



## PEG-400 Destekli Alümina Sentezi, Karakterizasyonu ve Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi

Sema VURAL<sup>1,\*</sup>, Özlem SARI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi, Seydişehir A.C. Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 42370, Seydişehir/KONYA

<sup>2</sup> Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği ABD, 42140, Meram/KONYA

### Öz

Bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak PEG-400 destekli  $\alpha$ -alümina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sentezi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapı düzenleyici ajan olarak kullanılan PEG-400'ün parçacık boyutuna etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen tozların yapısal karakterizasyonu XRD, Raman ve FTIR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal özelliklerin araştırılmasında TGA yöntemi kullanılmıştır. Morfolojik özellikler ise SEM yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları yapı düzenleyici ajan kullanılmadan gerçekleştirilen deneyle karşılaştırıldığında daha küçük boyutlarda saf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edildiğini göstermektedir.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 07/05/2018

Düzeltilme: 15/09/2018

Kabul: 14/10/2018

### Anahtar Kelimeler

$\alpha$ -Alümina

PEG-400

Hidrotermal Sentez

Morfolojik Etki

### Keywords

$\alpha$ -Alümina

PEG-400

Hydrothermal Synthesis

Morphological Effect

## PEG-400 Supported Alumina Synthesis, Characterization and Investigation of Morphological Properties

### Abstract

In this study,  $\alpha$ -alumina structures are successfully prepared via hydrothermal synthesis supported with PEG-400. The effect of the PEG-400 as structure directing agent on the particle size is investigated. The structural characterization of the prepared powders is carried out using XRD, Raman and FTIR techniques. TGA analysis technique is used for the investigation of the thermal properties of the powders. Morphological properties are investigated using SEM technique. Obtained results show that comparing with the experiment without the use of the structure directing agent, pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was obtained in smaller size.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Alümina, mekanik, elektriksel, termal ve optik özellikleri nedeniyle endüstriyel kimyada kullanılan en önemli inorganik maddelerden biridir [1]. Sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı kataliz, katalizör yatağı uygulamaları, yüzey kaplamaları, refrakter madde üretimi, optik ve lazerler gibi pek çok önemli uygulamada kullanılmaktadır [2-4]. Alümina kristal yapılarına göre genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlar oksijen anyonlarının kristal yapıdaki konumlanmalarına göre yüzey merkezli kübik sistem (FCC- Face Centered Cubic) ve hekzagonal kübik sistem (HCP- Hexagonal Cubic Packet) şeklindedir. Katyonun kristal yapı içerisinde dağılımı bu alt grupların pek çok alümina polimorflarına sahip olmasına neden olur. FCC kristal düzenlenmesindeki alümina formları gama ( $\gamma$ -), eta ( $\eta$ -), delta ( $\delta$ -) ve teta ( $\theta$ -) formları iken, HCP kristal düzenlenmesindeki alümina formları çi ( $\chi$ -), kapa ( $\kappa$ -) ve alfa ( $\alpha$ -) alümina yapılarıdır. Alüminanın kararlı tek fazı yüksek termal kararlılık, kimyasal direnç ve sertliğe sahip alfa formudur ve 1230°C üzerindeki kalsinasyon işlemleriyle elde edilir [5,6]. Bohmit yapısı (AlOOH), alfa alümina sentezinde en çok tercih edilen başlangıç maddesidir. Literatürde faz dönüşüm sıcaklıkları ile ilgili çeşitli sıcaklıklar verilmekle birlikte genel kabul: Bohmit  $\rightarrow$   $\gamma$  (300°C);  $\gamma \rightarrow \delta$  (850°C);  $\delta \rightarrow \theta$  (1100°C);  $\theta \rightarrow \alpha$  ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ) şeklinde gösterilebilir [7-10].

$\alpha$ -alümina sentezinde mekanik öğütme, buhar fazı reaksiyonu, çöktürme, sol-jel, hidrotermal sentez ve yakma metodu gibi çeşitli yöntemler bilinmektedir [11-17]. Bu yöntemlerin hemen hepsinde kendine has

\*Sema VURAL, e-mail:svural@konya.edu.tr

sınırlayıcı özellikler bulunmaktadır. Örneğin; sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkoksitlerin maliyeti yüksektir ve proses uzun jelleşme süreçlerine ihtiyaç duyar. Çöktürme yöntemi hem karmaşık olmasından hem de uzun yıkama ve olgunlaştırma süreçlerine ihtiyaç duymasından dolayı alternatiflerin en iyisi değildir. Hidrotermal yöntem ise çok miktarda ve yüksek kalitede kristaller elde edilebilmesi nedeniyle bu yöntemlerden en çok tercih edilenidir [18].

