

**FARKLI BAŞLANGIÇ MADDELERİ KULLANILARAK SOL-JEL
YÖNTEMİYLE MONOLİTİK SİLİKA AEROJEL ve SİLİKA
AEROJEL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Yeliz YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2013

ANKARA

Yeliz YILMAZ tarafından hazırlanan “FARKLI BAŞLANGIÇ MADDELERİ KULLANILARAK SOL-JEL YÖNTEMİYLE MONOLİTİK SİLİKA AEROJEL ve 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. Metin GÜRÜ

.....

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.

Tez Savunma Tarihi: 15/07/2013

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

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 ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yeliz YILMAZ

**FARKLI BAŞLANGIÇ MADDELERİ KULLANILARAK SOL-JEL
YÖNTEMİYLE MONOLİTİK SİLİKA AEROJEL ve SİLİKA AEROJEL
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Yeliz YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2013**

ÖZET

Silika aerojeller yüksek gözenekliliğe, yüksek yüzey alanına, yüksek ısı yalıtım değerine, çok düşük yoğunluğa ve çok düşük dielektrik sabitine gibi sıra dışı özelliklere sahip nano yapılı malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı yalıtım, kimya, elektronik gibi pek çok farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Bu sebeple silika aerojellerin üretimi birçok araştırmanın temelini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametreler kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerjel sentezlenmiştir. Yapılan ilk deneysel çalışmada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılmıştır. Sodyum silikat çözeltisi hazırlama aşamasında farklı pH'larda (2 - 7) çalışılmıştır. Jelleşme basamağında katalizör olarak HCl ve farklı derişimlerde (0,5 - 3 M) H₂SO₄ kullanılmıştır. Bir diğer parametre olarak ise farklı fırın sıcaklıklarında (50 – 130 °C) kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. pH değeri 6 olan hem silis kumundan hem de feldspattan elde edilen sodyum silikat çözeltisi, jelleşme basamağında HCl katalizörü kullanımı sonrası elde edilen jelin 110 °C'de kurutulmasıyla elde edilen silika aerojellerin yüzey alan değerleri sırasıyla 754 m²/g, 802 m²/g ve ortalama gözenek çap değerleri ise 31 Å olarak belirlenmiştir.

Yapılan bir diğ er çalışmada silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), polietilen glikol (PEG) VE HNO₃ katalizörü kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika a rojel sentezlenmiştir. Farklı katalizör konsantrasyonlarında ve gerek üreli gerekse Üresiz ortamda sentezlenen monolitik silika a rojellere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu  alışmalar neticesinde üre kullanılmadan ve 0,6 ml HNO₃ varlığında en iyi yüzey alanı sonucunun (1200 m²/g) elde edildiğı gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : Silika a rojel, kurutma sıcaklığı, silis kumu, feldspat

Sayfa Adedi : 128

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

**SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of MONOLITHIC SILICA
AEROGEL and SILICA AEROGEL with SOL-GEL METHOD by USING
DIFFERENT STARTING MATERIALS
(M. Sc. Thesis)**

Yeliz YILMAZ

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2013**

ABSTRACT

Silica aerogels are nano-structured materials, which have unusual features such as high porosity, high surface area, high thermal isolation value, very low density and very low dielectric constant. Due to these properties, they are used in many sectors such as construction, pharmacy, chemistry, electronic. Thus, the production of silica aerogels forms the basis of many studies.

In this study, silica aerogels was synthesized with left-gel method by using different starting substances and different parameters. In the first experimental study, silica sand and feldspar were used as a starting substance. In the preparation phase of sodium silicate solution was worked with different pH (2-7). In gelation phase, as a catalytic HCl and H₂SO₄ was used with different concentration (0,5-3M). As another parameter, drying process was realized with different oven temperature (50-130 °C). Sodium silicate solution, of which pH value was 6, was obtained both silica sand and feldspar. In gelation phase, after HCl katalizör was used gel was dried in 110 °C. Silica aerogels were obtained. The surface area value of these silica aerogels was determined as 744 m²/g, 802 m²/g in order and average pore diameter was 31 Å.

In another study, monolithic silica aerogel was synthesized with left-gels method, using tetraetilortosilikat (TEOS) as silica source, polietilen glycol (PEG) and HNO₃ catalytic for monolithic silica aerogel, which was synthesized in different catalyst concentrations and in environment either with urea or not, was done caractereization study. As a result of these studies, it was observed that not using area and with 0,6 m HNO₃ the best surface area result that was obtained was (1200 m²/g).

Science code : 912.1.092

Key Words : Silica Aerogel, Drying Temperature, Silica Sand,Feldspar

Page number : 128

Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, her konuda desteğini her zaman hissettiğim danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR başta olmak üzere,

Çalışmalarımız için silis kumu ve feldspat temin etmemizi sağlayan Düzce Cam San. ve Tic. A. Ş.'de görevli Yaşar Onur ATİK'e

Çalışmalarımızı destekleyen 06/2012 – 12 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)'ne,

Deneysel çalışmalarımda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve benden yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi Ahmet Fırat KARABULUT ve araştırma görevlisi Tuğba ÇELİK'e,

Benden her konuda desteğini esirgemeyip zor zamanlarımda hep yanımda olan, aynı odayı ve aynı laboratuvar ortamını paylaştığım arkadaşım Gözde İNAL'a

Aramızda kilometrelerce mesafe de olsa hayatımın her anında ve her kararında koşulsuz şartsız yanımda olan, sessiz ve güçlü varlıklarıyla beni yüreklendiren AİLEME,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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
3. AEROJELLER.....	6
3.1. Organik Aerojeller (Karbon Aerojeller).....	7
3.2. İnorganik Aerojeller (Silika Aerojeller).....	7
3.2.1. Yoğunluk.....	8
3.2.2. Gözenek yapısı.....	9
3.2.3. Hidrofobiklik.....	9
3.2.4. Termal İletkenlik.....	10
3.2.5. Optik Özellikler	10
3.3. Silika Aerojel Sentezi.....	11
3.3.1. Silika jelinin hazırlanması.....	11
3.3.2. Jelin yaşlandırılması.....	12
3.3.3. Çözücünün uzaklaştırılması (Kurutma)	12
3.4. Silika Aerojelin Kullanım Alanları	13

Sayfa

4. SOL-JEL YÖNTEMİ	15
4.1. Sol-Jel Yönteminde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar	15
4.2. Sol-Jel Yöntemi Basamakları.....	17
4.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları	18
4.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları.....	19
4.5. Sol-Jel Yöntemi Uygulamaları.....	20
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
6. DENEYSEL YÖNTEM.....	39
6.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	39
6.2. Silika Aerojel Sentezi.....	41
6.2.1. Silis kumu ve feldspattan silika aerojel sentezi	41
6.2.2. Mezogözenekli monolitik silika aerojel sentezi.....	46
6.2.3. Silis kumu ve feldspat kullanarak mezogözenekli monolitik silika aerojel sentezi	49
6.3. Silika Aerojelin Karakterizasyon Çalışmaları.....	51
6.3.1. N ₂ adsorpsiyon analizi.....	51
6.3.2. FTIR analizi	52
6.3.3. SEM analizi	53
7. DENEYSEL BULGULAR	55
7.1. Silika Aerojel Sentezine Kurutma Sıcaklığının Etkisi	55
7.1.1. Silis kumundan elde edilen silika aerojellere kurutma sıcaklığının etkisi	55
7.1.2. Feldspattan elde edilen silika aerojele kurutma sıcaklığının etkisi	59
7.2. Silika Aerojele pH Değişiminin Etkisi.....	64
7.2.1. Silis kumundan elde edilen silika aerojele pH değişiminin etkisi.....	64

Sayfa

7.2.2. Feldspattan elde edilen silika aerojele pH değişiminin etkisi	68
7.3. H ₂ SO ₄ Kullanılarak Oluşturulan Sodyum Silikat Çözeltisinden Farklı Derişimlerde H ₂ SO ₄ Katalizörünün Kullanılmasıyla Üretilen Silika Aerojeller	72
7.3.1. Silis kumundan sentezlenen silika aerojellere H ₂ SO ₄ asit katalizör derişimlerinin etkisi	72
7.3.2. Feldspattan sentezlenen silika aerojellere H ₂ SO ₄ asit katalizör derişimlerinin etkisi	77
7.4. Sentezlenen Monolitik Silika Aerojeller	82
8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR	94
EKLER	100
EK – 1. İzoterm Grafikleri	100
EK – 2. Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları.....	117
ÖZGEÇMİŞ	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Silika aerojellerin genel özellikleri	8
Çizelge 4.1. Sol-jel sürecinde çeşitli adımlarda etkili olan parametreler.....	18
Çizelge 6.1. Silis kumu ve feldspatın kimyasal kompozisyonu.....	36
Çizelge 6.2. Silis kumu ve feldspat için kurutma sıcaklıkları.....	40
Çizelge 6.3. Silis kumu ve feldspat için pH dereceleri	41
Çizelge 6.4. Silis kumu ve feldspat için silika aerjel üretiminde kullanılan H_2SO_4 derişimleri	41
Çizelge 6.5. Mezogözenekli monolitik silika aerjel üretiminde kullanılan madde miktarları.....	45
Çizelge 7.1. Silis kumundan kurutma sıcaklıkları değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrum değeri	52
Çizelge 7.2. Silis kumundan kurutma sıcaklıkları değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı değeri ...	53
Çizelge 7.3. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrum değeri	56
Çizelge 7.4. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değeri.....	58
Çizelge 7.5. Silis kumundan pH değeri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrum değeri.....	61
Çizelge 7.6. Silis kumundan pH değeri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değeri.....	62
Çizelge 7.7. Feldspattan pH değeri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrum değeri.....	65
Çizelge 7.8. Feldspattan pH değeri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değeri.....	65
Çizelge 7.9. Silis kumundan H_2SO_4 katalizörünün derişimleri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrum değeri	69
Çizelge 7.10. Silis kumundan H_2SO_4 katalizörünün derişimleri değıştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değeri	70

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.11. Feldspattan H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri	74
Çizelge 7.12. Feldspattan H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerogellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	75
Çizelge 7.13. Üre kullanılarak sentezlenen monolitik silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri	79
Çizelge 7.14. Üre kullanımı olmadan sentezlenen monolitik silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri	80
Çizelge 7.15. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerogellerin yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. Başlangıç maddesi silis kumunun FTIR spektrumu	36
Şekil 6.2. Başlangıç maddesi feldspatın FTIR spektrumu	36
Şekil 7.1. Silis kumundan kurutma sıcaklığı değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları	51
Şekil 7.2. Silis kumundan sentezlenen kurutma sıcaklığı 50 °C olan S1 numunesinin izoterm eğrisi	53
Şekil 7.3. Silis kumundan sentezlenen silika aerojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi	54
Şekil 7.4. Silis kumundan sentezlenen silika aerojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi	54
Şekil 7.5. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları	56
Şekil 7.6. Feldspattan sentezlenen kurutma sıcaklığı 50 °C olan F1 numunesinin izoterm eğrisi	57
Şekil 7.7. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi	58
Şekil 7.8. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla gözenek çap değişimi.....	59
Şekil 7.9. Silis kumundan pH değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları	61
Şekil 7.10. Silis kumundan pH=2’de sentezlenen S7 numunesinin izoterm eğrisi	62
Şekil 7.11. Silis kumundan sentezlenen silika aerojelde pH değerlerinin artmasıyla yüzey alanının değişimi.....	63
Şekil 7.12. Silis kumundan sentezlenen silika aerojelde pH değerlerinin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi	63
Şekil 7.13. Feldspattan pH değiştirilerek elde edilen silika aerojelin FTIR spektrumları.....	65
Şekil 7.14. Feldspattan pH=2’de sentezlenen S7 numunesinin izoterm eğrisi.....	66
Şekil 7.15. Feldspattan sentezlenen silika aerojellerde pH değerlerinin artmasıyla yüzey alanının değişimi.....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 7.16. Feldspattan sentezlenen silika aerojellerde pH değerlerinin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi	67
Şekil 7.17. Silis kumundan asit katalizörü olarak H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları	69
Şekil 7.18. 0,5 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen S12 numunesinin izoterm eğrisi	70
Şekil 7.19. Silis kumundan sentezlenen silika aerojellerde kullanılan asit derişiminin artmasıyla yüzey alanı değişimi	71
Şekil 7.20. Silis kumundan sentezlenen silika aerojellerde kullanılan asit derişiminin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi.....	72
Şekil 7.21. Feldspattan H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları.....	74
Şekil 7.22. 0,5 M H_2SO_4 katalizörlüğünde feldspattan sentezlenen F12 numunesinin izoterm eğrisi.....	75
Şekil 7.23. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde kullanılan H_2SO_4 derişiminin artmasıyla yüzey alanının değişimi	76
Şekil 7.24. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde kullanılan H_2SO_4 derişiminin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi.....	76
Şekil 7.25. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerin FTIR spektrumları	78
Şekil 7.26. Üre kullanımı olmadan sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri	79
Şekil 7.27. Üreli ortamda 0,2 ml HNO_3 kullanılarak sentezlenen MSÜ1 numunesinin izoterm eğrisi.....	80
Şekil 7.28. Üresiz ortamda 0,2 ml HNO_3 kullanılarak sentezlenen MS1 numunesinin izoterm eğrisi.....	81
Şekil 7.29. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla yüzey alanı değişimi	83
Şekil 7.30. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi	83

Şekil	Sayfa
Şekil 7.31. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika arojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla yüzey alanı değişimi.....	84
Şekil 7.32. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika arojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi	85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Silis kumundan ve feldspattan üretilen silika aerogellerin üretimindeki aşamaları	38
Resim 6.2. Silika aerogelin yaşlandırma aşaması	39
Resim 6.3. Manyetik karıştırıcı üzerindeki numuneler	42
Resim 6.4. Jelleşme için hazırlanan numuneler	43
Resim 6.5. Jelleşmesi tamamlanmış numuneler	44
Resim 6.6. Kurutmanın gözenek boyutu üzerindeki farkı	44
Resim 6.7. Jelleşme gözlenemeyen numuneler.....	46
Resim 6.8. N ₂ adsorpsiyon analiz cihazı	48
Resim 6.9. JASCO marka FTIR cihazı	49
Resim 6.10. SEM cihazı	50
Resim 7.1. Silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin SEM görüntüsü.....	55
Resim 7.2. Feldspattan sentezlenen F5 numunesinin SEM görüntüsü.....	60
Resim 7.3. Silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin SEM görüntüsü	64
Resim 7.4. Feldspattan sentezlenen F10 numunesinin SEM görüntüsü.....	68
Resim 7.5. Silis kumundan sentezlenen S13 numunesinin SEM görüntüsü	72
Resim 7.6. Literatürden alınan SEM görüntüsü	73
Resim 7.7. Feldspattan sentezlenen F13 numunesinin SEM görüntüsü.....	77
Resim 7.8. Literatürden alınan SEM görüntüsü	77
Resim 7.9. Üreli ortamda sentezlenen MSÜ4 numunesinin SEM görüntüsü	85
Resim 7.10. Üresiz ortamda sentezlenen MS3 numunesinin SEM görüntüsü	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
C	BET sabiti
D	Gözenek çapı
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
DMODCS	Dimetiloktadesilklorosilan
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	Fourier kızılötesi spektroskopisi
HMDS	Hekzametildisilan
IPA	İzopropil alkol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MTMS	Metil trimetoksisilan
OSA	Oil Shale Ash
PEDS	Polietoksidisiloksan

Kısaltmalar**PEG****SEM****TEM****TEOS****TGA****TMCS****TMOS****XRD****Açıklamalar**

Polietilenglikol

Taramalı elektron mikroskobu

Transmisyon elektron mikroskobu

Tetraetilortosilikat

Termogravimetrik analiz

Trimetilklorosilan

Tetrametilortosilikat

X – ray diffraction

1. GİRİŞ

Aerogeller gözenekli ve düşük yoğunluklu katı maddelerdir. İçerisindeki sıvı bileşeni hava ile değiştirilmiş olan malzemenin gözeneklerindeki havanın fazla olması (% 88 - % 99,8 gözeneklilik) aerogellere hava gibi hafif olması özelliği sağlar.

Aerogellerin karbon aerogel, organik aerogel ve inorganik aerogel gibi türleri bulunmakla birlikte, inorganik aerogel sınıfına giren silika aerogeller üstün özellikleri sebebiyle en yaygın kullanılan aerogel türüdür. Silika aerogeller yüksek gözeneklilik, yüksek yüzey alanı, düşük kırılma katsayısı, düşük dielektrik sabiti gibi üstün özelliklere sahip nano yapıları malzemelerdir. Doğada kolay bulunabilen malzemelerden sentezlenebilmeleri üretimini daha ekonomik hale getirmekte, bu sayede de endüstride yaygın kullanım alanı bulabilmektedir. Endüstride başta yalıtım malzemesi olmak üzere; kimyada ekstrakte maddesi, katalizör taşıyıcı ve adsorbent, elektronikte izolator, sensör ve çerenkov dedektörü, eczacılıkta ve tarımda taşıyıcı malzeme ayrıca dolgu malzemesi olarak pek çok farklı alanda kullanıma sahiptirler. Bu üstün özellikleri ve kullanım alanı çeşitliliği sayesinde özellikle son yıllarda araştırmacıların daha fazla ilgisini çekmeye başlamış, sentez ve karakterizasyonu ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır.

Silika aerogeller sol-jel yöntemi ile üç aşamada sentezlenmektedir. İlk olarak sol hazırlanmakta ardından katalizör eklenerek jelleşme oluşmaktadır. İkinci aşama aerogelin sağlamlığını artırmak amacıyla gerçekleştirilen yaşlandırma işlemidir. Üçüncü ve son aşama ise oluşan jelin yığılmasını engellemek amacıyla yapılan kurutma basamağıdır. Silika aerogel sentezlemek amacıyla başlangıç maddesi olarak farklı silika kaynaklı maddelerin kullanılması, sentez sırasında farklı katalizörler, pH dereceleri ve kurutma sıcaklıkları kullanımı, üretilen silika aerogellerin farklı özellikler göstermelerine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılarak sodyum silikat çözeltisi hazırlanmıştır. Sol-jel tekniği ile hazırlanan sodyum silikat çözeltisinden silika aerogel sentezlenmiştir. Sentezde farklı parametrelerin etkileri

incelenmiştir. Sentez sırasında değiştirilen parametreler şunlardır: Sodyum silikat hazırlama aşamasından sonra jelleşme basamağında farklı derişimlerdeki asit katalizörleri (HCl ve H₂SO₄) kullanımı, farklı pH değerleri ve kurutma basamağında farklı kurutma sıcaklıklarıdır. Yapılan diğer çalışmada ise tetraetilortosilikat (TEOS) ile porojen madde olan polietilenglikol (PEG) ve mezogözenekli yapı yönetimini sağlayan üre kullanılarak ve kullanılmadan mezogözenekli monolitik silika arojel sentezlenmiştir. Üreli ve üresiz monolitik silika arojel sentezinde HNO₃ katalizörlerinin farklı miktarlarının kullanımının yüzey alanı ve gözenek çapına etkisi incelenmiştir. Farklı parametreler uygulanarak sentezlenen silika arojellere ve monolitik silika arojellere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılarak, uygulanan parametrelerin sentezlenen arojellerin yüzey alanına ve gözenek çapına etkisi belirlenmiştir.

2. GÖZENEKLİ MALZEMELER

İçinde farklı büyüklüklerde, düzenli ya da düzensiz, 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 katalizör olarak, ayırma, yer değiştirme işlemlerinde tercih edilirler. Bu gözenekler maddenin dış yüzeyi ile bağlantılıdır.

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

Gözenekler düz, eğimli, karmaşık, silindirik yapıda olabildiği gibi, malzemenin üretildiği başlangıç maddesine ya da üretim yöntemine bağlı olarak da değişiklik gösterir. Gözeneklerin çapları, malzemeyi karakterize eden en önemli özelliktir ve farklı boyutlarda olabilir. Gözenek çapları için International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre ortalama gözenek çapı 2 nm'den küçük ise mikro, 2 nm'den büyük 50 nm'den küçük ise mezo ve 50 nm'den büyük ise makro gözenek olarak adlandırılmaktadır [2].

Gözenekli malzemeler çok amaçlı kullanılabildiği için çeşitli proseslerde tercih edilmekle birlikte özellikle organik/inorganik kimya, fizikokimya, biyokimya, yüzey kimyası, mineroloji, jeoloji, kataliz gibi çeşitli kimya mühendisliği alanlarında kullanıma sahiptir.

Gözenekli malzemeler; x ışınlarının tutulmasında, doğalgazlardan sülfür ve karbondioksit ayrılmasında, sülfür dioksit gibi elementleri ayırarak hava kirliliğinin giderilmesinde, hidrojen izotoplarının ayrılmasında, gazların ve sıvıların adsorpsiyon prosesinde, hava ve su arıtımında, radyoaktif iyonların temizlenmesinde, katalizör ve destek maddesi olarak kullanıma sahiptirler [3].

Doğada bulunuş şekillerine göre gözenekli malzemeler; doğal ve yapay gözenekli malzemeler olmak üzere ikiye ayrılır.

Doğada başta profilit, magnezit, trono ve tuz olmak üzere yaklaşık 30 tane doğal gözenekli malzeme bulunmaktadır. Doğal gözenekli malzemelerin safsızlık yüzdelерinin yüksek olması ve gözenek boyutlarının genellikle istenilen ölçülerde olmaması gibi dezavantajlarının yanı sıra doğada kolayca bulunabilmesi ve kullanımının çok ekonomik olması en önemli tercih sebeplerinden biridir. Gözenek çapı oldukça küçük olduğundan teknolojik uygulamalarla istenilen boyutta gözeneklere sahip yeni malzemeler sentezlenebilmektedir. Başlangıç maddelerimiz olan silis kumu ve feldspatın özellikleri aşağıda verilmektedir:

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. Renkleri beyaz, krem, yeşil, kahverengi, gri, pembe, kırmızı ve mavimsi ya da renksiz veya sütümsü de olabilmektedir. Parlak bir vitra görünümleri olmakla birlikte yapıları düzgün değildir. Mohs sertlik değerine göre 6-6,5 sertlik derecesine sahiptirler ve yoğunlukları $2,5-2,76 \text{ g/cm}^3$, yüzey alanları $50-150 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir. Magmatik kayaların en yaygın minerali ve yerkabuğunda çok bulunan bir mineral olmasına rağmen başlıca ticari kaynakları pegmatitler ve kaba taneli granitik kayalardır. Dünya feldspat üretiminin % 60'ı seramik, % 35'i cam, % 5'i kaynak elektrodu, kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [4].

Silis Kumu: Silis kumu, granit türü kayaların ayrışması sonucu oluşan 2 nm'den küçük silis tanecikleridir. Sentetik olarak silisin öğütülmesi ile de elde edilebilirler. Perlit, pomza ve diatomik gibi minerallerle birlikte yalıtımlı hafif yapı malzemeleri adı altında gruplandırılmaktadır. Dünyada bol ve ucuz olmakla birlikte yatakları düzensiz dağılmıştır. Ortalama yüzey alanı çıkarılan bölgeye göre değişmekle birlikte yaklaşık $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında bulunmaktadır. Yerkabuğunda oldukça bol miktarda olup başlıca kullanım alanlarını cam sanayi, döküm sanayi ve refrakter sanayi oluşturmaktadır. Bunların dışında kimya, filtrasyon ve inşaat sektörlerinde de

kullanıma sahiptir [5].

Yapay gözenekli malzemeler, kullanım maliyeti yüksek olmasına rağmen istenilen karakteristik özelliklerde sentezlenebildiklerinden tercih edilebilmektedirler. Yapay gözenekli malzemeler Al ve Si yapıdadırlar. Başlıca kullanıma sahip yapay gözenekli malzemeler arasında zeolitler, aktif karbonlar, karbon aerojeller ve silika aerojeller de yer almaktadır. Bunlardan zeolitlerin gözenek boyutları eş çapa sahiptir. Aktif karbonlar ise büyük moleküllü karbon yapıların havasız ortamda yanması sonucu oluşmaktadır. Karbon içindeki uçucu organik bileşikler yüksek sıcaklıklarda ayrılır ve malzemede boşluklar bırakır. İstenilen gözenekler bu şekilde elde edilir. Karbon aerojeller ve silika aerojeller ise bölüm 3.1. ve 3.2.'de ayrıntılı anlatılmaktadır.

3. AEROJELLER

Aerojel, gözenekler içerisinde bulunan sıvının hava ile değiştirilmiş olduğu katı maddelerdir. Aerojellerin milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi, sünger andırır. Genel olarak bakıldığında, aerojellerin gözenekleri çoğunlukla mezo yapıda olmakla birlikte aerojeller % 90 ile % 98 aralığında gözenekliliğe sahiptir. Aerojeller değişik maddelerden elde edilebilirler. Bunlar;

- Silika
- Metal oksit geçişlerinin çoğu (örneğin demir oksit)
- Lantanit ve aktinit metal oksitler
- Birkaç ana grup metal oksitler (örneğin kalay oksit)
- Organik polimerler
- Biyolojik polimerler
- Yarı iletken nano yapılar
- Karbon
- Metaller (bakır ve altın gibi)

Steven S. Kistler tarafından 1931 yılında günümüzde hazırlananlara oldukça benzerlik gösteren ilk aerojeller elde edilmiştir. Bunlar şeffaf, düşük yoğunluklu ve akademik ilgi uyandıran oldukça gözenekli malzemelerdir [6]. Sonraki yıllarda Kistler elde etmiş olduğu aerojellerin karakterizasyonunu yaparak, çok farklı yapıya sahip bir seri aerojel daha üretmiştir. Bu elde edilen aerojellerden alümina aerojeller silika aerojellerden mekanik olarak çok güçsüzdürler. Bunun yanında Kistler tungstik, ferrik veya stanik oksit, nikel tartarat ve selüloz, nitro selüloz ve jelatin gibi bir çok maddeden aerojel sentezlemeyi de başarmıştır [7].

Aerojellerin kullanımı, birçok bilimsel ve teknolojik problemin çözümüne yardımcı olduğu için, aerojellere olan ilgi yıllar geçtikçe artmıştır. SiO₂ temelli aerojeller dışında, günümüzde farklı malzemeler kullanılarak da aerojeller üretilmektedir.

Aerojelin inorganik ve organik aerogel olmak üzere bilinen iki farklı çeşidi mevcuttur. Organik aerojeller sulu çözelti içindeki resorsinol ile formaldehitin sol-jel polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmektedir. İnorganik aerojeller ise metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojellden üretilmektedir [8].

3.1. Organik Aerojeller (Karbon Aerojeller)

Organik aerojeller ilk olarak 1989 yılında Pekala tarafından elde edilmiştir. Organik aerojeller sol- jel polimerizasyonu, solvent değişimi ve süperkritik kurutma olmak üzere üç basamakta elde edilirler. Sentez, resorsinol-formaldehit karışımının polimerizasyonu ve su içindeki seyreltilmesini içermektedir. Katalizör olarak da sodyum karbonat kullanılmaktadır [9].

Karbon aerojeller üç boyutlu ağ yapısına sahip nanometre boyutunda ve adsorbent niteliğinde olan kovalent bağlı malzemelerdir. Gözenek yapısı, kontrol edilebilir özelliğe sahip olduğundan katı şekillerde, toz ve yaprak formlarında üretilebilirler [10].

Karbon aerojeller, 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 [11]. Aynı zamanda karbon aerojeller inert, zehirsiz ve çevre dostudurlar. Bu özelliklerinin yanı sıra farklı deneysel uygulamalarda gözenek yapısını optimize edilebilmesi mümkün olduğundan, son zamanlarda bilim adamlarının dikkatini üzerine toplamayı başarmıştır [12].

3.2. İnorganik Aerojeller (Silika Aerojeller)

İnorganik aerojeller, metal alkoksitlerin polikondenzasyonundan sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojellden üretilmektedir. Bunların içerisinde en çok bilinip tercih edileni de silika aerojellerdir [8].

Silika aerogeller; yüksek gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alanı, düşük yoğunluk ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahip çok iyi ısı yalıtımı yapabilen nano yapıları malzemelerdir.

Silika aerogeller ilk olarak 1930'lu yıllarda üretilmesine rağmen ilk yıllarda gelişim gösterememiştir. Ancak özellikle son 20 yılda farklı parametreler ve farklı başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Olağanüstü özellikleri ve çeşitli teknolojik alanlardaki mevcut ve potansiyel uygulamaları nedeniyle her geçen gün daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır [13]. Çizelge 3.1.'de verilen silika aerogellerin özellikleri detaylı olarak açıklanacaktır.

Çizelge 3.1. Silika Aerogellerin Genel Özellikleri [13, 14]

Özellik	Değeri
Yoğunluk	$\approx 0,003 \text{ g/cm}^3$
Yüzey Alanı	500-1000 m^2/g
Gözeneklilik	% 80-99,8
Gözenek Çapı	20-150 nm
Primer parçacık çapı	2-5 nm
Isıl İletkenlik	0,017-0,021 W/m.K
Isıl genleşme katsayısı	$2.0-4.0 \cdot 10^{-6}$
Ses hızı	100 m/s
Dielektrik sabiti	$\approx 1,1$
Kırılma indeksi	1-1,05

3.2.1. Yoğunluk

Silika aerogellerin yoğunluğu, aerogellerin hacmi ve aerogellerdeki hacim büzülmesi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Silika aerogellerin karakterizasyonu için yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğu adı verilen iki yoğunluk terimi kullanılmaktadır.

Yığın yoğunluğu aerogelin kütlesinin hacmine oranı olarak tanımlanmaktadır. Aerojellerin katı kısımlarının dokusunu ultra ince partiküller oluşturur. Bu parçacıkların iskelet yoğunluğu katı yığına çok yakındır. Bu değerler helyum piknometresiyle ölçülmektedir [13]. Çizelge 3.1.'de görüldüğü gibi silika aerojellerin yoğunluğu çok düşüktür ($0,003 \text{ g/cm}^3$).

3.2.2. Gözenek yapısı

IUPAC'ın gözenekli malzemeler için yaptığı sınıflandırmaya göre; ortalama gözenek çapı 2 nm'den küçükse mikro, 2 ile 50 nm arasında ise mezo, 50 nm'den büyükse makro gözenek olarak adlandırılır. Silika aerojeller üç gözenek boyutuna da sahip olmakla birlikte daha çok mezo gözenek yapıdadırlar. Gözeneklilik % 80 - % 99,8 olmakla beraber bazı araştırmalarda % 99,8'in üzerine çıkabilmektedir.

Gözenekliliği belirleyen veriler kullanılarak gözenek boyutu tespit edilebilir. Aerojeller alışılmadık yüksek gözeneklilik ve düşük gözenek boyutu kombinasyonuna sahip olduğu için geleneksel olarak kullanılan civa porozimetresini kullanmak zordur. Tüm bu yöntemler aerogel ağındaki kılcal basınç uygulamasına dayandığı için, hacimsel sıkışmalara ve dolayısıyla gözenek boyutu ve hacmi için yanlış değerler okunmasına neden olabilir [13].

Silika aerojellerin gözenekliliğini belirlemek için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ve Brunauer, Emmett, Teller (BET) teorisi en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemde adsorplanan gaz miktarı ölçülmektedir.

3.2.3. Hidrofobiklik

Silika aerojeller sentezlenme koşullarına bağlı olarak hidrofobik veya hidrofilik özellik göstermektedir. Aerogel yapısındaki silanol (Si-OH) polar grubu suyu adsorplanmaya teşvik ettiğinden hidrofiliklik kaynağıdır. Genel olarak aerojellere CO_2 ile düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik, yüksek sıcaklıklarda süper

kritik kurutma yapıldığında hidrofobik özellik kazandırılmaktadır. Bu farklılık kurutma prosesi esnasında farklı yüzey gruplarının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Genellikle ortam basıncında yapılan kurutma sırasında veya jelleşme esnasında ajan eklemek, kurutma işleminden sonra malzemeye yüzey modifikasyonu işlemi uygulamak gibi çeşitli işlemlerle aerogelin hidrofobikliğini artırmak amaçlanır [13].

3.2.4. Termal iletkenlik

Silika aerojeller havadan daha düşük termal iletkenlik katsayısına sahiptirler. Yüksek gözenekliliği, nanometre ölçüsündeki gözenek boyutu sayesinde ve kapalı gözenekli olduğunda, yaygın olarak yalıtım maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Silika aerojeller çok düşük katı silika miktarına sahiptir ve bu düşük termal iletim katsayısına ve dolayısıyla daha az bir termal enerji iletimine neden olur. Kistler, çevre basıncında aerogelin ısı iletkenliğini yaklaşık olarak 0,02 W/m.K olarak bulmuştur [13].

3.2.5. Optik özellikler

Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak elde edilebilen silika aerojeller, gözenekli maddeler için pek de alışık olunmayan şeffaf bir özelliğe sahiptir. Birçok uygulamada silika aerojellerin şeffaflığı önemli olmaktadır. Silika aerogelin şeffaf olma özelliği, yüksek enerji fiziğiyle uğraşan bilim adamları tarafından Cherenkov radyasyon dedektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında aerojellerin optik şeffaflık ve çok yüksek ısı yalıtımı özelliğinden dolayı çift katmanlı cam yapımında da kullanılması amaçlanmaktadır. Aerojellerin mikro yapısı ışığın dalga boyuyla kıyaslandığında daha küçük dalga boyuna sahip olduğu görülmektedir [13].

3.3. Silika Aerojel Sentezi

Silika aerogeller sol-jel tekniği kullanılarak jel hazırlama, jelin yaşlandırılması ve kurutulması olmak üzere üç aşamada sentezlenmektedir [13].

3.3.1. Silika jelinin hazırlanması

Sol jel hazırlamadaki ön ürün uygun bir çözücünde çözünen ya bir metal tuz/alkoksit ya da oluşmuş solun kararlı bir kolloidal süspansiyonu olabilir. Sol-jel metodunda, ticari olarak yüksek saflıkta elde edilebilmeleri ve çözelti kimyasının iyi bilinmesi sebebiyle metal alkoksitler geniş kullanım alanı bulmuştur [15]. Alkoksitler körlüğe neden olabilen zehirli ve pahalı maddeler olduğundan alkoksitlerin bu dezavantajlarını bertaraf etmek amacıyla son yıllarda sağlığa zararlı etkisi bulunmayan ve daha ucuz silika kaynağı olan sodyum silikat tercih edilmektedir.

Silika kaynağı olan çözelti kullanılarak sol hazırlanmakta ve buna katalizör eklendiğinde jelleşme meydana gelmektedir. Oluşan jeller dağıtıcı ara maddesine göre hidrojel, aquajel, alcojel ve aerogel olarak adlandırılmaktadır. Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz esnasında asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının zayıf dallanmalara ve mikro gözeneklere neden olduğu ve lineer veya rastgele zincirlenmiş yapılar oluştuğu görülmektedir. Asit katalizörlerine HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF, oksalik asit, formik asit, asetik asit örnek olarak verilebilir. Baz katalizörü kullanıldığında sol içerisinde uniform bağlantılar (network) kurulması daha kolay gerçekleşmektedir. Baz katalizörlerine örnek olarak NaOH, NH₃, NH₄OH verilebilir. İki aşamalı asit-baz katalizörü kullanıldığında ise oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun gözenek dağılımının gözlemlendiği belirlenmiştir.

Silika aerogeller tetraetilortosilikat (TEOS), tetrametilortosilikat (TMOS), Polietoksidisiloksan (PEDS) gibi farklı başlangıç maddeleri kullanılarak

sentezlenebilmektedir. TEOS gibi su ile kolay karışmayan maddeler kullanıldığında karışımı homojenize etmek için alkol, aseton, dioksan gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır [13]. Yapılan çalışmalar neticesinde farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametrelerle çalışarak farklı özelliklerde silika aerogeller elde edildiği gözlenmiştir.

3.3.2. Jelin yaşlandırılması

Yaşlandırma işlemi, silika ağına yeni monomerlerin eklenmesi ve siloksanın çapraz bağ derecesinin artmasıdır. Yaşlanma sırasında oluşan aerogelin katılık ve mukavemet değeri artmakta ve jel bağları kuvvetlenmektedir. Yaşlandırma süresi kuruma sırasında büzölmeler olmasın diye minimumda tutulmaya çalışılır.

Yaşlandırma sırasında sol'un yapı ve özelliklerini etkileyen iki farklı mekanizma mevcuttur. Bu iki mekanizma aynı anda fakat farklı hızlarda oluşabilir. Bunlar:

- Çözölen silika partiköllerinin birleşerek çökölmesiyle oluşöan büyüme
- Küçük partiköllerin daha büyük çökölte üzerine eklenmesiyle oluşöan büyüme

Yaşlandırma prosesi süresince çözücünün buharlaşması networkler arasında küçük çököntöler oluşmasına ve aerogelde büzölmelere neden olmaktadır. Bu etkiyi gidermek için iyonik sıvılar gibi düşük buhar basıncına sahip çözücöler kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada yaşlandırma işlemi yapılırken etanol kullanılmıştır. H₂O/EtOH içerisinde gerçekleştirilen yaşlandırma işlemi sadece mekanik özellikleri iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda belirgin bir çökme oluşmaksızın mikro gözenekli yapı oluşumunu da azaltır [13].

3.3.3. Çözücünün uzaklaştırılması (Kurutma)

Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzölmeyi en aza indirmektedir. Bu amaçla çözücüyü

jelden uzaklaştırmak gerekir. Kurutma, atmosfer basıncında yapılan kurutma ve süper kritik kurutma olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir [13, 16].

Süper kritik kurutma: Süperkritik şartlardaki madde (karbondioksit, metanol, etanol vb.) ile çözücünün yer değiştirmesi işlemidir [17]. Çoğu organik çözücüler 300-600 °C arasındaki yüksek kritik sıcaklıklarda, 50-100 atm arasındaki kritik basınçlarda tehlikeli, yanıcı ve patlayıcı özellik gösterir. Bu sebeplerle yüksek sıcaklıkta süperkritik kurutma özel güvenlik önlemleri gerektirir [6]. Bu yöntemde kurutma sıcaklığı ve basıncı çözücünün kritik sıcaklık ve basıncından yüksek olmalıdır [17].

Silika aerojellerde süperkritik kurutma yapılmasında karbondioksit ve metanol sık sık çözücü olarak kullanılır. Metanol, metoksi grupları oluşturmak için jelin katı çerçevesinin yüzey hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir. Bu metoksi gruplar, aerojelleri kısmen hidrofobik hale ve yüksek sıcaklıkta süperkritik olarak kuru silika aerojelleri daha yüksek kalitelere taşımaya yardımcı olur [6].

Çevresel basınçta kurutma: Aerojellerin süper kritik şartlarda üretiminin yüksek maliyetli olması ile yanıcı ve patlayıcı olması gibi dezavantajları mevcuttur. Hem maliyeti azaltıp, kullanımını daha güvenli hale getirmek hem de hacim büzülmesini minimuma indirmek amacıyla çevresel basınçta kurutma işlemi son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [13].

3.4. Silika Aerojelin Kullanım Alanları

Silika aerojeller sıra dışı özellikleri sayesinde pek çok farklı alanda kullanıma sahip nano yapıli malzemelerdir. Bunların başlıcaları;

- ✓ Termal ve ses yalıtım malzemesi
- ✓ Vernik ve boyalar için dolgu malzemesi
- ✓ Kimya sektöründe adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı
- ✓ Katalizör desteği

- ✓ Zehirli organik bileşiklerin adsorbenti
- ✓ İnce filmler üzerinde nem sensörü
- ✓ Eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme
- ✓ Akustik bariyer
- ✓ Süperkapasitör
- ✓ Elektronikte izolator, sensör malzemeleri, pigment taşıyıcılar, çerenkov dedektörü, gerilim ayarlayıcılar
- ✓ Yüksek basınçta yapılan şok dalgaları çalışmaları şeklindedir [13, 18-20].

4. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel işlemi metal alkoksit çözeltileri veya metal tuzları; nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

Sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır [21]. Boyu 1 nm ile 1 mikron arası değişen katı parçaların bir sıvı süspansiyonu olan sol, inorganik tuz ya da metal alkoksit gibi hidroliz ve bir ön ürünün kısmi kondenzasyonu ile elde edilebilir [22]. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük, 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Jel, kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır [21]. Sol partiküllerinin üç boyutlu şebekeye daha fazla kondenzasyonu, çözücüyü kaplayan katı sayesinde iki fazlı materyal olan bir jel üretmektedir. Bu durumda malzemeler; çözücü olarak su kullanıldığında aquajel, alkol kullanıldığında ise alkojel diye adlandırılır. Su sıvı içerikli olan jelden, çevresel şartlarda gerçekleştirilen kurutma ile ya da süper kritik kurutma sayesinde çıkarılabilir. Ortaya çıkan katı ürünler, sırasıyla xerojel ve arojel olarak bilinir [22].

