

J. Katanić-Popović, R. Srejić*, N. Miljević, S. Zec i Lj. Čerović
 Institut za nuklearne nauke "Vinča"
 P. fah 522, 11001 Beograd

* Institut za opštu i fizičku hemiju,
 Studentski trg 12, P. fah 551, 11001 Beograd

ISPITIVANJE RASPODELE JONA ALUMINIJUMA U PRELAZNIM FAZAMA Al_2O_3

INVESTIGATION OF ALUMINUM ION DISTRIBUTION IN TRANSITIONAL PHASES OF Al_2O_3

SADRŽAJ - Raspodela jona aluminijuma u prelaznim fazama Al_2O_3 ispitivana je u cilju proučavanja njihovih složenih kristalnih struktura i praćenja strukturnih promena koje nastaju tokom kalcinacije ispitivanog praha pseudobemita pre formiranja stabilnog $\alpha-Al_2O_3$.

Prolazni prah pseudobemita i prahovi kalcinirani u temperaturnom intervalu 500° do 1450°C ispitivani su rentgenskom difrakcionom analizom, infracrvenom apsorpcionom spektroskopijom i nuklearno magnetnom spektroskopijom u čvrstom stanju (^{27}Al MASNMR). Proces kalcinacije pseudobemita praćen je metodama termijskih analiza i merenja specifičnih površina.

Na osnovu rezultata istraživanja utvrđeno je da je u defektnim spinelnim strukturama prahova $\gamma-Al_2O_3$ sadržaj zaostalih hidroksilnih jona i udeo tetraedarski koordinisanih jona aluminijuma znatno veći od onih koji su dobijeni kod θ faze Al_2O_3 . Relativni odnosi udela tetraedarski prema oktaedarski koordinisanim jonima aluminijuma, $Al(4)/Al(6)$, od 0.25 i 0.15 kod γ i θ faze Al_2O_3 respektivno, manji su od odgovarajućeg odnosa u strukturi "normalnog" spinela od 0.50.

ABSTRACT - The aluminum ion distribution in transitional phases of Al_2O_3 has been studied because of their complex crystal structures and structural changes during calcination of the examined powder pseudoboehmite before a formation of stable $\alpha-Al_2O_3$.

The starting powder of pseudoboehmite and calcinated ones have been investigated by x-ray diffraction analysis, IR spectroscopy and ^{27}Al solid-state magic angle spinning NMR in the temperature range between 500 and 1450°C. To follow the process of pseudoboehmite calcination, the thermal analyses and specific surface areas determination were employed.

Based on obtained results in the defect spinel structure of $\gamma-Al_2O_3$ powders, the content of residual hydroxyl ions and the fraction of tetrahedrally coordinated aluminum ions are considerably larger than those in $\theta-Al_2O_3$. The tetrahedral-to octahedral Al ratios are 0.25 and 0.18 for γ and $\theta-Al_2O_3$ respectively, and these are less than in a normal spinel-like structure (0.50).

1. UVOD

U defektnim strukturama prelaznih faza Al_2O_3 (γ i θ) prisutni su pored osnovnih strukturalnih konstituenata (jona kiseonika i aluminijuma) i zaostali hidroksilni joni, kao i vakancije jona kiseonika i aluminijuma [1,2]. Tetragonalnoj deformisanosti spinelnih struktura ovih prelaznih faza Al_2O_3 velikim delom doprinosi i relativna neuređenost podrešetke jona aluminijuma

[3,4]. Preliminarnim ispitivanjima raspodele jona aluminijuma u prahovima γ - Al_2O_3 u cilju demonstriranja primene metode ^{27}Al MASNMR [5,6], za strukturne analize pokazano je da odnos tetraedarski prema oktaedarski koordinisanim Al^{3+} jonima, $\text{Al}(4)/\text{Al}(6)$, zavisi od porekla prahova i da ima vrednost od 0.40 do 0.69.

Predmet istraživanja ovog rada bilo je ispitivanje raspodele jona aluminijuma u sklopu ostalih strukturnih ispitivanja prelaznih faza Al_2O_3 , koje su nastale termičkom razgradnjom pseudobemita. Cilj rada predstavljalo je proučavanje složenih kristalnih struktura γ i θ faze Al_2O_3 i praćenje promene raspodele jona aluminijuma tokom kalcinacije pseudobemita.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Polazni prah pseudobemita sa sadržajem nečistoća manjim od 50 ppm, dobijen je precipitacijom aluminijum hlorida sa amonijakom na 65°C pri pH 9-10 u laboratorijskim uslovima [7].