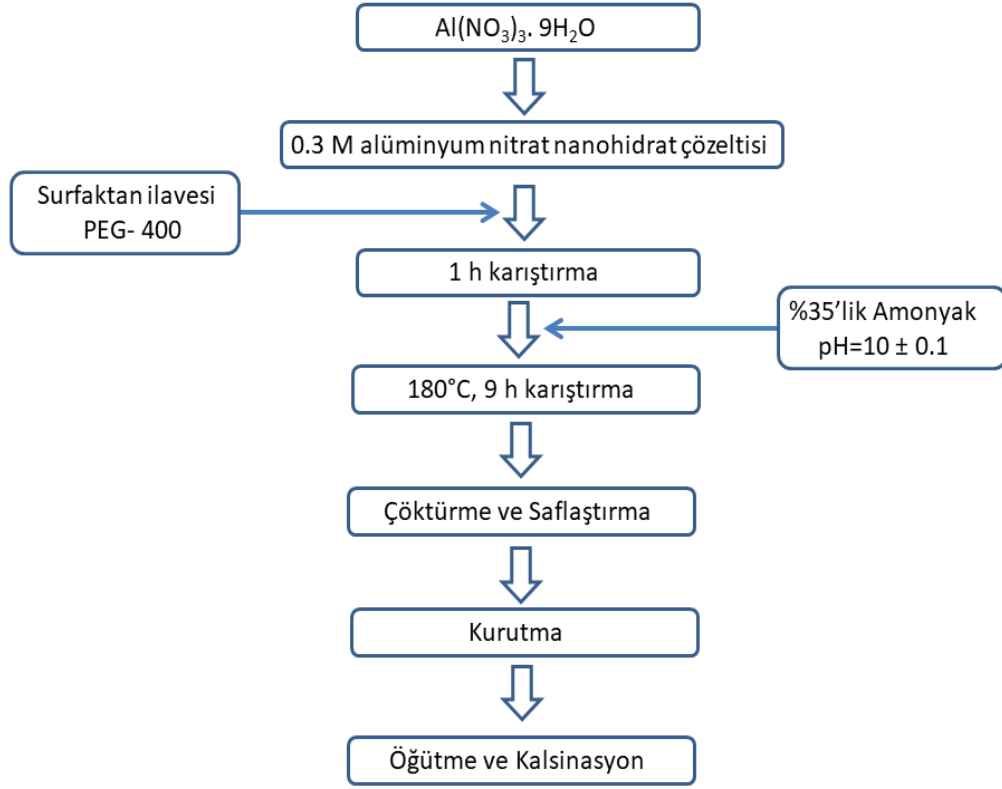
Kimyasal yöntemler farklı özelliklere sahip çeşitli kristallerin sentezinde genellikle ılımlı şartlarda gerçekleştirilen, basit ve bu nedenle de vazgeçilmez yöntemlerdir. Bir kimyasal sentezde parçacık oluşumu çekirdeklenme, parçacık büyümesi ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gerçekleşir. Burada en önemli basamağı oluşturan Oswald olgunlaşması adı verilen parçacık büyümesi basamağıdır. Oswald olgunlaşması iyonlar halinde çözeltide bulunan parçacıkların daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere bir araya gelmesidir. Büyüyen parçacıkların çözelti içerisinde çözünürlüğünün azalması parçacık büyümesini sonlandırır [19]. Kimyasal bir sentez sırasında reaksiyon ortamında büyüme basamağını sınırlandıracak ve reaksiyona herhangi bir katkıda bulunmayacak bir başka maddenin varlığı parçacık boyutunun da sınırlandırılmasına neden olur. Bu amaçla çeşitli yüzey aktif maddelerle kullanımı, polimer, silika, karbon ve metallerle kaplama yöntemleri çok kullanılan yöntemler arasındadır [20].

Bu çalışmada; henüz literatürde rapor edilmemiş PEG-400 destekli hidrotermal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapı düzenleyici olarak kullanılan PEG-400, reaksiyon ortamına farklı miktarlarda katılarak parçacık morfolojisine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen tozların yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Raman ve Infrared (FTIR) spektroskopileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapıların termal özelliklerinin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır. Morfolojik özelliklerin belirlenmesinde ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniğinden yararlanılmıştır.

## 2. DENEYSEL KISIM (EXPERIMENTAL)

Alümina sentezinde başlangıç maddesi olarak %99 saflıktaki Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, yapı düzenleyici ajan olarak polietilen-400 (PEG-400) ve hidroliz ajanı olarak da %35'lik amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Bütün reaktifler ticari firmalardan temin edilmiş ve ileri saflaştırmalar yapılmadan deneylerde kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisinin hazırlanmasında de-iyonize su kullanılmıştır.

