

**SİLİS KUMU, FELDSPAT ve TETRAETİLORTOSİLİKATTAN SOL-
JEL YÖNTEMİ ile SİLİKA AEROJEL SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Duygu GÜLER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012
ANKARA**

Duygu GÜLER tarafından hazırlanan SİLİS KUMU, FELDSPAT ve TETRAETİLORTOSİLİKATTAN SOL-JEL YÖNTEMİ ile SİLİKA AEROJEL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

.....

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Tarih: 29/06/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Duygu GÜLER

**SİLİS KUMU, FELDSPAT ve TETRAETİLORTOSİLİKATTAN SOL-JEL
YÖNTEMİ ile SİLİKA AEROJEL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**
(Yüksek Lisans Tezi)

Duygu GÜLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2012

ÖZET

Silika aerogeller, yüksek yüzey alanına, gözenekli yapıya ve düşük yoğunluğa sahip olmaları nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Bu sebeple silika aerogellerin üretimi birçok teknolojik araştırmanın temelini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle farklı başlangıç maddeleri kullanılarak silika aerogeller sentezlenmiştir. Başlangıç malzemeleri olarak silis kumu, feldspat ve tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Silis kumu ve feldspat doğal malzemeler olduğu için sodyum hidroksit ile kaynatılarak silika ekstraksiyonu işlemi yapılmıştır. İşlem sırasında 1, 2 ve 3 saat karıştırma yapılmıştır. Veriler değerlendirilerek, silis kumu için 3 saat karıştırma ve feldspat için ise 2 saat karıştırma süresi seçilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının (30, 40, 50, 60 ve 80°C) yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisi incelenmiştir. TEOS' tan farklı sıcaklıklarda yaşlandırma yapılarak elde edilen silika aerogellerin yüzey alanları ve gözenek çap değerleri farklılık göstermemiştir. Hem silis kumu hem de feldspattan yaşlandırma sıcaklığı 30 °C' de elde edilen silika aerogellerin yüzey alanı değerleri en yüksek çıkmıştır ve sırasıyla 609 m²/g ve 954 m²/g olarak ölçülmüştür. Tüm yaşlandırma sıcaklığında elde edilen numunelerin gözenek çapı silis kumunda 20-60 Å arasında,

feldspatta ise 15-60 Å arasında değişmiştir. Silis kumundan elde edilen silika aerjeller mezo gözenekli, feldspattan elde edilen silika aerjeller mikro ve mezo gözenekli bir yapıya, TEOS' tan elde edilenler ise mikro gözenekli yapıya sahip oldukları gözlenmiştir.

Silis kumu ve feldspattan elde edilen silika aerjellerden yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan aerjelle yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyon için yaşlandırma sırasında TEOS kullanılmıştır. Silis kumunun yüzey modifikasyonuyla elde edilen silika aerjelin hidrofobik bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 912 1.092

Anahtar Kelimeler : Silika aerjel, yaşlandırma sıcaklığı, silis kumu, feldspat

Sayfa Adedi : 112

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

**SYNTHESIS of SILICA AEROGEL with SILICA SAND, FELDSPAR and
TETRAETHYLORTOSILICATE by SOL-GEL METHOD and
CHARACTERIZATION
(M. Sc. Thesis)**

Duygu GÜLER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2012**

ABSTRACT

Due to having high surface area, porosity and low density, silica aerogels are used in many fields. Therefore, production of silica aerogels is fundemantal for many technological research areas.

In this study, silica aerogels were synthesized by different precursors by using the sol-gel method. Silica sand, feldspar and TEOS were used as precursors. Because of the fact that silica sand and feldspar are inartificial materials, silica was extracted by boiling these materials in sodium hydroxide solution. Extraction process was carried out in different stirring times as 1, 2 and 3 hours. By evaluating data mentioned above, stirring times for silica and feldspar were selected as 3 hours and 2 hours, respectively. The effect of the aging temperature (30, 40, 50, 60 and 80°C) on the surface area and average pore diameter of synthesized silica aerogel was investigated. It is observed that there were no significant effects of different aging temperatures on surface area and pore size of silica aerogel synthesized from TEOS. The highest surface areas of silica aerogels synthesized from silica sand and feldspar were obtained at 30°C. Surface areas of silica aerogels made from silica sand and feldspar were found as 609 m²/g and 954 m²/g,

respectively. Pore diameters of silica aerogels produced from silica sand and feldspar were in range 20-60 Å and 15-60 Å, respectively. While silica aerogel produced from silica sand was mesoporous, silica aerogel synthesized from feldspar was micro and mesoporous and silica aerogel produced from TEOS was microporous.

Surface modification was made to silica aerogel which was synthesized from silica sand and feldspar at 50°C aging temperature. TEOS was used during the aging for modification. It is observed that silica aerogel obtained from the modification of silica sand had hydrophobic structure.

Science Code : 912 1.092

**Key words : Silica Aerogel, Aging Temperature, Silica Sand,
Feldspar**

Page Number : 112

Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda büyük emeği bulunan, manevi olarak her zaman beni destekleyen, motivasyon ve güç veren danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Canan CABBAR başta olmak üzere,

BET ve FTIR ölçümünde bana sağladığı imkanlardan dolayı Prof. Dr. Metin GÜRÜ' ye,

SEM görüntülerini almamızda yardımcı olan Prof. Dr. Süleyman TEKELİ' ye ve Alper Melih ATAÇ' a,

Her zaman yanımda olan, desteklerini esirgemeyen aileme ve Umut Mert ÜNVER'e,

Teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GÖZENEKLİ MALZEMELER	3
2.1. Doğal Gözenekli Malzemeler	4
2.2. Yapay Gözenekli Malzemeler	5
3. AEROJELLER.....	6
3.1. Organik Aerojeller	6
3.2. Karbon Aerojeller	7
3.3. İnorganik Aerojeller	7
4. SİLİKA AEROJELLER	8
4.1. Silika Aerojelin Özellikleri.....	9
4.1.1. Gözenek Yapısı	9
4.1.2. Yoğunluk	9
4.1.3. Optik Özellikler	9
4.1.4. Termal İletkenlik	10

	Sayfa
4.1.5. Hidrofobiklik.....	10
4.2. Silika Aerojel Sentezi	10
5. SOL-JEL YÖNTEMİ	12
5.1. Sol-jel Yönteminde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar	13
5.2. Sol-Jel Yönteminde Önemli Parametreler.....	14
5.2.1. Jelin Oluşumu.....	16
5.2.2. Jelin Yaşlanması	17
5.2.3. Çözücünün Uzaklaştırılması (Kurutma)	17
5.2.4. Isıl İşlem	18
5.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları	19
5.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları	20
5.5. Sol-jel uygulamaları ve ürünleri	20
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	22
7. DENEYSEL YÖNTEM	37
7.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri	37
7.2. Silika Aerojel Sentezi	38
7.2.1. TEOS' tan silika arojel sentezi	38
7.2.2. Silis kumundan ve feldspattan silika arojel sentezi	40
7.2.3. Silis Kumundan ve Feldspattan Yüzey Modifikasyonu Yapılarak Silika Aerojel Üretimi	43
7.3. Silika Aerojelin Karakterizasyon Çalışmaları	43
7.3.1. N ₂ adsorpsiyon analizi	44
7.3.2. FTIR analizi	46

Sayfa

7.3.3. SEM analizi	46
8.1. Silika Aerojel Üretimine Karıştırma Süresinin Etkisi.....	48
8.2. Silika Aerojel Üretimine Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi	53
8.2.1. TEOS' tan Üretilen Silika Aerojele Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi.....	54
8.2.2. Silis Kumundan Elde Edilen Silika Aerojele Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi.....	62
8.2.3. Feldspattan Elde Edilen Silika Aerojele Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi.....	71
8.2.4. Silis kumundan ve Feldspattan Üretilen Silika Aerojele Yüzey Modifikasyonunun Etkisi	79
9.SONUÇ ve ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	87
EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	112

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Silika aerogelin fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 5.1. Sol-jel sürecinde çeşitli adımlarda etkili olan parametreler.....	19
Çizelge 7.1. Silis kumunun kimyasal kompozisyonu	38
Çizelge 7.2. Feldspatın kimyasal kompozisyonu.....	38
Çizelge 7.3. TEOS başlangıç malzemesi kullanılarak silika aerogel üretiminde kullanılan kimyasalların miktarları	39
Çizelge 7.4. TEOS başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen silika aerogelin yaşlandırma sıcaklıkları.....	39
Çizelge 7.5. Silis kumu ve feldspat için karıştırma süreleri ve yaşlandırma sıcaklıkları	42
Çizelge 8.1 Feldspattan elde edilen silika aerogelin ve literatürden okunan FTIR analiz sonuçları	51
Çizelge 8.2. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin ve literatürden okunan FTIR analiz sonuçları	52
Çizelge 8.3. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanı sonuçları	52
Çizelge 8.4. Feldspattan elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanı sonuçları	53
Çizelge 8.5. TEOS' tan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumların değerleri.....	55
Çizelge 8.6. TEOS' tan elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri	58
Çizelge 8.7. Silis kumunda elde edilen silika aerogelin FTIR spektrum değerleri.....	63
Çizelge 8.8. Silis kumundan elde edilen silika aerogellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri	64
Çizelge 8.9. Feldspattan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrum değerleri.....	71

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.10. Feldspattan elde edilen silika arojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri	72
Çizelge 8.11. SM5 ve FM5 numunesinin FTIR spektrum değerleri	80
Çizelge 8.12. SM5, FM5 ve literatür numunesinin yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri.....	81

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. Bir sol-jel işlemini çeşitli adımlarını gösteren şematik diyagram	15
Şekil 7.1. Silis kumundan sentezlenen aerogelin yıkama yapılmadan önceki EDS sonucu	41
Şekil 7.2. Feldspattan sentezlenen aerogelin yıkama yapılmadan önceki EDS sonucu	42
Şekil 8.1. Başlangıç malzemesi feldspatın FTIR spektrumu	49
Şekil 8.2. Feldspattan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumları	49
Şekil 8.3. Başlangıç malzemesi silis kumunun FTIR spektrumu	50
Şekil 8.4. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumları	50
Şekil 8.5. TEOS ile sentezlenen silika aerogelin FTIR spektrumu	54
Şekil 8.6. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi	55
Şekil 8.7. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi	56
Şekil 8.8. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi	56
Şekil 8.9. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi	57
Şekil 8.10. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi	57
Şekil 8.11. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	59
Şekil 8.12. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	59
Şekil 8.13. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	60

Şekil	Sayfa
Şekil 8.14. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	60
Şekil 8.15. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	61
Şekil 8.16. TEOS' tan 60°C' de üretilen silika aerogelin EDS sonuçları	62
Şekil 8.17. Silis kumundan elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları.....	63
Şekil 8.18. Silis kumundan sentezlenen silika aerogelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi.....	64
Şekil 8.19. Silis kumundan sentezlenen silika aerogelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi.....	65
Şekil 8.20. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı.....	66
Şekil 8.21. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı.....	66
Şekil 8.22. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı.....	67
Şekil 8.23. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı.....	67
Şekil 8.24. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı.....	68
Şekil 8.25. Silis kumundan 30°C'de üretilen silika aerogelin EDS sonuçları.....	69
Şekil 8.26. Feldspattan elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları.....	71
Şekil 8.27. Feldspattan sentezlenen silika aerogelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi.....	72
Şekil 8.28. Feldspattan sentezlenen silika aerogelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla gözenek çapı değişimi	73

Şekil	Sayfa
Şekil 8.29. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	74
Şekil 8.30. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	74
Şekil 8.31. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	75
Şekil 8.32. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	75
Şekil 8.33. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı	76
Şekil 8.34. Feldspattan 30°C'de üretilen silika aerogelin EDS sonuçları ...	77
Şekil 8.35. SM5 numunesinin FTIR spektrumu	79
Şekil 8.36. FM5 numunesinin FTIR spektrumu	80
Şekil 8.37. SM5 numunesinin gözenek çap dağılımı.....	81
Şekil 8.38. FM5 numunesinin gözenek çap dağılımı	82
Şekil 8.39. SM5 numunesinin EDS sonuçları	83
Şekil 8.40. FM5 numunesinin EDS sonuçları	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. Silis kumundan ve feldspattan üretilen silika aerogelin üretim aşamaları.....	40
Resim 7.2. Silika aerogelin yaşlandırılması.....	41
Resim 7.3. N ₂ adsorpsiyon analiz cihazı	45
Resim 7.4. FTIR cihazı	46
Resim 7.5. SEM cihazı.....	47
Resim 8.1. TEOS' tan 60°C' de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü.....	62
Resim 8.2. Silis kumundan 30°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü.....	69
Resim 8.3. Silis kumundan 40°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü.....	70
Resim 8.4. Literatürden alına SEM görüntüsü	70
Resim 8.5. Feldspattan 30°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü.....	77
Resim 8.6. Feldspattan 50°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü.....	78
Resim 8.7. Literatürden alınan SEM görüntüsü	78
Resim 8.8. SM5 numunesinin SEM görüntüsü.....	83
Resim 8.9. FM5 numunesinin SEM görüntüsü.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
c	BET sabiti
D	Gözenek çapı
$F(W)$	Gözenek dağılımı fonksiyonu
P_0/P	Nispi Basınç
W	Katı Kütlesi
W_m	Tek tabaka kaplanan adsorbant kütlesi
Kısaltmalar	Açıklamalar
AF	Amonyum florür
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BŞ	Bütümlü şist
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	Fourier kızılötesi spektroskopisi
HMDZ	Hekzametildisilan
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MF	Melamin-formaldehit
MTMS	Metil trimetoksisilan
PEDS	Polietoksidisiloksan
PF	Fenol-furfural
RF	Resorsinol-formaldehit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBF	Tetrabütilamonyum florür
TEF	Tetraetilamonyum florür
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu

Kısaltmalar**TEOS****TMCS****TMF****TMOS****TOF****Açıklamalar**

Tetraetilortosilikat

Trimetilklorosilan

Tetrametilamonyum florür

Tetrametilortosilikat

Tetraoktilamonyum florür

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte insanların ihtiyaçları da artmaktadır. Hızlı nüfus artışıyla beraber bu ihtiyaçları karşılamak için yeni malzemeler araştırılıp geliştirilmektedir. Gözenekli malzemeler çok amaçlı kullanıldığı için araştırmalarda ilk sırada yer almaktadır. Bu malzemeler katalizör olarak, destek maddesi olarak, x ışınlarının tutulmasında, gazların ve sıvıların adsorpsiyon prosesinde, hava ve su arıtımında, doğalgazlardan sülfür ve karbondioksit ayrılmasında kullanılmaktadır.

Silika aerojeller en çok tercih edilmeye başlanan gözenekli malzemeler arasında yer almaktadır. Silika aerojeller yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek ısı yalıtım değeri, çok düşük dielektrik sabiti ve düşük kırılma katsayısı gibi sıra dışı özelliklere sahiptir. Doğada kolay bulunan malzemelerden sentezlenebilmektedir ve böylece üretimi daha ekonomik hale gelmektedir. Ayrıca endüstride oldukça yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Yalıtım malzemesi, dolgu malzemesi olarak, elektronikte sensör, çerenkov dedektörü ve izolator olarak, kimyada adsorbent ve katalizör taşıyıcısı olarak kullanım alanları vardır. Özellikle düşük ısı iletkenliğe sahip olmasından dolayı yalıtım konusunda araştırmacılara umut vermektedir.

Silika aerojellerin sentezlenmesi üç genel aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak silika kaynağı çözelti kullanılarak sol hazırlanmaktadır ve daha sonra katalizör eklenerek jelleşme meydana gelmektedir. İkinci aşama yaşlandırma işlemidir ve burada amaç aerojelin katılık ve sağlamlılığını arttırmaktır. Burada aerojeldeki büzölmeleri engellemek için düşük buhar basıncı olan bir çözücü kullanılmaktadır. Son aşama ise jel yapısının yığılmasını engellemek için yapılan kurutma işlemidir. Sentez sırasında farklı katalizörler, çözücüler, yaşlandırma sıcaklıkları ve başlangıç maddeleri kullanmak mümkündür.

Bu çalışmada farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerojeller sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak silis kumu, feldspat ve

tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Parametre olarak silis kumu ve feldspat için sodyum silikat çözeltisi hazırlama aşamasında karıştırma süresi seçilmiştir. Silis kumu, feldspat ve TEOS için yaşlandırma sıcaklığı incelenen diğer parametredir. Ayrıca silis kumu ve feldspattan sentezlenen silika aerojele yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Karıştırma süresinin, yaşlandırma sıcaklığının ve yüzey modifikasyonunun yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisi incelenmiştir.

2. GÖZENEKLİ MALZEMELER

İçinde düzenli ya da düzensiz, farklı büyüklükte, bazen oldukça karmaşık yapılarda, bazen birbiriyle ilişkili ya da ilişkisiz boşluklara sahip olan katı malzemelere gözenekli malzemeler denir. Gözenek tipi açık ve kapalı gözenek olarak ikiye ayrılır.

Açık gözenekli malzemeler ayırma, katalizör, yer değiştirme işlemlerinde tercih edilirler. Bu gözenekler maddenin dış yüzeyi ile bağlantılıdır.

Kapalı gözeneklere sahip malzemeler ses ve ısı yalıtımında, elektrik alanında ve yeni üretim teknolojilerinde kullanılırlar. Gözeneklerinin adından da anlaşılacağı gibi maddenin dış yüzeyi ile direk bağlantısı bulunmaz [1].

Gözenekler malzemenin üretildiği hammaddeye ya da üretim yöntemine bağlı olarak değişir. Düz, eğimli, karmaşık, silindirik yapıda olabilir. Ayrıca gözenek çapları malzemeyi karakterize eden en önemli özelliktir. Bunlar farklı boyutlarda da olabilir. Bunun için International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından bir sınıflandırma yapılmıştır. Ortalama gözenek çapı 2nm'den küçük ise mikro gözenek, 2 nm' den küçük 50 nm' den küçük ise mezo gözenek ve 50nm' den büyük ise makro gözenek olarak sınıflandırmıştır [2].

Bir malzemeye gözenekli malzeme denebilmesi için aşağıda verilen temel özelliklere sahip olmalıdır.

a) Malzeme kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile irtibatlı boşluklar içerir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklar, hava, su vb gibi akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurur.

b) Akışkan katı malzemenin bir uçundan girip öbür ucundan

çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskobik özellikleri bu düzensizlik ve rast gelelikten etkilenir. Bu durumda, makroskobik gözenek yapısı değişkenleri gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder [1].

Gözenekli malzemeler bulunuş şekillerine göre doğal ve yapay gözenekli malzemeler olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Doğal gözenekli malzemeler saflaştırma işlemlerine tabi tutulduktan sonra kullanılır. Dezavantajları çok safsızlık içermeleri ve gözenek boyutlarının genellikle istenilenden küçük olmasıdır. Yapay gözenekli malzemeler ise kullanım alanlarına göre istenilen karakteristik özelliklerde sentezlenebilir. Bunların dezavantajı ise daha fazla maliyet içermeleridir.

2.1. Doğal Gözenekli Malzemeler

Doğada pek çok doğal gözenekli malzeme bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir.

Trono: Yapısında sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı olan malzemedir. Cam ve deterjan sanayisinde yaygın olarak kullanılır.

Tuz: Mineral yapıda olup deniz ve göllerden elde edilir. Yemek, ilaç ve kağıt sanayisinde kullanılır.

Stransiyum Mineralleri: Jips, kireçtaşı, marn gibi kimyasal çökelim kayalarlarıyla birlikte bulunur. Havai fişek sektöründe kullanımı vardır.

Profilit: Akışkanlığı çok iyidir ve kozmetik sanayisinde iyi bir taşıyıcıdır. Deodorant yapımında ve böcek ilacında etkin madde olarak kullanılır.

Magnezit: Magnezyumun başlıca filizlerinden biridir. Isıya oldukça dayanıklı

olduğu için refrakter tuğla yapımında kullanılır.

Feldspat: Feldspatlar yerkabuğunun %60-65'ini oluşturan sodyum, potasyum, kalsiyum, lityum ve bazen de baryum ve sezyum ve bu elementin izomorf birleşimi ile oluşmuş susuz alümina silikatlarıdır. Feldspatların parlak bir vitra görünümü vardır. Renkleri beyaz, krem, kahverengi, pembe, kırmızı, gri, yeşil ve mavimsi olmakta, renksiz veya sütümsü de olabilmektedir. Mohs sertlik değerine göre 6-6,5 sertlik derecesine sahiptirler. Yoğunlukları 2,5-2,76 g/cm³ arasında değişmektedir. Ortalama yüzey alanı çıkarılan bölgeye göre değişmekle beraber yaklaşık 50-150 m²/g arasında bulunmaktadır. Seramik, boya, plastik sanayisinde, cam sektöründe ve kaynak elektrodu üretiminde kullanılmaktadır [3].

Silis Kumu: Silis kumu, yalıtımlı hafif yapı malzemeleri adı altında gruplandırılmaktadır. Silis kumu, granit türü kayaların ayrışması sonucu oluşan 2 mm'den küçük silis tanecikleridir. Ortalama yüzey alanı çıkarılan bölgeye göre değişmekle beraber yaklaşık 100-200 m²/g arasında bulunmaktadır. Refrakter sanayinde silika tuğla üretiminde, döküm sanayi ve cam sanayinde kullanılmaktadır. Kullanım alanlarını belirleyen SiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, Co, Cr, As, P₂O₅ miktarları ve endüstrilerin gereksinimlerine uygun fiziksel özellikleridir [4].

2.2. Yapay Gözenekli Malzemeler

Zeolit: Al ve Si yapıdadır. Bütün gözenek boyutları eş çapa sahip olan yapıdadır.

Aktif Karbonlar: Büyük moleküllü karbon yapıların havasız ortamda yanması sonucu oluşur. Karbon içindeki uçucu organik bileşikler yüksek sıcaklıklarda ayrılır ve malzemedeki boşluklar bırakır. İstenilen gözenekler bu şekilde elde edilir.

3. AEROJELLER

Aerojel, gözenekler içerisinde bulunan sıvının hava ile değiştirilmiş olan silikon tabanlı katı maddelere denir. Aerojel ilk defa Stefan Kistler tarafından 1931 yılında üretilmiştir.

Aerogellerin milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi, sünger andırır. %99,8'i havadan oluşmaktadır ve çok iyi yalıtıktırlar. En gelişmiş fiber-glas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptir. Ayrıca çok dayanıklı bir yapısı vardır.

Aerogeller, bir başka silika (kum) esaslı madde olan camla kıyaslandığında 1000 kat daha az yoğunluğa ve delikli bir yapıya sahiptir. Büyüklüğü milimetrenin milyarda biri kadar olan delikler, bir ağ gibi malzemenin içini kuşatır ve deliklerin etrafı da başka bir malzeme ile kaplıdır. Aerojel, bilinen köpüklerden ve diğer yalıtım maddelerinden çok daha üstün özelliklere sahiptir. Öyle ki, oksijen kaynağıyla direkt verilen ateşi bile yansıtabilmektedir [5].

Aerogelin bilinen üç çeşidi vardır. Bunlar inorganik, organik ve karbon aerogeldir. İnorganik aerogeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojellerden üretilmektedir. Organik aerogeller, sulu çözelti içindeki resorsinol ile formaldehitin sol-gel polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmektedir. Karbon aerogeller ise organik aerogellerin inert atmosferde pirolizi ile elde edilmektedir [6].

3.1. Organik Aerogeller

Organik aerogeller ilk olarak 1989 yılında Pekala tarafından hazırlanmıştır. Organik aerogellerin üretimi üç basamakta gerçekleşmektedir. Sol- jel polimerizasyonu, solvent değişimi ve süperkritik kurutmadır. Sentez, resorsinol-formaldehit karışımının polimerizasyonu ve su içindeki

seyreltilmesini içermektedir. Katalizör olarak da sodyum karbonat kullanılmaktadır [7].

3.2. Karbon Aerojeller

Karbon arojeller, organik arojellerin pirolizinden elde edilen yüksek gözenekli maddelerdir [8].

Karbon arojeller, düşük yoğunluğa ($0,1 \text{ g/cm}^3$), oldukça yüksek gözenekliliğe (% 50'nin üzerinde), 100 nm' den daha az gözenek çapına ve yüksek yüzey alanına sahip maddelerdir [5].

Karbon arojeller, sol-jel prosesi ile resorsinol-formaldehit (RF), fenol-furfural (PF), melamin-formaldehit (MF), poliüretan ve poliüreden sentezlenmektedir. Bu metotlar arasında resorsinol-formaldehit (RF) metodu karbon arojel hazırlamak için bilinen en basit yoldur. Ayrıca bu metotla partikül boyutu, sıcaklık, pH, reaksiyon zamanı ve konsantrasyon gibi hazırlama şartları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir [9].

3.3. İnorganik Aerojeller

İnorganik arojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidroajellerden üretilmektedir. Bunların içinde en bilineni de silika arojelleridir [6].

4. SİLİKA AEROJELLER

Silika aerogel, yüksek gözenekli, açık hücreli ve düşük yoğunluklu köpüktür [10]. Silika aerogeller yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek ısı yalıtım değeri, çok düşük dielektrik sabiti ve düşük kırılma katsayısı gibi sıra dışı özelliklere sahiptir [11]. Bu özellikler Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Silika aerogelin fiziksel özellikleri [12]

Özellik	Değeri	Açıklama
Yoğunluk	$\approx 0,003 \text{ g/cm}^3$	Düşük yoğunluklu katı
Yüzey Alanı	500-1000 m^2/g	N_2 adsorpsiyon / desorpsiyonu ile belirlenir
Gözeneklilik	% 80-99,8	Yüksek Gözenekliliğe sahiptir.
Gözenek Çapı	20-150 nm	Çoğunlukla mezo gözeneklidir.
Primer parçacık çapı	2-5 nm	Elektron mikroskopisiyle bulunmuştur
Kırılma indeksi	1-1,05	Katı maddeler için oldukça düşük
Isıl genleşme katsayısı	$2.0-4.0 \cdot 10^{-6}$	Ultrasonik metotlar kullanılarak bulunmuştur
Dielektrik sabiti	$\approx 1,1$	Katı malzemeler için oldukça düşük
Ses hızı	100 m/s	Katı malzemeler için oldukça düşük
Isıl İletkenlik	0,017-0,021 W/m.K	Yüksek yalıtkan özellik

Silika aerogellerin sıra dışı özelliklerinden dolayı çeşitli kullanım alanları vardır. Monolitik silika aerogeller düşük kırılma indeksi ve şeffaflık gibi optik özelliklerinden dolayı Çerenkov dedektörleri olarak kullanılmaktadır. Silika aerogeller yüksek gözeneklilik ve düşük yoğunluk özellikleri sayesinde katalizör, sensör ve adsorbent olarak kullanılmaktadır [12]. Ayrıca termal ve ses yalıtım maddeleri, vernik ve boyalar için dolgu maddesi gibi kullanım alanları bulunmaktadır [10].

4.1. Silika Aerojelin Özellikleri

4.1.1. Gözenek Yapısı

Silika aerojel mikro, mezo ve makro gözenek olarak adlandırılan üç gözenek tipini de içerir. Fakat gözeneklerden büyük bir kısmı mezo gözenek yapısındadır. Gözeneklilik %99 üzerine çıkabilmektedir.

Silika arojellerin gözenekliliğini belirlemek için N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon yöntemi ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller teorisi) en yaygın kullanılan metotlardır. Bu yöntem de adsorplanan gaz miktarı ölçülür [11].

4.1.2. Yoğunluk

Arojelerdeki hacim büzülmesi, hidrojel ve arojellerin hacmi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Silika arojellerin karakterizasyonu için iki yoğunluk terimi kullanılmaktadır. Bunlar yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğudur.

Yığın yoğunluğu arojelin kütlesinin hacmine oranı olarak tanımlanmaktadır. Arojellerin katı kısımlarının dokusu ultra ince partiküller oluşturur. Bu parçacıkların iskelet yoğunluğu katı yığına çok yakındır. Bu değerler helyum piknometresiyle okunmaktadır [11].

4.1.3. Optik Özellikler

Silika arojeller şeffaf yapıya sahiptirler. Gözenekli bir madde için bu alışılmadık bir özelliktir. Arojellerin mikro yapısı ışığın dalga boyuyla kıyaslandığında daha küçük dalga boyuna sahip olduğu görülmektedir [11].

4.1.4. Termal İletkenlik

Silika aerogeller gözenekliliği ve nanometrik gözenek boyutu sayesinde yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Havadan daha düşük termal iletkenlik katsayısına sahiptir. Kirstler, çevre basıncında aerogelin ısı iletkenliğini yaklaşık olarak 0,02 W/m. K olarak bulmuştur [11].

4.1.5. Hidrofobiklik

Silika aerogeller sentezlenme koşullarına bağlı olarak hidrofobik veya hidrofilik özellik göstermektedir. Aerogel yapısındaki silanol (Si-OH) polar grubu hidrofiliklik kaynağıdır. Çünkü bu grup suyu adsorplanmaya teşvik etmektedir. Genel olarak aerogellere yüksek sıcaklıklarda süper kritik kurutma yapıldığında hidrofobik, CO₂ ile düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik özellik kazanmaktadır. Bu farklılık kurutma prosesi boyunca farklı yüzey gruplarının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Hidrofobikliği artırmak için iki yol bulunmaktadır.

1. Kurutma sırasında ajan eklemek veya jelleşme esnasında yüzey modifikasyonu için ajan eklemek.
2. Kurutma işleminden sonra ısı olarak yüzey modifikasyonu yapmak [11].

4.2. Silika Aerogel Sentezi

Silika aerogel sol-jel prosesi ile üretilmektedir. Sentez üç basamaktan meydana gelmektedir.

Jel hazırlama: Silika kaynağı çözelti kullanılarak sol hazırlanmaktadır ve buna katalizör eklendiğinde jelleşme meydana gelmektedir. Başlangıç maddeleri olarak silikon alkoksitler, TEOS, Tetrametilortosilikat (TMOS), Polietoksidisiloksan (PEDS) gibi başlangıç maddeleri kullanılmaktadır.

Kullanılan hammaddeye göre farklı özellikte silika aerogeller elde edilmektedir [11].

Jelleşme katalizör eşliğinde gerçekleşmektedir. Katalizör olarak asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır [13].

Yaşlandırma: Aerogellere uygulanan yaşlandırma işlemi silika ağına yeni monomerlerin katılmasıyla aerogellerin katılık ve sağlamlılığını artırmaktadır. Yaşlandırma prosesi boyunca çözücünün buharlaşması proses tamamlanmadan önce aerogelde büzülmelere neden olmaktadır. Bunu önlemek için düşük buhar basıncında bir çözücü kullanılması gerekmektedir. Bunun için yaşlandırmada etanol kullanılmaktadır [11].

Kurutma: Jel yapısının yığılmasını engellemek için kurutma işlemi yapılmaktadır. Kurutma iki şekilde yapılır. Süper kritik kurutma ve atmosfer basıncında yapılan kurutmadır [11].

5. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel üretim metodu laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metot olmasının yanında, büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır.

Sol- jel işlemi ilk olarak bir solun oluşumuyla takip edilen bir jelin oluşumunu kapsamaktadır. Boyu 1nm'den 1 mikron arası değişen katı parçaların bir sıvı süspansiyonu olan bir sol, inorganik tuz ya da metal alkoksit gibi hidroliz ve bir ön ürünün kısmi kondenzasyonu ile elde edilebilir. Sol partiküllerinin üç boyutlu şebekeye daha fazla kondenzasyonu çözücüyü kaplayan katı sayesinde iki fazlı materyal olan bir jel üretmektedir. İki durumda malzemeler; su çözücü olarak kullanıldığında aquajel, alkol olarak kullanıldığında alkojel diye adlandırılır. Sıvı içerikli olan jelden suyu buharlı kuruma ya da süper kritik kurutma ile çıkarılabilir. Ortaya çıkan katı ürünler, sırasıyla xerojel ve aerojel olarak bilinir [14].

Sol-Jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makro moleküller elde edebilen bir yöntemdir.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon - kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makro moleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir[1]. Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- Saf maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,

- Sol üzerinde kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak
- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/ seramik) ulaşmaktır [15].

5.1. Sol-jel Yönteminde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.

Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir.

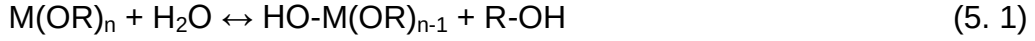
- M ; kaplanacak metal malzemeyi,
- R ; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu,
- n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir.

OR'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanmaktadır.

Hidroliz hızını etkileyen faktörler: Su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır.

Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Optimum molarsu/su/alkoksit oranı 100'dür Böylece alkoksit tanecikleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri hafif bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlarlar. Distile su ile sıcak ortamda ($>80\text{ }^{\circ}C$) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşturur [16].

Hidroliz reaksiyonu řu basamaklardan oluşur;



Kondenzasyon reaksiyonu ise 3 basamakta gerçekleşir:

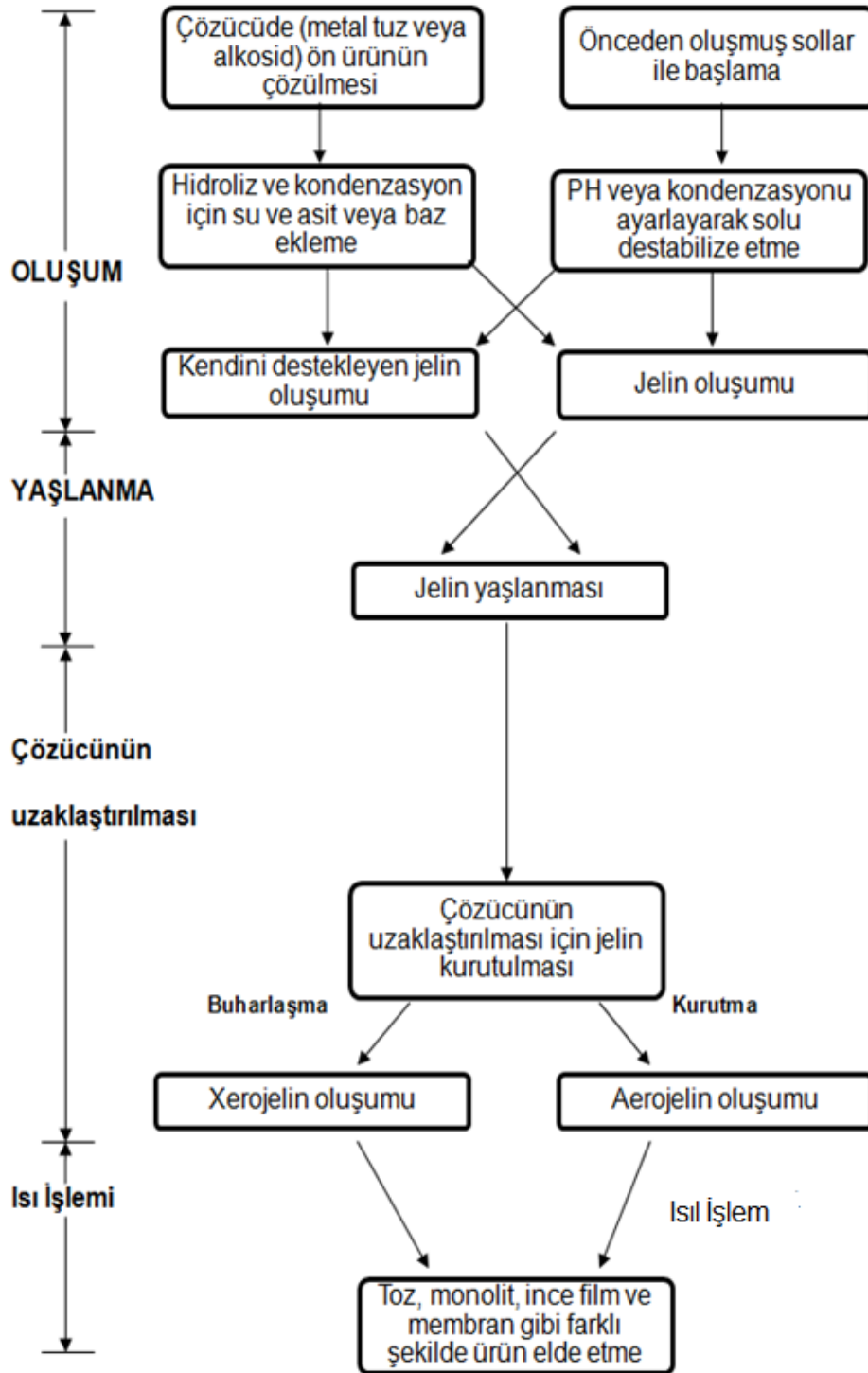


5.2. Sol-Jel Yönteminde Önemli Parametreler

Sol-jel yöntemiyle bir ön ürünü belirli bir ürün şekline sokmanın üç önemli adımı vardır:

1. Jelin oluşumu,
2. Jelin yaşlanması,
3. Çözücünün uzaklaştırılması (kurutma)
4. Isıl işlem

Bu dört adım Şekil 5. 1' de gösterilmiştir.