4.1. Sol-jel Yönteminde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar

Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Sol-jel yönteminin en önemli kısımları şüphesiz ki alkoksit hidrolizi, yaşlandırma ve

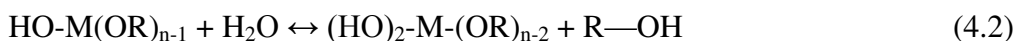
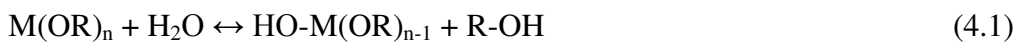
kurutmadır. Hidroliz kısmını temel olarak almak gerekirse; genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir. OR'deki alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanmaktadır.

- 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.

Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik, bazik ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Su oranı yüksek olduğundan 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 oluşturulur [23].

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

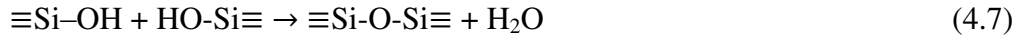
Hidroliz reaksiyonu şu basamaklardan oluşur;



Kondensasyon reaksiyonu ise 3 basamakta gerçekleşir:



Diğer önemli aşama ise yaşlandırmadır. Burada meydana gelen reaksiyonlar da şu şekildedir:



4.2. Sol-Jel Yöntemi Basamakları

Sol-jel yöntemiyle bir ön ürünü belirli bir ürün şekline sokmanın dört önemli adımı vardır. Bunlar:

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

Çizelge 4.1.'de sol-jel yöntemi uygulanırken meydana gelen adımlar ve bu adımlarda etkili olan parametreler gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Sol-jel sürecinde çeşitli adımlarda etkili olan parametreler [15]

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 gözeneginin 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

4.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan özellikleri şunlardır:

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede kalması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Düşük sıcaklık uygulaması sayesinde organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin

modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerler elde edilebilmektedir.

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılarak homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Çevre kirliliğine sebep olmadan üretim gerçekleştirilir.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Atmosferik basınçta da sentezlenebildiği için üretimi kolaydır ve maliyet de o oranda düşürülmüş olur.
- Organik çözücüler kullanılabilmektedir.
- İyi tanımlanmış gözenek hacim dağılımı ve yüksek mekanik kararlılığına sahip malzemeler üretilmektedir.
- Yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip katalizör üretme imkanı sağlar.
- Desteklenmiş metallerin termal kararlılığının geliştirilmesi mümkündür.
- Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır.
- Farklı fiziksel formlarda numuneleri üretmeye olanak sağlamaktadır [17, 24].

4.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Bu kadar çok avantajın yanında, şüphesiz bu prosesin dezavantajları da mevcuttur.

Ancak, bunların birçoğu bertaraf edilebilmektedir. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenegin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,
- Yüksek verimle aerogel üretilmek istendiği takdirde; yüksek sıcaklıkta kurutma yapılacağı için maliyetin fazla olması ve yüksek sıcaklıklarda ani patlamalar veya alev almaların görülebilmesi,
- İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğudur [17, 24].

4.5. Sol-Jel Yöntemi Uygulamaları

Sol-jel prosesinin kuşkusuz sayılamayacak kadar çok uygulama alanı mevcuttur. Hava kirliliği kontrolünden, ayırma teknolojisinde ve mikro elektronikte kullanılan monolitik saydam alüminanın üretimine, cam ve seramik yüzeylerin kaplanmasına kadar pek çok alanda 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

ZrSiO₄, ThSiO₄, NaBSi₃O₈ sentezi

Elektronik Seramikler

BaTiO₃, SrZrO₃ sentezi

Monolitler

Düşük sıcaklık ve yüksek saflıkta silikaların sentezi

Oyuk küreler

Nükleer yakıtlar için özel uygulamalarda sol-jel yöntemi kullanılmaktadır [25].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan literatür araştırmasında silika aerojel eldesinde farklı başlangıç maddeleri (pirinç kabuğu külü, sodyum silikat, TEOS, TMOS vb.) farklı kurutma şartları ve sıcaklıkları, farklı asit ve baz katalizörleri kullanılmış ve her bir çalışmadan elde edilen aerojellerin yüzey alanları ve gözenek dağılımları farklılık göstermiştir. Bazı çalışmalarda ise hidrofobik yapıda malzeme eldesi için modifikasyon yapılmıştır. Bu bölümde anlatım sırası daha çok başlangıç maddelerine göre düzenlenmiş ve her bir çalışmanın çalışma şartları ile bulguları özetlenmiştir.

Gurav ve arkadaşları TEOS kullanarak çevresel kurutmaya hidrofobik ve düşük yoğunluklu silika aerojel sentezlemişlerdir. İlk olarak TEOS, metanol ile seyreltilerek 1,4 ml oksalik asit eklenip 1 saat karıştırılmış ve su ile kısmi hidroliz gerçekleştirilmiştir. 12 saat sonra 0,4 ml NH_4OH eklenmiş ve kondenzasyon için 5 dakika karıştırılarak alkojel oluşturulmuştur. Alkojel, 1 saat 50°C 'de yaşılandırılmış ve 50°C 'de 24 saat hekzan ile çözücü değişimi gerçekleştirilmiştir. Alkojelin yüzey modifikasyonu 24 saat 50°C 'de hekzametildisilan (HMDS) ile gerçekleştirilmiştir. Çevresel basınçta yapılan çalışmalar sonucunda karıştırma zamanının etkisi, asit katalizörünün konsantrasyonu, baz katalizörünün konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Karıştırma zamanının jelleşmeye ve yığın yoğunluğa etkisine bakılmıştır. Karıştırma zamanı 15-90 dakika arasında değiştirilmiştir. 15 dakika yapılan karıştırmada daha az gözenekli ve daha küçük partikül boyutlu silika aerojel 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 aerojel üretilmiştir. Bu sebeple karıştırma zamanı 60 dakikada sabitlenmiştir. Asit katalizörünün (oksalik asit) konsantrasyonu arttıkça jelleşme süresi 3 günden 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 M'da sabitlenmiştir. Baz katalizörünün (NH_4OH) molaritesi arttıkça kondensasyon reaksiyonlarının süresi kısalmış fakat

daha küçük partikül boyut, daha fazla büzülmeler ve daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Baz katalizörünün optimum derişim değeri olarak da 1 M seçilmiştir [26].

Gurav ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada aerogeller tek adımlı ve iki adımlı sol jel prosesi kullanılarak çevresel basınçta kurutma ile üretilmiştir. Önce TEOS ve metanol (MeOH) oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Tek adımlı aerogel oluşumunda karışıma NH_4F eklenmiştir. NH_4F konsantrasyonu 0,0005'ten 2 M'a getirilmiş, TEOS:MeOH:HMDS molar oranları sırasıyla 1:16,5:0,41 şeklinde belirlenmiştir. NH_4F eklendiğinde tek adımlı sol jel prosesinde eş zamanlı olarak hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları meydana gelmiştir. İki adımlı aerogel oluşumunda oksalik asit eklendikten 12 saat sonra sol oluşumu için NH_4F ya da $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{OH}$ karışımı eklenmiş ve sol 1 saat karıştırılmıştır. Bu adımlardan sonra ağ oluşumu gözlenmiştir. Bu işlemlerin ardından malzemeye 1 saat 50°C 'de yaşlandırma işlemi yapılmış ve 50°C 'de 24 saat hekzan içinde jel yıkanmıştır. Yüzey modifikasyonu için HMDS kullanılmıştır. Oluşan hidrofilik ve hidrofobik jeller 50°C 'de 24 saat hekzan ile yıkanmıştır. 50, 150 ve 200°C 'de 1 saat çevresel kurutma yapıldıktan sonra hidrofobik silika aerogeller üretilmiştir. Ardından aerogellerin Fourier Transform Infrared Spektrumları (FTIR) ve Transmission electron microscopy (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. TEOS/MeOH:Oksalik asit: NH_4F : NH_4OH :HMDS molar oranları sırasıyla 1:16,5:0,81:0,62:0,63:0,41 olan $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{OH}$ karışımının oxalic asitle birleştirilmesiyle üretilen silika aerogellerde düşük yoğunluk ($0,065 \text{ g/cm}^3$), şeffaflık (% 95) ve hidrofobiklik (153°C) gibi en iyi sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir [27].

Tamon ve arkadaşları TEOS'un sol-jel polimerizasyonu ile silika aerogel sentezlemiştir. Sentezde, HCl hidroliz katalizörü, NH_3 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 zamanının, HCl/TEOS oranları ve hidroliz süresi artıka azaldığı görülmüştür. Hidroliz hızı güçlü asidik şartlarda daha iyi gerçekleşmiştir. Hidrolizden sonra NH_3 eklendiğinde, jelleşme daha hızlı meydana gelmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi gibi kurutma şartlarının

değişiminin gözenek özelliklerini etkilemediği görülmüştür. HCl miktarı ve hidroliz süresi gibi sol- jel polimerizasyon şartlarının değişmesi, gözenek özelliklerini etkilemiştir. Hidroliz süresi arttıkça yüzey alanının, yoğunluğun ve gözenek hacminin arttığı belirlenmiştir [28].

Hilonga ve arkadaşları, çevresel kurutmayla düşük yoğunluklu TEOS'tan farklı çözücüler kullanarak silika aerogel sentezlemişlerdir. Silika jeller iki aşamada hazırlanmıştır. İlk aşamada TEOS çeşitli çözücülerle (metanol, etanol, bütanol veya isopropanol) seyreltilmiştir. Ardından karışıma oksalik asit eklenerek 30 dakika sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. İkinci aşamada, 24 saat sonra baz katalizörü (NH_4OH) asitleştirilerek silika sole damla damla eklenmiştir. TEOS:alkol: H_2O (asidik): H_2O (bazik) molar oranları sırasıyla 1:6,9:3,5:2,2 şeklindedir. Oksalik asit ve NH_4OH konsantrasyonları sırasıyla 0,01 ve 0,1'de sabit tutulmuştur. 4 farklı solventle (metanol, etanol, 1-bütanol ve isopropanol) 4 alkojel örneği hazırlanmıştır. Hazırlanan alkosoller, 50 ml'lik sıkıştırılmış hava içine dökülerek jelleşme için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sollerin jelleşmesinden sonra az miktar alkol eklenmiştir. Kurutma sırasındaki büzölmeleri en aza indirmek için çevresel kurutmadan önce alkol/trimetilklorosilan (TMCS)/perflorohekzan çözeltisi ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Yüzey modifikasyonundan sonra alkojeller perflorohekzan ile yıkanmıştır. 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat kurutulmuş, ardından kuruma esnasında oluşacak fireyi azaltmak için 80 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat daha kurutulmuştur. Son olarak sıvı gözeneklerin tamamen buharlaşması için 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat daha kurutma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 4 farklı solvent kullanılmasıyla yüzey alanları 900-1200 m^2/g , yoğunlukları 0,04-0,06, gözenek çapları 9-14 nm aralığında değişim göstermiştir. İzopropanol kullanılarak sentezlenen aerogellerin yüzey alanlarının ve gözenek çaplarının diğer çözücülerle elde edilen aerogellerinkinden daha yüksek, yoğunluklarının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Dört farklı çözücüyle sentezlenen aerogellerin gözenek çap dağılımına bakıldığında hepsinin 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 [29].

Liu ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada süperhidrofobik şartlarda sol jel prosesini kullanarak silika aerogel hazırlamışlardır. Molar oranları sırasıyla 1:6:8:1.0*10⁻³:1.1*10⁻² olan TEOS, etanol, H₂O, HCl ve NH₄OH kullanarak, silika alkojel sentezlemişlerdir. Hazırlanan alkojeller % 30'luk H₂O/EtOH çözeltisi ile 60 °C'de 24 saat % 70'lik TEOS/EtOH çözeltisi kullanarak 70 °C'de 16 saat yaşlandırılmışlardır. Yaşlandırılan alkojeller izopropil alkol (IPA)/TMCS/n-hexane çözeltisinde 60 °C'de 36 saat bekletilmiştir. Molar oranları sırasıyla TMCS/H₂O/IPA=0,4:1:0,4 ve n-hexane/TMCS=10 şeklindedir. Modifikasyon yapılmış jeller son olarak 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanan silika aerojellere yapılan analizler sonucunda yoğunluğunun 0,2 g/cm³ gibi oldukça düşük, minimum hacim düşmesinin % 6 ve kontak açısının da 178° olduğu belirlenmiştir [30].

Einarsrud ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada alkojel hazırlarken molar oranları sırasıyla 1:3.5:3.9:7.8*10⁻⁴:5,7*10⁻³ olan TEOS, H₂O, etanol, HCl ve NH₄OH kullanmışlardır. TEOS; H₂O, etanol, HCl çözeltileriyle 60 °C'de 90 dakika hidroliz edilmiştir. Çözelti 8,6 mm çaptaki bir tüpte NH₄OH ve su ile karıştırılmıştır. Tüp 40 °C'de 1 saat boyunca jelleşmeye bırakılmıştır. TEOS/etanol jel çubukları ilk olarak hacmen % 20'lik Su/Etanol ile 60°C'de 24 saat, ardından % 70'lik TEOS/etanol çözeltisi ile 70 °C'de 6 saatten 72 saate kadar yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma sırasında, ıslak jeller ağırlık kazanmıştır ve yoğunlukları artmıştır. TEOS ile yaşlandırma yapıldıktan sonra jeller etanol ile yıkanmış ve kütlege maksimum % 0,01 su içeren n-heptan ile 50 °C'de 24 saat içinde 4 defa yıkanmıştır. Ardından her biri çevresel şartlarda 70, 90, 120 ve 180 °C sıcaklıklarda 24 saat kurutulmuştur. Jeller daha az çatlamaya neden olmak için n-heptan ile kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucunda % 70 TEOS içeren aerojellerde yaşlandırma süreleri arttıkça yoğunluklarının artıp, çapları ve yüzey alanlarının azaldığı ayrıca kurutma sıcaklığı arttıkça yoğunluklarının arttığı gözlemlenmiştir [31].

Li ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada TEOS ve TMCS kullanarak, ortam basıncında hidrofobik silika aerogel hazırlamışlardır. TEOS ve TMCS başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Sadece TEOS ile hazırlanan ile TEOS ve

TMCS'nin birlikte kullanılarak hazırlandığı aerogeller karşılaştırıldığında, TEOS ve TMCS'nin birlikte FTIR ve termogravimetrik analizleri (TGA) sonucu silikanın yüzeyindeki hidrofobik grup, başarılı bir şekilde oluşmuştur. Birden fazla kimyasal modifikasyonun tersine, tek basamakla sentez için prosedür basitleştirilmiş ve işlem süresi 2 haftadan 2 güne kadar azaltılmıştır [32].

Sarawade ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada sol jel prosesiyle atmosferik şartlar altında kurutma yaparak TEOS'tan yüksek spesifik yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip silika aerogel sentezlemişlerdir. Asit katalizörü olarak oksalik asit, yüzey modifikasyonunda TMCS ve çözücü değişiminde n-hekzan kullanmışlardır. Baz katalizörünün ekleme süresinin değişmesinin sentezlenen silika aerogelin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Baz katalizörünün ekleme süresi arttıkça yüzey alanı 819'dan 1108 m²/g'a, gözenek çapı 12'den 17 nm'ye ve gözenek hacmi 2,65'ten 4,7 cm³/g'a yükselmiş, yoğunluk ise 0,11'den 0,06 g/cm³'e düşmüştür. TG analizi sonucunda; aerogellerin 320 °C'ye kadar hidrofobik, 320 °C'nin üzerinde ise Si-CH₃ grupları aerojelden uzaklaştığı için hidrofilik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca FTIR analizi sonucunda; 850 ve 2965 cm⁻¹'de görülen Si-CH₃ pikleri yüzey modifikasyonun gerçekleştiğini göstermiştir [33].

Tadjarodi ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada sol jel metodunu kullanarak, çevresel basınçta kurutma ile silika aerogel sentezlemişlerdir. İlk olarak pirinç kabuğu 600 °C'de yakılarak kül haline getirilmiş ve elde edilen pirinç kabuğu külüne 1 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Ardından karışım kaynama noktasında 1,5 saat karıştırılmış ve filtre edilmiştir. Filtre edilen sıvı pH=7 olana kadar 1 M H₂SO₄ ile titre edilmiş ve çözeltiye TEOS eklenerek jelleşme gözlemlenmiştir. Hazırlanan jel oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırılmış ve yaşlandırılan jel deiyonize su ile 3 kez yıkanmıştır. Ardından jele etanol ile çözücü değişimi yapılarak elde edilen silika aerogeller 40 °C'de 10 saat kurutulmuştur. Sentezlenen silika aerogellere FTIR, BET, SEM gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, sentezlenen silika aerogelin gözenek hacmi 0,78 cm³/g, ortalama gözenek boyutu 9,8 nm, yığın yoğunluğu 0,32 g/cm³ ve spesifik yüzey alanı 315 m²/g olarak elde edilmiştir [34].

Yalçın ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada öncelikle pirinç kabuğu külü su ile yıkanmış, ardından 110 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Yıkanan ve kurutulan pirinç kabuklarına farklı kimyasal işlemler uygulanmıştır. 50 g pirinç kabuğu külü hacmen % 3’lük HCl ve % 10’luk H₂SO₄ ile 2 saat boyunca kaynatılmıştır. Bazik % 3’lük NaOH çözeltisi kullanılarak, 50 g numune/1 g pirinç kabuğu külü ile oda sıcaklığında 24 saat çözdürülmüştür. Ardından saf su ile yıkanarak 110 °C’deki fırında kurutulmuştur. Temizlenen pirinç kabuğu külünün yakma sıcaklığı olarak 600 °C seçilip 4 farklı metot uygulanmıştır. Birincisi; pirinç kabuğu porselen bir kap içinde 4 saat hava akımı ile yakılmıştır. İkincisi; 70 mm çapında ve 160 mm uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış sürekli akışlı bir reaktörden 1.5 lt/dk hızlı Ar gazı 3 saat ve 1 lt/dk hızlı O₂ gazı 3 saat boyunca gönderilerek yakılmıştır. Üçüncüsü; benzer reaktöre 3 lt/dk hızlı hava akımı gönderilerek yakılmıştır. Dördüncüsü ise; 1 lt/dk hızlı oksijen 2 saat boyunca gönderilerek yakılmıştır. Ardından silika saf su ile nemlendirilerek, 4 damla H₂SO₄ ve 10 ml Hidrojn Florür (HF) eklenmiştir. 1200 °C’de yakılmıştır. X-ray diffractometry (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), TEM ve BET analizleri yapılmıştır.

Pirinç kabuğu yakıldığı zaman % 78 kütle kaybından sonra 500 °C’de ağırlığı sabitlenmiştir. Yakıldıktan sonra % 22’si silika ve metalik safsızlıklar, % 78’inin de su ve CO₂ olduğu gözlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri ve silika içeriği 500, 600, 700 ve 800 °C’de 4 saat için ölçülmüştür. 200-400 °C arası ağırlık kaybının % 80’e çıktığı, 400 °C’den sonra sabit kaldığı, sıcaklık arttıkça yoğunluğun ve SiO₂ yüzdesinin arttığı görülmüştür. İşlenmemiş pirinç kabuğunun silika içeriği % 25,81, 800 °C’de ise % 92,9 olarak belirlenmiştir. 4 saat statik havada % 91,50 SiO₂, 3 saat hava akışında 85,06, 3 saat argon 1 saat oksijen akışında 91,64 ve 2 saat oksijen akışında en yüksek SiO₂ yüzdesi olan 98,32 değeri elde edilmiştir. Farklı uygulamalar kullanılarak numuneler hazırlanmış, hazırlanan numunelerin silika içerikleri incelenmiştir. En iyi silika yüzdesini yakmadan önce ve yakmadan sonra % 3’lük HCl ile yıkama vermiştir. Silika yüzdesi bu numunede % 99,66 olarak ölçülmüştür. En düşük silika yüzdesini ise % 39,80 ile NaOH vermiştir. Hacmen % 3’lük HCl kullanıldığında en

yüksek BET spesifik yüzey alanı $321 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $4,7297 \text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama gözenek hacmi $0,0045 \text{ }\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir [35].

J.P. Nayak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hammadde olarak pirinç kabuğu külü kullanarak çevre basıncında kurutma prosesiyle silika aerojel hazırlamışlardır. Temizlenmiş çeltik kabuğu $700 \text{ }^\circ\text{C}$ '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 HNO_3 ile pH=6 oluncaya kadar nötralize edilmiştir. Hazırlanan jel oda sıcaklığında kapalı ortamda 24 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılmış jelde NaNO_3 '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 H_2O /etanol çözeltisi ile 24 saat boyunca $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ıslatılmıştır. Aynı şartlar altında etanol ile yaşlandırılmıştır. Elde edilen jel hacimce % 70'lik TEOS/Etanol çözeltisinde $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Jel n-heptan ile TEOS/Etanol çözeltisi tamamen ayrılana kadar defalarca yıkanmıştır. Daha sonra 4 defa n-heptan ile $50 \text{ }^\circ\text{C}$ '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 kapta $50, 90, 120$ ve $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Elde edilen jelin yığın yoğunluğu ve gizli gözenekliliği kerosen kullanılarak Archimed prensibi ile belirlenmiştir. Yoğunluğu $0,67 \text{ g/cm}^3$ ve gözenekliliği ise % 80 olarak bulunmuştur. Aerojelin spesifik yüzey alanı BET ile $273 \text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $3,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca BET ölçümleri sonucunda 4. tip adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu izoterm aerojelin mezopor yapıda olduğunu göstermektedir [36].

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 [37].

Qi Tang ve Tao Wang yapmış olduğu çalışmada pirinç kabuğu külünden silika aerogel elde etmişlerdir. Pirinç kabuğu 600 °C’de 4 saat yakılarak kül elde edilmiştir. Külünden 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 yer değiştirmiş ve silika jel kurumaya hazır hale getirilmiştir. Kurutma işlemi süper kritik CO₂ ekstraksiyonu ile gerçekleşmiştir. Elde edilen silika aerogelin BET yüzey alanına, gözenek dağılımına, SEM ve TEM görüntülerine bakılmıştır. BET analizleri sonucunda spesifik yüzey alanı 597,7 m²/g, toplam gözenek hacmi 8,65 cm³/g, gözenek çapları ise 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 [14].

Lee ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada, sol-jel prosesiyle 40 °C'de atmosferik basınçta silika aerogel üretmişlerdir. Öncelikle pirinç kabuğu 600 °C'de yakılarak kül haline getirilmiştir. Ardından pirinç kabuğu külü sodyum hidroksit çözeltisiyle ekstrakte edilerek sodyum silikat çözeltisi elde edilmiş ve bu çözelti kaynama noktasında 1,5 saat karıştırılmıştır. Karışım filtre kağıdı ile süzölmüş ve süzölen sıvı 1 M H₂SO₄ ile pH=7 olana kadar titre edilmiştir. Ardından TEOS ilave edilmiş ve jelleşme gözlemlenmiştir. Jel oda sıcaklığında 24 saat yaşılandırılmıştır. Yaşılandırma işleminin ardından jel deiyonize su ile yıkanmış ve jele etanol eklenerek çözücü değişimi yapılmıştır. Hazırlanan silika jel oda şartlarında 10 saat kurutulularak silika aerogel elde edilmiştir. Elde edilen silika aerogel birtakım analizlere tabii tutulmuştur. Bu analizler sonucunda hazırlanan silika aerogelin yığın yoğunluğu 0,33 g/cm³, gözenekliliği % 87, toplam gözenek hacmi 3,31 cm³/g, ortalama gözenek çapı 26,5 nm ve spesifik yüzey alanı 500 m²/g olarak bulunmuştur [38].

Gao ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada Oil Shale Ash (OSA) kullanarak silika aerogel sentezlemişlerdir. Parametre olarak atmosferik basınçta akışkan yataklı sistemde yapılan kurutma işlemiyle, normal fırında yapılan kurutma işleminin silika aerogelin yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. İlk olarak OSA 550 °C'de yakılarak kül haline getirilmiş ve safsızlıkları gidermek amacıyla kütlece % 30'luk H₂SO₄ ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından çözelti 100 °C'de 2 saat karıştırılmış ve filtre edilmiştir. Karışıma % 30'luk NaOH çözeltisi eklenerek sodyum silikat çözeltisi elde edilmiş ve bu çözelti 1 M H₂SO₄ ile pH=7 olana kadar titre edilmiştir. Hazırlanan jel 24 saat yaşılandırılmış ve ardından birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan jellere n-hekzan ile çözücü değişimi yapılmış, ardından % 5'lik HMDS ile 50 °C'de 24 saat yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde ettikleri ıslak jel iki parçaya bölünüp birinci kısım akışkan tekniğiyle kurutulurken, diğer kısmı 80, 120 ve 180 °C'lik fırınlarda 2 saat süreyle kurutulmuştur. Akışkan tekniği, ıslak jelden 180 °C'deki havanın 2 mm/s hızda geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Akışkan yatakta ve fırında yapılan kurutma sonucu elde edilen

aerogellerin özellikleri incelendiğinde akışkan yatakta gerçekleştirilen kurutma ile elde edilen silika aerogellerin yüzey alanının ($789 \text{ m}^2/\text{s}$) fırında yapılan kurutma ile elde edilen silika aerogelin yüzey alanından ($718 \text{ m}^2/\text{s}$) yüksek, yoğunluğunun ve gözenek çapının ise daha düşük olduğu gözlenmiştir [39].

Gurav ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada sodyum silikat kullanarak sol jel prosesiyle atmosferik şartlar altında silika aerogel sentezlemişlerdir. İlk olarak sodyum silikat saf su ile karıştırılmış, üzerine 2,5 ml 2 N tartarik asit eklenmiştir. Elde edilen hidrojel 50°C 'de 1 saat yaşlandırılmış ve ardından yarım saat boyunca jelden su buharı geçirilerek sodyum tuzlarının uzaklaşması sağlanmıştır. Sonraki adım olarak 50°C 'de 24 saat metanol ile çözücü değişimi yapılmıştır. Elde edilen alkojellere MeOH:TMCS:Hekzan=1:1:1 hacimsel oranlarında karıştırılan çözelti ilave edilip, 50°C 'de 24 saat bekletilerek yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silikalaşmış jel 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 1'er saat 50°C ve 200°C 'de kurutulmuştur. Böylece hidrofobik yapıda silika aerogel elde edilmiştir. Diğer parametreler sabit tutulup su buharı geçirme periyodu 0,5 saat ile 2 saat aralığında arttıkça; aerogelin yoğunluğunun $0,066$ 'dan $0,136 \text{ g/cm}^3$ 'e yükseldiği fakat gözenekliliğin % 97'den % 90'a düştüğü gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sürelerinin jel üzerindeki etkisini incelemek için yaşlandırma 50°C 'de 1 saatten 4 saate kadar değişen periyotlarda yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda yaşlandırma süresi arttıkça aerogellerin yığın yoğunluğunun $0,066$ 'dan $0,088 \text{ g/cm}^3$ 'e yükseldiği fakat gözenekliliğin azaldığı görülmüştür [40].

Kim ve arkadaşları, çevresel kurutmayla sodyum silikattan nanogözenekli silika aerogel sentezlemişlerdir. % 8'lik sodyum silika çözeltisine $\text{pH} \approx 2,7$ olana kadar silisik asit eklenmiştir. Oluşan sole % 0, 3, 4, 5'lik gliserol ve $\text{pH}=4$ olana kadar da baz katalizörü (NH_4OH) ilave edilmiştir. Çözelti jelleşme için 1 saat 50°C 'de fırında bekletilmiştir. Islanan jel, % 70'lik EtOH/ H_2O çözeltisiyle yıkanmıştır. Jel, % 10, 20 ve 30'luk TEOS/EtOH çözeltisiyle 70°C 'de 20 saat yaşlandırma yapılmıştır. Çözücü değişiminde n-hekzan kullanılmıştır. Ardından yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Elde edilen silika aerogele 75°C 'de kurutma işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aerogelin yığın yoğunluğu ve gözeneklilik analizleri yapılmıştır. Gliserol

eklenmeyen aerogelin yoğunluğu $0,104 \text{ g/cm}^3$ 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 aerojellerin ölçümleri yapılmıştır. $1100\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ '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 [41].

B. C. Dunn ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada kobalt (Co) katalizör desteği, bilinen silika aerogel hazırlama yöntemlerinin modifikasyonu yapılarak sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. TMOS 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. $H_2:CO$ oranı 2:1'dir ve gazın uzay hızı yaklaşık 500 h^{-1} 'dir. CO, $Fe(CO)_5$ ve diğer safsızlıklardan arınmak için PbO_2/Al_2O_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 aerjel yapılarının TEM görüntüleri çekilmiştir. Fotoğraflarda görülen koyu noktalar düşük Co yüklemesinde görülen Co'lardır. Düşük optik yoğunluklu madde ise silika aerjel desteğidir. Co parçacıkları silika yapısı içerisinde iyi bir dağılım yapmıştır ve homojen bir yapıdadır. Co parçacıkları aerjel yapısına girmeden önce böyle bir yapı göstermemektedir. Bu homojen yapı beklenmeyen bir durumdur. Elde edilen şekillere göre % 2'lik Co yüklemesinde Co'nun 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 aerjel yapısının mezo gözeneklerinden daha geniş olduğu görülmüştür. Bu yüzden Co yüksek sıcaklıkta sinterleşmede kullanılmamalıdır. % 10 Co içeren silika aerjel görünümü diğerlerinden daha farklı çıkmıştır. Co farklı parçacık yapısında bulunmamıştır. Ancak Co kristal iğneler şeklindedir. İğne yapısının oluşması katalizörün kalsinasyonundan ziyade, aerjel süper kritik kurutma için 300°C 'ye ısıtıldığı zaman oluşmuştur. Kurutmadan sonra, kalsinasyon sıcaklığında silika aerjel yapısında bulunan Co parçacıkları hareketsizdir. % 10'luk Co katalizörünün konsantrasyonu kurutma sırasında kristal oluşturabilecek kadar fazla olmalıdır. Co konsantrasyonunun kritik değeri, doymuş 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 $798\text{ m}^2/\text{g}$ ve $4,69\text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Sonuç olarak her üç katalizör yüklemesinde de Fisher Tropsch sentezine karşı katalitik aktivite göstermektedir. Co miktarı arttıkça Co dönüşüm hızı artmaktadır [42].

Rao ve arkadaşları yapmış olduğu bu çalışmada Metil trimetoksisilan (MTMS) kullanarak süper kritik şartlarda gerçekleştirilen kurutmayla silika aerogel sentezlemişlerdir. Tek aşamalı ve iki aşamalı sol jel yöntemiyle elde edilen aerogellerin özellikleri incelenmiştir. Tek aşamalı proses ile elde edilen aerogellerin sürekli yapıda olmayıp daha az esnek olduğu ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hidroliz tamamlanmadan önce oluştuğu görülmüştür. Diğer yandan iki aşamalı proseste asidik koşullarda hidroliz tamamlanmış, 24 saat sonra baz katalizörü eklenerek yoğunlaşma reaksiyonundan sonra sürekli yapıda oldukça esnek aerogeller elde edilmiştir. Bunların dışında MeOH/MTMS mol oranının arttırılmasıyla jelleşme süresinin 2 saatten 16 saate çıktığı, büzülme hacminin % 28'den % 7'ye ve yoğunluğun 100 kg/m^3 'ten 40 kg/m^3 'e düştüğü görülmüştür. Kullanılan bir diğer parametre de kullanılan baz katalizörünün derişiminin etkisidir. Yapılan analizler sonucunda kullanılan baz konsantrasyonu 10 M'dan az olduğunda baz katalizörü yetersiz geldiği için yoğunlaşma reaksiyonunun tamamlanamadığı ve çökelmeler olduğundan jelin elde edilemediği gözlemlenmiştir. Ancak baz konsantrasyonu 10 M'dan fazla olduğunda hacim büzülmesinin % 20'den % 30'a ve yoğunluğun 45 kg/m^3 'den 63 kg/m^3 'e çıktığı belirlenmiştir [43].

Güler'in yapmış olduğu bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılarak sol-jel tekniği ile silika aerogel sentezlenmiştir. Kullanılan başlangıç malzemeleri doğal malzemeler olduğu için ilk önce HCl ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş daha sonra sodyum silikat çözeltisi elde etmek için NaOH ile karıştırma işlemi 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 karışımlar 2 saat sabit karıştırma hızında karıştırılıp siyah bant süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Ardından süzgeç kağıdında kalan katılar 100 ml saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan katılar 60°C 'de 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Yıkanmış ve kurutulmuş katılara 60 ml 1 M NaOH ilave edilmiş ve karışımlar 150°C sabit karıştırma hızında 1 saat, 2 saat ve 3 saat karıştırma sürelerinde karıştırılarak sodyum silikat çözeltisi elde edilmiştir. Oluşturulan sodyum silikat çözeltileri oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve soğuyan çözeltilerin 1 M HCl ile pH değerlerinin 7 olması sağlanmıştır. Oluşan jeller 60°C 'de 2 gün etüvde

bekletilmiştir. 2 gün sonunda etüvden çıkarılan numuneler yaşlandırma işlemine tabii tutulmuşlardır. Yaşlandırma işlemi, aerjeldeki suyu uzaklaştırmak üzere 3 gün boyunca her gün 4'er ml etanol 30, 40, 50, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırmadan sonra 60 °C'de 5 gün kurutma yapılmıştır. Sentezlenen silika aerojellere yapılan BET ve FTIR analizleri neticesinde 1, 2 ve 3 saat yapılan karışırtmalar sonucunda silis kumu ve feldspat için en iyi sonuçların 2 saat karışırtmayla elde edildiği görülmüştür. Yaşlandırma sıcaklıkları değiştirilerek sentezlenen silika aerojellere de yapılan analizler neticesinde en iyi sonucun 60 °C'de gerçekleştirilen yaşlandırma ile elde edildiği görülmüştür. 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. Bunların dışında silis kumu ve feldspatla ilgili yapılan diğer bir deneysel çalışma ise yüzey modifikasyonu deneyidir. Bu çalışmada asit ile yıkama ve silika ekstraksiyonu basamakları diğer deneylerle aynı yapılmıştır sadece yaşlandırma basamağı farklıdır. Yaşlandırma işleminde 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. Ardından 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. Elde edilen bu silika aerojellere yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde modifikasyon yapılmayan numunelere göre yüzey alanlarının arttığı ve numunelerin kısmen daha hidrofobik yapıya sahip oldukları görülmektedir [44].

Silika aerojellerin sık gözenekli yapıya sahip olması ve geçirgenliğinin çok düşük olmasından dolayı kolonlardaki çalışmalarda yüksek basınç düşüşüne neden olmaktadır. Son yıllarda bu sorunu aşmak için araştırmacılar silindirik ve daha geniş gözenekleri sayesinde yüksek monolitik silika üretimi üzerine araştırmalara yoğunlaşmışlardır. Bu çalışmada monolitik silika üretimi de yapıldığından bu konudaki araştırmalara da yer verilmiştir.

Ishizuka ve arkadaşları yaptığı bu çalışmada TMOS kullanarak monolitik yapıda silika aerojel sentezlemişlerdir. Silika aerojel silika kaynağı TMOS kullanılarak monolitik silika kolonu, hidroliz ve alkoksilanın polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada porojen madde olarak polietilen oksit (PEO) ve katalizör olarak asetik asit kullanılmıştır. Deneysel çalışmada öncelikle 10 ml 0,010 M asetik asit ve 1,06 g polietilen oksit ile hazırlanan çözelti içerisine 4 ml TMOS eklenerek, karışım 0 °C'de 45 dakika karıştırılmıştır. Karışım 100 µm çapında ve 33,5 cm uzunlukta olan kapiler tüpe dökülerek 40 °C'de gece boyunca reaksiyon vermesi için bekletilmiştir. Tüp 40 °C'de 3 saat süreyle 1 M NaOH ile işleme tabi tutulmuş ve su ile yıkanan monolitik silika kolonu 120 °C'de 3 saat 0,01 M NH₄OH ile işlem yapılarak etanolle tekrar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son ısı işlem olarak 330 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Ardından, toluen içerisindeki oktadesildimetil-N,N-dietilaminsilan ile 50 °C'de 2 saat reaksiyona sokularak monolit hazırlanmıştır. 100 µm kapilerde hazırlanan monolitik silikanın SEM görüntülerinde küresel silika tanecikleri gözlenmektedir. Silika kapilerinin 1 M NaOH ile muamelesi sonucunda silika iskeletinin duvarlara daha iyi ve etkin bir şekilde bağlandığı gözlenmiştir. Dokular arasındaki geniş boşluklar tüpteki duvarlara bağlı silikanın çekmesinin engellenemediği her bir uç hariç silikanın monolitik yapısında gözlenmemiştir. Ayrıca silindirik gözeneklerin iskelet boyutlarına oranı 3–5 arasında olduğu gözlenmiştir [45].

Allen ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada kalın duvarlı ve geniş gözenekli monolitik silika kolonu hazırlamayı amaçlamışlardır. Böylece hem geçirgenliği artırıp basınç düşüşünü azaltmak hem de mukavemeti arttırmak istemişlerdir. Böyle bir monolitin hazırlanması için ilk olarak istenilen uzunlukta ve 100 µm çapında silika kapileri, hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Kapiler önce deiyonize suya batırılmış, ardından her iki ucu yakılarak kapatılmıştır. Daha sonra, 40 °C'de 60 dakika tutulacak olan 250 °C sıcaklığa 1 °C/dk. hızla çıkarılmış ve işlem tamamlandıktan sonra yakılan uçlar kesilmiştir. 0,1325 g PEG ve 0,010 M asetik asitin 0 °C'de 45 dakika karıştırılarak hazırlanan çözelti içerisine 0,5 ml TMOS'un eklenmesiyle hazırlanan karışım kapilere çekilmiştir. Kapiler 40 °C'de reaksiyona girmek üzere bekletilmiş ve ardından elde edilen katı monolitik silika, 0,010 M

amonyum hidroksit çözeltisine batırıldıktan sonra 60 dakika 120 °C’de ısıtılmıştır. Bu işlem üç kez tekrarlanmıştır. Daha sonra kapiler, saf etanol içerisine daldırılmıştır. Bu işlemden sonra da kapiler üzerinden 60 dakikada 160 psi basınçta He gazı geçirilerek kurutma gerçekleştirilmiştir. Son işlem, fırında 30 °C’den (2 dakika bekletildikten sonra) 180 °C’ye (60 dakika beklemek üzere) 2.5 °C/dk. hızla ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yine aynı hızla ısıtılarak 21 saat beklemek üzere sıcaklık 330 °C’ye çıkarılmıştır. Böylece durağan faz 0,3 ml dimetiloktadesilklorosilan (DMODSC) ve 0,2 ml 2,6-lutidin içeren çözeltiyle doldurularak ve 1 saat 50 °C’de ısıtılarak silika iskeletiyle birleştirilmiştir. Bu işlem dört defa tekrarlanmış ve 27 cm uzunluğunda serbest boşlukları olan kolonlar, orijinal kapilerden kesilerek çıkartılmıştır. Kolonlar suya daldırılmış ve polimid kaplaması kaldırılana kadar dumanlı sülfürik asit içerisindeki kapiler kısmın yerleştirilmesiyle 7 cm’lik pencereler oluşturulmuştur. Ardından asetonitril ve suya daldırılarak monolitik silika oluşturulmuştur. Çözücü değişimi, pH’ı 8 olan ve mikrogözenekleri mezogözeneklere dönüştüren çözeltilerle yapılabilmektedir. Gözenek tutturma için 0.010 M NH_4OH kullanılmıştır.

NH_4OH ’in monolitlerin kapiler elektrokromotografi özellikleri üzerine etkisini incelemek için beş aynı monolitik silika kolonu hazırlanmış ve 0,010 M NH_4OH ile 0, 90, 180, 270 ve 360 dakika işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra beş monolitin hepsi 2,6-lutidin varlığında DMODCS ile 4 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Bu çalışmanın sonucunda NH_4OH ’in gözenek tutturma zamanı üzerine etkisi incelenmiştir. NH_4OH işlem basamağında suyla yer değiştirdiğinde çok az bir birikim gözlenmiştir. Bu sırada henüz gözenekler düzenli bir şekilde gelişimini tamamlamadığı için monolitin yüzey alanı oldukça düşük bulunmuş ve amil benzen faz oranının 0,47’den 3,63’e çıktığı görülmüştür. Ayrıca 90 ve 270 dakika arasında kolonların faz oranlarındaki azalmanın minimum % 9 olduğu tespit edilmiştir [46].

