

# سنتر گاما-آلومینا با سطح ویژه و حجم روزه بالا به روش سل-ژل با کمک پلی اتیلن گلیکول

حسین کاظمی، شاهرخ شاه حسینی، امین بازاری\*<sup>+</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، تأثیر پلی اتیلن گلیکول بر سنتر و ویژگی‌های ساختاری پایه گاما آلومینا بررسی شد. بدین منظور از فرایند سل-ژل به عنوان روش سنتر و از آلومینیوم ایزوپروپوکسید به عنوان پیش ماده برای تهیه گاما آلومینا بهره گرفته شد. از آنالیز جذب و دفع نیتروژن به منظور محاسبه سطح ویژه، حجم حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌های گاما آلومیناهای سنتر شده با درصد مولی‌های گوناگون پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که سطح ویژه  $(344 \text{ m}^2/\text{g})$  و حجم حفره‌های  $(2/2 \text{ cm}^3/\text{g})$  بهترین آلومینای سنتر شده با نسبت مولی  $0/05$  پلی اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید نسبت به نمونه سنتر شده در غیاب پلی اتیلن گلیکول به ترتیب حدود  $40$  و  $340$  درصد افزایش را نشان می‌دهد. همچنین دیده شد با افزایش نسبت مولی پلی اتیلن گلیکول به بیش از  $0/05$  تغییر چشمگیری در ساختار آلومینا به وجود نمی‌آید. بهترین نمونه گاما آلومینای سنتری به وسیله آنالیزهای جذب و دفع نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش سنجی پرتو ایکس مورد مطالعه بیش تر قرار گرفت و با گاما آلومینای تجاری تهیه شده از شرکت مرک با سطح ویژه  $(174 \text{ m}^2/\text{g})$  و حجم حفره‌های  $(0/5 \text{ cm}^3/\text{g})$  مقایسه شد. بر اساس نتیجه‌های پراش پرتو ایکس اندازه بلورهای گاما آلومینای مرک و بهترین نمونه سنتری به ترتیب  $13$  و  $7$  نانومتر محاسبه شدند برخلاف روش‌های پیشین سنتر گاما آلومینا که نمونه‌های سنتری با سطح ویژه بالا، به طور معمول دارای حجم حفره‌های کمی بودند، استفاده از پلی اتیلن گلیکول در فرایند سل-ژل افزون بر افزایش سطح ویژه موجب افزایش چشمگیری در حجم حفره‌ها نیز شد. همچنین سنتر گاما آلومینا با استفاده از پلی اتیلن گلیکول از پیچیدگی کمتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است.

**واژه‌های کلیدی:** سل-ژل؛ گاما آلومینا؛ پلی اتیلن گلیکول؛ سطح ویژه؛ حجم روزه.

**KEYWORDS:** Sol-gel;  $\gamma$ -alumina; Polyethylene glycol; Specific surface area; Pore volume.

## مقدمه

در این میان گاما آلومینا ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالا، بیش تر به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. گاما آلومینا از آبگیری بوهمیت در بازه‌ی دمایی  $400$  الی  $500$  درجه سلسیوس به دست می‌آید [۵، ۶]. گاما آلومینای سنتر شده با سطح ویژه و حجم حفره بالا می‌تواند به منظور پایه برای بارگذاری جزء فعال (به عنوان مثال برای تولید جاذب خشک) مورد بررسی قرار گیرد. با افزایش سطح ویژه و

آلومینیوم اکسید یا آلومینا ماده معدنی است که به دلیل برخورداری از پایداری مکانیکی، شیمیایی و گرمایی بالا دارای کاربردهای فراوانی در صنایع پالایش نفت، پتروشیمی و گاز می‌باشد [۱ - ۳]. کم تر از یک قرن پیش کراندوم ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) شناخته شده ترین شکل آلومینا بود که بیش ترین کاربرد را داشت ولی با پدیدار شدن ویژگی‌های فازهای انتقالی و شبه پایدار آلومینا مانند  $\chi$ ،  $\kappa$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$ ،  $\eta$ ،  $\theta$  این فرم‌های آلومینا بسیار مورد توجه قرار گرفتند [۴].

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: abazyari@iust.ac.ir

در روش‌های پیشین برای سنتز گاما آلومینا، نمونه‌های سنتزی به طور معمول دارای حجم روزه‌ها کمی بودند و به طور معمول با افزایش سطح ویژه حجم روزه‌ها کاهش می‌یافت و همچنین در سایر روش‌های موفق در سنتز گاما آلومینا با حجم حفره‌های بالا به طور معمول نیاز به ایجاد محیط اسیدی در فرایند سنتز است که پیچیدگی بیشتری به منظور تنظیم شرایط آزمایش دارد. استفاده از پلی اتیلن گلیکول در فرایند سل-ژل افزون بر این که به تولید گاما آلومینا با سطح ویژه بالا منجر می‌شود، موجب افزایش چشمگیری در حجم روزه‌ها نیز می‌شود و نیازی به ایجاد محیط اسیدی در محلول سل و تغییر pH وجود ندارد. در این مطالعه، هدف تولید گاما آلومینا با سطح ویژه و حجم حفره بالا به وسیله فرایند سل-ژل و با کمک عامل پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی  $4000 \text{ g/mol}$  می‌باشد. بدین منظور مقادیرهای گوناگونی از نسبت مولی پلی اتیلن گلیکول به پیش ماده آلومینیم ایزوپروپوکسید استفاده شده و پیرو آن به بررسی و مقایسه ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های آلومینای سنتزی و گاما آلومینای خریداری شده از شرکت مرک با کمک آنالیزهای پراش پرتو ایکس، جذب و دفع نیتروژن و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پرداخته می‌شود.

