Çevre ve Enerji Uygulamaları İçin Silika Aerojel Kompozitler

Şeyda Somaklı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Silica Aerogel Composites for Environmental and Energy Applications

Şeyda Somaklı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

[July-2021]

Çevre ve Enerji Uygulamaları İçin Silika Aerojel Kompozitler

Şeyda Somaklı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sultan BÜTÜN ŞENGEL

"Bu Tez ESOGÜ BAP tarafından 2021/15A104 nolu proje çerçevesinde desteklenmiştir."

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Sultan BÜTÜN ŞENGEL danışmanlığında hazırlamış olduğum "Çevre ve Enerji Uygulamaları İçin Silika Aerojel Kompozitler" başlıklı yüksek lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 06/07/2021

Şeyda SOMAKLI

İmza

ÖZET

Bu tez çalışmasında silika aerojeller hidro(solvo)termal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Aerojellerin çeşitli modifikasyonlar ile esnekliği, gözenekliliği, yüzey morfolojisi, hidrofilik/hidrofobik özellikleri kontrol altına alınmıştır. Silika aerojel ağlarında polimerik yapıların oluşması sağlandığı gibi polimerik yapı direkt eklenerek de kompozit yapılar hazırlanmıştır. Bununla birlikte ortama SiO_2, karbon küreleri/partikülleri (CP) gibi nano/mikro partikül eklenerek SiO_2-silika aerojel, CP-silika aerojel iç içe geçmiş ağ yapılar (IPN) hazırlanmıştır. Sentez sonrası yüksek yüzey alanına sahip silika aerojel-polimer kompozit ve IPN yapılar elde edilmiştir. Çalışmalar sistematik olarak yapılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Silika aerojel ve modifiye formlarının karakterizasyonunda termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), gözenek boyutu (BJH) ve yüzey alanı (BET) analizörü kullanılmıştır.

Hazırlanan bu aerojel yapılar tekstil boyası, nitro fenol vb. organik kirleticilerin adsorpsiyonu gibi çevre uygulamalarında kullanılmıştır. Ayrıca bu silika aerojeller kalıp olarak kullanılıp Co, Ni, Cu, Ag gibi metal nanopartiküllerin bu ağlar içerisinde sentezlenmesi sağlanmış ve katalizör olarak kullanılabilecek hale getirilmiştir. Kompozit sistemler (metal katalizörler) geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile görüntülenmiş, metal miktarı tayini ise termal gravimetrik analiz yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu metal kompozit yapılar organik kirleticilerin bozunması/indirgenmesi reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Uygulama çalışmalarında (adsorplanan ve indirgenen miktarların belirlenmesinde) UV-vis spektroskopisi kullanılmıştır.

Bununla ek olarak tez kapsamında hazırlanan silika aerojeller doğrudan ve modifiye edilerek sodyum borhidrür ($NaBH_4$)' ün metanol (metanoliz) ve su (hidroliz) ile reaksiyonundan hidrojen (H_2) üretilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanımıyla enerji alanında kullanım potansiyelleri belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Silika aerojeller, hidro(solvo)termal sentez, kompozit, katalizör, çevre ve enerji uygulamaları

SUMMARY

In this thesis, silica aerogels were prepared by hydro (solvo) thermal synthesis method. The flexibility, porosity, surface morphology, hydrophilic / hydrophobic properties of aerogels have been brought under control with various modifications. While polymeric structures were formed in silica aerogel networks, composite structures were prepared by directly adding the polymeric structure. In addition, SiO_2-silica aerogel, CP-silica aerogel nested network structures (IPN) were prepared adding nano / micro particles such as SiO_2, carbon spheres / particles (CP) to the environment. After the synthesis, silica aerogel-polymer composite and IPN structures with high surface area were obtained. Studies were carried out systematically and optimum conditions were determined. Thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), pore size (BJH) and surface area (BET) analyzer were used in the characterization of silica aerogel and its modified forms.

These aerogel structures prepared were used in environmental applications such as textile dye, adsorption of organic pollutants such as nitro phenol. However, these silica aerogels were used as molds and metal nanoparticles such as Co, Ni, Cu, Ag were synthesized in these networks. Thus, silica aerogel composite systems can be used as catalysts. The determination of the amount of metal to be imaged with composite systems (metal catalysts) by transmission electron microscope (TEM) and calculated by using thermal gravimetric analysis method. These metal composite structures have been used as catalysts in degradation/reduction reactions of organic pollutants UV-vis spectroscopy was used in application studies.

The potential use of prepared aerojels in the field of energy has been determined by using directly and after modifications of the aerogels as a catalyst in the reaction of sodium borohydride ($NaBH_4$) with the reaction of methanol (methanolysis) and water (hydrolysis) to produce hydrogen (H_2).

Keywords: Silica aerogels, hydro(solvo)thermal synthesis, composite, catalyst, enviroment and energy applications

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
2.1. Silika Aerojeller 4
2.1.1. Silika aerojellerin genel özellikleri 4
2.1.2. Sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi 6
2.1.2.1. Ön başlatıcının hidrolizi, kondenzasyon ve jelleşme 7
2.1.2.2. Yaşlandırma 8
2.1.2.3. Kurutma 9
2.1.3. Hidro(solvo)termal yöntem ile aerojel sentezi 11
2.1.4. Kompozit silika aerojeller 12
3. MATERYAL VE YÖNTEM 25
3.1. Materyal 25
3.2. Yöntem 26
3.2.1. Sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi 26
3.2.2. Silika aerojellerin hidro(solvo)termal yöntem ile hazırlanması 26
3.2.2.1. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane monomerini içeren aerojel sentezi 27
3.2.2.2. SiO_2 partikül katkılı silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu 28
3.2.2.3. CP katkılı silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu 29
3.2. Silika Aerojelin Modifikasyonu 30

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifikasyon ($Si-NH_2$)..... 30
3.3.1.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş silika aerojel'in protonlanması ($Si-NH_2.HCl$) 30
3.2.2. Etilendiamin (EDA) modifikasyonu 31
3.2.3. Tetraetilenpentaamin (TEPA) modifikasyonu 32
3.3. Silika Aerojellerin ve Modifiye Formlarının Karakterizasyonu..... 33
3.4. Çevre ve Enerji Uygulamaları 35
3.5.1. Çevre uygulamaları 35
3.4.2. Enerji Uygulamaları 37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 40
4.1. Silika Aerojel Sentezi ve Optimizasyon Çalışmaları 40
4.2. Çevre ve Enerji Uygulamaları 58
4.2.1. Çevre uygulamaları 58
4.2.2. Enerji uygulamaları 64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 74
KAYNAKLAR DİZİNİ 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. TEOS'tan bir silika jelin sentezi için kimyasal denklemler (Maleki vd., 2014)..... 8

3.1. Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezinin şematik gösterimi 27

3.2. Silika aerojelin amin grubu ile fonksiyonelleştirilmesi (Li, Z. vd., 2020) 30

3.3. Silika jel yüzeyine 3-aminopropiltrietoksilan modifikasyonu ve protonlanması 31

3.4. Silika aerojele EDA, TEPA modifikasyonunun şematik gösterimi 33

3.5. Silika aerojel içinde metal nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi 36

3.6. $NaBH_4$'ün hidroliz ve metanoliz reaksiyonundan H_2 üretim düzeneğinin şematik gösterim 38

4.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan silika aerojeller 40

4.2. Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezi 41

4.3. Su ve alkol miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi; (a),(b),(c),(d) boş silika jel, (e), (f), (g), (h) 3-Methacryloxypropyltrimetoxysilane monomeri içeren silika jelleri otoklavdan çıktıktan sonraki halleri.....42

4.4. TEOS miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi boş silika jel (a), (b), (c), monomer içeren silika jel (d),(e),(f) (Soldan sağa doğru 0,45 ml, 0,9 ml, 1,8 ml TEOS içeren silika jeller…….....43

4.5. Hidrotermal işlem basamağında bekleme süresinin jelleşmeye etkisi 44

4.6. Stöber yöntemi ile sentezlenmiş olan SiO_2 partiküllerinin DLS ölçüm sonuçları, (a) stöber 1 (r: 80 nm, PDI :0,127), (b) stöber 2 (r:183 nm, PDI: 0,119), (c) stöber 3 (r:235nm, PDI: 0,068) 45

4.7. Sentezlenmiş SiO_2 partikülüne ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 1) 46

4.8. Sentezlenmiş SiO_2 partikülüne ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 2) 47

4.9. Sentezlenmiş SiO_2 partiküllerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 3) 48

4.10. Sırası ile 50, 150, 250 mg SiO_2 katkılı silika aerojellerin ıslak hallerinin görüntüleri.....49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.12. Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b) 50

4.13. SiO_2-Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b)..... 51

4.14. CP-Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b).....52

4.15. Boş, SiO_2 ve CP katkılı silika aerojeller sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı 53

4.16. Boş silika aerojel, APTES modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....54

4.17. SiO_2 katkılı silika aerojel, APTES modifikasyonu, protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı..... 55

4.18. CP katkılı silika aerojel, APTES modifikasyonu, protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....55

4.19. SiO_2 katkılı silika aerojel TEPA modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....56

4.20. SiO_2 katkılı silika aerojel EDA modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....57

4.21. Boş silika aerojel SEM görüntüsü 57

4.22. SiO_2 partikül katkılı silika aerojel SEM görüntüsü 58

4.23. Adsorpsiyon sonrası adsorbandaki renk değişiminin gözlenmesi (boyalar sırası ile MB, 4-NF, BFB, VB) 59

4.24. Silika aerojel-Co ve Silika aerojel-Ag kompozit yapıların TEM görüntüsü (Co için skala:500 nm, Ag için skala 50 nm)..... 62

4.25. Gümüş nanopartikül içeren silika aerojelin 4-Nitro fenol indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması, (a) UV spektroskopisi ile -NO_2 grubunun -NH_2 'ye dönüşümünün takibi, (b) şematik indirgenme reaksiyonu, (c) zamana göre konsantrasyondaki azalma..... 63

4.26. Silika aerojel Co, Ni, Cu kompozitlerinin $NaBH_4$ hidrolizi ile H_2 üretiminde katalizör olarak kullanımı [0,1 g katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 343K, 1000 rpm]..... 65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.27. Silika aerojel-NH_2-Co kompozitinin $NaBH_4$ hidrolizi ile H_2 üretiminde katalizör olarak kullanımında farklı sıcaklık etkisi [0,1 g katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 323, 333, 343 K, 1000 rpm]……..... 65

4.28. ln k -1/T (Arrhenius eşitliği) grafiği 66

4.29. ln (k/T) -1/T (Eyring eşitliği) grafiği 67

4.30. Boş silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm]…….....68

4.31. SiO_2-silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm].....69

4.32. CP-silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm].....69

4.33. CP partikül katkılı silika aerojelin protonlu halinin $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımının sıcaklıkla değişim grafikleri [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, (288, 293, 298, 303) K, 1000 rpm].....70

4.34. ln k -1/T (Arrhenius eşitliği), ln (k/T) -1/T (Eyring eşitliği) grafikleri 71

4.35. Katalizörün tekrarlı kullanımı ile aktivite ve dönüşüm %'sinin değişimi [0,05 gr katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25°C, 1000 rpm].....73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4. 1. Su/alkol oranının jelleşmeye etkisinin incelendiği reçeteler 42

4. 2. Dengede jelin birim ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarları (mg/g) 60

4. 3. 27605 sayılı resmi gazetede yayımlanan toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği'nde 4-NF kirletici sınır değerler 61

4. 4. Ea, ΔH, ΔS değerlerinin hesaplanması 67

4. 5. 50 mg CP katkılı katalizörün, $NaBH_4$ 'ün metanoliz reaksiyonunda 228-303 K sıcaklıkları için hesaplanan aktivasyon parametreleri 72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİN

Kısaltmalar	Açıklama
4-AF	4-Aminofenol
4-NF	4-Nitrofenol
APS	Amonyum peroksidisülfat
APTES	3-Aminopropiltrietoksisilan
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BPDA	3,3',4,4′- Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit
CP	Karbon partikülü
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
DI	Deiyonize
DK	Freeze dryer (dondurarak kurutucu)
DLS	Dinamik ışık saçılması
DMF	N,N-Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi
DS-SKK	Düşük sıcaklıkta süper kritik kurutma
ECH	Epiklorohidrin
EDA	Etilendiamin
FA	Fitik asit
FESEM	Alan emisyonlu taramalıelekktron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü-infrared spektroskopisi
GA	Glutaraldehit
GAC	Granül aktif karbon
HCl	Hidroklorik asit
HDTMS	Heksadesiltrimetoksisilan
HEC	Hidroksi etil selülöz

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİN (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
HGR	Hidrojen üretim hızı
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılar
k_B	Boltzmann sabiti
LIB	Lityum iyon piller
MB	Metilen mavisi
MBA	N,N'-metilenbis(akrilamid)
MOF	Metal organik çerçeve
MTES	Metiltrietoksisilan
MTMS	Metiltrimetoksisilan
OBK	Ortam basıncı ile kurutma
ODA	4,4′-Oksidianilin
PEDS	Polietoksidisilan
PI	Poliimid
PVP	Polivinil pirolidon
P2VP	Poli(2-vinilpirolidon)
SA	Silika aerojel
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	Silisyumdioksit
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetilortosilikat
TEPA	Tetraetilenpentaamin
TGA	Termogravimetrik analiz
TiO_2	Titanyum dioksit
TMCS	Trimetilklorosilan
TMOS	Tetrametoksisilan

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİN (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
UV-Vis	Ultra viyole görünür bölge spektrofotometresi
VOC	Uçucu organik bileşik
XRD	X-Işını kırınım yöntemi
XRF	X-ışını floresan tekniği
YS-SKK	Yüksek sıcaklıkta süper kritik kurutma
ZP	Zeta potansiyeli

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polimerik jeller, üç boyutlu polimerik ağ yapılardır ve içerdikleri çözücü türüne göre sınıflandırılabilirler. Hidrojeller, organojeller, liyojeller, kserojeller, alkojeller, kriyojeller polimerik jellere örnek verilebilir (Çakal E., 2009). Aerojeller, tipik olarak katı ağ yapısının korunmasına izin veren bir yöntemle ıslak jellerin (hidrojeller veya organojeller) çözücüsünün ekstraksiyonu ile elde edilirler (Özbakır, vd. 2017).

Aerojel, Kistler tarafından 1931 yılında, polimer ağında çökme olmadan bir sıvının gazla değiştirildiği jeller olarak tanımlanmıştır (Lamy-Mendes vd., 2018). Aerojeller, karmaşık ara bağlantılara ve birkaç nanometrelik dallı yapıya sahip, yaklaşık olarak % 99,8 oranında havadan oluşan özel nano-gözenekli katılardır. Bir jeldeki sıvının kritik sıcaklık ve basıncının üzerine çıkarılması ve hava ile değiştirilmesi ile iskeletsel bir katı (yani ağ yapılı yapı) oluşturulan sol-jel tekniği ile sentezlenirler (Sachithanadam ve Joshi, 2016). Aerojel araştırmalarında başlarda yalnızca silika, çeşitli silika olmayan oksitler, resorsinol formaldehit (RF) aerojel, karbonize-RF (CRF) aerojel gibi sınırlı bileşimlere odaklanılırken günümüzde aerojeller çok çeşitli malzemelerden elde edilebilmektedir (Du vd., 2013). Bunlar alümina aerojel, karbon aerojel, karbon nanotüp (CNT) aerojel, titanyum dioksit aerojel olup, iki veya daha fazla bileşenden oluşan hibrit aerojeller, CNT-grafen kompozitleri, kalkojenit aerojel vb. olarak da karşımıza çıkmaktadır.

Silika aerojeller, aerojel sınıfları arasında en çok araştırılan aerojellerdendir. Genel olarak, ıslak jelin oluşturulması ve ıslak jelin ara yaşlandırma işlemi ile kurutulmasını içeren çözelti-jelleştirme (sol-jel) kimyası tekniği ile hazırlanırlar. Silika aerojeller, yüksek gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alan, yüksek ısıl yalıtım, düşük dielektrik sabiti ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler, açık gözenekli ağ üzerinden iç yüzeyin mükemmel erişilebilirliğiyle benzersiz özellikler sağlar. Silika aerojeller sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı sağlık, kimya, elektronik gibi pek çok farklı sektörlerde kullanılmaktadır.

Silika aerojellerin benzersiz özellikleri pek çok kullanım alanı sunsa da, kırılganlık, toz salımı, hidrofiliklik, hacimsel büzülme, işleme süresi ve yüksek maliyet gibi dezavantajları kullanımını sınırlamaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için de jelleşme aşamasından önce ya da kurutma öncesi organik-inorganik maddeler eklenmesi, sentez koşullarının ince ayarlanması gibi takviye stratejileri kullanılmaktadır. Kompozit bir hibrit elde etmek için ıslak jel oluşumu sırasında veya sonrasında metaller, metal oksitler ve polimer katkıları kullanımı, silika aerojel içine altın, gümüş nanopartikülleri gibi soy metallerin gömülerek kullanımı, silika aerojeller üzerindeki yüzey gruplarını değiştirerek epoksilerle çapraz bağlanma gibi yöntemler kullanılmaktadır (Sachithanadam ve Joshi, 2016).

Bu tez çalışması kapsamında, hidro(solvo)termal sentez yöntemi ile kısa sürede silika aerojeller, polimer katkılı silika aerojel-polimer kompozit yapıları, SiO_2 ve karbonpartikülü (CP) gibi nano/mikropartikül katkılı silika aerojeller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan bu yapılara modifikasyon ile yeni grupların eklenmesini sağlanmıştır. Çalışmada aynı zamanda bu aerojellerin kalıp olarak kullanılması ile ağlarda Co, Ni, Cu, Ag metal nanopartikül hazırlanması da mümkün olmuştur. Sentezlenen yapıların organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması ve metal nanopartikül katalizörlüğünde 4-nitrofenol (4-NF)'ün 4-aminofenol (4-AF)'e katalitik indirgemesi çalışmaları gibi çevresel uygulamalarda kullanılabilirliği gösterilmiştir. Yine metal nanopartikül katalizörlüğünde $NaBH_4$ hidrolizinden H_2 üretimi ve silika aerojel katalizörlüğünde $NaBH_4$' ün metanol ile reaksiyonundan H_2 üretimi gibi enerji alanında kullanım potansiyelinin olduğu ortaya konulmuştur. Silika aerojellerin ve modifikasyonlarının organik kirleticiler için iyi bir adsorban olduğu ve birçok reaksiyon için etkili bir katalizör olarak kullanılabileceği deneysel olarak gösterilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aerojel, Kistler tarafından 1931 yılında, polimer ağında çökme olmadan bir sıvının gazla değiştirildiği jeller olarak tanımlanmıştır. Jeller önceleri buharlaşma yöntemi ile kurutulurken Kistler, süper kritik akışkan kullanarak jel gözeneklerinde tutulan sıvının basınç ve sıcaklık kritik sıcaklık T_c ve basınç P_c'yi geçene kadar bir jelin bir otoklavda ısıtılmasını içeren süper kritik kurutma tekniği kullanmıştır. Bu teknikle ıslak jeldekine yakın oldukça açık gözenekli yapı elde etmiştir (Aegerter M. A., 2011).

Aerojeller, karmaşık ara bağlantılara ve birkaç nanometrelik dallı yapıya sahip, neredeyse % 99,8 oranında havadan oluşan nano-gözenekli katılardır (Sachithanadam ve Joshi, 2016). Aerojeller genellikle düşük termal iletkenliğe, düşük kütle yoğunluğuna, yüksek spesifik yüzey alanına, düşük kırılma indisine, düşük ses hızına ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bu benzersiz özellikler sayesinde aerojeller, ısı yalıtımı, akustik, kimyasal sensörler, katalizör bariyerleri, partikül dedektörleri, adsorbanlar ve elektronik gibi birçok uygulamada kullanılabilir (Wu vd., 2017).

Aerojeller, sol-jel teknolojisi ve özel kurutma yöntemleri kullanılarak, farklı başlangıç maddelerinden sentezlenebilmektedirler. Genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonu olarak bilinen sol-jel tekniği ile sentezlenirler (Öz ve Kaya, 2019).

Aerojel araştırmalarında başlarda yalnızca silika, çeşitli silika olmayan oksitler, resorsinol formaldehit (RF) aerojel, karbonize-RF (CRF) aerojel gibi sınırlı bileşimlere odaklanılmakta iken günümüzde aerojeller çok çeşitli malzemelerden elde edilebilmektedir (Du vd., 2013).

2.1. Silika Aerojeller

Silika aerojeler, oldukça gözenekli, açık hücreli, düşük yoğunluklu maddelerdir. Mikro yapısı nano boyutlu gözeneklerden ve bağlantılı birincil parçacıklardan oluştuğu için, düşük ısıl iletkenlik, iyi ses emiciliği ve kırılma indisi, ses hızı ve dielektrik sabiti gibi özelliklere sahiptir. Silika aerojel üretiminde, tetrametoksisilan (TMOS), tetraetoksisilan (TEOS), polietoksidisilan (PEDS), metiltrietoksisilan (MTES) gibi kimyasal öncüler kullanılabildiği gibi, yerine pirinç kabuğu külü gibi organik maddeler ucuz silikon kaynağı olarak kullanılabilmektedir (Tang ve Wang, 2005). Silika aerojeller sahip olduğu özellikleri sayesinde ısı ve akustik yalıtım malzemesi olarak inşaat alanında, taşıyıcı materyal olarak tarım alanında, sensör, yalıtkan materyal olarak elektrik-elektronik alanında, adsorben, katalizör vb. olarak kimya alanında kullanılmaktadır.

2.1.1. Silika aerojellerin genel özellikleri

Silika aerojeller genel olarak mezo gözenekli malzeme özelliği gösterirler ve üç boyutlu silika ağı şeklinde % 80-99 gözenekli malzemelerdir (Kaya ve Deveci, 2020).

Silika aerojellerin karakterizasyonunda, yığın yoğunluğu ve iskelet yoğunluğu adı verilen iki yoğunluk terimi kullanılmaktadır. Yığın yoğunluğu, aerojelin kütlesinin hacmine oranı olarak tanımlanır. Partiküllerin iskelet yoğunluğunun yığın katıya yakın olması beklenir. Aerojellerin düşük yoğunluklu (yaklaşık 0,003 g/cm^3) olması (havanın yoğunluğu 0,001 g/cm^3), aerojelleri şu anda bilinen en hafif katı malzeme yapar (Patel vd., 2009).

Silika aerojellerin optik özellikleri, camla aynı malzemeden yapıldığı için "silika aerojeller saydamdır" ifadesi ile açıklanabilir. Uzaktaki nesneler birkaç santimetrelik silika aerojelden görülebilirken, aydınlatılmış bir malzeme koyu bir arka plana karşı bakıldığında hafif mavimsi bir pus sergiler ve iletilen ışık hafifçe kırmızılaşır (Patel vd., 2009). Silika aerojellerin tipik mavi tonu, materyaldeki homojensizliklerden kaynaklanan Rayleigh saçılma teorisi ile açıklanabilir. Şeffaf veya yarı saydam silika aerojeller Cherenkov dedektörlerinde, bina parçalarında, güneş enerjisi malzemelerinde farklı amaçlar için değerlendirilmektedir (Kaya ve Deveci, 2020).

Silika aerojeller, sentez koşullarına bağlı hidrofilik veya hidrofobik olabilir. Genel olarak, alkilortosilikatların modifiye edilmemiş hidrolizi ve yoğunlaşması ile sentezlenen aerojeller yüksek sıcaklıkta kurutulduğunda hidrofobik, CO_2 ile kurutulduğunda hidrofiliktir. Bu fark, süper kritik kurutma işlemi sırasında oluşan farklı yüzey gruplarından kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıkta süper kritik kurutma, aerojelin yüzeyinde hidroksil gruplarına (-OH) ve dolayısıyla hidrofilik aerojellere neden olur. Aerojeldeki suyun adsorpsiyonu ve kılcal yoğunlaşması, jel gövdesinin çatlamasına neden olur. Yüksek sıcaklıkta süper kritik kurutma, yüzey hidroksil gruplarının çözücü ile reaksiyona girerek metoksi grupları ($-OCH_3$) oluşturmasını sağlar ve böylece hidrofobik aerojeller ile sonuçlanır (Patel vd., 2009).

Silika aerojellerin gözenekli yapısı, malzeme özelliklerini etkiler. Azalan yığın yoğunluğu ile daha düşük ısıl iletkenlik değerleri gözlenir. Silika aerojellerin ortalama gözenek boyutunun ortalama serbest gaz yolundan (70 nm) daha düşük olması nedeniyle, silika ağı boyunca ısı transferi kısıtlanır ve termal iletkenlik azalır. Düşük yoğunluk ve ısıl iletkenlik kombinasyonu ile silika aerojeller, binalarda, mekan servislerinde, ulaşımda, sıcak ve soğuk hava depolarında enerji tasarrufu için ısı yalıtım malzemesi olarak benzersiz malzemelerdir (Kaya ve Deveci, 2020). Silika aerojeller hava ile karşılaştırıldığında (0,025 $Wm^{-1}K^{-1}$) daha düşük termal iletkenlik göstermesi ile yeni nesil termal izolatörler olarak dikkat çekmektedir (Lee vd., 2018).

Silika aerojellerin gözenekli yapısı, malzeme boyunca akustik yayılımı etkiler. Gaz halinden katı faza aktarılan enerji, dalgaların akustik hızını azaltan silika ağında neredeyse kaybolur. Silika aerojellerin uzunlamasına ses hızları yaklaşık 100 ms^{-1} ‘dir. Düşük akustik hız avantajı ile malzemeler ultrasonik cihazlarda ve ses geçirmez odalarda ses emici olarak kullanılabilirler.

Silika aerojeller, malzemeleri entegredevreler, kapasitörler, vakumlu ekran ara parçaları vb. için ideal dielektrik yapan ultra düşük dielektrik sabitine sahiptir. Özellikle silikon veya cam yüzey üzerinde sentezlenen silika aerojeller, elektrik alanı altında uzun süre yüksek stabilite göstermektedir (Kaya ve Deveci, 2020).

2.1.2. Sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi

Sol-jel yönteminde kullanılan öncüler, çözücüler ve katalizörler: Sol-jel tekniğinde kullanılan öncüler, inorganik metal tuzları veya metal alkoksitler olabilir, ancak silikon alkoksitlerin nispeten kolay kimyası ve çok yönlülüğü sayesinde en çok kullanılan öncülerdendir (Linhares vd., 2019). Bu silikon türevlerinin çoğu, silika aerojelleri üretmek için çeşitli çözücü ve katalizör türleri ile kullanılır. Bunların her biri aerojellerde değişen derecelerde fiziksel, termal, mekanik ve optik özellikler üretir. Kullanılan bu öncülerden bazıları TEOS, TMOS, PEDS, MTES vb.dir. Ancak, bunların pahalı ve tehlikeli malzemeler olması nedeniyle silika aerojellerin mevcut ticari sentezinde su-cam (sodyum silikat) çözeltisi kullanılmaktadır (Dorcheh ve Abbasi, 2008).

Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen hidroliz esnasında asit katalizörü, baz katalizörü veya iki aşamalı asit-baz katalizörü kullanılmaktadır. Asit katalizörü kullanıldığında genellikle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının zayıf dallanmalara ve mikro gözeneklere neden olduğu ve lineer veya rastgele zincirlenmiş yapılar oluşmaktadır. Asit katalizörlerine HCl, H_2SO_4, HNO_3, 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, NH_4OH verilebilir. İki aşamalı asit baz katalizörü kullanıldığında ise oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun gözenek dağılımı gözlenir (Yılmaz, 2013).

Kullanılan tipik çözücüler, etanol, metanol, aseton ve küçük bir dereceye kadar etil asetattır (Dorcheh ve Abbasi, 2008).

Sol-jel yöntemi: Sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. Sol- jel yönteminin genel olarak oluştuğu temel basamaklar:

1- Ön başlatıcının hidrolizi,
2- Aktif türlerin alkol ya da su kondenzasyonu

3- Jelleşme
4- Yaşlandırma
5- Kurutma

2.1.2.1. Ön başlatıcının hidrolizi, kondenzasyon ve jelleşme

Sol, sıvı içerisinde katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur ve sol-jel prosesinde ilk aşama solün oluşumudur. Sol-jel prosesinde ilk olarak, çok saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Sonrasında alkoksite su eklenmesi ve karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapıyı oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar. Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaşır ve çapraz yapı oluşur. Jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltidir. Jel, sıvı içindeki gözenekli bir ağ yapı gibi hayal edilebilir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de mevcuttur. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılabilir (Toygun vd., 2013).

Monolitik olan fakat oldukça yoğun aerojel benzeri malzemeler ultrasonik yardımlı çözücüsüz sol-jel yollarıyla sentezlenebilse bile polimerizasyonları çoğunlukla organik bir çözücü içinde eşzamanlı hidroliz yoluyla gerçekleştirilir (2.1) ve suyun (2.2) ve alkolün (2.3) polikondenzasyonu, böylece su, hidroliz reaksiyonunu (2.1) yürütmek için kontrollü oranda eklenen bir reaktan haline gelir. Alkoksisilanlar söz konusu olduğunda, sol-jel dönüşümü sırasındaki kimyasal reaksiyonlar, aşağıdaki üç denklem ile tanımlanabilir (Pierre ve Rigacci, 2011).

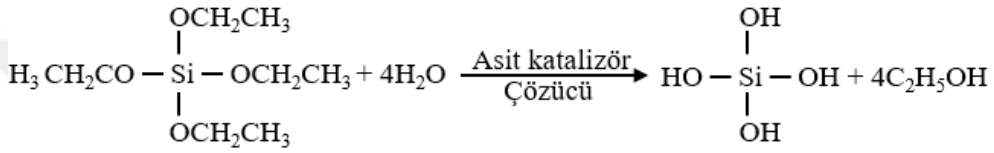
$$\equiv Si{-}OH + H_2O \rightleftharpoons \equiv Si{-}OH + ROH \qquad (2.1)$$

$$\equiv Si{-}OH + HO{-}Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si{-}O{-}Si \equiv + H_2O \qquad (2.2)$$

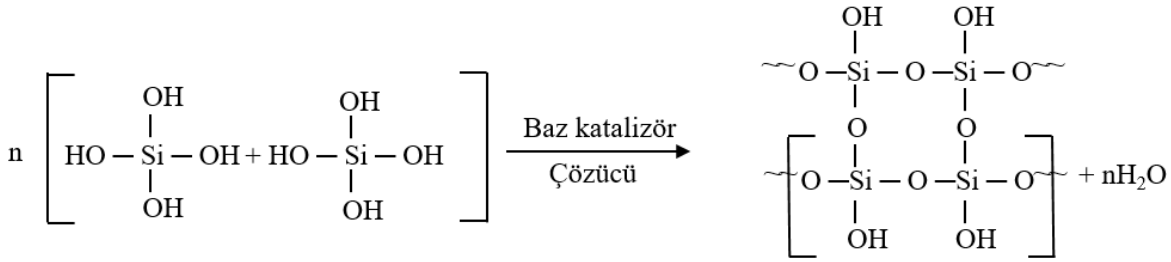
$$\equiv Si{-}OR + HO{-}Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si{-}O{-}Si \equiv + RO \qquad (2.3)$$

TEOS ile bir silika jelin oluşumu reaksiyonlarında genellikle metanol yada etanol kullanılır. Solün jel noktasına ulaştığı noktada hidroliz ve silikon alkoksitlerin kondenzasyon reaksiyonlarının tamamlandığı varsayılır. Sol-jel reaksiyonları genellikle oda sıcaklığında yavaş ilerlediğinden sisteme asit yada baz katalizör eklenir. Alkoksi grupların (Si-OR) hidrolizi ile silanol grupları oluşur (Si-OH). Silanol grupları (Si-OH) daha sonra alkol veya su eliminasyonu yoluyla Si-O-Si bağlarına yoğunlaşır. TEOS'tan bir silika jelin sentezi için kimyasal denklemler Şekil 2.1. ’de verilmiştir.

