

UTICAJ TERMIČKOG TRETMANA NA MIKRO-STRUKTURU ALUMINE SA DODATKOM PEG-a i La³⁺ DOBIJENE SOL-GEL POSTUPKOM*

Ljiljana Rožić, Zorica Vuković, Tatjana Novaković, Srđan Petrović
IHTM-Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu,
Beograd, Srbija

Aktivni porozni aluminijumoksid, dobijen sol - gel metodom, je termički obrađen na povišenim temperaturama u intervalu od 500 do 1200 °C. Ispitivan je uticaj temperature termičke obrade i dodatka polietilen glikola (PEG) i La³⁺-jona na specifičnu površinu, zapreminu pora i prečnik pora, kao i fraktalnu dimenziju površine aktiviranog aluminijum-oksida. Na osnovu podataka iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota određen je tip pora i izračunate su vrednosti osnovnih parametara teksturalnih svojstava uzoraka. Porast temperature termičke obrade prouzrokovao je smanjenje specifične površine sa 280 na 65 m²g⁻¹, zapremine pora sa 0,45 na 0,27 cm³g⁻¹, porast preovlađujućeg prečnika pora od 3 do 6 nm i porast fraktalne dimenzije površine od 2,068 do 2,192. Na osnovu dobijenih rezultata rendgenostrukturalne analize može se zaključiti da u ispitivanom temperaturnom intervalu ne dolazi do fazne transformacije u α-Al₂O₃ i da dodatak lantana u odnosu 0,03 molLa³⁺/ molAl³⁺ pomera faznu transformaciju aktiviranog aluminijum-oksida u α-Al₂O₃ iznad 1200 °C.

Ključne reči: aluminijum-oksid, lantan, sol-gel postupak, fraktalna dimenzija

UVOD

Porozni aktivni aluminijum-oksid dobijen sol-gel postupkom, zahvaljujući dobro razvijenoj poroznoj strukturi, površinskim svojstvima, hemijskoj i termičkoj stabilnosti, koristi se u nizu industrijskih procesa kao katalizator, nosač katalizatora, adsorbens ili membranski sloj [1-3]. Prednost sol-gel postupka nad klasičnim metodama se ogleda u jednostavnosti izvođenja postupka, relativno niskim

* Rad saopšten na VIII Simpozijumu «Savremene tehnologije i privredni razvoj», Leskovac, 23. i 24. oktobar 2009. godine

Adresa autora: Ljiljana Rožić, IHTM-Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija

E-mail: ljrozc@nanosys.ihtm.bg.ac.rs

temperaturama sinteze, velikoj homogenosti čistog proizvoda, kao i lakoj modifikaciji i stabilizaciji porozne strukture krajnjeg proizvoda. Pri tome se kao polazna sirovina za dobijanje niskotemperaturnih kristalnih struktura aluminijum-oksida koristi aluminijum-alkoksid [4]. Temperature na kojima nastaju pojedine faze aluminijum-oksida zavise od načina formiranja alumo-gela, organskih i neorganskih dodataka, kao i od uslova termičke obrade. Poznato je da se niskotemperaturne aluminijum-oksidne faze stabilizuju dodacima Ca^{2+} , Be^{2+} , Cr^{2+} , Th^{4+} , Ce^{4+} i Zr^{4+} , dok dodatak Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} i Mo^{6+} ubrzavaju njihovu transformaciju u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]. Kontradiktorni efekti su primećeni kod dodatka jona Mg^{2+} i La^{3+} [6,7]. Promene faznog sastava i stepena dehidratacije aluminijum - oksida prouzrokuju promene njegove porozne i morfološke strukture.

Kako, specifična površina i raspodela zapremine pora po prečniku pora ne daju potpunu sliku o mikro - strukturi aluminijum - oksida, pored klasičnih parametara porozne strukture, fraktalna dimenzija površine, kao značajan parametar koji reflektuje hrapavost i neuređenost površine, doprinosi poboljšanju u karakterizaciji teksturalnih svojstava poroznih materijala. Fraktalna dimenzija površine poroznih materijala često se određuje na osnovu podataka iz adsorpcije gasova. Do sada je razvijeno nekoliko različitih teorija i modela za određivanje fraktalne dimezije [8-11]. Mahnke/ Mögel metod se zasniva na fraktalnoj BET jednačini koja sadrži korekciju za međusobnu interakciju adsorbovanih slojeva gasa [12].

