



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNA SENTEZİNE SÜRFİKTANLARIN
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem SARI

YÜKSEK LİSANS

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Özlem SARI tarafından hazırlanan “Alümina Sentezine Sürfaktan Etkisinin Araştırılması” adlı tez çalışması 06.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Dr.Öğretim Üyesi Sema VURAL

.....

Üye

Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN

.....

Üye

Dr.Öğretim Üyesi Aziz Hakan ALTUN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARALI
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Özlem SARI

Tarih: 06.07.2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ALÜMİNA SENTEZİNE SÜRFAKTAN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem SARI

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğretim Üyesi Sema VURAL

2018, 99 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN

Dr.Öğr. Üyesi Sema VURAL

Dr. Öğr. Üyesi Aziz Hakan ALTUN

Alümina sahip olduğu yüksek mekanik dayanımı ve erime sıcaklığı, elektrik-ısı direnci ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde birçok alanda uygulama imkânı bulmaktadır. İleri seramikler arasında en uygun maliyetli ve en çok kullanılan yapısal mühendislik malzemesidir. Bu uygulamaların en çok bilinenleri refrakter, aşındırıcı, aşınmaya dayanıklı seramik parça, kimyasal uygulamalar için ekipman ve yüksek voltaj izolatörü uygulamalarıdır. Entegre elektronik devre alt tabakası, polimer takviyesi ve metal bazlı kompozit alanlarında da etkin olarak kullanılmaktadır.

Morfoloji, saflık, kristal yapısı, hidrotermal stabilite, gözenek yapısı gibi özellikler alümina uygulamasını kısıtlamaktadır. Bu özelliklerin talebe göre iyileştirilmesi ve düşük maliyetli üretim sonucu katma değeri yüksek ürünler elde edilmektedir. Alüminanın kararlı tek fazı yüksek termal kararlılık, kimyasal direnç ve sertliğe sahip alfa formudur ve 1230°C üzerindeki kalsinasyon işlemleriyle elde edilir. α -Alümina sentezinde mekanik öğütme, buhar fazı reaksiyonu, çöktürme, sol-gel, hidrotermal sentez ve yakma metodu gibi çeşitli yöntemler bilinmektedir. Bu yöntemlerin hepsinde kendine has sınırlayıcı özellikler bulunmaktadır. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkoksitlerin maliyeti yüksektir ve yöntem uzun jelleşme süreçlerine ihtiyaç duyar. Çöktürme yöntemi hem karmaşıktır hem de uzun yıkama ve olgunlaştırma süreçlerine ihtiyaç duyar. Hidrotermal yöntem ise çok miktarda yüksek kalitede kristaller elde edilebilmesi ve düşük maliyeti nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir.

Kimyasal bir senteze sürfaktan ve yapı düzenleyici ajan ilavesinin üretilen parçacıkların yalnızca parçacık büyüklüğünü ve şeklini değil, aynı zamanda kümelenme derecesini de etkilemektedir.

Bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sürfaktan ve yapı düzenleyici ajan destekli α -alumina sentezi başarılı şekilde gerçekleştirildi. Sentez sonrası ham ürünler 3 ve 6 saatlik kalsinasyona tabi tutuldu. Çalışmada PEG-400, SDS ve CTAB katkılarıyla kalsinasyon süresinin parçacık boyutuna ve morfolojiye etkileri araştırıldı. Sentezlenen tozların yapısal karakterizasyonu XRD, Raman ve FTIR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Termal özelliklerin araştırılmasında TGA yöntemi kullanıldı. Morfolojik özellikler ise SEM yöntemi kullanılarak araştırıldı. Çalışmanın sonuçları yapı düzenleyici ajan ve sürfaktan kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerle karşılaştırıldığında daha küçük boyutlarda ve morfolojide saf α -Al₂O₃ elde edildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: α -Alümina, Sürfaktan, Hidrotermal Sentez, Boyut ve Morfolojik Etki

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE SURFAKTANT ON SYNTESIS OF ALUMINA

Özlem SARI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTIN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Dr. Öğr. Üyesi Sema VURAL

2018, 99 Pages

Jury

Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN

Dr. Öğr. Üyesi Sema VURAL

Dr. Öğr. Üyesi Aziz Hakan ALTUN

Alumina has many applications in the field due to its high mechanical strength and melting temperature, electricity-heat resistance and chemical resistance. It is the most cost-effective and most widely used structural engineering material among advanced ceramics. The most known of these applications are the refractory, abrasive, abrasion resistant ceramic parts, the equipment for chemical applications and the high voltage insulators applications. Also, the integrated electronic circuit substrate, the polymer reinforcement and the metal-base composite areas are other effectively used applications.

On the other hand, its properties such as morphology, purity, crystal structure, hydrothermal stability, pore structure restrain the application of alumina. Due to the improvements on demand in these products and the low cost production, high value added products are obtained. The stable single phase of alumina is the alpha form with high thermal stability, chemical resistance and hardness and this phase is obtained by calcination processes above 1230°C.

Various methods are known in α -alumina synthesis such as mechanical grinding, vapor phase reaction, precipitation, sol-gel, hydrothermal synthesis and combustion method. Each of these methods has inherent limitations. In the sol-gel process, using the alkoxides as starting materials is the expensive and it requires long gelation processes. The precipitation method is complex and it requires long washing and maturing processes. The hydrothermal method is the most preferred method because high quality crystals can be obtained in large quantities and in low cost.

In a chemical synthesis, the addition of surfactant and structure regulating agent affects not only the size and shape of the particles produced, but also the degree of agglomerate.

In this study, the α -alumina synthesis supported by surfactant and structure-regulating agent is carried out successfully. After the synthesis, the raw products are applied to the calcination for 3 and 6 hours. In this study, α -alumina structures successfully prepared via hydrothermal synthesis supporting with surfactant. The effect of the PEG-400, SDS, and CTAB as structure directing agent on the particle size and morphology are investigated. The structural characterization of the prepared powders is carried out using XRD, Raman and FTIR techniques. TGA analysis is used for the investigation of the thermal properties of the powders. Morphological properties are investigated using SEM technique. Experimental results show that comparing with the experiment without the use of the structure directing agent, pure α -Al₂O₃ was obtained in smaller size.

Keywords: α -Alumina, Surfactant, Hydrothermal Synthesis, Dimension and Morphological Effect.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince disiplinli bir araştırma ortamında tecrübe kazanmamı sağlayan, bu süreç boyunca motive edici ve yol gösterici, desteğini esirgemeyen, yüksek lisans eğitimimin boyunca karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan, her zaman yanımda olan, danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sema VURAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarına başladığım dönemlerde laboratuvar ortamında sağladığı katkılardan dolayı Sayın Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ hocalarıma, yüksek lisans öğrencisi Varol Gürkan ACAR ve Fizikokimya Lab. çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu süreç içerisinde beni sonsuz sabır ve anlayış ile destekleyen, aldığım her kararda arkamda duran kızlarım Ela Nur ve Dila Naz'a çok teşekkür ederim.

Özlem SARI
KONYA-2018

TEŞEKKÜR

Necmettin Erbakan Ünisversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne 181331002 nolu projeyle verdikleri finansal destekten dolayı teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | x |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiii |
| Singeler | xiii |
| Kısaltmalar | xv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Alümina ve Önemi..... | 1 |
| 1.2. Alüminanın Yapısal Özellikleri | 3 |
| 1.2.1. Amorf Al ₂ O ₃ | 5 |
| 1.2.2. Kristal Al ₂ O ₃ | 6 |
| 1.2.2.1. γ -Al ₂ O ₃ (yüzey merkezli kübik sistem-FCC) | 6 |
| 1.2.2.2. δ -Al ₂ O ₃ (yüzey merkezli kübik sistem-FCC) | 7 |
| 1.2.2.3. θ -Al ₂ O ₃ (yüzey merkezli kübik sistem-FCC) | 7 |
| 1.2.2.4. α -Al ₂ O ₃ (hegzagonal sık istif-HCP)..... | 8 |
| 1.3. Alüminanın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri | 9 |
| 1.3.1. Alüminanın Mekanik Özellikleri | 11 |
| 1.3.1.1. Elastiklik | 11 |
| 1.3.1.2. Mukavemet | 12 |
| 1.3.1.3. Sertlik..... | 13 |
| 1.3.1.4. Sürünme | 14 |
| 1.3.1.5. Kırılma tokluğu..... | 14 |
| 1.4. Alümina Uygulamaları | 15 |
| 1.4.1. Seramikler | 16 |
| 1.4.1.1. Yalıtım malzemesi olarak kullanımı | 16 |
| 1.4.1.2. Elektronik uygulamaları | 17 |
| 1.4.1.3. Mekanik seramikler | 17 |
| 1.4.1.4. Askeri kullanımlar | 17 |
| 1.4.1.5. Biyomedikal uygulamalar | 17 |
| 1.4.1.6. Kimyasal seramiklerde kullanımı | 18 |
| 1.4.1.7. Emaye | 18 |
| 1.4.2. Refrakter kullanımları..... | 18 |
| 1.4.3. Kimya endüstrisi | 18 |
| 1.4.4. Katalizörler, dolgular ve cam endüstrisi | 19 |
| 2. ALÜMİNA SENTEZ YÖNTEMLERİ | 20 |
| 2.1. Geleneksel Sentez | 20 |
| 2.1.1. Bayer yöntemi..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2. Kimyasal Sentez | 21 |
| 2.2.1. Sol-jel sentezi..... | 22 |
| 2.2.2. Çöktürme sentezi | 23 |
| 2.2.3. Hidrotermal yöntem..... | 24 |
| 3.KAYNAK ARAŞTIRMASI | 25 |
| 4.TEZİN AMACI..... | 31 |
| 5. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 33 |
| 5.1. Kullanılan Kimyasallar | 33 |
| 5.2. Kullanılan Cihazlar | 33 |
| 5.2.1. Raman spektroskopisi | 33 |
| 5.2.2. FTIR (Fourier transform infrared/Fourier dönüştürülmüş kızılötesi) spektrfotometresi | 36 |
| 5.2.3. TGA (Termogravimetrik Analysis/Termogravimetrik Analiz) | 38 |
| 5.2.4. SEM (Scanning Electron Microscopy/ Taramalı Elektron Mikroskopisi) ... | 39 |
| 5.2.5. XRD (X-Ray Diffraction/ X-Işınları Kırınımı) spektroskopisi..... | 41 |
| 5.3. Deneysel Kısım..... | 43 |
| 6. SONUÇLAR..... | 46 |
| 6.1.Anyonik Sürfaktan (SDS) İle Yapılan Deneylerin Sonuçları..... | 47 |
| 6.2. Katyonik Sürfaktan (CTAB) ile Yapılan Deneylerin Sonuçları..... | 54 |
| 6.3. Polimerik Sürfaktan (PEG-400) ile Yapılan Deneylerin Sonuçları..... | 61 |
| 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER..... | 67 |
| TEZDEN HAZIRLANAN BİLDİRİ VE YAYINLAR..... | 69 |
| KAYNAKLAR..... | 70 |
| ÖZGEÇMİŞ | 82 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil | | Sayfa |
|-------------|---|-------|
| Şekil 1.1. | Muhtemel birim hücreleriyle birlikte Al_2O_3 'ün çeşitli mevcut formlarını gösterir. (a) Aşındırıcılarda ve boyalarda kullanılan beyaz Al_2O_3 tozunu, farklı renklerdeki yakutlar ve safirler | 1 |
| Şekil 1.2. | Asya Pasifik yüksek saflıkta alümina Pazar hacmi, uygulamaya göre 2013-2024(Ton) | 3 |
| Şekil 1.3. | Alümina faz geçişlerinin sıcaklığa bağlı gösterimi | 4 |
| Şekil 1.4. | γ -alümina yapısındaki ilk iki katmanın şematığı. Alüminyum iyonları hem oktahedral hem de tetrahedral konumlar işgal eder. Octahedral ve tetrahedral Al iyonları sırasıyla siyah ve gri renktedir..... | 6 |
| Şekil 1.5. | Al iyonlarının yarısının tetrahedral bölgeleri kapladığı θ -alümina yapısının şeması..... | 7 |
| Şekil 1.6. | Alümina kristali ve birim hücresi | 8 |
| Şekil 1.7. | α - Al_2O_3 ' de (a)korundum yapısı, (b)korundum yapısının üstten görünümü..... | 8 |
| Şekil 1.8. | α - Al_2O_3 'de yapısı..... | 9 |
| Şekil 1.9. | Hekzagonal yapıda, taban ve prizmatik olan iki kayma sistemini göstermektedir..... | 15 |
| Şekil 1.10. | Bayer yönteminin şematik gösterimi..... | 21 |
| Şekil 1.11. | Sol-jel yöntemi ve uygulamaları gösterilmektedir..... | 23 |
| Şekil 3.1. | 800°C' de 2 saat boyunca kalsine edilmiş farklı hidrotermal yöntemle elde edilen γ - Al_2O_3 'ün SEM görüntüleri (A-B) Alu90; (C-D) Alu120; (E-F) Alu150 | 27 |
| Şekil 3.2. | γ - Al_2O_3 'ün. a) pH=5, b) pH=7, c) pH=9 daki TEM görüntüleri | 28 |
| Şekil 3.3. | A) Al:NH ₃ :üre:SDS=1:1:3:0.25 ve B) Al:NH ₃ :üre:SDS:CTAB=1:1:3:0.25:0.10 oranlarıyla 48 saat 120°C'de hidrotermal sentez ile hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri, C) Al:üre:SDS=1:3:0.25 ve D) Al:üre:SDS:CTAB=1:3:0.25:0.10 oranıyla 48 saat boyunca 100°C'de hidrotermal sentez ile hazırlanan örneklerin TEM görüntüleri A ve C'ye eklenmiştir | 30 |
| Şekil 5.1. | Renishaw Invia Reflex Confocal Raman Spektrometresi..... | 33 |
| Şekil 5.2. | Elektromagnetik spektrumda çeşitli lazer tiplerinin relatif konumlar..... | 35 |
| Şekil 5.3. | Raman spektroskopisi bileşenlerinin şematik gösterimi..... | 35 |
| Şekil 5.4. | Nicolet iS5 FTIR spektrofotometresi | 36 |
| Şekil 5.5. | TGA eğrisi (termogramı)..... | 39 |
| Şekil 5.6. | SEM cihazının temel bileşenleri..... | 40 |
| Şekil 5.7. | Bragg yasasının şematik gösterimi..... | 41 |
| Şekil 5.8. | XRD cihazının temel bileşenleri | 42 |
| Şekil 5.9. | XRD spektrumlarının genel gösterimi | 43 |
| Şekil 5.10. | Teflon ile astarlı paslanmaz çelik otoklav..... | 44 |
| Şekil 5.11. | DeneySEL çalışmanın genel akış şeması..... | 45 |
| Şekil 6.1. | DeneySEL çalışmada oluşan yapılar..... | 46 |
| Şekil 6.2. | SDS katkılı sentezlenen Böhmit ($AlOOH$) yapısına ait XRD Spektrumu..... | 47 |
| Şekil 6.3. | SDS katkılı sentezlenen α - Al_2O_3 yapısına ait Raman Spektrumu..... | 48 |
| Şekil 6.4. | SDS katkılı sentezlenen α - Al_2O_3 yapısına ait FTIR Spektrumu..... | 49 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 6.5. | SDS katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait TGA termogramı..... | 50 |
| Şekil 6.6. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 SDS katkılı, e-f) %3 SDS katkılı ve g-h) %5 SDS katkılı, i-j) %10 SDS katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 51 |
| Şekil 6.7. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 SDS katkılı, e-f) %3 SDS katkılı ve g-h) %5 SDS katkılı, i-j) %10 SDS katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 53 |
| Şekil 6.8. | CTAB katkılı sentezlenen Böhmit (AlOOH) yapısına ait XRD Spektrumu..... | 54 |
| Şekil 6.9. | CTAB katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait Raman Spektrumu..... | 55 |
| Şekil 6.10. | CTAB katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait FTIR Spektrumu..... | 56 |
| Şekil 6.11. | CTAB katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait TGA termogramı..... | 57 |
| Şekil 6.12. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 CTAB katkılı, e-f) %3 CTAB katkılı ve g-h) %5 CTAB katkılı, i-j) %10 CTAB katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 58 |
| Şekil 6.13. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 CTAB katkılı, e-f) %3 CTAB katkılı ve g-h) %5 CTAB katkılı, i-j) %10 CTAB katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 60 |
| Şekil 6.14. | PEG-400 katkılı sentezlenen Böhmit (AlOOH) yapısına ait XRD Spektrumu..... | 61 |
| Şekil 6.15. | PEG-400 katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait Raman Spektrumu... | 62 |
| Şekil 6.16. | PEG-400 katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait FTIR Spektrumu..... | 62 |
| Şekil 6.17. | PEG-400 katkılı sentezlenen α -Al ₂ O ₃ yapısına ait TGA termogramı..... | 63 |
| Şekil 6.18. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 PEG-400 katkılı, e-f) %3 PEG-400 katkılı ve g-h) %5 PEG-400 katkılı, i-j) %10 PEG-400 katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 64 |
| Şekil 6.19. | α -Al ₂ O ₃ yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 PEG-400 katkılı, e-f) %3 PEG-400 katkılı ve g-h) %5 PEG-400 katkılı, i-j) %10 PEG-400 katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir..... | 66 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge | | Sayfa |
|---------------|---|-------|
| Çizelge 1.1. | Dünya bölgesel alümina üretimi, 2016..... | 2 |
| Çizelge 1.2. | Alüminyum hidroksitlerin isimlendirilmeleri..... | 4 |
| Çizelge 1.3. | Bazı yaygın metastabil polimorfların Al_2O_3 yapısının transformasyon sıcaklığı ile değişimi..... | 5 |
| Çizelge 1.4. | Alüminanın fiziksel özellikleri..... | 10 |
| Çizelge 1.5. | Diğer bazı ileri seramikler ile birlikte alüminanın mekanik özellikleri..... | 11 |
| Çizelge 1.6. | Çok kristalli alüminanın oda sıcaklığındaki elastik özellikleri.. | 12 |
| Çizelge 1.7. | Çok kristalli alümina için elastik modülünün sıcaklığa bağlılığı..... | 12 |
| Çizelge 1.8. | Alümina için eğme mukavemet değerleri (MPa)..... | 13 |
| Çizelge 1.9. | 25°C deki çok kristalli alüminanın eğme mukavemeti üzerine porozite etkisi..... | 13 |
| Çizelge 1.10. | 25°C de bazı seramikler için Knoop Sertlik değerleri..... | 14 |
| Çizelge 1.11. | Sıcaklığa bağlı olarak alüminanın Knoop Sertliği..... | 14 |
| Çizelge 1.12. | Alüminanın kırılma tokluğu K _{1c} değerleri..... | 15 |
| Çizelge 1.13. | Soda içeriğine göre alümina kullanım alanları..... | 16 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|---|--|
| a-Al₂O₃ | : Amorf alümina |
| α | : Alfa |
| α-alümina | : Alfa alümina |
| Al(OH)₃ | : Alüminyum trihidroksit (Hidraljilit) |
| Al(OH)₄Na | : Sodyum tetrahidroksi alüminat |
| Al₂O₃ | : Alüminyum oksit (alümina) |
| Al₂O₃.H₂O | : Diyaspor |
| Al₂O₃.3H₂O | : Alüminyum nitrat trihidrat |
| Al(NO₃)₃.9H₂O | : Alüminyum nitrat nonahidrat |
| Al₂(SO₄)₃ | : Alüminyum sülfat |
| Al₂(SO₄)₃.18H₂O | : Alüminyum sülfat heptadekahidrat |
| AlCl₃ | : Alüminyum klorür |
| AlCl₃.6H₂O | : Alüminyum klorür heksahidrat |
| Al₁₂Si₆F₁₀O₂₅ | : Topaz |
| AlOOH | : Böhmit |
| 3Al₂O₃.2SiO₂ | : Müllit |
| β | : Beta |
| CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na | : Sodyum dodesil sülfat |
| CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃ | : Hegza desil trimetil amonyum bromid |
| CO(NH₂)₂ | : Üre |
| CaO | : Kireç |
| IC | : Entegre devre |
| δ | : Delta |
| δ-Al₂O₃ | : Delta alümina |
| γ | : Gama |
| γ-Al₂O₃ | : Gama alümina |
| h | : Saat |
| H₂O | : su (hidrat) |
| H₂SO₄ | : Sülfürik asit |
| HCl | : Hidroklorik asit |
| HNO₃ | : Nitrik asit |
| K_{IC} | : Kırılma tokluğu |

| | |
|--|--|
| M | : Molar |
| Mohs | : Sertlik birimi |
| Na₂O | : Sodyum oksit |
| Na₂SO₄ | : Sodyum sülfat |
| NaAl(OH)₄ | : Sodyum tetrahidroksi alüminat |
| NaAlO₂ | : Sodyum alüminat |
| NaCl | : Sodyum klorür |
| NaOH | : Sodyum hidroksit (kostik veya soda) |
| Na(AOT) | : Sodyum bis-2-etilheksil sülfosüksinat |
| NH₃ | : Amonyak |
| NH₃ • H₂O | : Amonyak hidrat |
| NH₄OH | : Amonyum hidroksit |
| NH₄NO₃ | : Sodyum nitrat |
| NH₄Al(SO₄)₂ • 12H₂O | : Amonyum alüminyum sülfat dodekahidrat |
| NH₄Al(OH)₂CO₃ | : AACH- Amonyum alüminyum karbonat hidroksit |
| OH⁻ | : Hidroksil |
| SO₄ | : Sülfat |
| SiO₂ | : Kuartz |
| θ | : Teta |
| θ-Al₂O₃ | : Teta alümina |
| T | : Sıcaklık |
| χ | : Çi |
| η | : Eta |
| ρ | : Ro |
| κ | : Kappa |
| ΔH | : Entalpi |

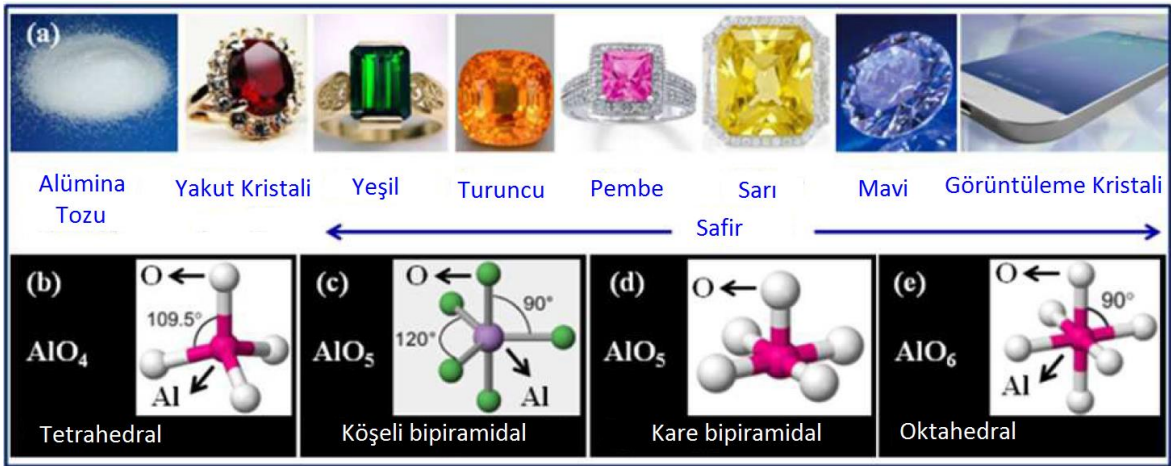
Kısaltmalar

| | |
|--------------|---|
| AACH | : Amonyum alüminyum karbonat hidroksit |
| ATR | : Zayıflatılmış toplam yansıtma |
| CMC | : Kritik misel yoğunluğu |
| CTAB | : Setil trimetil amonyum bromür |
| EPCRA | : Birleşik devletler çevre koruma ajansı |
| FCC | : Yüzey merkezli kübik yapı |
| FTIR | : Fourier dönüştürülmüş kızılötesi spektroskopisi |
| HCP | : Hekzagonal sık istif |
| CTAB | : Hexadecyltrimethylammonium bromide |
| HV | : Vickers sertliği |
| Gpa | : Giga paskal |
| IAI | : International Aluminium Institute |
| IDT | : Bozulma başlangıç sıcaklığı |
| IR | : İnfrared |
| eV: | : Elektron volt |
| keV | : Kiloelektron volt |
| LA | : Laurylamin |
| Lys | : Lisin |
| Mpa | : Mega paskal |
| NOM | : Doğal organik madde |
| PEG | : Poli etilen glikol |
| PVA | : Polivinil alkol |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskopisi |
| SDBS | : Sodyum dodesil benzo sülfonat |
| SDS | : Sodyum dodesil sülfat |
| TEAH | : Tetraetil amonyum hidroksit |
| TGA | : Termogravimetrik Analiz |
| UHF | : Çok yüksek frekans |
| UV | : Ultraviyole |
| XRD | : X-ray difraktometresi |

1. GİRİŞ

1.1. Alümina ve Önemi

Alüminyum oksit veya alümina, Al_2O_3 kimyasal formülüne sahip ticari bir bileşiktir. Kimyasal olarak alüminyum oksit şeklinde isimlendirilmektedir. Parçacık boyutu ve oluşumuna bağlı olarak aloksit, alundum şeklinde de adlandırılmaktadır. Doğal olarak polimorfik kristal yapıdaki $\alpha-Al_2O_3$ şeklinde mineral olarak bulunur. Doğal mineral haline korundum (Al_2O_3) adı verilmektedir (Mason ve ark., 2007; Noguera ve ark., 2013; Gangwar ve ark., 2015). Bu formlar Şekil 1.1.'de gösterilmektedir. Şekil 1.1. (b-e)'de 4,5 ve 6 kat koordinasyonda Al içeren Al_2O_3 'ün polihedralleri görülmektedir.



Şekil 1.1.a) Al_2O_3 'ün aşındırıcılarda ve boyalarda kullanılan beyaz tozu, farklı renklerdeki yakut ve safirler görülmektedir, b) 4 kat, c) 5 kat ve d) 6 kat koordinasyonda Al içeren çeşitli Al_2O_3 'ü temsil etmektedir. (Gangwar ve ark., 2015).

Bilimsel keşfi 20.yy'a dayanmaktadır. 1907 yılında ticari kullanımına bir patent ile başlanmıştır. Geniş çapta kullanılması 1920-1930 yıllarını bulmuştur. İlk olarak buji ve laboratuvar malzemelerinde kullanıldığı bilinmektedir. En fazla kullanılan düşük maliyetli seramiklerdendir (Batıbay, 2013; Heimann, 2010). Alüminyum oksit (alümina; Al_2O_3) diğer seramik malzemelere kıyasla termal, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin üstünlüğü nedeniyle ateş tuğlaları, aşındırıcılar ve entegre devre (IC) paketleri için yaygın olarak kullanılmaktadır (Nakano ve ark., 2001). Alümina endüstriyel ve mühendislik uygulamalarındaki seri zenginliği ile büyük önem taşımakta ve ilgi görmektedir (Li ve ark., 2011; Wolverton ve ark., 2000). Son yıllarda şeffaf zırhların üretimi gibi ileri mühendislik

uygulamalarında kullanılmak üzere nano boyutlu alümina tozlarının hazırlanması oldukça ilgi gören bir araştırma alanı haline gelmiştir (Straßburger, 2009; Krell ve ark., 2009).

Alüminyum oksit, metalik alüminanın atmosfer koşullarında oksijenle reaksiyona girmesiyle doğal olarak oluşur. Bu koruyucu tabaka, yeni kesilmiş her alüminyum yüzeyinde oluşan yaklaşık 40 nm kalınlığında pasif bir tabakadır ve metali ileri oksitlenmelerden korumaktadır (Campbell ve ark., 1999).

Alümina, alüminyum üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Alümina üretiminde önemli kaynak boksit cevheridir. Boksit, diyaspor ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), hidrarjilit ($Al(OH)_3$) ve böhmit ($AlOOH$) ve alümojel minerallerinin bir karışımıdır. Ayrıca boksit, silis, demir oksitler ve titanyum dioksit ile birlikte bulunur. Boksitten elde edilen Alüminanın %90'dan fazlası alüminyum metali üretiminde geri kalan kısmı ise refrakter ve kimyasal maddeler yapımında kullanılmaktadır (Lee ve ark., 1994; Mostaghaci ve ark., 1996).

5 milyon ton Al_2O_3 kimyasal sınıf olarak üretilmekte ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. Dünyada 1.5 milyon ton Al_2O_3 ham toz olarak kullanılır. Japonya'da kullanılan Al_2O_3 tozunun miktarı yaklaşık 350.000 ton olup, dünyada üretilen toplam miktarın yaklaşık % 20' sidir. Bayer yöntemi ile seramik malzeme olarak kullanılmak için yeterli kaliteye sahip Al_2O_3 üretilmektedir. İleri teknolojik kullanımlar için kimyasal üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Nakano:2001; Fujikimerasouken:2000).

Aşağıdaki Çizelge 1.1' den görüleceği üzere dünya alümina üretiminde en büyük payı 51.2' lik oranıyla Çin almaktadır.

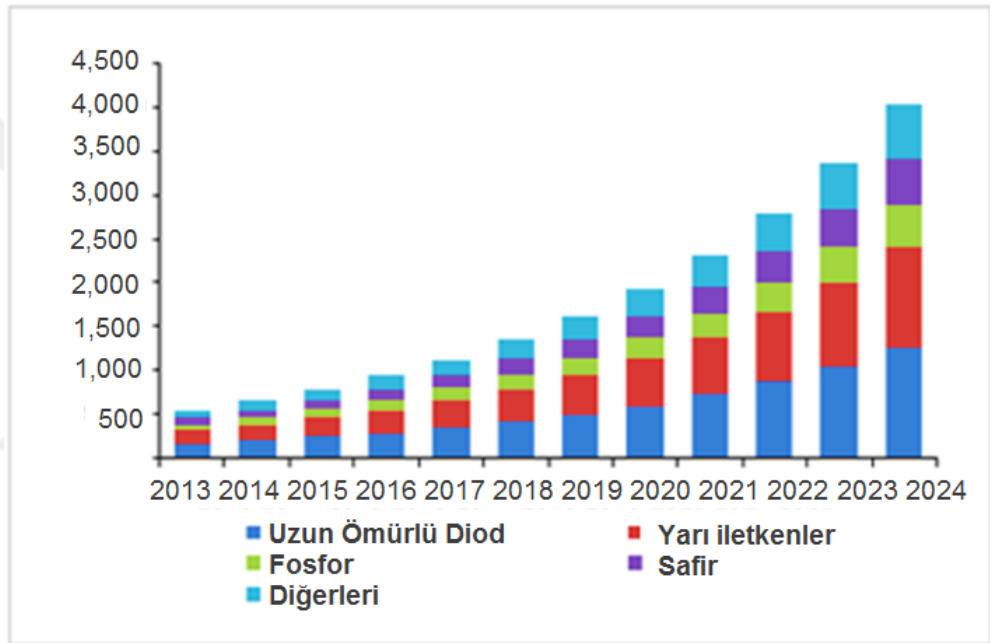
Çizelge 1.1. Dünya bölgesel alümina üretimi, 2016 (IAI, 2016)

| Bölge | 2015 Yılı Üretim, ton | Yüzde, % |
|---------------------|-----------------------|----------|
| Afrika | 0 | 0 |
| Kuzey Amerika | 6,449,000 | 5.6 |
| Güney Amerika | 13,212,000 | 11.5 |
| Doğu Asya | 6,234,000 | 5.4 |
| Batı Avrupa | 5,920,000 | 5.1 |
| Doğu ve Orta Avrupa | 4,076,000 | 3.5 |
| Avustralya | 20,377,000 | 17.7 |
| Çin | 58,979,000 | 51.2 |
| Toplam | 115,247,000 | 100.0 |

Türkiye alümina üretiminde kullanılan boksit cevheri açısından zengin bir ülkedir. Dünyadaki boksit rezervleri yaklaşık 55-75 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Türkiye'nin boksit rezervindeki payı ise yaklaşık 400 - 430 milyon ton civarındadır. Ancak

boksit cevheri henüz aranmamış bölgeler mevcuttur. Ülkemizde alümina üreten en büyük tesis Seydişehir Alüminyum Tesisleridir (Eti Alüminyum A.Ş. 29.07.2005 tarihinde özelleştirilmiştir) ve yılda 200.000 ton kalsine alümina üretim kapasitesine sahiptir (Uzun ve Yarar, 2011).