Hidroliz :



Kondenzasyon :



Şekil 2.1. TEOS'tan bir silika jelin sentezi için kimyasal denklemler (Maleki vd., 2014)

Yapılan optimizasyon çalışmalarında öncü olarak TEOS, asit katalizörü olarak HCl, baz katalizör olarak NH_4OH kullanılmıştır.

2.1.2.2. Yaşlandırma

Sol-jel kimyasının kimyasal reaksiyonları, jel noktasına ulaşıldıktan sonra bile mevcuttur ve gözeneklerin içindeki sıvı, yoğunlaşabilen küçük parçacıkların yanısıra ağa katılacak dolaşan monomerler içerir. Ek yoğunlaşmaya bağlı olarak sürekli çapraz bağlanma ve kabalaşma süreci, yaşlanma olarak adlandırılır. Ostwald olgunlaşması, yaşlanma sırasında mikro düzeyde meydana gelen fenomeni ifade eder; burada reaksiyona girmemiş bölgelere (OH kısımları) sahip mevcut küçük partiküller çözülme ve daha büyük partiküller

halinde yeniden çökelme veya gözenekler gibi ikincil partiküllerin daha uygun bölgelerine yoğunlaşma eğilimindedir (Linhares vd., 2019).

Yaşlanma sırasında jelin yapısını ve özelliklerini etkileyen iki farklı mekanizma çalışabilir; (a) parçacık yüzeyinden parçacıklar arasındaki boyunlara çözülen silikanın yeniden çökelmesinden kaynaklanan boyun büyümesi, (b) daha küçük parçacıkların çözünmesi ve daha büyük olanlara çökelmesi. Bu iki mekanizma aynı anda ancak farklı hızlarda çalışacaktır. H_2O / EtOH içinde yıkama, silika için bir çözünme yeniden çökeltme işlemi ile jelin katı kısmının sıvı geçirgenliğini arttırır. Bir siloksan solüsyonunda yaşlanma, silika ağına yeni monomerler ekleyerek ve siloksan çapraz bağlanma derecesini geliştirerek alkolün sertliğini ve gücünü artırır. Fakat bu adım geçirgenliği azaltır (Dorcheh ve Abbasi, 2008).

Yarıklar, özellikle aralarındaki boyunlarda mikro düzeyde yoğunlaşma, ağın büzülmesine ve gözeneklerden bir miktar çözücünün çekilmesine neden olan jellerin ilave sertliğine yol açar; bu boyutsal değişime sinerez denir. pH 8-12 aralığında meydana gelen yaşlanma, kuruma aşamasında büzülme derecesini belirleyecektir. Yeterli yaşlanma ile güçlendirilmiş bir silika matrisi, kurutma kılcal basınçlarına daha iyi direnç göstererek, elastiklik modülünde yaklaşık iki kat iyileşme sağlamaktadır (Linhares vd., 2019).

Jelin yaşlandırılması, aerojelin mikro yapısı, gözenekliliği, yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacim küçülmesini etkiler. Yaşlanma periyodu, artan optik geçirgenlik, yoğunluk ve artan mukavemet ve sertlik ile yüzey alanı ile sonuçlanan önemli etkilere sahiptir (Dorcheh ve Abbasi, 2008).

2.1.2.3. Kurutma

Kurutma işleminin amacı, değişmemiş hacim ve şekilde gözenekli bir katı veren jel ağını koruyarak, matristen çözücünün çıkarılmasına dayanır. Kurutma sırasında, jelin katı gözenekli yapısının şeklini etkileyen iki ana faktör vardır. İlki, jel gövdesinde meydana gelebilecek büzülmeler çatlaklara neden olabilecek basınç gradyanı oluşturur bu durum da ağın kısmi çöküşüne neden olur. İkincisi, ağ boyunca gözenekler farklı boyutlardadır ve farklı yarıçaplardaki komşu gözeneklerde farklı küçülme oranları görülür. Bu durum

gözenekler arası duvarlarda düzensiz basınç seviyeleri oluşturur ve dengesiz kuvvetler nedeniyle çatlaklar meydana gelir. Jelin kurutma yöntemi, gözenek boyutlarını ve bunların genel dokusal özelliklerini belirler (Linhares vd., 2019). Süperkritik kurutma, ortam sıcaklığı ve atmosferik basınçlarda kurutma gibi geleneksel yöntemlerin dışında dondurarak kurutma ve mikrodalga ile kurutma jellerden çözücünün uzaklaştırıldığı alternatif yöntemler literatürde mevcuttur (Toygun vd., 2013).

Süper Kritik Kurutma (SKK): Yüksek sıcaklıkta süper kritik kurutma (YS-SKK) ve düşük sıcaklıkta süper kritik kurutma (DS-SKK) yöntemleri vardır.

Yüksek sıcaklıkta süper kritik kurutma (YS-SKK) yönteminde metanol veya etanol gibi bir organik çözücü otoklav içine konur, sıcaklığın yavaşça yükseltilmesi ile basınç artar. Daha sonra basınç, çözücünün kritik basıncının üzerine çıkacak şekilde ayarlanır ve bir süre sabit tutulur. Çözücü veya sıvı daha sonra sabit sıcaklıkta yavaşça havalandırılır bu da basınç düşüşüne neden olur. Ortam basıncına ulaşıldığında, otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, çözücülerin yüksek çalışma sıcaklığı ve basıncı kaynaklı oluşabilecek yangın tehlikesidir.

Düşük sıcaklıkta süper kritik kurutma (DS-SKK) yönteminde jel kurutulmadan önce bulunan çözücü ortam sıcaklığına yakın kritik noktaya sahip bir sıvı ile değiştirilir. Bu yöntemde genellikle CO_2 kullanır. DS-SKK yöntemi ile üretilen silika aerojeller YS-SKK ile üretilenlerden daha ucuz ve genellikle hidrofiliktir. Yüzey işlevselleştirme yoluyla modifiye edilerek hidrofobiklik sağlanabilir (Sachithanadam ve Joshi, 2016). Bu yöntemin avantajı, düşük sıcaklık (<40 ^{o}C) ve orta basınçta (< 80 bar) uygulanabilmesidir. CO_2 ile kurutulmuş aerojeller, MeOH ile kurutulmuş aerojeller ile karşılaştırıldığında; CO_2 değişim yönteminin daha küçük gerilimlerle sonuçlanması ile daha çatlaksız jeller ortaya çıkmaktadır (Dorcheh ve Abbasi, 2008).

Ortam Basıncında Kurutma (OBK): Süper kritik kurutma gibi yöntemlerin pahalı olması nedeniyle ucuz yöntemler aranmaktadır. Ortam basıncında kurutma yöntemi yüzey kimyasal modifikasyonu, temas açısının manipüle edilmesi ve sililleme ajanı ile ağın güçlendirilmesini içeren daha ucuz bir süreçtir. Sililasyon, Si-OH gruplarının oksijen bağı

yoluyla hidrolitik olarak kararlı Si-R (R-alkil) grupları ile değiştirilmesini içeren jelin su fazında gerçekleştirilir ve böylece hidrofobik aerojellerle sonuçlanır. Sililasyon işlemi sırasında eklenen trimetilsilil (TMS) grupları, katı yapı ile çözücü arasındaki etkileşimi sonlandırır. Ortam basıncında jelin kurutulması işleminde kılcal kuvvetler nedeniyle büzülme başlar. Jel içindeki sıvı faz buharlaşmaya başladığında, kimyasal olarak inert yüzey silil grupları, sıvının daha fazla infüzyonunu önler bu nedenle jel "geri esneme" özelliği göstererek yeniden genişleyebilir (Sachithanadam ve Joshi, 2016).

Dondurarak Kurutma (DK): Dondurarak kurutma yöntemi, sıvı ve gaz fazı arasında kılcal olmayan basınç prensibine göre çalışır. Genellikle düşük genleşme katsayısına ve yüksek süblimasyon basıncına sahip çözücüler kullanılır. Gözenek sıvısı dondurulur ve vakum altında süblimleştirilir. Gözeneklerde bulunan çözücünün kristalleşmesi ile aerojeldeki ağ yapısını bozma eğiliminde olması çatlakları engeller buna ek olarak ağın stabilizasyonu için diğer kurutma yöntemlerine oranla uzun yaşlandırma gerektirmesi dezavantajlarındandır. Silika aerojel kompozitlerinin bağlama işleminde dondurarak kurutma yöntemi daha güvenli ve zahmetsiz olduğu için tercih edilmektedir (Sachithanadam ve Joshi, 2016).

2.1.3. Hidro(solvo)termal yöntem ile aerojel sentezi

Hidrotermal sentez, suyun kaynama noktasının üzerindeki sulu bir çözelti içinde kimyasal reaksiyonlar yoluyla gerçekleşen sentez yöntemidir. Solvotermal sentez yöntemi ise hidrotermal yönteme oranla yüksek sıcaklıklarda sulu olmayan bir çözelti içinde gerçekleşir.

Günümüzde kimyagerler, hidrotermal veya solvotermal sentezi, uygun sıcaklıkta (100-1000 °C) ve basınçta (1-100 MPa) kapalı ve ısıtılmış sulu bir çözelti veya organik çözücü içindeki maddelerin kimyasal reaksiyonları ile sentez olarak kabul etmektedir. Normal olarak, hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar, özel olarak kapatılmış bir kapta veya yüksek basınçlı otoklavda, kritik altı veya süper kritik çözücü koşulları altında gerçekleştirilir. Hidrotermal ve solvotermal sentezler üzerine yapılan çalışmalar esas olarak

reaktanların reaktivitesine, sentetik reaksiyonların ve koşulların düzenliliğine ve bunların ürünlerin yapıları ve özellikleriyle ilişkilerine odaklanmıştır. Katı hal reaksiyonları, ara yüzeyde hammaddelerin difüzyonuna bağlıdır, halbuki hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlarda reaksiyona giren iyonlar ve/veya moleküller çözelti içinde reaksiyona girer. Aynı reaktifler kullanılsa bile, farklı reaksiyon mekanizmaları ürünlerin farklı nihai yapılarına yol açabilir. Hidrotermal ve solvotermal sentezler, özel bileşiklerin veya malzemelerin çözelti yoluyla hazırlanması, sentezi ve montajında kimya ile ilgilenir. Daha da önemlisi, katı hal sentezinden hazırlanamayan özel yapı ve özelliklere sahip birçok bileşik veya malzeme hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlarla elde edilebilir. Bazı durumlarda, hidrotermal veya solvotermal reaksiyon, reaksiyon sıcaklığını düşürerek katı hal reaksiyonları için alternatif ve yumuşak bir sentetik yöntem sunar. Diğer sentetik tekniklerle karşılaştırıldığında hidrotermal ve solvotermal tekniklerin üstünlükleri vardır. Teknoloji alanında kullanılan birçok malzeme ve çeşitli kristaller hidrotermal ve solvotermal yöntem ile hazırlanabilir. Ortaya çıkan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri kendi özgünlüklerine ve üstünlüklerine sahiptir. Hidrotermal ve solvotermal kimyaya dayanarak, reaktanların yüksek sıcaklıklarda buharlaşması nedeniyle katı hal reaksiyonlarında gerçekleşemeyen benzersiz sentetik reaksiyonlar gerçekleştirebilir, özel değerlik durumları, metastabil yapı, yoğunlaşma ve agregasyon durumlarına sahip yeni malzemeler hazırlayabilir, metastabil fazlar üretebiliriz veya düşük erime noktası, yüksek buhar basıncı ve düşük termal stabiliteye sahip malzemeler, termodinamik denge kusuru, kontrol edilebilir morfoloji ve partikül boyutu ile mükemmel tek kristaller yetiştirir ve doğrudan sentetik reaksiyonda iyon katkısı yapar.

Nanomalzemelerin işlenmesi için hidrotermal teknolojinin en büyük avantajları, en yüksek dağılabilirliğe sahip kimyasal homojenliklerine ek olarak, şekilleri ve boyutları üzerinde tam kontrol ile tek dağılımlı parçacıkların üretilmesidir (Feng ve Li, 2017).

2.1.4. Kompozit silika aerojeller

Silika aerojeller nano gözenekli yapısı sayesinde benzersiz özelliklere sahiptir ancak uygulanabilirliği sınırlıdır. Uygulanabilirliğini genişletmek için; kırılganlık, toz salınımı, hidrofiliklik, hacimsel büzülme, işleme süresi ve yüksek maliyet gibi dezavantajlarının

üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Dezavantajların üstesinden gelmek için jelleşme aşamasından önce yada kurutma öncesi organik-inorganik maddeler eklenmesi, sentez koşullarının ince ayarlanması gibi takviye stratejileri kullanılmaktadır (Linhares vd., 2019; Sachithanadam ve Joshi, 2016).

Organik maddeler ile silika aerojel kompozitlerinde mekanik özellikleri geliştirmek için organosilan koprekursörler, polimerler, fiber vb. ile güçlendirme gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanabilir. Genellikle, organik maddeler saf aerojellerden daha yüksek mekanik mukavemete sahiptir ve aerojellerin mekanik mukavemetinin geliştirilmesinde organik malzemeler bir destek veya matris görevi görebilir. Başka bir deyişle, organik bir materyal, organik-inorganik kompozit bir aerojelin yapısını sürdürmek için aerojel ile melezlenebilir. Organik malzemeler ile güçlendirilmiş aerojellerin özellikleri, büyük ölçüde hibritlenmiş organik malzemenin kendine has özelliklerine bağlıdır. Örneğin; kullanılan organik esnek ise, dolaylı olarak aerojele esneklik sağlayabilir. Aerojellerden tam olarak yararlanmak için, bu destek malzemeleri makul termal ve mekanik stabilite gibi yararlı özelliklere sahip olmalı ve hidroksil (–OH) grubu ile yeterli reaktiviteye sahip olmalıdır (Lee vd., 2020).

Günümüzde çeşitli alanlardaki uygulamalarda, aerojellerin polimerler ile birleştirilmesi araştırmaları yapılmaktadır. Büzülmeyi gidermek, mekanik mukavemetin arttırılarak daha sağlam aerojellerin elde edilmesi, kurutma sırasındaki büzülme ve çatlama sorunlarını çözmede, optik alanı uygulamalarında vb. polimer / sol-jel kompozitler üzerine araştırmalar yapılmaktadır. (Leventis ve Hu, 2011).

Polimer / sol-jel kompozitlerin hazırlanmasında polimer çözeltiye direkt eklenerek doğrudan sentezin gerçekleştirildiği durumlar olduğu gibi, uygun katalizör varlığında polimerizasyonun başlatılmasıyla jelleşme aşamasında polimer eklenebilir yada monomerler gözeneklere sokulabilir veya sol ile karıştırılabilir ve jelleşmeden sonra polimerizasyon başlatılabilir. Her iki durumda da, jelleşme ve polimerizasyon ilerlemeleri sırasında, reaktifler birbirleriyle reaksiyona girmemelidir. Silika aerojel polimer kompozitlerinde jelleşme sonrası yaşlandırma aşamasında gözeneklerden polimerlerin süzülme sorunu ile karşılaşılabilmektedir. Polimer ve silika aerojel karışımının mekanik özellikleri geliştirdiğini, ancak aynı zamanda yoğunluğu da arttırdığı birkaç raporda doğrulamıştır.

Poliüre, poliüretan, poliakrilonitril, poli(metil metakrilat), polistiren kullanılan, silika aerojeller ile çapraz bağlanmış polimerlerin mekanik özellikler ve yoğunluk üzerine çapraz bağlamanın etkisini inceleyen literatür çalışmaları mevcut olup bu çalışmalarda kullanılan polimerlerin silika aerojeli güçlendirdiği belirtilmiştir (Lee vd., 2020).

Polimer ve çevreleyen silika ağı arasındaki kimyasal ilişkiye bağlı olarak, polimer / sol-jel kompozitler iki kategoriye ayrılır. Bunlardan ilki, polimer ve inorganik çerçevenin birbirinden tamamen bağımsız olduğu ve aralarında kovalent bağ olmayan, tek etkileşimleri van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler veya hidrojen bağı olan iki bağımsız ağdır. Bunlara iç içe geçen ağ denir. İkinci kategoride yer alanlar ise, polimerik ve inorganik bileşen arasında kovalent bağ bulunanlardır (Leventis ve Hu, 2011). Bu kategorideki malzemeler silika ile sınırlı değildir ve diğer metal oksit-polimer kompozitlerine (örneğin, kalay oksit, alüminyum oksit ve zirkonya) uygulanmıştır. Çözücü değiştirme adımları sırasında polimerin sızma olasılığını ortadan kaldırmakta ve mekanik özelliği geliştirirken düşük yoğunluğu koruyarak fayda sağlamaktadırlar (Lee vd., 2020).

P2VP - silika iç içe geçen aerojeller birinci kategoriye örnek verilebilir. Novak vd.'nin yapmış oldukları çalışmada %16-18 oranında PVP içeren kompozitin karakterizasyonunda esnekliğin kısa süre sağlandığı sonrasında plastik deformasyon ve elastik olmayan sertleşmenin başlangıcı gözlenmiştir. PVP'nin Cu^{+2} ile koordinasyon yoluyla çapraz bağlanmasında daha iyi mekanik özellikler gözlemlemişlerdir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri pratik uygulamalar için oldukça yeterli görünmektedir, ancak genel izlenim, Sınıf II kompozitler için bir ihtiyaç olan polimer ve çerçeve arasında bir bağlanma ihtiyacı gibi görünmektedir sonucuna varmışlardır (Leventis ve Hu, 2011; Novak vd., 1993).

Kataliz, biyotıp, optoelektronik ve sensörler için malzemelerin hazırlanmasında metal veya alaşımlı nanoparçacıklar ile nanokompozit aerojeller önem kazanmıştır. Metal nanopartiküller gelişmiş optik etkiler oluşturabilir. Ayrıca, geçiş metalleri ve alaşımları, manyetik özellikleri ve farklı oksidasyon durumlarının oluşması sayesinde katalizdeki potansiyelleriyle büyük ilgi görmüştür. Tüm sol-jel nanokompozitlerinde olduğu gibi,

alümina, titanya, krom ve polimer destekleri de önerilmiş olmasına rağmen, metal/alaşım nanoparçacıklarını desteklemek için silika açık ara en çok araştırılan matristir.

Bir aerojel matrisi üzerinde desteklenen bir fonksiyonel nanofazın tanıtılması için ideal yaklaşım, metal nanoparçacıkların biriktirilmesine dayanır. Dağınık fazın eklenmesi, matrisin oluşumu sırasında sol-jel işlemine müdahale edilmeden gerçekleştirilebildiğinden ve topaklanmadan metal nanopartiküller doğal olarak üretilir. Metal-silika aerojel nanokompozitlerin hazırlanması için daha genel bir prosedür ise daha önce metal bir çözeltiye batırılmış bir silika alkojelinin süperkritik kurutulmasına dayanır (Aegerter, 2011).

Silika alkojelin uygun bir metal kompleksi ile emprenye edilmesi ve indirgeme adımları sonrası serbest ligandın çıkarılması için süper kritik karbon dioksit kurutma yöntemi kullanılarak elde edilen metal-silika nanokompozitlerin hazırlanması örnekleri literatürde mevcuttur. Bu prosedürün dezavantajı kullanılan metal komplekslerinin süper kritik karbon dioksit'de çözünürlük gerektirmesidir. Morley vd., yaptıkları çalışmada aktif katalizör olarak kullanılabilen Pd– ve Ag–SiO_2 aerojelleri hazırlamışlardır. Dar boyut dağılımına sahip Pt–SiO_2 nanokompozitler elde etmişler ve SC kurutma kullanıldığından matrisin gözenekli yapısını değişmediğini, metal nonopartiküllerin silika aerojelin dış yüzeyinde depolandığını gözlemlemişlerdir.

Ni(II) ve Pd(II) asetilasetonatların doymuş etanolik çözeltisi ile asit/baz iki aşamalı kataliziyle elde edilen silika alkojellerin emprenye edilmesi, ardından YS-SKK ile Ni-SiO_2 ve Pd-SiO_2 aerojellerin elde edilmesinde, partiküllerin matris içinde homojen dağılmaması, örnek hazırlamanın uzun zaman alması gibi problemelerle karşılaşılmıştır (Aegerter, 2011).

Son zamanlarda polimer matrisli kompozitlerde dolgu maddesi olarak silika aerojel kullanımı, silika nanopartikül kullanımına göre avantajlı olması nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektetir. Silika nanopartiküller, polimer matrisler için tipik dolgu maddeleridir fakat kullanıldıklarında polimer matriksinde çökme ve silika nanopartiküller ile matris arasındaki zayıf arayüzey yapışması problemleri ile karşılaşılabilir. Herhangi bir yüzey aktif madde, birleştirme maddesi veya yardımcı çözücü kullanılmadığında, zayıf silika-matris yapışması genellikle polimer kompozitlerin özelliklerini bozar. Silika aerojellerde ise, silika

aerojellerin gevşek şekilde paketlenmiş birbirine bağlı yapısı sayesinde, silika aerojel ile polimer zinciri arasında güçlü bir uyumluluk sağlayan herhangi bir modifikasyon olmaksızın silika aerojelin kolay ve homojen dağılımı sağlanır. Dahası, yüksek gözenekli yapıları, düşük yoğunluklu, yüksek termal stabiliteye, umut verici termal ve akustik yalıtım performansına sahip polimer kompozitlerin üretimine yardımcı olan polimer matris içindeki silika nanopartiküllere kıyasla üstünlük sağlar (Kaya ve Deveci, 2020).

Selüloz, hidrofilik, hidroksi reaktivitesine ve termal stabiliteye sahip bir tür çözünmez polisakkarittir ve kırılgan bir inorganik aerojelin güçlendirilmesi için uygun bir şablon sağlayan güçlü ve dolaşık bir nano-brillar ağına sahiptir. Cai vd., monolitik selülozda TEOS silika aerojelinin in situ oluşumu ile selüloz-silika nanokompozit aerojel hazırlamışlardır. Poliakrilonitril lifler, kırılgan aerojel yapısı için bir destek görevi görmüş ve poliakrilonitril fiber-silika matris kompoziti içindeki aerojel partiküllerinin yığın boyutunu azaltarak daha iyi mekanik ve basınç dayanımı göstermiş ve sıkıştırma sonrası yaklaşık % 80 gerilimde doğrusal bir elastik bölge ile şeklini korumuştur.

Polianilin nanofiberleri, aramid fiberler, sindiyotaktik polistiren gibi organik malzemeler ile kompozit oluşturmak silika aerojellerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için etkili yöntemlerdendir. Organik-inorganik kompozit aerojellerin mekanik dayanımının da organik materyalin artışı ile orantılı olarak artması muhtemeldir ancak çok fazla organik malzeme, aerojel parçacıkları arasındaki bağlanmaya müdahale edebilir ve bunun yerine mekanik mukavemeti zayıflatabilir. Bu nedenle, mekanik mukavemeti en üst düzeye çıkarmak için eklenecek uygun organik malzeme miktarının belirlenmesi önemlidir (Lee vd., 2020).

Lee K. vd., silika aerojelin pek çok kullanım alanı olmasına karşın kırılganlık, basınca dayanıklı olmama gibi nedenlerden kullanımını sınırlandıran dezavantajlarının önüne geçebilmek amacıyla; mekanik takviye yöntemleri ve doğal silika aerojellerin gücünü arttırmaya yönelik son gelişmeleri incelemişlerdir. Organik-inorganik kompozit bir aerojelin yapısını sürdürmek için organik bir materyalin aerojel ile melezlenmesi, organik malzemelerin dış kuvveti tüm kompozit aerojel üzerinde dağıtabilir ve aktarabilir olduğu için tercih edilmiştir. Organik maddelerle takviye edilmiş aerojellerin özellikleri büyük

ölçüde melezleştirilmiş organik malzemenin içsel özelliklerine bağlıdır. Organik malzemenin sertliği varsa, kompozit aerojel de sertliğe sahiptir. Organik esnekse, aerojele dolaylı olarak esneklik sağlayabilir. Aerojellerin tüm avantajlarından yararlanmak için, bu destek malzemeleri makul termal ve mekanik stabilite gibi yararlı özelliklere sahip olmalı ve hidroksil (-OH) grubu ile yeterli reaktiviteye sahip olmalıdır. Bu derlemede, üç sentez yöntemi: organik-inorganik kompozit aerojellerin oluşturulması için organosilan öncüleri ile takviye, polimer çapraz bağlama / konformal kaplama ve fiber/iskele kompozitleri, hazırlama işlemi, mekanik mukavemet, yoğunluk ve işlem maliyeti esas alınarak analiz edilmiştir. Polimer çapraz bağlama ve liflerin kullanıldığı kompozitlerde, uzun süreli dayanıklılık için silika aerojellerin yüzey modifikasyonu genellikle zararlı yan ürünler salan çeşitli sililleme ajanları ile gerçekleştirilir. Genel olarak, neredeyse tüm polimer çapraz bağlama stratejileri bir aerojelin mekanik mukavemetini arttırır, ancak aynı zamanda yoğunluğu (~ 0,5-0,9 g/cm^3) arttırır, yüzey alanını (~30–700 m^2/g) ve termal stabiliteyi azaltır sonucunu elde etmişlerdir (Lee vd., 2020).

Cai M. vd., silika aerojelin kırılganlığını azaltıp daha iyi bir yalıtım malzemesi elde edebilmek amaçlı TEOS ve MTES'i öncü olarak kullanmışlar, iki aşamalı asit baz katalizörlü sol-jel yöntemi ve süperkritik CO_2 kurutma ile sıkıştırılabilir bakteriyel selüloz/silika aerojel kompoziti sentezlemişlerdir. Bakteriyel selüloz (BC), Young modülü 138 GPa ve gerilme mukavemeti en az 2 GPa olan bir tür 3D web benzeri ağ nano yapılı ve geniş hidroksil grupları silika ile kimyasal bir bağ oluşturarak silika aerojelin kırılganlığını azaltmak amacıyla seçilmiştir. Yaptıkları analizler sonucunda Si/EtOH oranının aerojelin fiziksel özelliklerini ve kompozit yapısını etkilediğini görmüşlerdir. Si/EtOH oranı azaldıkça kompozit yoğunluğu azalmış, termal iletkenlik azalmış, gözenek büyüklüğü artmış ve kompozitin yapısı gevşemiştir. MTMS (metiltrimetoksisilan) ve TEOS oranı arttığında kompozitlerin iskeleti daha kompakt hale gelmiştir ve hidrofobikliği artmıştır. Hazırlanan kompozitler, saf silika aerojel ile sadece benzer yoğunluğa ve termal iletkenliğe sahip olmakla kalmamış, üstün mekanik mukavemette ve tozsuzdur. Mükemmel performans, BC nano tet tamponlarının tetraetilortosilikat ve metiltrimetoksisilan ve nano-gözenekli ve IPN yapılarının eş prekursörle birleştirme verimliliğine atfedilmelidir. (Cai vd., 2018).

Parele V. vd., optik alan uygulamalarında gözenekli yapı ile esnek ve şeffaf silika aerojellerin sentezindeki farklı sol-jel sentez parametrelerine ve öncüllerine odaklanan derleme yapmışlardır. Ayrıca, bazı önemli özelliklere ve uygulamalara sahip, rapor edilen esnek ve şeffaf aerojellerin kısa bir özetini sunmuşlardır. Mevcut araştırma alanında acilen düşük ısı iletkenliği, şeffaflık ve esnekliği bir araya getiren yeni bir tür ısı yalıtım malzemesi gerekmektedir, çözüm olarak binalar ve kriyojenik yalıtım gibi ısı yalıtım uygulamalarında önemli bir rol oynayan gözenekli bir malzeme sınıfı esnek ve şeffaf silika aerojeller sunulmuştur. Çözeltinin pH'ı, silika ağının güçlendirilmesi için alkojelin yaşlandırılması, aerojellerin gözenekliliğini ilerleten yapı yönlendirme maddeleri olan sürfaktanlar, ağı bozmadan bir çözelti bir alkojelden çıkarmak için kurutma gibi sol-jel yöntemi parametreleri değiştirilerek elde edilecek aerojel yapı ve özelliklerinde farklılıklar oluşacağı belirtilmiştir. Üç fonksiyonlu organosilan prekursörleri ile MTMS vb. kullanılarak elastik ve süperhidrofobik aerojeller elde edilebileceği, şeffaf ve esnek aerojeller elde etmek için, dört fonksiyonlu türlerin tetrafonksiyonel monomere göre dahil edilmesinde % 30 - 40 arasında bir sınır olması gerektiği belirtilmiştir. Alkoksisilan, köprüleme prekursörleri ve polimerler gibi organik ve inorganik hibrid yapı gibi tanıtılan farklı malzemeler, saydamlık ve mekanik esnekliğin bir kombinasyonu ile gözenekli yapıların elde edilmesinde faydalı olabileceği söylenmiştir. Köprüleme alkoksisilan kullanıldığında şeffaf ve esnek aerojeller hazırlama olasılığı olmasına rağmen, bu prekursörlerin yüksek maliyeti, bu malzemelerin termal süperyalıtım için ticarileştirilmesi için daha fazla gelişmeye karşı engeldir sonucuna varmışlardır (Parale vd., 2017).

Bhagad S. vd., metiltrimetoksisilan bazlı ortam havasında kurutulmuş silika aerojeller üzerine çalışmışlardır. Silika ıslak aerojelleri hidroliz ve MTMS polimerizasyonu ile iki aşamalı asit-baz sol-jel prosesini kullanarak hazırlamış ortam havasında kurutmuşlarlardır. Alkojellerin polimerizasyon derecesi monolitik silika aerojel elde etmede önemli olduğunu ve monolitik silika aerojel eldesi için sol jel prosesi süresince MeOH/MTMS molar oranı kontrolü önem taşıdığını gözlemlemişlerdir. Alkojellerdeki hacim küçülmesinin ortam havasında kurutma boyunca gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları sonucu olduğunu ve MeOH/MTMS molar oranının (S) 28 den 35'e arttırılması ile % 40'tan % 10'a düştüğünü, aerojelin kırılganlığının azaldığını, daha büyük gözenekler elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Kuruma kritik noktasında alkojeller geri yay etkisine

uğrayarak, çökme olmadan gözenekli ağ yapılarını korudukları ve proses sonucunda silika aerojeller düşük kütle yoğunluğu (0,062 g/cm^3), geniş yüzey alanı (520 m^2/g) gözlenmiştir. Ortalama ve kümülatif gözenek çapının 4,5-12,1nm ve 0,58 - 1,58 cc/g arasında değiştiği görülmüştür. Oluşan aerojeller hidrofobiktir ve temas açısı 152° dir (Bhagad vd., 2007).

Fei Z. vd., nano ölçekli üç boyutlu ağ yapılarına sahip poliimid (PI) çapraz bağlı SiO_2 aerojel monolitleri, sol-jel teknolojisi ve süper kritik akışkan kurutma teknolojisi ile hazırlamışlardır. Tetraetoksisilan (TEOS), silika öncü olarak kullanılmıştır, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) uç başlıklı poliimid, çapraz bağlama ajanı olarak, 3,3',4,4′-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit (BPDA) ve 4,4′-oksidianilin (ODA)'dan türetilmiştir. İmidizasyon işleminde üretilen asit, ek katalizör olmadan hidroliz reaksiyonunu katalize etmiştir. Amonyum hidroksit çözeltisi ile katalizlenen kondenzasyon reaksiyonundan sonra, poliimid çapraz bağlı silika jeller elde edilmiş sonrasında süperkritik CO_2 içinde kurutulmuştur. Kurutma öncesi aerojeller tozsuz, çatlaksız ve pürüzsüz olarak şekillerini korumuşlardır. Silika aerojeldeki poliimid oranı %5'ten 20'ye arttırıldıkça örneklerin yoğunluğu artmış ve radyal çap küçülme oranı artmıştır. PI çapraz bağlı SiO_2 aerojeller, doğal SiO_2 aerojeller gibi 20-50 nm aralığında parçacık çaplarına sahip küresel parçacıklardan oluşan üniform üç boyutlu ağ yapılarına sahiptir. Bu tipik mikroyapı, malzemenin içindeki ısı transferini engelleyebilir ve numunelerin yalıtım performansını artırmaya katkıda bulunabilir. PI çapraz bağlı SiO_2 aerojellerinin parçacıkları arasındaki temas alanları, doğal SiO_2 aerojellerininkinden daha büyüktür. Poliimid çapraz bağlı silika aerojellerde düşük yoğunluk (0,132~0,187g/cm^3), yüksek özgül yüzey alan (623-741m^2/g), düşük ısı iletkenliği (oda sıcaklığında 0,0306~0,0347W/mK), nispeten yüksek basınç dayanımı (1,03~3,82MPa) ve yüksek termal bozunma sıcaklığı (360°C) bulunmuştur. Uçak vb. gibi ısı dayanımı gerektiren alanlarda kullanılabilir (Fei vd., 2018) .

