

Uticaj dodatka polietilen-glikola i lantana na mehanizam sinterovanja aluminijum-oksida dobijenog sol-gel postupkom

Tatjana B. Novaković, Ljiljana S. Rožić, Zorica M. Vuković, Srđan P. Petrović

IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu je ispitivan uticaj dodataka polietilen-glikola i lantana na mehanizam sinterovanja i termostabilnost aktivnog poroznog aluminijum-oksida dobijenog sol-gel metodom. Rezultati su pokazali da se proces izotermnog sinterovanja odvija mehanizmom površinske difuzije materijala i da sa dodatkom polietilen-glikola i lantana ne dolazi do promene mehanizma procesa sinterovanja. Zapaženo je da specifična površina aluminijum-oksida sa dodatkom i bez dodatka polietilen-glikola i lantana na početku procesa sinterovanja brzo opada, dok je tokom vremena taj pad sve sporiji. Promene parametara porozne strukture su korelisane sa faznim transformacijama γ - Al_2O_3 nastalim u toku procesa sinterovanja. Rendgenostrukturalna analiza je pokazala da uzorak bez dodataka sinterovan na 1000 °C sadrži uglavnom θ - Al_2O_3 fazu, dok se na 1100 °C potpuno transformiše u α - Al_2O_3 fazu. Međutim, kod uzorka aluminijum-oksida sa dodatkom polietilen-glikola i lantana nakon 20 h žarenja na 1000 °C primećen je tek začetak θ - Al_2O_3 faze.

Ključne reči: sinterovanje; sol-gel; aluminijum-oksid; polietilen-glikol; lantan-oksid.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Porozni aktivni aluminijum-oksid, zahvaljujući dobro razvijenoj poroznoj strukturi, površinskim svojstvima, hemijskoj i termičkoj stabilnosti koristi se u nizu industrijskih procesa kao katalizator [1–4], nosač katalizatora [5,6], adsorbens ili membranski sloj [7–9]. Hemijska priroda površine aluminijum-oksida jedna je od najznačajnijih karakteristika za njegova katalitička i adsorpciona svojstva. Osobine površine zavise od prirode materijala, morfologije čestica, oksidacionih i koordinacionih stanja površinskih vrsta. Koordinaciona stanja relevantna su za raspodelu naelektrisanja površinski aktivnih centara. Površina aluminijum-oksida se sastoji od jona aluminijuma i kiseonika koji se nalaze u stanju njihove normalne koordinacije, oktaedarske i tetraedarske za aluminijum i oktaedarske za kiseonik, dok je na sobnoj temperaturi potpuno hidratizovana. Stepem dehidroksilacije površine, kao i atmosfera u kojoj se ona odvija su merodavni za učestanost prisustva pojedine vrste kiselinskog centra na površini Al_2O_3 , odnosno, za njegove katalitičke i adsorptivne osobine. Kiselo-bazni profil površine može se kontrolisati dodatkom različitih kationskih i anjonskih vrsta. Dodavanjem polimera u aluminijum-oksidni sol vrši se kreiranje mezoporozne strukture čvrstog aluminijum-oksida [10]. Unošenjem polimera u aluminijum-oksidni sol dolazi do hemisorpcije hidratizovanog aluminijum-oksida na površinski aktivnim centrima. Tokom žarenja dolazi do razgradnje polimera na CO_2 i H_2O koji desorbujući se ostavljaju za sobom

formirane mezopore i aktivne centre na površini aluminijum-oksida.

Teksturalna svojstva aluminijum-oksida u velikoj meri zavise od uslova i vrste procesa sinteze. Najčešće korišćeni procesi dobijanja mezoporoznih aluminijum-oksida se baziraju na sol-gel i precipitacionim metodama. Tokom sol-gel procesa dolazi do isparavanja rastvarača koji u značajnoj meri utiče na teksturalna svojstva finalnog produkta. Termička stabilnost strukturalnih i teksturalnih svojstava aluminijum-oksida je od presudnog značaja za njegovu primenu u visokotemperaturnim katalitičkim procesima [11]. Sinterovanje i fazne transformacije aluminijum-oksida uzrokuju mikrostrukturne promene, tako što nukleacija nove faze započinje na mestu formiranja vratova između kristalita Al_2O_3 [12]. Da bi sprečili ili pomerili granicu transformacije faza ka višim temperaturama koriste se dodaci koji vrše stabilizaciju (Ca^{2+} , Be^{2+} , Cr^{2+} , La^{3+} , Th^{4+} , Ce^{4+} i Zr^{4+}) ili ubrzavaju (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} i Mo^{6+}) njihovu transformaciju u termodinamički stabilnu fazu, α - Al_2O_3 [13]. Poznato je da dodatak lantana modifikuje kiselo-bazni karakter površine i utiče na preraspodelu naboja na površini, odnosno na elektrohemijski potencijal koji je pogonska sila prenosa materije u ovim procesima. Pri tome, joni lantana formiraju hemijsko jedinjenje sa aluminijum-oksidom, LaAlO_3 , koje stabilizuje površinu tako što smanjuje površinski slobodnu energiju. S druge strane, svojim prisustvom na površini lantan-aluminat usporava ili sprečava difuziju vakancija i katjona, a samim tim i usporava ili inhibira sinterovanje [14–16]. U našem prethodnom radu je analiziran uticaj dodatka polietilen-glikola (PEG) i lantana, La(III), na fraktalnu dimenziju površine aluminijum-oksida dobijenog sol-gel pos-

