

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ALÜMİNANIN FİZİKOKİMYASAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE KALSİNASYON SICAKLIĞININ ETKİSİ

Nihan KAYA * 
Dilek CANTÜRK ÖZ ** 

Alınma: 09.06.2020; düzeltme: 22.09.2020; kabul: 02.10.2020

Öz: Alümina; sert, kimyasal olarak inert, yüksek erime noktasına sahip, oksidasyona, korozyona, termal ve mekanik şoklara ve aşınmaya karşı yüksek direnç gösteren bir malzeme olduğu için başta seramik endüstrisi olmak üzere elektronik, kozmetik ve sağlık gibi pek çok endüstride geniş uygulama alanı bulmaktadır. Günümüzde, teknolojinin gelişmesiyle ve üretimin artmasıyla birlikte alüminanın kullanım alanları da her geçen yıl artış göstermektedir. Üstün fiziksel ve teknik özellikleri sebebiyle endüstriyel açıdan önemli bir mineral olan alümina, genellikle boksit cevherinden Bayer prosesi ile üretilmekte ve cevherden üretim nedeniyle de safsızlıklar barındırabilmesi önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu çalışmada, sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina kriyojelin 600-1300 °C aralığında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle, endüstriyel alanda geniş bir kullanım alanına sahip alümina formuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, BET, SEM, XRD, TGA/DTA ve DSC analizleri ile yapılmış ve alüminanın fizikokimyasal özellikleri ile faz geçişleri incelenerek, kalsinasyon sıcaklığının son ürünün yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel Yöntemi, Kriyojel, Kalsinasyon, Alümina.

Effect of Calcination Temperature on Physicochemical and Structural Properties of Alumina Produced by Sol-Gel Process

Abstract: Alumina, as a smooth, chemically inert, high-melting material and highly resistant to oxidation, corrosion, thermal and mechanical shocks, and abrasion, it is widely used in many industries such as electronics, cosmetics, health, and particularly in the ceramics industry. Today, with the development of technology and the increase of production, alumina usage areas are increasing every year. Alumina, which is an important mineral in industry because of its superior physical and technical properties, is currently produced from bauxite ore with Bayer process and it is an important problem to be able to contain impurities due to production from ore. In this study, it was aimed to convert alumina cryogel, synthesized by sol-gel method, to alumina form which has a wide usage area by calcining at 600-1300 °C at different temperatures. The characterization of the obtained products was carried out by FT-IR, BET, SEM, XRD, TGA/DTA and DSC analyzes and the physicochemical properties and phase transitions of alumina were examined and the effect of the calcination temperature on the structural properties of the final product was determined.

Keywords: Sol-Gel Method, Cryogel, Calcination, Alumina.

* Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030, Çorum.

İletişim Yazarı: Nihan KAYA (nihankaya@hitit.edu.tr)

1. GİRİŞ

Alümina (Al_2O_3), metal alüminyumdan oluşan tek oksittir. Korundum adı verilen bu bileşik doğada kristal formda bulunan tek alüminyum bileşiği olup, elmasın sonraki en sert mineral olarak bilinir (Kumar vd., 2013). Ayrıca Al-O atomları arasında yüksek enerjili iyonik ve kovalent bağ olması sebebiyle bilinen en kararlı oksitlerden biridir (Singh, 2012). Gelişmiş teknik seramiklerden biri olan alümina, yüksek termal kararlılığa, yüksek aşınma ve korozyon direncine, yüksek refrakterlik derecesine ve yüksek dielektrik kuvvetine sahip, biyouyumlu bir malzeme olması sebebiyle; atık su arıtımı, seramikler, aşındırıcı ve kesici aletlerin yapımı, katalizörler ve katalizör destekleri, yalıtım malzemesi, refrakter malzemeler, diş protezleri, kemik ve diş implantları, entegre devre paketleri gibi geniş bir yelpazede pek çok farklı alanda kullanım yeri bulan önemli bir endüstriyel kimyasaldır (Bai vd., 2005; Çerezci, 2008; Matori vd., 2012; Sonmez vd., 2019).

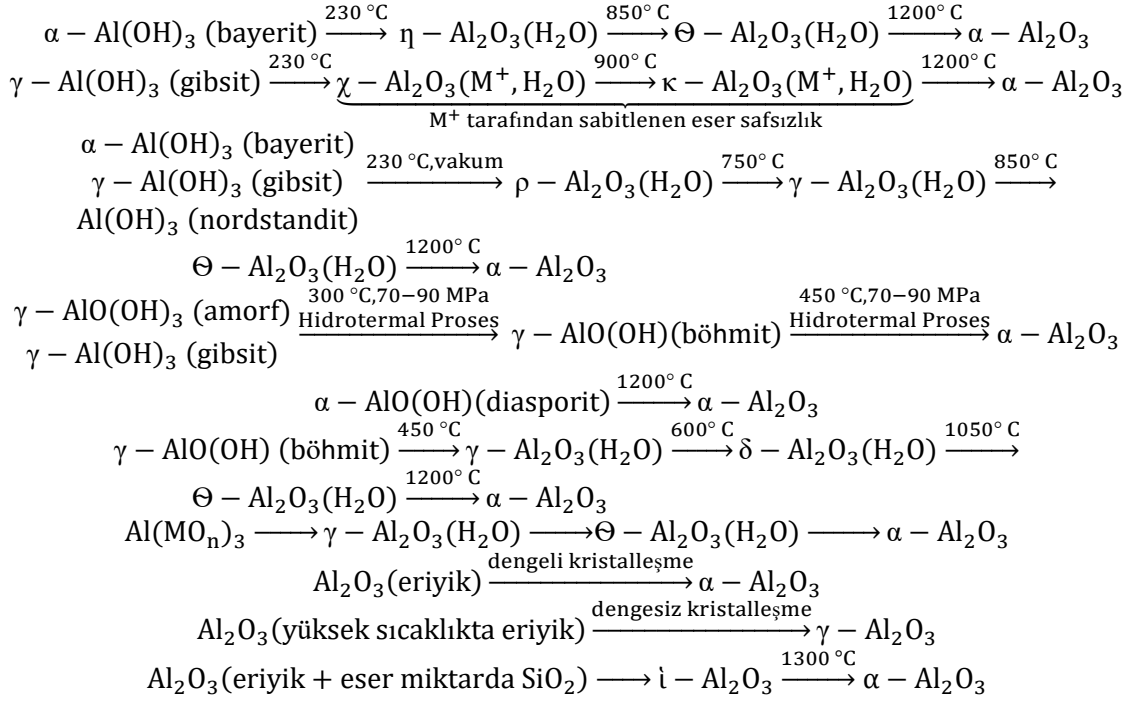
Alümina, genel olarak hidroksit bileşiklerinin karışımından oluşan bir cevherden üretilir ve bu karışıma boksit adı verilir. Boksit karışımının genel ismi olup, böhmite ($AlO(OH)$), gibsite ($Al(OH)_3$) ve diasporit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) minerallerinin yanı sıra, SiO_2 , TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 safsızlıklarını da içerebilir (<http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgimerkezi/boksit>, 2020). Alümina yapıları, oksijen anyonlarının düzenlenme şekline göre iki kategoriye (yüzey merkezli kübik-ymk ve altıgen yakın paket-ayp) ayrılabilir. Her kategori, katyonların dağılımına dayanan farklı yapıları içerir. γ , θ , δ ve η -alüminaların ymk yapıları vardır. κ , α ve χ -alüminaların ise ayp yapıları vardır. Tüm sıcaklıklarda kararlı tek alümina fazı olan α - Al_2O_3 ' nın faz dönüşümleri (ki (χ), eta (η), kappa (κ), gama (γ), delta (δ) ve teta (θ)) gözenekli bir yapı oluşturmaktadır. Başlangıç malzemelerinin kimyasal yapısı ve ısıl geçişlere bağlı olarak tuzların, hidroksitlerin ve oksihidroksitlerin hava atmosferinde normal basınçta ayrışmasının ve hatta eriyikten kristallenmesinin farklı alümina yapılarının oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir (Şekil 1) (Al'myasheva vd., 2005).

Yer kabuğunun yaklaşık %25' ini oluşturan alümina doğada serbest halde bulunamadığından, genellikle boksit cevherinin Bayer prosesi ile işlenmesi sonucunda elde edilir. Bu nedenle Bayer prosesi boksit cevherinden alümina üretimi için kullanılan en eski ve en yaygın metotlardan birisidir. Bayer prosesi, boksitin öğütülmesi, bulamaç haline getirilmesi, kalıntıların çöktürülmesi ve yıkanması, hidratların kristallendirilmesi ve hidratların kalsine edilmesi olmak üzere 5 aşamadan oluşmaktadır (Davis, 2011). Ancak Bayer prosesi kullanılarak üretilen alüminanın yapısında gerek cevherden gelen SiO_2 ve Fe_2O_3 gerekse üretim aşamasında yapıya dahil olan Na_2O gibi safsızlıklar bulunabilmektedir. Bununla birlikte yüksek üretim miktarlarına bağlı olarak gerek ülkemizde gerekse dünyada boksit rezervlerinin hızla azalması sonucu alümina üretim maliyetlerinde son yıllarda ciddi artışlar yaşanmaktadır. Bu nedenle günümüzde yapılan çalışmalar boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi konusuna odaklanmaktadır (Erdemoğlu vd., 2018).

