

## تأثیر نوع حلال بر سنتز آلومینای مزوپور با استفاده از کوپلیمر سه-بلوکی پلارونیک P123

عادلہ معطی<sup>۱</sup>، جعفر جوادیپور<sup>۱</sup>، منصور انبیا<sup>۲</sup>، علیرضا بدیعی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۳</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

Javadpourj@just.ac.ir

**چکیده:** در تحقیق حاضر، آلومینای مزوپور، به روش خودچینی القاء شده توسط تبخیر (EISA) با استفاده از حلال مناسب سنتز شد. نمونه‌های مزومخلخل آلومینایی با استفاده از آلومینیوم ایزوپروپوکساید و آلومینیوم نیترات به عنوان پیش‌ماده (جفت اسید و باز) در حضور کوپلیمر سه-بلوکی P123 به عنوان قالبگیر و حلال‌های اتانول و تتراهیدروفوران تهیه شدند. مشخصات فیزیکی نمونه‌ها با استفاده از جذب و واجذب نیتروژن (BET)، میکروسکوپ پروب روبشی (SPM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، آنالیز حرارتی (TG, DTA) و پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. نتایج طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز حرارتی، خروج کامل قالبگیر را حین عملیات حرارتی تأیید نمود. نتایج جذب و واجذب نیتروژن نشان دادند که پودرهای سنتز شده در تتراهیدروفوران و اتانول، طبق دسته‌بندی آیوپاک به ترتیب نوع IV با هیستریزس H<sub>2</sub> و H<sub>3</sub> هستند که حضور حفرات در محدوده مزو را تأیید می‌نماید. پودرهای مزوپور در حضور اتانول و تتراهیدروفوران به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۰۰ و ۱۲۰ مترمربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۲۵ و ۰/۴ سانتیمترمکعب بر گرم بودند. نمودار توزیع اندازه حفرات (BJH) در حضور حلال تتراهیدروفوران، حفرات با توزیع اندازه باریک‌تری را نشان داد. در این تحقیق نشان داده می‌شود که تتراهیدروفوران در مقایسه با اتانول، نقش مؤثرتری در ایجاد یک ساختار یکنواخت دارد.

**کلید واژه:** آلومینای مزوپور، خودچینی القاء شده توسط تبخیر، اثر حلال، تتراهیدروفوران، جذب و واجذب نیتروژن.

### ۱- مقدمه

بر خلاف پیشرفت‌های حاصله در زمینه سنتز مزوپور سیلیکاتی، تحقیقات چندانی در زمینه مزوپور آلومینایی صورت نگرفته است. روش‌هایی که برای سنتز سیلیکای مزوپور استفاده می‌شوند، به دلیل هیدرولیز و تراکم سریع آلوکسید آلومینیوم، برای سنتز آلومینا جوابگو نیستند [۱]. تاکنون سنتز آلومینای مزوپور، بر پایه سل ژل خودچینی، در حضور قالب‌گیرهای نرم و سخت انجام شده است. به طور مثال، اولین سنتز آلومینای منظم توسط وادری و همکارانش [۲]، با استفاده از اسید کربوکسیلیک به عنوان قالب‌گیر در حلال الکلی با وزن ملکولی پایین انجام شد. یکی از روش‌های حائز اهمیت در این میان، خودچینی القاء شده توسط تبخیر (EISA) است که سبب ایجاد خواص ساختاری مناسب می‌شود. این روش می‌تواند به کلی، جایگزین چینش همزمان<sup>۱</sup> پیش‌ماده و قالب سورفکتانتی که به‌طور ویژه ای برای سنتز مواد غیر سیلیکاتی استفاده می‌شود، شود [۲-۴].