Motokawa ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, etki alanı boyutu yaklaşık 10 μm ya da daha küçük olan silika kolonları geliştirmiş ve 50 μm çapından daha geniş çapa sahip kılcallı monolitik silika hazırlamışlardır. Buradaki etki alanı boyutundan, iskelet boyutu ile gözeneklerin birleşimi ya da sol karışımı içinde faz ayrılmasından

sonra ağ yapısının birim büyüklüğü anlaşılmaktadır. TMOS ile hazırlanan numunelerde polietilenglikol (PEG) miktarı ve reaksiyon sıcaklığı etki alanı boyutunu etkilenmektedir. Daha geniş iç çaplı kılcallarla kolonların oluşturulması silika iskeletindeki çökmelerden dolayı zor olmuştur. Reaksiyon karışımındaki PEG miktarının arttırılması, monolitik silikanın daha küçük etki alanına ait bir forma girmesine neden olmuştur. Aynı sonuçlar TMOS ve MTMS karışımıyla hazırlanan monolitlerde de gözlenmiştir. Ayrıca 100-200 μm 'lik kılcallı monolit hazırlanmasının da mümkün olduğunu ortaya koymuştur [47].

6. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, farklı başlangıç maddeleri ve farklı parametreler kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerogel sentezlenmiştir. Yapılan ilk çalışmada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılarak sodyum silikat çözeltisi hazırlanmış ve sol-jel tekniği ile hazırlanan sodyum silikat çözeltisinden silika aerogel sentezlenmiştir. Sentezde farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sentez sırasında değiştirilen parametreler şunlardır: Sodyum silikat hazırlama aşamasından sonra jelleşme basamağında farklı derişimlerdeki asit katalizörleri (HCl ve H₂SO₄) kullanımı, farklı pH değerleri ve kurutma basamağında farklı kurutma sıcaklıklarıdır. Yapılan bir diğer çalışmada ise silika kaynağı olarak TEOS, HNO₃ asit katalizörü, PEG ve mezogözenekli yapı yönetimini sağlayan üre kullanılarak ve üre kullanılmadan monolitik silika aerogel sentezlenmiştir. Üreli ve üresiz monolitik silika aerogel sentezinde HNO₃ katalizörlerinin farklı miktarlarda kullanımının yüzey alanı ve gözenek çapına etkisi incelenmiştir. Farklı parametreler uygulanarak sentezlenen silika aerojellere ve monolitik silika aerojellere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılarak, uygulanan parametrelerin sentezlenen aerojellerin yüzey alanına ve gözenek çapına etkisi incelenmiştir.

6.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

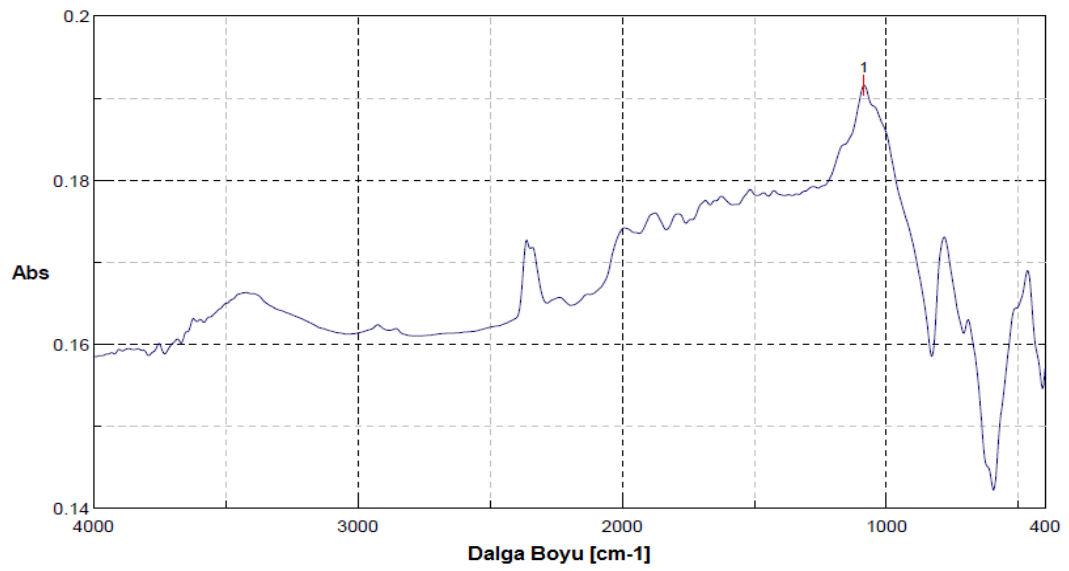
Silika aerogel üretiminde kullanılan malzemeler silis kumu, feldspat, deiyonize su, hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, sodyum hidroksit, etanol, TEOS ve PEG'dir. Kullanılan malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir:

Silis kumu: Düzce Cam San. ve Tic. A. Ş.'den temin edilen ve Çizelge 6.1.'de belirtilen özelliklerde silis kumu kullanılmıştır. Silis kumunun FTIR analizi yapılmış olup Şekil 6.1.'de gösterilmektedir.

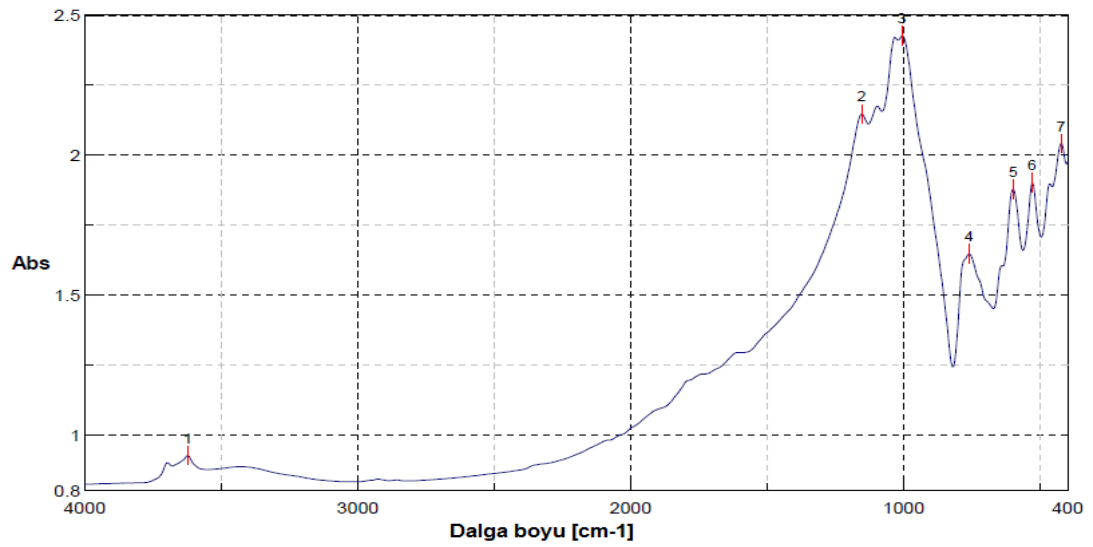
Feldspat: Düzce Cam San. ve Tic. A. Ş.'den temin edilen ve Çizelge 6.1.'de belirtilen özelliklerde feldspat kullanılmıştır. Feldspatın FTIR analizi yapılmış olup Şekil 6.2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1. Silis kumu ve feldspatın kimyasal kompozisyonu

Bileşik %Ağırlık	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K
Silis kumu	99,35	0,19	0,114	0,026	0,02	0,05	0,02	0,04	0,2
Feldspat	70,04	18,25	0,06	0,258	0,61	0,06	10,02	0,21	0,34



Şekil 6.1. Başlangıç maddesi silis kumunun FTIR spektrumu



Şekil 6.2. Başlangıç maddesi feldspatın FTIR spektrumu

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

Sülfürik Asit (H₂SO₄): Silika aerogelin üretiminde asit katalizörü olarak Merck marka 0,5 M, 1 M, 2 M ve 3 M derişimde H₂SO₄ kullanılmıştır.

Nitrik Asit (HNO₃): Silika aerogelin üretiminde asit katalizörü olarak Merck marka HNO₃ kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit (NaOH): Silis kumu ve feldspatın jelleşme aşamasında Merck marka 1 M NaOH kullanılmıştır.

Etanol (C₂H₅OH): Silika aerogel üretiminde yaşlandırma basamağında aerogelin yapısındaki suyun uzaklaştırılması amacıyla Merck marka saf etanol kullanılmıştır.

TEOS (Si(OC₂H₅)₄): Silika aerogelin modifikasyonunda Fluka marka % 98 saflıkta TEOS kullanılmıştır.

Polietilenglikol (PEG): Merck marka 6000 g/mol molekül ağırlığına sahip PEG kullanılmıştır.

6.2. Silika Aerogel Sentezi

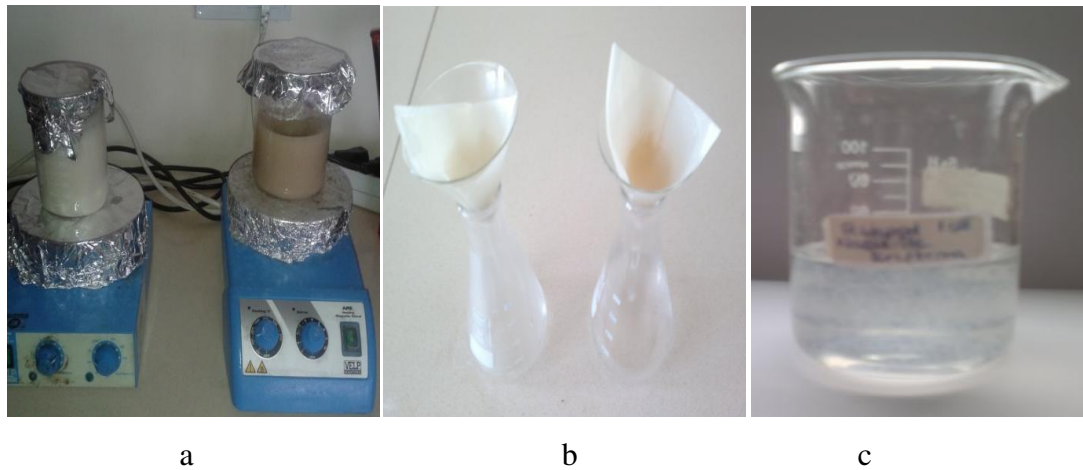
Çeşitli başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle silika aerogel sentezlenmektedir. Sentez esnasında değişik parametrelerle çalışmak ve farklı özelliklere sahip silika aerojeller sentezlemek mümkündür.

6.2.1. Silis kumu ve feldspattan silika aerogel sentezi

Asit ile yıkama: Silis kumu ve feldspattaki safsızlıkları gidermek amacıyla öncelikli olarak her iki başlangıç maddesi için de aynı şekilde asit ile yıkama işlemi yapılır. 10

g başlangıç maddesi 60 ml saf su ile karıştırılıp, pH değeri 1 oluncaya kadar HCl ilave edilmiştir. Bu aşamada HCl katalizörü yerine farklı bir asit ile denemek yapmak üzere kullanılan H_2SO_4 ilavesi yapılmış ve yine aynı şekilde çözeltinin pH değeri 1'e ayarlanmıştır. Daha sonra karışım kaynama noktasında ($100\text{ }^{\circ}C$) 2 saat sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Ardından çözelti siyah bant süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Süzgeç kağıdında kalan katı 100 ml deiyonize su ile yıkanmış, yıkanan katı $60\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 gün kurumaya bırakılmıştır.

Sodyum silikat oluşumu: Yıkanmış ve kurutulmuş katıya 60 ml 1 M NaOH eklenmiş, ardından karışım $150\text{ }^{\circ}C$ 'de ve sabit karıştırma hızında 2 saat karıştırılarak sodyum silikat çözeltisi elde edilmiştir. Çözelti süzgeç kağıdında süzölerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan sodyum silikat çözeltisine asit katalizörü olarak 1 M HCl eklenerek çözeltinin pH değerinin 2, 4, 5, 6 ve 7 olması sağlanmıştır. Bir başka parametre olarak farklı katalizör çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada H_2SO_4 katalizöründen farklı konsantrasyonlarda 30'ar ml eklenerek jelleşme gözlenmiştir. Oluşan jeller $60\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 gün etüvde bekletilmiştir. Resim 7.1' de silika ekstraksiyonu aşamaları gösterilmektedir.



Resim 6.1. Silis kumundan ve feldspattan üretilen silika arojellerin üretimindeki aşamalar a) karıştırma işlemi b) süzme işlemi ve c) jelleşme

Yaşlandırma: Yaşlandırma işlemi, aerojeldeki suyu uzaklaştırmak üzere 3 gün boyunca her gün 4'er ml etanol eklenerek gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığı 60 °C olarak belirlenmiştir. Resim 6.2.'de yaşlandırılma aşaması gösterilmektedir.



Resim 6.2. Silika aerojelin yaşlandırılma aşaması

Kurutma: Yaşlandırmadan sonra 50, 60, 70, 90, 110 ve 130 °C'de 5 gün kurutma yapılmıştır. Elde edilen aerojellerde bulunan tuzları uzaklaştırmak için silika aerojel numuneleri saf su ile yıkanmış ve 60 °C'de 1 gün kurutulmuştur.

Silis kumundan ve feldspattan farklı kurutma sıcaklıklarında silika aerojel üretimi

Sodyum silikat çözeltisi oluşturulmasından sonra meydana gelen jelleşme basamağında tek bir pH değerinde (pH=7) oluşturulan çözeltiden yola çıkarak elde edilen ürünün farklı sıcaklıklarda kurutmaları yapılarak incelemeye alınmıştır. Bu amaçla kullanılan kurutma sıcaklığı ve numune isimleri Çizelge 6.2.'de verilmiştir. Numunelerde adlandırma yapılırken silis kumu için 'S', feldspat için 'F' sembolü kullanılmıştır.

Çizelge 6.2. Silis kumu ve feldspat için kurutma sıcaklıkları

Numune		Kurutma Sıcaklığı (°C)
Silis Kumu	Feldspat	
S1	F1	50
S2	F2	60
S3	F3	70
S4	F4	90
S5	F5	110
S6	F6	130

Silis kumundan ve feldspattan farklı pH’larda silika aerojel üretimi

Kurutma sıcaklığı etkisi incelendikten sonra sodyum silikat çözeltisi hazırlandıktan sonra jelleşme aşamasındaki ortamın pH değerinin etkisi gözlenmek üzere farklı pH’larda çalışılmıştır. Farklı pH değerlerinde elde edilen çözeltiden silika arojeller oluşturulmuştur. Bu numuneler bir önceki basamaktaki kurutma sıcaklığı çalışmasından en iyi sonucu veren 110 °C’deki sıcaklıkta kurutulmuştur. Çizelge 6.3’te farklı pH değerlerinde sentezlenen numune adı ve pH değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Silis kumu ve feldspat için pH dereceleri

Numune		Kullanılan pH'lar
Silis Kumu	Feldspat	
S7	F7	2
S8	F8	4
S9	F9	5
S10	F10	6
S11	F11	7

Silis kumundan ve feldspattan farklı derişimlerdeki asit katalizörü (H_2SO_4) kullanılarak silika aerojel üretimi

Gerek silis kumu gerek feldspat numunelerinin saflaştırılması işleminde daha önceki çalışmalarda HCl kullanılmıştır. Bu çalışmada saflaştırma basamağında 1 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Ayrıca yeni hazırlanan sodyum silikat çözeltisinin jelleşmesi için katalizör olarak 30 ml H_2SO_4 kullanılmış ve bu katalizörün derişimi parametre olarak seçilmiştir. Çizelge 6.4.'te belirlenen H_2SO_4 değerleri ve numune adları verilmiştir.

Çizelge 6.4. Silis kumu ve feldspat için silika aerojel üretiminde kullanılan H_2SO_4 derişimleri

Numune		H_2SO_4 Derişimleri
Silis Kumu	Feldspat	
S12	F12	0,5 M
S13	F13	1 M
S14	F14	2 M
S15	F15	3 M

6.2.2. Mezogözenekli monolitik silika aerojel sentezi

Bu araştırmada silika aerojel eldesi dışında monolitik silika sentezi de yapılmıştır. Monolitik silika aerojel sentezinde TEOS başlangıç maddesi ile birlikte üre kullanarak ve kullanılmayarak ayrıca farklı katalizör (HNO_3) miktarlarında deneyler yapılmıştır. Üre kullanılarak ve kullanılmayarak yapılan deneylerdeki farklılık sadece başlangıçta numunelerin karıştırılması esnasında karışımın içine üre eklenmiş veya eklenmemiş olmasıdır. Geri kalan diğer basamaklar aynıdır. Üreli ve üresiz monolitik silika aerojel üretimindeki deneysel prosedür şu şekildedir:

0,5 g PEG, 2,5 g saf su ile birlikte 20 ml'lik plastik kapaklı şişe içinde çözdürülmüştür. Üre kullanılarak gerçekleştirilen sentezde ise çözelti içine 0,5 g üre ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan her bir numune, farklı katalizör (HNO_3) miktarlarında çalışılmak üzere 6 şişeye konulmuştur. 6 şişenin her birinin içine 0,2, 0,4, 0,6 0,8, 1,0 ve 1,2 ml 0,01 M HNO_3 eklenerek çözeltiler bir behere konmuş ve sıcaklığı 0 °C'de tutabilmek için beherlerin içerisine buzlu su ilave edilmiştir. Zamanla buz takviyesi yapılarak çözeltinin sıcaklığı 0 °C'de tutulmuştur. 20 dakika boyunca Resim 6.3.'te gösterildiği gibi balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve bu süre sonunda şişelerin her birinin içerisine 1'er ml TEOS eklenmiştir.



Resim 6.3. Manyetik karıştırıcı üzerindeki numuneler

Daha sonra 0 °C'de 25 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sıvı haldeki karışım, jelleşme işlemi için plastik kapiler bir kalıp (ucu yakılarak kapatılmış 2 cc'lik bir enjektör) içerisine huni yardımıyla alınmıştır. Resim 6.4.'teki gibi enjektörlerin ağızı hava almayacak şekilde bantla sıkıca kapatılmıştır.



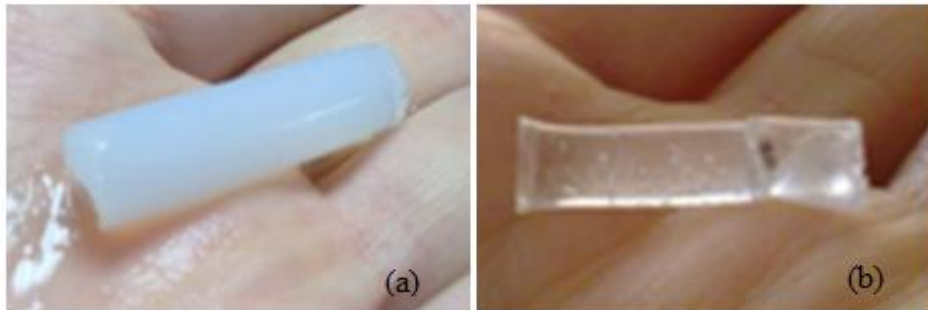
Resim 6.4. Jelleşme için hazırlanan numuneler

Hazırlanan ve kalıplara konulan bu numuneler jelleşme işlemi için 40 °C'deki etüvde 2-3 gün bekletilmiştir. Jelleşme süresi farklı katalizör miktarlarında farklılık göstermiştir. Eğer kalıp içerisinde hiç sıvı yoksa jelleşmenin tamamlanmış olduğu kabul edilir. Eğer jel ile enjektör arasında sıvı gözleniyorsa jelleşme için daha beklenilmesi gerektiğine karar verilir. Jelleşmenin tamamlandığı numuneler Resim 6.5.'te gösterilmektedir.



Resim 6.5. Jelleşmesi tamamlanmış numuneler

Jelleşme işlemi tamamlandıktan sonra katı ürünler kalıptan çıkarılarak 20 ml'lik ağzı kapaklı, basınca dayanıklı şişelere alınmış ve üstlerini kaplayacak şekilde saf suyla doldurulmuştur. Deneyin bu kısmında su içerisindeki numunenin kaynayan su içerisinde kalması ve bu suyun ve buharının tüm yüzeyle etkin bir şekilde temas etmesi gerekmektedir. Bu işlem gözeneklerin açılması ve yüzeyde kalan polimer kalıntılarının uzaklaşması için gereklidir. Bu şekilde numuneler 120 °C'de 3 saat etüvde bekletilmiştir. 3 saatin sonunda etüvden çıkarılan numuneler saat camında 50:50 etanol/su çözeltisiyle yıkanmıştır. Yıkama işlemi her bir numune için 3 defa tekrarlanmıştır. Yıkama işleminden sonra numuneler 50 °C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutmadan sonra meydana gelen hacimdeki küçülme Resim 6.6.'da görüldüğü gibi kolayca fark edilebilmektedir.



Resim 6.6. Kurutmanın gözenek boyutu üzerindeki farkı
(a) Kurutmadan önce (b) Kurutmadan sonra

Kurutma işleminden sonra silika aerojel numuneleri kalsinasyon işlemi için 4 saat boyunca 550 °C'deki fırında bekletilmiştir. Bu bölümde sentezlenen numunelerin isimleri ve üretim aşamasında kullanılan madde miktarları Çizelge 6.5'te özetlenmiştir. 'MSÜ' isimlendirilmesi üre ile sentezlenen monolitik silika 'MS' ise üre kullanılmadan sentezlenen monolitik silikayı temsil etmektedir.

Çizelge 6.5. Mezogözenekli monolitik silika aerojel üretiminde kullanılan madde miktarları

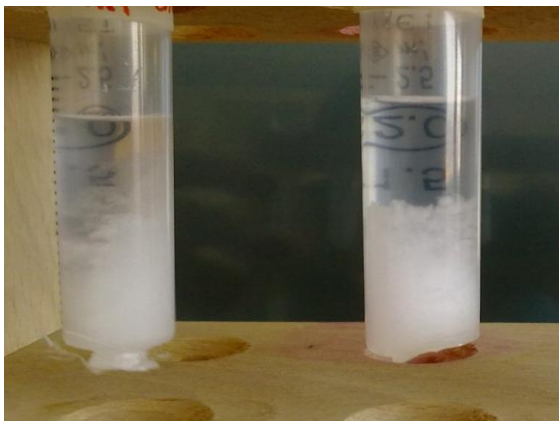
Numuneler	TEOS (g)	PEG (Mw,6000)	Üre (g)	Su (g)	% 63 HNO ₃ (mL)
		(g)			
MSÜ1	1	0,5	0,5	2,5	0,2
MSÜ2	1	0,5	0,5	2,5	0,4
MSÜ3	1	0,5	0,5	2,5	0,6
MSÜ4	1	0,5	0,5	2,5	0,8
MSÜ5	1	0,5	0,5	2,5	1
MSÜ6	1	0,5	0,5	2,5	1,2
MS1	1	0,5	-	2,5	0,2
MS2	1	0,5	-	2,5	0,4
MS3	1	0,5	-	2,5	0,6
MS4	1	0,5	-	2,5	0,8
MS5	1	0,5	-	2,5	1
MS6	1	0,5	-	2,5	1,2

6.2.3. Silis kumu ve feldspat kullanılarak mezogözenekli monolitik silika aerojel sentezi

Elde edilen monolitik silika numunelerinin içinde en yüksek yüzey alanı, 0,6 ml HNO₃ asit katalizörlüğünde ve üre kullanılmadan gerçekleştirilen çalışmada gözlenmiştir. Bu çalışmada ise feldspat ve silis kumundan elde edilen sodyum silikat çözeltisinden ilave ederek benzer prosedür ile monolitik silika aerojel elde edilmesi

hedeflenmiştir. Bu aşamada aşağıda anlatılan prosedür ile silis kumu ve feldspat kullanılarak mezogözenekli monolitik silika aerogel sentezi gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada 5'er g silis kumu ve feldspat ayrı kaplarda 30'ar ml saf su ile karıştırılıp üzerine pH değeri 1 oluncaya kadar 1 M HCl ilave edilmiştir. Daha sonra karışımlar 2 saat sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Ardından oluşan çözeltiler siyah bant süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süzgeç kağıdında kalan katı 50 ml saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan katı 60 °C'deki etüvde 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Silis kumu ve feldspattan elde edilen yıkanmış ve kurutulmuş katılara 30 ml 1 M NaOH eklenmiş ve karışımlar 150 °C'de 2 saat karıştırılarak sodyum silikat çözeltileri elde edilmiştir. Oda sıcaklığında soğutulan çözeltilerin 1 M HCl ile pH değerlerinin 7 olması sağlanmış ve jelleşme meydana gelmiştir. Bu esnada iki farklı beherde 0,5 g PEG ve 0,6 ml HNO₃, 2,5 g saf su ile 0 °C'deki balıklı manyetik karıştırıcı yardımıyla 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. 20 dakika sonunda sıvı haldeki karışımlar 2 cc'lik enjektörlere alınmış ve ağızları sıkı bir şekilde kapatılıp 40 °C'deki etüve konarak jelleşmeleri için beklenmiştir. Hazırlanan karışımlardan her birine 0,5'er ml TEOS ve her birine 1'er ml başlangıç maddesi olan feldspattan ve silis kumundan hazırlanan jellerden ilave edilmiştir. Ancak Resim 6.7.'de görüldüğü üzere tam anlamıyla jelleşme sağlanamamıştır. Bu sebeple deneyler kesilmiştir.



Resim 6.7. Jelleşme gözlenemeyen numuneler

6.3. Silika Aerojelin Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen silika arojellerin ve monolitik silikanın yapısal özelliklerini belirleyebilmek için bazı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Silika arojeldeki yüzey alanı değerleri, ortalama gözenek çapı ve gözenek dağılımının belirlenmesi için N₂ adsorpsiyon analizi, içerdiği bileşikleri tanımlamak için FTIR analizi, yapısındaki elementleri belirlemek için EDS analizi ve gözenek yapısının belirlenmesi için SEM incelemesi yapılmıştır.

6.3.1. N₂ adsorpsiyon analizi

Sentezlenen silika arojellerin N₂ adsorpsiyon analizi, Nova 2200 yüzey alanı ve gözenek çapı belirleme cihazı ile yapılmıştır. N₂ adsorpsiyon analizinde en çok kullanılan yöntem BET metodudur.

BET Metodu: Bu metot katıların yüzey alanlarının ölçülmesinde yaygın kullanılan bir metot olduğu için tercih edilmiştir. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır [48].

Burada kullanılan formül ise aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (6.1)$$

P₀/P: Nispi basınç

W: Katı kütlesi

W_m: Tek tabaka kaplanan adsorbant kütlesi

C: BET sabiti olarak ifade edilir.

Analiz: Öncelikle analizi yapılacak numunelerin ağırlığı belirlenir. Ardından numuneler cihazın degaz haznelerine yerleştirilir ve 3 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulur. Degaz işleminin ardından tekrar tartılan numuneler cihazın analiz bölümüne yerleştirilir. Analizde kullanılan programa (software) gerekli parametreler (hücre tipi, analiz noktaları, numune ağırlığı ve yoğunluğu) girilir ve numunelerin analizi yapılır. Analiz sonucunda numunelerin yüzey alanları, gözenek çap ve dağılım değerleri elde edilir. Bu analizde kullanılan Nova marka N₂ adsorpsiyon cihazı Resim 6.8’de görüldüğü gibidir.



Resim 6.8. N₂ adsorpsiyon analiz cihazı

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

6.3.2. FTIR analizi

Sentezlenen silika aerogellerin yapısında bulunan kimyasal bağların tespiti için FTIR analizi yapılmıştır. 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 içermemelidir, çünkü içerdiği nem IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur. Analiz aşamasından

önce katı maddeler KBr ile karıştırılıp toz haline getirilmiştir. Homojen hale getirilen karışım 7 tonluk pres ile dairesel pellet haline getirilmiştir. Elde edilen pelletler cihaza yerleştirilmiş ve analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi için Resim 6.9.'da görülen JASCO marka FTIR-480 Plus cihazı kullanılmıştır.



Resim 6.9. JASCO marka FTIR cihazı

6.3.3. SEM analizi

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip Resim 6.10.'da görülen ZEISS marka SUPRA 40VP 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 yüzdelerini tayin edebilmek için EDS analize de yapılmıştır.

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.



Resim 6.10. SEM cihazı

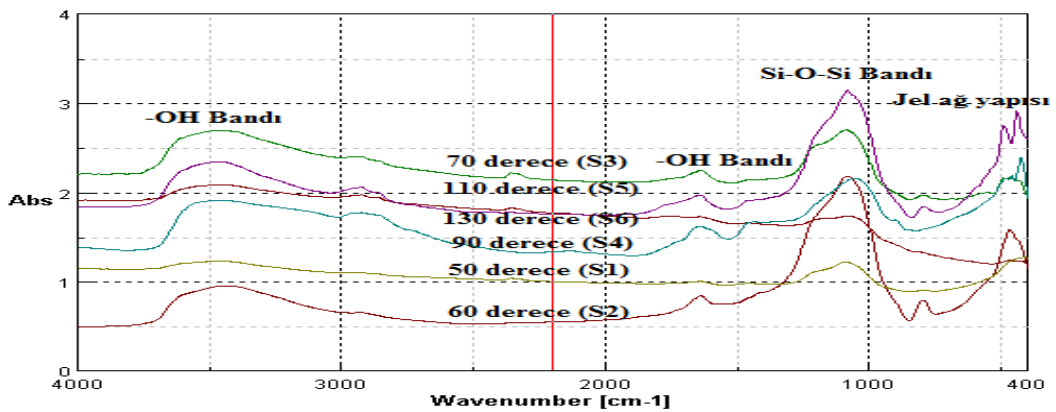
7. DENEYSEL BULGULAR

7.1. Silika Aerojel Sentezine Kurutma Sıcaklığının Etkisi

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspattan yararlanılarak hazırlanan sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sol-jel metoduyla silika aerojel sentezlenmiştir. Parametre olarak farklı kurutma sıcaklıkları seçilmiş ve bu belirlenen sıcaklıkların sentezlenen silika aerojelin yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisi incelenmiştir.

7.1.1. Silis kumundan elde edilen silika aerojellere kurutma sıcaklığının etkisi

Sol jel yöntemini kullanarak silis kumundan silika aerojel sentezlenmiştir. Silis kumundaki safsızlıkları gidermek için asit ile yıkama, sodyum silikat çözeltisi elde etmek için ise NaOH ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Jelleşme basamağında 1 M HCl katalizör olarak kullanılmış ve ortam pH'nın 7 olması sağlanmıştır. Yaşlandırma basamağının ardından farklı kurutma sıcaklıklarında çalışılarak silika aerojel sentezlenmiştir. Aerojeldeki kimyasal grupların varlığını göstermek için Şekil 7.1.'de gösterildiği gibi FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 6.1.'de de saf silis kumunun FTIR spektrum grafiği verilmiştir. Her iki grafik karşılaştırılırsa yepyeni bir malzemenin üretildiği açıkça gözlenmektedir. Ölçülen band değerleri de Çizelge 7.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Silis kumundan kurutma sıcaklığı değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları

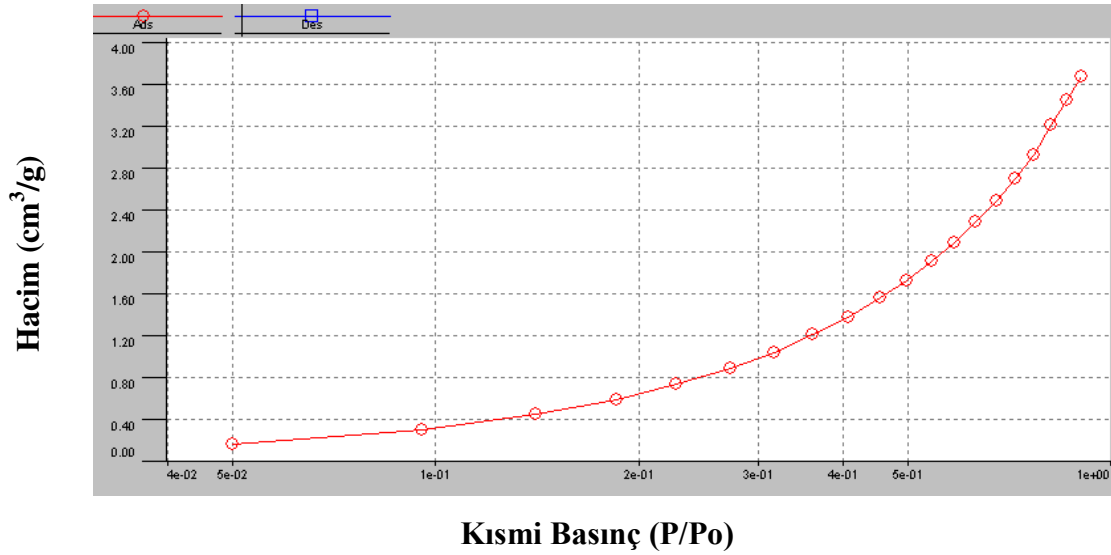
Çizelge 7.1. Silis kumundan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1091	1103	1087	1056	1083	1079
Si-O-Si Simetrik Bandı	794	802	798	782	794	796
Si-O-Si Ağ Bandı	412	466	466	458	489	466
-OH Absorpsiyon Bandı	3467/ 1643	3451/ 1646	3432/ 1639	3455/ 1639	3459/ 1643	3451/ 1635

Çizelge 7.1.'de silis kumundan elde edilen silika aerojelin FTIR spektrum değerleri verilmiştir. Literatürde benzer şartlarda sentezlenen silika aerojelin FTIR spektrumlarına bakıldığında ise Si-O-Si asimetrik bandı 1098, Si-O-Si simetrik bandı 804, Si-O-Si ağ bandı 471 ve -OH absorpsiyon bandının 3440/1630 olduğu görülmektedir [44]. FTIR analizinde elde edilen veriler ile literatürdeki veriler karşılaştırıldığında oldukça benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu da bize bu çalışmada silika aerojelin sentezlendiğini göstermektedir.

Kurutma sıcaklığındaki değişimlerin yüzey alanına etkisini belirlemek ve daha sonraki parametrelerimizde kullanacağımız kurutma sıcaklığına karar vermek için yüzey alanı analizi yapılmıştır. Elde edilen aerojellerin N₂ gazı adsorpsiyon izoterm grafikleri Ek-1'de verilmiştir. Bu bölümde sadece örnek olarak 50 °C sıcaklığında elde edilen numune için izoterm grafiği (Şekil 7.2.) verilmiştir. Bu izoterm grafikleri kullanılarak BET metodu ile yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri (cihazın paket programı yardımıyla) belirlenmiştir. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 7.2.'de belirtilmiştir. Yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla yüzey

alanının ve ortalama gözenek çapının değişimi Şekil 7.3. ve Şekil 7.4.'de gösterilmiştir.



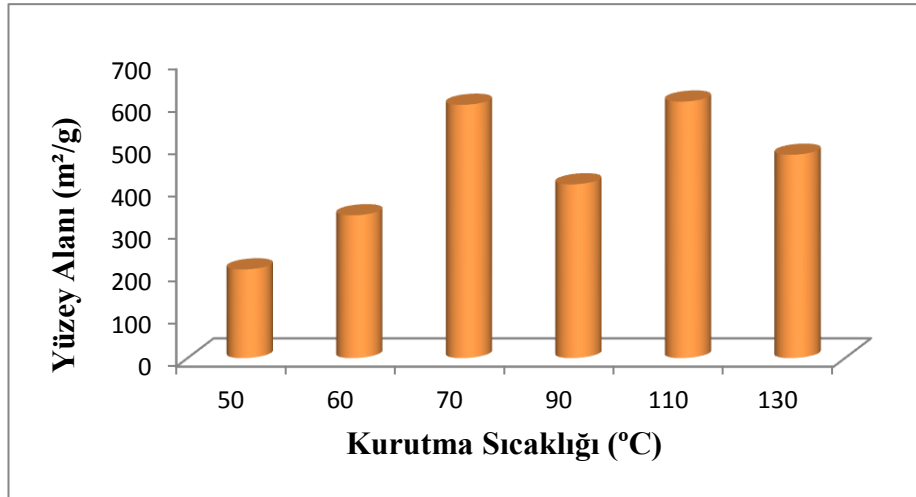
Şekil 7.2. Silis kumundan sentezlenen kurutma sıcaklığı 50 °C olan S1 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.2. Silis kumundan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerogellerin BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı değerleri

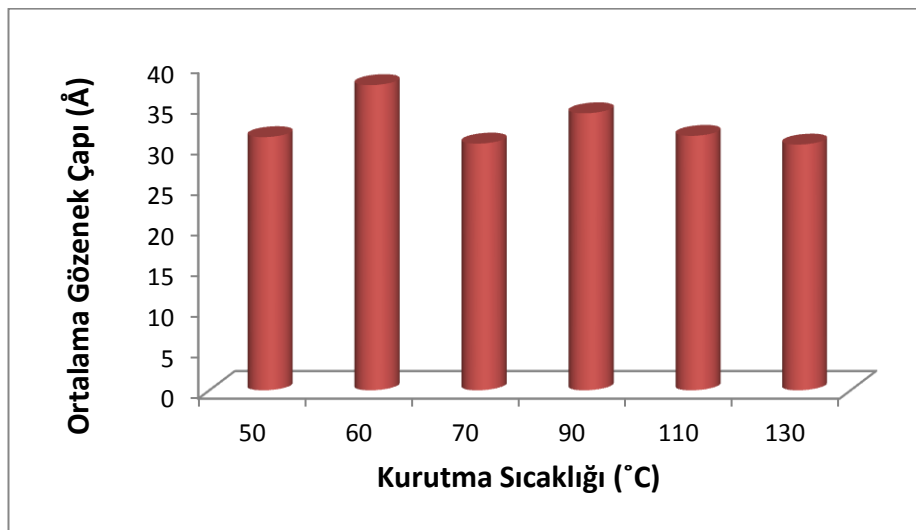
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Silis Kumu	172,394	30,486
S1	208,661	31,158
S2	336,204	37,562
S3	596,298	30,362
S4	409,066	34,096
S5	603,898	31,316
S6	478,624	30,242

Şekil 7.3.'de verildiği gibi kurutma sıcaklıklarına karşı elde edilen yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında sıcaklık artışıyla yüzey alanının önce arttığı sonra azalıp tekrar arttığı görülmektedir. En yüksek yüzey alanı, kurutma sıcaklığının 110 °C olduğu numunede elde edilmiştir. Hem FTIR hem de yüzey alanı sonuçlarına

bakılarak silis kumu ile üretilecek silika arojelde kurutma sıcaklığı 110 °C olduğunda en iyi değerlerin elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 7.3. Silis kumundan sentezlenen silika arojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi

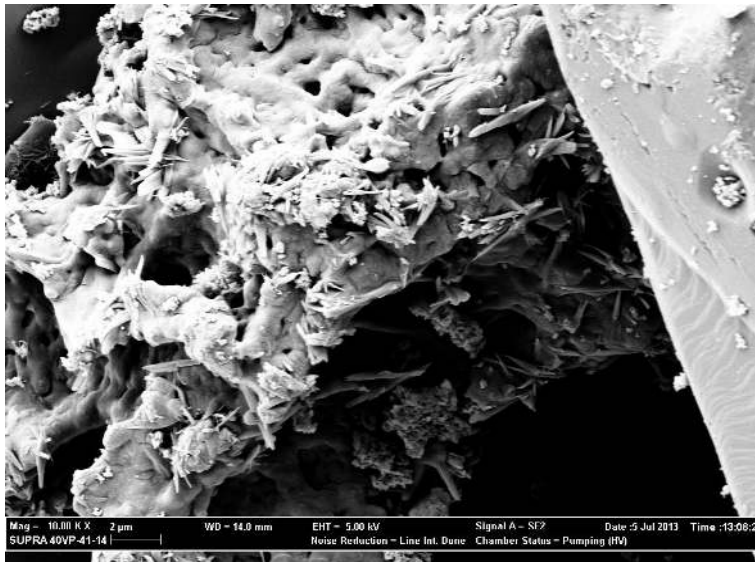


Şekil 7.4. Silis kumundan sentezlenen silika arojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

Ortalama gözenek çaplarına bakıldığında ise çap değerlerinin 30-38 Å arasında değiştiği görülmüş ve üretilen silika arojellerin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Literatüre baktığımızda Tang ve Wang pirinç külünden sentezledikleri silika arojin yüzey alanı 597,7 m²/g olarak bulmuşlardır [14]. 110 °C’de silis kumundan ürettiğimiz silika arojin yüzey alanı değeri ise 603,9

m^2/g 'dır. Bu değerler karşılaştırıldığında, 110 °C'de silis kumundan üretilen silika aerogelin daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

Ayrıca aerojellerin gözenek yapısını daha iyi görebilmek için SEM incelemesi yapılmış ve malzemenin içerdiği elementleri belirlemek için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip olan 110 °C'deki kurutma ile sentezlenen silika aerogel numunesinin (S5) 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 7.1.'de verilmiştir. Aynı numunenin EDS sonuçları ile 20000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüleri Ek-2'de yer almaktadır.