Alümina üretiminde Bayer prosesinden başka hidrotermal proses, sol-jel yöntemi, kimyasal buhar biriktirme prosesi, çöktürme prosesi ve termofiziksel sentez gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Noordin ve Liew, 2010; Tok vd., 2006; Piriawong vd., 2012). Ancak bu yöntemler içerisinde sol-jel prosesi, yüksek saflıkta homojen malzemelerin üretimine olanak sağladığı için son yıllarda pek çok alanda önemli derecede rağbet gören bir tekniktir. Sol-jel işlemi, oksit malzemelerin sentezine yeni yaklaşımlar önermektedir (Livage vd., 1989). Bu yöntem, seramik malzemelerin üretimi için bir sol çözeltisinin hazırlanması, solun jelleşmesi ve çözücünün çıkarılması basamaklarını içerir. Sol, sıvı bir çözücü içerisinde koloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Jel ise bu koloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen gözenekli yapıya sahip katı bir matristir. Sol-jel yöntemi ise genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonudur (Deng, 2006; Brinker ve Scherer, 1990). Diğer bir deyişle hidroliz ve yoğunlaşma olmak üzere iki ana reaksiyon türünü içeren sol-jel işlemi, su ile indüklenen inorganik polimerizasyon reaksiyonları yoluyla bir öncü solüsyonun (örneğin metal alkoksitlerin) inorganik bir katı haline dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Sol-

jel işlemi ile hazırlanan jeller, gözenekleri çözücü sıvı ile dolu iki fazlı bir katıdır. Dolayısıyla bu ıslak jelin kurutma işlemine tabi tutularak, içindeki çözücünün hava ile yer değiştirmesi sağlanmalıdır. Uygulanan kurutma yöntemine göre, buharlaştırarak kurutulanlar kserojel, ortam basıncında kurutulanlar ambijel, dondurularak kurutulanlar kriyojel ve süperkritik şartlarda kurutulanlar ise aerojel olarak adlandırılır. Son iki kurutma yöntemi, ıslak jelin gözenekliliği ve jel ağının korunması için daha uygundur (Schneider ve Baiker, 1995).

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve dondurularak kurutulan alümina kriyojelin 600-1300 °C sıcaklık aralığında kalsine edilerek, seramik endüstrisi başta olmak üzere pek çok endüstride kullanım alanı bulan alümina formuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanan numunelerin karakterizasyonu BET, SEM, FT-IR, XRD, TGA/DTA ve DSC analizleri kullanılarak yapılmıştır. Hammadde kaynağı olarak alümina kriyojellerin kullanımı ile endüstriyel uygulamalar açısından oldukça önem taşıyan alümina üretiminde, kalsinasyon sıcaklığının son ürünün fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiş ve alüminanın faz geçişleri incelenmiştir.



Şekil 1:

Farklı yapıdaki alüminanın faz dönüşümleri (Al'myasheva vd., 2005)

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan, Alüminyum-Tri-Sec-Bütoksit - Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃ (ATSB), Etanol - CH₃CH₂OH (EtOH), Metanol - CH₃OH (MetOH), Glasiyel Asetik Asit - CH₃CO₂H (AA) ve Aseton - CH₃COCH₃ (A) sentez saflığında olup, Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Alümina Kriyojelin Hazırlanması

Sol-jel yöntemiyle alümina alkojel sentezinde jelin hazırlanmasında, 2003 yılında Poco ve Hrubesh tarafından patenti alınan reçete kullanılmıştır (Poco vd., 2001). İlk aşama; sol oluşumu yani alüminanın hidrolizidir. Bunun için ATSB:EtOH:H₂O 1:16:0,6 molar oranında, alüminyum-

tri-sec-bütoksit, etanol ve ultra saf sudan oluşan karışım 60 °C' ye ısıtılarak 45 dakika karıştırılmış ve kontrollü olarak hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta karışım, beyaz (bulanık) renkte ve viskoz iken, hidroliz tamamlandıkça şeffaf ve akışkan kıvama geldiği görülmüştür. Jelleşme aşamasına geçmeden önce sol çözeltisi oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Jelleşme için sol çözeltisine kütle oranı, SOL:MetOH:H₂O:AA 1:0,2:0,003:0,03 olacak şekilde metanol, su ve asetik asit ilave edilmiştir ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözelti viskoz bir kıvama gelmiş ve oluşan bu viskoz sıvının jelleşmesinin tamamlanması için kalıba dökülerek, 2 saat beklenilmiştir. Sonuç olarak şeffaf renkte ve oldukça kırılğan yapıda ıslak jeller elde edilmiştir.

Jelleşmenin tamamlanması ve güçlü bir ağ yapısının oluşması için jelleşme ve kurutma işlemi arasındaki ara adım olarak düşünülen yaşlanma süreci, jelin mikro yapı, gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacim daralması üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle hazırlanan alümina alkojelin yaşlandırılması için elde edilen ıslak jeller öncelikle 24 saat metanol banyosunda dinlendirilmiş ve sonrasında belirli periyotlarla değiştirilen taze aseton banyosunda 7 gün boyunca yaşlandırılmıştır. Metanol banyo süresi tamamlandığında jellerin şeffaflığını kaybettiği ve daha opak renkte ve daha az kırılğan bir yapı gösterdiği gözlenmiştir (Yoldas, 1975).

Banyo süresi tamamlanan ıslak jeller, Christ marka Epsilon 2-4 LSC model liyofilizatörde dondurularak kurutulmuş ve jelin gözenekleri içerisindeki sıvı, jelin yapısına zarar verilmeden çıkartılmaya çalışılmıştır (He vd., 2015).

2.3. Alümina Kriyojelin Kalsinasyonu

Islak jelin liyofilizatörde dondurularak kurutulması sonucu elde edilen alümina kriyojeller, 5 °C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 600, 700, 800, 900, 1100 ve 1300 °C' de 5 saat süreyle kalsine edilerek, alüminanın faz geçişleri ve kalsinasyon sıcaklığının nihai ürünün fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojeller yardımıyla üretilen alüminayı karakterize etmek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XRD (X-Işını Kırınımı), TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

2.4.1. BET analizi

BET analizi Quantachrome marka IQ-Chemi model cihaz ile yapılmıştır. Numunelere analiz öncesinde 200 °C' de 12 saat degaz işlemi uygulanmış ve sonrasında 77,3 K' de sıvı N₂ ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET analizi yapılarak, özgül yüzey alanı belirlenmiştir.

2.4.2. FT-IR analizi

Numunelerin FT-IR spektrumları KBr ile pellet yapılarak, Thermo Scientific marka Nicolet IS10 model FT-IR spektrofotometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmış olup, elde edilen spektrumlardan her bir farklı kalsinasyon sıcaklığında numunelerde yapısal değişimin olup olmadığı, fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla belirlenmiştir.

2.4.3. XRD analizi

Numunelerin X-ışını kırınım desenleri Cu-K β radyasyonu ($\lambda= 1.392 \text{ \AA}$) kullanılarak, 40 kV ve 30 mA' de çalışan Rigaku SmartLab X-ışını difraktometresi ile 10° – 80° (2θ) aralığında kaydedilmiştir.

2.4.4. TGA/DTA analizi

Numunelerin ısısal davranışı, DMAQ800 model termal analizörde $10 \text{ }^{\circ}\text{C/dk'}$ lık ısıtma hızıyla, durgun hava ortamında 25 - $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Elde edilen TGA/DTA eğrilerinden sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı belirlenmiştir.

2.4.5. DSC analizi

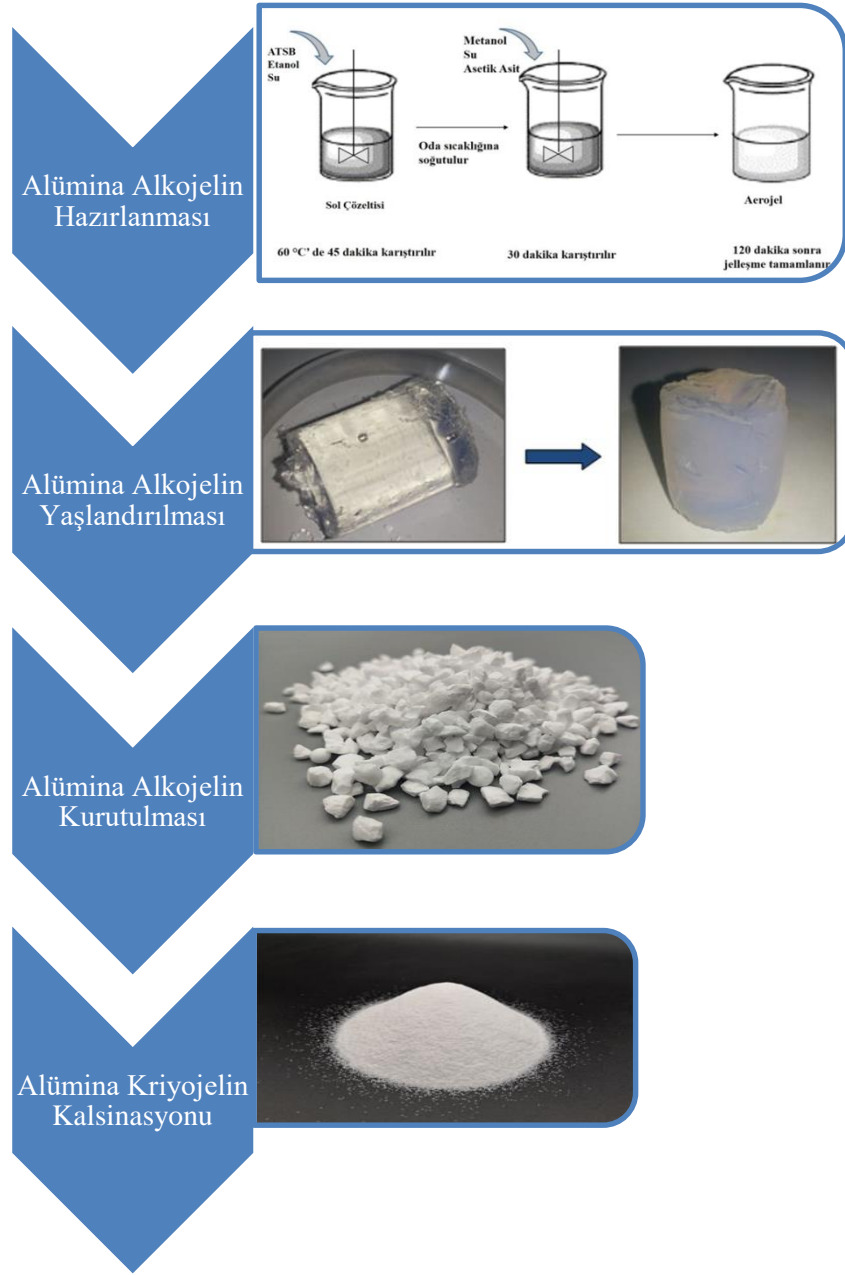
Numunelerin ısısal davranışı, Mettler–Toledo/TGA/DSC 1 HT marka cihaz ile $10 \text{ }^{\circ}\text{C/dk'}$ lık ısıtma hızıyla, hava ortamında 25 - $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Elde edilen DSC eğrilerinden ısı akışına bağlı olarak faz geçişleri yorumlanmıştır.

