



دکتر سید علی حسینی،
نویسنده مسئول مقاله، عضو
هیات علمی دانشگاه ارومیه

آلومینا، روش‌های تهیه و خواص سطحی آن

سید علی حسینی^{۱*}، مهران چیتان^۲

^۱ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، آذربایجان غربی

^۲ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی

چکیده: اکسید آلومینیوم یکی از ترکیبات غیرآلی با فرمول شیمیایی Al_2O_3 می‌باشد که نام‌های تجاری متنوعی مانند آلومینا^۱، کوراندوم^۲ و غیره دارد. این ماده دارای دمای ذوب بسیار بالایی در حدود ۲۰۵۴ درجه سانتیگراد و از لحاظ شیمیایی بسیار پایدار است. این ویژگی باعث می‌شود تا از این ماده در کاربردهایی استفاده شود که در آن نیاز به تحمل دمایی بالاست. از این ماده همچنین به عنوان پایه کاتالیستو کاشت بیولوژیکی^۳ نیز استفاده می‌شود. سختی، استحکام و مقاومت به سایش آلومینا در بین اکسیدها، از همه بالاتر است و از این رو باعث می‌شود تا این ماده به عنوان ساینده، یاتاقان و ابزار برش مورد استفاده قرار گیرد. با افزودن کروم و تیتانیوم به این ماده، سنگ‌های قیمتی (مانند یاقوت کبود و یاقوت قرمز) و اجزای مورد استفاده در لیزرها ساخته می‌شود. آلومینا همچنین به صورت فازهای دیگر وجود دارد. این فازها عبارتند از: χ , γ , η , δ , θ , κ که هر کدام از این فازها دارای ویژگی و ساختار کریستالی خود است. البته این فازها، فازهای میانی و غیر پایدار هستند. حرارت دهی آلومینا، باعث تبدیل این فازها به فاز آلفا آلومینا می‌شود.

کلمات کلیدی: آلومینا، تبدیل فاز، پایداری حرارتی، گاما آلومینا، کاتالیست

۱- مقدمه

آلومینا برای سومری‌ها، مصریان، یونانی‌ها و رومیان شناخته شده بود و برای طیف وسیعی از کاربردها مثل قابض (برای بند آوردن خون)، دندان‌ها برای رنگ پشم، برنزه کردن پوست، محصول ضد التهابی، بعنوان یک ماده شفابخش، ضد اسهال، ماده مورد استفاده برای مومیایی کردن و ماده ضد حریق مورد استفاده قرار می‌گرفت. مارگراف^۴ نخستین نوع آلومینا است که از خاک رس به وسیله اسیدسولفوریک در سال ۱۷۵۴ استخراج شده است و کلمه آلومینا اولین بار توسط گایتون^۵ در سال ۱۷۶۱ به کار برده شد.

آلومینا نخستین بار در نزدیکی های لس بوکس^۶ توسط بردیر^۷ کشف شد و نام آن را بوکسیت^۸ گذاشتند. ساخت تجاری آلومینا اولین بار در سال ۱۸۶۰ در جنوب فرانسه طی فرایند سنت-کلیر دوپل^۹ که شامل مورد حمله قرار گرفتن بوکسیت توسط سدیم کربنات^{۱۰} و رسوب دادن آلومینیم هیدروکسید است، صورت گرفت.

پیشرفت‌های مهم دیگر در تاریخ توسعه آلومینا، الکترولیز آن از آلومینیم در سال ۱۸۸۶ به وسیله هرولت^{۱۱} در فرانسه بود و پیشرفت دیگر استخراج آلومینا از بوکسیت توسط بایر^{۱۲} در سال ۱۸۸۸ بود [۱]. ساختار اصلی سلول واحد آلومینا دو وجه هگزاگونال^{۱۳} و اکتاهدرال^{۱۴} است که اتم‌ها را نگه