در تحقیق حاضر، از روش کای [۲] و تیان [۳]، بر مبنای کاربرد پیش‌ماده‌های اسیدی و بازی، به منظور کنترل pH و فرایند

<sup>۱</sup> cooperative

هیدرولیز، در کنار روش خودچینی القا شده توسط تبخیر، استفاده می شود. همچنین از نیترات آلومینیوم آبدار، به دلیل آزادسازی تدریجی آب ملکولی [۲] جهت کنترل فرایند هیدرولیز استفاده می شود. علاوه بر این، از حلال تتراهیدروفوران، به عنوان جایگزینی برای اتانول، به لحاظ حفظ ساختار و نگهداری نظم ایجاد شده هنگام خروج حجم بیشتری حلال از سیستم [۴، ۵]، استفاده می شود. با مقایسه نمودارهای تعادل فازی P123-آب-اتانول و P123-آب-تتراهیدروفوران [۴]، مشخص می شود که ساختارهای کریستال مایع تا ۲۵wt% اتانول، موجودیت خود را حفظ می کنند. این در حالیست که در حضور تتراهیدروفوران تا ۴۰wt%، ساختار کریستال مایع با نظم خودچینی بیشتر حفظ می شود [۴]. همچنین به دلیل تمایل کمتر تتراهیدروفوران به میانکنش با بلوک های P123 هنگام خروج حلال از سیستم [۵]، نظم ساختار حفرات نیز بهتر حفظ می گردد.

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- مواد استفاده شده و روش سنتز

از آلومینیوم ایزوپروپوکساید (خلوص  $\leq 98\%$  و Aldrich)، نیترات آلومینیوم غیر هیدراته ۹ (خلوص  $\leq 98\%$  و Aldrich)، کوپلیمر سه-بلوکه P123 (وزن ملکولی ۵۸۰۰ و Aldrich)، تتراهیدروفوران (خلوص  $\leq 99\%$  و Merck) و اتانول (خلوص  $96\%$  و Merck) که در آزمایشگاه جهت از دست دادن آب، خشک شدند، استفاده شد. به منظور سنتز آلومینای مزوپور، یک گرم P123 و ۰/۳۷۸۹ گرم نیترات آلومینیوم غیر هیدراته ۹ به در ظرف تفلونی ۲۵۰cc به ۳۶ml تتراهیدروفوران و ۲۰ ml اتانول افزوده شد و به مدت ۷۰ دقیقه در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط گردید. دمای سنتز  $40^{\circ}\text{C}$  بر اساس نمودار دما بر حسب غلظت P123 در حلال آب، به نحوی انتخاب شد تا ساختار کریستال مایع با میزان ۷۰-۵۰wt% حلال در ناحیه هگزاگونالی قرار گیرد [۶]. پس از اختلاط، ۲/۰۸۴۲ g آلومینیوم ایزوپروپوکساید به آرامی به محلول ها افزوده شد و به مدت ۶ ساعت در همان دما مخلوط گردید. محلول نهایی تحت شرایط ایستا خشک گردید تا ژل تر به توده ای خشک تبدیل شود. در نهایت، نمونه در کوره تیوبی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت، با نرخ گرمایش  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تکلیس شد. نمونه های سنتز شده در حضور اتانول و تتراهیدروفوران، به ترتیب E0 و T0 نامگذاری شدند.