NAUČNI RAD

UDK 661.86'02:544.72

Hem. Ind. 65 (4) 355–362 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110406031N

Preписка: T. Novaković, NU IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, 11 000 Beograd, Srbija.

E-pošta: tbnovakovic@gmail.com

Rad primljen: 6. april, 2011

Rad prihvaćen: 10. maj, 2011

tupkom [17]. Ustanovljeno je da je porast temperature termičke obrade od 500 do 1200 °C prouzrokovao smanjenje specifične površine sa 280 na 65 m² g⁻¹, porast preovlađujućeg prečnika pora od 3 do 6 nm i porast fraktalne dimenzije površine od 2,068 do 2,192.

Cilj ovog rada je određivanje mehanizma sinterovanja sintetisanih uzoraka aluminijum-oksida bez dodatka i sa dodatkom PEG+La(III), dobijenih sol–gel postupkom. Ispitivan je kombinovani uticaj dodataka na strukturalna i teksturalna svojstva aluminijum-oksida. Takođe je ispitivan uticaj vremena sinterovanja na strukturalna i teksturalna svojstva uzoraka žarenih na 1000 °C.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal i metod

Kao polazni materijal za sintezu aluminijum-oksida sol–gel postupkom korišćen je aluminijum-izopropoksid. Bemitni sol je dobijen hidrolizom aluminijum-izopropoksida na temperaturi od 80 °C pri molskom odnosu 100:1 H₂O:Al(III), po proceduri predloženoj od strane Yoldas-a [18]. Peptizacija sola vršena je dodatkom azotne kiseline u koncentraciji od 0,07 mol H(I)/mol Al(III), na temperaturi od 95 °C, tokom 72 h. U toku peptizacije sola dodavan je 1 mas.% polietilen-glikola kao i lantan-nitrat-heksahidrata u količini od 0,03 mol La(III)/mol Al(III). Svi uzorci su termički tretirani 24 h na temperaturi od 40 °C, a potom sušeni 24 h na 110 °C. Dobijeni suvi gel je žaren po programiranom režimu zagrevanja sa brzinom od 2 °C/min tokom 5 h, na sledećim temperaturama: 500, 700, 1000, 1100 i 1200 °C. Takođe, suvi gel aluminijum-oksida sa dodacima i bez dodataka je žaren na temperaturi 1000 °C tokom 0,5, 5, 10 i 20 h.

Adsorpciona merenja

Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za sve uzorke su snimljene pri temperaturi od 77 K korišće-

njem sorptomata Sorptomatic 1990 Thermo Finningen. Pre početka adsorpcionih merenja vršena je degazacija uzoraka na 200 °C i pritisku od 1 mPa tokom 3 h. Iz podataka adsorpcionih izoterma azota koristeći BET metodu [19,20] izračunate su specifične površine. Na osnovu podataka iz desorpcionih grana izoterma azota određene su raspodele zapremina pora po njihovoj veličini [21].

Rendgeno-strukturalna analiza

Stepen kristalčnosti svih uzoraka je ispitan na osnovu difraktograma praha snimljenih pomoću Phillips PW 1710 difraktometra, korišćenjem CuK α zračenja (λ = 1,54178 Å).