Şekil 5. 1. Bir sol-jel işlemini çeşitli adımlarını gösteren şematik diyagram [17]

5.2.1. Jelin Oluşumu

Sol jel hazırlamadaki ön ürün uygun bir çözücünde çözünen ya bir metal tuz/ alkoksit ya da oluşmuş solun kararlı bir koloidal süspansiyonu olabilir. Sol-jel metodunda, ticari olarak yüksek saflıkta elde edilebilmeleri ve çözelti kimyasının iyi bilinmesi sebebiyle, metal alkoksitler geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu alkoksitleri kullanmadaki asıl sebep onların çok reaktif olmalarıdır. Suyu eklemek kolayca hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonuna yol açar. Alkoksitlerin pek çok çözücünde homojen çözeltiler oluşturması sebebiyle homojen bir reaksiyon karışımının elde edilmesi diğer bir avantajdır. En basit seviyesinde metal alkoksitler ile sol-jel kimyası iki reaksiyon açısından tanımlanabilir: Hidroliz ve kondenzasyon. Her iki reaksiyonu etkileyen parametrelerin ürünün özelliği üzerine etkisi oldukça fazladır. Bu iki reaksiyon için önemli değişkenlerin hidroliz ve kondenzasyonun hızlarının oranının birbirine yakın olması gerekir. Bu oranlar pH'ın bir fonksiyonu olarak değişir ve oluşan jelin yapısı farklı olur. Asidik koşullar altında hidroliz kondenzasyondan daha hızlı olur ve ortaya çıkan jelde dallanma oranı düşüktür. Alkali koşullar altında ise ortaya çıkan jelde çapraz bağlardan oluşur ve koloidal toplamlar (colloidal aggregates) içerir. Kurutulan ve ısı işlemine tabi tutulan numuneler farklı yüzey fonksiyonlarına ve gözenek yapılarına sahip olurlar [17].

Fazla çapraz bağların oluşumu yüksek sıcaklıklarda bile çoğu gözeneğin bozulmadan kalmasını ve güçlü bir yapının oluşmasını sağlar [18].

Diğer önemli iki sol-jel parametresi ise sıcaklık ve çözücüdür. Sıcaklığı değiştirmek en etkilisidir çünkü o yan reaksiyonlarının yakın oranlarını değiştirebilir. Çözücü alkoksitin doğasını değiştirebilir ya da kondenzasyon reaksiyonunu direkt etkileyebilir.

Herhangi bir parametrenin, jelin özellikleri üzerine olan etkisi jelleşme zamanı olarak bilinen bir deney tarafından sıklıkla takip edilebilir. Jelleşme zamanı,

viskoz sıvıdan elastik jele geçişe uygunluk gösteren çözeltinin viskozitede hızlı bir artışa uğrayacağı zaman olarak tanımlanabilir. Jelleşme noktasında belirli büyüme koşulları altında parçacıklarının oluşumunu ve dallarını gösteren bir yapı içeren sürekli katı bir faz vardır. Bu özel faz önemlidir çünkü sonraki tüm işlem adımlarda meydana gelen yapısal değişimin başlangıcıdır [19].

5.2.2. Jelin Yaşlanması

Yaşlanma, bir jelin oluşumu ile çözücünün uzaklaştırılması arasındaki zamanı ifade eder. Gözenek sıvısı jel ağında kaldığı sürece, jel sabit değildir ve pek çok dönüşüme maruz kalır. Elde edilmiş jel için, yüzey fonksiyonel gruplar arasındaki kondenzasyon jel noktasından sonra da devam eder. Bu işlem gerçekte arzu edilebilir çünkü kontrol altına tutmak için mekanik olarak daha güçlü ve daha kolay olan fazla çapraz bağlı şebekeye sebep olur [15].

5.2.3. Çözücünün Uzaklaştırılması (Kurutma)

Kuruma esnasında jellerin iskeletini korumak ve büzülmesini en aza indirmek için çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir. Bunun içinde kurutma işlemi yapılır. Kurutma süper kritik kurutma ve çevresel basınçta kurutma olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır [20].

Süper kritik kurutma: Karbondioksit ile çözücünün yer değiştirmesidir. Bu yöntemde kurutma sıcaklığı ve basıncı çözücünün kritik sıcaklık ve basıncından yüksek olmalıdır [15].

Çevresel basınçta kurutma: Süper kritik şartlarda arojellerin üretiminin yüksek maliyet ve güvenlik gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları gidermek ve hacim büzülmesini azaltmak için çevresel basınçta kurutmaya geçilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [11].

5.2.4. Isıl İşlem

Isıl işlem piroliz, kalsinasyon ve sinterleme olmak üzere 3'e ayırmak mümkündür.

Kalsinasyon: Oksit bileşenleri elde etmek amacıyla sıcaklığın etkisiyle karbonat ve hidratların parçalanmasıdır.

Kurutmanın tersine, kalsinasyon sadece suyun değil, karbon dioksitin ya da hidratlar, karbonatlar gibi kimyasal bağlı diğer gazların uzaklaştırılmasını da kapsar.

Sinterleme: Toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Sinterleme, pudra kütlesi içindeki partiküllerin atomlarının, ısının etkisi sonucu oluşan çekimle birbirine bağlanması olarak da tanımlanabilir. Sinterleşme genellikle pudraların erime noktalarının altında meydana gelir. Sıcaklığın artması ile pudra kütlesinin sertliği artarken elektriksel direnci ve gözenekliliği azalır.

Piroliz: Organik maddelerin oksijensiz ortamda ısı ile bozundurulmasıdır. Bu işlem malzeme içindeki nem ve uçuculukların uzaklaştırılması için yapılır. Pratik olarak tamamen oksijensiz ortamda pirolizi gerçekleştirmek mümkün değildir. Gerçek piroliz sistemleri, stokiometrik oksijenden daha az oksijen içeren ortamlarda gerçekleştirilir. Piroliz işlemi 370°C ile 870°C arasında gerçekleştirilir. Ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz prosesi endotermiktir.

Oksijensiz ortamda ısı bozunmayla gerçekleşen piroliz, gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon parametrelerine ve piroliz yöntemlerine bağlı olarak sıvı, gaz ve katı ürünler elde edilir [21].

Çizelge 5.1. Sol-jel sürecinde çeşitli adımlarda etkili olan parametreler [17]

Adım	Amaç	Önemli Parametreler
Kimyasal Çözelti	Solun oluşumu	✓ Ön ürün çeşidi ✓ Çözelti çeşidi ✓ pH ✓ Su içeriği ✓ Ön ürün konsantrasyonu ✓ Sıcaklık
Yaşlanma	Jel özelliğinin değişikliklere uğramasına izin vermek	✓ Süre ✓ Sıcaklık ✓ Sıvı gözeneğinin kompozisyonu ✓ Yaşlanma ortamı
Kurutma	Jelden çözücünün uzaklaşması	✓ Kurutma yöntemi ✓ Sıcaklık ve ısıtma hızı ✓ Basınç ve basınç tutma oranı ✓ Süre
Piroliz	Katının kimyasal/fiziksel özelliklerini değiştirme	✓ Sıcaklık ve ısıtma zamanı ✓ Süre ✓ Gazlı ortam

5.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan özellikleri şunlardır;

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküller seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.

- Organik çözücüler kullanılabilmektedir.
- İyi tanımlanmış gözenek hacim dağılımı ve yüksek mekanik kararlılığına sahip malzemeler üretebilmektedir.
- Yüksek yüzey alanına sahip katalizör üretme imkânı sağlamaktadır.
- Desteklenmiş metallerin termal kararlılığının geliştirilmesini sağlamaktadır.
- Farklı fiziksel formlarda numuneleri üretmeye olanak sağlamaktadır [15].

5.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin çok fazla olmamakla beraber, dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenek bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,
- İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu,
- Çıkış maddelerinin pahalılığıdır [1].

5.5. Sol-jel uygulamaları ve ürünleri

Sol-jel yöntemi, hava kirliliği kontrolünde, ayırma teknolojisinde ve mikro elektronikte kullanılan monolitik saydam alüminanın üretiminde, cam ve seramik yüzeylerin kaplanmasıyla başarı ile uygulanmaktadır. Sol-jel uygulamaları ve ürünlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

Kaplamalar

Kimyasal koruma amaçlı, SiO_2 kaplamalar

Optik amaçlı; TiO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ kaplamalar

Tozlar

Tek boyutlu küresel şekilli düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen PoTiO_3 , ZnO_2 , tozların üretimi.

Gözenekli camlar ve seramikler

Katalizör altlıkların

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ve $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi camların

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ gibi üçlü karışımların

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ gibi çoklu karışımların sentezlenmesi

Fiberler

Optik fiber üretimi

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fiber üretimi

Sentetikler

ZrSiO_4 , ThSiO_4 , NaBSi_3O_8 sentezi

Elektronik Seramikler

BaTiO_3 , SrZrO_3 sentezi

Monolitler

Düşük sıcaklık ve yüksek saflıkta silikaların sentezi

Oyuk küreler

Nükleer yakıtlar için özel uygulamalarda sol-jel yöntemi kullanılmaktadır [22].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

J.P. Nayak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hammadde olarak pirinç kabuğu külü kullanarak çevre basıncında kurutma prosesiyle silika aerogel hazırlamışlardır. Temizlenmiş çeltik kabuğu 700°C'de 6 saat boyunca yakılarak kül haline getirilmiştir. 5 gr kül 50 ml 1M NaOH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım 1 saat boyunca geri dönüşümlü olarak kaynatılmıştır. Külün büyük bir kısmı NaOH çözeltisi içinde çözünmüştür. Çözelti, içerisinde bulunan çözünmemiş maddeleri ayırmak için filtre edilmiştir. Sodyum silikat çözeltisi 1 M HNO₃ ile pH=6 oluncaya kadar nötralize edilmiştir. Hazırlanan jel oda sıcaklığında kapalı ortamda 24 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılmış jelde NaNO₃'ü uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkanmıştır. Kalan Na miktarı EDS ile analiz edilmiştir. Kuru jelin Na içeriği % 0,02 olarak bulunmuştur. Ardından, silika jel hacimce % 20'lik H₂O/etanol çözeltisi ile 24 saat boyunca 50°C'de ıslatılmıştır. Aynı şartlar altında etanol ile yaşlandırılmıştır. Elde edilen jel hacimce %70'lik TEOS / Etanol çözeltisinde 70°C'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Jel n-heptan ile TEOS / Etanol çözeltisi tamamen ayrılana kadar defalarca yıkanmıştır. Daha sonra 4 defa n-heptan ile 50°C'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Sonunda, jeller n-heptan içerisinde 24 saat oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır ve hava ile kurutulmuştur. Jel 24 saatlik periyodlar ile kapalı bir kaptaki 50, 90, 120 ve 150°C'de kurutulmuştur. Elde edilen jelin yığın yoğunluğu ve gizli gözenekliliği kerosen kullanılarak Archimed prensibi ile belirlenmiştir. Yoğunluğu 0,67 g/cm³ ve gözenekliliği ise %80 olarak bulunmuştur. Aerogelin spesifik yüzey alanı BET ile 273 m²/g ve toplam gözenek hacmi 3,1cm³/g olarak bulunmuştur. Ayrıca BET ölçümleri sonucunda 4. tip adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu izoterm aerogelin mezopor yapıda olduğunu göstermektedir [23].

Fang He ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ilk olarak silika aerogel hazırlanmıştır. Silika aerogeli hazırlanmasında şu oranlar kullanılmıştır; TEOS: su: etanol: HCl: NH₄OH = 1: 3,7: 8: 8,4*10⁻⁴: 1,3*10⁻². TEOS: su: etanol: HCl mol oranları ise 1: 1,2: 8: 8,4*10⁻⁴ mol oranları kullanılarak elde

edilen çözeltide TEOS 60°C'de 2 saat boyunca geri dönüşümlü olarak hidroliz edilmiştir. Ardından kalan su ve amonyak kuvvetli bir karıştırma ile eklenmiştir. Sol, teflon bir kalıba koyulmuştur ve oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Kalıpta 6 saatlik yaşlandırmadan sonra, bir miktar ıslak silika jel hacmen % 15 TEOS, % 84 etanol, % 1 saf su ve birkaç damla amonyak suyu içeren bir otoklav içine yerleştirilmiştir. Otoklavda 100°C'de 5 gün silika jelin yaşlanma sürecini gerçekleştirmek için tutulmuştur. Karşılaştırma yapmak için, kalan silika jel oda sıcaklığında etanol içerisinde 5 gün boyunca yaşlandırılmıştır. Bu süreçte ıslak silika jel gözeneklerinde bulunan etanol 3 defa yeni etanol ile değiştirilmiştir. Farklı koşullarda yaşlanma yapıldıktan sonra her iki numune de CO₂ ile süper kritik kurutma yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta yaşlandırma yapılan numune de daha az Si-OH yapısı görülmüştür. Her iki numunede de FTIR ölçümü yapıldığında yaklaşık olarak aynı şiddette pikler elde edilmiştir. Oda sıcaklığında yaşlandırma yapılan numune de suyun sebep olduğu pik daha şiddetlidir. Buradan her iki numunenin de aynı türde radikal gruplar içerdiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta yaşlandırma yapılan numune hidrofobik yapıda olduğu anlaşılmıştır. TEOS içeren çözelti ile otoklavda yaşlandırma yapmanın yüzey özelliklerini değiştireceği görülmüştür. Oda sıcaklığında yaşlandırma yapılan numunenin N₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri 1084 m² / g ve 19 nm olarak ölçülmüştür. Diğer numune de ise bu değerler 983 m² / g ve 36 nm olarak ölçülmüştür [24].

U. Kalapathy ve arkadaşları pirinç kabuğu külünden saf silika üretmişlerdir. Bu yöntemde 10 g pirinç kabuğu külü 60 ml suda çözünmüştür. pH'ı 1, 3, 5, 7'ye ayarlanarak 2 saat karıştırılmıştır. Filtre edilmiş ve 100 ml su kullanılarak yıkanmıştır. 60 ml 1N NaOH' da çözündürülmüş ve bir saat karıştırılarak kaynatılmış, filtre edilmiştir. 100 ml kaynamış su ile yıkanmış, filtre edilen ve yıkanan kısımlar alınarak soğutmaya bırakılmıştır. 1N HCl ile pH 7'de titre edilmiş ve jeller 18 saat boyunca yaşlandırılmaya başlatılmıştır. 100 ml su eklenmiş ve jeller ezilmiştir, 2500 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiş ve su kısmı atılarak tekrar yıkanmıştır. Daha sonra 80°C'de kurutulmuş ve xerojel

oluşturulmuş, kurutmadan sonra tekrar yıkanıp tekrar kurutulduğunda ise saf silika üretilmiştir. Bu işlemler sonucunda % 93 silika ve % 2,7 su içeren xerojel üretilmiştir. Pirinç kabuğu külünün asit çözeltilerinin mineral içeriği; pH 5'te iken sodyum, kalsiyum, magnezyum ve manganez içeriği düşük, pH 7'de potasyum ve demir içeriğinin düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca çalışma sonunda silikadaki demir ve mangan konsantrasyonunun yüzey alanı, gözeneklilik ve parçacık boyutu gibi faktörleri etkilediği görülmüştür. Pirinç kabuğu külünde karbon içeriği % 39'dur. Yüksek bazik şartlar pirinç kabuğu külünden silika ekstraksiyonunu etkilediği belirlenmiştir. 10 g pirinç kabuğu külünden oluşan silikanın ekstraksiyonu 0,1 N, 0,25 N, 0,5 N ve 1N NaOH ile yapıldığında silika yüzdesi en fazla 1N NaOH kullanıldığında olduğu görülmüştür. Aynı zamanda nem ve silika yüzdesi en fazla asitle yıkama yapıldığında olduğu gözlemlenmiştir [25].

Qi Tang ve Tao Wang yapmış olduğu çalışmada pirinç kabuğu külünden silika aerogel elde etmişlerdir. Pirinç kabuğu 600⁰C'de 4 saat yakılarak kül elde edilmiştir. Külden 1,5 g alınarak 50 ml 1 M NaOH ile karıştırılmıştır. Karışım kaynama noktasında 1,5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım çözünmemiş atıklardan arındırılmak için süzölmüştür. Elde edilen sıvı 1 M H₂SO₄ ile pH=7 oluncaya kadar nötralize edilmiştir ve jelleşme meydana gelmiştir. Jel oda sıcaklığında 24 saatten fazla yaşlandırmaya bırakılmıştır. Jeldeki sodyum sülfatları uzaklaştırmak için de deiyonize su ile yıkanmıştır. Silika jel içindeki su, susuz etanol ile yar değiştirmiş ve silika jel kurumaya hazır hale getirilmiştir. Kurutma işlemi süper kritik CO₂ ekstraksiyonu ile gerçekleşmiştir. Elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanına ve gözenek dağılımına, SEM ve Tem görüntülerine bakılmıştır. BET analizleri sonucunda spesifik yüzey alanı 597,7 m²/g ve toplam gözenek hacmi 8,65 cm³/g gözenek çapları da 10-60 nm arasında bulunmuştur. Ayrıca TEOS ve pirinç kabuğu külünden üretilen silika aerojellerin karşılaştırılması yapılmıştır. Pirinç kabuğu külünden üretilen silika aerogelin yüzey alanı, TEOS' tan üretilen silika aerojelden daha küçük çıkmıştır. Pirinç kabuğu külünden elde edilen

aerogeller beyaz renkte, TEOS' tan elde edilenler ise saydam bir renkte olduğu gözlemlenmiştir [10].

N. Yalçın ve arkadaşının yaptığı çalışmada ilk olarak pirinç kabuğu külü su ile yıkanmıştır ve 24 saat boyunca 110°C'de kurutulmuştur. Yıkanmış ve kurutulmuş pirinç kabuğu külü, farklı şekillerde kimyasal uygulamalara tabii tutulmuştur. Hacmen % 3'lük HCl ve % 10'luk H₂SO₄ ile 2 saat boyunca 50 g pirinç kabuğu külü kaynatılmıştır. Bazik % 3 NaOH çözeltisi kullanılarak, 50 g numune / 1 g pirinç kabuğu külü ile oda sıcaklığında 24 saat çözdürülmüştür. Ardından saf su ile yıkanmıştır ve 110°C'de fırında kurutulmuştur. Temizlenen pirinç kabuğu külü fırında 600°C'de yakılmıştır. Bunun için 4 farklı metot kullanılmıştır. İlk olarak pirinç kabuğu porselen bir kap içerisinde 4 saat boyunca hava akımı ile yakılır. Diğer bir yöntem, 70 mm çapında ve 160 mm uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış sürekli akışlı bir reaktörde 1,5 l/dk hızında argon gazı geçirilerek 3 saat boyunca ve 1 l/dk hızında oksijen gazı gönderilerek 1 saat boyunca yakılır. Yine aynı reaktör kullanılarak 3 l/dk hızında hava akımı ile yakılır. Son olarak ise, yine aynı tüp reaktör kullanılarak 2 saat boyunca 1 l/dk hızında oksijen akımı ile yakılır. Daha sonra silika saf su ile nemlendirilmiştir. 4 damla H₂SO₄ ve 10 ml HF eklenmiştir. Son olarak da 1200°C'de yakılmıştır.

Pirinç kabuğu yakıldığı zaman % 78 kütle kaybından sonra 500°C'de ağırlığı sabitlenmiştir. Buradan pirinç kabuğu yakıldıktan sonra % 22'si silika ve metalik safsızlıklar, % 78'i su ve CO₂ olduğu görülmektedir. Yoğunluk ölçümleri ve silika içeriği 500, 600, 700 ve 800°C'de 4 saat için ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça yoğunluğun ve SiO₂ yüzdesinin arttığı görülmüştür. İşlenmemiş pirinç kabuğunun silika içeriği % 25,81 olarak belirlenmiştir. Kalsine edilmiş pirinç kabuğu parçacıkları 500, 600, 700, 800°C'de 4 saat statik havada, silika değeri ölçülmüş ve sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Yüksek silika içeriği O₂ akışında görülmüştür. Argon + O₂ ve statik hava akışı silika değerleri aynıdır. Farklı uygulamalar kullanılarak numune hazırlamaları yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin silika içerikleri incelenmiştir. En iyi silika

yüzdesi yakmadan önce ve yakmadan sonra % 3'lük HCl ile yıkama vermiştir. Silika yüzdesi bu numunede % 99,66 olarak ölçülmüştür. En yüksek BET spesifik yüzey alanı hacmen % 3'lük HCl kullanılarak yakmadan önce yıkanması ile hazırlanan numunede $321 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Yine aynı numunede spesifik gözenek hacmi $4,73 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı $0,0044 \text{ }\mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür [26].

B. C. Dunn ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada kobalt (Co) katalizör desteği, bilinen silika aerogel hazırlama yöntemlerinin modifikasyonu yapılarak sol – jel metodu ile hazırlanmıştır. TMOS (tetra metil orto silikat) ve metanol homojen bir karışım olana kadar karıştırılmıştır. Metan, su ve NH_4OH çözeltisi TMOS ve metanol karışımı üzerine eklenmiştir. Elde edilen karışım homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Sol silindirik, propilen kalıp ve kapalı bir 'seal view' filmi içerisinde şekillendirilmiştir. Her bir kalıp 10 ml sol içermektedir. Jelleşme yaklaşık olarak 5 dakika sonra başlamıştır. Oluşan jeller içinde bulundukları kalıpta 14 gün ortam şartlarında yaşlandırılmıştır. Yarı katı haldeki jel kalıptan çıkartılmıştır ve 50 ml etanol ile jel yapısında bulunan metanol ve su yer değiştirmiştir. Yer değiştirme işlemi her 4 saatte bir gerçekleştirilmiştir. Toplamda 4 defa yer değiştirme yapılmıştır. Fisher çözeltisi ile etanol yer değişimi sırasında jele Co yüklemesi yapılmıştır. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu, Co konsantrasyonu olarak hesaplanmıştır. Aerogel katalizörü içerisinde ağırlıkça % 2, 6 veya 10 Co içermektedir. Aerogel yapısı etanolün süperkritik şartlarda kurutulmasından sonra oluşmuştur. Co içeren jel yeteri kadar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile birlikte otoklava koyulmuştur. Katalizör testi laboratuvar ölçekli dolgulu kolon reaktörde değerlendirilmiştir. Reaktör 240 mg katalizör ile yüklenmiştir. Silindirik reaktör ısıtma telleri ile sarılmıştır ve sıcaklık kontrolü için katalizör yatağına sıcaklık sensörü koyulmuştur. Reaktant gazları H_2 ve CO reaktör içine gönderilmiştir. Böylece 3 farklı kütleli akış kontrolü yapılmıştır. $\text{H}_2:\text{CO}$ oranı 2:1'dir ve gazın uzay hızı yaklaşık 500 h^{-1} 'dir. CO, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve diğer safsızlıklardan arınmak için $\text{PbO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ içeren bir tüp ile geçmektedir. Reaktörün iç basıncı 100 Psi olmalıdır.

Yapılan çalışmaların sonucunda %2, 6 ve 10'luk Co içeren katalizör destekli silika aerogel yapılarının TEM görüntüleri çekilmiştir. Fotoğraflarda görülen koyu noktalar düşük Co yüklemesinde görülen Co'lardır. Düşük optik yoğunluklu madde ise silika aerogel desteğidir. Co parçacıkları silika yapısı içerisinde iyi bir dağılım yapmıştır ve homojen bir yapıdadır. Co parçacıkları aerogel yapısına girmeden önce böyle bir yapı göstermemektedir. Bu homojen yapı beklenmeyen bir durumdur. Elde edilen şekillere göre % 2'lik Co yüklemesinde Co'ın parçacık boyutu 50 nm civarında, % 6'lık Co yüklemesinde ise 70 nm civarındadır. TEM fotoğraflarında ağ yapısında silika parçacıklarının yoğunluğunu görmek yeterli olmamıştır. Ancak diğer ölçümler ile silika alanının 5 ve 10 nm arasında olduğu anlaşılmaktadır. Co parçacıkları aerogel yapısının mezo gözeneklerinden daha geniş olduğu görülmüştür. Bu yüzden Co yüksek sıcaklıkta sinterleşmede kullanılmamalıdır. % 10 Co içeren silika aerogel görünümü diğerlerinden daha farklı çıkmıştır. Co farklı parçacık yapısında bulunmamıştır. Ancak Co kristal iğneler şeklindedir. İğne yapısının oluşması katalizörün kalsinasyonundan ziyade, aerogel süper kritik kurutma için 300°C'ye ısıtıldığı zaman oluşmuştur. Kurutmadan sonra, kalsinasyon sıcaklığında silika aerogel yapısında bulunan Co parçacıkları hareketsizdir. % 10'luk Co katalizörünün konsantrasyonu kurutma sırasında kristal oluşturabilecek kadar fazla olmalıdır. Co konsantrasyonunun kritik değeri, doygun çözelti değerine benzer, % 6-10 arasında olmalıdır. % 6-10'dan daha düşük bir değer ise küçük, küresel parçacıklar oluşur, daha fazla ise geniş iğne yapısında bir forma dönüşür. Yapılan incelemede en geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi % 6 Co katalizörü yüklendiği zaman elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 798 m²/g ve 4,69 cm³/g'dır. Sonuç olarak her üç katalizör yüklemesinde de Fisher Tropsch sentezine karşı katalitik aktivite göstermektedir. Co miktarı arttıkça Co dönüşüm hızı artmaktadır [27].

M. A. Einarsrud ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, alkojelin hazırlanmasında kullanılan mol oranları TEOS: H₂O: Etanol :HCl: NH₄OH=1: 3,5: 3,9: 7,8*10⁻⁴: 5,7*10⁻³ olarak verilmiştir. TEOS 90 dakika 60°C'de geri

dönüşümlü olarak hidroliz edilmiştir. Çözeltinin mol oranları TEOS: H₂O: Etanol: HCl = 1: 1: 3: $7,8 \cdot 10^{-4}$ olarak verilmiştir. Çözelti kalan su ve NH₄OH ile karıştırılmıştır. İşlem 8.6 mm çapa sahip bir tüpte gerçekleştirilmiştir. Tüp 1 saat boyunca 40°C'de jelleşmeye bırakılmıştır. Jellerin çubuk halindeki şekilleri, yaşlanma süresinin etkileri üzerine çalışmak ve jellerin mekanik özelliklerinin ölçülmesi için gereklidir. TEOS / Etanol jel çubukları ilk olarak 60°C'de 24 saat yıkama çözeltisi, hacmen % 20'lik Su / Etanol, ile ardından hacmen % 70'lik TEOS / Etanol çözeltisi ile 70°C'de 6 saatten 72 saate kadar farklı sürelerde ısıtılmıştır. Yaşlanma sırasında, ıslak jeller ağırlık kazanmıştır ve böylece ıslak yoğunlukları artmıştır. TEOS ile yaşlandırma yapıldıktan sonra, jeller etanol ile yıkanmıştır ve n-heptan ile 50°C'de 24 saat içinde 4 defa yıkanmıştır. Ardından ortam basıncında 70, 90, 120 ve 180°C'de her biri 24 saat olmak üzere kurutulmuştur. Jelleri n-heptan ile kurutmak, kurutma esnasında daha az çatlamaya neden olmuştur. Sonuç olarak %70 TEOS içeren aerojellerde yaşlandırma süreleri arttıkça ıslak yoğunlukları artmış, hidrolik çapları ve yüzey alanları azalmıştır. Aerojellerin iskelet yoğunluklarının değişimi farklı sıcaklıklarda farklı yaşlandırma sürelerinde incelenmiş ve sıcaklık arttıkça yoğunluğunda arttığı tespit edilmiştir [28].

Gurav ve arkadaşları, sodyum silikattan tek basamaklı sol-jel prosesiyle silika aerogel üretmişlerdir. Sodyum silikat saf su ile karıştırılmıştır. Daha sonra 2,5 ml 2 N tartarik asit eklenerek sol oda sıcaklığında 3 dakika karıştırılmış ve hidrojel elde edilmiştir. Jel 50°C' de 1 saat yaşlandırılmış ve ardından yarım saat su buharı geçirilerek sodyum tuzlarının uzaklaşması sağlanmıştır. Çözücü değişimi metanol ile yapılmıştır. Elde edilen alkojellere yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmıştır. Yüzey modifikasyonu için MeOH: Trimetilklorosilan (TMCS): Hekzan:: 1: 1: 1 hacimsel oranlarında karıştırılmış ve 50°C' de 24 saat bekletilmiştir. Silikalaşmış jel 24 saat oda sıcaklığında ve 1'er saat 50°C ve 200°C' de kurutulmuştur. Böylece hidrofobik yapıda silika aerogel elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda su buharını geçirme periyodunun etkisi incelenmiş ve periyot arttıkça aerojellerin yoğunluğunu 0,066'dan 0,136 g/cm³ e yükseldiği fakat gözenekliliğin %97' den %90' a

düştüğü gözlemlenmiştir. Farklı yaşlandırma sürelerinin jel üzerindeki etkisini incelemek için yaşlandırma 50°C ' de 1 saatten 4 saate kadar değişen periyotlarda yapılmıştır. Süre arttıkça aerojellerin yığın yoğunluğunun $0,066$ 'dan $0,088 \text{ g/cm}^3$ e yükseldiği fakat gözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Silika aerojellerin hidrofobikliğini gözlemlemek için FTIR analizi yapılmıştır. Farklı su buharı geçirme sürelerindeki aerojellerin FTIR ölçümleri alınmıştır. Bunun sonucunda $0,5$ saat buhar geçirme süresinde hidrofobikliğin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Hidrofobik yapıdaki aerojellerin termal dayanımlarını ölçmek için aerojeller fırında 200°C 'den 500°C 'ye kadar ısıtılmıştır. 473°C ' den sonra hidrofilik özellik kazandığı görülmüştür [29].

Gao ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada bütümlü şistten (BŞ) yola çıkarak atmosferik basınçta akışkan yataklı sistemde yapılan kurutma işlemiyle fırında yapılan kurutma işleminin silika aerjel yapısı üzerindeki etkileri incelemiştir. BŞ bünyesindeki hidrokarbonları uzaklaştırmak için 550°C ' de 2 saat fırında yakılmıştır. Kalsine edilmiş BŞ' de az miktarda bulunan mineral gibi safsızlıkları gidermek için kütlece % 30' luk H_2SO_4 ile 100°C ' de 2 saat karıştırılmıştır. Sonra karışım süzölmüş ve katı pH= 7 oluncaya kadar saf suyla birçok kez yıkanmıştır. Katı, sodyum silikat çözeltisi elde etmek için kütlece % 30' luk NaOH ile kaynama noktasında sabit karıştırma hızında 2 saat karıştırılmıştır. Karışım süzölmüş ve katı kaynayan su ile yıkanmıştır. Oluşan sodyum silikat çözeltisi pH= 7 oluncaya kadar 1 M H_2SO_4 ile nötralize edilmiş ve silika hidrojelleri oluşmuştur. Jelin ağ yapısını güçlendirmek için 24 saat 50°C ' de deiyonize suda yaşlandırma yapılmıştır. Sodyum sülfatları uzaklaştırmak için deiyonize suyla defalarca yıkanmıştır. Çözücü değişimi hekzanla yapılmıştır. Yüzey modifikasyonu için jel % 5' lik HMDZ (Hexamethyldisilazane) / hekzan karışımında 50°C ' de 24 saat bekletilmiştir. Jel iki kısma ayrılmış 1. kısım akışkan yataklı sistemde diğer kısım da fırında kurutulmuştur. Elde edilen silika aerojellerin BET spesifik yüzey alanı analizi yapılmıştır. Akışkan yataklı kurutma yapılan aerojelin yüzey alanı 789 , diğerinin yüzey alanı da $718 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon, gözenek çap dağılımı ve SEM görüntülerinden

aerogellerin mezo gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Termal analizde aerogelin 400⁰C' ye kadar hidrofobik, üstünde ise hidrofilik yapıda olduğu görülmüştür [30].

Tamon ve arkadaşları TEOS' un sol- jel polimerizasyonu ile silika aerogel sentezlemişlerdir. Sentezde, HCl hidroliz katalizörü, NH₃ ise kondenzasyon katalizörü olarak kullanılmıştır. Hidroliz zamanının alkojel üzerine etkileri, kurutma şartlarının ve sol-jel şartlarının silika aerogel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda jelleşme zamanı, [HCl]/ [TEOS] oranları ve hidroliz zamanı arttıkça azaldığı görülmüştür. Hidroliz hızı güçlü asidik şartlarda daha iyi olmuştur. Hidrolizden sonra NH₃ eklendiğinde, jelleşme daha hızlı meydana gelmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon zamanı gibi kurutma şartlarının değişmesi gözenek özelliklerini etkilemediği görülmüştür. HCl miktarı ve hidroliz zamanı gibi sol- jel polimerizasyon şartlarının değişmesi gözenek özelliklerini etkilemiştir. Hidroliz zamanı arttıkça yüzey alanının, yoğunluğun ve gözenek hacminin arttığı bulunmuştur [31].

Sarawade ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada TEOS' tan yüksek spesifik yüzey alana ve büyük gözenek hacmi olan silika aerogel sentezlemişlerdir. Silika aerogeller asit-baz sol-jel polimerizasyonu ile üretilmiştir. Yüzey modifikasyonu TMCS ile yapılmıştır. Hekzan çözücü değişiminde kullanılmıştır. Çevresel basınçta kurutma yapılmıştır. Parametre olarak baz katalizörünün ekleme süresi incelenmiştir. Sonuç olarak FTIR analizinde 2965 ve 850 cm⁻¹ de görülen Si-CH₃ pikleri yüzey modifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Farklı zamanlarda sole eklenen baz katalizörünün aerogelin fiziksel özelliklerine etkisine bakılmıştır. Ekleme süresi arttıkça yüzey alanı 819' dan 1108 m²/g' a, gözenek hacmi 2,65' ten 4,7 cm³/g' a, çap 12' den 17 nm' ye, yükselmiş, yoğunluk ise 0,11'den 0,06 g/cm³ e düşmüştür. TG analizinde ise aerogellerin 320⁰C' ye kadar hidrofobik, üstünde ise Si- CH₃ grupları aerojelden uzaklaştığı için hidrofilik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir [32].

Economopoulos ve Ioannides, Tetraalkilamonyum florür katalizörü kullanarak saydam silika aerogel sentezlemişlerdir. İki basamak sol-jel metodu kullanılmıştır. Asit katalizörü olarak HCl, baz katalizörü olarak tetrametilamonyum florür (TMF), tetraetilamonyum florür (TEF), tetrabütilamonyum florür (TBF), tetraoktilamonyum florür (TOF) ve amonyum florür (AF) kullanılmıştır. Kurutma ise asetonitrilin süperkritik şartları kullanılarak ve CO₂ ile yapılmıştır. Farklı baz katalizör kullanılması ve kurutma şartları karşılaştırılmıştır. Sentezlenen aerojeellerin saydamlığı kullanılan katalizörün çeşidine göre değişmiştir. Saydamlık katalizörün katyon büyüklüğü arttıkça artmıştır. Sıralama ise şöyledir; TOF $\approx$ TBF> TEF> TMF> AF' dir. Aerojellerin spesifik yüzey alanı 620- 967 m²/g arasında değişiklik göstermiştir. Gözenek boyut dağılımında kurutmanın etkisi karşılaştırılmış, fakat gözenek boyutuna ve optik şeffaflığa hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak silika aerogel sentezinde katalizör olarak tetraalkilamonyum florür kullanılmasıyla çok yüksek saydamlık ve çok küçük büzölmelerin meydana geldiği gözlenmiştir [33].

Kim ve arkadaşları, çevresel kurutmaya sodyum silikattan nanogözenekli silika aerogel sentezlemişlerdir. % 8'lik sodyum silika çözeltisine pH $\approx$ 2,7 olana kadar silisik asit eklenmiştir. Oluşan sole % 0, 3, 4, 5'lik gliserol ve pH= 4 olana kadar da baz katalizörü (NH₄OH) ilave edilmiştir. Çözelti jelleşme için 1 saat 50⁰C' de fırında bekletilmiştir. Islanan jel, % 70'lik EtOH/ H₂O çözeltisiyle yıkanmıştır. Jel, % 10, 20 ve 30'luk TEOS/ EtOH çözeltisiyle 70⁰C' de 20 saat yaşlandırma yapılmıştır. Çözücü değişiminde n- hekzan kullanılmıştır. Ardından yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Elde edilen silika aerojele 75⁰C' de kurutma işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aerogelin yığın yoğunluğu ve gözeneklilik analizleri yapılmıştır. Gliserol eklenmeyen aerogelin yoğunluğu 0,104 g/cm³ ve gözenekliliği % 96,1 olarak bulunmuştur. Gliserol eklenerek elde edilen aerojellerin yoğunlukları gliserolsüz aerojellerin yoğunluğuna benzer çıkmıştır. Diğer taraftan EtOH/ TEOS çözeltisiyle yapılan yaşlandırmada yoğunluk artmış, gözeneklilik azalmıştır. Yoğunluk çözeltideki TEOS oranı arttıkça yükselmiştir. FTIR

analizinde % 0, 3, 4, 5'lik gliserol eklenerek sentezlenen aerogellerin ölçümleri yapılmıştır. 1100-1220 cm^{-1} 'de görülen güçlü pikler ve 800 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler Si-O-Si asimetrik ve simetrik bağlarından kaynaklanmıştır. Bu da tipik silika aerogel ağ yapısını göstermektedir. BET yüzey alanı analizinde sole farklı oranlarda gliserol eklenmesiyle ve yaşlandırma sırasında farklı yüzdelerde TEOS/ EtOH çözeltisinin kullanılması karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda yaşlandırma sırasında TEOS/ EtOH çözeltisinin kullanılması yüzey alanında azalmalara neden olmuştur. Sole eklenen gliserol de daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir. Bu da sole gliserol eklenerek aerogel sentezlenebileceğini göstermiştir [34].