¹ Alumina

² Corundum

³ Biological Implant

⁴ Marggraf

⁵ Guyton

⁶ Les Baux

⁷ Berthier

⁸ Bauxite

⁹ Sainte-Claire Deville

¹⁰ Sodium carbonate

¹¹ Héroult

¹² Bayer

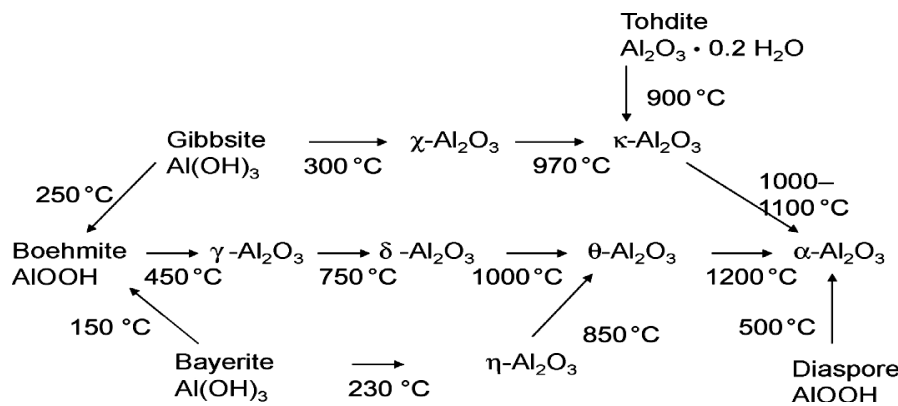
¹³ Hexagonal

¹⁴ Octahedral

داشته است. مراکز هگزاگونال اتم‌های گوشه ای در سلول هستند و در حالی که مراکز اکتاهدراالی در بین دو لایه از انباشته عمودی هستند. آلومینا به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا، کانال‌های یکنواخت، مساحت سطح زیاد و توزیع اندازه منافذ یکنواخت دارای کاربردهای وسیعی در صنعت و پژوهش می‌باشد. همچنین به دلیل داشتن منافذ، مقاومت حرارتی بالا، دیسپرسه شدن خوب و قیمت مطلوب به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست در صنعت شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

آلومینا دارای فازهای ترمودینامیکی از قبیل: γ ، δ ، θ است که در نهایت با افزایش دما تمام فازها به پایدارترین حالت ترمودینامیکی یعنی α ختم می‌شوند. مهم‌ترین ساختار آلومینا که بیشتر به عنوان کاتالیست در صنایع نفت، اتومبیل و ساختارهای کامپوزیتی برای هوا و فضا، پوشش‌های عایق و پایداری حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد گاما آلومینا است. گاما آلومینا به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد و مراکز اسیدیتته لوئیس در سطح آن بیشترین کاربرد را در صنعت کاتالیست دارد.

آلومینای فعال شده به طور وسیعی در ساخت مواد جاذب و کاتالیزورهای دارای سطح بزرگ، ساختمان متخلخل و فعالیت شیمیایی سطحی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلومینای فعال شده از آب زدایی آلومیناهای هیدراته مختلف از طریق کنترل حرارت به دست می‌آیند. طرح مناسب‌ترین مسیر تحولات فازی بین پلی‌مورف‌های مختلف آلومینا در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- اکثر مسیرهای تکامل مشترک برای تحولات فاز هیدروکسیدها و اکسیدهای آلومینیوم بر اساس عملیات حرارتی.

همانطور که معلوم هست تحولات گرمایی آلومینا به آلفا آلومینا ختم می‌شود که از نظر ترمودینامیکی پایدار می‌باشد.

۲- ساختار کریستالی و ریخت شناسی گاما آلومینا (γ - Al_2O_3)

گاما آلومینا از ماده اولیه آمورف یا کریستالی در دمای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شود [۲]. هنگامی که گاما آلومینا از مواد اولیه آمورف تهیه می‌شود ساختار آن به شکل مکعبی است [۲] ولی اگر از مواد اولیه بوهمیت و گیبسیت ساخته شود ساختار آن بین مکعبی و تترا گونال تغییر یافته می‌باشد [۳]. به‌تازگی، ساختار تتراگونال گاما آلومینا به‌دست آمده از بوهمیت بین ۴۵۰-۷۵۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است [۴]. با افزایش دما انحراف از حالت تتراگونالی کاهش می‌یابد تا جایی که دیگر ساختار مکعبی وجود نخواهد داشت. فاز جدیدی در دمای بالاتر از ۷۵۰ درجه سانتیگراد با نظم کاتیونی آشکار شناسایی شده است [۵].

تفاوت اصلی در نظر گرفته شده بین فازها، در آرایش اتم آلومینیم می‌باشد که در گاما آلومینا در سایت‌های خالی اکتاهدراال و تتراهدراال توزیع شده‌اند. برخی مطالعات نشان می‌دهند که مقدار قابل توجهی اتم هیدروژن در ساختار گاما آلومینا وجود دارد که در ساختار اسپینلی به عنوان گروه هیدروکسی شناسایی شده‌اند [۶]. افزایش دما در آلومینا باعث از بین رفتن گروه هیدروکسی موجود در آن می‌شود که این خود باعث ایجاد کاتیون‌های آلومینیوم چهار بار مثبت (Al^{4+}) در تتراهدراال و شش بار مثبت (Al^{6+}) در اکتاهدراال می‌شود [۷]. تفسیر نتایج حاصله از سطح و ویژگی‌های کاتالیزوری گاما آلومینا، نه تنها فقط ساختار آن بلکه تجزیه و تحلیل اطلاعات دقیق مورفولوژی ذرات نیز مورد نیاز است.

همانطور که گفته شد روش‌های مختلفی برای تولید تجاری گاما آلومینا وجود دارد. برخی از روش‌ها از تهیه بوهمیت شروع می‌شوند، تمامی بوهمیت بعد از تجزیه به گاما آلومینا تبدیل می‌شود. مورفولوژی حاصل از گاما آلومینا به شدت به ماده اولیه

بوهمیت بستگی دارد[۸].

