

بررسی مورفولوژی نانو ذرات سنتز شده COAl_2O_4 به روش سلوترمال و ارزیابی کاربرد نمونه سنتز شده

حسین فریدونی^{۱*}، بهاره کامیاب مقدس

*۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، شیراز، ایران

چکیده:

با توجه به کاربرد بسیار وسیع پودر آلومینات کبالت به عنوان تقویت کننده سرامیک در کاربردهای فضایی، صنایع نظامی، صنایع الکترونیک و همچنین جاذب ها و پیش ماده کاتالیست ها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و کاربردهای بسیار دیگر پژوهشگران دنیا به دنبال بهبود بخشیدن به سطح و همچنین تعیین اندازه ذرات در سطح نانو مواد می باشند. دلیل سنتز ماده به صورت نانو مواد بالابردن ویژگی های منحصر به فرد این ماده است که قابلیت این ماده را چند برابر نموده و در کاربردها استفاده از آن بیشتر، آسانتر و کم هزینه تر می باشد. در این روش نانو ذرات اسپینل کبالت به روش هیدروترمال مورد سنتز قرار گرفته اند و با کمک آنالیزهای SEM و TEM مورفولوژی و خلوص نمونه اسپینل سنتز شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه نهایی از پژوهش حاضر قابلیت استفاده از اسپینل کبالت در صنایع سرامیکی و پتروشیمی به عنوان کاتالیست و پیش ماده کاتالیست می باشد.

کلمات کلیدی: اسپینل کبالت، آلومینات کبالت، کاتالیست

مقدمه:

آلومینات کبالت (CoAl_2O_4) یکی از مواد پرکاربرد در صنایع بویژه بعنوان مواد نسوز، سنسورهای رطوبت، سرامیکهای شفاف و همچنین کاربردهای نظامی (در ساخت زره‌ها) می باشد و دلایل این امر به خاطر دمای ذوب بالا (۲۱۳۵ درجه سانتی گراد)، ضریب انبساط حرارتی پایین، مقاومت شیمیایی، مکانیکی و حرارتی بالا می باشد. از این رو مطالعات زیادی بر روی روشهای سنتز این ترکیب که شامل روش سیترات-نیترات (citrate-nitrate)، تکنولوژی سل-ژل (sol-gel)، روش همرسوبی (coprecipitation)، روش واکنش حالت جامد (solid state reaction) بین CoO و Al_2O_3 ، روش آسیاب کروی (ball milling) بکار رفته است. در میان روشهای شیمیایی مرطوب (wet chemical routes)، روش احتراق بخاطر فرایند مناسب و دارای پایلوت آزمایشگاهی ساده، کاهش زمان واکنش و تولید محصول با خلوص بالا بعنوان روشی اقتصادی و موثر می باشد، اما این روش باعث تشکیل اسپینل با سطح ویژه کم خواهد شد. روش سلوترمال می تواند باعث تشکیل اسپینل با ساختار نانو و سطح ویژه بالاتر گردد. در این تحقیق هدف بدست آوردن بهترین نوع حلال و شرایط واکنش برای سنتز نانوساختارهای اسپینل CoAl_2O_4 می باشد.

۱-۲- تاریخچه و ویژگی ها:

آلومینات کبالت یکی از اسپینل هایی با کاربرد زیاد می باشد این ماده توسط افراد مختلف و روشهای متفاوتی سنتز شده است. در زیر به بررسی چند مورد از منابع موجود پرداخته می شود.

Weizhong Lv و همکاران [۳] در سال ۲۰۱۴ سنتز نانوذرات آلومینات کبالت تحت پارامترهای مختلف و آماده سازی های مختلف با استفاده از روش پیش ساز با کمک تابش تحت پارامترهای مختلف آماده سازی سنتز کرده اند. اثرات پارامترهای آماده سازی، مانند زمان واکنش و دما، عوامل بارش، دما و زمان تکلیس در شکل گیری فاز CoAl_2O_4 مورد بررسی قرار گرفت. مشخص گردید استفاده از تابش در طول سنتز همگن مدت زمان سنتز نانو ذرات را کاهش می دهد.