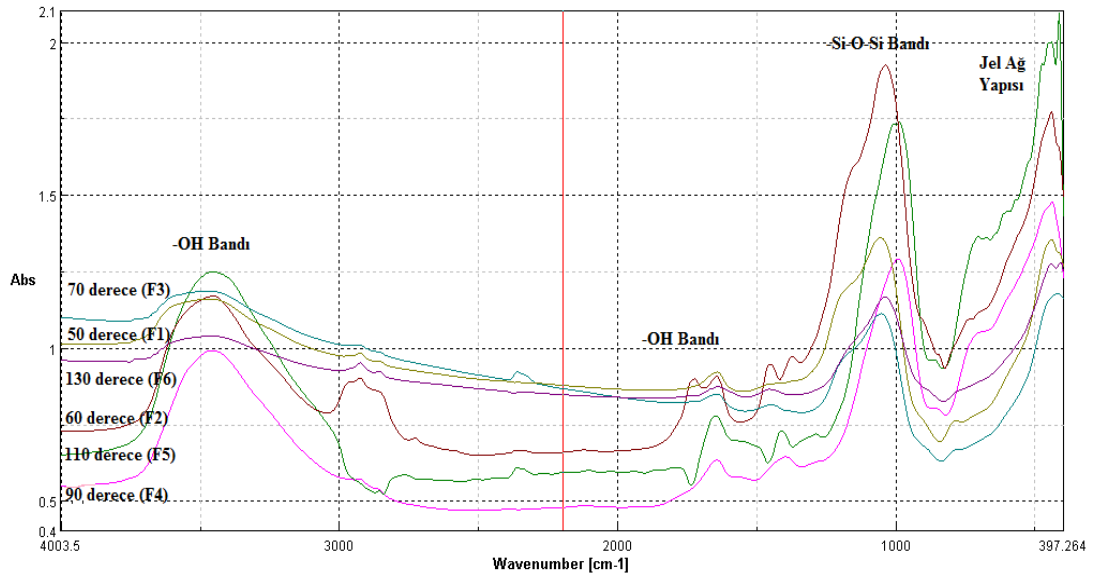


Resim 7.1. Silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin SEM görüntüsü

7.1.2. Feldspattan elde edilen silika aerogele kurutma sıcaklığının etkisi

Feldspattan da silis kumundan olduğu gibi sol jel tekniği kullanılarak silika aerogel elde edilmiştir. HCl katalizörü ile çözeltinin pH değeri 7'ye ayarlanarak yine aynı şekilde yaşlandırma basamağının ardından farklı kurutma sıcaklıklarında çalışılarak silika aerojeller sentezlenmiş ve elde edilen aerojellere FTIR analizi yapılarak aerojellerin yapılarındaki kimyasal grupların varlığı tespit edilmiştir. Şekil 7.5.'te görüldüğü gibi feldspattan sentezlenen silika aerojellerin FTIR spektrumları Şekil 6.2.'de verilen saf feldspat için FTIR sonuçları ile karşılaştırıldığında çok farklılık

gösterdiği görülmektedir. Çizelge 7.3.'te elde edilen piklerin dalga boyları ve buna karşılık gelen bağ yapıları özetlenmiştir.



Şekil 7.5. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları

Çizelge 7.3. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri

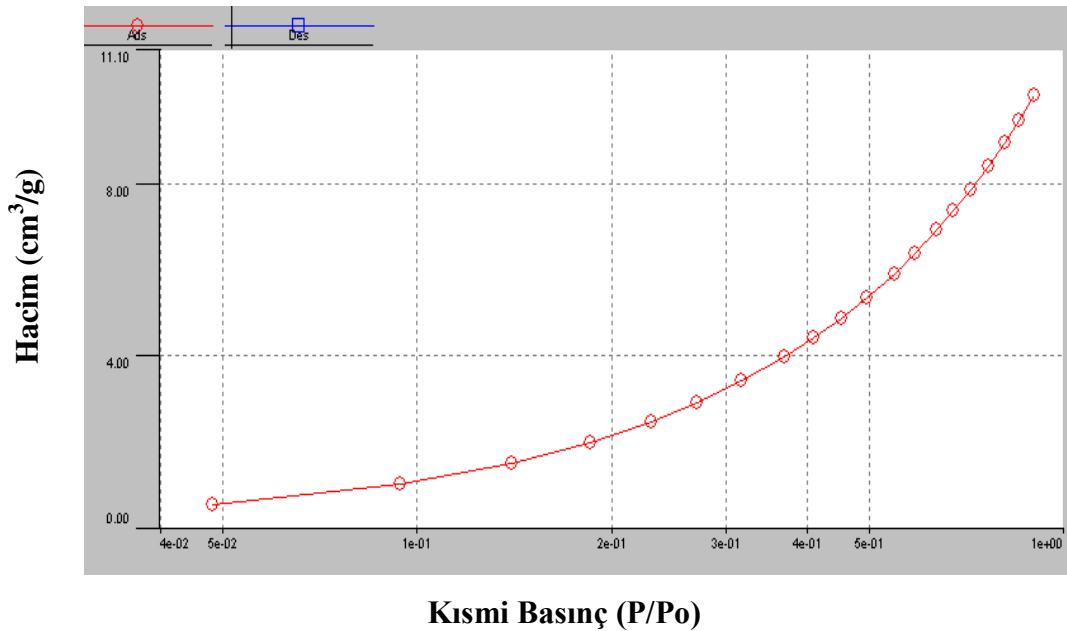
Bandlar	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1056	1037	1052	997	991	1041
Si-O-Si Ağ Bandı	439	439	416	435	439	439
-OH Absorpsiyon Bandı	3471/ 1643	3451/ 1646	3471/ 1646	3459/ 1646	3455/ 1646	3467/ 1639

Nayak ve arkadaşlarının benzer şartlarda sentezlediği silika aerojelin FTIR spektrumlarına bakıldığında, Si-O-Si ağ bandı 47, Si-O-Si asimetrik bandı 1098 ve -

OH absorpsiyon bandının 3440/1630 olduğu görülmektedir [36]. Literatürde benzer şartlarda sentezlenenler ile feldspattan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek sentezlediğimiz silika aerjellerin FTIR analizinde elde edilen veriler karşılaştırıldığında benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Silis kumundan ve feldspattan elde edilen silika aerjellerin FTIR spektrumları incelendiğinde malzemelerin ağ yapısında 110 °C'den sonra bozulma meydana geldiği gözlenmektedir.

Silis kumundan elde edilen silika aerjellerde olduğu gibi feldspattan da elde edilen aerjellerde kurutma sıcaklığının değişmesinin yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisini incelemek için BET yüzey alanı analizi yapılmış ve izoterm grafikleri elde edilmiştir. Örnek olarak kurutma sıcaklığı 50 °C olan numunenin izoterm grafiği Şekil 7.6.'da verilmiştir. Diğer ilgili grafikler ise Ek-1'de yer almaktadır. Analiz sonuçları Çizelge 7.4.'te verilmiştir. Yüzey alanının ve ortalama gözenek çapının sıcaklıkla değişimi Şekil 7.7. ve Şekil 7.8.'de görülmektedir.

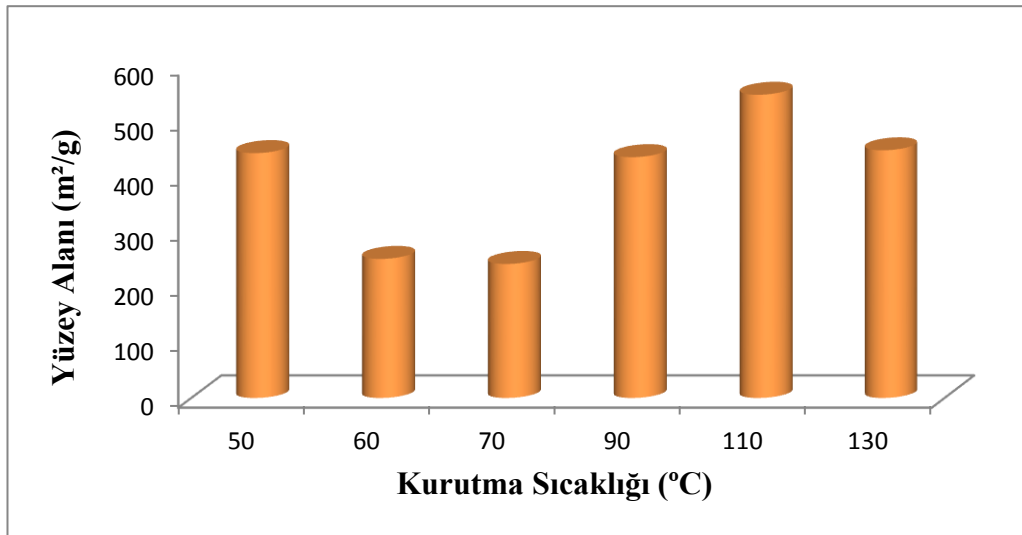


Şekil 7.6. Feldspattan sentezlenen kurutma sıcaklığı 50 °C olan F1 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.4. Feldspattan kurutma sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

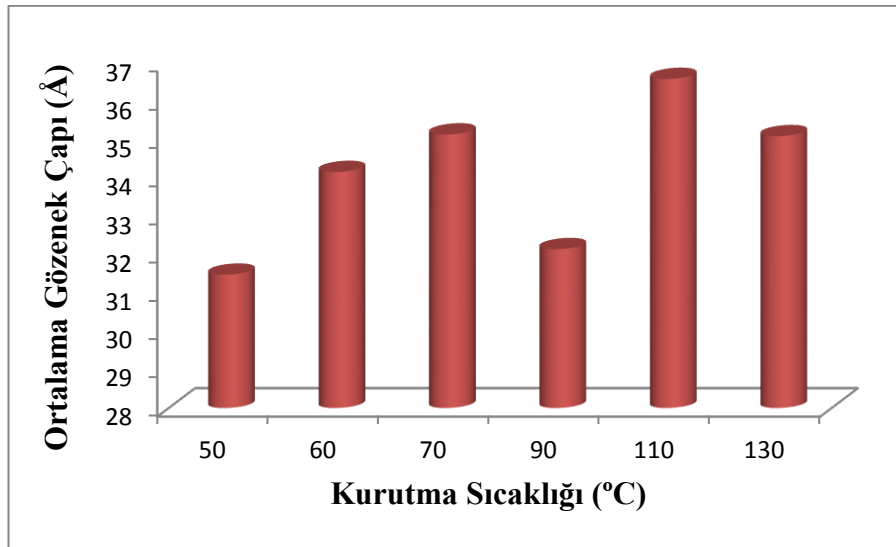
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
F1	443,312	31,492
F2	253,116	34,166
F3	244,014	35,142
F4	436,068	32,158
F5	548,266	36,588
F6	448,412	35,098

Şekil 7.7.'de verildiği gibi feldspattan sentezlenen silika aerojellerin yüzey alanları 244-549 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı kurutma sıcaklığı 110 °C olan silika aerjel numunesinde gözlenmiştir. Silis kumunda olduğu gibi kurutma sıcaklığının artırılması feldspattan elde edilen silika aerojellerin yüzey alanlarını belli bir değere kadar artırmış, ardından azalmasına sebep olmuştur.



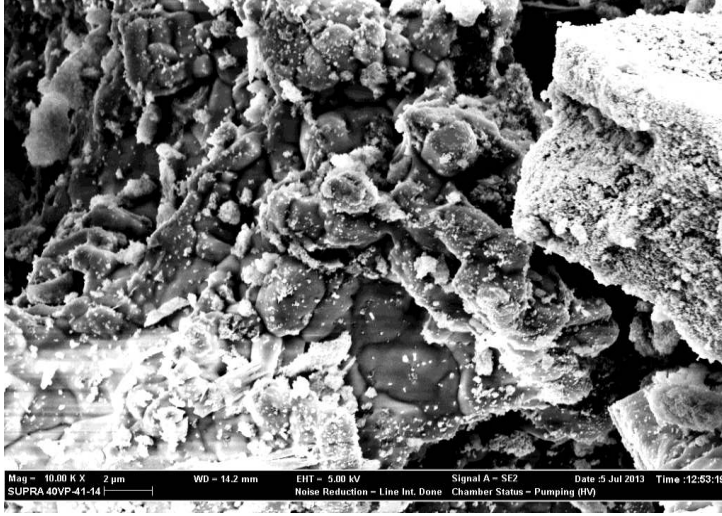
Şekil 7.7. Feldspattan sentezlenen silika aerjelde kurutma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanının değişimi

Ortalama gözenek çapı ise 31-37 Å arasında değişim göstermiştir (Şekil 7.8.) Bütün kurutma sıcaklıklarında sentezlenen aerojellerin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. En iyi yüzey alanının en yüksek ortalama gözenek çapının olduğu numunede (110 °C) elde edilmesine gözenek sayısının fazla olması neden olmuş olabilir.



Şekil 7.8. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde kurutma sıcaklığının artmasıyla gözenek çap değişimi

Resim 7.2.'de gösterilen 110 °C'de kurutma yapılarak sentezlenen silika aerojel numunesinin (F5) 10000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntülerinde numunelerin gözenekli yapısı daha iyi gözlenmiştir. Silika aerojellerin içerdiği elementleri görmek için EDS analizi yapılmıştır. Ek-2'de bu numunenin EDS analiz sonucu ile 30000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüsü gösterilmiştir.



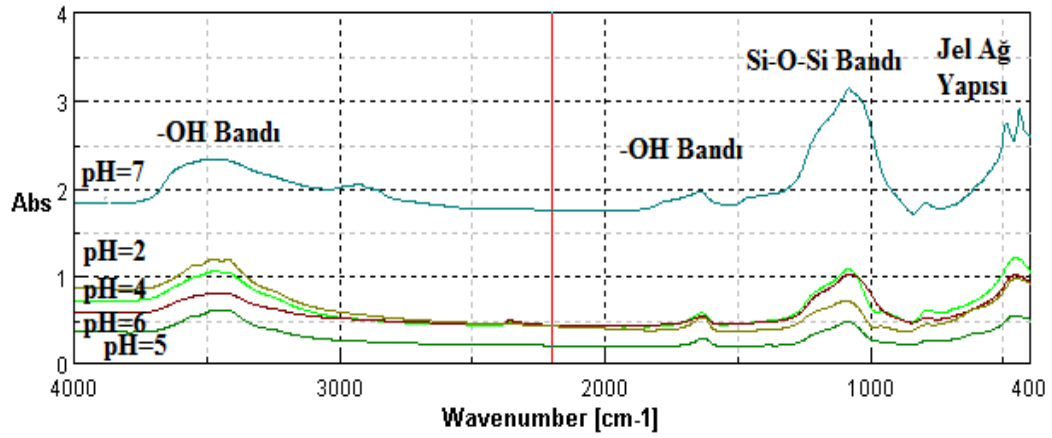
Resim 7.2. Feldspattan sentezlenen F5 numunesinin SEM görüntüsü

7.2. Silika Aerojele pH Değişiminin Etkisi

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılmış ve sol-jel metodu uygulanarak pH değerlerinin yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisi incelenmiştir.

7.2.1. Silis kumundan elde edilen silika aerojele pH değişiminin etkisi

Silis kumundan sol jel tekniği kullanılarak silika aerojel sentezlenmiştir. Yine aynı şekilde sodyum silikat çözeltisi elde edildikten sonra katalizör olarak kullanılan 1 M HCl ile çözeltilerin pH değerlerinin 2-7 olması sağlanmış, 60 °C’de yaşlandırma yapıldıktan sonra en iyi sonucu veren 110 °C’de kurutma işlemi gerçekleştirilerek silika aerojeller sentezlenmiştir. Elde edilen aerojellere Şekil 7.9.’da gösterildiği gibi FTIR analizi yapılarak yapılarındaki kimyasal grupların varlığı tespit edilmiştir.



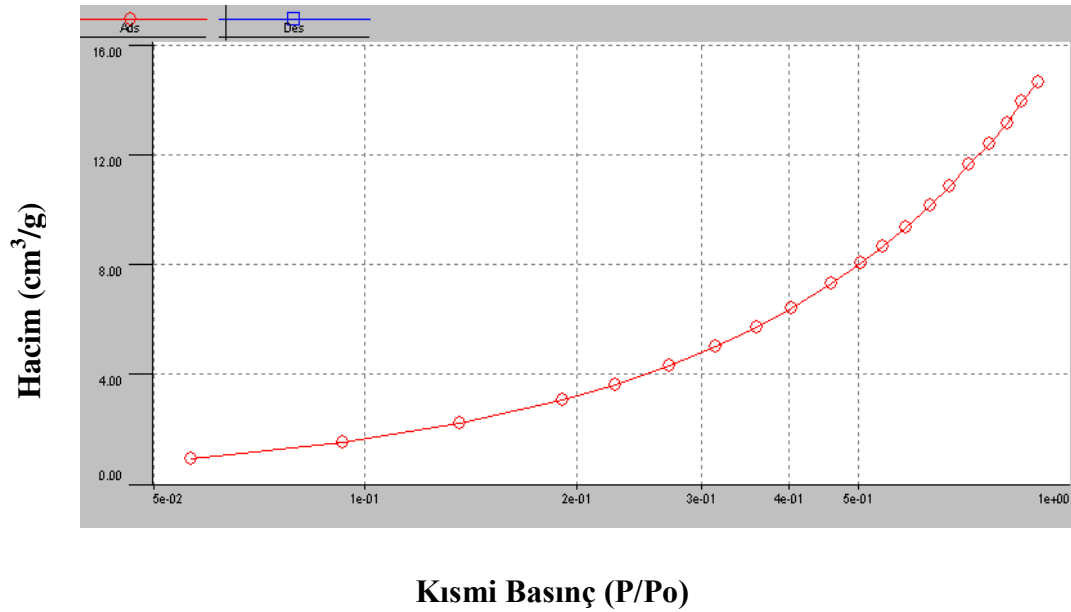
Şekil 7.9. Silis kumundan pH değiştirilerek elde edilen silika aerojellerinin FTIR spektrumları

Çizelge 7.5.’te de görüldüğü üzere Si-O-Si asimetrik, simetrik ve ağ bantlarının bulunması silika aerjel sentezlendiğinin kanıtıdır. Elde edilen sonuçlar literatür değerleriyle karşılaştırıldığında sonuçların benzerlik gösterdiği görülmektedir [44].

Çizelge 7.5. Silis kumundan pH değerleri değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	S7	S8	S9	S10	S11
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1087	1083	1087	1076	1083
Si-O-Si Simetrik Bandı	804	786	802	790	796
Si-O-Si Ağ Bandı	458	455	458	458	466
-OH Absorpsiyon Bandı	3475/ 1635	3471/ 1639	3417/ 1623	3471/ 1639	3459/ 1643

Bu çalışma setinde elde edilen silika aerjel numunesinin (S7) N₂ adsorpsiyon izoterm eğrisi Şekil 7.10.'da verilmiş olup diğer numunelerin izoterm eğrileri Ek-1'de gösterilmektedir. İzoterm eğrilerinin analizinden birim gram başına düşen yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 7.6.'da verilmektedir.

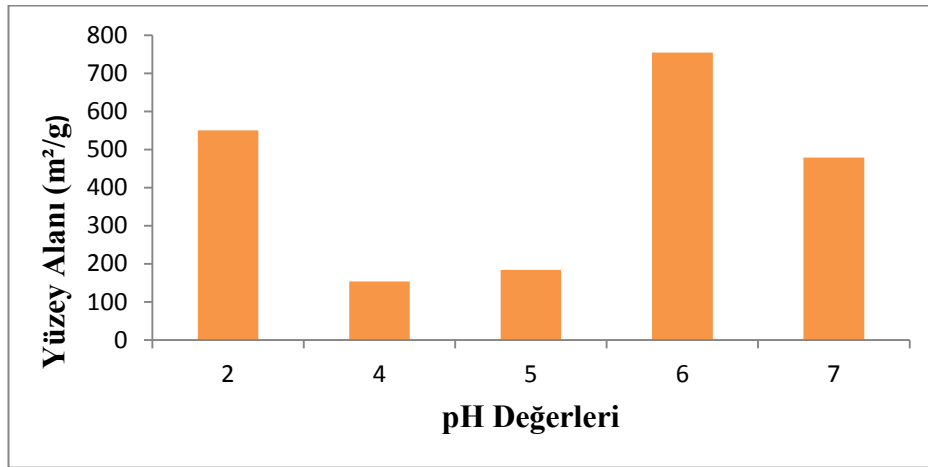


Şekil 7.10. Silis kumundan pH=2'de sentezlenen S7 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.6. ve Şekil 7.11.'de gösterildiği gibi silis kumu ile sentezlenen silika aerjellerin yüzey alanları 154-755 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı pH'ı 6 olan silika aerjel numunesinde gözlenmiştir.

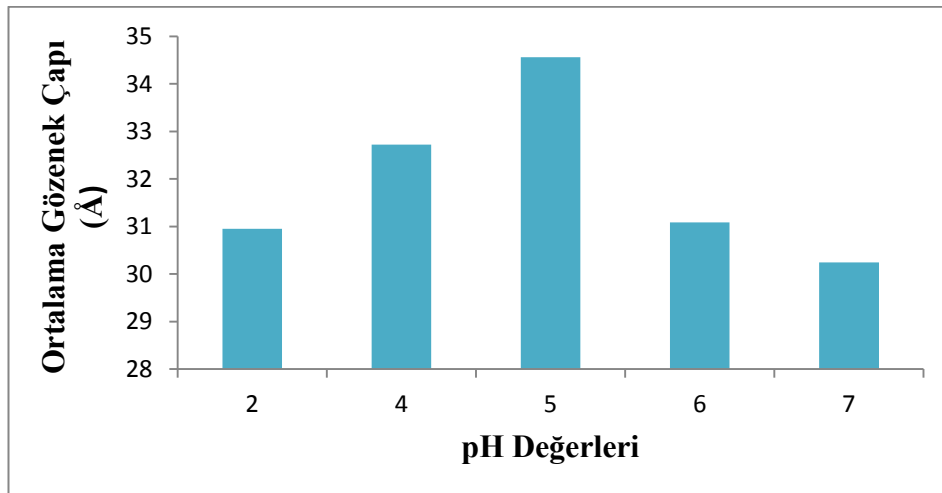
Çizelge 7.6. Silis kumundan pH değerleri değiştirilerek elde edilen silika aerjellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
S7	550,269	30,952
S8	154,028	32,722
S9	184,084	34,556
S10	754,278	31,084
S11	478,624	30,242



Şekil 7.11. Silis kumundan sentezlenen silika aerjelde pH değerlerinin artmasıyla yüzey alanının değişimi

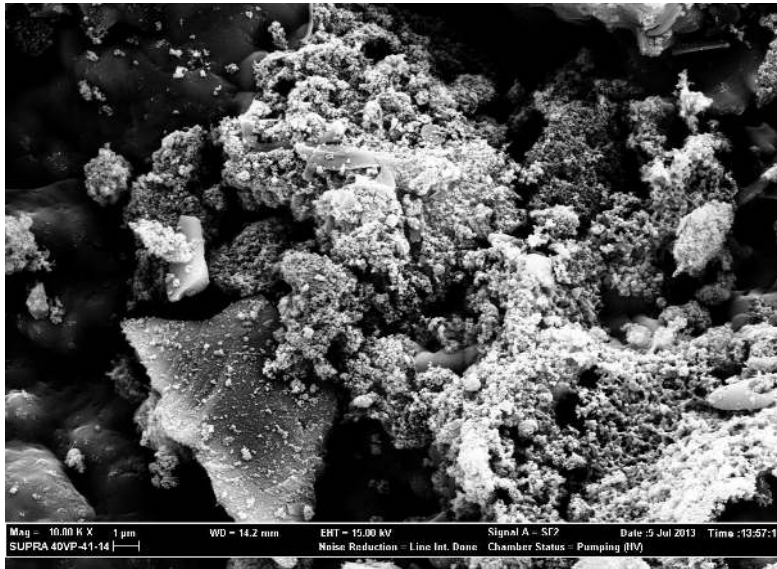
Ortalama gözenek çapı Şekil 7.12.'de gösterildiği gibi 30-35 Å arasında değişim göstermiştir. pH değerinin artması ortalama gözenek çapını önce artırmış ardından azalmasına neden olmuştur. Bütün pH'larda sentezlenen aerjellerin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil 7.12. Silis kumundan sentezlenen silika aerjelde pH değerlerinin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

En yüksek yüzey alanına sahip silika aerjel numunesinin (S10) mikro yapısal özelliklerinin analizi belirlemek için SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

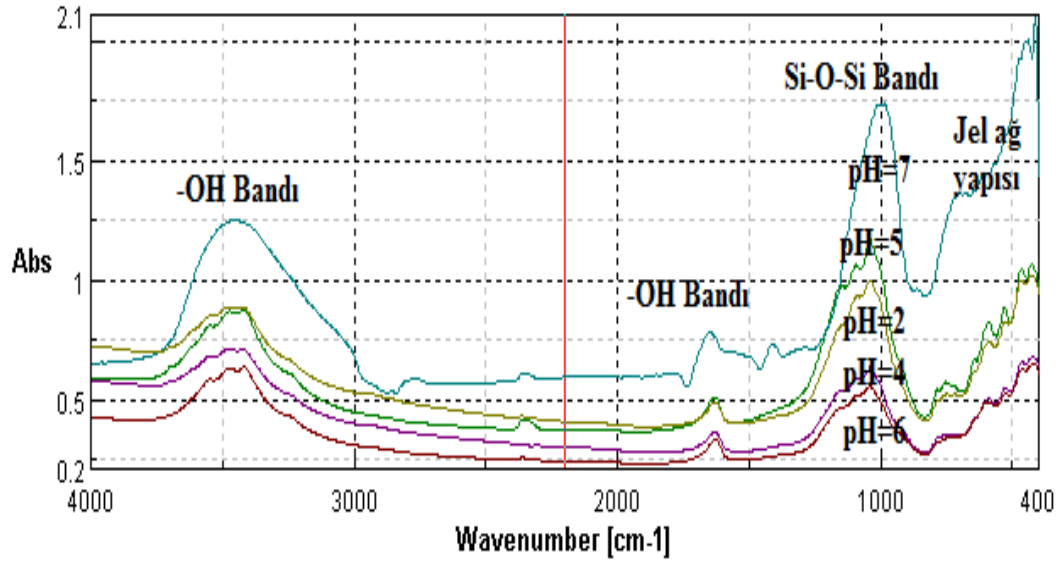
10000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüsü Resim 7.3.'de gösterilmiştir. Aynı numunenin EDS analiz sonucu ile 20000 büyütmede elde edilen SEM görüntüsü Ek-2'de yer almaktadır.



Resim 7.3. Silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin SEM görüntüsü

7.2.2. Feldspattan üretilen silika aerojellerde pH değişiminin etkisi

Feldspattan elde edilen sodyum silikat çözeltisine 1 M HCl katalizörünün farklı miktarlarda eklenmesi ile ortamın pH değeri ayarlanmış ve jelleşme sağlanmıştır. Farklı pH değerlerinde elde edilen jellerin kurutulması için 110 °C değeri benimsenmiştir. pH değişiminin yüzey alanına ve gözenekliliğe etkisi incelenmeden önce yapısal analizi için FTIR cihazı ile analiz gerçekleştirilmiş ve Şekil 7.12.'de gösterildiği gibi dalga boyuna karşı absorbans değerleri gösterilmiştir. Ayrıca her bir numune için band değerleri Çizelge 7.7.'de verilmiştir. Daha önce yapılan yorumlara benzer şekilde literatür değerleri ile uyum gösterdiği ve silika aerogel sentezinin gerçekleştiği söylenebilir.



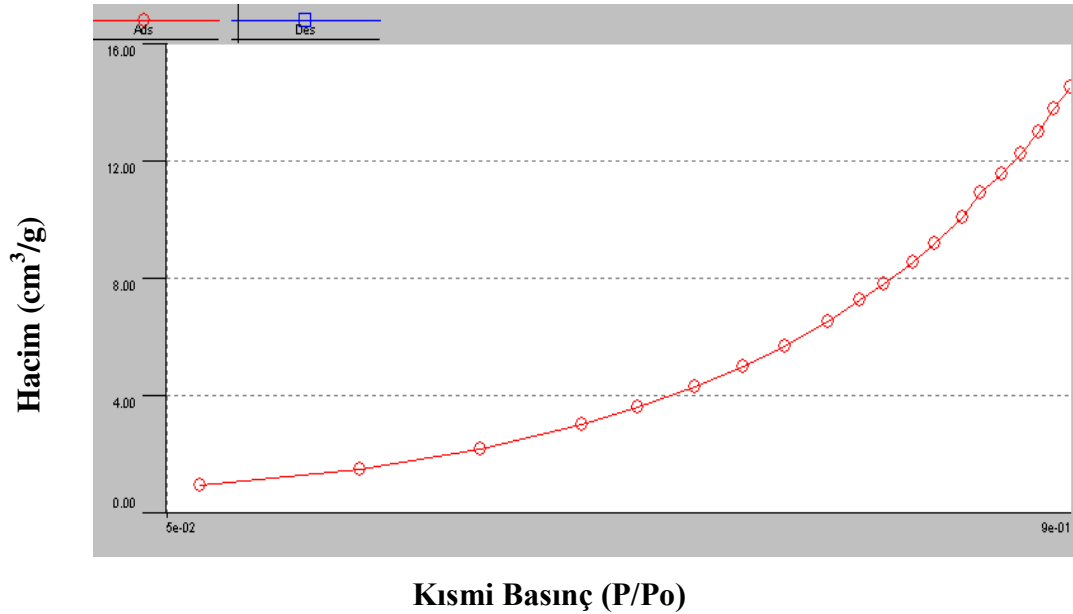
Şekil 7.13. Feldspattan pH değiştirilerek elde edilen silika aerogelin FTIR spektrumları

Çizelge 7.7. Feldspattan pH değerleri değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	F7	F8	F9	F10	F11
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1038	1041	1037	1041	1035
Si-O-Si Ağ Bandı	424	424	426	424	434
-OH Absorpsiyon Bandı	3417/ 1627	3475/ 1635	3475/ 1631	3417/ 1623	3455/ 1646

Silis kumundan elde edilen silika aerojellerde olduğu gibi feldspattan da elde edilen aerojellerde pH değişmesinin yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına etkisini incelemek için BET analizi yapılmış ve izoterm grafikleri elde edilmiştir. Örnek olarak feldspattan pH=2 ortamında sentezlenen F7 numunesinin izoterm grafiği Şekil 7.13.'te gösterilmiştir. Diğer izoterm grafikleri Ek-1'de yer almaktadır. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri tablo halinde Çizelge 7.8.'de verilmiştir. Yüzey

alanının ve ortalama gözenek çapının pH ile değişim grafikleri ise Şekil 7.15. ve Şekil 7.16.'da görülmektedir.

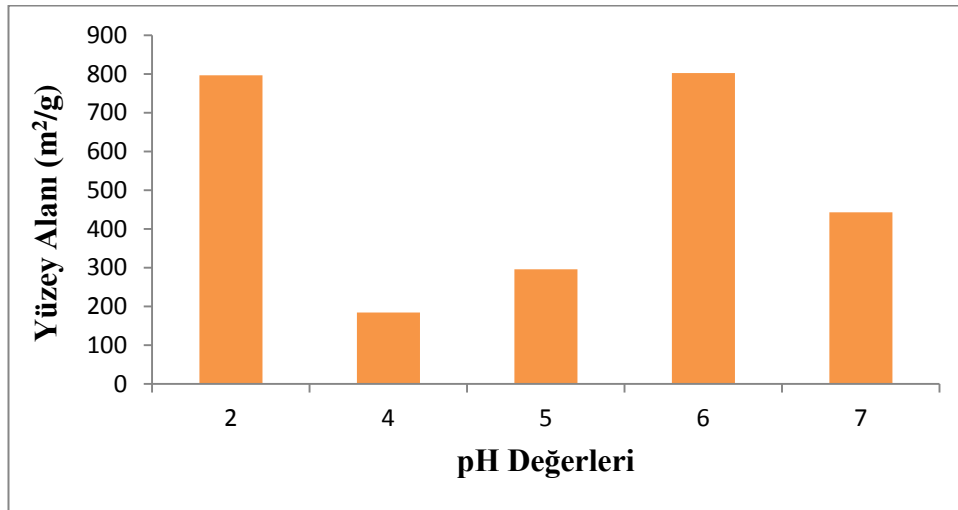


Şekil 7.14. Feldspattan pH=2'de sentezlenen S7 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.8. Feldspattan pH değerleri değiştirilerek elde edilen silika aerojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

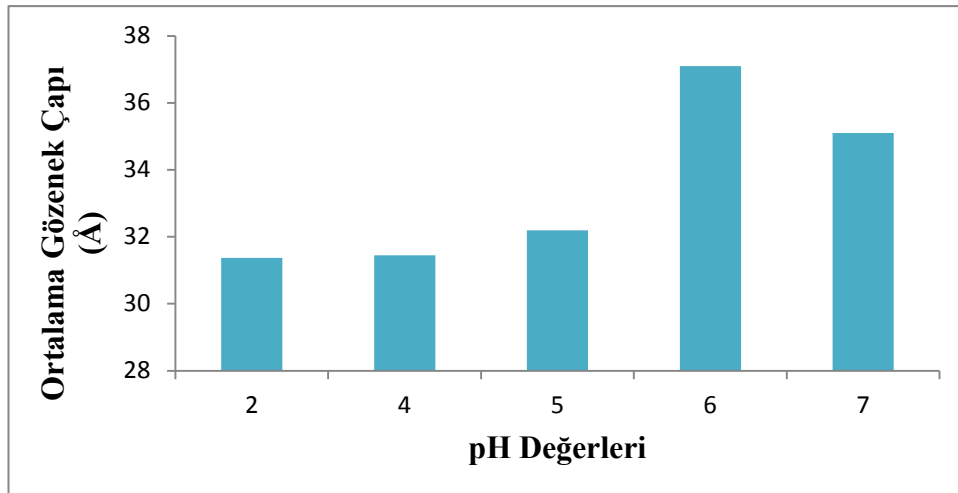
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
F7	796,154	31,374
F8	184,547	31,452
F9	296,303	32,192
F10	802,001	37,096
F11	448,412	35,098

Şekil 7.15.'te gösterildiği gibi feldspat ile sentezlenen silika aerojellerin yüzey alanları 184-803 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı pH'ı 6 olan silika aerjel numunesinde gözlenmiştir. pH'ın artması silis kumunda olduğu gibi yüzey alanında önce bir azalışa ardından artışa neden olmuştur.



Şekil 7.15. Feldspattan sentezlenen silika aerojellerde pH değerlerinin artmasıyla yüzey alanının değişimi

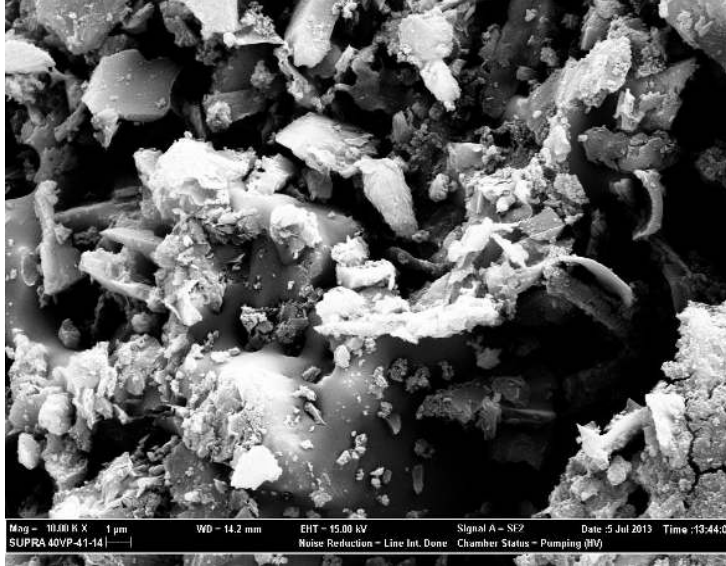
Ortalama gözenek çapı ise Şekil 7.16’da verildiği gibi 31-38 Å arasında değişim göstermiştir. pH artması ortalama gözenek çapını önce belli bir değere kadar artırmış ardından azalmasına neden olmuştur. Bütün pH’larda sentezlenen aerojellerin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil 7.16. Feldspattan sentezlenen silika aerojelde pH değerlerinin artmasıyla ortalama gözenek çapı değişimi

Resim 7.4’te en iyi yüzey alanı sonucunu veren F10 numunesinin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmektedir. SEM görüntüsü sayesinde malzemenin

gözenekli yapısı açıkça görülmektedir. F10 numunesinin EDS analiz sonucu ve 20000 büyütmede elde edilen SEM fotoğrafı Ek-2’de verilmiştir.



Resim 7.4. Feldspattan sentezlenen F10 numunesinin SEM görüntüsü

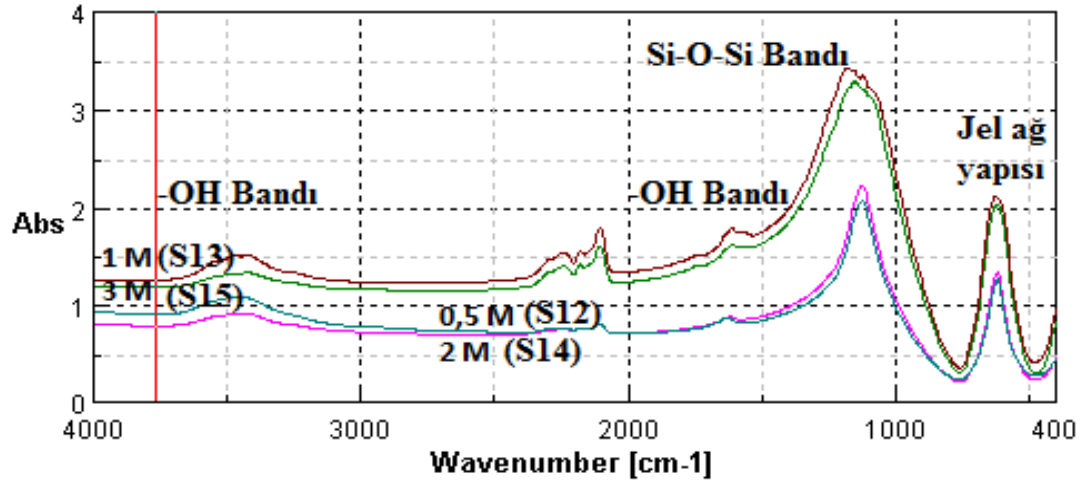
7.3. H_2SO_4 Kullanılarak Oluşturulan Sodyum Silikat Çözeltisinden Farklı Derişimlerde H_2SO_4 Katalizörünün Kullanılmasıyla Üretilen Silika Aerojeller

Silis kumu ve feldspattaki safsızlıkları gidermek için diğer çalışmalarda olduğu gibi asit ile yıkama işlemi yapılmaktadır. Ancak burada asit katalizörü olarak 1 M HCl değil farklı derişimlerde H_2SO_4 kullanılmıştır. Saflaştırmadan sonra elde edilen sodyum silikat çözeltisinin jelleşme aşamasında HCl yerine 0,5, 1, 2 ve 3 M derişimlerindeki H_2SO_4 ’ten 30’ar ml kullanılarak silika aerojeller sentezlenmiş ve analizler neticesinde farklılıklar gözlemlendiği tespit edilmiştir.

7.3.1. Silis kumundan sentezlenen silika aerojellere H_2SO_4 asit katalizör derişimlerinin etkisi

Farklı derişimlerdeki H_2SO_4 katalizörünün kullanılması ile elde edilen silika aerojel (S12-S15) numunelerinin FTIR analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 7.17. ve Çizelge 7.9.’da verilmiştir. Ayrıca N_2 gazı ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından

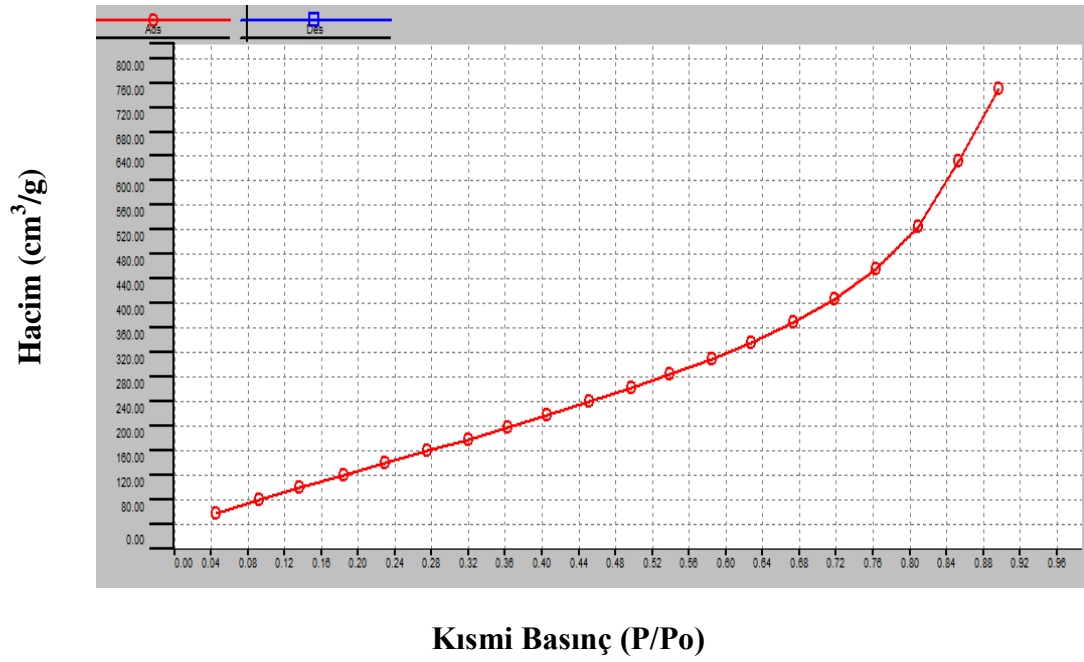
elde edilen izoterm grafiği S12 numunesi için Şekil 7.18.'de gösterilmiştir. Diğer numunelerin izoterm grafikleri ise Ek-1'de sunulmuştur.