### ۲-۲- روش های شناسایی مواد

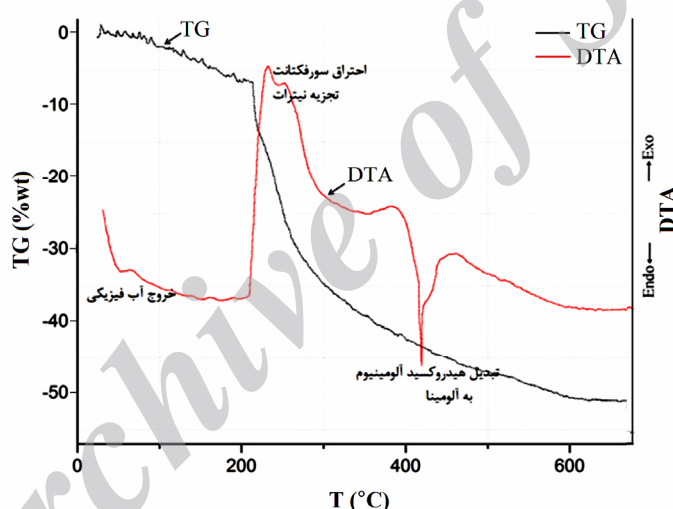
آنالیز حرارتی (DTA/TG) به وسیله دستگاه SHIMADZU DTA50/TG50 با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام گرفت. پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور شناسایی فازهای موجود در نمونه، با استفاده از دستگاه Philips XPERT Pro در طول موج اشعه ایکس ۱/۵۴۲ آنگستروم پرتو  $k_{\alpha}$  مس انجام شد. طیف سنجی مادون قرمز به منظور بررسی فرآیند هیدرولیز و تراکم، در دستگاه Shimadzu (مدل: ۸۴۰۰s) در محدوده طول موج  $4000-400\text{cm}^{-1}$  انجام گرفت. اندازه گیری جذب و واجذب نیتروژن، در دمای  $196^{\circ}\text{C}$ - به وسیله دستگاه BELSORP mini II به منظور بررسی ویژگی های فیزیکی ساختار حفرات، انجام شد. مطالعه پراش اشعه ایکس زاویه پایین (SAXS) برای تشخیص ساختار حفرات، به وسیله دستگاه PANalitical (مدل XPERTPRO) انجام شد. از تکنیک میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (JEOL JEM 2100 HRTEM, 200kV)، برای بررسی مورفولوژی ذرات استفاده شد.

آماده سازی نمونه‌ها به روش تبخیر سوسپانسیون اتانولی روی گرید مسی انجام شد. بررسی میکروسکوپ پروب روبشی (SPM) به کمک دستگاه DME Dualscope TM C-26 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز حرارتی - DTA/TG

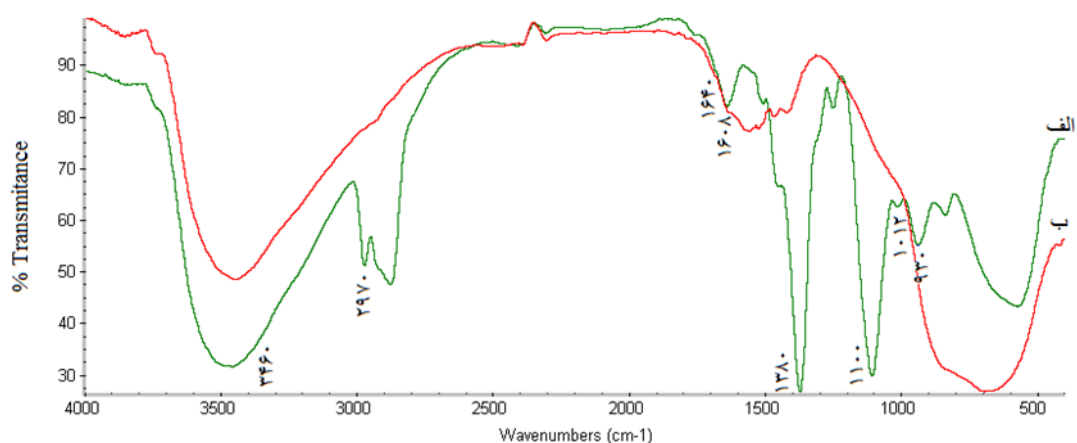
شکل ۱، آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی DTA/TG نمونه را قبل از انجام عملیات حرارتی، مؤید سه مرحله افت وزنی در دماهای مختلف نشان می‌دهد. بیشترین افت وزنی مربوط به دمای  $200-400^{\circ}\text{C}$  است. درصد کلی افت وزن  $51/15\%$  است. اولین افت وزن  $6/79\%$  و مربوط به دمای  $100-200^{\circ}\text{C}$  است که به احتمال زیاد مربوط به از دست دادن اجزاء جذب شده فیزیکی مانند آب است. افت وزنی دوم تقریباً در دمای  $200-300^{\circ}\text{C}$  است، که مربوط به تجزیه کامل پلارونیک P123 است. سومین افت وزنی تقریباً در دمای  $300-600^{\circ}\text{C}$  می‌تواند مربوط به از دست دادن گروه هیدروکسیل و تبدیل آلومینای هیدراته به آلومینای انتقالی باشد. روند تغییرات وزنی، مشابه آلومینای مزوپور سنتز شده به روش خودچینی [۲] است.