Mohamed Karmaoui و همکاران [۴] سنتز شیمیایی نانو ذرات کبالت آلومینیوم CoAl_2O_4 توسط یک مسیر غیر آبی سل-ژل را انجام داده اند. روش سل ژل که در درجه حرارت معتدل در محدوده ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد انجام می گیرد و شامل واکنش بین استات کبالت و ایزوپروپوکسید آلومینیوم در بنزین الکل در این پژوهش بوده است. اندازه و مورفولوژی نانو ذرات مناسب گزارش شده است.

در سال ۲۰۱۰ Jiahai Bai و همکاران [۵] و همکاران با استفاده از تکنیک نمک مولتون (molten salt) فاز MgAl_2O_4 را بدست آوردند این کار با استفاده از واکنش دهنده های آلومینا و MgO می باشد. آنها برای این تحقیق از نمکهای کلرید لیتیم، کلرید سدیم و کلرید پتاسیم در دماهای مختلفی (۸۰۰-۱۱۵۰) درجه سانتی گراد) استفاده نمودند. نتایج نشان داد که فاز اسپینل در دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل می شود.

Natpakan Srisawad و همکاران [۱] در سال ۲۰۱۲ با استفاده از پایین ترین درجه حرارت ۵۵۰ درجه سانتیگراد برای تشکیل ذرات نانو فاز CoAl_2O_4 به روش واکنش حالت جامد از کلرید کبالت استفاده کرد و نانو ذراتی به اندازه ۰٫۶ میکرومتر سنتز کرده اند.

Jinfeng Lu و همکاران [۲] در سال ۲۰۱۳ با استفاده از سنتز سریع و پیوسته نانو ذرات کبالت آلومینات تحت شرایط بحرانی هیدروترمال با اصلاح سطح در محل سنتز را انجام داده اند. نانو ذرات کبالت آلومینات اصلاح شده با اسید هگدونیک در هگزان پراکنده شدند. در نهایت توانستند که اندازه ذرات را از ۱۵ نانومتر تا ۱۰ نانومتر کاهش می یابد.

فرضیات تحقیق

- ۱- سنتز اسپینل CoAl_2O_4 با استفاده از روش سلوترمال می باشد.
- ۲- سنتز اسپینل CoAl_2O_4 با مواد اولیه خالص مدنظر می باشد
- ۳- برای سنتز اسپینل CoAl_2O_4 مدت زمان کم و دمای پایین هدف اصلی می باشد.
- ۴- آنالیزهای XRD، FTIR، SEM برای تعیین خصوصیات اسپینل CoAl_2O_4 بکار می روند.

اهداف تحقیق

اهداف کلی شامل:

- ۱- استفاده از روش سلوترمال برای سنتز COAl_2O_4 بعنوان یک روش نوین.
- ۲- تعیین خصوصیات اسپینل COAl_2O_4 با ساختار نانو سنتز شده توسط روشهای مرسوم آنالیز.

اهداف ویژه:

- ۱- سنتز اسپینل COAl_2O_4 در مقیاس نانومتر.
- ۲- سنتز اسپینل COAl_2O_4 نانو ساختار با ساختار منظم و هم شکل.
- ۳- استفاده از روش سلوترمال در مدت زمان و دمای کمتر.

نام بهره‌وران

(در صورت داشتن هدف کاربردی نام بهره‌وران اعم از مؤسسات آموزشی و اجرایی و غیره بیان شود)
صنایع سرامیک، نسوزها، سنسورها و صنایع هواپیما سازی

جنبه نوآوری و جدید بودن تحقیق

به دلیل کاربردهای زیاد اسپینل COAl_2O_4 در صنایعی همچون سرامیکها، تهیه مواد نسوز، تحقیق بیشتر در رابطه با روشهای نوین سنتز این مواد احساس می‌گردد. هدف این تحقیق تولید فاز اسپینل COAl_2O_4 با خلوص بالا و بصورت نانو ساختار با استفاده از روش سلوترمال می‌باشد که با توجه به منابع قابل دسترس تحقیقی در این مورد صورت نگرفته است.

