

Alümina aerojellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi

Dilek CANTÜRK ÖZ, Beytullah ÖZ*, Nihan KAYA

Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, Kuzey Kampüsü, Çorum

Geliş Tarihi (Received Date): 31.05.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 26.10.2017

Özet

Düşük yoğunluğa, yüksek gözenekliliğe ve çok iyi yalıtım kabiliyetine sahip olan aerojeller son yıllarda giderek önem kazanmış ve birçok alanda kullanım yeri bulmuştur. Dayanıklı ve çevre dostu malzemeler olmaları sebebiyle günümüzde yapılan çalışmalar aerojeller üzerine yoğunlaşmış olup, özellikle gözenek yapıları ve yüzey alanlarının geliştirilebilmesi için etkili yollar araştırılmaktadır. Bu çalışmada, oldukça viskoz alüminyum tri-sek-bütoksitin kontrollü hidrolizi ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan alümina aerojellerin aseton banyosunda yaşlandırılma ve süper kritik şartlarda kurutma sürelerinin, jelin yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan aerojeller, metanol banyosunda en az 24 saat dinlendirildikten sonra 7 gün ve 30 gün olmak üzere iki farklı zaman periyodunda aseton banyosunda yaşlandırılmış ve bu süre içerisinde aseton banyosu en az dört kez değiştirilmiştir. Elde edilen alümina aerojeller süper kritik koşullarda 2 saat ve 4 saat boyunca farklı sürelerde kurutulmuştur. Bu işlem için süper kritik CO₂ sıcaklığı 45°C ve basıncı 100 bar'dır. Aseton banyosundaki yaşlandırma süresi ve kurutma süresi değiştirilerek gerçekleştirilen sistematik çalışma ile farklı koşullarda hazırlanan aerojellerin karakterizasyonu, FT-IR, SEM ve çok noktalı BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, gerek yaşlandırma süresi gerekse kurutma süresi arttıkça, numunelerin yoğunluğu azalmıştır. Kurutma süresinden ziyade yaşlandırma süresinin yüzey alanının artmasında daha etkili olması sonucu en yüksek yüzey alanı değeri 30 gün yaşlandırma işlemi sonucu 825,614 m²/g olarak bulunmuştur. Yüzey alanının artmasıyla birlikte gözenek boyut ve dağılımında da iyileşmeler meydana gelmiştir. Farklı yaşlandırma ve kurutma şartlarında elde edilen ürünün kimyasal yapısında herhangi bir değişim olmamıştır.

Anahtar kelimeler: Alümina aerojel, süper kritik kurutma, sol-jel metodu.

* Beytullah ÖZ, beytullahoz@hitit.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2141-7043>
Dilek CANTÜRK ÖZ, dilekcanturk@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-1407-5631>
Nihan KAYA, nihankaya@hitit.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8676-6768>

The effect of aging and drying time on the physical properties of alumina aerogels

Abstract

Aerogels with low density, high porosity and very good insulating ability have become increasingly important in recent years and have found many places in use. Due to their being durable and eco-friendly materials, today's work is focused on aerogels, especially effective ways to improve pore structures and surface areas are being investigated. In this study, it is aimed to investigate the effect of aging time under acetone baths and drying time under supercritical conditions on the structural and physical properties of alumina aerogels which were prepared by sol-gel method that is controlled hydrolysis of highly viscous aluminum tri-sec-butoxide. Alumina aerogels which were synthesized by the sol-gel method in this study was left in the methanol bath for at least 24 hours. They were then aged under acetone baths for two different periods of time, 7 days and 30 days, during which time the acetone bath was changed at least four times. Subsequently, the alumina aerogels were dried under supercritical conditions for 2 hours and 4 hours. The supercritical CO₂ temperature for this process is 45 °C and the pressure is 100 bar. Characterization of aerogels prepared under different conditions by systematic study with changing aging time in the acetone bath and drying time was performed by FT-IR, SEM and multi point BET analyzes. Experimental results show that as the aging time and the drying time increased, the density of the samples decreased. The highest surface area value was found to be 825.614 m²/g for 30 days of aging because of the aging time much more effective than the drying time in increasing the surface area. As the surface area increased, the pore size and distribution also improved. There is no change in the chemical structure of the product obtained under different aging and drying conditions.

Keywords: Alumina aerogel, supercritical drying, sol-gel method.

1. Giriş

Aerogeller, düşük yoğunluğa, düşük ısı iletkenliğe ve düşük dielektrik sabitine sahip olmanın yanı sıra yüksek özgül yüzey alanına sahip nano gözenekli üç boyutlu ağ yapılı katı maddelerdir. Günümüzde çok çeşitli aerogeller üretilmekte olup, gaz sensörleri, sorbent, ısı yalıtım malzemeleri ve hidrojen depolama gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle aerogeller konusunda yapılan araştırmalar son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır [1].

Aerogeller, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmektedir. Sol-jel yöntemi genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonudur [2]. Bu yöntemle bir ön ürünü belirli bir ürün şekline sokmanın üç önemli adımı vardır; 1. Jelin oluşumu, 2. Jelin yaşlandırılması, 3. Çözücünün uzaklaştırılması (kurutma).

Sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Jel ise bu kolloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen bol miktarda su içeren gözenekli yapılara denir [3]. Bir sol, jel noktasına ulaştığında, alkoksit gruplarının reaksiyonlarının tamamlandığı ve alkojelin istenen sonuçları elde ettiği

düşünülmektedir. Bununla birlikte, jelin istenen şekli aldığı zamanı gösteren istatistiksel bir olaydır. Bu noktada, jelin omurgası önemli miktarda reaksiyona girmemiş alkoksit grupları içerir. Aslında, jelasyon bir çözeltinin aniden akışkanlığını kaybedip elastik bir katı şekil aldığı spesifik bir olaydır. Hidroliz ve yoğunlaşma, jelasyon süresinden daha uzun sürebilir.

Yaşlandırma işlemi tipik olarak alkol/su karışımının jele emdirilmesini içerir. Yaşlandırma süresince jelin yapısında, bileşiminde ve özelliklerinde değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler yaşlandırma devam ettiği sürece devam eder. Jelleşmeye neden olan kimyasal reaksiyonlar solun jele dönüşmesinden sonra da uzun bir süre devam eder. Yeni çapraz bağların oluşması, büzülme küçülmesine sebep olur bu da jelin viskozitesini artırır. Yaşlandırma işlemi jel omurgasını güçlendirir ve kuruma sırasında meydana gelecek olan büzülme azaltır [4].

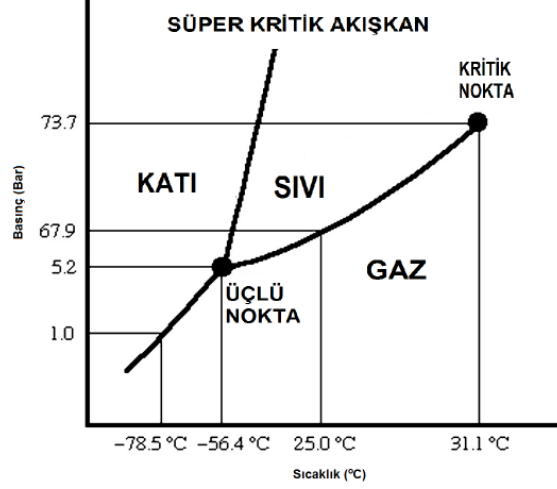
Çapraz bağlı ıslak alkojel oluştuktan sonraki son adım, reaksiyon ortamı olarak kullanılan sıvı çözücünün hava ile yer değiştirerek uzaklaştırılmasıdır. Çözücünün ıslak alkojelin doğal şekilde kurutulması yoluyla buharlaştırılması, buhar-sıvı ara yüzünün oluşması üzerine çözücü ve hava arasındaki ara yüzey geriliminden dolayı gözenek yapısının çökmesine neden olur [5]. Bu nedenle jelin kurutulması kritik bir adımdır. Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülme en aza indirmektir. Bu amaçla çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir. Kurutma, atmosfer basıncında yapılan kurutma, süper kritik kurutma ve dondurarak kurutma olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilir [6].

Süper kritik şartlardaki bir madde (karbondioksit, metanol, etanol vb.) ile çözücünün yer değiştirmesi işlemi süper kritik kurutma olarak tanımlanır. Karbondioksit, süper kritik koşullara kolayca erişebildiğinden ($T_c=304K$, $P_c=7,38MPa$) süper kritik kurutmada daha çok tercih edilir ve basit basınç düşürme işlemi ile bir sistemden kolayca uzaklaştırılabilir. Aynı zamanda karbondioksit; kimyasal olarak inert olmasının yanında, toksik ve yanıcı olmaması ve ucuz olması sebebiyle de tercih edilir [7]. CO_2 'in basınç-sıcaklık faz diyagramı Şekil 1'de görülmektedir. Bir madde kritik sıcaklık ve kritik basıncın üzerine çıktığında süper kritik sıvı olarak isimlendirilir [8]. Süper kritik durumda, sıvı artık sıvı gibi davranmaz; daha çok tüm moleküllerin serbestçe dolaşmaya yetecek kadar enerjiye sahip olduğu, yüzey gerilimlerinin sona erdiği bir sıvı gibidir [9]. Süper kritik bir sıvı gaz olarak boşaltılabilir, bu da sonunda ıslak malzemenin "kuru katı iskeletini" sağlar. Elde edilen kuru numuneler ıslak evrelerinde olduğu gibi çok açık gözenekli bir dokuya sahiptir [10].

Süper kritik bölgede yüzey gerilimi sıfır olduğundan sıvı ile süper kritik akışkan arasındaki ara yüzey gerilimi çok düşüktür [5]. Başka bir deyişle, süper kritik kurutma yöntemi, jel gözeneklerinin çıkışında sıvı-buhar ara yüzünün oluşmasını engeller. Sıvı-buhar ara yüzünün oluşması gözeneklerin çökmesine sebep olan 100-200 MPa kılcal basınçlara neden olur [10].