شکل ۱- آنالیز حرارتی ژل هیدروکسید آلومینیوم بدون انجام فرایند پیرسازی و خشک کردن.

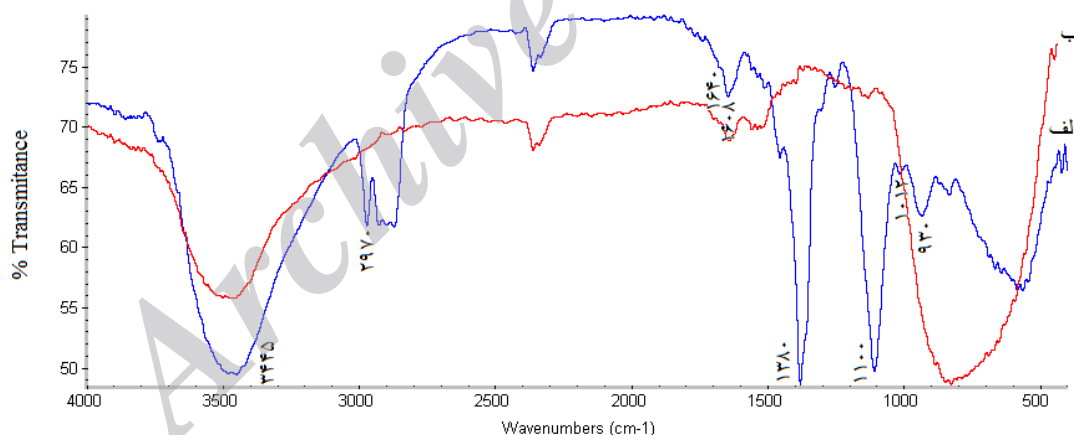
#### ۳-۲- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز - FTIR

در شکل ۲ و ۳، به ترتیب نتایج طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های سنتز شده با تتراهیدروفوران و اتانول ارائه شده است. بررسی شواهد مربوط به خروج قالبگیر در اشکال ۲-الف و ۳-الف نشان می‌دهد که باندهای جذبی در  $1640$ ،  $2970$ ،  $1100$  و  $1380\text{ cm}^{-1}$  (شکل‌های ۲-الف و ۳-الف)، حضور پلارونیک P123 است. باند جذبی در  $1380\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های C-H، C-C و C-O باند کششی پلارونیک P123 است. باندهای جذبی در محدوده  $3500-3100$ ،  $1608\text{ cm}^{-1}$  و  $930\text{ cm}^{-1}$  (۳-الف)، حضور پلارونیک P123 را تأیید می‌کند. باندهای جذبی در محدوده  $3500-3100$ ،  $1608\text{ cm}^{-1}$  و  $930\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند نتیجه نوسانات کششی و خمشی آلومینای هیدراته-پلارونیک p123 در سطح باشد [۲]. گستردگی باند جذب در  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$  ناشی از پیوند هیدروژنی میان ملکولی است. ناپدید شدن باندهای ذکر شده در بالا بعد از عملیات حرارتی در



شکل ۲- طیف مادون قرمز نمونه سنتز شده با تتراهیدروفوران، الف ( قبل و ب) بعد از عملیات حرارتی.