ژیونگ^۱ و همکاران هنگامی تجزیه و تحلیل بر روی لایه‌های آندی آلومینیم، پیک‌هایی از سیگما آلومینا در نواحی ۷۴۰ و ۸۳۰ مشاهده کردند [۹]. با ترکیب نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی الکترونی، پراش اشعه X و محاسبات تئوری تابع چگالی اخیرا به این نتیجه رسیده‌اند که ساختار سیگما آلومینا از دو شکل بلور شناسی تا حدودی مختلف ساخته شده است. چندین تحقیق بر روی سطح سیگما آلومینا انجام گرفته است. آلومینای مشهور به آروکسید-سی از شرکت اونیک از نظر بسیاری از محققین سیگما آلومینا است. تصویر TEM با وضوح بالا این ماده نشان داد که ذرات آن به صورت هگزاگونالی بوده و به صورت منظم کنار هم قرار گرفته‌اند درحالی که در تجزیه و تحلیل بیشتر مربوط به آن پیشنهاد شد که بصورت مکعبی باشد. سطح این ماده در بسیاری از بررسی‌ها مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه روش ساخت این مواد کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد، اما این ماده از روش غیر متداول تهیه می‌شود و سیگما آلومینای نرمال دارای ناخالصی‌های متفاوتی از نمونه‌ای که از بوهمیت ساخته شده است می‌باشد. علاوه بر این نمونه‌ای از این ماده اغلب حاوی مخلوطی از فازها می‌باشد. بنابراین این ماده نماینده خوبی از سیگما آلومینا نمی‌باشد[۱۰]. اسیدپتته سطح مخلوطی از فازهای سیگما و تتا آلومینا بر اساس جذب مولکول کاوشگر مورد بررسی قرار گرفت. در واقع پودر سیگما آلومینا رفتاری شبیه به دیگر گذار آلومینا را از خود نشان می‌دهد. برای مثال در رفتار اسیدی کاتالیست شبیه به گاما و اتا آلومینا است[۱۱].

با توجه به تحقیقات سانگ^۲ و همکارانش، سیگما آلومینا فعالیت کمتری به عنوان کاتالیست در واکنش هیدروژن‌زدایی از متانول نسبت به سه فاز گاما، اتا و تتا آلومینا دارد و همچنین اسید لوئیس ضعیف‌تری نسبت به این سه فاز است ولی اسیدپتته بیشتری و فعالیت بیشتری نسبت به دو فاز آلفا و کاپا آلومینا را دارا می‌باشد[۱۲].

۳- ساختار کریستالی و مورفولوژی آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

همه پلی‌مورف‌های آلومینا در اثر کلسیناسیون به آلفا آلومینا (کورانوم) در دمای ۸۰۰ الی ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تبدیل می‌شوند. یون‌های آلومینیم در کورانوم دارای شش پیوند هستند، و همه یون‌های اکسید در کتوردیناسیون چهار برابر شده‌اند. آخرین مرحله در تحول حرارتی اکسید و هیدروکسیدهای آلومینیوم معمولا انتقال فاز از تتا آلومینا به آلفا آلومینا است، که به‌طور ناگهانی در محدوده درجه حرارت بین ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ رخ می‌دهد که به‌عنوان یک سیگنال DTA گرمازا به‌خوبی نشان داد[۱۳]. این انتقال با کاهش تخلخل و مساحت سطح و همچنین افزایش اندازه همراه است. پودر آلفا آلومینای تولید شده در دمای بالا، توسط BET مشخص شد که دارای مساحت سطح کمتر از ۵ متر مربع بر گرم و حجم منافذ کمتر از ۵/۰ سانتیمتر مکعب بر گرم است. به وسیله کنترل دما و زمان ممکن است مساحت سطح بالا مشاهده شود، اما زیر ۵۰ متر مربع بر گرم باقی می‌ماند. اگر ذرات در اندازه نانو باشند انتقال تتا آلومینا به آلفا آلومینا بدون رشد کریستال در دمای پایین حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. این اتفاق در اندازه کریستالی حدود ۲۰ الی ۲۵ نانو متر رخ می‌دهد، بالاتر از این اندازه رشد کریستال خواهیم داشت[۱۴]. پودر آلفا آلومینا می‌تواند به وسیله کلسیناسیون هیدروکسید آلومینیوم و یا هر آمورف دیگری با ارائه دمای زیاد تشکیل شود. رفتار رسوب در طول کلسیناسیون بستگی به نمک پیش ماده و حضور مواد افزودنی، که می‌تواند درجه حرارت برای تشکیل آلفا آلومینا را کاهش دهند بستگی دارد[۱۵]. مسیر متداول تولید آلفا آلومینا، کلسیناسیون و تجزیه گیسیت در دمای ۵۰۰ الی ۶۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، با این روش مساحت سطح نزدیک به ۶۵ متر مربع بر گرم ممکن است مشاهده شود. آلفا آلومینا می‌تواند تحت شرایط هیدروترمال تهیه شود که با این روش می‌توان ذرات نانو با مساحت سطح قابل توجه و بالای ۱۶۰ متر مربع بر گرم تولید کرد.