### بخش تجربی

#### مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش آلومینیم ایزوپروپوکسید<sup>(۸)</sup> به عنوان پیش ماده از شرکت اکرس<sup>(۹)</sup> با درصد خلوص ۹۸٪، اتانول<sup>(۱۰)</sup> به عنوان حلال از شرکت مرک<sup>(۱۱)</sup> با درصد خلوص ۹۹/۵٪ و پلی اتیلن گلیکول از شرکت سیگما-آلدریج<sup>(۱۲)</sup> با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شدند.

#### روش سنتز آلومینا

پنج نمونه گاما آلومینای متخلخل به روش سل-ژل تهیه شد. بدین منظور ابتدا آلومینیم ایزوپروپوکسید در مخلوط اتانول به عنوان حلال و آب بدون یون به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۶۵۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ دقیقه حل شده و سپس پلی اتیلن گلیکول

حجم حفره‌های پایه (گاما آلومینا) جزء فعال بیش تر و با پراکندگی بالاتر درون حفره‌ها قرار می‌گیرد [۷].

فرایند سل-ژل<sup>(۱)</sup> به عنوان یکی از متداول ترین روش‌های تولید نانوساختارها به شمار می‌رود که به دلیل دمای پایین کنترل دلخواهی بر ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی آن‌ها به دست می‌دهد. از دیگر برتری‌های این روش می‌توان به تولید فراورده‌های با خلوص، سطح ویژه و حجم حفره‌های بالا و توزیع اندازه ذره‌های باریک اشاره نمود [۸، ۹]. در این روش آغازگرها در حضور حلال با آب مخلوط می‌شوند و واکنش‌های هیدرولیز<sup>(۲)</sup> و تراکم<sup>(۳)</sup> اتفاق می‌افتد که متعاقب مرحله تراکم، ذره‌های سل یک شبکه سه‌بعدی به نام ژل تشکیل می‌دهند [۱۰]. روش‌های گوناگونی برای سنتز آلومینا به روش سل-ژل با سطح ویژه بالا به کار گرفته شده که در بیش تر موردها حجم حفره‌ها در بازه کم تر از  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  گزارش شده است [۱۴ - ۱۱]. روش‌های دیگری نیز مانند استفاده از فعال کننده سطحی و تنظیم pH محلول سل برای تولید گاما آلومینا به کار برده شده است که نمونه سنتزی افزون بر سطح ویژه مناسب از حجم روزه خوبی نیز برخوردار است، که البته تنظیم pH در طول انجام فرایند سنتز نیازمند کنترل مناسب شرایط آزمایش می‌باشد [۱۶، ۱۵]. در پژوهش‌ها نشان داده شده که در فرایند سل - ژل، پلی اتیلن اکسید<sup>(۴)</sup> می‌تواند به عنوان یک عامل بهبود دهنده ویژگی‌های فیزیکی آلومینا حین سنتز مورد استفاده قرار گیرد. در پژوهشی که توسط توکودمی و همکاران<sup>(۵)</sup> انجام شده نشان داده شده که با استفاده از پلی اتیلن اکسید با جرم مولکولی بالا ( $10^6 \text{ g/mol}$ ) و آلومینیم کلرید به عنوان پیش ماده می‌توان اندازه ماکرو روزه‌ها را در مقادیرهای ۴۰۰ نانومتر تا ۱/۸ میکرومتر کنترل کرد [۱۷]. پلی اتیلن اکسید با جرم مولکولی کم به عنوان پلی اتیلن گلیکول<sup>(۶)</sup> شناخته می‌شود و حلالیت بیشتری در حلال‌های قطبی دارد [۱۸]. در گزارشی که به تازگی توسط پاسس و همکاران<sup>(۷)</sup> منتشر شده استفاده از پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی کم برای سنتز آلومینا باعث جداسازی فاز ژل آلومینا از حلال می‌شود و سرانجام آلومینا با سطح ویژه و حجم روزه بالا تولید می‌شود [۱۹].

(۱) Sol-gel

(۲) Hydrolysis

(۳) Condensation

(۴) polyethylene oxide (PEO)

(۵) Tokudome Y. et al

(۶) polyethylene glycol (PEG)

(۷) Passos A. et al

(۸) Aluminum isopropoxide (Al(OPri))

(۹) Acros

(۱۰) Ethanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

(۱۱) Merck

(۱۲) Sigma-Aldrich

جدول ۱- مقادیر پلی اتیلن گلیکول استفاده شده جهت تهیه گاما آلومینا

گاما آلومینا	۱	۲	۳	۴	۵
نسبت مولی پلی اتیلن گلیکول	۰	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۰۷۵	۰/۱
گرم پلی اتیلن گلیکول	۰	۱۱/۲۶	۲۲/۵۲	۳۳/۷۸	۳۹/۱۷

گاما-آلومینا با بالاترین سطح ویژه و حجم حفره به صورت همزمان است، به همین دلیل دمای میانگین  $600^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای کلسینه کردن در نظر گرفته شد.