PEG-400 destekli alümina sentezi hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ile 0,3M'lik başlangıç çözeltisi hazırlanmış ve çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. PEG-400 çözeltileri belli derişimde hazırlanıp oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra kütlece %1, %3 ve %5'lik karışımlar oluşturacak şekilde başlangıç çözeltisine eklenmiştir. Homojen karışımın sağlanması için karışım 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırılmıştır. %35'lik amonyak çözeltisi yardımıyla pH 10±0,1 değerine ayarlanmıştır. Karışım teflon kaplı otoklav içerisine aktarılarak 180°C'de 9 saat reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı 12000 min<sup>-1</sup>'de santrifüj yardımıyla çöktürülmüştür. Elde edilen katı birkaç kez saf su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Ürün vakum etüvünde 40°C'de 24 saat kurutulduktan sonra öğütülerek 3 saat 1200°C'de kalsine edilmiştir. Sentezlere ilişkin reaksiyon şeması Şekil 1'de gösterilmektedir.

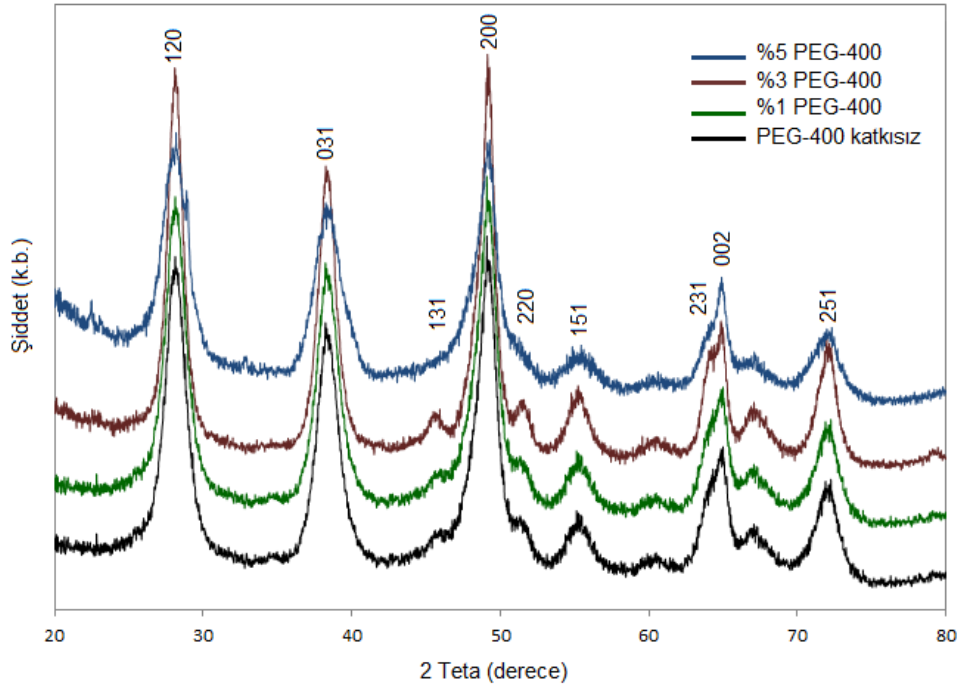


**Şekil 1.**  $Al_2O_3$  sentezinin şematik gösterimi

Örneklerin X-ışını kırınım analizleri Rigaku Rad B-Dmax II toz difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $2\theta$  değerleri  $0,04^\circ$ 'lik basamaklar halinde Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanılarak  $20^\circ$  ile  $110^\circ$  arasında alınmıştır. XRD analizi  $4^\circ/\text{min}$ 'lik tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kurutulan örnekler, pik değerlerindeki sapmaları ve örnek kalınlığından kaynaklanabilecek pik genişlemesi gibi durumları en aza indirmek amacıyla  $30(\pm 2)$  mg'lik miktarlarda,  $5 \text{ cm}^2$  'lik alana ince bir tabaka şeklinde yayılarak analize hazırlanmıştır. Yine yapısal karakterizasyonda Renishaw Invia Reflex Confocal (x100 objektif) Raman Spektrometre ile  $1800 \text{ çizgi/mm}$  ızgara ve  $200 \text{ mW}$  lazer gücünde  $532 \text{ nm}$  eksitasyon enerjisi ile çalışılmıştır. Yine yapısal karakterizasyonda kullanılan Infrared spektrumları ATR metoduyla  $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$  aralığında, Nicolet iS5 FTIR spektrometre kullanılarak elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA), Shimadzu TGA-50 kullanılarak  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hızla ve  $10 \text{ mg}$  örnek kullanılarak oksijen ortamında gerçekleştirilmiştir. Morfolojik özelliklerin belirlenmesinde Leo-Evo 40xVP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analizlerde 3 ile  $30 \text{ keV}$  aralığında elektron enerjisi kullanılmış olup, bütün numunelerde ışın örnek yüzeyine normal gönderilmiş ve ölçüm  $100 \text{ s}$  olarak gerçekleştirilmiştir. Bütün numunelere SEM analizlerinden önce Au/Pd kaplaması yapılmıştır.