مشخص شده است که آلفا آلومینای سنتز شده در محلول یک و چهار بوتادی‌ال بر روی متغیرهای مختلف از جمله زمان واکنش، سرعت هم زدن، و مقدار ترکیبات آلی و بر روی شکل و اندازه ذرات تاثیر می‌گذارد. با تغییر شرایط می‌توان کریستال‌های متفاوتی از آلفا آلومینا، از جمله پلاکت دایره، هگزاگونال، هگزاگونال اصلاح شده در لبه، دوازده وجهی، چند وجهی چهارده رویه،

¹Xiong
²Sung

چندوجهی بیست رویه، منشور هگزاگونال و منشور هگزاگونال اصیاح شده در لبه را تهیه کرد [۳۰]. کریستال آلفا آلومینای هگزاگونالی از پیش ماده گیپسیت در pH برابر ۹ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد سنتز می‌شود، این محصول با سطح ویژه ۲۶ متر مربع بر گرم مشخص شده است [۱۶].

پودر کوراندوم به وسیله سختی بالا، دمای ذوب بالا (۲۰۵۳ درجه سانتیگراد) و مقاومت الکتریکی بالابه مواد سرامیکی مرتبط هستند. در تحقیقات طیفی مادون قرمز، یک گروه در ۳۷۱۰، مشخص شده است که به گروه‌های هیدروکسید جدا شده بر روی سطح آلفا آلومینا اختصاص داده شده است [۱۶].

طیف حاصل از گروه‌های هیدروکسیل سطحی پودر آلفا آلومینا به‌طور قابل توجهی در نمونه‌های مختلف متفاوت است. جذب مولکول‌های اساسی کاوشگر مانند پیریدین‌های آمونواکسید کربن به‌طور معمول نشان می‌دهد که سایت‌های اسیدلویس از قدرت متوسطی برخوردارند، در حالی که مراکز به شدت اسیدی که در انتقال آلومیناها مشاهده شده است در اینجا وجود ندارد [۱۷]. با این حال مراکز موجود به شرایط کلسیناسیون و شرایط از دست دادن آب به کاربرد قبل از جذب و سطح ویژه نمونه اثر دارد بستگی دارد. بعضی از خواص سطحی با انتقال فازهای آلومینا حفظ خواهد شد. فعالیت کاتالیزوری آلفا آلومینا برای واکنش‌های کاتالیستی اسیدی معمولاً پایین است [۱۷].

۴- روش‌های تهیه آلومینا

رسوب هیدروترمال در دمای نسبتاً بالا و تحت فشار باعث سنتز مستقیم پودر آلفا آلومینا می‌باشد که با استفاده از تنظیم شرایط می‌توان نانو ذرات کوراندوم را به دست آورد [۱۸]. آلومینا می‌تواند از تجزیه حرارتی نمک آلومینیم هم تهیه شود. آلومینیم نترات دکا هیدرات در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به آمورف‌های آلومینا تبدیل می‌شود [۱۹].

تجزیه حرارتی بلوری هیدروکسید کربنات آلومینیم آمونیم $(\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OOH})\text{HCO}_3])$ در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد باعث تولید گاما آلومینا با سطح ویژه بالا می‌شود [۱۹]. همچنین تجزیه کریستال آلومینیم هیدروکسی استات $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد باعث تولید گاما آلومینا می‌شود [۲۰].

تجزیه آلومینیم هیدروکسید کلرید شش آبه $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در دماهای پایین در ابتدا محصول آمورف را می‌دهد، و پس از آن آلومیناهای واسطه تشکیل می‌شوند. با این حال اگر گاز به سرعت حذف شود، محصول آمورف تجزیه و مستقیم به فاز آلفا آلومینا در دمای ۵۳۰ درجه سانتیگراد تبدیل می‌شود [۲۱].

تجزیه $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ در چهار مرحله منجر به تبدیل به آلومینا می‌شود، در دمای زیر ۳۵۰ درجه سانتیگراد، ترکیب به تدریج آب از دست می‌دهد، در نزدیک ۸۵۰ درجه سانتیگراد سولفات آلومینیم باقی مانده شروع به تجزیه شدن می‌کند [۲۲]. کلسیناسیون آمونیم آلومینیم سولفات در ۸۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تبدیل به آلومینیم سولفات می‌شود، درحالی که در دماهای بالاتر (۹۰۰-۱۰۰۰)، گاما آلومینا تولید می‌شود، و در دماهای بالاتر به کوراندوم انتقال می‌یابد [۲۳].