### آنالیزهای تعیین ویژگی‌ها

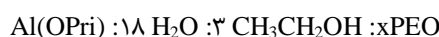
به منظور بررسی ساختار متخلخل نمونه‌های آلومینا و محاسبه سطح ویژه، حجم حفره‌ها و توزیع اندازه روزنه‌های نمونه‌های تهیه شده و گاما آلومینای مرک از آنالیز جذب و دفع نیتروژن به کمک دستگاه (PHSCHINA) A PHS-1020 بهره گرفته شد. همچنین برای تشخیص فازهای بلوری نمونه‌های آلومینای سنتزی از آنالیز پراش سنجی اشعه ایکس به وسیله دستگاه PHILIPS PW 3830 استفاده شد. مقایسه ریخت‌شناسی<sup>(۲)</sup> بهترین گاما آلومینای سنتزی با گاما آلومینای مرک به کمک آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه TESCAN (VEGAI) صورت گرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

#### آنالیز جذب و دفع نیتروژن

ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن برای گاما آلومیناهای سنتز شده و گاما آلومینای مرک در شکل ۱ نشان داده شده است. بر مبنای دسته‌بندی آیوپاک، ایزوترم‌های به دست آمده برای همه نمونه‌ها از نوع IV می‌باشند که مشخصه مواد مزوحفره است [۲۲]. نوع حلقه‌های پسماند در پایه‌های سنتز شده برای نمونه گاما آلومینای ۱ و مرک از نوع H2 می‌باشند که مربوط به مزوحفره‌ها با دهانه باریک به شکل بطری جوهر<sup>(۳)</sup> است. برای سایر نمونه‌ها، حلقه‌های پسماند از نوع H1 است که بیانگر وجود مزوحفره‌های استوانه‌ای شکل با انتهای باز می‌باشد که از تجمع منظم ذره‌های کروی شکل تقریباً هم اندازه نشأت می‌گیرند. پدیدار شدن حلقه‌های پسماند در فشارهای نسبی بالاتر از ۰/۴ تأییدی بر میزان ناچیز میکروحفره‌ها و تشکیل کامل ساختار مزوحفره‌ها است [۲۳، ۲۴].

به محلول افزوده شد. به منظور کاهش سرعت واکنش آلومینیوم ایزوپروپوکسید و دستیابی به یک ژل یکنواخت در کل محلول، همه مرحله‌های سنتز در حمام آب و یخ (دمای به تقریب  $0^{\circ}\text{C}$ ) انجام شد. در پی افزودن پلی اتیلن گلیکول ویسکوزیته محلول افزایش پیدا می‌کند، به همین دلیل برای حفظ شرایط اختلاط شدید سرعت همزن تا  $1650$  دور بر دقیقه افزایش داده شد و محلول به مدت  $10$  دقیقه در این شرایط باقی ماند. ترکیب مولی محلول سنتز به صورت زیر در نظر گرفته شد:



