



سنتز ذرات نانومتری اکسید آلومینیوم مزومتخلخل با استفاده از بازیافت ضایعات آلومینیومی جهت کاربرد به عنوان زیر پایه کاتالیست

غلامرضا خلج، امید فخمی، ابوالحسن نجفی*

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

چکیده: در این تحقیق با انتخاب شرایط مناسب فرآیندی و با استفاده از قوطی آلومینیومی، ترکیب آلکوکسید آلومینیوم، تهیه و از آن به عنوان پیش ماده در فرآیندهای سنتز نانو اکسید آلومینیوم به روش سل-ژل استفاده شد. در فرآیند سل-ژل نانو اکسید آلومینیوم متخلخل، دمای پیرسازی ۲۵، ۶۰، ۸۰ درجه سانتی گراد و زمان ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت به عنوان پارامترهای اصلی در تعیین اندازه ذرات سل و نحوه اتصال در حین فرآیند ژل انتخاب و مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که دمای پیرسازی ۸۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲۴ ساعت به عنوان شرایط بهینه جهت سنتز نانو اکسید آلومینیوم با ویژگی های برتر از نقطه نظر سطح ویژه و حجم تخلخل ها است. بررسی دمای کلسیناسیون نشان داد که حداقل دمای لازم جهت دستیابی به فاز آلومینا ۵۰۰ درجه سانتی گراد است. با این حال با توجه به ضرورت حضور فاز بلورین با حداکثر نظم گیری در چیدمان صفحات اتمی ۹۰۰ درجه سانتی گراد و زمان مانایی ۱ ساعت به عنوان شرایط بهینه کلسیناسیون انتخاب شد. بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نمونه بهینه نشان داد که محصول نهایی از نانوذرات با ویژگی های ظاهری یکسان برخوردار است و توزیع اندازه ذرات باریک و در محدوده ۲۰ الی ۴۰ نانومتر قرار دارد. همچنین مشخص شد نانوذرات سنتز شده از وجوه بلوری کاملا مشخصی برخوردارند و در اثر اتصال نانوذرات به یکدیگر و تشکیل توده های بزرگ تر، تخلخل هایی در محدوده مزو در ریزساختار آن ها به وجود آمده که این امر محصول نهایی را جهت کاربرد به عنوان زیر پایه کاتالیست معرفی می نماید.

کلمات کلیدی: سنتز، نانو اکسید آلومینیوم متخلخل، سل-ژل، بازیافت.



نویسنده اول:

دکتر غلامرضا خلج

نویسنده مسئول:

دکتر ابوالحسن نجفی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه های: ۲۴ تا ۳۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۳/۱۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۴/۰۵

* ab_najafi@just.ac.ir

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.5.8

۱- مقدمه

آلومینا به طور گسترده به عنوان زیرپایه^۱ در صنعت الکترونیک، به عنوان تکیه گاه^۲ برای کاتالیست، در ساخت بوتله های درجه حرارت بالا، محیط خردایش در آسیاب های گلوله ای و خمیر پولیش برای پرداخت فلز به کار می رود. پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و همچنین مقاومت مکانیکی بالای آلومینا، این کاربردهای متنوع را ممکن می سازد [۱-۳]. آلومینا به طور عمده توسط فرایند بایر به

¹ substrate

² support



صورت صنعتی تولید می‌شود، که انرژی زیادی مصرف می‌کند [۴-۵]. روش‌های دیگری نیز برای تهیه آلومینا گزارش شده است که شامل رسوب‌گذاری [۶]، سل-ژل [۷-۸]، هیدروترمال [۹] و روش‌های دیگر [۱۰-۱۱] است. اخیراً، برخی از رویکردها برای استفاده از قوطی‌های آلومینیومی برای سنتز آلومینا گزارش شده است [۱۲-۱۴]. بازیافت این نوع ضایعات آلومینیوم می‌تواند موجب صرفه‌جویی در انرژی و مواد اولیه دیگر شود.

سنتز شیمیایی و سل-ژل مناسب‌ترین مسیر برای تولید ذرات سرامیکی یا نانوذرات است. سنتز شیمیایی یک فرآیند ساخت بسیار ساده، ایمن و سریع است که مهم‌ترین مزایای آن صرفه‌جویی در وقت و انرژی است. این فرآیند سریع و مستقیم می‌تواند برای سنتز پودرهای سرامیکی اکسید بلوری، با خلوص بالا و همگن از جمله پودرهای آلومینای فوق ریزدانه با طیف گسترده‌ای از اندازه ذرات مورد استفاده قرار گیرد. روش سل-ژل شامل تشکیل یک محلول از پیش‌سازهای آلی فلزی است، که ذرات معلق آن در دمای پایین پلیمریزه می‌شوند. سپس ژل مرطوب تولید شده خشک شده و عملیات حرارتی می‌شود. ذرات بسیار خالص با مساحت سطح بزرگ را می‌توان با زینتر کردن پیش‌سازهای سرامیکی تهیه شده توسط سنتز شیمیایی و روش‌های سل-ژل به دست آورد [۱۵-۲۰].

آلومینا به طور گسترده‌ای به عنوان تکیه‌گاه کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا از نظر شیمیایی خنثی و از نظر حرارتی پایدار و ارزان است. آلومینا با مساحت سطح بزرگ می‌تواند در صنایع به عنوان ماده فیلتر، جاذب شیمیایی و کاتالیزور آگروز اتومبیل استفاده شود [۲۱]. با تولید مزوپورها می‌توان سطح آلومینا را افزایش داد. روش‌های مختلفی برای سنتز آلومینای مزوپور از جمله روش پیچیده سل-ژل با یک الگوی فعال‌ساز سطحی به عنوان یک عامل مستقیم مزوساختاری وجود دارد [۲۲-۲۵]. با این حال، تنها چند گزارش در مورد روش سل-ژل و روش بدون الگو برای تهیه مزوساختار ۷-آلومینا وجود دارد. روش بدون الگو، ساده و مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ است [۲۵]. در بین منابع متعدد موجود جهت تامین آلومینیوم برای تولید آلومینای مزومتخلخل، آلکوکسیدهای آلومینیومی گران هستند و ایزوپروکسید آلومینیوم (AIP, $Al(OC_3H_7)_3$) معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴ و ۲۵]. تلاش‌هایی صورت گرفت تا با استفاده از قوطی‌های آلومینیومی بازیافتی برای سنتز آلومینیوم ایزوپروپوکسید، هزینه تولید آلکوکسید آلومینیوم کاهش یابد [۲۶]. علاوه بر این، آلومینات یا هیدروکسید آلومینیوم هنگامی تشکیل شد که قوطی‌های آلومینیومی بازیافتی با یک محلول داغ از یک باز قوی واکنش نشان دهند و این پتانسیل را دارد که به عنوان منبع آلومینیوم برای آلومینای مزومتخلخل استفاده شود.

چوتیسوان و همکاران [۲۷]، به تولید و تحلیل خواص آلومینای مزومتخلخل تهیه شده با استفاده از روش سل-ژل بدون قالب با استفاده از قوطی‌های بازیافتی آلومینیومی پرداختند. دو منبع شروع آلومینیوم مانند AIP و محلول هیدروکسید آلومینیوم از قوطی‌های بازیافتی آلومینیومی تهیه شده و سپس در سنتز مورد استفاده قرار گرفتند. به ادعای نویسندگان، آنها اولین گزارش در مورد سنتز آلومینای مزومتخلخل با مساحت سطح بالا با استفاده از قوطی‌های آلومینیومی بازیافتی به عنوان منبع آلومینیوم را ارائه دادند. آلومینای مزومتخلخل تولیدشده به عنوان تکیه‌گاه کاتالیست اکسید نیکل (II) برای اکسیداسیون تولوئن فاز مایع استفاده شد. لویز و همکاران [۲۸]، سنتز $\alpha-Al_2O_3$ از قوطی‌های آلومینیومی گزارش کرده‌اند. آن‌ها دو روش برای سنتز $\alpha-Al_2O_3$ در نظر گرفتند، اولین مسیر پیشنهادی رسوب کلرید آلومینیوم با NaOH برای تولید هیدروکسید آلومینیوم بود. روش دوم شامل حل کردن تکه‌های آلومینیوم با اسید استیک گلاسیال^۱ برای تولید استات آلومینیوم است. تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که پودرهای آلومینا از عملیات حرارتی استات آلومینیوم در دمای نسبتاً کم (۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در هنگام شروع از هیدروکسید آلومینیوم در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بدست می‌آیند. این روش توانایی تولید پودر آلومینا نانوفاز را دارد، به طور متوسط اندازه بلور ۵۸ و ۵۴ نانومتر به ترتیب برای آلومینا حاصل از هیدروکسید و آلومینیوم استات بود. بنابراین، استفاده از این پیش‌سازها فرایند را ساده می‌کند و جایگزین دیگری برای سنتز آلومینای بلوری فراهم می‌کند.