### 3. SONUÇ (RESULT)

Hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen bohmit yapısının karakterizasyonunda XRD yöntemi tercih edilmiştir. Şekil 2, sentez sonrası elde edilen bohmit yapılarına ilişkin XRD spektrumlarını göstermektedir. Spektrumda  $28$ ,  $38$  ve  $49$  derecelerde gözlenen şiddetli pikler bohmit yapısına ait karakteristik  $(120)$ ,  $(031)$  ve  $(200)$  pikleridir (JCPDS 00-21-1307) [21]. Yapıya ilişkin diğer karakteristik pikler spektrum üzerinde gösterilmiştir.

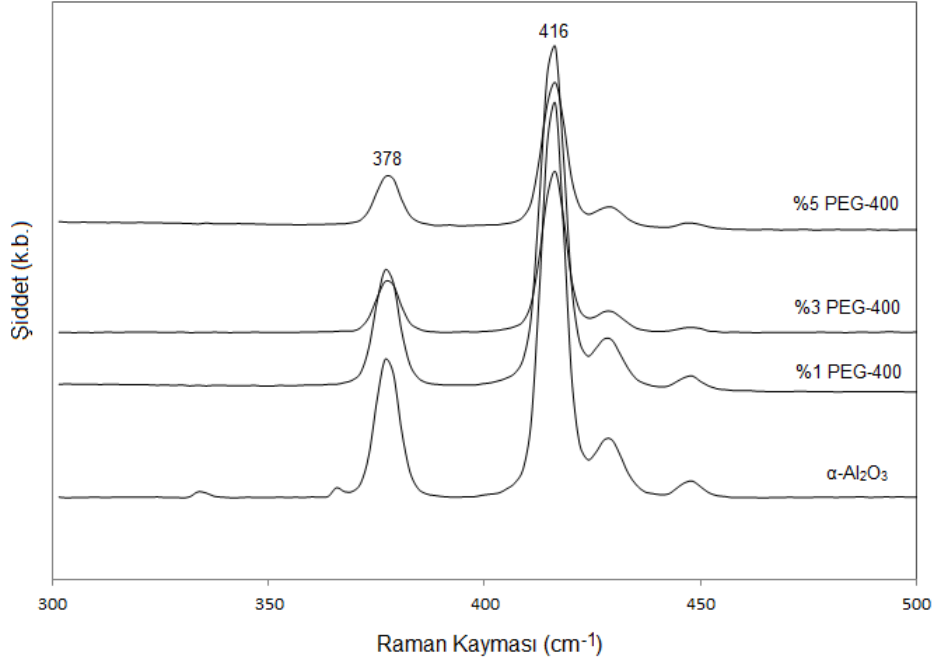


**Şekil 2.** Bohmit ( $AlOOH$ ) yapısına ait XRD spektrumu

Raman spektroskopisi tekniği malzemelerin yapı, kompozisyon ve faz analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3 sentezlenen  $\alpha$ -Alümina yapılarının Raman spektrumunu vermektedir.  $\alpha$ - $Al_2O_3$  yapısına ilişkin Raman optik bantları:

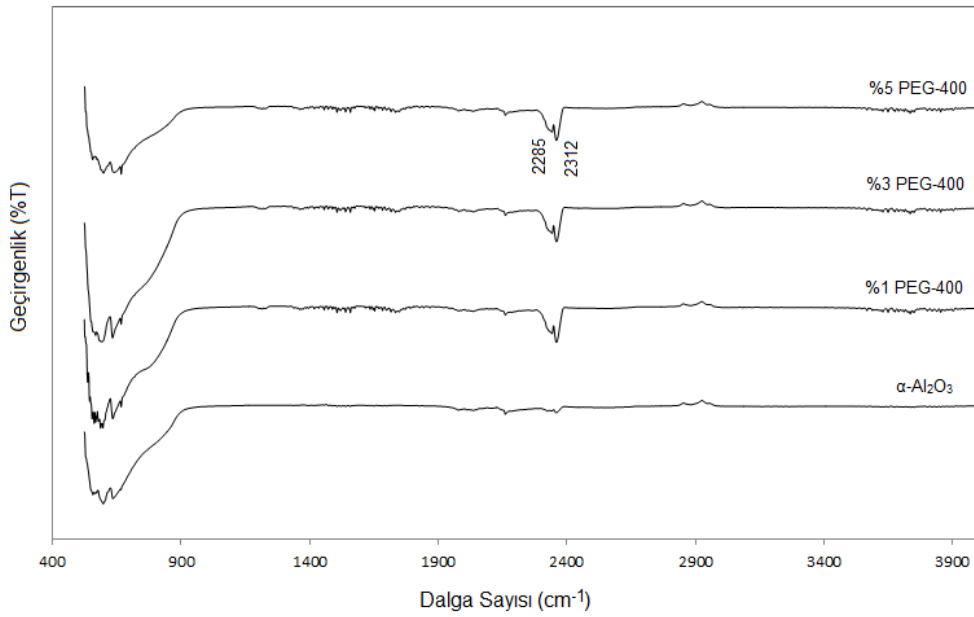
$$2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$$

şeklinde. Burada  $2A_{1g} + 5E_g$  Raman aktif modlar,  $2A_{2u} + 4E_u$  IR aktif modlar ve  $2A_{1u}$  ve  $3A_{2g}$  ise ne Raman ne de IR aktif modlardır. Raman spektrumunda gözlenen  $378$  ve  $416\text{ cm}^{-1}$  pikleri sırasıyla  $E_g$  ve  $A_{1g}$  modlarına karşılık gelen karakteristik piklerdir [22, 23].



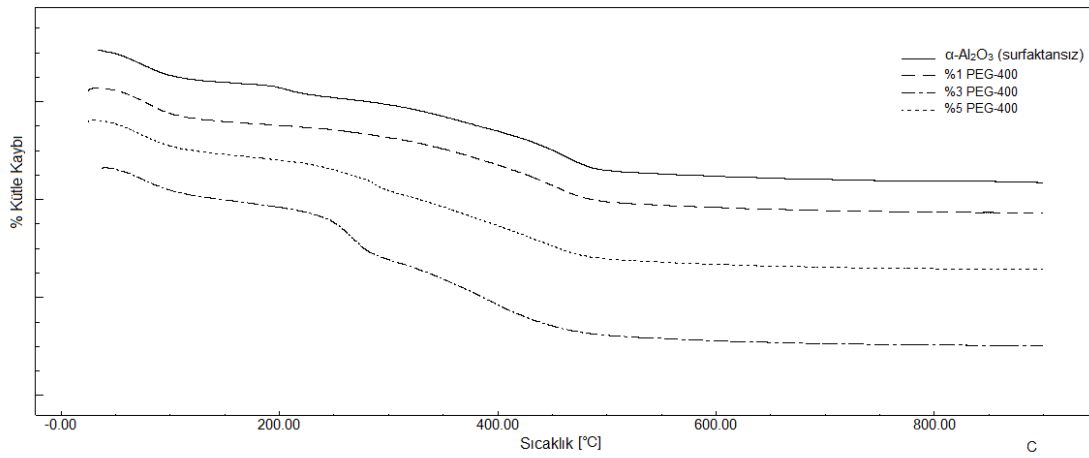
**Şekil 3.**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına ait Raman spektrumu

Şekil 4, sentezlenen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapılarına ilişkin FTIR spektrumunu vermektedir. Spektrumda 400-1000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenen pikler genel olarak Al-O bağlarıyla ilişkilendirilmektedir. Spektruma göre 549, 552, 631 cm<sup>-1</sup> de gözlenen baskın pikler  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oktahedral yapısına ait karakteristik piklerdir. Spektrumda 2312 ve 2285 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen pikler ise HCO<sub>3</sub> grubuna ait titreşim pikleridir. Bu pikler sentez aşamasında yapıda bulunan ve kalsinasyon sırasında CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O vererek bozulan PEG yapısından kaynaklanmaktadır ve yapıda CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O absorpsiyonu olduğunu göstermektedir [24].