سنتز احتراقی، یک روش مناسب برای ایجاد مواد اکسید پیچیده است، که همچنین برای تهیه آلومینا نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴]. با استفاده از فرایند گلیسین-نترات، مواد آمورف تولید می‌شوند که با استفاده از حرارت بیشتر به گاما آلومینا تبدیل می‌شود [۲۵]. ترکیبی از تارتاریک اسید و نترات آلومینیم تحت شرایط هیدروترمال باعث تولید آمورف آلومینا می‌شوند که ترکیبی شبیه بوهمیت بدست می‌آید. گاما آلومینا با سطح ویژه متوسط را می‌توان از ماده اولیه آلکوکسید آلومینیم توسط سنتز احتراقی تهیه کرد [۲۵].

۵- ساختارهای سطحی و شیمی آلومینا

چندین تحقیق در مورد حالت‌های مختلف آلومینا برای شناسایی گروه‌های هیدروکسیل انجام گرفته است. اندازه‌گیری‌های طیفی مانند طیف مادون قرمز یا NMR^۱ حضور گروه‌های هیدروکسی را بر روی سطح آلومینا حتی بعد از خارج سازی گاز در دمای بالا نشان می‌دهند. طیف HNMR گاما آلومینا طیف پیچیده‌ای است که به عنوان هیدروکسیل زدایی پیش می‌رود. با این حال چنین

¹ Nuclear magnetic resonance

طیفی بعد از خارج سازی گاز^۱ از نمونه ضبط شده، پیک‌های آزاد و پیوند هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل و جذبی آب را نشان می‌دهد [۲۶]. دی‌کانیو^۲ و همکاران تغییرات شیمیایی هیدروژن را در ppm (-۰.۳) _ ۰.۳ _ ۱.۵ _ ۲.۴ _ ۴.۰ _ ۵.۰ _ ۶.۵ _ ۷.۱ و ۷.۸ برای نمونه گاما آلومینا^۳ مشاهده کرده‌اند که بدون ناخالصی بوده است [۲۷].

دنگ^۴ و همکاران هم پیک در 0 ppm که مربوط به گروه‌های هیدروکسی انتهایی متصل به یون‌های آلومینیم اکتاهدراال می‌باشد و یک پیک در ۲ ppm که مربوط به پل‌های گروه‌های هیدروکسی متصل به یون‌های آلومینیم اکتاهدراالی و تتراهدراالی است، و پیک کوچکی در ۴.۳ ppm مربوط به پل‌های سه تایی هیدروکسی است را به دست آورده‌اند [۲۸]. طیف مادون قرمز آمورف‌های آلومینا^۵، گروه‌های هیدروکسی را با پیک‌هایی در حدود ۳۷۸۰ الی ۳۷۹۵، ۳۷۳۰ الی ۳۷۵۰ و ۳۶۸۰ نشان می‌دهند. اکثر تحقیقات طیفی مادون قرمز به گروه‌های هیدروکسیل سطح گاما آلومینا اختصاص داده شده‌اند. حداقل پنج باند در ناحیه ارتعاش کششی هیدروکسی مادون قرمز از گاما آلومینا وجود دارد. این باندها معمولاً در ۳۷۹۰، ۳۷۷۰، ۳۷۲۰ الی ۳۷۴۰، ۳۶۶۰ الی ۳۷۰۰ و ۳۵۸۰ قرار دارند.

هیدروکسیل زدایی تنها در بخشی از گاما آلومینا امکان‌پذیر است، با این حال دما باید در محدوده‌ای باقی بماند که فاز در آن پایدار است و نباید از ۷۵۰ تجاوز کند. همانطور که دما گاز زدایی افزایش می‌یابد، باند جذبی ۳۷۰۰ تا زمانی که ناپدید می‌شود به تدریج افزایش می‌یابد [۲۹].

پیک‌های ۳۷۳۰ و ۳۷۹۰ در طیف مادون قرمز همیشه مربوط به فازهای آلومینا هستند. شدت باند در ۳۷۹۰ قطعاً از شدت باند در ۳۷۳۰ کمتر است، که قوی‌ترین باند بعد از جداسازی گاز در دمای بالا است. با این حال موقعیت این باند همیشه یکسان نیست. برای بعضی در ۳۷۲۴ و برای بعضی دیگر در ۳۷۳۷ مشاهده می‌شود [۳۰].

بر اساس نتایج آزمایش، محققین به این نتیجه رسیدند که سطح گاما آلومینا تراکم بالاتری از گروه‌های هیدروکسی نسبت به سطح سیگما آلومینا دارد و گروه‌های موجود به طور یکنواخت بر روی سطح پخش نشده‌اند. کسری از گروه‌های هیدروکسیل که نواحی از تراکم هیدروکسیل بالاتر را نشان می‌دهد به نظر می‌رسد که به نوع آلومینا بستگی دارد. در واقع مشخص شد که گروه‌های هیدروکسیل خوشه‌ای بیشتر بر روی سیگما آلومینا قرار دارند تا گاما آلومینا، که می‌توان به وسیله ناپدید شدن مناطق با تراکم کم هیدروکسیل در طی فرایند تبدیل گاما آلومینا به سیگما آلومینا آن را توضیح داد [۳۱].