مزایا و معایب روش سلوترمال :

مزایای روش سلوترمال:

- ۱- استفاده از ظرف واکنش بزرگ تر
- ۲- کنترل هسته زایی بهتر
- ۳- امکان ساخت ساده ترین مواد با خواص فیزیکی-شیمیایی دلخواه
- ۴- کم بودن مصرف انرژی (ذخیره انرژی) و زمان اقامت

- ۵-سادگی فرآیند و عدم نیاز به تجهیزات خیلی گران و پیشرفته
- ۶-تولید شدن محصول با خلوص بالا و همگون و عاری از آلودگی (چون واکنش در محیط بسته انجام می شود)
- ۷-تقارن کریستال ها
- ۸-پخش شدن بهتر ذرات
- ۹-سرعت بالاتر واکنش
- ۱۰-کنترل شکل و مورفولوژی بهتر محصول
- ۱۱-دمای عملیاتی و واکنش پایین تر (به علت استفاده از حلال مناسب)
- ۱۲-توزیع اندازه باریک ذرات
- ۱۳-تک مرحله ای بودن فرآیند
- ۱۴-امکان تولید نانوذرات با اندازه های مختلف (۱۰۰-۱۰ nm) و اغلب (۳۰-۱۰ nm)
- ۱۵-فاقد مضرات زیست محیطی نسبت به سایر فرآیندها
- ۱۶-تبلور خوب محصول و اغلب تک بلوری می باشد
- ۱۷-توانایی سنتز بلورهای موادی که در نزدیکی نقطه ذوب خود ناپایدار می باشند.
- ۱۸-قیمت ارزان
- بزرگ ترین مزیت فرآیند هیدروترمال این است که کنترل سطح و مورفولوژی و اندازه را به صورت درجا آسان می کند. همچنین استفاده از این روش باعث سرعت گرفتن برهم کنش بین پودر جامد و حلال مایع و تولید مواد همگون و فاز خالص می شود و سنتیک واکنش زیاد می شود. سیال هیدروترمال قدرت پخش و نفوذ بیشتری را ارائه می کند. ویسکوزیته کمتر انتقال جرم را تسهیل می کند و در عوض توان حل کنندگی را بیشتر می کند و مهم تر از همه اینکه محیط شیمیایی واکنش به طور مناسب دنبال می شود اگر چه این فرآیند در مقایسه با فرآیند آسیاب کاری و نشست بخار به زمان بیشتری نیاز دارد تولید ذرات بلورین را با کنترل بهتر اندازه و شکل فراهم می سازد.
- ۲-۶-۲-معایب روش سلوترمال:
- ۱-نیاز داشتن به اتوکلاو گران قیمت

۲-عدم امکان مونیاتور نمودن و مشاهده بلور در هنگامی که در حال رشد است .

۲-۷-فاکتورهای مهم در کنترل یک فرآیند هیدروترمال/سولووترمال:

۱-انتخاب پیش ماده مناسب

۲-انتخاب حلال مناسب

۳-انتخاب Additive های مناسب مثل (سورفکتانت ها، عوامل کمپکس سازی، احیا کننده های اکسیدی و...)

۴-انتخاب شرایط ترمودینامیکی مناسب (مثل دما، فشار، سیستم هموزن یا هتروژن، حالت فوق بحرانی و یا زیر بحرانی و ...)

۲-۸-مقایسه روش سلوترمال با دیگر روش ها:

براساس جدول روش هیدروترمال برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص بالا، استوکیومتری کنترل شده، کیفیت بالا توزیع اندازه باریک ذرات، مورفولوژی کنترل شده، هم شکل بودن، ذرات فشرده، نقایص کمتر، بلورینگی بالا و تکرار پذیری بالا، کنترل میکرو ساختار، واکنش پذیری و قابلیت تراکم بالا و... روش ایده آل است.