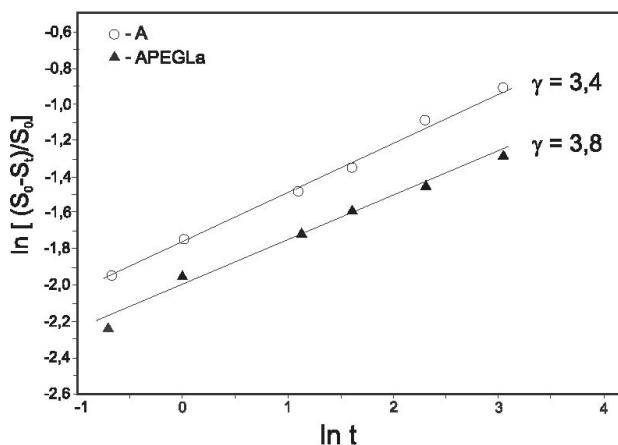
REZULTATI I DISKUSIJA

Proces izotermnog sinterovanja aluminijum-oksida dobijenog sol–gel postupkom praćen je preko brzine promene specifične površine. Prenos materije tokom procesa sinterovanja aluminijum-oksida se odvija zapreminskom i površinskom difuzijom. Prema Schaperu [14] opšti izraz za kinetiku izotermnog sinterovanja, pod pretpostavkom da je pad specifične površine ($S_0 - S_t$) posledica formiranja vratova između sfernih kristalita, predstavljen je na sledeći način:

$$\left(\frac{S_0 - S_t}{S_0} \right)^\gamma = kt \quad (1)$$

gde je S_0 specifična površina početnog uzorka, S_t specifična površina sinterovanog uzorka u vremenu t , a k konstanta koja zavisi od površinskog napona, temperature i energije aktivacije. Eksponent γ zavisi od mehanizma sinterovanja i za zapreminsku difuziju njegova brojčana vrednost je 2,5, dok za površinsku difuziju ona iznosi 3,4.

Na slici 1 prikazana je logaritamska zavisnost promene specifične površine, $((S_0 - S_t)/S_0)$, sa vremenom, t ,



Slika 1. Kinetika sinterovanja uzoraka aluminijum-oksida bez dodatka i sa dodatkom PEG+La (III) u vazduhu na 1000 °C. Figure 1. Kinetics of sintering of non-doped and PEG+La (III)-doped alumina samples in air at 1000 °C.

uzoraka aluminijum-oksida dobijenih sol–gel postupkom žarenih na temperaturi 1000 °C. Dobijena je pravolinijska zavisnost za oba uzorka aluminijum-oksida, a iz nagiba prave je izračunata vrednost eksponenta γ i za uzorak bez dodatka ona iznosi 3,4 a za uzorak sa dodatkom PEG+La(III) je 3,8. Dobijene vrednosti eksponenta γ pokazuju da se proces sinterovanja odvija mehanizmom površinske difuzije.

Za aluminijum-oksidne gelove žarene na temperaturi 1000 °C tokom 0,5, 10 i 20 h snimljene su adsorpciono–desorpcione izoterme azota (slika 2).

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

Zapaženo je da promena teksturalnih svojstava aluminijum-oksida tokom žarenja mnogo brža i upadljiva na početku sinterovanja, dok je sa vremenom taj pad sve sporiji (tabela 1).

Uočava se da sa dužim vremenom žarenja dolazi do smanjenja specifične površine od 127 do 78 m² g⁻¹, kao i ukupne zapremine pora od 0,34 do 0,25 cm³ g⁻¹ što nije slučaj sa aluminijum-oksidom sa dodatkom PEG+La(III), gde su uočene sporije promene parametara porozne strukture. Takođe, sa dužim vremenom žarenja dolazi do pomeranja raspodele zapremine pora ka većim prečnicima pora od 4,5 do 5,8 nm, dok ove pro-

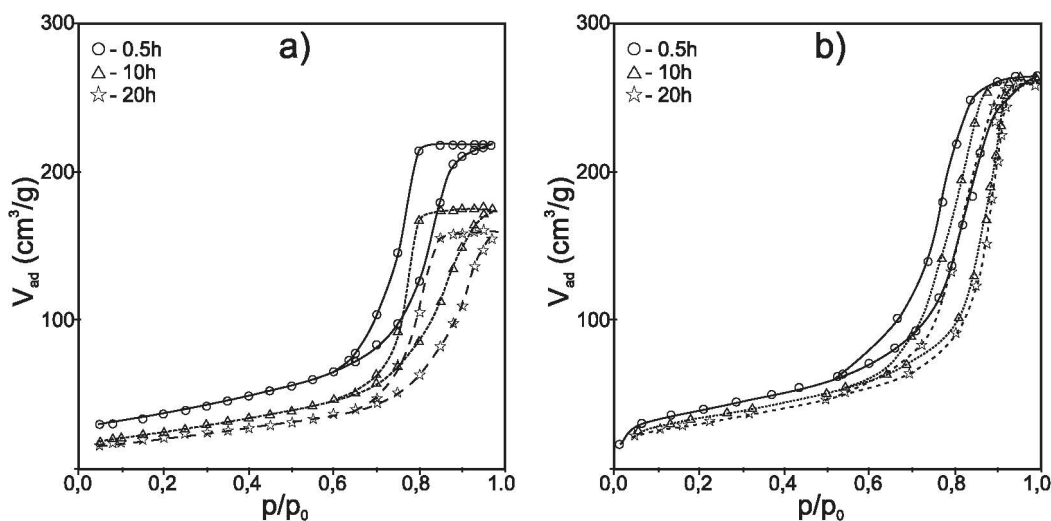
mene nisu primećene kod uzorka sa dodatkom PEG+La(III). Ovakva promena potvrđuje zapažanje drugih autora [15] da jon lantana stabilizuje aluminijum-oksid i povećava njegovu otpornost prema sinterovanju omeštajući svojim prisustvom prenos mase.