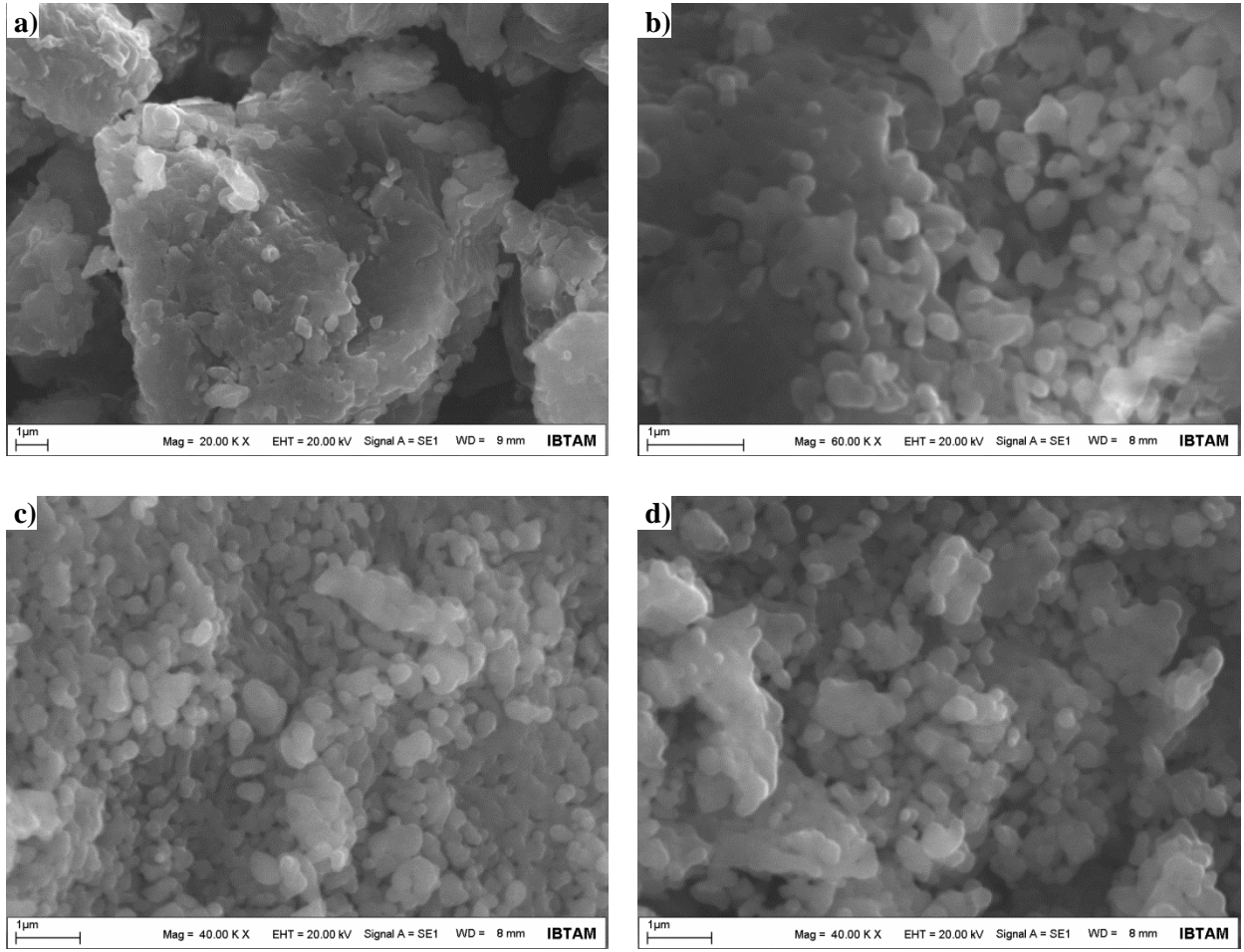
**Şekil 4.**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına ait FTIR spektrumu

Şekil 5'te gözlenen TGA termogramları kalsinasyon öncesi kurutulan ham ürünler kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen termogramlarda 250°C'ye kadar gözlenen kütle kayıpları, kurutma sonrası yapıda kalmış muhtemel çözüğenden ve yapıya zayıf bağlanmış su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. %1, %3 ve %5 PEG-400 katkılı termogramlarda ise katkılama miktarı arttıkça kütle kaybının da katkı miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. Bu durumda katkılanan PEG-400 yapısının da aynı sıcaklık bölgesinde bozularak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O şekline dönüştüğü söylenebilir. Literatürde de alkil zincirlerinin 200°C sıcaklığın altında tamamen bozunduğu belirtilmiştir [24]. Şekil 4'teki FTIR spektrumunda gözlenen ve CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O absorpsiyonundan kaynaklanan 2312 ve 2285 cm<sup>-1</sup> piklerinin sebebi de bu bozunmadır. 250°C üzerindeki bozunmalar ise bohmit yapısında bulunan -OH bağlarının yapıdan ayrılmasıyla ilişkilendirilebilir. Yaklaşık 550°C'den sonra, elde edilen bütün yapılar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısında ve termal olarak kararlıdır.