Süper kritik kurutma işleminde gözenekleri dolduran sıvı süper kritik CO_2 ile giderilir ve gözenek yapısı süper kritik CO_2 varlığında sıvı-gaz ara yüzünün azalması ve ayrıca ortam koşullarında CO_2 'in gaz halindeki doğası nedeniyle korunur [5]. Böylece daha gözenekli bir yapının sağlanmasının yanı sıra nano partiküllerin üretiminde kullanılan emülsiyonların doğal solvent buharlaştırılmasına kıyasla, dar partikül boyutu dağılımına

sahip gözenekler de oluşturulabilir [11]. Sonuç olarak aerojelin nihai formu monolitik ya da toz, amorf ya da kristal, heterojen ya da homojen olabilir.



Şekil 1. CO₂ için basınç- sıcaklık faz diyagramı.

Alümina aerojeller, benzersiz nano yapıları nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda nispeten yüksek mukavemet, gelişmiş termal ve kimyasal kararlılık gösterir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda yaygın silis aerojellerine göre daha iyi ısı yalıtımı özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleri ile ısı depolama sistemleri, katalizörler vb. için umut verici bir adaydır [12]. Bu nedenle literatürde hem saf alümina aerojeller hem de kompozit alümina aerojeller için önemli çalışmalar yayınlanmıştır. Ancak alümina aerojellerin sentezi ile ilgili çalışmaların sayısı, özellikle jelleşmeye yol açan karmaşık reaksiyonlar, kuruma sırasında çatlamaya yatkınlık ve kurutulmuş materyalin higroskopik doğası nedeniyle nispeten azdır. Alümina esaslı monolitik aerojellerin oluşumunu tarif eden çalışmalarda en yüksek gözeneklilik derecesinde elde edilen alümina aerjel için BET yüzey alanı 376 m²/g olarak belirlenmiştir [13].

Alümina aerojellerin sol-jel yöntemiyle sentezi ile ilgili çalışmalarda alüminyum hidroksit kompleks çözelti kimyasının jelin yapısal oluşumunu karmaşık hale getirdiği bulunmuştur. Alüminyum alkoksit türevi jellerde ise olası birkaç yapısal değişiklik bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalardan, jelin son yapısını etkileyen bazı değişkenlerin; kullanılan alkoksit türü, alkoksidin suya oranı, hidroliz oranı, kuruma sıcaklığı, kullanılan katalizörün türü, çözeltinin pH' ı ve reaksiyonların meydana geldiği sıcaklık olduğu bilinmektedir [14]. Bu parametrelere ilave olarak yaşlandırma ve kurutma sürelerindeki değişimin, jelin yapısına ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi bu çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, sol-jel metoduyla sentezlenen alümina aerojeller, metanol banyosunda en az 24 saat dinlendirilmiştir. Ardından 7 gün ve 30 gün gibi iki farklı zaman periyodunda aseton banyosunda yaşlandırılmış ve bu sürede aseton banyosu en az dört kez değiştirilmiştir. Sonrasında alümina aerojeller, süper kritik koşullar altında, 100 bar basınç ve 45° C' de, 2 saat ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu için gerekli olan yapısal analiz FT-IR tekniği ile belirlenirken, gözeneklilik ve yüzey alanı çok noktalı BET analizi ile tayin edilmiştir. SEM analizi ile de numune yüzeyinin topografisine ait görüntüler elde edilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan, alüminyum tri-sec bütoksit (ATSB), etanol (Et), metanol (Met), glasiyel asetik asit (AA) ve aseton (A) Merck firmasından temin edilmiş olup, sentez saflığında kullanılmıştır. Aerojel sentezinde kullanılan ultra saf su ise laboratuvarımızda üretilmiştir.

2.2. Alümina aerojelin hazırlanması

Sol-jel yöntemi kullanılarak alümina aerojellerin sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama; sol oluşumu için alüminyum tri-sec-bütoksit, etanol ve ultra saf su ATSB:Et:H₂O 1:16:0,6 molar oranında bir erlende karıştırılarak, kapağı kapatılmıştır. Karışım 60 °C' ye ısıtılarak, 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. Kontrollü gerçekleştirilen hidroliz işlemi öncesi karışım başlangıçta beyaz (bulanık) renkte ve viskoz iken, hidroliz tamamlandıkça berrak ve akışkan kıvama geldiği görülmüştür (Şekil 2). Oluşan sol çözeltisi oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur.



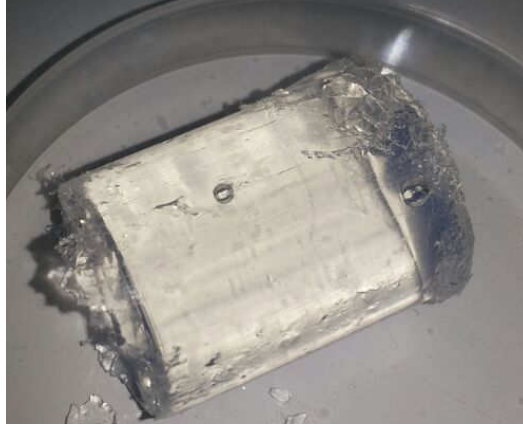
Şekil 2. Alüminyum tri-sec-bütoksitin hidrolizi.