Tabela 1. Teksturalne karakteristike uzoraka aluminijum-oksida bez i sa dodatkom PEG+La(III), žarenih na 1000 °C
Table 1. Textural properties of non-doped and PEG+La(III)-doped alumina samples calcined in air at 1000 °C

Uzorak	Vreme, h	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	d_p / nm
A	0,5	127	0,34	4,5
	5	102	0,32	5,0
	10	90	0,27	5,8
	20	78	0,25	5,8
APEGLa(III)	0,5	140	0,38	5,7
	5	120	0,36	5,7
	10	111	0,36	5,7
	20	108	0,36	5,7

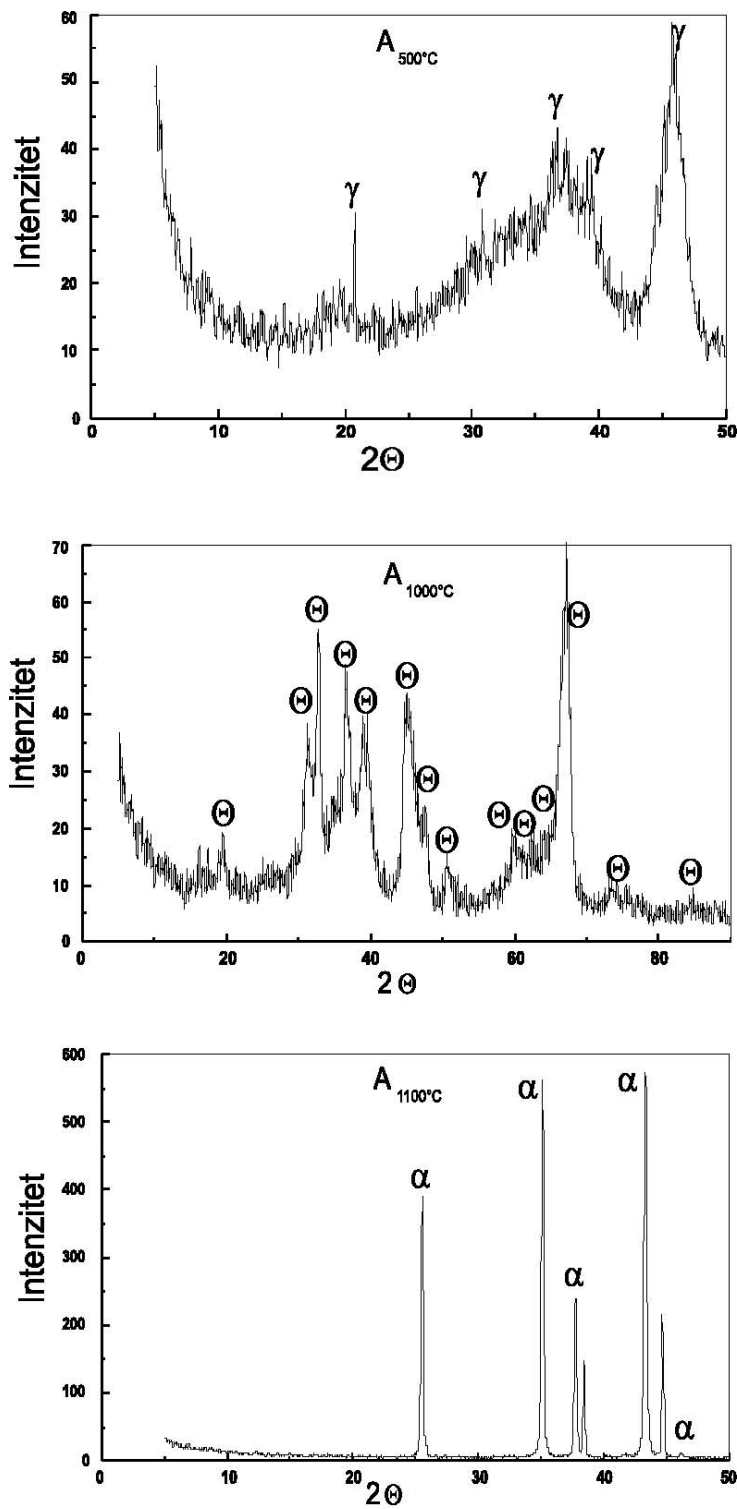
Pošto su teksturalna svojstva u bliskoj povezanosti sa strukturnim, snimljeni su difraktogrami praha uzoraka aluminijum-oksida bez (slika 3a) i sa dodatkom PEG+La(III) (slika 3b) žarenih 5 h na 500, 1000, 1100 i 1200 °C. Uzorci žareni na 500 °C pokazuju karakteristične refleksije slabo kristalisane faze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, što nam potvrđuje faznu transformaciju bemita u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na ovoj temperaturi se odvija dehidrosilacija površine bemita tako što reaguju dve susedne OH⁻ grupe i nakon odlaska vode ostavljaju za sobom veliki broj novih aktivnih centara i vakancija u tetraedarskim pozicijama. Nakon toga sledi migracija vakancija, preostalih protona i Al(III) katjona i traje sve dok sistem ne rekris-