**Şekil 5.**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına ait TGA termogramı

Şekil 6'da kalsine edilmiş PEG-400 katkılı (Şekil 6 b-d) ve katkısız (Şekil 6a) sentezlerden elde edilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6a'da görülen katkısız sentezden elde edilen toz, yığın yapıda ve düzensiz morfolojidedir. %1 PEG-400 katkısıyla elde edilen üründe ise morfolojinin değişmeye başladığı görülmektedir. Katkılama miktarı %3 oranına çıktığı zaman Şekil 6c'de görülen 150-200 nm boyutlu parçacıklar elde edilmektedir. Katkılama miktarının %5'e çıkarılması yapıda büyük bir değişikliğe neden olmamaktadır. Reaksiyon ortamında PEG varlığı, alüminyum hidroksit oluşumu aşamasında hidroliz ve kondenzasyonunu engelleyerek daha küçük parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni, parçacık yüzeyindeki hidrojen bağı oluşumu ve Al<sup>+3</sup> Lewis asidik bölgeleri ile PEG yapısındaki etoksi gruplarında bulunan bazik oksijenlerin koordinasyonu veya elektrostatik etkileşimler olabilir [25, 26]. Katkılama miktarının %5'e çıkarılmasıyla parçacık boyutunda büyük değişikliğin olmamasının sebebi, bahsedilen etkileşimlerde yapıyı değiştirecek kadar büyük farklılık olmaması şeklinde yorumlanabilir.



**Şekil 6.**  $\alpha$ - $Al_2O_3$  yapısına ait SEM görüntüleri: a) Katkısız, b) %1 PEG-400 katkılı, c) %3 PEG-400 katkılı ve d) %5 PEG-400 katkılı sentezlerden elde edilmiş tozlar

#### 4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

Sonuç olarak, yapı düzenleyici ajan olarak PEG-400'un kullanıldığı  $\alpha$ - $Al_2O_3$  sentezi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- I. Kullanılan polimerik düzenleyicinin yapısal olarak parçacıkları sınırlandırması nedeniyle 150-200 nm boyut aralığında parçacıklar elde edilmiştir.
- II. Sentez yöntemi olarak, basit bir teknik olması ve bol miktarda ürün elde edilebilmesi nedeniyle hidrotermal sentez tercih edilmiştir.
- III. Sentezlenen ham ürünler 1200°C'de 3 saat kalsine edilerek alüminanın termal olarak en kararlı fazı olan  $\alpha$ -alümina fazı elde edilmiştir.
- IV. Çalışmada PEG-400 tercih edilmesinin nedeni ucuz ve kolay temin edilebilen bir polimer olmasıdır. Laboratuvar ortamında yapılan sentezlerde her ne kadar elde edilen ürün önemli olsa da, endüstriyel üretimlerde maliyet de bir o kadar önemlidir. Dolayısıyla tercih edilen reaktiflerin ve katkı maddelerinin maliyetinin de hesaba katılması gerekmektedir. Bu noktadan bakıldığında PEG-400 kullanımı, büyük miktardaki sentezlerde kullanılacak ucuz ve etkili bir maddedir.

- V. Alümina endüstride yoğun olarak kullanılan bir maddedir. Kullanım alanlarını ise parçacık boyutu belirlemektedir. Örneğin, polimerik kompozitlerin üretiminde güçlendirici olarak kullanılan alümina katkısının kompozit içerisine homojen dağılması istenir. Parçacık boyutunun küçülmesi homojen dağılımı kolaylaştıracaktır.
- VI. Ayrıca anyonik ve katyonik sürfaktanlarla karşılaştırıldığında, bozunma aşamasında inorganik kalıntı bırakmaması nedeniyle PEG-400'ün yapıdan tamamen uzaklaştırılması daha kolaydır.
- VII. Çalışmadan elde edilen olumlu sonuçlara göre, daha yüksek molekül kütleli (PEG-1000, PEG-6000 gibi) polimerler kullanıldığında parçacık boyutunun da küçülebileceği değerlendirilmektedir.

### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne 181331002 nolu projeye verdikleri finansal destekten dolayı teşekkür ederiz.

### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] [1] J. Chandradass, J. H. Yoon, D. S. Bae, Synthesis and characterization of zirconia doped alümina nanopowder by citrate-nitrate process. *Materials Science and Engineering A*, 473 (2008) 360-364.
- [2] Z. X. Sun, T. T. Zheng, Q. B. Bo, M. Du, W. Forsling, Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alümina. *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 247-251.
- [3] J. Z. Yang, M. H. Fang, Z. H. Huang, X. Z. Hu, Y. G. Liu, H. R. Sun, J. T. Huang, X. C. Li, Solid particle impact erosion of alümina-based refractories at elevated temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 32:2 (2012) 283-289.
- [4] V. Kir'yanov, S. H. Siddiki, Y. O. Barmenkov, S. Das, D. Dutta, A. Dhar, A. V. Khakhalin, E. M. Sholokhov, N. N. Il'ichev, S. I. Didenko, and M. C. Paul, Hafnia-yttria-alümina-silica based optical fibers with diminished mid-IR ( $>2 \mu\text{m}$ ) loss. *Optical Materials Express*, 7:7 (2017) 2511-2518.
- [5] Levin, D. Brandon, Metastable alümina polymorphs: crystal structure and transition sequences, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1995-2012.
- [6] M. T. Ravanchi, M. R. Fard, S. Fadaerayeni, F. Yaripour, Effect of Calcination Conditions on Crystalline Structure and Pore Size Distribution for a Mesoporous Alümina. *Journal Chemical Engineering Communications*, 202:4 (2015) 493-499.
- [7] R. K. Dwivedi, G. Gowda. Thermal stability of aluminium oxides prepared from gel. *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (1985) 331-334.
- [8] Saraswati, V., Rao, G. V. N., and Rao, G. V. R. (1987). Structural evolution in alümina gel, *J. Mater. Sci.*, 22, 2529-2534.
- [9] T. Assih, A. Ayril, M. Abenoza, J. Phalippou,. Raman study of alümina gels. *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3326-3331.
- [10] R. Ozao, M. Ochiai, H. Yoshida, Y. Ichimura, T. Inada,. Preparation of  $\gamma$ -alümina membranes from sulphuric electrolyte anodic alümina and its transition to  $\alpha$ -alümina. *J. Therm. Anal. Calorim*, 64 (2001) 923-932.
- [11] K. Lu, Theoretical analysis of colloidal interaction energy in nanoparticle suspensions. *Ceramics International* 34: 6 (2008) 1551-1556.
- [12] J.S. Forrester, H.J. Goodshaw, E.H. Kisi, G.J. Suaning, J.S. Zobec, Effect of Mechanical Milling on the Sintering Behaviour of Alümina. *Aust. Ceram. Soc.* 44:1 (2008) 47-52.



- [13] F. Mirjalili, M. Hasmaliza, A. L. Chuah, Size-controlled synthesis of nano  $\alpha$ -alumina particles through the sol-gel method. *Ceramics International* 36 (2010) 1253–1257.
- [14] P. K. Panda, V. A. Jaleel, S. Usha Devi, Hydrothermal synthesis of boehmite and  $\alpha$ -alumina from Bayer's alumina trihydrate. *J Mater. Sci.*, 41 (2006) 8386–8389.
- [15] R. Lafficher, M. Digne, F. Salvatoria, M. Bouallega, D. Colsonb, F. Puel, Development of new alumina precipitation routes for catalysis applications. *Journal of Crystal Growth*, 468 (2017) 526-530.
- [16] T. E. Bell, J. M. Gonz'alez-Carballo, R. P. Tooze, L. Torrente-Murciano,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods with tuneable dimensions a mechanistic understanding of their hydrothermal synthesis. *RSC Adv.*, 7 (2017) 22369–22377.
- [17] S. Bhaduri, E. Zhou, S.B. Bhaduri, Auto ignition processing of nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nanostruct. Mater.* 7 :5 (1996) 487–496.
- [18] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by a simple aqueous sol-gel process. *Ceramics International* 32 (2006) 587–591.
- [19] S. Vural, *Nanometrik Boyuttaki Metal Oksit Sollerinin Olusumlari, Yapisal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Arastirilmasi*, Inonu Universitesi, Malatya, 2007.
- [20] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1222 – 1244.
- [21] G. Li, Y. Sun, X. Li, Y. Liu, Adsorption of Congo red from water with spindle-like boehmite: the role of lattice plane (020). *RSC Adv.*, 6 (2016) 11855-11862.
- [22] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, A. K. Srivastav, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7 (2015) 13313-13344.
- [23] G. Pezzotti, W. Zhu, Resolving stress tensor components in space from polarized Raman spectra: polycrystalline alumina. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 2608-2627.
- [24] L. Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin, F. Kolenda, Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Micro. Meso. Mater.* 44-45 (2001) 195– 201.
- [25] Z.-X. Sun, T.-T. Zheng, Q.-B. Bo, M. Du, W. Forsling, Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 247–251.
- [26] L. Saravanan, S. Subramanian, Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2005) 363-377.