جدول: مقایسه فرایندهای پیشرفته تولید پودرها

سلوترمال	رسوب دهی	سل-ژل	واکنش	حالت
متوسط	متوسط	زیاد	کم-متوسط	هزینه
خوب-عالی	خوب	عالی	ضعیف	کنترل ترکیب
خوب	متوسط	متوسط	ضعیف	کنترل شکل
>۹۹,۵	<۹۹,۵	<۹۹,۹۹	>۹۹,۵	درصد خلوص(%)
خیر	بله	بله	بله	نیاز به کلسیناسیون
خیر	بله	بله	بله	نیاز به آسیاب

تعدادی از تکنیک هایی که به منظور تولید نانوذرات استفاده می شود در جدول بالا نشان داده شده است. چالش اساسی در علم نانو مواد کنترل دقیق اندازه و شکل است که مستقیماً به روش های تولید مواد مربوط می شود. نانوذرات از طریق روش های گوناگونی مثل تبدیل جامد به جامد، مایع به جامد، و یا گاز به جامد به دست می آید روش های در فاز محلول مثل هیدروترمال یکی از با ارزشترین روش های ساخت نانو مواد در سال های اخیر محسوب می شود و به دلیل کیفیت بالای محصولاتی که از این روش به دست آمده نسبت به سایر روش ها ارجحیت دارد.

در سال های اخیر اضافه شدن انرژی های خارجی مانند انرژی میکرو موج، ماورای صوت، مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی و... به فرآیند هیدروترمال فصل جدیدی از تولید مواد را باز کرده است که به عنوان فرآیندهای چند انرژی ارجاع داده می شود زیرا تا کنون در روش هیدروترمال محققان با سه متغیر دما و فشار و پتانسیل شیمیایی تقریباً قادر به حل اغلب مسائل ترمودینامیکی موجود در فرآیند هیدروترمال بوده اند این در حالی است که با اضافه شدن متغیرهای انرژی اضافه به سیستم، روابط ترمودینامیکی کاملاً متفاوت و پیچیده شده است. در طی یک سال گذشته محققان برای دستیابی به نانو ذرات دلخواه خود در کوتاهترین زمان ممکن و با خواص فیزیکی معین از مفهوم واکنش های هیدروترمال استفاده کرده اند که این تلاش همچنان ادامه دارد. به جهت بهبود عملیات سنتز هم از جهت کاهش زمان و انرژی و ایجاد سهولت در انجام و هم از جهت تولید هر چه بهتر محصول با کیفیت بالاتر تلاش های بسیاری صورت گرفته است در این خصوص فرآیند هیدروترمال را می توان به سه گروه عمده تقسیم کرد:

۱- سنتز سلوترمال مافوق صوت:

طولانی بودن فرآیند هیدروترمال، پایین بودن سرعت تشکیل فازها و پایین بودن میزان انتقال جرم و حرارت سبب گردیده است که محققان به استفاده هم زمان از موج های مافوق صوت در حین سنتز روی آورند.

۲- روش مایکروویو سلوترمال:

از آنجایی که گرمایش در فرآیندهای هیدروترمال نقش اساسی را بازی می کند انتخاب و اعمال روش مناسب و بازدهی بالا برای گرمایش واکنشگرها بسیار حائز اهمیت است به همین علت استفاده از گرمایش به روش مایکروویو به دلیل سرعت بالای انتقال حرارت و توزیع یکنواخت تر دما در محیط واکنش مورد توجه است.

۳- روش سلوترمال الکتروشیمیایی:

الکتروشیمی به عنوان ابزاری برای لایه نشانی بر روی سطوح کاربرد داشته است در روش هیدروترمال الکتروشیمیایی روش های معمول در هیدروترمال با فرآوری الکتروشیمیایی ترکیب شده و به این ترتیب لایه های اکسید فلزی با شرایط کنترل شده روی سطوح فعال فلزی نشاندگی می شوند. از مزایای این روش کار کردن در دماهای پایین و امکان لایه نشانی پایه ها با اشکال مختلف، رشد گزینش پذیر کریستال ها و پلی کریستال است.

۲-۹- کاربرد فرآیند هیدروترمال و سولوترمال:

۱- نانو اکسیدهای فلزی تولید شده در این روش به صورت گسترده ای در صنعت نفت به عنوان کاتالیزور و در صنعت الکترونیک به عنوان نیمه هادی ها و یا فوق هادی ها کاربرد دارند.

۲- مواد نانو ساختار تولید شده با این روش استفاده وسیع در تکنولوژی مربوط به دانش نور (Optic)، کاتالیست ها، سرامیک ها، ذخیره داده های مغناطیسی، بیوپزشکی، بیوفتونیک و ... دارند.