Proces termičke razgradnje praha pseudobemita praćen je na TGA vagi marke "Stanton" i DTA uređaju marke "Perkin Elmer" DT 1400 sa brzinom grejanja od $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Uslovi kalcinacije uzoraka izabrani su na osnovu DTA rezultata i strukturnih ispitivanja sa rentgenskom difrakcionom analizom (XRD). Ostala strukturna ispitivanja polaznog pseudobemita i njegovih produkata kalcinacije na 500° , 800° , 1000° , 1300° i 1450°C u toku 2 časa izvođena su sa metodama infracrvene apsorpcione spektroskopije na uređaju marke "Spekord" 75 IR i nuklearne magnetne spektroskopije u čvrstom stanju (^{27}Al MASNMR) na uređaju "Bruker" MSL-400. Uzorci za IR spektroskopiju pripremljeni su u obliku tableta KBr sa sadržajem mase praha od 0.1%. U slučaju MASNMR-a uzorci prahova su smešteni u rotore od bornitrida i rotirani brzinama 3.0 do 4.0 KHz. Hemijski pomaci ^{27}Al MASNMR spektara izraženi su u ppm u odnosu na $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jon kod $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kao standardnog materijala. Udeo tetraedarski i oktaedarski koordinisanih jona aluminijuma, kao i njihov odnos $\text{Al}(4)/\text{Al}(6)$ određivani su kompjuterskom obradom ^{27}Al MASNMR spektara, koja je uključivala pored primarnih i odgovarajuće bočne rezonantne trake.

Specifične površine polaznog praha i kalciniranih produkata merene su sa areametrom marke "Strohlein", zasnovanom na adsorpciji azota na temperaturi tečnog azota.

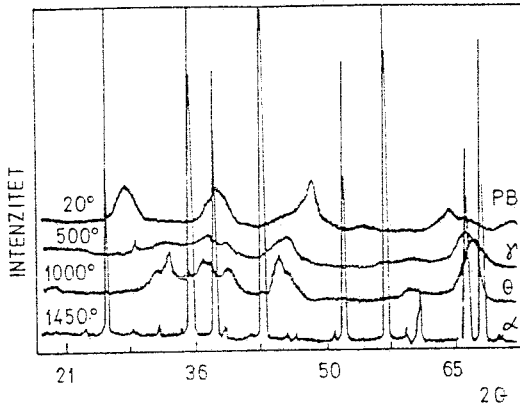
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanjem procesa termičke razgradnje pseudobemita u temperaturnom intervalu od 20° do 1450°C utvrđeno je da se obrazuju dve prelazne faze Al_2O_3 , γ i θ faza, pre formiranja α - Al_2O_3 . Fazna promena delimično dehidratiranog pseudobemita u γ - Al_2O_3 odvija se u opsegu temperatura od 340° do 490°C i praćena je sa endotermnom toplotnom promenom ($\Delta H = 78,12 \text{ Jg}^{-1}$). Egzotermna toplotna promena registrovana je za fazni prelaz θ u α - Al_2O_3 ($\Delta H = -137,83 \text{ Jg}^{-1}$), koja se odvija u intervalu temperatura od 1185°C do 1350°C , sa maksimumom na 1269°C . Za fazni prelaz γ u θ - Al_2O_3 nije registrovana toplotna promena. Rentgenostrukturnim ispitivanjima prahova kalciniranih u opsegu temperatura od 850° do 1200°C detektovano je prisustvo odgovarajućeg udela θ - Al_2O_3 . Prah žaren na 1000°C u toku 2h sadrži samo θ - Al_2O_3 , bez prisustva ostalih faza (Sl.1, θ - 1000°C).

U toku procesa termičke razgradnje pseudobemita, sa povećanjem temperature od 100° do 1300°C , dolazi do kontinualne promene mase i smanjivanja specifičnih površina ispitivanih uzoraka (tabela 1). Promena mase od 21.38%, koja se događa se tokom žarenja od 20° do 500°C , posledica je izdvajanja molekulske vezane vode i delimične dehidroksilacije pseudobemita.