Yang J. vd., çalışmalarında sensör geliştirmede kullanılan çok yönlü aerojelleri araştırmış, ilerlemeleri gözden geçirmişlerdir. Aerojel temelli, gaz sensörleri, biyosensörler, basınç ve gerilme dayanımlı sensörler, bunların performansları ve diğer sensörler ile ilgili yapılmış çalışmaları incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada aerojellerin hazırlanmasında, sınıflandırılmasında ve fizikokimyasal özelliklerinde çığır açan gelişmeler ve bunların algılama uygulamaları sunulmaktadır. Ayrıca, yüksek performanslı aerojel bazlı

sensörlerin geliştirilmesinde karşılaşılan bazı zorluklar ve perspektifler özetlenmiştir. Sensörler için aerojellerin kullanılma sebebi, birbirine bağlı 3D katı ağlar ve çok sayıda hava ile doldurulmuş gözeneklerden oluşarak nano ölçekli yapı taşlarının yapı özelliklerini ve fizikokimyasal özelliklerini makro ölçeğe genişleterek son derece düşük yoğunluklu, yüksek özgül yüzey alan ve yüksek gözenekli yapı özellikleri göstermelerindendir. Sensör uygulamalarında aerojel tatmin edici sonuçlar verse de hala çözülmeyi bekleyen problemler mevcuttur. Bu problemlere örnekler; yüksek kaliteli aerojellerin düşük maliyetli ve büyük ölçekli hazırlanmasının henüz çözülmemiş olması, makro gözenekli yapının yapılan işlemlerde zarar görmesi sonucu film benzeri sensörlerde kütle transferinin azalmasına yol açması, oluşturulacak aerojelin kesin yapı kontrolü sağlanamaması nedeniyle gözenek yapısı ve aerojel omurgasının morfolojisi, boyutu, bileşimi, kristalliği gibi özelliklerinde kusurlar oluşması bunun giderim yönteminin henüz bulunamaması gibi (Yang vd., 2019).

Parale vd., silika aerojellerin kırılganlık ve siloksan ağının güçlü nem emiciliğinden kaynaklanan ticarileştirme kısıtlamalarının üstesinden gelmek amaçlı bu çalışmayı yapmışlardır. Düşük ısıl iletkenliğe sahip hidrofobik ve termal olarak kararlı ormosil aerojelleri, basit iki aşamalı sol-jel ko-prekursör yöntemi ile farklı ağırlıktaki TMSPM yüzdeleri kullanılarak hazırlamışlardır. Ormosil aerojellerinin özelliklerinin inorganik organik ko-prekursör konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucuna varılmışlardır. En yüksek TMSPM konsantrasyonu (ağırlıkça %30'da), sertlik (0,15 GPa), Young modülü (1,26 GPa), düşük ısıl iletkenlik (0,038 W/mK), yüksek su temas açısı (140°), yüksek termal kararlılık (350° C) gibi iyi sonuçlar göstermiştir (Parale vd., 2018).

Mahani vd., bu çalışmada ham petrolün deniz suyunda kirlilik giderimi üzerindeki sol-jel parametrelerinin etkilerini araştırmak için, esnek silika aerojelleri kullanmışlardır. MTMS bazlı silika aerojeller, ortam basıncı ile kurutma (OBK) yöntemini içeren iki aşamalı asit-baz katalizli çözelti işlemi ile hazırlanmıştır. Sol-jel parametrelerinin etkilerini araştırmak için aerojeller, iki farklı pH değerleri (yani 4 ve 8) altında ve çeşitli EtOH / MTMS mol oranları 5 ila 15 arasında hazırlanmıştır. Hazırlanan aerojellerin adsorpsiyon kapasitesi, çoklu adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü altında ağır ve hafif ticari ham petrol için değerlendirilmiştir. İşlem süresini azaltmak için, rulo öğütme kullanılarak desorpsiyon

döngüleri gerçekleştirilmiştir. Optimum durumda, silika aerojeller sırasıyla 16,7 ve 13,7 derecelerinde ağır ve hafif ham petrol alabilir sonucuna ulaşılmıştır (Mahani vd., 2018).

Luo Y. vd., öncü olarak MTMS kullanarak, mükemmel performansa sahip silika aerojelleri (SA) 10 saat içinde daha fazla yüzey modifikasyonu ve solvent değişimi olmadan OBK yoluyla sentezlemişlerdir. Araştırma, baz katalizör, yüzey aktif madde ve yardımcı çözücü sistemi dahil üç ana faktör üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Sonuçlar, NH_3, H_2O konsantrasyonunun ve NH_3H_2O / MTMS oranının, partiküllerin, kümelerin ve gözeneklerin oluşumunda büyük öneme sahip olduğunu göstermiştir. CTAB'ın hazırlanan aerojellerin termostabilitesinin yanısıra gözenek yapısını da önemli ölçüde etkilediği elde edilmiştir. Ayrıca, yardımcı çözücü sistemdeki optimum EtOH / H_2O hacim oranı sadece hacim küçülmesini azaltmakla kalmamış aynı zamanda hazırlanan SA'ların iyi hidrofobikliğini de sağlamıştır. Elde edilen SA'lar, 0,0968 g /cm^3 'lük düşük yoğunluklu, 0,037$Wm^{-1}K^{-1}$ 'lik düşük ısı iletkenliği, 144,7°C kadar yüksek temas açısı ve 528,1°C ‘e ulaşan termostabilite gösterebilirler (Luo vd., 2019).

Hrubesh vd., sudaki çözücü giderimi çalışmalarında hidrofobik aerojel kullanmışlardır ve sonuçlarını standart granül aktif karbon adsorpsiyonu kapasiteleri ile karşılaştırmışlardır. Hidrofobik silika aerojel kullanarak, su karışımlarındaki %(toluen, etanol, trikloretilen, klorobenzen) için elde ettikleri adsorpsiyon izotermlerini test edilen tüm solventler için gram başına gram bazında karşılaştırılabilir granüler aktif karbon (GAC) ile karşılaştırmışlardır. Aerojel tarafından GAC üzerinden adsorpsiyon kapasitesinin arttırılmış performansı, düşük molekül ağırlıklı, yüksek oranda çözünür solventler için 30 kat faktörlerden karışmayan çözücüler için 130 kat faktörlere kadar değişmiştir. Bu önemli iyileştirme faktörleri, büyük ölçüde uçucu organik bileşik % VOC) yakalama ve çözücü temizleme uygulamaları için GAC kullanımına yardımcı olacak maliyet faktörlerini önemli ölçüde düşürür sonucuna ulaşmışlardır (Hrubesh vd., 2001).

Sheng vd., hidrofobik silika aerojellerin atıksudaki nitrobenzen adsorpsiyonunu üzerine çalışmış, adsorpsiyon yoğunluğunun pH değeri, adsorpsiyon sıcaklığı, adsorpsiyon süresi ve silika aerojellerinin miktarı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. En iyi arıtımı başlangıç nitrobenzen konsantrasyonu 35,36 mg / L, pH değeri 8,35, SiO_2 aerojel miktarı

3,33 g / L, adsorpsiyon süresi 30 dakika, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığında ve 200 r/dak salınım frekansında gözlemlemişlerdir. Bu adsorpsiyon koşullarında SiO_2 aerojelin atıksudaki nitrobenzeni adsorplama yoğunluğu % 68,76'ya ulaşabileceği, adsorpsiyon özelliklerinin aerojellerin hidrofobikliği, organik solüsyonun yüzey alanı, aerojellerin yapısı ile ilgili olduğu sonucunu elde etmişlerdir (Sheng vd., 2010).

Parale vd., silika aerojellerin petrol sızıntısı temizleme uygulamalarında absorpsiyon desorpsiyon kapasitelerini incelemek amaçlı bu çalışmayı yapmışlardır. Silika granülleri iki aşamalı asit-baz katalizörlü sol-jel prosesi ile hazırlanmıştır, yüzey kimyasal modifikasyonunda hidrofobikliği sağlamak için TMCS kullanılmış, alkojeller ortam havasında kurutulmuş ve farklı organik sıvıların absorpsiyon desorpsiyon kapasitelerini inceleme çalışmalarında kullanılmışlardır. Absorpsiyon çalışmaları, hidrofobik silika aerojel granüllerinin kendi kütlesine oranla organik sıvıları yaklaşık 13 kat ve farklı yağları yaklaşık 12 kat emdiğini, aerojeller tarafından emilen kütlenin, verilen organik sıvıların ve yağların yoğunluğuna ve yüzey gerilimine bağlı olduğu bulunmuştur. Bu tür aerojeller, organik sıvıların ve yağların kazara dökülmesinin potansiyel olarak emilmesi ve desorpsiyonu için etkili bir şekilde uygulanabilir sonucuna varılmıştır (Parale vd., 2011).

Mazraeh-shahi vd., EtOH / TEOS, H_2O / EtOH mol oranları ve sentez sıcaklığı gibi işleme parametrelerinin sentezlenen aerojelin mikro ve makro yapıları ile ilişkisini analiz etmişlerdir. Aerojel, farklı sentez koşulları altında ortam basıncında kurutma ile iki aşamalı bir katalitik işlemle üretilmiştir. Mikroyapıdaki her bir işleme parametresinin etkililik derecesi ve daha sonra mikroyapı değişikliklerinin yoğunluk ve gözeneklilik dahil morfoloji ve fiziksel özellikler üzerindeki etkileri de değerlendirmişlerdir. Sonuçlar; işlem sıcaklığının sentezlenen aerojellerin gözenek yapısı, gözenekliliği ve yoğunluğu üzerinde en yüksek etkinliği gösterdiğini göstermiştir. 30 °C sıcaklıkta sentezleme, çok küçük gözenek boyutu (3 nm) ve tip 59 I gözeneklilik-desorpsiyon izotermi sergileyen % 59 gözenekliliği olan yoğun bir yapıya neden olmuştur. Diğer işleme parametreleri mikro ve makro yapıyı etkilemiş, ancak sıcaklık etkisine göre etkileri daha az anlamlı bulunmuştur (Mazraeh-shahi vd., 2013).

Wu X. vd., başlangıç malzemesi olarak uçucu kül ve trona cevheri kullanarak ortam basıncı kurutma tekniği ile yüksek gözenekli, hidrofobik uygun maliyetli silika aerojel üretmişlerdir. Optimal kalsinasyon parametreleri 850°C sıcaklık, tutma süresi 2 saat ve trona cevheri / uçucu kül kütle oranı 1,4 olarak belirlemişlerdir. Kalsinasyon sırasında CO_2 salım mekanizması önerilmiştir ve TG / DSC ve XRF tekniği ile doğrulanmıştır. Hidrojel, kalsinasyon karışımının sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyona sokulmasından ve ardından filtrasyondan türetilir. Kirlilikler, su yıkama ve çözücü değişim işlemleriyle etkili bir şekilde giderilebilir. Bu hazırlama yönteminde iyon değişim reçinesi kullanılmaz ve bu nedenle güvenli, ucuz ve çok daha basit bir işlemdir. Kurutma büzülmesini en aza indirgemek için, hidrojel ilk önce etanol içinde bekletilerek bir alkole dönüştürülür, daha sonra alkol heksan / etanol / trimetilklorosilan (heksan / etanol / TMCS) karışım çözeltisi ile yüzey modifiye edilir. Spesifik yüzey alanının, BJH desorpsiyon gözenek hacminin ve BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapının ilk önce arttığı ve daha sonra azaldığı, böylece ısıl işlem sıcaklığı 500°C sıcaklığa yükseltildiğinde \ Silika iskelet yüzeyinde CH_3 grupları nihai ürün özel özellikler sunar: 476°C'ye kadar hidrofobikliği korumak için yüksek termal stabilite, 151°C 'ye kadar kurutulan silika aerojelin temas açısı, 3-6 nm, rapor edilen modele uygun olarak, 856,2 m^2/g'lık geniş bir spesifik yüzey alanına, 2,92 cm^3/g'lık büyük bir gözenek hacmine ve BJH desorpsiyon ortalaması olan 500°C ısıl işlem görmüş numuneye 17,1 nm gözenek çapı. Önerilen ucuz yaklaşım ile üstün özelliklere sahip silika aerojel üretilmiştir ve büyük ölçekli endüstriyel üretim için ölçeklenebilir bir üretim yöntemidir sonucuna varmışlardır (Wu vd., 2018).

Gu H. vd., iki aşamalı sentez yolu kullanılarak hidrotermal destekli sol-jel prosesi ile süperhidrofobik silika nanopartiküller hazırlamışlardır. Oldukça basit ve kısa sürede silika nanopartikülleri imal etmeyi sağladığı için sol-jel ve hidrotermal yöntemlerini birlikte kullanmayı tercih etmişlerdir. TEOS, NH_4OH, hidrofobik hale getirmek için Heksadesiltrimetoksisilan (HDTMS) kullanmışlardır. HDMS: TEOS molar oranı 4:40'tan 1:40'a düştüğünde, yüzey pürüzlülüğü yapısı yağlı madde üzerinde aglomere edilmiş çok sayıda partikül tarafından kademeli olarak oluşturulmuş ve HDTMS: TEOS molar oranı 2:40 olduğunda 154,0 ± 1,7° yüksek WCA ve 3,6 ± 1,1° düşük SA ile süperhidrofobiklik sergilemiştir. TEOS'un hidrotermal süresi 120'den 60 dakikaya düştüğünde, silika tozları yüksek su temas açılarına (-154,8°) ve düşük kayma açılarına (-5.5°) yol açmış, silika tozu,

HDTMS ve TEOS öncüye birlikte eklendiğinde hidrofilik hale gelmiştir. Kısa reaksiyon süreli, kolay hazırlanabilen süperhidrofobik silika nanopartikülleri endüstriyel üretimde potansiyel uygulama için avantaj sağlayacaktır sonucuna ulaşmışlardır (Gu vd., 2018).

Kumar A. vd., çalışmalarında aerojel çeşitleri, metal organik çerçevelerin (MOF) çeşitleri, sol-jel yöntemi ve metal organik iskeletlerin üretiminde kullanılan; hidrotermal, solvotermal, çözücü buharlaşması ve iyonotermal, sonokimyasal, mikrodalga, ultrasonik, mekano-kimyasal, difüzyon yöntemleri ve yapılmış çalışmalar ile ilgili bilgi vermiş, bunların çevresel uygulamalarını gözden geçirmişlerdir. Çevresel katalitik uygulamalarda aerojellerin ve MOF çevresel katalitik uygulamaları, hava filtrelerinde kullanımı, fotodegradasyon ile sudaki kalıcı ve alarm veren kirleticilerin giderimi, fotoredüksiyon, CO_2 azaltımı, CH_4 reformu, NO_x azaltımı ve atık suyun foto-fenton arıtmasını içeren çalışmaları incelemişlerdir. Yaptıkları literatür çalışmaları sonucunda aerojeller ve MOF'u gözenekli yapıları ve esnek sentetik yolları ile çeşitli çevresel kirleticilerin azaltılması için katalizör olarak en umut verici adaylar olarak nitelendirilmişlerdir. Aerojellerde olduğu gibi MOF da yapısal özellikleri nanoparçacıklar ve metal oksitler, vb. gibi çeşitli malzemelerle birleştirilerek modifiye edilebilir. Farklı sentetik prosedürler kullanılarak farklı aerojeller ve MOF tipleri elde edilebilir. Aerojellerin katalitik uygulamalarının potansiyeli yüksek ve etkisi büyük olmasına rağmen, ticari uygulanabilirlikleri zayıftır. Buna ek olarak, düşük termal kararlılık, zayıf mekanik mukavemet, pahalı olması ve kullanımlarını engelleyen birçok eksiklik var olmasına rağmen katalitik yetenek dikkat çekicidir (Kumar vd., 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Silika aerojelin sentezi ve kompozit yapıların hazırlanmasında; trietoksiortosilikat (TEOS, %98, Sigma-Aldrich), metanol (C_2H_5OH, % 99,9, Merck), amonyum hidroksit (NH_4OH, %26, Sigma-Aldrich), amonyum peroksidisülfat (APS, %98, Merck), N,N'-metilenbis(akrilamid) (MBA, %99, Sigma-Aldrich), 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (% 97, Alfa-Aesar), silisyum dioksit (SiO_2, Fiber Optic Center Inc.), polivinilprolidon (PVP, 36000 Da, Sigma), kullanılmıştır.

Silika aerojelin modifikasyonunda, (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES, %≥98, Sigma-Aldrich), HCl (%37, Honeywell), tetraetilen pentaamin (TEPA,% 95, Merck) , etilendiamin (EDA,% ≥ 99,5, Sigma-Aldrich), epiklorohidrin (ECH, %99, Sigma-Aldrich), dimetilformamid (DMF, susuz, % 99,8, Sigma-Aldrich), glutaraldehit (GA, % 25 lik sulu çözelti, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Karbon partikülü (CP) sentezinde karbon kaynağı olarak hidroksi etil selülöz (HEC, Yeğenler kimya) ve katalizör olarak fitik asit (FA, % 50'lik sulu çözeltisi, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Silika aerojel içerisinde metal nanopartikül hazırlanmasında, metal kaynakları olarak gümüş nitrat ($AgNO_3$, %99, Sigma-Aldrich), nikel (II) klorür hekzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$, % 97, Tekkim Kimya), kobalt (II) klorür ($CoCl_2$, %99, Merck), bakır (II) sülfat ($CuSO_4$, %99, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Hazırlanan silika aerojellerin çevresel uygulamalarında; sulu ortamdan organik kirleticilerin uzaklaştırılması çalışmasında 4-nitrofenol (4-NF, % 99, ABCR Gmbh&Co.), metilen mavisi (MB, Sigma-Aldrich), bromofenol mavisi (BFB, AFC), viktorya mavisi (VB, Acròs) boyaları model organik kirleticiler olarak kullanılmıştır.

Metal nanopartikül indirgenmesinde, 4-NF indirgenmesinde, sodyum bor hidrürün hidroliz ve metanoliz reaksiyonlarından hidrojen üretimi çalışmalarında sodyum bor hidrür ($NaBH_4$, % 98, Merck) kullanılmıştır. Hidrojen üretimi çalışmalarında metanol (CH_3OH, %99,8, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, % ≥ 98, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında sol jel ve hidro(solvo)termal olarak iki yöntem denenmiştir. Sol-jel yönteminde jelleşme süresi iki günden altı aya kadar sürdüğü denemeler gözlendiğinden hidro(solvo)termal yöntem kullanılmıştır. Hidro(solvo)termal yöntem kullanıldığında 4-18 saat içinde jelleşme gözlenmiştir.

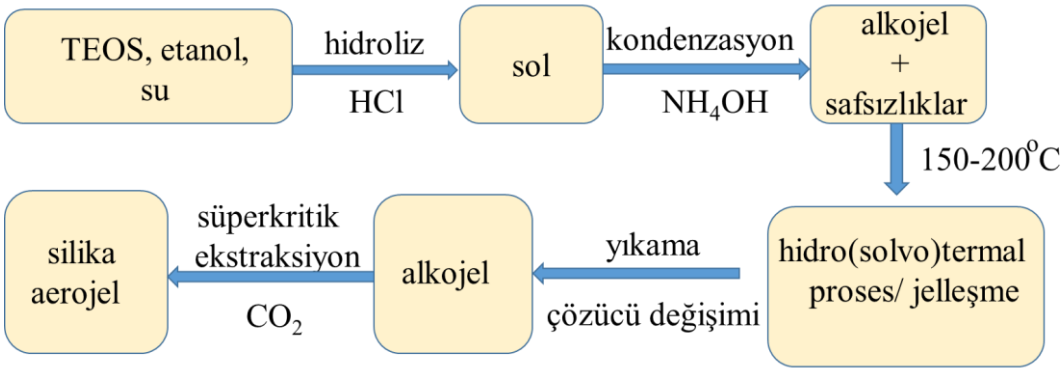
3.2.1. Sol-jel yöntemi ile silika aerojel sentezi

Çalışma başlangıcında sol-jel yöntemi ile silika aerojel elde edilmeye çalışılmıştır. TEOS, HCl, etanol ve saf su 15 dakika boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışıma amonyumhidroksit eklenmiş ardından sıcaklık 30 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen karışım ucu kapatılmış enjektöre boşaltılmış, ortam sıcaklığında (18-25°C) jelleşmeye bırakılmıştır. Asit, baz katalizör miktarı, su miktarı değiştirilerek çeşitli denemeler yapılarak boş silika aerojel elde edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca çeşitli çapraz bağlayıcıların da kullanılarak yapıldığı denemeler mevcuttur.

3.2.2. Silika aerojellerin hidro(solvo)termal yöntem ile hazırlanması

Alternatif sentez metodu olarak hidro(solvo)termal yöntemi ile silika aerojel, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane monomeri içeren silika aerojel, SiO_2 katkılı silika aerojel, karbon partikülü katkılı silika aerojeller sentezlenmiştir. Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezi şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

Bileşen miktarları, sıcaklık, reaksiyon süresi vb. etmenler değiştirilerek optimum koşulları belirlemek ve istenen özelliklerdeki boş jel eldesi için için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.1. Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezinin şematik gösterimi.

Hidro(solvo)termal işlem öncesinde; asit katalizörlüğünde hidroliz ve baz katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonları 10-60 dakika zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sonrasında karışım otoklava aktarılıp 150-200 ºC sıcaklığındaki etüv içerisinde 2-72 saat jelleşme için bekletilmiştir. Bu basamaktan sonra otoklavdan alınan jel çözücü değişimi ile safsızlıkların giderimi için önce etanol sonrasında etanol/su karışımı ile yıkanmış sonrasında süper kritik karbondioksit kurutma yöntemi ile kurutulmuştur.

3.2.2.1. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane monomerini içeren aerojel sentezi

3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane monomerini içeren silika aerojel sentezi için su/etanol miktarı, sıcaklık, hidro(solvo)termal bekleme süresi, monomer miktarı gibi etmenleri içeren çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Etanol ve su beher içerisinde mekanik karıştırıcı yardımıyla 1-2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında TEOS eklenmiş ve hidroliz için 15 dakika daha karıştırılmış amonyumhidroksit ilave edilmiş 15 dakika daha karıştırılmıştır. Ardından 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane ve MBA eklenerek kondenzasyon için 15 dakika daha karıştırılmış, 15 dakika sonunda APS başlatıcısı eklenerek otoklav içerisine konmuş 180 ºC'de 18 saat jelleşmesi için bekletilmiştir. Elde edilen jeller önce etanol sonra su/etanol (50/50, v/v) ile yıkanmış, freeze dryer ile kurutulmuştur. Sentezlenmiş olan monomerli silika aerojel IR spektroskopisi ve TG analizör ile karakterize edilmiştir.

3.2.2.2. SiO_2 partikül katkılı silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu

SiO_2 partikül katkılı silika aerojel sentezi için stöber yöntemi ile SiO_2 partikülleri sentezlenmiş ve bu partiküller SiO_2-silika aerojellerin sentezide kullanılmıştır.

Stöber yöntemi ile SiO_2 partikül sentezi: Stöber yöntemi ile SiO_2 partikül sentezi için üç deneme yapılmıştır. Birinci denemede (stöber 1); 15 ml etanol içine sırasıyla 1ml TEOS, 1,25 ml NH_4OH eklenmiş ve iki saat süresince 800 rpm'de karıştırılmıştır.İkinci denemede (stöber 2); 15 ml etanol, 1,5 ml TEOS, 1,75 ml NH_4OH ile üçüncü denemede (stöber 3); ise 15 ml etanol, 2 ml TEOS, 2,25 ml NH_4OH eklenerek iki saat süresince karıştırılmıştır. Sonrasında santifrüj tüplerine aktarılmış ve 15000 rpm'de 10 dakika etanol:su (50/50: v/v) ile üç kez yıkanmış üstü dökülmüştür. Sonrasında feezedryer ile kurutulmuştur. Sentezlenen partiküller DLS, SEM ile karakterize edilmiştir.

Stöber yöntemi ile sentezlenmiş SiO_2 partiküllerinin karakterizasyonu: Dinamik ışık saçılması (DLS, Dynamic light scattering) yöntemi; mikro saniyenin onda biri ile mili saniye zaman aralığında, örnek çözeltinin küçük bir kısmından saçılan ışığın zamanla değişiminin ölçülmesidir. Sentezlenen partiküllerin hidrodinamik yarıçapları ve polidispersite indeks (PDI) değerleri belirlenir. Stöber yöntemi ile sentezlenmiş SiO_2 partikül karakterizasyonu için dinamik ışık saçılım (DLS) yöntemi kullanılmıştır. Kurutma işlemi öncesinde numune alınmış ve etanol ile seyreltik bir çözelti hazırlanmıştır. Analiz için 90° sabit açı tercih edilmiştir. Ölçüm sıcaklığı 298,16 K, dalga boyu 638,18 nm'dir. SiO_2 partikülleri karakterizasyonunda DLS ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. SiO_2 partiküllerine ait DLS ölçümleri ve SEM görüntüleri 4.2 nolu başlık altında verilmiştir.

SiO_2 partikül katkılı silika aerojel sentezi: SiO_2 partikül katkılı silika aerojel sentezi için 20 ml etanol, 10 ml saf su karışımı içerisine 50 / 150 / 250 mg SiO_2 partikülü ve 0,9 ml TEOS eklenmesinin ardından ultrasonik banyo içinde tutularak partiküllerin dağılımı sağlanmış ardından hidroliz işlemi için 15 dakika süresince 600 rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda 0,3 ml amonyumhidroksit eklenmiş ve 15 dakika daha karıştırıma işlemine devam edilmiştir. Karışma sonrası otoklava aktarılarak 180 ºC sıcaklıkta etüv içerisinde 18 saat

jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan jel önce etanol ile sonrasında etanol/su (v/v, 1/1) ile yıkanmıştır. Temizlenmiş jeller dondurarak kurutma ve süper kritik kurutma yöntemleri ile kurutulmuştur. SiO_2 partikül katkılı silika aerojellerin karakterizasyonunda BET, SEM yöntemleri kullanılmıştır.

3.2.2.3. CP katkılı silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu

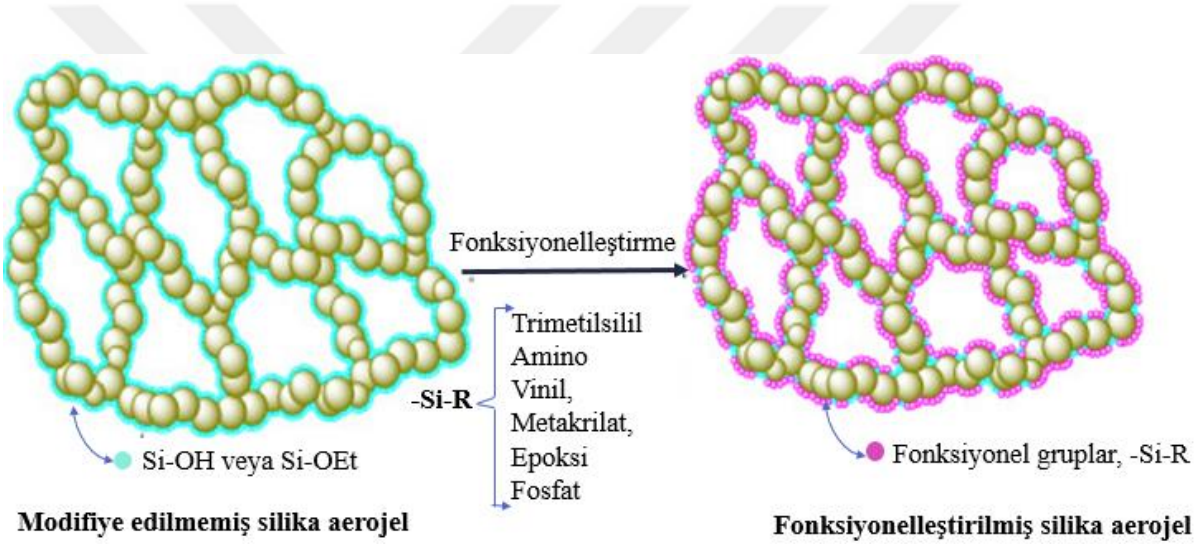
CP sentezi: Karbon partikülü iki aşamada sentezlenmiştir; 1) hidrotermal sentez, 2) karbonizasyon. Hidrotermal sentez için 7,0 g hidroksietil selüloz (HEC), 70 ml su ile 20 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonrasında 0,7 ml fitik asit (FA) katalizör olarak ortama eklenmiş ve 10 dk daha karıştırmanın ardından karışım otoklava aktarılmıştır. Ağzı sıkıca kapatılan otoklav etüv içinde 200 ºC'de 24 saat bekletilerek hidrotermal sentez (dewatering) gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası otoklavdan çıkan ürün (karbon küresi) etanol:su karışımı (50:50 v/v) ile yıkama işlemi yapılmış 1000 rpm'de, 10 dk santifrüj sonrasında 50 ºC de etüv içerisinde kurutulmuştur. Elde edilen karbon küreleri ikinci adımda karbonizasyona tabi tutulmuştur. Bunun için karbon küreleri porselen kaplara alınarak fırına yerleştirilmiş ve 30-800 C kademeli olarak arttırılmış ve 800 C de bir saat tutulduktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Fırından çıkarılan karbon partikülleri su, alkol ile yıkanarak dondurarak kurutma yöntemi ile kurutulmuştur.

CP katkılı silika aerojel sentezi: Karbon küresi/ karbon partikülü katkılı silika aerojel sentezi için, 50 mg karbon partikülü, 20 ml etanol, 10 ml saf su ve 0,9 ml TEOS bir gece boyunca 600 rpm'de karıştırılmış sonrasında amonyumhidroksit eklenmiştir. Baz ilavesi ardından 15 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiş sonrasında otoklava konarak 180 ºC sıcaklıkta etüv içerisinde 18 saat jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan jel önce etanol sonrasında etanol/su (v/v, 1/1) ile yıkanmıştır. Temizlenmiş jeller süper kritik kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile kurutulmuştur. BET, SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

3.2. Silika Aerojelin Modifikasyonu

3.3.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifikasyon (Si-NH_2)

Boş aerojelden/ kompozit silika aerojelden 0,5 g alınarak, 50 ml etanol ile 18 saat süresince 600 rpm'de karıştırılmıştır. 2,5 ml APTES ve 2,5 ml su vortexlenerek karıştırılmış ardından silika jel içeren karışıma belirli aralıklarla damla damla eklenmiştir. Karıştırma işlemine 18 saat süresince devam edilmiştir. Sonrasında karışım santifrüj tüplerine aktarılarak 25 ºC'de 10.000 rpm'de 10 dk süre ile santifrüj ve etanol,su (1/1, v/v) ile üç kez yıkama işlemi yapılmıştır. Freeze dryer ile kurutulmuştur.