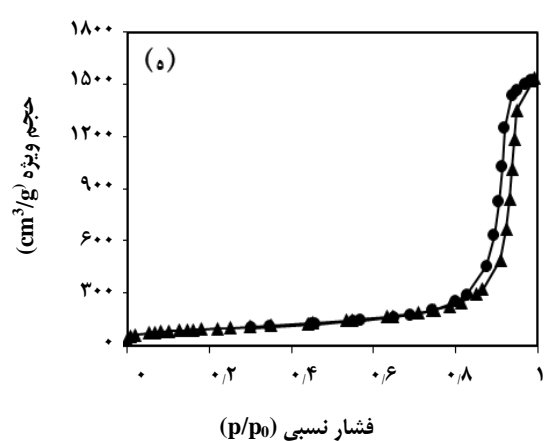
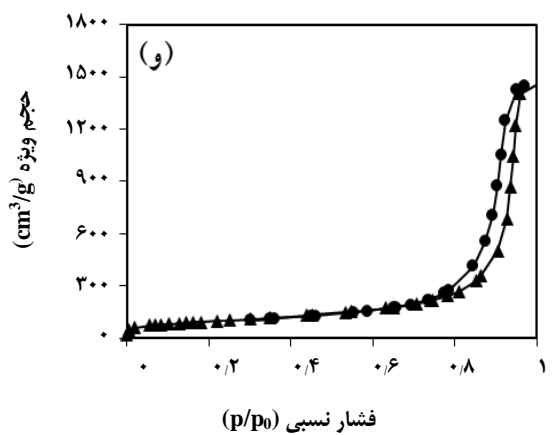
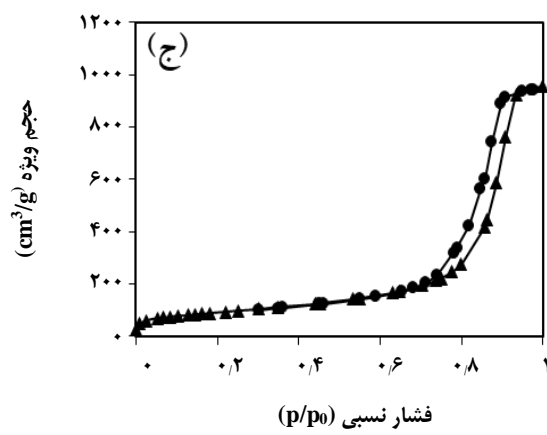
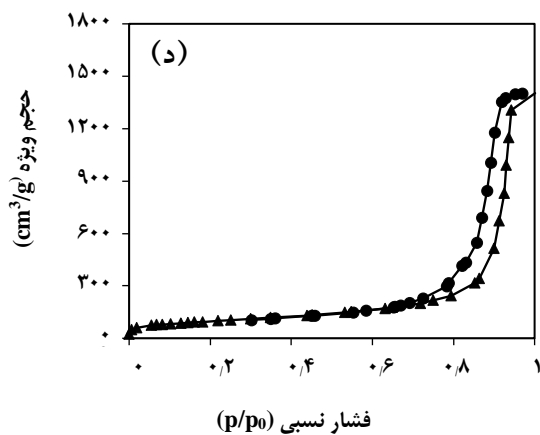
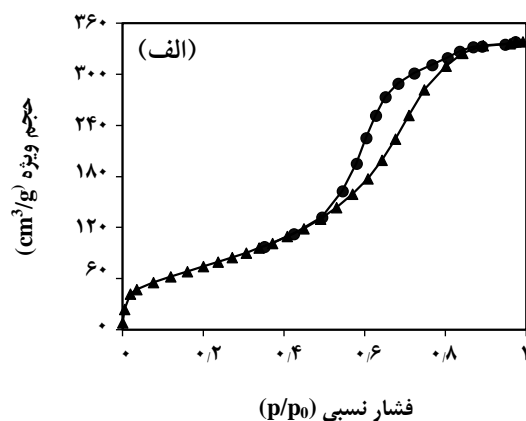
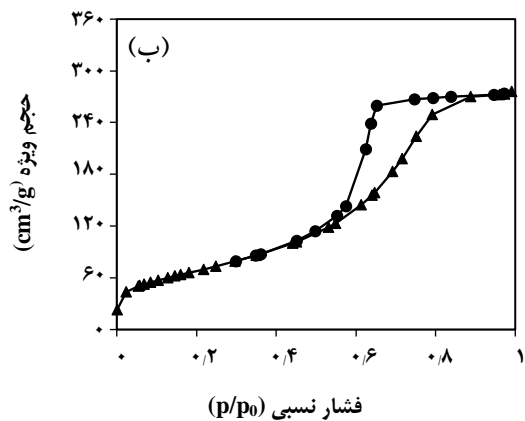
که در آن  $\text{x} = 0$ ،  $0/025$ ،  $0/05$ ،  $0/075$  و  $0/1$  می‌باشد. مقادیر استفاده شده مواد شامل آلومینیوم ایزوپروپوکسید، آب و اتانول بر حسب گرم به ترتیب برابر  $23$ ،  $36/52$  و  $15/56$  انتخاب شد. تنها تفاوت در مقدار پلی اتیلن گلیکول استفاده شده بود که در نتیجه گاما آلومیناهای سنتز شده بر اساس مقدار پلی اتیلن گلیکول مصرف شده نام‌گذاری شدند که در جدول ۱ قابل دیدن است.

در مرحله پیرسازی<sup>(۱)</sup> به منظور تشکیل ژل، سطح محلول گرانو تهیه شده توسط سلفون پوشیده شد و سپس به مدت  $24$  ساعت درون آن با دمای  $40^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. پیرو آن ژل مرطوب به دست آمده به مدت  $48$  ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شد. سرانجام برای فعال‌سازی کاتالیست عملیات کلسینه کردن انجام پذیرفت. بدین منظور نخست دمای کوره با شیب دمایی  $2^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  از دمای اتاق تا  $220^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد و به مدت  $3$  ساعت در این دما نگهداری شد. سپس با شیب دمایی  $1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  به دمای  $600^{\circ}\text{C}$  رسید و به مدت  $2$  ساعت فرایند کلسیناسیون ادامه یافت. دمای کلسینه کردن برای تولید فاز گاما آلومینا با توجه به پژوهش‌های انجام گرفته در بازه تقریبی  $450^{\circ}\text{C}$  تا  $750^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است [۲۰]. در پژوهش‌ها نشان داده شد که افزایش دمای کلسیناسیون در بازه  $450$  تا  $750^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش سطح ویژه گاما آلومینای سنتز شده و از سویی افزایش حجم حفره‌ها می‌شود [۲۱، ۱۰]. در این پژوهش هدف تولید

(۱) Aging

(۳) Ink-bottle

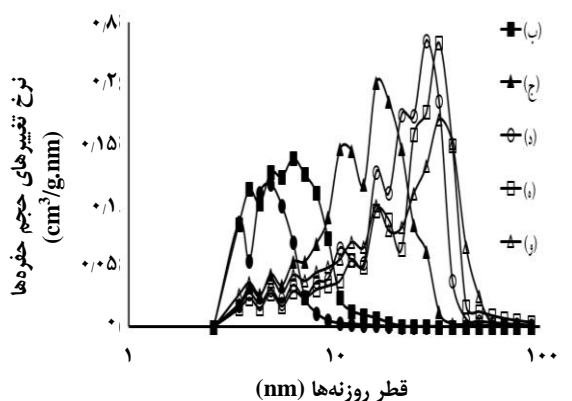
(۲) Morphology



شکل ۱ - هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن (الف) گاما آلومینا مرک (ب) گاما آلومینا ۱ (ج) گاما آلومینا ۲ (د) گاما آلومینا ۳ (ه) گاما آلومینا ۴ (و) گاما آلومینا ۵.