İkinci aşama ise jelleşme aşamasıdır. Jelleşme için sol çözeltisinin üzerine kütle oranı Sol:Met:H₂O:AA 1g:0,2g:0,003g:0,03g olacak şekilde metanol, su ve asetik asit ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3). Sentezlenen alümina aerojeller jelleşmek üzere kalıba dökülerek, jelleşmesi için 120 dakika beklenilmiştir.



Şekil 3. Alümina aerojel sentezinin şematik gösterimi.

Elde edilen jeller şeffaf renkli, oldukça kırılgen yapıda olup Şekil 4' te görülebilmektedir.



Şekil 4. Jelleşme süresi tamamlanan alümina arojel.

Oluşan jeller öncelikle 24 saat metanol banyosunda dinlendirilmiştir. Metanol banyo süresi tamamlandıktan sonra alkojeller şeffaflığını kaybederek daha opak renkte ve daha az kırılgenlik gösteren bir yapıya kavuşmuş olup Şekil 5' te görülmektedir. Bu aşamadan sonra aseton banyo süresinin etkisinin araştırılması için iki örnekten biri 7 gün diğeri 30 gün aseton banyosunda yaşlandırılmıştır.



Şekil 5. Metanol banyo süresi tamamlanan alümina arojel.



Şekil 6. Süper kritik koşullarda kurutma sonrası elde edilen alümina aerojel.

Yaşlanma süresi tamamlanan aerojeller süper kritik koşullarda 45°C sıcaklık ve 100 bar basınçta CO₂ atmosferinde kurutulmuştur. Kurutma süresinin etkisinin araştırılması için 7 gün ve 30 gün aseton banyosunda yaşlandırılan alümina aerojeller 2 saat ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Süper kritik şartlarda kurutulan alümina aerojellerin monolitik yapısının bozulduğu görülmüştür (Şekil 6).

Farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarında elde edilen alümina aerojel numunelerine ait bilgiler Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Numune hazırlama koşulları.

| Numune İsmi | Yaşlandırma Süresi (Gün) | Kurutma Süresi (Saat) |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|
| GS ₇₋₂ | 7 | 2 |
| GS ₇₋₄ | 7 | 4 |
| GS ₃₀₋₂ | 30 | 2 |
| GS ₃₀₋₄ | 30 | 4 |

2.3. Alümina aerojelin karakterizasyonu

2.3.1. Yoğunluk tayini

Kurutulmuş ve toz haline getirilmiş aerojellerin yoğunlukları, doğrudan kütlenin hacime oranına göre Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Aerojellerin yoğunluk tespiti için gerçekleştirilen iki ölçümün aritmetik ortalaması alınarak, sonuçlar verilmiştir.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Burada; ρ , m ve v alümina aerojelin sırasıyla yoğunluğu (g/cm³), kütlesi (g) ve hacmidir (cm³).

2.3.2. FT-IR

Numunelerin FT-IR spektrumları KBr ile pellet yapılarak, Thermo Scientific (USA) marka Nicolet IS10 model FT-IR spektrofotometresi ile alınmış olup, elde edilen

spektrumlarından her bir farklı koşul için hazırlanan numunelerde yapısal değişimin olup olmadığı, fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla belirlenmiştir.

2.3.3. BET

Alümina aerojellerin yüzey alanını belirlemek amacıyla, Quantachrome (USA) marka IQ-Chemi model cihaz ile 77,3 K'de sıvı N₂ ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET yüzey alanı ölçümü analizi yapılmıştır.

2.3.4. SEM

Hazırlanan numunelerin yapılarını nano boyutta görüntüleyebilmek için Quanta (USA) marka FEI/Quanta 450 FEG model SEM cihazı kullanılmış olup, numune yüzeyinin topografik görüntüsü elde edilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma

Sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen alümina aerjel sentezinde jel hazırlama aşamasında kullanılan reçete aynı olsa da hazırlanan numunelerde yapısal karakteristik özellikleri belirleyen aşama yaşlandırma ve kurutma basamakları olmuştur. Bu amaçla hazırlanan aerjellerin fiziksel özellikleri (yoğunluk ve yüzey alanı) üzerine yaşlandırma ve kurutma sürelerinin etkisini inceleyebilmek için numuneler 7 ve 30 gün olmak üzere farklı sürelerde aseton banyosunda bekletilmiş ve ardından 2 ve 4 saat süper kritik koşullarda kurutulmuştur. Deneysel sonuçlar, alümina aerjellerin yoğunluğunun, yüzey alanının ve gözenek yapısının yaşlandırma ve kurutma süreleri ile değiştiğini göstermektedir.

3.1. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yoğunluğa etkisi

Aerjeller dünyanın en hafif ve yoğunluğu en düşük katısı olarak bilinmektedir. Tablo 2' de farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanan alümina aerjel numunelerine ait yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 2. Alümina aerjel numunelerinin yoğunlukları.

| Numune İsmi | Yoğunluğu (g/cm ³) |
|--------------------|--------------------------------|
| GS ₇₋₂ | 0,4173 |
| GS ₇₋₄ | 0,2404 |
| GS ₃₀₋₂ | 0,2371 |
| GS ₃₀₋₄ | 0,2176 |

Deneysel sonuçlar göstermektedir ki gerek yaşlandırma süresi gerekse kurutma süresi arttıkça, numunelerin yoğunluğu azalmaktadır. Dolayısıyla yaşlandırma ve kurutma süreleri değiştirilerek, daha da düşük yoğunluklara sahip dolayısıyla daha da hafif aerjeller üretmek mümkün olabilmektedir ve bu durum aerjellerin kullanım alanlarını arttıracaktır.