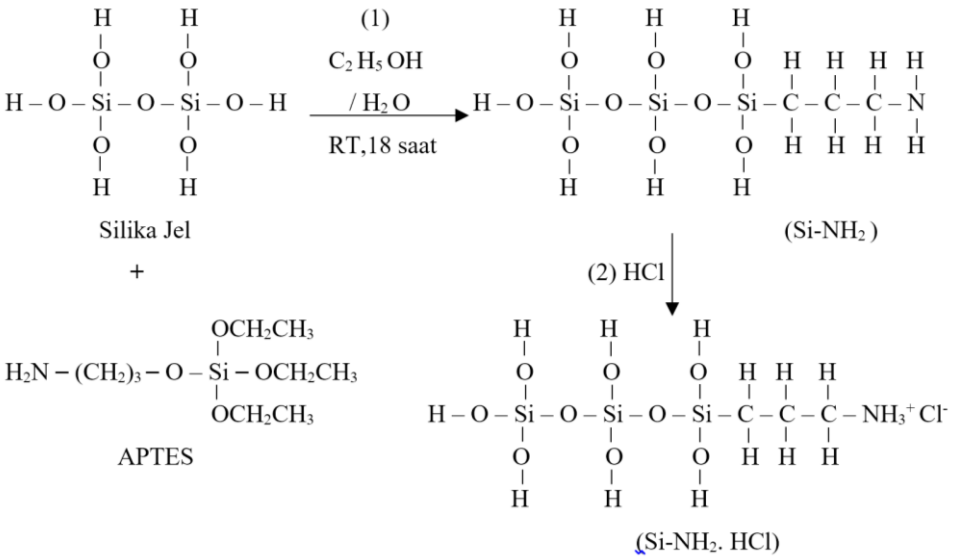


Şekil 3.2. Silika aerojelin amin grubu ile fonksiyonelleştirilmesi (Li, Z. vd., 2020).

Silika aerojellere NH_2 grubu eklenerek fonksiyonelleştirilmesi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

3.3.1.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş silika aerojel'in protonlanması (Si-NH_2.HCl)

Silika aerojellere APTES modifikasyonu ile elde edilen (Si-NH_2)'den 0,5 g alınarak 0,1 M 50 ml HCl ile 500 rpm'de, 18 saat süresince karıştırılarak protonlanmıştır. Karıştırma sonrası 25 ºC 'de, 10 dk süresince, 10.000 rpm'de santifrüjlenmiş ve etanol, su (1/1, v/v) ile 3 kez yıkama işlemi ile temizlenmiştir. Freezedryer ile kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Silika jel yüzeyine 3-aminopropiltrietoksilan modifikasyonu ve protonlanması.

Silika jelin APTES ile modifikasyonu sonrası oluşan Si-NH_2 ve bu grupların protonlanması sonrası elde edilen Si-NH_2, HCl Şekil 3.3'te verilmiştir.

3.2.2. Etilendiamin (EDA) modifikasyonu

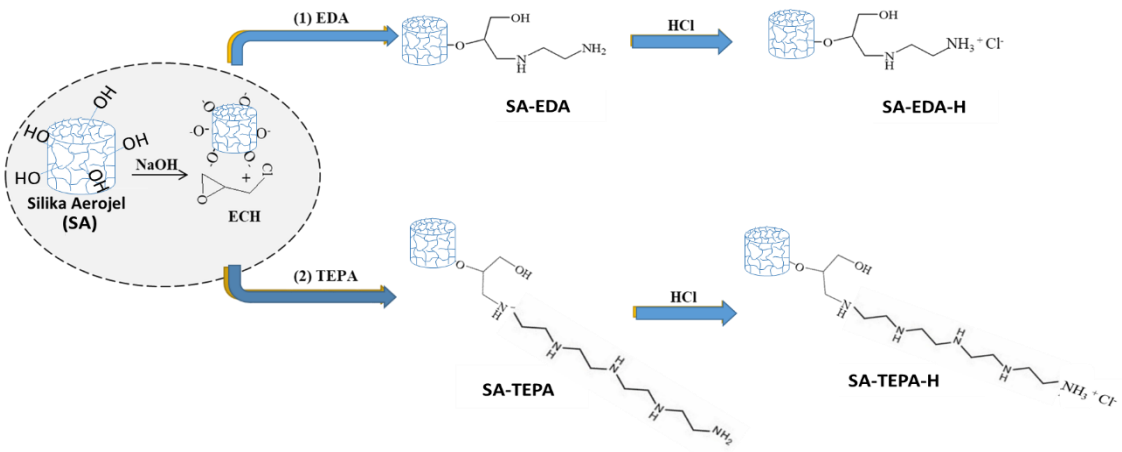
Karbon partikülleri ve silika partiküllerine EDA modifikasyonu uygulanmıştır. EDA modifikasyonu için; 1 g temizlenmiş SiO_2 ve 40 ml 0,5 M NaOH mekanik karışırıcı ile 500 rpm'de 30 dk, karbon partikülleri ise 3 saat süresince karıştırılarak aktifleştirilmiştir. Sonrasında saf su ile üç kez yıkanmış ve 15000 rpm 10 dk süre ile santifrüj yapılmıştır. Yıkanmış partiküller 50 ºC de etüvde kurutulmıştur. Kuru haldeki CP / SiO_2 partikülleri 50 ml DMF içinde dağıtılarak 90 ºC'de yağ banyosu içine yerleştirilmiştir. Sistemin dengeye gelmesinin ardından 3 ml ECH eklenmiş ve 1 saat süresince 750 rpm'de karıştırılmıştır. Sonrasında 1,5 ml EDA belirli aralıklarla damla damla eklenmiş ve 60 dk daha karıştırılmıştır. EDA ile modifiye edilmiş SiO_2 partikülleri saf su: etanol (50:50 v:v) ile yıkanmış 15000 rpm 10 dk süre ile santifrüj yapılmış, yıkama işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Freeze dryer ile kurutulmuştur. Elde edilen SiO_2-EDA, CP-EDA partiküllerinin sol-jel prosesi hidroliz basamağında boş jele eklenmesi ile SiO_2-EDA, CP-EDA gömülü silika aerojeller elde edlmiştir.

3.2.3. Tetraetilenpentaamin (TEPA) modifikasyonu

Sentezlenmiş olan silika aerojel, silika aerojel kompozitleri, SiO_2 partikülleri ve karbon partiküllerine tetraetilenpentaamin (TEPA) modifikasyonu uygulanmıştır.

CP ve SiO_2 partiküllerine TEPA modifikasyonu: SiO_2 /CP partiküllerini TEPA modifiye etmek için 1g SiO_2 /CP 0,05 M 40 ml NaOH ile 500 rpm'de 30 dakika mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Sonrasında 20000 rpm'de 10 dk saf su ile üç kez yıkanmıştır ve üzerinde kalan su dökülmüş ardından fön makinası ile kurutulmuştur. Elde edilen katı 50 ml dimetilformamid (DMF) ile 100 ml'lik balon içinde dağıtılmıştır. Balon ağzı septumla kapatılmış ve 90 ºC'de yağ banyosu içine yerleştirilmiştir, sistemin dengeye gelmesinin ardından epiklorohidrin (ECH) karışıma eklenmiş 500 rpm'de 60 dk karıştırılmıştır. 1,5 ml TEPA damla damla karışıma eklenmiş 60 dakika daha karıştırma sonrası santifrüj tüplerine aktarılmıştır. Etanol/su 1/1(v/v) ile üç kez yıkanmış ve 20000 rpm'de 10 dk santifrüjlenmiştir. Dondurularak kurutulmuştur. Elde edilen SiO_2-TEPA, CP-TEPA partiküllerinin sol-jel prosesi hidroliz basamağında boş jele eklenmesi ile SiO_2-TEPA, CP-TEPA gömülü silika aerojeller elde edilmiştir.

Silika aerojele TEPA modifikasyonu: TEPA ile modifikasyon için; 3 g silika aerojel 100 ml 0,3 M NaOH ile 30 dakika karıştırılarak aktifleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından saf su ile üç kez yıkanmış ve 10000 rpm'de 10 dk santifrüj yapılmıştır. Santifrüj sonrası elde edilen katı etüv içerisinde 50 ºC de kurutulmuştur. Aktifleştirilmiş silika aerojel / silika aerojel kompoziti 50 ml dimetilformamid (DMF) ile 100 ml'lik balon içinde dağıtılmıştır. Balon ağzı septumla kapatılmış ve 90 ºC'de yağ banyosu içine yerleştirilmiştir, sistemin dengeye gelmesinin ardından 6 ml epiklorohidrin (ECH) karışıma eklenmiş 500 rpm'de 60 dk karıştırılmıştır. 13 ml TEPA damla damla karışıma eklenmiş 60 dakika daha karıştırma sonrası reaksiyon sonlandırılmıştır. Etanol/su 1/1(v/v) ile üç kez yıkanarak dondurarak kurutucuda kurutulmuştur. Silika aerojele modifikasyon ile TEPA bağlanması Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4. Silika aerojele EDA, TEPA modifikasyonunun şematik gösterimi.

3.3. Silika Aerojellerin ve Modifiye Formlarının Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskop (SEM): Sentezlenmiş, modifiye edilmiş partiküllerin yüzey morfolojisini ve boyutunu belirlemek için Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Silika aerojeller, SiO_2 ve CP katkılı silika aerojeller süper kritik kurutma sonrası doğrudan karbon bant üzerine alınarak 3-5 nm kalınlığında vakum altında altın-paladyum ile kaplama yapılmış ve sonrasında farklı büyütmelerde görüntülenmiştir. Kurutulan SiO_2 örnekleri (stober ile hazırlanan) ise etanolde vorteks yardımıyla dağıtılarak karbon bant üzerine 1-2 damla damlatılarak etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan örnekler vakum altında altın-paladyum ile kaplanmıştır.

Termal gravimetrik analiz (TGA): Sentezlenen, modifiye edilen silika aerojel ve kompozit yapıların sıcaklık ile kütle kaybını incelemek için Seiko SII EXSTAR600 model TGA cihazı kullanılmıştır. Analiz 200 cm^3/dk akış hızında N_2 kullanılarak, 10 °C/dk sıcaklık artış hızı ile 50-1000 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskop (TEM): Hazırlanan kompozit aerojellerde metal patiküllerin boyut ve şekil analizinde Hitachi HT7800 model geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır. Görüntüleme farklı kV'da yapılmıştır. Hazırlanan kompozit partiküller etanolde dağıtılmış ve bir damla partikül süspansiyonu 200 mesh formvar-kaplı bakır grid üzerine damlatılmıştır. Örnek oda sıcaklığında kuruduktan sonra görüntüleme yapılmıştır.

Yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçümleri: Sentezlenmiş yapıların spesifik yüzey alanlarını, gözenek boyutlarını ve gözenek hacimlerini belirlemekte Quantachrome marka cihaz kullanılmıştır. Yüzey alanı belirlenmesinde Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu, gözenek boyutu ve gözenek hacimi Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile belirlenmiştir. Örnekler ölçüm öncesi 80 ℃ da 12-18 saat azot gazı ile degaz edilmiştir.

Dinamik ışık saçılması (DLS): Stöber yöntemi ile sentezlenen SiO_2 partiküllerin hidrodinamik çapının belirlenmesinde ALV/CGS model DLS kullanılmıştır. Ölçüm 90° açı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Partiküller ultrasonik banyoda degaz işleminden geçirildikten sonra ölçüm alınmıştır. 25°C da 3 tekrarlı olarak ölçümler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama yarıçap olarak verilmiştir.

Santifrüj: Sentezlenmiş ve modifiye edilmiş partiküllerin çöktürülmesi ve yıkanması işlemlerinde Beckman coulter Avanti J-25I model santifrüj kullanılmıştır.

Kritik noktada kurutma (CPD): Alkol içerisinde bulunan örnekler cihaz (Leica EM CPD300) içerisine doğrudan alınmıştır. Cihaz programı olarak karbondioksit girişi yavaş, ortalama hızda (5. Seviye) 30 döngü, ısıtma yavaş hızda ve 35 °C ve gaz çıkışı orta hızda ayarlanmıştır. Cihaz haznesi % 99,8 etanol (Sigma 32221) ile doldurularak çalışma yapılmıştır.

Dondurarak kurutucu (Liyofilizatör, Freeze dryer): Temizlenmiş jeller ve modifiye edilmiş partiküller liyafilizasyon ile -60 °C de vakum altıda Christ Alpha 2-4 LSC kullanılarak kurutulmuştur. Partiküller derin dondurucuda dondurulma sonrasında cihaza yerleştirilmiş 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

Ultrasonik banyo (sonikatör): DLS ve ZP ölçümlerinde degaz amaçlı ve partiküllerin dağılımlarını sağlamak için Bandelin Sonerex digital 10P model kullanılmıştır.

Etüv: Silika aerojel sentezinde jelleşme basamağının hızlandırılması amacıyla otoklava konan örneklere sıcaklık uygulanmasında Ecocell MmM Einrichtungen GmbH model etüv kullanılmıştır.

Otoklav: Silika aerojel sentezinde hidro(solvo)termal sentez için kullanılmıştır. Paslanmaz çelik dış hazne ve PPL iç hazneden oluşan 50 mL ve 100 mL iç hacminde hidro(solvo)termal sentez reaktördür. En fazla çalışma sıcaklığı 280 ℃, çalışma basıncı 3 Mpa (yüzey basıncı).

Ultra viyole görünür bölge spektrofotometre (UV-Vis): 4-Nitrofenolün 4-Aminofenole indirgenmesi ve sudaki organik kirletici gideriminde absorplanan organik kirleticilerin miktarının belirlenmesinde, çevresel uygulamalarda Perkin Elmer UV-vis Lambda 35 cihazı kullanılmıştır.

3.4. Çevre ve Enerji Uygulamaları

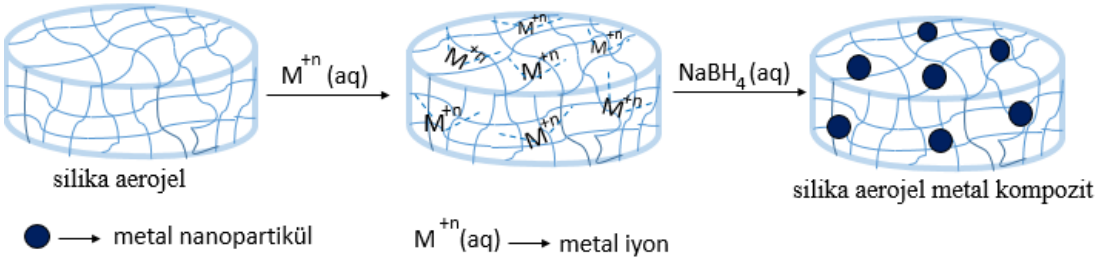
3.5.1. Çevre uygulamaları

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için uygulanan bir prosestir. Bu proses sonucunda oluşan atıksu arıtılmadan deşarj edildiğinde renkli yapısı ile alıcı ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda, boya içeren atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi istenmez (Kocaer ve Alkan, 2002).

Organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması: Organik kirletici olarak 4-nitrofenol (4-NP), metilen mavisi (MB), bromofenol mavisi (BFB), viktorya mavisi (VB) boyaları kullanılmıştır. Sentezlenmiş ve modifiye edilmiş silika aerojeller adsorban olarak kullanılmış, sulu ortamdan organik kirleticilerin uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bunun için 20 mg adsorban ve 4-NF (1000 ppm), MB (300 ppm), BFB (30 ppm), VB (30 ppm) konsantrasyonda boya çözeltilerinden sırası ile 20, 20, 10, 5 ml alınarak bir gece boyunca 600 rpm’de oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda karışım santifrüj edilerek üstte kalan sıvının adsorpsiyon değerleri UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Ölçüm sırasında her bir boya için (4-NP, MB, BFB, VB) maksimum dalga boyunda sırası ile 317, 664, 590, 616 nm de daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon

doğrularından yararlanılarak gram jel başına adsorplanan kirletici miktarını mg olarak verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3' de verilmiştir.

4-Nitrofenolün katalitik indirgeme çalışmaları: 4-Nitrofenol'ün (4-NF) 4-aminofenol'e (4-AF) indirgenmesi için silika aerojel-M (M: Co, Ni, Cu, Ag) kompozit jeller katalizör olarak kullanılmıştır. Kompozit katalizörlerin hazırlanması Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Silika aerojel içinde metal nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi.

Belirli derişimlerde hazırlanmış metal çözeltilerine silika aerojel daldırılarak karışıma bırakılır ve belirli bir süre metal iyonlarının adsorplanması sağlanır. Bu süre sonunda metal yüklü jel yıkanarak yüzeyda tutunmuş metal iyonlarından uzaklaştırılmıştır. Sonrasında 0,1 M $NaBH_4$ ile M^{+n} metal iyonu M^0 metalik formuna dönüştürülmüştür/indirgenmiştir.

4-Nitrofenolün katalitik indirgeme çalışmalarında bu şekilde hazırlanan metal kompozitler katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içinden en iyi performansa sahip olan silka aerojel-Co ve silika aerojel-Ag kompozit katalizörleri olmuştur. Reaksiyonlar, 100 mL hacimli reaksiyon balonunda, 40ºC sıcaklıkta, 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. 4-NF konsantrasyonu 5 mM 50 mL, ve ortama konsantrasyon 0,1 M olacak şekilde $NaBH_4$ ilave edilmiştir. Referans/sıfırıncı dk numunesi alındıktan sonra reaksiyon balonuna silika aerojel-Co veya silika aerojel-Ag katalizörü ilave edilerek 4-AF'e indirgenme reaksiyonu başlatılmıştır. Katalizör ilavesi sonrası, reaksiyon balonunundan belirli zaman aralığında numuneler alınmıştır ve 1/100 oranında seyreltme sonrası UV-Vis spektrometresinde 280-580 nm arasında absorbans değerleri kaydedilmiştir. 4-NF' ün 400 nm dalga boyunda daha önceden hazırlanan kalibrasyon doğrusundan ortamdaki 4-NF konsantrasyonunun değişimi hesaplanmıştır.

3.4.2. Enerji Uygulamaları

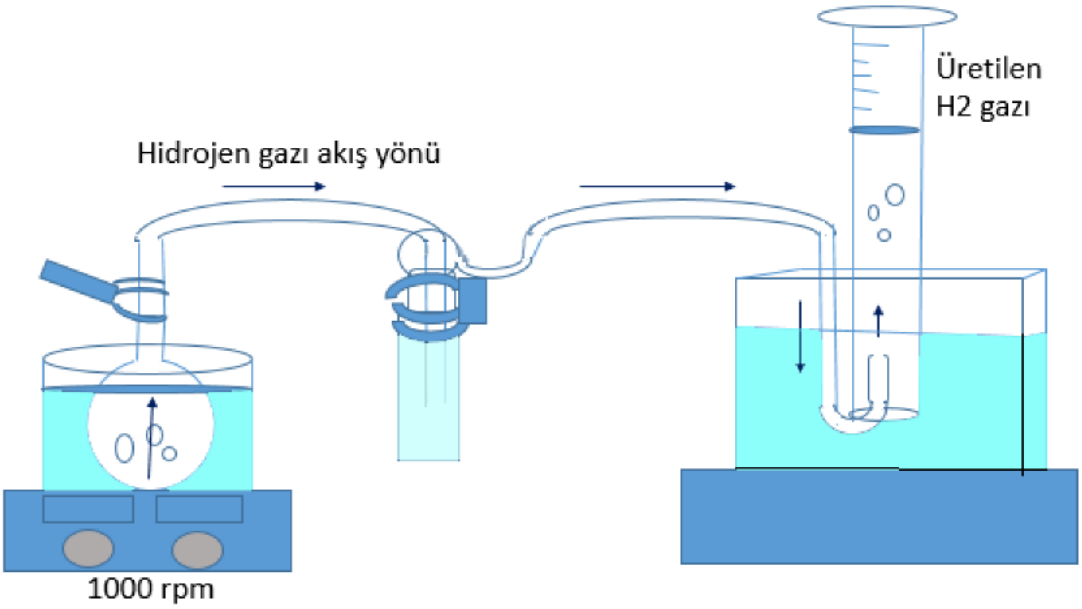
Günümüzde fosil yakıtların çevreye vermiş olduğu zarar bizleri temiz enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. Hidrojen enerjisi de geleceğin önemli enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir. $NaBH_4$ 'ün hidroliz ve metanoliz reaksiyonları ile hidrojen gazı eldesi araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Metanoliz reaksiyonları katalizörsüz kendinden gerçekleşebilen reaksiyonlar iken hidroliz reaksiyonlarında katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır.

Tez çalışması kapsamında yapılan hidroliz ve metanoliz deneylerinde Şekil 3.6'da şematik gösterimi verilmiş olan düzenek kullanılmıştır. Hidroliz deneyinde su, metanoliz deneyinde ise metanol çözücü olarak kullanılmış, katalizörün ardından $NaBH_4$'ün reaksiyon balonuna eklenmesinin ardından reaksiyon başlatılmıştır.

Silika aerojel metal kompoziti katalizörlüğünde $NaBH_4$ 'ün su ile reaksiyonu (hidroliz) ile H_2 üretimi: Sentezlenen silika aerojel ve kompozitlerinin kullanım potansiyelini arttırmak amacıyla bu yapılar template olarak kullanılmış ve yeni kompozit yapılar hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle kobalt (II) klorür, nikel (II) klorür hekzahidrat, bakır (II) sülfat metalleri ile (0,007-0,009 M) sulu metal iyon çözeltileri hazırlanmıştır. Silika aerojel ve kompozitleri (0,2-0,5 g) hazırlanmış sulu metal iyon çözeltileri ile etkileştirilerek (2-4 saat) metal iyonlarının absorplanması sağlanmıştır. Metal iyon adsorplamış partiküller santrifüjlenerek fazla metal iyonlarında arındırmak amacıyla üç kez yıkanmıştır. M^{+n} yüklü iyonların $NaBH_4$ ile M^o parçacıklarına indirgenerek kompozit yapılar hazırlanmıştır. Kompozit yapıların hazırlanması Şekil 3.5'de verilmiştir.

Silika aerojel-metal katalizörlüğünde $NaBH_4$ hidrolizinden H_2 üretiminde hangi katalizörün kullanılacağına karar vermek amacıyla Si-NH_2, SA-SiO_2, SA-SiO_2-NH_2, C-NH_2, SA-TEPA, partiküllerinden 0,2-0,5 g alınarak 1000 ppm'lik nikel (II) klorür hekzahidrat çözeltisi ile 1 gece metal yüklenmesi için karıştırılmış sonraki gün yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve renk değişimine göre katalizör seçimi yapılmıştır.

Reaksiyon 100 ml hacimli cam reaksiyon balonunda, 30-60 °C sıcaklıkta, 1000 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş silika aerojel-metal kompozit yapılar $NaBH_4$'ün su ile reaksiyonu ile hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. 200 mg silika aerojel-metal kompozit 50 ml saf su ile reaksiyon balonunda çözülmüştür. Ortama konsantrasyon 50 mM olacak şekilde $NaBH_4$ ilave edilmiş ve hızlı şekilde, gaz toplama hattı (mezür) ile bağlantısı sağlanmış aynı zamanda kronometre çalıştırılmıştır. Mezürde su ile yer değiştiren hidrojen hacmi belirli zaman aralıklarıyla okunarak kaydedilmiştir. Reaksiyon düzeneği Şekil 3.6'da, $NaBH_4$ ün hidrolizi reaksiyon mekanizması (3.4)'de verilmiştir.



Şekil 3.6. $NaBH_4$'ün hidroliz ve metanoliz reaksiyonundan H_2 üretim düzeneğinin şematik gösterim.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \uparrow + \text{ısı}\ (-300\ \text{kJmol}^{-1}) \qquad (3.4)$$

$NaBH_4$'ün metanol ile reaksiyonu (metanoliz) ile H_2 üretimi: Hidrojen enerjisi geleceğin enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir. Hidrojen; kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, ısıya ve suya çevrildiği yakıt pilleri için ideal bir yakıttır. Ancak H_2 gazının yakıt olarak kullanımındaki en büyük problem depolanmasındaki verimin yetersizliğidir. Sodyum bor hidrür yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve

metanolde bozunurken üretilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısı ise metanolden karşılanmaktadır. Ancak sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilirken ortamda katalizör kullanımı gerekmektedir (Kaya ve Bekiroğulları, 2019).

Yapılan çalışmalarda sentezlenmiş silika aerojel ve modifiye formları, katalitik performanslarının incelenmesi amacıyla $NaBH_4$'ün metanoliz reaksiyonunda doğrudan katalizör olarak kullanılmıştır. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine su banyosu yerleştirilerek sıcaklığı ayarlanmıştır. 250 ml'lik bir mezür üzerinde hava kalmayacak şekilde kapatılarak su dolu başka bir kap içerisine daldırılmış ve ara bağlantılar aracılığıyla Şekil 3.6'da gösterildiği gibi dibi yuvarlak 50 ml 'lik cam balon ile bağlanmıştır. Balon içerisine 0,050 g katalizör ve 0,0965 g $NaBH_4$ konmuş ve su banyosuna yerleştirilerek 1000 rpm 'de karıştırma işlemi başlatılmıştır. Balona reaksiyon sıcaklığındaki 20 ml metanol hızlı bir şekilde aktarılarak balonun ağzı yine hızlı bir şekilde kapatılarak gaz çıkış hattına bağlanmıştır. Su ile yer değiştirmesiyle gözlenen hidrojen gazı hacmi dereceli mezürden okunarak belirli zaman aralıkları ile kaydedilmiştir.

Reaksiyon farklı sıcaklıklarda, diğer parametreler sabit tutularak gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden, hidrojen üretim hızı ve aktivasyon parametreleri (Ea, ΔH, ΔS) hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti, reaksiyon derecesi vb. belirlemek için ortamdaki $NaBH_4$ konsantrasyonundaki azalma aşağıdaki reaksiyon (3.5) üzerinden hesaplanmıştır. Aktivasyon parametreleri hesabında Arrhenius eşitliği ve Eyring eşitliği kullanılmıştır.

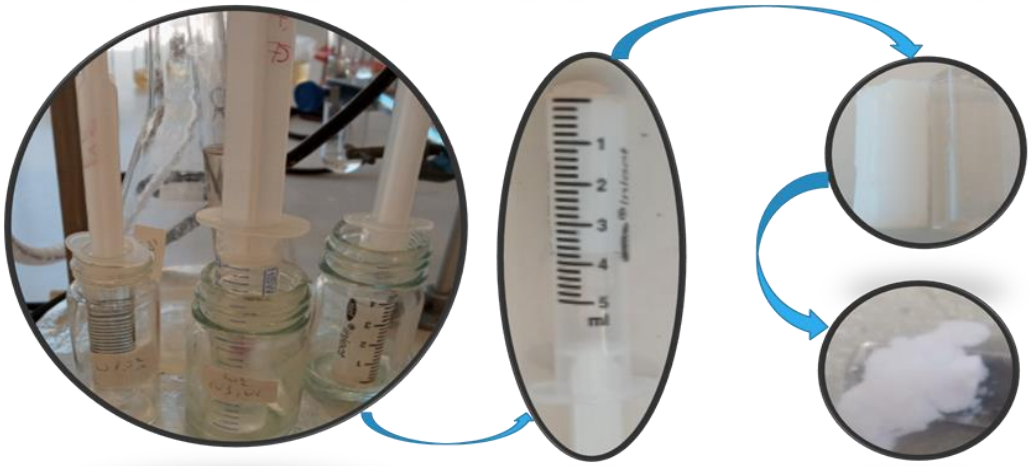
$$NaBH_4 + 4\ CH_3OH \rightarrow NaB(OCH_3)_4 + 4\ H_2 \uparrow \qquad (3.5)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Silika Aerojel Sentezi ve Optimizasyon Çalışmaları

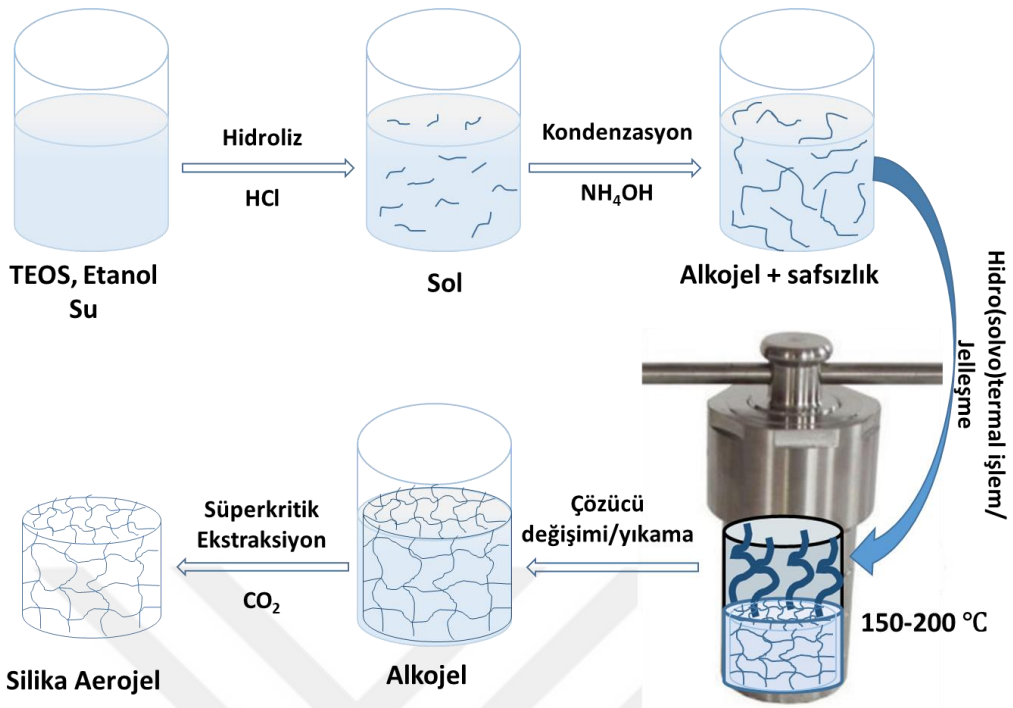
Silika aerojel sentezi için su miktarı, alkol miktarı, karıştırma süresi ve asitlik bazlık faktörlerini değiştirerek ortam sıcaklığı ve basıncında jel oluşumu için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, boş jel oluşturmak için yapılan çalışmalarda çapraz bağlayıcı, monomer gibi reaksiyon hızını değiştirebilecek etkenler kullanılmadığında jelleşme süresinin uzun olduğu gözlenmiştir. HCl/TEOS oranı yüksek olduğunda, düşük olduğu durumlara oranla daha hızlı reaksiyon gerçekleştiği, jelleşmenin 2 gün ile 6 ay arasında tamamlandığı durumlar gözlenmiştir. Reaksiyonu hızlandırmak amacıyla jelleşmemiş bazı örneklere sıcaklık uygulanmış ve birkaç saat içinde tamamlanan jelleşmeler görülmüştür.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan silika aerojellerin jelleşmiş halleri ve süperktitik kurutulmuş halleri Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan silika aerojeller.

Jelleşme süresi uzunluğu nedeniyle sol-jel yöntemi hidro(solvo)termal yöntem ile desteklenmiştir. Hidro(solvo)termal sentez yöntemiyle silika aerojel sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.2.'de verilmiştir.