جدول (۲) - آنالیز ساختاری گاما آلومیناهای ۱ تا ۵

گاما آلومینا	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین قطر حفرات (nm)
شرکت مرک	۱۷۴	۰/۵	۴
۱	۲۴۹	۰/۵	۶
۲	۳۲۶	۱/۵	۱۶
۳	۳۴۴	۲/۲	۲۸
۴	۳۳۰	۲/۴	۳۲
۵	۳۴۳	۲/۳	۳۲

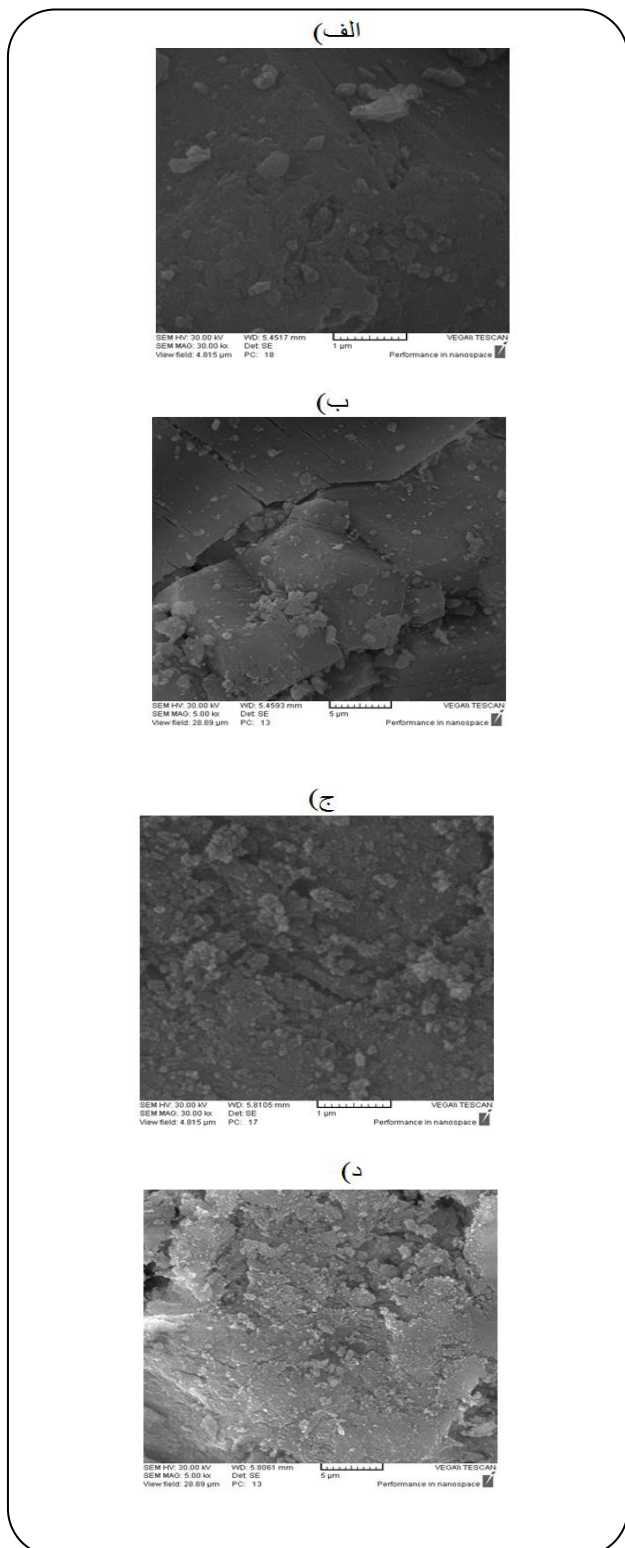


شکل ۲- نمودار توزیع اندازه حفرات (الف) گاما آلومینا مرک (ب) گاما آلومینا ۱ (ج) گاما آلومینا ۲ (د) گاما آلومینا ۳ (ه) گاما آلومینا ۴ (و) گاما آلومینا ۵.