لیو و همکاران [۱۴]، روش جدیدی برای بازیافت قوطی‌های نوشیدنی آلومینیومی مورد بررسی قرار دادند. پودرهای آلومینا (Al_2O_3)

¹ glacial acetic acid

با اندازه دانه اولیه ۱۰-۱۵ نانومتر با فرآیند هیدرولیز- چگالش پیش‌سازهای اتوکسید آلومینیوم^۱ سنتز شدند. در اینجا، اتوکسید آلومینیوم از طریق واکنش قوطی قابل بازیافت آلومینیوم با اتانول تهیه شده است. هیدرولیزهای حاصل از اتوکسید بعد از ۲ ساعت در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به فاز آلومینا تبدیل می‌شوند. قطر ذرات متوسط ۰/۲۶ میلی‌متر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد.

در تحقیق حاضر سنتز نانو اکسید آلومینیوم از ضایعات آلومینیومی با هدف استفاده به عنوان زیرپایه کاتالیست در صنایع مختلف است. در واقع هدف اصلی این تحقیق سنتز نانو اکسید متخلخل با سطح و حجم حفرات مناسب جهت بارگذاری کاتالیست است و منبع آلومینیوم اولیه نیز از ضایعات آلومینیومی تهیه شده است.

ضایعات آلومینیومی امروزه یکی از مهم‌ترین دسته از ضایعات فلزی را در بر می‌گیرند و سالانه بیش از ۵۰ درصد از این ضایعات به روش‌های مختلف بازیافت می‌شود. همچنین بیش از ۲۵ درصد از آلومینیوم تولید شده در دنیا سالانه صرف تولید بسته‌بندی‌های مواد غذایی و نوشیدنی می‌شود و با توجه به لزوم استفاده از مواد خالص با حداقل عناصر مضر جهت این کاربردها می‌توان گفت این حوزه مناسب‌ترین شرایط را برای تولید مواد خالص از ضایعات تولید شده فراهم می‌آورد. بیان این نکته از اهمیت بالایی برخوردار است که در حال حاضر در کشور ما پرداختن به مباحث بازیافت و به ویژه تولید محصولات با ارزش افزوده بالا یک ضرورت و نیاز مبرم به شمار می‌رود و پرداختن به این مسائل می‌تواند بسیاری از محدودیت‌ها و مشکلات صنایع را مرتفع کند.

۲- مواد و روش‌های آزمایش

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر از مواد اولیه آزمایشگاهی با خلوص بالا بهره گرفته شد و تمامی مواد بدون هیچ فرآیند اضافی مورد استفاده قرار گرفت. در جدول ۱ مشخصات مربوط به مواد اولیه مورد استفاده آورده شده است.

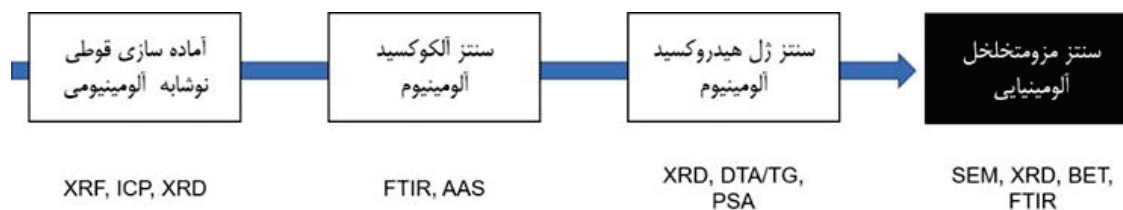
جدول ۱: مشخصات مربوط به مواد اولیه مورد استفاده

ردیف	ماده	مشخصات
۱	هیدروکسید سدیم (NaOH)	کمپانی مرک به شماره ۱۰۶۴۶۲
۲	اسید سولفوریک (H ₂ SO ₄)	غلظت ۳۷ درصد کمپانی مرک ۱۱۲۰۸۰
۳	ایزوپروپیل الکل (C ₃ H ₇ OH)	کمپانی مرک با کد ۸۱۸۷۶۶
۴	یدید جیوه (HgI ₂)	گرید AR کمپانی مرک با کد ۱۰۴۴۲۰
۵	آب	آب دوبار تقطیر شده

به منظور سنتز نانو اکسید آلومینیوم متخلخل از ضایعات آلومینیومی استفاده شد و با توجه به خلوص بالای آلومینیوم در ضایعات قوطی‌های آلومینیومی نوشابه، در اولین گام این قطعات به عنوان منبع ثانویه تامین‌کننده آلومینیوم انتخاب شدند. در مرحله بعد به کمک این قطعات و به روش شیمیایی ترکیب الکوکسید آلومینیوم سنتز شد و از آن جهت تولید نانو ذرات متخلخل اکسید آلومینیوم به روش سل- ژل استفاده شد.

در مورد انتخاب ریز ساختار مزومتخلخل در ساختار نهایی فاز آلومینا می‌بایست به این نکته اشاره شود که کاربردی که در نهایت برای این مواد متصور شده است استفاده از آن‌ها در کاربردهای کاتالیستی و به عنوان مواد زیرپایه است. لذا با توجه به بحث‌های مربوط به افت فشار و محدوده‌های مورد نیاز جهت بارگذاری کاتالیست در زیرپایه به طور کلی ریزساختار مزومتخلخل شرایط مناسب‌تری را در این نوع کاربردها فراهم می‌آورد. در شکل ۱ مراحل کلی در تحقیق حاضر و روش‌های شناسایی و آنالیزی که در هر مرحله صورت گرفته است آورده شده است.

¹ aluminium ethoxide



شکل ۱: مراحل اصلی مطالعاتی و اصلی ترین روش‌های شناسایی مورد استفاده در هر مرحله

۲-۲- تهیه الکوکسید آلومینیوم از قوطی آلومینیوم

جهت تهیه الکوکسید آلومینیوم با ترکیب شیمیایی $Al(OC_3H_7)_3$ موسوم به AIP از قوطی آلومینیومی نوشابه استفاده شد. در این راستا ابتدا قوطی نوشابه به مدت ۲ ساعت در محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کلیه آلودگی‌های سطحی آن حذف شود. همچنین به منظور حذف برچسب بر روی قوطی پس از این فرآیند، قوطی با محلول ۲ مولار اسید سولفوریک در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت واکنش داده شده و در نهایت جهت خنثی‌سازی به دفعات با آب مقطر شستشو داده شد.

پس از آماده‌سازی سطحی قوطی آلومینیومی، با استفاده از قیچی آهن بر قوطی در ابعاد زیر ۳ سانتی‌متر بریده شد و جهت استفاده به عنوان منبع آلومینیوم در محفظه در بسته نگهداری شد. سنتز AIP از قطعات بریده شده آلومینیوم در محفظه پیرکس یک بالن سه سر انجام گرفت. بدین منظور ۱۰۰ سی‌سی ایزوپروپیل الکل در یک بالن با ظرفیت ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد و ۱۰ گرم از قطعات بریده آلومینیوم به آن افزوده شد. پس از شروع هم‌زدن سیستم توسط هم‌زن مغناطیسی^۱ جریان گاز نیتروژن از بالن عبور داده شد و به تدریج دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. در این هنگام ۲ گرم یدید جیوه به عنوان کاتالیست به سیستم افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در این شرایط نگهداری شد تا AIP سنتز شود. در شکل ۲ مراحل عملی سنتز AIP از قوطی آلومینیومی آورده شده است.