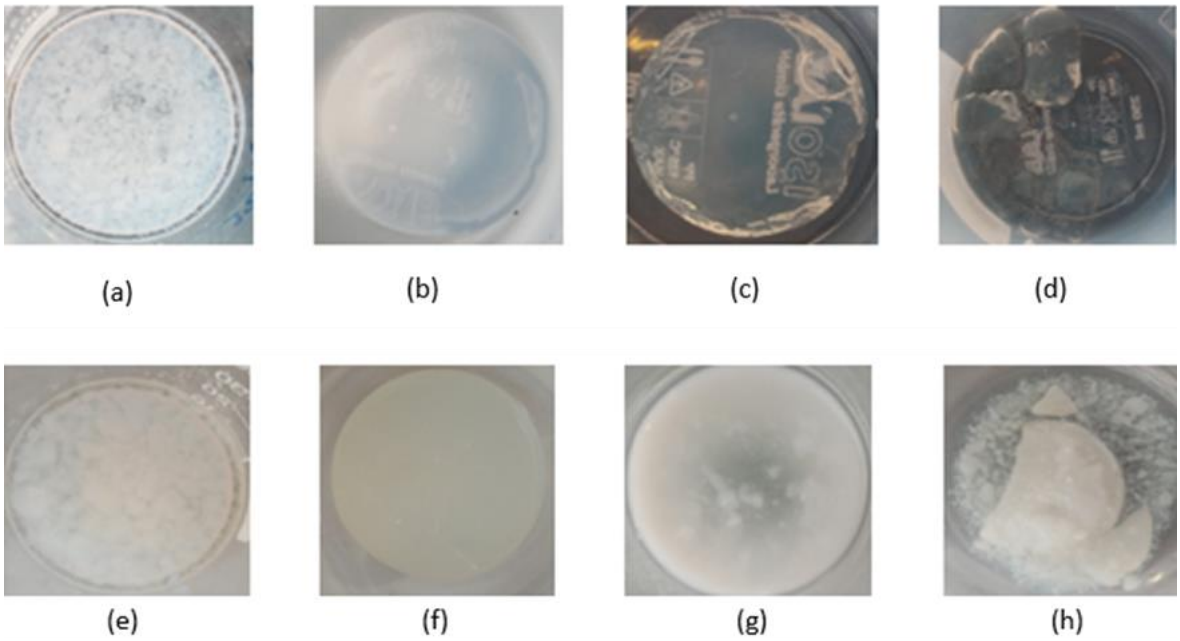
Şekil 4.2. Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezi.

Hidro(solvo)termal yöntem ile silika aerojel sentezi için optimum koşulları elde edebilmek amacıyla optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda; kullanılan bileşenler ve miktarları, çalışma pH'ı, çalışma sıcaklığı, hidrotermal işlem süresi gibi etmenlerin jel oluşumu üzerine etkileri gözlenmiştir.

Su ve alkol miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi: Optimizasyon çalışması için yapılan deneylerde toplam su ve alkol hacmi 15 ml olacak şekilde çalışmalara devam edilmiştir. Çok sayıda deney yapılmış olup bazılarının reçetesi Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Optimum koşulları elde etmek amacıyla yapılmış deneylerden farklı su/etanol oranlarına sahip seçilmiş ve Çizelge 4.1'de reçeteleri verilmiş jellere ait fotoğraflar Şekil 4.3' de verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kullanılan su miktarı yeterli gelmediğinde partikül halde ve içinde bulunduğu kabın şeklini alamamış parçalı yapılar elde edilirken, su miktarı fazlalılığında jel kırılganlığının arttığı gözlenmiştir. Hacimce 1/2 oranda su/etanol kullanımı ile elde edilen jelin diğer jellere göre daha esnek yapıda olduğu gözlendiğinden deneysel çalışmalara bu oran üzerinden devam edilmiştir.

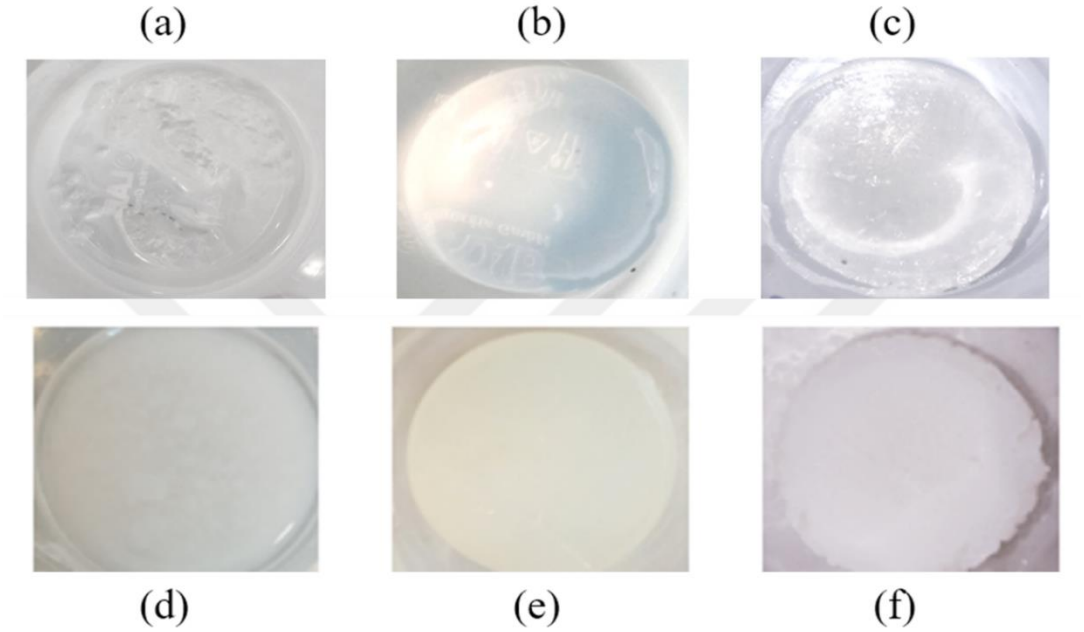
Çizelge 4. 1. Su/alkol oranının jelleşmeye etkisinin incelendiği reçeteler.

(a)	**(b)**	**(c)**	**(d)**
2 ml su, 13 ml etanol, 2x0,45 ml TEOS, 0,300 ml NH_4OH	5 ml su, 10 ml etanol, 2x0,45 ml TEOS, 0,300 ml NH_4OH	7,5 ml su, 7,5 ml etanol, 2x0,45 ml TEOS, 0,300 ml NH_4OH	10 ml su, 5 ml etanol, 2x0,45 ml TEOS, 0,300 ml NH_4OH
(e)	**(f)**	**(g)**	**(h)**
3 ml su 12 ml etanol 2x0,45ml TEOS 0,300 ml NH_4OH 100µl MCPTMS 960µl MBA 900µl APS	5 ml su 10 ml etanol 2x0,45ml TEOS 0,300 ml NH_4OH 100µl MCPTMS 960µl MBA 900µl APS	7,5 ml su 7,5 ml etanol 2x0,45ml TEOS 0,300 ml NH_4OH 100µl MCPTMS 960µl MBA 900µl APS	10 ml su 5 ml etanol 2x0,45ml TEOS 0,300 ml NH_4OH 100µl MCPTMS 960µl MBA 900µl APS



Şekil 4.3. Su ve alkol miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi; (a),(b),(c),(d) boş silika jel, (e), (f), (g), (h) 3-Methacryloxypropyltrimetoxysilane monomeri içeren silika jelleri otoklavdan çıktıktan sonraki halleri.

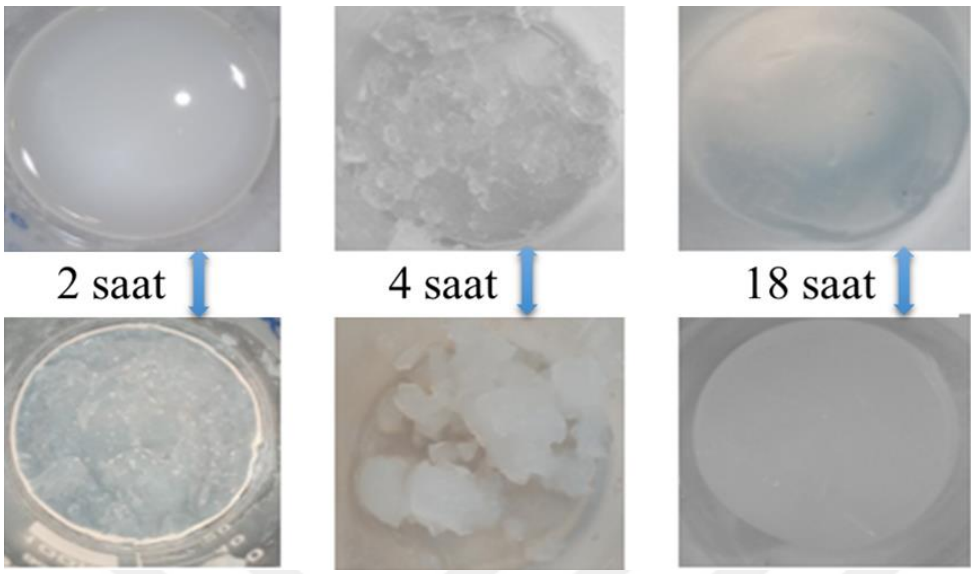
TEOS miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi: TEOS miktarının jel oluşumu ve oluşan jele etkisini incelemek amaçlı hidro(solvo)yöntem ile 18 saat 180 ºC ‘de otoklav içinde çeşitli denemeler yapılmıştır. Yapılan denemelerde TEOS miktarı yeterli gelmediğinde jelleşme aşamasının tamamlanamayıp partikül yapılar yada parçalı jeller halinde otoklavdan çıktığı gözlenmiştir. TEOS miktarının fazla geldiği durumlarda ise oluşan jel yapının hassas ve kırılgan olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4. TEOS miktarının jelleşmeye ve jel yapısına etkisi boş silika jel (a), (b), (c), monomer içeren silika jel (d),(e),(f) (Soldan sağa doğru 0,45 ml, 0,9 ml, 1,8 ml TEOS içeren silika jeller.

Şekil 4.4’de (a) çok az jelleşmiş, (d) partikül halde , (b), (c), (e),(f) jelleşerek içinde bulunduğu kabın şeklini almış hallerinin görüntüleri verilmiştir.

Hidro(solvo)termal reaksiyon süresinin jelleşmeye etkisi: Sol-jel yönteminde silika jel oluşumu için bekleme süresi ayları bulurken, hidro(solvo)termal yöntem ile desteklendiğinde jelleşme 4-18 saat içinde oluşmaktadır. Optimum jelleşme süresinin bulunabilmesi amacıyla 180 ºC’de etüv içerisinde otoklavda 2, 4, 18 saat bekleme sürelerinde jelleşme durumları gözlenmiştir. Yapılan denemelerde 2 saat bekleme süresi sonunda boş jelde jelleşme olmaz iken, 4 saat bekleme süresi sonunda jelleşme gözlenmiştir. İstenen jelleşmeye 18 saat bekleme süresinde ulaşılmıştır.



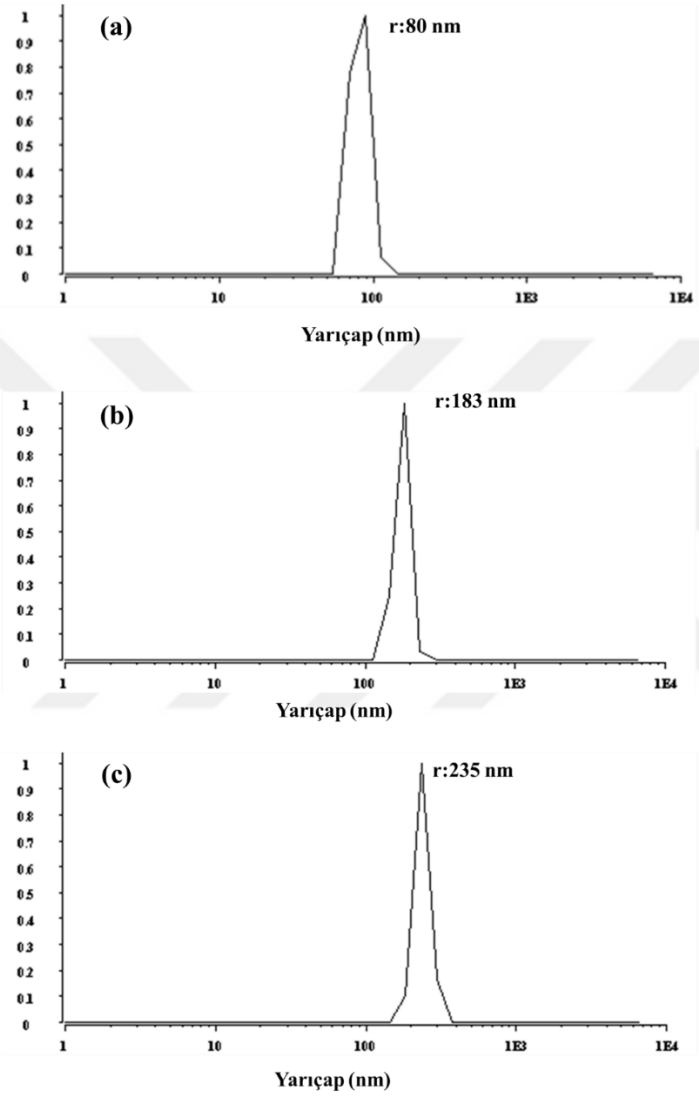
Şekil 4.5. Hidrotermal işlem basamağında bekleme süresinin jelleşmeye etkisi.

Şekil 4.5'te de görüldüğü gibi bekleme süresinin yeterli gelmediği durumlarda partikül halde yada jelleşmesini tamamlayamamış silika jeller elde edilmektedir. Bekleme süresinin yeterli olduğu durumlarda jelleşmenin tamamlarak bulunduğu kabın şeklini alan jeller elde edilmiştir.

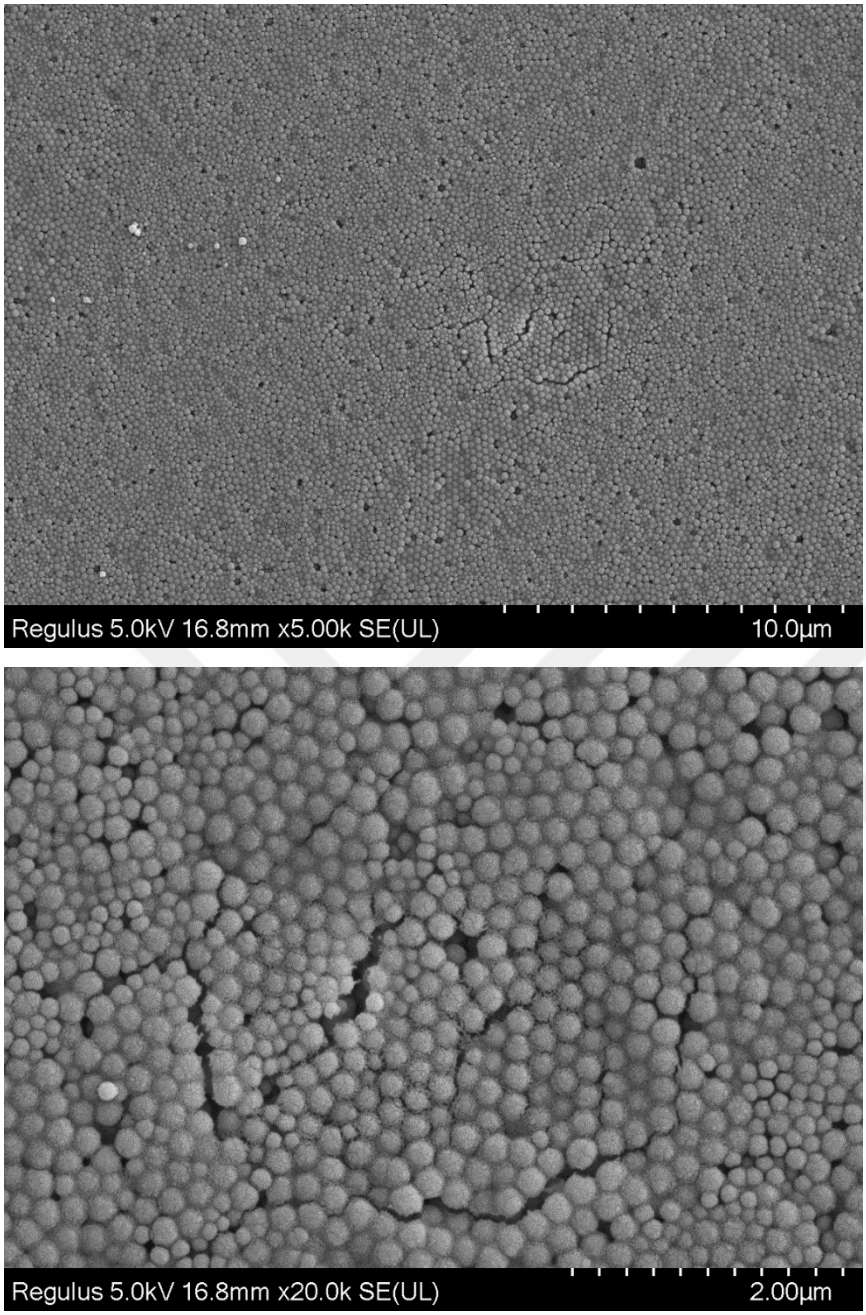
Sıcaklığın jelleşmeye etkisi: Hidro(solvo)termal proseste 150-200ºC'deki otoklavın içinde jel oluşumu için beklenmektedir. Sıcaklığın jelleşmeye etkisinin gözlenmesi amacıyla hazırlanmış örnekler 150, 180 ve 200 ºC de 18 saat jelleşmeye bırakılmıştır. 150 ºC de 6 saat süre jelleşme tamamlanamazken 180 ve 200 ºC de jelleşmenin tamamlandığı gözlenmiştir.

SiO_2, CP katkılı silika aerojel sentezi: SiO_2 partikül katkılı silika aerojel hazırlamak için öncelikle jel içine gömülecek SiO_2 nano/mikro partikülleri sentezlenmiştir. Sentez SiO_2 nanopartiküllerin sentezi Stöber yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Üç farklı boyutta nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen SiO_2 partiküllerinin hidrodinamik çapları DLS ile ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Sentezlenen SiO_2 partiküllerinin hidrodinamik yarıçapları stöber 1, stöber 2, stöber 3 için sırası ile 80 nm, 183 nm ve 235 nm olarak ölçülmüştür. Ölçümler numunelerin etanol içerisinde dağıtılmış hallerine aittir. Yine bu üç numunenin yüzey morfolojisini incelemek için kuru halde

numunelerin SEM görüntüleri alınmış ve farklı büyütmelerde çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.7 - 4.9'da verilmiştir. PDI değerleri oldukça düşük olup monodisperse yakın SiO_2 partikülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

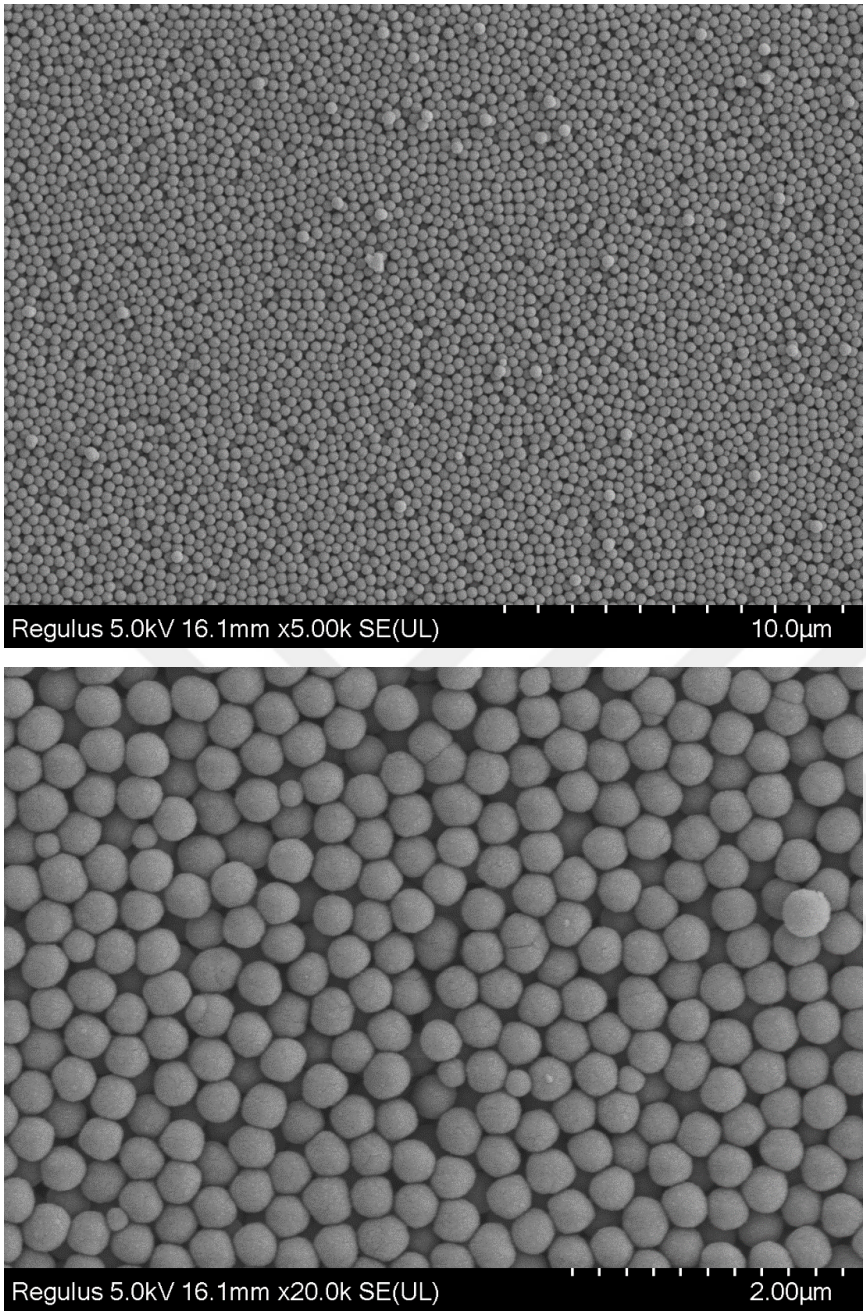


Şekil 4.6. Stöber yöntemi ile sentezlenmiş olan SiO_2 partiküllerinin DLS ölçüm sonuçları, (a) stöber 1 (r: 80 nm, PDI :0,127), (b) stöber 2 (r:183 nm, PDI: 0,119), (c) stöber 3 (r:235nm, PDI: 0,068).



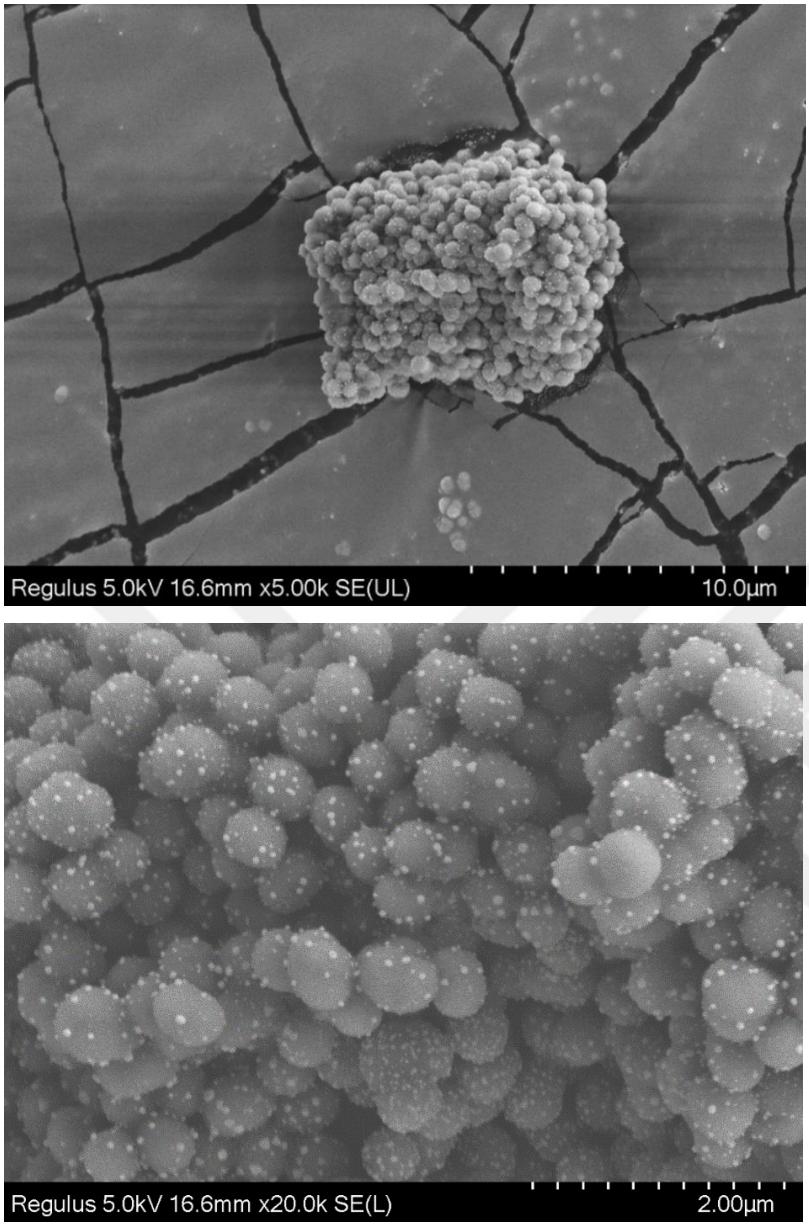
Şekil 4.7. Sentezlenmiş SiO_2 partikülüne ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 1).

Stöber 1'de sentezlenmiş SiO_2 partikülleri SEM görüntüleri Şekil 4.7'de görüldüğü üzere nano boyutta ve monodisperse yakın bir boyut dağılımına sahiptir. Stöber yöntemi ile sentezlenmiş diğer SiO_2 partiküllerinden küçük boyutlu ve düzgün dağılımlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Sentezlenmiş SiO_2 partikülüne ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 2).

Stöber 2'de sentezlenmiş SiO_2 partikülleri SEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Partiküllerin monodispers yapıda ve Stöber1'de sentezlenmiş partiküllerden büyük olduğu görülmektedir.



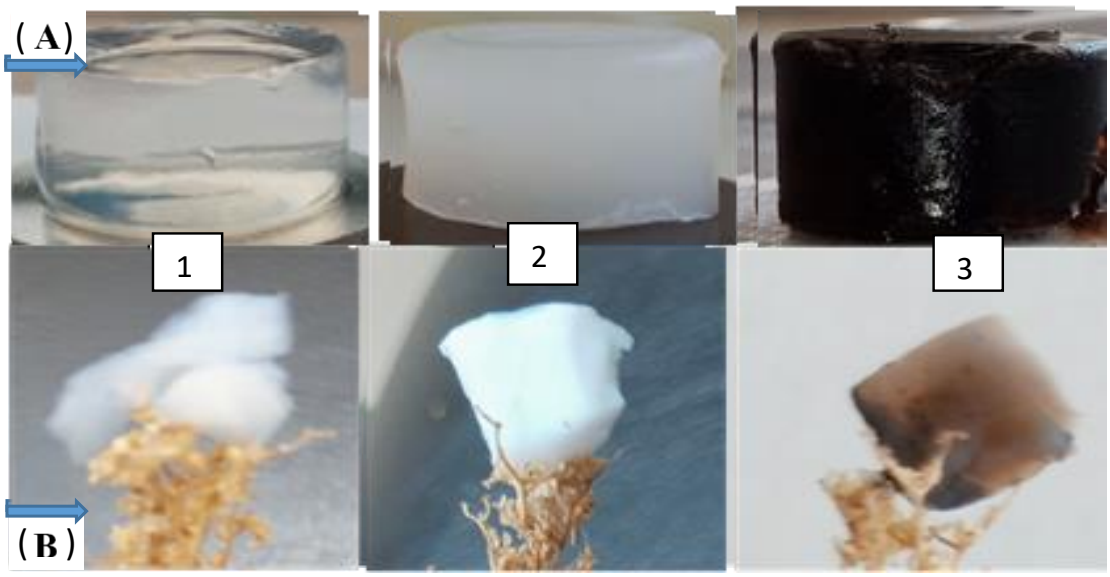
Şekil 4.9. Sentezlenmiş SiO_2 partiküllerine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (Stöber 3).

Stöber 3'de sentezlenmiş SiO_2 partikülleri SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Sentezlenmiş SiO_2 partikülleri içinde stöber 3'de üretilen partiküllerin monodispers dağılımda ve en büyük boyuta sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenmiş olan SiO_2 partiküllerinden stöber 2 seçilerek seri olarak üretilmiş ve SiO_2 katkılı silika aerojel sentezinde kullanılmıştır. 50 mg, 100 mg, 250 mg SiO_2 içeren SiO_2 katkılı silika aerojeller sentezlenmiştir. Şekil 4.10'da artan SiO_2 miktarı ile ıslak jelde beyaz renk tonundaki artış

açıkça görülmektedir. 50 mg SiO_2 içeren silika aerojeller çevre ve enerji uygulamalarında kullanılmıştır.

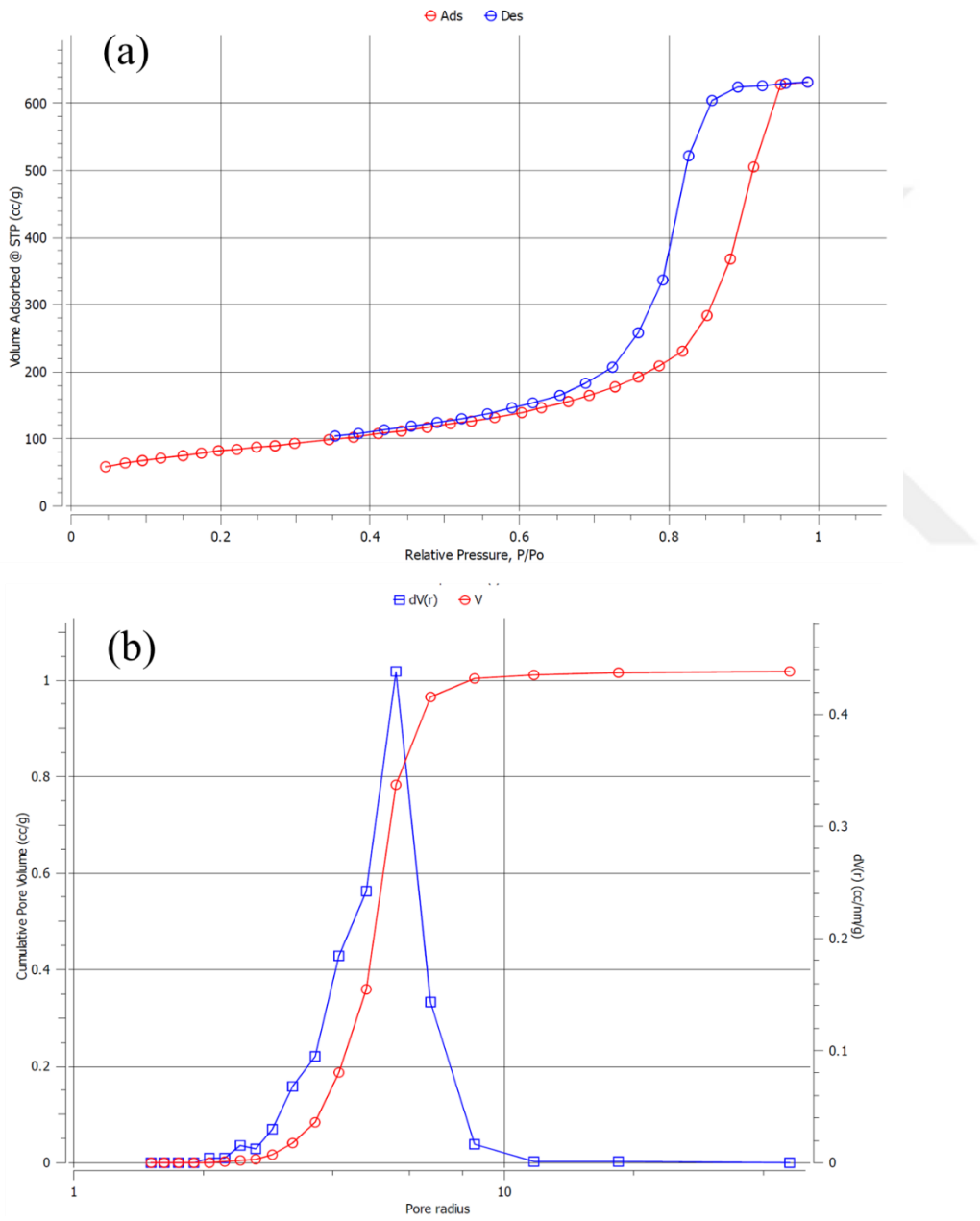
Şekil 4.10. Sırası ile 50, 150, 250 mg SiO_2 katkılı silika aerojellerin ıslak hallerinin görüntüleri.