Şekil 7.17. Silis kumundan asit katalizörü olarak H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerogellerin FTIR spektrumları

Çizelge 7.9. Silis kumundan H_2SO_4 katalizörünün derişimleri değiştirilerek elde edilen silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	S12	S13	S14	S15
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1126	1122	1126	1153
Si-O-Si Ağ Bandı	617	624	617	617
-OH Absorpsiyon Bandı	3467/1627	3417/1612	3421/1616	3417/1612



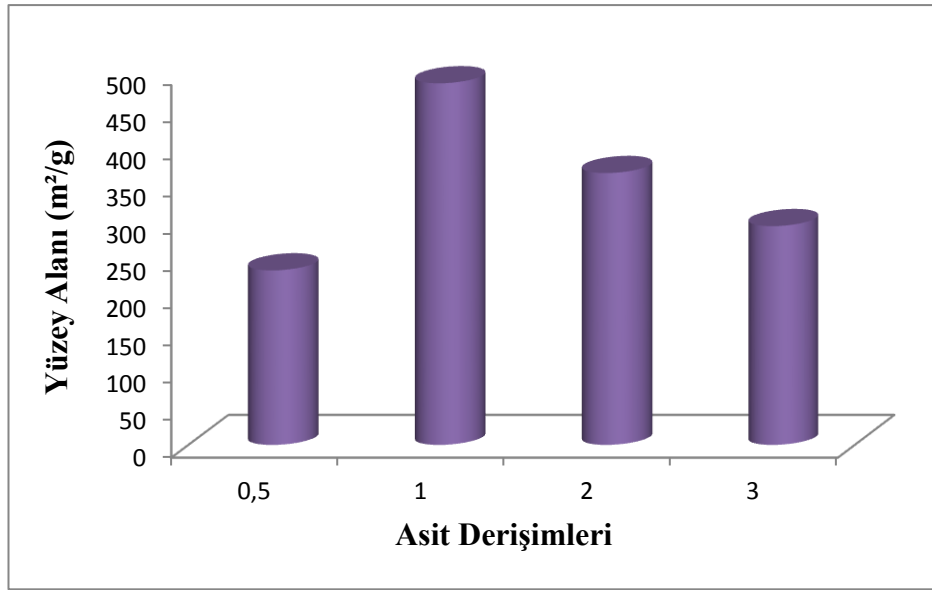
Şekil 7.18. 0,5 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen S12 numunesinin izoterm eğrisi

İzoterm grafiklerinden yararlanarak elde edilen yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri Çizelge 7.10.'da verilmiştir.

Çizelge 7.10. Silis kumundan H_2SO_4 katalizörünün derişimleri değıştirilerek elde edilen silika aerojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

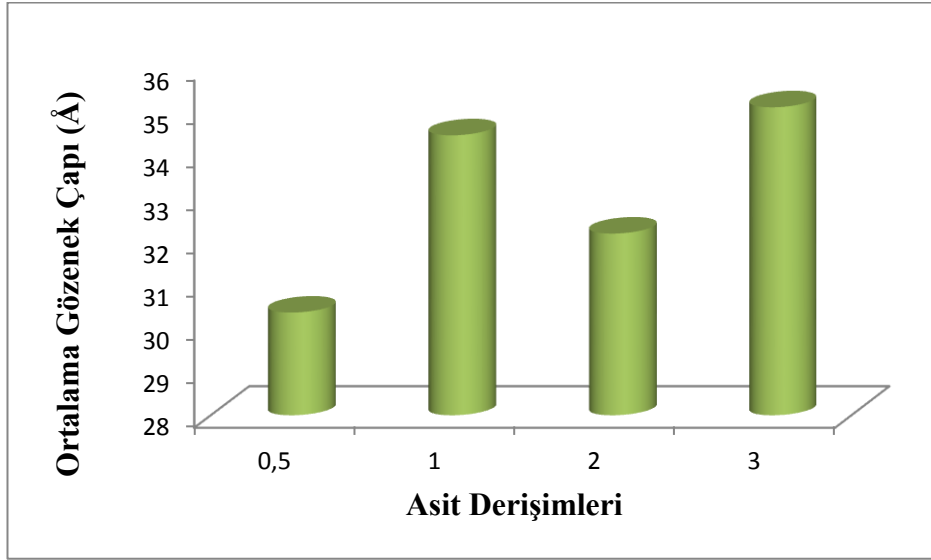
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
S12	235,112	31,374
S13	485,176	34,452
S14	365,254	32,192
S15	294,282	35,096

Şekil 7.19.'da gösterildiği gibi silis kumundan sentezlenen silika aerogellerin yüzey alanları 235-486 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı 1 M H₂SO₄ katalizörü kullanılarak sentezlenen silika aerogel numunesinde gözlenmiştir. Asit derişiminin artması elde edilen silika aerogellerin yüzey alanlarında önce artmaya, ardından azalmaya neden olmuştur.



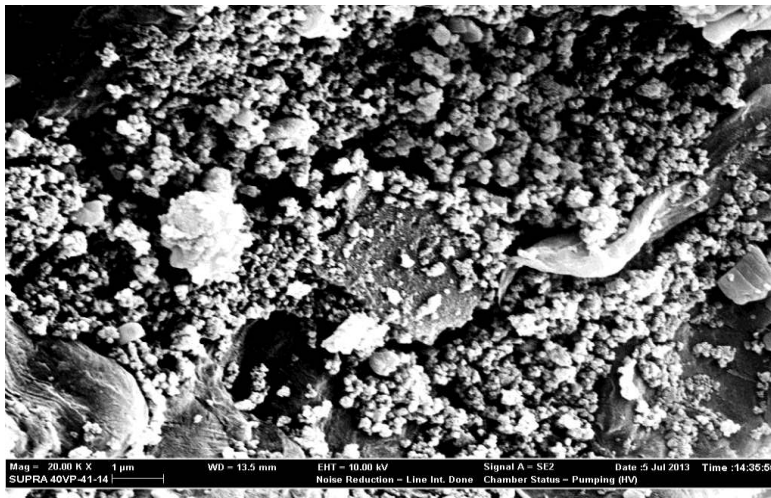
Şekil 7.19. Silis kumundan sentezlenen silika aerogellerde kullanılan asit derişiminin artmasıyla yüzey alanı değişimi

Silis kumundan farklı pH ortamlarında sentezlenen numunelerin ortalama gözenek çapı Şekil 7.20.'de gösterildiği gibi 31-36 Å arasında değişim göstermiştir. Ayrıca sentezlenen bu silika aerogellerin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür.

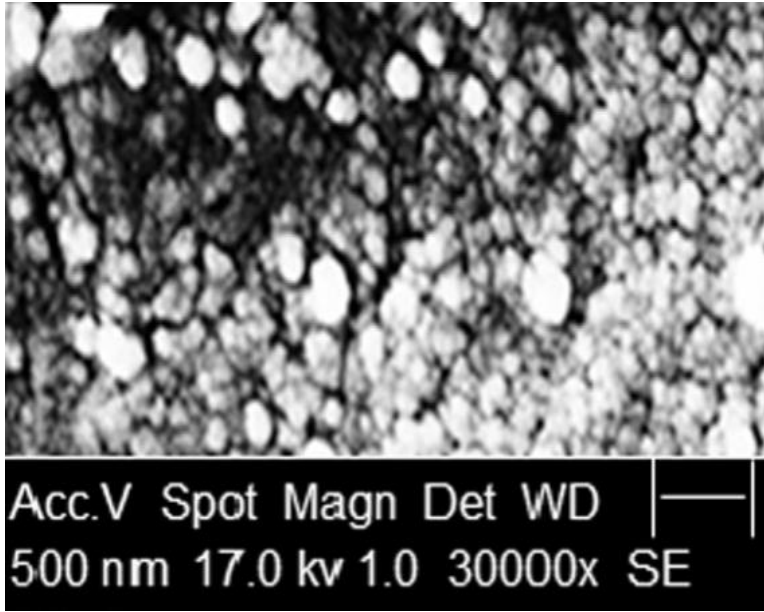


Şekil 7.20. Silis kumundan sentezlenen silika aerojellerde kullanılan asit derişiminin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Resim 7.5.'te en iyi yüzey alanı sonucunun elde edildiği S13 numunesinin 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Silis kumundan sentezlediğimiz S13 numunesinin SEM görüntüsü ile (Resim 7.5.) Tadjarodi ve arkadaşlarının pirinç kabuğu külünden çevresel kurutma yapılarak sentezledikleri silika aerojelin SEM görüntüsü (Resim 7.6.) ile benzerlik göstermektedir. EDS analiz sonucu ile 50000 büyütme yapılarak elde edilen SEM görüntüsü Ek-2'de verilmiştir.



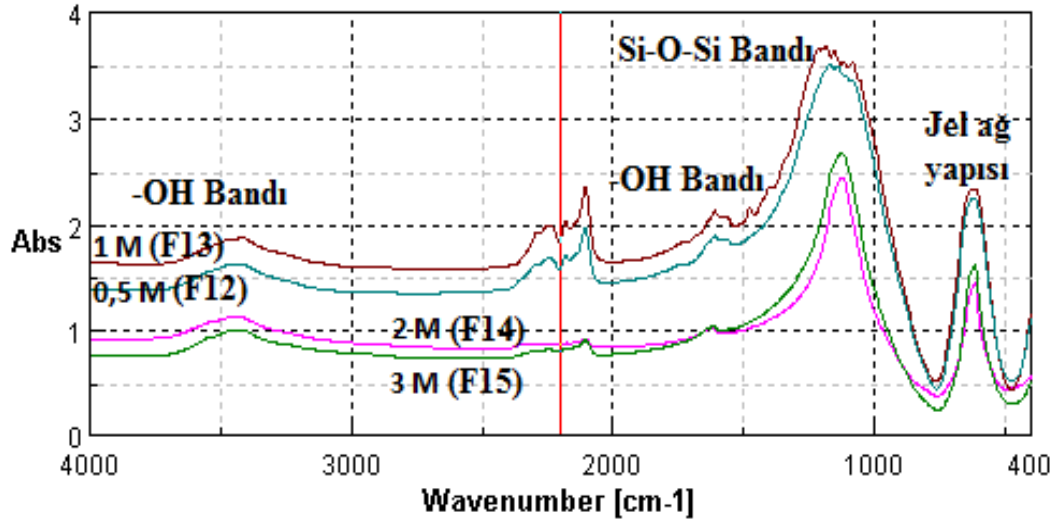
Resim 7.5. Silis kumundan sentezlenen S13 numunesinin SEM görüntüsü



Resim 7.6. Literatürden alınan SEM görüntüsü [34]

7.3.2. Feldspattan üretilen silika aerojellere H_2SO_4 asit katalizör derişimlerinin etkisi

Silis kumunda anlatıldığı gibi feldspat ile de farklı derişimlerde kullanılan H_2SO_4 katalizörünün etkisini görmek için her bir numunenin (F12-F15) FTIR analizleri yapılmıştır. Analizlerin sonuçları Şekil 7.21. ve Çizelge 7.11.'de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında silika aerjel üretiminin gerçekleştiği görülmektedir.

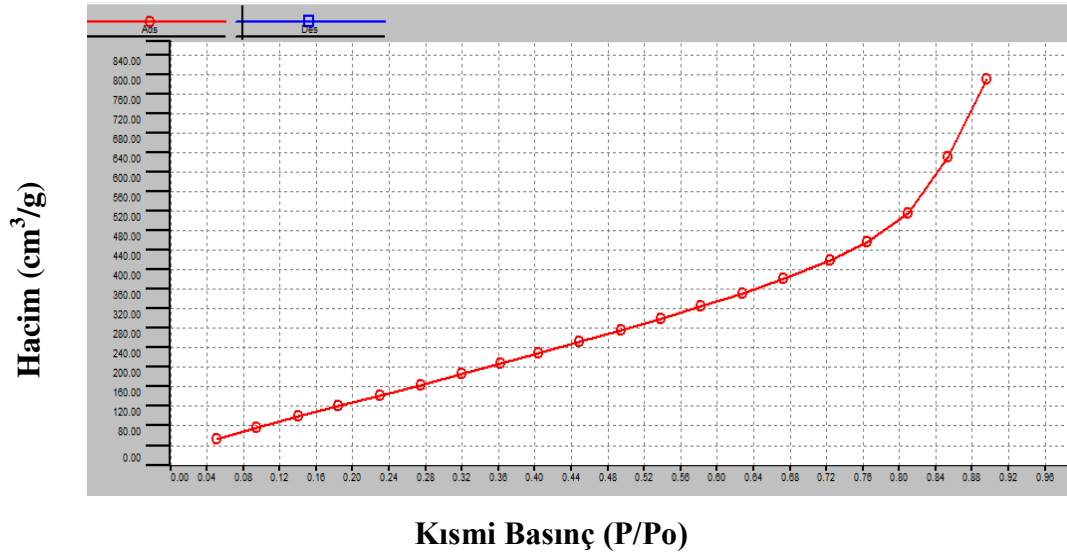


Şekil 7.21. Feldspattan H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrumları

Çizelge 7.11. Feldspattan H_2SO_4 kullanımıyla elde edilen silika aerojellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	F12	F13	F14	F15
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1137	1118	1126	1126
Si-O-Si Ağ Bandı	620	624	617	617
-OH Absorpsiyon Bandı	3417/1612	3413/1608	3421/1623	3417/1616

Ayrıca her bir numunenin yüzey alanını ve ortalama gözenek çap değerlerini belirlemek için N_2 gazı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. N_2 gazı adsorpsiyon izoterm grafiği Şekil 7.22.'de gösterildiği gibi sadece tek bir numune (F12) için verilmiştir. Diğer numunelerin izoterm grafikleri ise Ek-1'de gösterilmektedir. Bu grafiklerin analizinden belirlenen ve yüzey alanı değerleri ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 7.12.'de gösterilmektedir.

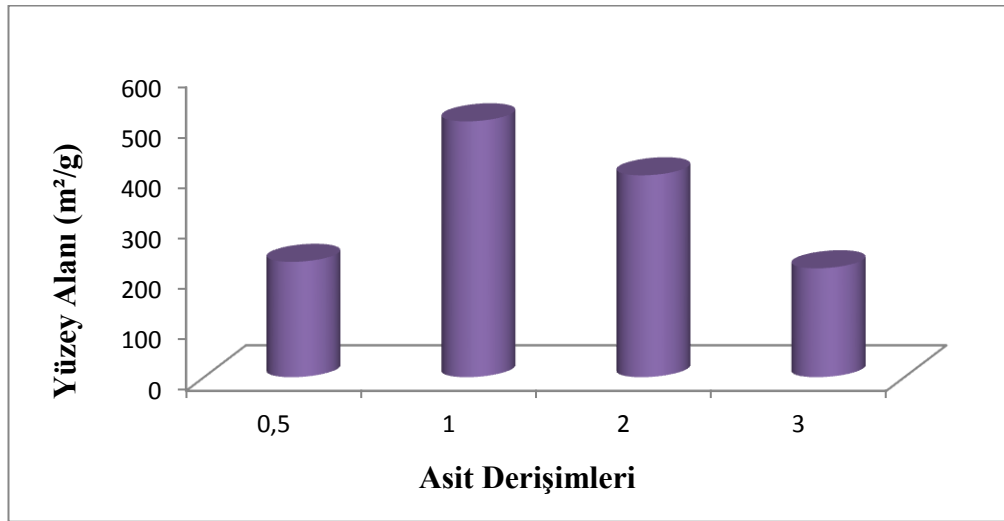


Şekil 7.22. 0,5 M H₂SO₄ katalizörlüğünde feldspattan sentezlenen F12 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.12. Feldspattan H₂SO₄ kullanımıyla elde edilen silika aerojellerin BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

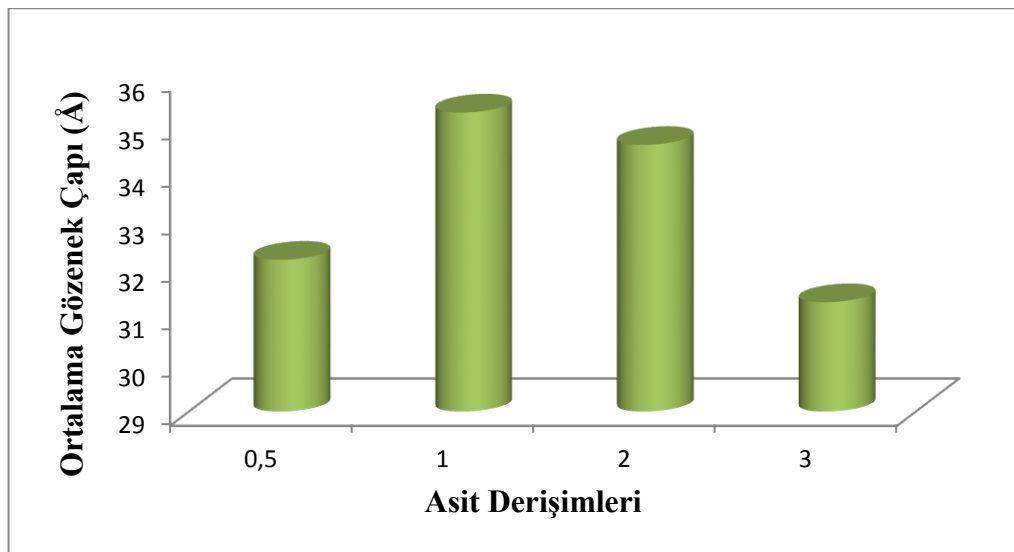
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
F12	227,833	32,176
F13	505,584	35,268
F14	398,856	34,588
F15	215,155	31,284

Şekil 7.23.'de gösterildiği gibi feldspattan sentezlenen silika aerojellerin yüzey alanları 215-506 m²/g arasında değişim göstermiştir. Silis kumunda olduğu gibi feldspatta da en yüksek yüzey alanı 1 M H₂SO₄ katalizörü kullanılarak sentezlenen silika aerjel numunesinde gözlenmiş ve asit derişiminin artması elde edilen silika aerojellerin yüzey alanlarında önce artışa, ardından azalışa neden olmuştur.



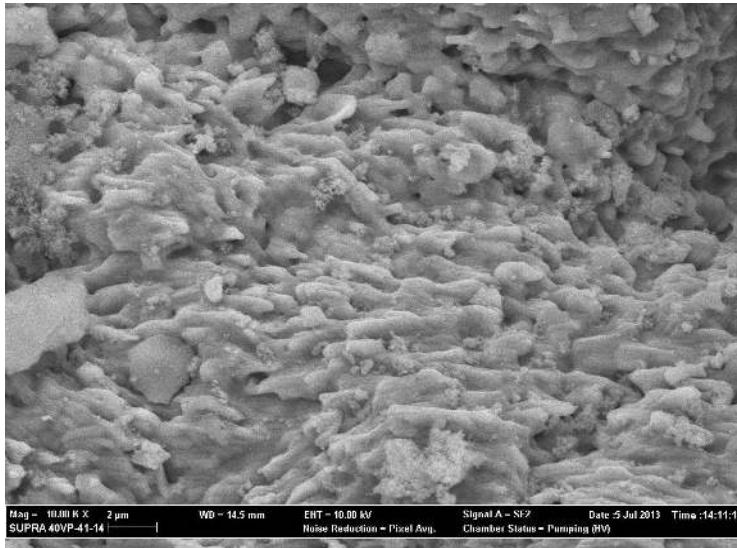
Şekil 7.23. Feldspattan sentezlenen silika aerjelde kullanılan H_2SO_4 derişiminin artmasıyla yüzey alanının değişimi

Feldspattan sentezlenen silika aerjellere yapılan analiz sonucunda ortalama gözenek çapının 31-36 Å arasında değişim gösterdiği görölmüştür (Şekil 7.24.) pH değerinin artması ortalama gözenek çap değerlerinin önce artışına neden olmuş ardından ise azaldığı gözlemlenmiştir. Bütün pH'larda sentezlenen aerjellerin mezo gözenekli yapıda olduğu görölmüştür.

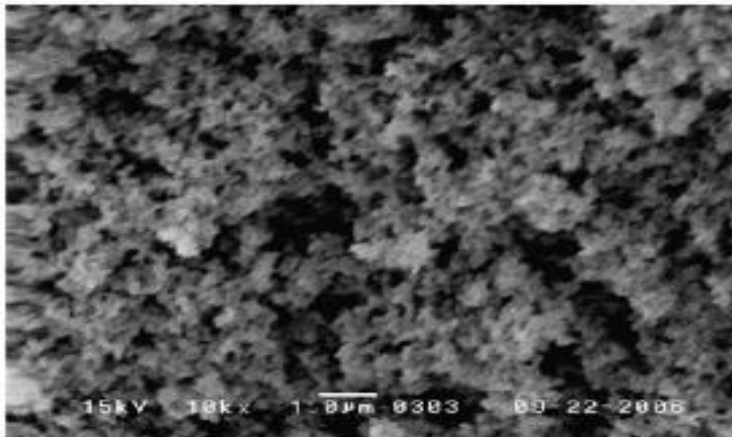


Şekil 7.24. Feldspattan sentezlenen silika aerjelde kullanılan H_2SO_4 derişiminin artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

Numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca silika aerjeldeki elementlerin yüzdelarını tayin edebilmek için EDS analize de yapılmıştır. Yüzey alanı sonucunun en iyi olduğu numune olan F13 numunesinin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 7.7.'de gösterilmiştir. Ayrıca EDS analiz sonucu Ek-2'de yer almaktadır. Literatürde Sarawade ve arkadaşlarının TEOS' tan iki basamaklı asit-baz katalizörü kullanarak sol-jel polimerizasyonuyla elde ettikleri silika aerjelin SEM görüntüsü (Resim 7.8.) ile feldspattan sentezlenen F13 numunesinin SEM görüntüsü (Resim 7.7.) benzerlik göstermektedir.



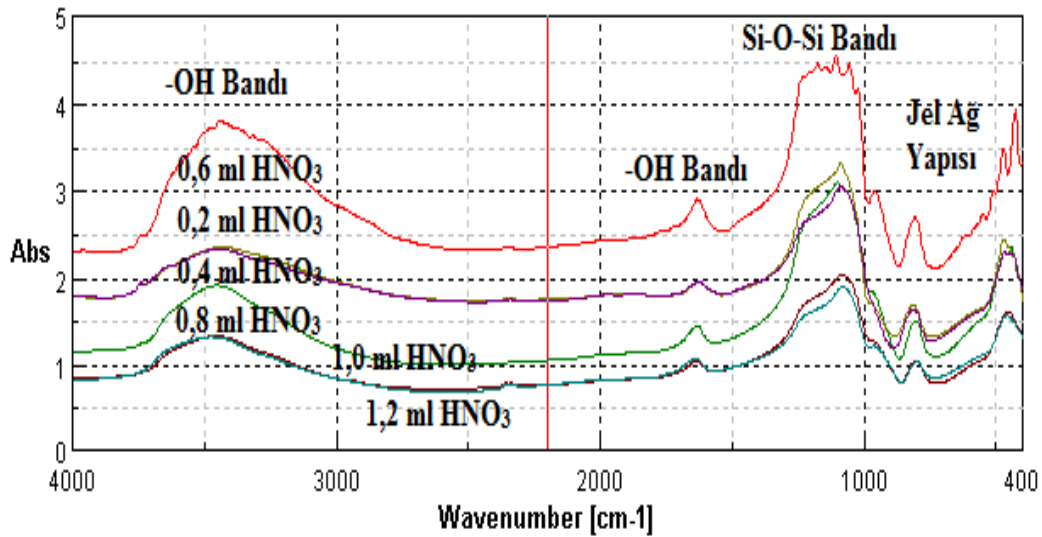
Resim 7.7. Feldspattan sentezlenen F13 numunesinin SEM görüntüsü



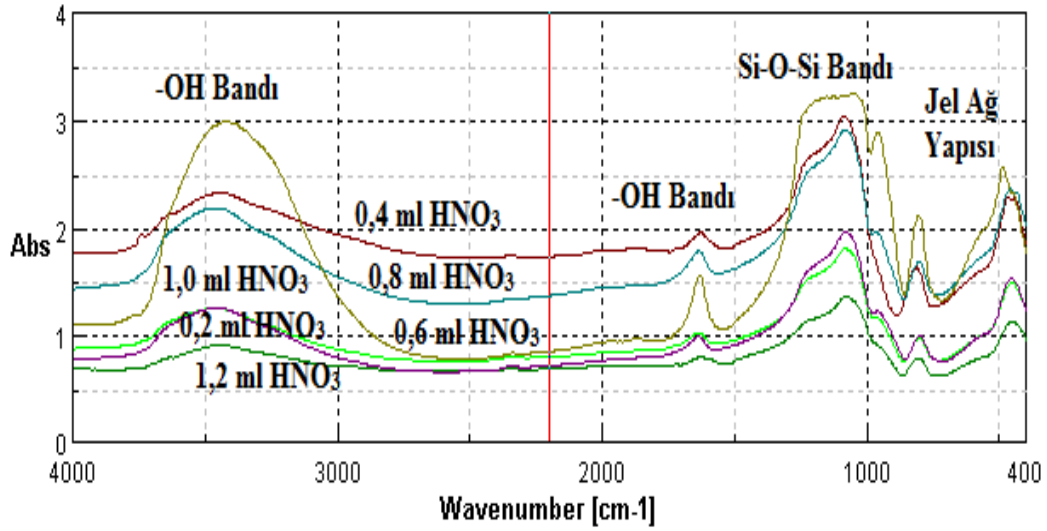
Resim 7.8. Literatürden alınan SEM görüntüsü [33]

7.4. Sentezlenen Monolitik Silika Aerojeller

Bu çalışmada silika aerojellerin üretiminde farklı parametrelerin etkisi araştırılmakla beraber kimya sektöründe katalizör olarak kullanılacak olan silika aerojeller basınç düşüşüne neden olacağından son yıllarda monolitik silika aerojel üretimi gerçekleştirilmiştir. Monolitik silika aerojel üretiminde başlangıç maddesi olarak TEOS seçilmiştir. Silika kaynağı olarak TEOS, PEG ve üre (veya üre olmaksızın) kullanılarak asit katalizörlüğünde sol-jel yöntemiyle monolitik silikalar elde edilmiştir. Hem üre varlığında hem de üresiz gerçekleştirilen deneylerde parametre olarak, kullanılan asit katalizörünün (HNO_3) miktarları seçilmiş ve monolitik silika aerojel yapısında meydana gelen değişiklikler gözlemlenmiştir. Her iki durumda da (ürel ve üresiz) elde edilen monolitik silika aerojellerin FTIR analizleri yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 7.25. ve Şekil 7.26'da gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar tablo halinde Çizelge 7.13. ve Çizelge 7.14'de de özetlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar bize silika aerojel sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 7.25. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerin FTIR spektrumları



Şekil 7.26. Üre kullanımı olmadan sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri

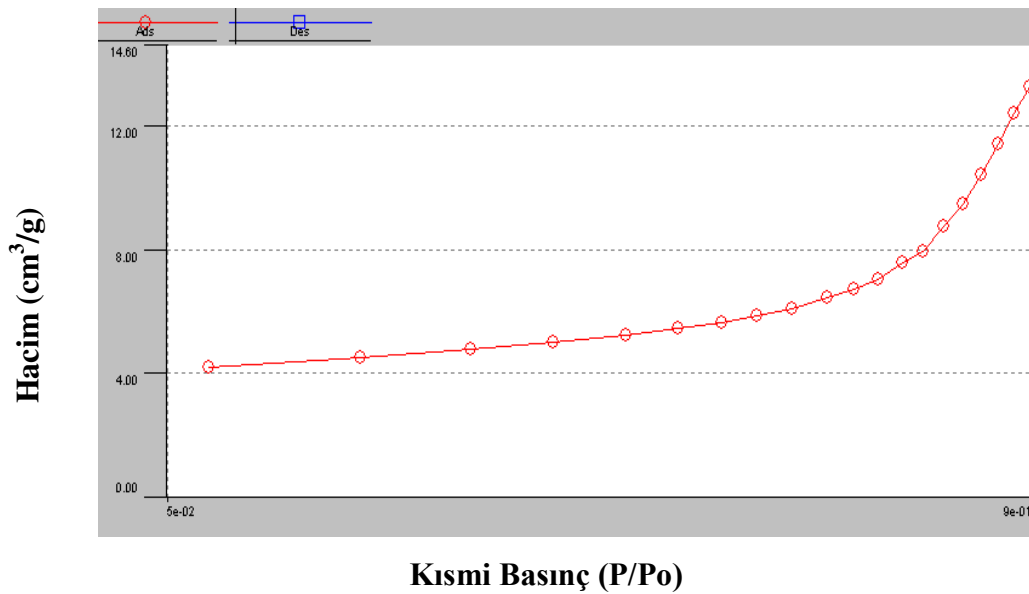
Çizelge 7.13. Üre kullanılarak sentezlenen monolitik silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	MSÜ1	MSÜ2	MSÜ3	MSÜ4	MSÜ5	MSÜ6
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1087	1091	1087	1103	1079	1083
Si-O-Si Simetrik Bandı	802	798	782	796	798	796
Si-O-Si Ağ Bandı	466	458	486	412	466	458
-OH Absorpsiyon Bandı	3451/ 1646	3451/ 1643	3455/ 1635	3459/ 1643	3451/ 1646	3467/ 1635

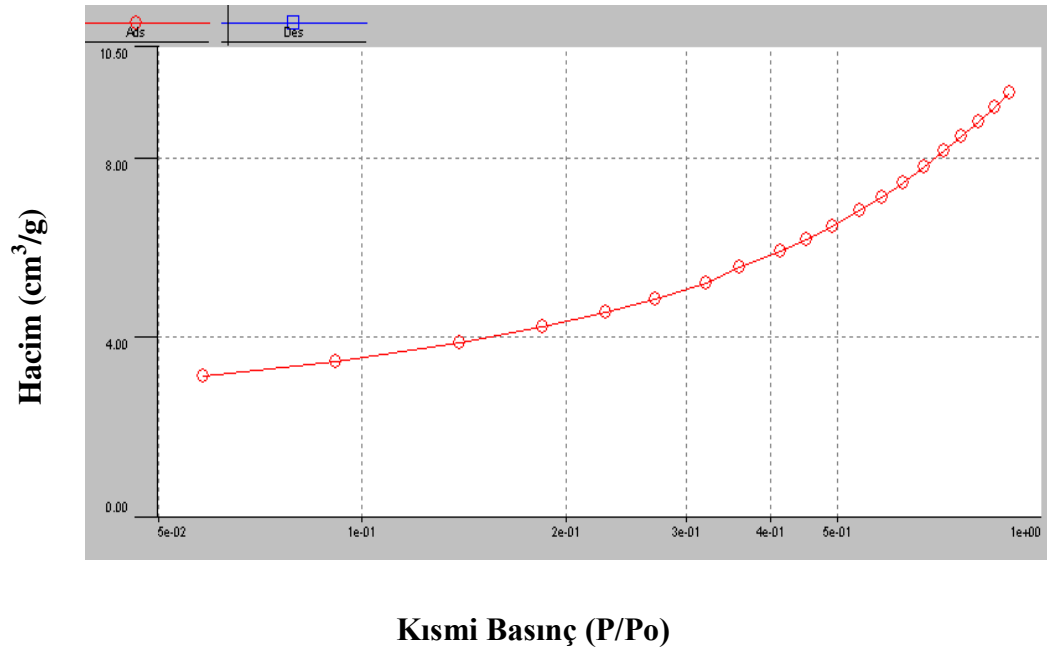
Çizelge 7.14. Üre kullanımı olmadan sentezlenen monolitik silika aerogellerin FTIR spektrum değerleri

Bandlar	MS1	MS2	MS3	MS4	MS5	MS6
Si-O-Si Asimetrik Bandı	1052	1087	1079	1041	1083	1103
Si-O-Si Simetrik Bandı	798	796	802	796	794	802
Si-O-Si Ağ Bandı	416	466	458	412	489	466
-OH Absorpsiyon Bandı	3471/ 1639	3451/ 1646	3455/ 1639	3455/ 1635	3459/ 1646	3451/ 1639

Üreli ve üresiz olarak elde edilen farklı katalizör derişimlerindeki numunelerin MSÜ1 ve MS1 için N₂ adsorpsiyon grafikleri sırası ile Şekil 7.27. ve Şekil 7.28.'de verilmiştir. Bu grafikler kullanılarak elde edilen birim gramın yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 7.15.'te verilmiştir.



Şekil 7.27. Üreli ortamda 0,2 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ1 numunesinin izoterm eğrisi



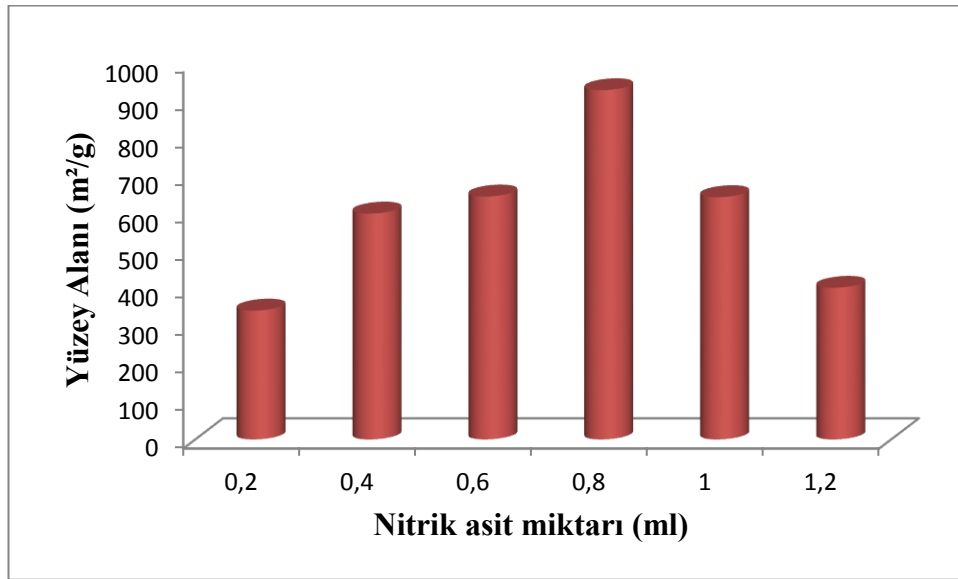
Şekil 7.28. Üresiz ortamda 0,2 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MS1 numunesinin izoterm eğrisi

Çizelge 7.15.'te gösterildiği gibi üre kullanılarak ve üre kullanımı olmadan sentezlenen monolitik silika aerogellerin yüzey alanları ve ortalama gözenek çap değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.15. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerin yüzey alanı ve ortalama gözenek çap değerleri

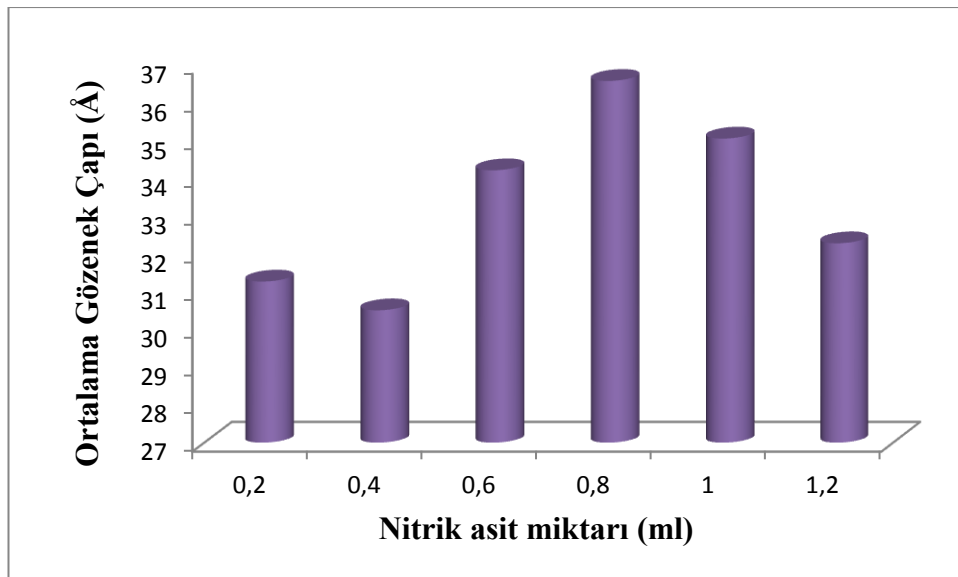
Numuneler	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
MSÜ1	341,369	40,362
MSÜ2	599,701	30,514
MSÜ3	645,062	34,476
MSÜ4	928,052	31,228
MSÜ5	643,333	31,054
MSÜ6	402,072	34,286
MS1	400,505	31,274
MS2	459,821	30,514
MS3	1200,172	34,216
MS4	1056,517	36,578
MS5	607,461	35,054
MS6	458,856	32,286

Şekil 7.29.'da gösterildiği gibi üre varlığında sentezlenen monolitik silika aerojellerin yüzey alanları 341-929 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı 0,8 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen silika aerjel numunesinde gözlenmiştir. Kullanılan HNO₃ miktarındaki artış elde edilen silika aerojellerin yüzey alanlarında önce belli bir değere kadar artmaya neden olmuş, ardından azaldığı görülmüştür.



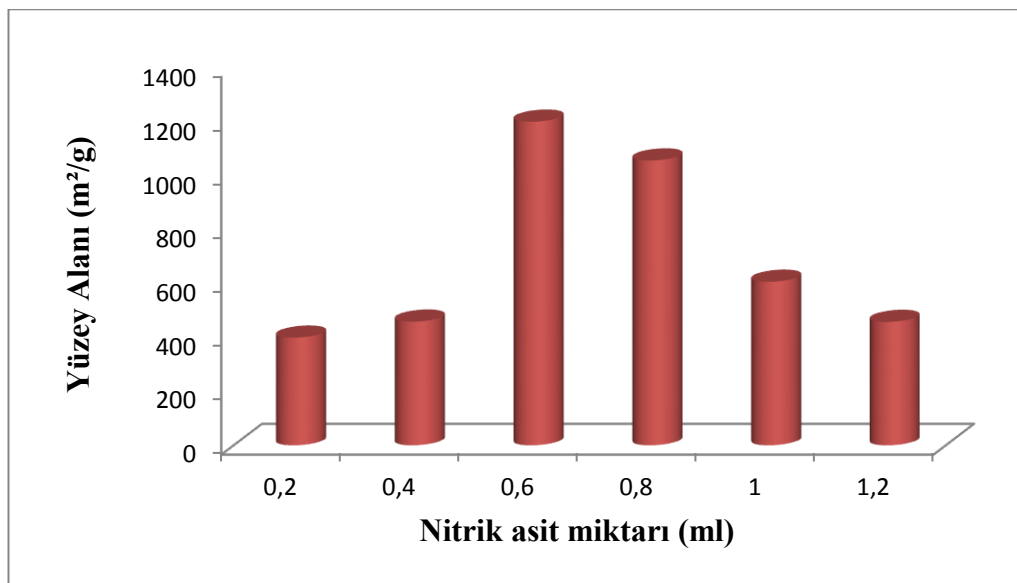
Şekil 7.29. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla yüzey alanı değişimi

Üre varlığında sentezlenen monolitik silika aerojellerin ortalama gözenek çapı Şekil 7.30.'da gösterildiği gibi 30-41 Å arasında değişim göstermiş ve hepsinin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Kullanılan HNO_3 miktarı arttıkça ortalama gözenek çapında önce artış ardından azalış olduğu görülmüştür.