در اولین گام در راستای استفاده از قوطی نوشابه می‌بایست بر روی آن‌ها آماده‌سازی انجام داد. مراحل آماده‌سازی عبارتند از مراحل حذف لوگو و تمامی موارد چاپی بر روی قوطی آلومینیومی و در نهایت حذف آلودگی‌های سطحی، چربی‌ها و کلیه ناخالصی‌هایی که از ابتدای تولید، در حین مصرف و در هنگام دور ریز ممکن است بر روی آن ایجاد شود. گرچه حذف لوگو و پرینت‌های رنگی بر روی سطح آلومینیوم به راحتی و با استفاده از حلال‌هایی نظیر استون و کلروفرم قابل انجام است، با این حال وجود یک لایه پلیمری (که معمولاً از جنس پلی‌اکریلیک است) که به منظور ارتقای خواص سطحی و مقاومت آن در برابر محیط موجب می‌شود تا حذف پرینت رنگی از قوطی آلومینیومی با چالش همراه باشد. جهت حل این مسئله می‌بایست از سیستم اتو کلاو استفاده کرد تا لایه پلیمری موجود بر روی سطح قوطی در تماس با بخار آب در فشار بالا حذف گردد تا در نهایت بتوان لوگوی رنگی را با استفاده از حلال آلی حذف کرد.

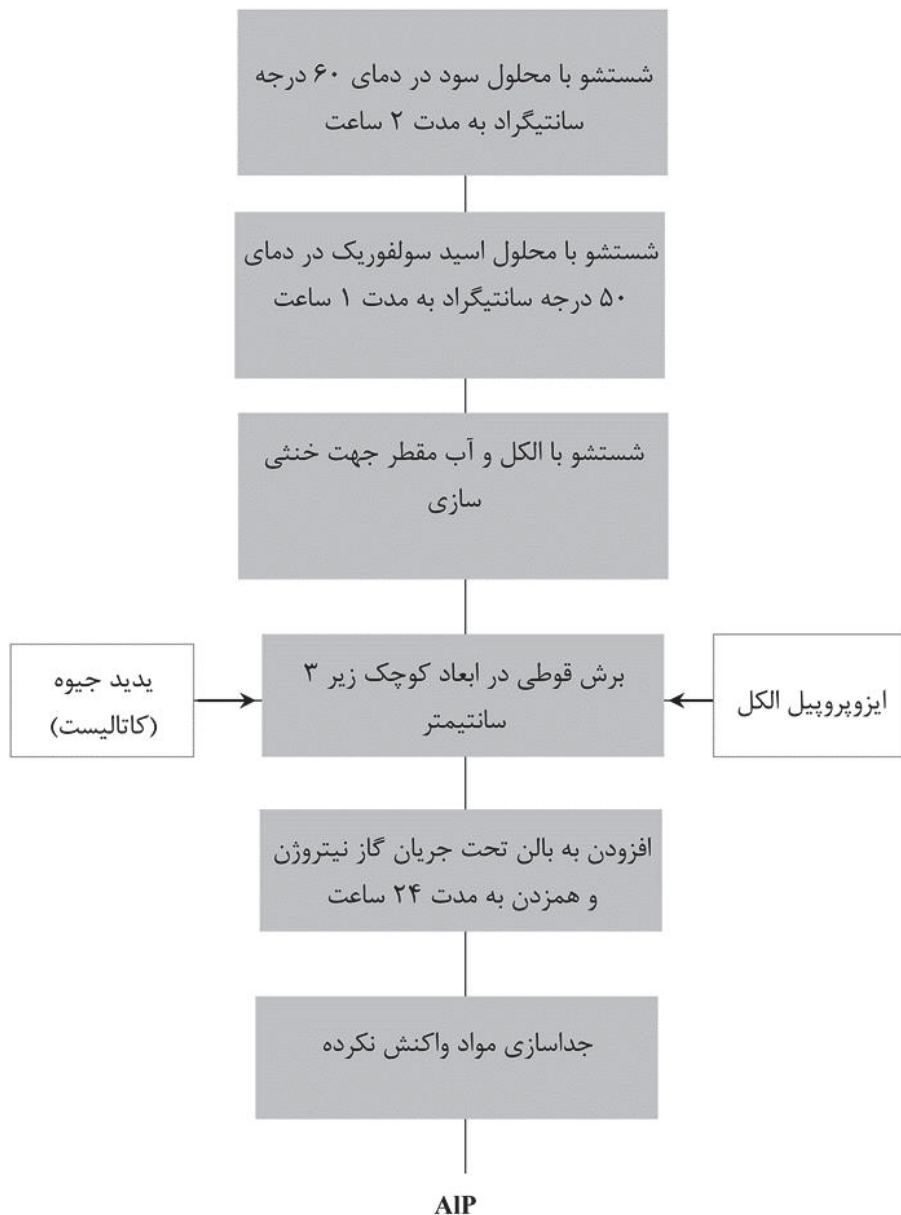
در این جا ذکر این نکته ضروری است که در برخی از محصولات، قوطی‌ها ممکن است از جنس آلیاژ آلومینیوم و یا حتی فولادی ساخته شود و لذا انتخاب نوع درست آلومینیوم ضایعاتی از اهمیت بالایی برخوردار است. در مورد قوطی‌هایی که از آلومینیوم خالص با خلوص بالای ۹۹/۹ درصد ساخته می‌شوند وزن یک قوطی خالی می‌بایست در محدوده ۱۳/۵۰ الی ۱۳/۹۰ گرم قرار داشته باشد. همچنین در مورد سایر قوطی‌ها اعم از قوطی‌های ساخته شده با آلیاژ آلومینیوم و فولاد قسمت درب بازکن قوطی به طور حتم از آلومینیوم خالص ساخته می‌شود و لذا می‌توان در آن موارد از این قسمت استفاده کرد. استفاده از قسمت درب بازکن قوطی این مزیت را دارد که به فرآیندهای آماده‌سازی سطح و حذف آلاینده‌ها نیاز نیست.

۳-۲- سنتز مزومتخلخل آلومینایی از الکوکسید آلومینیوم

در روش سنتز نانوآکسید آلومینیوم به روش سل-ژل همان‌طور که بیان شد ابتدا لازم است تا الکوکسید آلومینیوم از ماده اولیه

^۱ Magnet stirrer

آلومینیوم تهیه شود. در این تحقیق پروسه سنتز الکوکسید آلومینیوم از قطعات آلومینیومی خالص بر اساس یک پروتکل مشخص که در بسیاری مقالات عنوان شده است انجام گرفت و هیچ فعالیت تحقیقاتی در این بخش انجام نگرفت. در واقع این بخش بیش تر به منظور کاهش هزینه‌های مربوط به تامین الکوکسید آلومینیوم و داشتن قابلیت تجاری‌سازی تولید نانو اکسید آلومینیوم انجام گرفت.

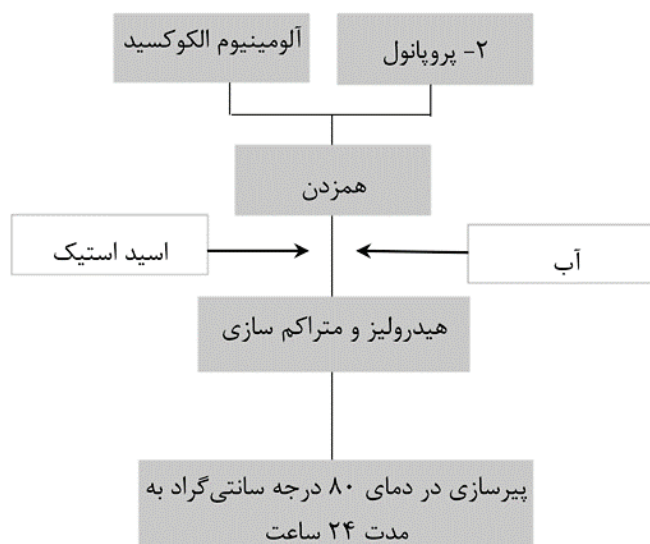


شکل ۲: مراحل عملی سنتز الکوکسید آلومینیوم از قوطی آلومینیومی

در حین فرآیند سل-ژل، الکوکسید آلومینیوم مورد استفاده با کنترل هیدرولیز و متراکم‌سازی به ژل تبدیل می‌شود که بسته به اندازه ذرات پیش‌سازنده ژل و نحوه اتصال آن‌ها در نهایت ریزساختاری حاوی حفرات و ویژگی‌های آن‌ها را تعیین می‌کند. این بدان معنی است که اگر با استفاده از ترکیبات کنترل‌کننده و تعیین نسبت معین مولی آن‌ها به سایر پیش‌سازنده‌ها بتوان اندازه ذرات سل را کنترل کرد می‌توان در نهایت ضخامت دیواره‌ها و به تبع آن حفراتی که از اتصال این ذرات به وجود می‌آید را مهندسی کرد.