SiO_2 gibi aerojellerin içine HEC' den hazırlanmış CP partiküllerde farklı miktarlarda gömülmüştür. Sentezlenmiş boş silika aerojel, SiO_2 katkılı silika aerojel ve CP katkılı silika aerojel için ıslak haldeki dijital kamera görüntüleri ile bunların süperkritik kurutma yöntemi ile kurutulmuş hallerinin dijital kamera görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir.

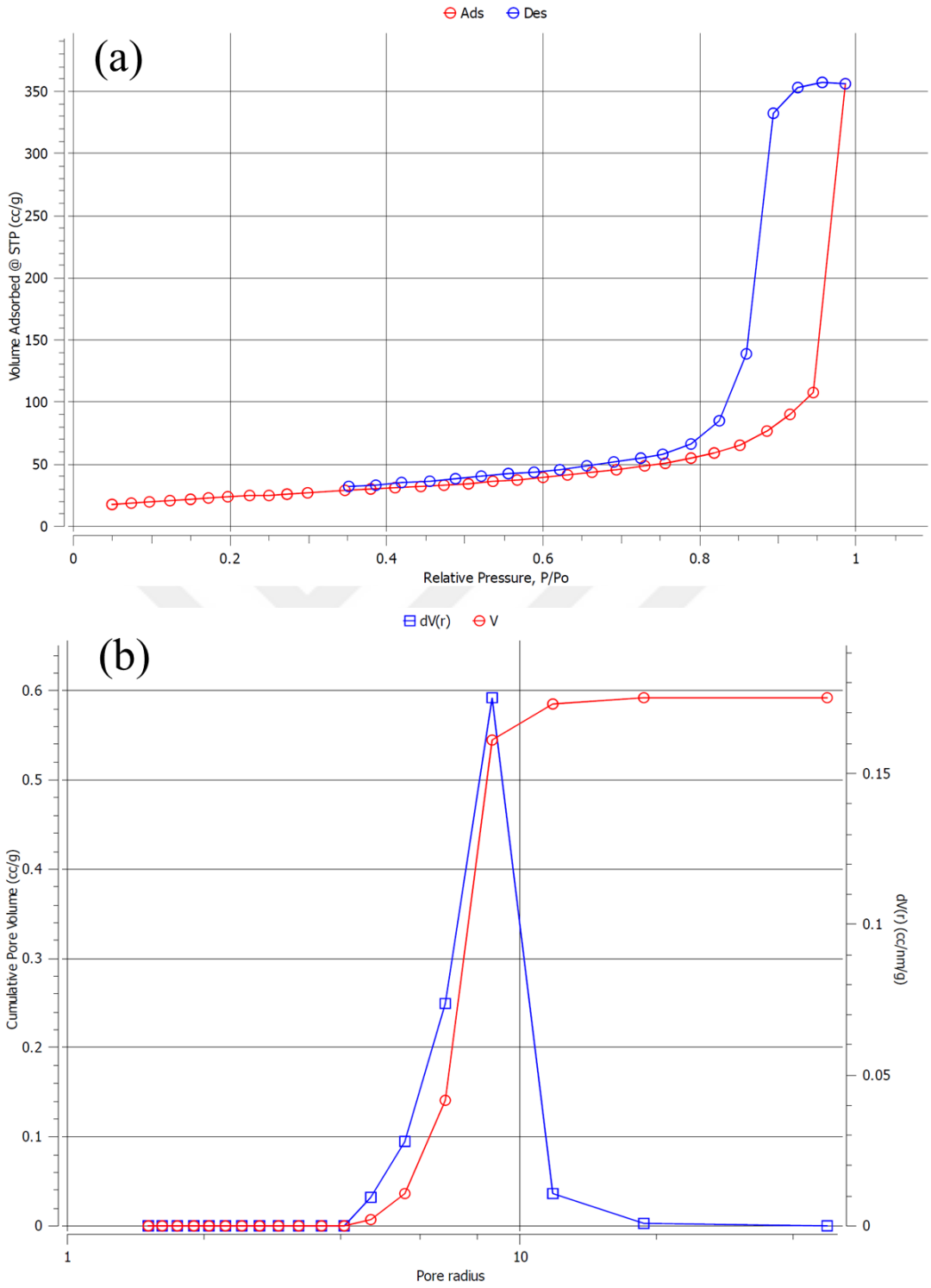


Şekil 4.11. (A) Silika jellerin ıslak halleri (B) süperkritik kurutma yöntemi ile kurutulmuş silika aerojeller (1) boş silika aerojel, (2) SiO_2 katkılı silika aerojel, (3) CP katkılı silika aerojel.

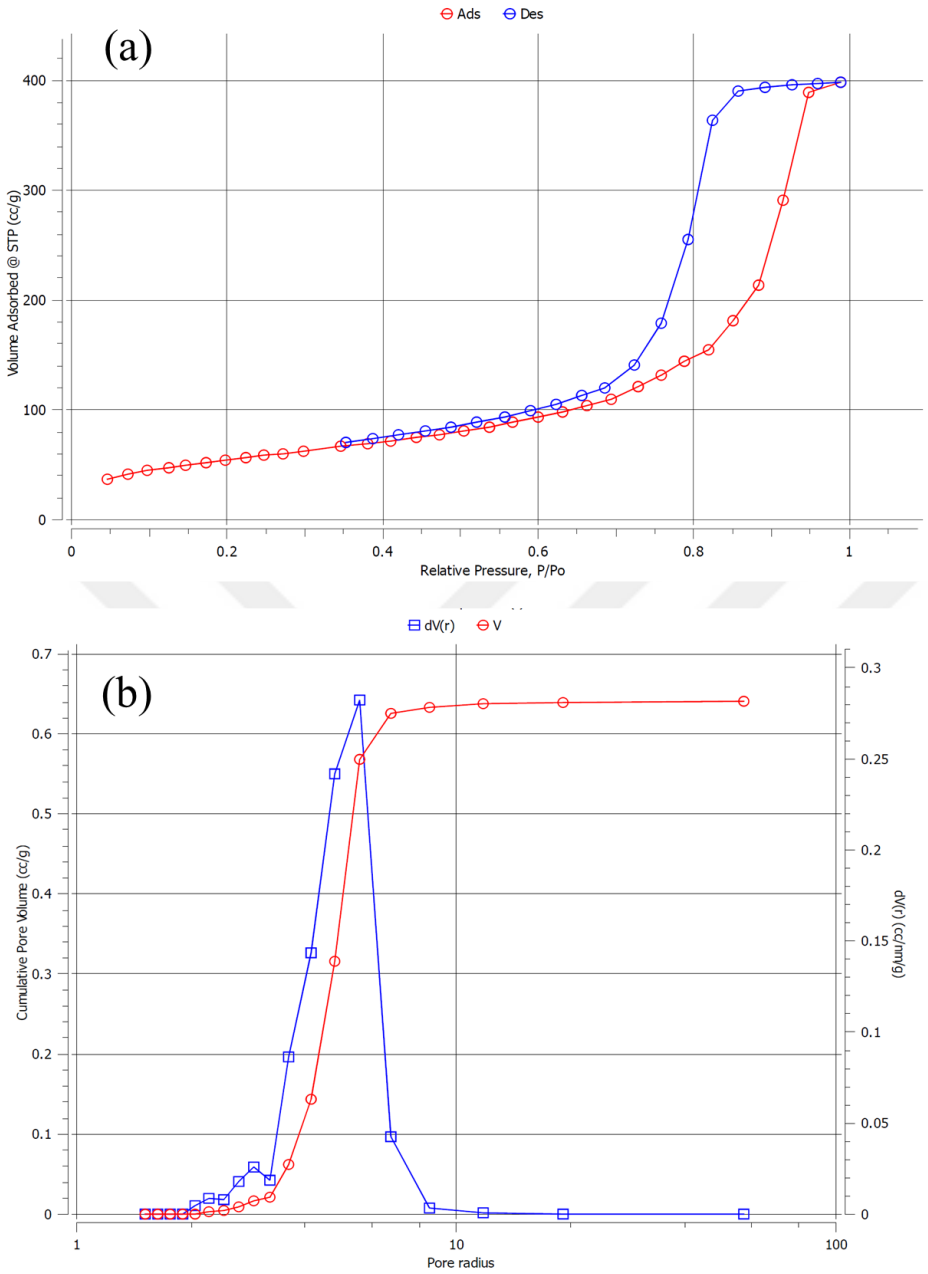
Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak Brunauer Emmet Teller meodu ile sentezlenmiş olan boş-SiO_2 katkılı ve CP katkılı silika aerojellerin, spesifik yüzey alanı belirlenmiştir. Silika aerojellerin gözenek çapı ve gözenek hacminin belirlenmesinde ise Barrett Joyner Halenda yöntemi kullanılmıştır. Boş silika aerojel, SiO_2 katkılı silika aerojel ve CP katkılı silika aerojellerin adsorpsiyon desorpsiyon grafikleri, gözenek çapı ve gözenek hacmi grafikleri Şekil 4.12 – Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b).



Şekil 4.13. SiO_2-Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b).



Şekil 4.14. CP-Silika aerojel adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a) gözenek hacmi ve gözenek çapı (b).

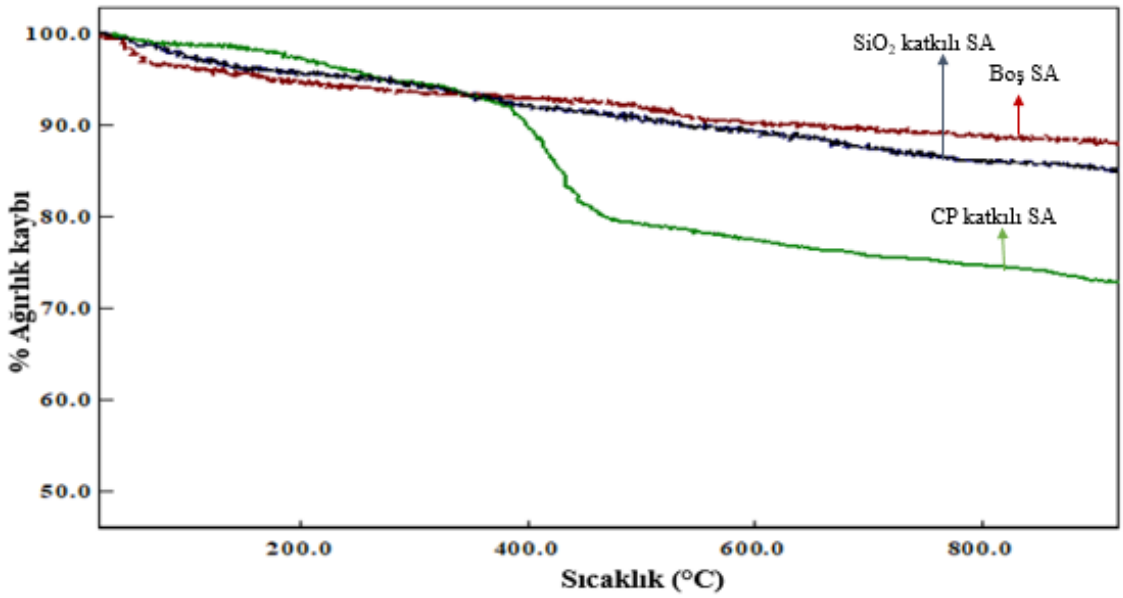
Boş silika aerojel, SiO_2 katkılı silika aerojel ve CP katkılı silika aerojellerin sırası ile yüzey alanları; 297,29 m^2 /g, 85,17 m^2 /g, 199,00 m^2 /g, gözenek hacimleri; 1,02 cc/g, 0,59 cc/g, 0,64 cc/g ve gözenek yarıçapları; 5,62 nm, 8,67 nm, 5,58 nm olarak hesaplanmıştır.

Boş aerojel yüzey alanı en büyük iken SiO_2 ve CP'nin boş silika aerojele gömülmesi ile yüzey alanının azaldığı, gözenek çapının SiO_2 katkılı aerojelde en yüksek iken CP katkılı

silika aerojel çapının diğerlerinden küçük olduğu, CP partikül boyutu SiO_2 partikülünden küçük olması nedeniyle boş silika aerojele gömme işlemi sonrası gözenek hacmini daha az azalttığı, boş silika aerojel gözenek içlerinin boş olduğundan en büyük gözenek hacmine sahip olduğu gözlenmiştir. Gözenek çapı 2-50 nm aralığında bulunduğundan mezo gözenekli yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

Boş aerojel yüzey alanı en büyük iken SiO_2 ve CP+PVP'nin boş silika aerojele gömülmesi ile yüzey alanının azaldığı, gözenek çapının SiO_2 katkılı aerojelde en yüksek iken boş ve CP katkılı silika aerojelde yaklaşık değerlerde olduğu, boş silika aerojelin gözenek hacminin en yüksek iken CP katkısı ile bu gözenek hacminin azaldığı, SiO_2 partiküllerinin boyutunun CP'den büyük olarak gözeneklere yerleşmesi ile gözenek hacminin CP katkılı olandan daha az olduğu gözlenmiştir.

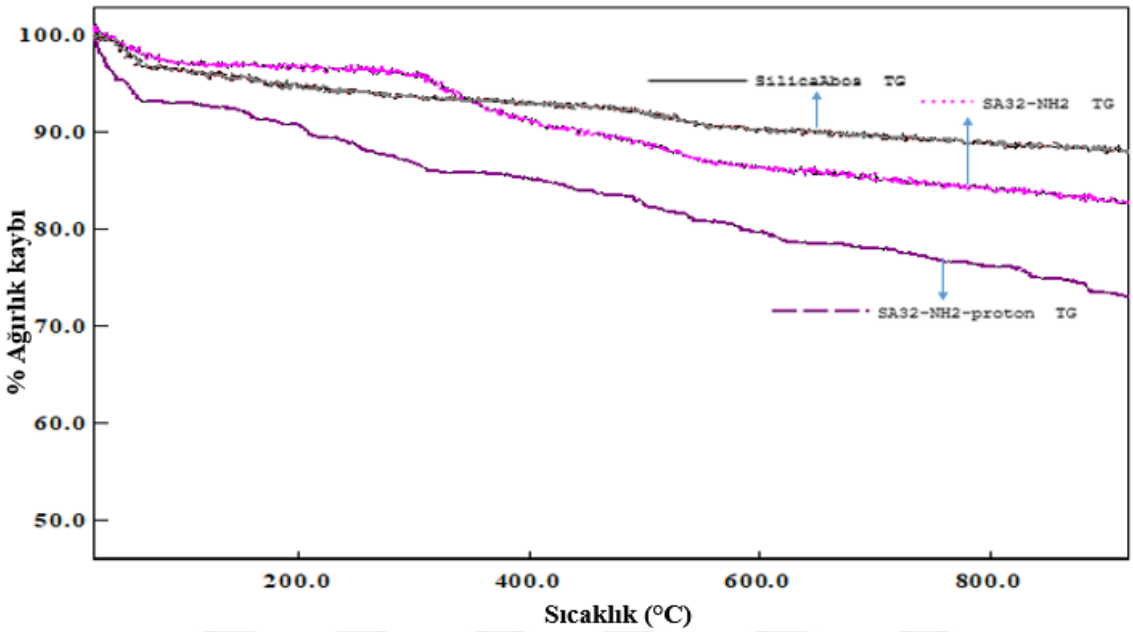
Sentezlenmiş olan silika aerojel ve modifiyeli formlarını termal yönden karakterize etmek amacı ile 50-1000 °C aralığında termogravimetrik analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.15. Boş, SiO_2 ve CP katkılı silika aerojeller sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

Isıtmanın başlangıcında boş ve SiO_2 katkılı silika aerojelde dehidrasyona bağlı ağırlık kaybı görülmüştür. Şekil 4.15'de 400-500 ºC aralığında CP katkılı silika aerojel sentezinde

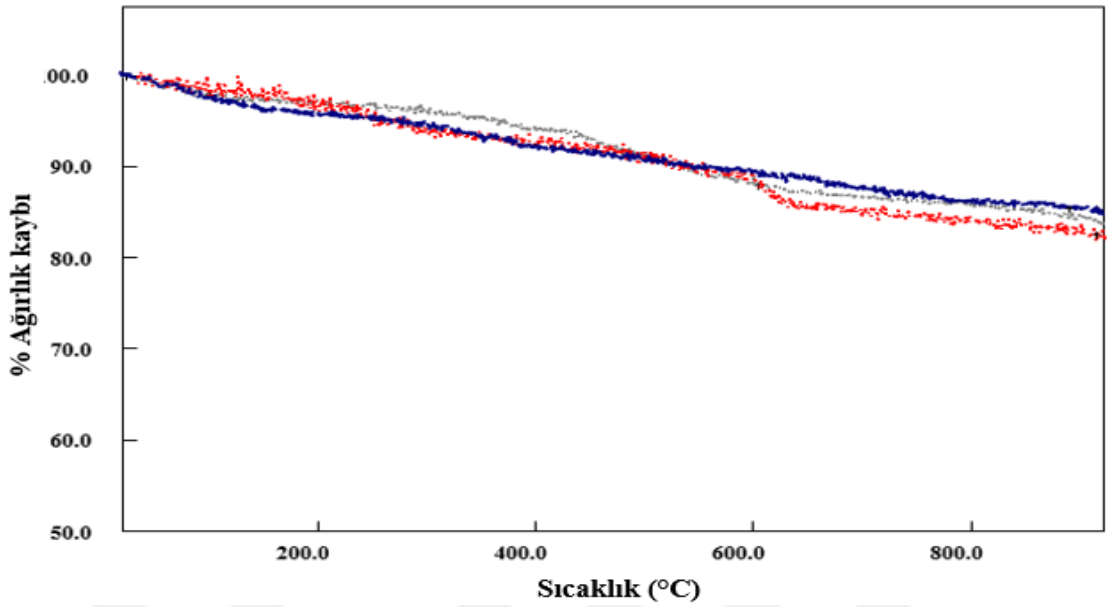
karbon küresi/partikülünden kaynaklı bozunma gözlenmiştir. 900 °C sıcaklıkta % kalan miktarlara bakıldığında boş, SiO_2 ve CP katkılı silika aerojel için sırası ile %88, %85 ve %73 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.16. Boş silika aerojel, APTES modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık- % ağırlık kaybı termogramı.

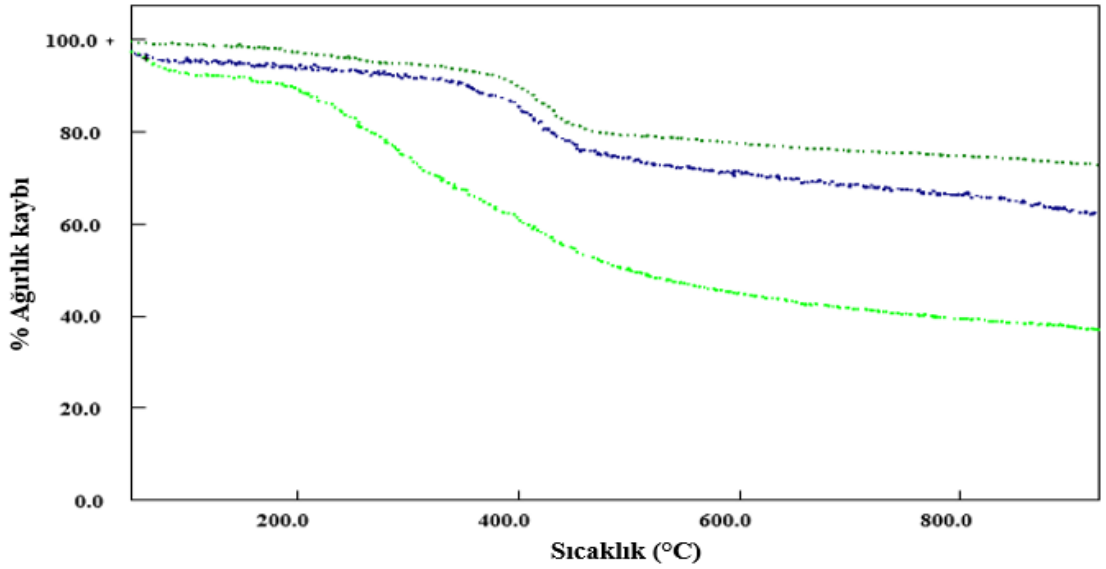
Boş silika aerojel ve modifikasyon sonrası hallerinin sıcaklık ile ağırlıklarında meydana gelen değişim yüzdeleri Şekil 4.16'da verilmiştir. 30-100°C sıcaklıkları arasında çözücü kaynaklı ağırlık kaybı gözlenmiştir. 900 °C sıcaklıkta ağırlık kaybı boş silika aerojelde % 12, APTES modifikasyonlu SA % 17, protonlanmış halinde % 26 olarak hesaplanmıştır. Modifikasyon ile ağırlık kaybının artması bize modifikasyonun gerçekleştiğini ve yeni grupların yapıya eklendiği konusunda bilgi vermektedir.

SiO_2 katkılı silika aerojel ve APTES ile modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık ile bozunma termogramları Şekil 4.17'de verilmiştir.



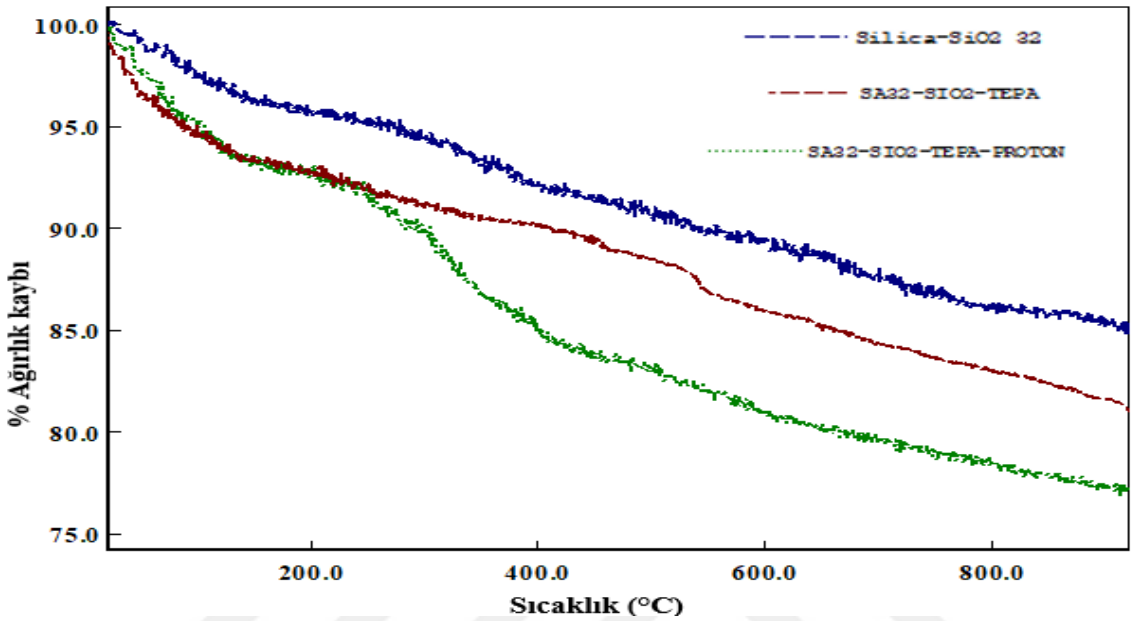
Şekil 4.17. SiO_2 katkılı silika aerojel, APTES modifikasyonu, protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi bozunma basamakları birbirine yakındır 486 °C sıcaklığa kadar yaklaşık % 8,1 bozunma gözlenmiştir. Termograma göre 915°C sıcaklıkta kalan miktarlar SiO_2 katkılı silika aerojel, APTES modifikasyonu, protonlama sonrası için sırasıyla % 86, % 85 ve % 83'dür.



Şekil 4.18. CP katkılı silika aerojel, APTES modifikasyonu, protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

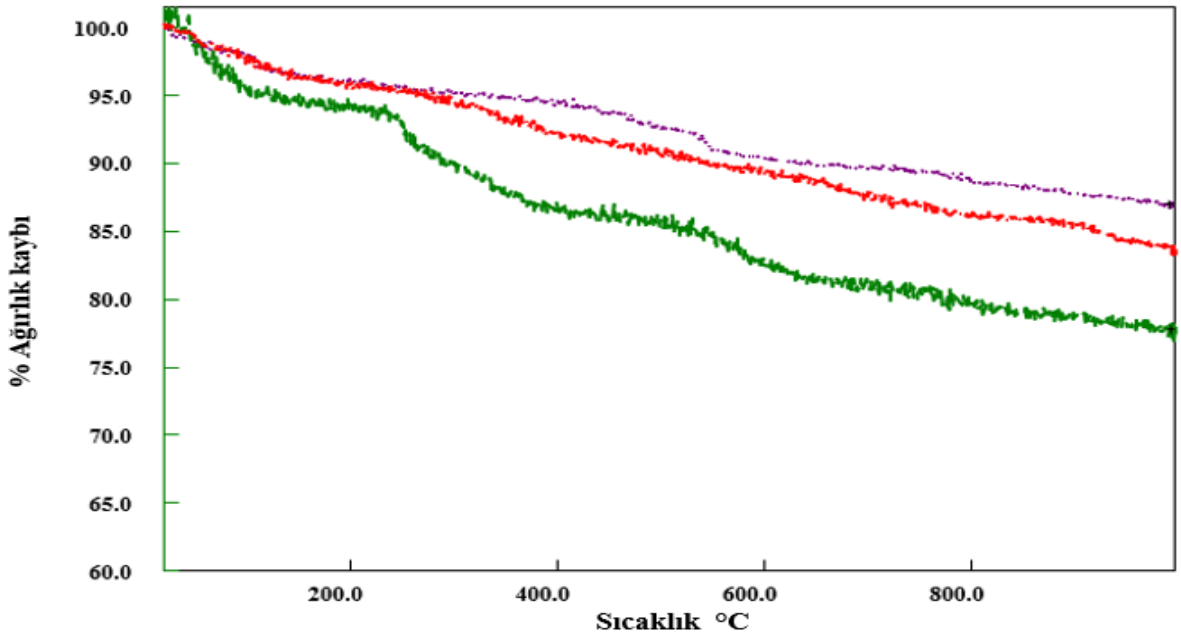
CP katkılı silika aerojele APTES ile modifikasyon ardından protonlama sonrası elde edilen %TG eğrileri Şekil 4.18'de verilmiştir. Modifikasyon sonrası ağırlık kaybının artışı ile modifikasyonun gerçekleştiğini konusunda bilgi vermektedir.



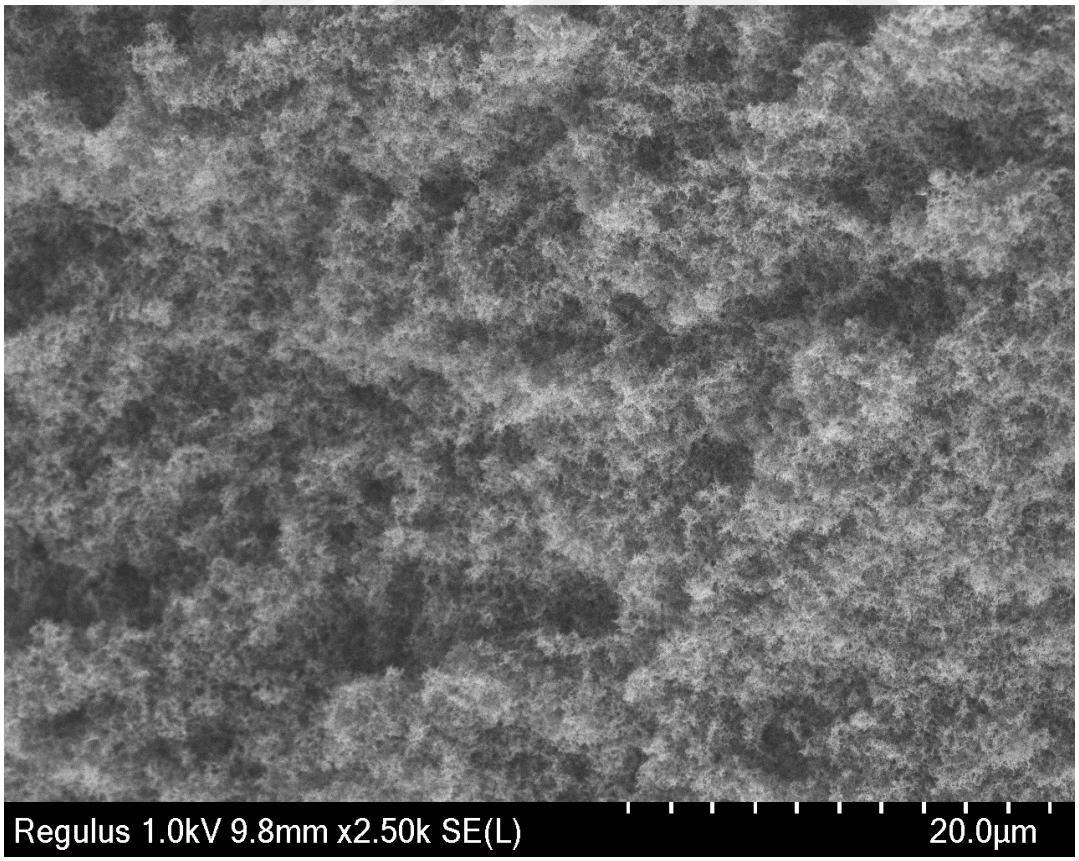
Şekil 4.19. SiO_2 katkılı silika aerojel TEPA modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

SiO_2 katkılı silika aerojel'e TEPA modifikasyonu sonrası elde edilen sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı Şekil 4.19'da, EDA modifikasyonu sonrası elde edilen sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı Şekil 4.20'de verilmiştir. SiO_2 katkılı silika aerojele TEPA modifikasyonu işlemi sonrası kalıntı miktarı %82, protonlama sonrası kalıntı miktarının %78 olduğu görülmüştür. Protonlama işlemi sonrası modifikasyon öncesi haline oranla ağırlık kaybı %7 değişmiştir. Şekil 4.20'de EDA modifikasyonu sonrası kalıntı miktarının %84, protonlama sonrası %78 olduğu, modifikasyon öncesi ve protonlama sonrası kalıntılarının farkının % 9 olduğu hesaplanmıştır. % Ağırlık kayıpları karşılaştırıldığında en iyi modifikasyonun CP katkılı silika aerojelin APTES modifikasyonu ardından prontanması ile gerçekleştiği gözlenmiştir.