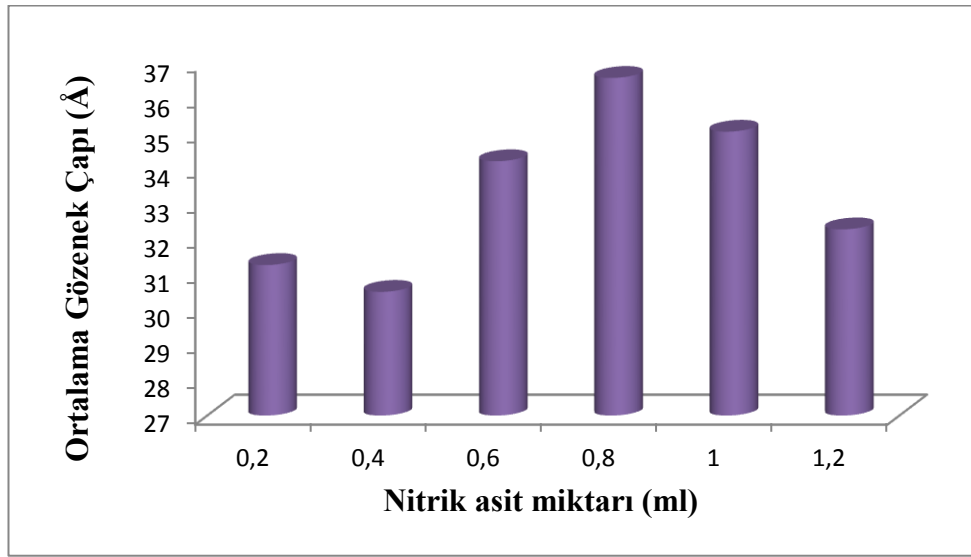
Şekil 7.30. Üre varlığında sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerojellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla ortalama gözenek çapı değişimi

Üre kullanılmadan sentezlenen monolitik silika aerogellerin yüzey alanları üre varlığında sentezlenenlere göre daha yüksek olmakla birlikte Şekil 7.31.'de gösterildiği gibi 400-1201 m²/g arasında değişmiş ve en yüksek yüzey alanı 0,6 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen silika aerogel numunesinde gözlenmiştir. Kullanılan HNO₃ miktarındaki artış üre kullanımıyla sentezlenen monolitik silika aerogellerdekine paralel olarak silika aerogellerin yüzey alanlarında önce belli bir değere kadar artışa sebep olurken ardından azaldığı görülmüştür.



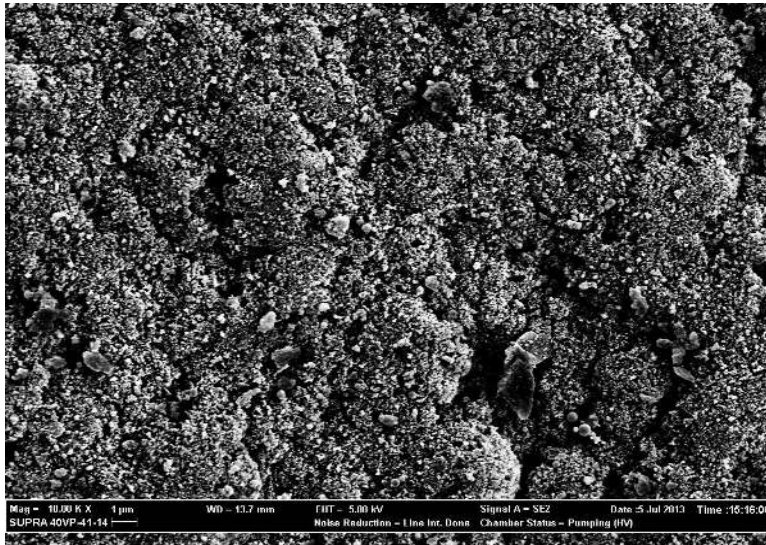
Şekil 7.31. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerogellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla yüzey alanı değişimi

Sentezlenen monolitik silika aerogellerin ortalama gözenek çapı Şekil 7.32.'de gösterildiği gibi 30-37 Å arasında değişim göstermiş ve sentezlenen bütün numunelerin mezo gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Kullanılan HNO₃ miktarı arttıkça ortalama gözenek çapında sırasıyla azalış, artış ardından tekrar azalış görülmüştür.

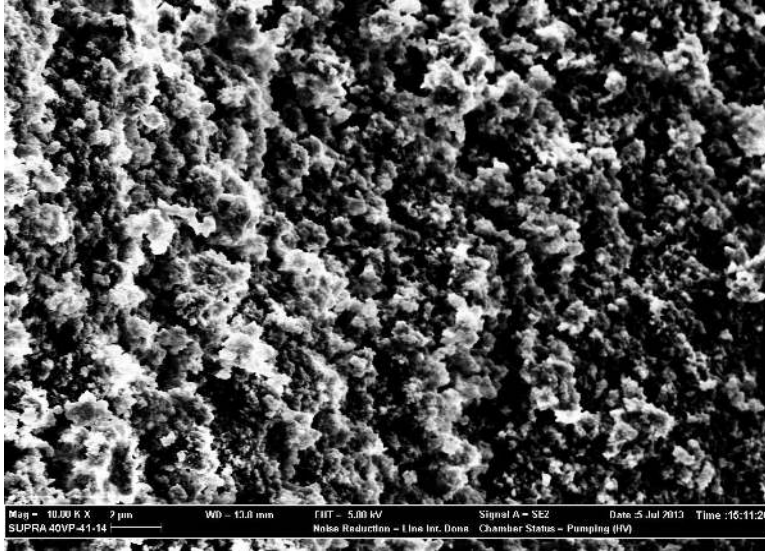


Şekil 7.32. Sentezlenen mezogözenekli monolitik silika aerogellerde kullanılan nitrik asit miktarının artmasıyla ortalama gözenek çap değişimi

Sentezlenen silika aerogellerin gözenek yapısını daha iyi görebilmek için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. En iyi yüzey alanı sonuçlarının elde edildiği MSÜ4 ve MS3 numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Resim 7.9. ve Resim 7.10.'da gösterilmiştir. Numunelerin içerdiği elementleri belirlemek amacıyla yapılan EDS analiz sonuçları ise Ek-2'de verilmiştir.



Resim 7.9. Üreli ortamda sentezlenen MSÜ4 numunesinin SEM görüntüsü



Resim 7.10. Üresiz ortamda sentezlenen MS3 numunesinin SEM görüntüsü

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan ilk deneysel çalışmada başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılıp farklı parametrelerde sol-jel yöntemiyle silika aerogel sentezlenmiştir. Diğer çalışmada ise silika kaynağı olarak TEOS, PEG ve HNO_3 katalizörü ile üretilen aerogel kullanılarak ve üretilimi olmadan monolitik silika aerogel sentezlenmiştir. Silis kumu ve feldspattan silika aerogel sentezlerken safsızlıkları gidermek amacıyla ilk olarak asit ile yıkama yapılmış, ardından silika ekstraksiyonu, yaşlandırma ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Feldspat ve silis kumundan hazırlanan silika aerogellerde kurutma sıcaklıkları 50, 60, 70, 90, 110 ve 130 °C olarak belirlenmiş ve maksimum yüzey alanının silis kumu ve feldspat için 110 °C’de kurutma yapılan silika aerogel numunelerinde elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca silis kumundan elde edilen silika aerogellerin ortalama gözenek çapının 30-39 Å, feldspattan elde edilenin ise 31-37 Å arasında değiştiği yani sentezlenen tüm numunelerin mezogözenekli yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Silis kumu ve feldspattan sodyum silikat çözeltisi hazırlandıktan sonra jelleşme aşamasında HCl asit katalizörü yardımıyla çözeltilerin pH değerleri 2, 4, 5, 6 ve 7’ye ayarlanmış, yaşlandırma işleminin ardından en yüksek yüzey alanı sonucunun elde edildiği 110 °C’de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen silika aerogel numunelerine yapılan yüzey alanı analizine göre en yüksek yüzey alanı silis kumu ve feldspat için pH’ı 6 olan numunede elde edilmiştir. Ortalama gözenek çapı ise silis kumundan elde edilen numunelerde 30-35 Å, feldspattan elde edilen numunelerde ise 31-38 Å arasında değişim göstermiştir. Bütün pH’larda sentezlenen silika aerogellerin mezo gözenekli yapıda olduğu tespit edilmiş ve SEM görüntülerine bakıldığında gözenekli yapı çok net bir şekilde görülmüştür.

Bir diğer parametre, kullanılan asit katalizörünü ve katalizör derişimlerini değiştirmektir. İlk aşamada silis kumu ve feldspattaki safsızlıkları gidermek amacıyla diğer parametrelerden farklı olarak 1 M HCl yerine 1 M H_2SO_4 asit katalizörü kullanılmış ve sodyum silikat çözeltisi elde etme aşamasında 30’ar ml 0,5, 1, 2 ve 3

M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Her iki başlangıç maddesi için de en iyi yüzey alanı sonuçlarının elde edildiği pH=6 ortamında çalışılmış ve 110 °C’de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen silika aerojellere çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan yüzey alanı analizi sonucunda en yüksek yüzey alanının silis kumu ve feldspat için 1 M derişime sahip H_2SO_4 katalizörü kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Ancak diğer parametrelerle çalışmalarda asit katalizörü olarak kullanılan HCl ile sentezlenen silika aerojellerin yüzey alanlarının çok daha yüksek olduğu görülmüştür. H_2SO_4 ile sentezlenen numunelerin hepsinin mezo gözenekli yapıda olduğu ve silis kumu ve feldspattan sentezlenen numunelerin ortalama gözenek çapları 31-36 Å arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Değiştirilen parametreler neticesinde sentezlenen silika aerjel numunelerine çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmalar neticesinde pH değeri 6 olan hem silis kumundan hem de feldspattan elde edilen sodyum silikat çözeltileri, jelleşme basamağında HCl katalizörü kullanımı sonrası elde edilen jellerin 110 °C’de kurutulmasıyla sentezlenen silika aerojellerin yüzey alanı sonuçlarının en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür.

Yapılan bir diğer çalışmada da TEOS, porojen madde olan PEG, katalizör olarak HNO_3 ve mezogözenekli yapı yönetimini sağlayan üre kullanımında ve üre kullanılmadan mezogözenekli monolitik silika aerojeller sentezlenmiş ve sentezlenen monolitik silika aerojellere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda asit miktarının gözenek çapı ve spesifik yüzey alanına etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgulardan da anlaşılacağı üzere üre kullanıldığında 0,8 ml, üre kullanılmadığında ise 0,6 ml HNO_3 varlığında malzemelerde en iyi sonuçların elde edildiği ve üre kullanılmadan sentezlenen monolitik silika aerojellerin yüzey alanlarının üre varlığındakilere kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Üre varlığında sentezlenen silika aerojellerin ortalama gözenek çapı 30-41 Å arasında değişim gösterirken, üre kullanılmadan elde edilen silika aerojellerin ortalama gözenek çapları ise 30-37 Å arasında değişmiştir. Asit miktarının gözenek çapı üzerindeki etkisi ise değişkendir. Bunun nedeni, bileşenlerin safsızlıklarının ortam şartları nedeniyle değişmesi ya da deneysel hatalar olabilir. Sentezlenen monolitik

silika aerojellerin sert ve kararlı olması da çapraz bağların iyi oluştuğunun göstergesidir.

Elde edilen silika aerojellerin içerdikleri kimyasal grupların varlığını tespit etmek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda elde edilen spektrumlara bakıldığında silika aerogel sentezlendiği görülmüştür. Bütün numunelerde silika aerogelin ana bandı olan Si-O-Si asimetrik bandı ve -OH bantları da tespit edilmiştir.

Sentezlenen silika aerojellerin mikro yapısal özelliklerini analiz etmek; yüzey yapısı, tane boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM analizi ve içerdiği elementlerin yüzdelerini tayin edebilmek için EDS analizi yapılmıştır. SEM fotoğrafları incelendiğinde sentezlenen silika aerojellerin gözenek yapısı net bir şekilde görülmektedir.

Başlangıç maddesi olarak silis kumu ve feldspat kullanılması silika aerogel üretiminin hem daha ekonomik hale gelmesini sağlamış hem de alkoksit kullanımının sağlığa zararlı etkilerini ortadan kaldırmıştır.

Bu çalışmaya ek olarak farklı çözücülerin kullanılması parametre olarak seçilebilir. Ayrıca üretilen numunelere yüzey modifikasyonları yapılarak silika aerojellerin yüzey alanları ve gözenekliliği arttırılabilir. Yapılan bu modifikasyonla aerojellerin hidrofobik özellik kazanıp kazanmadığına bakılabilir. Bunun dışında monolitik silika aerogel üretiminde TEOS yerine TMOS kullanılmasının sentezlenen silika aerogelin yüzey alanlarına ve gözenek çapına nasıl etki edeceği de incelenebilir.

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. Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C., “Introduction to Zeolite Science and Practice”, **Elsevier Science Publisher**, Netherlands (1991).
4. İnternet: Maden ‘Feldspat’
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/2515f80224756b7_ek.pdf?tipi=5&tu=u=R&sube=0 (2013)
5. Kurşun, İ., İpekoğlu, B., “Türkiye Silis Kumu Potansiyeline Genel Bakış”, **Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, İzmir (1995).
6. İnternet: <http://www.aerogel.org/?p=16> (2013)
7. Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M., M., “History of Aerogels”, Aerogels Handbook, **Springer Science + Business Media**, New York, 3-5 (2011).
8. Durairaj, R., B., “Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications”, **Springer Verlag Berlin Heidelberg**, Germany, 250 (2005).
9. Hwang, s., W., Hyun, S., H., “Capacitance control of carbon aerogel electrodes”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 347: 238-245 (2004).
10. Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. And Nagar, P. N., “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbant”, **Journal of Hazardous Materials**, B122: 161- 170 (2005).
11. İnternet: Wikipedia ‘Aerogel’ <http://en.wikipedia.org/wiki/Aerogel> (2013).
12. Tillotson, T. And Fricke, J., “Aerogels: Production, characterization, and application”, **Thin Solid Film**, 297: 212- 223 (1997).
13. Dorcheh, A., S., Abbasi, M., H., “Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization”, **Journal of Materials Processing Technology**, 199: 10-26 (2008).

14. 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).
15. 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).
16. Tamon, I., Ishizaka, M., Mikami, M., and Okazaki, M., "Poruos Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-gel Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyd", *Carbon*, 791-796 (1997).
17. Radha, M., "Atık Sularda Karbon Aerojel ile Ağır Metal Tutunması", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 53-58, Ankara (2008).
18. Du, X., Wang, C., Li, T., Chen, M., "Studies on the Performances of Silica Aerogel Electrodes fort he Application of Supercapacitor" 15: 561-565 (2009).
19. Liu, H., Sha, W., Cooper, A., Fan, M., "Preparation and Characterization of a Novel Silica Aerogel as Adsorbent for Toxic Organic Compounds", *Colloids and Surfaces A: Physicoshemical and Engineering Aspects*, 347: 36-44 (2009).
20. Wang, C., T., Wu, C., T., Chen, I., C., Huang, Y., H., "Humidity Sensors Based on Silica Nanoparticle Aerogel Thin Films", *Sensors and Actuators*, 107: 402-410 (2005)
21. Yıldırım, A., "Fluorescent Aerojel Films For TNT Sensing", The Institute Of Engineering and Sciences, *Bilkent Üniversitesi*, (2009).
22. 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).
23. Brinker , C., J., Scherer, G., W., "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", *Academic Press*, New York (1990).
24. İnternet: <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=3303.0;wap2> (2013)
25. 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).

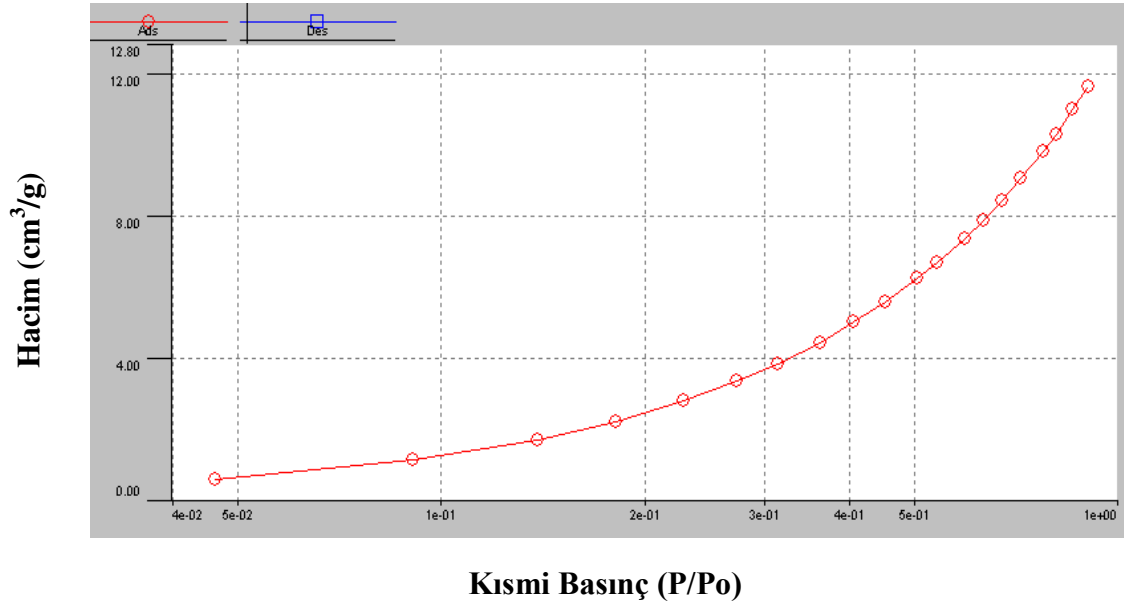
26. Gurav, J., L., Rao, V., Bangi, U., K., H., "Hydrophobic and Low Density Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure Using TEOS Precursor", *Journal of Alloys and Compounds*, 471: 296-302 (2009).
27. Gurav, J., L., Nadargi, D., Y., Rao, V., "Effect of Mixed Catalysts System on TEOS-Based Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure", *Applied Surface Science*, 3019-3027 (2008).
28. Tamon, H., Kitamura, T., Okazaki, M., "Preparation of Silica Aerogel from TEOS", *Journal of Colloid and Interface Science*, 197: 353-359 (1998).
29. 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).
30. Liu, M., Yang, D., "Preparation of Super Hydrophobic Silica Aerogel and Study on its Fractal Structure" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 4927-4931 (2008).
31. 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).
32. Li, J., Cao, J., "One-Step Synthesis of Hydrophobic Silica Aerogel Via in Situ Surface Modification", *Materials Letters*, 87: 146-149 (2012).
33. 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).
34. Tadjarodi, A., Haghverdi, M., Mohammadi, V., "Preparation and Characterization of Nano-porous Silica Aerogel From Rice Husk Ash by Drying at Atmospheric Pressure Tadjarodi" *Materials Research Bulletin*, 47: 2584-2589 (2012)
35. Yalçın, N., Sevinç, V., "Studies on Silica Obtained From Rice Husk", *Ceramics International*, 27: 219-224 (2001).
36. 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).
37. Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J., ' A Simple Method for Production of Silica from Rice Hull Ash', *Bioresource Technology*, 73: 257-262 (2000).

38. Li, T., Wang T., “Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Drying at Atmospheric Pressure” *Materials Chemistry and Physics*, 112: 398-401 (2008).
39. 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).
40. 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).
41. 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).
42. Dunn, B., C., Cole, P., Covingtona, 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).
43. 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).
44. Güler, D., “Silis Kumu, Feldspat ve Tetraetilortosilikattan Sol-Jel Yöntemi ile Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2012).
45. Ishizuka, N., Minakuchi, H., Nakanishi, K., Soga, N., Nagayama, H., Hosoya, K., Tanaka, T., “Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions”, *Kyoto Institute of Technology*, 72: 1275-1280 (2000).
46. Allen, D., El Rassi, Z., “Capillary Electrochromatography with Monolithic-Silica Columns. II. Preparation of Amphiphilic Silica Monoliths Having Surface-Bound Cationic Octadecyl Moieties and Their Chromatographic Characterization and Application to the Separation of Proteins and Other Neutral and Charged Species”, *Oklahoma State University Stillwater, USA*, 24: 408–420 (2003).
47. Motokawa M., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Jinnai H., Hosoya K., Ikegami T., Tanaka N., “*Monolithic Silica Columns With Various Skeleton Sizes and Through-pore Sizes for Capillary Liquid Chromatography*”, *Elsevier Science*, Japan, (2002)

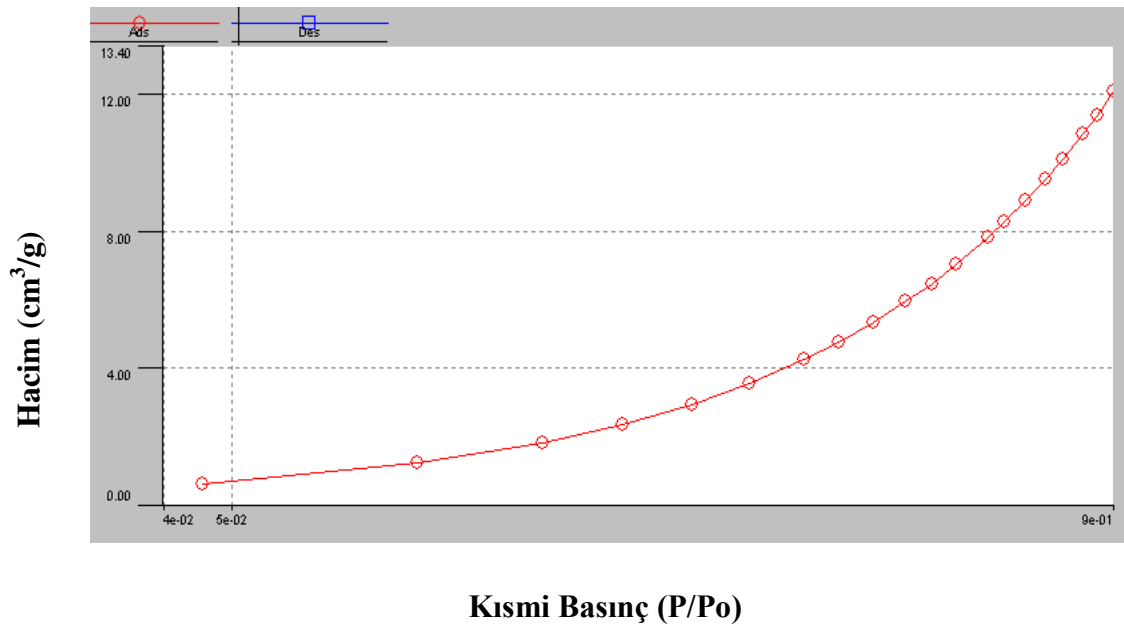
48. Horvath, G., Kawazoe, K., 'Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon', *J. Chem. Eng. Japan*, 16: 470-475 (1983).

EKLER

EK-1 İzoterm Grafikleri

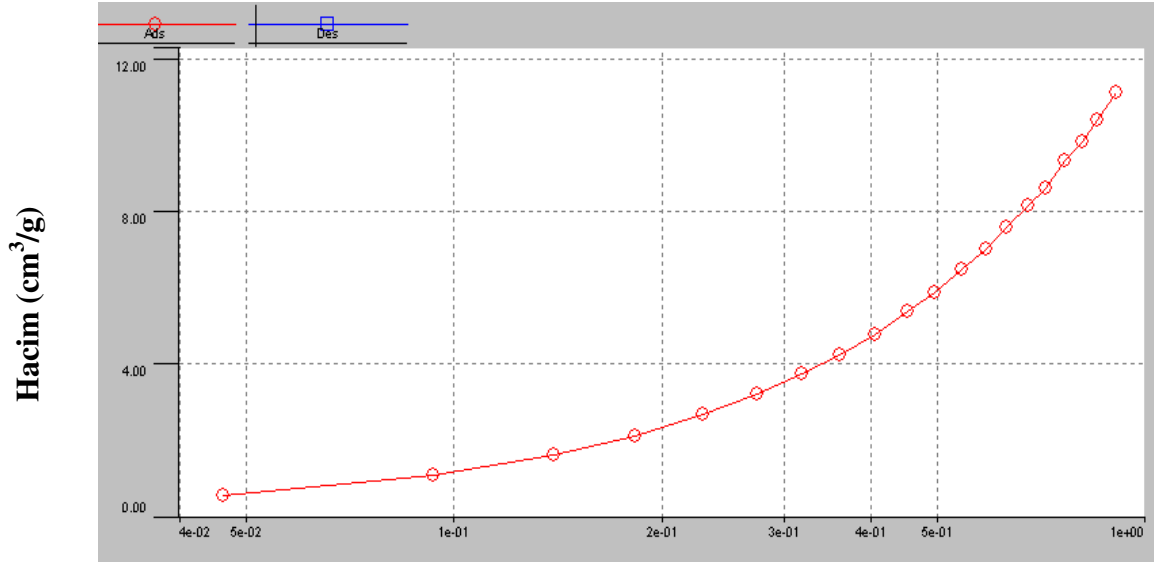


Şekil E1.1. Kurutma sıcaklığı 60 °C olan silis kumundan sentezlenen S2 numunesinin izoterm eğrisi



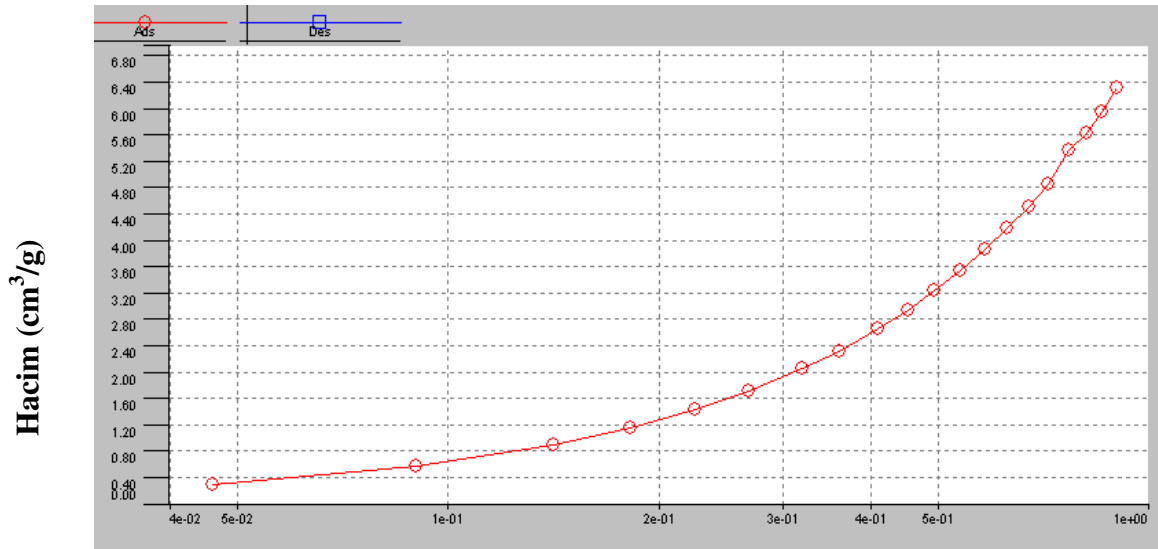
Şekil E1.2. Kurutma sıcaklığı 70 °C olan silis kumundan sentezlenen S3 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri



Kısmi Basınç (P/Po)

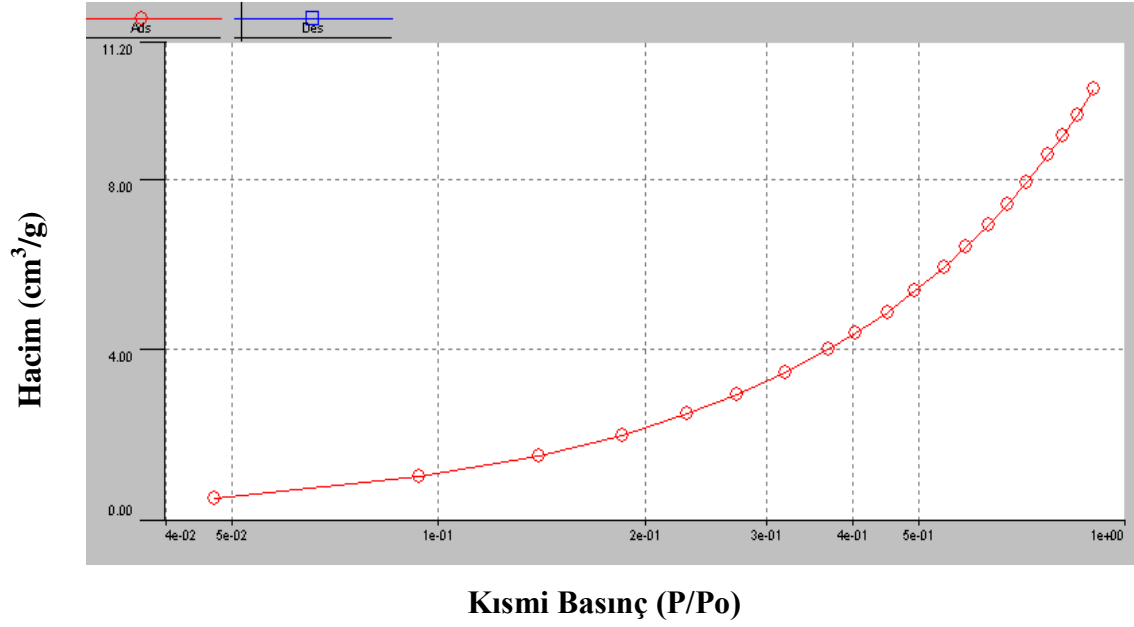
Şekil E1.3. Kurutma sıcaklığı 90 °C olan silis kumundan sentezlenen S4 numunesinin izoterm eğrisi



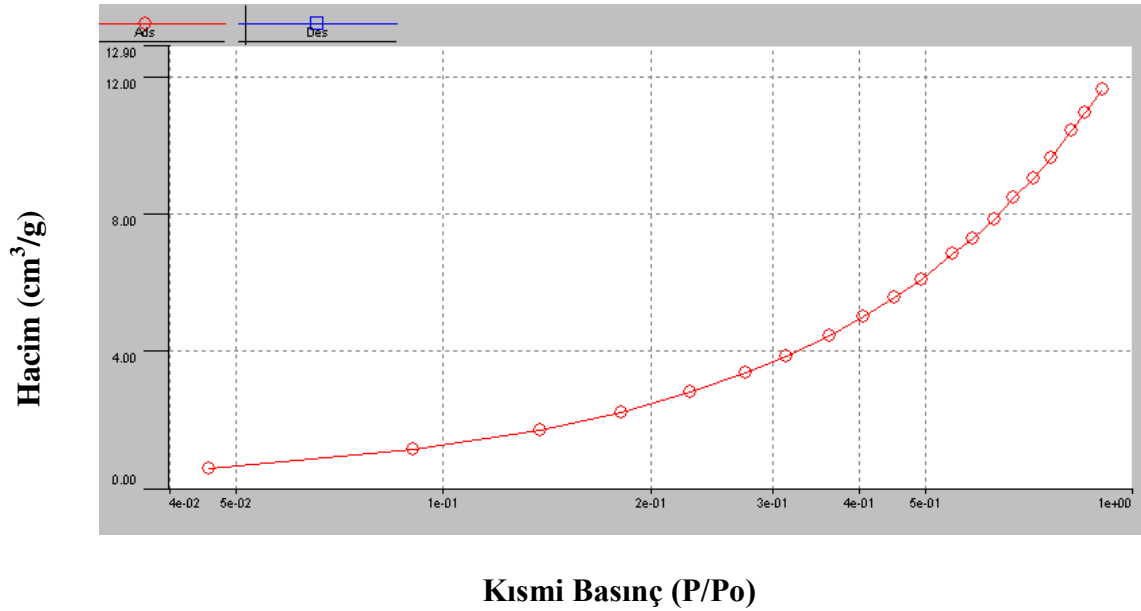
Kısmi Basınç (P/Po)

Şekil E1.4. Kurutma sıcaklığı 110 °C olan silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

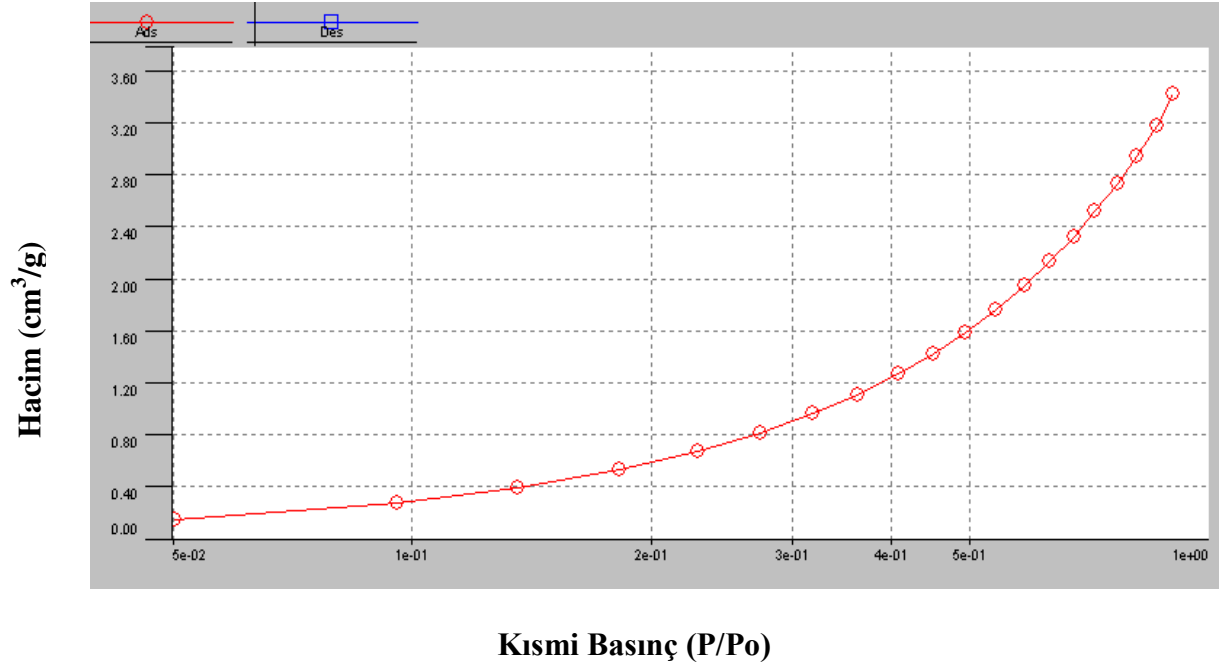


Şekil E1.5. Kurutma sıcaklığı 130 °C olan silis kumundan sentezlenen S6 numunesinin izoterm eğrisi

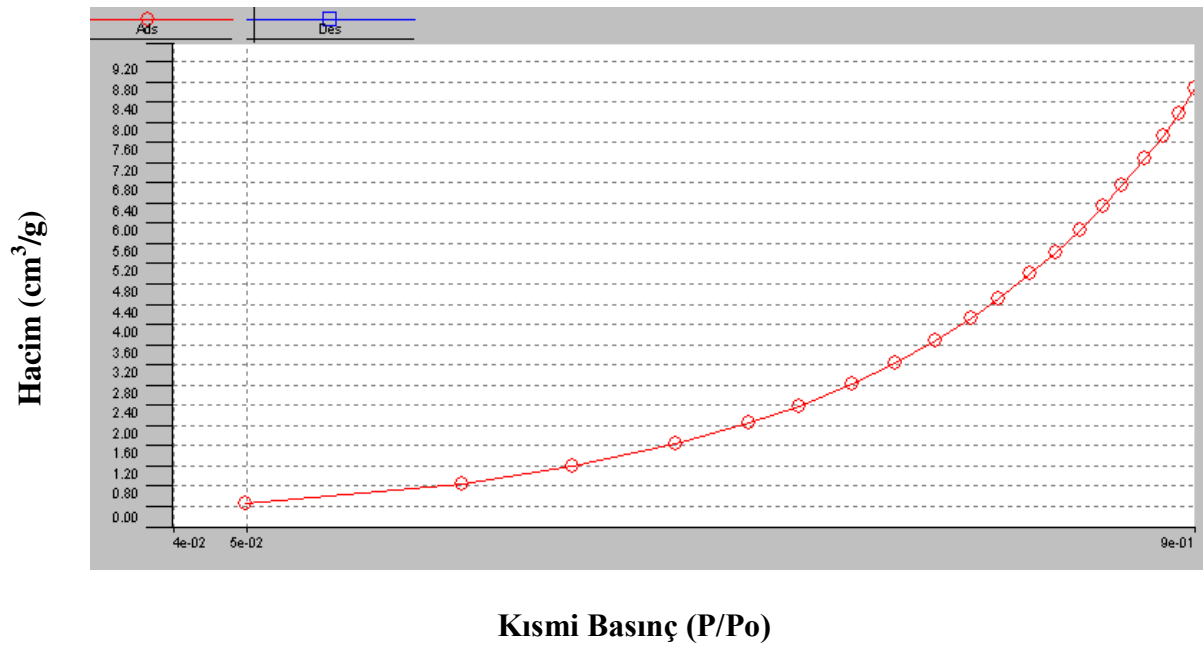


Şekil E1.7. Kurutma sıcaklığı 60 °C olan feldspattan sentezlenen F2 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

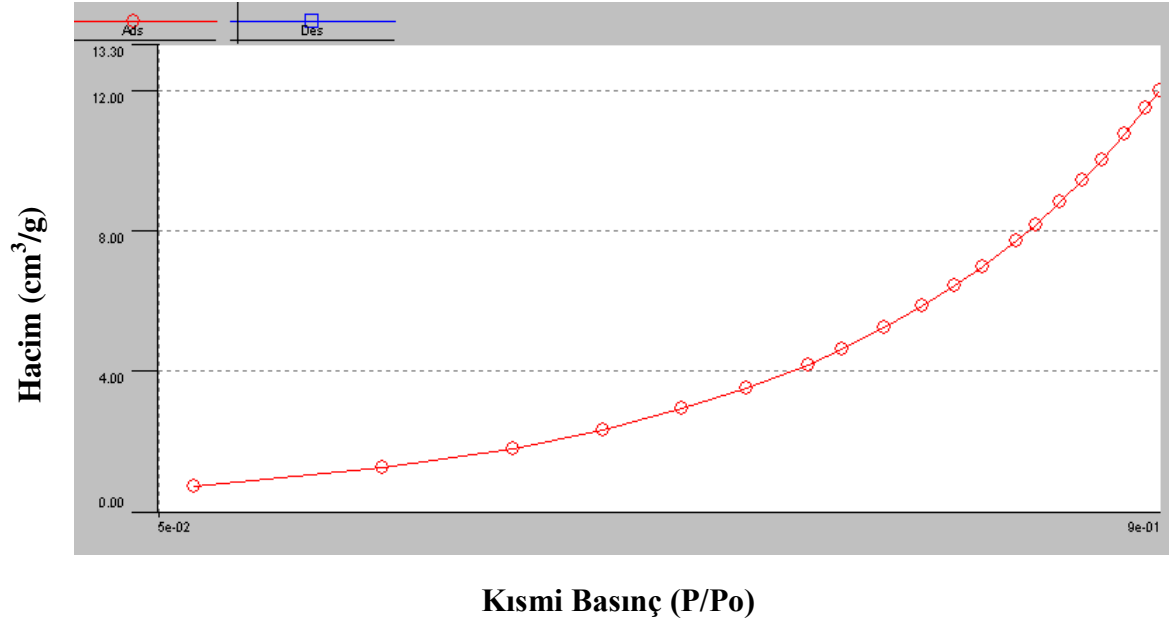


Şekil E1.8. Kurutma sıcaklığı 70 °C olan feldspattan sentezlenen F3 numunesinin izoterm eğrisi