گروه‌های هیدروکسید انتهایی روی مراکز آلومینیم شش بار مثبت (Al^{6+}) دارای بار ۰.۵- است و پیک آن با بالاترین فرکانس واقع در ۳۷۸۵ الی ۳۸۰۰ پیشنهاد شده است. گروه‌های هیدروکسید انتهایی بر روی مراکز آلومینیم چهار بار مثبت (Al^{4+}) دارای بار ۰.۲۵- است و پیک آن در ۳۷۶۰ الی ۳۷۸۰ پیشنهاد شده است. گروه‌های پل هیدروکسید بین دو یون آلومینیم چهار بار مثبت (Al^{4+}) بدون بار است و در ناحیه ۳۷۴۰ الی ۳۷۴۵ ایجاد می‌شود، همچنین گروه‌های هیدروکسید بین آلومینیم چهار بار مثبت (Al^{4+}) و آلومینیم شش بار مثبت (Al^{6+}) دارای بار ۰.۲۵+ است و پیک آن در ۳۷۳۰ الی ۳۷۳۵ ظاهر می‌شود و گروه‌های هیدروکسی سه‌پله دارای بار ۰.۵+ است و پیک آن در ۳۷۰۰ الی ۳۷۱۰ دیده می‌شود. پیک فرکانس‌های پایین‌تر به پیوند هیدروژنی مربوط است. با توجه به این مدل گروه‌های هیدروکسید انتهایی که به وسیله بار منفی مشخص شده‌اند باید دارای خواص بازی باشند، در حالی که گروه‌های هیدروکسید سه‌پله با بار مثبت باید خاصیت اسیدی داشته باشند [۳۲]. همچنین ساختارهای نوع اسپینل^۶ فراوان‌ترین ساختار در نظر گرفته شده و تغییرات توضیح داده شده در بالا نوع گروه‌های هیدروکسید بدون تغییر ساختار را نشان داده است [۳۲]. تحقیقات چن^۷ و ژانگ^۸ و کار محاسباتی آلوآرز^۹ و همکاران هر دو نشان دادند که تعدادی از گروه‌های هیدروکسید سطح مختلف ممکن است بالاتر گزارش شوند. در واقع طیف مادون قرمز تجربی پیچیده‌تر از مدل خود را پیش بینی می‌کند [۳۳، ۳۴].

¹ Outgassing

² De Canio

³ γ -Alumina

⁴ Deng

⁵ Amorphous Aluminas

⁶ spinel

⁷ Chen

⁸ Zhang

⁹ Alvarez

فعالیت کاتالیستی آلومیناهای «گذار» مخصوصاً δ ، η ، γ و θ - Al_2O_3 در بسیاری از موارد (برای مثال در واکنش‌ها) مسلماً وابسته به اسیدیته لوئیس^۱ تعداد کمی از یون‌های آلومینیوم سطحی می‌باشد که به مقدار کمی بر روی سطح کوردینه شده‌اند. اسیدیته لوئیس با ماهیت یونی پیوند Al-O رابطه دارد. تنوع‌های بین فعالیت کاتالیستی مربوط به پلی‌مورف‌ها برای واکنش‌های کاتالیز شده با اسید اساساً ناشی از تنوع در مساحت سطح و مورفولوژی می‌باشد چون کیفیت سایت‌های اسیدی خیلی مطابق با آزمایشات طیفی می‌باشد [۳۵]. به عنوان مثال، گاما آلومینا معمولاً اندکی فعالیت کمتری از اتا آلومینا دارد اما هر دو این ترکیبات فعال‌تر از سیگما آلومینا یا تتا آلومینا می‌باشند که معمولاً مساحت سطح کمتری دارند. سایت‌های اسیدلوئیس به‌طور وسیع به‌وسیله جذب مولکول‌های کاوشگر^۲ در ترکیب با آنالیزهای طیفی یا کالری متریک تعیین ویژگی شده‌اند [۳۵].

بررسی اسیدیته لوئیس سطحی آلومینا اساساً به‌وسیله جذب کاوشگرهای اصلی بعد از هیدروکسیل‌زدایی نمونه به‌وسیله خارج‌سازی گازی قابل اجرا می‌باشد. براساس نتایج اسپکتروسکوپی، بسیاری از نویسندگان موافق هستند که حداقل سه نوع مختلف سایت‌های اسیدلوئیس (با قدرت‌های اسیدی ضعیف، متوسط و قوی) بر روی آلومیناهای گذار وجود دارند [۳۶]. مولکول کاوشگر که به‌صورت رایج مورد استفاده قرار می‌گیرد کربن‌مونواکسید می‌باشد که در دمای پایین جذب شده است. کربن‌مونواکسید جذب شده بر روی سایت‌های اسیدلوئیس گاما آلومینا هیدروکسیل‌زدایی شده در یک دمای ملایم، به‌وسیله یک پیوندی که به‌صورت پیوسته با کاهش پوشش از حدود ۲۱۸۵ به کمی بالاتر از ۲۲۰۰ جابجا می‌شود تعیین ویژگی شده است. علاوه بر این دو جزء ضعیف در حدود ۲۲۲۰ و ۲۲۳۰ وجود دارند که این دو جزء بیشتر آشکارتر می‌شود اگر خارج‌سازی گاز قبلی در دمای بالاتری انجام شود [۳۸، ۳۷].