2.4.6. SEM analizi

Hazırlanan numunelerin yapılarını nano boyutta görüntüleyebilmek için Quanta marka FEI/Quanta 450 FEG model SEM cihazı kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyinin topografik görüntüleri, 20 kV ile farklı büyütme oranlarında elde edilmiştir.

3. BULGULAR

Alümina üretiminde yüksek saflık, mikroyapı ve moleküler ölçekte homojenlik gibi çeşitli avantajlar sunan sol-jel yöntemi ve dondurarak kurutma tekniği kullanılarak hazırlanan (Simon-Herrero vd., 2016) ve daha sonra farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelere ait bilgiler Tablo 1' de verilmiş olup, hazırlık aşamalarına ait akım şeması ise Şekil 2' de gösterilmiştir.



Şekil 2:

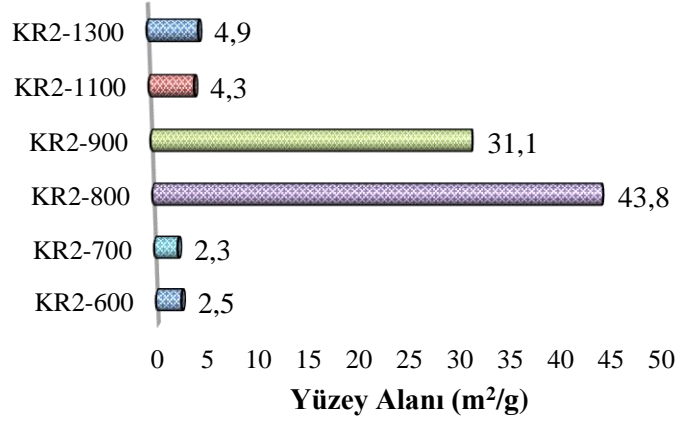
Sol-jel yöntemiyle üretilen alüminanın hazırlık aşamalarına ait akım şeması

Tablo 1. Alümina kriyojel numunelerde kalsinasyon koşulları

Numune İsmi	Numune Hazırlama Koşulları
KR₂	Alümina kriyojel
KR₂-600	600 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel
KR₂-700	700 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel
KR₂-800	800 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel
KR₂-900	900 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel
KR₂-1100	1100 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel
KR₂-1300	1300 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel

3.1. Kalsinasyon Sıcaklığının Yüzey Alanına Etkisi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen alkojelin dondurularak kurutulmasıyla elde edilen alümina kriyojelin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi sonucunda numunelerin yüzey alanlarındaki değişim, çok noktalı BET analiz yöntemi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Şekil 3 'de verilmiştir.



Şekil 3:

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojelin BET yüzey alanına, kalsinasyon sıcaklığının etkisi

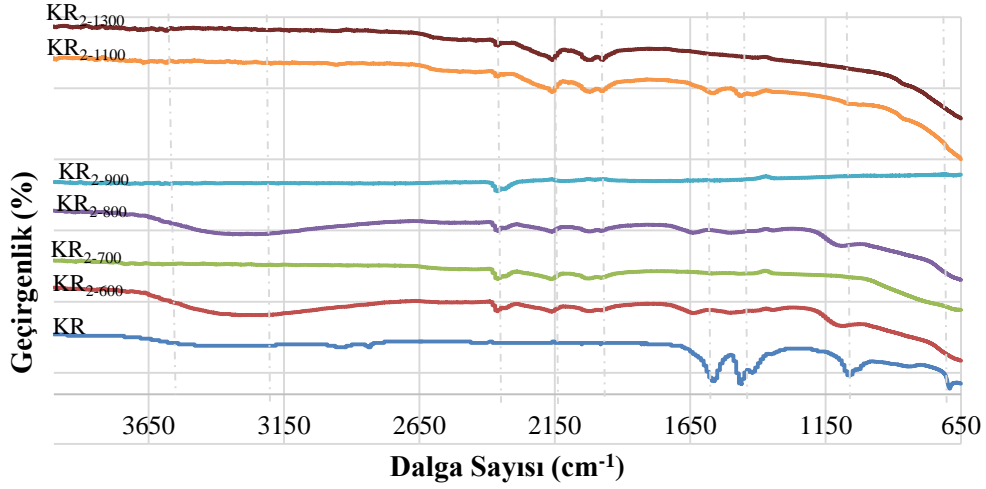
1970' lerin ortasında Yoldaş tarafından alüminyum alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşması ile monolitik alümina jel sentezlenebileceği keşfi, bugüne kadar devam eden sol-jel araştırmasındaki patlamanın en büyük sebebi olmuştur (Brinker ve Scherer, 1990). Günümüzde Yoldaş yöntemi, oldukça gözenekli olan alümina sentezlemek için kullanılan standart yöntemlerden biri haline gelmiştir (Kureti ve Weisweiler, 2002). Bu çalışmada da başlangıç maddesi olarak alüminyum-tri-sec-bütoksit kullanılarak Yoldaş tarafından önerilen sol-jel yöntemiyle alümina alkojeller hazırlanmıştır. Hazırlanan bu ıslak jeller dondurularak kurutulmuş ve yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip alümina kriyojeller (KR₂) elde edilmiştir. Hazırlanan alümina kriyojellerin kalsinasyon öncesi 491,6 m²/g yüzey alanına ve 1,89 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiştir (Cantürk Öz ve Kaya, 2020). Literatürde alümina esaslı monolitik aerojellerin oluşumunu tarif eden çalışmalar incelendiğinde, süperkritik koşullarda kurutularak yüksek gözeneklilik derecesinde elde edilen jeller için en yüksek BET yüzey alanı 376 m²/g olarak belirlenmiştir (Poco vd., 2001). Kullanımı her geçen gün artan bu sentetik malzemenin üretiminde sadece kurutma tekniği değiştirilerek literatüre kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip jelin üretilebiliyor olması büyük bir avantajdır. Ancak hazırlanan bu yüksek gözenekliliğe ve yüksek yüzey alanına sahip alümina kriyojelin, Şekil 3' den görüldüğü gibi kalsinasyonla birlikte yüzey alanında ciddi bir azalma meydana gelmiştir. 600 °C ve 700 °C' de kalsine edilen numunelerin yüzey alanları birbirine oldukça yakın çıkmıştır. 230-850 °C arasında bayerit formundaki alüminanın η, böhmite formundaki alüminanın δ fazında olduğu ve her iki fazın da yüzey merkezli kübik yapıda olduğu düşünülecek olursa, bu sonuç oldukça anlamlıdır. Yine benzer şekilde 850-1100 °C arasında bayerit formundaki alümina Θ, böhmite formundaki alümina 1050 °C' ye kadar δ, bu sıcaklıktan sonra Θ fazında olduğundan ve yine her iki fazın yüzey merkezli kübik yapıda olması, 800 °C ve 900 °C' deki yüzey alanlarının birbirine yakın çıkmasına vesile olmuştur. 1100 °C' den sonra ise hem bayerit hem de böhmite formundaki alümina α fazına geçtiği için 1100 °C ve 1300 °C' deki yüzey alanları birbirine yakındır. 800 °C ile 900 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numuneleri arasındaki fark diğer sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere oranla daha fazladır. Bunun sebebinin bayerit formundaki alüminanın, η fazından Θ fazına geçiş sıcaklığının bu iki sıcaklık aralığında kalmasından ve böhmite formundaki alüminanın ise δ fazında olması

sebebiyle bu sıcaklık aralığında aynı anda üç fazın birden bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel sonuçlar kalsinasyonla birlikte sadece yüzey alanında değil aynı zamanda gözenek hacminde de önemli oranda azalma meydana geldiğini göstermiştir. 800 °C' de kalsine edilen ve en yüksek yüzey alanına sahip KR₂-800 numunesi için gözenek hacmi 0,15 cm³/g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak alümina eldesinde kullanılan ve sol-jel yöntemiyle üretilen kriyojel malzeme, jel evresinde iken sahip olduğu gözenekli dokuyu kalsinasyon işlemi ile kaybetmiştir. Benzer sonuç Khosravi Mardkhe vd. tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen çalışmada da gözlenmiştir. Bu çalışmada kalsinasyon işlemi ile gerçekleşen yapısal dönüşüm sonucu alümina formuna (α -Al₂O₃) ulaşılmış ancak bu esnada poröz yapının çökmesi sonucu düşük gözenekli bir malzeme elde edilmiştir.