Slika 2. Adsorpciono–desorpcione izoterme aluminijum-oksida a) bez i b) sa dodatkom PEG+La(III) sinterovanih na 1000 °C tokom 0,5, 10 i 20 h.

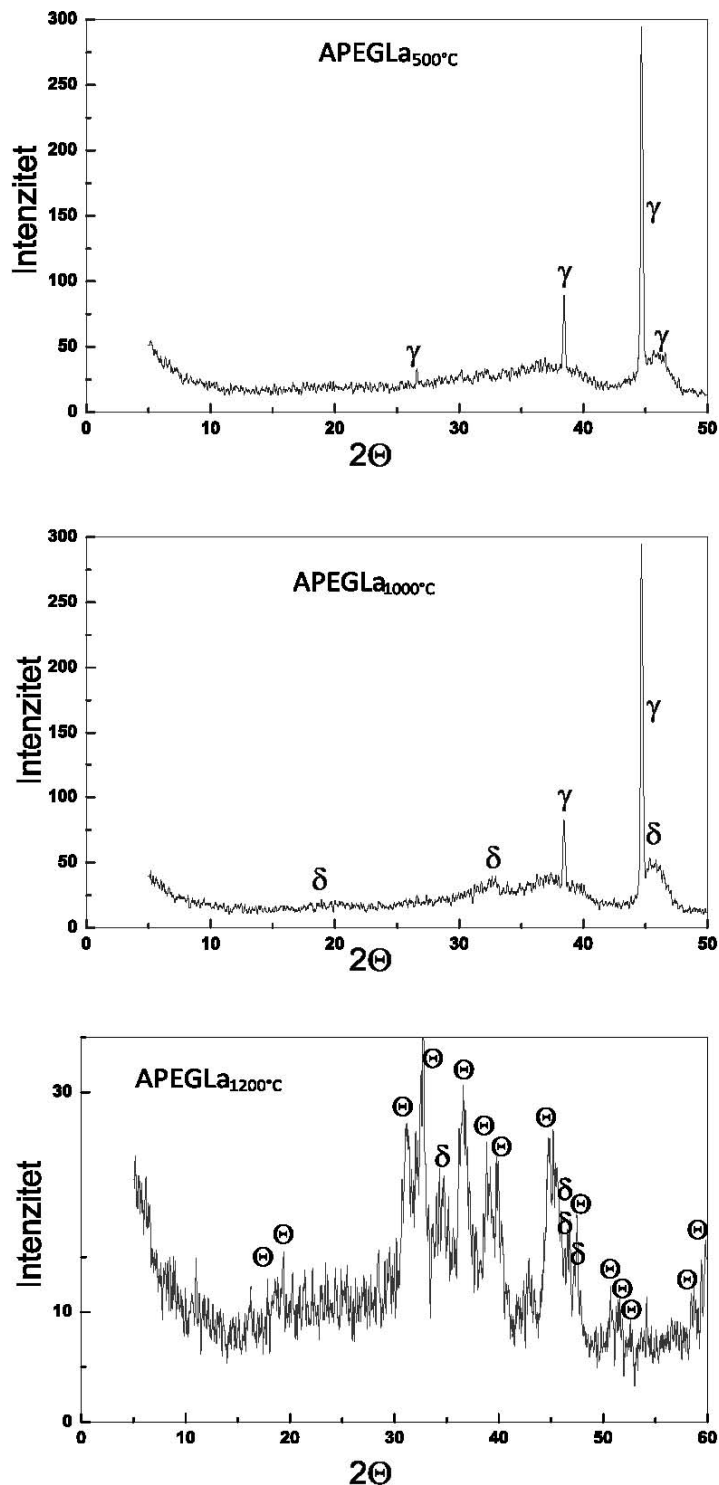
Figure 2. Adsorption–desorption isotherms of a) non-doped and b) PEG+La(III)-doped alumina samples calcined in air at 1000 °C during 0,5, 10 i 20 h.