2016'da yüksek saflıkta alümina üretiminde en büyük pay Asya-Pasifik bölgesine aittir. 2015 yılında %16,7'lik Pazar ile 2 milyar dolar olduğu olduğu rapor edilmiştir. 2024'de öngörülen pazarın 4,5 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Şekil 1.2'de alüminanın ileri teknolojik uygulamalarına göre 2013-2014 yıllarında gerçekleşen ve beklenen pazar hacmi görülmektedir (Anonim,2017).



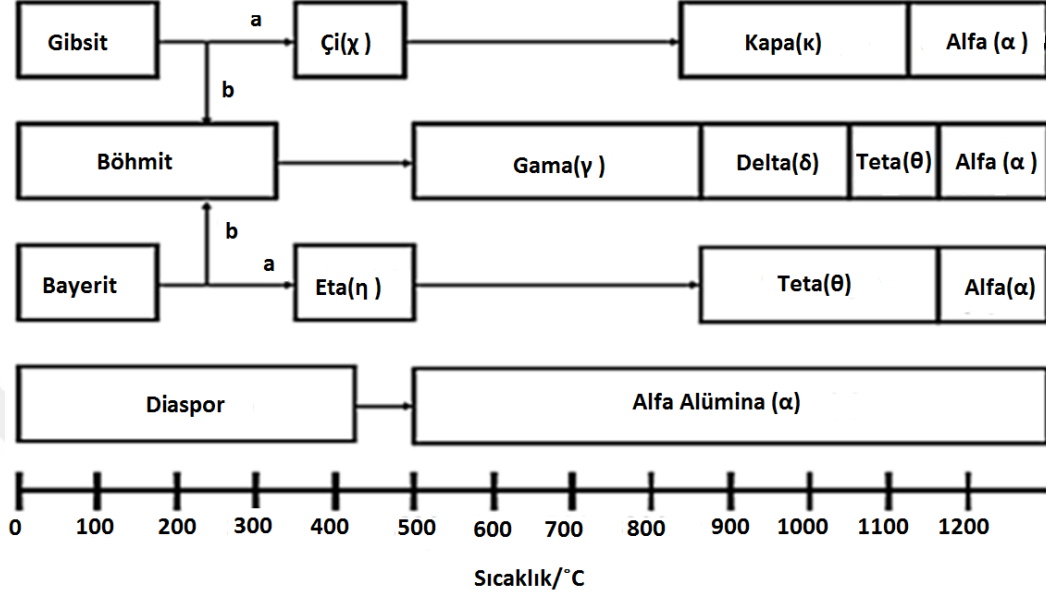
Şekil 1.2.Asya Pasifik yüksek saflıkta alümina Pazar hacmi, uygulamaya göre 2013-2024(Ton)
(Anonim,03.03.2017).

Alüminyum oksit 1988 yılından beri Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPCRA) listesinde yer alan bir kimyasaldır ve lif hali toksik madde envanterinde yer almaktadır (EPCRA, 2006).

1.2.Alüminanın Yapısal Özellikleri

Alüminyum oksit (Al_2O_3) olarak bilinen alümina çeşitli kristal şekillerde bulunur. Safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli β (beta) olarak gösterilir (Takashi, Shirai ve ark., 2009).

Alüminyum hidroksitlerin kontrollü ısıtılıp bünyesindeki suyun büyük bölümünün alınmasıyla aktif alümina elde edilmektedir. Çeşitli alüminyum hidroksit türevlerinin sıcaklıkla faz dönüşümleri Takashi ve arkadaşları tarafından Şekil 1.3.'de gösterildiği gibi verilmektedir (Takashi, Shirai ve ark., 2009).



Şekil 1.3. Alümina faz geçişlerinin sıcaklığa bağlı gösterimi (Takashi, Shirai ve ark., 2009).

Kristal yapıları; düşük sıcaklıklarda (250-900°C) χ (çi), η (eta), γ (gama), ρ (ro), yüksek sıcaklıklarda (900-1150°C) δ (delta), κ (kapa), θ (teta) alüminadır. Bu iki sıcaklık aralığındaki yapılar genel olarak geçiş alüminaları olarak bilinen yapıları oluştururlar. Bugün tüm geçiş serileri aktif alümina olarak adlandırılmaktadır. X-ışını difraksiyonu (XRD), γ ve η fazlarını, eğer aynı anda mevcutlarsa ayırt edememektedir. Bu yüzden genellikle γ/η (gama/eta) fazı olarak adlandırılırlar (Takashi ve ark., 2009; Gribov ve ark., 2010; Choi ve ark., 2012; Cai ve ark., 2002; Paglia ve ark., 2006). α -Al₂O₃, alüminyum hidroksit öncülünün dehidrasyon ve ısıl işleminden elde edilen son üründür. Alüminyum hidroksitlerin isimlendirilmeleri Çizelge 1.2.'de listelenmiştir.

Çizelge1.2. Alüminyum hidroksitlerin isimlendirilmeleri (Shirai ve ark., 2009)

| Mineral Adı | Kimyasal Bileşim | Kristalografik tanımlama (1957) | Alcoa (1930) |
|--------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Gibsit/Hidrargilit | Alüminyum trihidroksit | γ -Al(OH) ₃ | Alfa alümina trihidrat |
| Bayerit | Alüminyum trihidroksit | α - Al(OH) ₃ | Beta alümina trihidrat |
| Nordstrandit | Alüminyum trihidroksit | Al(OH) ₃ | |
| Bohmit | Alüminyum oksit hidroksit | γ -AlOOH | Alfa alümina monohidrat |
| Diaspor | Alüminyum oksit hidroksit | α - AlOOH | Alfa alümina monohidrat |

Bohmit yapısı (AlOOH), alfa alümina sentezinde en çok tercih edilen başlangıç maddesidir. Literatürde faz dönüşüm sıcaklıkları ile ilgili çeşitli sıcaklıklar verilmekle birlikte genel kabul: Böhmit \rightarrow γ (300°C); $\gamma \rightarrow \delta$ (850°C); $\delta \rightarrow \theta$ (1100°C); $\theta \rightarrow \alpha$ ($\geq 1200^\circ\text{C}$) şeklinde gösterilebilir (Dwivedi ve ark., 1985; Saraswati ve ark., 1987; Assih ve ark., 1988; Ozao ve ark., 2001)

Alüminyum oksitin en çok bilinen ve termodinamik olarak kararlı olan α -Al₂O₃ yapısında kristal içerisinde oksijenler hegzagonal kristal düzeninde iken, alüminyum iyonları oktahedral düzenleme şekline sahiptir. Herbir Al⁺³ iyonu bir oktahedral merkezde bulunur. Kristalografi açısından bakıldığında korondum, trigonal Bravais ağ yapısına sahiptir. Kristal yapının birim hücresi iki formül birim alüminyum oksit içerir (Levin ve Brandon, 2012).

Eriyik Al₂O₃ yapısı ise, erime noktasına yakın sıcaklıklarda 2/3 tetrahedral (Al'ların 2/3'ü 4 oksijen tarafından sarılmış yapı) ve 1/3'ü Al-O bağlarının bulunduğu oktahedral (5-koordinasyonlu) yapı göstermektedir (Skinner, 2013). Erime sırasında oktahedral yapının dağılması ile yaklaşık ~%20' lik hacim artışı gerçekleşir ve sıvı yoğunluğu 2,93 g/cm³ olur (Paradis, 2004). Metastabil polimorf Al₂O₃ yapıları Çizelge 1.3.'de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklar aralığında diğer fazlara dönüşür. Aşağıda amorf ve kristalin Al₂O₃ yapıları kısaca açıklanmıştır.

Çizelge 1.3. Bazı yaygın metastabil Al₂O₃ yapılarını, kristal fazlarının dönüşüm sıcaklığı ile değişimi (Gangwar ve ark., 2014).

| Faz (Yapı) | Dönüşüm Sıcaklığı (°C) | Dönüşüm |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| η (Kübik) | 600-800 | δ (Tetragonal) |
| χ (Kübik) | 650-750 | κ (Ortorombik) |
| γ (Kübik) | 700-800 | θ (Monoklinik) |
| κ (Ortorombik) | 900-1050 | α (Hegzagonal) |
| δ (Tetragonal) | 900-1000 | θ (Monoklinik) |
| θ (Monoklinik) | 1000-1100 | α (Hegzagonal) |
| α (Hegzagonal) | 2072 | Sıvı |

1.2.1. Amorf Al₂O₃

Amorf alümina (a -Al₂O₃) hem deneysel hem de teorik açıdan büyük ilgi görmektedir. Amorf alümina düşük sızıntı akımı ve yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Ayrıca oksidasyon ve korozyon direnci yüksektir.

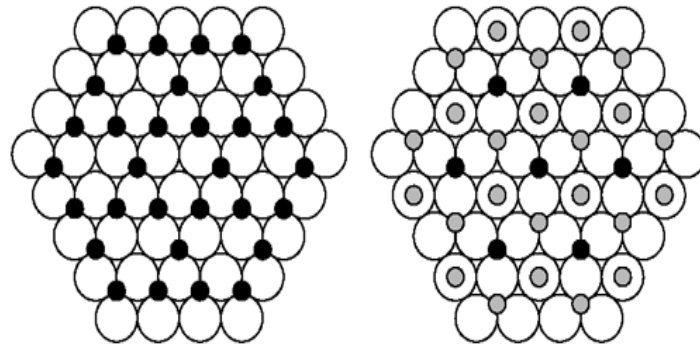
Bu nedenlerle pillerde performans artırıcı, elektrot kaplama malzemesi, ince film cihazları ve mikro-elektronik cihazlarda çok fonksiyonlu olarak kullanılmaktadır (Gangwar ve ark., 2014).

1.2.2. Kristal Al_2O_3

Alümina kristal yapılarına göre genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlar oksijen anyonlarının kristal yapıdaki konumlanmalarına göre yüzey merkezli kübik sistem (FCC) ve hekzagonal kübik sistem (HCP) şeklindedir. Katyonun kristal yapı içerisinde dağılımı bu alt grupların pek çok alümina polimorflarına sahip olmasına neden olur. FCC kristal düzenlenmesindeki alümina formları gama (γ -), eta (η -), delta (δ -) ve teta (θ -) formları iken HCP kristal düzenlenmesindeki alümina formları çi (χ -), kapa(κ -) ve alfa(α -) alümina yapılarıdır (Levin ve Brandon, 1998; Ravanchi ve ark., 2015). Al_2O_3 polimorfları (γ -, δ -, θ - ve α - Al_2O_3), kristal yapıları ile birlikte aşağıdaki bölümde açıklanmaktadır.

1.2.2.1. γ - Al_2O_3 (yüzey merkezli kübik sistem-FCC)

γ - Al_2O_3 seramik, katalitik destekler ve diğer katalizör türleri, otomotiv ve adsorbsiyon ile ilgili işlemler için emici, yüksek yüzey alanlı destek malzemesi olarak çok sayıda uygulamada önemli bir teknolojik materyaldir. γ - Al_2O_3 nano parçacıklarının ağır yağda asfalten adsorpsiyonu için kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2004). Nano akışkanlarda termal iletkenliği artırma amaçlı, etilen glikol esaslı γ - Al_2O_3 katkılama gibi uygulamaları bulunmaktadır (Gangwar ve ark., 2014; Xie ve ark., 2010).



Şekil 1.4. γ -alumina yapısındaki ilk iki katmanın şematik gösterimi. Alüminyum iyonları hem oktahedral hem de tetrahedral konumlar işgal eder. Oktahedral ve tetrahedral Al iyonları sırasıyla siyah ve gri renktedir (Ghanizadeh, 2013).

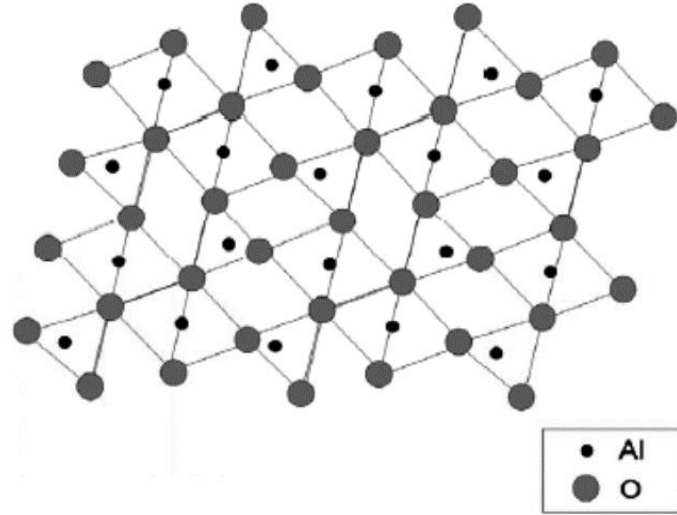
γ - Al_2O_3 , gözenekli bir metal oksittir. γ - Al_2O_3 bazı katyonik boşluklar içeren deforme spinel yapı olarak tanımlanmaktadır (Pan ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2002; Wolverton ve Hass, 2000; Chen ve ark., 2008; Costa ve ark., 1999). γ -alümina yapısının ilk iki katmanındaki Al iyonlarının konumları Şekil 1.4.'de verilmiştir.

1.2.2.2. δ - Al_2O_3 (yüzey merkezli kübik sistem-FCC)

Polimorflardan δ - Al_2O_3 , Al_2O_3 ailesinin önemli bir bileşiğidir. δ - Al_2O_3 , en kararlı α - Al_2O_3 formuna geçmeden önce θ - Al_2O_3 faz geçişine kadar bir ara safha olarak kabul edilir. Sadece 600 ila 900°C sıcaklık aralığında hidroksit öncülünün kalsinasyonu ile üretilebilir (Gribov ve ark., 2010).

1.2.2.3. θ - Al_2O_3 (yüzey merkezli kübik sistem-FCC)

θ - Al_2O_3 fazı, monoklinik kristal simetri ile en kararlı formlardan biridir. Al_2O_3 'ün γ -, δ - ve η -geçiş polimorflarında oksijen alt-tabakası FCC (Yüzey merkezli kübik sistem)'dir. Ancak sadece Al_2O_3 'ün θ fazında, Al^{3+} katyonları oksijen kafesindeki tetrahedral ve oktahedral siteler arasında eşit olarak dağılır (Lodziana ve ark., 2004).

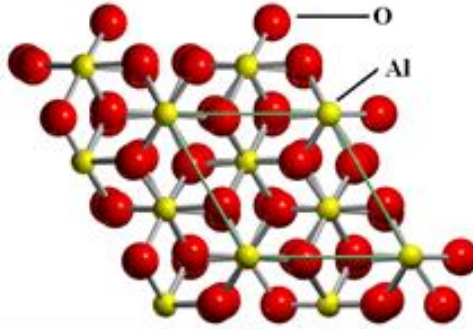


Şekil 1.5. Al iyonlarının yarısının tetrahedral bölgeleri kapladığı θ -alümina yapısının şematik gösterimi (Shirai ve ark., 2009).

θ - Al_2O_3 fazı, üstün elektronik ve optik fotoluminesans özellikleri ortaya çıkarmaktadır (Gangwar ve Gupta, 2014; Mo ve Ching, 1998).

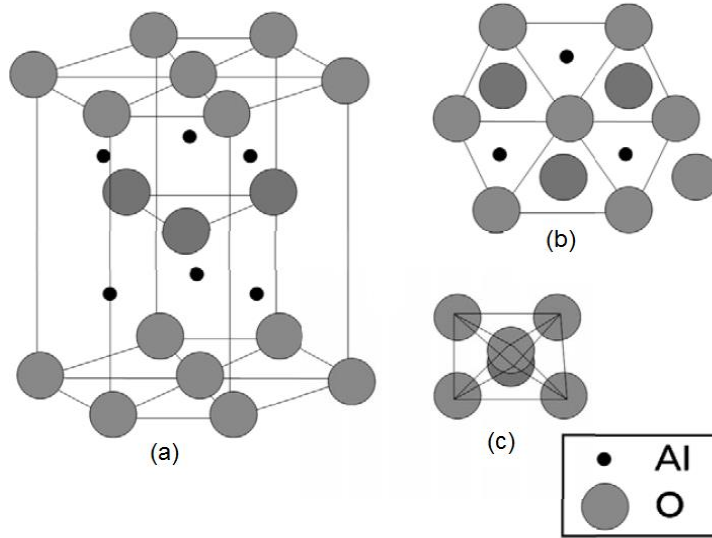
1.2.2.4. α -Al₂O₃ (hekzagonal sık istif-HCP)

α -Al₂O₃, en çok bilinen ve termal olarak kararlı fazdır. α -Al₂O₃'ün kristal yapısı bir HCP (Hekzagonal sık istif)'dir. O²⁻ anyonlarının alt tabakası, oktahedral boşlukların 2/3'ü Al katyonları ile düzenli bir dizi halinde doldurulmuştur. Diğer bir deyişle 12 Al atomu ve 18 O atomu ihtiva eden trigonal simetriye sahiptir (Gangwar ve ark., 2014; Doremus, 2008; Lei ve ark., 2013). Alüminanın birim hücredeki kristal yapısı Şekil 1.6.'de gösterilmektedir.



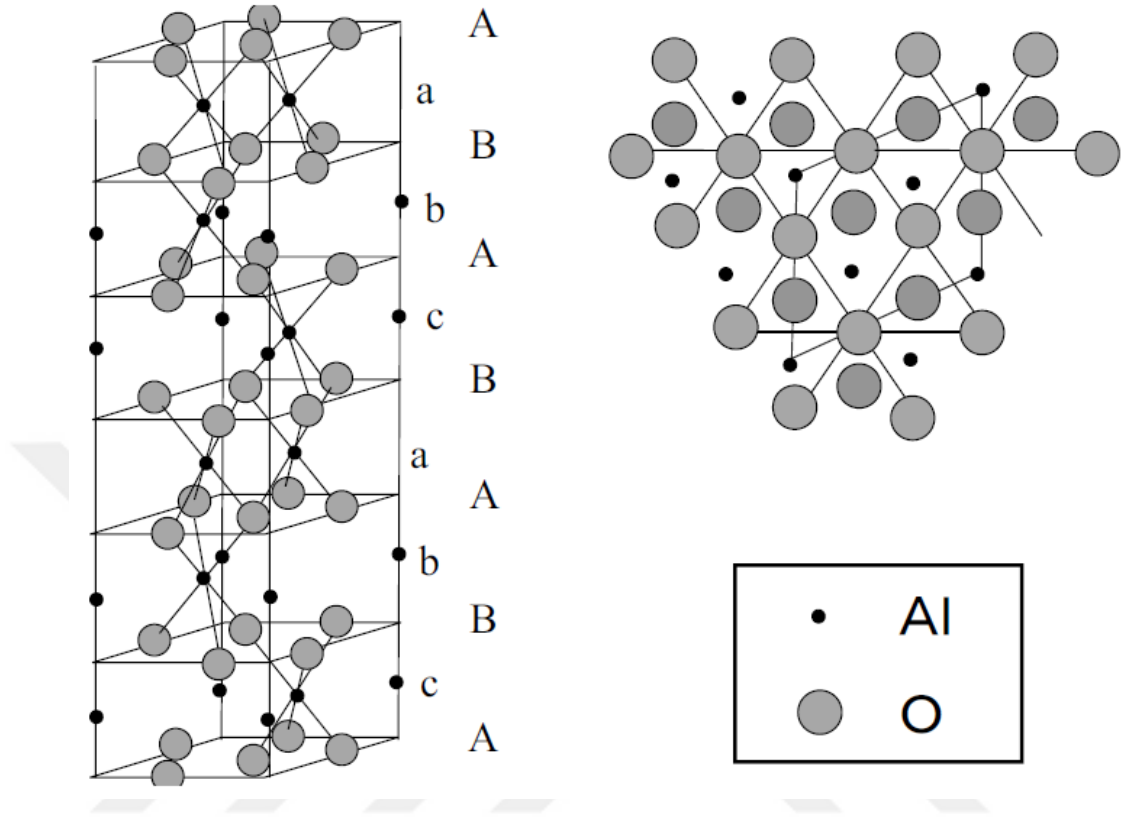
Şekil 1.6. Alümina kristali ve birim hücresi (Uzun, E ve Yarar, Y.Y., 2011).

Şekil 1.7. korundum yapısı olarak adlandırılan α -Al₂O₃'ün kristal yapısı içinde istiflenmiş büyük oksijen anyonlarının sık istiflenmiş düzlemlerini (A ve B düzlemleri) göstermektedir.



Şekil.1.7. α -Al₂O₃' de (a) korundum yapısı, (b) korundum yapısının üstten görünümü, (c) α -Al₂O₃'ün oktahedral yapısı (Kim ve Hsu, 1991).

Şekil 1.8.'de, oksijen ve alüminyum katmanlarının tam istiflenme dizisi, A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c- şeklindedir. Bu dizide bir periyot, yani c-A'dan B-c'ye, α -Al₂O₃'ün hegzagonal birim hücrelerini oluşturur.



Şekil 1.8. α -Al₂O₃'de yapı (Yamaguchi, 1964).

Al₂O₃'ün α fazındaki anizotropik optik özellikleri önemlidir. Çünkü α -Al₂O₃'ün tek kristalli optik olarak tek eksenlidir (Mo ve Ching, 1998). α -Al₂O₃ kristalleri, mikroelektronik uygulamalarda ince filmin büyümesi için en çok kullanılan katkılardan biridir. α -Al₂O₃ tozu yüksek mukavemetli malzemelerde yaygın kullanılır. Elektronik, seramik ve elektrokimyasal sensörlerinde tercih edilir. Yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik, termal, fiziksel ve kimyasal kararlılığı nedeniyle endüstriyel alanda çok geniş uygulamaya sahiptir (Gangwar ve ark., 2014; Gangwar ve ark., 2011).

1.3. Alüminanın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Alümina, ileri seramikler arasında en uygun maliyetli ve en çok kullanılan yapısal mühendislik malzemesidir. Saf alümina beyaz renklidir. Fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarlarda dahi olsa içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Çinaz,

2012). Alüminanın ergime sıcaklığı 2050°C'dir. Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerdendir. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmez. 1700-1800°C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç göstermektedir. Alümina oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C'ye kadar kullanılabilir (Öztürk, 2007).

Çeşitli yarı kararlı alümina yapılarının yoğunluğu α -alüminanın yoğunluğundan daha düşüktür. Parçacık boyutu, ısıtma hızı, safsızlıklar ve atmosfer gibi faktörler fazların sırasını ve dönüşüm kinetiğini etkilemektedir. 1200°C sıcaklığın üzerinde genellikle sadece alfa fazı bulunmaktadır (Carim ve ark., 1997). Alfa-alüminanın yoğunluğu 25°C'de 3.96 g/cm³'tür (Hart, 1990). Alüminanın fiziksel özellikleri Çizelge 1.4.'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Alüminanın fiziksel özellikleri (Batıbay, 2013)

| Özellik | Değer |
|---------------------------|--|
| Elastik modül | 210 GPa |
| Spesifik modül | 100 GPa/Mgm ⁻³ |
| Ergime sıcaklığı | 2050 ⁰ C |
| Genleşme katsayısı | 8,3010 ⁻⁶ /K |
| Isıl iletkenlik | 25 W/mK (100 ⁰ C) |
| Spesifik elektrik direnci | 10 ⁸ ohm.cm (1000 ⁰ C) |
| Elektriksel direnç | 10 ¹⁸ ohm. cm |

Al₂O₃ fizyolojik ortamda, nispeten sert, şeffaf, kimyasal olarak inert ve yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Bir elektrik yalıtkanının sahip olması gereken mükemmel aşınma direncine, çok düşük sürtünme katsayısına, yüksek yüzey alanına, kompresif mukavemet, korozyon direnci, elastik modül ve gerilme özelliklerine sahiptir (Gangwar ve ark., 2011; Thd ve arkd., 2005; Borrero ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2006; Suchanek ve Garcés, 2010).

Bu üstün özelliklerinin yanında düşük kırılma tokluğu, düşük çekme ve eğme mukavemeti ile düşük ısıl şok direnci gibi dezavantajları bulunması, bu malzemelerin özellikle yapısal seramik malzeme olarak kullanılmasında kısıtlanmaya sebep olmaktadır (Heimann, 2010). Çizelge 1.5.'de alüminanın mekanik özellikleri diğer bazı ileri seramikler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Meyers ve Chawla, 2009).

Çizelge 1.5. Diğer bazı ileri seramikler ile birlikte alüminanın mekanik özellikleri

| | Alümina (% 99) | Alümina (% 98) | t- Zirkonya | Silisyum Nitrür | Silisyum Karbür |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------------|--------------------|
| Eğilme Mukavemeti (MPa) | 400 | 300 | 800-1200 | 930 | 634 |
| Elastisite Modülü (GPa) | 370 | 340 | - | 320 | 450 |
| Çekme Mukavemeti (MPa) | 180 | 150 | - | 350-415 | 390-450 |
| Basma Mukavemeti (MPa) | 3000 | 2500 | 2000 | 2100-3500 | 1035-1725 |
| KırılmaTokluğu $MPa\sqrt{m}$ | 4 | 4 | 6-8 | 6 | 4.3 |
| Sertlik (HV) | 1800 | 1800 | 1200 | 1800 | 2300 |

1.3.1. Alüminanın mekanik özellikleri

1.3.1.1. Elastiklik

Alümina tipik gevrek katıların deformasyon davranışını sergilemektedir. Gerilme uygulandığında elastik deformasyon ani olarak meydana gelir ve gerilme kaldırıldığında tamamen tersinirdir. Alümina çubuğa çekme testi uygulandığında, gerilme lineer bir davranış sergilemektedir. Böylece gerilme gerilme eğrisinin eğimi elastik modülünü verir. Saf ve yoğun çok kristalli alümina için çeşitli modül ve Poisson oranı değerleri Çizelge 1.6. ve Çizelge 1.7.' de verilmiştir (Gieske and Barsch, 1967; Gitzen, 1970). Alümina yüksek enerjili alüminyum-oksijen bağlarına sahiptir. Bu nedenle elastik modülü diğer ileri seramik malzemelerinden önemli ölçüde yüksektir. Sıcaklık artmasıyla elastik modülünde azalma meydana gelmektedir. Çünkü sıcaklık arttığı zaman atomların yer değiştirmesinde artma meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak bağ dayanımı azalır (Doremus, 2008).

Çizelge 1.6. Çok kristalli alüminanın oda sıcaklığındaki elastik özellikleri

| Özellik | Değer (GPa) |
|---------------|-------------|
| Young Modülü | 403 |
| Kayma Modülü | 163 |
| Hacim Modülü | 254 |
| Poisson Oranı | 0.23 |

Çizelge 1.7. Çok kristalli alümina için elastik modülünün sıcaklığa bağlılığı.

| Sıcaklık (°C) | Young Modülü (GPa) |
|---------------|--------------------|
| 25 | 403 |
| 500 | 389 |
| 1000 | 373 |
| 1200 | 364 |

1.3.1.2. Mukavemet

Alüminanın mekanik mukavemeti yüzeydeki kusurlara (çatlaklar) bağlıdır. Yüzey kusurları aşınmadan dolayı oluşmaktadır. Böylece daha yüksek aşınma direncine sahip gevrek malzemenin daha büyük bir mukavemete sahip olduğu söylenebilir (Doremus, 2008). Alüminanın tek kristalinin (safir) mukavemet değeri 25°C’de 300-700 MPa olarak verilmektedir. Çok kristalli alüminaya ait eğme mukavemet değerleri farklı sıcaklıklarda parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir ve Çizelge 1.8.’de gösterilmiştir (Gitzen, 1970).

Çizelge 1.8. Alümina için eğme mukavemet değerleri (MPa).

| | 1-2 μ | 10-15 μ | 40-50 μ |
|---------|-----------|-------------|-------------|
| 25 °C | 460 | 330 | 240 |
| 400 °C | 360 | 260 | 230 |
| 1000 °C | 340 | 260 | 210 |
| 1350 °C | 260 | 110 | 97 |

Çok kristalli alüminanın mukavemeti parçacık boyutuna ve gözenekliliğine bağlıdır. Ayrıca mukavemet Çizelge 1.9.'de gösterildiği gibi alümina gözeneklilik arttığında azalmaktadır (Gitzen, 1970).

Çizelge 1.9. 25°C deki çok kristalli alüminanın eğme mukavemeti üzerine gözenek etkisi.

| Porozite (%) | Mukavemet(MPa) |
|---------------------|-----------------------|
| 0 | 269 |
| 10 | 172 |
| 20 | 110 |
| 30 | 76 |
| 40 | 55 |
| 50 | 47 |

1.3.1.3. Sertlik

Alümina en sert olan oksitlerden biridir. Mohs skalasına göre (1'den 10'a kadar) alümina 9, elmas ise 10 değerini almaktadır. Çizelge 1.10.'da bazı sert seramiklerle sertlik değerleri karşılaştırmalı gösterilmiştir (Gitzen, 1970; Thibault ve Nyquist, 1947).

Çizelge 1.10. 25°C'de bazı seramikler için Knoop Sertlik değerleri

| Malzeme | Sertlik (kg/mm²) |
|--|------------------------------------|
| Elmas | 8500 |
| Alümina | 3000 |
| Bor Karbür | 2760 |
| Topaz (Al ₂ Si ₆ F ₁₀ O ₂₅) | 1340 |
| Kuartz (SiO ₂) | 820 |

Sertlik, erime sıcaklığı, sinterleme kabiliyeti, elektriksel ve fiziksel özellikler parçacık boyutuna bağlıdır (Schiotz ve ark., 1998; Buuren ve ark., 1998; Goldstein ve ark., 1992). Alümina için yaklaşık Knoop sertlik değerleri, sıcaklığa bağlı olarak Çizelge 1.11.'de verilmiştir (Kingery ve ark., 1976). Alüminanın sertliği sıcaklık arttığı zaman mukavemetten daha fazla azalmaktadır (Gitzen, 1970).

Çizelge 1.11.Sıcaklığa bağlı olarak alüminanın Knoop Sertliği.

| T (°C) | Sertlik (kg/mm ²) |
|--------|-------------------------------|
| 127 | 1950 |
| 327 | 1510 |
| 527 | 1120 |
| 727 | 680 |
| 927 | 430 |
| 1127 | 260 |
| 1327 | 160 |

1.3.1.4. Sürünme

Sürünme, zamanın bir fonksiyonu olarak malzemenin yüksek sıcaklıktaki deformasyonudur. Sürünme hızı sıcaklıkla artar ve çoğunlukla uygulanan gerilmeyle orantılıdır. Sürünme hızını mikroyapı (parçacık boyutu ve gözeneklilik) etkilemektedir. Ayrıca kafes kusurları, stokiometri (kimyasal reaksiyonlardaki giren maddelerle, ürünler arasındaki kütle ilişkileri) ve çevre sürünme hızını etkilemektedir. Müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) gibi diğer bazı yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslandığında, alüminanın daha yüksek bir sürünme hızı söz konusudur ve bu da yüksek sıcaklık uygulamalarında ($1500^\circ C$ 'nin üzerinde) kullanımlarını kısıtlamaktadır (Kafkaslıoğlu, 2015).