جهت سنتز مزومتخلخل آلومینایی در ابتدا ژل هیدروکسید آلومینیوم بر اساس روش ارائه شده توسط Kim تهیه شد [۲۹]. بدین منظور در کنار AIP سنتز شده از ۲-پروپانول و اسید استیک به عنوان حلال و کنترل کننده نرخ هیدرولیز استفاده شد. در این راستا ابتدا AIP سنتز شده در حلال ۲-پروپانول حل و اسید استیک و آب به صورت قطره قطره به سیستم اضافه شد تا هیدرولیز و متراکم شدن در سیستم ایجاد شود. در نهایت هیدروکسید آلومینیوم که به صورت ژل تشکیل شد در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. نسبت مولی اسید استیک به AIP برابر ۰/۰۲، نسبت مولی آب به AIP برابر ۴ و نسبت مولی حلال ۲-پروپانول به AIP برابر ۱۹ در نظر گرفته شد. در شکل ۳ مراحل عملی سنتز ژل هیدروکسید آلومینیوم آورده شده است.



شکل ۳: مراحل عملی سنتز ژل هیدروکسید آلومینیوم

پس از پیرسازی ژل هیدروکسید آلومینیوم سنتز شده، ابتدا بخش جامد توسط سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ دور در دقیقه جدا و سپس ۸ ساعت تحت خلا ۱۰ میلی‌بار خشک شد. پودر خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شد. مهم‌ترین متغیری که در این بخش مورد بررسی قرار گرفت دما و زمان پیرسازی است چراکه این دو پارامتر میزان اتصال اجزای هیدروکسیدی به یکدیگر و تشکیل حفرات را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۷]. دمای پیرسازی در این تحقیق ۲۵، ۶۰، ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در نظر گرفته شد. در جدول ۲ کد نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف پیرسازی آورده شده است.

جدول ۲: کد نمونه‌های تهیه شده

کد نمونه	AT1	AT2	AT3	BT1	BT2	BT3	CT1	CT2	CT3
دمای پیرسازی (°C)	۲۵	۲۵	۲۵	۶۰	۶۰	۶۰	۸۰	۸۰	۸۰
زمان پیرسازی (h)	۱۲	۲۴	۴۸	۱۲	۲۴	۴۸	۱۲	۲۴	۴۸

۲-۴- روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی

پراش‌سنجی اشعه ایکس و آنالیز فازی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه Panalytical Xpert PRO و با به کارگیری لامپ مس و اشعه ایکس مشخصه آن $K\alpha = 1/54.05 \text{ \AA}$ انجام گرفت. نمونه‌ها با سرعت ۲ درجه بر دقیقه و در محدوده زاویه پراش ۱۰ الی ۹۰ درجه مورد بررسی قرار گرفتند.

جهت بررسی مورفولوژی و ویژگی‌های نانوپودرهای سنتز شده و پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت کمپانی



Philips مجهز به تفنگ الکترونی تنگستنی و در ولتاژ کاری ۲۵ کیلوولت استفاده شد. همچنین جهت تهیه نمونه‌های پودری ابتدا مقدار معینی از آن در ۲۰ سی‌سی استون به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس یک قطره از آن بر روی زیرپایه مخصوص دستگاه از جنس فولاد ریخته شد و اجازه داده شد تا حلال از روی زیرپایه خارج شود.

در مورد تمامی نمونه فرآیند پوشش‌دهی طلا جهت افزایش رسانایی و جلوگیری از شارژ الکترون در حین آزمایش با استفاده از دستگاه sputtering به مدت ۹۰ ثانیه انجام گرفت.

جهت مشاهده‌ی مزومتخلخل سنتز شده از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. بدین جهت مقدار اندکی از نمونه‌ی مزومتخلخل کربنی در محلول استون ریخته و به منظور پراکندگی بهتر در دستگاه تراسونیک قرار داده شد. سپس، قطره‌ای از مخلوط بر روی گرید مس ریخته شد. در مرحله‌ی بعد گرید داخل نگه‌دارنده‌ی دستگاه TEM جهت عکس‌برداری قرار و تصویربرداری صورت گرفت.

به منظور انجام آزمون تخلخل سنجی، از روش تخلخل سنجی گاز نیتروژن استفاده شد و نتایج بر اساس روابط توسعه داده شده توسط BET و مدل‌های BJH مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا مقدار ۰/۱۴ گرم از مزومتخلخل کربنی به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰°C در خشک‌کن خلأ گاززدایی شد. سپس، با استفاده از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت BelJapan، عملیات جذب و واجذب گاز با استفاده از گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین صورت گرفت و منحنی‌های مربوطه رسم گردید (از گاز هلیوم به عنوان گاز کمکی مرحله‌ی واجذب استفاده گردید).

جهت تعیین میانگین اندازه ذرات نانوپودرهای سنتز شده از روش پراکندگی نور دینامیکی - DLS استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها درون ظرف معینی ریخته و با استفاده از دستگاه Malvern مدل DTS اندازه‌گیری انجام شد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ به منظور مشاهده‌ی گروه‌های عاملی اعمال شده به سطح مزومتخلخل کربنی از آزمون FTIR استفاده شد. در این روش مقدار اندکی از ماده با پودر KBr مخلوط گردید و پس از تهیه‌ی یک قرص نازک جهت آنالیز در دستگاه Eaiinox 55 ساخت شرکت Bruker آلمان قرار گرفت و با استفاده از تاییده شدن امواج فروسرخ و محاسبه‌ی مقدار درصد امواج جذب شده و عبوری، نوع پیوندها و ساختار شیمیایی به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

دمای فرآیند و زمان پیرسازی ژل در فرآیند سل-ژل از مهم‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده ویژگی‌های محصول نهایی از جمله اندازه ذرات و سطح ویژه است. در واقع این دو پارامتر اندازه ذرات اولیه آلومینا و نحوه اتصال آن‌ها به یکدیگر را تعیین می‌کنند که در نهایت این امر ویژگی‌های سطحی و تخلخلی را مشخص می‌نماید. به طور کلی دما و زمان پیرسازی که در آن شرایط جهت تشکیل ذرات اولیه یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک فراهم شود به عنوان شرایط بهینه به شمار می‌رود. اگر شرایط پیرسازی به گونه‌ای باشد که توزیع اندازه ذرات اولیه پهن باشد، در حین اتصال این ذرات به یکدیگر شاهد قرارگیری ذرات ریز در تخلخل‌های به وجود آمده از اتصال ذرات بزرگ‌تر خواهیم بود که این امر در نهایت به کاهش قابل توجه سطح ویژه و حجم حفرات در نانو تخلخل آلومینای نهایی منجر می‌شود. در این راستا آنالیز تعیین سطح ویژه، حجم و اندازه حفرات بر روی نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف دمایی و زمان پیرسازی (جدول ۲) انجام گرفت تا با توجه به کاربرد مطرح در این تحقیق شرایط بهینه فرآیندی بر اساس دستیابی به حداکثر میزان سطح ویژه و حجم حفرات انتخاب شود. در جدول ۳ نتایج مربوط به آنالیز تخلخل سنجی جذب واجذب گاز نیتروژن این نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

همانطور که از نتایج این جدول مشخص است، نمونه ژل‌های به دست آمده در شرایط دمایی و زمان پیرسازی مختلف از میزان سطح ویژه متفاوتی برخوردارند به طوری که در نمونه AT1 که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان پیرسازی ۱۲ ساعت تهیه شده بود پایین‌ترین میزان سطح ویژه برابر ۲۸۵ متر مربع بر گرم به دست آمد. با این حال در مورد نمونه CT2 که در آن دمای فرآیند به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و زمان پیرسازی نیز ۲۴ ساعت تنظیم شد، میزان سطح ویژه به بالاترین میزان در بین نمونه‌ها و به عدد ۵۲۰ متر مربع بر گرم رسید. نتایج این جدول نشان می‌دهد که حداقل دمای فرآیند می‌بایست ۶۰ درجه سانتی‌گراد و

