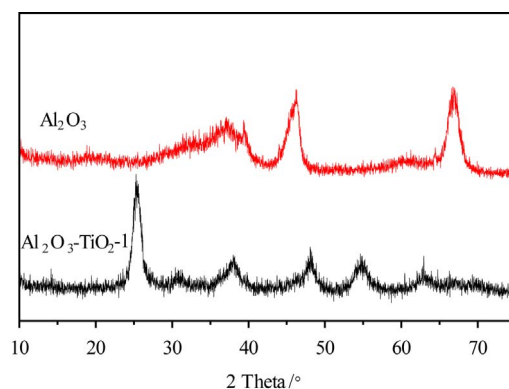


Figure 2. X-ray diffraction profiles of alumina and titania-alumina binary aerogel beads
图 2. 氧化铝与氧化铝-氧化钛二元气凝胶小球的 XRD 曲线

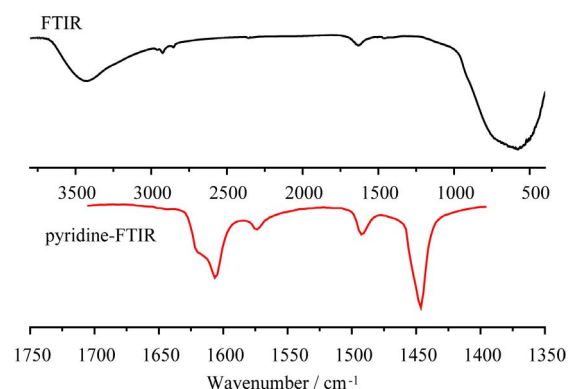


Figure 3. FT-IR and pyridine adsorption FT-IR spectra of alumina-titania binary aerogel beads
图 3. 氧化铝-氧化钛二元气凝胶小球的红外光谱与吡啶吸附红外光谱图

吡啶吸附红外光谱图。对于氧化铝来说,通常波数在 900 cm^{-1} 左右为四配位的铝氧键,而在 $\nu = 600\text{ cm}^{-1}$ 波段范围通常为六配位的铝氧键^[12,13],红外光谱图上弥散的峰覆盖了 $560\sim 780$ 的波段,说明在复合氧化物中铝氧成键方式存在四配位和六配位的中间状态,而通常纯氧化铝小球只存在六配位键,因此四配位键的产生说明钛的加入改变了铝的成键。吡啶作为有机碱可与固体酸催化剂上的酸中心作用,在图 3 吡啶吸附的 FT-IR 表征中, 1540 cm^{-1} 附近没有吸收峰,表明复合氧化物小球没有 B 酸中心,然而在 1450 cm^{-1} 附近有明显的对应 L 酸的特征吸收峰。而通常氧化铝氧化钛复合氧化物是同时存在 B 酸和 L 酸中心,由于 Ti-O-Al 键电荷不平衡导致形成 Ti-O(H)-Al 键而产生 B 酸中心,而高温焙烧后这种不平衡可能由于脱水或 B 酸向 L 酸转变而使 Ti-O-Al 更为稳定,因此经过焙烧后的复合小球只有 L 酸中心。图 4 的铝核磁共振谱清晰地

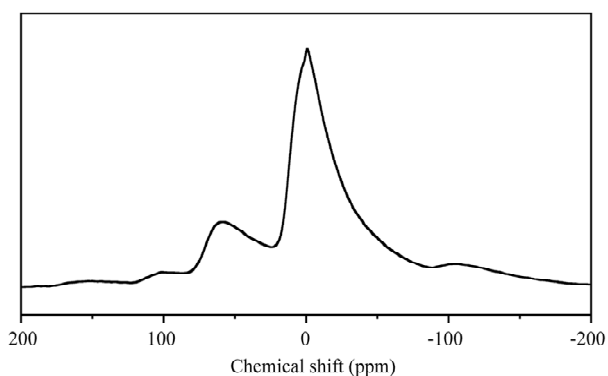


Figure 4. ^{27}Al MAS NMR spectra of alumina-titania binary aerogel beads

图 4. 氧化铝 - 氧化钛二元气凝胶小球的固体铝核磁共振波谱图

说明复合氧化物存在两种配位的铝。通常化学位移在 0 ppm 附近为六配位的铝振动信号，而 55 ppm 附近为四配位铝的振动信号^[14]。图 4 化学位移在 55 ppm 附近出现明显的峰，进一步证实复合氧化物中铝的成键方式与纯氧化铝中显著不同。总之，红外光谱、吡啶吸附红外光谱及核磁共振谱都说明了基于溶胶 - 凝胶方法制备的二元气凝胶小球为非物理混合而是有 Al-O-Ti 键形成的二元氧化物体系。

3.3. 复合气凝胶小球的孔结构与酸量

图 5(a)为不同配比经过 773 K 焙烧的铝钛小球氮气吸附脱附曲线。四种不同配比的复合氧化物小球均呈现了具有介孔结构特征的 IV 型等温线。从图 5(b)中的孔分布曲线可以看出，尽管配比不同，复合小球的孔结构均为十分均匀的介孔。然而不同配比却显示出吸附量与孔径大小的不同。随着 Ti 含量的增高，吸附量与平均孔径均为先增加后减小，在摩尔比 Al/Ti = 2 时达到极值。表 1 提供了不同 Al/Ti 摩尔比二元氧化物的 BET 表面积，平均孔径，孔体积，总酸量及单位面积酸量的数据。从中可以看出，BET 表面积并没有随着铝/钛比的变化而明显变化，均大于 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ，然而孔体积和孔径在 Al/Ti 摩尔比增加到 8 时大量减小。这可能是由于随着钛成分的增加，更多的钛原子参与成键使二元氧化物的骨架结构相对收缩。酸量随着铝/钛比的增大也是先增加后减小，在 Al/Ti = 2 时总酸量和单位面积酸量均达到最大值。这可能由于铝/钛比为 2 时，通过缩聚生成的 Al-O-Ti 键数目最多，使得酸量达到最大值。整体来看，不同铝/钛比总酸量均相对较大，因此组成不同对酸量的影响不大。相反，烧结