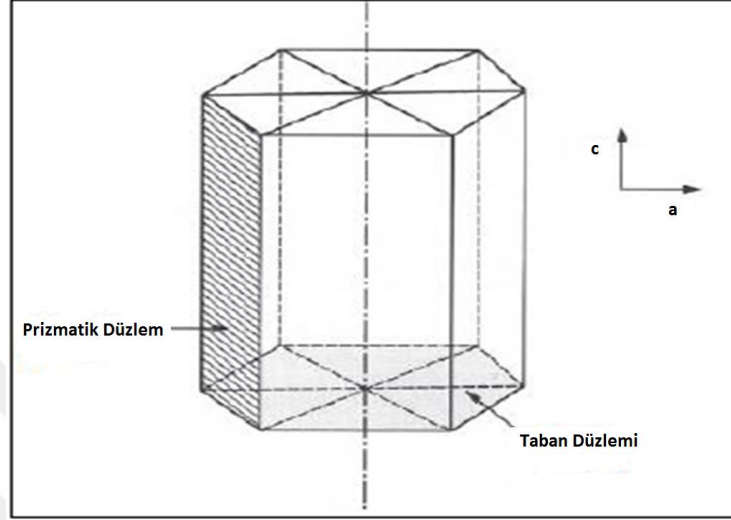
1.3.1.5. Kırılma tokluğu

Metal malzemelerin kırılma tokluğu (K_{IC}) seramik malzemelerin 50 katıdır. Alüminanın K_{IC} değeri tek kristal olup olmamasına, tek kristalde ölçüm alınan yüzeyin atomsal düzlemine ve parçacık büyüklüğüne göre değişmektedir. Alüminanın tek kristalli ya da çok kristalli olması durumuna göre kırılma tokluğu değerleri Çizelge 1.12.'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi çok kristalli alüminanın, tek kristalli alüminaya göre kırılma tokluğu değerleri daha yüksektir (Masson, 2009).

Çizelge 1.12. Alüminanın kırılma tokluğu K_{IC} değerleri.

| Malzeme | $K_{IC}(MPa\sqrt{m})$ |
|--------------------------|-----------------------|
| Al_2O_3 -Tek Kristalli | 2,4-4,5 |
| Al_2O_3 -Çok Kristalli | 3,8-5,1 |

Alüminada, 1000°C civarı sıcaklıklarda Şekil 1.9.'da gösterilen iki kayma düzleminde kayma meydana gelebilir. Düşük sıcaklıklarda ince taneli mikro yapı genellikle arzu edilir. Çünkü düşük sıcaklıklarda mukavemet, azalan tane boyutu ile artmaktadır (Chawla, 1993).



Şekil 1.9. Hekzagonal yapıda, taban ve prizmatik kayma düzlemlerinin gösterimi.

1.4. Alümina Uygulamaları

Dünya çapında üretilen alüminanın % 90' nından fazlası alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Bunun nedeni, boksitin alüminyuma dönüştürülmeden önce alüminaya dönüştürülmesi gerekliliğidir. Ancak bu rakam, malzemenin kendi başına bir endüstriyel malzeme olarak kullanılmasını engellememektedir. Dünya çapında malzeme uygulamalarında 4 milyon tondan fazla alüminanın kullanıldığı tahmin edilmektedir (alüminyum üretimi için kullanılan alümina hariç) (Davis, 2010).

Morfoloji, saflık, yüzey asiditesi ve hidrotermal kararlılık, gözenek yapısı ve diğer özellikler alümina uygulamasını çeşitlendirir. Araştırmalar da bu konular üzerinde yoğunlaşmaktadır (Tang ve ark., 2011). Parçacık karakteristiğinin önemli parametrelerinden biri olan morfoloji, ürünlerin özellikleri ve uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Xi ve ark., 2016; Meijere ve Meyer, 2000; Kolosnjaj ve ark., 2007; Ahmadi ve ark., 1996). Alümina; çubuk (Kim ve ark., 2008), lifli yapı (Glemza,1995), pul (Seri ve Kamazawa, 2012) ve küre (Kim ve ark., 2015) gibi çeşitli şekillere sahiptir.

Farklı şekillerde alüminanın farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve uygulamaları vardır. Örneğin lifli alümina, epoksi reçinenin çekme mukavemetini ve rijitliğini arttırmak için katkı maddesi olarak kullanılan çok güçlü antisintering özelliğine sahiptir (Zhu ve ark., 2002). Pul benzeri alümina genellikle seramikler üzerine eklenen bir aşırı kristali olarak kullanılır ve seramiklerin tokluğunu önemli ölçüde artırır (Yu ve Lia, 2011).

Alüminanın içerdiği soda oranına göre kullanım alanlarına Çizelge 1.13.'te örnekler verilmektedir. Alümina uygulamalarından bazıları kısaca aşağıda açıklanmıştır:

Çizelge 1.13. Soda içeriğine göre alümina kullanım alanları (Shirai ve ark., 2009)

| Normal Soda > % 0.25 | Orta seviyede soda % 0.15-0.25 | Düşük Soda % 0.03-0.1 | Yüksek saflık Termal reaktif |
|------------------------------------|---|----------------------------------|--|
| Beyaz eşya | Elektrik porselen | Buji | Elektronik seramikler |
| Seramik fayanslar | Beyaz eşya porseleni | Elektronik seramik bileşeni | Yüksek yoğunluklu, yüksek dayanımlı parçalar |
| Sıhhi tesisat | Öğütücü | Entegre devre (IC) bileşeni | Biyo seramikler |
| Refraktor | Fayans kaplama | Laboratuvar kaplamaları | Kesme bileşenleri |
| Fused alümina | % 85-95 alümina içeriği | Aşınma direnci bileşeni | İnce IC aparatları |
| Camlar | | Zirkonyum katkılı alümina | Armürler |
| Seramik fiberler | | | |

1.4.1. Seramikler

Alüminanın en önemli ve geniş kullanım alanı seramik alanındadır (Bartsch ve ark., 2004).

1.4.1.1. Yalıtım malzemesi olarak kullanımı

Yüksek elektrik direncine sahip olması nedeniyle elektriksel yalıtıcı malzemelerde tercih edilmektedir (Heimann, 2010). Çok yüksek frekanslardaki (UHF) uygulamalar için genellikle 1600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek saflıkta yoğun alümina kullanılır. Örneğin, televizyon veya uydu verici tüpleri, ısıtma için mikrodalga jeneratörleri veya güçlü lazerler bu uygulamalardandır (Davis, 2010).

1.4.1.2. Elektronik uygulamaları

Alümina orta derecede ısı iletkenliği, düşük dielektrik geçirgenliği ve düşük dielektrik kaybı özellikleri nedeniyle entegre devreler için elektronik alt tabakalar içeren çok sayıda uygulamada kullanılır (Heimann, 2010). Alümina elektronik endüstrisinde; ara bağlantılar, rezistanslar ve kapasitörler gibi pasif bileşenler için yaygın kullanılmaktadır. Hibrit devreler için malzeme (cep telefonlarında sıkça kullanılan kristal entegre türüdür İyapısı diyot, kondansatör veya bobinlerin birbirlerine karşıt veya düz şekilde bağlanmış halidir. İstenilen enerjiyi doğru yere sürmek veya kesmek için kullanılır), çok katmanlı ara bağlantı devreleri, tip II kondansatörler için malzemeler ve yüksek frekanslı rezonatörler gibi uygulamalarda özel olarak kullanılmaktadır (Davis, 2010).

1.4.1.3. Mekanik seramikler

Üstün mekanik özellikleri nedeniyle alümina, aşındırıcı ve kesme takımları gibi uygulamalar için yedek malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbür aletler üzerinde Al_2O_3 kaplaması, kaplamasız aletlerin 2,5 katı hız kapasitesine ulaşmaktadır (Ganizadeh ve ark., 2014). Alümina bazlı seramikler, ekstrüzyon ve zımparalama ağızları yapmak için ve aşınmaya karşı dayanıklılık özelliklerinin kritik olduğu makinelerin (özellikle madencilik endüstrisinde) parçalarında kullanılır. Ayrıca, buz pateni bıçakları ve piston motorlarında aşınmaya dayanıklı contalar gibi bazı sürtünme parçaları yapmak için de kullanılmaktadır (Davis, 2010).

1.4.1.4. Askeri kullanımlar

Alümina seramikleri darbeye dayanıklılığı nedeniyle tanklarda ve helikopterlerde, zırh kaplamasında, kurşun geçirmez ceketlerde yaygın kullanılmaktadır (Davis, 2010).

1.4.1.5. Biyomedikal uygulamalar

Yüksek biyouyumluluğu nedeniyle biyomalzeme olarak eklem, diş protezlerinde ve implantlarda tercih edilmektedir (Öztürk, 2007; Heimann, 2010; Septawendar ve ark., 2011; Jun-Cheng ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2006). Gözenekli alümina kemik ara parçası olarak ve diş implantları için kullanılır. Al_2O_3 , kalça eklemi veya diz eklemi gibi ortopedik eklemler yapımında etkin şekilde kullanılmaktadır (Sourav ve ark., 2013). Ayrıca koklear implantlar (duyma engelliler için işitme cihazları) için de kullanılmaktadır.

Alümina genel medikal aletler alanında; tıbbi tüpler ve diğer bilimsel tıbbi ürünler üretmek için yaygın kullanılmaktadır (Davis, 2010). Gözenekli alüminanın ibuprofen gibi ilaçlarda etkin madde taşıyıcı olarak kullanımları da mevcuttur (Xu ve ark., 2012).

1.4.1.6. Kimyasal seramiklerde kullanımı

Alümina bazlı seramik filtreler kimyasal olarak inerttir ve ince gözenekli olarak üretilir. Çok çeşitli kimyasal saldırılara karşı dirençlerinden dolayı, malzeme aynı zamanda kimyasal ürünlerin depolanması ve agresif ürünlerin taşınmasında kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2007). Ayrıca statik yüksek basınç ve dinamik şok dalgası deneylerinde basınç kalibre edici ve pencere malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Lin ve ark., 2004).

1.4.1.7. Emaye

Emaye, izolatörlerin yüzeyine kaplanan fayans gibi seramik malzemelere verilen kaplamanın adıdır. Alümina, opaklık ve korozyona karşı dayanıklılık özelliği ile hem emaye kaplama malzemesi içinde hem de yüzey parlatmasında yaygın kullanılmaktadır (Sun ve ark., 2008)

1.4.2. Refrakter kullanımları

Refrakterlerin yüksek sıcaklıklarda sıkıştırma, erozyon, sürünme, termal şok, kimyasal saldırı, camsı çözünme ve ısı kaybına direnmesi gerekir. Bu gereksinimler, refrakterlerde bir bileşen olarak daha büyük miktarlarda alümina kullanımını gerektirmiştir. Bunun sonucu olarak, tüm alümina üretiminin dörtte biri (alüminyum üretiminde kullanılan daha az) refrakter üretimi için kullanılmaktadır (Davis, 2010; Yang ve ark., 2012)

1.4.3. Kimya endüstrisi

Alümina mekanik, elektriksel, termal ve optik özellikleri nedeniyle endüstriyel kimyada kullanılan en önemli inorganik maddelerden biridir (Chandradass ve ark., 2008). Alümina; boya, kağıt ve plastiklerin katalitik özelliklerini engellemek için önemli bir pigment olan titanyum oksitin kaplanması için kullanılır. Su arıtma ve kağıt üretimi için de kullanılmaktadır (Davis, 2010).

1.4.4. Katalizörler, dolgular ve cam endüstrisi

Hidratlı veya kalsine edilmiş alümina; kaynak (kaynak akısı olarak), fren balataları ve yangın geciktirici gibi çeşitli uygulama alanlarında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Alümina ve silika, camın ana bileşenleridir. Bayer yönteminde üretilen alümina çok az kirlilik içerir ve özel cam üretiminde kullanılır (Davis, 2010).

Alümina gözenek boyutuna göre mikro gözenekli alümina, mezo-gözenekli alümina ve makro gözenekli alümina gibi farklı kategorilere ayrılmıştır. Mezo-gözenekli alüminanın gözenek boyutu 2 ila 50 nm arasındadır. Karşılıklı olarak birbirine bağlı veya izole edilmiş bir ağ yapısına sahip katı gözenekli bir malzemedir. (Kim ve ark., 2004). Alüminanın ayarlanabilir gözenek yapısı, nispeten büyük iç ve dış yüzey alanı ve gözenek hacmi oluşumuna neden olur. Bu nedenle katalizörün aktivitesi, seçiciliği ve ömrüyle yakından ilişkili olan katalizör desteği (Kim ve ark., 2004) ve adsorban uygulamaları mevcuttur (Thomas ve ark., 1995; Zhang ve ark., 2007; Ona ve ark., 2011; Lietti ve ark., 2001).

2.ALÜMİNA SENTEZ YÖNTEMLERİ

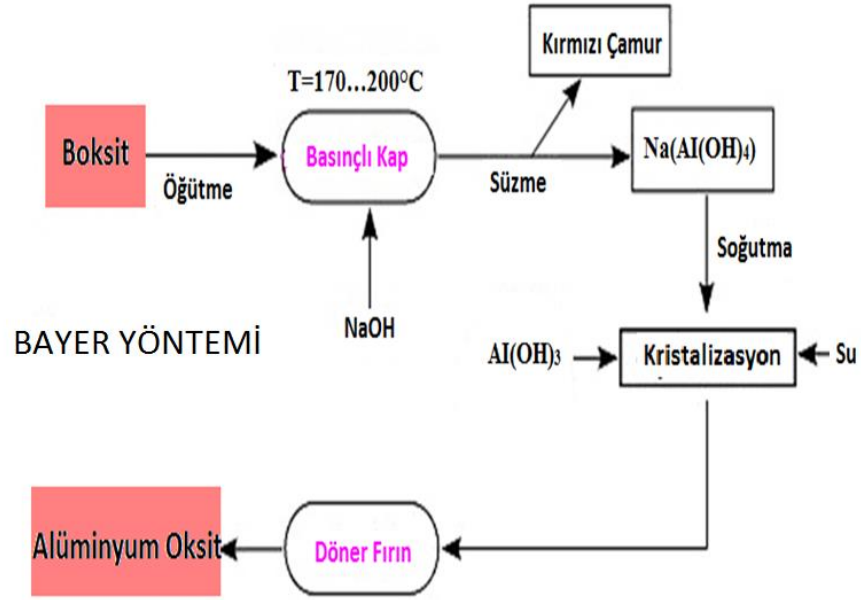
α -Alümina sentezinde mekanik öğütme (Lu ve ark., 2008; Forrester ve ark., 2008), buhar fazı reaksiyonu (Mırjalili ve ark., 2010; Panda ve ark., 2006), çöktürme (Laficcer ve ark., 2017), sol-gel (Mırjalili ve ark., 2010), hidrotermal sentez (Bell ve ark., 2017) ve yakma metodu (Bhaduri ve ark., 1996) gibi çeşitli yöntemler bilinmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemlerin çoğunda 1200°C' nin üzerinde sıcaklıklarda nihai kristal alümina fazının üretilmesi için kalsinasyon işlemi gereklidir (Wang ve Suryanarayana, 2005).

2.1. Geleneksel Sentez

Seramik tozların geleneksel sentezi, oksit ve/veya karbonat öncüleri arasındaki reaksiyonu içerir. Bu yöntemin en yaygını Bayer yöntemidir. Bayer yönteminde, boksit hidroksimal sodyum hidroksit içinde çözülür ve sodyum alüminat çözeltisi oluşturulur. Bir araya getirilmiş gibsit ($Al(OH)_3$) çözeltisinin çekirdeklenmesiyle üretilir. Bu sentez yöntemi ile yaklaşık 1600°C'de kalsinasyon sonucu α -alümina elde edilir (Segal, 1997).

2.1.1. Bayer yöntemi

İlk ticari alümina üretimi 1888 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Genel kullanım amaçlı alümina Bayer yöntemi yardımıyla boksitten başlanarak üretilen alüminyum hidroksit yapısından elde edilir (Shirai ve ark., 2009). Bayer yönteminde ezilmiş boksit, kostik çözeltisi ile muamele edilir. Çözünme reaksiyonu genel olarak basınç altında 170-200°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çözünür formdaki sodyum alüminat, çöktürme ve filtrasyon ile safsızlıklardan arındırılır. Çözelti soğutularak alüminyum hidroksit aşısı yardımıyla çöktürülür. Hidroksitin çökeltilmesinden sonra Al_2O_3 tozları geçiş sıcaklıklarında ısıtılarak elde edilir. Bayer yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.9.'da verilmiştir.



Şekil 1.9. Bayer yönteminin şematik gösterimi (Anonim,2017 c).

Bayer yönteminin son ürünü olan kalsine alümina, büyüklüğü tipik olarak 0.5 ila 30 μm arasında değişen alfa alümina kristalit aglomeraları formunda üretilir (Davis, 2010).

Bayer yöntemi ile elde edilen ürünler; alüminyum hidrat, aktif alümina, levha alümina ve erimiş alüminadır. Boksitten elde edilen alüminanın (Al_2O_3) %93'ü alüminyum metali üretiminde, geri kalanı ise aşındırıcı, refrakter ve kimyasal madde sanayilerinde kullanılmaktadır (Shirai ve ark., 2009).

2.2. Kimyasal Sentez

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 çözeltide iyonlar halinde bulunan parçacıkların daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere bir araya gelmesidir. Büyüyen parçacıkların çözelti içerisinde çözünürlüğünün azalması parçacık büyümesini sonlandırır (Vural, 2007). 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 (Lu ve ark., 2007).

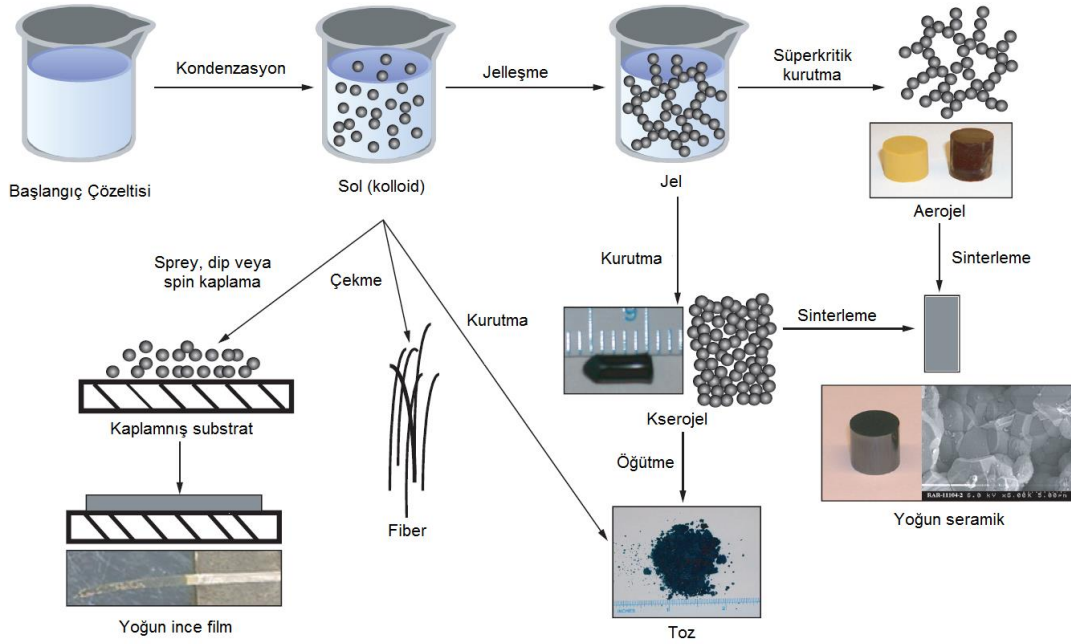
Kimyasal yöntemlerde genellikle bir ürünü toz halinde imal etmek için doğrudan ve nispeten basit kimyasal reaksiyonlar kullanırlar. Kimyasal tekniklerin çoğunda, üretilen tozlar genellikle “öncü” formdadır. Bu da son bileşime kimyasal olarak yakın oldukları anlamına gelir. Ancak su ve diğer uçucu maddelerin uzaklaştırılması için ısıtılması gerekir. Son parçacıkların boyutu, öncü toz içindeki parçacıkların boyutuna bağlıdır. Fakat bu parçacıklar yüksek sıcaklıktan dolayı kalsinasyon işlemi sırasında genellikle büyüyecek hatta birbirlerine bağlanacaktır. Bu nedenle, bu sıcaklığın düşürülmesi, daha ince tozların kimyasal tekniklerle hazırlanmasında hayati bir ilk adımdır (Ghanizadeh, 2013).

2.2.1. Sol-jel sentezi

Sol-jel ifadesi son zamanlarda tüm ıslak kimyasal sentez yöntemleri için kullanılmıştır. Ancak sadece iki sol-jel tekniği vardır. Kolloidal sol-jel işleme, birkaç aşamaya bölünebilen ilk tekniktir. Başlangıç malzemesi (örneğin, bir metal tuzu) başlangıçta, bir kolloidal dispersiyon (sol) oluşturan, kimyasal bir işlemde seyreltik asit veya H₂O eklenmesi üzerine dağılabilir bir okside dönüştürülür. Solüsyondan H₂O ve / veya anyonları çıkararak küreler, lifler, parçalar veya kaplamalar formunda sert bir jel üretilir. Jelin havada kalsinasyonu, tuzların ayrıştırılmasından sonra bir oksit ürüne dönüşür.

İkinci sol-jel tekniği, metal-organik bileşiklerin, özellikle de R'nin bir alkil grubu olduğu M(OR)_z metal alkoksitlerinin hidrolizi içerir. Seramik oksitleri hazırlamak için, metal alkoksit alkol ile karıştırılır ve hidroliz kontrollü koşullar altında gerçekleştirilir ve katı bir monolitik jel (bir aldehit) ile sonuçlanır. Bu jel kurutulur ve bir oksit tozuna kalsine edilir (Segal, 1997).

Malzeme sentezi için kullanılan jel sistemlerinde etkileşimler kovalent yapıdadır ve jel işlemi (jelleşme) geri döndürülemez. Diğer etkileşimlerde hidroliz ve yoğunlaşma söz konusuysa, jelleştirme işlemi tersine çevrilebilir (Dey ve ark., 2012). Sol-jel yöntemi, yüksek saflıkta, farklı morfolojilerde ve homojen ürün elde edilmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir.



Şekil 1.10. Sol-jel yöntemi ve uygulamaları gösterilmektedir (Rath, 2005)

2.2.2. Çöktürme sentezi

Çöktürme yöntemi aslında sonrasında hidrotermal yöntemi de kapsayan bir uygulamadır. Bu yöntemde hidrotermal veya sol-jel sentez koşullarında reaksiyon ortamına α -alümina nano parçacıkları eklenir. Eklenen bu parçacıklara aşı adı verilir. Böylelikle çekirdeklenme ve parçacık büyümesi evreleri bu parçacıklar üzerinden yürütülür (Straßburger, 2009; Krell ve ark., 2009).

Bir çöktürme yönteminde amaç, hidroliz oksitler veya oksalatlar gibi ara çöktürmelerin oluşturulması yoluyla seramik oksitlerin üretilmesidir. Bu amaçla, çökeltme boyunca bileşenlerin en yakın karışımının oluşması ve sonraki kalsinasyon işlemleri sırasında kimyasal homojenliğin muhafaza edilmesi sağlanır (Segal, 1997).

Tuzlardan hidroksitlerin çökeltmesi, tuzların suda çözünür olduğu gerçeğine dayanan bir tekniktir. Metal katyonları içeren bir çözeltiden sonra, M^+ doğrudan tuzlardan hazırlanır. Katyon (2-1)'de gösterildiği gibi metal hidroksit $M(OH)_x$ oluşturmak için başka bir çözeltiden bir hidroksit iyonuna katılabilir.



Metal hidroksit $M(OH)_x$, orta ila düşük çözünürlükte ise, ince bir ürün olarak çökeltir. Katyonların ve anyonların birinin veya her ikisinin yoğunluğunun artırılması

doğunluk elde edilmesine yol açabilir. Örneğin, ikinci solüsyondaki OH⁻ iyon yoğunluğunun artırılması yani pH'ın artırılması nihai parçacık büyüklüğünün düşürülmesine yol açar. Parçacık büyüklüğünü kontrol etme olasılığı kimyasal sentez yollarının sunduğu birçok avantajdan biridir (Mayo, 1998).

2.2.3. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal sentez, kısmen olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri çözmek ve yeniden kristallendirmek için, yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu çözücüler ve mineralleştiricilerin kullanılmasıdır. Böylesi kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici etken materyalin yüksek çözünürlük bölgesinden, düşük çözünürlük bölgesine geçmesine yardım eden sıcaklık eğilimidir (Baykal, 1999).

Mikrogözenekli maddelerin sentezi ve kristal yapımında, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal sentezin çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır. Tek kristal bileşikler sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir yöntemdir. Hidrotermal yöntemle kromat, fosfat, borat ve borfosfat gibi birçok tek kristal bileşikler sentezlenmiştir (Byrappa, 1991).

Hidrotermal sentez tek adımlı, düşük enerji tüketimi ve zaman tasarrufu sağlayan bir yöntemdir. Daha önce bahsedilen yöntemlere göre düşük sıcaklık ve çevre dostu olmasıyla alternatif bir yöntemdir (Byrappa ve Yoshimura, 2001). Bu yöntemin diğer avantajları parçacık morfolojisinin mükemmel kontrolü, yüksek kimyasal ve faz saflığı, düşük agregasyon seviyeleridir.

Hidrotermal sentez, sıvı ile buhar arasındaki farkların kaybolduğu süperkritik durum olarak adlandırılan kritik noktanın altındaki sıcaklıklar ve basınçlar altında gerçekleştirilir. Örneğin, suda kritik durum yaklaşık 374°C ve 218 atm'de gerçekleşir. Bu sıcaklığın ve basınçlı suyun üstündeki suya süperkritik su denir. Süperkritik sudaki sentez, çeşitli metal oksitler üretmek için avantajlıdır. Çünkü tepkime hızı, hidrotermal koşullar altında 10³ kattan daha fazla artırıldığı gibi, aynı zamanda, yüksek kristallik derecesine sahip ürünler elde edilir (Ganizadeh, 2013).

Aşırı kritik bir durumda; kristalleşme esnasındaki çekirdeklenme hızlıdır, hidrolitik hız yüksektir, metal oksitlerin çözünmesi düşüktür ve ürünlerin morfolojisi uniformdur. Böylece, hidrotermal olarak oluşturulan metal oksit yapıları, bileşimde homojen olup, kristalin saflığını, boyutunu ve şeklini kontrol etmek kolaydır (Chowdhury ve ark., 2010).

3.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Alümina tozlarının hazırlanması konusunda literatürde mevcut çalışmalar genellikle Bayer yöntemi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu yöntem dışında gerek maliyetin düşürülmesi gerekse parçacık boyutunun kontrol edilebilmesi için farklı yöntemler denenmiştir.

Küçük boyutlu, gözenekli Al_2O_3 sentezinde geleneksel olarak katyonik, anyonik veya non-iyonik yapı yönlendirici ajanlar kullanılır (Cejka, 2003; Vaudry ve ark., 1996; Cejka ve ark., 2001; Bagshaw ve ark., 1996; Cabrera ve ark., 1999; Gonzalez-Pena ve ark., 2001).

Ganizadeh ve arkadaşları (Ganizadeh ve ark., 2014) çökeltme ve hidrotermal sentez yöntem ile alüminyum klorür, amonyak çözeltisi ve TEAH (tetraetil amonyum hidroksit)'ten ultra ince α -alumina tozlarının sentezini gerçekleştirdi. Tween-80 ve β -alanin sürfaktan (%10 ağırlıkça) ilaveli ve ilavesiz çözeltiler ile yapılan sentez işlemi sonucu yüzey aktif maddelerin parçacıkların birleşmesini önlediği görülmüştür.

Cunha ve arkadaşları (Cunha ve ark., 2014), verimli, çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir bir prosedür geliştirmek amacıyla α -alümina parçacıklarını sentezlemek için doğal organik maddenin (NOM) kompleksleşme kapasitesinden yararlandı. Sonuç ürün olarak 52 ± 2 nm boyutlarında ürün elde etti.

Isfihani ve arkadaşları (Isfihani ve ark., 2012) mekanik sentez yöntemiyle $AlCl_3$ ve CaO kullanarak 5 saatlik öğütme prosesi sonrasında kalsinasyon işlemiyle alümina tozu elde etti. Bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığının kristal yapısına etkisi de araştırılmıştır.

Kong ve arkadaşları (Kong ve ark., 2012) öncü $AlOOH$ ' a karıştırılmış tween80-sodyum stearat ve $NaCl$ ilave etti. Ortalama 0,4 mikron büyüklüğünde ve küresel bir şekle sahip iyi dağıtılmış Al_2O_3 parçacıkları elde edilmiştir. Sürfaktan ve $NaCl$ konsantrasyonunun etkileri, parçacıkların morfolojisi üzerinde çalışılmış ve dağılmış küresel alüminyum hidroksit parçacıklarının oluşum mekanizması ortaya konmuştur. Tween80 ve sodyum stearat konsantrasyonunun, öncü $AlOOH$ ' in morfolojisi ve parçacık büyüklüğü üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu göstermiştir. $NaCl$ 'nin yüksek sıcaklıkta parçacıkların aglomerasyonunu etkili bir şekilde önlediği görülmüştür. Daha az aglomerasyona sahip küresel α - Al_2O_3 parçacıkları $1000^\circ C$ 'de elde edilmiştir. Karma sürfaktanların ve $NaCl$ ' nin, küresel şekilli nano Al_2O_3 parçacıkları yapmak için potansiyel bir yöntem olduğu ve bu teknolojinin diğer küresel oksit tozlarının hazırlanmasında kullanılabileceğini doğrulamıştır.

Shirai ve arkadaşlarının (Shirai ve ark., 2009) araştırmalarında α - Al_2O_3 tozlarında kristal yapı özelliklerin genel görünümü, yüksek saflıkta α - Al_2O_3 üretim yöntemleri ve

yüzey özellikleri tanıtılmıştır. Malzemelerin yüzey kimyasal özellikleri, birçok teknolojik süreç ve uygulamada önemli bir rol oynamaktadır. Tozların yüzey koşullarındaki farklılıklar, zeta potansiyeli, toz aglomerasyonu ve sinterleme davranışı gibi fiziksel özelliklerini etkileyebilir sonucuna varılmıştır.

Du ve arkadaşları (Du ve ard., 2014) tarafından yapılan bir başka çalışmada izole ortamda çöktürme reaksiyonu olarak tanımlanan yeni bir yöntem denendi. Bu çalışmada reaksiyon ortamına PEG-2000 eklenerek parçacık büyümesi engellendi ve böylece 11-18 nm boyutunda homojen dağılımlı parçacıklar sentezlendi.

Thiruchitrabalam ve arkadaşları (Thiruchitrabalam ve ark., 2004) oluşturdukları alkoksi yapısını daha sonra asidik ortamda jelleşmeye bıraktı. Sonra oda sıcaklığında kuruttu. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu sentezde birden fazla fazın olduğu ve reaksiyon ortamından kaynaklı safsızlıkların bulunduğu görüldü.