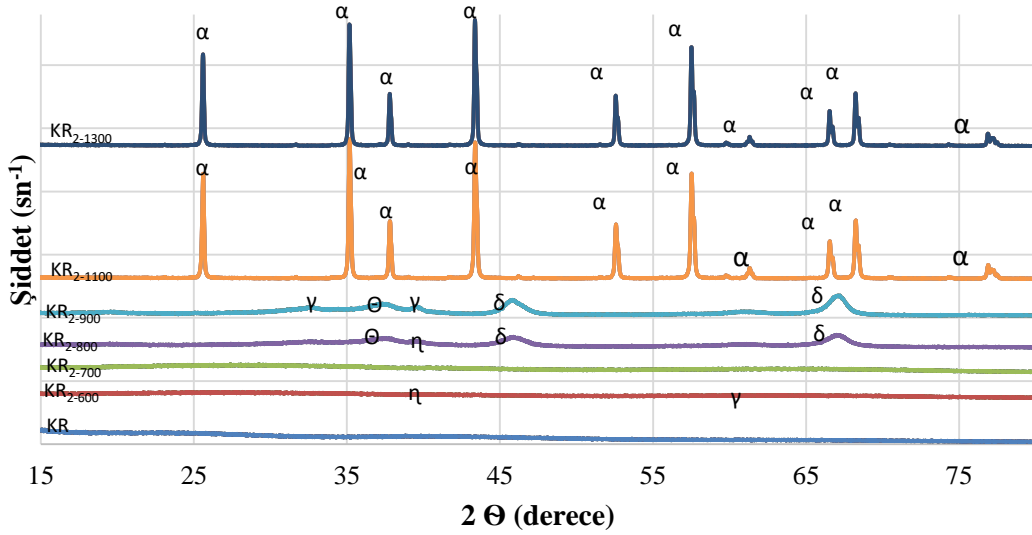
3.2. Kalsinasyon Sıcaklığının Yapısal Özelliklere Etkisi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4' de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kalsinasyon sıcaklığının ve dolayısıyla da faz dönüşümlerinin yapısal farklılıklara yol açtığı görülmüştür. 1050 cm⁻¹'de yapıdaki Al-O-H gerilmesine ait absorpsiyon pikinin, 650 cm⁻¹ ve 750 cm⁻¹'de ise Al-O gerilmesine ait absorpsiyon piklerinin 800 °C' ye kadar görünür şekilde azaldığı, 900 °C' den sonra ise tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. 1500 cm⁻¹ ve 1600 cm⁻¹'de H-O-H gerilme bandına ait absorpsiyon piklerinin 1630 cm⁻¹ 'de yapıda yer alan serbest su moleküllerine ait piklerin ve 3500 cm⁻¹ 'de alümina kriyojelin yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan O-H piklerinin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. 2150 cm⁻¹-2500 cm⁻¹ frekans aralığında, O-H grupları ile birlikte C-O komplekslerine ait piklerin 600 °C' de gerçekleşen kalsinasyon ile birlikte ortaya çıktığı ve 900 °C' ye kadar sabit kaldığı ancak 1100 °C' den sonra ise piklerin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Zu vd., 2011). 2000 cm⁻¹ ile 2500 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki saçılmadan kaynaklanan ışık kaybını gösteren piklerin kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte 900 °C' ye kadar arttığı, 900 °C' de neredeyse kriyojelin başlangıç seviyesine döndüğü ve 1100 °C' den sonra yeniden ve daha şiddetli olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Şekil 4' de yer alan kalsine edilmiş olan kriyojellere ait spektrumlar gerek birbirleri arasında gerekse kalsine edilmemiş kriyojelin spektrumu ile kıyaslandığında, özellikle 600 °C' de, 800-900 °C arasında ve 1100 °C sonrasında hemen hemen tüm piklerde keskin değişimler görülmektedir. Bahsi geçen sıcaklık aralıkları alüminanın faz geçiş sıcaklıkları olduğundan, piklerde gözlemlenen değişimler faz geçişinden kaynaklanmaktadır. Alüminanın bayerit formu 230-850 °C arasında η -alümina, 850-1200 °C arasında θ -alümina ve 1200 °C' den sonra ise en kararlı formu olan α -alümina formundadır. Alüminanın böhmit formu ise 450-600 °C arasında γ -alümina, 600-1050 °C arasında δ -alümina, 1050-1200 °C arasında θ -alümina ve 1200 °C' den sonra α -alümina formuna geçmektedir. Dolayısıyla farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş kriyojel numunelerinde her sıcaklıkta alüminanın farklı bir fazını görmek mümkündür. Bu fazlar Şekil 5' de verilen XRD spektrumunda açıkça görülmektedir.



Şekil 4:
Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kriyojel numunelerine ait FT-IR spektrumları



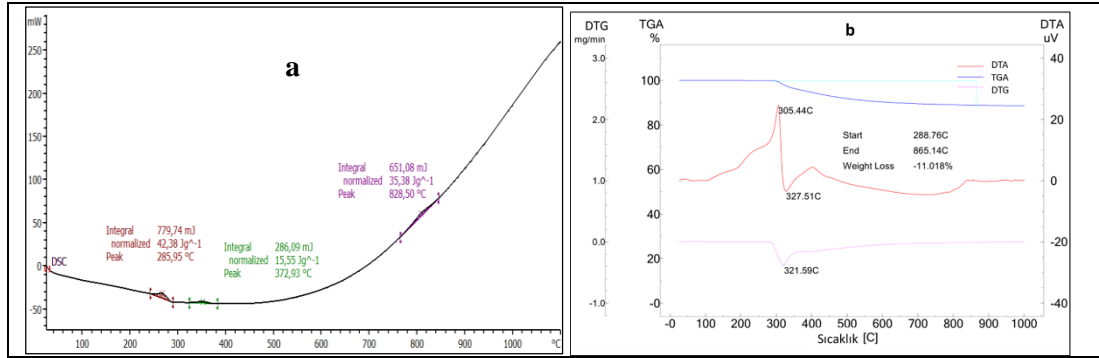
Şekil 5:
Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerine ait XRD deseni

5 °C/dk ısıtma hızı ve 5 saat süreyle farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerine ait XRD deseni Şekil 5’ de verilmiştir. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen alümina kriyojel numunesi içerisinde daha önce belirtilmiş olan alüminanın hem bayerit hem de böhmüt formu yer almaktadır. Dolayısıyla XRD deseninde her sıcaklık için hem bayeritten hem de böhmitten kaynaklanan faz pikleri görülmektedir. Bayeritten kaynaklanan η fazına ait pik, 600 ve 700 °C’ de geniş ve şiddeti çok az olduğu için XRD deseninde açıkça görülememektedir (Khosravi Mardkhe vd., 2016). Bununla birlikte literatüre göre γ fazına ait pik böhmitten kaynaklanmakta olup, 450-600 °C arasında görülmesi gerekmektedir (Al’myasheva vd., 2005; Du vd., 2009). Ancak 900 °C’ de elde edilen XRD deseninde γ fazına ait pik görülmektedir. 800 °C’ de kalsine edilen kriyojel numunesinde böhmüt formundan kaynaklanan δ fazı (Rajaeiyan ve Bagheri-Mohagheghi, 2013; Padmaja vd., 2004) ve bayeritten kaynaklanan η fazı (Keysar vd., 1997) görülmektedir. 900 °C’ de yapılan kalsinasyon işleminde, böhmüt formundan kaynaklanan δ fazı (Masuda vd., 2015) ve bayeritten kaynaklanan θ fazı (Du vd., 2009) ile birlikte ayrıca γ

fazına ait pik de görülmektedir. 1100 ve 1300 °C’ de yapılan kalsinasyon işleminde ise yalnızca α -alüminaya ait pikler görülmektedir. Bununla birlikte kalsine edilmemiş alümina kriyojel numunesine ait kırınım deseninde de beklenildiği gibi amorf yapı gözlenmiştir. Çünkü jeller, düzenli bir kristal yapıya sahip olmadıkları için amorf yapıdadırlar. Dolayısıyla düzensiz yapıda bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Bu nedenle amorf yapıların XRD spektrumlarında herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler (Bono vd., 2010).