Hilonga ve arkadaşları, düşük yoğunluklu TEOS' tan farklı çözücüler kullanarak çevresel kurutmayla silika aerogel sentezlemişlerdir. TEOS çeşitli çözücülerle (metanol, etanol, bütanol ya da izopropanol) seyreltilmiştir. Sonra oksalik asit karışıma eklenerek 30 dakika karıştırılmıştır. Baz katalizörü (NH_4OH) 24 saat sonra asitleştirilmiş silika sole eklenmiştir. Daha sonra jelleşme meydana gelmiştir. Kurutma sırasındaki büzölmeleri en aza indirmek için alkol/ TMCS/perflorahekzan ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Yüzey modifikasyonundan sonra jel perflorahekzan ile yıkanmıştır. Daha sonra ise jel kurutmaya bırakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aerogellerin yüzey alanları 900-1200 m^2/g aralığında değişim göstermiştir. İzopropanol kullanılarak sentezlenen aerogellerin yüzey alanları diğer çözücülerle elde edilen aerogellerinkinden daha yüksek çıkmıştır. Gözenek çapı 11-14 nm aralığında ölçülmüştür. Gözenek çapının artması daha fazla yüzey modifikasyonu ve polimerizasyon ile ilişkilendirilmiştir. En iyi sonuç da izopropanolde elde edilmiştir. Dört farklı çözücüyle sentezlenen aerogellerin gözenek çap dağılımına bakıldığında hepsinin de mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. FTIR analizinde ise Si-O-Si pikleri 1060 cm^{-1} 'de Si- CH_3 pikleri 850-1260 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. Si- CH_3 pikleri de bütün aerogellerde yüzey modifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. En iyi yüzey modifikasyonu da izopropanolde gerçekleşmiştir [35].

He ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, yaşlandırma işlemi için iki farklı metot kullanılmış ve elde edilen silika aerogeller karşılaştırılmıştır. Bunlardan birincisi TEOS ve etanol karışımı kullanılarak 100°C ' de iki aşamalı sol-jel prosesiyle elde edilen aerogellere uygulanan yaşlandırma işlemi, ikincisi ise etanol ile oda sıcaklığında yapılan yaşlandırma işlemidir. Yapılan çalışmalar sonucunda ilk yöntemle elde edilen silika aerogellerin ikincisine göre iki kat daha fazla gözenek boyutu ve gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca iyi bir monolitik performans ve hidrofobik özellik göstermiştir [36].

Gurav ve arkadaşları TEOS' tan çevresel kurutmayla hidrofobik ve düşük yoğunluklu silika aerogel sentezlemiştir. TEOS, metanol ile seyreltilmiştir. 1,4 ml oksalik asit eklenerek 1 saat karıştırılmış ve hidroliz meydana gelmiştir. 12 saat sonra 0,4 ml NH_4OH eklenmiş ve kondenzasyon için 5 dakika karıştırılmıştır. Oluşan alkojel 1 saat 50°C ' de yaşlandırılmıştır. Çözücü değişiminde hekzan kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu için HMDZ kullanılmıştır. Kurutma çevresel basınçta yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda karıştırma zamanının etkisi, asit katalizörünün konsantrasyonu, baz katalizörünün konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Karıştırma zamanının yığın yoğunluğa ve jelleşmeye etkisine bakılmıştır. Karıştırma zamanı 15-90 dakika arasında değiştirilmiştir. 15 dakika yapılan karıştırmada daha az gözenekli ve daha küçük partikül boyutlu silika aerogel elde edilmiştir. 90 dakikalık karıştırmada yoğun silika ağ yapısı görülmüş fakat yoğunluk yüksek bulunmuştur. 60 dakikalık karıştırmada ise daha iyi gözenekli ve partikül boyutlu, düşük yoğunluklu aerogel üretilmiştir. Karıştırma zamanı 60 dakikada sabitlenmiştir. Asit katalizörünün konsantrasyonu arttıkça jelleşme süresi 1 dakikaya kadar düşmüştür. Oksalik asit konsantrasyonu arttığında sol daha asidik hale gelmiş ve küçük partikül ve gözenek boyutuyla birlikte kurutma sırasındaki jel büzölmeleri artmıştır. Ayrıca jelleşmenin hızlı olmasından dolayı küçük yığılmalarla zayıf zincirlerin oluşması gözlenmiştir. Bunların sonucunda asit katalizörünün konsantrasyonu $0,001\text{ M}$ ' da sabitlenmiştir. Baz katalizörünün molaritesi arttıkça kondenzasyon

reaksiyonlarının süresi kısalmış fakat daha küçük partikül boyut, daha fazla büzülmeler ve daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Optimum değer olarak da 1 M seçilmiştir [37].

Al-Oweini ve El-Rassy' nin yapmış oldukları çalışmada, değişik kombinasyonlardaki yardımcı başlangıç maddesi kullanılarak TEOS ve TMOS' tan silika aerogel sentezlenmiştir. Asit katalizörü olarak HCl, baz katalizörü olarak NH_4OH kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu ise farklı alkil gruplarıyla yapılmıştır. Silika aerogel üretiminde iki basamaklı sol-jel prosesi kullanılmıştır. Kurutma işlemi de karbondioksitle süperkritik şartlarda yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen silika aerogellerin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu gözenek hacmi ve mezo gözeneklilik incelenmiştir. TMOS ile elde edilen aerogellerin yüzey alanı ve gözenek hacmi daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının TEOS ve TMOS' da farklı olmasından kaynaklanmıştır. Yardımcı başlangıç maddesi olarak kullanılan organik bileşiklerin de zincir uzunluğu arttıkça elde edilen silika aerogellerin yüzey alanı ve gözenek hacmi küçülmüştür [38].

Rao ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, metil trimetoksisilan (MTMS) kullanılarak süper kritik kurutmaya tek aşamalı (baz katalizörlü) ve iki aşamalı (asit-baz katalizörlü) sol-jel yöntemiyle elde edilen aerogeller üzerindeki değişik sol-jel parametrelerinin etkisi incelenmiş ve iki yöntemin karşılaştırılması yapılmıştır. Tek aşamalı proses ile elde edilen aerogeller sürekli yapıda olmayıp daha az esnektir ve yoğunlaşma reaksiyonları hidroliz tamamlanmadan önce oluşmuştur. Diğer yandan iki aşamalı proseste öncelikle asidik koşullarda hidroliz tamamlanmıştır. 24 saat sonra baz katalizör eklenerek yoğunlaşma reaksiyonundan sonra sürekli yapıda oldukça esnek aerogeller elde edilmiştir. MeOH/ MTMS mol oranlarının aerogeller üzerindeki etkisi, asit konsantrasyonunun etkisi, hidrofobiklik ve termal dayanım gibi parametreler incelenmiştir. MeOH/ MTMS mol oranları arttıkça jelleşme zamanı 2 saatten 16 saate çıkmış, büzülme hacmi %28' den

%7' ye, yoğunluk 100 kg/m^3 ten 40 kg/m^3 e düşmüştür. Esneklik artmış ve daha büyük gözenekler oluşmuştur. Asit konsantrasyonu $0,0005 \text{ M}$ dan $0,1 \text{ M}$ a değiştiğinde jelleşme zamanı 16 saatten 8 saate düşmüş, elastiklik azalmış ve yoğunluk 61 kg/m^3 den 42 kg/m^3 e düşmüştür. MTMS içindeki metil grupları aerogelde hidrofobikliğe neden olmuştur. 530 K e kadar silika aerogeller hidrofobik, üstündeki sıcaklıklarda ise hidrofilik özelliğe sahip olmuştur [39].

Folgar ve arkadaşları silika aerogellerin yapısı üzerinde sıcaklığın etkilerini gözlemek için bir çalışma yapmış ve hazırlanan monolitik silika aerogelleri bir fırın içerisinde ısıtılmalara tabi tutarak ortam sıcaklığından 1500°C ye kadarki aşamalarda aerogelin mikro yapısal gelişimini izlemişlerdir. Silika jeller normal bir şekilde ısıtılırken birkaç aşamadan geçmiştir.

1. Aşama (25°C - 700°C): Kurutma ve stabilizasyon. Gözenek hacmi biraz azalmıştır.
2. Aşama (700°C - 1000°C): Dehidrasyon ve kısmi yoğunlaşma geniş gözeneklerin azalmasıyla, gözenek hacminde epey bir azalış gözlenmiştir.
3. Aşama (1000°C - 1200°C): Yoğunlaşma.
4. Aşama (1200°C - 1300°C): Çekirdeklenme ve kısmi kristallenme.
5. Aşama: Kristallenme ve büyüme.

Silika aerogellerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak TMOS kullanılmış ve CO_2 ile süperkritik şartlarda kurutma işlemi yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklığın gözenek hacmi ve yüzey alanı üzerine etkisi incelenmiş ve 300°C nin altında gözenek hacmi yavaş bir artış gösterirken 1100°C ye kadar aniden düşmüştür. Yarıçapın farklı sıcaklıklardaki değişimi de incelenmiştir. 300°C ye kadar yarıçapta küçük bir artış, gözenek hacmi ve yüzey alanında küçük bir değişim gözlenmiştir. 300 - 850°C arasında yarıçapta yavaş bir azalış, gözenek hacmi ve yüzey alanında yavaş bir düşüş ve yoğunlukta artış meydana gelmiştir. 850 - 1100°C arasında yarıçapta hızlı düşüş olmuştur. 1100 - 1300°C arasında minimum yarıçap değerine

ulaşılmıştır. Yoğunluk ise maksimum olmuştur. 1300-1500⁰C arasında yarıçapta yavaş bir değişim gözlenmiştir [40].

7. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerogel sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak silis kumu, feldspat ve TEOS kullanılmıştır. Parametre olarak silis kumu, feldspat için sodyum silikat çözeltisi hazırlama aşamasında karıştırma süreleri incelenmiştir. TEOS, silis kumu ve feldspat için yaşlandırma sıcaklığı diğer parametre olarak seçilmiştir. Ayrıca silis kumu ve feldspattan tek bir sıcaklıkta (50°C) elde edilen aerojellere yüzey modifikasyonu yapılmıştır.

7.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Silika aerogel üretiminde kullanılan malzemeler TEOS, etanol, saf su, hidroklorik asit, amonyum hidroksit, silis kumu, feldspat, sodyum hidroksit, n-heptandır. Kullanılan malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$): Silika aerogelin üretiminde başlangıç maddesi olarak Fluka marka % 98 saflıkta TEOS kullanılmıştır.

Etanol (C_2H_5OH): Silika aerogelin üretiminde ve yapısındaki suyun uzaklaştırılmasında Merck marka saf etanol kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl): Silika aerogelin üretiminde asit katalizörü olarak Merck marka 1M derişiminde HCl kullanılmıştır.

Amonyum Hidroksit (NH_4OH): Baz katalizörü olarak Merck marka 1 M NH_4OH silika aerogelin jelleşme sürecinde kullanılmıştır.

Saf Su: Silika aerogel üretiminde ve yıkamada saf su kullanılmıştır.

Silis kumu: Düzce Cam San. ve Tic. A. Ş.' den temin edilen ve Çizelge 7.1' de belirtilen özellikte silis kumu kullanılmıştır.

Çizelge 7.1. Silis kumunun kimyasal kompozisyonu

Bileşik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K
% (Ağırlıkça)	99,35	0,19	0,114	0,026	0,02	0,05	0,02	0,04	0,2

Feldspat: Düzce Cam San. ve Tic. A. Ş.' den temin edilen ve Çizelge 7.2' de belirtilen özellikte feldspat kullanılmıştır.

Çizelge 7.2. Feldspatın kimyasal kompozisyonu

Bileşik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K
% (Ağırlıkça)	70,04	18,25	0,06	0,258	0,61	0,06	10,02	0,21	0,34

Sodyum hidroksit (NaOH): Silis kumu ve feldspatın jelleşme aşamasında Merck marka saf sodyum hidroksit pelletlerinden hazırlanan 1 M NaOH kullanılmıştır.

n- Heptan (C₇H₁₆): Yüzey modifikasyonu sırasında reaksiyona girmeyen TEOS' u uzaklaştırmak için Sigma- Aldrich marka n- heptan kullanılmıştır.

7.2. Silika Aerojel Sentezi

7.2.1. TEOS' tan silika arojel sentezi

Başlangıç malzemesi TEOS kullanılarak iki basamaklı (asit-baz katalizörü) sol-jel yöntemiyle silika arojel sentezlenmiştir ve sentez üç basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar sol-jel oluşumu, yaşlandırma ve kurutmadır.

Oda şartlarında TEOS, saf etanol, su ve asit katalizörü (1 M HCl) karıştırılmıştır. Karışım oranları Çizelge 7.3' de verilmiştir.

Çizelge 7.3. TEOS başlangıç malzemesi kullanılarak silika aerjel üretiminde kullanılan kimyasalların miktarları

Kullanılan Malzeme	Kullanılan Hacim (ml)
TEOS	3,7
C ₂ H ₅ OH	9,8
HCl	1,4
Saf Su	0,8
NH ₄ OH	1,6

Karışım 65°C'de 3 saat bekletilmiş ve Çizelge 7.3' de verilen miktarda baz katalizörü (1 M NH₄OH) eklenmiştir. Karışım, jel oluşumu gerçekleşene kadar 65°C'de 24 saat beklemeye bırakılmıştır (sol – jel oluşumu). Jel, 5 ml saf su ile yıkanmıştır ve sonra üzerine 4 ml etanol eklenmiştir. 3 gün boyunca etanol ile çözücü değişimi yapılmıştır (jelin yaşlandırılması). Çizelge 7.4' te verilen sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Yaşlandırma işleminin bitiminden sonra her bir numune 60°C'de 5 gün boyunca kurumaya bırakılmış ve silika aerjeller elde edilmiştir.

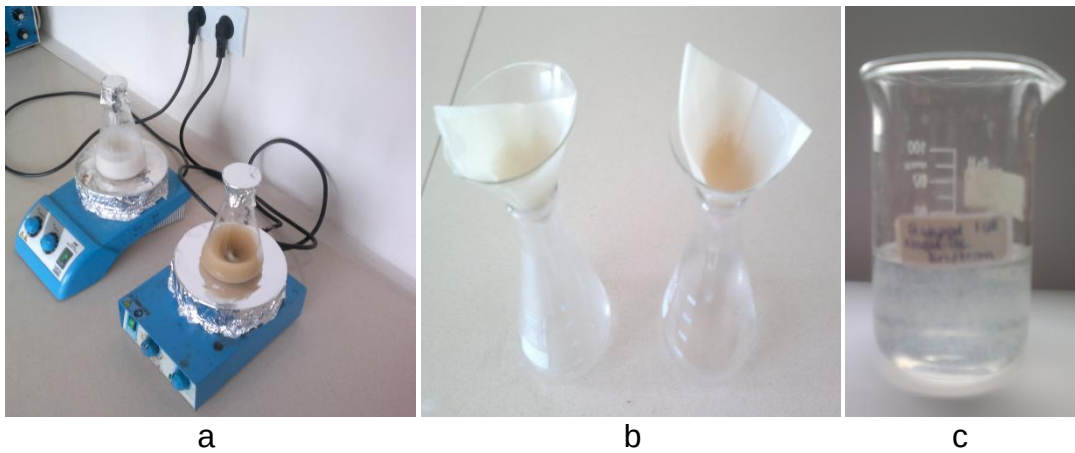
Çizelge 7.4. TEOS başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen silika aerjelin yaşlandırma sıcaklıkları

Numune	Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)
T1	30
T2	40
T3	50
T4	60
T5	80

7.2.2. Silis kumundan ve feldspattan silika aerjel sentezi

Asit ile yıkama: Silis kumu ve feldspattaki safsızlıkları gidermek için asit ile yıkama işlemi her iki başlangıç maddesi için aynı şekilde yapılmıştır. 10 g başlangıç maddesi (silis kumu ve feldspat) 60 ml saf su ile karıştırılıp pH değeri 1 oluncaya kadar 1 M HCl ilave edilmiştir. Daha sonra karışım 2 saat sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Karışım siyah bant süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süzgeç kağıdında kalan katı 100 ml saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan katı 60°C' de 1 gün kurumaya bırakılmıştır.

Sodyum silikat oluşumu: Yıkanmış ve kurutulmuş katıya (silis kumu ve feldspattan elde edilen) 60 ml 1 M NaOH ilave edilmiş ve karışım kaynama noktasında (150°C) sabit karıştırma hızında 1 saat, 2 saat ve 3 saat karıştırma sürelerinde karıştırılarak sodyum silikat çözeltisi elde edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuyan çözeltinin 1 M HCl ile pH değeri 7 olması sağlanmıştır. Oluşan jeller 60°C' de 2 gün etüvde bekletilmiştir. Resim 7.1' de silika ekstraksiyonu aşamaları gösterilmektedir.



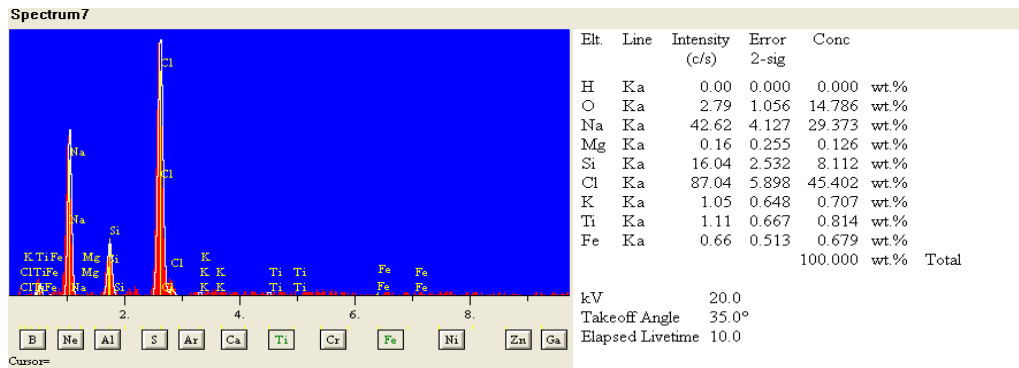
Resim 7.1. Silis kumundan ve feldspattan üretilen silika aerjelin üretim aşamaları a) karıştırma işlemi b) süzme işlemi ve c) jelleşme

Yaşlandırma: Yaşlandırma işlemi (aging) ve aerjeldeki suyu uzaklaştırmak üzere 3 gün boyunca her gün 4 ml etanol eklenerek yapılmıştır (Resim 7.2). Burada farklı yaşlandırma sıcaklıkları kullanılmıştır. Karıştırma süreleri sabit tutularak 30, 40, 50, 60 ve 80°C yaşlandırma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

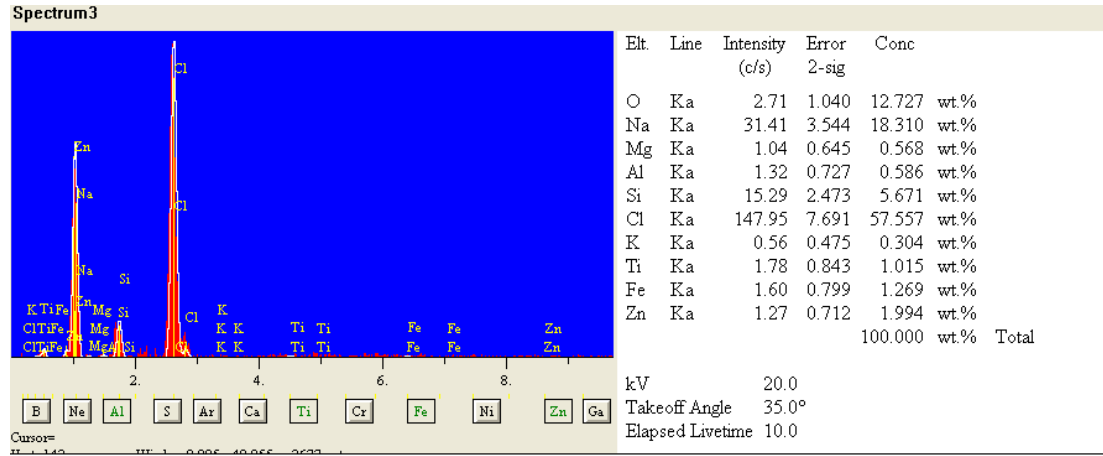


Resim 7.2. Silika aerjelin yaşlandırılması

Kurutma: Yaşlandırmadan sonra 60°C'de 5 gün kurutma yapılmıştır. Elde edilen aerjelerin hiçbir ilave işlem yapılmaksızın EDS analizi yapıp incelendiğinde yüksek oranda sodyum tuzlarının olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.1 ve Şekil 7.2). Oluşan bu tuzları uzaklaştırmak için silika aerjel numuneleri saf su ile yıkanmış ve 60°C' de 1 gün kurutulmuş ve daha sonra EDS analizi yapılmıştır.



Şekil 7.1. Silis kumundan sentezlenen aerjelin yıkama yapılmadan önceki EDS sonucu



Şekil 7.2. Feldspattan sentezlenen aerogelin yıkama yapılmadan önceki EDS sonucu

Numunelerin, karıştırma süreleri ve yaşlandırma sıcaklıkları Çizelge 7.5' te verilmiştir.

Çizelge 7.5. Silis kumu ve feldspat için karıştırma süreleri ve yaşlandırma sıcaklıkları

Numune		Karıştırma Süresi (Saat)		Yaşlandırma Sıcaklığı (°C)
Silis Kumu	Feldspat	Silis Kumu	Feldspat	
S1	F1	1 Saat	1 Saat	60
S2	F6	2 Saat	2 Saat	60
S6	F2	3 Saat	3 Saat	60
S3	F3	3 Saat	2 saat	30
S4	F4	3 Saat	2 saat	40
S5	F5	3 Saat	2 saat	50
S8	F8	3 Saat	2 saat	80

7.2.3. Silis Kumundan ve Feldspattan Yüzey Modifikasyonu Yapılarak Silika Aerojel Üretimi

Silis kumu ve feldspatla ilgili diğer bir deneysel çalışma ise yüzey modifikasyonu deneyidir. Yüzey modifikasyonu yapılmasındaki amaç ise üretilen aerojellere hidrofobik özellik kazandırmak ve yüzey alanlarını arttırmaktır.

Bu bölümdeki çalışmada asit ile yıkama ve silika ekstraksiyonu basamakları diğer deneylerle aynı yapılmıştır sadece yaşlandırma basamağı farklıdır.

Yaşlandırma: Jel ilk olarak etanol ile 50°C' de 24 saat yaşlandırılmıştır. Daha sonra jel hacimce %70'lik TEOS / Etanol çözeltisinde 70°C'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Jel n-heptan ile TEOS / Etanol çözeltisi tamamen ayrılana kadar defalarca yıkanmıştır. Daha sonra 4 defa n-heptan ile 50°C'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırmadan sonra 60°C'de 5 gün kurutma yapılmıştır. Daha sonra aerojellerdeki sodyum tuzlarını gidermek için diğer numunelere uygulandığı gibi saf su ile yıkanmış ve 60°C' de 1 gün kurutulmuştur.

Üretilen silika aerojeller SM5 (silis kumundan modifikasyon ile üretilen silika aerojel), FM5 (feldspattan modifikasyon ile üretilen silika aerojel) olarak adlandırılmıştır.

7.3. Silika Aerojelin Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen silika aerojelin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Silika aerojeldeki bileşikleri tanımlamak için FTIR analizi, yüzey alan değerleri, ortalama gözenek çapı ve dağılımının belirlenmesi için N₂ adsorpsiyon analizi, gözenek yapısının belirlenmesi için SEM incelemesi ve aerojeldeki elementleri belirlemek için EDS analizi yapılmıştır.

7.3.1. N₂ adsorpsiyon analizi

Sentezlenen silika aerogelin N₂ adsorpsiyon analizi Nova 2200e yüzey alanı ve gözenek çapı belirleme cihazı ile yapılmıştır.

BET Metodu: Yüzey alanının ölçülmesinde BET metodu kullanılmıştır. Bu metot katıların yüzey alanlarının ölçülmesinde yaygın seçilen bir metot olduğu için tercih edilmiştir. Burada kullanılan formül ise aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7.1)$$

P₀/P nispi basınç, C BET sabiti, W katı kütlesi, W_m tek tabaka kaplanan adsorbant kütlesi olarak ifade edilir.

DFT Metodu: Klasik makroskopik yöntemler (DR, BJH, HK, ve SF) mikro gözeneklerin ve hatta mezo gözeneklerin belirlenmesinde gerçekçi sonuçlar verememektedir. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yöntemi gözenek boyutu analizi için daha doğru bir yaklaşım sağlamaktadır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yöntemi gözeneklerdeki izotermi; akışkan-akışkan ve katı-akışkan etkileşimlerinin moleküller potansiyellerine göre belirler ki bu yöntem de gözeneklerle ilgili gerçeğe en yakın sonuçlara ulaşmamızı sağlamaktadır.

Gözenek çap dağılımının belirlenmesinde DFT metodu kullanılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan bir metot olduğu için seçilmiştir. Ayrıca mezo ve mikro gözenekli karbonların, silikaların ve zeolitlerin çap dağılımının belirlenmesinde en iyi sonuç verdiği için bu metot seçilmiştir. Burada kullanılan formül aşağıdaki gibidir. [41]

$$N(P/P_0) = \int_{r_{MIN}}^{r_{MAX}} N(P/P_0, r) \times f(r) \times dr \quad (7.2)$$

$N(P/P_0)$: deneysel adsorpsiyon izoterm verileri

r : gözenek yarıçapı

$F(r)$: gözenek dağılımı fonksiyonu olarak ifade edilir.

Gözenek çaplarının sınıflandırılması daha önce bahsedildiği gibi, 20 Å' dan küçükse mikro gözenekli, 20 – 500 Å arasında mezo gözenekli, 500 Å' dan büyükse makro gözenekli şeklindedir.

Analiz: Analizi yapılacak ve ağırlığı belirlenen numune cihazın degaz bölümüne yerleştirilir ve 3 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulur. Daha sonra numune cihazın analiz bölümüne yerleştirilir. Analizde kullanılan programa (software) gerekli parametreler (numune ağırlığı ve yoğunluğu, hücre tipi, analiz noktaları) girilir ve numunenin analizi yapılır. Analiz sonucunda numuneye ait adsorpsiyon izotermi bilgisayar programı yardımıyla elde edilir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda numunenin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek dağılımı değerleri elde edilir. Bu çalışmada kullanılan Nova marka N₂ adsorpsiyon cihazı Resim 7.3' te görüldüğü gibidir.



Resim 7.3. N₂ adsorpsiyon analiz cihazı

7.3.2. FTIR analizi

Sentezlenen silika aerogellerin yapısında bulunan kimyasal bağların tespiti için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için Resim 7.4.'te görülen JASCO marka FTIR-480 Plus cihazı kullanılmıştır. Analiz edilecek numuneler katı olduğu için referans madde olarak potasyum bromür (KBr) kullanılmıştır. KBr'nin infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için tercih edilmiştir. Kullanılan KBr nem içermemesi gerekir çünkü içerdiği nem IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur. Analiz aşamasından önce numune toz haline getirilmiştir. Toz halindeki numune KBr ile karıştırılıp homojen haldeki karışım 7 tonluk pres kuvveti ile dairesel pellet haline getirilmiştir. Elde edilen pellet cihaza yerleştirilmiş ve analiz edilmiştir.



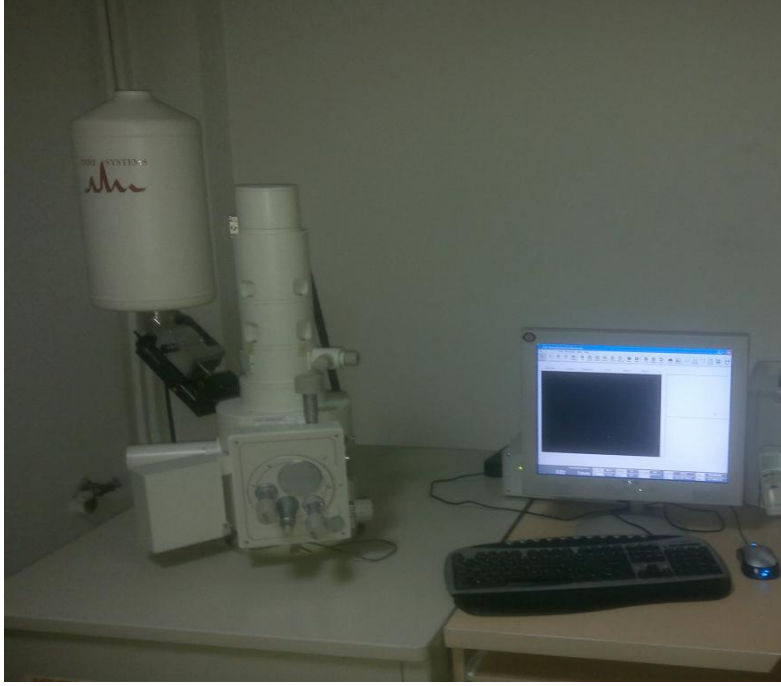
Resim 7.4. FTIR cihazı

7.3.3. SEM analizi

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıma prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak x-ışınları kullanılarak değişik analizler yapıp yüzeyin topografisi elde edilir.

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip Resim 7.5' te görülen LV 6060 model SEM cihazı kullanılmıştır. Ölçek olarak 10000 kat büyütme alınmıştır. Bu yolla, numunelerin yüzey yapısı, tane

boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca silika aerojeldeki elementlerin yüzdeleri için EDS analize de yapılmıştır.



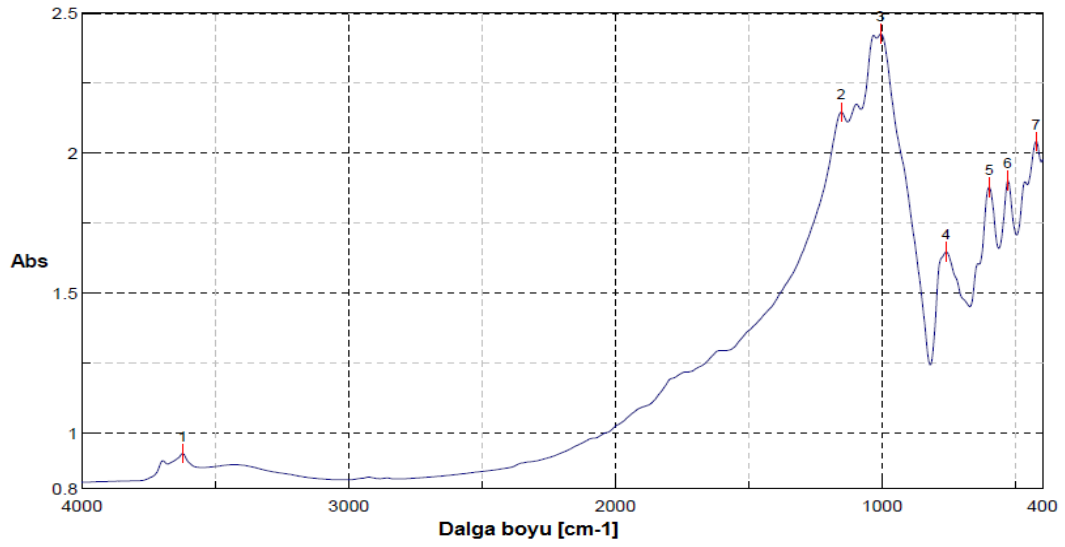
Resim 7.5. SEM cihazı

8. DENEYSEL BULGULAR

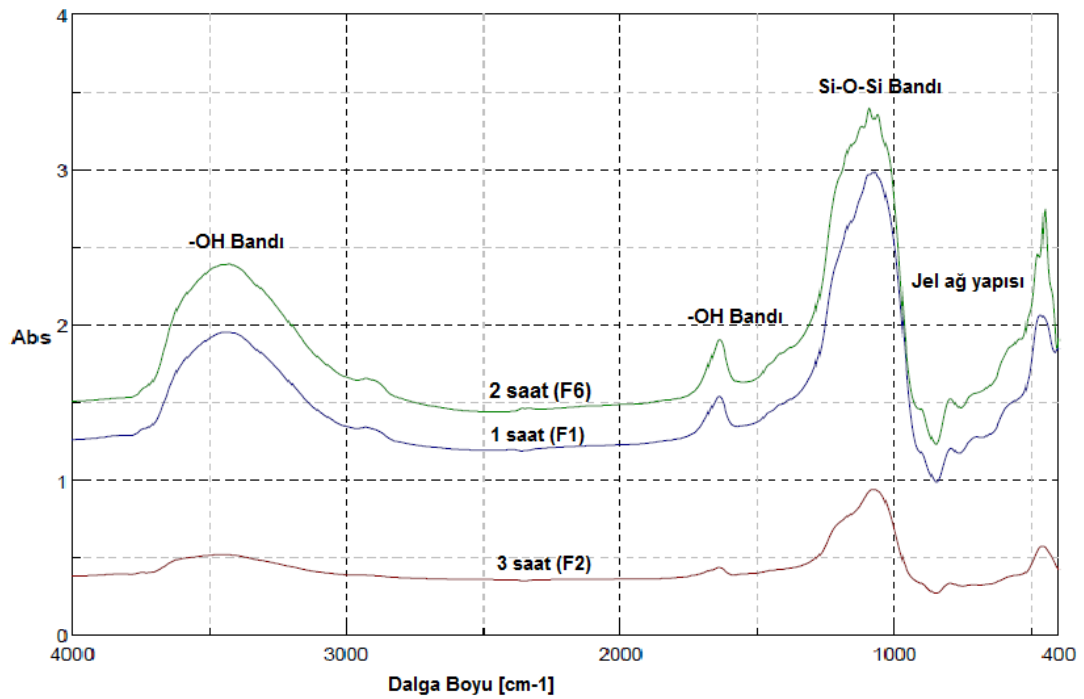
8.1. Silika Aerojel Üretimine Karıştırma Süresinin Etkisi

Bu çalışmada silis kumu ve feldspat ham madde olarak kullanılmış, sol-jel tekniğiyle silika aerojel elde edilmiştir. Kullanılan başlangıç malzemeleri doğal malzemeler olduğu için ilk önce HCl ile saflaştırma işlemi yapılmış daha sonra sodyum silikat çözeltisi elde etmek için NaOH ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma süreleri 1, 2 ve 3 saat seçilmiş ve bu sürelerin sodyum silikat çözeltisi oluşumu ve dolayısıyla silika aerojel oluşumu üzerindeki etkisi FTIR ve BET analizleri yapılarak incelenmiştir. İlk olarak başlangıç malzemeleri olan ve hiçbir işleme tabi tutulmayan silis kumu ve feldspatın FTIR analizi yapılmıştır. Daha sonra sol-jel tekniği uygulanan numunelerden, silika aerojel oluşup oluşmadığını görmek için FTIR analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 8.1, Şekil 8.2 Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'te gösterilmiştir.

Silika aerojelin ana bağı Si-O-Si asimetrik bağıdır. Bu kuvvetli bağ 1000-1200 cm^{-1} dalga boyu aralığında bulunmaktadır. Genel olarak da 1089-1095 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenmektedir. Si-O-Si simetrik bandı 800 cm^{-1} de, Si-O-Si ağ bandı 469-467 cm^{-1} de görülmektedir. Si-OH bandları 960 cm^{-1} , -OH gerilme bandı 3000-3500 cm^{-1} , adsorplanan su moleküllerinin pikleri 1650 cm^{-1} , hidroliz olmayan etoksi gruplarından kaynaklanan C-H bandları da 1380 cm^{-1} de görülmektedir[12].



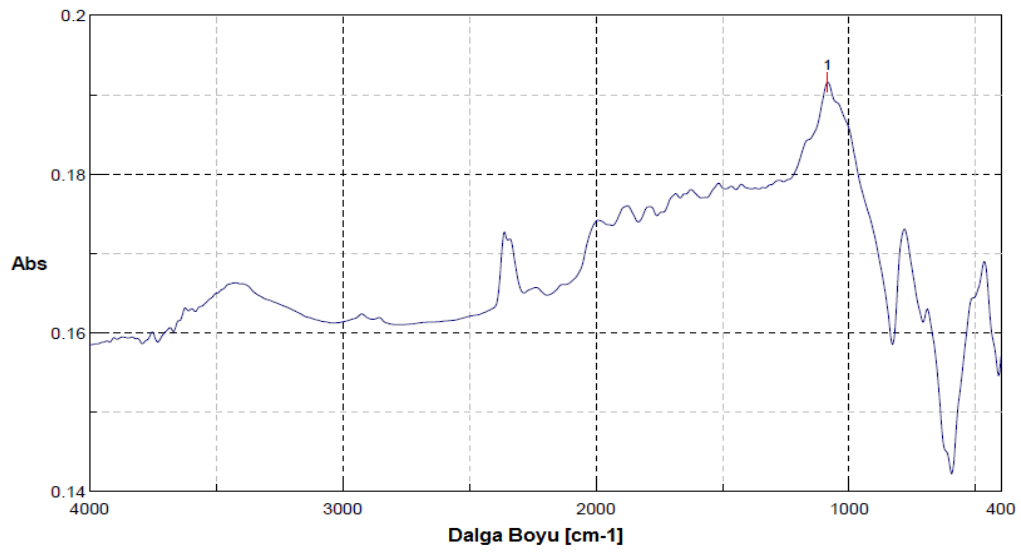
Şekil 8.1. Başlangıç malzemesi feldspatın FTIR spektrumu



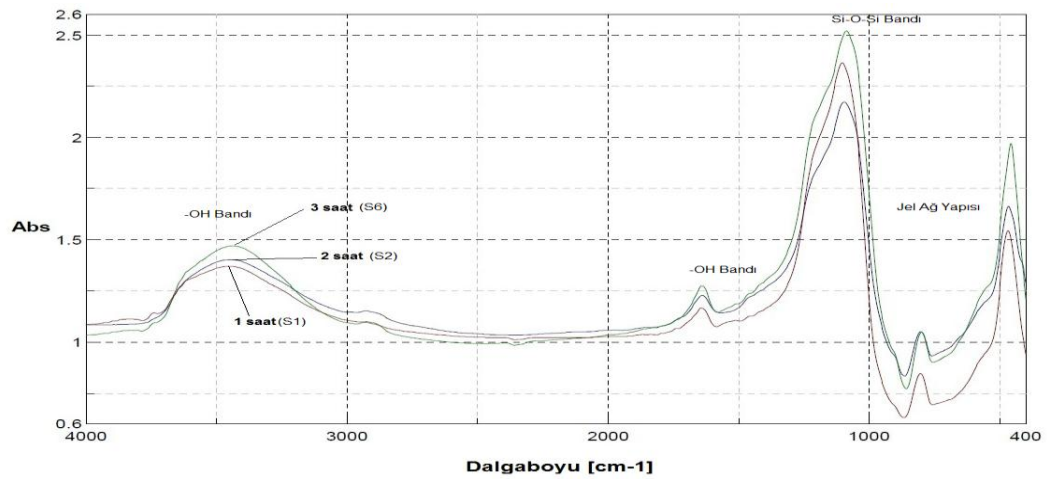
Şekil 8.2. Feldspattan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumları

Feldspattan sentezlenen silika aerojellerde Si-O-Si asimetrik bandı F1 numunesi için 1076 cm^{-1} , F6 numunesi için 1091 cm^{-1} ve F2 numunesi için 1076 cm^{-1} , Si-O-Si simetrik bandı F1 numunesi için 790 cm^{-1} , F6 numunesi için 794 cm^{-1} , Si-O-Si ağ bandı F1 numunesi için 466 cm^{-1} , F6 numunesi için 451 cm^{-1} ve F2 numunesi için 458 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca OH

gerilme bandı F1 numunesi için 3432 cm^{-1} , F6 numunesi için 3424 cm^{-1} ve F2 numunesi için 3448 cm^{-1} , adsorplanan su moleküllerinin pikleri de F1 numunesi için 1643 cm^{-1} , F6 numunesi için 1639 cm^{-1} ve F2 numunesi için 1643 cm^{-1} de görülmüştür. Bu sonuçlarda feldspattan silika aerogel üretildiğini göstermiştir.