توسط پلی اتیلن گلیکول در محلول سل است. افزودن پلی اتیلن گلیکول به محلول سل، کمپلکس آلکوکسید فلزی - پلی اتیلن گلیکول را تشکیل می دهد و در ادامه سبب جداسازی فاز ژل از فاز حلال می شود. در واقع نیرو محرکه لازم برای جداسازی فاز بر اساس دافعه آب دوست-آب گریز بین کمپلکس آلکوکسید فلزی-پلی اتیلن گلیکول و حلال است [۲۶، ۲۵]. با افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول در مخلوط سنتز، تجمع های بزرگ تری از زنجیره های پلی اتیلن گلیکول در آن شکل گرفته که به عنوان الگویی برای شکل گیری شبکه آلومینا عمل می نماید و در نتیجه پس از عملیات کلسیناسیون و خارج شدن پلی اتیلن گلیکول، روزه های بزرگ تری از آن در ساختار آلومینا به جای می ماند. حجم روزه ها برای گاما آلومیناهای مرک و نمونه ۱ تقریباً مشابه و برابر  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  محاسبه شد. زمانی که از پلی اتیلن گلیکول در سنتز گاما آلومینا استفاده می شود حجم حفره به شدت افزایش یافته به گونه ای که برای نمونه ۲ مقدار  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  به دست آمد. حجم حفره گاما آلومینای ۳ برابر

در جدول ۲ مقدارهای سطح ویژه، متوسط اندازه حفره ها و حجم روزه ها نشان داده شده است. سطح ویژه گاما آلومینای مرک برابر  $174 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد که کمترین مقدار را در بین نمونه های آنالیز شده داراست. سطح ویژه نمونه گاما آلومینای ۱ که در سنتز آن از پلی اتیلن گلیکول استفاده نشده است برابر  $249 \text{ m}^2/\text{g}$  محاسبه شد. زمانی که از پلی اتیلن گلیکول در فرایند سنتز استفاده شد سطح ویژه افزایش چشمگیری یافت به گونه ای که برای نمونه گاما آلومینای ۲ به  $326 \text{ m}^2/\text{g}$  می رسد. گاما آلومینای ۳ با سطح ویژه  $344 \text{ m}^2/\text{g}$  افزایش کمتری را نسبت به نمونه ۲ نشان می دهد. سرانجام سطح ویژه نمونه های ۴ و ۵ به ترتیب برابر  $330 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $343 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمدند که می توان نتیجه گرفت تأثیر افزایش نسبت مولی پلی اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید از  $0.1$  تا  $0.5$  بر سطح ویژه به تقریب ناچیز است.

نمودار توزیع اندازه روزه های نمونه های آلومینا در شکل ۲ نشان داده شده است. متوسط اندازه حفره های گاما آلومینای مرک حدود ۴ نانومتر و نمونه گاما آلومینای سنتزی شماره ۱ متوسط اندازه روزه هایی حدود ۶ نانومتر با یک توزیع پهن را نشان می دهد. با افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول متوسط اندازه روزه ها به سمت اعداد بزرگ تر میل نموده که برای نمونه های ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب برابر با ۱۶، ۲۸، ۳۲ و ۳۲ نانومتر می باشند. تشکیل حلقه پسماند در فشارهای نسبی بالاتر به واسطه حضور روزه های بزرگ تر در نمونه های سنتز شده می باشد. با توجه به شکل ۱ مشخص است که با افزایش نسبت مولی پلی اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید حلقه پسماند در فشارهای نسبی بالاتری تشکیل می شود که تأییدی بر افزایش اندازه قطر حفره ها در نسبت های مولی بالاتر پلی اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید است. مکانیسم تشکل ساختار متخلخل بر اساس جداسازی فاز و خودآرایی



شکل ۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) گاما آلومینای مرک با بزرگنمایی ۱ میکرومتر ب) گاما آلومینای مرک با بزرگنمایی ۵ میکرومتر ج) گاما آلومینای ۳ با بزرگنمایی ۱ میکرومتر د) گاما آلومینای ۳ با بزرگنمایی ۵ میکرومتر.

(۱) Scherrer

$2/2 \text{ cm}^3/g$  است که نسبت به نمونه ۲ حجم حفره و قطر حفره‌های بزرگ‌تری دارد. با افزایش نسبت مولی پلی‌اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید از ۰/۰۵ تا ۰/۱ حجم حفره‌ها به تقریب ثابت ماند. بر مبنای اطلاعات به دست آمده استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول در سنتز گاما آلومینا تا نسبت مولی پلی‌اتیلن گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید ۰/۰۵ باعث افزایش سطح ویژه و حجم حفره‌های آن می‌شود و افزایش بیش‌تر آن تأثیر مثبتی بر ویژگی‌های یاد شده ندارد. به دلیل آنکه در سنتز گاما آلومینای ۳ از میزان پلی‌اتیلن گلیکول کم‌تری استفاده شده است، این نمونه به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

### آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت شناسی گاما آلومینای ۳ و همچنین گاما آلومینای مرک با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۵۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت که تصویرها در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس تصاویر نشان داده شده شکل ظاهری سطح خارجی این دو آلومینا متفاوت می‌باشند. همچنین ماکرو حفره‌ها سهم ناچیزی از کل تخلخل گاما آلومینای ۳ را به خود اختصاص می‌دهند که در توافق با نتیجه‌های آنالیز جذب و دفع نیتروژن است.

### آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس

در شکل ۴ پراش پرتو ایکس گاما آلومینای ۳ و مرک نشان داده شده‌اند. برای هر دو نمونه پیک‌های اصلی به تقریب در زاویه‌های  $45^\circ$  و  $67^\circ$  واقع شده‌اند که بیانگر وجود فاز گاما آلومینا می‌باشد [۲۷]. مقایسه پیک‌ها در الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که پیک‌ها در گاما آلومینای ۳ نسبت به گاما آلومینای مرک پهن‌تر شده و شدت آن‌ها کاهش یافته است که بیانگر اندازه کوچک‌تر بلورهای گاما آلومینا در نمونه سنتزی شماره ۳ نسبت به گاما آلومینای مرک می‌باشد. اندازه بلورها به وسیله روش شرر<sup>(۱)</sup> با معادله (۱) محاسبه می‌شود [۲۸].

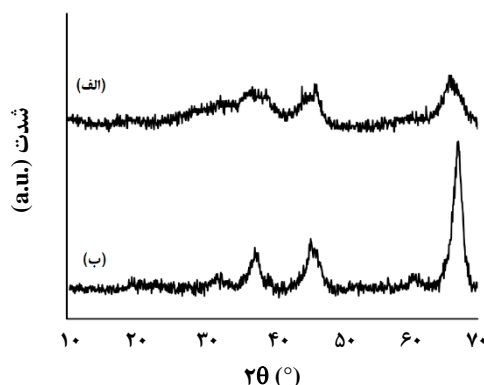
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه متوسط بلورهای آلومینا (برحسب نانومتر)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس با منبع مس ( $0.154 \text{ nm}$  نانومتر)،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (برحسب رادیان)،  $\theta$  زاویه پراش (برحسب درجه) است. اندازه بلورهای به دست آمده برای گاما آلومینای مرک

که در آن  $n$  یک عدد صحیح (برابر با ۱) و  $d$  فاصله بین صفحه‌های بلوری است که برای هر دو نمونه این مقدار برابر  $1/4$  آنگستروم محاسبه شد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی تأثیر حضور پلی‌اتیلن‌گلیکول در مرحله سنتر گاما آلومینا بر ویژگی‌های ساختاری آن پرداخته شد. پنج نمونه گاما آلومینا با نسبت مولی پلی‌اتیلن‌گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید  $0/1$  تا  $0/10$  به روش سل-ژل تهیه شد. با استفاده از آنالیز جذب و دفع نیتروژن مشاهده شد که تمامی گاما آلومیناهای تهیه شده ساختار مزوحفره داشته که شکل حفره‌های گاما آلومینای ۱ به صورت به اصطلاح بطری جوهر و دیگر نمونه‌ها به صورت استوانه‌های باز می‌باشد. افزایش نسبت مولی پلی‌اتیلن‌گلیکول به آلومینیوم ایزوپروپوکسید تا  $0/05$  باعث افزایش سطح ویژه و حجم حفره گاما آلومینای می‌شود ولی افزایش بیش‌تر این نسبت تأثیر مثبتی بر کیفیت گاما آلومینای تولیدی ندارد. ریخت شناسی گاما آلومینای ۳ و گاما آلومینای مرک توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. از مقایسه دو نمونه مشخص شد که شکل ظاهری نمونه‌ها با یکدیگر متفاوت است. آنالیز پراش پرتو ایکس وجود فاز گاما آلومینا را در نمونه ۳ تأیید نمود. همچنین اندازه بلورها با توجه به الگوی به‌دست‌آمده از این آنالیز برای گاما آلومینای ۳ و مرک به ترتیب ۷ و ۱۳ نانومتر محاسبه شدند.



شکل ۴- طیف پراش‌سنجی پرتو ایکس برای (الف) گاما آلومینای ۳ و (ب) گاما آلومینای مرک.

و ۳ به ترتیب ۱۳ و ۷ نانومتر محاسبه شد. هرچه اندازه بلورها کوچک‌تر باشد انتظار می‌رود سطح ویژه ماده نیز افزایش یابد. همان گونه که در بخش‌های پیش نیز اشاره شد گاما آلومینای ۳ نسبت به گاما آلومینای مرک از سطح ویژه بالاتری برخوردار است. بلورهای گاما آلومینا ساختار مکعبی دارند و می‌توان اندازه صفحه‌های بلوری را برای آن به وسیله قانون براگ<sup>(۱)</sup> مطابق معادله (۲) محاسبه کرد [۲۹].

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۱۷

### مراجع

- [1] Sengupta S., Amte V., Dongara R., Das A.K., Bhunia H., Bajpai P.K., *Effects of the Adsorbent Preparation Method for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas Using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Adsorbents*, *Energy Fuels*, **29(1)**: 287-297 (2015).
- [2] Kajohnchaiyagual J., Jubsilp C., Dueramae I., Rimdusit S., *Thermal and Mechanical Properties Enhancement Obtained in Highly Filled Alumina - Polybenzoxazine Composites*, *Polymer Composites*, **35(11)**: 2269-79 (2014).
- [3] Jain S., Bansiwale A., Biniwale R.B., Milmlle S., Das S., Tiwari S., Antony P.S., *Enhancing Adsorption of Nitrate Using Metal Impregnated Alumina*, *Environmental Chemical Engineering*, **3(4)**: 2342-9 (2015).
- [4] Santos P.S., Santos H.S., Toledo S., *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies*, *Materials Research*, **3(4)**: 104-14 (2000).