Na osnovu rezultata promene mase (tabela 1) i prisustva karakterističnih Al-OH traka u oblasti infracrvenih apsorpcionih spektara od 3660 - 2940 cm^{-1} za istezujuće i 1600 - 1070 cm^{-1} za savijajuće vibracione frekvencije, (Sl.2) zaključeno je da u strukturi prelaznih faza Al_2O_3

(γ i θ) postoji odgovarajuća količina zaostalih hidroksilnih jona. Promena mase uzorka γ - Al_2O_3 zavisi od temperature kalcinacije i znatno je veća nego kod uzorka θ - Al_2O_3 . Potpuna dehidroksilacija se odigrava na 1300°C .



Sl.1. Rentgenski difraktogrami ispitivanih prahova: pseudobemita (PB- 20°), γ - Al_2O_3 (γ - 500°), θ - Al_2O_3 (θ - 1000°) i α - Al_2O_3 (α - 1450°)

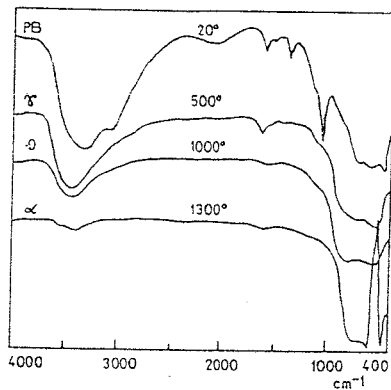
Tabela 1. Promena osobina prahova sa temperaturom

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fazni sastav	Kumulat. promena mase, (%)	Specif. površina (m^2g^{-1})	Hemijski pomak $\text{Al}(6)^*$, (ppm)	Udeo $\text{Al}(4)^*$ (%)	Odnos $\text{Al}(4)/\text{Al}(6)$
20	pseudobemita	-	268	7	4	0.04
500	γ - Al_2O_3	-21.36	210	4	20	0.25
800	γ - Al_2O_3	-22.50	150	4	22	0.28
1000	θ - Al_2O_3	-24.50	116	4	15	0.18
1300	α - Al_2O_3	-25.39	6	11	0	0.00

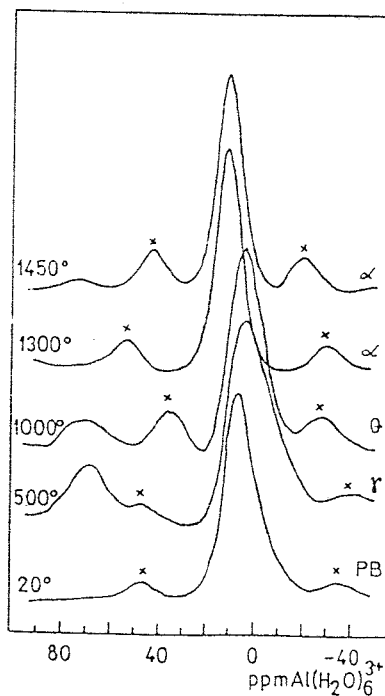
* $\text{Al}(6)$ i $\text{Al}(4)$ označavaju oktaedarsku i tetraedarsku koordinaciju jona aluminijuma

Analizom infracrvenih apsorpcionih spektara (Sl.2) u opsegu talasnih brojeva od 550 do 850 cm^{-1} uočene su karakteristične trake Al-O vibracije, koje odgovaraju oktaedarskoj koordinaciji jona aluminijuma samo u uzorcima pseudobemita i α - Al_2O_3 .

Na osnovu ^{27}Al MASNMR spektra pseudobemita, prikazanog na Sl.3, utvrđeno je da pored pretežno oktaedarske koordinacije jona aluminijuma postoji i relativno mali udeo od 4% tetraedarske koordinacije. Simetričnost rezonantnih traka oktaedarske koordinacije jona aluminijuma u ^{27}Al MASNMR spektrima α - Al_2O_3 (Sl.3, α - 1300 i α - 1450°) sa maksimumima na 11 ppm pokazuje da se joni aluminijuma nalaze u centru oktaedarskih intersticijskih položaja, koje čine kiseonikovi joni.



Sl.2. Infracrveni apsorpcijski spektri ispitivanih prahova: pseudobemita (PB-20°), γ -Al₂O₃ (γ -500°), θ -Al₂O₃ (θ -1000°) i α -Al₂O₃ (α -1300°)



* označava bočne rezonantne trake

Sl.3. ²⁷Al MASNMR spektri prahova: pseudobemita (PB-20°), γ -Al₂O₃ (γ -500°), θ -Al₂O₃ (θ -1000°) i α -Al₂O₃ (α -1300 i α -1450°)

U strukturi prelaznih faza Al_2O_3 postoji složena raspodela jona aluminijuma, što je detektovano na osnovu njihovih ^{27}Al MASNMR spektara (Sl.3). Dominantna je oktaedarska koordinacija sa maksimumima rezonantnih traka na 4 ppm, uz prisustvo odgovarajućih udela tetraedarske koordinacije jona aluminijuma, sa maksimumima karakterističnih traka na 68 ppm.