3.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Isısal Davranışa Etkisi

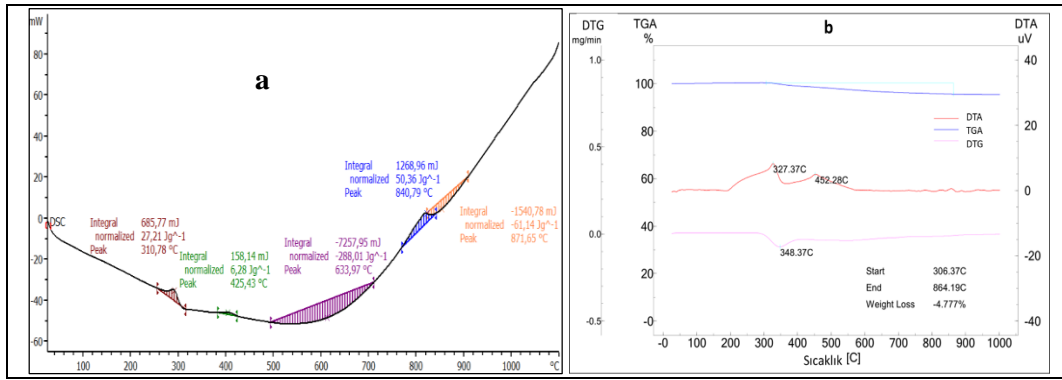
Alüminyum oksit çok çeşitli kristal yapıda bulunabilir ancak α -alümina, kristal halindeki en kararlı ve en yaygın olarak bilinen türüdür. α -alümina en kararlı Al_2O_3 formu olduğu için genellikle yüksek sıcaklıklarda kristalleştirilir. Bunun dışında, γ -, δ -, η -, θ -, κ - ve χ -alümina da mevcut olmakla birlikte alüminanın kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe, γ , δ , θ ve α -alüminaya daha fazla faz geçişi meydana gelmektedir (Matori vd., 2012; Lee, 2013). Bu nedenle α -alümina fazının oluşumuna kadar yükselen kalsinasyon sıcaklığı ile meydana gelen fazların sayısı ve oluşum sıcaklık aralığı çalışma kapsamında hazırlanan her kriyojel numunede farklılık gösterecektir. Şekil 6-11’ de verilen farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelere ait DSC ve TGA-DTA-DTG eğrileri yardımıyla, kalsinasyon sıcaklığının ısısal davranışa etkisi termal analiz yöntemleri kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Termal analizde numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken, numunenin herhangi bir özelliğinin (ağırlık, enerji, iletkenlik, manyetik özellikler vb.) sıcaklıkla değişimi sürekli bir şekilde ölçülmektedir. Maddelerin yapı analizlerinde ve saflıklarının kontrolünde kullanılan bu yöntemlerden TGA, incelenecek numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterir. Bu analizde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak (% ağırlık) kaydedilebildiği gibi dW/dT olarak da kaydedilebilir. Bu durumda yapılan analiz DTG analizi olup ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG’ nin kullanılmasının asıl amacı ağırlık kaybının en fazla (maksimum) hangi sıcaklıkta oluştuğunun görsel olarak gözlenmesini kolaylaştırmaktır. DTA ve DSC analizleri ise reaksiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu ve aktarılan ısı miktarını gösterir. Bu analizler sonucu elde edilen termogramlarda gözlenen ekzotermik pikler kimyasal reaksiyonlar, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile ilgilidir. Endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir. Bu çalışmada öncelikle ısıtma işlemi sırasında numunelerde meydana gelen faz dönüşümlerini belirlemek amaçlanmış olup bunun için DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu faz değişikliklerine ait kantitatif veriler ise DSC analizi ile elde edilmiştir.



Şekil 6:
600°C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri

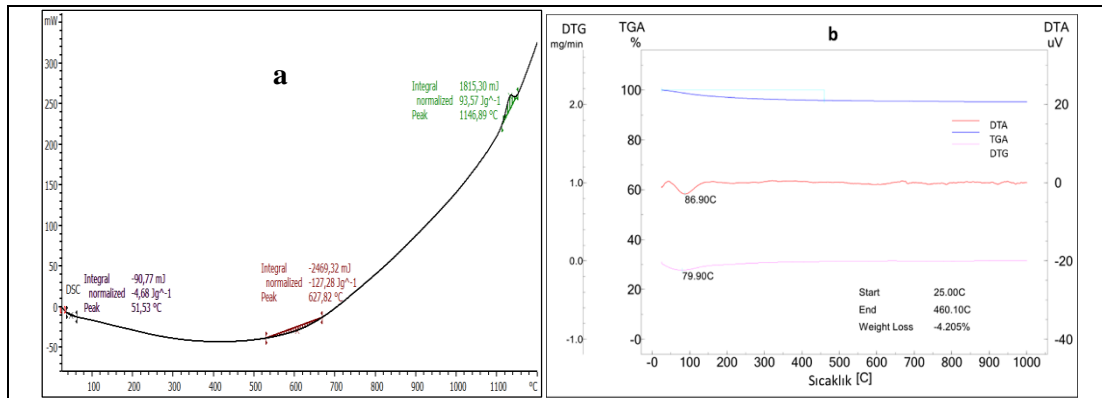
Şekil 6' da verilen 600 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi incelendiğinde, 240-290 °C arasında 42,4 J/g, 320-380 °C arasında 15,5 J/g ve 760-960 °C arasında 35,4 J/g ekzotermik üç pik tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralıkları alüminanın faz geçiş bölgelerine aittir. TGA-DTA-DTG eğrilerinden ise 300-350 °C arasında % 11'lik kütle kaybı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak bu kütle kaybı belirtilen sıcaklık aralığında gerçekleşen faz geçişinden kaynaklanmamaktadır. Çünkü faz geçişinde kütle kaybı gerçekleşmez. Dolayısıyla %11' lik kütle kaybı yapıdaki kristal suyun buharlaşmasına atfedilebilir. Bununla birlikte 600 °C' de kalsine edilen bu numunede α -alümina fazının oluşumuna kadar tüm faz geçişlerinin tamamlanmadığı düşünülmektedir.

Şekil 7' de verilen 700 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi incelendiğinde, alüminanın faz geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak; 260-320 °C arasında 27,2 J/g, 380-440 °C arasında 6,2 J/g ve 760-820 °C arasında 50,4 J/g ekzotermik üç pik görülmektedir. Ayrıca 500-720 °C arasında 288 J/g ve 820-940 °C arasında 61,1 J/g endotermik iki pik olduğu da tespit edilmiştir. TGA-DTA-DTG eğrilerinden ise toplamda yaklaşık % 4,8 kütle kaybı olduğu görülmektedir. Bu kütle kaybı numunenin buharlaştığının bir göstergesidir. Çünkü α -Al(OH)₃ (bayerit) yapı düşük sıcaklıklarda (~250 °C) kristal suyunu bırakarak, γ -AlO(OH) (böhmite) yapısına dönüşmektedir. Faz geçişinden ziyade ortamdaki su moleküllerinin uzaklaşması ile gerçekleşen bu kütle kaybı 600 °C' de kalsine edilen numunede de gözlenmiştir (Huang vd., 2014).



Şekil 7:

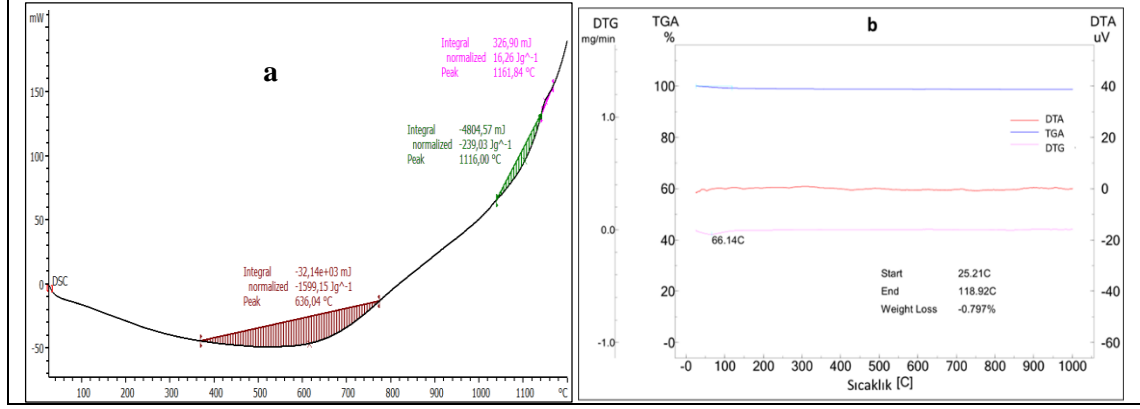
700°C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri



Şekil 8:

800°C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri

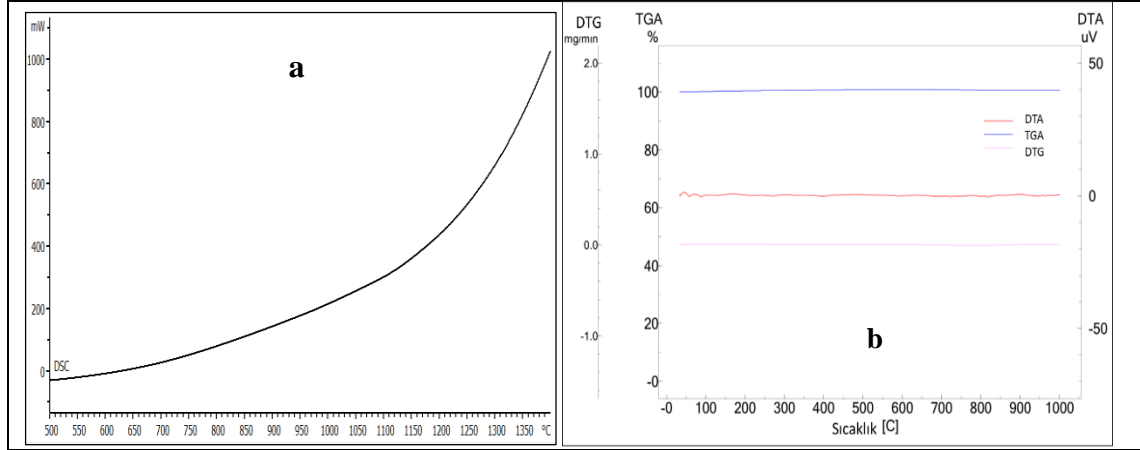
Şekil 8’ de verilen 800 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi incelendiğinde, 30-70 °C arasında numunenin absorbe ettiği nemden kaynaklı 4,7 J/g ve 530-670 °C arasında ise alüminanın faz geçişinden kaynaklanan 122,3 J/g endotermik iki pik olduğu tespit edilmiştir. TGA-DTA-DTG eğrilerinden ise 100 °C civarında numunenin absorbe ettiği nemden kaynaklanan yaklaşık % 4,2’ lik kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 9:

900°C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri

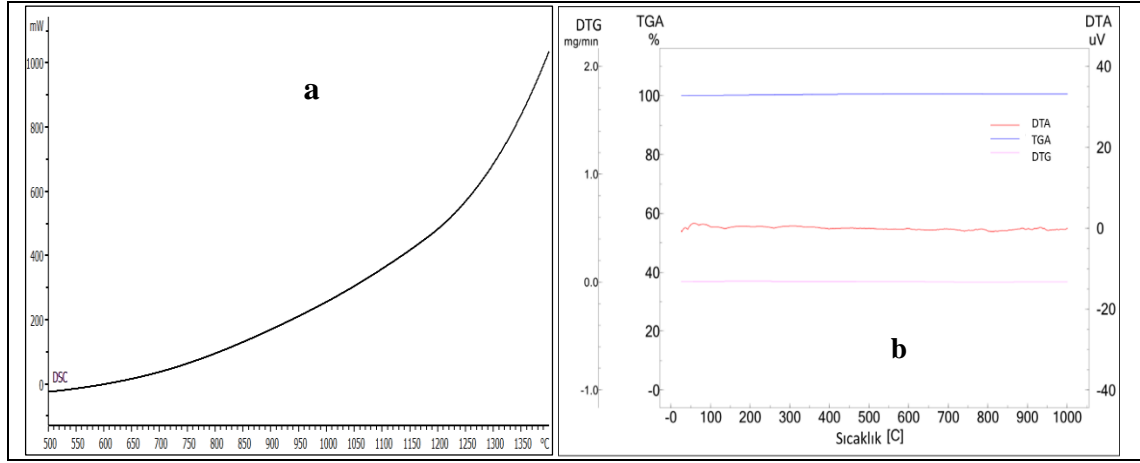
Şekil 9’ da verilen 900 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi incelendiğinde, yine alüminanın faz geçişinden kaynaklanan, 360-780 °C arasında 1599,15 J/g ve 1040-1140 °C arasında 239,03 J/g endotermik iki pik olduğu ve 1140-1180 °C arasında 16,26 J/g ekzotermik bir pik olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte TGA-DTA-DTG eğrileri incelendiğinde, numunenin absorbe ettiği nemden kaynaklı yaklaşık % 0,8 ihmal edilebilir bir kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 10:

1100°C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri

Şekil 10’ da verilen 1100 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait DSC eğrisi incelendiğinde, çalışılan sıcaklıkta alüminanın kararlı α - fazına geçişi tamamlandığından dolayı herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir. TGA-DTA-DTG eğrilerinde de beklenildiği gibi herhangi bir kütle kaybının olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü kütle kaybının olmadığı sıcaklık aralığı, numunenin kararlı olduğu durumu ifade eder.



Şekil 11:
1300°C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait
a. DSC eğrisi, b. TGA-DTA-DTG eğrileri

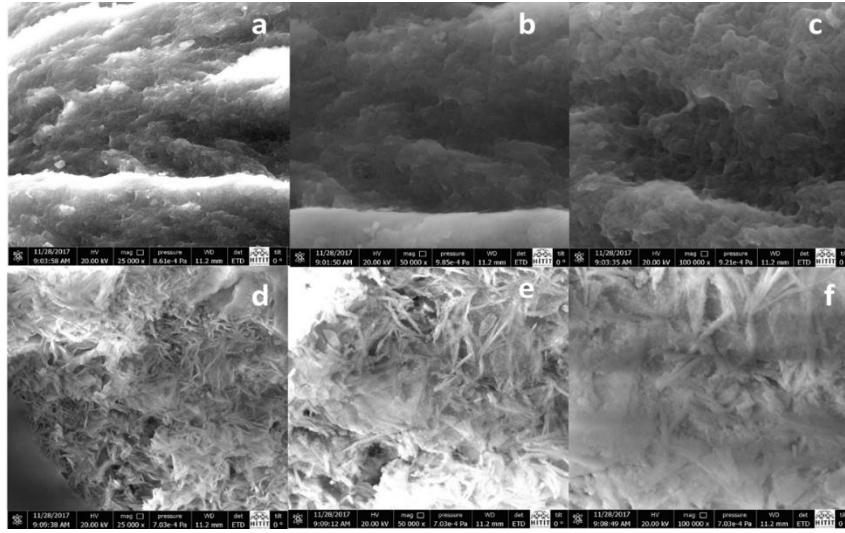
Şekil 11’ de verilen 1300 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait termal analiz sonuçları, 1100 °C’ de kalsine edilen numune ile benzer çıkmıştır. Yine herhangi bir kütle kaybı ve pik oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuç, çalışılan sıcaklıkta α -fazının kararlılığını korumasıyla açıklanabilir. Bununla birlikte ortamda sadece α -fazının mevcut olması da termal analiz sonuçlarının saf maddelerin termogramlarına benzer sonuçlar almamıza vesile olmuştur. Ayrıca termogravimetrik analizlerde ölçüm alınırken inert referans madde olarak α -Al₂O₃ kullanıldığı düşünülecek olursa, termogramlarda herhangi bir değişimin olmaması sürpriz olmamıştır.

Tüm termal analiz sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numunelerde sıcaklık etkisiyle gerçekleşen buharlaşmalara ve kristalleşmelere bağlı olarak TGA-DTA-DTG eğrilerinde kütle kayıplarının gözlemlendiği ancak numunelerde gözlemlenen bu kütle kayıplarının kalsinasyon sıcaklığı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Özellikle 800 °C’ den sonra gözlemlenen ve ihmal edilebilecek kadar düşük kütle kaybı yapıda –OH gruplarının tamamen yok olduğuna işaret etmektedir. 1100 °C’ den sonra kararlı α -alümina fazının oluşumuyla birlikte numuneler kararlı ısıl davranış sergilemiş olup, herhangi bir kütle kaybı yaşanmamıştır (Siahpoosh vd., 2017). Bununla birlikte α -alümina fazının oluşumuna kadar yükselen kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte numune içinde meydana gelen fazlar farklılık gösterdiği için, bu faz geçişlerine ait ekzotermik ve endotermik pikler 1100 °C’ de faz geçişi tamamlanmaya kadar DSC eğrilerinde açıkça yer almıştır.

3.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Morfolojik Özelliklere Etkisi

Alümina kriyojelin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilen numunelerin faz yapılarında ve morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla her bir numune için farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 12-18 arasında verilmiştir.

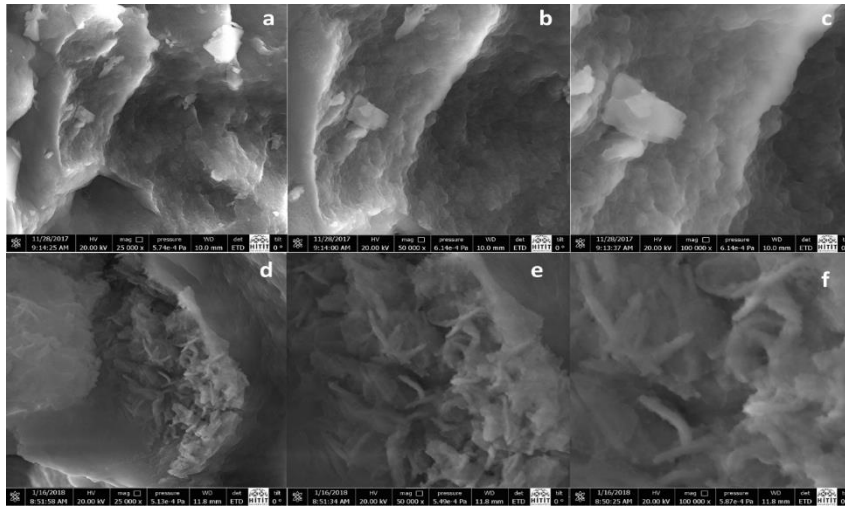
Şekil 12’ de verilen 600 °C’ de kalsine edilen alümina kriyojelin SEM görüntülerinde iki farklı yapı görülmektedir. a, b, ve c’ de görülen yapı bayeritten kaynaklanan η -alüminaya; d, e ve f’ de görülen yapı ise böhmitten kaynaklanan γ -alüminaya aittir (Shen vd., 2007).



Şekil 12:

600°C' de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (η -alümina fazı)
d. 25000x, e. 50000x, f. 100000x (γ -alümina fazı)

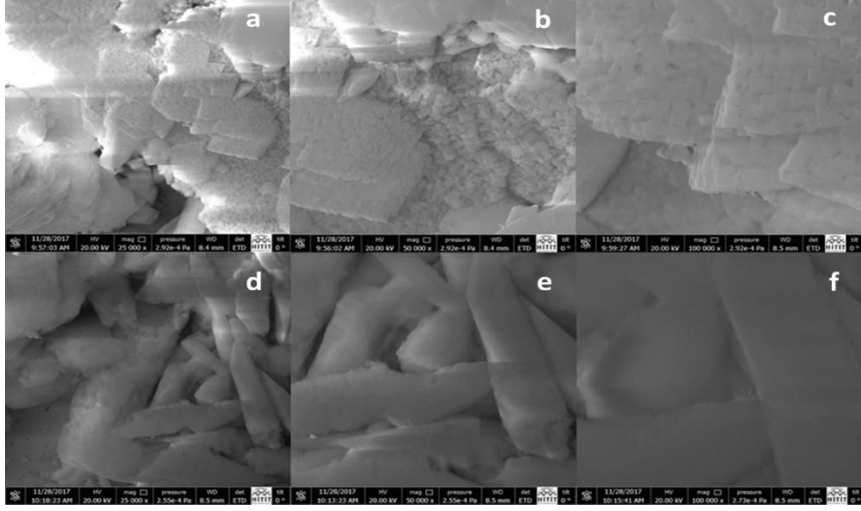
700 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesindeki η -alümina fazına ait morfolojik yapı Şekil 13' de yer alan a, b ve c görüntülerinde; γ -alümina fazına ait morfolojik yapı ise d, e ve f görüntülerinde yer almaktadır.