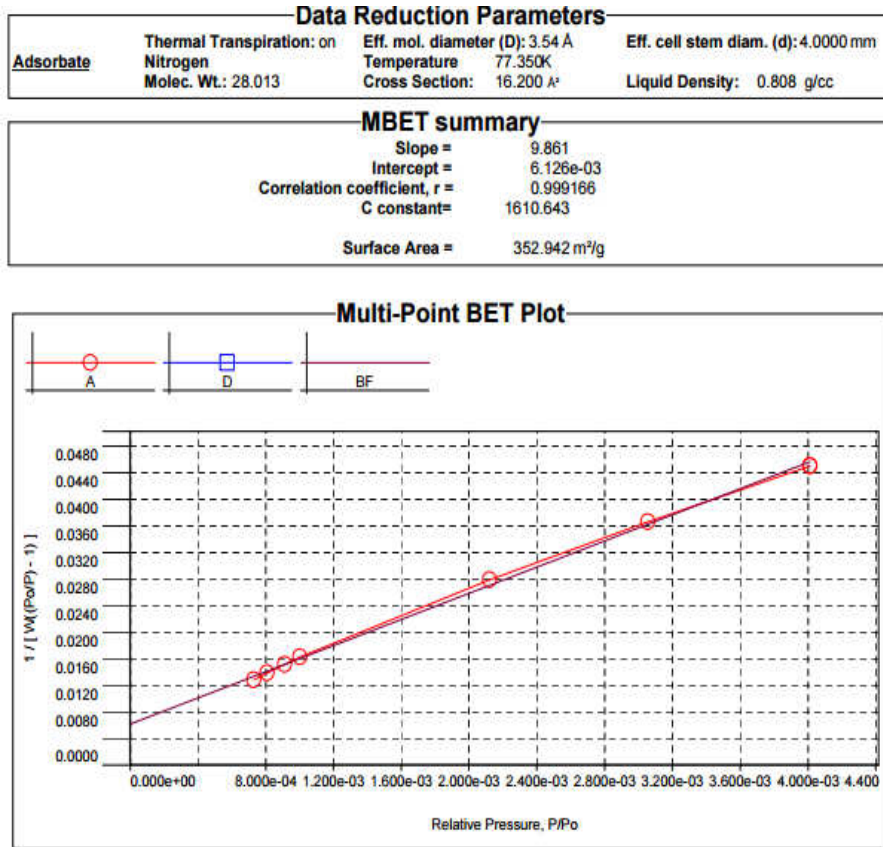
3.2. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yüzey alanına etkisi

Aerjeller geniş yüzey alanına sahip gözenekli sentetik maddeler oldukları için özellikle su arıtımında oldukça etkili bir adsorban olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak sadece su arıtımında değil uzay teknolojileri başta olmak üzere her geçen gün farklı alanlarda kullanımı artan bu malzemelerde, yüzey alanı önemli bir fiziksel özelliktir. Bu

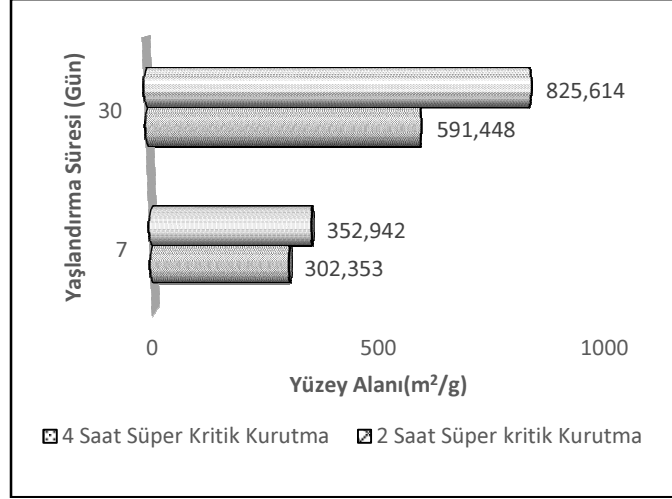
kapsamda hazırlanan aerjel numunelerinde yaşlandırma ve kurutma şartlarındaki değişimin alümina aerjelin yüzey alanında meydana getirebileceği değişikliği belirlemek amacıyla numunelerin çok noktalı BET analiz yöntemi ile yüzey alanı ölçümü yapılmış ve sonuçlar Tablo 3' te verilmiştir. Katı maddelerin yüzey enerjileri nedeniyle atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kurulmuş bu yöntemde numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli N_2 gazı miktarı tayin edilmiş ve BET teorisi kullanılarak, yüzey alanı hesaplanmıştır. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ardından 4 saat süper kritik kurutmaya tabi tutulan numune için (GS₇₋₄) elde edilen BET eğrisi örnek olarak Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 3. Alümina aerjellerin BET yüzey alanı değerleri.