U ovom radu su prikazani rezultati izučavanja uticaja termičke obrade na mikro - strukturu i fraktalnu dimenziju površine uzoraka aluminijum - oksida sa dodatkom jona lantana. Adsorpciono - desorpcione izoterme azota svih uzoraka su poslužile za određivanje tipa adsorpcije i oblika pora, kao i za izračunavanje specifične površine po BET-metodi. Na osnovu podataka iz desorpcionih grana izoterma azota određene su raspodele zapremina pora po njihovoj veličini. Korišćenjem Mahnke/ Mögel metode određene su fraktalne dimenzije površine svih termički tretiranih uzoraka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal i metod

Kao polazni materijal za sintezu aluminijum-oksida sol-gel postupkom korišćen je aluminijum - alkoksid. Bemitni sol je dobijen hidrolizom aluminijumizopropoksida na temperaturi od 80 °C pri molskom odnosu 100:1 mol H_2O -mol Al^{3+} , po proceduri predloženoj od strane Yoldas-a [1]. Peptizacija sola vršena je dodatkom azotne kiseline u koncentraciji od 0,07 mol H^+ /mol Al^{3+} , na temperaturi od 90 °C, tokom 72 sata. U toku peptizacije sola dodavan je 1 tež.% polietilenglikola kao i lantannitratheksahidrat u količini od 0,03 mol La^{3+} /mol Al^{3+} . Svi uzorci su termički tretirani 24 h na temperaturi od 40 °C a potom sušeni 24 h na 110 °C. Dobijeni suvi gel je žaren po programiranom režimu zagrevanja sa brzinom od 2 °C/min tokom 5 sati, na sledećim temperaturama 500 °C, 700 °C, 1000 °C, 1100 °C i 1200 °C.

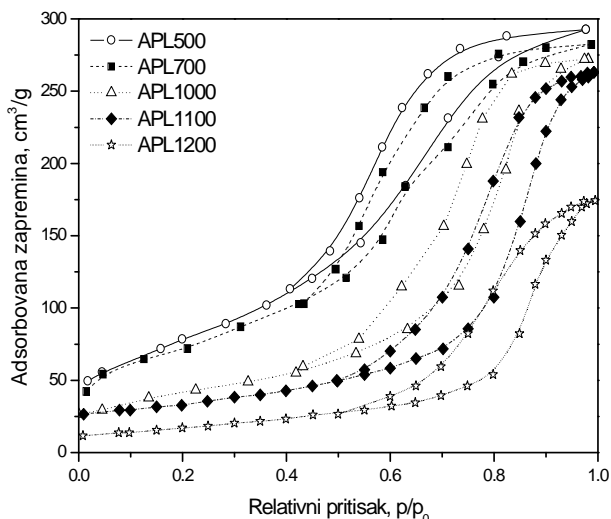
Adsorpciona merenja

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za sve uzorke su snimljene na visokovakuumskoj volumetrijskoj laboratorijskoj aparaturi pri temperaturi od 77 K. Pre početka adsorpcionih merenja vršena je degazacija uzoraka na 200 °C i pritisku od 1 mPa tokom 3 sata. Iz podataka adsorpcionih izoterme azota koristeći BET - metodu [13, 14, 15] izračunate su specifične površine. Na osnovu podataka iz desorpcionih grana izoterme azota određene su raspodele zapremina pora po njihovoj veličini [15].

REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota

Da bi se ispitao uticaj temperature termičke obrade na mikro-strukturu i fraktalnu dimenziju površine uzoraka aluminijm-oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} sintetisanih sol-gel postupkom, uzorci su žareni na temperaturama od 500 °C do 1200 °C. Za sve uzorke snimljene su adsorpciono-desorpcione izoterme azota koje su prikazane na Slici 1.

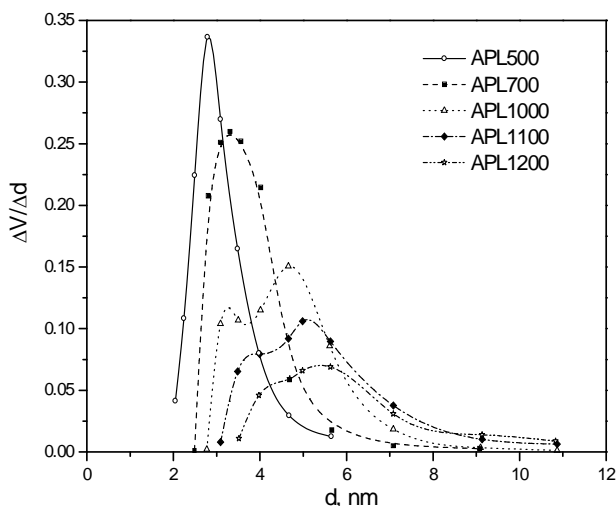


Slika 1. Adsorpciono - desorpcione izoterme azota uzoraka aluminijm - oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} , žarenih na temperaturama 500 °C, 700 °C, 1000 °C, 1100 °C i 1200 °C

Sve izoterme imaju isti oblik i prema IUPAC - ovoj klasifikaciji pripadaju tipu IV, što je karakteristično za mezoporozne materijale. Takođe po IUPAC - ovoj klasifikaciji oblik dobijenih histerezisnih petlji pripada tipu H2 što je svojstveno poroznim materijalima sa porama tipa prskotina. Sa rastom temperature dolazi do pomeraja položaja izoterme duž y - ose od gore na dole što nam ukazuje na smanjenje ukupne zapremine pora. Duž x - ose se zapaža pomak početka histerezisne petlje ka većim vrednostima što odražava porast prečnika pora.