۳- فناوری هیدروترمال نه تنها در فرآیند تک پاشنده و نانو مواد همگن زیاد کمک می کند بلکه یکی از جذاب ترین روش ها برای تولید موادهای نانو هیبرید و نانو کامپوزیت ها است.

۴- از فرآیند هیدروترمال و سولوترمال برای تولید نانو ذرات سولفید فلزی مثل Cds - Ag_2s - Ins_2 - Fes_2 و Mos - Pbs - Zns - Cus - Nis - Nis_2 و سنتز نانو مواد کربنی مثل گرافیت و الماس و نانو لوله های کربنی و ... استفاده می شود.

از فرآیند هیدروترمال جهت تولید نانو فلزات خنثی مثل (طلا و نقره و پلاتین) و فلزات مغناطیسی مثل $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})$ و آلیاژهای فلزی (مثل CoPt , FePt) و چند لایه ها (مانند Co/Cu , Co/Pt) به دلیل خواص آن ها و پتانسیل کاربرد آن ها به عنوان مواد پیشرفته با خواص الکترونیکی و مغناطیسی و نوری و حرارتی و کاتالیستی استفاده می شود. امروزه این روش به عنوان یکی از روش های بسیار موثر شیمی نرم در تولید

مواد پیشرفته مانند ذرات نازک یا نانو مواد با کنترل اندازه و شکل محسوب می شود.

روش انجام آزمایش:

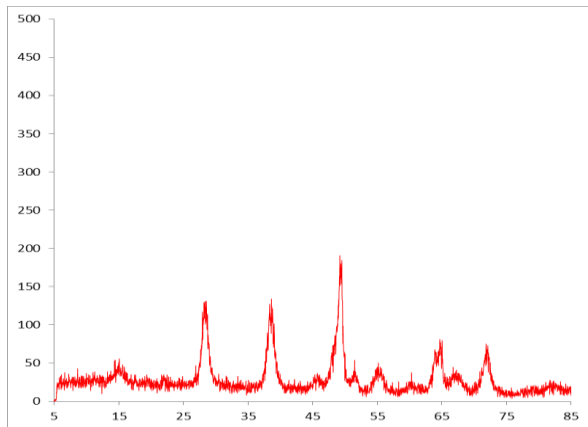
برای سنتز نمونه‌های آلومینات کبالت در ابتدا، محلول CoO تهیه می‌گردد (محلول A) و سپس مقداری Al_2O_3 در ظرف دیگر که دارای آب دمین می‌باشد، حل می‌گردد (محلول B) (محلول‌ها دارای غلظت مشخص می‌باشند). سپس محلول B به محلول A تحت روش تیتراسیون قطره ای اضافه می‌گردد. همزمان با محلول سازی pH محلول مرتباً کنترل می‌گردد. محلول نهایی به یک اتوکلاو از جنس استسل 316 که قابلیت تحمل فشار ۱۰ بار و دمای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد را دارد منتقل و تحت دماهای مختلف حرارت داده می‌شود. بعد از پایان واکنش، اتوکلاو تا دمای اتاق سرد می‌گردد. محلول شیری رنگ، سانتیفیوژ و رسوبات سفید در دو مرحله با آب دمین شستشو داده شد و خشک کردن آن تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام پذیرفت. نمونه بعد از خشک شدن، برای تهیه نانو ذرات آلومینات کبالت، نمونه تهیه شده در یک کوره که در ابتدا در دمای محیط است، قرار می‌گیرد، سپس با نرخ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای (۶۰۰ درجه سانتیگراد) می‌رسد و در این دما چند ساعت می‌ماند تا عمل تبدیل فازی بصورت کامل انجام گیرد. سپس کوره بطور طبیعی سرد می‌شود و در نهایت نمونه بدست آمده آلومینات کبالت می‌باشد. برای اثبات تشکیل آلومینات کبالت و نانو ساختار بودن آنها از آنالیزهای XRD، FESEM و FTIR استفاده شد.