Slika 3a. Difraktogrami praha uzorka aluminijum-oksida dobijenih sol–gel postupkom, žarenih na 500, 1000 i 1100 °C.
 Figure 3a. XRD patterns of alumina samples calcined in air at 500, 1000 and 1100 °C.

tališe iz bemita u novi tetragonalno deformisan kubni γ -spinel. Na ovaj način je došlo do razvoja porozne strukture produkta čime se objašnjava vrednost zapremine

pora, V_p i visoka vrednost specifične površine. Na 1000 °C kod uzorka bez dodatka prisutna je θ - Al_2O_3 faza, a kod uzorka sa dodatkom, δ - Al_2O_3 faza velikog stepena



Slika 3b. Difraktogrami praha uzoraka aluminijum-oksida sa dodatkom PEG+La(III) dobijenih sol-gel postupkom, žarenih na 500, 1000 i 1200 °C.

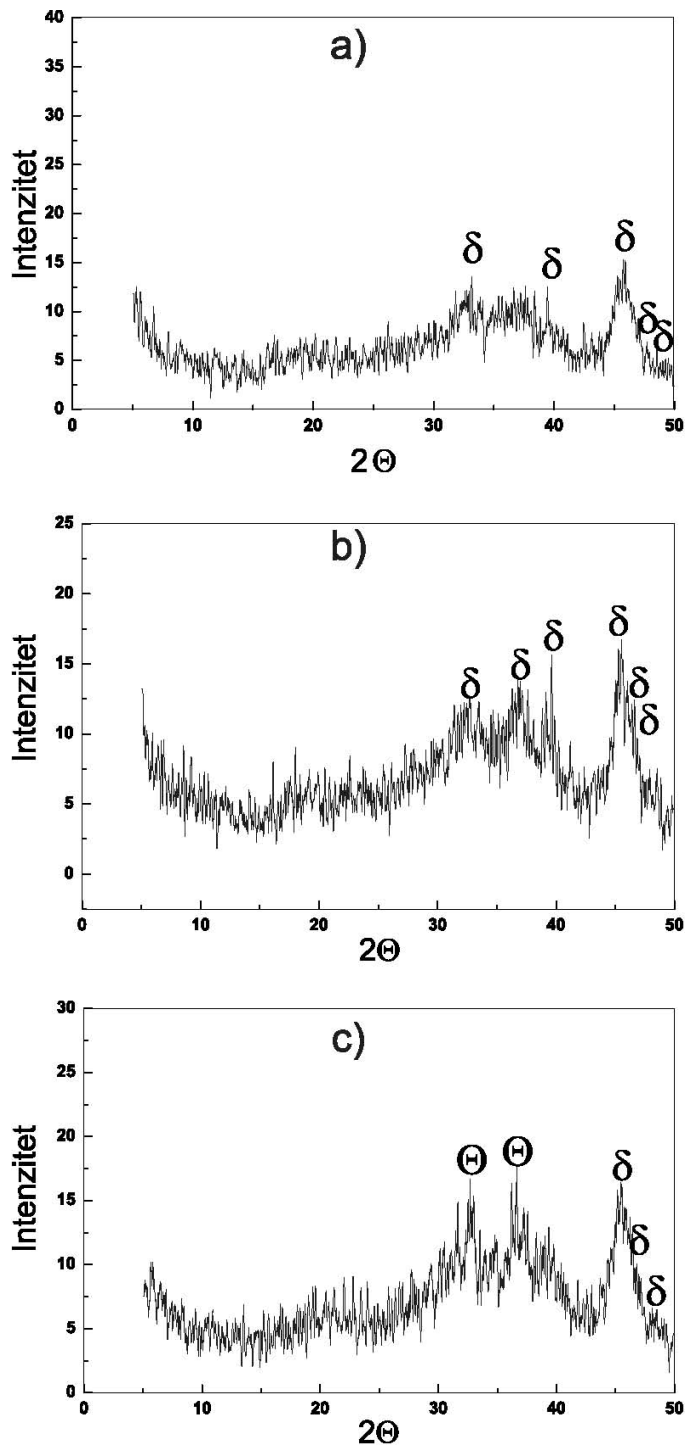
Figure 3b. XRD patterns of PEG+La (III)-doped alumina samples calcined in air at 500, 1000 and 1200 °C.

neuređenosti i slabe kristaličnosti. Sa daljim porastom temperature, na 1100 °C kod uzorka bez dodatka je došlo do potpune dehidracije i fazne transformacije u

α -Al₂O₃ fazu. Na 1200 °C kod uzorka sa dodatkom PEG+La(III) dominirajuća faza je θ -Al₂O₃ i struktura je i dalje malog stepena uređenosti, što se pripisuje pri-

sustvu jona lantana. Jon lantana modifikuje kiselo-bazni karakter površine aluminijum-oksida i svojim prisustvom na površini usporava ili inhibira sinterovanje i ometa nukleaciju faza.