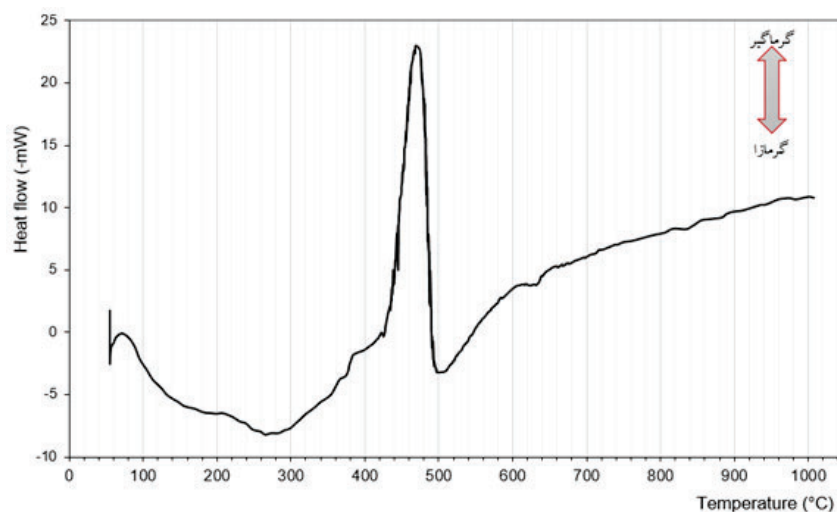


حداقل زمان پیرسازی ۲۴ ساعت باشد. در نهایت با توجه به برتری نمونه CT2 از نظر سطح ویژه و حجم حفرات، شرایط فرآیندی این نمونه به عنوان شرایط بهینه تولید ژل AIO(OH) جهت سنتز نانو اکسید آلومینیوم انتخاب شد.

جدول ۳: نتایج مربوط به آنالیز تخلخل سنجی جذب- واجذب گاز نیتروژن در شرایط مختلف پیرسازی

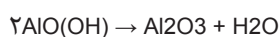
کد نمونه	سطح ویژه BET (متر مربع بر گرم)	حجم حفرات (Vp) (سانتی متر مکعب بر گرم)	میانگین قطر تخلخل‌ها (نانومتر)
AT1	۲۸۵	۰/۶۴	۳/۸۷
AT2	۳۱۰	۰/۹۵	۴/۰۵
AT3	۳۲۰	۱/۲۵	۳/۹
BT1	۳۳۵	۱/۳۶	۳/۱
BT2	۴۰۵	۱/۵۵	۶/۴
BT3	۴۲۰	۱/۶	۶/۵
CT1	۳۸۰	۱/۲۵	۴/۵
CT2	۵۲۰	۲/۶۳	۸
CT3	۴۵۰	۱/۵۵	۷/۵

تعیین این محدوده‌های دمایی جهت تنظیم بهینه دمای کلسیناسیون و تولید نانوذرات با ویژگی‌های برتر بسیار مهم است. در شکل ۴ منحنی آنالیز حرارتی (DTA) مربوط به نمونه ژل تهیه شده در شرایط دمایی ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان پیرسازی ۲۴ ساعت مشاهده می‌شود.



شکل ۴: منحنی DTA ژل خشک شده در شرایط پیرسازی دمایی ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۴ ساعت

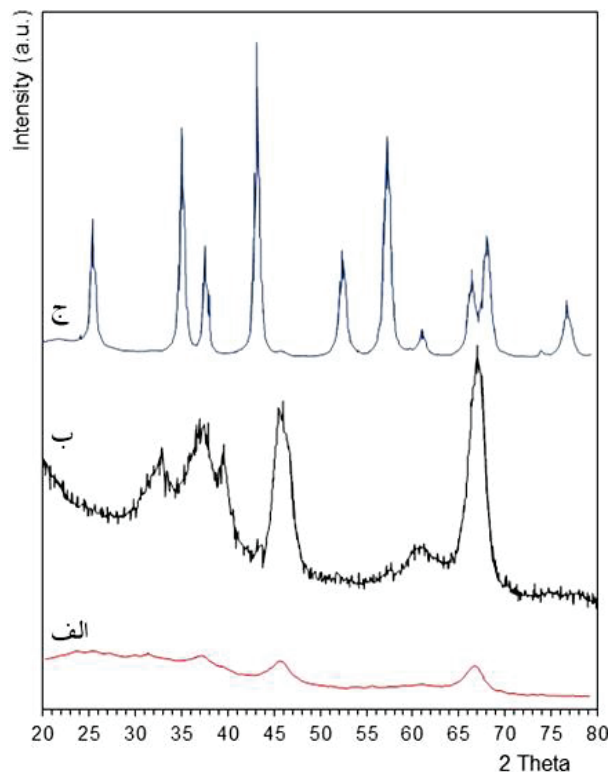
همانطور که در این شکل مشخص است منحنی DTA به دست آمده دارای دو پیک گرم‌گیر در محدوده دمایی ۹۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد است. پیک اول که به نسبت از شدت کمتری برخوردار است به خروج آب اضافی (آب آزاد و یا جذب شده) و الکل و پیک دوم که دارای شدت غالب است به واکنش گرم‌گیر تجزیه ترکیب AIO(OH) به آلومینا نسبت داده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است در واکنش تجزیه فاز بوهیمیت گروه‌های OH ساختار با دریافت انرژی حرارتی از سیستم خارج می‌شوند و در نتیجه این واکنش تجزیه فاز ۷ آلومینا بر طبق رابطه ۱ تشکیل می‌شود:



رابطه ۱

و مطابق منحنی DTA و واکنش تجزیه ژل خشک تهیه شده واکنش فوق در محدوده دمایی ۵۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است. و این نتیجه دلیل انتخاب دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای کلسیناسیون نمونه‌های در تحقیق حاضر است. لازم به ذکر است افزایش دمای کلسیناسیون از این دما موجب رشد ذرات و کاهش قابل توجه سطح ویژه محصول نهایی می‌شود که این نتیجه در مورد کاربردهای ذکر شده مطلوب نیست.

از نقطه نظر فازی و ترکیب شیمیایی ژل به دست آمده از فرآیند هیدرولیز و متراکم‌سازی الکوکسید آلومینیوم دارای فاز آمورف و ترکیب AIO(OH) است. در واقع این ژل مشابه با ترکیب بوهمیت است و فرق آن‌ها در درجه بلورینگی‌شان است. نکته حائز اهمیت در مطالعات ژل به دست آمده تعیین محدوده‌های دمایی است که در آن‌ها تغییرات اصلی در فرآیند تبدیل ژل به اکسید آلومینیوم صورت می‌گیرد.

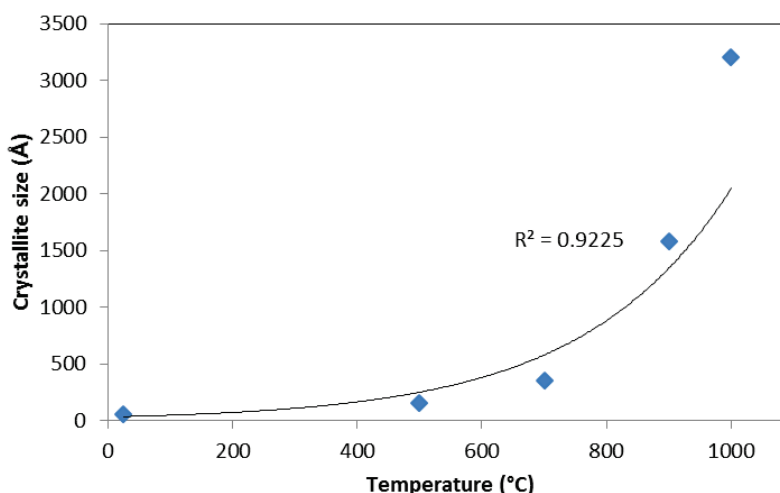


شکل ۵: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نانواکسید آلومینیوم کلسینه شده در سه دمای مختلف شامل الف) ۵۰۰ (ب) ۷۰۰ و ج) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

همانطور که در شکل ۵ مشخص است در مورد نمونه تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد الگوی پراش اشعه ایکس از هیچ پیک مشخصه‌ای برخوردار نیست و ظاهر این الگو ماهیت آمورف ریزساختار نانواکسید آلومینیوم در این نمونه را نشان می‌دهد. جوانه‌های اولیه نانواکسید آلومینیوم در حال تشکیل شدن هستند. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های مشخصه‌ای در الگوی پراش اشعه ایکس ظاهر می‌شوند افزایش می‌یابند که تمامی این پیک‌ها به فاز Al_2O_3 تعلق دارند و پهنای زیاد پیک‌های اصلی در این الگو حکایت از اندازه کوچک بلورک‌های تشکیل‌دهنده ذرات این نمونه دارد. با افزایش دمای کلسیناسیون از ۷۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های بیش‌تری در الگوی پراش اشعه ایکس ظاهر می‌شود و ظاهر آن‌ها به سمت پیک‌های مشخصه ریزساختار بلورین سوق می‌یابد. به عبارت دیگر نتایج به دست آمده از این شکل را می‌توان بدین صورت عنوان کرد که در دمای ۵۰۰ درجه فاز نهایی نمونه آمورف و در دماهای بالاتر به تدریج ساختار بلورین در ریزساختار نمونه‌های سنتزی ظاهر می‌شود به طوری که در نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ریزساختار نهایی کاملاً بلورین است.