Iz rezultata računске obrade ^{27}Al MASNMR spektara, datih u tabeli 1, uočava se da je udeo tetraedarski koordinisanih jona aluminijuma kod uzoraka $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dobijenih na 500°C i 800°C veći nego kod uzorka $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji je dobijen na 1000°C .

Pored toga pokazano je da pri faznoj promeni γ u $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne dolazi do promene hemijskog pomaka oktaedarske koordinacije jona aluminijuma, kao što je registrovano pri faznim prelazima pseudobemita u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i θ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tabela 1). Verovatno je da se tokom faznog prelaza γ u $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ odigravaju male strukturne i energetske promene usled relativne sličnosti njihovih spinelnih struktura. Viša temperatura kalcinacije (1000°C) dovodi do formiranja "uređenije" kubne strukture, što je utvrđeno analizom rentgenskih difraktograma (Sl.1) i simetričnosti ^{27}Al MASNMR spektralnih linija oktaedarske koordinacije jona aluminijuma (Sl.3) u poređenju sa odgovarajućim dobijenim na nižoj temperaturi (500°C).

Relativni odnosi tetraedarske prema oktaedarskoj koordinaciji jona aluminijuma od 0,25 i 0,28 kod uzoraka $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tabela 1) manji su od odgovarajućeg odnosa u strukturi "normalnog" spinela od 0,50 [4]. To ukazuje da su joni aluminijuma u ispitivanim uzorcima prelaznih faza (γ i θ) Al_2O_3 uglavnom raspoređeni u oktaedarskim položajima, dok se vakancije jona aluminijuma nalaze u tetraedarskim položajima.

4. ZAKLJUČAK

- Ispitivajem procesa termičke razgradnje pseudobemita utvrđeno je da se u određenim temperaturnim intervalima odigravaju fazne promene u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pre formiranja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Odgovarajući toplotni efekti i promene hemijskog pomaka ^{27}Al MASNMR spektralnih linija oktaedarske koordinacije jona aluminijuma, koji su registrovani pri faznim promenama pseudobemita u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i θ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nisu detektovani pri promeni γ u $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Kod uzoraka $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utvrđeno je prisustvo veće količine zaostalih hidroksilnih jona i većeg udela tetraedarski koordinisanih jona aluminijuma nego kod uzorka $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Izračunate vrednosti relativnih odnosa udela tetraedarski prema oktaedarski koordinisanim jonima aluminijuma od 0,25 kod $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i 0,18 kod $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ manji su od odgovarajućeg u strukturi "normalnog" spinela od 0,50.

LITERATURA

1. Soled S., "Gamma Al_2O_3 Viewed as a Defect Oxyhydroxide", *J. Catalysis* 81, 252-257, 1983.
2. Burtin P., "Transformation des alumines de transformation en alumine alpha", These, Ecole Nat.Super. des Mines de Saint Etienne, 1985.
3. Wefers K., Gordon M. Bell., "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Technical Paper No.19, Alcoa Research Laboratories, East St.Louis, Illinois, Aluminum Company of America, 1972.
4. Wells F.A., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Press London, 1962.
5. Mastikhin V.M., Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P. and Buyanov R.A., "Study of Local Environment and Cation Distribution in Al(III) Oxides by ^{27}Al -NMR With Simple Rotation at a Magic Angle", *React.Kinet.Catal.Lett.*, 18, No.1-2, 117-120, 1981.

6. Komarneni S., Roy R., Fyfe C., Kennedy G., "Preliminary Characterization of Gel Precursors and Their High Temperature Products by ^{27}Al Magic-Angle Spinning NMR", J. Am. Cer. Soc., 68 (9) C-234 - C-245, 1984.
7. Katanić-Popović J., Gašić M., Kostić-Gvozdrenović Lj., "Formation and Sintering of Gamma Al_2O_3 with MgO Additions from Coprecipitated Hydrates", J. Physique Coll., Suppl. 2, 47, 31-35, 1986.