| Numune İsmi | BET Yüzey Alanı (m ² /g) |
|--------------------|-------------------------------------|
| GS ₇₋₂ | 302,353 |
| GS ₇₋₄ | 352,942 |
| GS ₃₀₋₂ | 591,448 |
| GS ₃₀₋₄ | 825,614 |

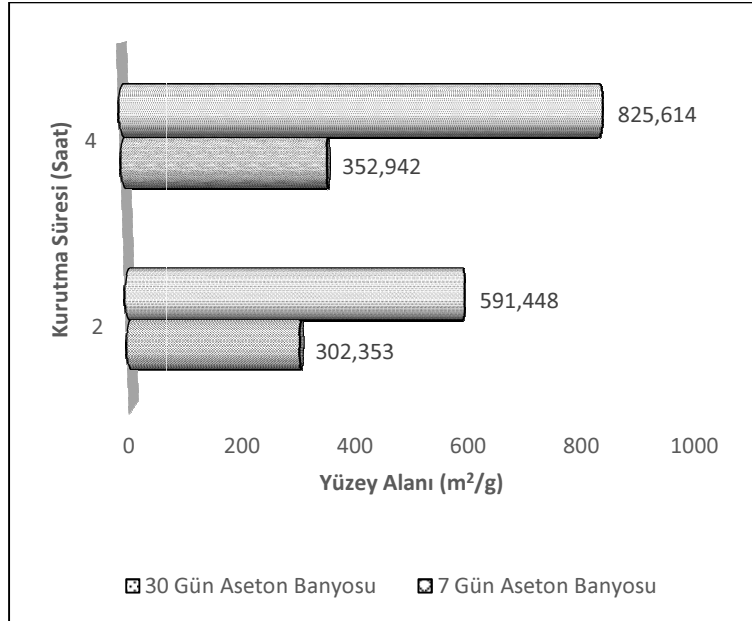


Şekil 7. GS₇₋₄ numunesine ait BET eğrisi.



Şekil 8. Yaşlandırma süresinin alümina aerogelin yüzey alanına etkisi.

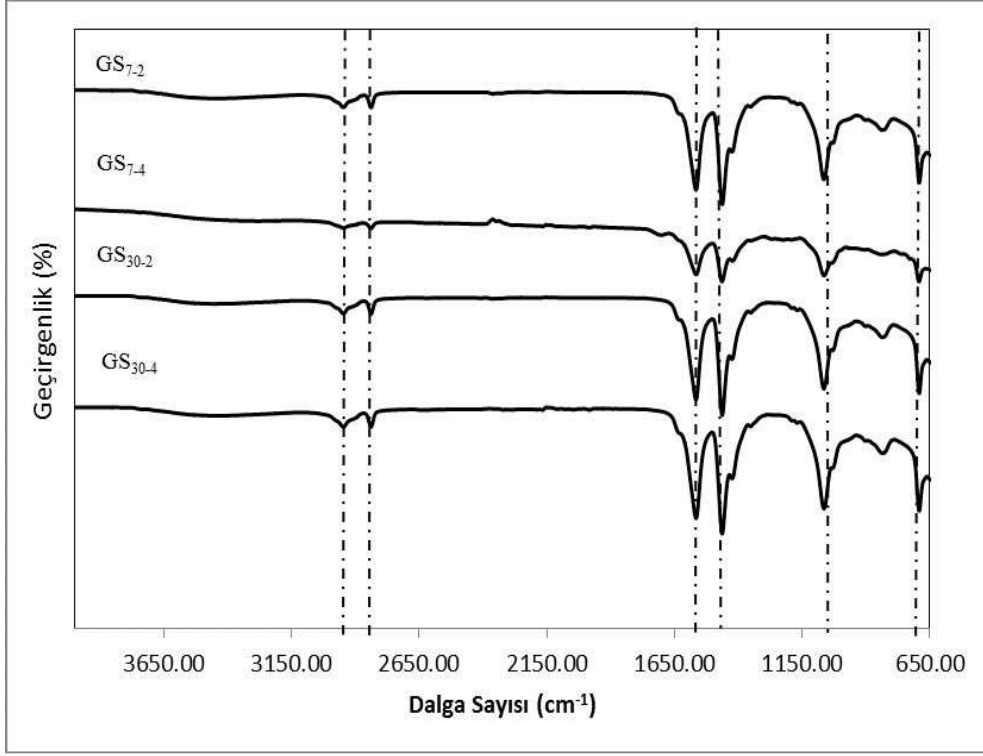
Alümina aerogelin aseton banyosunda yaşlandırılma süresi (Şekil 8) ve kurutulma süresi (Şekil 9) arttıkça, yüzey alanının da arttığı görülmüştür. Ancak artış oranları göz önüne alındığında, 4 saatlik kurutma işlemine tabi tutulan numunede yüzey alanındaki %134'lük artış, kurutma süresinden ziyade yaşlandırma süresinin yüzey alanının artmasında daha etkili olduğu sonucunu doğurmuştur. Yaşlandırma süresi, sol-jel tekniği kullanılarak üretilen aerojellerde, jel oluşumu ile çözücünün uzaklaştırılması arasındaki zamanı ifade eder. Dolayısıyla gözenek sıvısı jel ağında kaldığı sürece, jel sabit değildir ve pek çok dönüşüme maruz kalır. Diğer bir değişle, yüzey fonksiyonel gruplar arasındaki kondenzasyon, jel noktasından sonra da devam eder. Bu nedenle yaşlandırma süresi uzadıkça, mekanik olarak daha güçlü ve daha fazla sayıda çapraz bağ içeren bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bu durum jel omurgasını güçlendirdiği gibi kuruma sırasında meydana gelecek olan büzülme azaltmakta ve sonuç olarak yüzey alanında büyük bir artışı beraberinde getirmektedir.