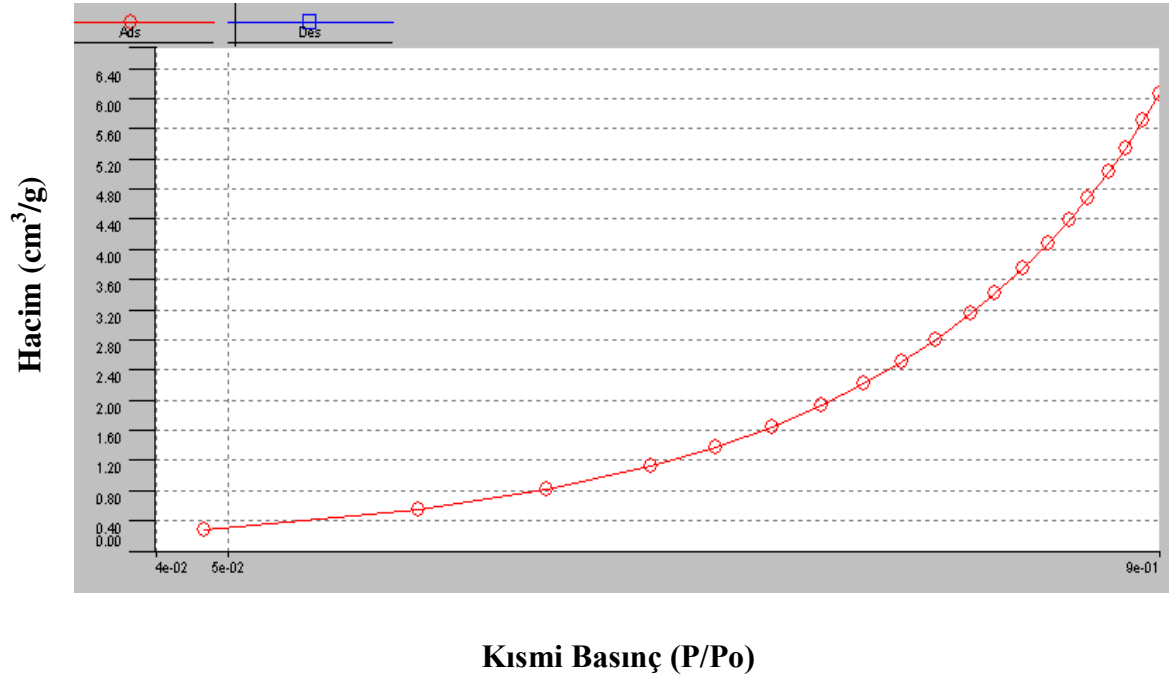


Şekil E1.9. Kurutma sıcaklığı 90 °C olan feldspattan sentezlenen F4 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

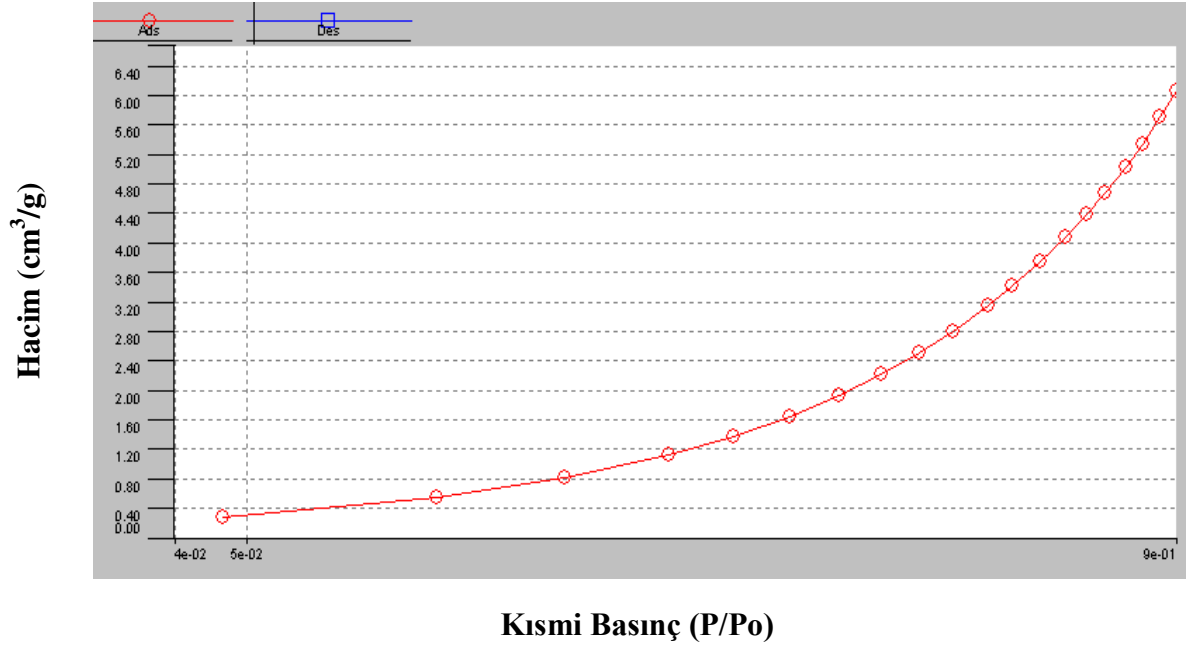


Şekil E1.10. Kurutma sıcaklığı 110 °C olan feldspattan sentezlenen F5 numunesinin izoterm eğrisi

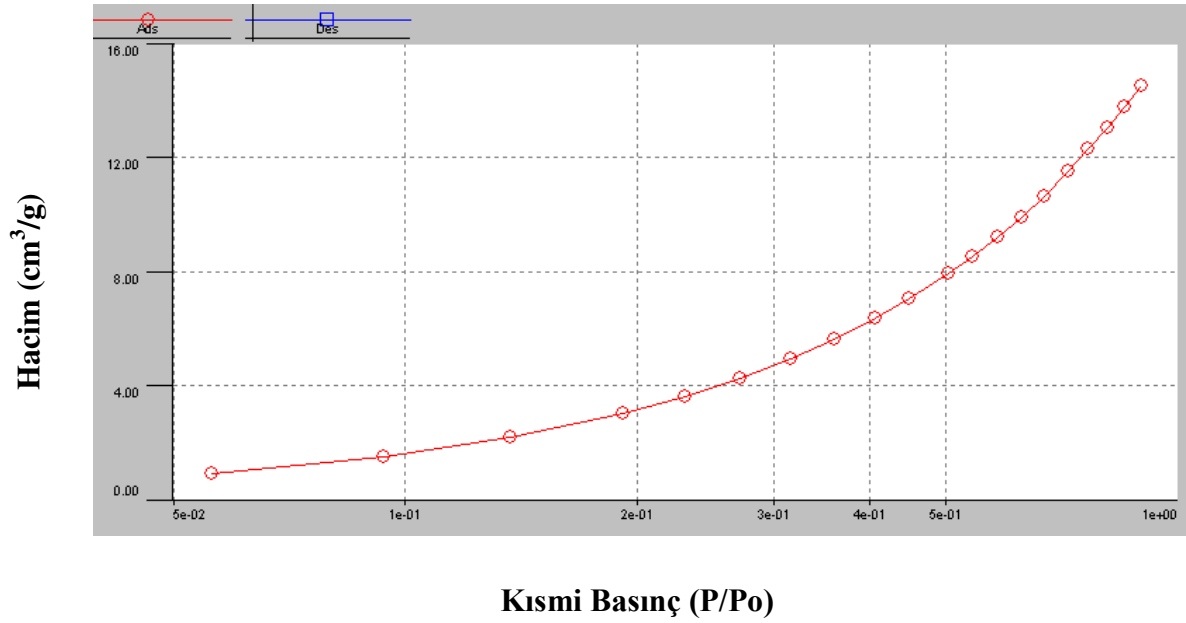


Şekil E1.12. Kurutma sıcaklığı 130 °C olan feldspattan sentezlenen F6 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

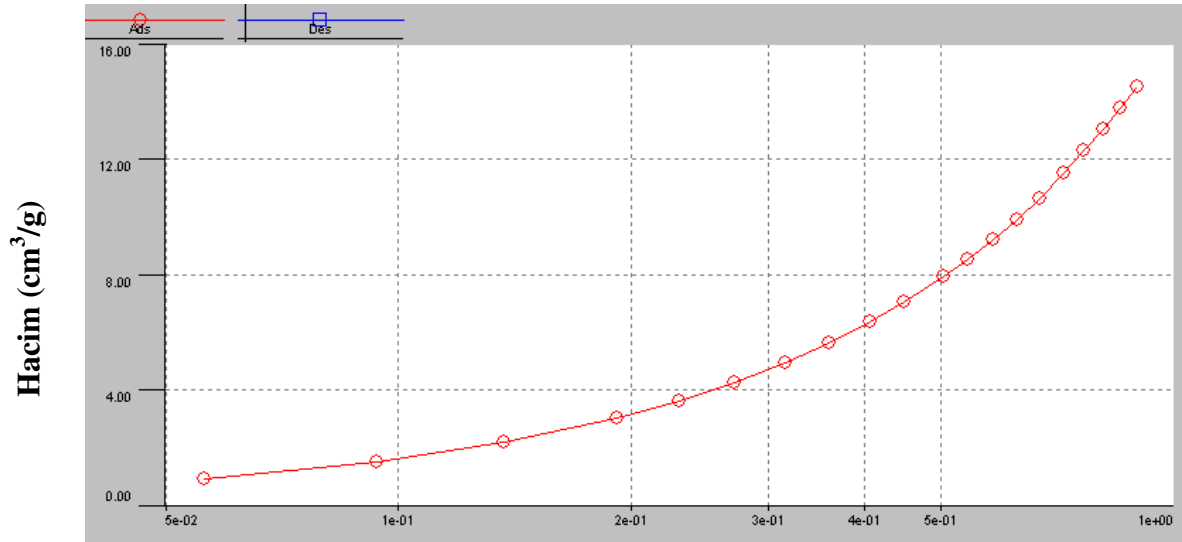


Şekil E1.14. ph=4’de silis kumundan sentezlenen S8 numunesinin izoterm eğrisi



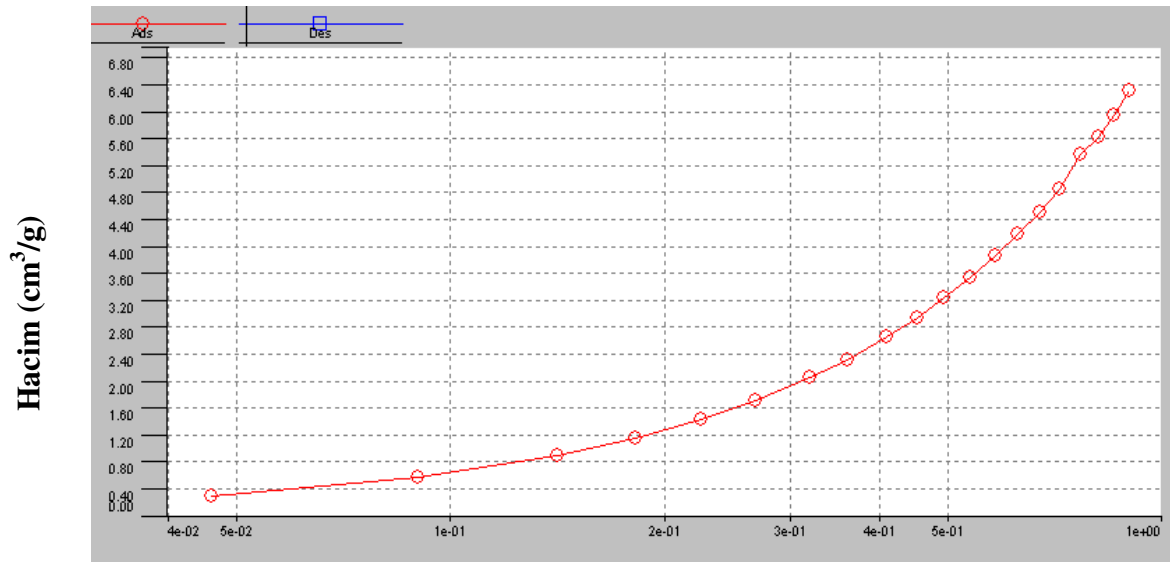
Şekil E1.15. ph=5’de silis kumundan sentezlenen S9 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri



Kısmi Basınç (P/Po)

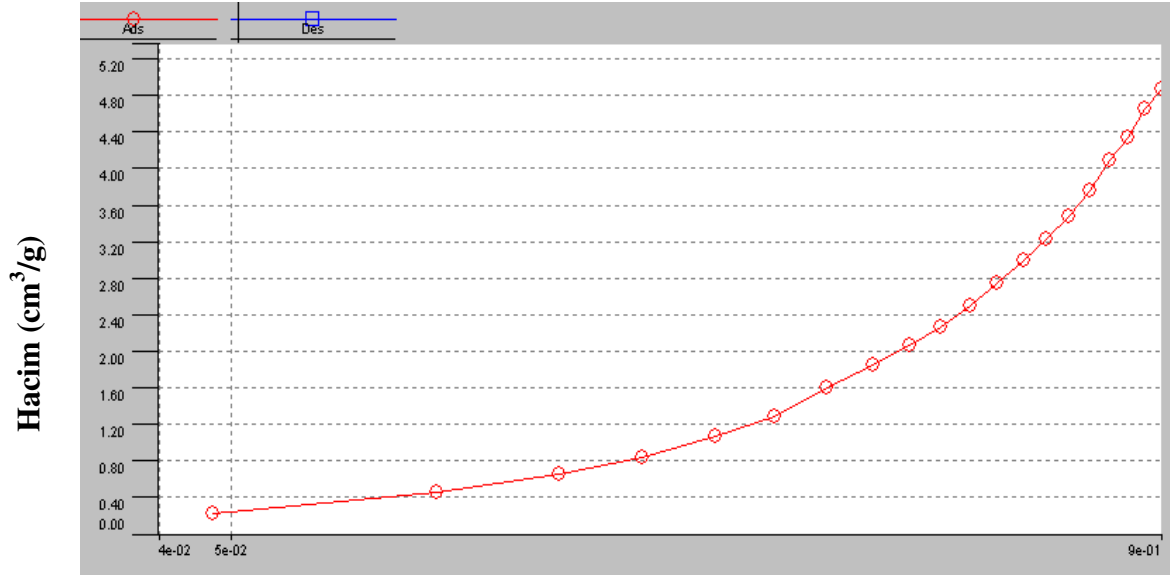
Şekil E1.15. ph=6'de silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin izoterm eğrisi



Kısmi Basınç (P/Po)

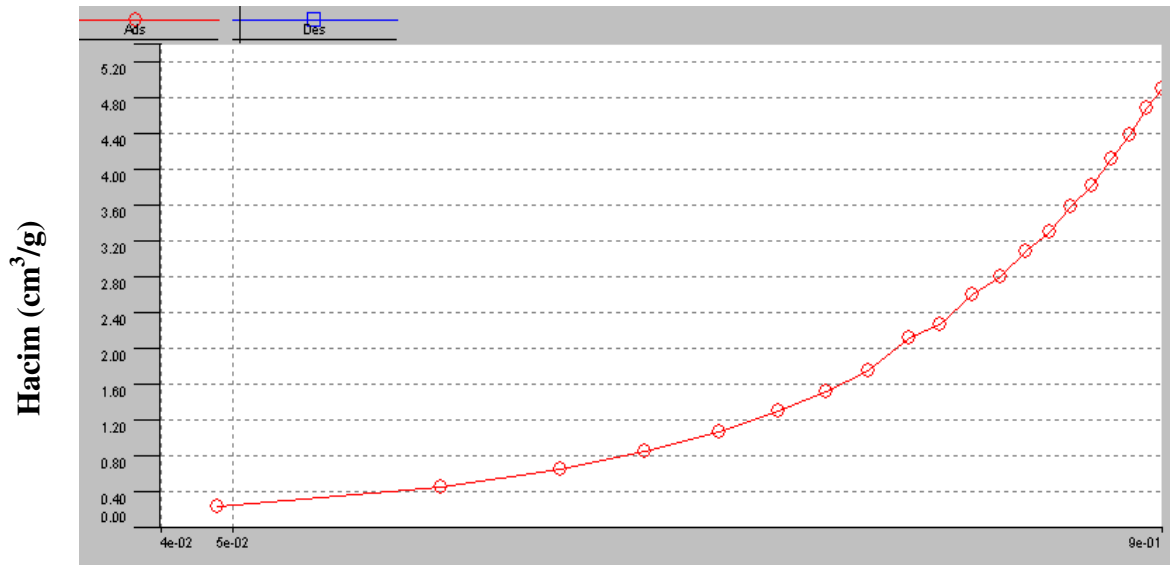
Şekil E1.17. ph=7'de silis kumundan sentezlenen S11 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri



Kısmi Basınç (P/Po)

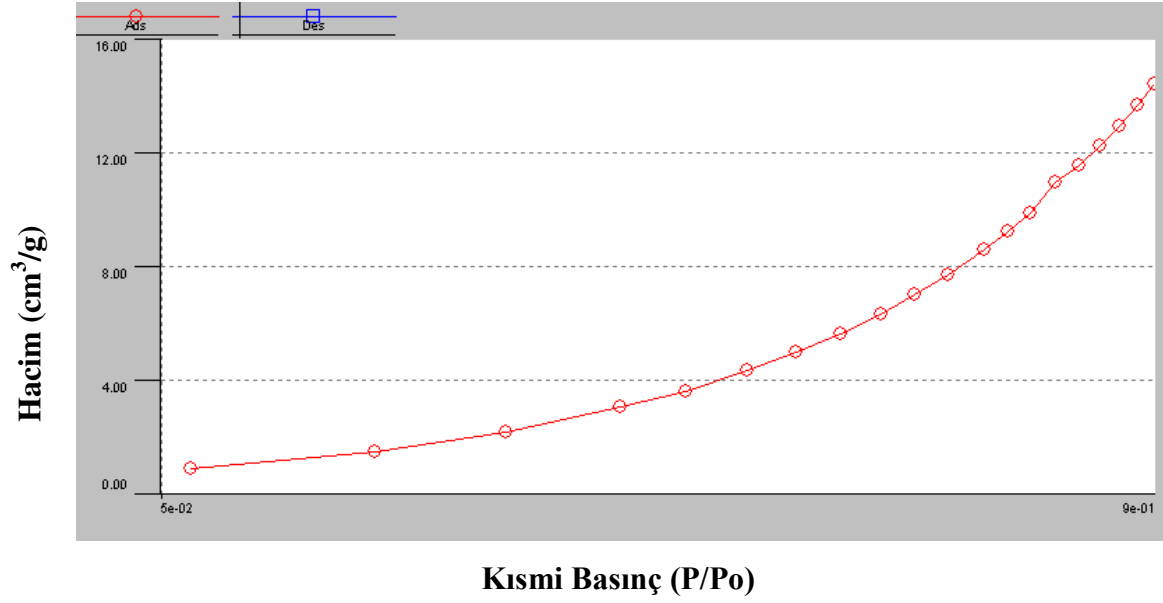
Şekil E1.19. ph=4’de feldspattan sentezlenen F8 numunesinin izoterm eğrisi



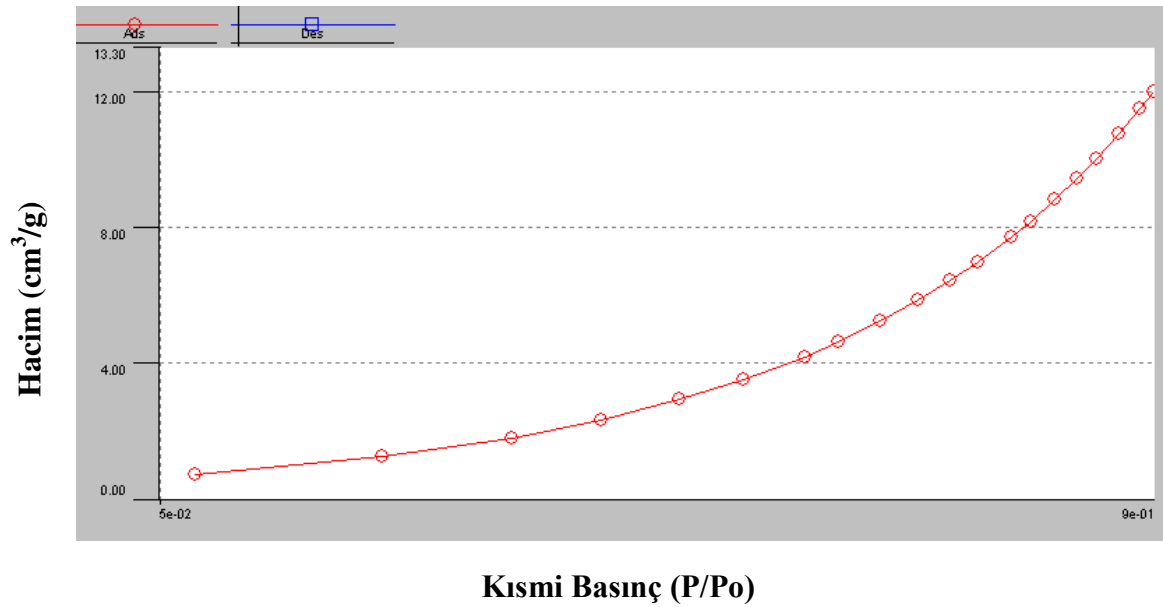
Kısmi Basınç (P/Po)

Şekil E1.20. ph=5’de feldspattan sentezlenen F9 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

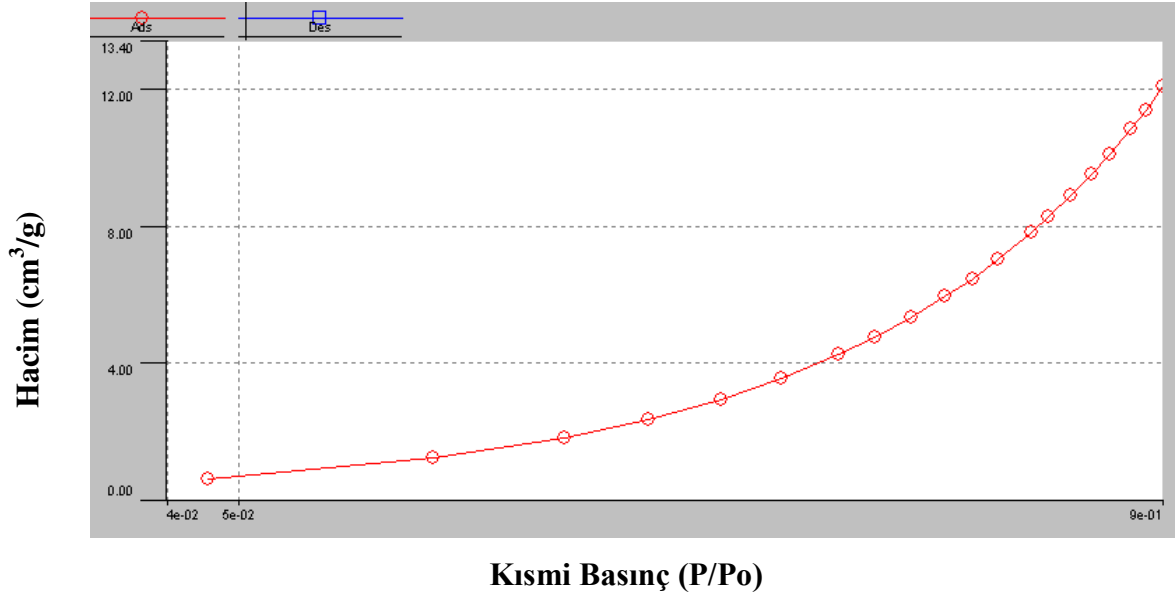


Şekil E1.20. ph=6'da feldspattan sentezlenen F10 numunesinin izoterm eğrisi

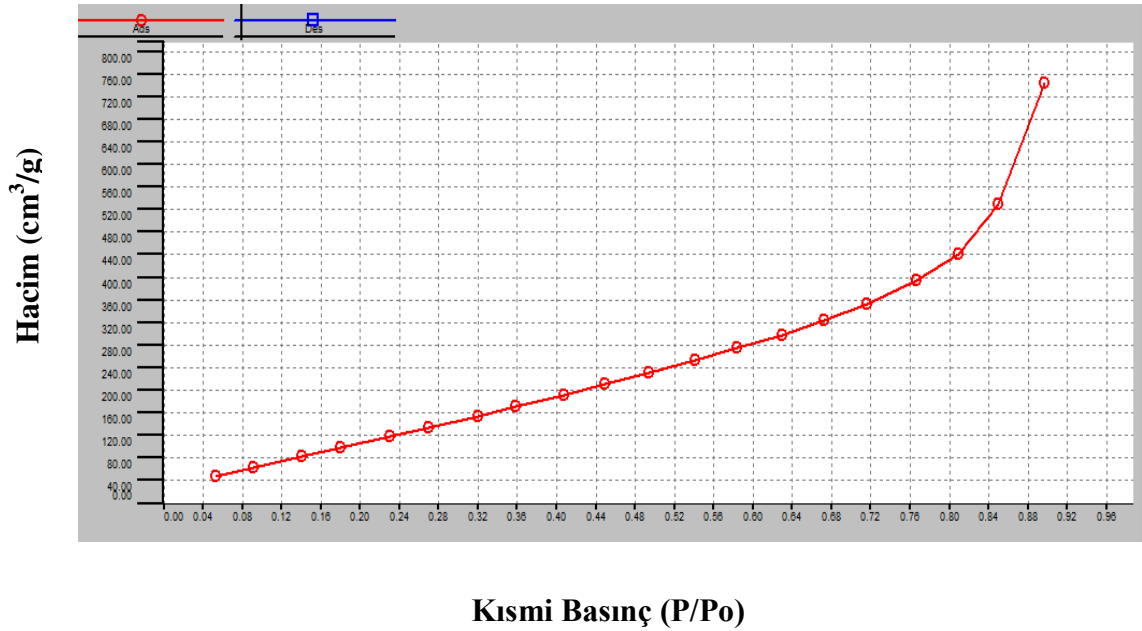


Şekil E1.22. ph=7'de feldspattan sentezlenen F11 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

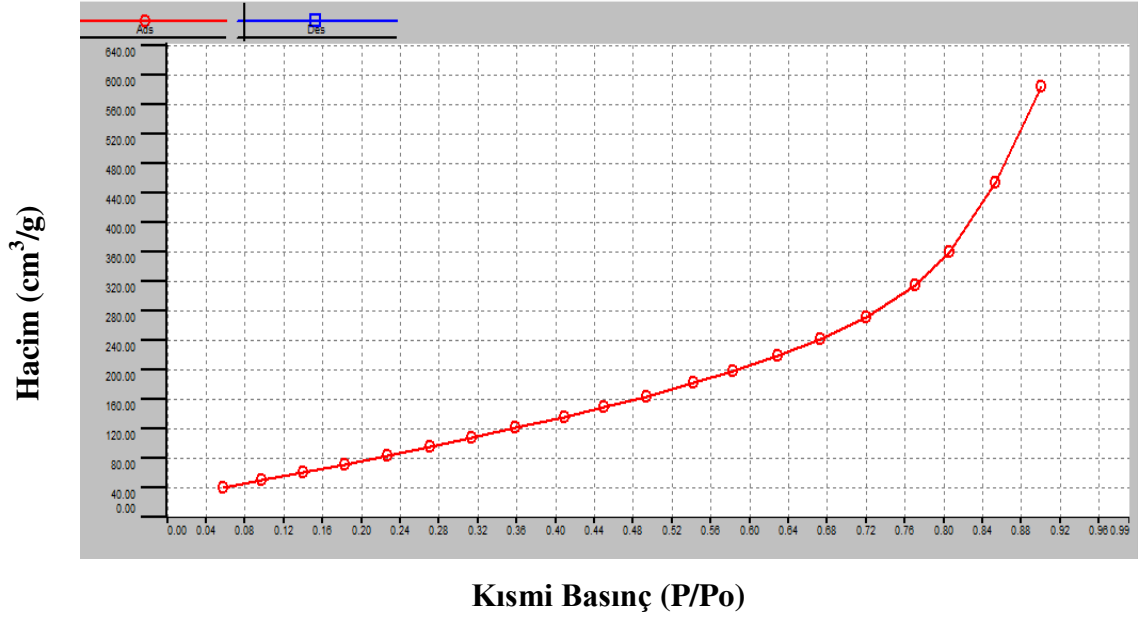


Şekil E1.25. 1 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen S13 numunesinin izoterm eğrisi

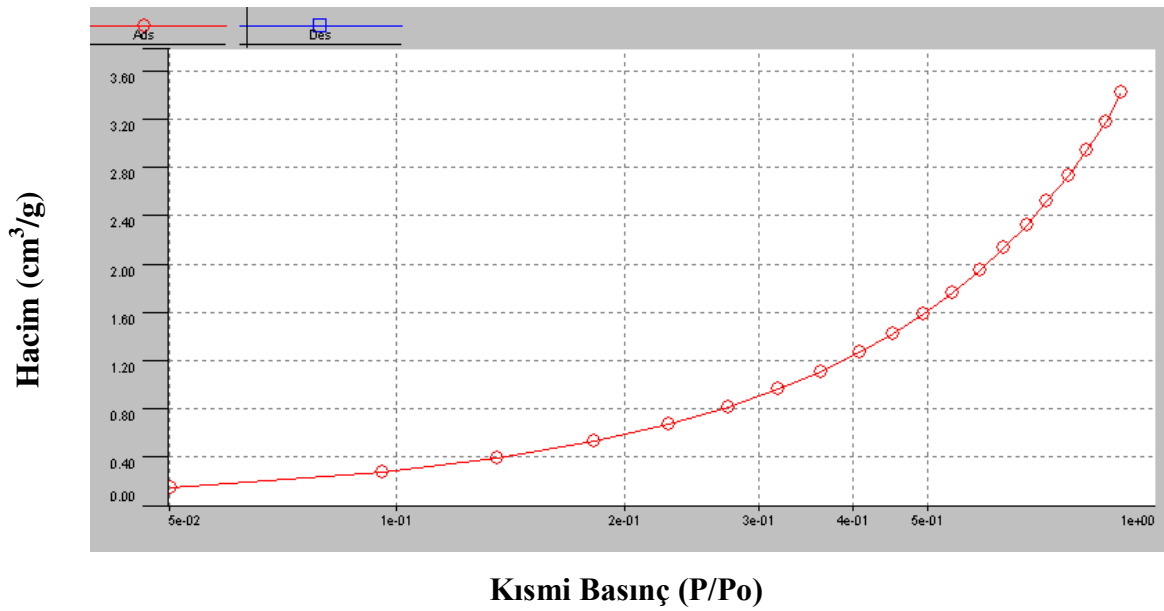


Şekil E1.25. 2 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen S14 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

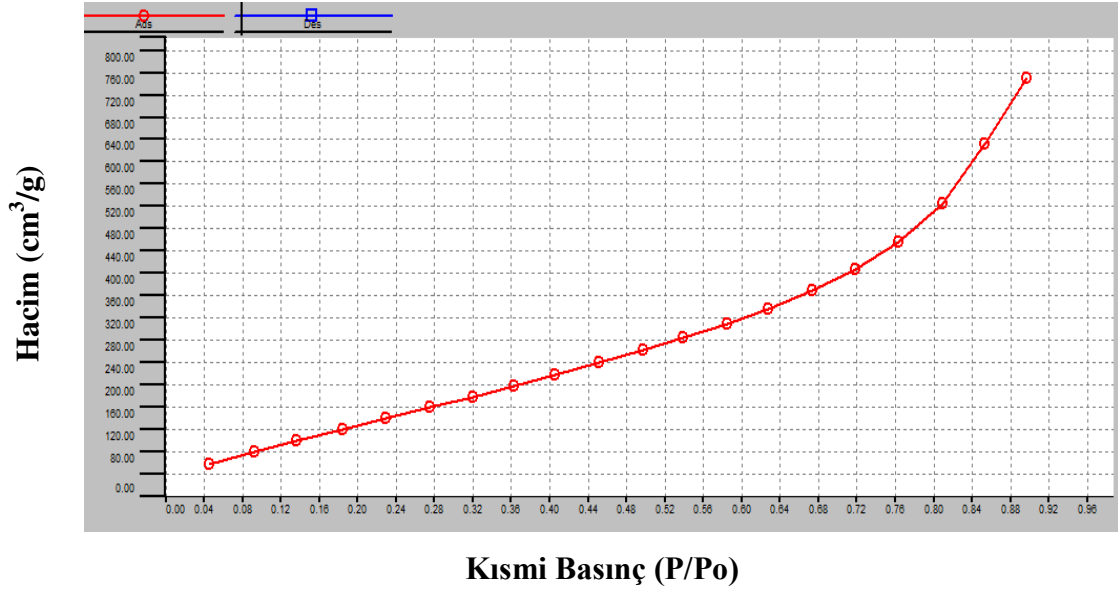


Şekil E1.26. 3 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen S15 numunesinin izoterm eğrisi

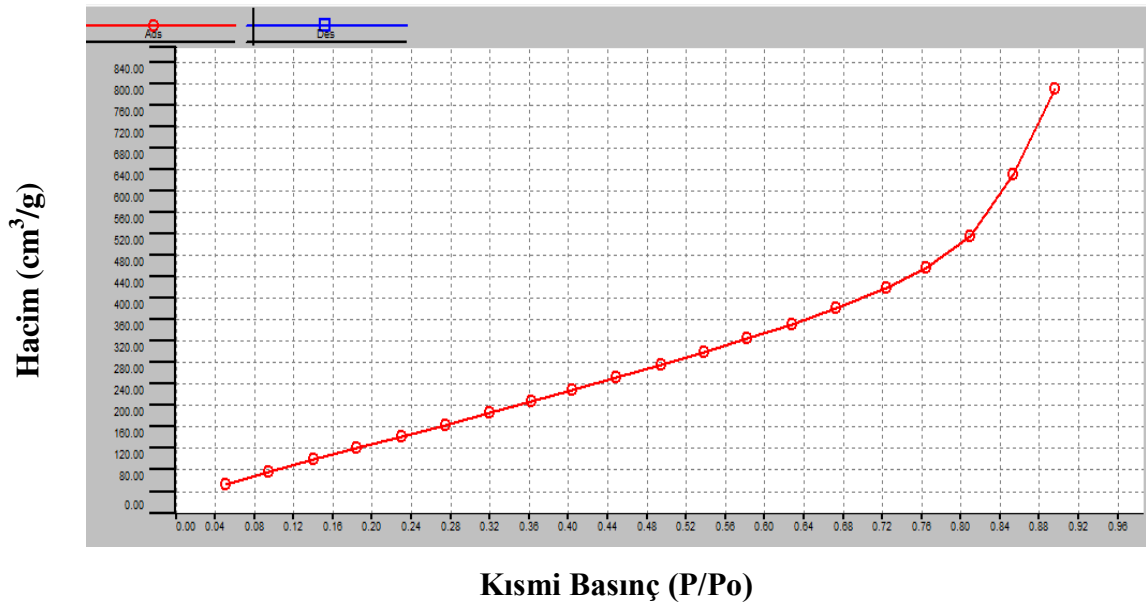


Şekil E1.29. 1 M H_2SO_4 katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen F13 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

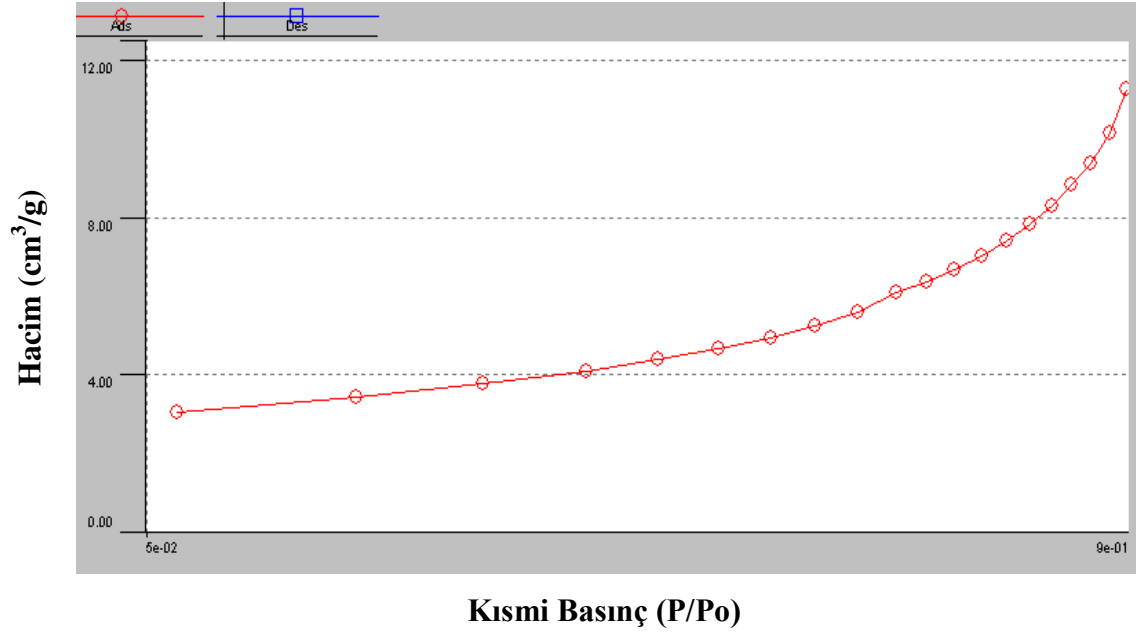


Şekil E1.29. 2 M H₂SO₄ katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen F14 numunesinin izoterm eğrisi

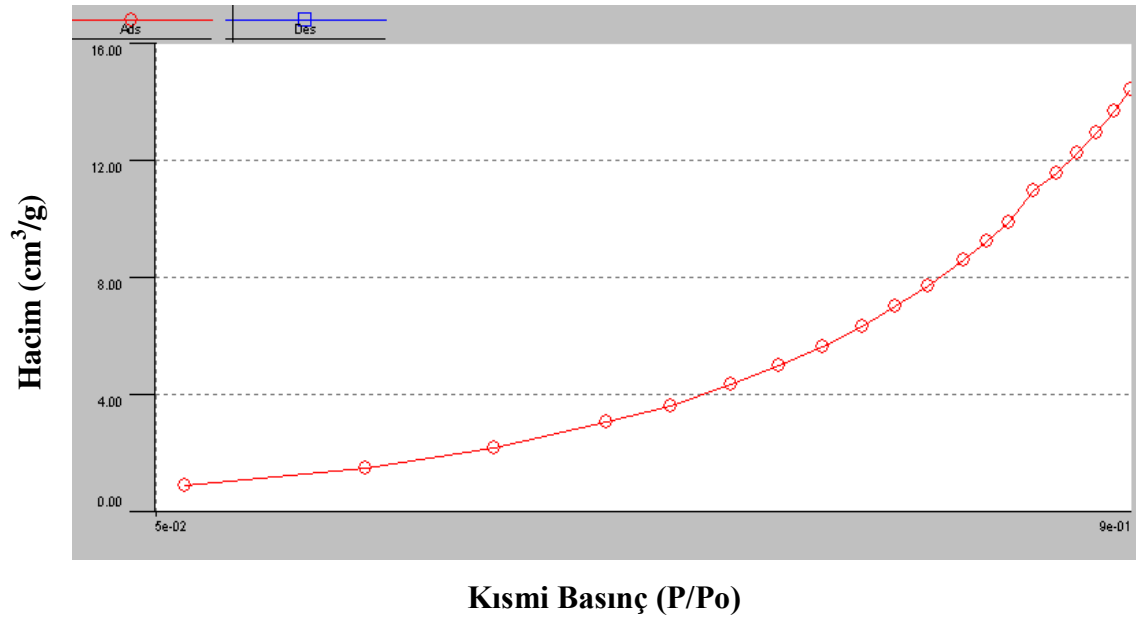


Şekil E1.30. 3 M H₂SO₄ katalizörlüğünde silis kumundan sentezlenen F15 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

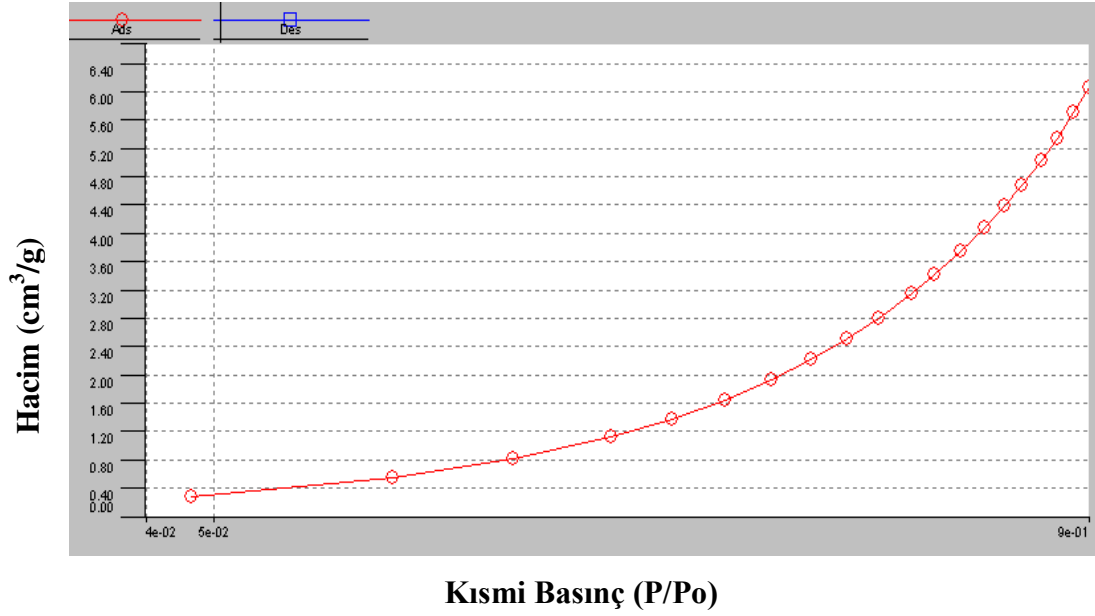


Şekil E1.31. Üre varlığında 0,4 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ2 numunesinin izoterm eğrisi