Da bi se ispitao uticaj vremena termičke obrade na strukturu aluminijum-oksida sa dodatkom PEG+La(III) sintetisanog sol-gel postupkom, uzorci su žareni na temperaturama od 1000 °C tokom 0,5, 10 i 20 h. Za ove uzorke difraktogrami su prikazani na slici 4.



Slika 4. Difraktogrami praha uzoraka aluminijum-oksida sa dodatkom PEG+La(III) žarenih na 1000 °C tokom a) 0,5, b) 10 i c) 20 h.
Figure 4. XRD patterns of PEG+La (III)-doped alumina samples calcined in air at 1000 °C a) 0.5, b) 10 and c) 20 h.

Poredeći dobijene difraktograme prahova aluminijum-oksida zapaža se da uzorak sinterovan 0,5 h pokazuje slabe refleksije samo δ - Al_2O_3 faze. Posle 10 h sinterovanja i dalje je prisutna samo δ - Al_2O_3 faza što ukazuje na veliku termostabilnost ovog uzorka. Tek nakon 20 h sinterovanja uzorak poseduje strukturu koja odgovara δ - Al_2O_3 fazi sa klicama θ - Al_2O_3 faze u nastajanju. Uočene su dve najintezivnije refleksije θ - Al_2O_3 faze, relativnih intenziteta 100, odnosno, 80, na položajima 2θ 32,76 i 36,46°. Rekristalizacija je veoma spora, što produžava vreme i pomera temperaturu potpune transformacije δ i θ u α - Al_2O_3 ka višim temperaturama. Dodatak polietilen-glikola i lantana takođe stabilizujuće deluje na parametre porozne strukture i omogućava zadržavanje relativno visoke vrednosti specifične površine ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ukupne zapremine pora ($0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i preovlađujućeg prečnika pora (5,7 nm) i posle 20 h sinterovanja. Uzorak sa ovakvim strukturnim i teksturalnim svojstvima je veoma pogodan za korišćenje u visokotemperaturnim procesima kao aktivna prevlaka ili kao nosač katalizatora.

ZAKLJUČAK

Polazeći od bemitnog sola sa dodatkom polietilen-glikola i lantana sintetisan je sol-gel metodom mezo-porozni aluminijum-oxid sa velikom specifičnom površinom i porama tipa prskotina. Rezultati su pokazali da se proces izotermnog sinterovanja odvija mehanizmom površinske difuzije i da sa dodatkom polietilen-glikola i lantana ne dolazi do promene mehanizma sinterovanja. Promena teksturalnih svojstava (smanjenje specifične površine, smanjenje zapremine pora i porast preovlađujućeg prečnika pora) aluminijum-oksida bez i sa dodatkom PEG+La(III) nastala nakon termičkog tretmana na povišenim temperaturama u intervalu od 500 do 1200 °C posledica je procesa sinterovanja i faznih transformacija aluminijum-oxidnih gelova. Uzorak aluminijum-oksida sa dodatkom PEG+La(III) žaren 20 h na 1000 °C poseduje strukturu koja odgovara δ - Al_2O_3 fazi sa klicama θ - Al_2O_3 faze u nastajanju i zadržava relativno visoku vrednost specifične površine ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ukupne zapremine pora ($0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i preovlađujućeg prečnika pora (5,7 nm). Aluminijum-oxid sa ovakvim strukturnim i teksturalnim svojstvima može se koristiti u visokotemperaturnim procesima kao aktivna prevlaka ili kao nosač katalizatora.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat broj 172015).