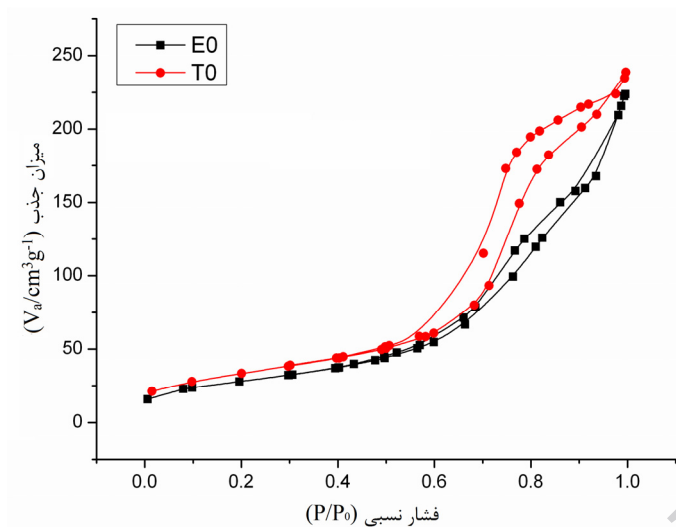
دمای  $400^{\circ}\text{C}$  (شکل های ۲-ب و ۳-ب)، نشانه حذف کامل قالبگیر و خروج مولکول های آب آلومینای هیدراته است. باند گسترده در  $3445\text{cm}^{-1}$  (شکل ۲-ب) و  $3460\text{cm}^{-1}$  (شکل ۳-ب)، مربوط به نوسانات خمشی پیوند هیدروژنی گروه های OH آب جذب شده سطحی است. پیک حوالی  $600\text{cm}^{-1}$  در شکل ۲-ب و  $800\text{cm}^{-1}$  در شکل ۳-ب، نمایشگر پیوند Al-O-Al است. پیک های  $937\text{cm}^{-1}$  و  $1012\text{cm}^{-1}$ ، به ترتیب مشخصه پیوندهای Al-OH و Al-O-H هستند. حذف این پیک ها پس از عملیات حرارتی، نشان دهنده تبدیل ساختار آلومینیوم هیدروکسید به اکسید آلومینیوم است [۷]. شایان ذکر است که برای تفسیر پیک ها از نتایج مربوط به تحقیقات کای [۲] استفاده شده است.



شکل ۳- طیف مادون قرمز نمونه سنتز شده با اتانول، الف ( قبل و ب) بعد از عملیات حرارتی.

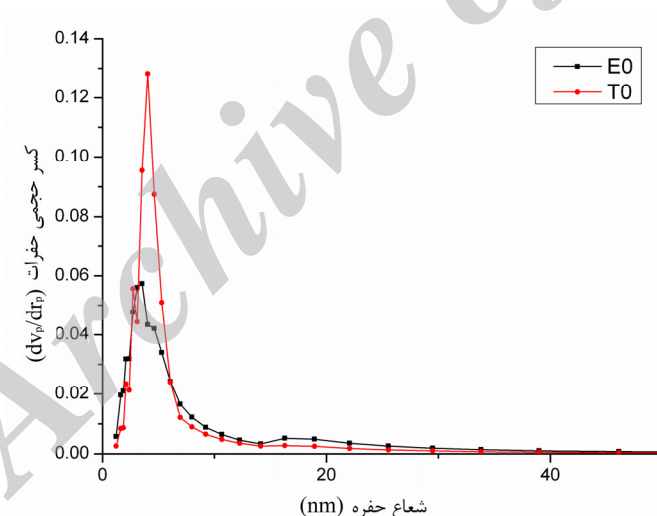
### ۳-۳- جذب و واجذب نیتروژن

ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفرات (BJH) در حضور حلال های اتانول و تتراهیدروفوران قبل از فرایند پیرسازی در اشکال ۴ و ۵ ارائه شده است. پارامترهای ساختاری بدست آمده از این شکلها، در جدول ۱ فهرست شده است. سطح ویژه، حجم حفره و میانگین شعاع حفرات بدست آمده برای نمونه T0 نسبت به نمونه E0 بیشتر است؛ که نشان دهنده ارائه خواص مطلوب تر مزوساختار در حضور حلال تتراهیدروفوران نسبت به اتانول است.