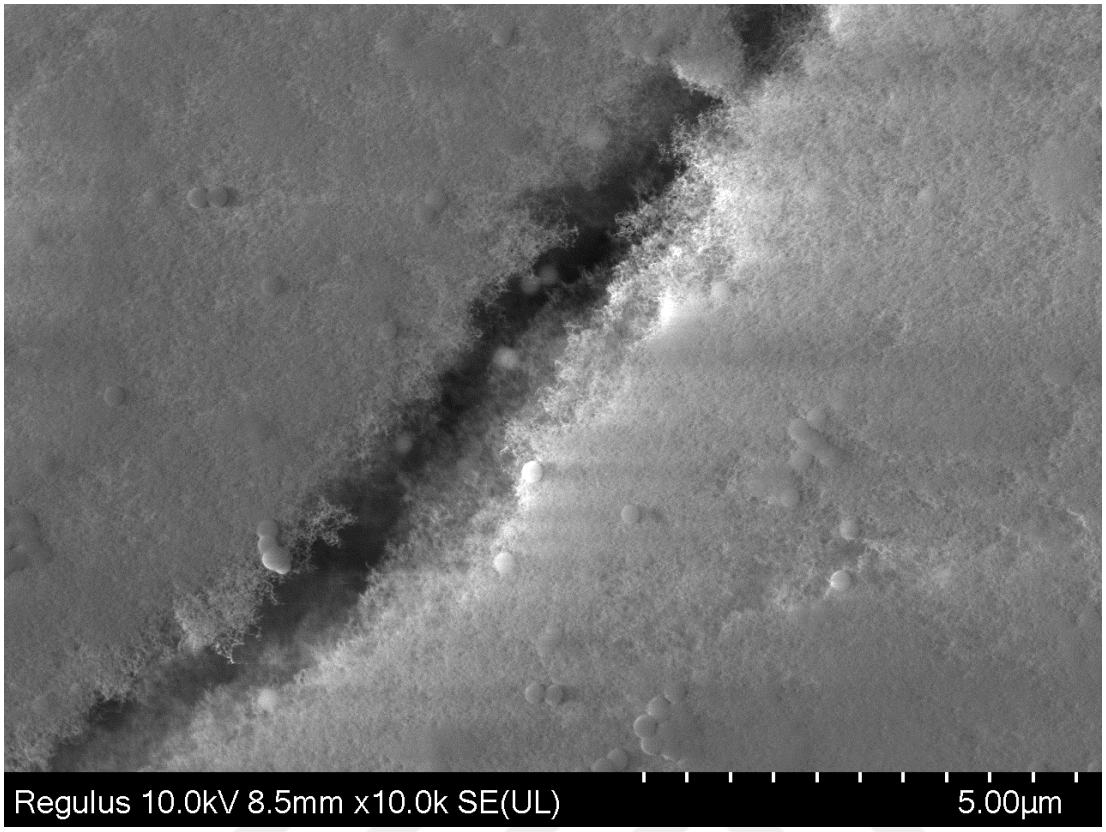
Sentezlenmiş boş silika aerojel ait SEM görüntüsü Şekil 4.21.'de verilmiştir. Neredeyse homojen dağılımlı oldukça gözenekli bir yapı görünmektedir



Şekil 4.20. SiO_2 katkılı silika aerojel EDA modifikasyonu ve protonlama sonrası sıcaklık-%ağırlık kaybı termogramı.



Şekil 4.21. Boş silika aerojel SEM görüntüsü.



Şekil 4.22. SiO_2 partikül katkılı silika aerojel SEM görüntüsü.

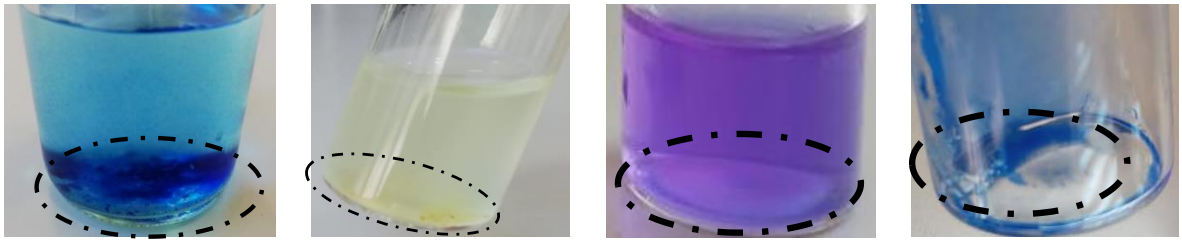
SiO_2 katkılı silika aerojel SEM görüntüsü Şekil 4.22'de verilmiştir. Görüntü incelendiğinde dağılmış stober yöntemi ile hazırlanmış 250-300 nm SiO_2 partikülleri ve yarık içine yerleşmiş partiküller bulunduğu görülmektedir.

4.2. Çevre ve Enerji Uygulamaları

4.2.1. Çevre uygulamaları

Organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması: Sulu ortamlarda bulunan organik kirleticiler çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturabileceği için bu uygulamada, adsorban olarak sentezlenmiş silika aerojeller ve modifiye formları, organik kirletici (4-NP, MB, BFB, VB) kullanımı ile sentezlenmiş adsorbanın çevresel uygulamalarda kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

Organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması çalışmasında; boş silika aerojel adsorban olarak kullanılmıştır ve 4-NF, MB, VB, BFB boyaları ile bir gece karıştırma süresi sonrası adsorbanın aldığı renk Şekil 4.23'de görülmektedir.



Şekil 4.23. Adsorpsiyon sonrası adsorbandaki renk değişiminin gözlenmesi (boyalar sırası ile MB, 4-NF, BFB, VB).

Sentezlemiş olduğumuz adsorbanların boyar madde çözeltisinden adsorpladığı miktarı belirlemek amacıyla öncelikle UV-Vis 'de herbir boya çözeltisi için kalibrasyon yapılarak kalibrasyon denklemleri elde edilmiştir.

4-NP, MB, VB, BFB için sırası ile başlangıç boyar madde konsantrasyonları ile adsorpsiyon sorası konsantrasyon farkı UV-Vis yardımı ile belirlenmiştir. Daha önceden hazırlanan kalibrasyon doğrularından yararlanılarak hesaplanan gram jel ağırlığı başına adsorplanan kirletici/boya miktarları mg/g olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Silika aerojellerin APTES modifikasyonu öncesi ve sonrası halleri karşılaştırıldığında, APTES ile modifikasyon sonrası birim ağırlığı başına adsorplanan boya miktarlarının arttırarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. 4-NF için en yüksek giderim SiO_2 partikül katkılı aerojelin TEPA modifikasyonunda elde edilirken, metil mavisi gideriminde en iyi sonuç CP katkılı silika aerojelin protonlanmış hali adsorban olarak kullanıldığında alınmıştır.Viktorya mavisi gideriminde, SiO_2 katkılı silika aerojelin APTES ile modifikasyonu adsorban olarak kullanıldığında en iyi giderim sağlanmıştır. Bromofenol mavisi gideriminde en iyi sonuç alınan adsorban CP katkılı silika aerojelin APTES ile modifikasyonundan elde edilmiştir. Çeşitli modifikasyonlarla jellerin ilgili kirleticilere karşı adsorpsiyon kapasitesinin arttırılabileceği görülmüştür.

Çizelge 4.2. Dengede jelin birim ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarları (mg/g).

Adsorban	4-Nitrofenol (4-NF) (mg/g)	Metil Mavisi (MB) (mg/g)	Victoria Mavisi (VB) (mg/g)	Bromofenol mavisi (BFB) (mg/g)
Boş SA	41,05	14,09	91,66	5,93
SiO_2 katkılı SA	51,76	6,70	84,09	3,39
CP katkılı SA	39,00	5,92	126,32	6,76
Boş SA + APTES	137,34	60,14	137,82	10,34
SiO_2 katkılı SA + APTES	140,89	44,09	138,26	17,10
CP katkılı SA + APTES	170,64	58,45	136,84	30,23
Boş SA + TEPA	154,19	121,35	-	-
SiO_2 katkılı SA + TEPA	34,98	111,71	89,75	5,97
SiO_2 katkılı SA + EDA	164,53	114,75	128,39	19,50
CP katkılı SA + TEPA	80,79	214,99	-	-

4-Nitrofenolün katalitik indirgeme çalışmaları: 4-Nitrofenol, fenol halkasında bulunan nitro grubunun yerinden tanınan mononitrofenolün üç izomerik yapısından biridir. Genel olarak, boya, pigment, eczacılık, kauçuk kimyasalları, fotoğrafçılık, pestisit ve fungisit gibi ajanlar gibi pek çok alan ve madde içinde mononitrofenol izomerleri bulunur.İnsan ve hayvanların merkezi sinir sistemine, karaciğerine, böbreğine, kanına ayrıca bitkilere zarar verebilme riski bulunduğundan ortamda eşik değer üzerinde bulunması tehlikelidir.

U.S. EPA klorlu fenoller tarafından üretilen hoş olmayan tat ve kokuya dayalı bir estetik standart olarak fenol için geçici içme suyu limitini 0,001 mg/l olarak belirlemiştir. Güney Wisconsin'deki bir fenol sızıntısı sonrası ABD Çevre Koruma Ajansı 26 Kasım 1974'te yerel acil durum standardı olan 0.1 mg'ı fenol/l insan tüketimi için geçici olarak kabul edilebilir standart olarak önermiştir (EPA). Türkiye'de ise 27605 sayılı resmi gazetede yayımlanan toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği'nde 4-NP çevresel kirliliğe yol açan kirletici madde kapsamında yer almaktadır.

Çizelge 4.3. 27605 sayılı resmi gazetede yayımlanan toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği'nde 4-NF kirletici sınır değerler

Kirletici	**CAS No**	**Toprağın yutulması ve deri teması yolu ile emilim (mg/kg kuru toprak)**	**Uçucu maddelerin dış ortamdan solunması (mg/kg kuru toprak)**	**Kaçak tozların dış ortamdan solunması (mg/kg kuru toprak)**	**Kirleticinin yeraltı suyuna taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi [1] (mg/kg kuru toprak)**	
					SF = 10	**SF = 1**
4-Nitrofenol	100-02-7	489 [b]	- [f]	-	2 [b.g.]	0,2 [b.g.]

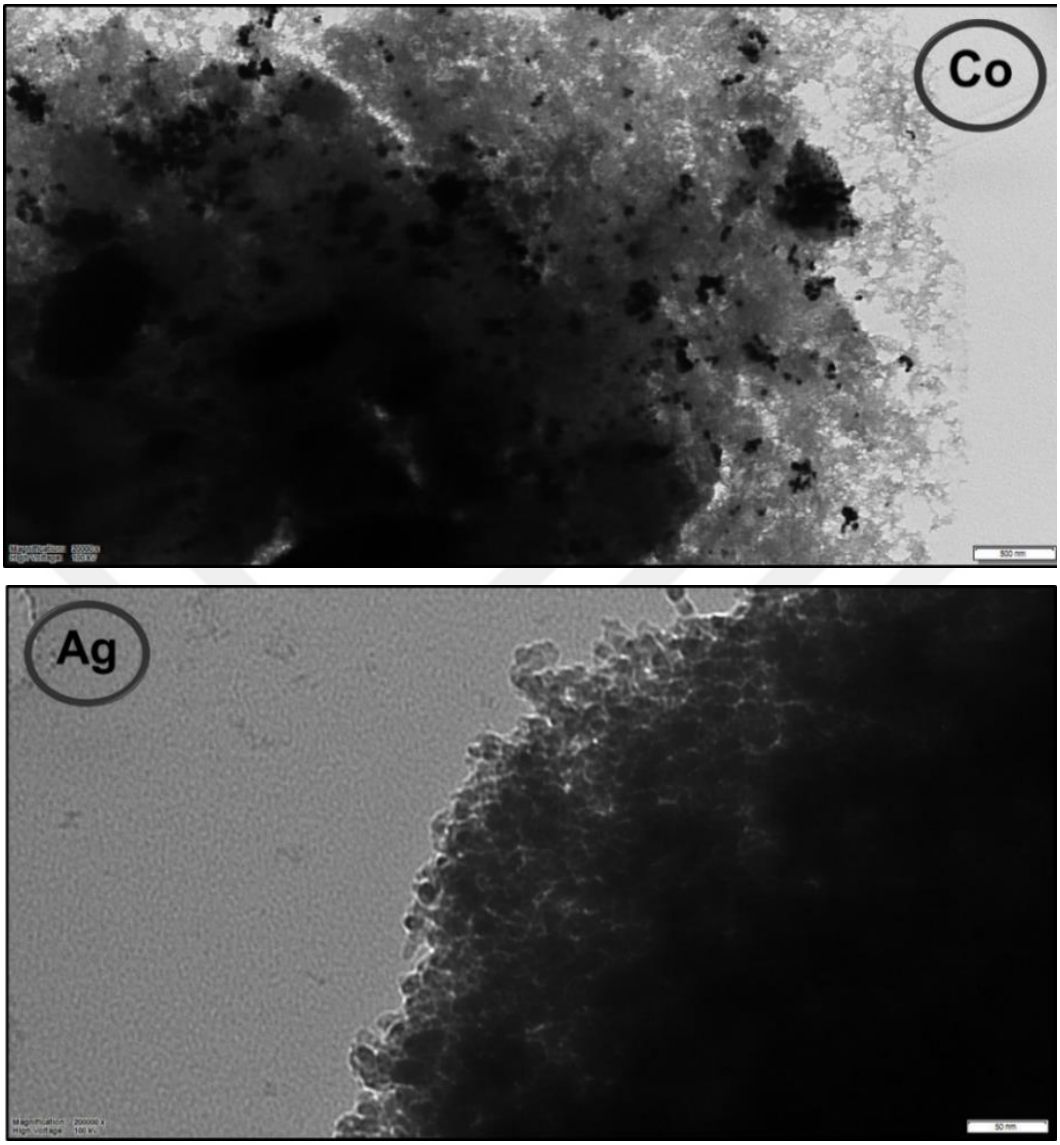
[b] Bu değerin hesaplanmasında tehlike endeksi "1" olarak kabul edilmiştir.

[f] Bu maruziyet yolu için toksikolojik değer bulunmamaktadır.

[g] Bu değerin hesaplanmasında HBL değeri kullanılmıştır.

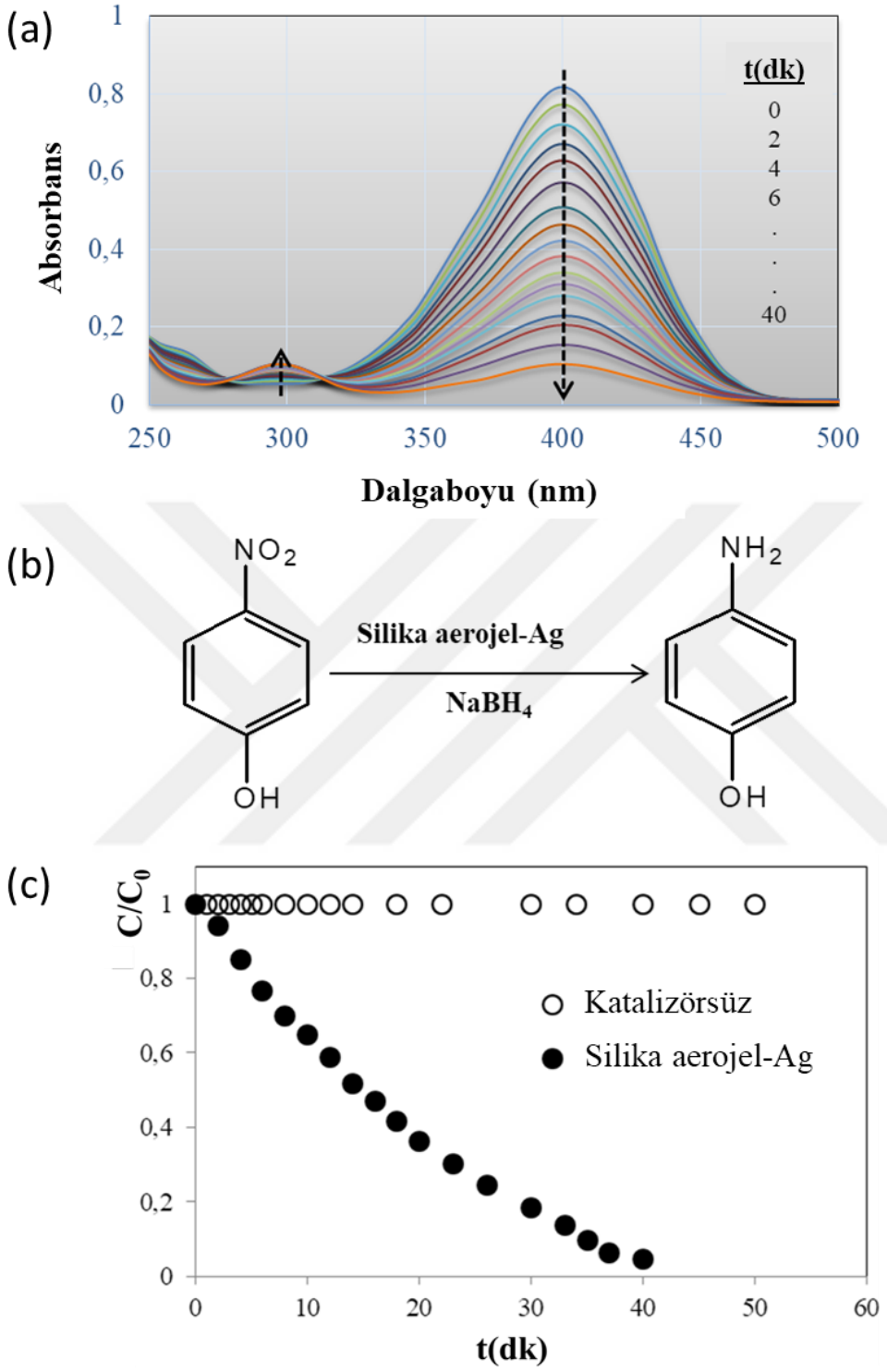
Çizelge 4.3. 'e göre akifere olan mesafenin 3 m'den az olması, akiferin çatlaklı veya karstik olması ya da kirlilik kaynağı alanının 10 hektar veya daha büyük olması koşullarından herhangi birinin geçerli olması halinde seyrelme faktörü SF "1" ; diğer durumlarda SF "10" olarak kabul edilerek SF1 için 0,2, SF 10 için 2 (mg/kg kuru toprak) sınır değerinin altında olmalıdır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan SiO_2 katkılı silika aerojelden 200 mg alınarak Ag ile metal-silika aerojel kompozit yapı oluşturulmuş, 4-NF'ün 4-AF' e indirgenmesi reaksiyonunda silika aerojel-Co ve silika aerojel-Ag kompozit yapıları katalizör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan silika aerojel-Co ve silika aerojel-Ag kompozitlere ait TEM görüntüleri Şekil 4.24'de verilmiştir. Silika aerojel içerindeki metal nanopartiküllere baktığımızda Ag partiküllerinin Co partiküllerinden daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. Silika aerojel-Co ve Silika aerojel-Ag kompozit yapıların TEM görüntüsü (Co için skala:500 nm, Ag için skala 50 nm).

Alınan numuneler yanyana konarak kıyaslandığında 4-NF'ün indirgenerek 4-AF'e dönüşmesi ile renk tonundaki azalma görülmüştür. Co, Ni, Cu, Ag ile hazırlanan silika aerojel metal kompozit katalizörleri karşılaştırıldığında Ag içeren kompozit katalizörünün en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyon diğerlerinden daha kısa sürmüştür. Burada katalizörsüz kontrol deneyi de yapılmış olup zamanla 4-NF konsantrasyonunda azalmanın olmadığı UV-vis ile kontrol edilmiştir.



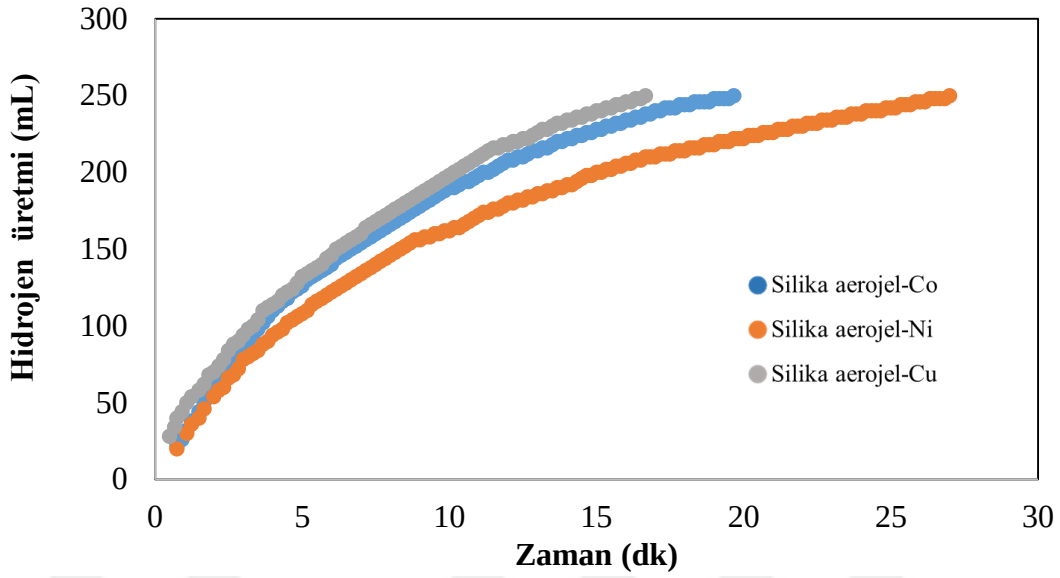
Şekil 4.25. Gümüş nanopartikül içeren silika aerojelin 4-Nitro fenol indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması, (a) UV spektroskopisi ile $-NO_2$ grubunun $-NH_2$ 'ye dönüşümünün takibi, (b) şematik indirgenme reaksiyonu, (c) zamana göre konsantrasyondaki azalma.

Silika aerojel-Ag kompozitinin katalizör olarak kullanıldığı 4-NF indirgenmesi reaksiyonunda numunelerin UV-Vis spektrometresi ile 250-500 nm arasında kaydedilen absorbans değerleri Şekil 4.25'de verilmiştir. Reaksiyon başlangıcında UV spektroskopisi ile ölçülen absorbans değerlerinde zamana karşı azalma 400 nm dalga boyundaki absorbans değerindeki azalmadan takip edilmiştir. Burada 4-NF konsantrasyonundaki azalma değeri daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyondan yararlanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.25 reaksiyonu 60 derecede gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon model olarak kullanılmıştır.

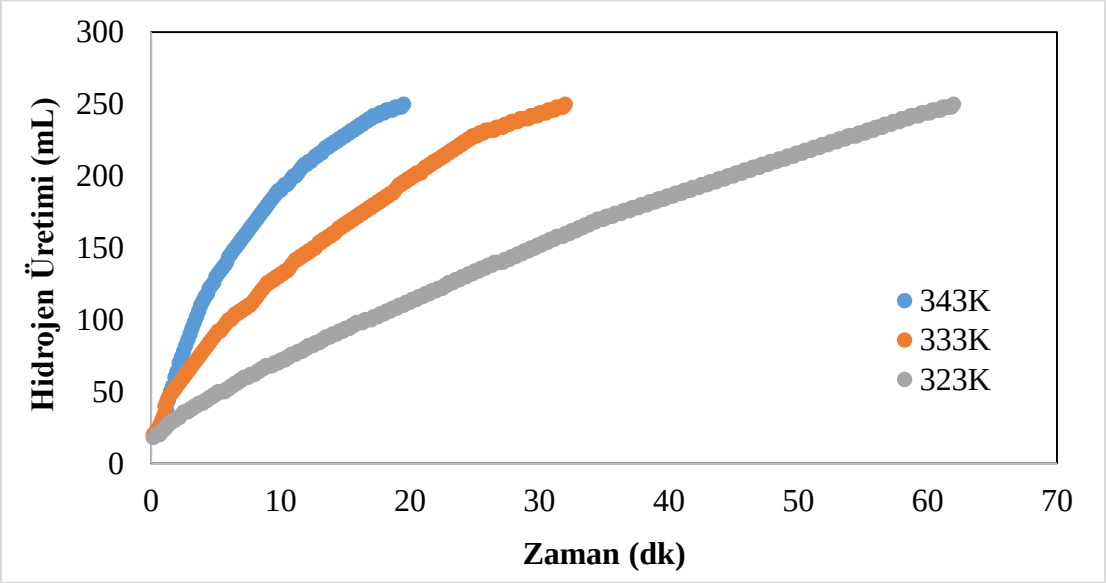
Spektrumda 400 nm de görülen pik maksimumu 4-NF'ye aittir ve buradaki azalma ile ortamda kalan 4-NF ve beraberinde harcanan 4-NF belirlenir. Aynı spektrumda 298 nm de reaksiyonun ilerlemesiyle ortaya çıkan ve 4-NF absorbansının azalmasına bağlı olarak absorbansı artan pik dönüşüm ürününe yani 4-AF aittir.

4.2.2. Enerji uygulamaları

$NaBH_4$ hidrolizinden H_2 üretimi: Fosil yakıtlarının kullanımının çevreye verdiği zarar ve tükenme riski bizleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. Günümüzde, hidrojen gazının sodyum borhidrürden eldesini temel alan bir çok çalışma yapılmaktadır. Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımı, sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi, tepkimenin kolayca kontrol edilebiliyor olması, hidrojen gazı eldesinin düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi, düşük maliyetle büyük miktarda H_2 elde edilebilmesi gibi sebeplerden dolayı avantajlıdır. Hidrojen gazı eldesinde uygun bir katalizör eşliğinde reaksiyonun gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu da bu alandaki önemli bir sorundur (Ozkar ve Zahmakiran, 2004). Bu çalışmada, tez kapsamında sentezlenmiş olan boş silika aerojel APTES modifikasyonu ile elde edilmiş silika aerojeller kalıp olarak kullanılarak Co, Cu, Ni ile silika aerojel-metal kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan bu kompozitlerin $NaBH_4$ hidrolizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Silika aerojel metal kompozitlerinin katalizör olarak hidrojen gazı üretiminde kullanımı Şekil 4.26'da görülmektedir. Katalizörlerin hızları karşılaştırıldığında bakır en hızlı, nikel ise en yavaş bulunmuştur.



Şekil 4.26. Silika aerojel Co, Ni, Cu kompozitlerinin $NaBH_4$ hidrolizi ile H_2 üretiminde katalizör olarak kullanımı [0,1 g silika aerojel-M katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 343K, 1000 rpm].



Şekil 4.27. Silika aerojel-NH_2-Co kompozitinin $NaBH_4$ hidrolizi ile H_2 üretiminde katalizör olarak kullanımında farklı sıcaklık etkisi [0,1 g katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 323, 333, 343 K, 1000 rpm]

Hidroliz reaksiyonu aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi amacı ile; Co ile hazırlanmış 100 mg kompozit, katalizör olarak kullanılmış ve 1000 rpm hızında, 50 mM

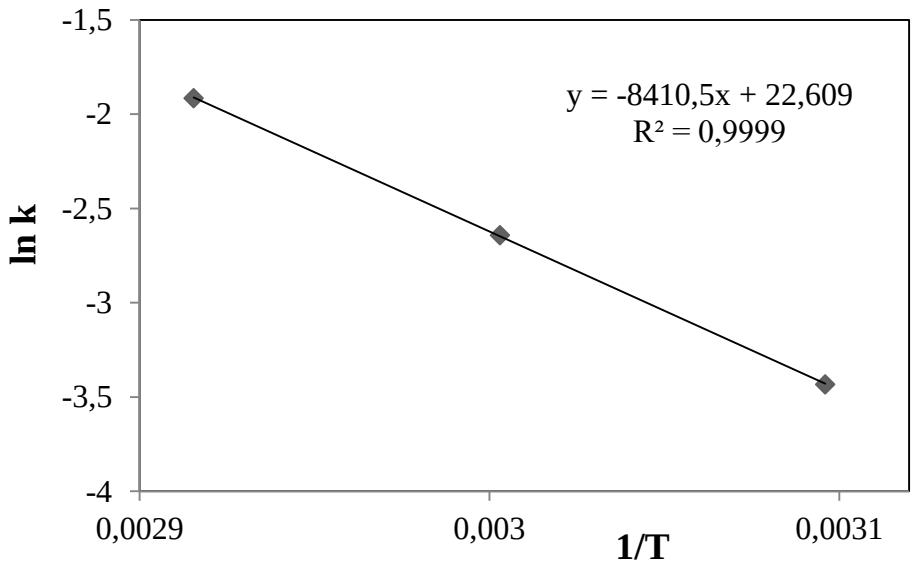
$NaBH_4$ ile farklı sıcaklıklarda (323, 333, 343 K) hidroliz reaksiyonları çalışılmıştır, zamana karşı üretilen H_2 hacmi Şekil 4.27'de verilmiştir. Hidroliz reaksiyonu aktivasyon parametrelerinin belirlemesi amacıyla öncelikle hız sabitleri belirlenmiştir. Sonrasında Arrhenius (4.1) ve Eyring (4.2) eşitlikleri kullanarak sırasıyla lnk-(1/T) ve ln(k/T)-(1/T) grafikleri çizilmiştir.

$$\ln k = \ln A - (\frac{Ea}{RT}) \tag{4.1}$$

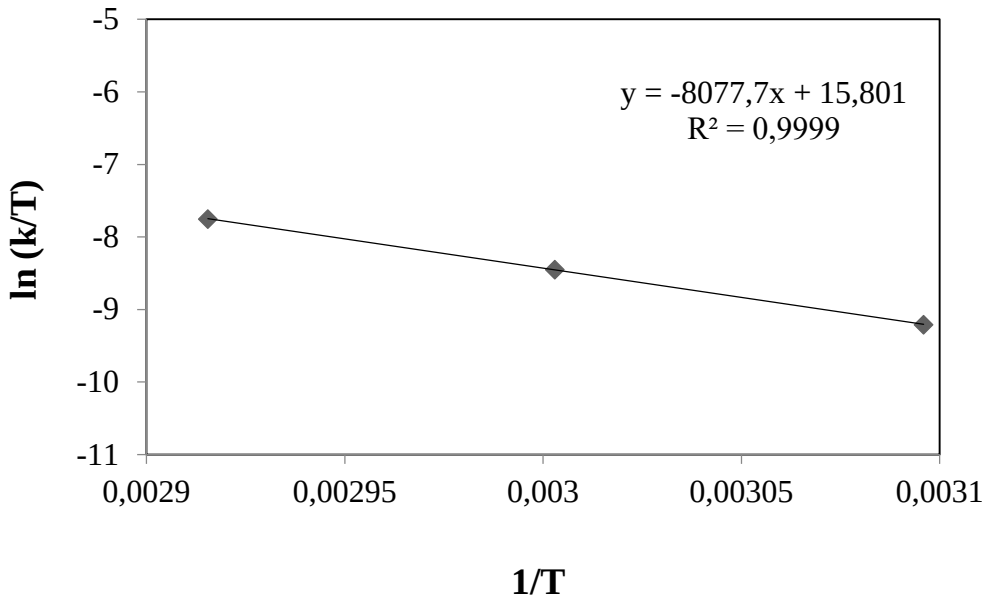
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{kB}{h}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R}(\frac{1}{T}) \tag{4.2}$$

Burada k: hız sabiti, Ea: aktivasyon enerjisi, T: sıcaklık, k_B: Boltzmann sabiti (1,38 x10^{-23} JK^{-1}), h: Planck sabiti (6,626x10^{-34} J.s), ΔH°: aktivasyon entalpisi, ΔS°: aktivasyon entropisi, R: gaz sabiti (8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$).

Farklı sıcaklıklarda, zamana karşı ortamda kalan sodyum bor hidrür miktarı ile çizilen grafik denklemlerinden k değerleri hesaplanmıştır. 323 K, 333 K ve 343 K için k değerleri sırası ile 0,0323 dk^{-1}, 0,0713 dk^{-1} ve 0,1474 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.28. ln k -1/T (Arrhenius eşitliği) grafiği.



Şekil 4.29. ln (k/T) -1/T (Eyring eşitliği) grafiği.