Shojaie-Bahaabad (Shojaie-Bahaabad, 2008) tarafından yapılan çalışmada maliyetinin düşük olacağı ifade edilerek yine sol-jel yöntemi tercih edildi. Ancak bu çalışmada kristal yapı oluşumunun sağlanabilmesi için 1200°C sıcaklığa kadar çıkılarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

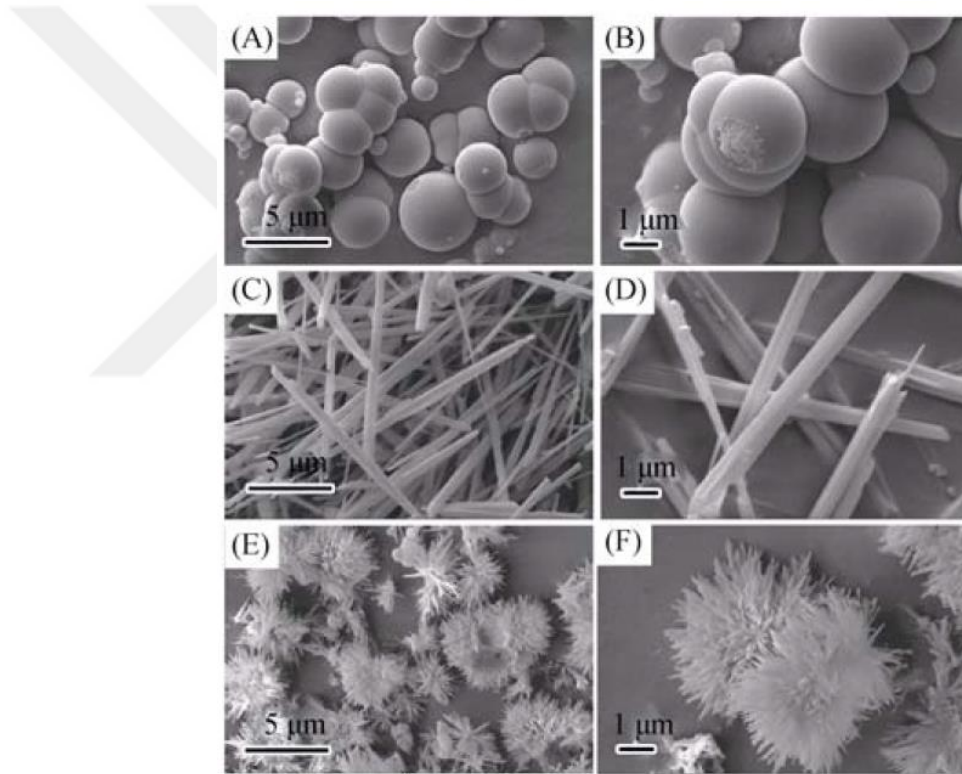
Mirjalili ve arkadaşları (Mirjalili ve ark., 2011) α -alumina sentezlenmesinde sol-gel yöntemini uyguladı. Alüminyum izopropoksit ve 0.5 M alüminyum nitrat hidrat çözeltisi başlangıç malzemeleri ile SDS ve Sodyum bis-2-etilheksil sülfosüksinat (Na(AOT)) yüzey aktif maddeler olarak kullanmıştır. Yüzey aktif madde ilavesinin üretilen parçacıkların yalnızca partikül büyüklüğünü ve şeklini değil, aynı zamanda kümelenme derecesini de etkilediğini gösterilmiştir.

Alüminanın faza bağlı özellikleri Gangwar ve arkadaşları (Gangwar ve ark., 2015) tarafından yapılan çalışmada ayrıntılı incelendi. Çeşitli kimyasal sentez yollarından aşağıdan yukarıya yaklaşımlar sistematik olarak incelendi. Ayrıca yüzey morfolojileri ve ayrıntılı mikroyapı özellikleri, faza bağımlı termal ve optik özellikleri incelendi. Bu çalışmada Al_2O_3 yapılarının, teknoloji için çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları için son derece önemli olduğu vurgulanmıştır. Özellikle, bu yapıların nanoakışkanları, mükemmel termal iletkenlik artışı göstermektedir.

Xie ve arkadaşlarının (Xie ve ark., 2016) çalışmasında konsantrasyon, sıcaklık, pH, katkı maddeleri, reaksiyon sistemi ve kalsinasyon yöntemleri gibi çeşitli faktörlerin, hazırlanması sırasında alümina morfolojisi üzerindeki etkilerine odaklanılmıştır. Sol-jel metodu, hidrotermal metot, şablon metodu, çöktürme metodu, emülsiyon metodu veya mikroemülsiyon metodu ve elektroliz metodu gibi alumina sentezi için bazı yaygın sıvı faz

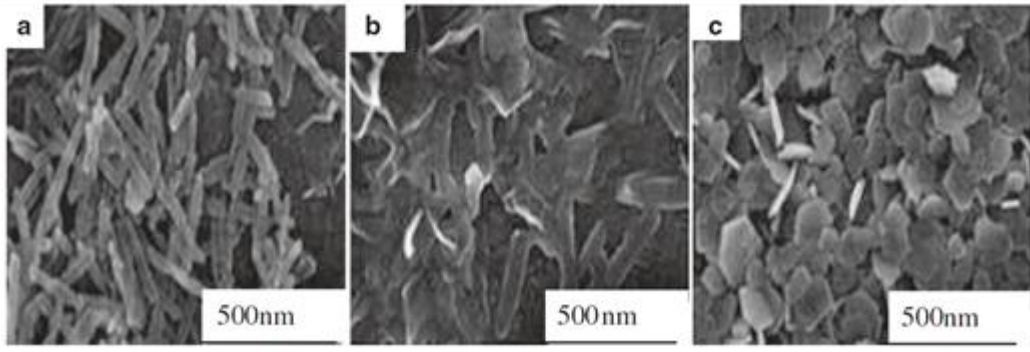
yöntemleri vardır. Farklı sentez yöntemlerini kullanarak ve reaksiyon koşullarını optimize ederek farklı morfolojilere sahip alümina elde edilebilir sonucuna varılmıştır.

Li ve arkadaşları (Li ve ark., 2014) tarafından yapılan bir başka çalışmada; $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (amonyum alüminyum sülfat dodekahidrat) başlangıç malzemesi kullanılarak PEG-2000 sürfaktanı yardımıyla 12 saat süren hidrotermal sentez gerçekleştirildi. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin 800°C 'de kalsinasyonu ile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ elde edildi. Bu çalışma, reaksiyon sıcaklığının kristal düzenlenmesini etkileyerek parçacık morfolojisini değiştirdiği gösterilmiştir. Şekil 3.1.'de 800°C 'de 2 saat boyunca kalsine edilmiş hidrotermal yöntemde 90, 120 ve 150°C de elde edilen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün SEM görüntüleri verilmiştir. Parçacık morfolojisinin artan su sıcaklığı ile büyük ölçüde değiştiğini görmüştür.



Şekil 3.1. Farklı sıcaklıklarda hidrotermal sentezle hazırlanmış $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nın SEM görüntüleri (A-B) 90°C , (C-D) 120°C , (E-F) 150°C 'de hazırlanmış parçacıklar (Li ve ark., 2014).

Mikhailov ve arkadaşları (Mikhailov ve ark., 2014) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve amonyak ile hidrotermal yöntemle altıgen pul şeklinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hazırladı. Bu çalışma, çözeltinin pH değerinin morfoloji üzerinde önemli bir etkisiye sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 3.2.'de pH=5, 7 ve 9'daki ürünlerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.2. γ - Al_2O_3 'ün. a) pH=5, b) pH=7, c) pH=9 daki TEM görüntüleri (Mikhailov ve ark., 2014) .

Ray ve arkadaşları (Ray ve ark., 2007) bir dizi mezo-gözenekli alümina oluşturmak için SDS, Lauric asit, Pluronic 64L veya CTAB yüzey aktif maddelerinden oluşan bir grup kimyasal kullanılarak Al-tri-sek-bütoksit veya Al^{3+} başlangıç maddeleriyle, organik çözücü kullanarak 100°C 'ye kadar sulu çözelti hazırladılar. Hazırlanan malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin yüzey alanı, termal stabilite ve gözeneklilik açısından karşılaştırması yapıldı. Sulu çözelti içindeki anyonik sürfaktanlar, termal olarak kararsız malzemeler üretmiştir. Fakat organik çözücüde, orta derecede kararlı bir alümina fazı meydana gelmiştir. Non-iyonik yüzey aktif maddeler, malzeme organik çözücü içinde sentezlendiğinde 500°C 'de kalsinasyon sonucu sürfaktanın uzaklaştırılmasından sonra termal olarak kararlı mezo-gözenekli alümina oluşturmaktadır.

Sun ve arkadaşları (Sun ve ark., 2007) çalışmalarında yönlendirici ajan olarak PEG 2000-6000 kullanarak sol-jel yöntemi ile mezo-gözenekli alümina sentezledi. PEG katı parçacıkları agregasyondan korunmayı sağlayan bir dağıtıcı olarak kullanmıştır. Test sonuçları, artan kalsinasyon sıcaklığı ile gözenek büyüklüğünün arttığını ve bu arada gözenek hacminin 550 ile 1100°C arasındaki kalsinasyon sıcaklıklarında azaldığını göstermektedir.

Mishra ve arkadaşları (Mishra ve ark., 2016) alüminyum sülfattan ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) başlayarak hidrotermal yöntemle mezo-gözenekli alümina sentezledi. Bu çalışmada sürfaktan olarak SDS (sodyum dodesil sülfat) kullanılmıştır. BET yüzey alanı $42 \text{ m}^2/\text{g}$ olan ürünün kirlenmiş sudan ticari boyaların adsorbe edilmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Zhang ve arkadaşları (Zhang ve ark., 2016) yüksek spesifik yüzey alanına sahip mezo-gözenekli γ - Al_2O_3 'yü $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (AACH)' nin kalsinasyonu ile hazırladı. Ürünlerin karakteristiği üzerine pH değeri ve kalsinasyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. 4 saat boyunca 500°C ' de AACH' in kalsine edilmesiyle elde edilen mezo-

gözenekli γ -Al₂O₃'ün 571.32 m²/g yüzey alanı, 0,75 cm³/g gözenek hacmi ve 6.15 nm gözenek boyutuna sahip olduğunu görüldü. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi azalır ve gözenek boyutu artar sonucuna varılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı çoğu aktif ajanın uygulama sıcaklığından daha yüksek olan 900°C'ye yükseldiğinde, 150.67 m²/g spesifik yüzey alanı, 0,51 cm³/g gözenek hacmi ve 9.65 nm gözenek büyüklüğü elde edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (Wang ve ark.,2013) gözenekli γ -Al₂O₃'yü yüzey aktif madde eşliğinde hidrotermal sentez ve ardından kalsinasyon yoluyla hazırladı. Karakterizasyon sonuçları en fazla yüzey alanı 164.27 m²/g sodyum dodesil sülfat (SDS) ilaveli numunelerde görülmüş. Farklı yüzey aktif maddelere bağlı olarak γ -Al₂O₃, nano yaprakların çiçek benzeri agregasyon, bükülmüş nano pullar ve daha ince tüy benzeri parçacıklar gibi çeşitli morfolojiler sergilemiştir.

Mezoporöz alümina üretiminde mezo-gözenekli karbon (Liu ve ark., 2013; Wu ve ark., 2010) gibi bazı sert şablonlar ve supramoleküller (Ying ve ark., 1999) gibi yumuşak şablonlar, noniyonik polimerler örneğin P123 (Niesz ve ark., 2005), iyonik yüzey aktif maddeler örneğin CTAB (Liu ve Yang, 2010) ve SDS (Sicard ve ark., 2001), organik asitler (Tarlani ve Zrabadi, 2013; Kerenkan ve ark., 2016) ve bitki özütü (Rodríguez ve ark., 2013) kullanılan düzenleme ajanları arasındadır. Sentez yöntemi olarak solvotermal, hidrotermal (Tang ve ark., 2005) ve buharlaşma ile indüklenen kendi kendine montaj gibi farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca gözenekli γ -Al₂O₃' ün sentezi için şablon içermeyen sentez nadiren görülmektedir. Şablon yöntemlerinin dezavantajı çevreye zararlı, maliyetli organik şablonların ve çözücülerin kullanılmasıdır (Gan ve ark., 2007; Xu ve ark., 2016).

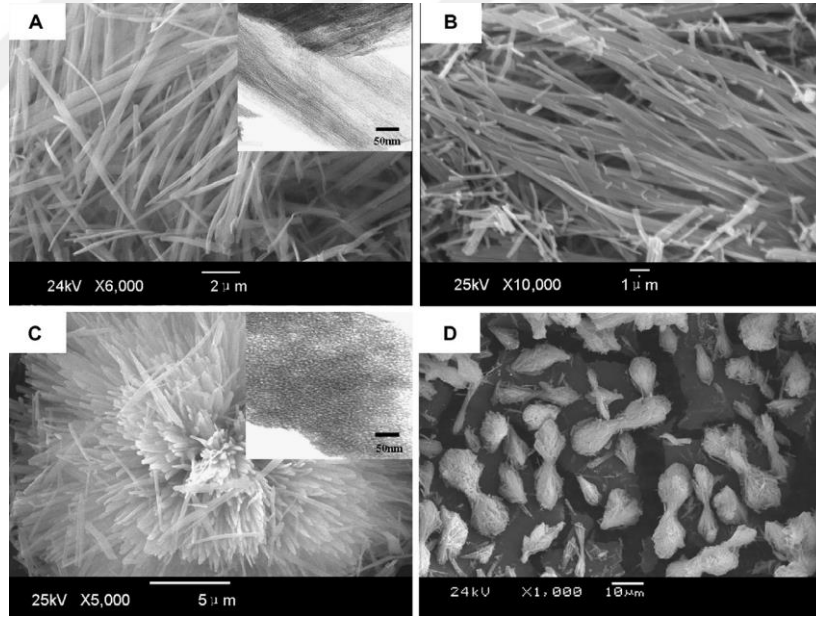
Khazaei ve arkadaşları (Khazaei ve ark., 2016) γ -alümina nanoparçacıklarını hazırlamak için hammadde olarak sodyum alüminat çözeltisi, HCl, NaOH, polivinil alkol (2000-6000) ve polietilen glikol (2000-6000) kullandı. Bu çalışmada yüzey aktif madde tipi ve ilave miktarının γ -alümina' nın yapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PEG ve PVA gibi uygun maliyetli katkıları kullanılarak gerçekleştirilen bu sentezde yüksek yüzey alanına sahip nano boyutlu parçacıklar elde edilmiştir.

Kong ve arkadaşları (Kong ve ark., 2012) ultra ince küresel boehmit (AlOOH) partikülleri hazırlamak için başlangıç maddesi olarak alüminyum sülfat ve alüminyum klorür kullanılmıştır. Çalışmada çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları sodyum stereat moleküllerinin parçacıkların yüzeyine bağlanarak koruma tabakası oluşturduğu ve böylece aglomerasyonu engellediğini göstermiştir. NaCl eklenmesi parçacıkların dispersiyonunu

daha da iyileştirebilir. Ortalama 0.38 mikron boyutundaki küresel AlOOH parçacıkları ve NaCl konsantrasyonu 0.05 M ve 0.1 M olduğunda nanoboyutlu küresel parçacıklar elde edilebilir sonucuna varmıştır.

Kim ve arkadaşları (Kim ve ark., 2010) küresel şekilli olan alümina parçacıklarını, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ' nun sprej pirolizi ile hazırladı. Yüzey alanı ve gözenek yapısının, sürfaktan (setiltrimetilamonyum bromür-CTAB) ve üre konsantrasyonunun değiştirilmesine etkisi araştırıldı. Sprej piroliziyle hazırlanan alümina parçacıklarının yüzey alanı ve gözenek hacmi, CTAB/Al oranından büyük ölçüde etkilenmiştir. Ortalama gözenek büyüklüğünde (3 ± 0.2 nm) anlamlı değişiklik gözlenmiştir. Yüzey alanı ve gözenek düzenliliği açısından, en uygun CTAB/Al oran ve üre konsantrasyonu sırasıyla 0,1 ve 3,0 M olduğu sonucuna varılmıştır.

Liu ve arkadaşları (Liu ve ark., 2007), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{NH}_3/\text{üre}/\text{yüzey}$ aktif madde bileşenlerini kullanılarak morfolojik olarak kontrol edilen mezo-gözenekli alümina sentezini araştırdı. Bu çalışma reaktif bileşimi, sürfaktan türü ve hidrotermal reaksiyon koşullarının elde edilecek parçacıkların yapı ve morfolojisini etkilediğini göstermektedir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. A) $\text{Al}:\text{NH}_3:\text{üre}:\text{SDS}=1:1:3:0.25$ ve B) $\text{Al}:\text{NH}_3:\text{üre}:\text{SDS}:\text{CTAB}=1:1:3:0.25:0.10$ oranlarıyla 48 saat 120°C 'de hidrotermal sentez ile hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri, C) $\text{Al}:\text{üre}:\text{SDS}=1:3:0.25$ ve D) $\text{Al}:\text{üre}:\text{SDS}:\text{CTAB}=1:3:0.25:0.10$ oranıyla 48 saat boyunca 100°C 'de hidrotermal sentez ile hazırlanan örneklerin TEM görüntüleri A ve C'ye eklenmiştir (Liu ve ark., 2007).

4.TEZİN AMACI

Alümina, endüstride çok kullanılan ve kimyasal/mekanik özellikleri dolayısıyla talep gören bir maddedir. Alüminanın çeşitli uygulamaları, bolluğu ve çeşitli morfolojilerde bulunmasının yanı sıra kararlılık, saflık, refrakterlik ve kimyasal direnç özelliklerinden de kaynaklanmaktadır. Bu nedenle sentezi üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir.

Sentez yöntemleri sol-jel, hidrotermal, çöktürme vb. şeklinde olabilir. Bu yöntemlerin hemen hepsinde kendine has sınırlayıcı özellikler bulunmaktadır. Örneğin sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan alkoksitlerin maliyeti yüksektir ve yöntem uzun jelleşme süreçlerine ihtiyaç duyar. Çöktürme yöntemi hem karmaşıktır hem de uzun yıkama ve olgunlaştırma süreçlerine ihtiyaç duymaktadır (Li ve ark., 2006). Bu tezde hidrotermal sentez yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem parçacık morfolojisinin mükemmel kontrolü, yüksek kimyasal ve faz saflığı, düşük agregasyon seviyeleri nedeniyle tercih edilmiştir. Tüm bu avantajlarının yanında hidrotermal senteze artan ilginin diğer nedenleri yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ile düşük enerji sarfiyatıdır (Tek, 2007; Byrappa ve Yoshimura, 2001).

Sümfaktanlar yüzey enerjisini azaltabilen ve parçacıklar arasındaki etkileşimleri etkili bir şekilde engelleyebilen yapı düzenleyici ajanlardır. Anyonik, katyonik veya non-iyonik oluşuna göre çözelti ortamında farklı davranırlar. Bir sentezde sümfaktan kullanılmasının temel amacı parçacık büyümesini (Oswald ripening) sınırlandırarak boyut veya morfolojinin veya her ikisinin de kontrol edilmesidir. Örneğin; metakrilik asit, organik asit, glikoz, sümkroz, inorganik tuzlar, trimetilsilan ve diğer katkı maddelerinin kullanılması, parçacıklar arasında güçlü bir elektrostatik itme meydana gelir. Sonuçta, parçacık yüzeyinin polaritesini hidrofilikten hidrofobik (su itici) özelliğe dönüşmesine sebep olur. Poliakrilamid, silika jel, lignin ve diğer polimer dispersanlar, parçacık yüzeyinde birkaç nanometre koruyucu kaplama tabakası oluşturur. Böylece parçacık aglomerasyonunu önlenebilir (Cruise ve ark., 2001; Deng ve ark., 2002; Amirsalari ve Farjami, 2015). Bu kaplama kalsinasyon sıcaklığı 800°C'ye ulaşılırken yavaş yavaş kaybolur. Bazı sümfaktanlar ve katkı maddeler α -Al₂O₃'ün 1000°C'ye kadar faz geçiş sıcaklığını azaltabilir. Sıcaklık 800°C'yi aştığında Al₂O₃'ün tane boyutu kaçınılmaz olarak artacak ve aglomerasyon oluşmaya başlayacaktır (Becher ve ark., 1965). Bu olay Al₂O₃'ün tamamen α -faza dönüştüğünde O₂'nin uzamsal düzenlemesinden meydana gelir. Bu

uzamsal dzem düzenlemesi, yüzey merkezli kübik (FCC) yapıdan altıgen yakın kapanmış kafes (HCP) yapıya doğru faz geçişinin yeniden yapılandırılmasıdır (Caragheorgheopol ve ark., 2005).

Bu tezin amacı anyonik SDS, katyonik CTAB ve non-iyonik PEG-400 katkılarının hidrotermal koşullarda ve farklı kalsinasyon sürelerinde parçacık boyutu üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Bu amaçla gerçekleştiren reaksiyonlarda diğer bütün parametreler sabit tutularak sürfaktan türü ve derişiminin etkisi üzerine yoğunlaşıldı. Sentezlenen parçacıkların yapısal karakterizasyonu XRD, RAMAN ve FTIR teknikleri kullanılarak gerçekleştirdi. Ham rnlerden TGA analizleri yapılarak tozların termal davranışları araştırıldı. Ayrıca parçacık boyut ve morfolojisinin belirlenmesinde SEM tekniği kullanıldı.



5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrate nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, %98 saflıkta Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Anyonik sürfaktan sodyum dodesil sülfat (SDS- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, %99 saflıkta Sigma-Aldrich), kationik sürfaktan hegzadecil trimetil amonyum bromid (CTAB- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ %98 Sigma-Aldrich), non-iyonik sürfaktan olarak polietilen glikol 400 (PEG-400 %95 saflıkta Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Diğer tüm kimyasallar, ileri saflaştırılma yapılmadan ticari kaynaklardan alınan şekilde kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisinin hazırlanmasında de-iyonize su kullanılmıştır. Hidroliz ajanı olarak %35'lik amonyak çözeltisi (NH_4OH) kullanılmıştır.

5.2. Kullanılan Cihazlar

5.2.1. Raman spektroskopisi

Yapısal analiz ölçümleri Renishaw Invia Reflex Confocal (x100 objektif) Raman Spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman Spektrometre ile 1800 satır/mm ızgara ve 200 mW lazer gücünde 532 nm eksitasyon enerjisinde çalışılmıştır (Şekil 5.1.).



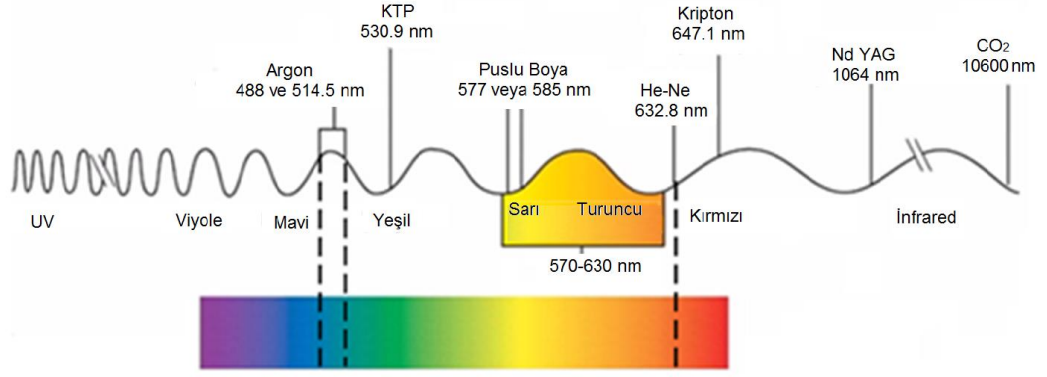
Şekil 5.1. Renishaw Invia Reflex Confocal Raman Spektrometresi.

Raman spektroskopisi, molekülün titreşim spektrumunu incelemektedir. Raman spektroskopisi ışık kaynağıyla taşınan ve molekül üzerinden saçılan ışığın yaptığı elastik olmayan saçılmaları inceleyen spektroskopik bir metottur.

Hintli fizikçi C.V.Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti (1928). Buluşu ve sistematik açıklamalarıyla 1931'de fizik Nobel ödülünü kazandı (Raman, 1987). Raman saçılmasının teorisine göre olay, IR absorpsiyonu ile aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer.

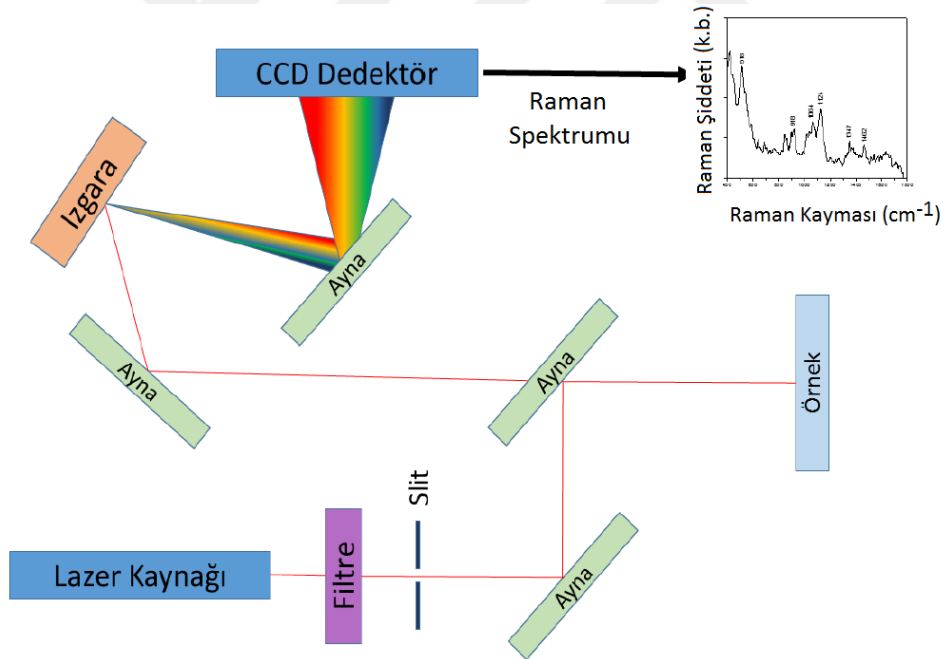
Saçılma esnasında ışığın büyük kısmının sahip olduğu enerji maddeyle etkileşen ışığın enerjisiyle aynı olmaktadır. Bu elastik saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Işığın çok küçük bir kısmıysa elastik olmayan saçılma yapmaktadır. Bu saçılmaya Raman saçılması denir. Saçılan ışıklardan 10 tanesinden yalnızca bir tanesi Raman saçılmasına uğramaktadır. Saçılan bu foton elastik olmayan saçılma yapmaktadır. Raman saçılmasına uğrayan ışık, gelen ışıkla aynı frekansa sahip değildir. Saçılan foton gelen ışıktan daha yüksek bir enerjiye de daha düşük bir enerjiye de sahip olabilmektedir. Rayleigh saçılması bir tek pik vermektedir ve titreşim spektroskopisi geçişleri hakkında bilgi verememektedir. Rayleigh saçılmasına uğrayan bir ışık, Raman saçılmasının tersine, gelen ışıkla aynı frekansta saçılır. Molekülle etkileşime giren ışığın dalga boyu saçılan ışığın dalga boyuna göre farklılık göstermektedir. Işığın dalga boyunda gözlenen bu kaymalara Raman kayması denir (Schrader ve Moore, 1997). Gelen ışın ve saçılan ışın arası enerji farkları, moleküllerin iki titreşim enerjisi seviyeleri arası enerji farklarıyla ilişkilidir. Bu yüzden Raman saçılma bantları moleküllerin karakteristiğini açıklar ve moleküllerin parmak izleri niteliğindedir.

Ortamdaki tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilir boyutlarda olursa saçılma, Tindal etkisi veya bulanıklık şeklinde gözlenebilir. Elektromagnetik spektrumda çeşitli lazer tiplerinin relatif konumları Şekil 5.2.'de görülmektedir.



Şekil 5.2. Elektromagnetik spektrumda çeşitli lazer tiplerinin relatif konumları

Bir Raman sistemi, genel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; ışın kaynağı (lazer), örnek aydınlatma sistemi ile ışık toplama optikleri, dalga boyu seçici (filtre ya da spektrofotometre) ve dedektördür (fotodiyot dizisi, CCD veya PMT) (Şekil 5.3.) (Biswas ve ark., 2010).



Şekil 5.3. Raman spektroskopisi bileşenlerinin şematik gösterimi.

Kabul edilebilir bir sinyal/gürültü oranı ile beraber Raman saçılımının oluşabilmesi için yüksek şiddetli ışın kaynakları gerektiğinden Raman spektroskopisinde (RS) çoğunlukla lazerler kullanılmaktadır. Lazer, uyarılmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamındaki “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” kelimelerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. Numune genellikle görünür bölge, yakın UV ya da

yakın IR spektrum aralığından gelen bir lazerle aydınlatılır (Parker, 1994). Keskin monokromatik ışık elde edildiğinden lazer kaynağından sonra filtre kullanılması yeterli iken bazı durumlarda dalga boyu seçicilere ihtiyaç vardır. Dalga boyu seçiciler, Raman saçılım şiddetinin zayıf olduğu durumlarda istenilen dalga boyu dışındaki hatların uzaklaştırılması amacıyla örnek ile dedektör arasında kullanılır. Dalga boyu seçiciden geçen ışığın elektrik sinyaline dönüştürülmesi, kullanılan dalga boyuna hassas bir dedektör ile gerçekleştirilir. RS’de dedektör olarak; foto çoğaltıcı tüp (PMT), fotodiyot dizileri (PDA) veya yük-eşleşmiş cihazlar (CCD) kullanılmaktadır. Son olarak dedektörden çıkan elektrik sinyali, Raman spektrumu şeklinde bilgisayara kaydedilmektedir (Skoog, 2000).

Bir taneciğin Raman saçılması ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. IR aktif bir grup Raman inaktif veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Raman spektranın infrarede kıyasla en önemli avantajı suyun spektrayı engellememesidir. Raman spektrumu sulu çözeltilerden de elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler kullanılabilir, infrarede olduğu gibi, sodyum klorür veya diğer atmosfere karşı kararsız aparatlarla çalışma zorunluluğu yoktur

5.2.2. FTIR (Fourier transform infrared/Fourier dönüştürülmüş kızılötesi) spektrofotometresi

Fourier dönüştürülmüş kızılötesi (FTIR) spektrumları, oda sıcaklığında ortam havasında $550-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıflatılmış toplam yansıtma (ATR) aparatı (Nicolet iS5 FTIR) ile donatılmış bir FTIR spektrofotometresinde kaydedilmiştir (Şekil 5.4.).



Şekil 5.4. Nicolet iS5 FTIR spektrofotometresi

Belirli dalga boyunda bir ışın moleküller üzerine düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2,5-25 µm aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denir. Bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. Moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri 1200-4000 nm arasında gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır. Bunlar: 12500-4000 cm⁻¹ bölgesine yakın IR, 4000-400 cm⁻¹ bölgesine orta IR ve 400-40 cm⁻¹ bölgesine de uzak IR denir. Madde IR ışını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir. Bunlar gerilme ve eğilme titreşimleridir.

Infrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizde yaygın olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır.