Şekil 8.3. Başlangıç malzemesi silis kumunun FTIR spektrumu



Şekil 8.4. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumları

Silis kumundan elde edilen silika aerogellerde Si-O-Si asimetric bandı S1 numunesi için 1087 cm^{-1} , S2 numunesi için 1095 cm^{-1} ve S6 numunesi için 1103 cm^{-1} , Si-O-Si simetric bandı S1 numunesi için 798 cm^{-1} , S2 numunesi

için 802 cm^{-1} , S3 numunesi için 802 cm^{-1} , Si-O-Si ağ bandı S1 numunesi için 455 cm^{-1} , S2 numunesi için 466 cm^{-1} ve S6 numunesi için 466 cm^{-1} olarak bulunmuştur. OH gerilme bandı S1 numunesi için 3440 cm^{-1} , S2 numunesi için 3448 cm^{-1} ve S6 numunesi için 3451 cm^{-1} , adsorplanan su moleküllerinin pikleri de S1 numunesi için 1639 cm^{-1} , S2 numunesi için 1639 cm^{-1} ve S6 numunesi için 1643 cm^{-1} de görülmüştür. Bu değerler de silis kumundan silika aerjel elde edildiğini göstermiştir.

Nayak ve arkadaşları da pirinç kabuğu külünden çevresel basınçta kurutmayla elde ettikleri silika aerjelin FTIR spektrumunda Si-O-Si asimetrik bandını 1098 cm^{-1} , Si-O-Si simetrik bandını 804 cm^{-1} , Si-O-Si ağ bandını 471 cm^{-1} , -OH absorpsiyon bandlarını da 3440 ve 1630 cm^{-1} de elde etmişlerdir. Silis kumu ve feldspattan sentezlenen aerjellerin spektrum sonuçları bu değerlere yakın çıkmıştır. Elde edilen FTIR spektrum sonuçları Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Feldspattan elde edilen silika aerjelin ve literatürden okunan FTIR analiz sonuçları

Bandlar	Literatür Değeri ^[23]	F1 numunesi	F2 numunesi	F6 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1098	1076	1076	1091
Si-O-Si Simetrik Bandı	804	790	-	794
Si-O-Si Ağ Bandı	471	466	458	451
-OH Absorpsiyon Bandı	3440 / 1630	3432/1643	3448/1643	3424/1639

Çizelge 8.2. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin ve literatürden okunan FTIR analiz sonuçları

Bandlar	Literatür Değeri ^[23]	S1 numunesi	S2 numunesi	S6 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1098	1087	1096	1103
Si-O-Si Simetrik Bandı	804	798	802	802
Si-O-Si Ağ Bandı	471	455	466	466
-OH Absorpsiyon Bandı	3440 / 1630	3440/1639	3448/1639	3451/1643

FTIR analizinde silika aerogel üretildiği görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda karıştırma süresine karar vermek için BET yüzey alanı analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.3. Silis kumundan elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanı sonuçları

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Silis Kumu	172,394
S1 (1 saat)	312,794
S2 (2 saat)	522,209
S6 (3 saat)	539,843

Elde edilen sonuçlardan silis kumu için karıştırma süresinin yüzey alanına etki ettiği görülmektedir. 1 saatlik karıştırmada en düşük yüzey alanı elde edilmiştir. Karıştırma süresi 2 saat olduğunda ise yüzey alanında çok fazla artış olmuştur. En iyi sonuç da 3 saatlik karıştırmada elde edilmiştir. Bu yüzden silis kumundan silika aerogel üretimine 3 saat karıştırma yapılarak devam edilmiştir.

Çizelge 8.4. Feldspattan elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanı sonuçları

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Feldspat	89,939
F1 (1 saat)	542,450
F2 (2 saat)	637,412
F6 (3 saat)	210,589

Feldspattan elde edilen silika aerogellerin yüzey alanlarının karıştırma süresiyle değiştiği fakat 3 saatlik karıştırmada ise düşüş olduğu görülmektedir. En iyi sonuç 2 saatlik karıştırmada gözlemlendiğinden feldspattan silika aerogel üretimine 2 saat karıştırma yapılarak devam edilmiştir.

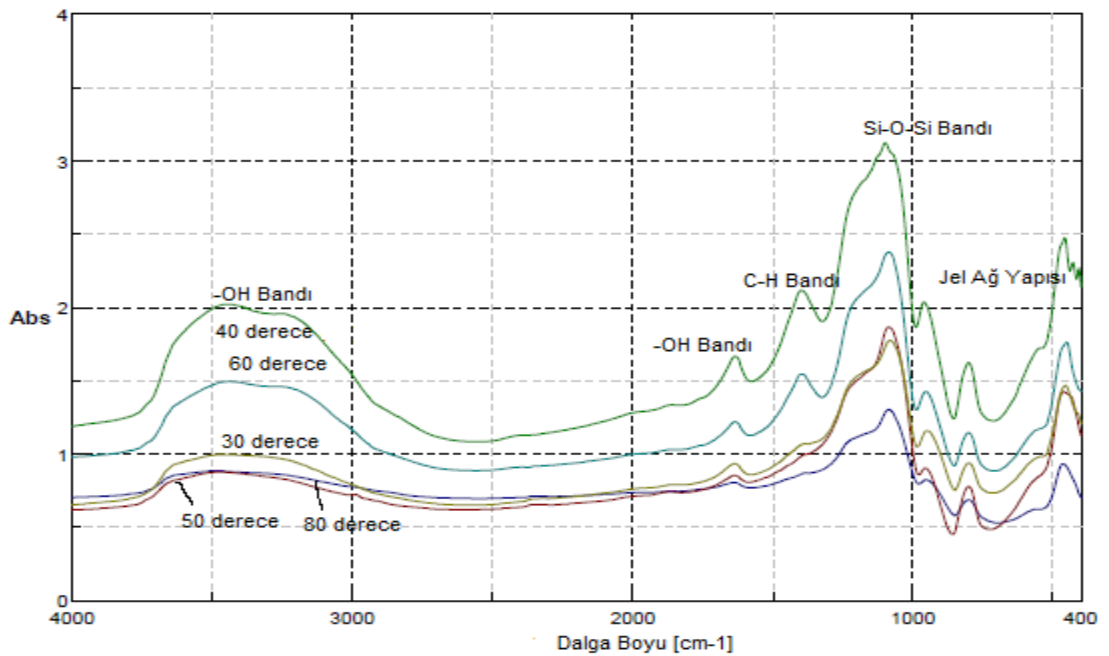
Silis kumu çalışmasında birinci saatten sonraki artış yaklaşık belli bir değerde sabit kalmıştır. Asit ile yıkamada safsızlıkların yanında silisyum oksitinde azalması söz konusu olsa bile silis kumundaki silisyum oksit oranı çok yüksek olduğundan sodyum silikat oluşumunda karıştırma süresi 3 saat olan numunede yüzey alanı en yüksek çıkmıştır. Feldspatta ise 2. saatten sonra yüzey alanında çok fazla düşüş olmuştur. Çünkü bu malzemedeki safsızlıklar çok fazla, silisyum oksit oranı ise düşüktür. Feldspattaki silisyum oksit oranı silis kumundan daha düşük olduğu için karıştırma süresi 2 saat olan numunede yüzey alanı en yüksek çıkmıştır.

8.2. Silika Aerogel Üretimine Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi

Bu çalışmada parametre olarak farklı yaşlandırma sıcaklıkları seçilmiş, yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisi incelenmiştir.

8.2.1. TEOS' tan Üretilen Silika Aerojelerin Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle silika aerogel elde ederken hem asit hem baz katalizörü beraber kullanılmıştır. Sol-jel yöntemiyle TEOS' tan farklı yaşlandırma sıcaklıklarında silika aerogel elde edilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığı 30, 40, 50, 60 ve 80°C seçilmiştir. Sentezden sonra aerogeldeki kimyasal grupların varlığını göstermek için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR spektrumları Şekil 8.5' de görülmektedir.



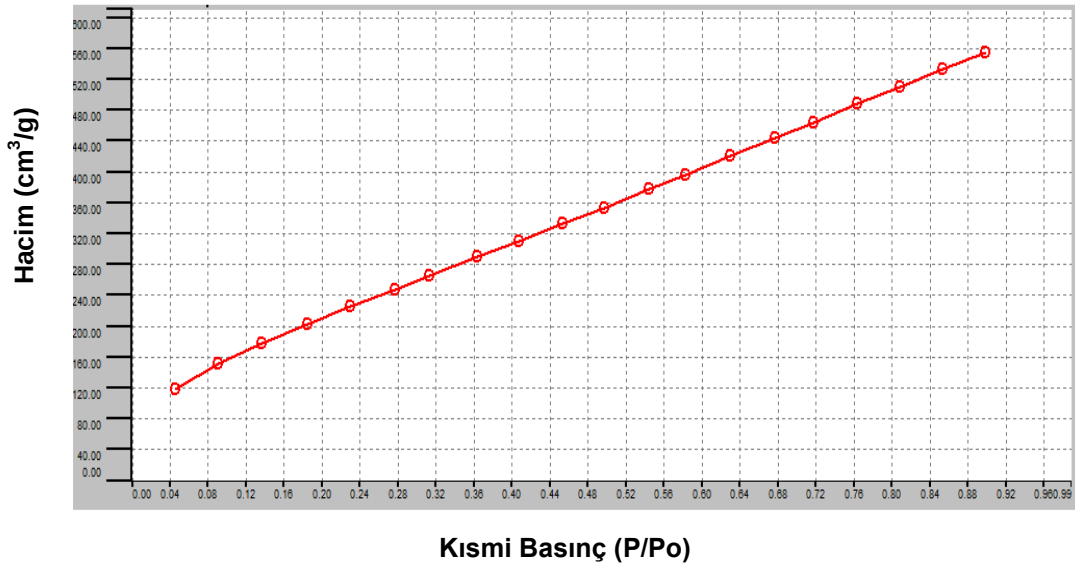
Şekil 8.5. TEOS ile sentezlenen silika aerogelin FTIR spektrumu

Burada silika aerogelin karakteristik bandları olan Si-O-Si asimetrik, simetrik ve ağ bandı elde edilmiştir. Ayrıca -OH pikleri ve C-H pikleri de gözlenmiştir. C-H pikleri ise reaksiyona girmeyen TEOS' tan dolayı ortaya çıkmıştır. Pik değerleri Çizelge 8.5' te verilmiştir.

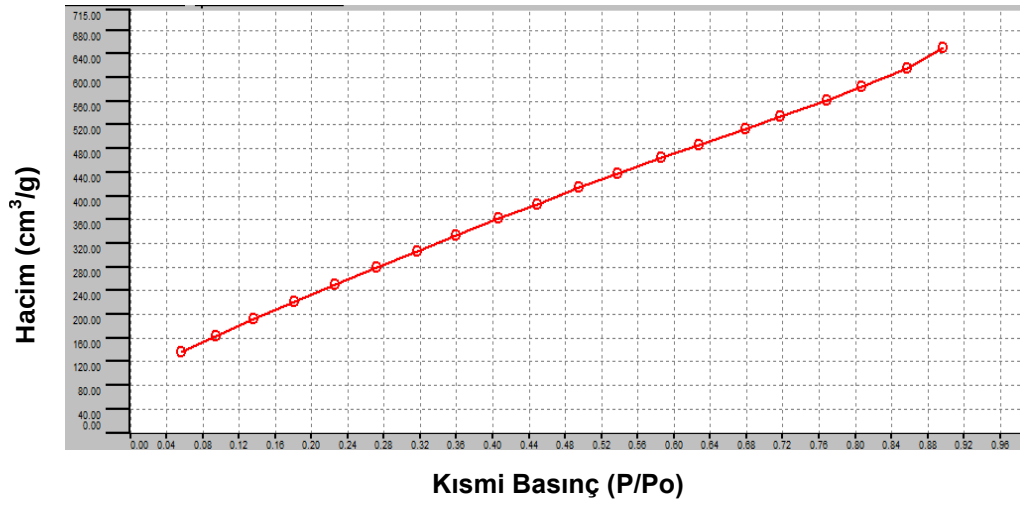
Çizelge 8.5. TEOS' tan elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumların değerleri

Bandlar	T1 numunesi	T2 numunesi	T3 numunesi	T4 numunesi	T5 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1099	1083	1087	1087	1087
Si-O-Si Simetrik Bandı	802	798	802	802	802
Si-O-Si Ağ Bandı	458	455	462	451	462
-OH Absorpsiyon Bandı	3440/1635	3471/1635	3475/1635	3436/1635	3490/1639

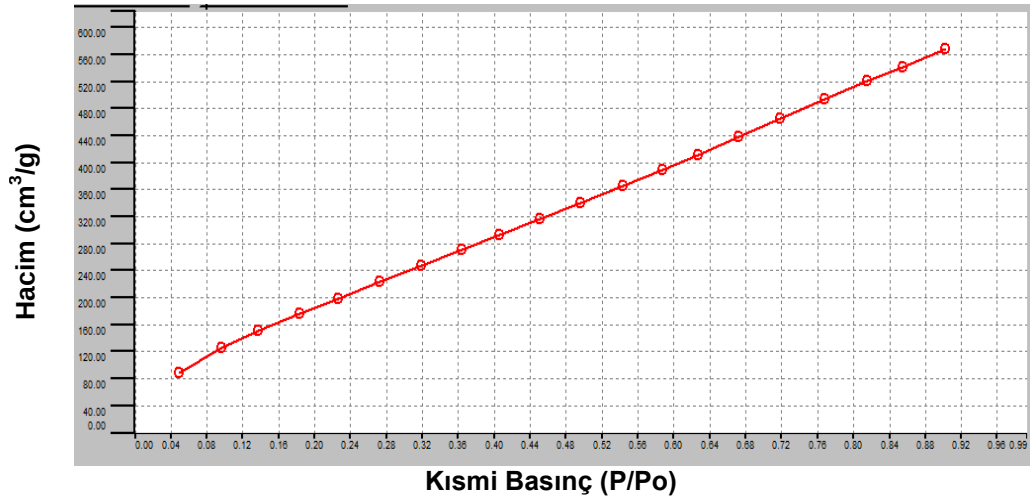
Yaşlandırma sıcaklığının etkisini incelemek için BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Elde edilen izoterm grafikleri Şekil 8.6- 8.10' da verilmiştir. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 8.6' da verilmiştir.



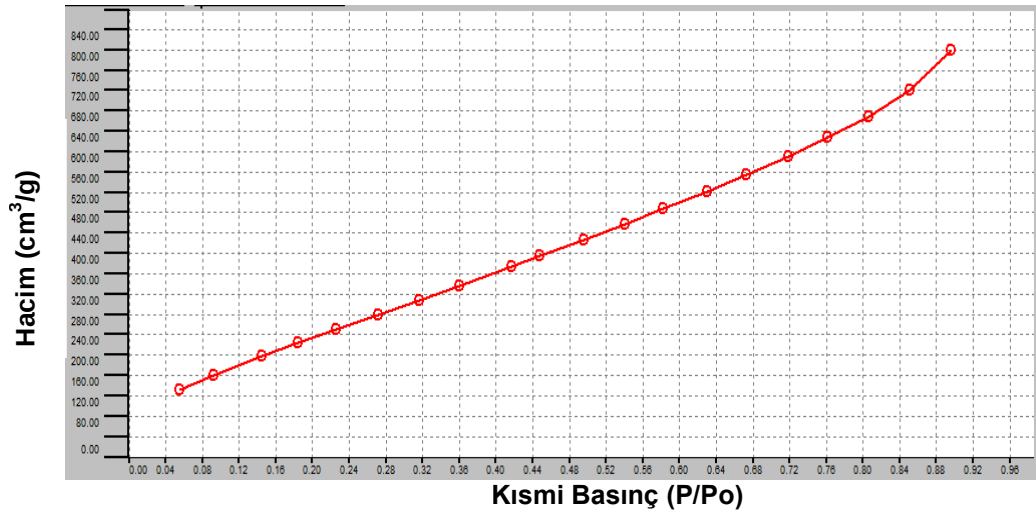
Şekil 8.6. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi



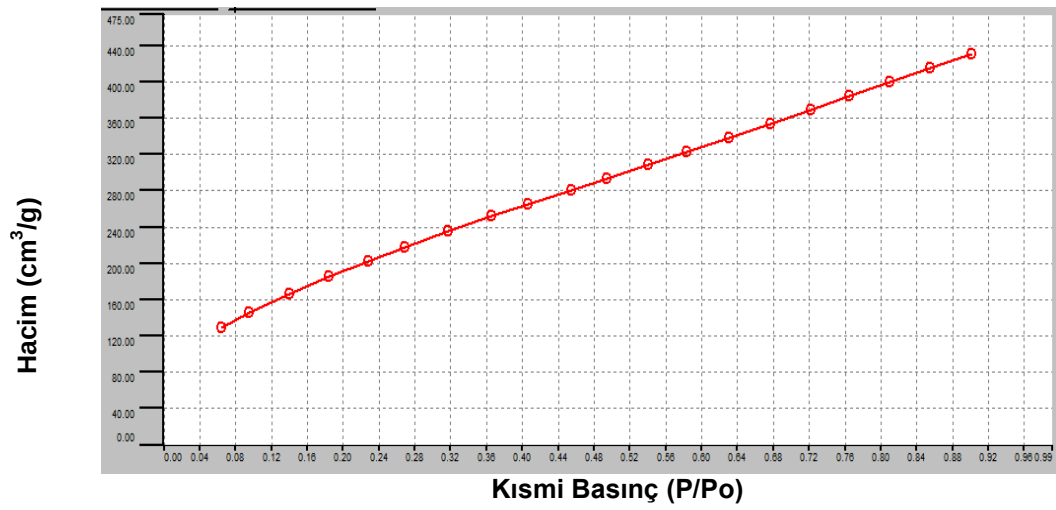
Şekil 8.7. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi



Şekil 8.8. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi



Şekil 8.9. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi

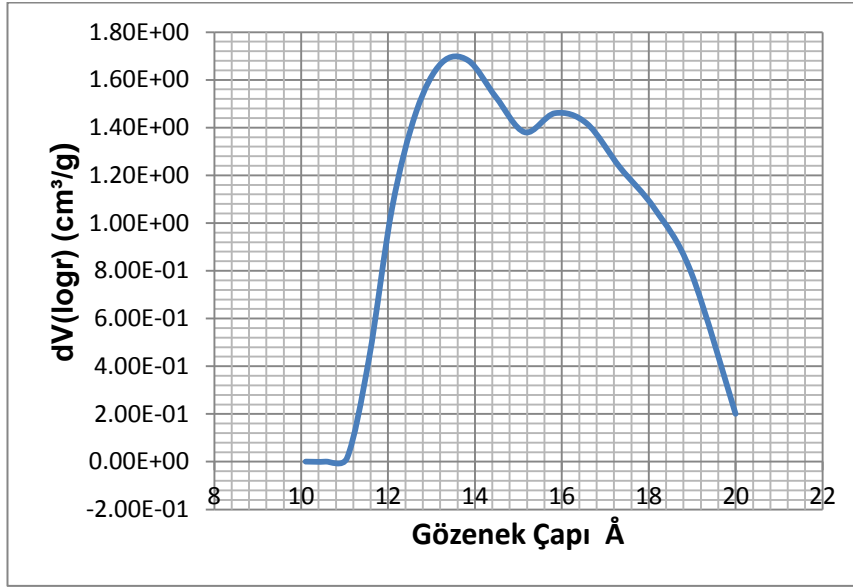


Şekil 8.10. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan TEOS' tan elde edilen silika aerogelin izoterm eğrisi

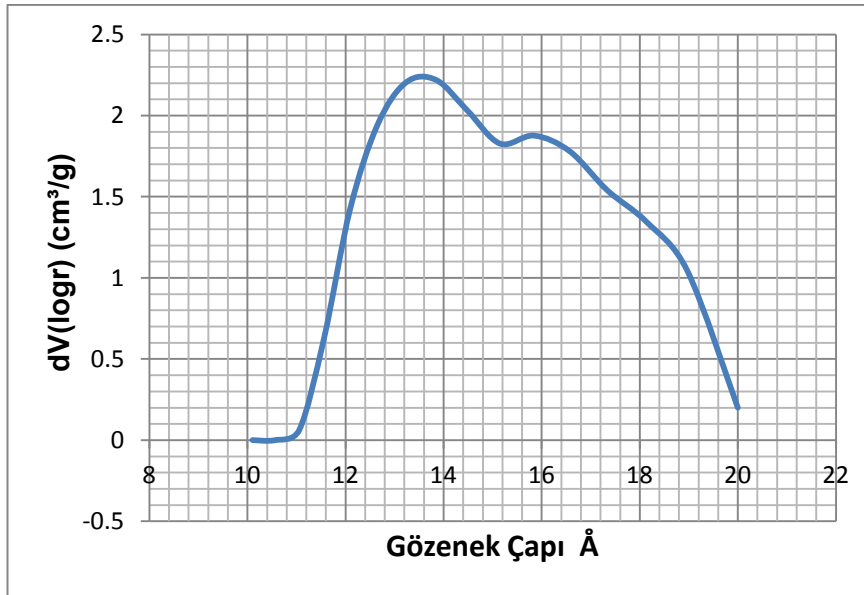
Çizelge 8.6. TEOS' tan elde edilen silika aerjelin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
T1	408,989	13,24
T2	473,066	13,24
T3	406,429	13,24
T4	557,344	13,85
T5	314,079	13,24

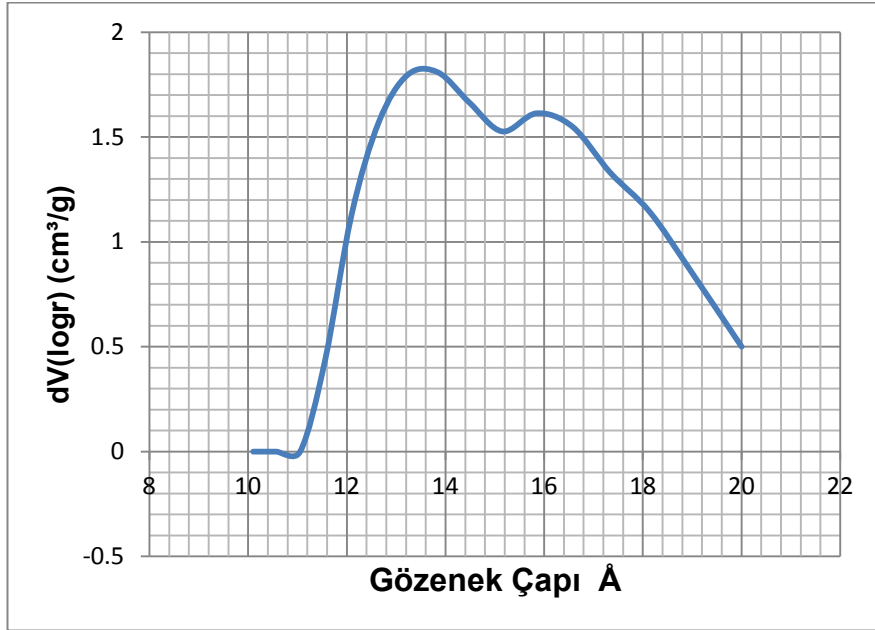
Yüzey alanı 315-557 m²/g arasında değişmektedir. T1, T2 ve T3 numunelerinin yüzey alanlarında çok fazla değişim olmamıştır. En düşük değer yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan T5 numunesinde elde edilirken en yüksek değer ise T4 numunesinde gözlenmiştir. Sarawade ve arkadaşlarının TEOS ile asit-baz sol-jel polimerizasyonu ile sentezledikleri silika aerjeler yüzey modifikasyonu yapmışlar ve elde ettikleri aerjelin yüzey alanı 819-1108 m²/g arasında değişim göstermiştir. Tamon ve arkadaşlarının sol-jel yöntemiyle TEOS' tan iki basamaklı asit-baz katalizörü ile sentezledikleri silika aerjelin ise yüzey alanı 900 m²/g olarak bulmuşlardır. Bu da elde ettiğimiz silika aerjelin yüzey alanlarının literatürden daha düşük değere sahip olduğunu göstermektedir. Ortalama gözenek çapı T1 numunesinde 13,24 Å, T2 numunesinde 13,24 Å, T3 numunesinde 13,24 Å, T4 numunesinde 13,85 Å ve T5 numunesinde ise 13,24 Å olarak bulunmuştur. Bu da aerjelerin mikro gözenekli olduğunu göstermektedir. Mikro gözenek yapısını gözenek çap dağılımları da desteklemektedir ve Şekil 8.12- 8.16' da verilmiştir. Tamon ve arkadaşlarının elde ettikleri silika aerjelin gözenek çapı 12-17,5 nm arasındadır ve mezo gözeneklidir.



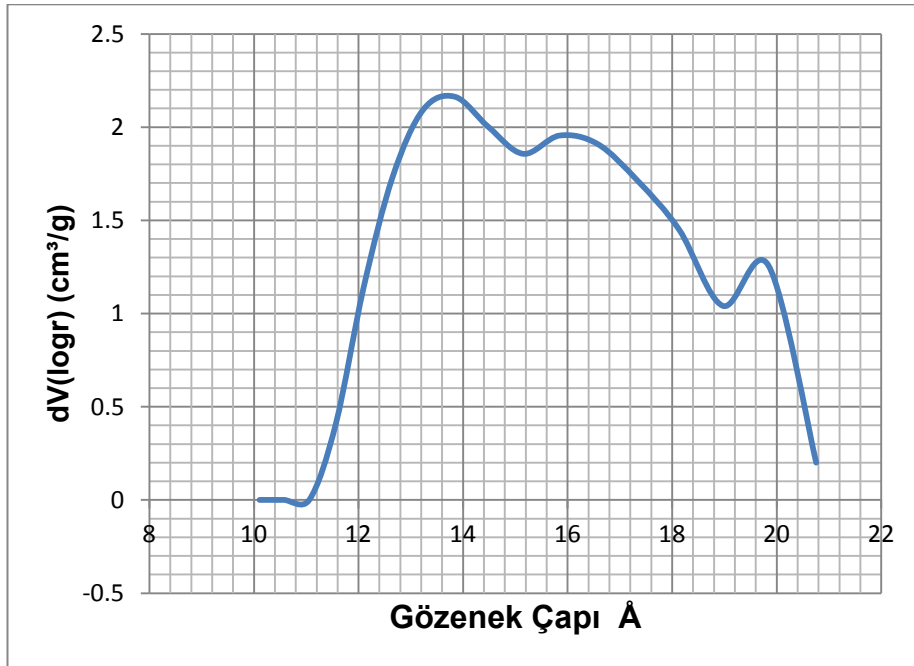
Şekil 8.11. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



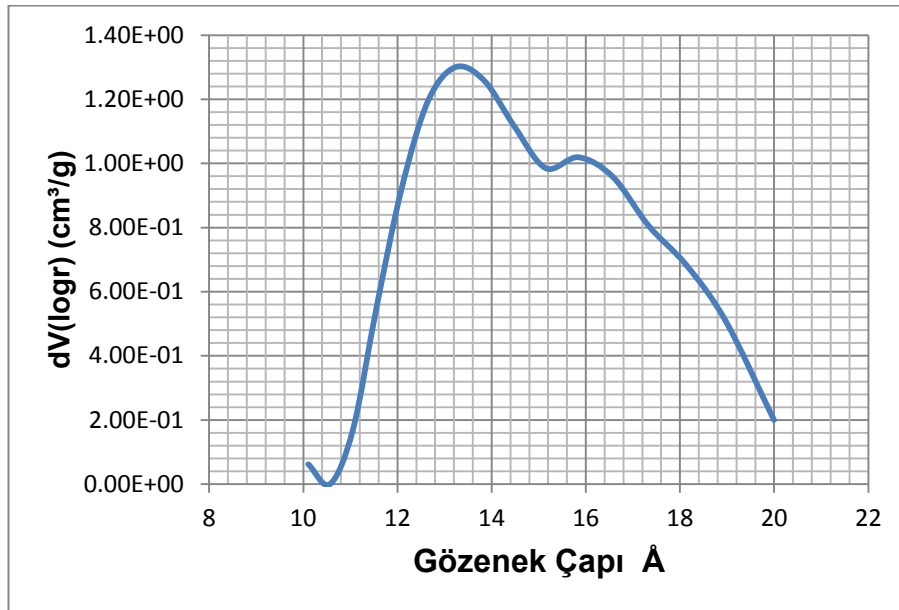
Şekil 8.12. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



Şekil 8.13. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



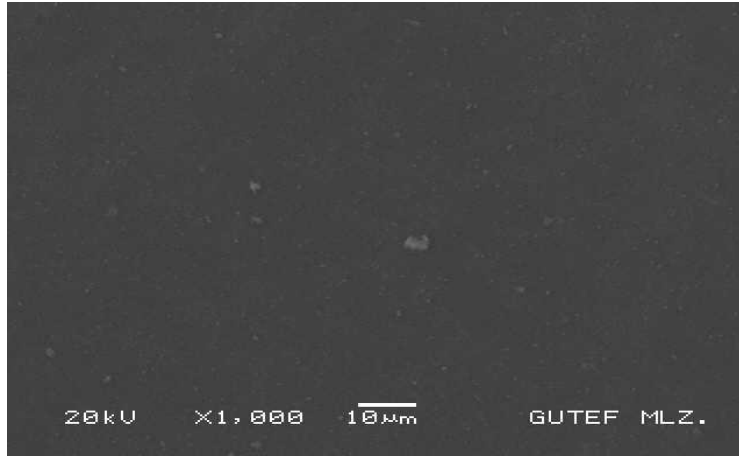
Şekil 8.14. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan TEOS 'tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



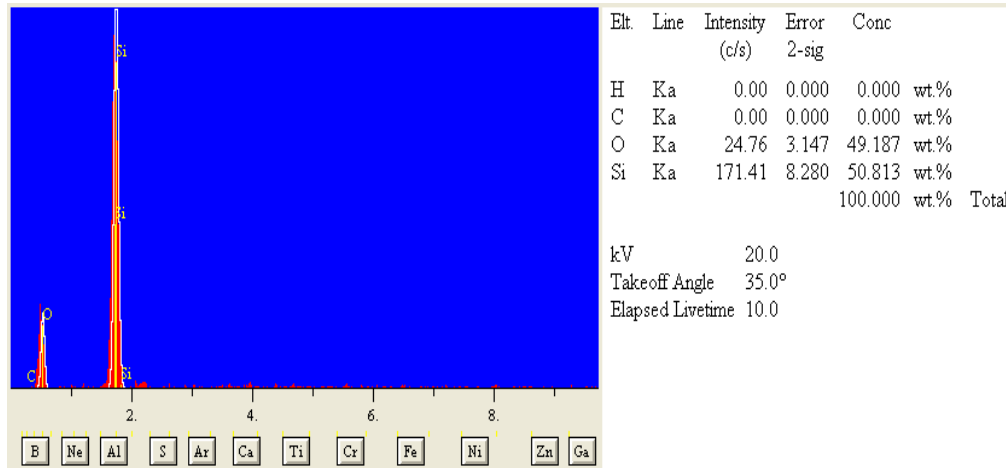
Şekil 8.15. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan TEOS ‘tan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

Gözenek çap dağılım grafiğine bakıldığında gözenek çapları 10- 20 Å arasında değişmektedir. Bu da üretilen silika aerojellerin mikro gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak sıcaklığın değişmesiyle yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerlerinde çok büyük değişimler gözlenmemiştir. Bu da yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında çalışmaya gerek olmadığını göstermiştir.

Aerogellerin mikro gözenek yapısını daha iyi görmek için SEM incelemesi ve içerdiği elementleri belirlemek için EDS analizi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan T4 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları Şekil 8.17’ de verilmiştir. TEOS’ tan elde edilen aerogeller şeffaf yapıda olduğu için gözenek yapısını gözlemlemek mümkün olmamıştır. EDS sonuçlarında ise Si ve O’ den başka elemente rastlanmamıştır. Farklı sıcaklıkta elde edilen diğer aerogellerin (40, 50, 60 ve 80°C) SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Ek-2’ de yer almaktadır.



Resim 8.1. TEOS' tan 60°C' de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü

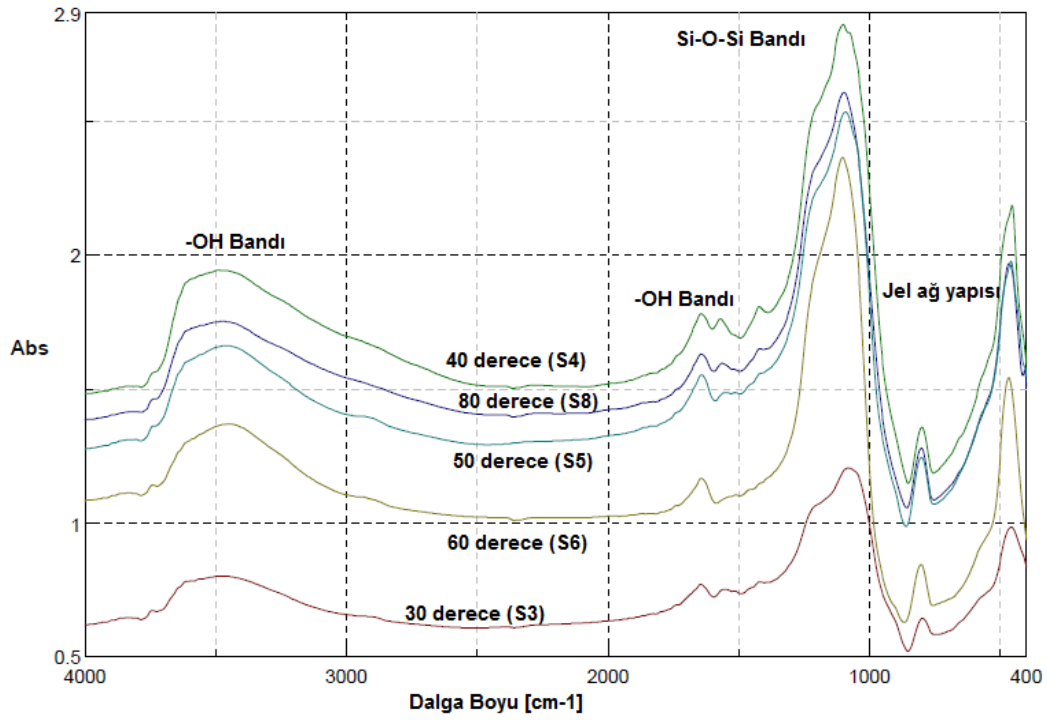


Şekil 8.16. TEOS' tan 60°C' de üretilen silika aerogelin EDS sonuçları

8.2.2. Silis Kumundan Elde Edilen Silika Aerojele Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi

Silis kumundan aerogel eldesi için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Kumdaki safsızlığı gidermek için asit ile yıkama, sodyum silikat çözeltisi elde etmek için NaOH ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Sodyum silikat çözeltisinin elde edilmesinde karıştırma süresinin etkisi incelenerek en iyi sonuç karıştırma süresinin 3 saat olduğu belirlenmiş ve bu çalışmalarda 3 saatlik karıştırma süresi sabit alınmıştır. Daha sonra TEOS' da olduğu gibi farklı yaşlandırma sıcaklıklarında çalışılarak silika aerogel sentezlenmiştir.