براساس کارگریو^۳ و همکارانش پیوند در ۲۱۷۰-۲۲۰۵ می‌تواند به کربن‌مونواکسید جذب شده بر روی سایت‌های لوئیس قرار گرفته بر روی سطوح صاف نسبت داده شود در حالی که پیوندها در حدود ۲۲۳۰ و ۲۲۱۵ ممکن است نشان دهنده برهمکنش کربن‌مونواکسید با یون‌های Al^{3+} قرار گرفته به‌ترتیب بر روی گوشه‌ها و لبه‌ها یا دندان‌ها باشد. سایت‌های اسیدی خیلی قوی‌تر می‌توانند هیدروژن مولکولی را به خاطر دارا بودن گونه‌های قابل تمییز از نظر اسپکتروسکوپی در ۲۰ درجه کلون جذب کنند [۳۹]. با استفاده از نیتروژن به عنوان کاوشگر، ویسچرت و همکارانش حضور چهار سایت اسیدی بر روی نمونه آلومینای بخار شده را نشان دادند و سایتی با بیشترین قدرت اسیدی شامل Al^{3+} سه کوردینه را پیشنهاد کردند [۴۰].

براساس اطلاعات ما، یک بررسی با جزئیات ویژگی‌های سطحی γ - Al_2O_3 تا به حال گزارش نشده است اما نشانه‌هایی وجود دارند که بیان می‌کنند باید یک سطح اسیدی مشابه با سطح گاما آلومینا وجود داشته باشد. درحالی‌که برای $K-Al_2O_3$ حضور مناسب سایت‌های قوی اسیدلوئیس مشابه با سایت‌های با قدرت متوسط بر روی گاما آلومینا با استفاده از اصول اسپکتروسکوپی مادون قرمز پیریدین جذب شده گزارش شده است. اگرچه غلظت سطحی این سایت‌ها گزارش شده است که کم باشد که این ممکن است به نسبت کم یون‌های Al^{3+} تراهدرال‌ها کتاهدرال در مواد توده‌ای نسبت داده شود.

مراجع

- [1] Davis, K., 2010, Material Review: Alumina (Al_2O_3), School of Doctoral Studies European Union Journal, Vol.1:109-114.
- [2] Levin, I., Bendersky, L., Brandon, D., Rühle, M., 1997, Cubic to monoclinic phase transformations in alumina, Acta materialia, Vol. 45: 3659-3669.
- [3] Wang, Y.G., et al., 1998, Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81: 1655-1660.
- [4] Paglia, G., et al., 2004, Boehmite derived γ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina, Chemistry of materials, Vol. 16: 220-236.
- [5] French, R. H., Müllejans, H., Jones, D. J., 1998, Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy Loss Spectroscopies, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81: 2549-2557.
- [6] Sohlberg, K., Pennycook, S.J., Pantelides, S.T., 1999, Hydrogen and the structure of the transition aluminas, Journal of the American Chemical Society, Vol. 121: 7493-7499.