با توجه به رابطه شرر و تعیین پهنای پیک‌ها و نصف شدت حداکثر اندازه بلورک‌های فاز آلومینا در این نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج به دست آمده در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۶: تغییرات اندازه بلورک‌های نمونه‌های کلسینه شده در محدوده دمایی ۵۰۰ - ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

همانطور که در این شکل مشخص است از دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به بالا اندازه بلورک‌ها از ۱۰۰۰ انگستروم فراتر می‌رود. در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد این مقدار در حدود ۱۵ نانومتر تعیین شده است که به اندازه بلورک‌های موجود در پودر خشک (۵ نانومتر) نزدیک است. با توجه به نتایج الگوی پراش اشعه ایکس دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر به عنوان دمای بهینه کلسیناسیون ژل‌های به دست آمده از فرآیند سل-ژل انتخاب می‌گردد که البته پیش از تایید نهایی لازم است تاثیر دمای کلسیناسیون بر سطح ویژه نمونه‌ها نیز بررسی شود.

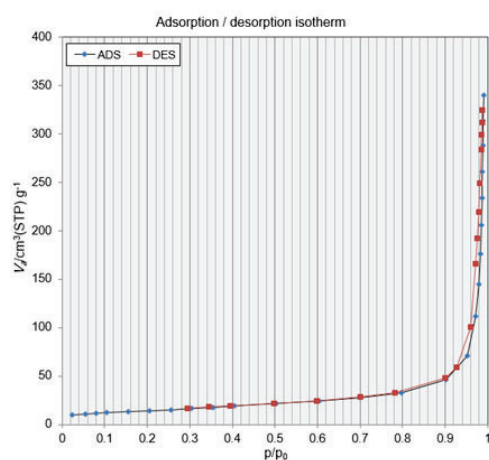
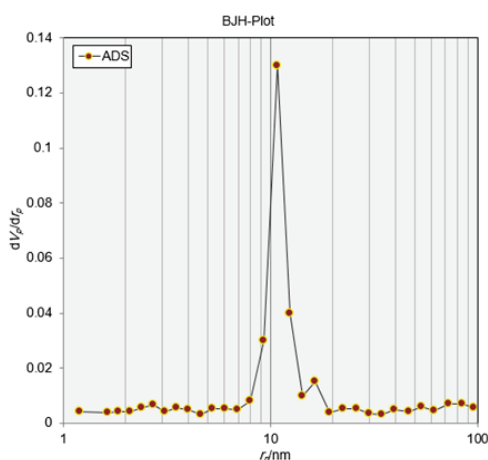
در جدول ۴ نتایج آنالیز تخلخل سنجی به روش جذب گاز نیتروژن و تعیین میزان سطح ویژه بر اساس مدل BJH مشاهده می‌شود. همان‌طور از این نتایج این جدول مشخص است با عملیات حرارتی نمونه‌ها و انجام فرآیند کلسیناسیون سطح ویژه نسبت به ژل خشک اولیه به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. در مورد نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سطح ویژه نمونه نسبت به حالت خشک اولیه در حدود ۴۰ درصد افت کرده و به عدد ۳۰۵ متر مربع بر گرم رسیده است. با این حال در مورد نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر این میزان افت در عدد سطح ویژه بسیار قابل توجه است به طوری که در مورد نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد سطح ویژه نمونه نسبت به نمونه اولیه در حدود ۷۲ درصد کاهش یافته است. این میزان افت سطح ویژه نسبت به نمونه ژل خشک اولیه در مورد نمونه‌های کلسینه شده در دو دمای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۷۷ و ۸۳ درصد محاسبه شد.

جدول ۴: نتایج تخلخل‌سنجی گاز نیتروژن نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۵۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

دمای کلسیناسیون	سطح ویژه BET (متر مربع بر گرم)	حجم حفرات (VP) (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	میانگین قطر تخلخل‌ها (نانومتر)
خشک	۵۲۰	۲/۶۳	۸
۵۰۰	۳۰۵	۱/۹۵	۱۲
۷۰۰	۱۴۵	۱/۰۵	۱۲/۵
۹۰۰	۱۱۵	۰/۹۳	۲۳
۱۰۰۰	۸۵	۰/۷۶	۳۱

لازم به ذکر است گرچه میزان افت سطح ویژه در نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه ژل خشک از سایر نمونه‌ها کمتر است، با این حال این دما را نمی‌تواند به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب شود چرا که در این دما شرایط مساعد جهت رخ دادن استحالتهای فازی و بلورین شدن شبکه به طور کامل وجود ندارد. لذا می‌بایست در محدوده دمایی ۷۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه کلسیناسیون را با در نظر گرفتن اهمیت سطح ویژه بالا و یا ساختار بلورین بالا در هر کاربرد انتخاب کرد. بطور کلی در کاربردهای کاتالیستی و با توجه به شرایط کاری سخت عموماً پیشنهاد می‌شود که از ساختارهای بلورین با حداقل نقص ساختاری استفاده شود. این امر گرچه موجب کاهش سطح ویژه خواهد شد با این حال افزایش طول عمر و مقاومت بالای زیر پایه کاتالیست را به همراه خواهد داشت. با توجه به نتایج جدول فوق به نظر می‌رسد که دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد جهت حفظ سطح ویژه بالا و ساختار بلورین مناسب باشد و این دما به عنوان دمای بهینه تهیه محصول نهایی انتخاب شد. لذا آنالیزهای تکمیلی (که در بخش‌های بعد ارائه می‌شود) بر روی نمونه CT2 که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شده بود انجام گرفت.

در اولین گام انجام آنالیزهای تکمیلی بر روی نمونه نانو اکسید آلومینیوم (سنتز شده در شرایط بهینه) ایزوترم جذب- و جذب گاز نیتروژن این نمونه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷ الف)). همانطور که در این شرایط مشاهده می‌شود ایزوترم جذب- و جذب نانو اکسید آلومینیوم سنتز شده در تحقیق حاضر از ایزوترم نوع IV تبعیت می‌کند. در واقع در ایزوترم به دست آمده منحنی جذب و جذب بر روی یکدیگر انطباق ندارند و یک حلقه هستیریزس در فشارهای نسبی بالا ایجاد می‌نماید. وجود این حلقه هستیریزس و ایزوترم نوع IV در این نمونه نشان‌دهنده ماهیت مزو متخلخل نانو اکسید آلومینیوم سنتز شده است. لازم به ذکر است در این ایزوترم عرض از مبدا بسیار ناچیز و قابل صرفه نظر است که این امر عدم حضور حفرات با اندازه میکرومتر (زیر دو نانومتر) را نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۷ ب)) منحنی توزیع اندازه حفرات به دست آمده بر اساس BJH در این آنالیز نشان‌دهنده حضور یک پیک با شدت بالا در محدوده ۱۰ نانومتر است که این خود موید ماهیت مزو متخلخل نمونه سنتز شده است [۲۷].