Şekil 13:

700°C' de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (η -alümina fazı)
d. 25000x, e. 50000x, f. 100000x (γ -alümina fazı)

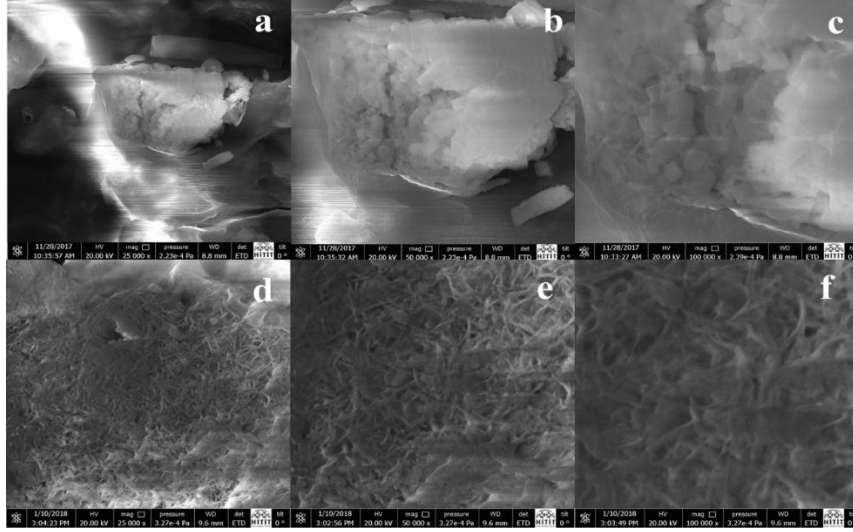
Şekil 14' de 800 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bayerit formundan kaynaklanan η -alüminanın karnabahar yapısının daha köşeli bir yapıya dönüştüğü ve bu yapının da Θ -alümina fazı olduğu düşünülmektedir (Şekil 13 a, b ve c) (Wilson ve Stacey, 1981; Schaper ve Van Reijen, 1984). Şekil 13 d, e ve f' de görülen kalın çubuk yapı ise böhmitten kaynaklanan δ -alüminaya aittir (Santos vd., 2000).



Şekil 14:

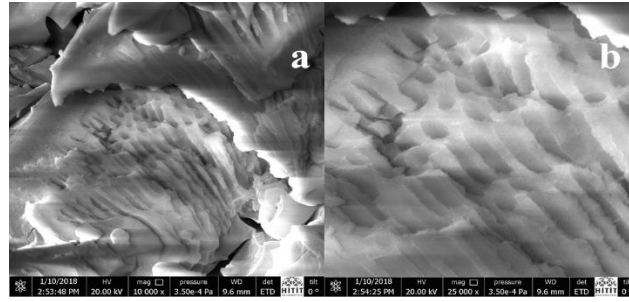
800°C' de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (θ -alümina fazı)
d. 25000x, e. 50000x, f. 100000x (δ -alümina fazı)

Şekil 15' de 900 °C' de kalsine edilen alümina kriyojel numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. a, b ve c' de θ -alümina fazı (Wilson ve Stacey, 1981; Schaper ve Van Reijen, 1984); d, e ve f' de γ -alümina fazı olduğu tespit edilmiştir (Shen vd., 2007).



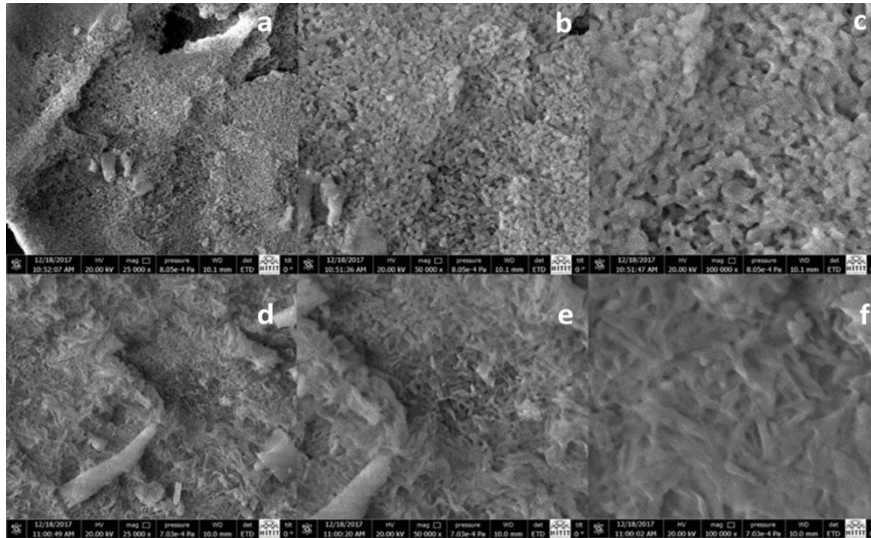
Şekil 15:

900°C' de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (θ -alümina fazı)
d. 25000x, e. 50000x, f. 100000x (γ -alümina fazı)



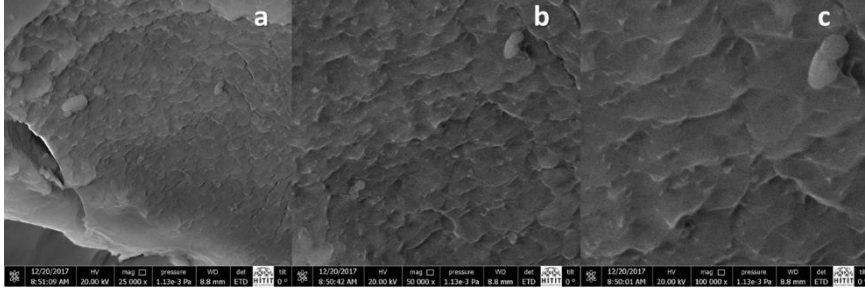
Şekil 16:
900°C’ de kalsinasyon sonucu elde edilen nanotüp alüminaya ait SEM görüntüsü
a. 10000x, b. 25000x

Diniz ve ark. (2007) ile Masuda ve ark. (2015), yaptıkları çalışmalarda alümina nanotüp sentezlemişler ve XRD analizleri sonucunda tüp yapısının γ fazında pikler verdiğini belirlemişlerdir (Masuda vd., 2015; Diniz vd., 2007). Bu sebeple 450-600 °C arasında görülmesi beklenen γ fazının, çalışmamızda daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen alümina kriyojel numunelerinin XRD desenlerinde de görülmesinin alüminanın nanotüp yapısından kaynaklandığını düşündürmekte ve Şekil 16’ daki SEM görüntüleri de bu fikri desteklemektedir.



Şekil 17:
1100 °C’ de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri
a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (α -alümina fazı),
d. 25000x, e. 50000x, f. 100000x (γ -alümina fazı)

Şekil 17 a, b ve c’ de α -alüminaya; d, e ve f’ de ise γ -alüminaya ait yapılar SEM analizi ile tespit edilmiştir (Santos vd., 2000). 1100 °C’ de XRD desenlerinde yalnızca α -alümina fazı tespit edilmesine rağmen, SEM görüntülerinde γ -alümina fazının da olduğu belirlenmiştir. 1100 °C’ de γ -alümina fazının miktarının az olduğu ve α -alümina fazı tarafından baskılandığı düşünülmektedir.



Şekil 18:

1300 °C 'de kalsine edilen kriyojel numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

a. 25000x, b. 50000x, c. 100000x (α -alümina fazı)

Şekil 18' de alümina kriyojel numunesinin 1300 °C' de kalsine edilmesiyle elde edilen α -alüminaya ait SEM görüntüsü verilmiştir (Kindl vd., 1991; Lamouri vd., 2017).