¹ Lewis Acidity

² Probe Molecules

³ Gribov

- [7] Sohlberg, K., Pennycook, S.J., Pantelides, S.T., 1999, Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on γ -alumina surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121: 10999-11001.
- [8] Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.-E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H., 2001, Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105: 5121-5130.
- [9] Xiong, G.; Elam, J. W.; Feng, H.; Han, C. Y.; Wang, H.-H.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Pellin, M. J.; Kung, M.; Kung, H., 2005, Effect of atomic layer deposition coatings on the surface structure of anodic aluminum oxide membranes, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109: 14059-14063.
- [10] MacKenzie, K.J., Temuujin, J., Okada, K., 1999, Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, *Thermochimica acta*, Vol. 327: 103-108.
- [11] Carre, S., Gnep, N.S., Revel, R., Magnoux, P., 2008, Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 348: 71-78.
- [12] Sung, D. M.; Kim, Y. H.; Park, E. D.; Yie, J. E., 2010, Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides. *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 36: 653-660.
- [13] Bolis, V., Cerrato, G., Magnacca, G., Morterra, C., 1998, Surface acidity of metal oxides. Combined microcalorimetric and IR-spectroscopic studies of variously dehydrated systems, *Thermochimica acta*, Vol. 312: 63-77.
- [14] Kim, H.N., Lee, S.K., 2013, Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study, *American Mineralogist*, Vol. 98: 1198-1210.
- [15] Wen, H.-L., Chen, Y.-Y., Yen, F.-S., Huang, C.-Y., 1999, Size characterization of θ - and α - Al_2O_3 crystallites during phase transformation, *Nanostructured materials*, Vol. 11: 89-101.
- [16] Kim, H. J.; Kim, T. G.; Kim, J. J.; Park, S. S.; Hong, S. S.; Lee, G. D., 2008, Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline α -alumina, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69: 1521-1524.
- [17] Ma, G., Liu, D., Allen, H.C., 2004, Piperidine adsorption on hydrated α -alumina (0001) surface studied by vibrational sum frequency generation spectroscopy, *Langmuir*, Vol. 20: 11620-11629.
- [18] Al'myasheva, O. V., Korytkova, E. N., Maslov, A. V., & Gusarov, V. V. (2005). Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. *Inorganic materials*, 41(5), 460-467.
- [19] Pacewska, B., Keshr, M., 2002, Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate, *Thermochimica acta*, Vol. 385: 73-80.
- [20] Hu, X.; Liu, Y.; Tang, Z.; Li, G.; Zhao, R.; Liu, C , 2012, Fabrication of high-surface-area γ -alumina by thermal decomposition of AACH precursor using low-temperature solid-state reaction, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47: 4271-4277.
- [21] Brand, P., Troschke, R., Weigelt, H., 1989, Formation of α Al_2O_3 by thermal decomposition of basic aluminium chlorides at low temperatures, *Crystal Research and Technology*, Vol. 24: 671-675.
- [22] Çilgi, G.K., Cetişli, H., 2009, Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 98: 855-861.
- [23] Park, H., Park, Y., Stevens, R., 2004, Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 367: 166-170.
- [24] Liu, G., Li, J., Chen, K., 2013, Combustion synthesis of refractory and hard materials: a review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39: 90-102.
- [25] Toniolo, J., Lima, M., Takimi, A., Bergmann, C., 2005, Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process, *Materials Research Bulletin*, Vol. 40: 561-571.
- [26] Mastikhin, V., Mudrakovsky, I., Nosov, A., 1991, ^1H NMR magic angle spinning (MAS) studies of heterogeneous catalysis, *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. 23: 259-299.
- [27] DeCanio, E., Edwards, J., Bruno, J., 1994, Solid-State ^1H MAS NMR characterization of γ -alumina and modified γ -aluminas, *Journal of Catalysis*, Vol. 148: 76-83.
- [28] Deng, F.; Wang, G.; Du, Y.; Ye, C.; Kong, Y.; Li, X., 1997, ^1H MAS and ^1H [^{23}Na] double resonance NMR studies on the modification of surface hydroxyl groups of γ -alumina by sodium, *Solid state nuclear magnetic resonance*, Vol. 7: 281-290.
- [29] Ballinger, T.H., Yates Jr, J.T., 1991, IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal, *Langmuir*, Vol. 7: 3041-3045.
- [30] Srinivasan, S., Narayanan, C., Datye, A., 1995, The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: II. IR spectroscopy, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 132: 289-308.
- [31] Métivier, R.; Leray, I.; Lefèvre, J.-P.; Roy-Auberger, M.; Zanier-Szydłowski, N.; Valeur, B., 2003, Characterization of alumina surfaces by fluorescence spectroscopy Part 2. Photophysics of a bound pyrene derivative as a probe of the spatial distribution of reactive hydroxyl groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 5: 758-766.
- [32] Knözinger, H.; Ratnasamy, P., 1978, Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, Vol. 17: 31-70.
- [33] Chen, Y.; Zhang, L., 1992, Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides. *Catalysis letters*, Vol. 12: 51-62.
- [34] Alvarez, L. J.; Sanz, J. F.; Capitán, M. J.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., 1993, Surface models for γ - Al_2O_3 from molecular dynamics simulations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 89: 3623-3628.

- [35] Busca, G., 1999, The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1: 723-736.
- [36] Morterra, C.; Magnacca, G., 1996, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, Vol. 27: 497-532.
- [37] Liu, X.; Truitt, R. E., 1997, DRFT-IR Studies of the Surface of γ -Alumina. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119: 9856-9860.
- [38] Lundie, D. T.; McInroy, A. R.; Marshall, R.; Winfield, J. M.; Jones, P.; Dudman, C. C.; Parker, S. F.; Mitchell, C.; Lennon, D., 2005, Improved description of the surface acidity of η -alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109: 11592-11601.
- [39] Gribov, E. N.; Zavorotynska, O.; Agostini, G.; Vitillo, J. G.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Zecchina, A., 2010, FTIR spectroscopy and thermodynamics of CO and H₂ adsorbed on γ -, δ - and α -Al₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12: 6474-6482.
- [40] Wischert, R.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P., 2011, Dinitrogen: a selective probe for tri-coordinate Al "defect" sites on alumina. *Chemical Communications*, Vol. 47: 4890-4892.