Aerojeldeki kimyasal grupların varlığını göstermek için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 8.18). Ölçülen band değerleri de Çizelge 8.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 8.17. Silis kumundan elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları

Çizelge 8.7. Silis kumunda elde edilen silika aerojelin FTIR spektrum değerleri

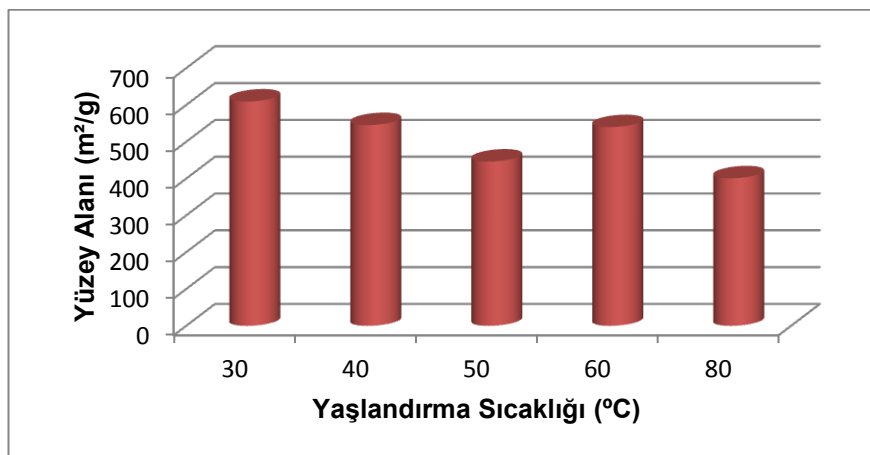
Bandlar	S3 numunesi	S4 numunesi	S5 numunesi	S6 numunesi	S8 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1084	1099	1092	1103	1095
Si-O-Si Simetrik Bandı	798	798	802	802	802
Si-O-Si Ağ Bandı	459	455	459	457	457
-OH Absorpsiyon Bandı	3479/1647	3494/1643	3450/1643	3452/1643	3471/1643

FTIR analizi sonucunda silika aerojele ait Si-O-Si asimetrik, simetrik ve ağ bandları elde edilmiştir. Bu da bize silika aerogelin sentezlendiğini göstermektedir.

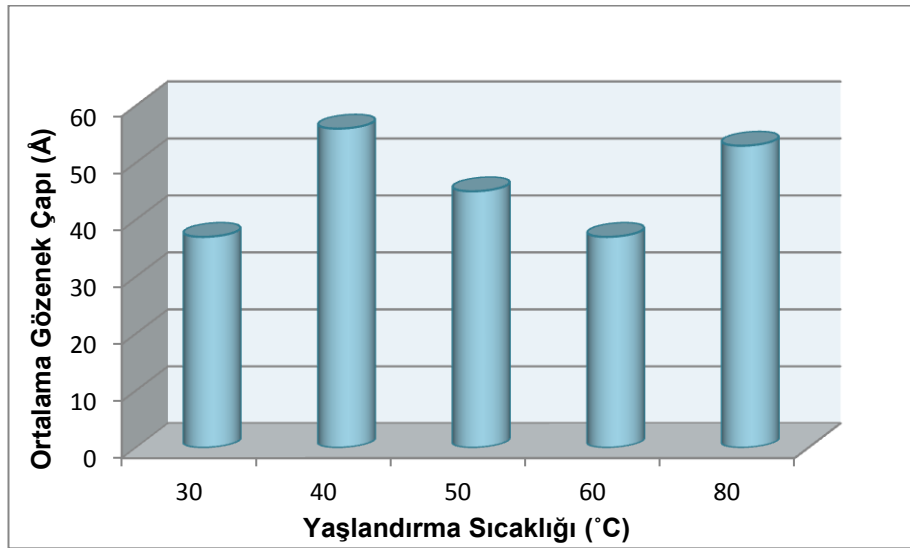
Yaşlandırma sıcaklığının yüzey alanına etkisini belirlemek için BET yüzey alanı analizi yapılmıştır. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 8.8’de belirtilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi ve ortalama gözenek çapının değişimi Şekil 8.19 ve Şekil 8.20’de gösterilmiştir. Aerojele ait izoterm grafikleri Ek-1’ de verilmiştir.

Çizelge 8.8. Silis kumundan elde edilen silika aerogellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
S3	609,643	37,261
S4	545,537	55,865
S5	446,476	44,609
S6	539,843	37,261
S8	400,736	53,407

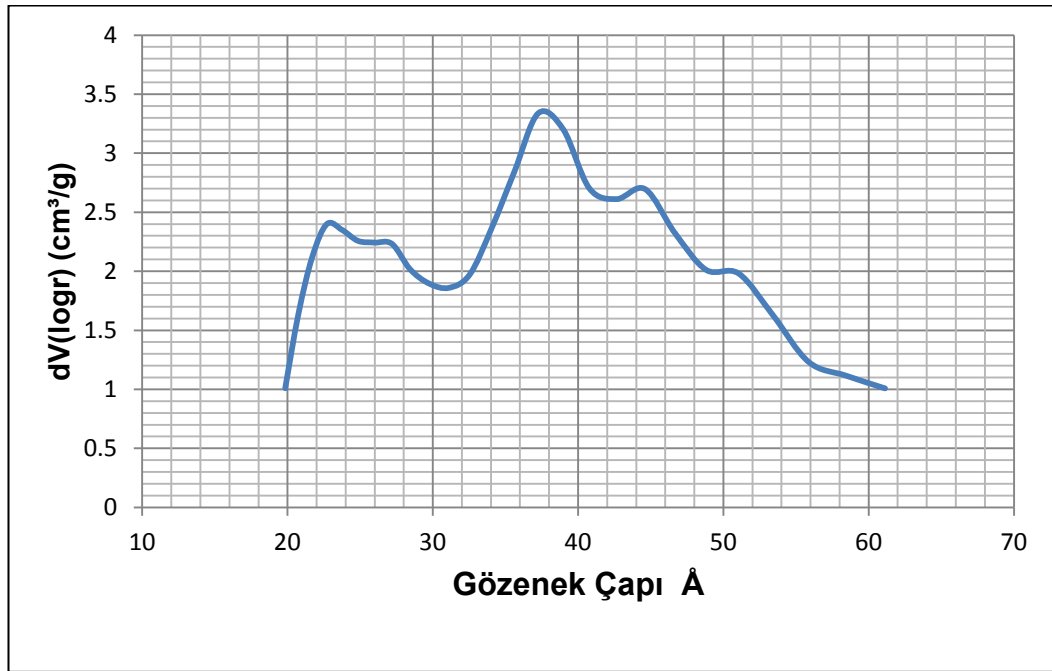


Şekil 8.18. Silis kumundan sentezlenen silika aerogelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi

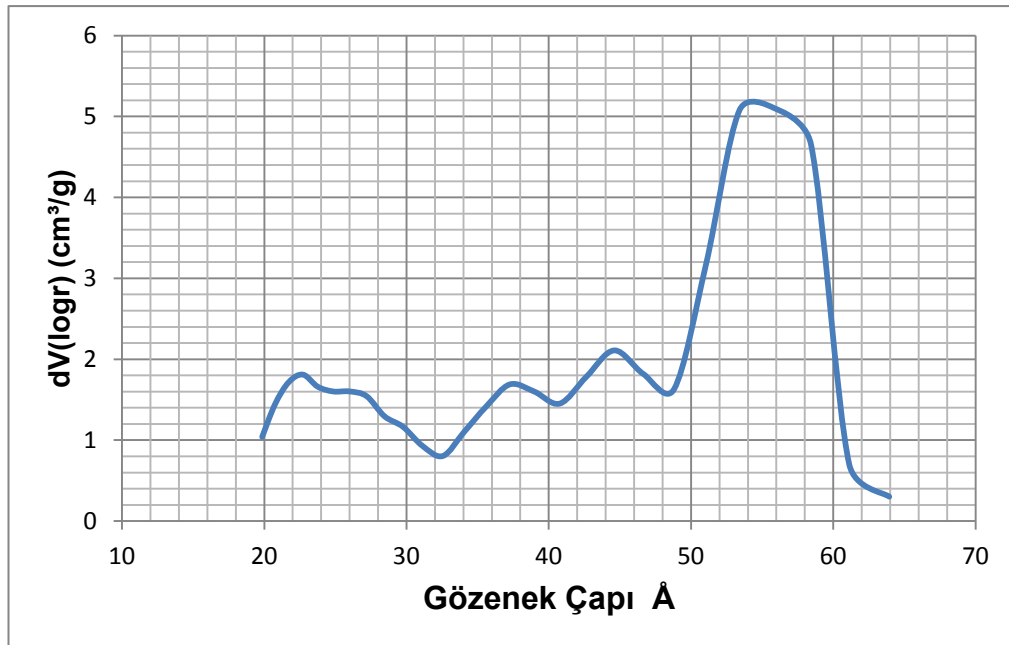


Şekil 8.19. Silis kumundan sentezlenen silika aerjelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

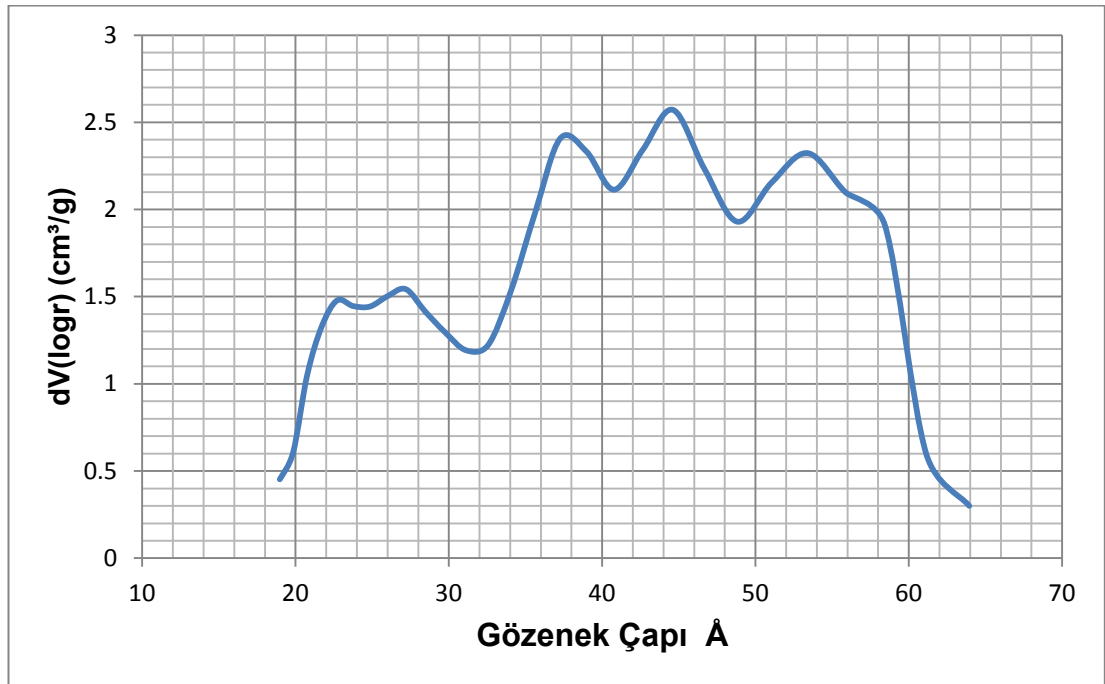
Yukarıda görüldüğü üzere yaşlandırma sıcaklığının artması yüzey alanında genel olarak bir azalmaya sebep olmuştur. En yüksek yüzey alanı sonucu yaşlandırma sıcaklığının 30 °C olduğu numunede elde edilmiştir. Ortalama gözenek çaplarına bakıldığında ise çap değerlerinin 37-53 Å arasında değiştiği görülmüş ve üretilen silika aerjellerin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Tang ve Wang pirinç külünden sentezledikleri silika aerjelin yüzey alanı 597,7 m²/g olarak bulmuşlardır. 30°C’ de ürettiğimiz silika aerjelle karşılaştırıldığında yüzey alanın daha düşük değere sahip olduğu görülmektedir. Gözenek çapı ise 10-60 nm arasında değişmektedir. Bu da sentezlenen aerjellerin mezo gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Mezo gözenekliliği görmek için gözenek çap dağılım grafiği çizilmiştir (Şekil 8.21-8.25).



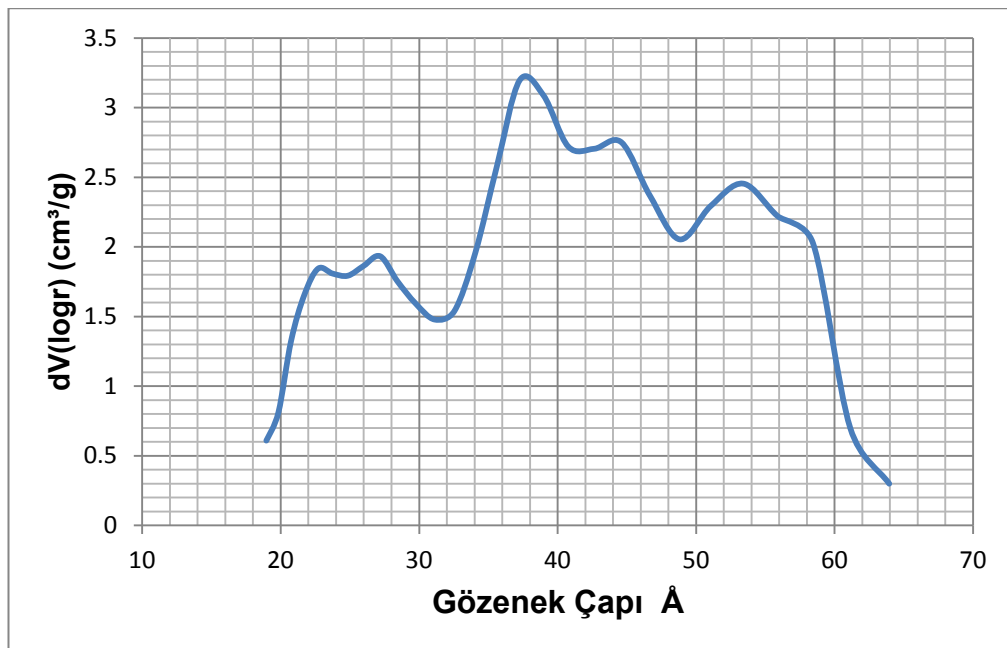
Şekil 8.20. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



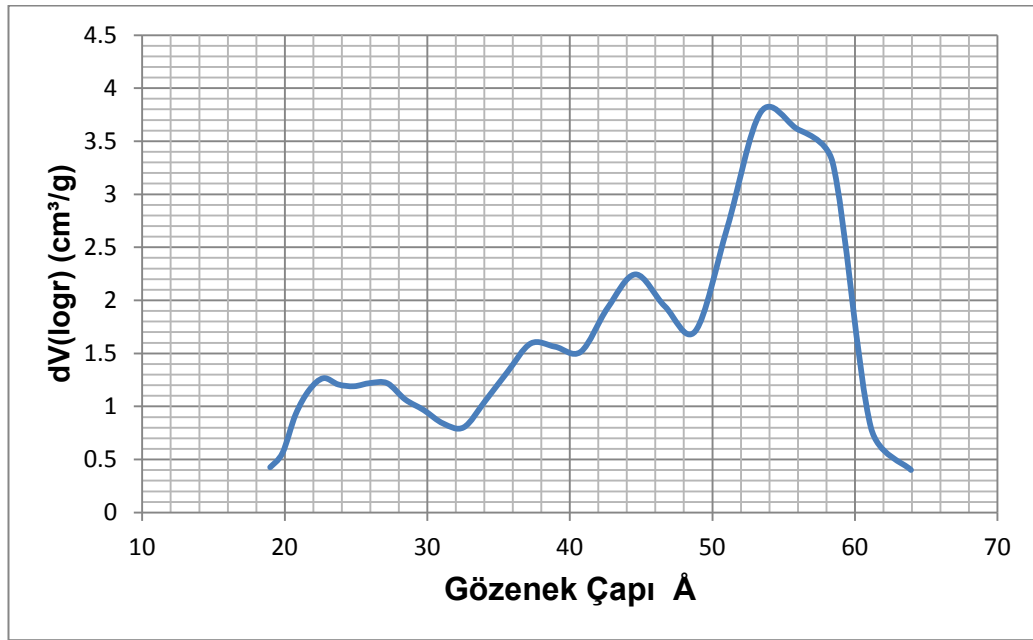
Şekil 8.21. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



Şekil 8.22. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

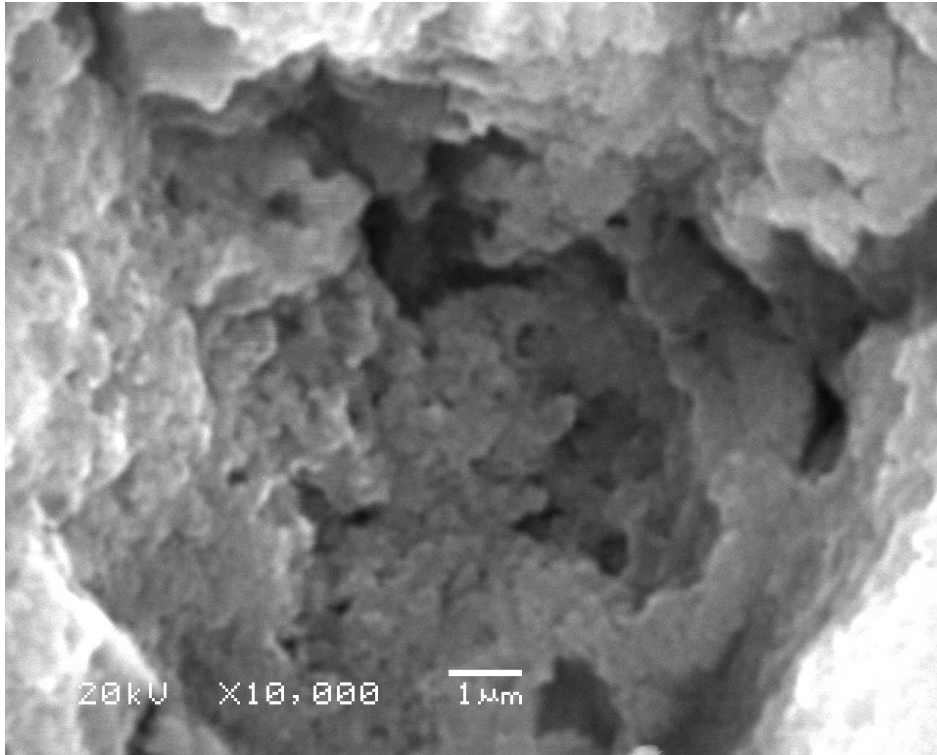


Şekil 8.23. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

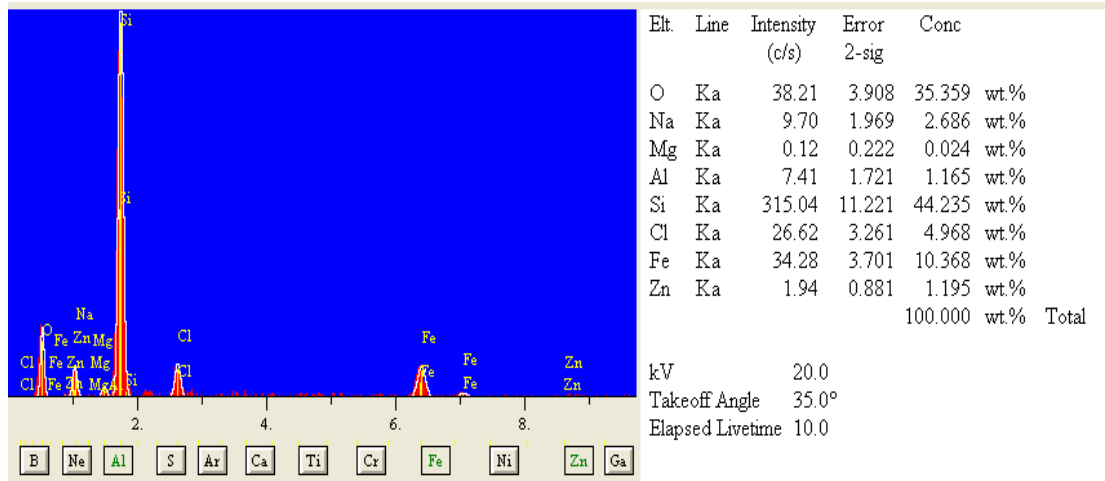


Şekil 8.24. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan silis kumundan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

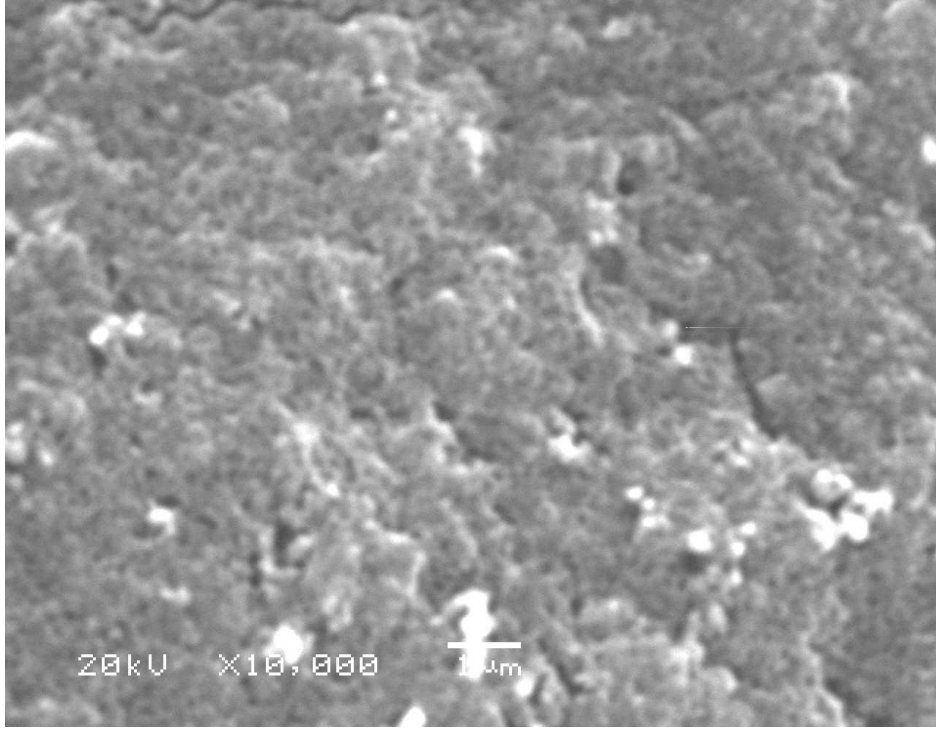
Şekil 8.20-8.24'te elde edilen aerojellerin mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Aerojellerin gözenek yapısını daha iyi görmek için SEM incelemesi ve içerdiği elementleri belirlemek için EDS analizi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan S3 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları Şekil 8.26 ve Şekil 8.27 'de verilmiştir. EDS sonucunda Si ve O yüzdeleri en yüksek çıkmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan aerogelin SEM görüntüsü literatürde Gao ve arkadaşlarının bütümlü şistten atmosferik basınçta akışkan yataklı sistemde ve fırında yapılan kurutma işlemiyle silika aerogelin SEM görüntüsüyle kıyaslandığında benzerlik olduğu görülmektedir (Şekil 8.28 ve Şekil 8.29). Silis kumundan elde edilen diğer aerojellerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Ek-2' de yer almaktadır.



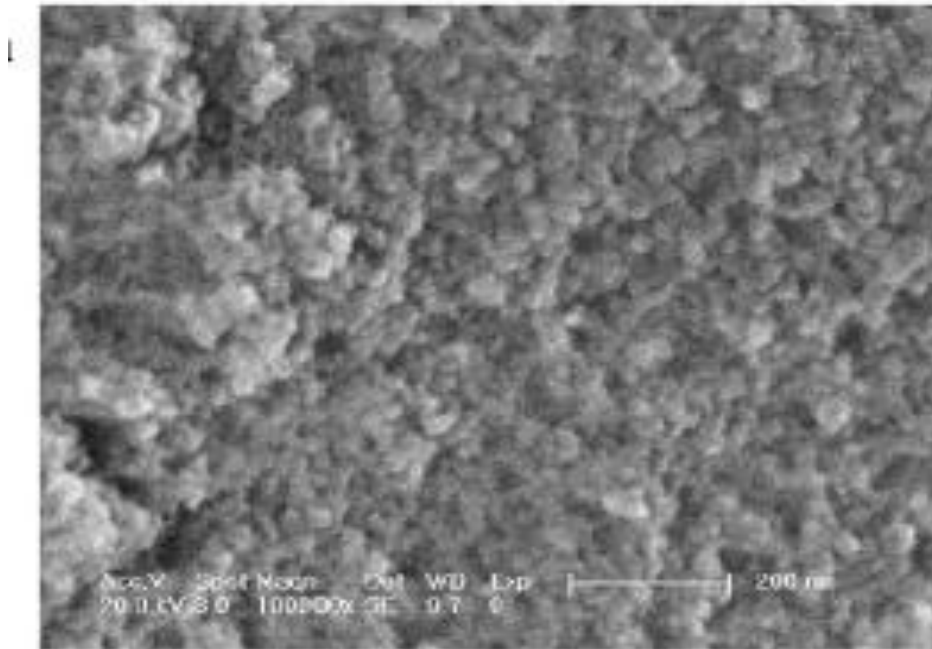
Resim 8.2. Silis kumundan 30°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü



Şekil 8.25. Silis kumundan 30°C'de üretilen silika aerogelin EDS sonuçları



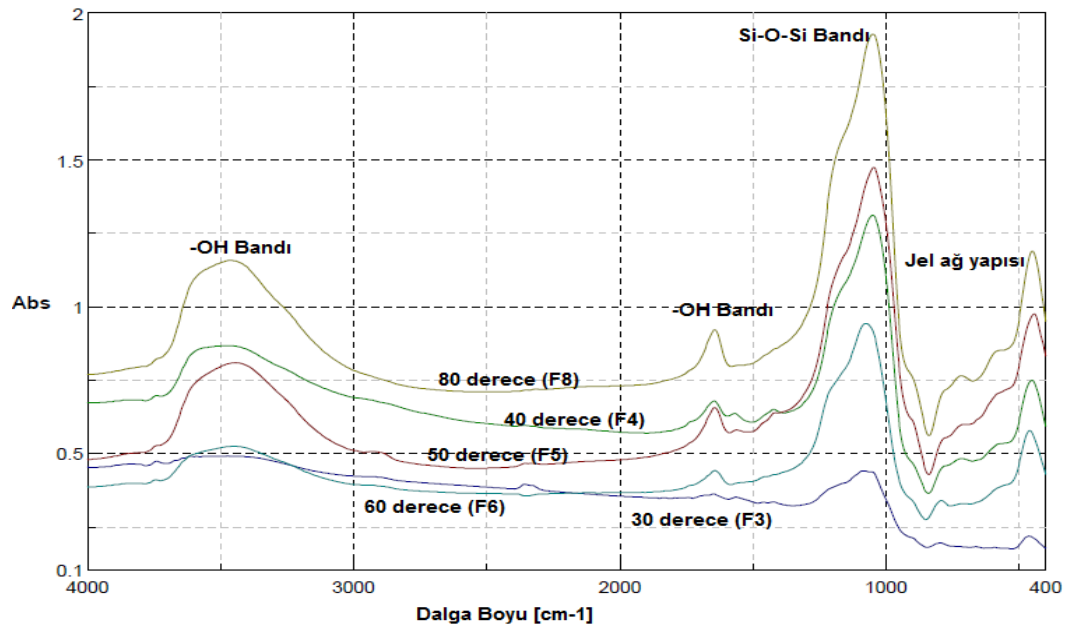
Resim 8.3. Silis kumundan 40°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü



Resim 8.4. Literatürden alına SEM görüntüsü [30]

8.2.3. Feldspattan Elde Edilen Silika Aerojele Yaşlandırma Sıcaklığının Etkisi

Feldspattan da silis kumu ve TEOS' ta olduğu gibi sol-jel yöntemi kullanılarak silika aerojel elde edilmiştir. Bu çalışmada karıştırma süresi 2 saat olarak sabit tutulmuştur (Çizelge 8.4). Yine aynı şekilde silika aerojel üretildiği FTIR analizi yapılarak anlaşılmıştır (Şekil 8.30). Spektrumların değerleri Çizelge 8.9' da verilmiştir.



Şekil 8.26. Feldspattan elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrumları

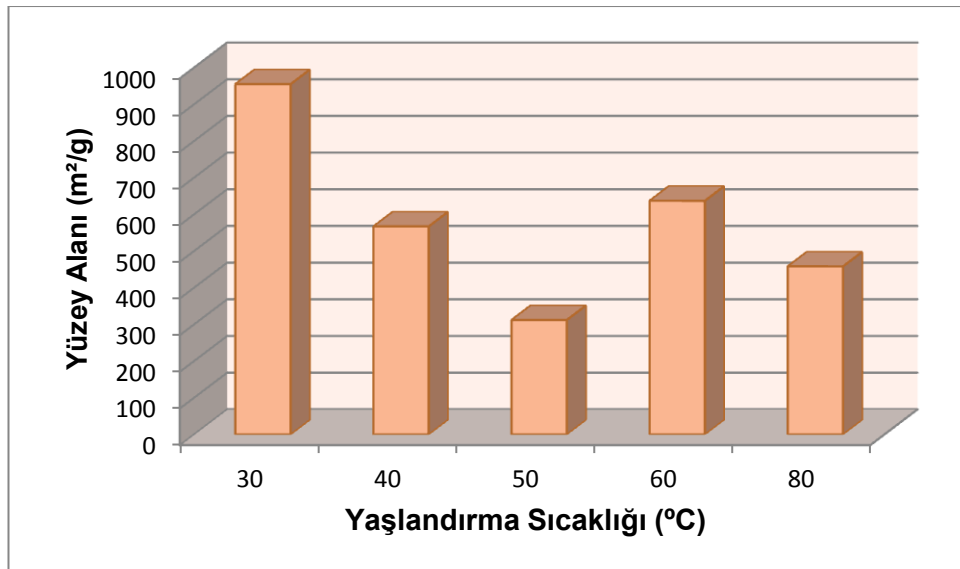
Çizelge 8.9. Feldspattan elde edilen silika aerjelin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	F3 numunesi	F4 numunesi	F5 numunesi	F6 numunesi	F8 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1084	1050	1045	1076	1049
Si-O-Si Ağ Bandı	464	451	444	459	451
-OH Absorpsiyon Bandı	3475/-	3475/1647	3444/1643	3448/1643	3467/1643

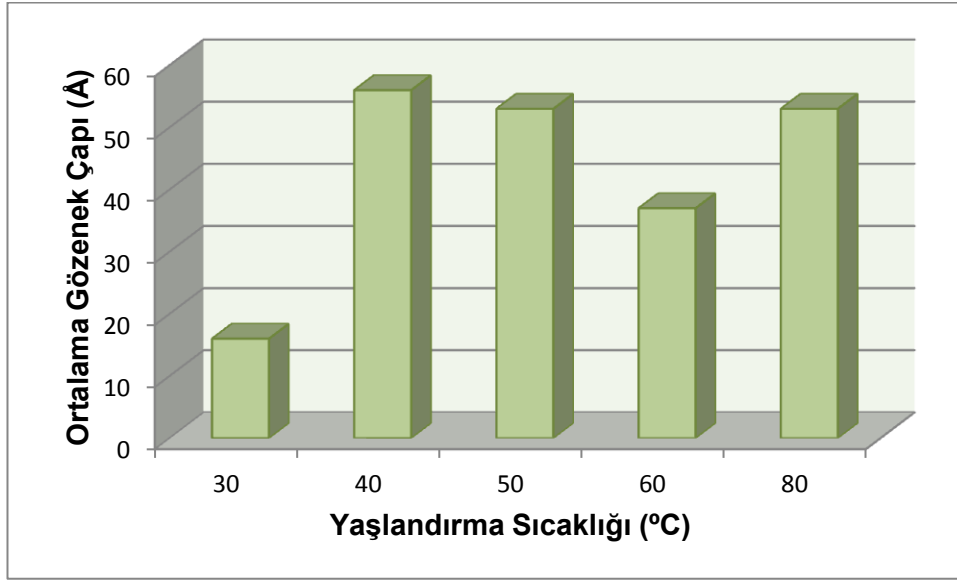
TEOS ve silis kumundan elde edilen silika aerojellerde olduğu gibi feldspattan elde edilen aerojellere yaşlandırma sıcaklığının değişmesinin yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisini incelemek için BET analizi yapılmış ve izoterm grafikleri elde edilmiştir (Ek-1). Analiz sonuçları Çizelge 8.10'da verilmiştir. Yüzey alanının ve ortalama gözenek çapının sıcaklıkla değişimi Şekil 8.31 ve Şekil 8.32' de görülmektedir.

Çizelge 8.10. Feldspattan elde edilen silika aerojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
F3	954,941	15,846
F4	566,546	55,868
F5	311,906	53,407
F6	637,412	37,261
F8	457,752	53,407

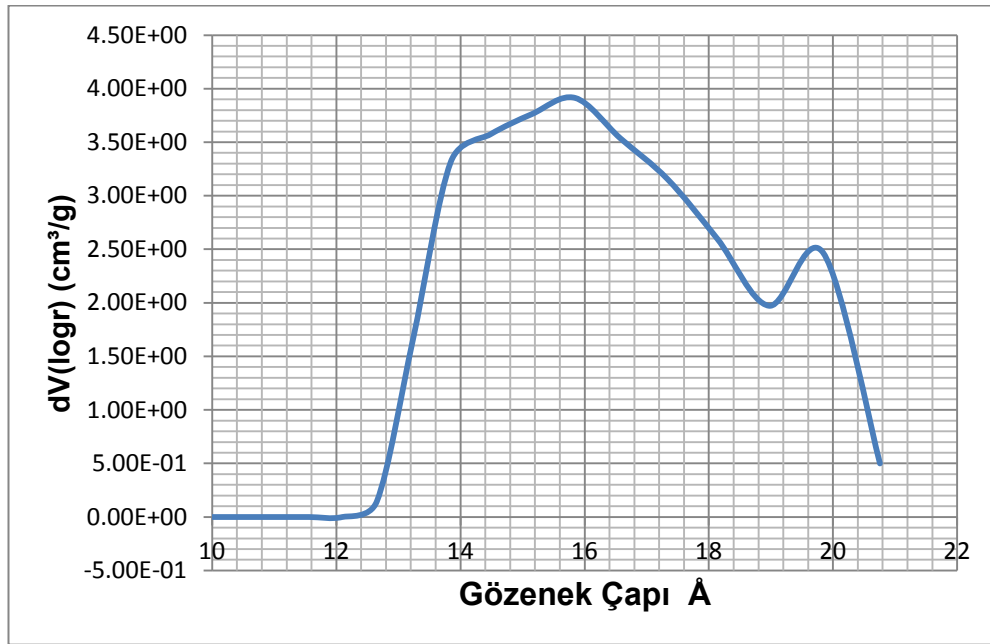


Şekil 8.27. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi

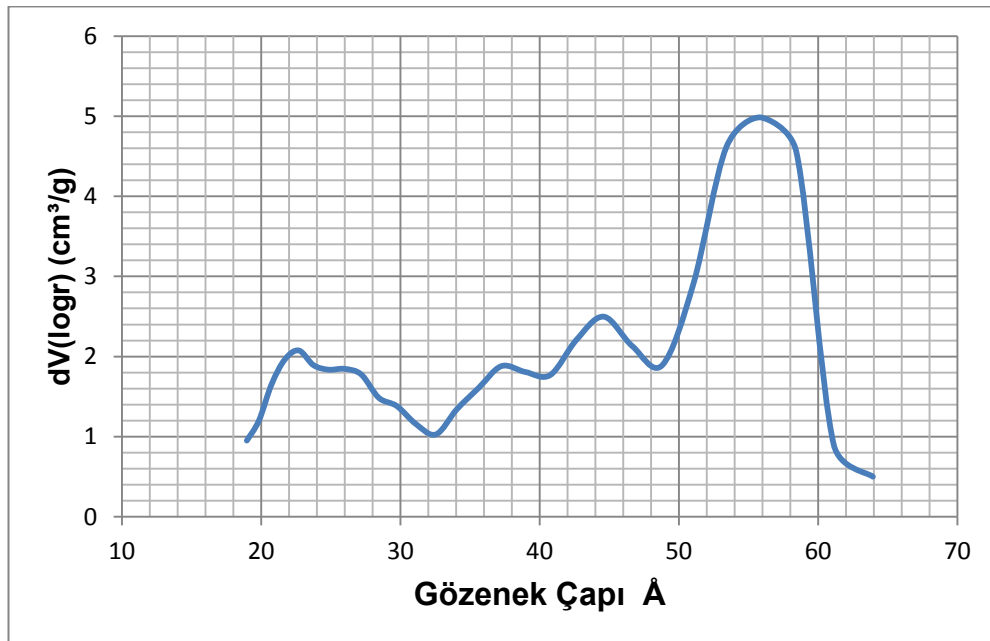


Şekil 8.28. Feldspattan sentezlenen silika aerjelde yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla gözenek çapı değişimi

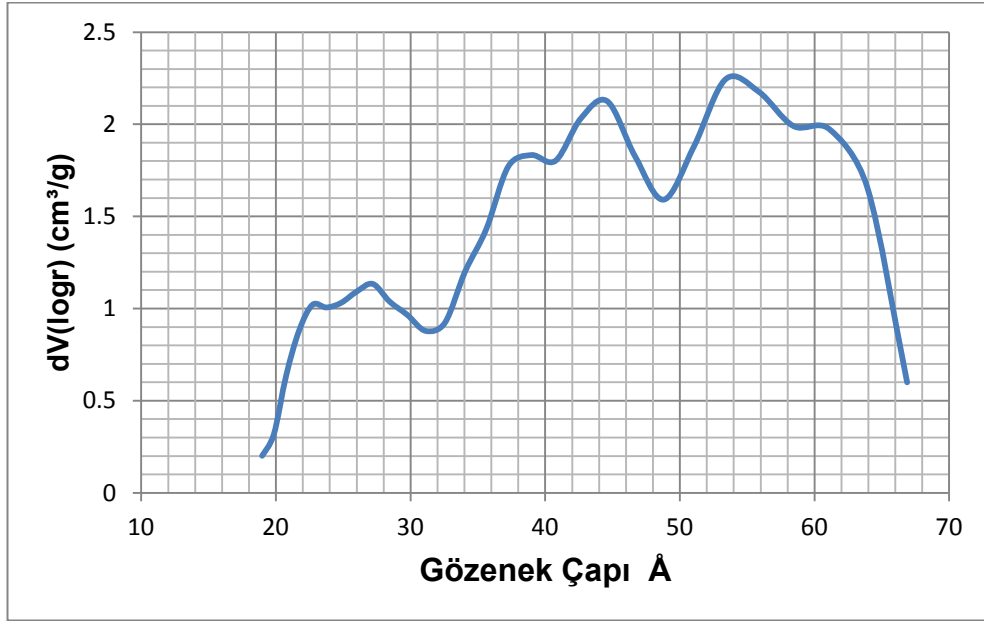
Yüzey alanları 955-312 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı 30°C'de gözlenmiştir. Silis kumunda olduğu gibi yaşlandırma sıcaklığının artırılması feldspattan elde edilen silika aerjellerin yüzey alanlarında olumsuz bir etki yaratmıştır. Ortalama gözenek çapı ise 15-56 Å arasında değişim göstermiştir. 30°C sentezlenen aerjel mikro gözenekli iken diğer sıcaklıklarda sentezlenen aerjeller mezo gözeneklidir. 30°C'de üretilen aerjelin yüzey alanının yüksek çıkması nedeni de mikro gözenekli yapıdan kaynaklanmıştır. Mezo gözenekli silika aerjellerde çap arttıkça genel olarak yüzey alanı azalmıştır. Aksi olan durumda ise çap arttıkça yüzey alanının artması da gözenek sayısının fazla olmasında kaynaklanmış olabilir. Mikro ve mezo gözenek yapısı gözenek çap dağılımında da gözlenmiştir (Şekil 8.33-Şekil 8.37).