شکل ۴- منحنی جذب و واجذب نیتروژن در نمونه‌های E0 و T0.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بر اساس دسته بندی آیوپاک نمونه T0، نوع هیستریزس H<sub>2</sub> IV و هیستریزس نمونه E<sub>0</sub> از نوع H<sub>3</sub> و به صورت شکاف مانند است. مطابق شکل ۵، توزیع اندازه حفرات نمونه T0 نسبت به نمونه E0، منظم‌تر و دارای حجم بیشتری این امر به حفظ ساختار کریستال مایع با وجود مقادیر بیشتری حلال و نظم گیری بهتر ساختار طی تبخیر حلال، مبتنی بر نمودارهای تعادل فازي P123-آب-اتانول و P123-آب-تتراهیدروفوران [۵] نسبت داده می‌شود.



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات در نمونه‌های E0 و T0.

در حضور حلال تتراهیدروفوران، هر دو جزء پلی اتیلن اکساید (PEO) و پلی پروپیلن اکساید (PPO)، بر خلاف حلال اتانول که بخش اعظمی از اجزاء PEO غیر متحرک و با ساختار معدنی به شدت میانکنش نشان می‌دهند، متحرکند. با توجه به میزان امتزاج بالای بلوک‌ها در تتراهیدروفوران نسبت به اتانول که امکان خروج بیشتر بلاک‌ها را از داخل دیواره‌های مزو ساختار معدنی فراهم می‌نماید، جزء PEO قبل از متراکم شدن کامل ساختار، خارج می‌شود [۵]. همچنین، میزان اتصالات عرضی و

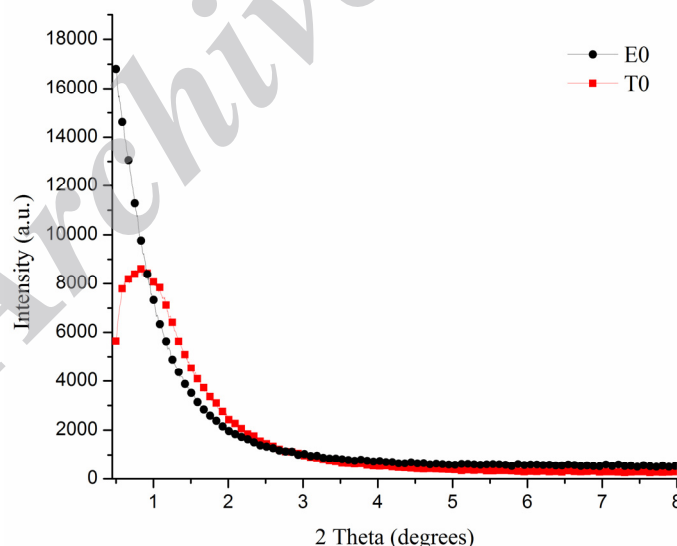
شدت تراکم در حضور تتراہیدروفوران نسبت به اتانول، کمتر است. بعلاوہ، حلالیت زیاد و عدم تمایل تتراہیدروفوران نسبت به بلاک‌های P123، از نظم‌گیری ساختار در حضور تتراہیدروفوران جلوگیری می‌کند. به همین دلیل حفظ ساختار حین خروج مواد آلی در حضور تتراہیدروفوران، بیشتر می‌شود.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی نمونه‌های سنتز شده E0 و T0.