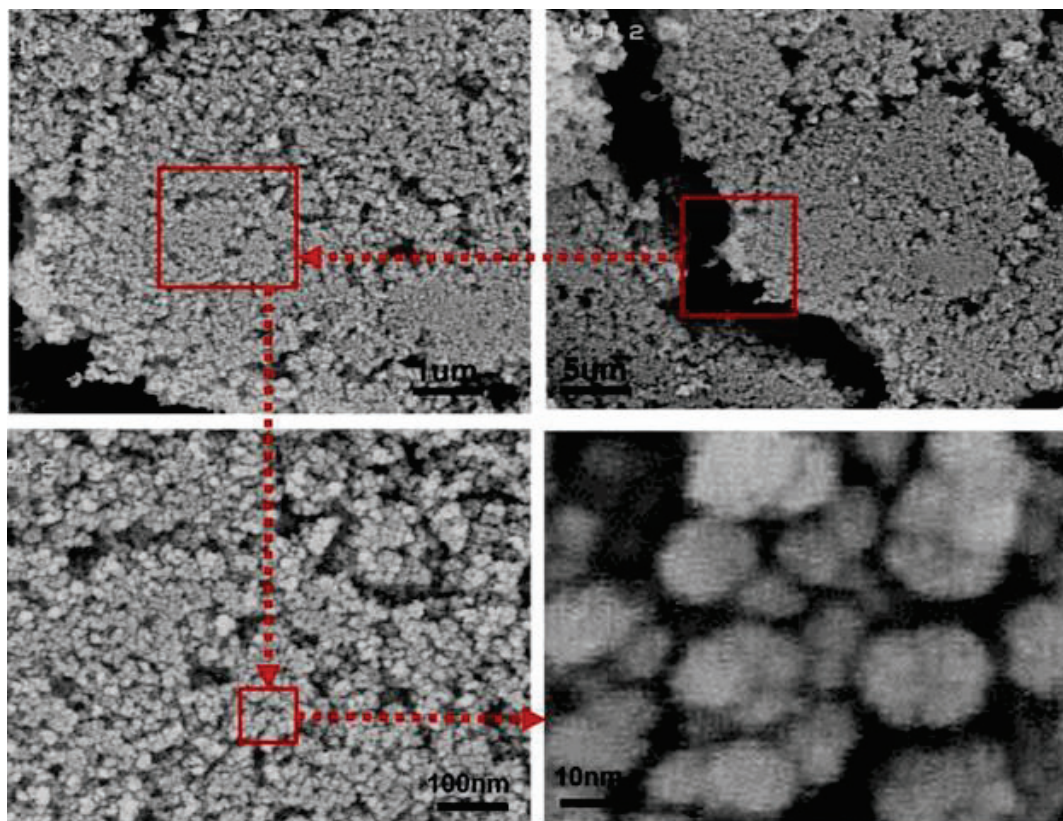


شکل ۷: ایزوترم‌های جذب- و جذب گاز نیتروژن و منحنی توزیع اندازه حفرات (BJH) نمونه نانو اکسید آلومینیوم سنتز شده در شرایط بهینه فرآیندی

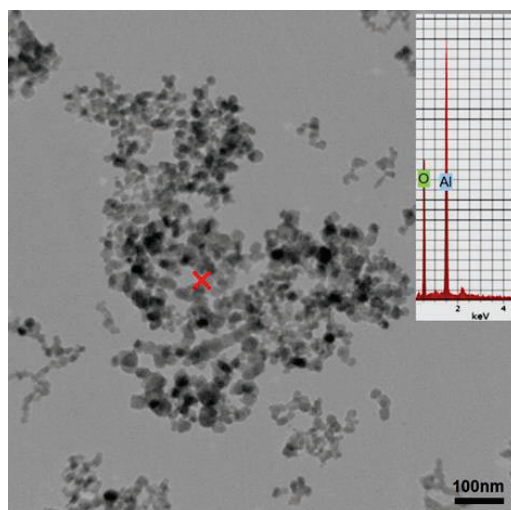
از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی مورفولوژی و نحوه اتصال نانوذرات اکسید آلومینیوم در نمونه بهینه استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه نانو اکسید آلومینیوم در شکل ۸ و در بزرگنمایی‌هایی مختلف آورده شده است. همانطور که در این تصاویر مشخص است نمونه سنتز شده در شرایط بهینه فرآیندی از یکنواختی بالایی در اجزای سازنده برخوردار است به طوری که از اتصال نانو ذرات با توزیع اندازه ذرات باریک به یکدیگر توده‌هایی مشابه با ویژگی‌های ظاهری یکنواخت تشکیل شده است. در بررسی‌های دقیق‌تر مشخص شد که در تمامی نقاط این یکنواختی در اجزای سازنده وجود دارد و هیچ تغییر محسوسی در



اندازه و مورفولوژی آن‌ها وجود ندارد. این نتیجه برقراری شرایط یکنواخت و مناسب سنتز نانو ذرات را در تمامی نقاط واکنشی در طی فرآیند سل-ژل نشان می‌دهد [۳۰]. در شکل ۹ تصویر TEM نمونه بهینه مشاهده می‌شود. همان طور که در این تصویر مشخص است نمونه بهینه نانو اکسید آلومینیوم از ذراتی با محدوده اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر تشکیل شده است و ذرات از نقطه نظر شکل ظاهری و اندازه با یکدیگر تفاوت چندانی ندارند.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌هایی پایین تا بالا نشان‌دهنده یکنواختی در ریزساختار نمونه نانو اکسید آلومینیوم و حضور حفرات با محدوده اندازه مزو فواصل بین ذره‌ای



شکل ۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز عنصری نقطه‌ای از نمونه بهینه



با بررسی این تصاویر به خوبی مشخص است که هیچ ناهمگنی و تغییر محسوس در ویژگی ذرات تشکیل دهنده نمونه وجود ندارد و همچنین از نقطه نظر خلوص نیز می‌توان گفت هیچ فاز ثانویه و یا ناخالصی (به عنوان فاز مستقل) در این نمونه مشاهده نمی‌شود و ریز ساختار به طور کامل از نانو ذرات اکسید آلومینا تشکیل شده است. نتایج آنالیز EDX تهیه شده در حین تصویربرداری TEM آورده شده است. این آنالیز با دقت بسیار زیادی خلوص نانو ذرات سنتز شده و حضور ناخالصی‌های بسیار جزئی در آن را بیان می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود در این نمونه آنالیز فقط دو پیک مربوط به عناصر Al و O برای این نمونه حاضر شده است و هیچ عنصر دیگری (حتی در مقادیر بسیار کم) در آن وجود ندارد. این بررسی به خوبی خلوص بسیار بالای نانو ذرات اکسید آلومینیوم سنتز شده در تحقیق حاضر را نتیجه می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر سنتز نانو اکسید آلومینیوم با استفاده از ضایعات قوطی آلومینیومی مدنظر قرار گرفت. در این راستا مهم‌ترین نتایج به دست آمده از این تحقیق را می‌توان به شرح ذیل بیان کرد:

- (۱) قوطی آلومینیومی و به ویژه قسمت درب آن به عنوان یک منبع ثانویه مهم آلومینیوم به شمار می‌رود و می‌توان با بازیافت آن محصولات با ارزش افزوده بالا تولید کرد.
- (۲) با انتخاب شرایط مناسب فرآیندی ترکیب آلکوکسید آلومینیوم با موفقیت از درب قوطی آلومینیومی (پس از آماده‌سازی اولیه) تهیه و از آن به عنوان پیش‌ماده در فرآیندهای سنتز نانو اکسید آلومینیوم به روش سل-ژل استفاده شد.
- (۳) در فرآیند سل-ژل نانو اکسید آلومینیوم متخلخل دو پارامتر زمان و دمای به عنوان پارامترهای اصلی در تعیین اندازه ذرات سل و نحوه اتصال در حین فرآیند ژل انتخاب و مورد بررسی قرار گرفتند.
- (۴) بررسی نمونه‌های مختلف نشان داد که دمای پیرسازی ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۴ ساعت به عنوان شرایط بهینه جهت سنتز نانو اکسید آلومینیوم با ویژگی‌های برتر از نقطه نظر سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها است.
- (۵) بررسی دمای کلسیناسیون نشان داد که حداقل دمای لازم جهت دستیابی به فاز آلومینا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با این حال با توجه به ضرورت حضور فاز بلورین با حداکثر نظم‌گیری در چیدمان صفحات اتمی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان مانایی ۱ ساعت به عنوان شرایط بهینه کلسیناسیون انتخاب شد.
- (۶) نتایج آنالیز جذب-وا جذب گاز نیتروژن نشان داد نمونه نانو اکسید آلومینیوم سنتز شده در شرایط بهینه از سطح ویژه ۱۱۵ متر مربع بر گرم و حجم تخلخل‌های ۰/۹۳ متر مکعب بر گرم برخوردار است. همچنین حداکثر میزان سطح ویژه برای نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و برابر ۱۴۵ متر مربع بر گرم به دست آمد.
- (۷) بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نمونه بهینه نشان داد که محصول نهایی از نانو ذرات با ویژگی‌های ظاهری یکسان برخوردار است و توزیع اندازه ذرات باریک و در محدوده ۲۰ الی ۴۰ نانومتر قرار دارد.