نتایج و بحث:

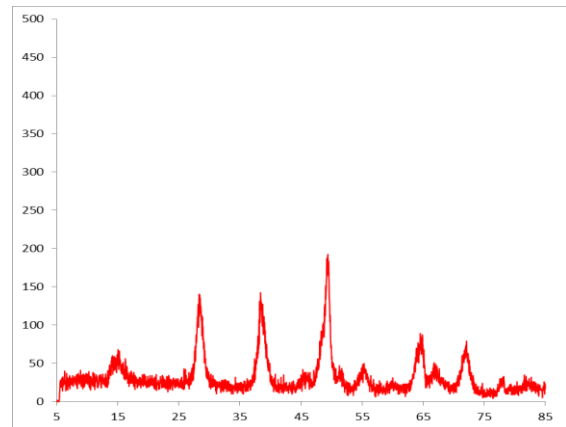
شکل (۱) الگوی XRD نمونه $CoAl_2O_4$ سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. مهمترین پیکها در الگوی نشان داده شده مربوط به 2θ های برابر ۱۲، ۳۲، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۶۰ و ۶۶ می‌باشند که به وضوح قابل رویت می‌باشند. در شکل (۱) پیکهای پراش نمونه $CoAl_2O_4$ سنتز شده به شکل مکعبی می‌باشند و با نمونه استاندارد (JCPDS PDF No. 00-029-0063) با پارامترهای کریستالوگرافی ($a = 7.924\text{ \AA}$, $b = 7.924\text{ \AA}$, $c = 7.924\text{ \AA}$) کاملاً مطابقت دارند و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی‌های دیگر باشد در الگو مشاهده نمی‌گردد.

شکل (۲) الگوی XRD نمونه $CoAl_2O_4$ سنتز شده در دمای ۵۸۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. مهمترین پیکها در الگوی نشان داده شده مربوط به 2θ های برابر ۱۲، ۳۲، ۳۷، ۳۹، ۴۵، ۶۰ و ۶۶ می‌باشند که به وضوح قابل دیدن می‌باشند. در شکل (۲) پیکهای پراش نمونه $CoAl_2O_4$ سنتز شده به شکل

مکعبی می‌باشند و با نمونه استاندارد (JCPDS PDF No. 00-029-0073) با پارامترهای کریستالوگرافی $(a=7.924 \text{ \AA}, b=7.924 \text{ \AA}, c=7.924 \text{ \AA})$ کاملاً مطابقت دارند و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی‌های دیگر باشد در الگو مشاهده نمی‌گردد. پیکهای تیز، دارای عرض کم و بلند نشان از این است که فاز تشکیل شده بصورت بلورین و کریستالینیت بالا می‌باشند.



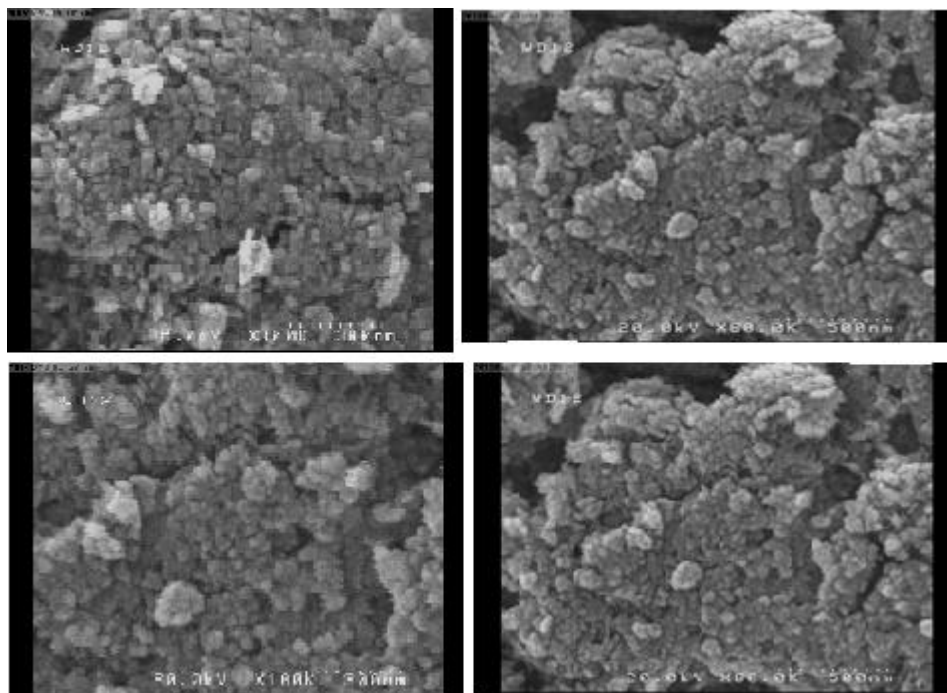
شکل (۲) الگوی XRD نمونه COAl_2O_4 سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل (۱) الگوی XRD نمونه COAl_2O_4 سنتز شده در دمای ۶۰۰