IR'nin kullanım alanları şunlardır:

- Yapı tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumu aldığımız maddede hangi grupların olduğu, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolaydır. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin de değişmesi önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm⁻¹ arasındadır. Bu pikin nerede geleceği tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.

- Kalitatif analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardakiler ile karşılaştırılarak tanımı yapılabilir.

- Hidrojen bağının bulunması: Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Ayrıca pikin kalınlığı da artar. Çoğu zaman pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.

- Atomlar arasındaki bağ açısı ve uzunluklarının belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.

- Saflık kontrolünde: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivrilmesi kaybolur ve yeni pikler gözlenir.

Infrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Günümüzde infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılmaktadır. Interferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir bilgisayardan faydalanılır. FTIR spektrofotometrelerinin eski yöntemlere göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir (Vural, 2007).

5.2.3. TGA (Termogravimetrik Analysis/Termogravimetrik Analiz)

Termogravimetrik Analiz (TGA), 10 mg numune kullanılarak havada 10°C/dak ısıtma hızında Shimadzu TGA-50 termal analizörü ile gerçekleştirilmiştir.

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemlerdir. Termal analiz cihazlarının ölçümü prensibi; analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir (Dodd ve ark., 1987). Maddelerin sıcaklıkları değiştirildiğinde yapılarında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Bu değişimler;

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi
- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları
- Gazlar ile etkileşim tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimlerdir (Pope ve Judd, 1980).

Bu yöntemin başlıcaları ve ölçülen nicelikler şöyledir:

- TG (Termogravimetri); örneğin ağırlığındaki değişim hızını,
- DTA (Diferansiyel Termal Analiz); örnekte oluşan ısı alışverişini,
- TMA (Termal Mekanik Analizör); örneğin boyutundaki değişim,
- DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre); Kalorimetrik ölçüm,
- ETA (Elektrotermal Analiz); sıcaklık ile direnç değişimlerinin ölçülmesi,

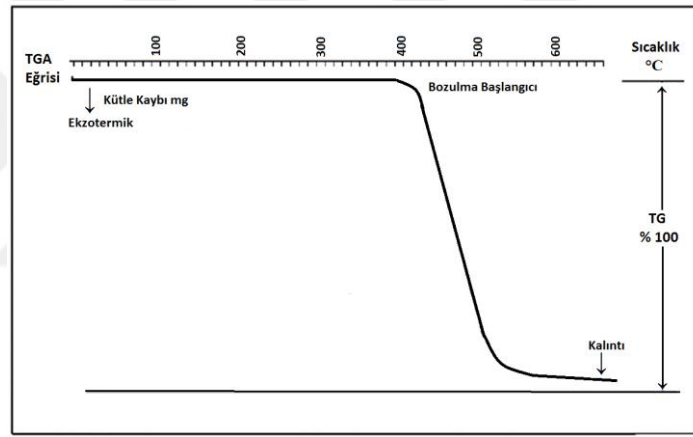
- TGA (Isıl iletkenlik Analizi); sıcaklık ile ısıl iletkenleğin değişiminin ölçümü şeklindedir (Vural, 2007).

Bu çalışmada termogravimetri (TG) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık - % kütle kaybı eğrisi elde edilmektedir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir (Sathyamurthy ve ark., 2005). Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişiminin nedeni:

- Su, etanol gibi uçucu bir bileşenin maddenin yapısından uzaklaşması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile tepkime vermesi
- Maddenin yüksek sıcaklıklarda bozulması şeklinde sıralanabilir.

Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez.

Şekil 5.5.'da tipik TGA termogramı gösterilmiştir.



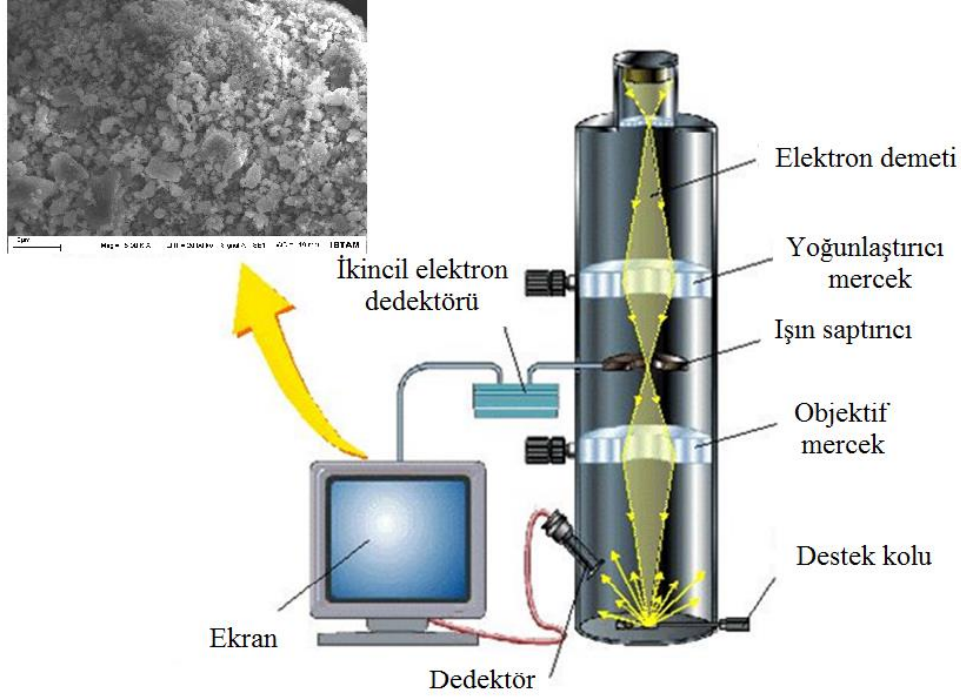
Şekil 5.5. TGA eğrisi (termogramı).

5.2.4. SEM (Scanning Electron Microscopy/ Taramalı Elektron Mikroskopisi)

Hazırlanan tozların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi, Leo-Evo 40xVP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bağlantılı bir Ronteck xflash detektör analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizlerinde 3 ila 13 keV arasındaki elektron ışını enerjileri kullanılmıştır. Numuneler Au/Pd ile kaplanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu, katı örnek yüzeyinin ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiştir. Katı örneğin yüzeyi, çok iyi odaklanmış bir elektron demeti ile ince tabakalar halinde taranır. Taramada önce yüzey çizgi halinde taranır, sonra başlangıç

noktasına gelinir. Belirli bir aralıkta tekrar çizgi halinde istenilen yüzey parçası iyice taranır.



Şekil 5.6. SEM cihazının temel bileşenleri

Şekil 5.6.'de görüldüğü gibi SEM cihazının üst kısmında akım geçirildiğinde etrafa elektron yayan tungsten bir filament bulunur. Genel olarak, bu elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekte elektron demeti toplanır ve objektif mercekle odaklanır. Yine elektromanyetik ışın saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyi üzerinde tarama işlemi gerçekleştirir. Gelen elektron demetindeki elektronların malzemedeki atomlarla yapmış olduğu çarpışma sonucu ortaya çıkan elektronlar, ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik derinliğinden ortaya çıkarlar. Bu elektronların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foton çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp yüzey görüntüsü elde edilir. İkincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

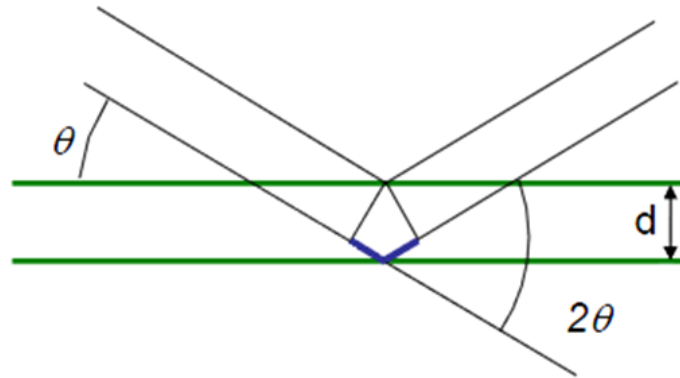
Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden kopan daha yüksek enerjili elektronlardır. Karakteristik X-ışınlarının oluşturduğu durumlardır. Bu enerjideki elektronlar foton çoğaltıcı tüp tarafından elde edilemeyecek kadar yüksek enerjili olduklarından, genellikle katı dedektörü yardımıyla tespit edilir.

Karakteristik X-ışınlarının örnek yüzeyi ile yapmış olduğu etkileşim ise; örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Kopan elektron bir üst yörüngesindeki elektron bu seviyeye geçer. Elektron üst seviyeye geçerken ortama X-ışını yayar. Bu ışın X-flash dedektör yardımıyla değerlendirilerek, SEM cihazının bilgisayarına gönderilir. Sonuç olarak bu mikroskopi ile incelenen malzemenin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

SEM için çalışılması en kolay malzemeler iletken malzemelerdir. Bununla birlikte, biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka (Au/Pd veya C) ile kaplanarak incelenmektedir. Kaplama işlemlerinde aşırı kaplamamaya dikkat edilir. Aksi takdirde bu durumda yüzey ayrıntıları da kaplanabilir. Elektron mikroskopları, numune üzerine gönderilen elektronların ve yayılan sinyallerin havada bulunan atomlarla etkileşmemesi için yüksek vakum ortamında çalışmaktadır. Elektron mikroskopunda incelenecek numuneler katı halde, nem ve tozdan arındırılmış olmalıdır.

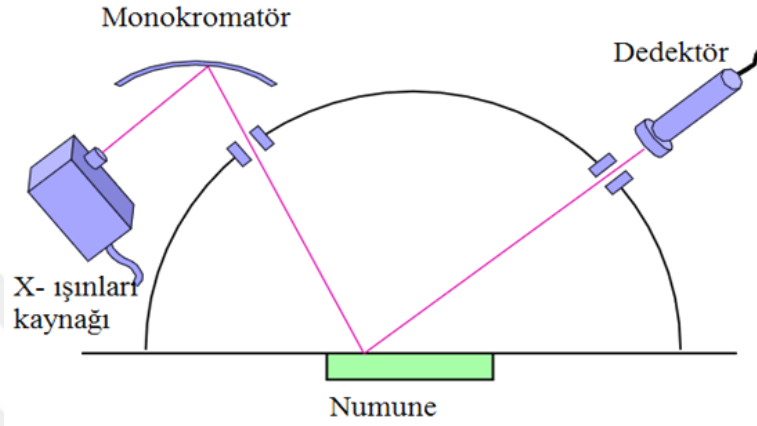
5.2.5. XRD (X-Ray Diffraction/ X-Işınları Kırınımı) spektroskopisi

X-ışınımı kırınımı yöntemi (XRD), her bir kristal fazının kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırınması temeline dayanır. Kristalin üzerine gönderilen X-ışınları Bragg yasasına göre kırınımına uğramaktadır. Bu kırınım pikleri her bir kristal fazının bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Şekil 5.7.'de şematik olarak bu kırınım açıklanmaktadır.



Şekil 5.7. Bragg yasasının şematik gösterimi.

Kristal yapısı bilinmeyen bir numunenin küçük bir kristali, X-ışın demetine yerleştirilirse, X-ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine numune tarafından kırınıma uğrayarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve X-ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı belirlenir. Şekil 5.8.'de XRD cihazının temel çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.

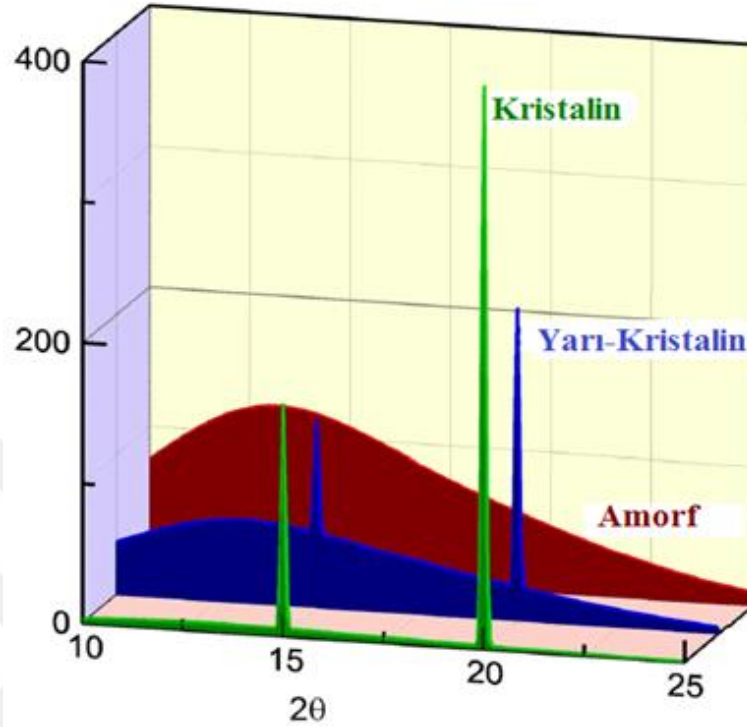


Şekil 5.8. XRD cihazının temel bileşenleri

X-ışını kırınım analiz yöntemi, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (toz, kristal ve ince film halindeki) analizleri yapılabilir. Katı maddelerin büyük çoğunluğu kristal yapıdadır. Kristal yapılar ise düzlem yüzeylerinin sınırladığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli maddenin karakteristik özelliği olarak sayılabilir. İdeal bir kristal, özdeş yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur.

XRD yönteminde, kırınım desenleri genelde otomatik cihazlarla elde edilmektedir. Kaynak olarak uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpü kullanılır. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Numune tutucu kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzeelliği arttırmak için döndürülür. Absorpsiyon veya emisyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle kırınım desenleri de elde edilir. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ , veya 2θ , cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ , belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma

merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Şekil 5.9.'de XRD ile elde edilen spektrumların genel yorumlanması şematik olarak verilmiştir.

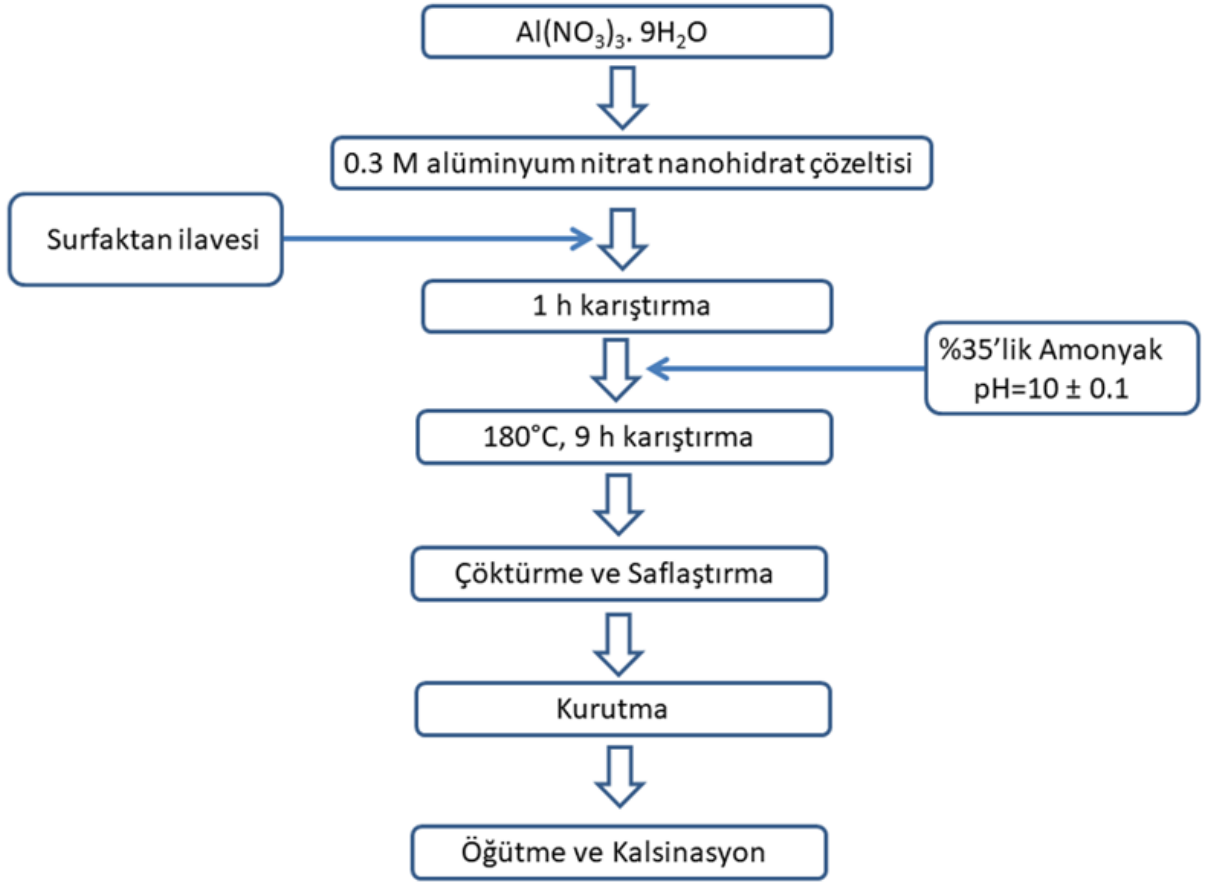


Şekil 5.9. XRD spektrumlarının genel gösterimi

XRD yöntemi daha çok ağır elementlerden oluşan katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasında kullanılır. Bu yöntem, metaller, süper iletkenler, seramikler, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, çelik kaplama malzemeleri, korozif maddeler, safsızlık katkılanmış yarı iletkenler, maden analizleri, toprak analizleri, çimento, pigment, inorganik polimerler, faz termogramlarının ve faz dönüşümlerinin incelenmesi gibi birçok konuda kullanım alanını kapsamaktadır.

5.3. Deneysel Kısım

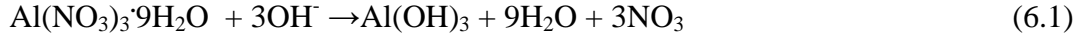
Alümina sentezinde başlangıç maddesi olarak, 0,3 M Alüminyum nitrat nanohidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanıldı. Başlangıç çözeltisi, alüminyum tuzunun de-iyonize edilmiş suda çözünmesi ve 1 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılması suretiyle hazırlandı. Deneylede anyonik surfaktan olarak SDS, katyonik surfaktan olarak CTAB ve non-iyonik surfaktan olarak da PEG-400 kullanıldı. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak surfaktan ve başlangıç çözeltisinin homojen karışması sağlandı.



Şekil 5.11. Deneysel çalışmanın genel akış şeması

6. SONUÇLAR

Alüminanın hidrotermal sentezinden önce hazırlanan 0,3 M alüminyum nitrat nanohidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltisine amonyak ilavesi ile beyaz jelatinimsi alüminyum hidroksit yani gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) yapısı oluşmaktadır.



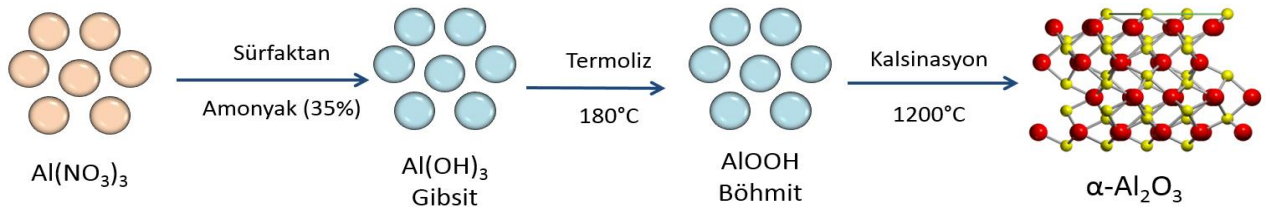
Gibsit hidrotermal sentezin öncü maddesini oluşturmaktadır. Bu öncül 180°C ' de 9 h sentezi reaksiyon böhmit yapısına dönüşmektedir.



Al_2O_3 'ün farklı fazları genellikle alüminyum hidroksitin bir ortorombik kristal yapısının dehidrasyonu / ayrışmasından elde edilmektedir (Ollivier ve ark., 1997).

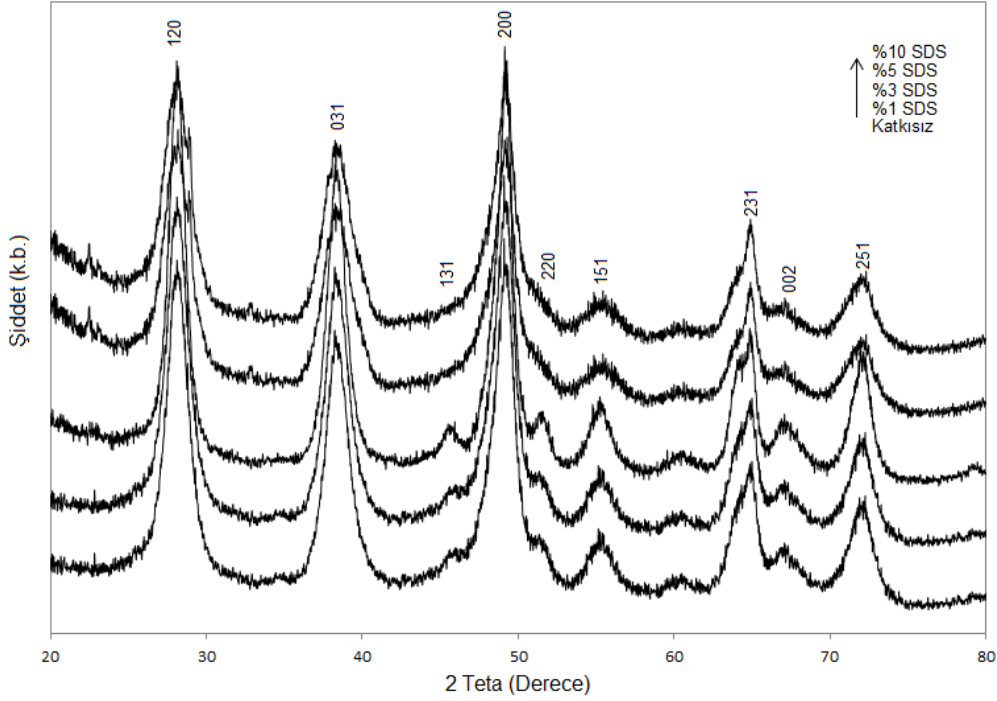


Deneysel çalışmada oluşan yapılar Şekil 6.1.'de görülmektedir.



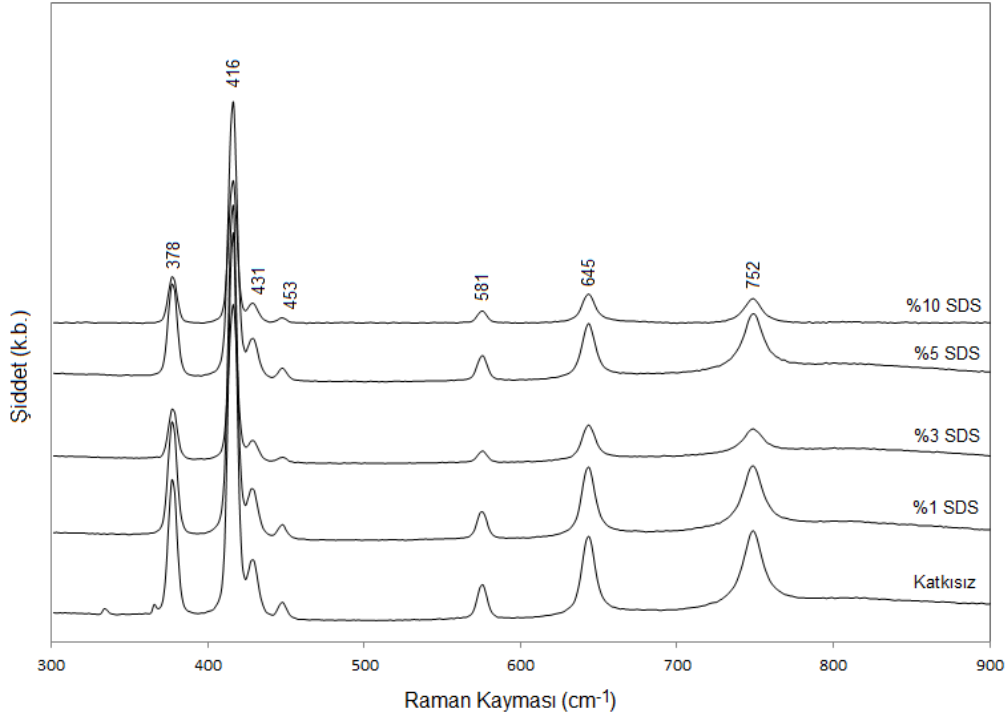
Şekil 6.1. Deneysel çalışmada oluşan yapılar

6.1. Anyonik Sürfaktan (SDS) İle Yapılan Deneylerin Sonuçları



Şekil 6.2. SDS ile gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen (AlOOH) yapısına ait XRD spektrumu.

SDS ile gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen böhmite yapısının karakterizasyonunda XRD yöntemi tercih edilmiştir. Şekil 6.2. SDS katkısız ve %1, %3, %5, %10 SDS katkılı gerçekleştirilmiş sentezler sonrası elde edilen böhmite yapılarına ilişkin XRD spektrumlarını göstermektedir. Spektrumda 28, 38 ve 49 derecelerde gözlenen şiddetli pikler böhmite yapısına ait karakteristik (120), (031) ve (200) pikleridir (JCPDS 00-21-1307) (Li ve ark., 2001). Yapıya ilişkin diğer karakteristik pikler spektrum üzerinde gösterilmiştir.



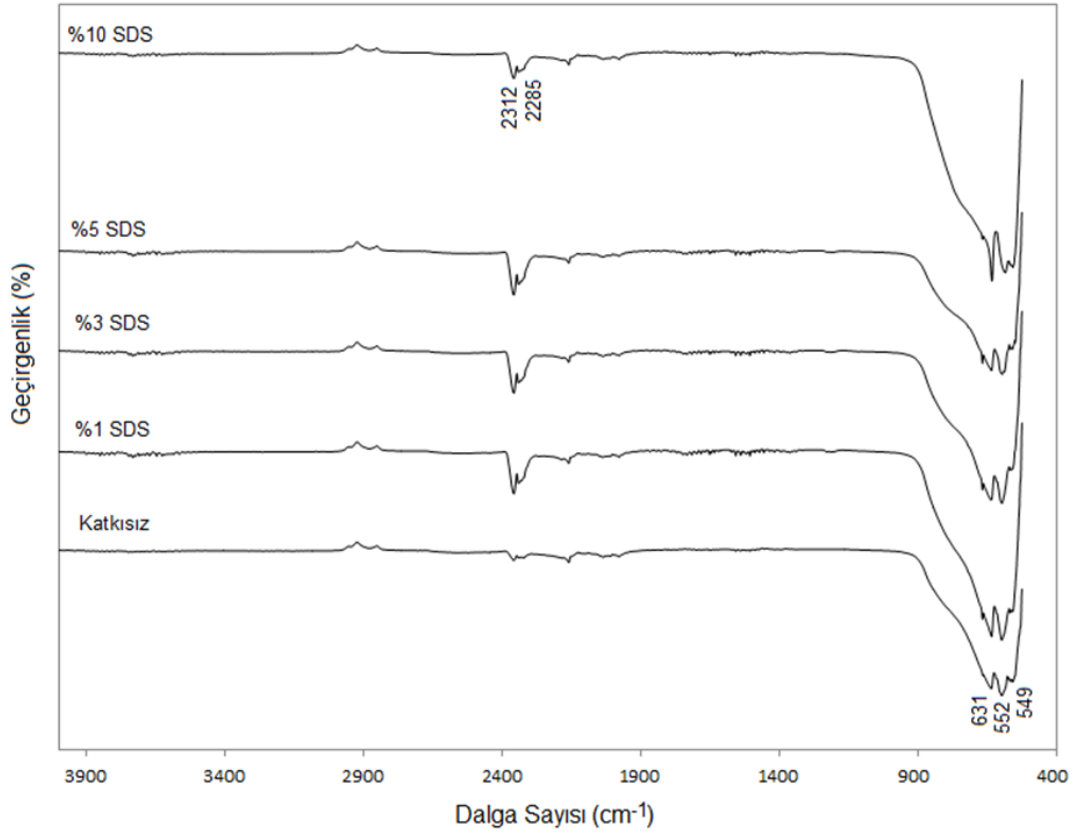
Şekil 6.3. α -Al₂O₃ yapısına ait Raman Spektrumu.

Raman spektroskopisi tekniği malzemelerin yapı, kompozisyon ve faz analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Raman spektrofotometresi kristal örgü içerisindeki iyonların titreşimleri, dönmeleri hareketleri ve moleküllerin diğer düşük frekanslı modları ile ilgili saçılma radyasyonu hakkında bilgi verir. Şekil 6.3.'de SDS katkısız ve %1, %3, %5, %10 SDS katkılı olarak sentezlenen α -alümina yapılarının Raman spektrumunu vermektedir. α -Al₂O₃ yapısına ilişkin Raman optik bantları:

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

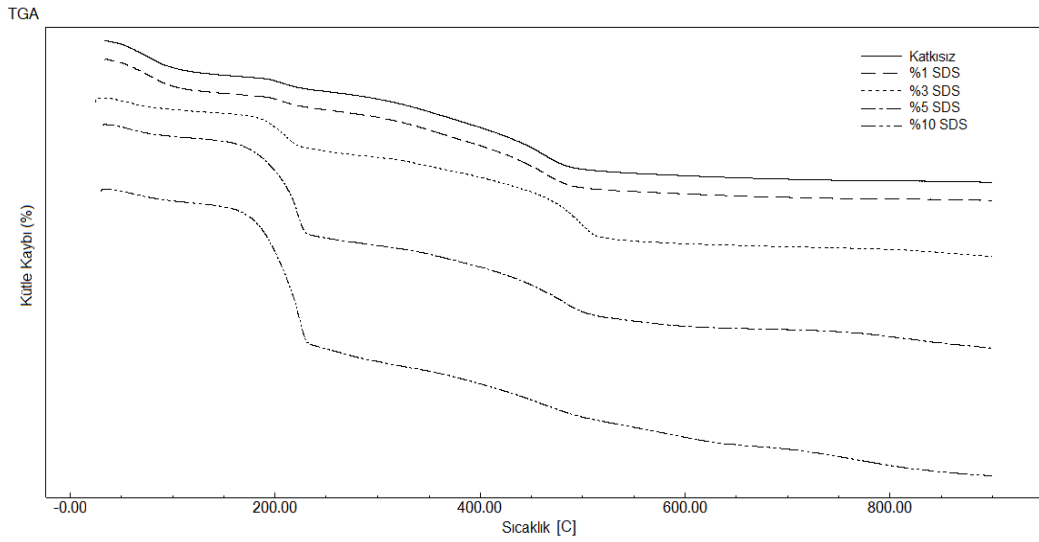
şeklinde. Burada $2A_{1g} + 5E_g$ Raman aktif modlar, $2A_{2u} + 4E_u$ IR aktif modlar ve $2A_{1u}$ ve $3A_{2g}$ ise ne Raman ne de IR aktif modlardır. α -Al₂O₃, yedi Raman aktif fonon modlarına neden olur. Yaklaşık 378, 431, 453, 581 ve 752 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise Raman bantları, E_g (dış) modlarına ve 416, 645 cm⁻¹'deki pikler, A_{1g} modlarına aittir (Cava ve ark., 2007; Gangwar ve ark., 2015; Pezzotti ve ark., 2015).

Dolayısıyla gösterilen Raman α -Al₂O₃ spektrumu için karakteristik pikleri içermektedir. Bu sonuç IR spektrumu ile uyumludur.