Raspodela zapremina pora po njihovoj veličini

Diferencijalne krive raspodele zapremine pora po njihovim prečnicima termički aktiviranih uzoraka aluminijm - oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} prikazane su na Slici 2. Profil raspodele zapremine pora po njihovim prečnicima za uzorke žarene na temperaturama 500 °C i 700 °C odgovara porama tipa prskotina, što je u saglasnosti sa njihovom uniformnom raspodelom. Na višim temperaturama se zapaža proširenje profila raspodele, uzrokovano promenom oblika pora. Sa porastom temperature žarenja dolazi do konstantnog rasta preovlađujućeg prečnika pora od 2,79 nm do 5,40 nm, što



Slika 2. Diferencijalne krive raspodele zapremina pora uzoraka aluminijm - oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} , žarenih na temperaturama 500 °C, 700 °C, 1000 °C, 1100 °C i 1200 °C

je u mnogo manjoj meri u poređenju sa uzorcima bez dodatka lantana [16]. Ovakva promena potvrđuje zapažanje drugih autora [7] da jon lantana stabilizuje aluminijumoksid i povećava njegovu otpornost prema sinterovanju, ometajući svojim prisustvom, prenos mase.

Strukturna i teksturalna svojstva

Rezultati sorpciono-strukturne analize za sve termički tretirane uzorke su prikazani u Tabeli 1. Uočava se da sa rastom temperature dolazi do smanjenja specifične površine od $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kao i ukupne zapremine pora od $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ do $0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, što nije slučaj sa čistim aluminijum - oksidom gde su uočene brže promene parametara porozne strukture [16]. Takođe, sa rastom temperature dolazi do pomeranja raspodele zapremine pora ka većim prečnicima pora, od 2,79 nm do 5,40 nm. Pošto su teksturalna svojstva u bliskoj povezanosti sa strukturnim, snimljeni su difraktogrami praha svih uzoraka. Uzorci žareni na 500 °C i 700 °C pokazuju karakteristične refleksije slabo kristalisane faze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, što nam potvrđuje faznu transformaciju bemita u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ čime se objašnjava vrednost zapremine pora (V_p) i visoka vrednost specifične površine. Na 1000 °C prisutna je samo $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ faza, velikog stepena neuređenosti i slabe kristaličnosti. Sa daljim rastom temperature dobijeni uzorci na

1100 °C egzistiraju kao dvofazni sistemi $(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri čemu mali intezitet karakterističnih refleksija $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ faze, ukazuje da je ona u nestajanju ali još uvek prisutna na ovoj temperaturi.

Tabela 1. Strukturne i teksturalne karakteristike uzoraka aluminijum-oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} , žarenih na temperaturama 500 °C, 700 °C, 1000 °C, 1100 °C i 1200 °C

Uzorak	Temperatura (°C)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	d_p (nm)	Fazni sastav
APL ₅₀₀	500	280	0,45	2,79	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
APL ₇₀₀	700	207	0,43	3,35	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
APL ₁₀₀₀	1000	155	0,42	4,67	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
APL ₁₁₀₀	1100	115	0,40	5,14	$(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$
APL ₁₂₀₀	1200	65	0,27	5,40	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na 1200 °C dominirajuća faza je $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ i struktura je i dalje malog stepena uređenosti, što se pripisuje prisustvu jona lantana. Jon lantana modifikuje kiselo-bazni karakter površine aluminijum - oksida i svojim prisustvom na površini usporava ili inhibira sinterovanje i ometa nukleaciju faza.