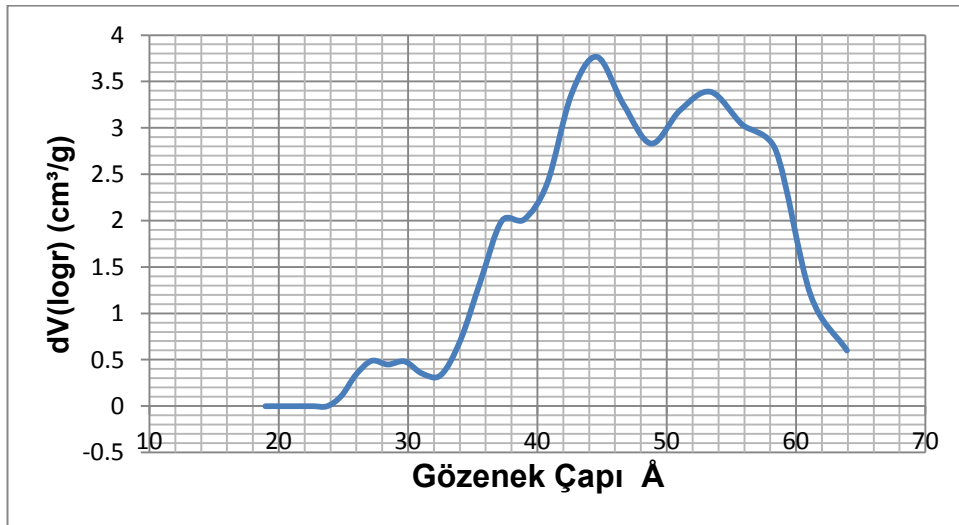
Şekil 8.29. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



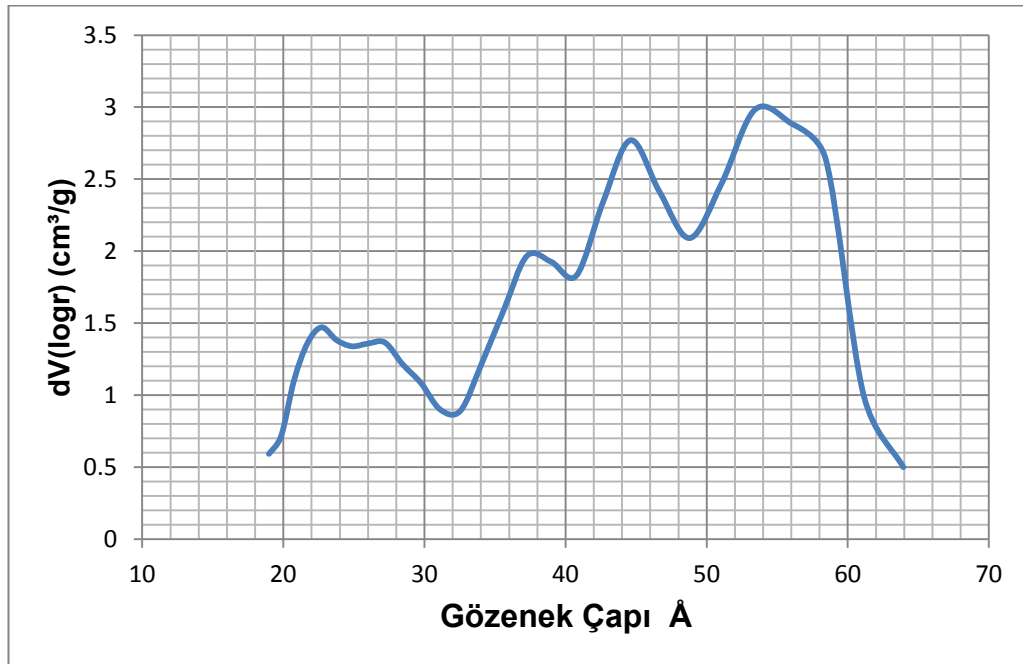
Şekil 8.30. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı



Şekil 8.31. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

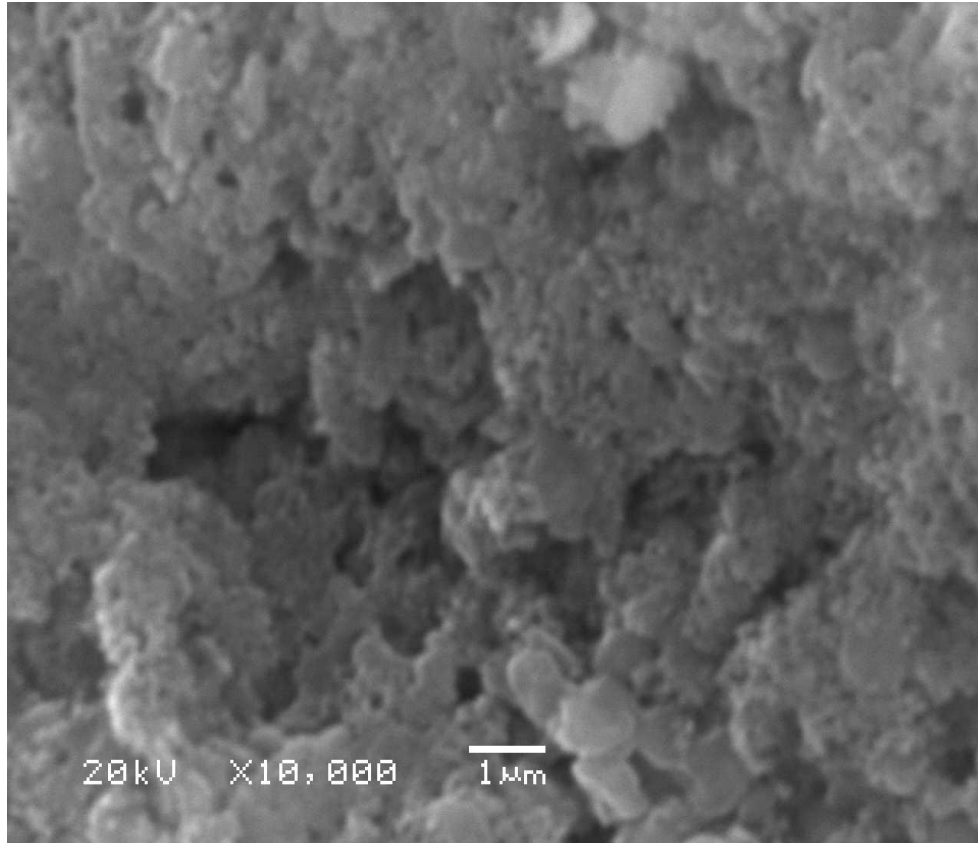


Şekil 8.32. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

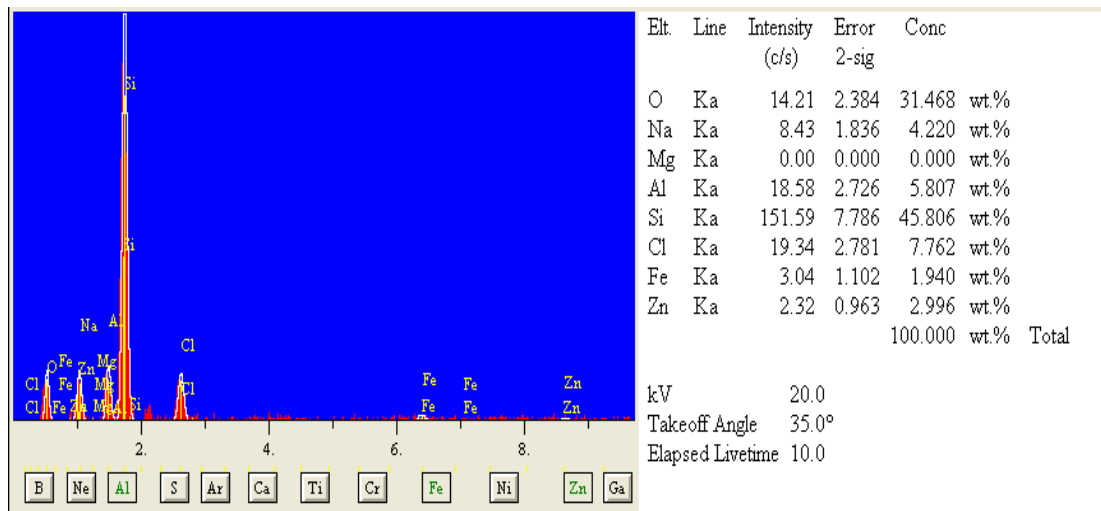


Şekil 8.33. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan feldspattan elde edilen silika aerogelin gözenek çap dağılımı

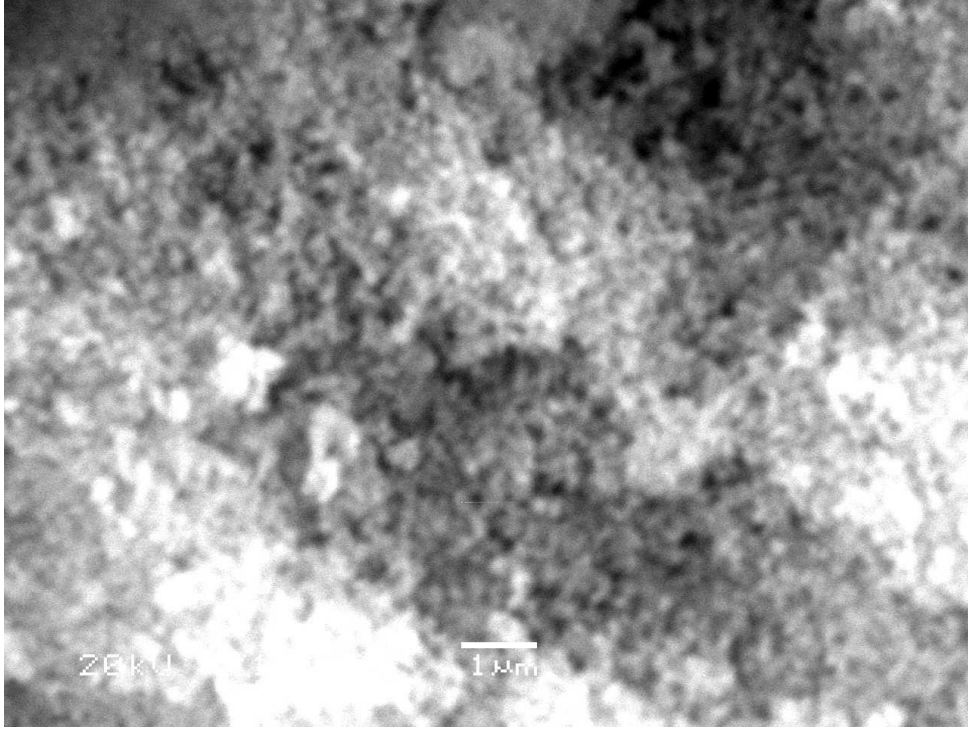
Aerogellerin gözenek yapısını daha iyi görmek için SEM incelemesi yapılmış ve içerdiği elementleri belirlemek için EDS analizi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan F3 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları Şekil 8.38 ve Şekil 8.39 'da verilmiştir. Literatürde Sarawade ve arkadaşlarının TEOS' tan asit-baz iki basamaklı katalizörü ile sol-jel polimerizasyonu ile elde edilen silika aerogelin SEM görüntüsü ile 60°C' de sentezlenen aerogelin SEM görüntüsü ile benzerlik göstermektedir (Şekil 8.40 ve Şekil 8.41). Diğer aerogellerin (40, 50, 60 ve 80°C) SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Ek-2' de yer almaktadır.



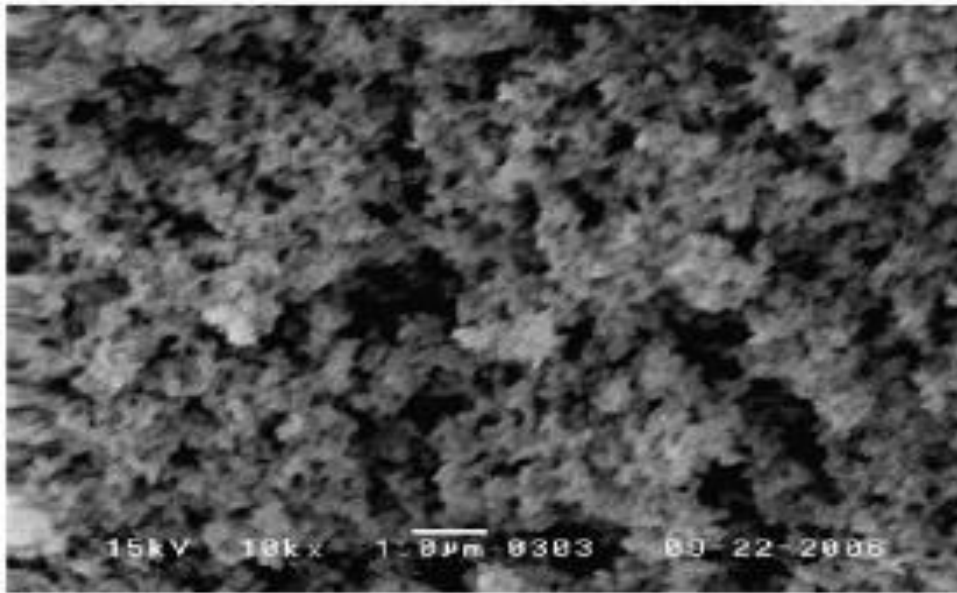
Resim 8.5. Feldspattan 30°C'de üretilen silika aerojelin SEM görüntüsü



Şekil 8.34. Feldspattan 30°C'de üretilen silika aerojelin EDS sonuçları



Resim 8.6. Feldspattan 50°C'de üretilen silika aerogelin SEM görüntüsü

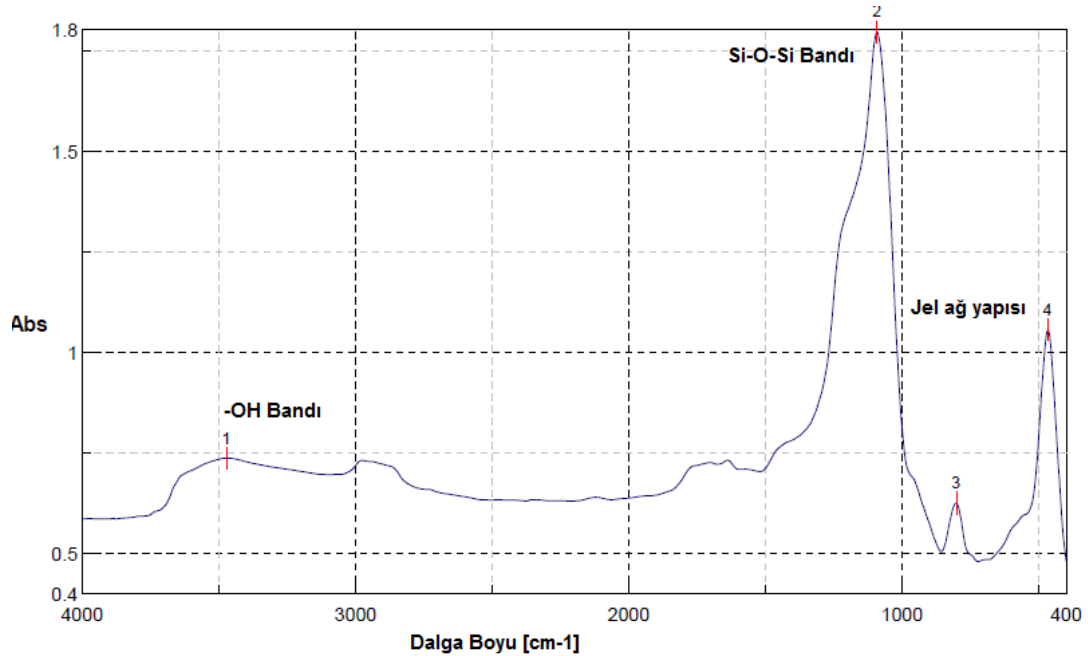


Resim 8. 7. Literatürden alınan SEM görüntüsü [32]

8.2.4. Silis kumundan ve Feldspattan Üretilen Silika Aerojeler Yüzey Modifikasyonunun Etkisi

Yüzey modifikasyonunun yapılmasının amacı, üretilen aerjelere hidrofobik özellik kazandırmak ve yüzey alanını arttırmaktır. Bu amaçla, silis kumu ve feldspattan üretilen aerjelerden farklı olarak 1 gün ethanol ile yaşlandırma işleminden sonra % 70'lik TEOS/ Etanol ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve reaksiyona girmeyen TEOS' u uzaklaştırmak için n-heptan kullanılmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı literatürle karşılaştırma yapılabilmesi için 50°C olarak seçilmiştir.

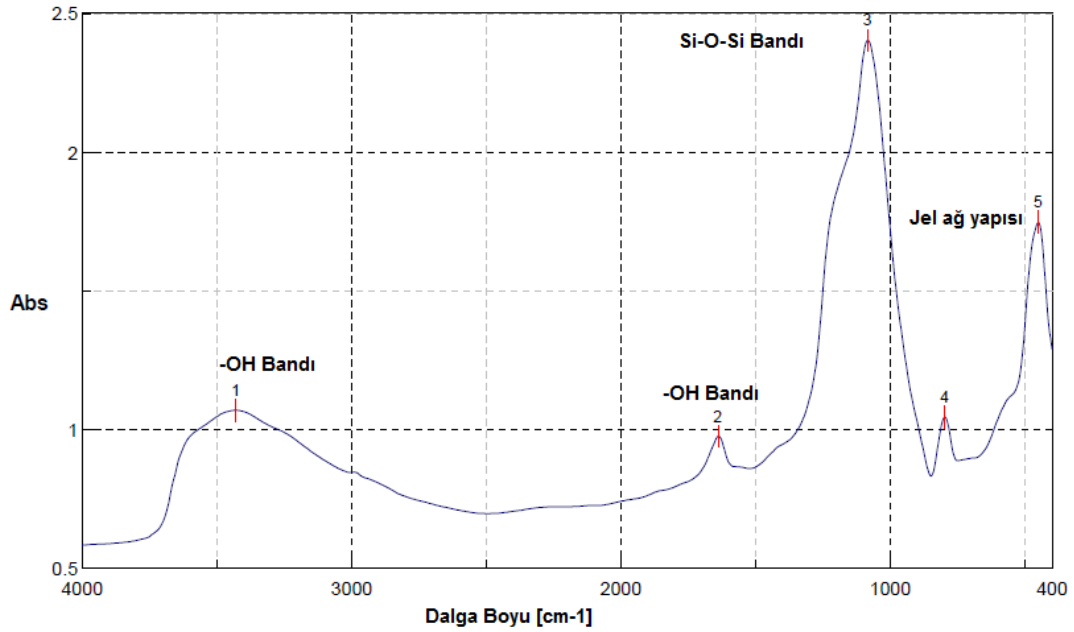
Yüzey modifikasyonunun etkisi görmek için silis kumu (SM5) ve feldspattan (FM5) sentezlenen aerjeler FTIR analizi yapılmıştır. Spektrumlar Şekil 8.42 ve Şekil 8.43'te verilmiştir. Spektrum değerleri Çizelge 8.11'de görülmektedir.



Şekil 8.35. SM5 numunesinin FTIR spektrumu

Yüzey modifikasyondan sonra –OH bandında değişim meydana gelmiştir. 1650 cm⁻¹ dalga boyunda görülen –OH bandı yok olmuştur. Ayrıca 3500 cm⁻¹

dalga boyundaki –OH gerilme bandı da azalmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında silika aerogelin hidrofofik özellik kazandığı söylenebilir.



Şekil 8.36. FM5 numunesinin FTIR spektrumu

FM5 numunesinde yüzey modifikasyonu yapıldıktan sonra –OH bandlarında değişim gözlenmezken Si-O-Si simetrik bandının oluştuğu görülmüştür.

Çizelge 8.11. SM5 ve FM5 numunesinin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	SM5 numunesi	FM5 numunesi
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1091	1084
Si-O-Si Simetrik Bandı	802	798
Si-O-Si Ağ Bandı	466	451
-OH Absorpsiyon Bandı	3471/-	3428/1639

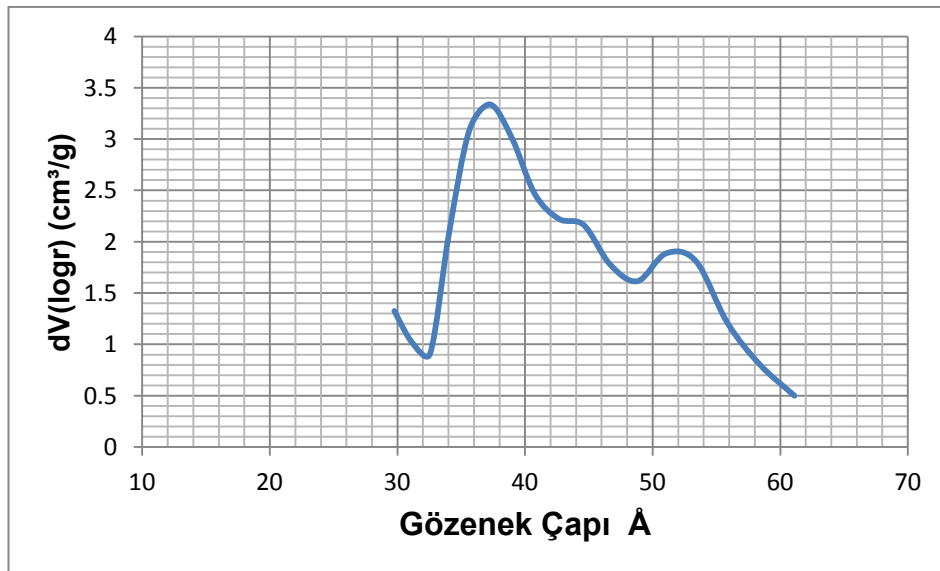
Modifikasyon sonrasında yüzey alanındaki ve gözenek çapındaki değişimi görmek için BET yüzey alanı analizi yapılmış ve izoterm grafikleri elde edilmiştir (Ek-1). Yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri literatürde

Nayak ve arkadaşlarının pirinç külünden sentezledikleri silika aerogelin değerleriyle birlikte Çizelge 8.12’de verilmiştir.

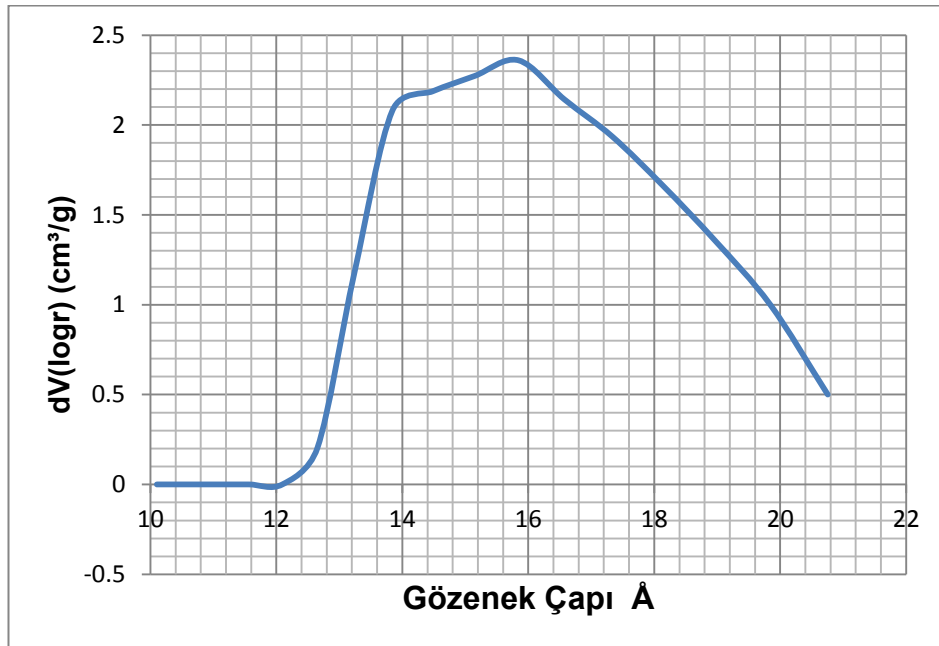
Çizelge 8.12. SM5, FM5 ve literatür numunesinin yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

Numuneler	Yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama gözenek çapı ($\text{\AA}$)
Literatür	273	200
SM5	396	37.26
FM5	456	15.85

SM5 ve FM5 numunesinin yukarıda görüldüğü gibi yüzey alanları literatür değerinden daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni SM5 ve FM5 numunelerinin ortalama gözenek çaplarının daha düşük olmasından kaynaklanmıştır. SM5 ve literatür numunesi mezo gözenekli bir yapıya sahipken FM5 numunesi mikro gözeneklidir. Bu da yüzey alanının en yüksek değere sahip olmasını desteklemektedir. Gözenek çap dağılım grafiklerinde de mikro ve mezo gözenekliliği görmek mümkündür (Şekil 8.44 ve Şekil 8.45).



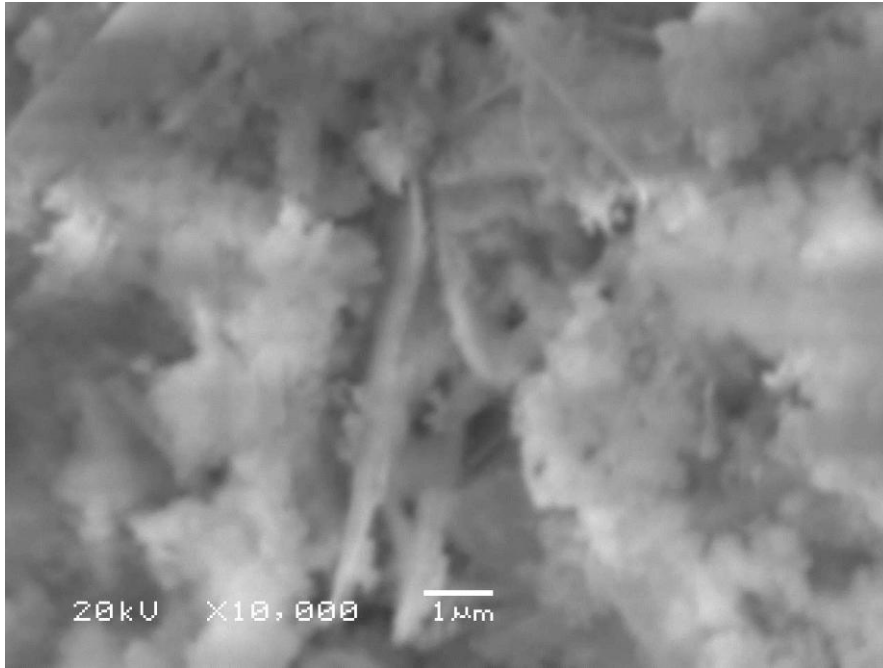
Şekil 8.37. SM5 numunesinin gözenek çap dağılımı



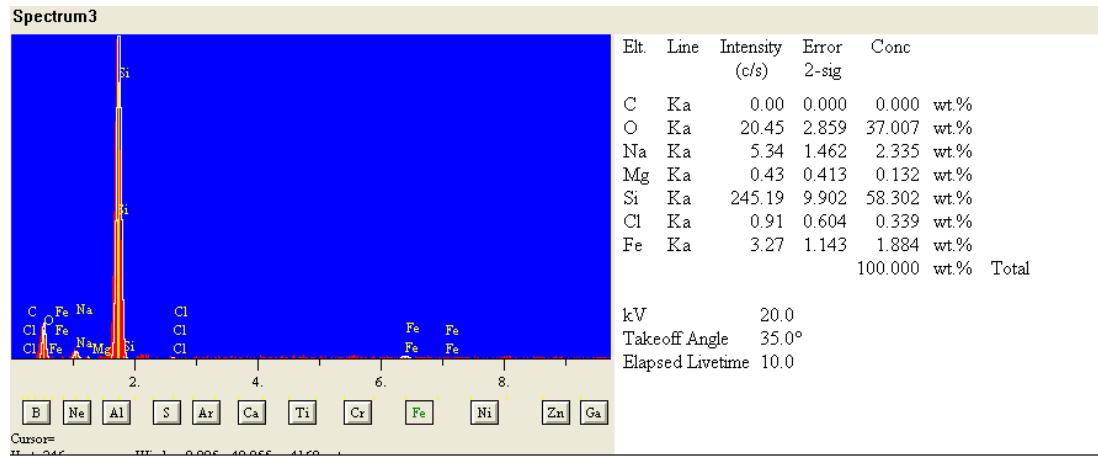
Şekil 8.38. FM5 numunesinin gözenek çap dağılımı

SM5 numunesinin gözenek çap dağılımı 30-60 Å arasında değişim göstermiştir ve mezo gözenek aralığındadır. FM5 numunesinin ise 12-20 Å arasındadır ve mikro gözeneklidir.

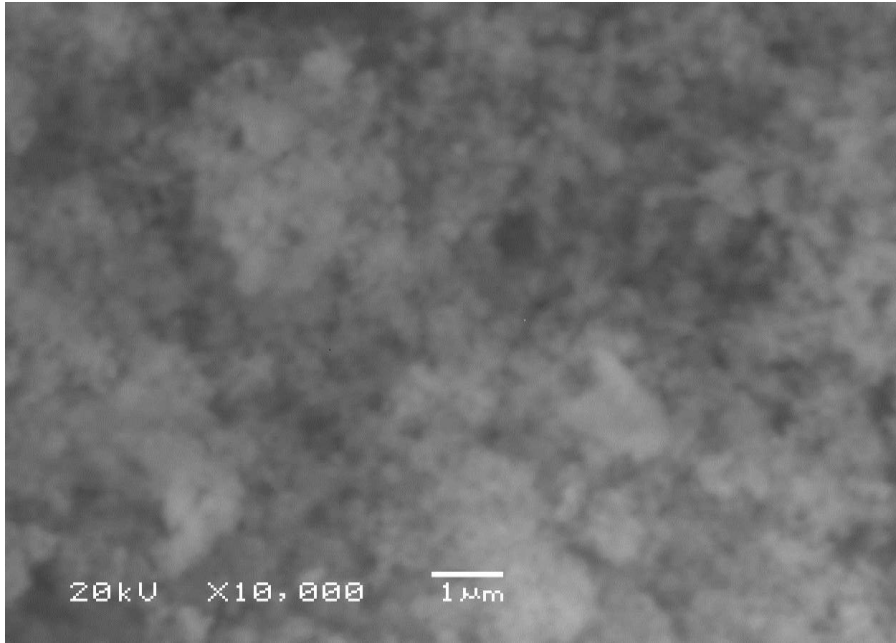
SEM görüntülerinde numunelerinin gözenekli yapısı daha iyi şekilde gözlenmiştir (Şekil 8.46 ve Şekil 8.48). Silika aerjellerin içerdiği elementleri görmek için EDS analizi yapılmıştır ve Şekil 8.47 ve Şekil 8.49'da verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında en yüksek yüzdeler Si ve O' da elde edilmiştir. Yüzey modifikasyonundan sonra SM5 numunesinde Si yüzdesinin artış meydana gelmiştir. Bu da silis kumundan sentezlenen aerjelde yüzey modifikasyonu daha iyi gerçekleştiğini göstermiştir.



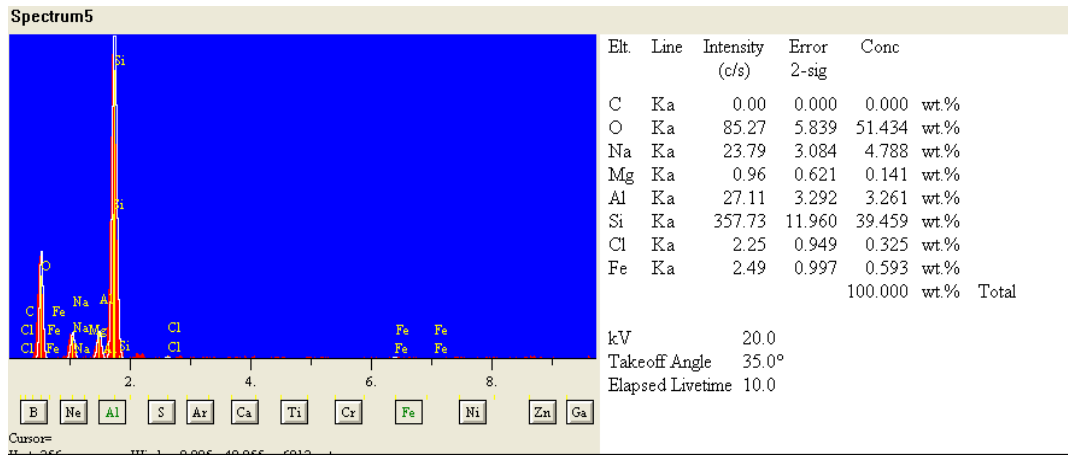
Resim 8.8. SM5 numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 8.39. SM5 numunesinin EDS sonuçları



Resim 8.9. FM5 numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 8.40. FM5 numunesinin EDS sonuçları

9.SONUÇ ve ÖNERİLER

- Silis kumu, feldspat ve TEOS kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerogel elde edilmiştir.
- Silis kumu ve feldspattan silika aerogel elde etmek için asit ile yıkama, silika ekstraksiyonu, yaşlandırma ve kurutma işlemleri yapılmıştır. Parametre olarak karıştırma süresi ve yaşlandırma sıcaklığı seçilmiştir. 1,2 ve 3 saat yapılan karışırtmalar sonucunda silis kumunda en iyi sonuç 3 saatte çıkarken feldspatta 2 saatte elde edilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığı olarak 30, 40, 50, 60 ve 80°C' de çalışmaya karar verilmiştir. Bu sıcaklıklarla yüzey alanının ve gözenek çapının nasıl değiştiği incelenmiş ve sıcaklık artışının yüzey alanını olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır. Ortalama gözenek çapı değerleri mezo gözenek aralığında elde edilmiş, SEM görüntülerinde de gözenekli yapı çok net şekilde görülmüştür.
- TEOS' tan silika aerogel eldesinde de parametre olarak silis kumu ve feldspatta olduğu yaşlandırma sıcaklığı seçilmiştir. Seçilen sıcaklıklar silis kumu ve feldspatta çalışılan sıcaklıklarla aynıdır. Aynı şekilde sıcaklıklarla yüzey alanının ve gözenek çapının nasıl değiştiği incelenmiş ve sıcaklık artışıyla yüzey alanının fazla değişmediği gözlenmiştir. Ortalama gözenek çapı ise 13.24 Å olarak bulunmuş ve bu da aerogelin mikro gözenekli bir yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca sıcaklık artışının gözenek çapını etkilemediği sonucuna varılmıştır. Numuneler saydam bir görünüm de olduğu için SEM analizinde gözenekli yapı görmek mümkün olmamıştır.
- Silis kumu ve feldspattan elde edilen silika aerojele 1 gün yaşlandırma işlemi yapıldıktan sonra TEOS ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Reaksiyona girmeyen TEOS' u uzaklaştırmak için n-heptan ile çözücü değişimi işlemi yapılmıştır. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olarak

seçilmiştir. Son olarak ise kurutma işlemi yapılmıştır. Elde edilen silika aerojellere yüzey alanı analizi yapılmış ve sonuçlar literatür değerinden daha yüksek çıkmıştır. Feldspattan sentezlenen aerjel mikro gözenekli, silis kumundan sentezlenen aerjel ise mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde gözenekli yapı net bir şekilde gözlenmiştir.