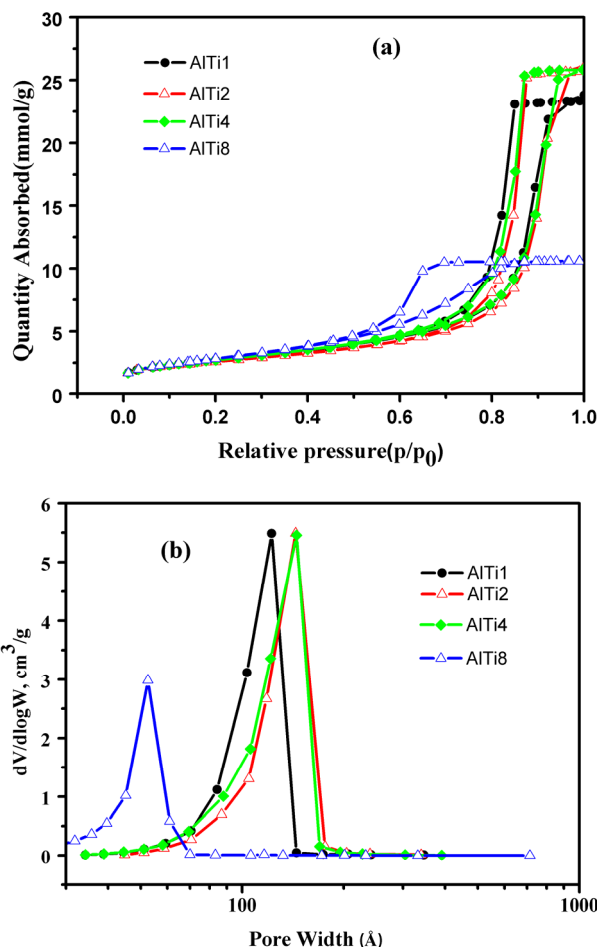


Figure 5. N_2 absorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of alumina-titania binary aerogel beads with different compositions

图 5. 不同组成的氧化铝 - 氧化钛二元气凝胶小球的氮气吸附脱附曲线(a)与孔径分布(b)

温度的提升对比表面积和酸量的影响很大。当温度从 500°C 上升到 700°C 时，AITi1 小球的比表面积和酸量都显著减小，这可能是由于高温使骨架和孔收缩加剧，比表面积减少，且更容易导致晶型转变而使酸性丧失。

4. 结论

以非有机醇盐为前驱体和水为溶剂，通过混合二元溶胶共水解缩聚及烃氨成球法成功制备不同配比的氧化铝氧化钛二元气凝胶小球。经过 773 K 焙烧后，二元小球的粒径均匀，直径约为 1.5 mm，球形度很好，孔隙发达，比表面积均在 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。氧化钛存在形态为锐钛矿，未发现金红石相；氧化铝以无定形态为主，未发现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰。红外光谱和核磁

Table 1. The specific BET surface, average pore size, BJH pore volume and acid content of alumina-titania binary aerogel beads versus composition and calcination temperature

表 1. 不同组成和焙烧温度的氧化铝-氧化钛二元气凝胶小球比表面积、孔径、孔容及酸量

Aerogel beads	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Acid sites conc. (mmol NH ₃ /g)	Acid sites/Surface area (mmol NH ₃ /m ²)
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1(500°C)	218	14.8	0.81	0.923	0.0042
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2(500°C)	219	17.0	0.89	1.058	0.0048
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -4(500°C)	221	16.3	0.9	0.863	0.0039
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -8(500°C)	213	6.6	0.36	0.836	0.0039
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1(700°C)	185	16.6	0.77	0.348	0.0019

共振谱证实二元气凝胶小球成键方式相比单一氧化物发生较大改变，有 Al-O-Ti 键生成。不同的铝钛组成对其比表面积、酸量影响不大；而温度升高使孔收缩，酸量减少。

参考文献 (References)

- [1] M, Shariq Vohra, K. Tanaka. Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO₂ suspension. *Water Research*, 2002, 36(1): 59-64.
- [2] J. Ramirez, L. Cedeño. The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, 184(1): 59-67.
- [3] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, et al. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(1): 11-22.
- [4] S. T. Oyama. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1-2): 343-352.
- [5] T. Korányi, Z. Vit and J. B. Nagy. Support and pretreatment effects on the hydrotreating activity of SBA-15 and CMK-5 supported nickel phosphide catalysts. *Catalysis Today*, 2008, 130(1): 80-85.
- [6] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedenno, et al. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 93(2): 163-180.
- [7] S. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, et al. Alumina-titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(1): 141-153.
- [8] S. M. Morris, J. A. Horton and M. Jaroniec. Soft-templating synthesis and properties of mesoporous alumina-titania. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 128(1-3): 180-186.
- [9] A. Gutiérrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, et al. Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 23(5-6): 265-275.
- [10] L. L. Hench, J. K. West. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 1990, 90(1): 33-72.
- [11] A. C. Pierre, G. M. Pajonk. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews-Columbus*, 2002, 102(11): 4243-4266.
- [12] P. Tarte. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(7): 2127-2143.
- [13] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, et al. Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders. *Langmuir*, 1993, 9(6): 1492-1499.
- [14] M. Schmücker, H. Schneider. A new approach on the coordination of Al in non-crystalline gels and glasses of the system Al₂O₃-SiO₂. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1996, 100(9): 1550-1553.