نمونه	سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g)	سطح ویژه BJH (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین اندازه حفرات BJH (nm)
T0	۱۲۰	۱۶۲	۰/۳۸	۴/۰۳
E0	۱۰۰	۱۳۵	۰/۳۵	۳/۵۳

### ۳-۴- پراش اشعه ایکس زاویه پایین-SAXS

با بررسی الگوی پراش اشعه ایکس زاویه پایین در شکل ۶، یک پیک در  $2\theta$  بین ۰/۵ و ۱، برای نمونه T0 مشاهده می‌شود؛ که نشان‌دهنده پیشروی مزوساختار در جهت (۱۰۰) است [۲]. پهن بودن این پیک نظم‌گیری موضعی برد کوتاه را در حفرات مزومتخلخل در نمونه T0، نشان می‌دهد. نمونه‌ی E0، هیچ پیکی در این محدوده نشان نمی‌دهد که این موضوع، نتایج جذب و واجذب نیتروژن را تأیید می‌نماید. عدم حضور پیک در این نمونه مؤید این موضوع است که هیچ گونه نظم‌ی حتی به صورت موضعی در این نمونه شکل نگرفته است. این پدیده کاملاً تأیید می‌کند که حضور حلال نقش بسزایی در ایجاد نظم ایفا می‌کند. همانطور که قبلاً توضیح داده شد، حضور تتراہیدروفوران از طریق به تأخیر انداختن فرایند تراکم و همچنین خروج از ساختار به نحوی که آسیب کمتری به آن وارد سازد، سبب بهبود فرایند نظم‌گیری شده است.



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس زاویه پایین برای نمونه‌های E<sub>0</sub>، T<sub>0</sub>.

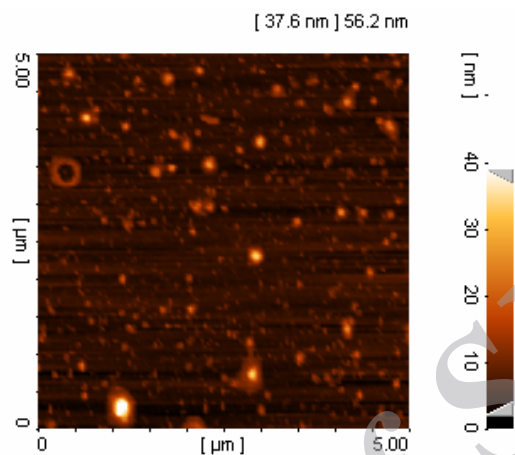
با در نظر گرفتن موقعیت پیک در نمونه T0، فاصله میان مراکز استوانه‌ها از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$q^* = 4\pi / a\sqrt{3} \quad (۱)$$



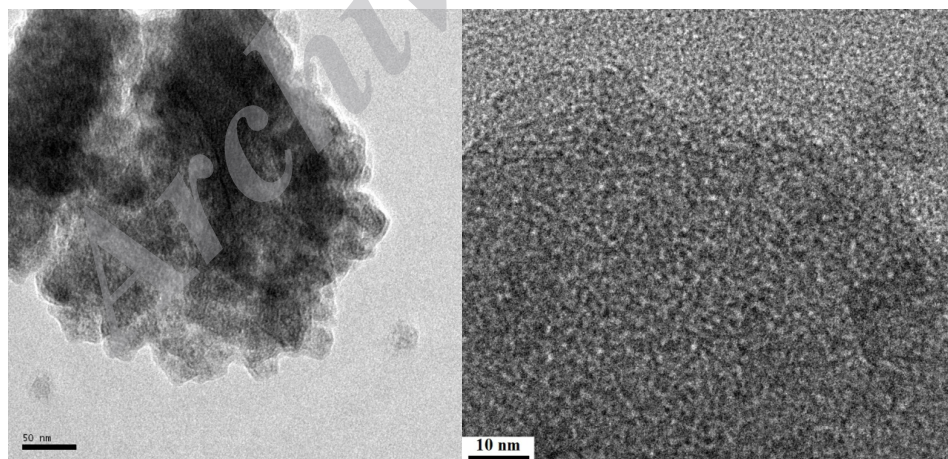
که در آن  $q^*$ ، موقعیت پیک اول و  $a$ ، فاصله میان مراکز استوانه‌ها است [۸]؛ که برای نمونه T0،  $a: 12/27 \text{ nm}$  بدست می‌آید. با در نظر گرفتن اندازه حفرات از رابطه BJH، میزان ضخامت دیواره حفرات تقریباً ۲ نانومتر محاسبه می‌شود. مشاهده تنها یک پیک در طیف مربوط به نمونه T0، ناشی از عدم حضور نظم بلند دامنه است.