- FTIR analizi silika aerjeldeki kimyasal grupların varlığını belirlemek için yapılmıştır. Bütün numunelerde silika aerjelin ana bandı olan Si-O-Si asimetrik bandı gözlenmiştir. Ayrıca -OH bantları da görülmüştür. TEOS' ta silis kumu ve feldspattan farklı olarak C-H bandı bulunmuştur. Bunun nedeni ise reaksiyona girmeyen TEOS' tur. Yüzey modifikasyonu yapılan SM5 numunesinde -OH absorpsiyon bandı görülmemiştir.
- Silika aerjeldeki elementleri belirlemek için EDS analizi yapılmıştır. TEOS ve silis kumunda Si ve O yüzdeleri feldspattaki yüzdelerle göre yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise feldspattaki safsızlığın fazla olmasından kaynaklanmıştır.
- Başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılması silika aerjel üretimini daha ekonomik hale gelmesini sağlamıştır.
- Bu çalışmaya ek olarak farklı yaşlandırma süreleri, farklı çözücüler parametre olarak seçilebilir ayrıca üretilen numunelere yüzey modifikasyonları yapılarak silika aerjellerin yüzey alanları ve gözenekliliği artırılabilir. Yapılan bu modifikasyonla aerjellerin hidrofobik özellik kazanıp kazanmadığına bakılabilir.

KAYNAKLAR

1. Balkabak D., ‘ Karbon Aerojel Üretimi ve Karakterizasyonu’ , Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-16 (2009).
2. Lu, G., Q. Q., Zhao, X. S., ‘ Nanoporous Materials: Science and Engineering’, Vol. 4, **Imperial College Press** (2004).
3. İnternet: Maden ‘Feldspat’
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/2515f80224756b7_ek.pdf?tipi=5&tu ru=R&sube=0 (2012).
4. Kurşun, İ., İpekoğlu, B., ‘Türkiye Silis Kumu Potansiyeline Genel Bakış’, **Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, İzmir (1995).
5. İnternet: Wikipedia ‘Aerogel’
<http://en.wikipedia.org/wiki/Aerogel> (2012).
6. Durairaj, R., B., ‘ Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications’, **Springer Verlag Berlin Heidelberg**, Germany, 250 (2005).
7. Hwang, s., W., Hyun, S., H., ‘Capacitance control of carbon aerogel electrodes’, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 347: 238-245 (2004).
8. Pandolfo, A., G., Hollenkamp, A., F., ‘Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors’, **Journal of Power Sources**, 157: 11-27 (2006).
9. Lee, Y., J., Jung, J., C., Yi, J., Baek, S., Yoon, J., R., Song, I., K., ‘Preparation of Carbon Aerogel in Ambient Conditions for Electrical Double-Layer Capacitor’, **Current Applied Physics**, 10: 682-686 (2010).
10. Tang, Q., Wang, T., ‘ Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Supercritical Carbon Dioxide Drying’, **Journal of Supercritical Fluids**, 35: 91-94 (2005).
11. Dorcheh, A., S., Abbasi, M., H., ‘ Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization’, **Journal of Materials Processing Technology**, 199: 10-26 (2008).
12. Ülker, Z., ‘ Preparation and Characterization of Silica Aerogel Polymer Composites’, Yüksek Lisans Tezi, **Koç Üniversitesi Fen Bilimleri ve Mühendislik Enstitüsü**, 8-9,64, İstanbul (2011).

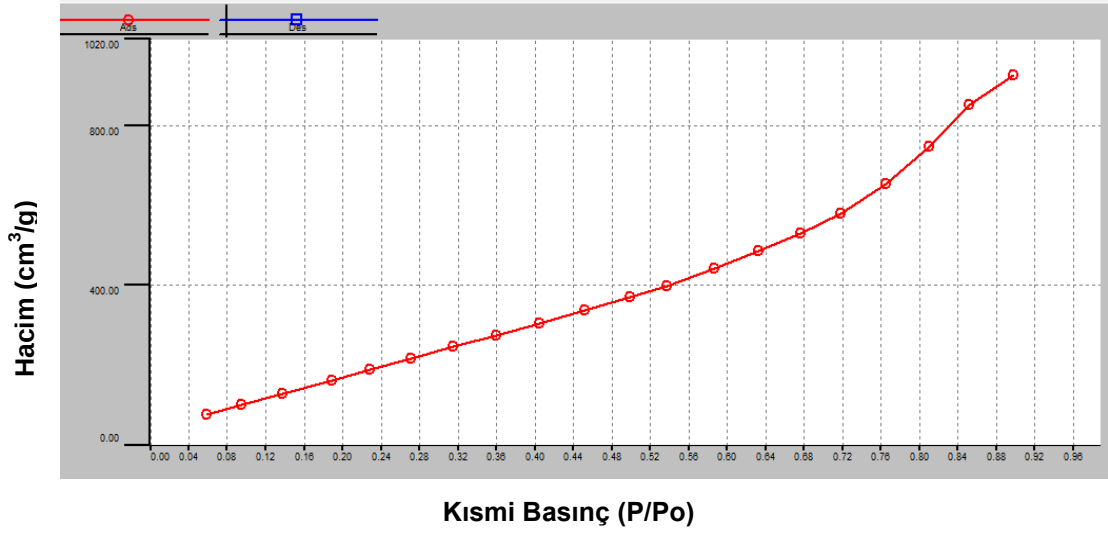
13. Rao, A., V., Bhagat, S., D., Hirashima, H., Pajonk, G., M., ‘ Synthesis of Flexible Silica Aerogel Using Methytrimethoxysilane (MTMS) Precursor’, ***Journal of Colloid and Interface Science*** 300: 279-285 (2006).
14. Abilov, A., “Petrokimya Teknolojisinde Proses Modelleri Optimizasyon ve Kontrol Sistemleri, 1. basım”, ***A.Ü. Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:20***, Ankara, 58-95 (1994).
15. Radha M., “ Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 53-58, Ankara (2008).
16. Brinker , C., J., Scherer, G., W., ‘Sol–gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–gel Processing’, ***Academic Press***, New York (1990).
17. Özdemir, C., Akın, A. N., Yıldırım, R., “Low temperature CO oxidation in hydrogen rich streams on Pt-SnO₂/Al₂O₃ catalyst using Taguchi method”, ***Applied Catalysis A: General***, 258: 145-152 (2004).
18. Lin, C., and Ritter, J. A., ‘Effect of synthesis pH On the structure of carbon xerogels” ***Carbon***, 1271-1278 (1997).
19. Pekala, R., W., ‘Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde’ ***Journal of Materials Science***, 24: 3221- 3227 (1989).
20. Tamon, I., Ishizaka, M., Mikami, M., and Okazaki, M., ‘Poruos Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-gel Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde”, ***Carbon*** , 791-796 (1997).
21. Şengel Z., “Ay Çekirdeği ve Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ve Kirletici Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara (2005).
22. Kaya, T., “Sol-jel Yöntemi İle ZrO₂-Al₂O₃ Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve ZrO₂ ’nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara (2006).
23. Nayak, J., P., Bera, J., “Preparation of Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying Process using Rice Husk Ash as Raw Material”, ***Trans. Ind. Ceram. Soc.***,68 (2): 1-4 (2009).
24. He, F., Zhao, H., Qu, X., Zhang, C., Qui, W., “ Modified Aging Process for Silica Aerogel”, ***Journal of Materials Processing Technology***, 209: 1621-1626 (2009).

25. Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J., 'A Simple Method for Production of Silica from Rice Hull Ash', **Bioresource Technology**, 73: 257-262 (2000).
26. Yalçın, N., Sevinç, V., "Studies on Silica Obtained From Rice Husk", **Ceramics International**, 27: 219-224 (2001).
27. Dunn, B., C., Cole, P., Covington, D., Webster, M., C., Pugmire, R., J., Ernst, R., D., Eyring, E., M., Shah, N., Huffman, G., P., "Silica Aerogel Supported Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis", **Applied Catalysis A: General**, 278: 233–238 (2004).
28. Einarsrud, M., A., Kirkedelen, M., B., Nilsen, E., Mortensen, K., Samseth, J., "Structural Development of Silica Gels Aged in TEOS", **Journal of Nano Crystalline Solids**, 231: 10-16 (1998).
29. Gurav, J., L., Venkateswara, R., Rao, A., P., Nadargi, D., Y., Bhagat, S., D., 'Physical Properties of Sodium Silicate Based Silica Aerogels Prepared by Single Sol-gel Process Dried Ambient Pressure', **Journal of Alloys and Compounds**, 476: 397-402 (2009).
30. Gao, G., Liu, D., Zou, H., Zou, L., Gan, S., 'Preparation of Silica Aerogel from Oil Shale Ash by Fluidized Bed Drying', **Powder Technology**, 197: 283-287 (2010).
31. Tamon, H., Kitamura, T., Okazaki, M., 'Preparation of Silica Aerogel from TEOS', **Journal of Colloid and Interface Science**, 197: 353-359 (1998).
32. Sarawade, P., B., Kim, J., Kim, H., 'High Specific Surface Area TEOS-based Aerogels with Large Pore Volume Prepared at an Ambient Pressure', **Applied Surface Area**, 254: 574-579 (2007).
33. Economopoulos, E., Ioannides, T., 'Synthesis of Transparent Silica Aerogels Using Tetraalkylammonium Fluoride Catalysts', **J. Sol-Gel Sci. Technology**, 49: 347-354 (2009).
34. Kim, C., E., Yoon, J., S., Hwang, H., J., 'Synthesis of Nanoporous Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying', **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 49: 47-52 (2009).
35. Hilonga, A., Kim, J., Sarawade, P., B., Kim, H., T., 'Low Density TEOS-based Silica Aerogels Prepared at Ambient Pressure Using Isopropanol as The Preparative Solvent', **Journal of Alloys and Compounds**, 487: 744-750 (2009).

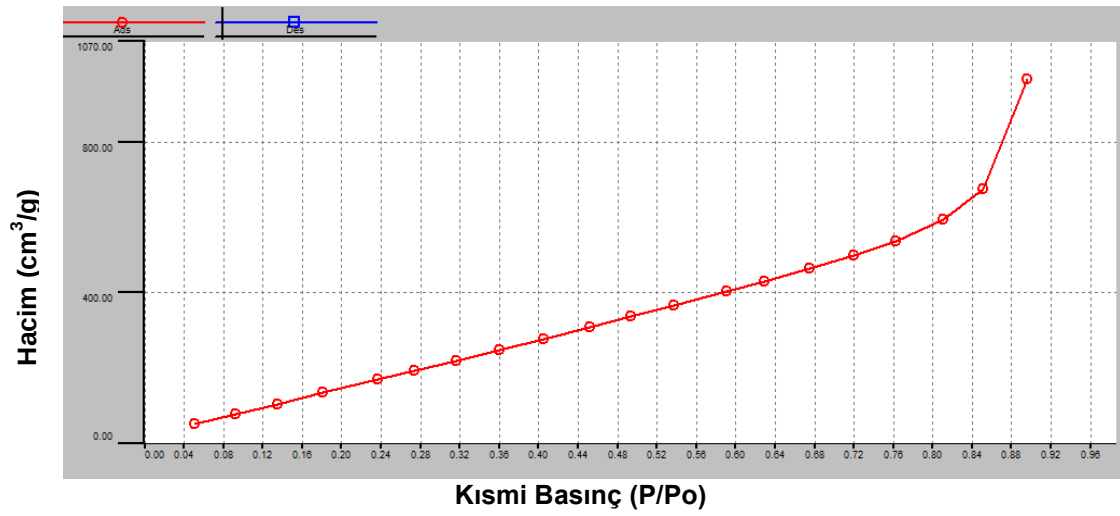
36. He, F., Zhao, H., Qu, X., Zhang, C., Qiu, W., ' Modified Aging Process for Silica Aerogel', ***Journal of Materials Processing Technology***, 209: 1621-1626 (2009).
37. Gurav, J., L., Rao, V., Bangi, U., K., H., ' Hydrophobic and Low Density Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure Using TEOS Precursor', ***Journal of Alloys and Compounds***, 471: 296-302 (2009).
38. Al-Oweini, R., El-Rassy, H., ' Surface Characterization by Nitrogen Adsorption of Silica Aerogels Synthesized from Various $\text{Si}(\text{OH})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ Precursors', ***Applied Surface Science***, 257: 276-281 (2010).
39. Rao, A., V., Bhagat, S., D., Hirashima, H., Pajonk, G., M., ' Synthesis of Flexible Silica Aerogels Using Methyltrimethoxysilane (MTMS) Precursor', ***Journal of Colloid and Interface Science***, 300: 279-285 (2006).
40. Folgar, C., Folz, D., Suchicital, C., Clark, D., ' Microstructural Evolution in Silica Aerogel', ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 353: 1483-1490 (2007).
41. Horvath, G., Kawazoe, K., 'Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon', ***J. Chem. Eng. Japan***, 16 (5): 470-475 (1983).

EKLER

Ek-1 İzoterm Grafikleri

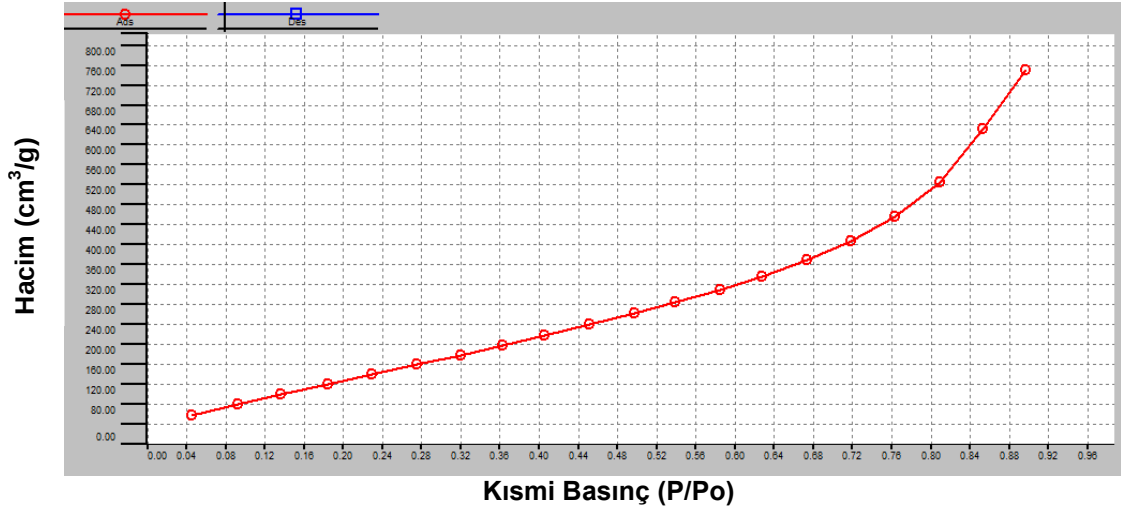


Şekil E1.1. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

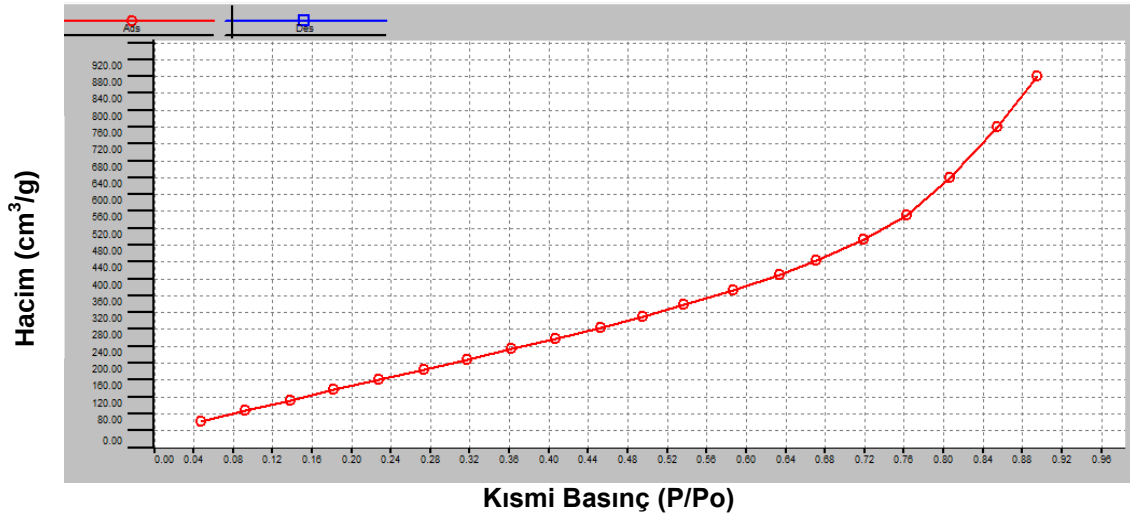


Şekil E1.2. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

Ek-1(Devam) İzoterm Grafikleri

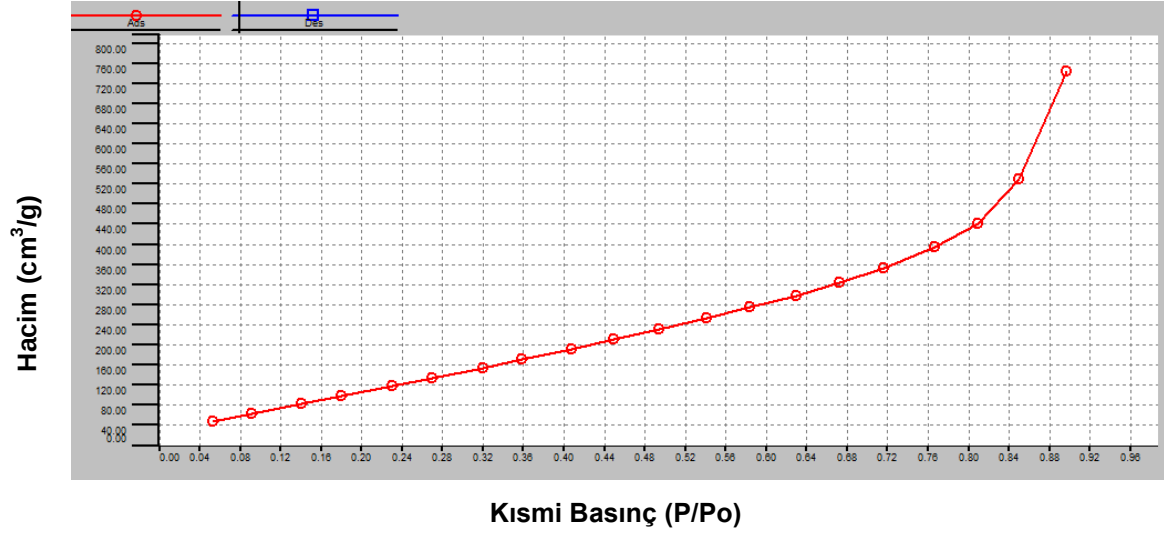


Şekil E1.3. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

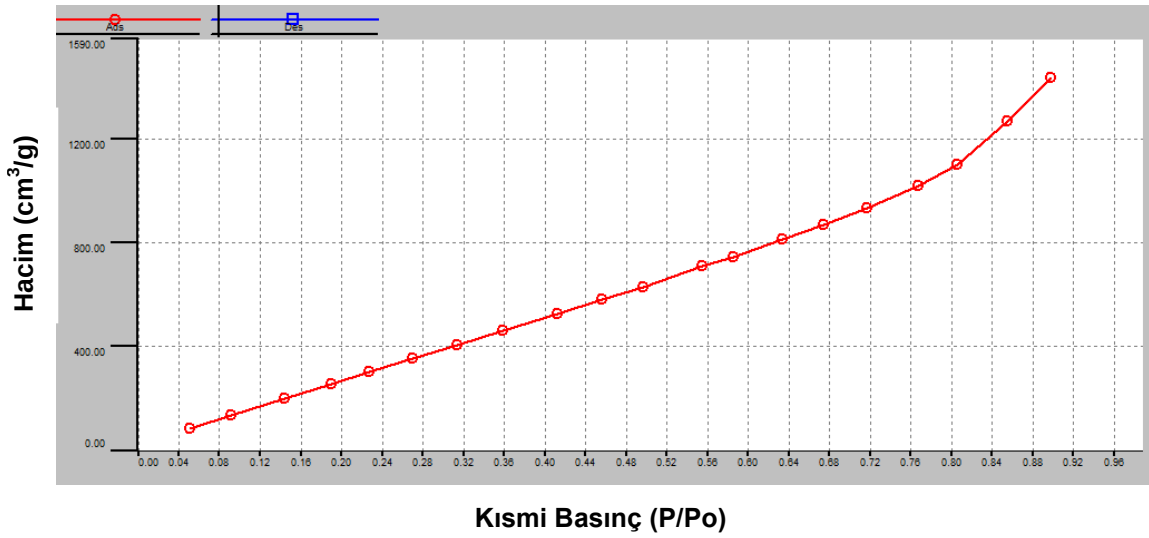


Şekil E1.4. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

Ek-1(Devam) İzoterm Grafikleri

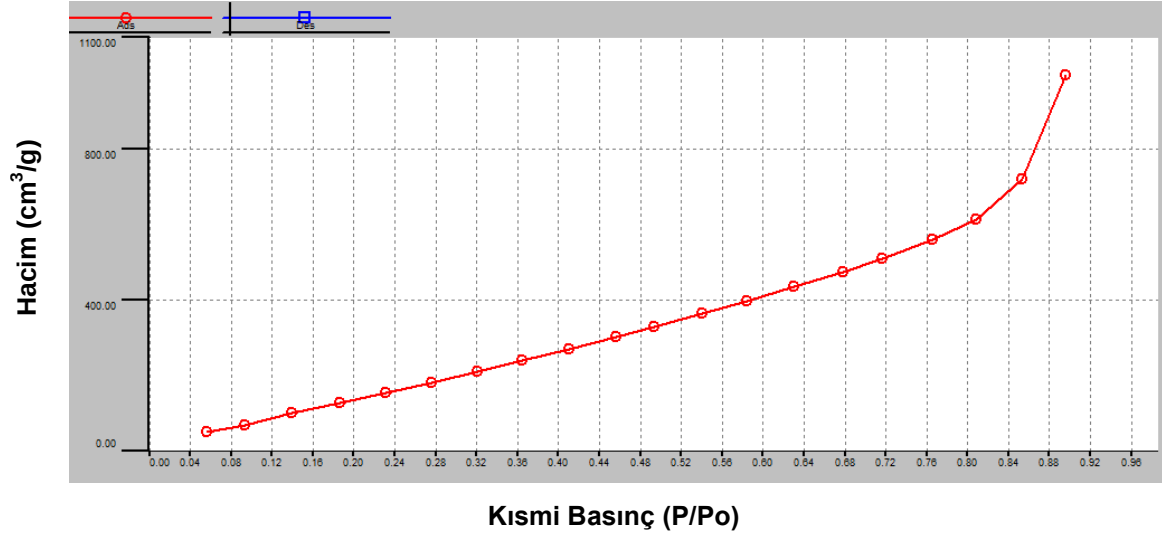


Şekil E1.5. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

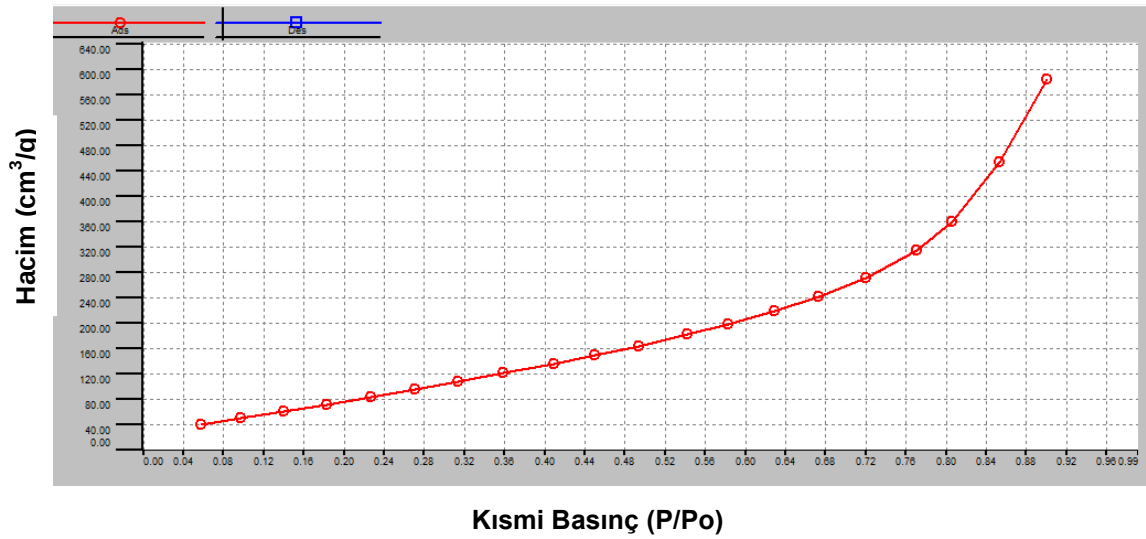


Şekil E1.6. Yaşlandırma sıcaklığı 30°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

Ek-1(Devam) İzoterm Grafikleri

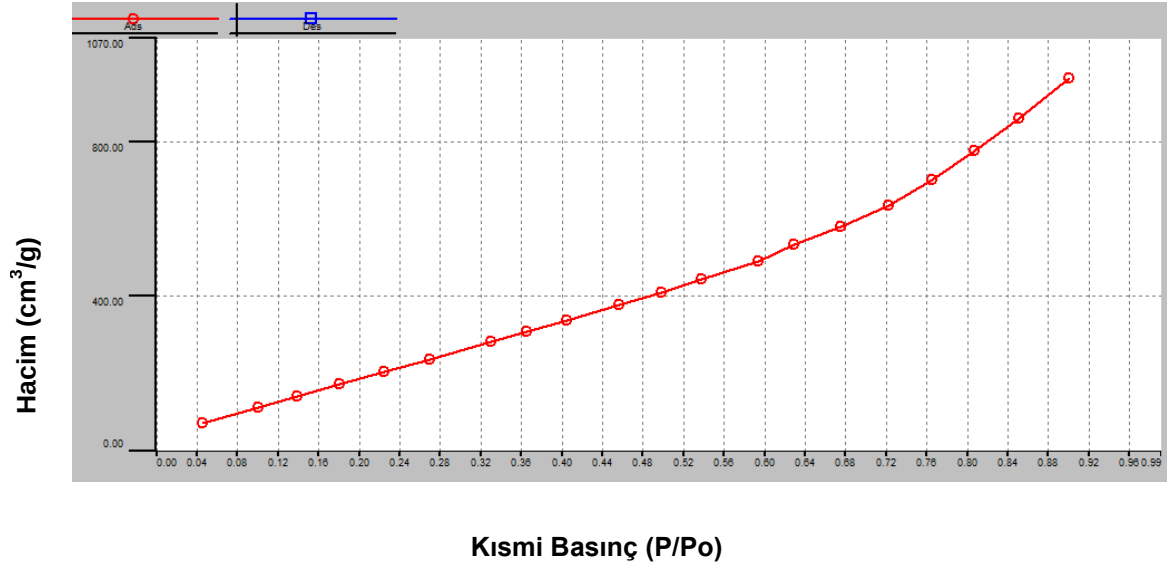


Şekil E1.7. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

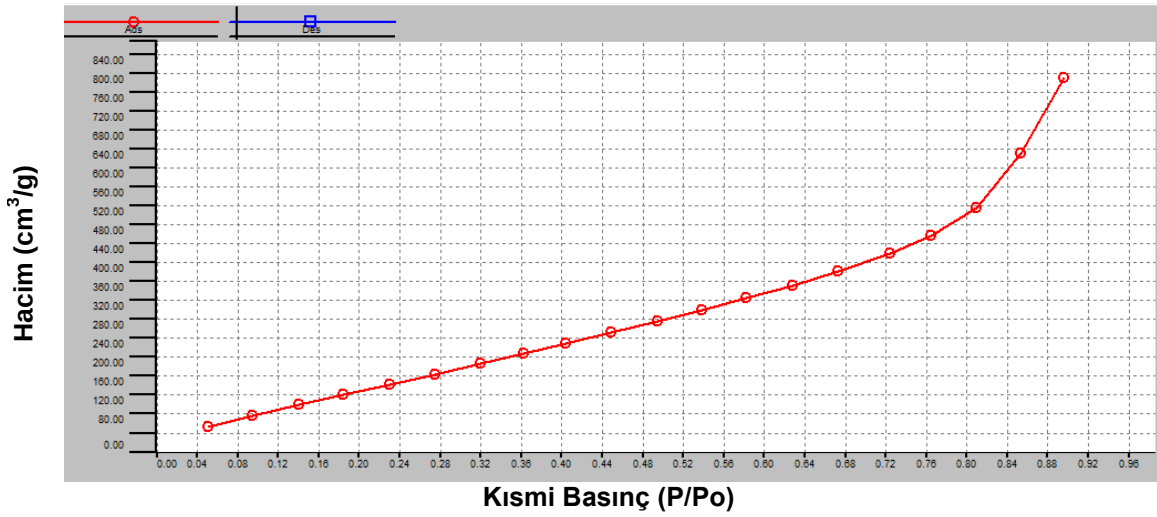


Şekil E1.8. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

Ek-1(Devam) İzoterm Grafikleri

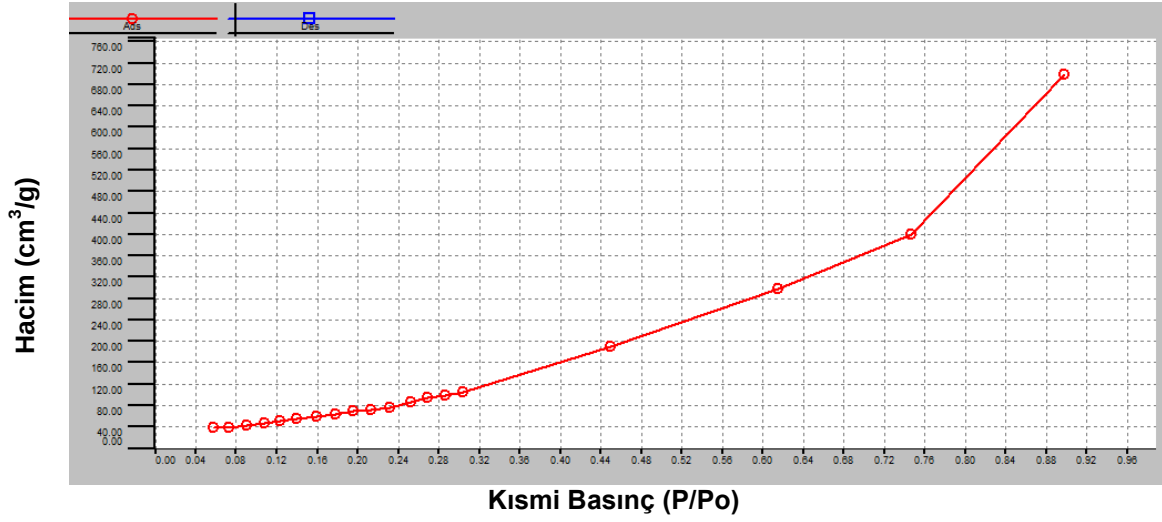


Şekil E1.9. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

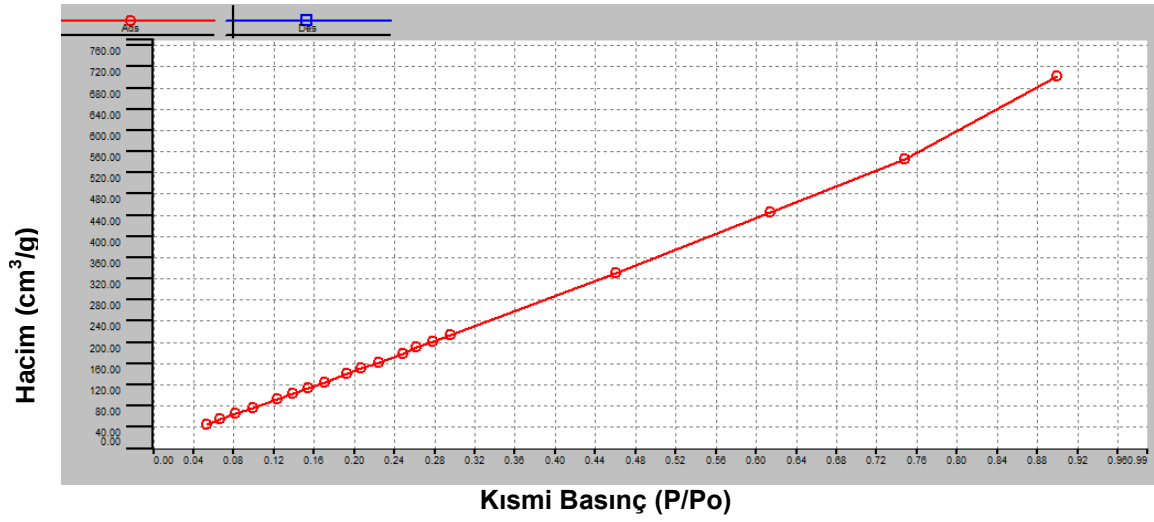


Şekil E1.10. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin izoterm eğrisi

Ek-1(Devam) İzoterm Grafikleri

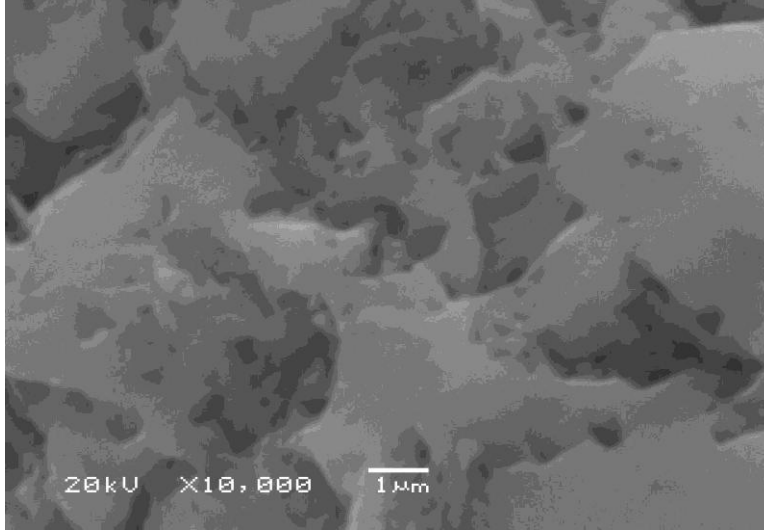


Şekil E1.11. Yüzey modifikasyonu yapılan ST5 numunesinin izoterm eğrisi

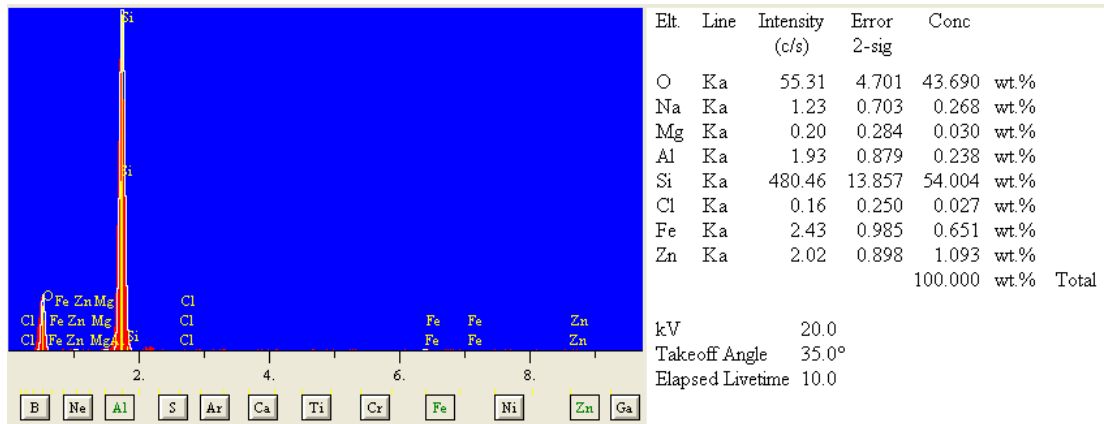


Şekil E1.12. Yüzey modifikasyonu yapılan FT5 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-2 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

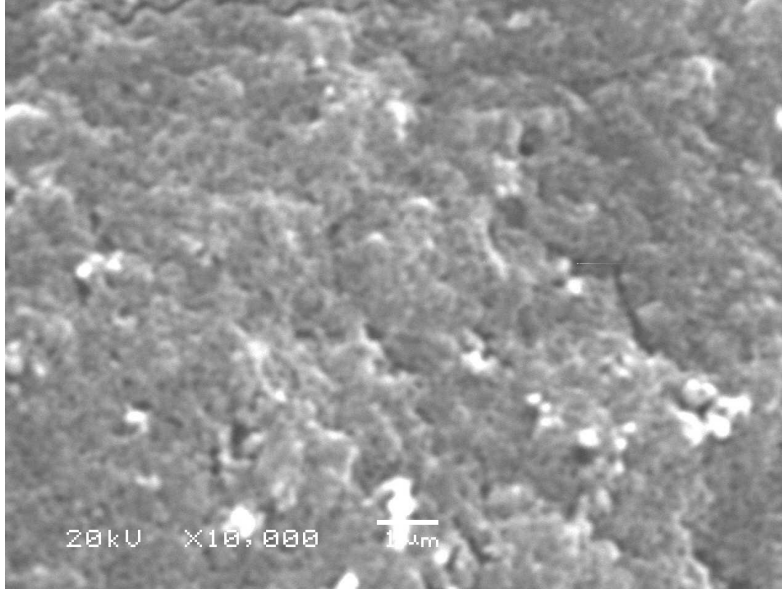


Resim E2.1. Başlangıç maddesi silis kumunun SEM görüntüsü

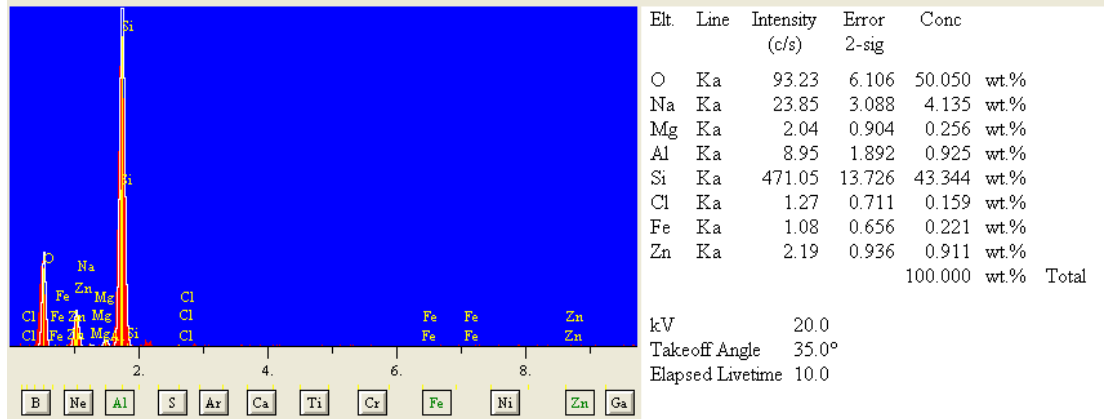


Şekil E2.1. Başlangıç maddesi silis kumunun EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