Şekil 6.4. α - Al_2O_3 yapısına ait FTIR Spektrumu.

IR spektrometresi dalga boyuna ve dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Şekil 6.4. sentezlenen α - Al_2O_3 yapılarına ilişkin FTIR spektrumunu vermektedir. Spektrumda 400-1000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler genel olarak Al-O bağlarının gergilme titreşimi ile ilişkilendirilir (Zhou ve ark., 2007). Spektruma göre 549, 552 ve 631 cm^{-1} 'de üç ana tepe noktası vardır. 549 cm^{-1} 'deki pik Al-O gerilme titreşimini gösterir. Spektruma göre 549, 552, 631 cm^{-1} de gözlenen baskın pikler α - Al_2O_3 oktahedral yapısına ait karakteristik piklerdir (Djebaili ve ark., 2015). Bu sonuçlar Raman pikleri ile uyumludur. Spektrumlarda görülen 2312 ve 2285 cm^{-1} 'de işaretlenen absorpsiyon, HCO_3^- grubunun gerilme titreşimleridir ve hazırlanan numunelerde H_2O ve CO_2 emilimini gösterir (Sicard ve ark., 2001). Bu pikler ayrıca kalsinasyondan önce yapı içinde sürfaktan varlığını da gösterir. Bu sonuçlar Raman pikleri ile uyumludur.

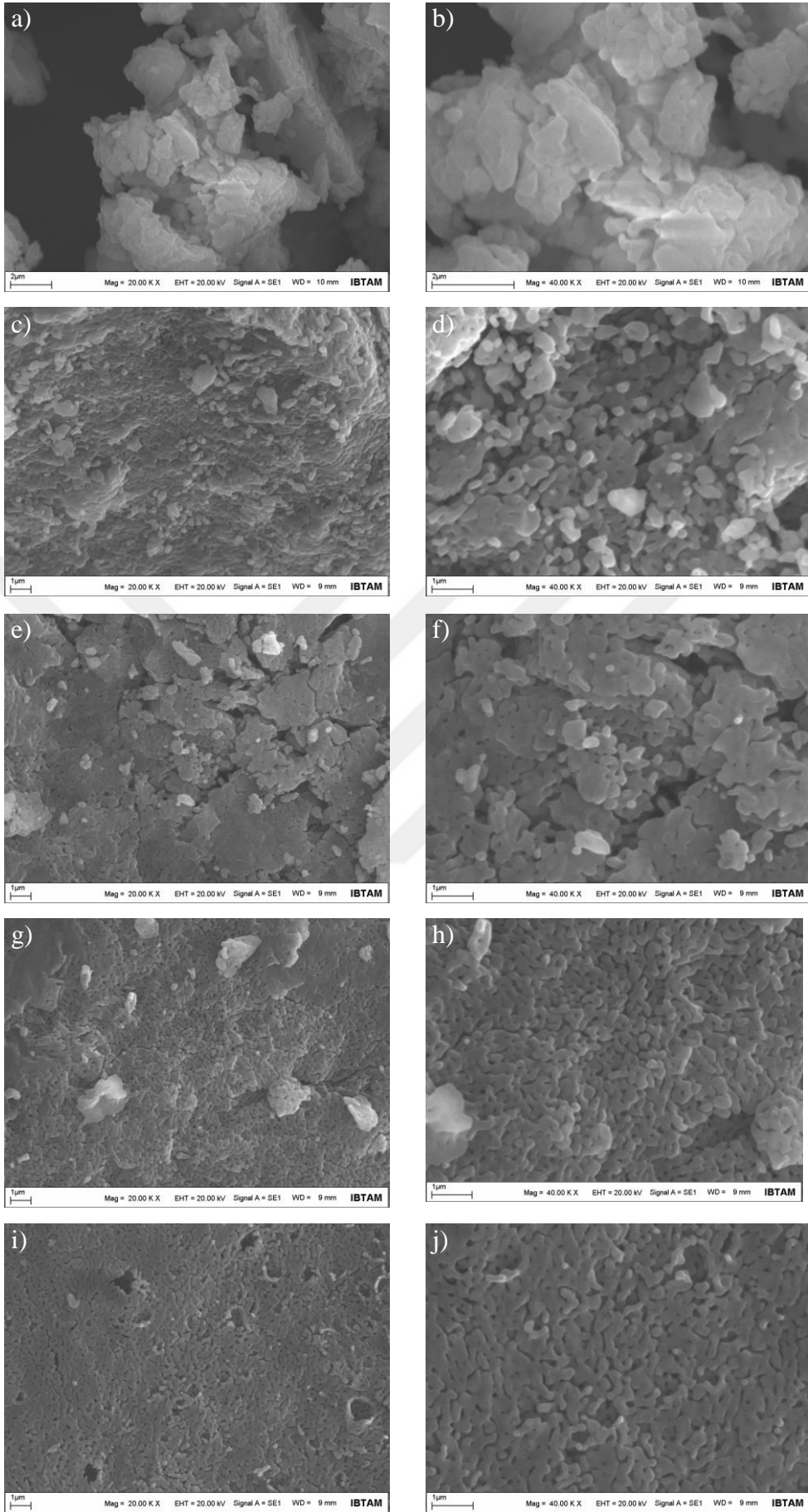


Şekil 6.5. α -Al₂O₃ yapısına ait TGA termogramı.

Şekil 6.5.'te gözlenen TGA termogramları tüm numunelerde kalsinasyon öncesi elde edilen ham ürünler kullanılarak elde edilmiştir. Termal analizler hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. Katkısız numunenin termogramına göre, 250°C' ye kadar olan kütle kaybı, kurutmadan sonra numunenin içinde kalan çözücülerle gevşek bir şekilde birleşen su kaybıdır. 250°C' den sonra devam eden kütle kaybı, faz dönüşümü ile ilgili yapısal düzenlemeler sonucu oluşan -OH grubu kayıplarıdır. Katkısız numunenin yaklaşık 550°C'den sonra termal olarak kararlı olduğu açıktır. % 1 SDS katkılı numunenin termogramı katkısız numunenin spektrumuna çok benzerdir. Çünkü yapının içinde oldukça az miktarda yüzey aktif madde vardır. Kütle kaybı farklılıkları, yüzey aktif madde miktarı arttıkça daha belirgin hale gelmektedir. Yapının içindeki yüzey aktif madde artan sıcaklıkla ayrışır, CO₂ ve H₂O bozunma ürünlerini oluşturur. FTIR spektrumunda görülen 2312 ve 2285 cm⁻¹'de görülen piklerin nedeni HCO₃⁻ absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Anyonik sürfaktan SDS'nin alkil zincirinin 200°C'nin altında tamamen uzaklaştığı, burada sülfat baş grubunun 400-600°C arasında bir bölgede kaybolduğu bildirilmiştir (Qu ve ark., 2005).

İkinci aşamadaki kütle kaybı, sadece yüzey aktif maddenin baş grubunun çıkarılmasıyla değil, aynı zamanda alümina yapısındaki su kaybından kaynaklanabilir. Sıcaklık, alümina dihidrat dönüşümünü artırırken faz geçişini ve Al₂O₃ oluşumunu da artırır (Valange ve ark., 2000).

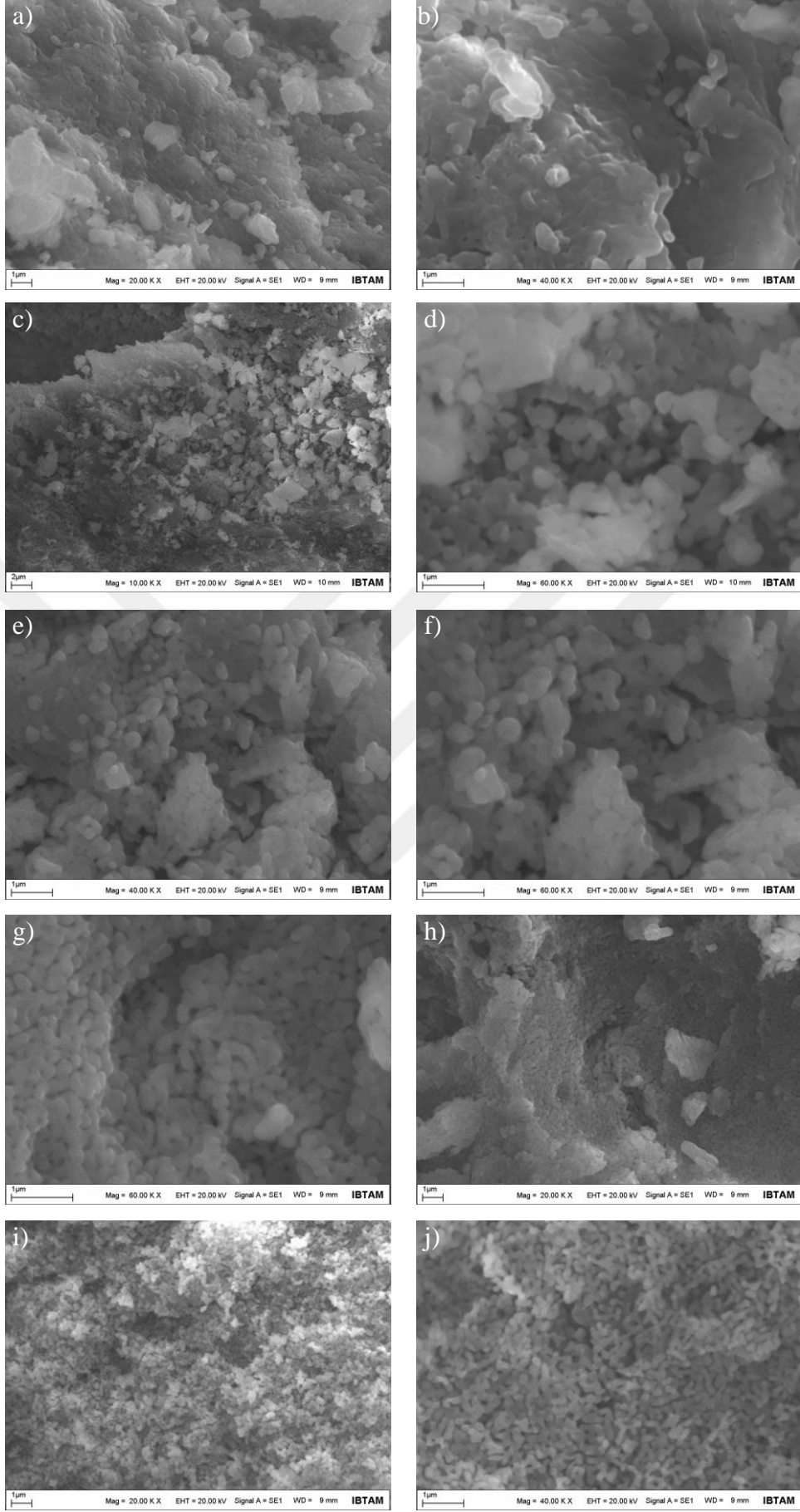
Kütle kaybı, tüm yüzey aktif madde içeren numuneler için analiz sıcaklık aralığında devam eder ve sürfaktanın ayrışması örneklerin morfolojik yapısını da etkiler.



Şekil 6.6. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 SDS katkılı, e-f) %3 SDS katkılı ve g-h) %5 SDS katkılı, i-j) %10 SDS katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir.

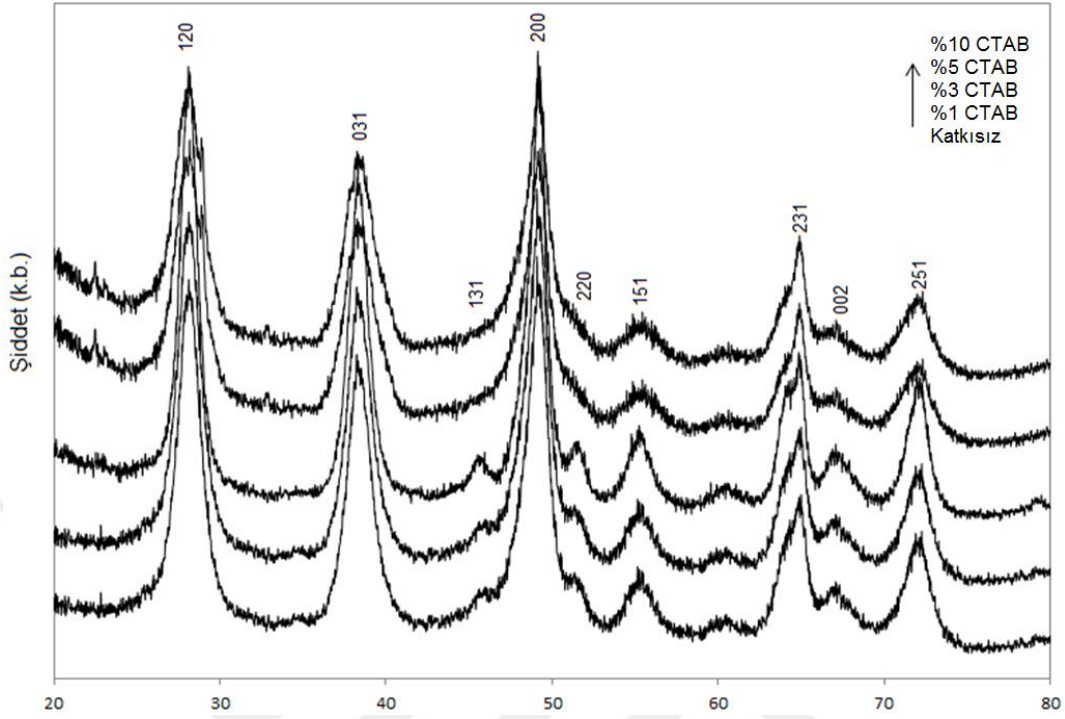
Şekil 6.6., her bir görüntünün sağ üst köşesinde etiketlenmiş 6 h kalsine edilmiş numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 6.6.a-b'de, sürfaktan katkısız sentezlenen alüminanın yığın yapı olarak ortaya çıktığı açıktır. Reaksiyon ortamına %1 SDS eklendikten sonra, sonuçtaki yapı biraz değişmektedir (Şekil 6.6.c-d). Yapıların morfolojisi, reaksiyon ortamındaki artan SDS miktarı ile önemli ölçüde değişir ve SDS ilavesi %10' a yükseldiğinde gözenekli bir yapı haline gelir (Şekil 6.6.i-j). Sicard ve arkadaşlarının (Sicard ve ark., 2001) çalışmasına göre sülfat başı grupları ve alümina ağ yapısı arasında güçlü bir etkileşim vardır. Sinterleme muhtemelen kutup nedeniyle oluşur ve sürfaktan kafa grubu, alümina yüzeyinin pozitif yükleri ile güçlü bir şekilde etkileşir ve büyük olasılıkla alümina duvarlarına gömülür. Gözenekli yapıya neden olan kalsinasyon ile yüzey aktif madde çıkarılması ve diğer uzaklaştırmalar alümina yapısının sinterlenmesi ve çökmesine neden olmuştur.

Şekil 6.7.'de 3 h 1200°C'de kalsine edilen alümina yapıların morfolojisini göstermektedir. Kalsinasyon süresinin sentezlenmiş alümina yapısının morfolojisini değiştirdiğini görülmektedir. Alümina çerçevesi çökmek için yeterli zamana sahip değildir ve ortaya çıkan yapılar 3 saat kalsinasyon sonrası solucan benzeri morfoloji gösterir.



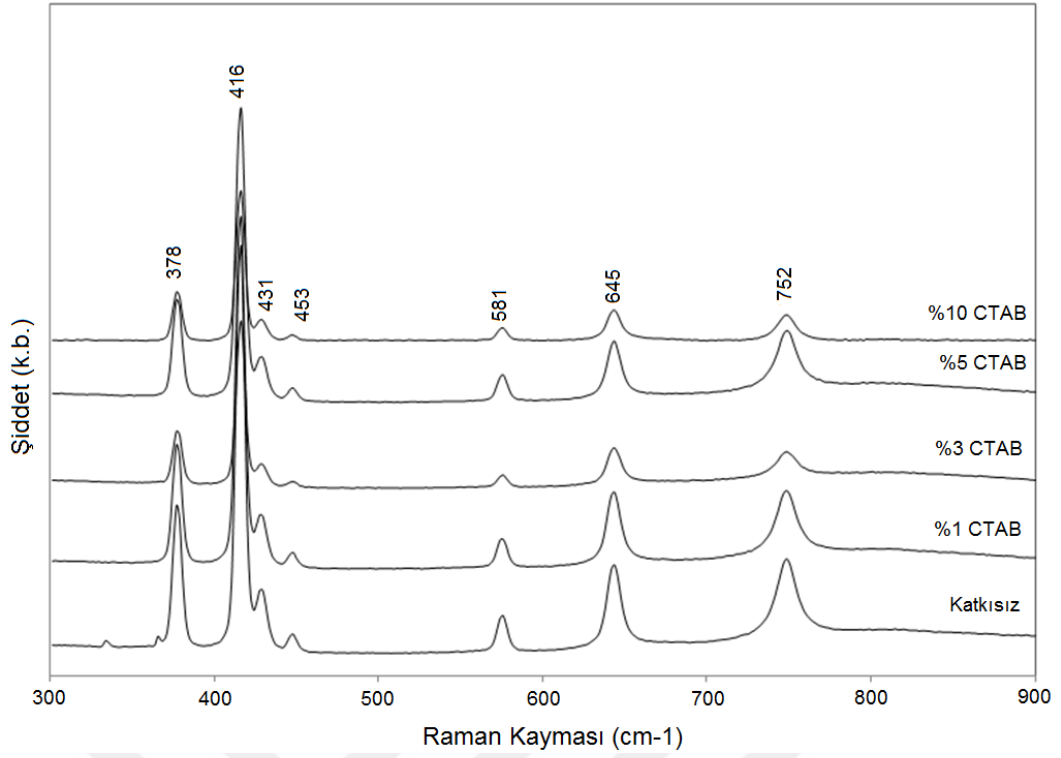
Şekil 6.7. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 SDS katkılı, e-f) %3 SDS katkılı ve g-h) %5 SDS katkılı, i-j) %10 SDS katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir.

6.2. Katyonik Sürfactan (CTAB) ile Yapılan DeneYlerin Sonuçları



Şekil 6.8. CTAB ile gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen böhmit (AlOOH) yapısına ait XRD Spektrumu.

Anyonik sürfactan CTAB ile gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen böhmit yapısının karakterizasyonunda XRD yöntemi tercih edilmiştir. Şekil 6.8. katyonik sürfactan CTAB katkısız ve %1, %3, %5, %10 CTAB katkılı gerçekleştirilmiş sentez sonrası elde edilen böhmit yapılarına ilişkin XRD spektrumlarını göstermektedir. Spektrumda 28, 38 ve 49 derecelerde gözlenen şiddetli pikler böhmit yapısına ait karakteristik (120), (031) ve (200) pikleridir (Li ve ark., 2001). Yapıya ilişkin diğer karakteristik (131), (220), (151), (231), (002) ve (251) pikleridir. Bu pikler spektrum üzerinde gösterilmiştir.



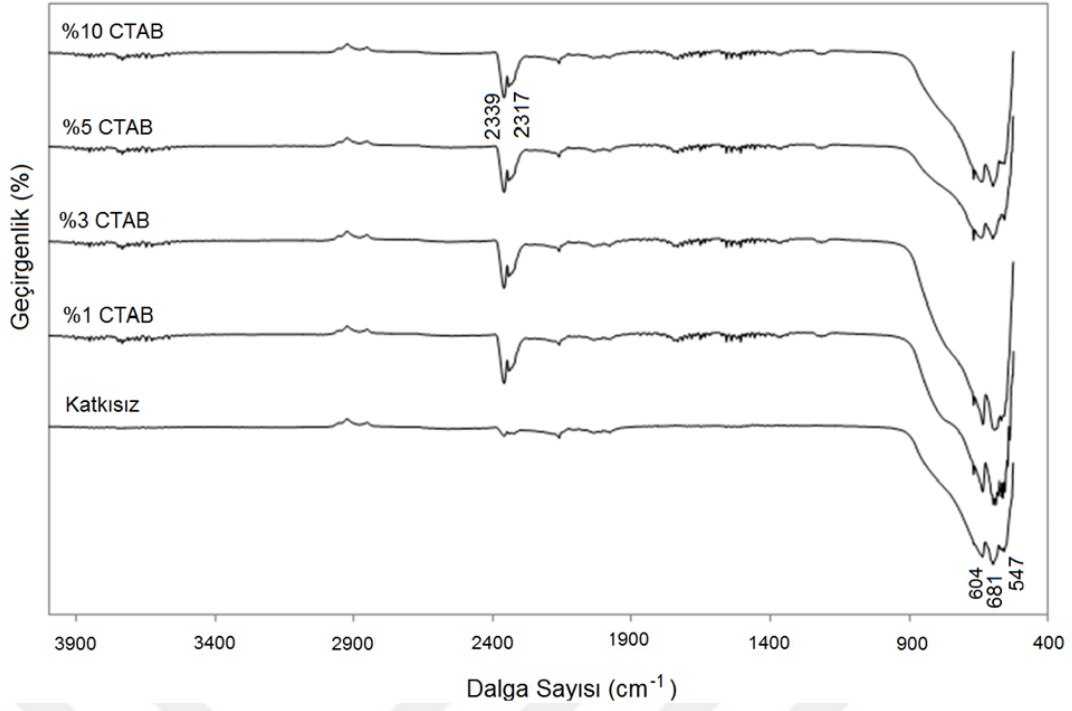
Şekil 6.9. α -Al₂O₃ yapısına ait Raman Spektrumu.

Şekil 6.9.'da CTAB katkısız ve %1, %3, %5, %10 CTAB katkılarıyla sentezlenen α -alümina yapılarının Raman spektrumunu vermektedir. α -Al₂O₃ yapısına ilişkin Raman optik bantları:

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

şeklindedir. 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. α -Al₂O₃, yedi Raman aktif fonon modlarına neden olur. Yaklaşık 378, 431, 453, 581 ve 752 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise Raman bantları, E_g (dış) modlarına ve 416, 645 cm⁻¹ deki pikler, A_{1g} modlarına aittir (Cava ve ark., 2007; Gangwar ve ark., 2015; Pezzotti ve ark., 2015).

Dolayısıyla gösterilen Raman α -Al₂O₃ spektrumu için karakteristik pikleri içermektedir. Bu sonuç IR spektrumu ile uyumludur.

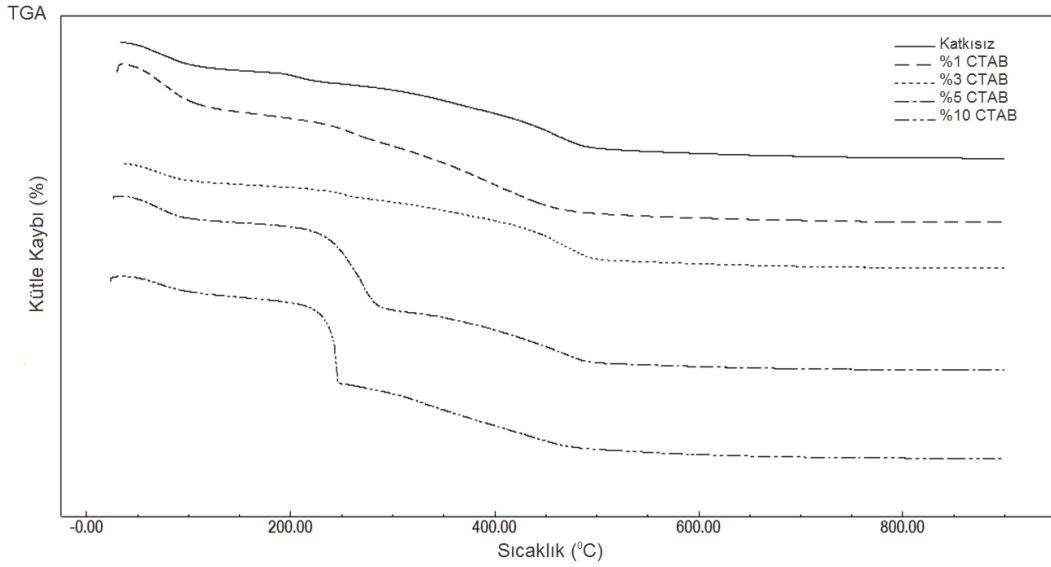


Şekil 6.10. α - Al_2O_3 yapısına ait FTIR Spektrumu.

IR spektrometresi dalga boyuna ve dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Şekil 6.10.'da sentezlenen α - Al_2O_3 yapılarına ilişkin FTIR spektrumunu vermektedir. Spektrumda 400-1000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler genel olarak Al-O bantlar Al-O bağlarının gergilme titreşimi ile ilişkilendirilir (Zhou ve ark., 2007). Spektrometreye göre 547, 682 ve 604 cm^{-1} 'de üç ana tepe noktası vardır. 547 cm^{-1} 'deki pik Al-O gerilme titreşimini gösterir. Spektruma göre 547, 681, 604 cm^{-1} 'de gözlenen baskın pikler α - Al_2O_3 oktahedral yapısına ait karakteristik piklerdir (Djebaili ve ark., 2015). Bu sonuçlar Raman pikleri ile uyumludur.

Amino asitler genellikle metal ve oksit yüzeyleri ile H-bağlanma ve elektrostatik etkileşimlerin bir kombinasyonu ile karboksilat grupları ile etkileşirler (Vallee ve ark., 2010). Spektrallarda görülen 2339 ve 2317 cm^{-1} 'de işaretlenen absorpsiyon, bikarbonat (HCO_3^-) grubunun gerilme titreşimleridir ve hazırlanan numunelerde H_2O ve CO_2 emilimini gösterir.

Bu pikler ayrıca kalsinasyondan önce yapı içinde sürfaktan varlığını da gösterir. Bu sonuçlar Raman pikleri ile uyumludur.



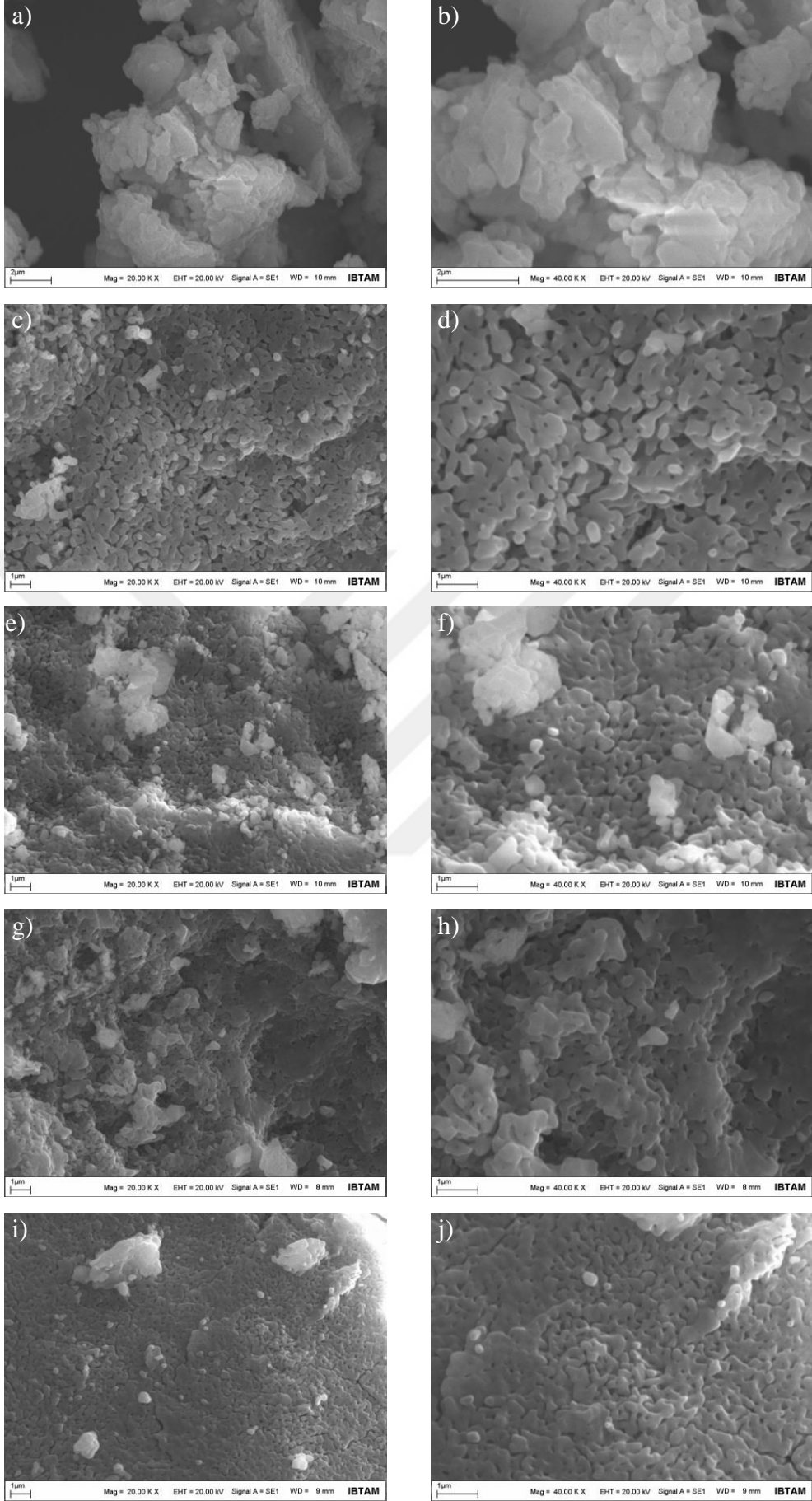
Şekil 6.11. α - Al_2O_3 yapısına ait TGA termogramı.

Şekil 6.11.'de gözlenen TGA termogramları kalsinasyon öncesi elde edilen ham ürünler kullanılarak elde edilmiştir. Termal analizler inert olmayan ortamda $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 1200°C ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Analizde kullanılan numuneler kalsinasyon yapılmamış saf kurutulmuş numunelerdir. Katkısız numunenin termogramına göre, 250°C ' ye kadar olan kütle kaybı, kurutmadan sonra numunenin içinde kalan çözücülerle gevşek bir şekilde birleşen su kaybıdır. 250°C ' den sonra devam eden kütle kaybı, faz dönüşümü ile ilgili yapısal düzenlemeler sonucu oluşan $-\text{OH}$ grubu kayıplarıdır. Katkısız numunenin yaklaşık 550°C ' den sonra termal olarak kararlı olduğu açıktır.

İkinci aşamadaki %1 CTAB katkılı numunenin termogramı katkısız numunenin spektrumuna çok benzerdir. Çünkü yapının içinde oldukça az miktarda yüzey aktif madde vardır. CTAB' ın erime noktası $237\text{--}243^\circ\text{C}$ ' dir. Sonuç olarak, 230°C ' ye kadar olan kütle kaybı kurutmadan sonra numunenin içinde kalan çözücülerle gevşek bir şekilde birleşen su kaybıdır.

%1, %3 ve %5 CTAB katkılı termogramlarda ise katkılama miktarı arttıkça kütle kaybının da katkı miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. Bu durumda katkılanan CTAB yapısının da aynı sıcaklık bölgesinde bozunarak CO_2 ve H_2O şekline dönüştüğü söylenebilir. Böhmite α - Al_2O_3 'e dehidroksilasyonunun 300°C ' den daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği bilinmektedir (Liu ve ark., 2008).

Yaklaşık 550°C 'den sonra, elde edilen bütün yapılar Al_2O_3 yapısında ve termal olarak kararlıdır.