### ۳-۵- بررسی ریزساختاری



شکل ۷- تصویر SPM نمونه T0.

به منظور بررسی مورفولوژی کلی ذرات سنتز شده تصویر SPM نمونه T0 به عنوان نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود محصول سنتز شده به صورت ذراتی در ابعاد نانومتری (کمترین ضخامت مشاهده شده در شکل ۳۷/۶، و بیشترین ضخامت ۵۶/۲ نانومتر) است.



شکل ۸- تصویر HRTEM برای نمونه T0.

تصویر TEM نمونه T0 به دلیل ارائه خواص مناسب‌تر نسبت به E0 تهیه شد و در شکل ۸ (الف و ب) ارائه شده است. این تصویر، نشان از تشکیل ساختار اسفنجی شکل و نسبتاً یکنواختی در نمونه T0 دارد. این نتایج با نتایج مربوط به جذب و واجذب نیتروژن که حضور هیستریزیس نوع  $H_2$  را نشان می‌دهد، هم‌خوانی دارند.

## ۴- نتیجه گیری

بررسی تأثیر نوع حلال بر سنتز آلومینای مزوپور با استفاده از کوپلیمر سه-بلوکه پلارونیک (P123) و روش خودچینی القا شده توسط تبخیر، نشان داد که استفاده از حلال تتراهیدروفوران نسبت به حلال اتانول، منجر به تشکیل پودرهایی با سطح ویژه، حجم حفره، میانگین اندازه حفره و نظم حفرات بیشتری می‌گردد. تخریب کم‌تر ساختار حفرات حین خروج حلال و اجزاء آلی، به تمایل کمتر تتراهیدروفوران نسبت به بلاک‌های P123 و ایجاد میانکنش ضعیف تر بین جزء آلی و معدنی، نسبت داده شد.

## مراجع

1. C. Márquez-Alvarez, N. Žilková, J. Pérez-Pariente, and J. Čejka, "Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas," *Catalysis Reviews*, vol.50, pp. 222-286, 2008.
2. W. Cai, J. Yu, C. Anand, A. Vinu, and M. Jaroniec, "Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 1147-1157, 2011.
3. B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs," *Nature materials*, vol. 2, pp. 159-163, 2003.
4. S. Kirmayer, E. Dovgolevsky, M. Kalina, E. Lakin, S. Cadars, J. Epping, A. Fernandez-Arteaga, C. Rodriguez-Abreu, B. Chmelka, and G. Frey, "Syntheses of Mesostructured Silica Films Containing Conjugated Polymers from Tetrahydrofuran- Water Solutions," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3745-3756, 2008.
5. C. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 5-31, 1988.
6. G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, "Phase diagrams and aggregation behavior of poly (oxyethylene)-poly (oxypropylene)-poly (oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4145-4159, 1994.
7. C. Kumara, W. Ng, A. Bandara, and R. Weerasooriya, "Nanogibbsite: Synthesis and characterization," *Journal of colloid and interface science*, vol. 352, pp. 252-258, 2010.
8. P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, "A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil)," *Langmuir*, vol. 14, pp. 2627-2638, 1998.