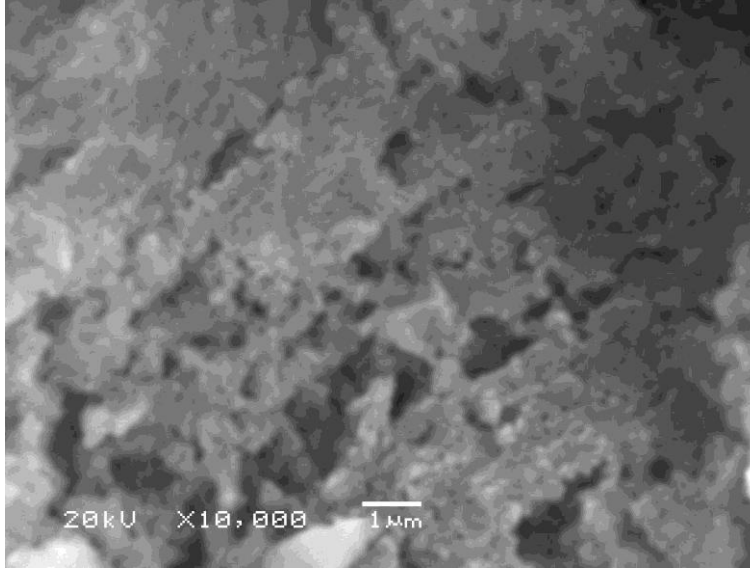


Resim E2.2. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

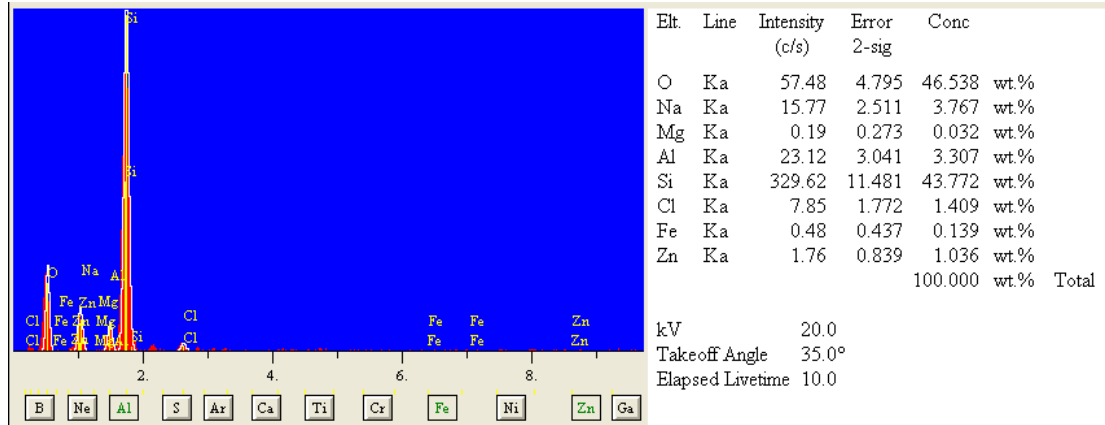


Şekil E2.2. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

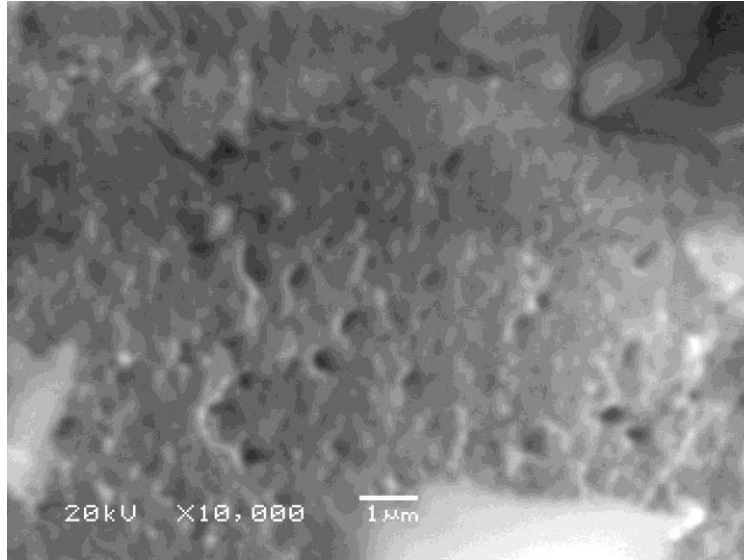


Resim E2.3. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

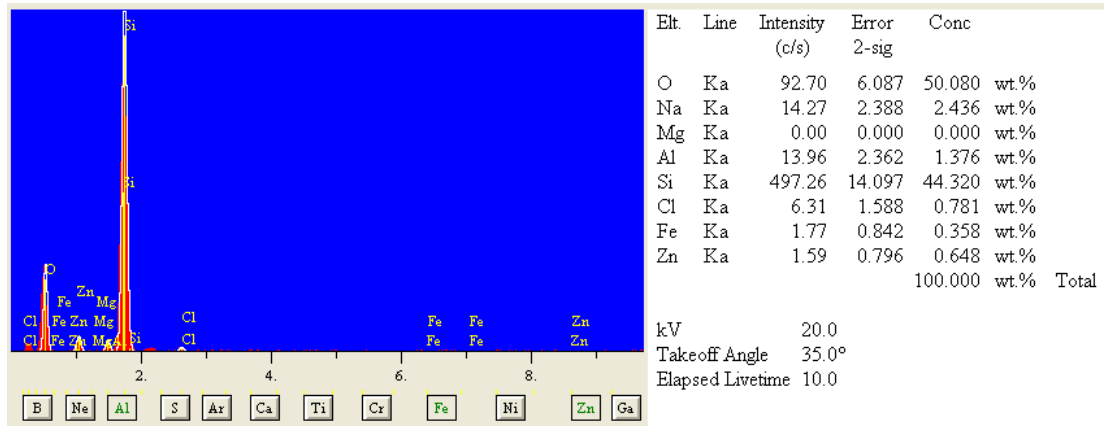


Şekil E2.3. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

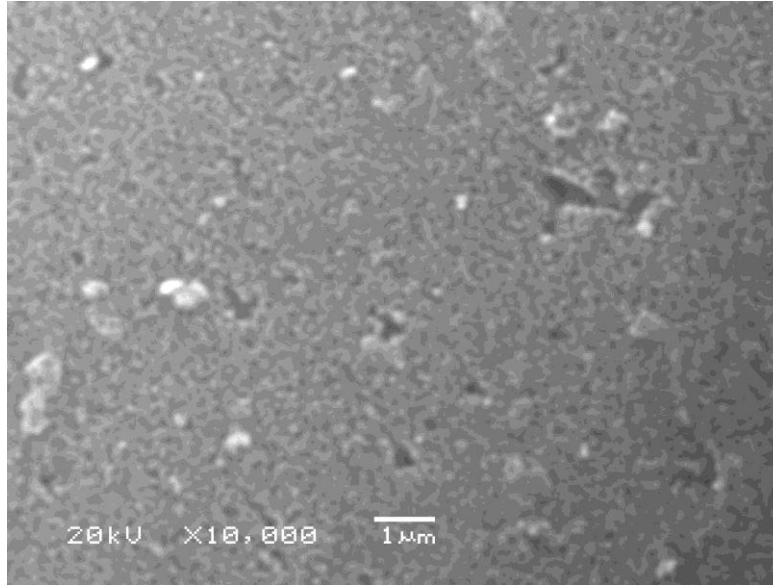


Resim E2.4. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

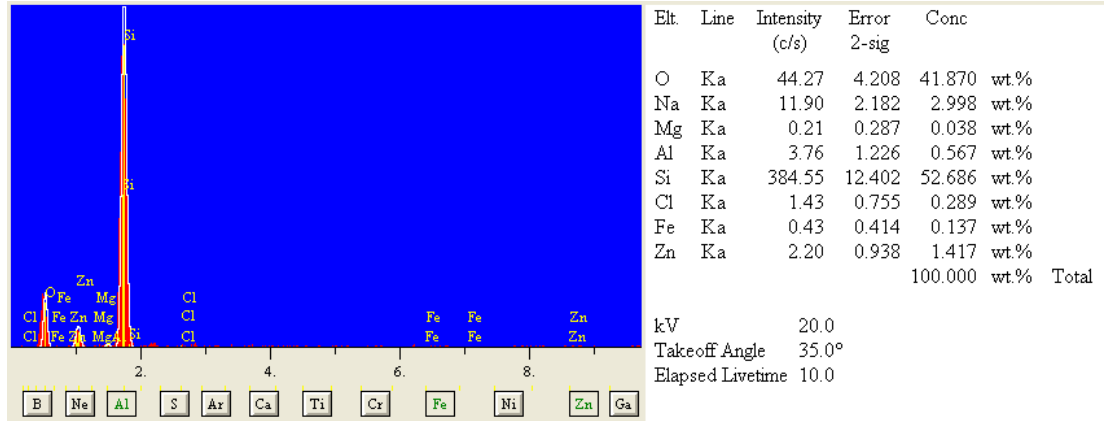


Şekil E2.4. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

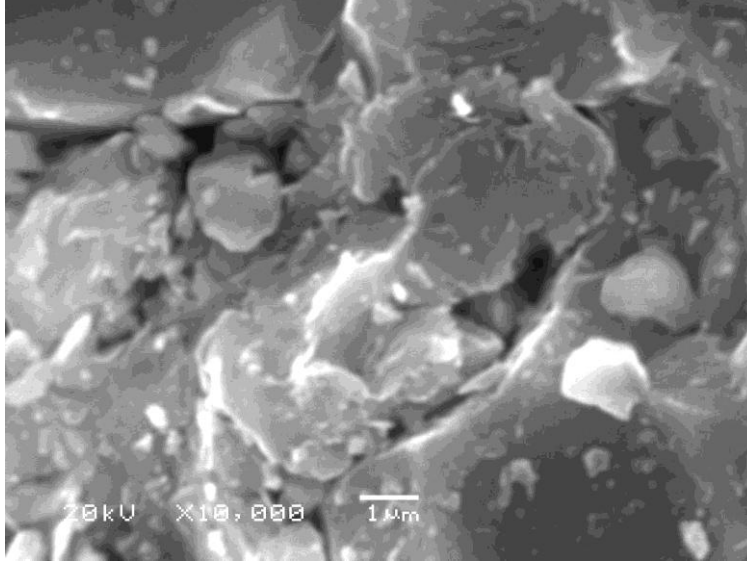


Resim E2.5. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

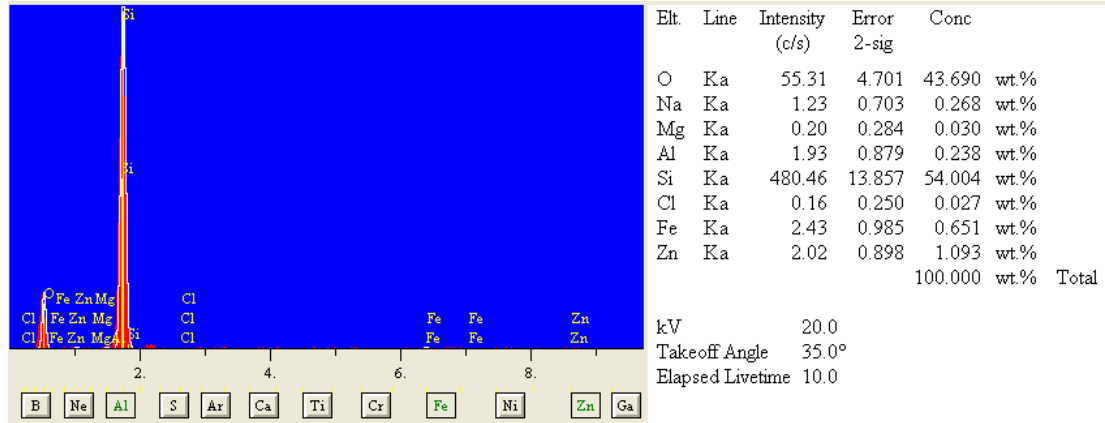


Şekil E2.5. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan silis kumundan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

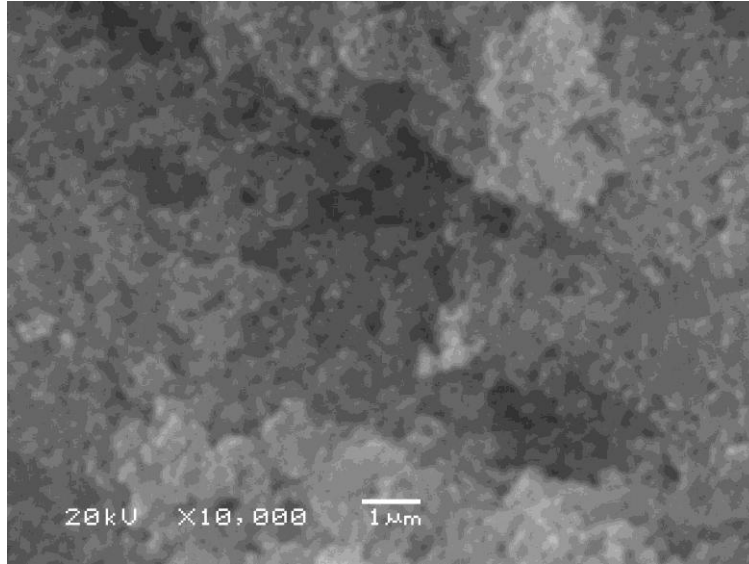


Resim E2.6. Başlangıç maddesi feldspatın SEM görüntüsü

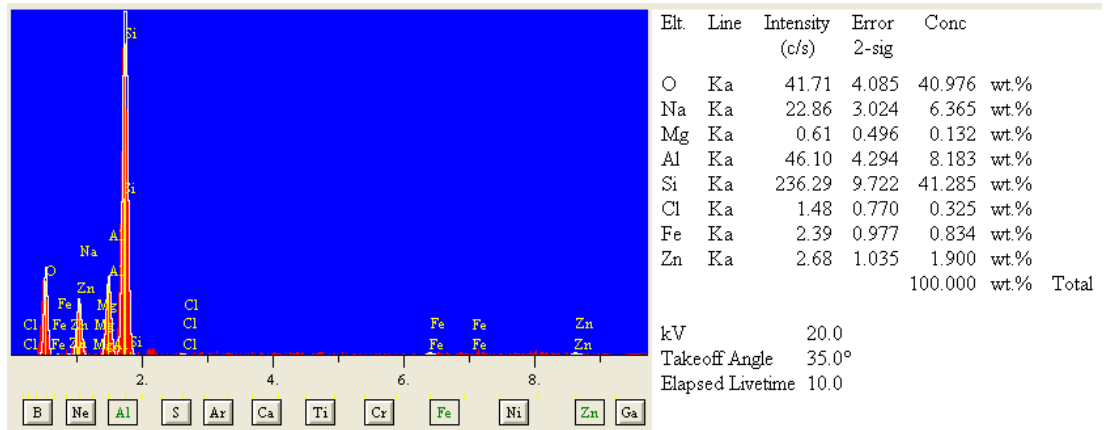


Şekil E2.6. Başlangıç maddesi feldspatın EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

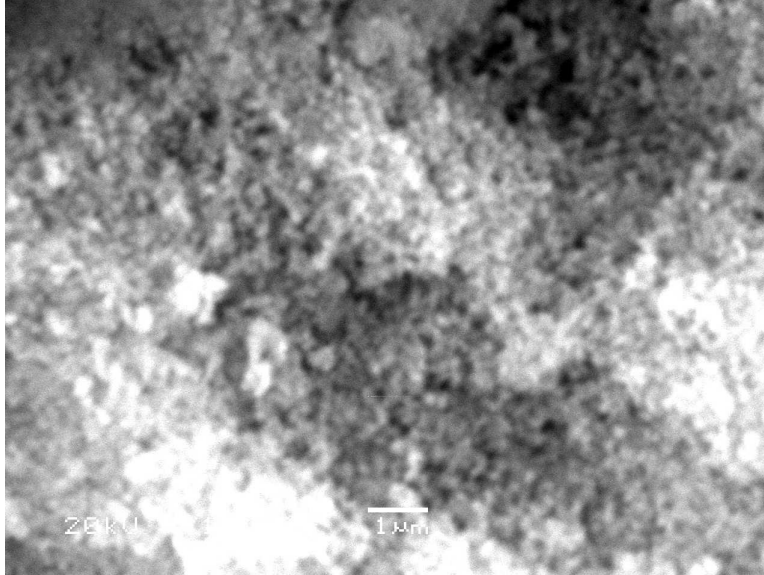


Resim E2.7. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

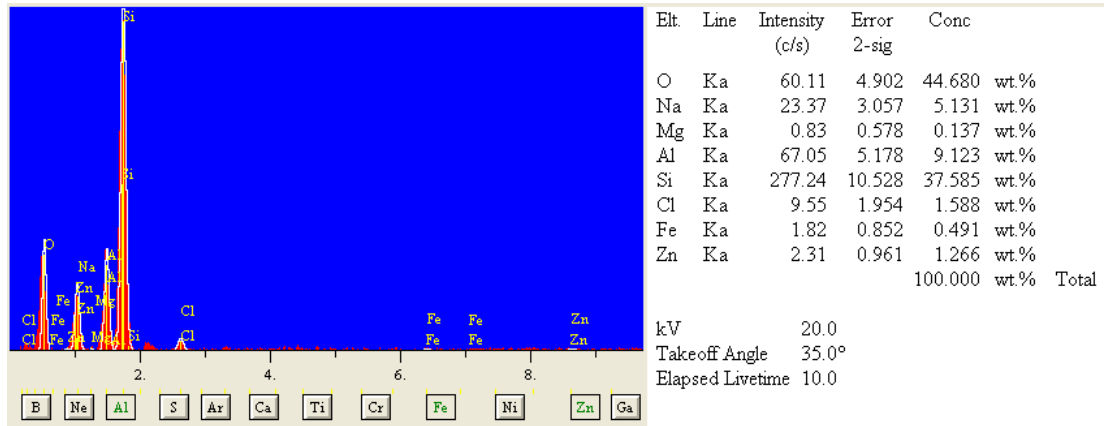


Şekil E2.7. Yaşlandırma sıcaklığı 40°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

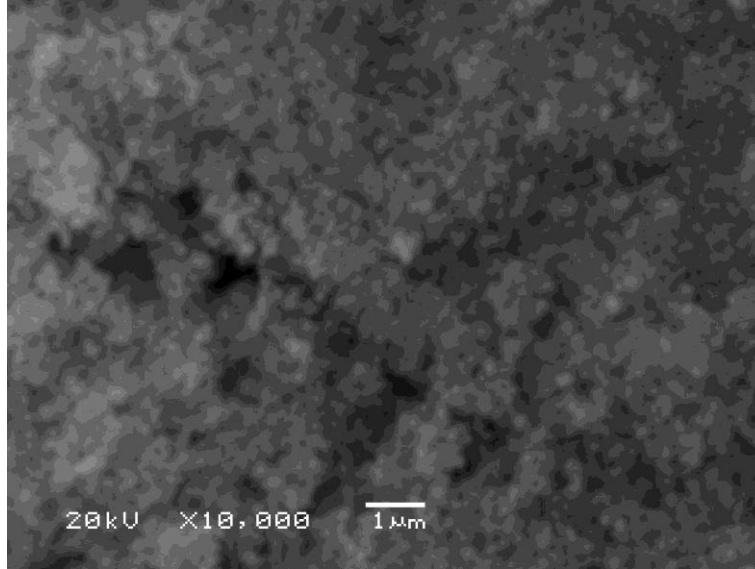


Resim E2.8. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

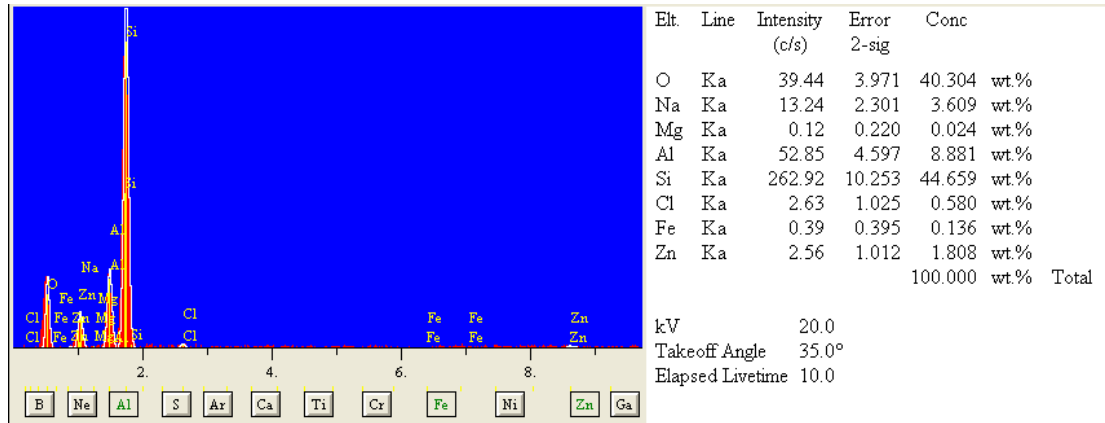


Şekil E2.8. Yaşlandırma sıcaklığı 50°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

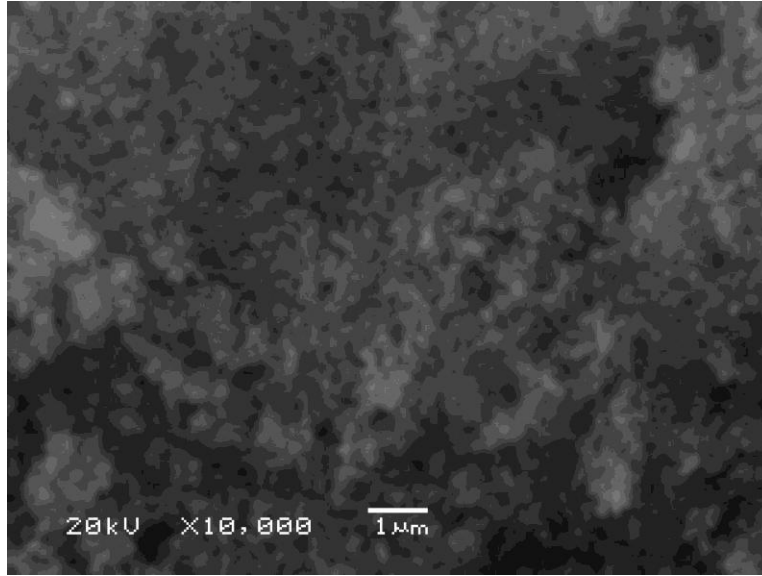


Resim E2.9. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

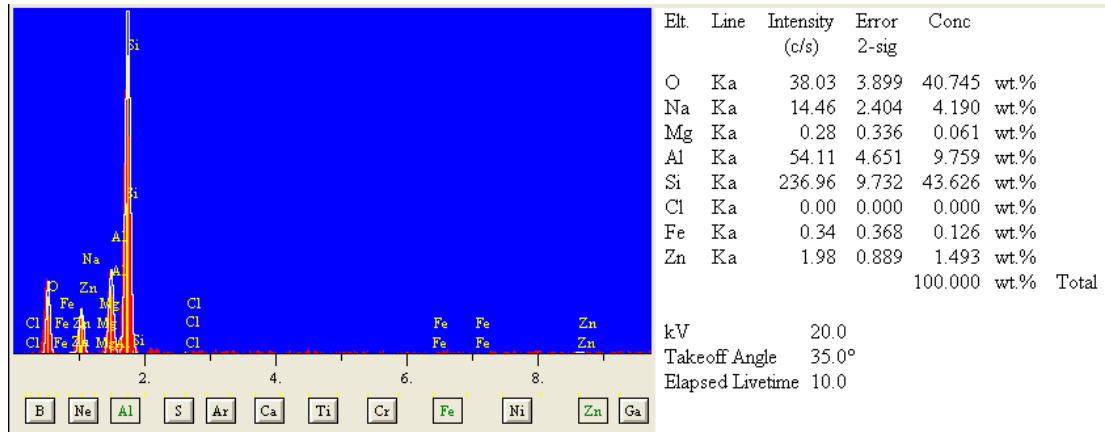


Şekil E2.9. Yaşlandırma sıcaklığı 60°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

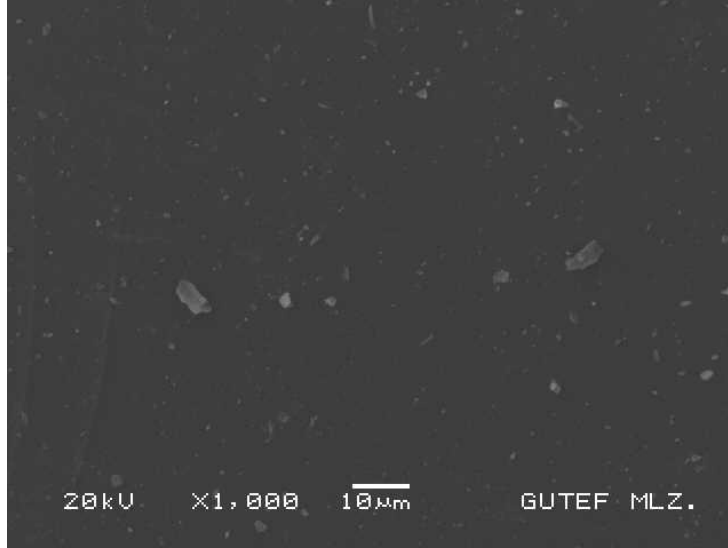


Resiml E2.10. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

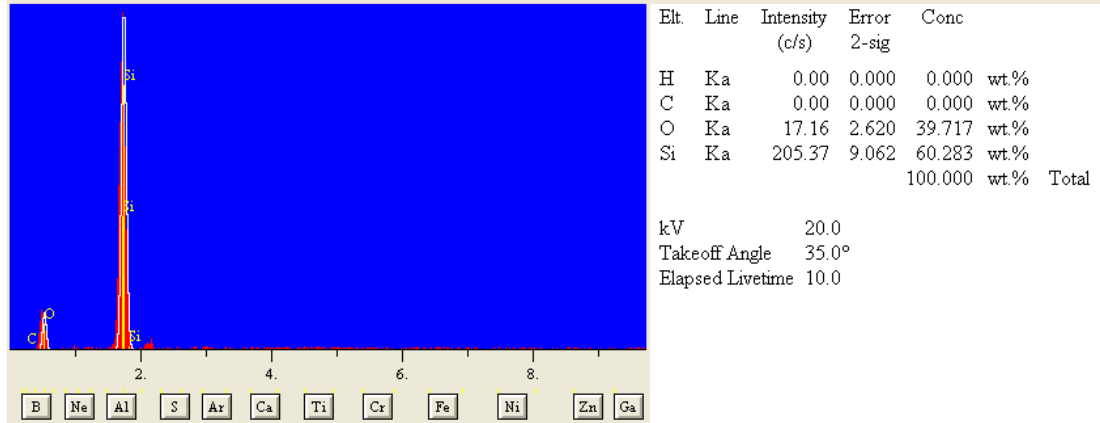


Şekil E2.10. Yaşlandırma sıcaklığı 80°C olan feldspattan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

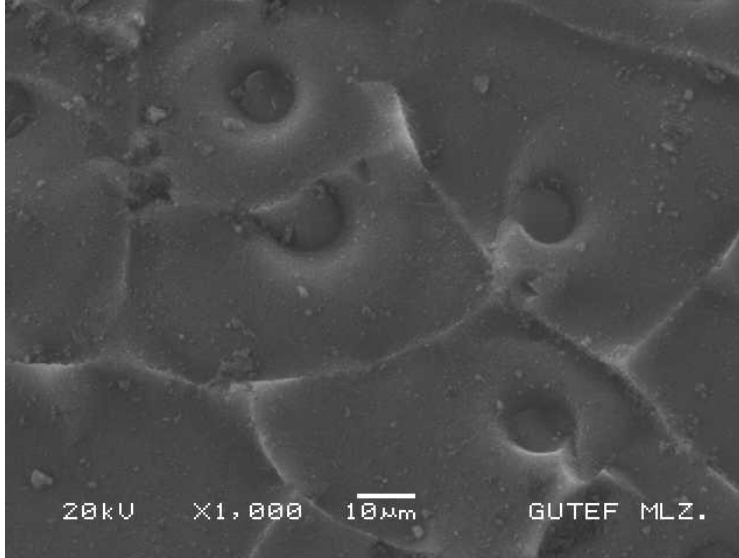


Resim E8.11. 30 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

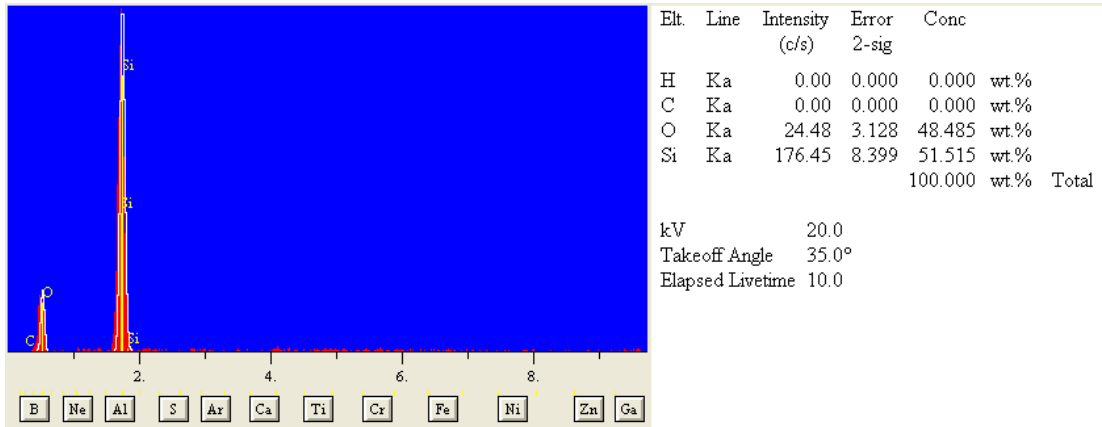


Şekil E8.11. 30 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

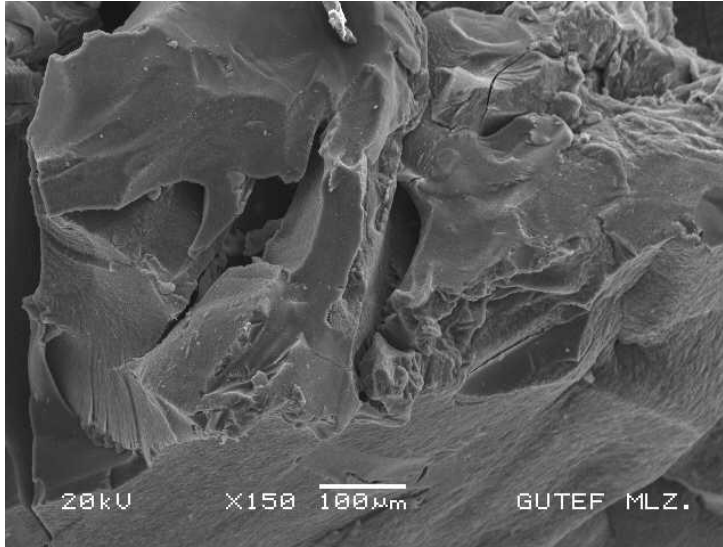


Resim E8.12. 40 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

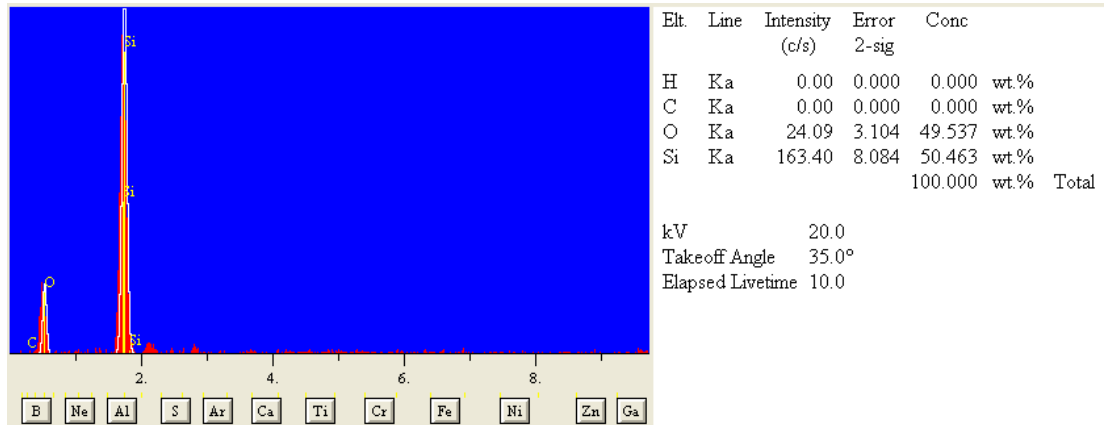


Şekil E8.12. 40 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

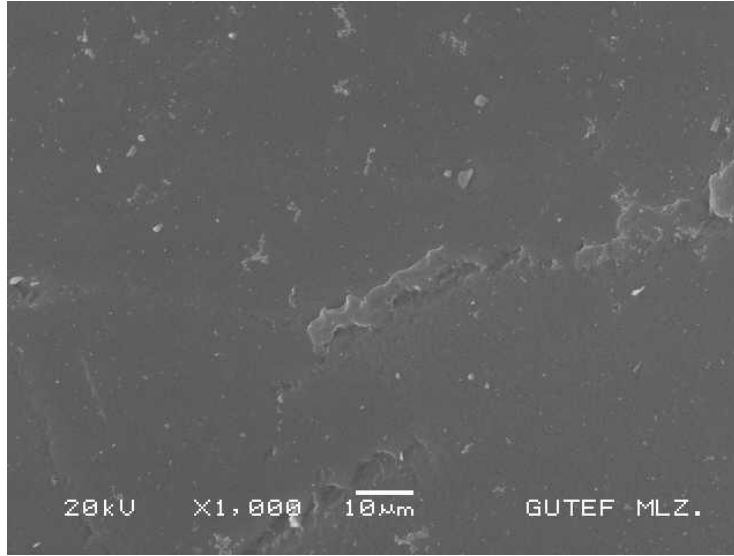


Resim E8.13. 50 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü

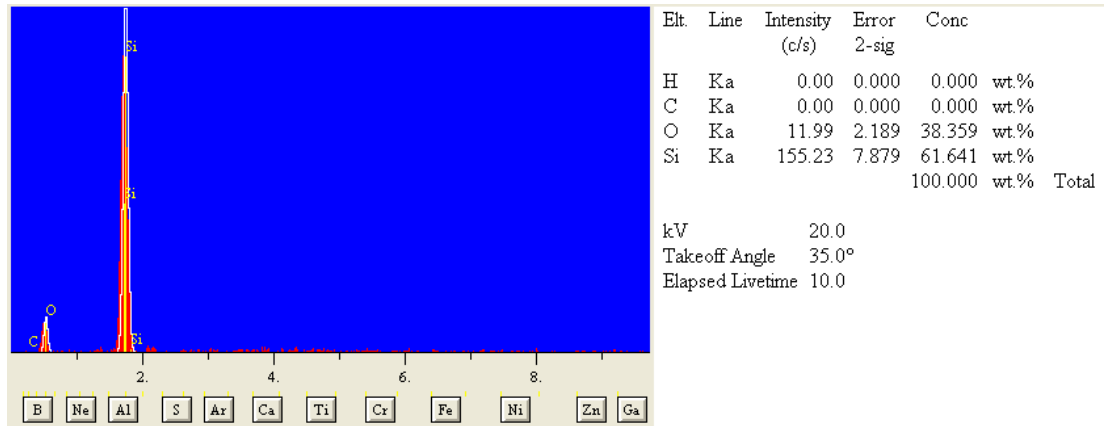


Şekil E8.13. 50 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

Ek-2 (Devam) 10000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüleri ve EDS sonuçları



Resim E8.14. 80 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin SEM görüntüsü



Şekil E8.14. 80 °C yaşlandırma sıcaklığı olan TEOS' tan sentezlenen silika aerogelin EDS sonucu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜLER, Duygu
Doğum tarihi ve yeri : 21.02.1985 Salihli
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0506 367 38 33
e-mail : duygulerr@gmail.com

Eğitim	Eğitim	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2008
Lise	Sekine Evren Anadolu Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Projeler

Araştırmacı olarak ‘Silika Aerojel Eldesi ve Karakterizasyonu’ adlı Bilimsel Araştırma Projesinde (BAP) görev aldım (2012).