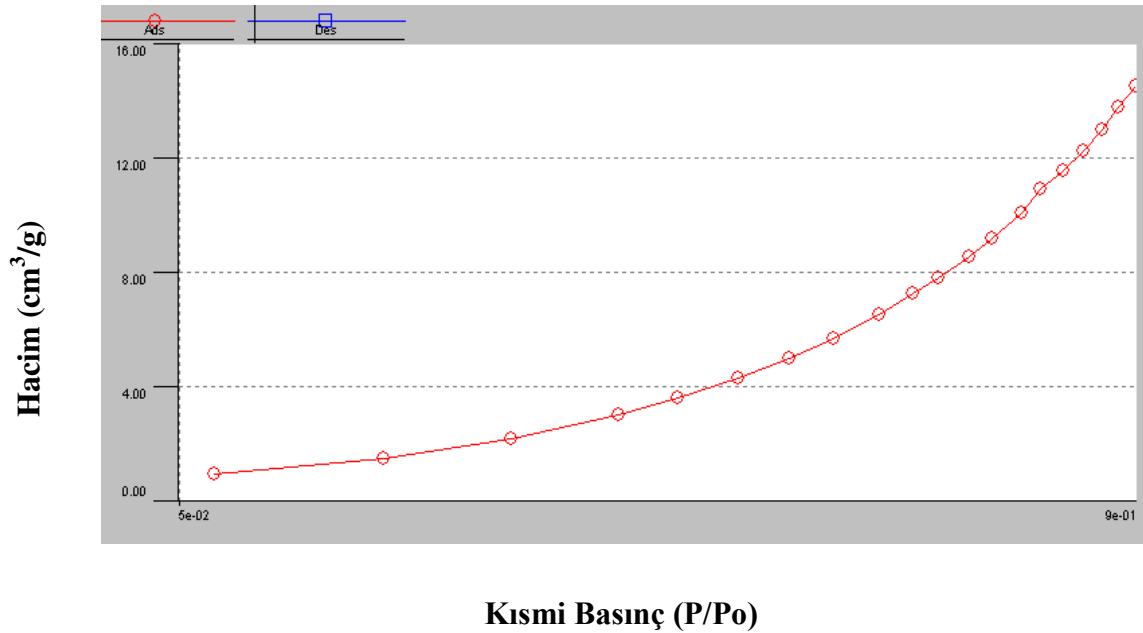


Şekil E1.32. Üre varlığında 0,6 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ3 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

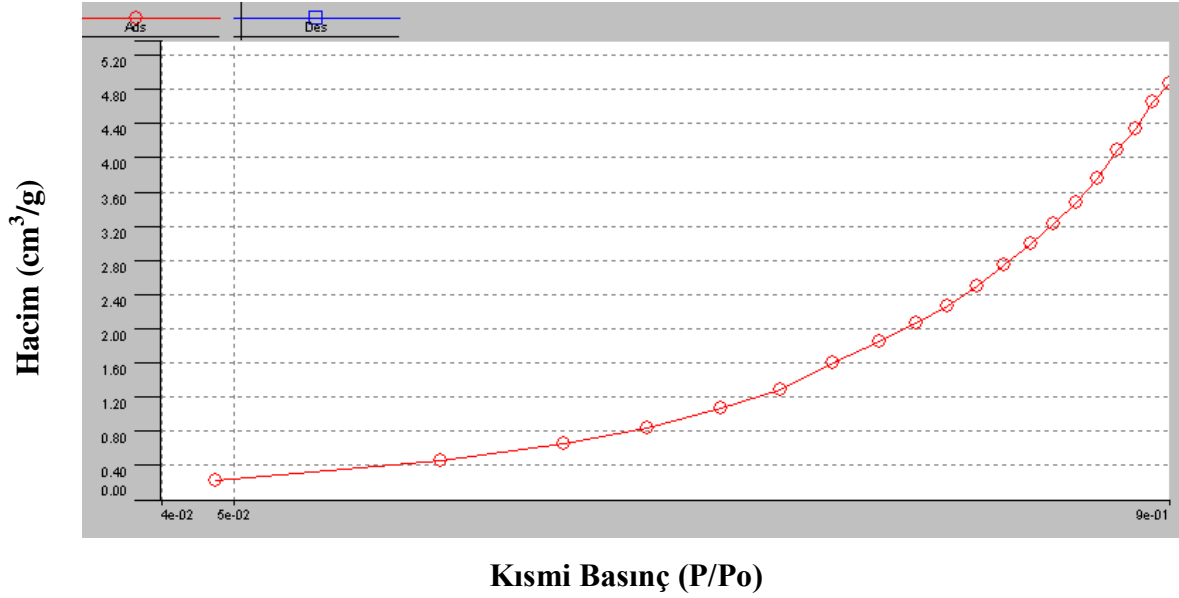


Şekil E1.32. Üre varlığında 0,8 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ4 numunesinin izoterm eğrisi

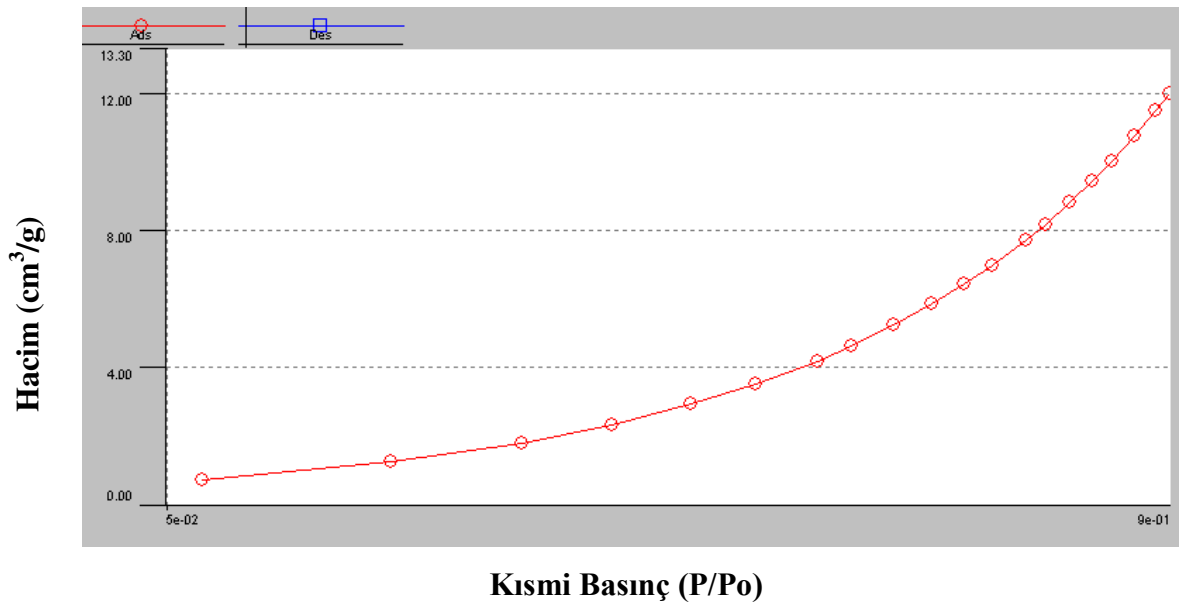


Şekil E1.32. Üre varlığında 1,0 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ5 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

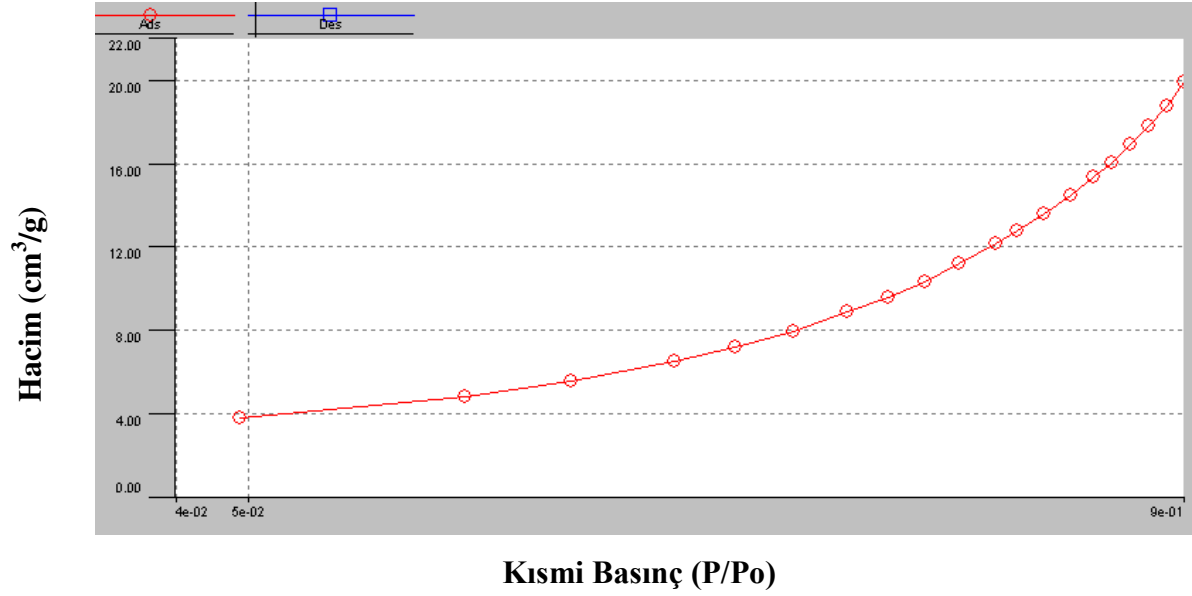


Şekil E1.32. Üre varlığında 1,2 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MSÜ6 numunesinin izoterm eğrisi

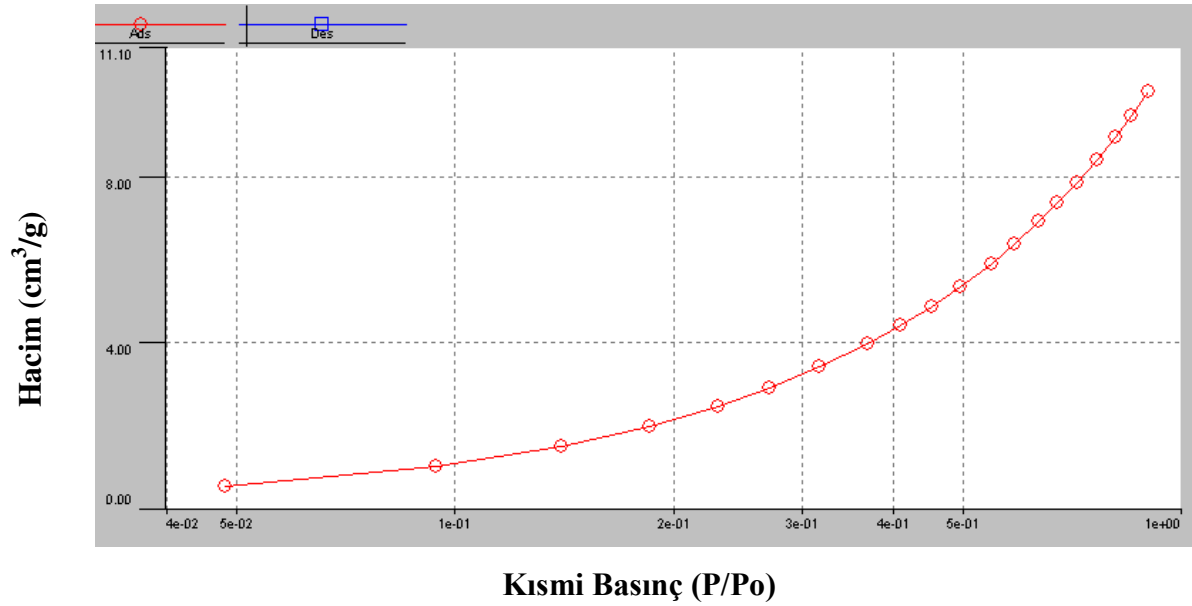


Şekil E1.32. Üresiz ortamda 0,4 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MS2 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

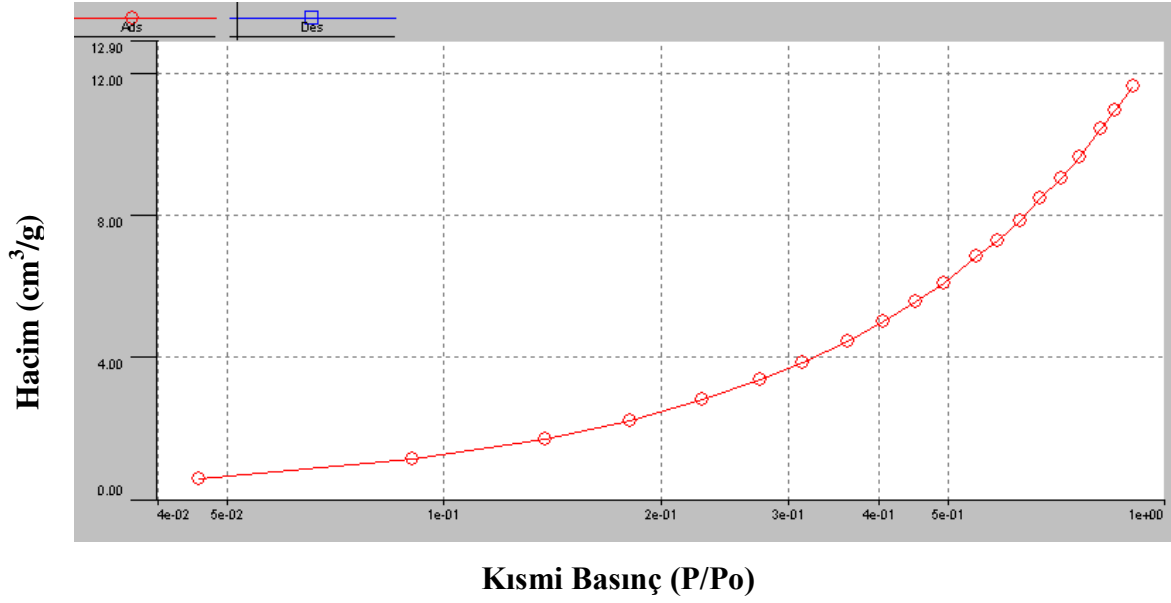


Şekil E1.32. Üresiz ortamda 0,6 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MS3 numunesinin izoterm eğrisi

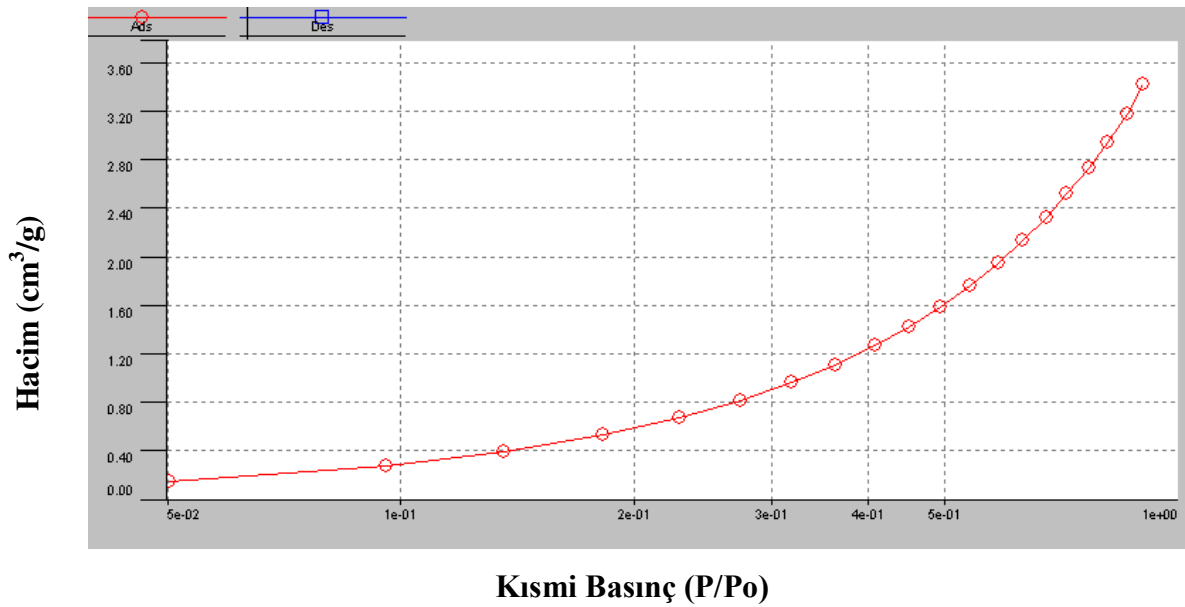


Şekil E1.32. Üresiz ortamda 0,8 ml HNO₃ kullanılarak sentezlenen MS4 numunesinin izoterm eğrisi

Ek-1 (Devam) İzoterm Grafikleri

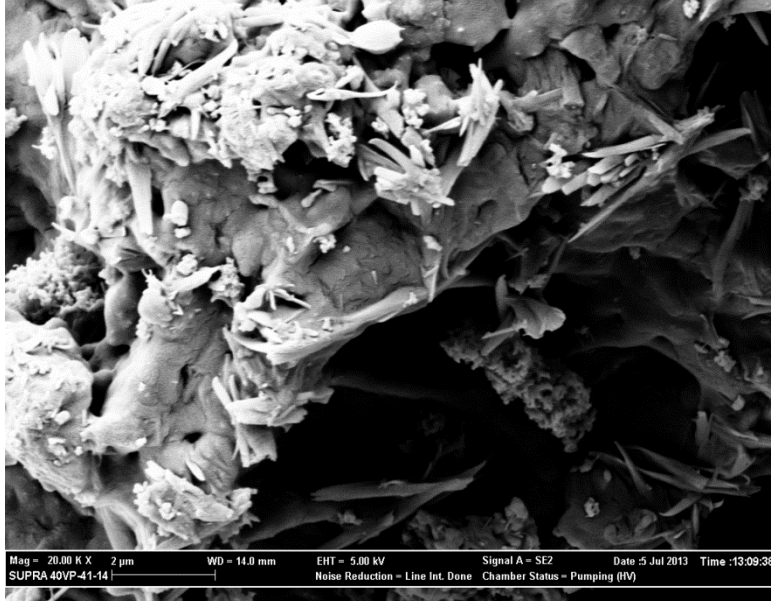


Şekil E1.32. Üresiz ortamda 1,0 ml HNO_3 kullanılarak sentezlenen MS5 numunesinin izoterm eğrisi

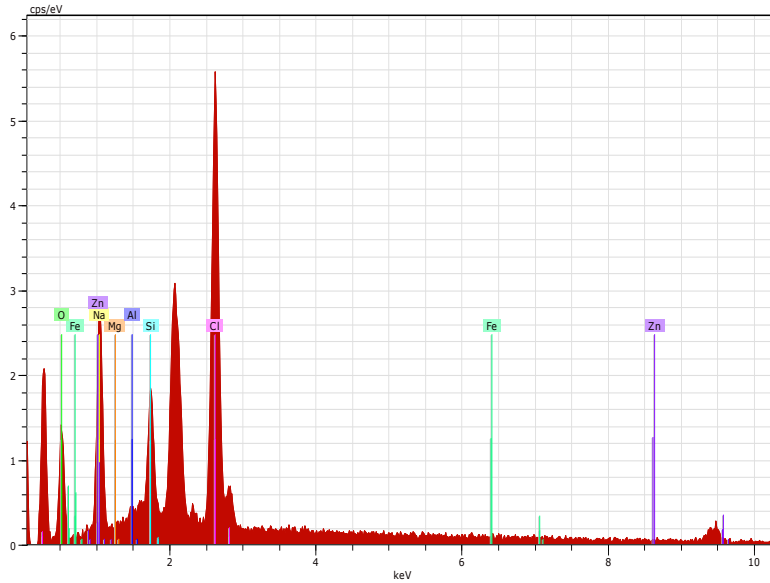


Şekil E1.32. Üresiz ortamda 1,2 ml HNO_3 kullanılarak sentezlenen MS6 numunesinin izoterm eğrisi

EK-2. Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları



Resim E2.1. Silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin 20000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüsü



Şekil E2.1. Silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin EDS sonucu

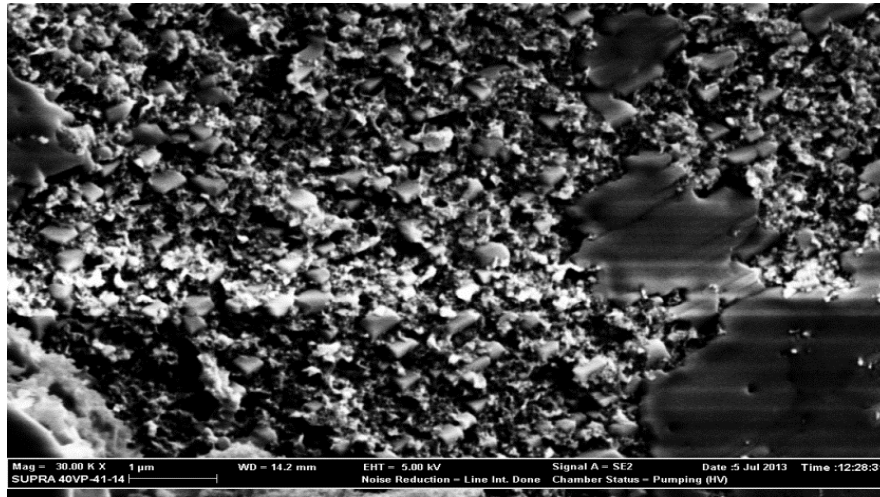
EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]

Silicon	K-series	1.54	7.48	11.68	0.10
Magnesium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Aluminium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Sodium	K-series	3.41	16.64	18.15	0.25
Chlorine	K-series	8.60	41.91	24.65	0.32
Iron	K-series	0.04	0.17	0.08	0.03
Zinc	K-series	1.31	6.37	2.44	0.14
Oxygen	K-series	5.63	27.43	43.00	1.05

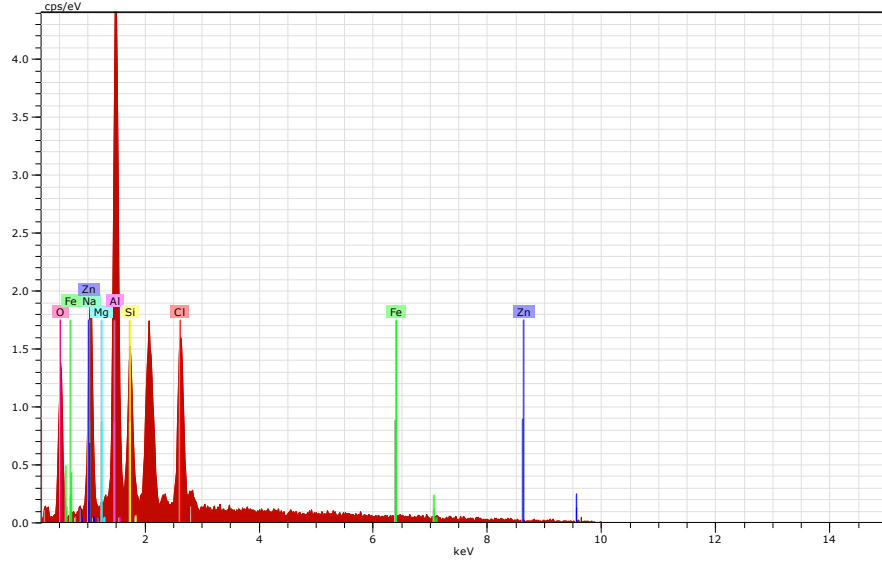
Total:		20.52	100.00	100.00	

Tablo E2.1. Silis kumundan sentezlenen S5 numunesinin EDS sonucu



Resim E2.2. Feldspattan sentezlenen F5 numunesinin 30000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüsü

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları



Şekil E2.2. Feldspattan sentezlenen F5 numunesinin EDS sonucu

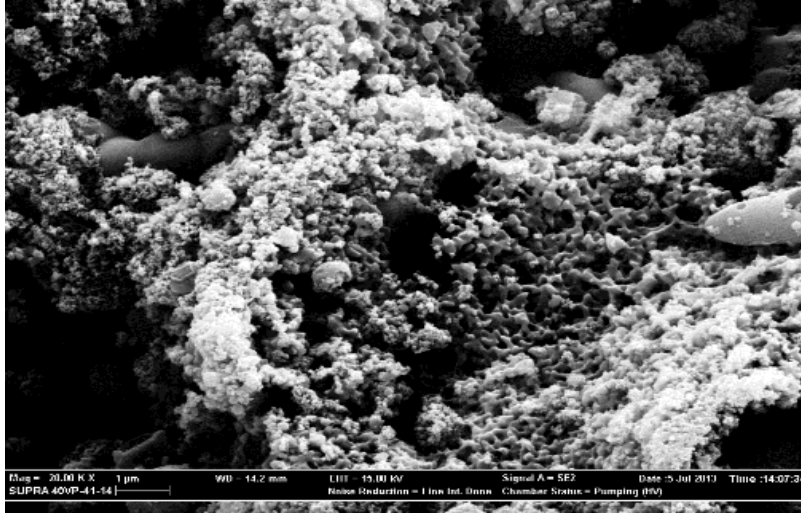
Element		unn. C	norm. C	Atom. C	Error	(1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]

Silicon	K-series	7.82	18.45	9.75		0.36
Aluminium	K-series	11.42	19.65	14.82		0.57
Oxygen	K-series	26.57	45.72	58.13		3.43
Iron	K-series	0.01	0.02	0.01		0.03
Zinc	K-series	0.00	0.00	0.00		0.00
Chlorine	K-series	2.62	4.50	2.58		0.13
Sodium	K-series	9.36	11.12	14.26		0.62
Magnesium	K-series	0.31	0.54	0.45		0.05

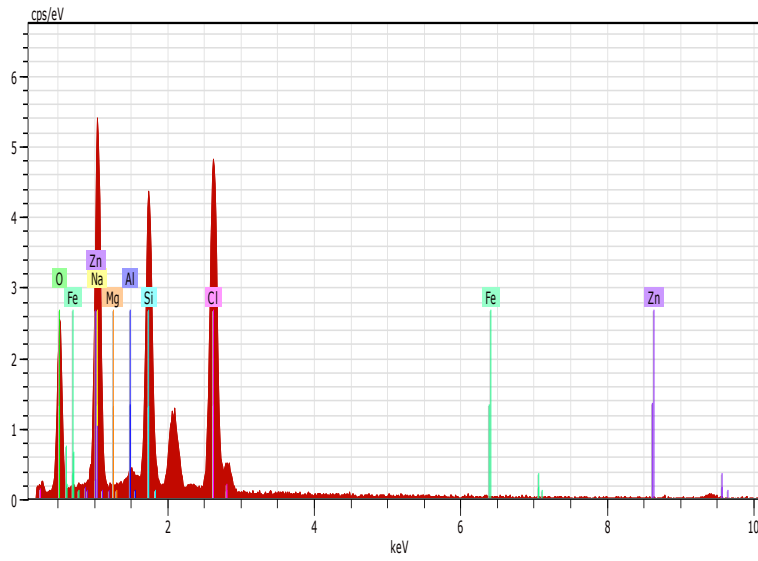
Total:		58.11	100.00	100.00		

Tablo E2.2. Feldspattan sentezlenen F5 numunesinin EDS sonucu

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları



Resim E2.3. Silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin 20000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüsü

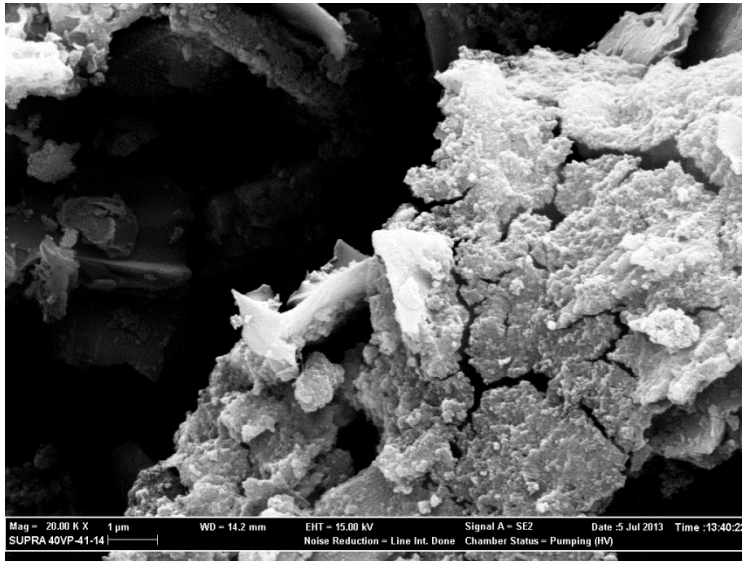


Şekil E2.3. Silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin EDS sonucu

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

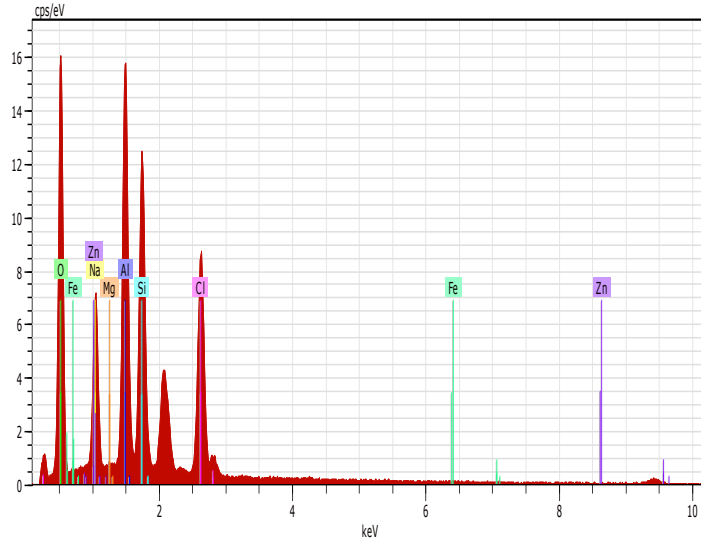
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	12.33	17.76	18.07	0.56
Magnesium	K-series	0.17	0.25	0.23	0.05
Aluminium	K-series	0.80	1.15	0.95	0.08
Sodium	K-series	15.59	22.45	17.73	1.02
Chlorine	K-series	16.05	23.12	14.51	0.59
Iron	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Zinc	K-series	0.38	0.55	0.19	0.11
Oxygen	K-series	24.12	34.74	48.32	3.65
Total:		69.44	100.00	100.00	

Tablo E2.3. Silis kumundan sentezlenen S10 numunesinin EDS sonucu



Resim E2.4. Feldspattan sentezlenen F10 numunesinin SEM görüntüsü

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları



Şekil E2.4. Feldspattan sentezlenen F10 numunesinin EDS sonucu

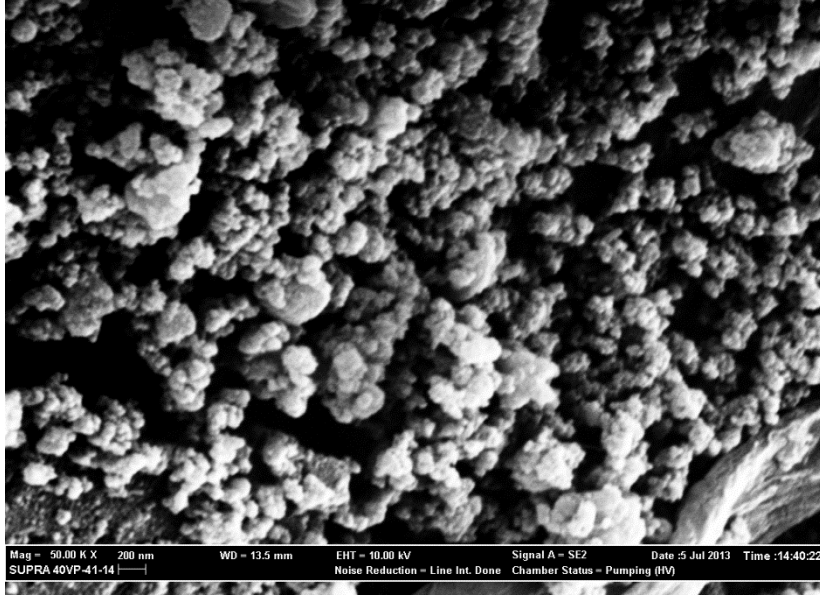
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]

Silicon	K-series	9.60	14.46	15.87	0.43
Magnesium	K-series	0.06	0.09	0.07	0.03
Aluminium	K-series	10.80	16.28	7.73	0.53
Sodium	K-series	5.93	8.93	8.20	0.40
Chlorine	K-series	9.02	13.60	8.09	0.33
Iron	K-series	0.21	0.32	0.12	0.05
Zinc	K-series	0.79	1.19	0.38	0.10
Oxygen	K-series	29.95	45.13	59.53	3.69

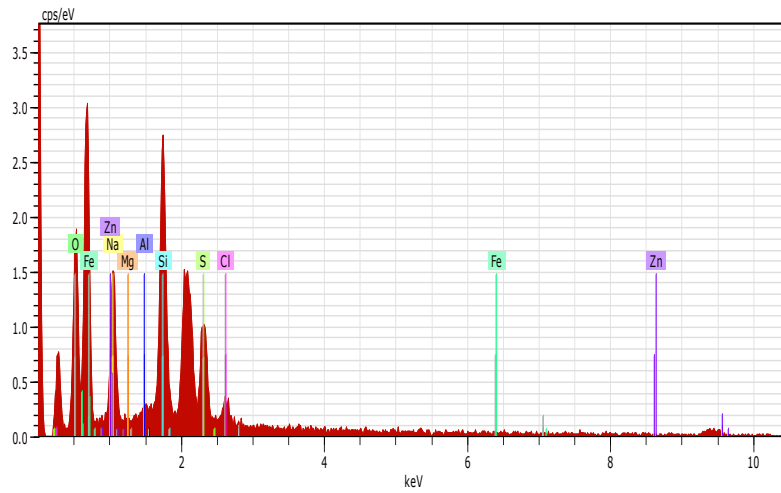
Total:		66.35	100.00	100.00	

Tablo E2.4. Feldspattan sentezlenen F10 numunesinin EDS sonucu

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları



Resim E2.5. Silis kumundan sentezlenen S12 numunesinin 50000 kat büyütme ölçekli SEM görüntüsü



Şekil E2.5. Silis kumundan sentezlenen S12 numunesinin EDS sonucu

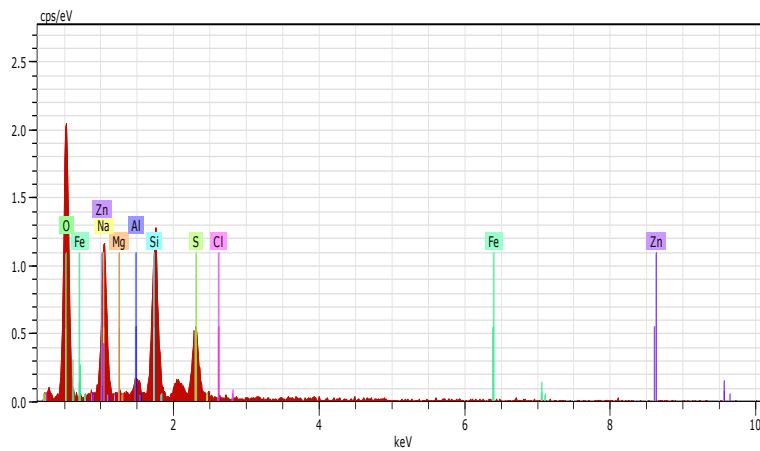
EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Element	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]

O	8 K-series	11.34	43.42	56.88	1.93
Silicon	K-series	6.37	24.38	21.19	0.31
Na	11 K-series	4.07	15.57	11.19	0.31
S	16 K-series	3.26	12.47	8.15	0.16
Cl	17 K-series	0.91	3.46	2.05	0.08
Al	13 K-series	0.18	0.69	0.54	0.04
Mg	12 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	26 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	30 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00

Total:		26.13	100.00	100.00	

Tablo E2.5. Silis kumundan sentezlenen S12 numunesinin EDS sonucu



Şekil E2.6. Feldspattan sentezlenen F12 numunesinin EDS sonucu

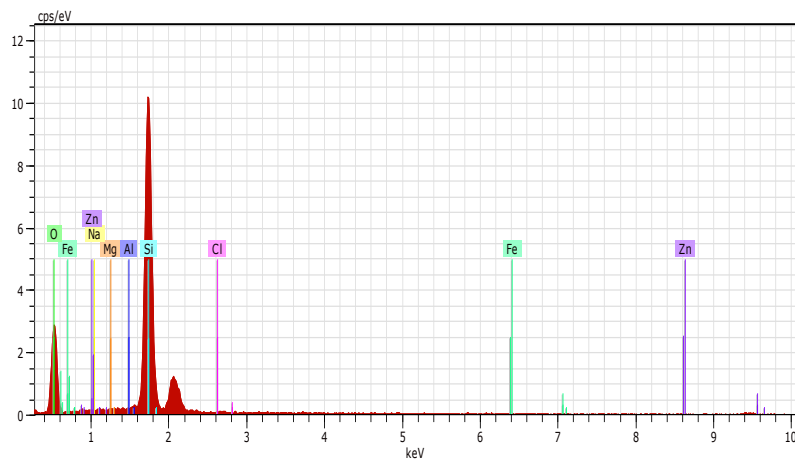
EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Element	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

Silicon	K-series	20.16	20.78	18.24	0.98
Magnesium	K-series	0.99	1.02	0.80	0.14
Aluminium	K-series	2.43	2.51	1.79	0.22
Sodium	K-series	12.72	13.11	10.97	0.96
Chlorine	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Iron	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Zinc	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	K-series	55.75	57.45	65.11	9.06
Sulfur	K-series	4.99	5.14	3.09	0.30

Total:		97.04	100.00	100.00	

Şekil E2.6. Feldspattan sentezlenen F12 numunesinin EDS sonucu



Şekil E2.7. Ürel ortamda sentezlenen MSÜ4 numunesinin EDS sonucu

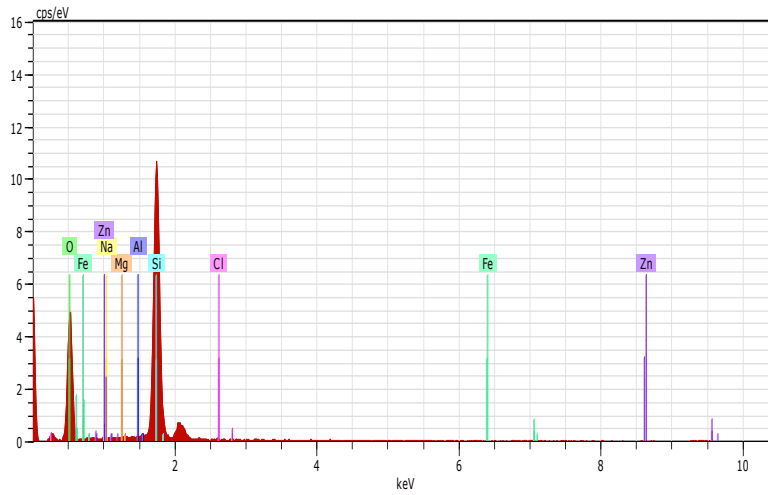
EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

El AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]

Si	14 K-series	27.30	56.04	42.19	1.18
O	8 K-series	21.25	43.61	57.65	3.26
Zn	30 K-series	0.12	0.25	0.08	0.07
Al	13 K-series	0.05	0.10	0.08	0.03
Mg	12 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	11 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	26 K-series	0.00	0.00	0.00	0.00

Total:		48.72	100.00	100.00	

Tablo E2.7. Üreli ortamda sentezlenen MSÜ4 numunesinin EDS sonucu



Şekil E2.8. Üresiz ortamda sentezlenen MS3 numunesinin EDS sonucu

EK-2 (Devam) Sentezlenen Silika Aerojellerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]

O	8	K-series	36.71	52.81	66.37	5.16
Si	14	K-series	32.36	46.57	33.34	1.40
Zn	30	K-series	0.21	0.31	0.09	0.09
Cl	17	K-series	0.12	0.17	0.09	0.04
Al	13	K-series	0.10	0.14	0.11	0.04
Mg	12	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	11	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	26	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00

Total:			69.50	100.00	100.00	

Tablo E2.8. Üresiz ortamda sentezlenen MS3 numunesinin EDS sonucu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILMAZ, Yeliz
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.06.1987 ARTVİN
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 507 735 50 95
e-mail : yelizylmz@yandex.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi/Müh.Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Artvin Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2005

Sertifikalar

İş Güvenliği Uzmanı (C Sınıfı, 2013)
Selçuk Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Mühendislik Yönetimi Yan Dal
Sertifikası (2011)

Yabancı Dil

İngilizce