LITERATURA

- [1] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids* **87** (1986) 185–198.
- [2] J. Čejka, Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis, *Appl.Catal., A* **254** (2003) 327–338.
- [3] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang, Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol, *Micropor. Mesopor. Mat.* **111** (2008) 323–333.
- [4] A. Khaleel, S. Al-Mansouri, Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties, *Colloids Surfaces, A* **369** (2010) 272–280.
- [5] Lj. Rožić, S. Petrović, T. Novaković, Ž. Čupić, Ž. Grbavčić, D. Jovanović, Textural and fractal properties of CuO/ Al_2O_3 catalyst supports, *Chem. Eng. J.* **120** (2006) 55–61.
- [6] T. Novaković, N. Radić, B. Grbić, V. Dondur, M. Mitrić, D. Randjelović, D. Stoychev, P. Stefanov, The thermal stability of porous alumina/stainless steel catalyst support obtained by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 3049–3055.
- [7] Lj. Rožić, T. Novaković S. Petrović, Ž. Čupić, Ž. Grbavčić, A. Rosić, The sorption and crystallographic characteristics of alumina activated in reactor for pneumatic transport, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 1237–1246.
- [8] K. Popat, G. Mor, C. Grimes, T. A. Desai, Poly(ethylene glycol) grafted nanoporous alumina membranes, *J. Membrane Sci.* **243** (2004) 97–106.
- [9] A.L. Ahmad, N. N. Mustafa, Sol-gel synthesized of nanocomposite palladium–alumina ceramic membrane for H_2 permeability: Preparation and characterization, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 2010–2021.
- [10] L.C. Klein, T.A. Gallo, Densification of sol-gel silica: constant rate heating, isothermal and step heat treatment. *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990)119–123.
- [11] H. Arai, M. Machida, Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion, *Appl. Catal., A* **138** (1996) 161–176.
- [12] Y.F. Shen, S.L. Suib, M. Deeba, G.S. Koermer, Luminescence and IR characterization of acid sites on alumina, *J. Catal.* **146** (1994) 483–490.
- [13] P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle, Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I. Kinetic data, *Appl. Catal.* **34** (1987) 225–238.
- [14] H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. Van Reijen, The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of γ - Al_2O_3 catalyst supports, *Appl. Catal.* **7** (1983) 211–220.
- [15] M. Ozawa, Y. Nishio, Thermal stabilization of γ -alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation, *J. Alloys Compd.* **374** (2004) 397–400.
- [16] Y. Wang, J. Wang, M. Shen, W. Wang, Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum, *J. Alloys Compd.* **467** (2009) 405–412.
- [17] T.B. Novaković, Lj.S. Rožić, S.P. Petrović, Z.M. Vuković, V.T. Dondur, Pore surface fractal analysis of PEG and La(III)-doped mesoporous alumina obtained by sol-gel method, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 833–843.

- [18] B.E. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 289–290.
- [19] S.H. Gregg, K.S. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1967.
- [20] B.C. Lippens, B.G. Linsen and J.H. de Boer, Studies on pore system in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, *J. Catal.* **3** (1964) 32–37.
- [21] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373–380.

SUMMARY

KINETICS OF SINTERING OF POLYETHYLENE GLYCOL AND LANTHANUM DOPED ALUMINUM OXIDE OBTAINED BY THE SOL–GEL METHOD

Tatjana B. Novaković, Ljiljana S. Rožić, Zorica M. Vuković, Srđan P. Petrović

ICTM – Department of Catalysis and Chemical Engineering, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Sintering and crystallization of low-density polyethylene glycol (PEG) and lanthanum, La(III)-doped Al_2O_3 aerogels prepared from aluminum isopropoxide were investigated. The sintering behavior of non-doped and doped aerogels was examined by following the change of specific surface area with isothermal heat-treatment. The specific surface area and crystalline phases of non-doped and PEG+La(III)-doped aerogels were determined, and the effects of dopants on the sintering and crystallization of Al_2O_3 aerogels are discussed. Isothermal sintering experiments showed that the sintering mechanism of non-doped and PEG+La(III)-doped Al_2O_3 aerogels is surface diffusion. The specific surface areas of alumina samples decrease rapidly during the initial period of sintering, and more slowly with prolonged sintering time. The change of the porous structure is correlated with the phase transformation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ during calcinations of Al_2O_3 aerogels. The surface area of non-doped Al_2O_3 aerogels came to about $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with heat-treatment at $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ because of crystallization of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ after densification. In the case of heat-treatment at $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, the largest surface area was observed for PEG+La(III) doped Al_2O_3 aerogels and the XRD pattern showed only low ordered $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. These indicate that the addition of PEG+La(III) to boehmite sol prevents Al_2O_3 aerogels from sintering and crystallizing to the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. Even after 20 h at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, PEG+La (III)-doped alumina samples maintain a rather good specific surface area ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) in comparison to the non-doped, containing mainly $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and minor amounts of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aluminum-oxides with these structural and textural properties are widely used as coatings and catalyst supports in various fields of catalysis.

Keywords: Sintering • Sol-gel • Aluminum oxide • Polyethylene glycol • Lanthanum oxide