Fraktalna dimenzija

Sa ciljem da se odredi fraktalna dimenzija površine uzoraka aluminijum-oksida sa dodatkom PEG-a i La^{3+} -jona po metodi Mahnke - Mögel za analizu su korišćeni podaci iz adsorpcionih izoterma azota prikazanih na Slici 1. Primenjujući ovaj metod, izračunavanje fraktalnog eksponenta je vršeno po navedenoj jednačini:

$$\log[V(P/P_0)] = \log(V_m) + \log\left[\frac{C(P/P_0)}{1-(P/P_0)+C(P/P_0)}\right] - \alpha \log[1-(P/P_0)] \quad (1)$$

gde C predstavlja BET konstantu koja se određuju iz adsorpcione izoterme po BET-modelu, a V_m zapreminu monosloja. Iz adsorpcionih izoterma azota, prikazanih na Slici 1, za vrednosti relativnog pritiska $0,05 < P/P_0 < 0,3$ izračunate su vrednosti C_{BET} i V_m . Koristeći jednačinu (1) određene su vrednosti fraktalnog eksponenta α , na osnovu kojeg su izračunate vrednosti fraktalne dimenzije površine za sve termički tretirane uzorke. Vrednosti fraktalne dimenzije pokazuju trend rasta od 2,068; 2,084; 2,137; 2,178 do 2,192 u datom temperaturnom intervalu. Ovakvo ponašanje posledica je strukturnih promena aluminijum-oksida tokom termičke obrade.

ZAKLJUČAK

Polazeći od bemitnog sola sa dodatkom poli-etilen glikola i lantana sintetisan je sol-gel metodom mezoporozni aluminijum-oxid sa velikom specifičnom površinom i porama tipa prskotina. Termički tretman na povišenim temperaturama u intervalu 500 °C do 1200 °C uzrokuje smanjenje specifične površine, smanjenje zapremine pora i porast preovlađujućeg prečnika pora kao posledice procesa sinterovanja i faznih

transformacija aluminijum-oksidnih gelova. Usled navedenih mikro-strukturnih promena dolazi do porasta fraktalne dimenzije, kao mere neuređenosti i hrapavosti površine alumo-gelova.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat broj ON 142019B)

LITERATURA

- [1] B.E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 54 (3) (1975) 289
- [2] J. Čejka, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 327
- [3] Y. Wang, J. Wang, M. Shen and W. Wang, *J. Alloys Compds.* 467 (2009) 405
- [4] L.C. Klein and T.A. Gallo, *J. Non-Crystalline Solids* 121 (1990) 119
- [5] P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat and M. Soustelle, *Appl. Catal.* 34(1987) 225
- [6] H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Appl. Catal.* 7 (2) (1983) 211
- [7] M. Ozawa and Y. Nishio, *J. Alloys Compds.* 374 (2004) 397
- [8] J.J. Fripiat and L. Gatineau, H. Van Damme, *Langmuir* 2 (1986) 562
- [9] P. Pfeifer and D. Avnir, *J. Phys. Chem.* 79 (1983) 3558
- [10] D. Avnir and D. Farin, *J. Phys. Chem.* 79 (1983) 3566
- [11] D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [12] M. Mahne and H.J. Mögel, *Colloid Surf. A* 216 (2003) 215
- [13] S.H. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1967
- [14] B.C. Lippens, B.G. Linsen and J.H. de Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32
- [15] K. Sing, D. Everet, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- [16] T. Novaković, Z. Vuković and N. Jovanović, *Advance Science and Technology of Sintering*, Plenum Press, New York (1999) p. 347

SUMMARY

EFFECTS OF THERMAL TREATMENT ON THE MICRO-STRUCTURES OF SOL-GEL SYNTHESIZED (La^{3+} + PEG) DOPED ALUMINA

(Scientific paper)

Ljiljana Rožić, Zorica Vuković, Tatjana Novaković, Srđan Petrović

IChTM-Department of Catalysis and Chemical Engineering, University of Belgrade, Belgrade, Republic of Serbia

Active porous alumina was prepared via a sol-gel method and subjected to thermal treatment in the temperature range 500 – 1200 °C. The effect of calcinations temperature, polyethylen glycol combined with La^{3+} , added to the boehmite sol, on activated alumina surface area, pore size, pore distribution and surface fractal dimension was studied. The N_2 adsorption/desorption analyses of samples was performed to determine the adsorption isotherms, hysteresis and the textural properties. The adding of La^{3+} to boehmite sol inhibits the surface area loss of produced aluminas during its calcinations at high temperatures. Thermal treatment of La^{3+} -doped alumina samples at temperature from 500 to 1200 °C causes a considerable decrease of its specific surface area from 280 to 65 m^2g^{-1} , pore volume from 0,44 to 0,27 cm^3g^{-1} , increase of its pore size data from 3 to 6 nm and increase of its surface fractal dimension form 2,068 to 2,192. From behavior of surface fractal dimension of doped alumina samples can be concluded that there is no phase transformation to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in all temperature range, i.e. addition of lanthanum to boehmite sol in atomic ratio of 0,03 $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ can raise phase transformation temperature to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ above 1200 °C.

Key words: aluminum-oxide, lanthanum, sol-gel, fractal dimension

Received / Priljen: 01. jun 2009. godine

Accepted / Prihvaćen: 01. septembar 2009. godine