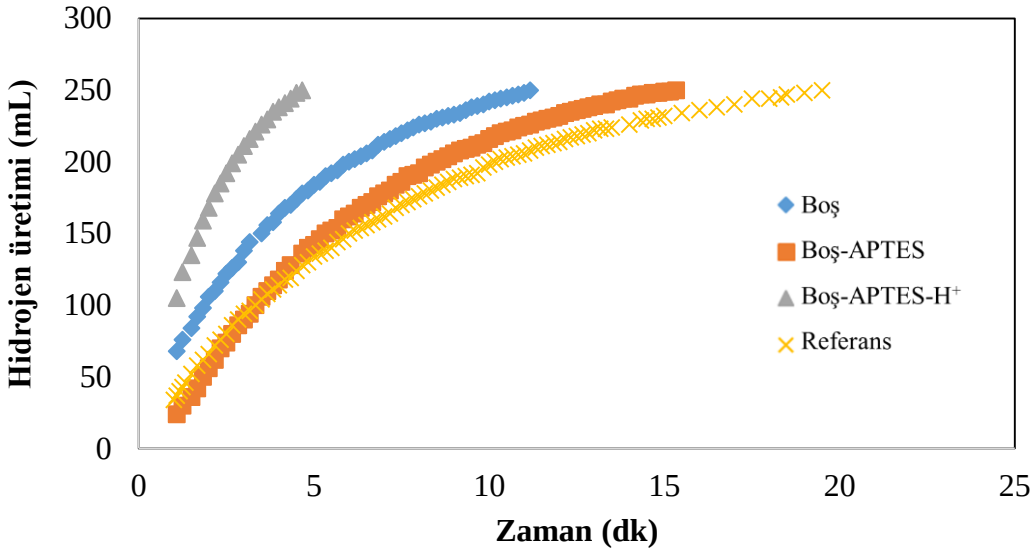
Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da elde edilen grafiklerden yararlanarak hesaplanan aktivasyon parametreleri Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ea, ΔH, ΔS değerlerinin hesaplanması

Katalizör	T (K)	k (dk^{-1})	R^2	E_a ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔH ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS° ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
Boş-APTES-Co	323	0,0323	0,9862	69,92	67,16	-66,17
	333	0,0713	0,9924			
	343	0,1474	0,998			

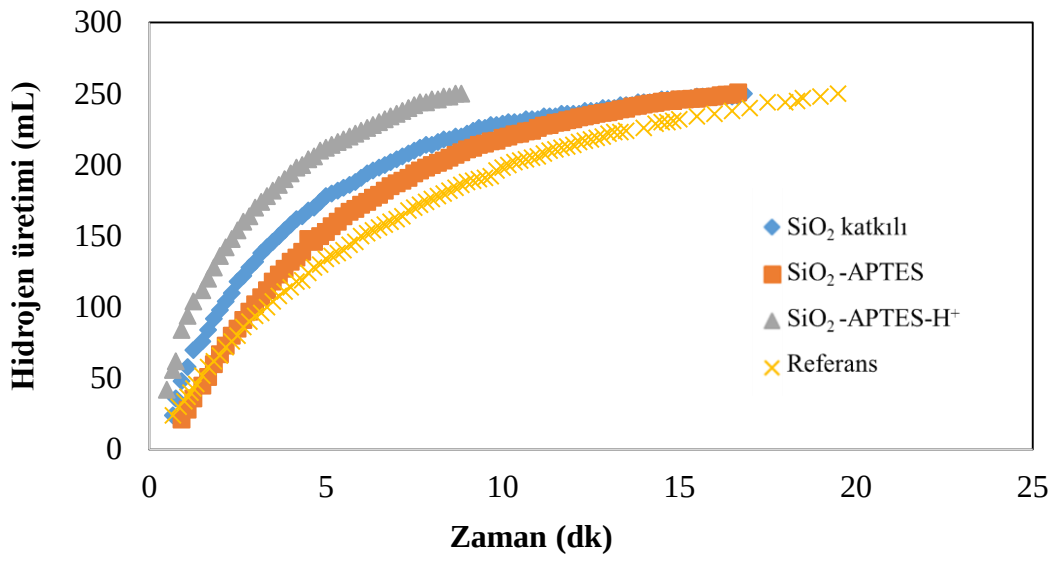
Sentezlenmiş silika aerojel-NH_2 –Co kompozitinin katalizör olarak kullanılması ile elde edilen aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi sırasıyla 69,92 kJ mol^{-1}, 67,16 kJ mol^{-1} ve -66,17 J mol^{-1} K^{-1} olarak hesaplanmıştır.

$NaBH_4$ metanolizinden H_2 üretimi: Bu çalışmada amaç, sentezlenen silika aerojel ve modifiyeli formlarının yenilenebilir enerji kaynağı olan hidrojenin üretiminde katalizör olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktır.

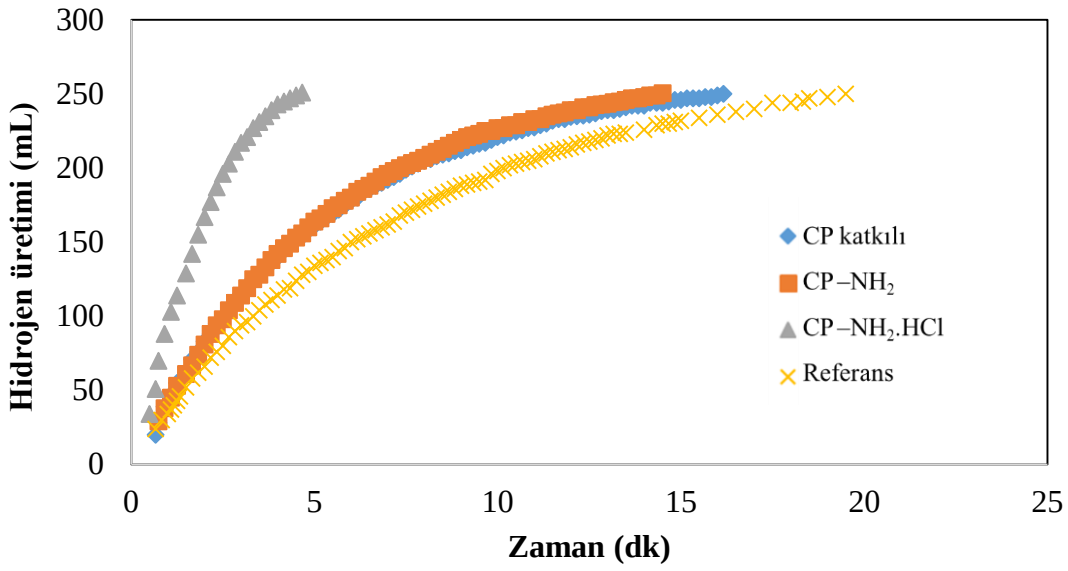


Şekil 4.30. Boş silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm].

Katalizör kullanmadan 25°C, 1000 rpm'de 50 mM $NaBH_4$ ile gerçekleşen metanoliz reaksiyonu referans olarak adlandırılmıştır. Sentezlenmiş olan boş silika aerojelin APTES ile modifikasyonu ve protonlanması ile elde edilen ürünler referans ile karşılaştırılmıştır. Katalizör kullanmadan gerçekleşen reaksiyonda 250 ml H_2 üretimi yaklaşık 20 dakika içinde tamamlanırken katalizör kullanıldığında reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir. 50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm ile gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonlarında APTES ile modifikasyon sonrası elde edilen Si-NH_2 grubunun boş silika aerojele oranla yavaşlatıcı, protonlanması ile elde edilen Si-NH_2-HCl grubunun hızlandırıcı etkisi Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'da görülebilmektedir. Şekil 4.31 ve 4.32'de SiO_2 ve CP katkılı silika aerojellerin APTES ile modifikasyonu sonrası protonlaması ile elde edilen katalizörlerin hızlarının APTES'siz hızlarına oranla yüksek olduğu görülmüştür.



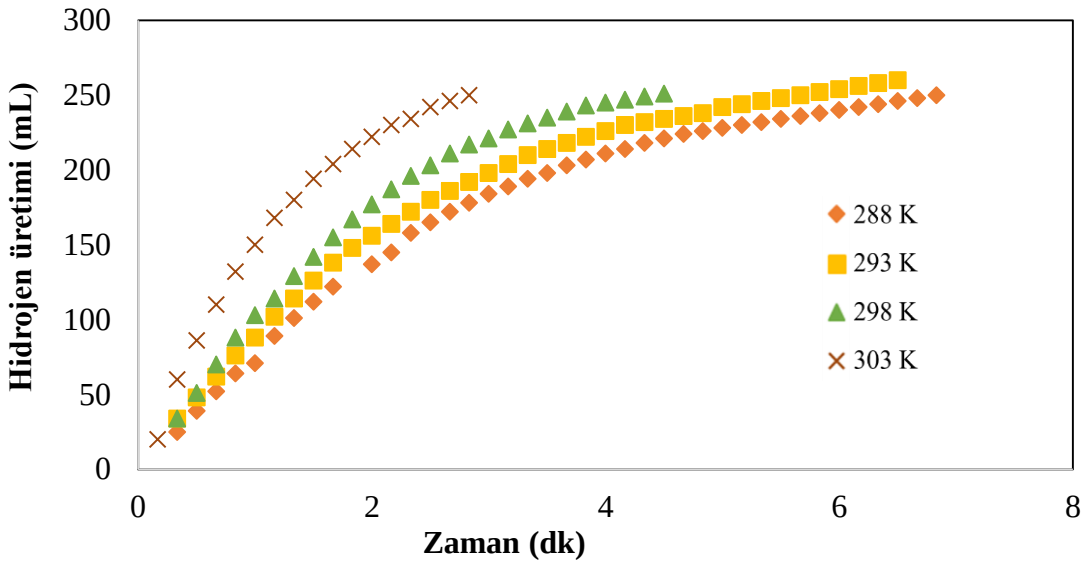
Şekil 4.31. SiO_2-silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm].



Şekil 4.32. CP-silika aerojelin APTES ile modifiye formlarının $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımı [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25 °C, 1000 rpm].

Silika aerojellerin modifiye edilmiş ve protonlanmış hallerinin karşılaştırılmasında en hızlı reaksiyonlar CP katlkılı silika aerojelin ve boş silika aerojelin protonlu hallerinde

görülmüştür. Hızlı ve düzgün dağılımlı olduğundan kinetik çalışmalarına CP gömülü silika aerojeller ile devam edilmiştir.



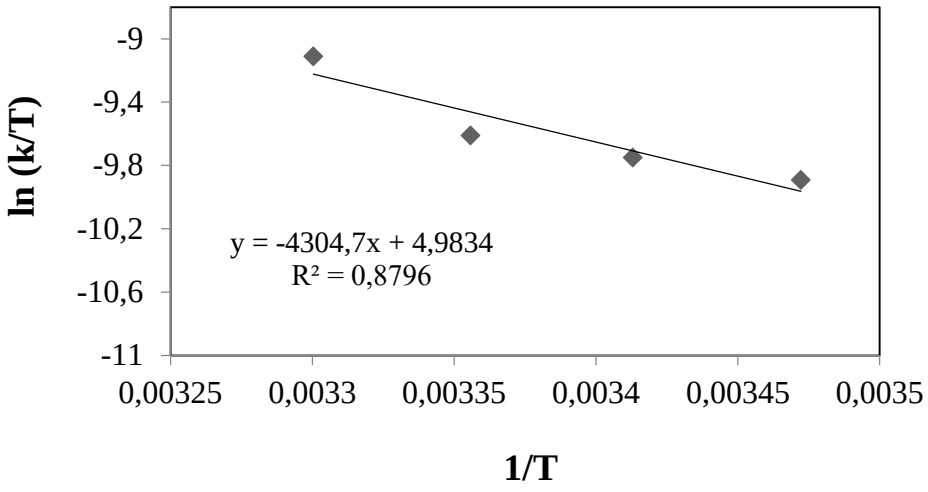
Şekil 4.33. CP partikül katkılı silika aerojelin protonlu halinin $NaBH_4$ ile metanoliz reaksiyonundan H_2 eldesinde katalizör olarak kullanımının sıcaklıkla değişim grafikleri [50 mg katalizör, 50 mM $NaBH_4$, (288, 293, 298, 303) K, 1000 rpm].

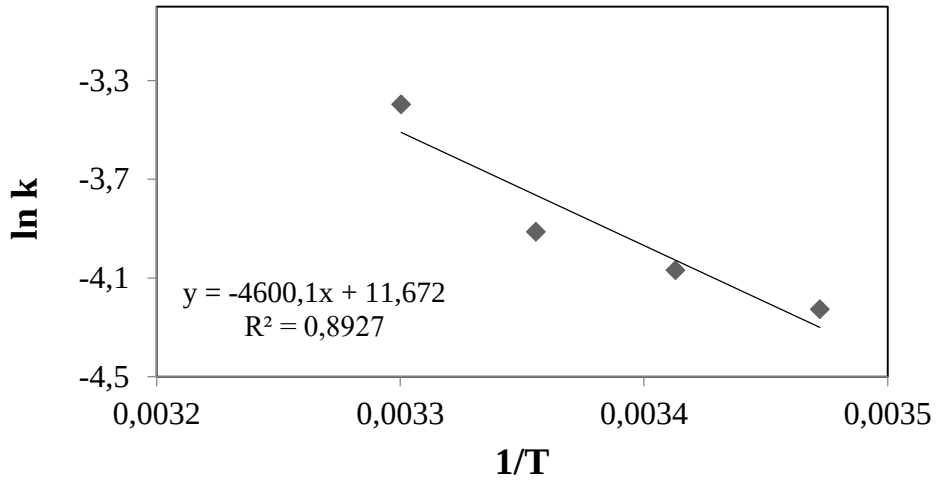
50 mg CP katkılı silika aerojelin protonlanmış hali katalizör olarak kullanılarak 1000 rpm hızında, 50 mM $NaBH_4$ ile farklı sıcaklıklarda metanoliz reaksiyonları çalışılmıştır ve zamana karşı üretilen hidrojen miktarı Şekil 4.33'de verilmiştir.

Metanoliz reaksiyonu için aktivasyon parametrelerini belirlemek amacıyla öncelikle farklı sıcaklıklarda (288-298 K), hız sabitleri belirlenmiştir. Sonrasında Arrhenius (4.1) ve Eyring (4.2) eşitlikleri kullanarak sırasıyla lnk - (1/T) ve ln(k/T) - (1/T) grafikleri çizilmiştir.

Burada k: hız sabiti, Ea: aktivasyon enerjisi, T: sıcaklık, k_B: Boltzmann sabiti (1,38 $x10^{-23}$ JK^{-1}), h: Planck sabiti (6,626$x10^{-34}$ J.s), ΔH°: aktivasyon entalpisi, ΔS°: aktivasyon entropisi, R: gaz sabiti (8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$).

Hız sabiti değerleri 288, 293, 298, 303 K için sırası ile 0,0146 dk^{-1}, 0,0171 dk^{-1}, 0,0200 dk^{-1}, 0,0335 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.





Şekil 4.34. ln k -1/T (Arrhenius eşitliği), ln (k/T) -1/T (Eyring eşitliği) grafikleri.

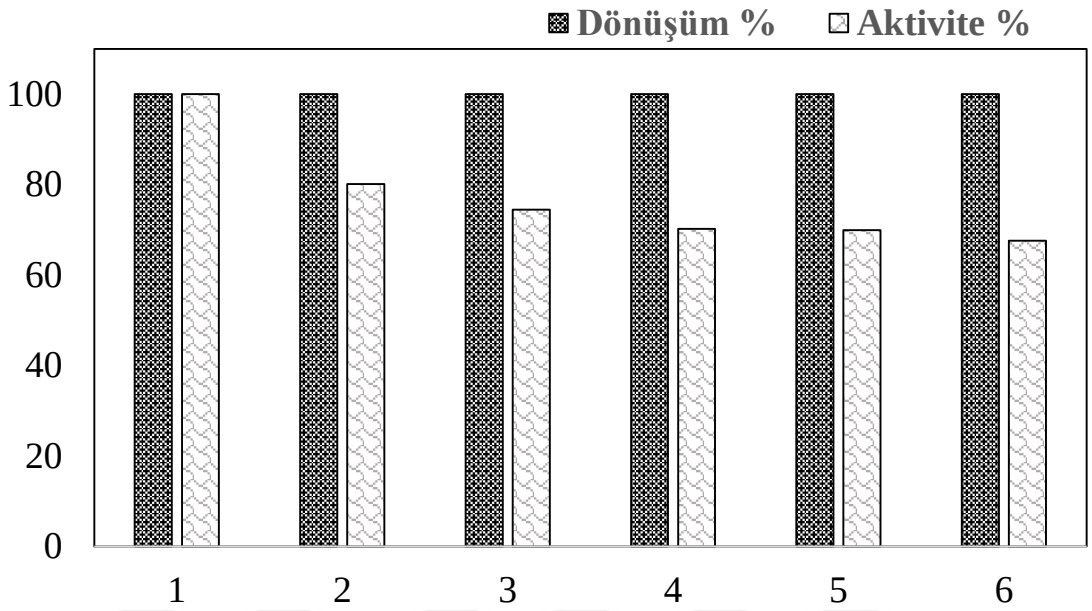
Şekil 4.34'de hesaplanan parametrelerin kullanılmasıyla aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropisi değerleri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerji, entalpi ve entropi sırasıyla 38,25 kJ mol^{-1}, 35,79 kJ mol^{-1} ve -156,11 J mol^{-1} K^{-1} olarak Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 50 mg CP katkılı katalizörün, $NaBH_4$ 'ün metanoliz reaksiyonunda 228-303 K sıcaklıkları için hesaplanan aktivasyon parametreleri.

T (K)	k (dk^{-1})	R^2	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J $mol^{-1}K^{-1}$)
288	0,0146	0,9938	38,25	35,79	-156,11
293	0,0171	0,9955			
298	0,0200	0,9674			
303	0,0335	0,9909			

Katalizörün tekrar tekrar kullanım (reuse) uygulaması: Metanoliz ve hidroliz reaksiyonları için reaksiyonda kullanılan katalizörün kararlılığı, tekrar kullanılabilirliği, sodyumborhidrür'ün hidrojen gazına dönüşüm oranı gibi etmenlerin bilinmesi çoğu metanoliz ve hidroliz reaksiyonu için istenen parametrelerdir.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan CP katkılı silika aerojelin APTES modifikasyonu sonrası protonlanmış hali yeniden kullanım uygulamasında katalizör olarak kullanılmıştır. Aynı katalizörün 5 kez tekrar kullanımı ile uygulama gerçekleştirilmiştir. Katalizörün ilk kullanımında elde edilen reaksiyon hızı %100 aktivite kabul edilmiş ve sonraki tekrar eden kullanımlarda ilk kullanım hızı (%100) referans alınarak hesaplanmıştır. Ortamdaki $NaBH_4$'ün reaksiyona girmesi ile elde edilen H_2'nin hacmi ile dönüşüm %'si belirlenmiştir. $NaBH_4$'ün tamamının reaksiyona girmesi % 100 dönüşüm anlamına gelir ve tamamının reaksiyona girdiği üretilen H_2 miktarından anlaşılır. Çalışmada 250 mL H_2 eldesi % 100 dönüşüm olarak kabul edilmiştir. İlk kullanım sonrası, aynı katalizörü aynı ortamda 5 defa daha kullanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. Katalizörün tekrarlı kullanımı ile aktivite ve dönüşüm %'sinin değişimi [0,05 gr katalizör, 50 mM $NaBH_4$, 25°C, 1000 rpm].

Dönüşüm her kullanım için % 100'e ulaşmıştır. Tekrar tekrar kullanımlarda reaksiyon hızı bir miktar düşse de 5. kullanımdan sonra bile aktivite % 67 nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Tekrar kullanımlarda reaksiyon ortamının sabit bırakıldığı düşünülürse, taze reaksiyon ortamında aktivitede aslında daha az düşüş olacağı anlaşılacaktır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuçlar:

- Boş silika aerojel sentezi için başlangıçta sol-jel yöntemi kullanılmış yapılan denemeler neticesinde jelleşme süresinin uzun olması jellerin dayanımınım iyi olmaması nedeniyle yöntem değişikliğine gidilmiştir. Daha kısa sürede jel eldesi ve kontrol edilebilmesi nedeniyle hidro(solvo)termal destekli sol-jel yöntemi tercih edilmiştir. Sentez parametrelerinin; bileşen miktarları, asitlik bazlık özellikleri, hidrotermal bekleme süresi, hidrotermal sıcaklık gibi jelleşmeyi etkileyen faktörler ayrı ayrı incelenerek optimum koşullar başarılı bir şekilde belirlenmiştir.

- 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane gibi silika içeren bir monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı ile desteklenerek silika aerojel içinde serbest radikalik polimerizasyon ile jel içerisinde sentezlenmiş ve sentez için optimum koşullar belirlenmiştir.

- Silika aerojele, SiO_2 ve CP gömülerek SiO_2 katkılı silika aerojel ve CP katkılı silika aerojeller hazırlanmıştır. SiO_2 katkılı silika aerojellerde kullanılan SiO_2 partikülleri stöber yöntemi ile üç farklı boyutta sentezlenmiştir. Bu partiküller SEM, DLS yöntemleri ile karakterize edilmişlerdir. CP katkılı silika aerojel sentezi için HEC ‘in hidrotermal ve karbonizasyon olmak üzere 2 adımda elde edilmiş CP kullanılmıştır.

- Sentezlenmiş olan silika aerojel, SiO_2-silika aerojel ve CP-silika aerojellerin uygulamalardaki etkinliklerinin arttılması amacı ile APTES, EDA ve TEPA gibi modifiye ajanları ile yapıya $–NH_2$ grupları eklenmesi sağlanmıştır. Böylece kuaternizasyona imkan tanınmış ve protonlama da yapılmıştır.

- Sentezlenmiş aerojeller kalıp olarak kullanılarak silika aerojel-metal kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit yapılardaki metal nanopartiküller TEM ile karakterize edilmiştir. Kompozitin metal içeriği TGA ile belirlenmiştir.

- Sentezlenmiş olan silika aerojeller ve modifiye formları çevre ve enerji uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmışlardır.

- Çevresel uygulama: Organik kirletici gideriminde/uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Modifikasyon ile adsorpsiyon kapasitesinin arttırılabileceği gösterilmiştir. Çalışılan diğer çevresel uygulama olarak model bir reaksiyon 4-NF'ün indirgenmesi reaksiyonudur. Hazırlanmış silika aerojel-M kompozitin 4-NF'ün indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmış ve Co, Ni, Cu, Ag katalizörlerinden Ag'nin en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

- Enerji uygulaması: $NaBH_4$ 'ün hidroliz ve metanoliz reaksiyonları ile hidrojen gazı üretiminde silika aerojellerin/metal kompozitlerinin katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır. Hidroliz reaksiyonları için, en aktif katalizör Co içeren kompozit aerojel olmuştur. Sentezlenmiş silika aerojel-NH_2 –Co kompozitinin katalizör olarak kullanılması ile elde edilen aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi sırasıyla 69,92 kJ mol^{-1}, 67,16 kJ mol^{-1} ve -66,17 $kJmol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sentezlenmiş ve modifiye edilmiş silika aerojeller $NaBH_4$ 'ün metanol ile reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. CP katkılı silika aerojelin APTES modifikasyonu sonrası protonlanmış halinde en hızlı reaksiyon gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak kullanılarak aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi için sırasıyla 38,252 kJ mol^{-1}, 35,789 kJ mol^{-1} ve -156,111 $kJmol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Reuse uygulamasında karbon partikül katkılı silika aerojelin katalizör olaraktekrar tekrar kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Öneriler:

- Hidro(solvo)termal destekli hazırlanan bu silika aerojellere ve modifiye formlarına manyetik özellik eklenerek uygulama potansiyeli arttırılabilir.

- Silika aerojellere akıllı/çevre duyarlı polimer aşılanabilir veya polimerleşme jel içerisinde sağlanabilir. Böylelikle dış etkilere duyarlı materyaller üzerine sensör çalışmaları tasarlanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Bhagad, S. D., Oh, C., Kim,Y., Ahn, Y., Yeo, J., 2007, Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying, Microporous and Mesoporous Materials 100, 350-355.

Cai, M., Shafi, S., Zhao, Y., 2018, Preparation of compressible silica aerogel reinforced by bacterial cellulose using tetraethylorthosilicate and methyltrimethoxylsilane co-precursor, Journal of Non-Crystalline Solids, 481,622-626.

Çakal, E., 2009, n-Vinilkaprolaktam esaslı jellerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., Kimya mühendisliği anabilim dalı proses ve reaktör tasarımı programı, 172 s.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 08.06.2010 Tarihli resmi gazete, Toprak kirliliği kontrolü ve noktasal kaynaklı kirlenmiş sahalara dair yönetmelik, 27605 sayı.

Dervin, S., Pillai, S., 2017, An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels, Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications pp 1-22.

Dorcheh, A., Abbasi, M., 2008, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, journal of materials processing technology 199, 10–26.

Du, A., Zhou, B., Zhang, Z., Shen, J., 2013, A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel, Advances in Sol-gel Derived Materials, 6(3), 941-968.

Environmental Protection Agency (EPA), 1980, Ambient water quality criteria for nitrophenols, Regulations and standarts,Washington DC.

Fei, Z., Yang, Z., Chen, G., Li, K., 2018, Preparation of tetraethoxysilane-based silica aerogels with polyimide cross-linking from 3, 3′, 4, 4 ′-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4, 4′-oxydianiline, Journal of Sol-Gel Science and Technology 85,506–513.

Feng, S. H., Li, G.H., 2017, Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Modern Inorganic Chemistry (Second Edition), 73-104.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gu, H., Zhang Q., Gu, J., Li N., Xiong, J., 2018, Facile preparation of superhydrophobic silica nanoparticles by hydrothermal-assisted sol–gel process and effects of hydrothermal time on surface modification, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 87:478–485.

Gurav,J., Jung, I., Park,H., Kang, E., Nadargi, D., 2010, Silica Aerogel: Synthesis and Applications, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterial, 409310, 11.

Güvendiren, M., ve Öztürk, T., 2003. Enerji kaynaği olarak hidrojen ve hidrojen depolama, Snape ve Spencer, 7(15), 65-68.

Karami, S., Zeynizadeh, B., 2019, Reduction of 4-nitrophenol by a disused adsorbent: EDA functionalized magnetic cellulose nanocomposite after the removal of Cu+2 , Carbohydrate Polymers, 211, 298-307.

Kaya, G., Deveci, H., 2020, Synergistic effects of silica aerogels/xerogels on properties of polymer composites: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 89: 13-27.

Kaya, M., Bekiroğulları M., 2019, Tarımsal atıktan elde edilen aktif karbon destekli Co-B katalizörü varlığında sodyum borhidrürün metanolizi, Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 6(1): 80-86.

Kılıç A., 2018, Kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından aktif karbon üretimi ve sulu ortamlardan boyar madde giderimi, Yüksek lisans tezi , Fırat Üniversitesi , 91 s.

Kocaer F. O., Alkan U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.

Kumar, A., Rana, A., Sharma, G., Sharma, S., Naushad, M., Mola, G. T., Dhiman, P., Stadler, F, J., 2018, Aerogels and metal–organic frameworks for environmental remediation and energy production, Environmental Chemistry Letters 16,797–820.

L.W. Hrubesh, P.R. Coronado, J.H. Satcher Jr., 2001, Solvent removal from water with hydrophobic aerogels, Journal of Non-Crystalline Solids 285, 328-332.

Lamy-Mendes, A., Silva, R. F., Dur˜aes L., 2018, Advances in carbon nanostructure–silica aerogel composites: a review, Journal of Materials Chemistry A, 6, 1340.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lee, K., Choea, Y., Kimb, Y., Leeb, J., Hwang, H., 2018, Fabrication of silica aerogel composite blankets from an aqueous silica aerogel slurry, Ceramics International 44:2204-2208.

Lee, K., Mahadik, D., Parale, V., Park, H., 2020, Composites of silica aerogels with organics: a review of synthesis and mechanical properties, Journal of the Korean Ceramic Society 57:1–23.

Leventis, N., and Lu, H., 2011, Materials and Processing: Composite Aerogels, Aerogels Handbook, Springer, p. 250-285.

Li, Z., Zhao, S., Koebel, M. M., Malfait W.J., 2020, Silica aerogels with tailored chemical functionality, Materials & Design, 193, 108833.

Linhares, T., Amorim, M., Duraes, L., 2019, Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications, Journal of Material Chemistry A, 22768.

Luo, Y., Li, Z., Zhang, W.,Yan, H., Wang, Y., Li, M., Liu,Q., 2019, Rapid synthesis and characterization of ambient pressure dried monolithic silica aerogels in ethanol/water co-solvent system, Journal of Non-Crystalline Solids, 503–504, 214-223.

M.A. Aegerter et al. (eds.), Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies.

Mahani, A., Motahari, S., Mohebbi, A., 2018, Sol-gel derived flexible silica aerogel as selective adsorbent for water decontamination from crude oil, Marine Pollution Bulletin, 129, 2, 438–447.

Maleki, H., Durães, L., Portugal A., 2014, An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies, Journal of Non-Crystalline Solids 385, 55-74.

Mazraeh-shahi, Z., Shoushtari, A., Abdouss M., Bahramian, A., 2013, Relationship analysis of processing parameters with micro and macro structure of silica aerogel dried at ambient pressure, Journal of Non-Crystalline Solids, 376:300-37.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Novak, B. M., Auerbach, D., Verrier, C., 1994, Low-Density, Mutually Interpenetrating Organic-Inorganic Composite Materials via Supercritical Drying Techniques, Chem. Mater.,6, 282-286.

Ozkar, S., Zahmakiran, M., 2004, Sodyum Borhidrürün Hidrolizini Katalizleyen Metal Nanokümelerinin Sentezi, Il Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir Türkiye.

Parale, V. G., Lee, K., Jung, H., Nah, H., Choi, H., Kim,T., Phadtareb, V., Parka, , 2018, Facile synthesis of hydrophobic, thermally stable, and insulative organically modified silica aerogels using co-precursor method, Ceramics International, 44, 3966-3972.

Parale, V. G., Lee, K., Park, H., 2018, Flexible and Transparent Silica Aerogels: An Overview, Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 54, No. 3, pp. 184~199.

Parale, V. G., Mahadik, D., B., Kavale, M. S., Rao, A. V., Wagh, P. B., Gupta, S. C., 2011, Potential Application of Silica Aerogel Granules for Cleanup of Accidental Spillage of Various Organic Liquids, Soft Nanoscience Letters, 1, 97-104.

Patel, R., Purohit, N., Suthar, A., 2009, An Overview of Silica Aerogels, International Journal of ChemTech Research, 1:4, 1052-1057.

Pierre, A., Rigacci, A., 2011, SiO_2 Aerogels, Aerogels Handbook, Springer, p. 21-45.

Sachithanadam, M., Joshi, S., 2016, Silica Aerogel Composites Novel Fabrication Methods, Springer Engineering Materials, ISSN 1612-1317.

Sarı, M., 2008. Kernit mineralinden sodyum borhidrür ($NaBH_4$) üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi, Dspace Archive, 26 (15), 110-122.

Sheng, C., Lıu, X., Liu, Y., , Shen, X., Lın, B., Han, G., Wu, Z., 2010, Adsorption properties of nitrobenzene in wastewater with silica aerogels, Science China Technological Sciences, 53, 2367–2371.

Smirnova, I., Gurikov, P., 2017, Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 8:14.1–14.28

Şahin, İ., Özbakır, Y., İnönü, Z., Ulker, Z., Erkey, C., 2018, Kinetics of supercritical drying of gels, Gels, 4,1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tang, Q., Wang, T., 2005, Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying, J. of Supercritical Fluids 35, 91–94.

Temnikov, M., Kononevich, Y., Meshkov, I., Buzin M., Vasil'ev V., Nikiforova, G., Muzafarov, A., 2018, Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in $scCO_2$, Elsevier, Polymer 138. 255-256.

Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., 2013, "General principles of sol-gel", Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma 31, 456-476.

Ünak, P., 2008, imaging and therapy with radionuclide labeled magnetic nanoparticles, Braz. arch. biol. technol.,51, n. special: pp.31-37.

Wu, X., Fan, M., Mclaughlin, J., Shen, X., Tan, G., 2018, A novel low-cost method of silica aerogel fabrication using fly ash and trona ore with ambient pressure drying technique, Powder Technology 323: 310-322.

Yang, J., Li, Y., Zheng, Y., Xu, Y., Zheng, Z., Chen, X.,Liu, W., 2019, Versatile Aerogels for Sensors, nano-micro small review, 15,41, 1902826.

Yılmaz Y., 2013, Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerojel ve silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 128 s.