بررسی آنالیز FESEM نانو ذرات COAl_2O_4

شکل (۳) تصویر FESEM نانو ذرات COAl_2O_4 را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در ۳۰۰ نانومتر توسط پیش ماده تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شده است می‌باشد. تصویر بیان می‌نماید که نمونه سنتز شده دارای مورفولوژی و ساختاری تقریباً میله شکل می‌باشد که با بزرگنمایی ساختار میله‌ها، لایه‌های تشکیل شده آنها بخوبی مشخص می‌باشد. با توجه بیشتر به تصویر در اندازه‌های کوچک مشاهده می‌گردد که سطح، از نانو میله‌های بسیار که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند تشکیل شده است.



شکل (۳) تصویر FESEM نانو ذرات COAl_2O_4

نتیجه گیری

در جمع بندی نهایی نتایج زیر بدست آمده است:

- ۱- نانوساختارهای COAl_2O_4 با استفاده از روش سلوترمال و MgO بعنوان عامل رسوب ساز با موفقیت سنتز گردید.
- ۲- آنالیز XRD نشان داد فاز COAl_2O_4 بدست آمده نسبتاً خالص و با الگوی استاندارد COAl_2O_4 همخوانی کامل دارد.
- ۳- افزایش نرخ دما باعث می گردد که فاز COAl_2O_4 به سمت خلوص بالاتر میل نماید. که در این مقاله مناسب ترین دما، دمای 800°C درجه سانتی گراد گزارش شده است.

پیشنهادات:

با توجه به تاثیر دما، زمان و pH محلول، می توان سنتز نانوذرات COAl_2O_4 را در شرایط مختلف فرایندی و همچنین pH های مختلف بررسی نمود.

مراجع:

- [۱] Y. Liu, X. Li, Z. Xu, Z. Hu, Preparation of flower-like and rod-like boehmite via a hydrothermal route in a buffer solution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 206-209.
- [۲] Z.J.Z. Xiang Ying Chena, Xue Liang Lia, Soon W. Lee, Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite (γ -AlOOH) nanorods and nanoflakes and their conversion into γ -Al₂O₃ nanocrystals, *Solid State Communications* 145, (2008) 368–373.
- [۳] T. Tsuchida, Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1759-1764.
- [۴] G. Li, Smith Jr, R.L., Synthesis and thermal decomposition of nitrate-free boehmite nanocrystals by supercritical hydrothermal conditions, *Materials Letters*, 53 (2002) 175–179.
- [۵] J. Zhang, Shi, Fengjun, Nanoparticles assembly of boehmite nanofibers without a surfactant, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1709–1715.
- [۶] S.G. Lee, Park, H.C., Kang, B.S., Synthesis of α -alumina platelets from γ -alumina with and without microwaves, *Materials Science and Engineering A* 466 (2007) 79-83.
- [۷] Y. Liu, Li, X., Xu, Z., Hu, Z., Preparation of flower-like and rod-like boehmite via a hydrothermal route in a buffer solution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 206–209.
- [۸] L. Zhang, Lu, W., Cui, R., Shen, S., One-pot template-free synthesis of mesoporous boehmite core-shell and hollow spheres by a simple solvothermal route, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 429-436.
- [۹] Y. Deng, Yang, Q., Lu, G., Hu, W., Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route, *Ceramics International* 36 (2010) 1773-1777.
- [۱۰] G. Li, Smith Jr., R.L., Inomata, H., Arai, K., Synthesis and thermal decomposition of nitrate-free boehmite nanocrystals by supercritical hydrothermal conditions, *Materials Letters*, 53 (2002) 175-179.