منابع

- [1]. Clar C, Scian AN, Aglietti EF. Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels. *Thermochimica acta*. 2003; 407(1-2): 33-40.
- [2]. Takht Ravanchi M, Rahimi Fard M, Fadaeayerani S, Yaripour F. Effect of calcination conditions on crystalline structure and pore size distribution for a mesoporous alumina. *Chemical Engineering Communications*. 2015; 202(4): 493-9.
- [3]. Adans YF, Martins AR, Coelho RE, Virgens CF, Ballarini AD, Carvalho LS. A simple way to produce γ -alumina from aluminum cans by precipitation reactions. *Materials Research*. 2016; 19: 977-82.
- [4]. Martin ES, Weaver ML. Synthesis and properties of high-purity alumina. *American Ceramic Society Bulletin*; (United States). 1993; 72(7).
- [5]. Fujiwara S, Tamura Y, Maki H, Azuma N, Takeuchi Y. Development of new high-purity alumina. *Sumitomo Kagaku*. 2007; 1: 1-0.
- [6]. Wang S, Li X, Wang S, Li Y, Zhai Y. Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol. *Materials Letters*. 2008; 62(20): 3552-4.
- [7]. Rogojan R, Andronescu E, Ghitulica C, Vasile BS. Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method. *UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science*. 2011; 73(2):



- 67-76.
- [8]. Adraider Y, Hodgson SN, Sharp MC, Zhang ZY, Nabhani F, Al-Waidh A, Pang YX. Structure characterisation and mechanical properties of crystalline alumina coatings on stainless steel fabricated via sol-gel technology and fibre laser processing. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; 32(16): 4229-40.
 - [9]. Suchanek WL. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (α -Al₂O₃) powders: study of the processing variables and growth mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010; 93(2): 399-412.
 - [10]. Petrakli F, Arkas M, Tsetsekou A. α -Alumina nanospheres from nano-dispersed boehmite synthesized by a wet chemical route. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018; 101(8): 3508-19.
 - [11]. Rajendran M, Bhattacharya AK. Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors. *Materials Letters*. 1999; 39(3): 188-95.
 - [12]. AlSaffar KA, Bdeir LM. Recycling of aluminum beverage cans. *Journal of Engineering and Sustainable Development*. 2008; 12(3): 157-63.
 - [13]. Matori KA, Wah LC, Hashim M, Ismail I, Zaid MH. Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. *International journal of molecular sciences*. 2012; 13(12): 16812-21.
 - [14]. Liu W, Niu T, Yang J, Wang Y, Hu S, Dong Y, Xu H. Preparation of micron-sized alumina powders from aluminium beverage can by means of sol-gel process. *Micro & Nano Letters*. 2011; 6(10): 852-4.
 - [15]. Cartaxo JM, Galdino MN, Neves GA, Menezes RR, Ferreira HS. Synthesis of alumina- α using aluminium acetate. *Revista Eletronica de Materiais e Processos*. 2011; 6(3): 194-7.
 - [16]. Cava S, Tebcherani SM, Souza IA, Pianaro SA, Paskocimas CA, Longo E, Varela JA. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials chemistry and physics*. 2007; 103(2-3): 394-9.
 - [17]. Su X, Li J. Low temperature synthesis of single-crystal alpha alumina platelets by calcining bayerite and potassium sulfate. *Journal of Materials Science & Technology*. 2011; 27(11): 1011-5.
 - [18]. López SY, Rodríguez JS, Sueyoshi SS. Low-temperature formation of alpha alumina powders via metal organic synthesis. *AZO J. of Materials Online*. 2006; 2.
 - [19]. Reyes-López SY, Acuña RS, López-Juárez R, Rodríguez JS. Analysis of the phase transformation of aluminum formate Al (O₂CH) 3 to α -alumina by Raman and infrared spectroscopy. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2013; 14(5): 627-31.
 - [20]. Roque-Ruiz JH, Cabrera-Ontiveros EA, González-García G, Reyes-López SY. Thermal degradation of aluminum formate sol-gel; synthesis of α -alumina and characterization by ¹H, ¹³C and ²⁷Al MAS NMR and XRD spectroscopy. *Results in physics*. 2016; 6: 1096-102.
 - [21]. Kuemmel M, Grosso D, Boissière C, Smarsly B, Brezesinski T, Albouy PA, Amenitsch H, Sanchez C. Thermally stable nanocrystalline γ -alumina layers with highly ordered 3D mesoporosity. *Angewandte Chemie*. 2005; 117(29): 4665-8.
 - [22]. Liu Q, Wang A, Wang X, Gao P, Wang X, Zhang T. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008; 111(1-3): 323-33.
 - [23]. Aguado J, Escola JM, Castro MC. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous γ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous and mesoporous materials*. 2010; 128(1-3): 48-55.
 - [24]. Akia M, Alavi SM, Rezaei M, Yan ZF. Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline γ -Al₂O₃. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 122(1-3): 72-8.
 - [25]. Huang F, Zheng Y, Cai G, Zheng Y, Xiao Y, Wei K. A new synthetic procedure for ordered mesoporous γ -alumina with a large surface area. *Scripta Materialia*. 2010; 63(3): 339-42.
 - [26]. Yoo SJ, Yoon HS, Jang HD, Lee MJ, Lee SI, Hong ST, Park HS. Dissolution kinetics of aluminum can in isopropyl alcohol for aluminum isopropoxide. *Chemical Engineering Journal*. 2007; 133(1-3): 79-84.
 - [27]. Chotisuwan S, Sirirak A, Har-Wae P, Wittayakun J. Mesoporous alumina prepared from waste aluminum cans and used as catalytic support for toluene oxidation. *Materials Letters*. 2012; 70: 125-7.
 - [28]. López-Juárez R, Razo-Perez N, Pérez-Juache T, Hernandez-Cristobal O, Reyes-López SY. Synthesis of α -Al₂O₃ from aluminum cans by wet-chemical methods. *Results in Physics*. 2018; 11: 1075-9.
 - [29]. Kim SM, Lee YJ, Jun KW, Park JY, Potdar HS. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics*. 2007; 104(1): 56-61.
 - [30]. Said S, Mikhail S, Riad M. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019; 2(2): 288-97.



Synthesis of Mesoporous Aluminum Oxide Nanoparticle Using Aluminum Waste Recycling for Use as a Catalyst Substrate

Gholamreza Khalaj, Omid Fakhimi, Abolhassan Najafi*

Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* ab_najafi@iust.ac.ir

Abstract: In this study, by selecting the appropriate process conditions and using aluminum cans, the aluminum alkoxide compound was prepared and used as a precursor in aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticle synthesis processes by sol-gel method. In the production of mesoporous Al_2O_3 nanoparticle via sol-gel process, the aging temperature of 25, 60, 80°C and time of 12, 24 and 48 h were selected and investigated as the main parameters in determining the solute particle size and bonding during the gel process. The results showed that the aging temperature is 80°C and 24 h time as the optimal conditions for the synthesis of Al_2O_3 nanoparticle with superior properties in terms of specific surface area and porosity. The calcination temperature showed that the minimum temperature required to reach the alumina phase is 500°C. However, due to the necessity of the presence of crystalline phase with maximum ordering in the layout of the atomic plates of 900°C and 1 hour storage time, the optimum calcination conditions were selected. Scanning and transmission electron microscopy studies of the optimum sample showed that the final product had the same appearance as the nanoparticles, and the particle size distribution was in the range of 20 to 40 nm. It was also found that the synthesized nanoparticles have very distinct crystalline plates, and as a result of the nanoparticles bonding to each other and forming larger masses, porosities in the meso-range were formed in their microstructure which made the end product to be used as a catalyst substrate.

Keywords: Synthesis, Mesoporous Aluminum Oxide, Sol-Gel, Recycling.