Şekil 9. Kurutma süresinin alümina aerogelin yüzey alanına etkisi.

3.3. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yapısal özelliklere etkisi

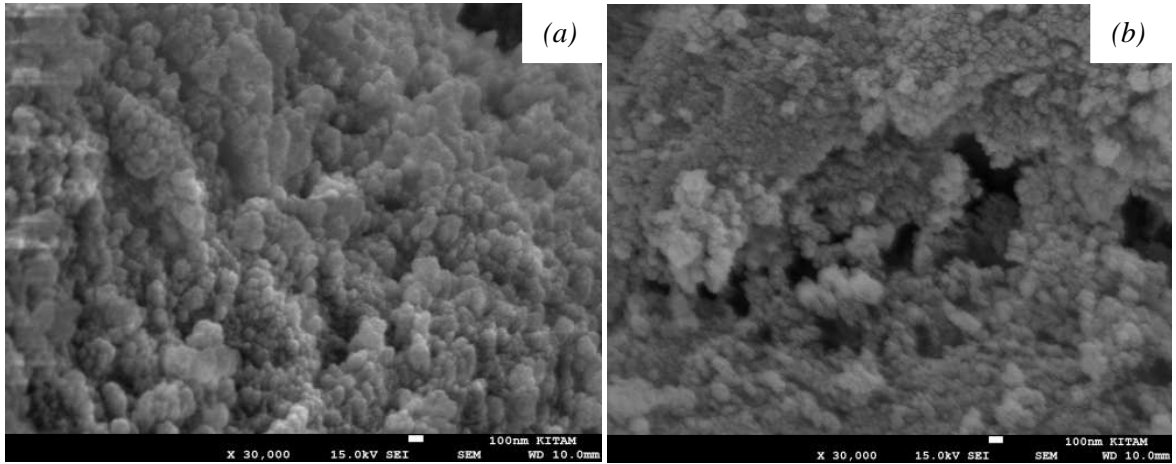
Hidroliz, yoğunlaşma, yüzey modifikasyonu ve kuruma gibi tüm aşamaların formülasyon ve reaksiyonunu teyit etmek için dört farklı numuneye FT-IR analizi yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 10'da gösterilmiştir. Spektrumda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi olup, 1200-600 cm^{-1} aralığındaki bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesidir. Bir molekülün yapısında meydana gelebilecek küçük farklılıklar spektrumun parmak izi bölgesindeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Çünkü pek çok tek bağ bu bölgede absorpsiyon bandı verir ve bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan bu bölgede komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler vardır. Bu nedenle özellikle spektrumun parmak izi bölgesi dikkate alındığında, 1050 cm^{-1} 'de yapıdaki Al-O-H gerilmesine ait absorpsiyon piki, 650 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'de ise Al-O gerilmesine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir [12, 15]. Bu pikler su ile hızlıca hidroliz olan alüminyum alkoksitler kullanılarak yani hidratlı alüminyum tuzlarından yola çıkılarak alümina aerogellerin hazırlandığının bir göstergesidir. Bu bölgede elde edilen absorpsiyon pikleri benzer ve karakteristik olduğundan, farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanmış tüm aerogel numunelerinde molekülün iskelet yapısının aynı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Başka bir deyişle; numunelerin sol formülasyonu ve yüzey modifikasyonu benzer olduğundan, beklenildiği gibi FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar ve bunlarla ilgili pikler tam olarak birbiriyle örtüşmüştür. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesinde yer alan 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri C-H gerilme bandına ait olup, bu pikler kurutma işleminden sonra alümina aerogelin iskelet yapısına bağlı kalan karbon içerikli kalıntıların varlığını göstermektedir. 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} 'de ise H-O-H gerilme bandına ait absorpsiyon pikleri görülmektedir [15]. Sonuç olarak, tüm numunelerde sentez aşamasında herhangi bir fark olmadığı, numunelerin tamamında aynı reaksiyonların aynı zamanlarda gerçekleştiği spektrumdan anlaşılmaktadır. Daha da önemlisi sonuçlar göstermektedir ki her ne kadar sentez aşaması aynı olsa da aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik kurutma sürelerinin farklı olması elde edilen nihai ürünün yapısında ve var olan kimyasal gruplarda herhangi bir değişime sebep olmamıştır.