(۱) Bragg's law

- [5] Dong W., Chen X., Yu F., Wu Y.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{CO}_3$  Solid Sorbents for Low-Temperature  $\text{CO}_2$  Capture, *Energy Fuels*, **29**(2): 968-973 (2015).
- [6] Paglia G., Rohl AL., Buckley C.E., Gale J.D., Determination of the Structure of  $\gamma$ -alumina from Interatomic Potential and First-Principles Calculations: The Requirement of Significant Numbers of Nonspinel Positions to Achieve an Accurate Structural Model, *Physical Review B*, **71**(22): 224115 (2005).
- [7] Trueba M., Trasatti S.P.,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (17): 3393-3403 (2005).
- [8] Zhang Z., Hicks R.W., Pauly T.R., Pinnavaia T.J., Mesoporous forms of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *American Chemical Society*, **124**(8): 1592-3 (2002).
- [9] Farias R.F., Arnold U., Martinez L., Schuchardt U., Jannini M.J., Airolidi C., Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Sol-Gel Derived Mixed Oxides, *Physics and Chemistry of Solids*, **64** (12): 2385-9 (2003).
- [10] Teoh G.L., Liew K.Y., Mahmood W.A.K., Synthesis and Characterization of Sol-Gel Alumina Nanofibers, *Sol-Gel Science and Technology*, **44** (3): 177-186 (2007).
- [11] Aguado J., Escola J., Castro M., Paredes B., Sol-Gel Synthesis of Mesoporous  $\gamma$ -alumina Templated by Cationic Surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials*, **83**(1): 181-92 (2005).
- [12] Lee H.C., Kim H.J., Rhee C.H., Lee K.H., Lee J.S., Chung S.H., Synthesis of Nanostructured  $\gamma$ -Alumina with a Cationic Surfactant and Controlled Amounts of Water, *Microporous and Mesoporous Materials*, **79** (1): 61-8 (2005).
- [13] Sanchez-Valente J., Bokhimi X., Toledo J., Synthesis and Catalytic Properties of Nanostructured Aluminas Obtained by Sol-Gel Method, *Applied Catalysis A: General*, 264 (2): 175-81 (2004).
- [14] Buelna G., Lin Y., Sol-Gel-derived Mesoporous  $\gamma$ -Alumina Granules, *Microporous and Mesoporous Materials*, **30** (2): 359-69 (1999).
- [15] Keshavarz A.R., Rezaei M., Yaripour F., Nanocrystalline Gamma-Alumina: A Highly Active Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis, *Powder Technology*, **199** (2): 176-179 (2010).
- [16] Akia M., Alavi S.M., Rezaei M., Yan Z.F., Optimizing the Sol-Gel Parameters on the Synthesis of Mesoporous Nanocrystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Microporous and Mesoporous Materials*, **122** (1): 72-78 (2009).
- [17] Tokudome Y., Fujita K., Nakanishi K., Miura K., Hirao K., Synthesis of Monolithic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with Well-Defined Macropores and Mesoporous Skeletons via the Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation, *Chemistry of Materials*, **19** (14): 3393-8 (2007).
- [18] Dormidontova E.E., Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior, *Macromolecules*, **35** (3): 987-1001 (2002).
- [19] Passos A., Pulcinelli S., Brioso V., Santilli C., High surface Area Hierarchical Porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Prepared by the Integration of Sol-Gel Transition and Phase Separation, *RSC Advances*, **6** (62): 57217-26 (2016).



- [20] Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J.F., Control of the  $\gamma$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina Phase Transformation for an Optimized Alumina Densification, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **56** (2): 47-54 (2017).
- [21] Dabbagh H.A., Rasti E., Yalfani M.S., Medina F., Formation of  $\gamma$ -Alumina Nanorods in Presence of Alanine, *Materials Research Bulletin*, **46** (2): 271-277 (2011).
- [22] Sing K.S., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, **57** (4): 603-19 (1985).
- [23] Thommes M., Smarsly B., Groenewolt M., Ravikovitch P.I., Neimark A.V., Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas, *Langmuir*, **22** (2): 756-64 (2006).
- [24] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Absorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, First Edition, Academic Press, London (1998).
- [25] Bu S., Jin Z., Liu X., Du H., Cheng Z., Preparation and Formation Mechanism of Porous  $\text{TiO}_2$  Films Using PEG and Alcohol Solvent as Double-Templates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **30** (3): 239-248 (2004).
- [26] Liu X., Jin Z., Bu S., Yin T., Influences of Solvent on Properties of  $\text{TiO}_2$  Porous Films Prepared by a Sol-Gel Method from the System Containing PEG, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **36** (1): 103-111 (2005).
- [27] Musil J., Blazek J., Zeman P., Proksova S., Sasek M., Cerstvy R., Thermal Stability of Alumina Thin Films Containing  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Applied Surface Science*, **257** (3): 1058-1062 (2010).
- [28] Patterson A., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, **56** (10): 978 (1939).
- [29] Myers H.P., "Introductory Solid State Physics", CRC Press, (1997).