Sonuç olarak, alümina kriyojelin 1100 °C' ye kadar kalsine edilmesi ile alüminanın tüm geçiş fazlarının net olarak gözlemlenebileceği ve 1100 °C' den sonra ise kararlı faz olan α -alüminanın elde edilebileceği anlaşılmıştır. Deneysel sonuçlar alüminanın geçiş fazları olan χ -Al₂O₃, η -Al₂O₃, κ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ ve θ -Al₂O₃ fazlarının daha gözenekli bir yapıda olduğunu, sıcaklığın artmasıyla birlikte kararlı yapı olan α -Al₂O₃ fazına dönüşme eğiliminde olduklarını ve kararlı α -Al₂O₃ fazının ise daha az gözenekli ve inert bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sentezlenen α -Al₂O₃, refrakter malzeme, aşındırıcı malzeme ve renk pigmenti olarak kullanım alanı bulmakla birlikte, gözenekli bir yapıya sahip olan geçiş fazları ise adsorbent, kurutucu, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılabilir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Alümina, kimyasal ve termal olarak kararlı bir yapıya sahip olması, yüksek mukavemeti, yüksek termal ve elektrik yalıtım özellikleri sayesinde dünyada en çok çalışılan ve mühendislik uygulamalarında en yaygın kullanılan minerallerden biridir. Bu nedenle farklı başlangıç materyallerinden farklı tekniklerle alümina üretimi konusu büyük bir öneme sahiptir. Endüstriyel açıdan önemli bir bileşik olan alüminanın yüksek saflıkta elde edilebilmesi için kullanılan sol-jel yöntemi ise son yıllarda pek çok alanda önemli derecede rağbet gören bir tekniktir. Bu çalışmada alümina kriyojelin farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek, alümina formuna dönüştürülmesi amaçlanmış ve kalsinasyon sıcaklığının son ürünün yapısal ve fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Alümina kriyojellerin kalsinasyon sıcaklığının artması ile,

- Kriyojelin özgül yüzey alanı ve gözenekliliğinin kalsinasyon işleminden sonra önemli ölçüde azaldığı ve artan sıcaklık ile birlikte faz geçişlerine bağlı olarak değişim gösterdiği,
- Alüminanın bayerit formunda $\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ve böhmite formunda ise $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ faz dönüşümlerinin gerçekleştiği,
- Ön görülmemesine rağmen 900 °C' de γ fazına ait pikler veren nanotüp yapıda alüminanın da sentezlendiği,
- 600-1100 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen faz geçişleri nedeniyle ısıl davranışlarda da değişim olduğu ancak 1100 °C ve 1300 °C' de herhangi bir faz geçişinin olmaması nedeniyle ısıl davranışta da herhangi bir değişim olmadığı,
- Kalsinasyon ile birlikte faz yapılarının ve morfolojik özelliklerinin değişim gösterdiği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: MUH19004.16.002). Ayrıca Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Yıldray TOPCU' ya, çalışma kapsamında gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerde vermiş olduğu desteklerden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Al'myasheva, O.V., Korytkova, E.N., Maslov, A.V., Gusarov V.V. (2005) Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions, *Inorganic Materials*, 41(5), 460–467. doi:10.1007/s10789-005-0152-7
2. Bai, P., Xing, W., Zhang, Z., Yan, Z. (2005) Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation-anion double hydrolysis method, *Materials Letters*, 59, 3128–3131. doi:10.1016/j.matlet.2005.05.033
3. Bono Jr., M.S., Anderson, A.M., Carroll, M.K. (2010) Alumina aerogels prepared via rapid supercritical extraction, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53, 216-226. doi: 10.1007/s10971-009-2080-5
4. Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., New York. doi: 10.1016/C2009-0-22386-5
5. Cantürk Öz, D. ve Kaya, N. (2020) Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi, *Politeknik Dergisi*, 23(3), 657-669. doi: 10.2339/politeknik.456871
6. Çerezci, T. (2008) Nikel Partikül Takviyeli Alumina Seramik Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
7. Davis, K. (2010) Material review: Alumina (Al_2O_3), *School of Doctoral Studies European Union Journal*, 2, 109–114.
8. Deng, S. (2006) *Sorbent Technology, Encyclopedia of Chemical Processing*, Taylor&Francis, Abingdon. doi: 10.1081/E-ECHP-120007963
9. Diniz, C.F., Balzuweit, K., Mohallem, N.D.S. (2007) Alumina nanotubes: Preparation and textural, structural and morphological characterization, *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 293–300. doi: 10.1007/s11051-005-9039-4
10. Du, X., Su, X., Wang, Y., Li, J. (2009) Thermal decomposition of grinding activated bayerite, *Materials Research Bulletin*, 44, 660–665. doi: 10.1016/j.materresbull.2008.06.031
11. Erdemoğlu, M., Birinci, M. ve Uysal, T. (2018) Kil minerallerinden alümina üretimi: Güncel değerlendirmeler, *Politeknik Dergisi*, 21(2), 387-396. doi: 10.2339/politeknik.386907
12. He, F., Sui, C., He, X., Li, M. (2015) Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method, *Materials Letters*, 152, 9-12. doi: 10.1016/j.matlet.2015.03.058
13. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgimerkezi/boksit>, Erişim Tarihi: 30.01.2020, Konu: *Boksit Cevheri*
14. Huang, B., Bartholomew, C.H., Woodfield, B.F. (2014) Facile synthesis of mesoporous alumina with tunable pore size: the effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides, *Microporous Mesoporous Mater.*, 183, 37–47. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.09.007

15. Keysar, S., Shter, G.E., De Hazan, Y., Cohen, Y., Grader, G.S. (1997) Heat treatment of alumina aerogels, *Chemistry of Materials*, 9, 2464–2467. doi: 10.1021/cm970208s
16. Khosravi Mardkhe, M., Huang, B., Bartholomew, C.H., Alam, T.M., Woodfield, B.F. (2016) Synthesis and characterization of silica doped alumina catalyst support with superior thermal stability and unique pore properties, *Journal of Porous Materials*, 23, 475–487. doi: 10.1007/s10934-015-0101-z
17. Kindl, B., Carlsson, D.J., Deslandes, Y., Hoddenbagh, J.M.A. (1991) Preparation of alumina ceramics : The use of boehmite sols as dispersing agents, *Ceramics International*, 17, 347–350. doi: 10.1016/0272-8842(91)90032-U
18. Kumar, R., Prabhakar, V., Saini, J. (2013) Alumina, *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(5), 1679–1685.
19. Kureti, S., Weisweiler, W. (2002) A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel, *Applied Catalysis A: General*, 225, 251–259. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00870-5
20. Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., Trelkat, J.F. (2017) Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 47–54. doi: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001
21. Lee, G.W. (2013) Phase transition characteristics of flame-synthesized gamma- Al_2O_3 nanoparticles with heat treatment, *Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater*, 7(9), 699–702. doi: 10.5281/zenodo.1087982
22. Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., Doeuff, S. (1989) The chemistry of the sol-gel process, *Solid State Ionics*, 32–33, 633–638. doi: 10.1016/0167-2738(89)90338-X
23. Masuda, T., Asoh, H., Haraguchi, S., Ono, S. (2015) Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters, *Materials*, 8, 1350–1368. doi: 10.3390/ma8031350
24. Matori, K.A., Wah, L.C., Hashim, M., Ismail, I., Mohd Zaid, M.H. (2012) Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 16812–16821. doi: 10.3390/ijms131216812
25. Noordin, M.R., Liew, K.Y. (2010) *RFID Technology, Security Vulnerabilities, and Countermeasures, Synthesis of Alumina Nanofibers and Composites*, InTech Published, Croatian. doi: 10.5772/6668
26. Padmaja, P., Pillai, P.K., Warriar, K.G.K., Padmanabhan, M. (2004) Adsorption isotherm and pore characteristics of nano alumina derived from sol-gel boehmite, *Journal of Porous Materials*, 11, 147–155. doi: 10.1023/B:JOPO.0000038010.54859.2f
27. Piriya Wong, V., Thongpool, V., Asanithi, P., Limsuwan, P. (2012) Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–7. doi: 10.1155/2012/819403
28. Poco, J.F., Satcher, J.H., Hrubesh, L.W. (2001) Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3), 57-63. doi: 10.1016/S0022-3093(01)00432-X
29. Rajaeiyan, A., Bagheri-Mohagheghi, M.M. (2013) Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of γ and α - Al_2O_3 nanoparticles, *Advances in Manufacturing*, 1, 176–182. doi: 10.1007/s40436-013-0018-1

30. Santos, P.S., Santos, H.S., Toledo, S.P. (2000) Standard transition aluminas: Electron microscopy studies, *Materials Research*, 3(4), 104–114. doi: 10.1590/S1516-14392000000400003
31. Schaper, H., Van Reijen, L.L. (1984) A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA, *Thermochimica Acta*, 77, 383-393. doi: 10.1016/0040-6031(84)87077-X
32. Schneider, M., Baiker, A. (1995) Aerogels in catalysis, *Catalysis Reviews*, 37(4), 515–556. doi: 10.1080/01614949508006450
33. Shen, S.C., Ng, W.K., Chen, Q., Zeng, X.T., Tan, R.B.H. (2007) Novel synthesis of lace-like nanoribbons of boehmite and γ -alumina by dry gel conversion method, *Materials Letters*, 61, 4280–4282. doi: 10.1016/j.matlet.2007.01.085
34. Siahpoosh, S.M., Salahi, E., Hessari, F.A., Mobasherpour, I. (2017) Facile synthesis of γ -alumina nanoparticles via the sol-gel method in presence of various solvents, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 35(3), 441-456.
35. Simon-Herrero, C., Caminero-Huertas, S., Romero, A., Valverde, J.L., Sanchez-Silva, L. (2016) Effects of freeze-drying conditions on aerogel properties, *J. Mater. Sci.*, 51, 8977-8985. doi: 10.1007/s10853-016-0148-5
36. Singh, R. (2012) Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite, Yüksek Lisans Tezi, Thapar University School of Physics and Materials Science, Patiala.
37. Sonmez, M.S., Kaplan, S.S., Altun, C., Acma, M.E. (2019) Production and characterization of alumina and steatite based ceramic insulators, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 78(3), 161-164. doi: 10.1080/0371750X.2019.1657954
38. Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Zhao, X.L. (2006) Novel synthesis of Al_2O_3 nano-particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Materials Processing Technology*, 178, 270–273. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.04.007
39. Wilson, S.J., Stacey, M.H. (1981) The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 82(2), 507–517. doi: 10.1016/0021-9797(81)90392-1
40. Yoldas, B.E. (1975) Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 , *Journal of Materials Science*, 10, 1856-1860. doi: 10.1007/BF00754473
41. Zu, G., Shen, J., Wei, X., Ni, X., Zhang, Z., Wang, J., Liu, G. (2011) Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 2903-2906. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.031