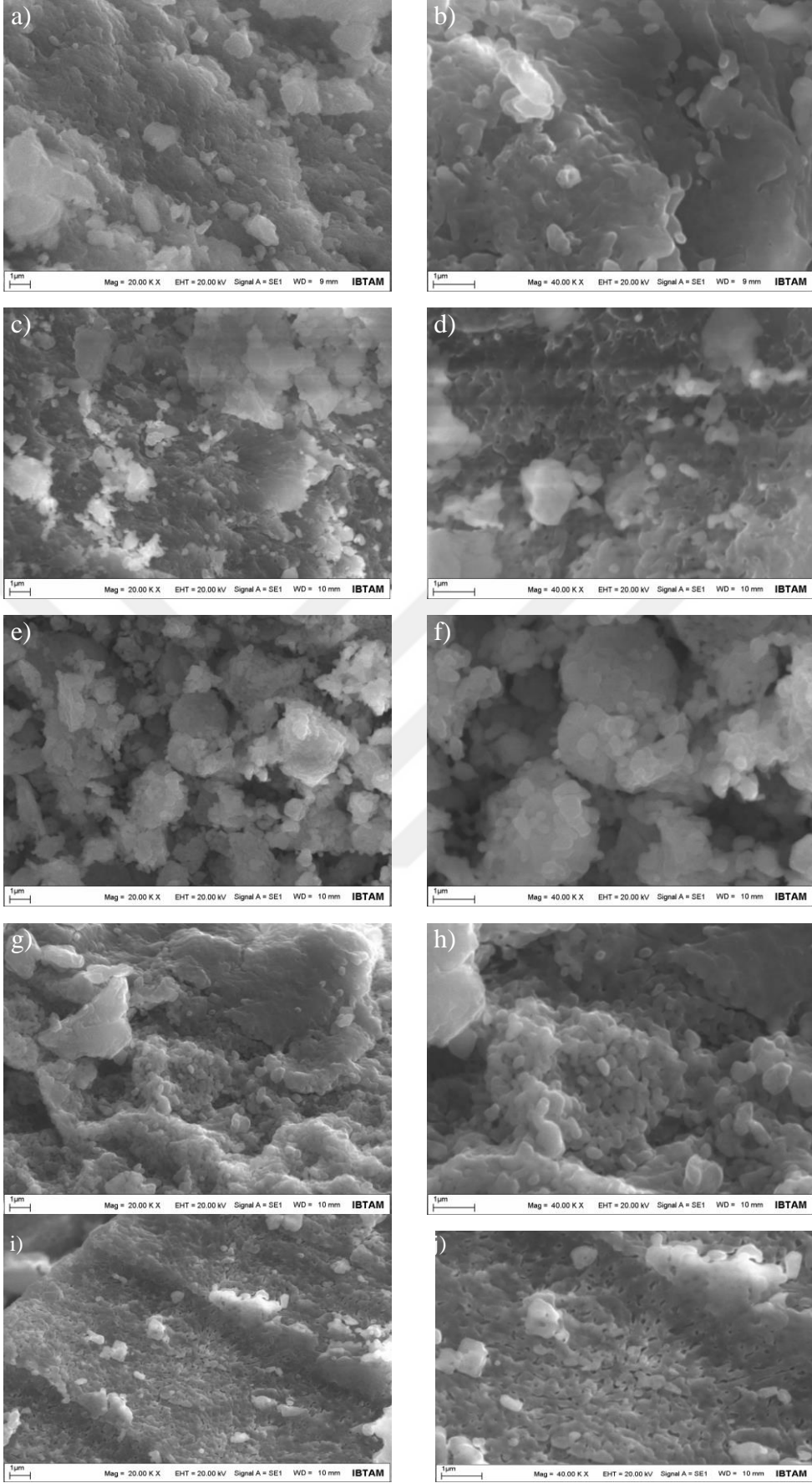


Şekil 6.12. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a- b) Katkısız, c-d) % 1 CTAB katkılı, e-f) % 3 CTAB katkılı ve g-h) % 5 CTAB katkılı, i-j) % 10 CTAB katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir

Şekil 6.12. her bir görüntünün sağ üst köşesinde etiketlenmiş 6 h kalsine edilmiş numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 6.12.a-b' de sürfaktanın katkısız sentezlenen alüminanın yığın yapı olarak ortaya çıktığı açıktır. Reaksiyon ortamına %1 CTAB eklendikten sonra, sonuçtaki yapı boyunlaşarak değiştiği görülmektedir (Şekil 6.12.c-d). Yüksek sıcaklıkta alümina parçacıkları arasındaki sıkıştırma kaçınılmazdır. Bu parçacığın “boyunlanması” olarak adlandırılan bir dendritik yapı oluşumudur. Sürfaktan yapıdan sıcaklıkla uzaklaştıktan sonra parçacık aglomerasyonu ve tek tek parçacıkların çevreleyen kısımlarda yeniden boyunlanma vb. düzenlemeye neden olur (Ray ve ark., 1971).

Yapıların morfolojisi, reaksiyon ortamındaki artan CTAB miktarı ile önemli ölçüde değişir ve CTAB ilavesi %10' a yükseldiğinde boyunlaşmanın ilerleyip nano gözenekli bir yapı haline dönmeye başladığı görülmektedir (Şekil 6.12.1-j). Amino asitlerin hem karboksil hem de amino grubu, Al_2O_3 öncüllerinin kristalleşme morfolojileri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Zhang ve ark., 2006). CTAB molekülleri suda tamamen iyonize olabilir ve sonuçtaki katyon, yüzey gerilimini azaltacak ve nispeten stabil bir morfolojinin oluşumunu kolaylaştıracak şekilde uzun hidrofobik bir kuyruğa sahip pozitif yüklü bir tetrahedrondur (Sun ve ark., 2003). Katyonik sürfaktanın eklenmesiyle çözgen içerisindeki Al^{+3} ile hidrofobik (+) yüklü hidrofilik gruplar birbirini iter. Bu nedenle kalsinasyon sırasında yapının çökmesinin ana nedeni yüksek yüzey aktif madde içeriğine bağlı olarak muhtemelen düşük ortalama bir Al-O-Al bağlantısı da yatmaktadır (Márquez-Alvarez ve ark., 2008).

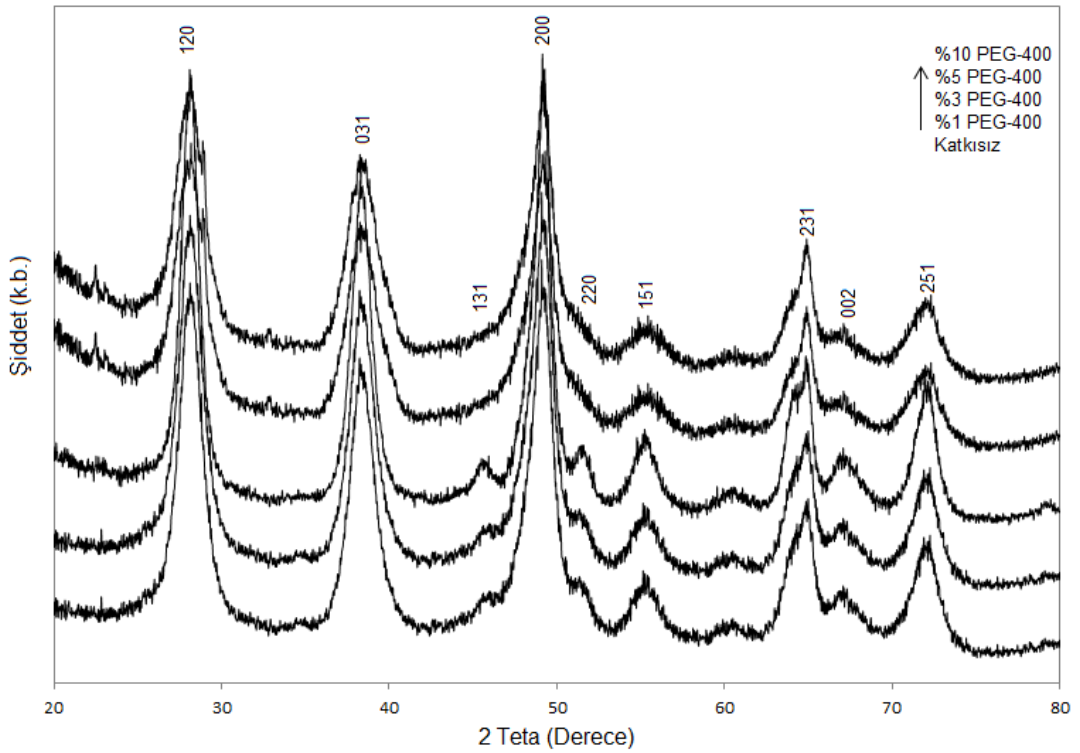
Şekil 6.13.'da 3 h $1200^{\circ}C$ 'de kalsine edilen alümina yapıların morfolojisini göstermektedir. Kalsinasyon süresinin sentezlenmiş alümina yapısının morfolojisini değiştirdiğini görülmektedir. Alümina çerçevesi çökmek için yeterli zamana sahip değildir ve ortaya çıkan yapılar 3 saat kalsinasyon sonrası gözenekli morfoloji gösterir.



Şekil 6.13. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 CTAB katkılı, e-f) %3 CTAB katkılı ve g-h) %5 CTAB katkılı, i-j) %10 CTAB katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir.

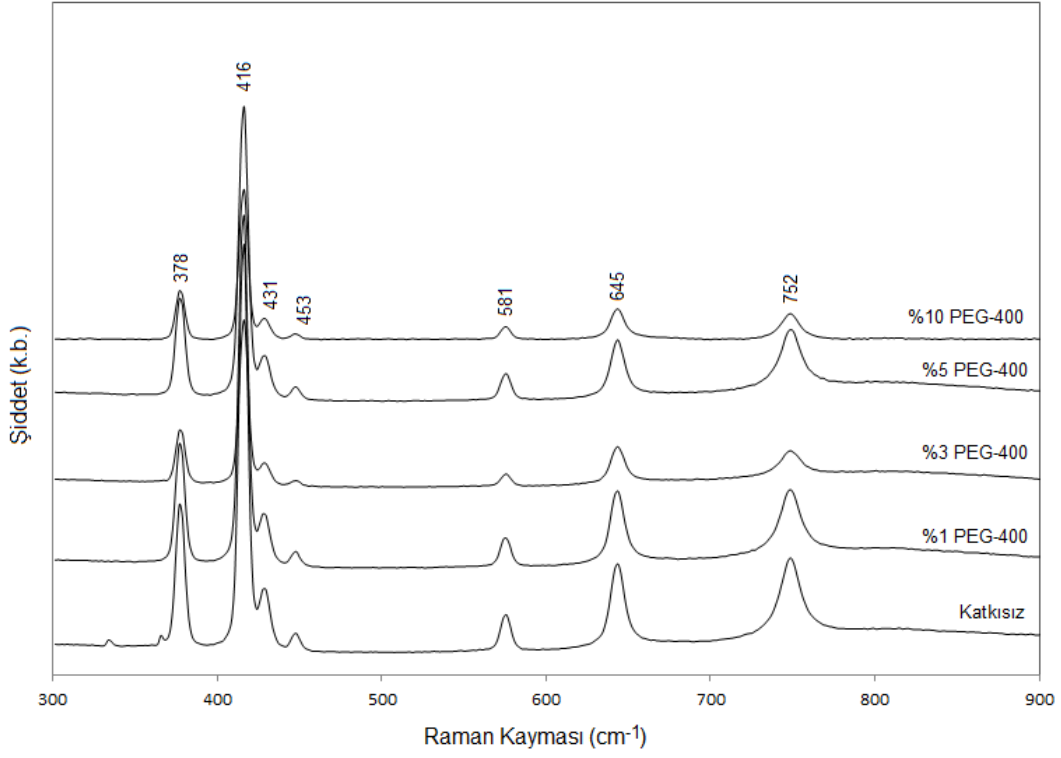
6.3. Polimerik Sürfaktan (PEG-400) ile Yapılan DeneYlerin Sonuçları

PEG zincirleri, metal oksitlerin kristal büyümesini kontrol etmek için metal iyonlarıyla bağlanabilen birçok oksijen atomu içermektedir. Molekül ağırlığına karşılık gelen değişken erime noktalarından dolayı geniş sıvı sıcaklık aralığına sahiptir. Toksik olmaması, biyoçözünürlüğü ve alüminanın kristal büyümesini kontrol etmek için alüminyum iyonları ile bağ oluşturabilecek çok sayıda oksijen atomuna sahip olmasından (Xiong ve ark., 2015) dolayı mevcut sentez prosedüründe seçilmiştir.



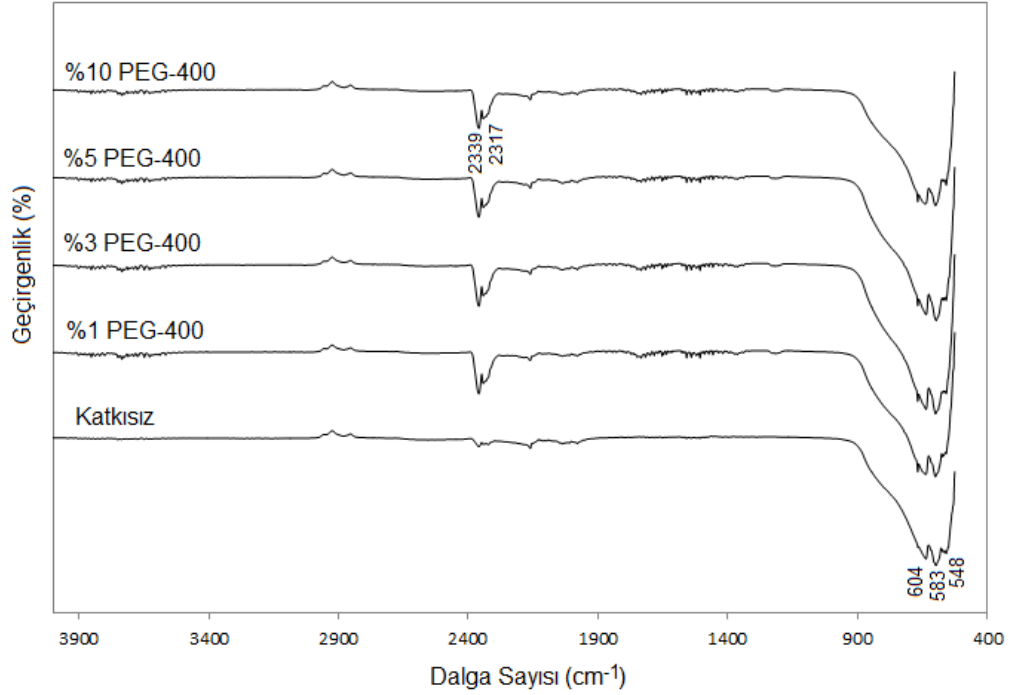
Şekil 6.14. Böhmite (AlOOH) yapısına ait XRD Spektrumu.

Hidrotermal reaksiyon sonrasında elde edilen böhmite yapısının karakterizasyonunda XRD yöntemi tercih edilmiştir. Şekil 6.14. sentez sonrası elde edilen böhmite yapılarına ilişkin XRD spektrumlarını göstermektedir. Spektrum anyonik ve katyonik sürfaktanlarla elde edilen başlangıç maddesinde olduğu gibi, böhmite yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 6.15. α - Al_2O_3 yapısına ait Raman Spektrumu.

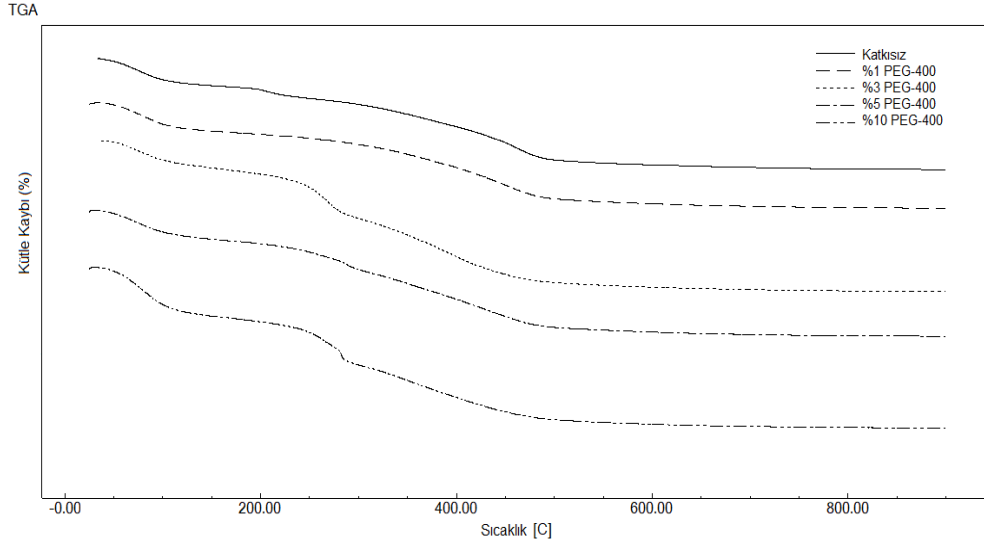
Raman spektrumu SDS ve CTAB kullanılan deneylerde elde edilen kristal yapısının PEG-400 kullanımında da elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 6.16. α - Al_2O_3 yapısına ait FTIR Spektrumu.

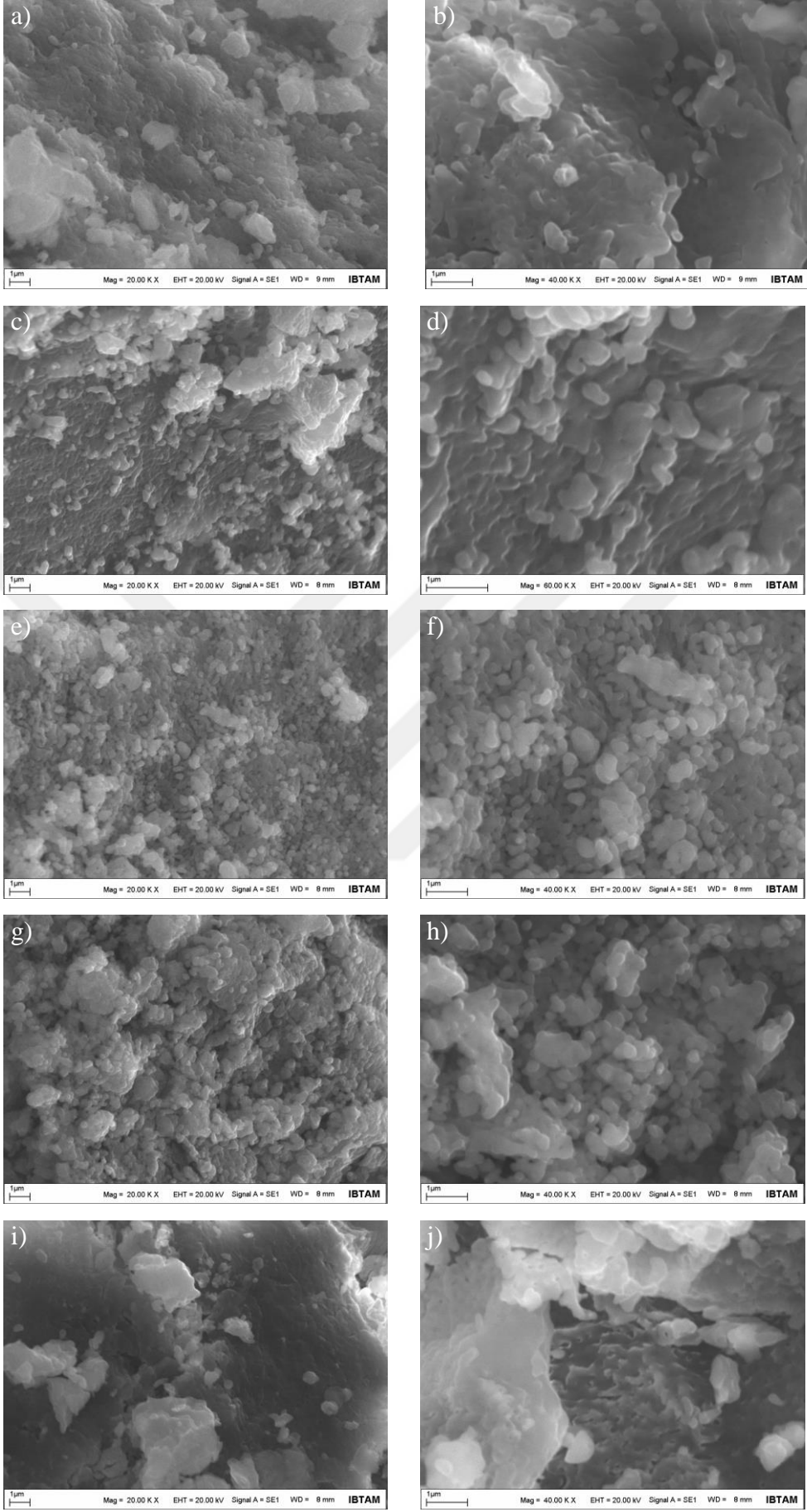
PEG-400 yapısı C, H ve O içeren bir zincir olduğundan bozunma ürünü de CO₂ ve H₂O'dur. Dolayısıyla kalsinasyon sonrası elde edilen numunelerin FTIR spektrumu (Şekil 6.16.) HCO₃⁻ titreşim piklerini (2317 ve 2339 cm⁻¹) içermektedir.

Elde edilen sonuçlar hidrotermal sentezin tekrarlanabilirliğini doğrular niteliktedir.



Şekil 6.17. α -Al₂O₃ yapısına ait TGA termogramı.

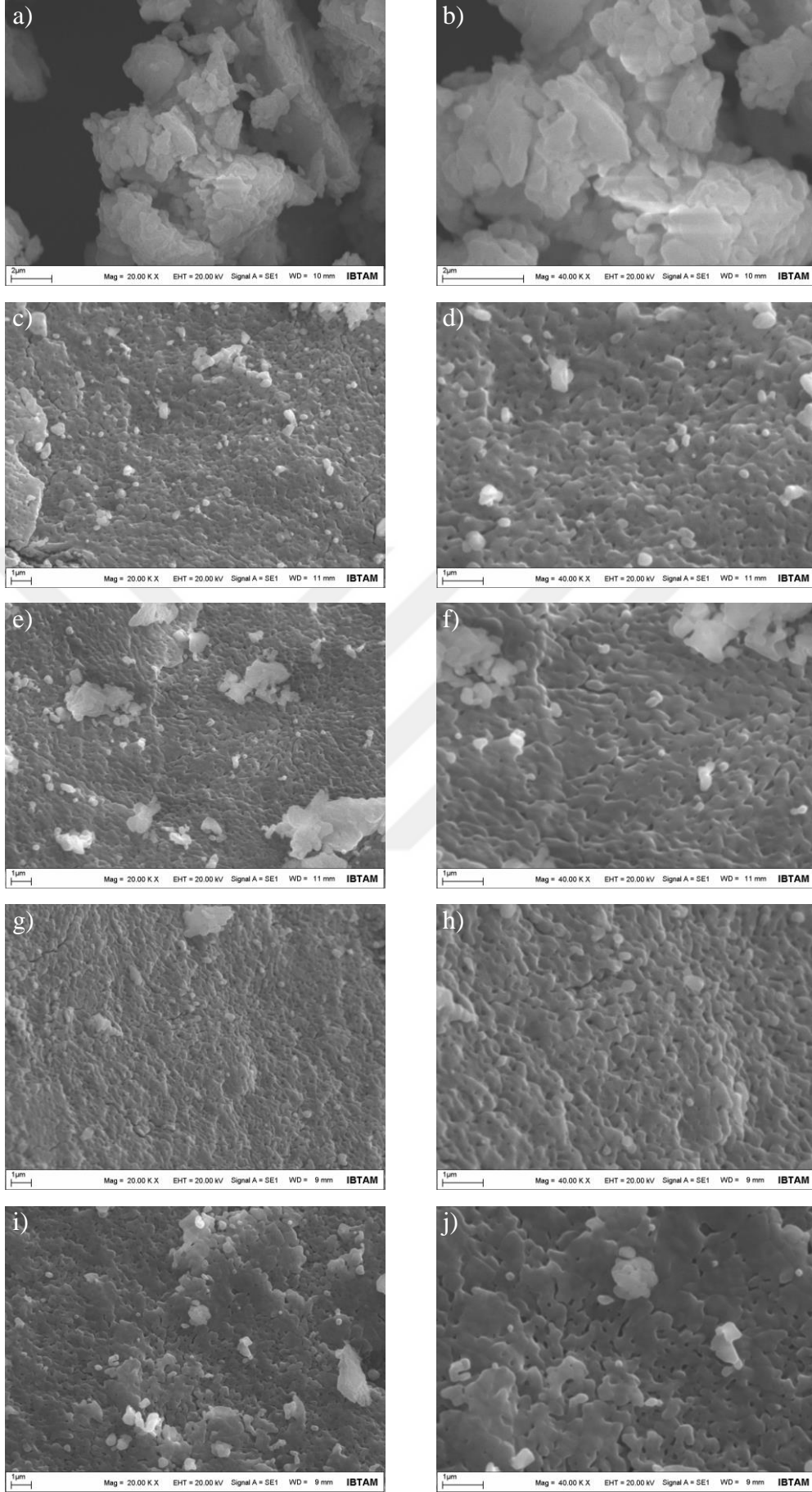
Şekil 6.17.'de gözlenen TGA termogramları kalsinasyon öncesi elde edilen ham ürünler kullanılarak elde edilmiştir. Termal analizler inert olmayan ortamda 10°C/dk hızla 1200°C ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Analizde kullanılan numuneler kalsinasyon yapılmamış saf kurutulmuş numunelerdir. Elde edilen termogramlarda 240°C'ye kadar gözlenen kütle kayıpları kurutma sonrası yapıda kalmış muhtemel çözüngenden ve yapıya zayıf bağlanmış su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanır. %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 bozunarak CO₂ ve H₂O şekline dönüştüğü söylenebilir. Literatürde de alkil zincirlerinin 200°C sıcaklığın altında tamamen bozunduğu belirtilmiştir (Sicard ve ark., 2001). Şekil 2.4.'teki FTIR spektrumunda gözlenen ve CO₂ ve H₂O absorpsiyonundan kaynaklanan 2317 ve 2339 cm⁻¹ piklerinin sebebi de bu bozunmadır. 240°C üzerindeki bozunmalar ise böhmit yapısında bulunan -OH bağlarının yapıdan ayrılmasıyla ilişkilendirilebilir. Yaklaşık 500°C'den sonra, elde edilen bütün yapılar Al₂O₃ yapısında ve termal olarak kararlıdır. Anyonik ve katyonik sürfaktanlarla yapılan deneylerle karşılaştırıldığında PEG-400 yapısının, inorganik bileşim içermemesi nedeniyle, yapıdan uzaklaştırılmasının daha kolay olduğu görülmektedir.



Şekil 6.18. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a, b) Katkısız, c, d) %1 PEG-400 katkılı, e, f) %3 PEG-400 katkılı ve g, h) %5 PEG-400 katkılı, i, j) %10 PEG-400 katkılı. Görüntülerdeki numuneler 3 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir.

Şekil 6.18.'de kalsine edilmiş PEG-400 katkılı (Şekil 6.18. c-j) ve katkısız (Şekil 6.18.a-b) sentezlerden elde edilen α -Al₂O₃ tozlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.18.a-b' de 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 6.18.e-f' de görülen 150-200 nm boyutlu parçacıklar elde edilmektedir. Katkılama miktarının %5'e çıkarılması yapıda büyük bir değişikliğe neden olmamaktadır. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi, parçacık boyutundaki bu değişimin sentez sırasında ortama eklenen PEG-400 moleküllerinin daha az sayıda iyonun bir araya gelmesine neden olarak parçacık boyutunu sınırlandırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Parçacık boyut kontrolünde sürfaktanların ve yapı düzenleyici ajanların kullanımı literatürde de geniş yer alan bir uygulamadır (Ganizadeh ve ark., 2014; Schemit, 2001; Zhu ve ark., 2009).

Şekil 6.19.'de 1200 °C' de 6 h kalsine edilmiş PEG-400 %1 katkılı (Şekil 6.19. c-d), %3 katkılı (Şekil 6.19. e-f) ve katkısız (Şekil 6.19.a-b) sentezlerden elde edilen α -Al₂O₃ tozlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.19.a-b' de 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 6.19.e-f' de görülen 200-250 nm boyutlu parçacıklar elde edilmektedir. Tozların ortalama parçacık büyüklüğü kalsinasyon süresindeki artışla bariz şekilde ~ 50 ila 100 nm arasında artmıştır. Kalsinasyon süresi 3 saat olarak ayarlandığında zayıf aglomere edilmiş tozlar başarılı bir şekilde sentezlendi.



Şekil 6.19. α - Al_2O_3 yapısına ait SEM görüntüleri: a-b)Katkısız, c-d) %1 PEG-400 katkılı, e-f) %3 PEG-400 katkılı ve g-h) %5 PEG-400 katkılı, i-j) %10 PEG-400 katkılı. Görüntülerdeki numuneler 6 saatlik kalsinasyon sonrası elde edilen tozlara aittir.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Anyonik SDS sürfaktanının varlığında sentezlenen ham örnekler havada 1200 °C' de kalsine edildi. SDS molekülleri alümina yüzeyinin pozitif yükleri ile güçlü bir şekilde etkileşime girer ve bu güçlü etkileşimler nedeniyle yüzey aktif madde baş grupları yüksek sıcaklıklarda yapı içinde kalır. Diğer uzaklaştırmalar, gözenekli bir yapıya yol açan kalsinasyon yoluyla yüzey aktif maddenin çıkarılması üzerine alümina ağ yapısının çökmesine neden olur. Kalsinasyon süresi, yapıların morfolojisini de etkiler. Kalsinasyon süresi 3 saate düştüğünde yapılar solucan benzeri morfoloji gösterir. Faz dönüşümü yüksek sıcaklık hesaplarına ve nispeten uzun bir kalsinasyon süresine ihtiyaç duyar. Bununla birlikte, 1200°C' de kalsinasyon süresinin arttırılması, yüksek sıcaklık etkisiyle çökmek için yeterli zaman sağlar ve sonuçta meydana gelen yapı, nano boyutlu oyuklar ile çökmüş hacimli maddeye dönüşür.

Katyonik CTAB sürfaktanının varlığında sentezlenen ham örnekler havada 1200 °C' de kalsine edildi. CTAB moleküllerinin (+) yüklü hidrofilik grupları ile alümina yüzeyinin pozitif yükleri ile güçlü bir şekilde etkileşime girer. Diğer uzaklaştırmalar, gözenekli bir yapıya yol açan kalsinasyon yoluyla yüzey aktif maddenin çıkarılması üzerine alümina çerçevesinin çökmesine neden olur. Kalsinasyon süresi, yapıların morfolojisini de etkiler. Kalsinasyon süresi 3 saate düştüğünde yapılar 100-150 nm boyut aralığında parçacıklar elde edilmiştir.

Yapı düzenleyici ajan olarak PEG-400'un kullanıldığı α -Al₂O₃ sentezi başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan polimerik düzenleyicinin yapısal olarak parçacıkları sınırlandırmasına nedeniyle 150-200 nm boyut aralığında parçacıklar elde edilmiştir. Sentez yöntemi olarak basit bir yöntem olması ve bol miktarda ürün elde edilebilmesi nedeniyle hidrotermal sentez tercih edilmiştir. Sentezlenen ham ürünler 1200°C' de 3 saat kalsine edilerek alüminanın termal olarak en kararlı fazı olan α -alümina fazı elde edilmiştir.