Şekil 10. Alümina aerjel numunelerine ait FT-IR spektrumları.

3.4. Yaşlandırma ve kurutma süresinin numune yüzeyine etkisi

Gerek yaşlandırma gerekse kurutma sürelerindeki değişim, elde edilen numunelerin yüzey alanını ve dolayısıyla gözenek yapısını değiştirdiği için numune yüzeyinin topografik görüntüsünde de farklılıklara sebep olmuştur. Şekil 11’de örnek olarak iki farklı numuneye (GS₃₀₋₄ ve GS₃₀₋₂) ait yüzey görüntüsü verilmiştir. Görüntüler, farklı kurutma sürelerinde hazırlanan aerjel örneklerinin düzgün, küresel nano parçacıklar içerdiğini ve ana matris içerisinde düzgün dağıldığını göstermektedir. Bununla birlikte kurutma süresi arttıkça yüzey alanının artmasıyla gözenek boyut ve dağılımında da iyileşmeler olduğu numunelere ait yüzey görüntülerinden açıkça görülmektedir. Literatürdeki SEM görüntüleri [16] ile benzerlik gösteren bu sonuçlar, yaşlandırma ve kurutma işlemleri ile alümina aerjelin yüzey görüntüleri değişse de mezo gözenekli yapısının aynı kaldığını göstermektedir.



Şekil 11.(a) GS₃₀₋₄ ve (b) GS₃₀₋₂ numunelerine ait SEM görüntüleri.

4. Değerlendirme

Bu çalışmada, aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik şartlarda kurutma sürelerinin alümina arojelin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Hem aseton banyosunda yaşlandırma süresinin hem de süper kritik kurutma süresinin arttırılmasıyla, alümina arojelin yoğunluğu azalmış, yüzey alanı ise artmıştır. Aseton banyosundaki yaşlandırma süresi az olduğunda, süper kritik kurutma süresinin alümina arojelin yoğunluğunun azalmasında çok daha etkili olduğu görülürken, aseton banyosundaki yaşlanma süresi arttığında süper kritik kurutma süresinin artmasının yoğunluğun azalmasında çok büyük etki yapmadığı görülmüştür. Bununla birlikte alümina arojelin gözenekliliği ve yüzey alanı üzerine aseton banyosunda yaşlandırma süresinin, süper kritik kurutma süresine oranla daha fazla etkili olduğu deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir. FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrumlar ise aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik kurutma sürelerinin farklı olmasının elde edilen nihai ürünün yapısında ve var olan kimyasal gruplarda herhangi bir değişime sebep olmadığını göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: MUH19004.16.002).

Kaynaklar

- [1] He, F., Sui, C., He, X. ve Li, M., Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method, **Materials Letters**, 152, 9–12, (2015).
- [2] Güler, D., Silis kumu, feldspat ve tetraetilortosilikattan sol-jel yöntemi ile silika arojel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2012).
- [3] Yılmaz, Y., Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika arojel ve silika arojel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2013).
- [4] Omranpur, H., Dourbash, A. ve Motahar, S., Mechanical properties improvement of silica arojel through aging: Role of solvent type, time and temperature. **AIP Conference Proceedings**, 1593, 1, 298–303, (2014).
- [5] Bozdağ, S. E., A fundamental study on the synthesis of arojel supported bimetallic nanoparticles using supercritical deposition, Doktora Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2012).
- [6] Dorcheh, A.S. ve Abbasi, M.H., Silica arojel; synthesis, properties and characterization, **Journal of Materials Processing Technology**, 199, 10-26, (2008).
- [7] Giray, S., PEG-hydrogel coated silica aerogels: A novel drug delivery system, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2010).
- [8] Kartal, A. M., Surface modification of silica aerogels by hexamethyldisilazane-carbon dioxide mixtures and their phase behavior, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2009).
- [9] Fricke, J. ve Tillotson, T., Aerogels: production, characterization, and applications, **Thin Solid Films**, 297, 1–2, 212–23, (1997).

- [10] Pierre, A. C., **History of aerogels, In aerogels handbook**, eds, Aegerter, M. A., Leventis, N. ve Koebel, M. M, 3-18, Springer Science and Business Media, New York USA, (2012).
- [11] Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., Rubira, A. F. ve Muniz, E. C., Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review, **European Polymer Journal**, 72, 365–85. (2015).
- [12] Zu, G., Shen, J., Wei, X., Ni, X., Zhang, Z., Wang, J., Liu, G., Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, 15, 2903–6, (2011).
- [13] Poco, J. F., Satcher, J. H. ve Hrubesh, L. W., Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 285, 1–3, 57–63, (2001).
- [14] Yoldas, B. E., Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃, **Journal of Materials Science**, 10-11, 1856–60, (1975).
- [15] Yang, W., Dou, X., Li, Y., Mohan, D., Pittman, C.U., Ok, Y.S., Performance and mass transfer of aqueous fluoride removal by a magnetic alumina aerogel, **Royal Society of Chemistry Adv.**, 6, 112988-112999, (2016).
- [16] Afkhami, A., Tehrani, M.S. ve Bagheri, H., Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazin, **Journal of Hazardous Materials**, 181, 836-844, (2010).