Anyonik, katyonik ve polimerik sürfaktan katkılanılarak hidrotermal sentezlenen örneklerin hepsinde spektroskopik karakterizasyon analizleri sonucunda termal kararlı α -alümina yapısı elde edilmiştir.

TGA termogramlarındaki kütle kayıpları katkılanan sürfaktan miktarlarıyla örtüşmektedir.

Kullanılan sürfaktan, sürfaktan katkı miktarı ve kalsinasyon süresinin yapı morfolojisini etkilediği görülmüştür.

Kullanılan PEG-400 polimerik düzenleyicinin yapısal olarak parçacıkları sınırlandırmasına nedeniyle 3 saatlik kalsinasyon sonrası 150-200 nm boyut aralığında parçacıklar elde edilmiştir. 6 saatlik kalsinasyon sonrası yapı, nano boyutlu oyuklar ile çökmüş hacimli maddeye dönüşür ve parçacık boyutu bariz şekilde ~50 ila 100 nm arasında artmıştır.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar hidrotermal sentez yönteminin güvenilirliğini ve tekrarlanabilirliğini kanıtlar niteliktedir. Anyonik, katyonik ve polimerik sürfaktanlar kullanıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Parçacık boyutu ve morfolojisinde çok bariz değişimin olmaması kullanılan sürfaktanların mol kütlelerinin birbirine yakın seçilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak PEG-400 yapısında inorganik bileşimin bulunmaması yapıdan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır.

Laboratuvar ortamında her ne kadar sonuç ürün önemli olsada endüstriyel düzeydeki üretimlerde maliyet de en az sonuç ürün kadar önemlidir. Dolayısıyla PEG-400 gibi kolay temin edilebilen ve maliyeti düşük düzenleme ajanının kullanımı, büyük miktarlarda (tonlarda) yapılacak sentezlerde kullanışlı olacaktır.

Daha yüksek molekül kütleli sürfaktanlar seçilmesi halinde parçacık boyutunun küçüleceği ve morfolojisinin değişeceği değerlendirilmektedir.

TEZDEN HAZIRLANAN BİLDİRİ ve YAYINLAR

1. Sarı Özlem, VURAL Sema (2018). The Effect of the Reaction Medium on the Alumina Synthesis. 1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (Sözlü Sunum)
2. VURAL Sema, SARI Özlem. PEG-400 Destekli Alümina Sentezi, Karakterizasyonu ve Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, in press.



KAYNAKLAR

- Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Green, T. C., Henglein, A. ve El-Sayed M. A., 1996, Shape controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* 272 (5270): 1924–1925.
- Anonim, Erişim 03.03.2017: <http://www.altechchemicals.com/> 2017
- Anonim, Erişim 04.03.2017: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bayer-process-nl.svg>
- Arkles, B. ve Othmer, I. K., 1982, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 20, wiley New York.
- Bartsch, M., Saruhan, B., Schmuecker, M., Schneider, H., 2004, Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO₂-coated γ -Al₂O₃ particle nanocomposites. *J Am Ceram Soc* 82(6):1388–1392.
- Bagshaw, S. A., Pinnavaia, T.J., 1996, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*35,1102–1105.
- Baykal, A., 1999, Synthesis and Characterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds, *Ph.D.Thesis, METU*, Ankara.
- Becher, P., 1965, Nonionic Surface-Active Compounds. X. Effect of Solvent on Micellar Properties. *J. Colloid Sci.* 1965, 20, 728–731.
- Binnig, G., Quate C. F. ve Gerber C., 1986, “Atomic force microscope. In”, *Physical Review Letters.* 56, , S. 930–933
- Biswas, A., Wang, T. ve Biris, A. S., 2010, Single metal nanoparticle spectroscopy: optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications. *Nanoscale*, 2(9), 1560-1572.
- Bronstein, L. M., Chernyshov, D. M., Karlinsey, R., Zwanziger, J. W., Matveeva, V. G., Sulman, E. M., Demidenko, G. N., Hentze, H. P. ve Antonietti M., 2003, Mesoporous Alumina and Aluminosilica with Pd and Pt Nanoparticles: *Structure and Catalytic Properties. Chem. Mater.*, 15, 2623–2631.
- Burnworth, M., Rowan, S. J. ve Weder, C., 2012, Structure–Property Relationships in Metallosupramolecular Poly(p-xylylene)s, *Macromolecules*, 45(1) 126–132.
- Byrappa, K., 1991, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol.21, *Permagon Press*, Frankfurt,
- Cabrera, S., Haskouri, J. E., Alamo, J., Beltran, A., Beltran, D., Mendioroz, S., Marcos, M.D. ve Amoros P., 1999, *Adv. Mater.*11379–381.

- Cai, S. H., Rashkeev, S. N., Pantelides, S. T. ve Sohlberg, K., 2002, *Phys. Lett.*, 89, 235501
- Campbell, T., Kalia, R., Nakano, A., Vashishta, P., Ogata, S. ve Rodgers, S., 2009, Dynamics of Oxidation of Aluminium Nanoclusters using Variable Charge Molecular-Dynamics Simulations on Parallel Computers (PDF). *Physical Review Letters*. 82 (24)
- Carageorghopol, A., Caldararu, H., Ionita, G., Savonea, F., Zilkova, N., Zukal, A., Cejka, J., 2005, Solvent-Induced Textural Changes of As-Synthesized Mesoporous Alumina, as Reported by Spin Probe Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Langmuir*, 21, 2591–2597
- Cejka, J., 2003, *Appl. Catal. A:Gen.* 254, 327–338.
- Cejka, J., Zilkova, N., Rathousky, J. ve Zukal, A., 2001, *Phys. Chem.Chem.Phys.* 3, 5076–5081.
- Charvat, F. R. ve Kingery, W. D., 1957, Thermalconductivity: XIII, effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* 40306–315.
- Chevalier, J. ve Gremillard, L., 2008, “Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years“ Université de Lyon, INSA-Lyon, UMR CNRS 5510 (MATEIS), 20 Avenue Albert Einstein, 69621
- Chen, X. Y., Zhang, Z. J., Li, X. L. ve Lee, S. W., 2008, *Solid State 50 Commun.*, 145, 368
- Choi, J., Zhang, S. ve Hill, J. M., 2012, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 179.
- Chowdhury, M. B. I., Sui, R., Lucky, R. A. ve Charpentier, P. A., 2010, *Langmuir*, 26, 2707.
- Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V. ve Da Jornada J. A. H., 1999, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4278.
- Cruise, N., Jansson, K. ve Holmberg, K., 2001, Mesoporous Alumina Made from a Bicontinuous Liquid Crystalline Phase. *J. Colloid Interf. Sci.* 241, 527–529
- Deng, W., Bodart, P., Pruski, M. ve Shanks B. H., 2002, Characterization of Mesoporous Alumina Molecular Sieves Synthesized by Nonionic Templating. *Microporous Mesoporous Mater.* 52, 169–177.
- Dey, K. K., Kumar, A., Shanker, R., Dhawan, A., Wan, M., Yadav, R. R. ve Srivastava, A. K., 2012, *RSC Adv.*, 2, 1387
- Diaz, I., Gonzalez-Pena, V., Marquez-Alvarez, C. ve Perez-Pariente, J., 2003, Transmission Electron Microscopy Study of the Porous Structure of Aluminas

- Synthesized β Non-Ionic Surfactant Templating Route. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 68, 1937–1948.
- Dodd, J. W., Tonge, K. H., Currell, B. R., 1987, Thermal Methods. *John Willey and Sons*, Great Britain.
- Du, X. ve ark., 2014, Facile synthesis of monodisperse α -alumina nanoparticles via an isolation-medium-assisted calcination method, *Appl. Phys. A* 116:1963–1969.
- EPCRA, 2008, Section 313 Chemical List For Reporting Year 2006 (PDF). *US EPA*. Retrieved -09-30
- Erdik, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. *Gazi Büro Kitapevi*, Ankara.
- Faramawy, S., El-shall, M. S. ve Abd El Wahed, M. G., 2014, Synthesis of high surface area gamma alumina by microwave irradiation process, *J. of American science*, vol.10,pp.9.
- Fujikimerasouken, 2000, Bihunmatusizyouno Genzyouto Syouraitenbou, pp. 69-74.
- Hanaor, D. A. H., Ghadiri, M., Chrzanowski, W. ve Gan, Y., 2014, Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption,(PDF). *Langmuir*. 30 (50): 15143–15152
- Heimann, R. B., 2010, *Classic and Advanced Ceramics*, Wiley. Com.
- Gai, S., Li ,C., Yang, P. ve Lin, J., 2014, *Chem. Rev.*, **114**, 2343.
- Gains, R. V., Skinner, H. C. W., Foord, E. E., Mason, B. ve Rosenzweig, A., 1977, Dana's New Mineralogy, 6th Edition, Wiley
- Gan, Z., Ning, G., Lin, Y. ve Cong, Y., 2007, Morphological control of mesoporous alumina nanostructures via template-free solvothermal synthesis. *Mater Lett* 61:3758–3761. doi:10.1016/j.matlet. 2006.12.029
- Gangwar, J., Gupta, B. K., Tripathi, S. K. ve Srivastava, A. K., 2015, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of different morphogenesis of Al_2O_3 nanostructures, *Nanoscale*, DOI: 10.1039/C5NR02369F.
- Gangwar, J., Srivastava, A. K., Tripathi, S. K., Wan, M. ve Yadav, R. R., 2014, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 063108.
- Ghanizadeh, S., Bao, X., Vaidhyanathan, B. ve Binner, J., 2014, Synthesis of nano α -alumina powders using hydrothermal and precipitation routes: a comparative study. *Ceramics International*, 40,1311–1319.
- Glemza, R., 1995, High pore volume and pore diameter aluminum phosphate: US, US RE34911 E[P].
- Gonzalez-Pena, V., Diaz, I., Marquez-Alvarez, C., Sastre, E. ve Perez-Pariente, J., 2001, *Micropor. Mesopor. Mater.*44–45-203–210.

- Gonzalez-Pena, V., Marquez-Alvarez, C., Diaz, I., Grande, M., Blasco, T. ve Pe´rez-Pariente, J., 2005, Sol-gel Synthesis of Mesostructured Aluminas from Chemically Modified Aluminum Sec-Butoxide Using Non-Ionic Surfactant Templating. *Microporous Mesoporous Mater.* 80, 173–182.
- Gribov, E. N., Zavorotynska, O., Agostini, G., Vitillo, J. G., Ricchiardi, G., Spoto, G. ve Zecchina, A., 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6474.
- Gündüz, T., 2002, "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara,
- Hao, S. ve Wolverton, C., 2013, *J. Phys. Chem. C*, 117, 8009.
- Hawraa, H., 2016, Preparation of Nano Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Hydro desulphurization of Iraqi gas oil, MSC. Thesis, *Chemical engineering department, college of engineering, university of Baghdad.*
- Hou, H. W., Xie, Y., Yang, Q., Guo, Q. X. ve Tan, C. R., 2005, Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods. *Nanotechnology* 16(6):741.
- Hu, C. C., Wu, Y. T. ve Chang, K.H., 2008, Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Mn₃O₄ and MnOOH Single Crystals: Determinant Influence of Oxidants[J]. *Chemistry of Materials*. 20(9):2890-894.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E. ve Sieger P., 1994, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368(6469), 317-321.
- Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T. Ve Yodh, A. G., 2003, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Letters*, 3(2), 269-273.
- Jana, N. R., Gearheart, L. ve Murphy, C. J., 2001, Seed-Mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(13), 1389-1393.
- Khazaei, A. ve ark., 2016, Synthesis and Characterization of γ -Alumina Porous Nanoparticles from Sodium Aluminate Liquor with Two Different Surfactants, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* , 12(4) 207-214.
- Karen, D., 2010, Material Review: Alumina (Al₂O₃) School of Doctoral Studies (*European Union) Journal.*
- Kelsall, R. W., Hamley, I.W., Geoghegan M., Wiley J., 2005, "Nanoscale Science and Technology, 1sted" *Wiley Online Library*, Chichester
- Kerenkan, A. E., Ello, A. S., Echchahed, B., Do, T.O., 2016, Synthesis of mesoporous tungsten oxide/ γ -alumina and surfactant-capped tungsten oxide nanoparticles and their catalytic activities in oxidative cleavage of oleic acid. *Int J Chem React Eng* 0:1–9. doi:10.1515/ijcre-2015-0101.

- Khatib, K., Pons, C. H., Bottero, J. Y., François, M., Baudin, I., 1995, Study of the structure of dimethyl octadecylammonium-montmorillonite by small angle X-ray scattering. *J Colloid Interface Sci* 172(2):317–323.
- Kim, S. M., Lee, Y. J., Bae, J. W., Potdar, H. S., Jun, K. W., 2008, Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Appl Catal A Gen* 348(1):113–120
- Kim, K. T., Dao, T. D., Han, M. J., Anjanapura, R. V., Aminabhavi, T. M., 2015, Graphene coated with alumina and its utilization as a thermal conductivity enhancer for alumina sphere/thermoplastic polyurethane composite. *Mater Chem Phys* 153:291–300
- Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I. K., Yi, J. H., 2004, Synthesis and characterization of mesoporous alumina for use as a catalyst support in the hydrodechlorination of 1,2-dichloropropane: effect of preparation condition of mesoporous alumina. *J Mol Catal A Chem* 219(1):87–95.
- Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R. ve Feld, M. S., 1999, Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chemical Reviews*, 99(10), 2957-2976.
- Krell, A., Klimke, J. ve Hutzler, T., 2009, Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 275–281.
- Kolosnjaj, J., Szwarc, H. ve Moussa, F., 2007, Toxicity studies of fullerenes and derivatives. Bio-applications of nanoparticles. *Springer, New York*, pp 168–180
- Kundu, D., Manna, T. ve De, G., 2002, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **23**, 145.
- Levin, D. ve Brandon., 2012, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*. 81
- Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K. ve Martin, C. R., 1997, Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro and Nanostructures. *Chemistry of Materials*, 9, 2544-2550. 6.
- Lambert, P. J., Whitman, A. G., Dyson, O. F. ve Akula, S. M., 2006, Raman spectroscopy: the gateway into tomorrow's virology. *Virology Journal*, 3(1), 1.
- Lee, W. E. ve Rainforth, M., (1994). *Ceramic Microstructures*, Cambridge University Press, London, ISBN: 0 412 43140 8.
- Lee, W. ve Park, S. J., 2014, *Chem. Rev.*, **114**, 7487.
- Li, Y. H., Peng, C., Zhao, W., Bai, M. M., Rao, P. G., 2014, Morphology evolution in hydrothermal synthesis of mesoporous alumina. *J. Inorg. Mater.* 29(10):1115–1120
- Li, Z., Ciobanu, C. V., Hu, J., Báez, J. P. P., López, J. L. R. ve Richards, R., 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2582.

- Li, W. J., Shi, E. W., Yin, Z. W., 1999, Growth habit of crystal and the shape of coordination polyhedron. *J Synth Cryst* 28(4):368–372.
- Lian, J., Ma, J., Duan, X., Kim, T., Li, H. ve Zheng W., 2010, *Chem. Commun.* 46, 2650.
- Lietti, L., Forzatti, P., Nova, I. ve Tronconi, E., 2001, NO_x storage reduction over Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ catalyst. *J Catal* 204:175–191.
- Lin, H. P. ve Mou, C. Y., 2002, Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica. *Accounts of Chemical Research*, 35(11), 927.
- Liu, Y., Goebel, J., Yin, Y., 2013, Templated synthesis of nanostructured materials. *Chem Soc Rev* 42:2610–2653. doi:10.1039/c2cs35369e
- Liu, M., Yang, H., 2010, Large surface area mesoporous Al₂O₃ from kaolin: methodology and characterization. *Appl Clay Sci* 50:554–559. doi:10.1016/j.clay.2010.10.012
- Jun-Cheng, L., Lan, X., Feng, X., Zhan-Wen, W., Fei, W., 2006, Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of γ -Al₂O₃ support, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2) 766–770.
- Lodziana, Z., Topsøe, N. Y. ve Nørskov, J. K., 2004, *Nature Mater.*, 3, 289.
- Lu, X. J., Cui, X. Q., Song, M. N., 2003, Study on the alteration of chemical composition and structure parameters of modified montmorillonite. *Miner Eng* 16.1303–1306
- Maria, C., Machado, N., Nunes, L. M., Pinheiro, C. D., Machado, J. C., Souza, A. G., 1999, Kinetic study of the thermal decomposition on bis(dialkyldithiocarbamate) Cd(II) complexes by isothermal and non-isothermal thermogravimetry, *Thermochimica Acta* **328** 201-207
- Mason, J., 2007, Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types of Commercially Available Grades. *The A to Z of Materials*. Archived from the original on
- Meijere, A. D. ve Meyer, L. U., 2000, Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* 404(6773):59–61
- Mikhailov, V. I., Maslennikova, T. P., Krivoschapkin, P. V., ,2014, Materials based on aluminum and iron oxides obtained by the hydrothermal method. *Glas Phys Chem.* 40(6):650–656
- Ming, B. Y., Wen, Q. J., Yi, M. W. ve Ming, Y. H., 2010, CTAB-directed synthesis of mesopores gamma alumina promoted by hydroxyl polyacids. *J. of Micro., and Meso. Mat.*, vol.132, pp.226-231.
- Mostaghaci, H., 1996, *Advanced Ceramic Materials (Key Engineering Materials)*, CRC Press, ISBN-13: 978-0878497454.
- Nakano, K. , 2001, Alumina Powders and Their Prices, *Ceramics*, 36 [4], 248-253.

- Niesz, K., Yang, P., Somorjai, G.A., 2005, Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chem Commun* 1986–1987. doi:10.1039/b419249d
- Nishinaga, O., Kikuchi, T., Natsui, S. ve Suzuki, R. O., 2013, Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. *Scientific reports*. 3, 2748.
- Ollivier, B., Retoux, R., Lacorre, P., Massiot, D. ve Férey, G, 1997, *J. Mater. Chem.*, 7, 1049.
- Ona, Y. ve Hattori. H., 2011, Solid Base Catalysis. *Tokyo Institute of Technology Press*.
- Paradis P. ve ark., 2004, Non-Contact Thermophysical Property Measurements of Liquid and Under cooled Alumina. *Jap. J. Appl. Phys.* 43 (4): 1496–1500.
- Paglia G., 2009, Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments. *Curtin University of Technology*, Perth. Retrieved
- Paglia, G., Božin, E. S. ve Billinge, S. J. L., 2006, *Chem. Mater.*, 18, 3242
- Pan, C., Chen, S. Y. ve Shen, P., 2006, *J. Phys. Chem. B*, 110, 24340.
- Park, I. J., Roh, H. S., Song, H. J., Kim, D. H., Kim, J. S., Seong, W. M., Kim, D. W. ve Hong, K. S., 2013, *Cryst. Eng. Comm.*, 15, 4797.
- Parker, S. F., 1994, A review of the theory of Fourier-transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 50(11), 1841- 1856.
- Pinna, N. ve Niederberger, M., 2008, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5292.
- Poole, C. P., Owens, F.J., 2003, “Introduction to Nanotechnology, 1st ed” Wiley-
- Pope, M. I., Judd, M. D., 1980, Differential Thermal Analysis, *Heyden-Son Ltd.* Great Britain.
- Raman, C. V., 1992, Molecular Diffraction of Light. *Calcutta University Press*, Calcutta. Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments (PDF), Application Notes.
- Ray, J. C., You, K. S., Ahn, J. W. ve Ahn, W. S., 2007, Synthesis of mesoporous alumina using anionic, nonionic and cationic surfactants. *Stud Surf Sci Catal* 165(07):275–278
- Ray, A. ve Nemethy G., 1971, Micelle Formation by Nonionic Detergents in Water-Ethylene Glycol Mixtures. *J. Phys. Chem.*, 75, 809–815.
- Rodríguez, M., Sifontes, Á.B., Méndez, F.J., 2013, Template synthesis and characterization of mesoporous γ -Al₂O₃ hollow nanorods using *Stevia rebaudiana* leaf aqueous extract. *Ceram Int* 39:4499–4506. doi:10.1016/j.ceramint.2012.11.044
- Sathyamurthy, S., Leonard, K. J., Dabestani, R. T., Paranthaman, M. P., 2005, Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 1960–1964

- Schrader, B., ve Moore, D., 1997, Nomenclature, symbols, units, and their usage in spectrochemical analysis XVIII. Laser-based molecular spectrometry for chemical analysis-Raman scattering processes (IUPAC Recommendations 1997). *Pure and Applied Chemistry*, 69(7), 1451-1468.
- Schemidt, H., 2001, *Journal of Applied Organometallic Chemistry* 15, 343
- Sharma, P. K., Jilavi, M. H. , Burgard, D. , Nass, R., Schmidt, H. , 1998, Hydro- thermal synthesis of nanosize $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ from seeded aluminum hydroxide, *Journal of the American Ceramic Society*. 81
- Sharma, Y. C., Srivastava, V. ve Mukherjee, A. K., 2010, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 2390.
- Septawendar, R., Setiati, A., Sutardi, S., 2011, Low-temperature calcination at 800 °C of alumina–zirconia nanocomposites using sugar as a gelling agent. *Ceram. Int.* 37 (8) 3747–3754.
- Seri, O. Ve Kamazawa, R., 2012, Preparation of flake alumina by corrosion of aluminum in methanol. *J Jpn Soc Metallurgy* 59(6):307–310.
- Schubert, U. S., Hien, O. ve Eschbaumer, C., 2007, Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2':6',2''-terpyridine-based oligomers, *Macromol. Rapid Commun.*, **21** 1156–1161.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Kılıç, E., Köseoğlu, F., ve Yılmaz, H., 2000, Enstrümantal analiz ilkeleri. Ankara: *Bilim Yayıncılık*.
- Straßburger, E., 2009, Ballistic testing of transpar entarmour ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 29267–273.
- Skinner, L. B. ve ark., 2013, Joint diffraction and modeling approach to the structure of liquid alumina. *Phys. Rev. B.* 87: 024201.
- Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M. ve Takahashi, M., 2009, “Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders” pdf
- Shen, S., Ng, W. K., Chia, L. S. O., Dong, Y. C. ve Tan, R. B. H., 2012, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 4987
- Sicard, L., Llewellyn, P.L., Patarin, J. ve Kolenda, F., 2001, Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Microporous Mesoporous Mater* 44–45:195–201. doi:10.1016/S1387-1811(01)00184-6
- Bian, S. W., Baltrusaitis, J., Galhotra, P. ve Grassian, V. H., (2010). *J. Mater.Chem.*, **20**, 8705.

- Sun, X., Chen, X., Deng, Z. ve Li, Y., 2003, CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods, *Mater. Chem. Phys.* 78 99–104.
- Sun, Z., Zheng T., Bo, Q., Du M. ve Forsling W., 2007, 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.
- Takashi, S., 2009, “Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Annualreport of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology.* Vol. 9, 23-31”
- Tang, B., Ge, J., Zhuo, L., 2005, A facile and controllable synthesis of γ -Al₂O₃ nanostructures without a surfactant. *Eur J Inorg Chem* 2005:4366–4369. doi:10.1002/ejic.200500159
- Tang, G. Q., Zhang, C. F., Sun, C. S., Yan, B., Yang, G. X., Dai W., 2011, Research progress of γ -Al₂O₃ support. *Chem Ind Eng Prog* 8:1756–1765
- Tarlani, A., Zarabadi, M. P., 2013, Generation of highly stable and active strong base sites on organized nano-porous alumina by calcium oxide. *Solid State Sci* 16:76–80. doi:10.1016/j.solidstateciences.2012.11.010
- Tarlani, A., Abedini, M., Khabaz, M., Amini, M. M., 2005, Adsorption of Wells-Dawson tungsten heteropolyacid on sol-gel alumina: structural features and thermal stability. *J Colloid Interface Sci* 292:486–492. doi:10.1016/j.jcis.2005.05.090
- Tek, B., 2007, “Bazı metal çeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu” *Balıkesir üniversitesi fen bilimleri enstitüsü*, Balıkesir.
- Teoh, G. L., Liew, K. Y. ve Mahmood, W. A. K., (2007). *J. Sol-Gel Sci.Technol.*, **44**, 177.
- Thiruchitrambalama, M. Ve ark., 2004, Hydrolysis of aluminium metal and sol-gel processing of nano alumina. *Materials Letters*, 58 3063– 3066.
- Thomas, F., Schouller, E. ve Bottero, J. Y., 1995, Adsorption of salicylate and polyacrylate on mesoporous aluminas. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 95(2):271–279
- Tian, M. Y., Shi, E. W., Zhong, W. Z., Pang, W. Q. ve Guo, J. K., 1998, Nano ceramics and nano ceramic powder. *J Inorg Mater* 2:129–137
- Uzun, E. ve Yazar, Y.Y., 2011, Modelling of thermo luminescence trap energy levels of Seydişehir alumina, *Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma* 29, 25-34,
- Yada, M., Ohya, M., Machida, M. ve Kijima, T., 1998, Synthesis of Porous Yttrium Aluminium Oxide Templated by Dodecyl Sulfate Assemblies. *Chem. Commun.*1998, 1941–1942.

- Yang, J., Mei, S., Ferreira, J. M. F., 2003, Hydrothermalsynthesis of submicrometer α -Alumina from seeded tetraethyl ammonium hydroxide-peptized aluminum hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* 2055–2058.
- Zhang, X., Zhao, J., Whitney, A.V., Elam, J.W., Van Duyne, R.P., 2006, Ultrastable substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy: Al₂O₃ overlayers fabricated by atomic layer deposition yield improved anthrax biomarker detection, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (31) 10304–10309.
- Xiong, W. ve Zhang, Q., 2015, Surfactants as Promising Media for the Preparation of Crystalline Inorganic Materials. *Angewandte Chemie - International Edition*. 54: 11616-11623.
- Xie, H., Yu, W. ve Chen, W., 2010, *J. Exp. Nanosci.*, 5, 463
- Xiang, L., Dezhi, H. ve Zifeng Y., 2011, "A simple hydrothermal route to bimodal mesoporous nanorod gamma alumina with high thermal stability", *Int. J. of Mat. Research*, pp.1473-1476.
- Xu, P. K., Dong, Y. B., 1999, Corundum refractories. *Metallurgical Industry Press*, Beijing, pp 56–61
- Xu, J., Ibrahim, A. ve Hu, X., 2016, Microporous and mesoporous materials preparation of large pore volume γ -alumina and its performance as catalyst support in phenol hydroxylation. *Microporous Mesoporous Mater* 231:1–8. doi:10.1016/j.micromeso.2016.05.015
- Xu, W., Riikonen, J., Lehto, V., 2012, Mesoporous systems for poorly soluble drugs. *Int J Pharm.* doi:10,1016/j.ijpharm.2012.09.008
- Valange, S., Guth, J. L., Kolenda, F., Lacombe, S. ve Gabelica, Z., 2000, Synthesis Strategies Leading to Surfactant-Assisted Aluminas with Controlled Mesoporosity in Aqueous Media. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35–63, 597–607.
- Vallee, A., Humblot, V. ve Pradier, C. M., 2010, Peptide interactions with metal and oxide surfaces, *Accounts Chem. Res.* 43 1297–1306.
- Vaudry, F., Khodabandeh, S. ve Davis M.E., (1996). *Chem.Mater.* 8:1451–1464.
- Vural, S., 2007, Nanometrik Boyuttaki Metal Oksit Sollerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, "Enstrümental Analiz. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 440-442

- Ying, J. Y., Mehnert, C. P. ve Wong, M. S., 1999, Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials, *Angew Chem* 38:56–77. doi:10.1021/cr900382t
- Yu, J. W., Liao, Q. L., 2011, Effect of plate-like alumina seed on the fracture toughness of alumina ceramics. *J Funct Mater* 42(10):1833–1835
- Zhang, H. Y., Shan, G. B., Xing, J. M. ve Zhang, H. Y., 2007, Preparation of (Ni/W)- γ - Al_2O_3 microspheres and their application in adsorption desulfurization for model gasoline. *Chem Eng Commun* 194(7):938–945
- Zhang, Y., Wang, Y. F., Yan, Y. H., 2002, Development and application of hydrothermal method in growing low-dimensional artificial crystal. *Bull Chin Ceram Soc* 21(3):22–26 24.
- Zhang, Z. ve Pinnavaia, T. J., 2002, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12294
- Zhang, Z. X., Shen, Z. Q., Ling, F. X. ve Xia, C. H., 2013, Impacts of sodium nitrat additive on alumina morphology. *Pet Process Petrochem* 44(9):47–50
- Zhang, X., Zhu, W., Cai, Q., Cao, M., Liu, Y. ve Long, Y., 2011, A size-controllable preparation of monodispers emesoporous SiO_2 microspheres. *Journal of Functional Materials*, 42, 803-808.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. ve Stucky G. D., 1998, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.
- Zhang, G., Shen, Z., Liu, M., Guo, C., Sun, P., Yuan, Z., Li, B., Ding, D. ve Chen ,T., 2006, Synthesis and characterization of mesoporous ceria with hierarchical nano architecture controlled by amino acids, *J. Phys. Chem. B* 110 25782–25790.
- Zheng, Y. Q., Shi, E. W., Li, W. J., Wang, B. G., Hu, X. F., 1998, Research and development of the theories of crystal growth. *J Inorg Mater* 14(3):321–332
- Zhu, D., Li, X., Wang, N., Wang, X., Gao, J. ve Li, H., 2009, *Journal of Current Applied Physics* 9, 131.
- Zhu, H. Y., Riches, J. D. ve Barry, J.C., 2002, γ -alumina nanofibers prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant. *Chem Mater* 14(5):2086–2093
- Wang, W., Zhou, J., Zhang, Z., Yu, J. ve Cai, W., 2013, Different surfactants-assisted hydrothermal synthesis of hierarchical γ - Al_2O_3 and its adsorption performances for parachlorophenol. *Chemical Engineering Journal* 233, 168–175

- Wang, X., Zhou, B. ve Xu, Z., 2006, Preparation and TiO₂ assembly of high ordered mesoporous carbon films. *Atomic Energy Science and Technology*, 40, 55-60.
- Wang, L. S., 1994, Special ceramics. *Central South University Press*, Changsha, pp 133–138
- Wang, L. ve Liao, S., 1998, Liquid crystal chemistry. *Science Press*, 138-149.
- Wilson, M., 2002, “Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies, 1st ed., *CRC Press*, Sydney,
- Wolverton, C. ve Hass, K. C., 2000, *Phys. Rev. B*, 63, 024102
- Wu, Z., Li, Q. ve Feng, D., 2010, Ordered mesoporous crystalline γ -Al₂O₃ with variable architecture and porosity from a single hard template. *J. Am. Chem. Soc.* 132:12042–12050. doi: 10.1021/ja 104379a



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özlem Sarı
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Akşehir, 13/09/1976
Telefon : 0 553 0094009
Faks :
e-mail : Ozlemsari606@gmail.com

EĞİTİM

| Derece | Adı, İlçe, İl | Bitirme Yılı |
|------------|--|--------------|
| Lise | Bülent Akarcalı S.M.L. Üsküdar/İSTANBUL Radyoloji Bölümü | 1995 |
| Ön Lisans | İstanbul Üniversitesi, S.H.M.Y.O. Çapa/İSTANBUL, Tibbi Laboratuvar Bölümü | 1998 |
| Üniversite | Necmettin Erbakan Üniversitesi , Makine Mühendisliği Bölümü, Seydişehir/ KONYA | 2015 |